The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

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　Na_2O-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　CaF_2-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　Na_2O-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　CaF_2-CaO-SiO_2系スラグにおける
Fe^{3+}イオンの状態とFe^{3+}－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－溶鋼間における合金元素の適切なる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 による溶融珪酸塩の粘性の研究結果[2] などにもとづき，Herasymenko[3], Temkin[4] 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 Zachariasen[5] 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 Samis[7] 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 Frohberg[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の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。Frohberg[16)] 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 Frohberg 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, 綱脇恵章, 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.35

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)]

$$\frac{n^2-1}{n^2+2}\cdot\frac{M}{d}=R\equiv\frac{4}{3}\pi N_{\mathrm{A}}\alpha \qquad (1-1)$$

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無視す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き，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)

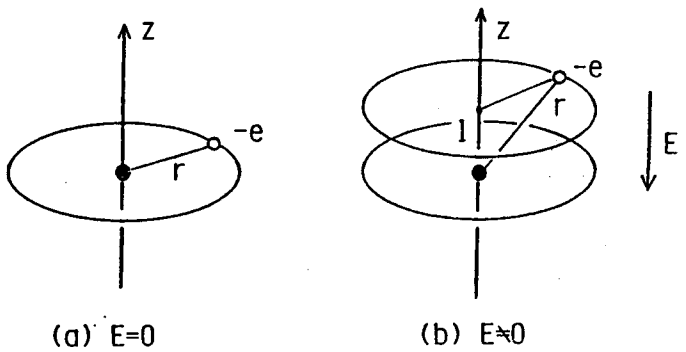


Fig. 1−1　Explanation of polarizability by Bohr model.

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

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

の関係式がなりたつ。これより，

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

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

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

となる。この式と（1−2）式から

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

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

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

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。

$$\left(\frac{R_i}{0.603}\right)^{\frac{2}{9}} = krz^{\frac{2}{n-1}} = kr_u \qquad (1-7)$$

ただし，R_i はイオン屈折，z は原子価，n は Born の反撥べき数，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 の反撥べき数を示す。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

$$R_{\mathrm{anion}} = R_{\mathrm{compound}} - R_{\mathrm{cation}} \qquad (1-8)$$

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 3 *d* 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

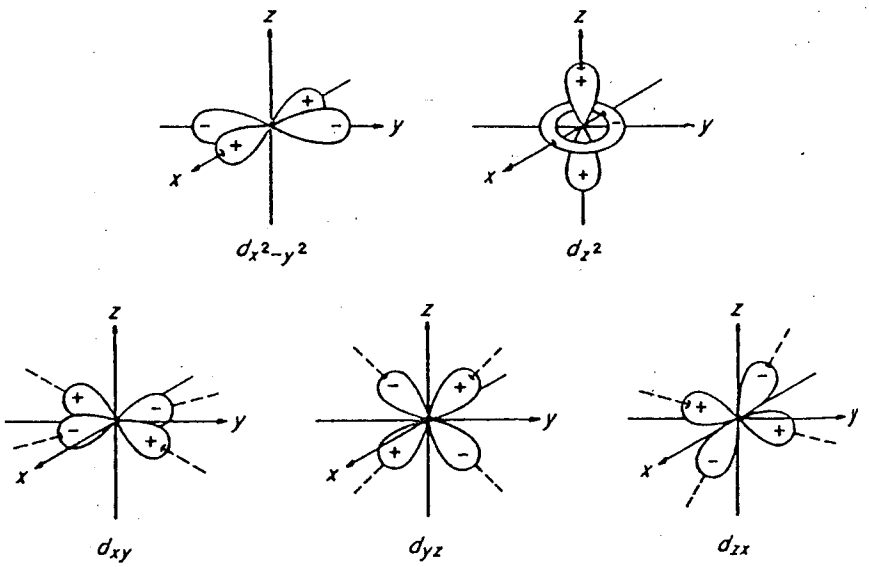


Fig. 1−2　Schematic orbitals of *d* electrons.

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ので，酸化物中でよく観察される対称性に関係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うける電子（$d_{x^2-y^2}$ と d_{z^2}）と比較的弱い静電反撥をうける

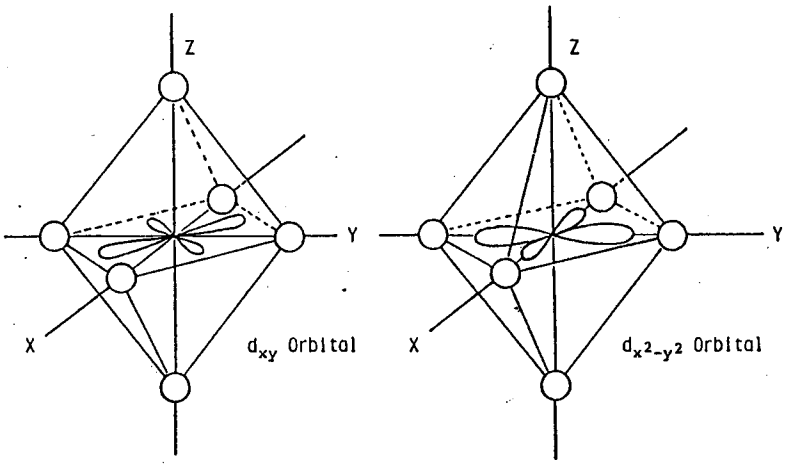


Fig. 1−3 Geometries of d_{xy} and $d_{x^2-y^2}$ orbitals in octahedral environment.

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]

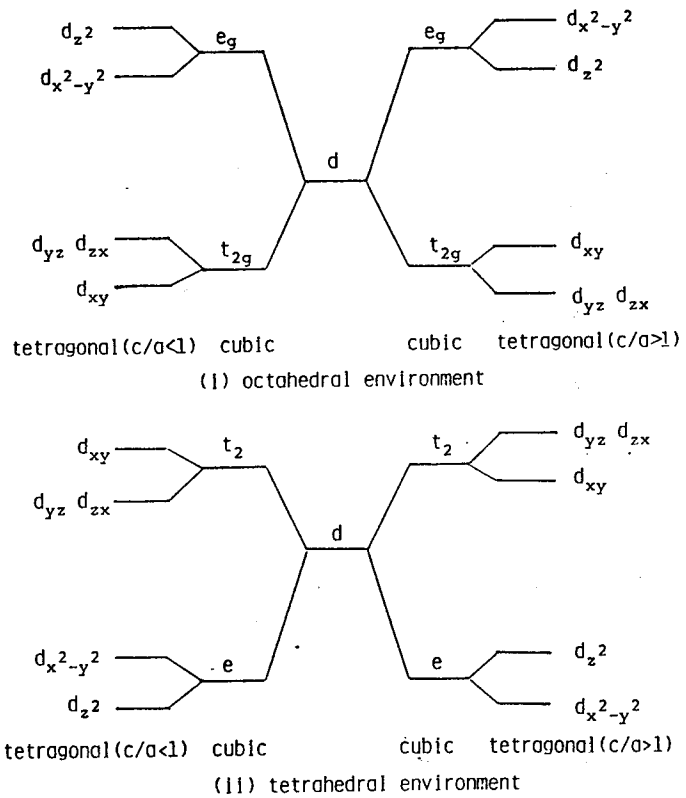


Fig. 1−4 Energy splittings of *d* electron in cubic (octahedral and tetrahedral) and tetragonal environments.

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（$L=\Sigma l_i$，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。

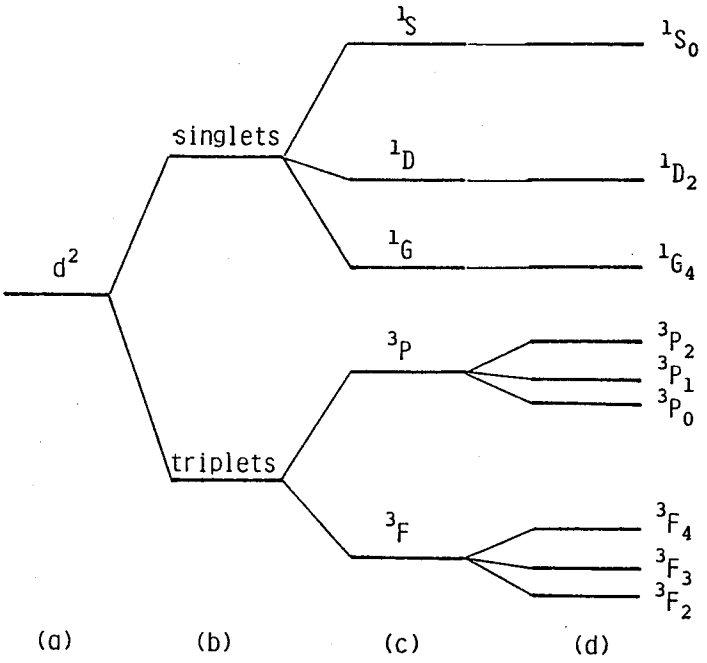


Fig. 1−5 Energy splitting of d^2 electronic configuration in a free ion by Russell-Saunders coupling.
(a) no coupling (b) spin-spin coupling
(c) orbital-orbital coupling (d) spin-orbital coupling

---

* 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下の時は最小の 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。

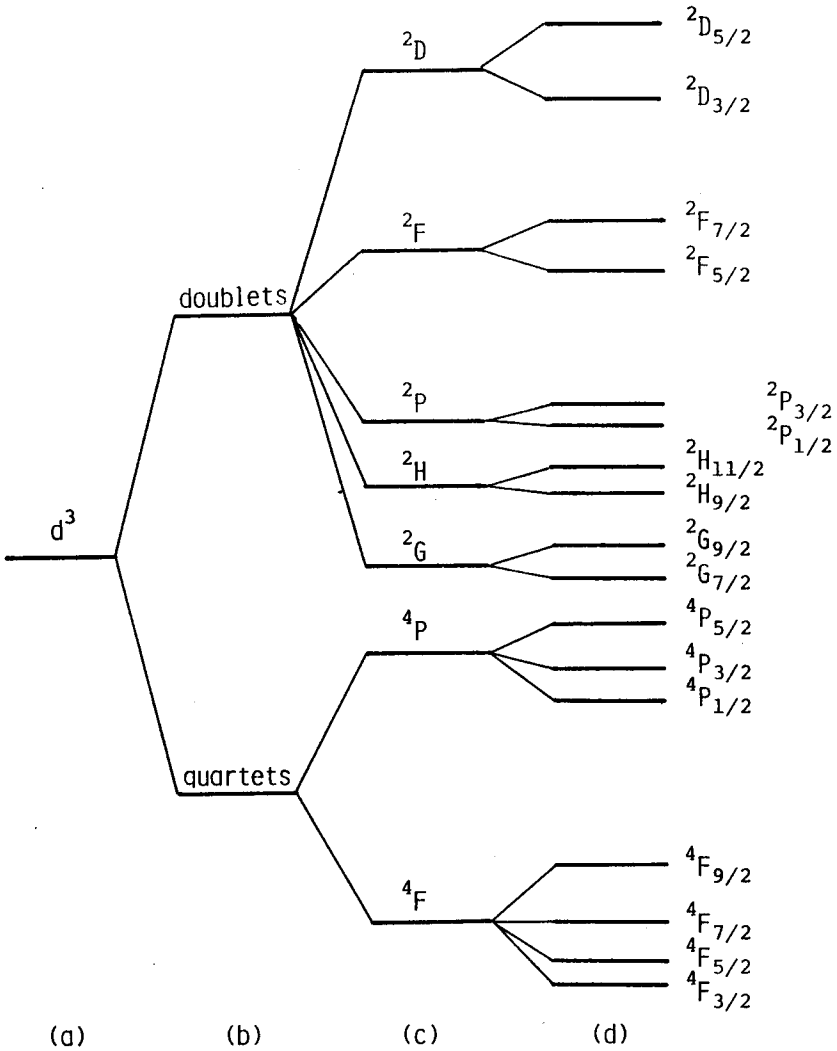


Fig. 1-6 Energy splitting of d^3 electronic configuration in a free ion by Russell-Saunders coupling.
(a) no coupling (b) spin-spin coupling
(c) orbital-orbital coupling (d) spin-orbital coupling

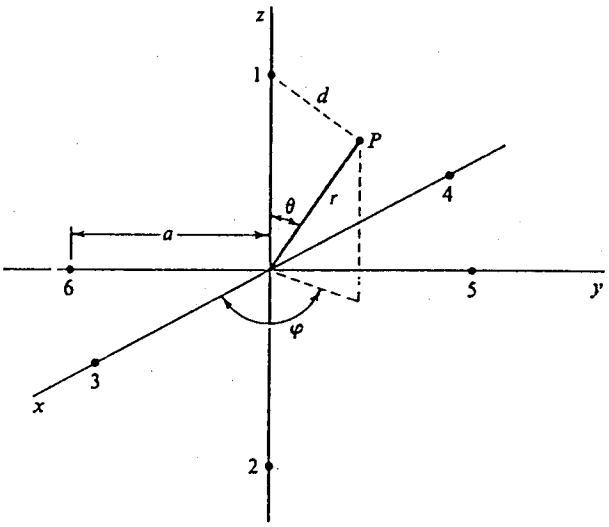
1.2.3　点電荷近似による d 電子のエネルギー準位

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

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



P: Position of d electron
a: Interionic distance between cation and anion
1~6: Positions of anions
r, θ, φ: Polar coodinates of d electron
d: Distance between anion and d electron

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，

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

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，

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

ただし，

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

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

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

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

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，

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

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。

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

ただし，

$$H_{ij} = \int \psi^*(i)\, V' \psi(j)\, d\tau \qquad (1\text{-}18)$$

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

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

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。

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

ただし，

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

である。（1−20）式を解くと

$E^{(1)} = 6Dq$（ 2 重根 ）

$E^{(1)} = -4Dq$（ 3 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

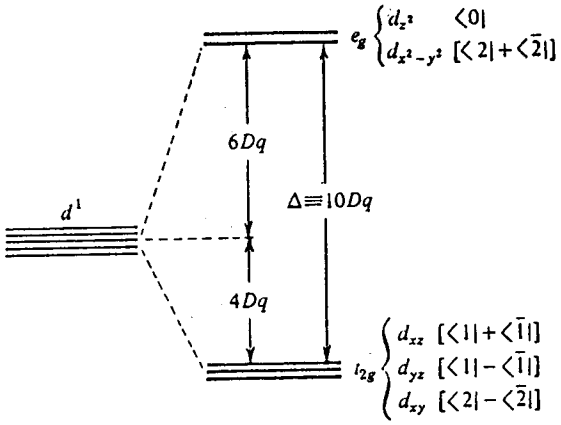


Fig. 1−8 Energy levels of $(d)^1$ electronic configuration in octahedral environment.

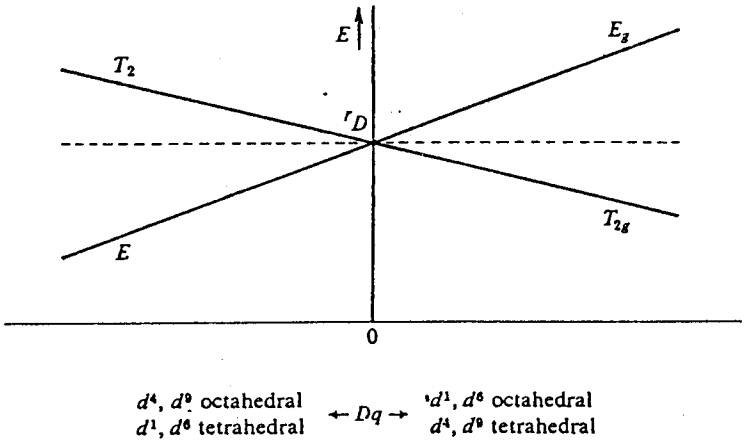


Fig. 1−9 Energy levels of $(d)^1$, $(d)^4$, $(d)^6$ and $(d)^9$ electronic configurations.

$$V_{\text{tet}} = \frac{4}{9} V_{\text{oct}} \tag{1−22}$$

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。

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

(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，

$$
\left.
\begin{aligned}
&\phi_F(3)=\psi(2)\,\psi(1)\\
&\phi_F(2)=\psi(2)\,\psi(0)\\
&\phi_F(1)=\sqrt{\frac{2}{5}}\,\psi(1)\psi(0)+\sqrt{\frac{3}{5}}\,\psi(2)\,\psi(-1)\\
&\phi_F(0)=\sqrt{\frac{4}{5}}\,\psi(1)\psi(-1)+\sqrt{\frac{1}{5}}\,\psi(2)\psi(-2)\\
&\phi_F(-1)=\sqrt{\frac{2}{5}}\,\varphi(0)\psi(-1)+\sqrt{\frac{3}{5}}\,\psi(1)\psi(-2)\\
&\phi_F(-2)=\psi(0)\psi(-2)\\
&\phi_F(-3)=\psi(-1)\psi(-2)
\end{aligned}
\right\}
\qquad (1\text{-}24)
$$

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，$\psi(i)$ 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。

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

ただし，(1−25) 式における H_{ij} に対しては次式が成立する。

$$
H_{ij}=\int \phi_F^*(i)(V_1'+V_2')\,\phi_F(j)\,d\tau \qquad (1\text{-}26)
$$

$\phi_F(i)$ 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

$$
V_1'=V_2'=D\left(x^4+y^4+z^4-\frac{3}{5}r^4\right) \qquad (1\text{-}27)
$$

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

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

となる。これを解くと

$E^{(1)} = -6Dq$（ 3 重根 ）

$E^{(1)} = 2Dq$（ 3 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。

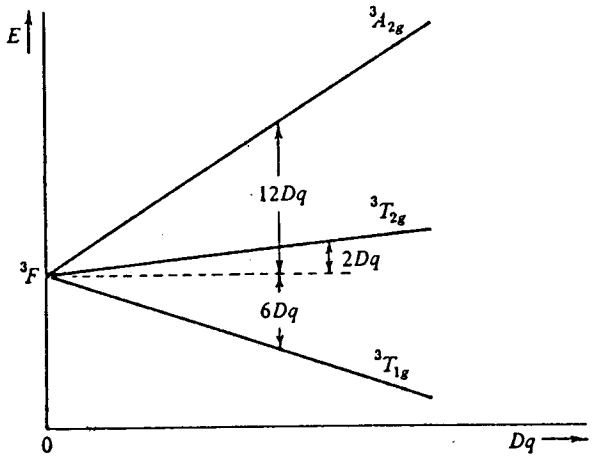


Fig. 1−10 Energy splitting of ^3F term in octahedral environment.

$(d)^5$ 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。

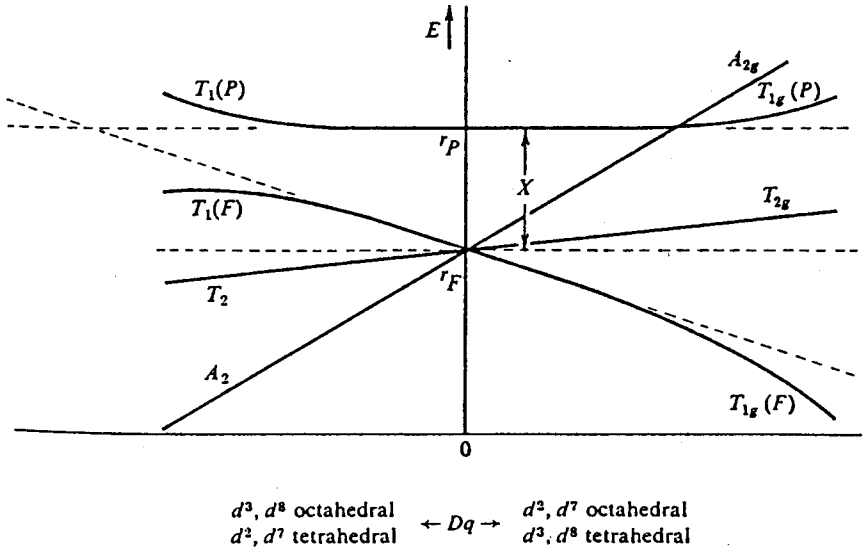


Fig.1−11 Energy levels of $(d)^2$, $(d)^3$, $(d)^7$ and $(d)^8$ electronic configurations in octahedral and tetrahedral environments.

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も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。

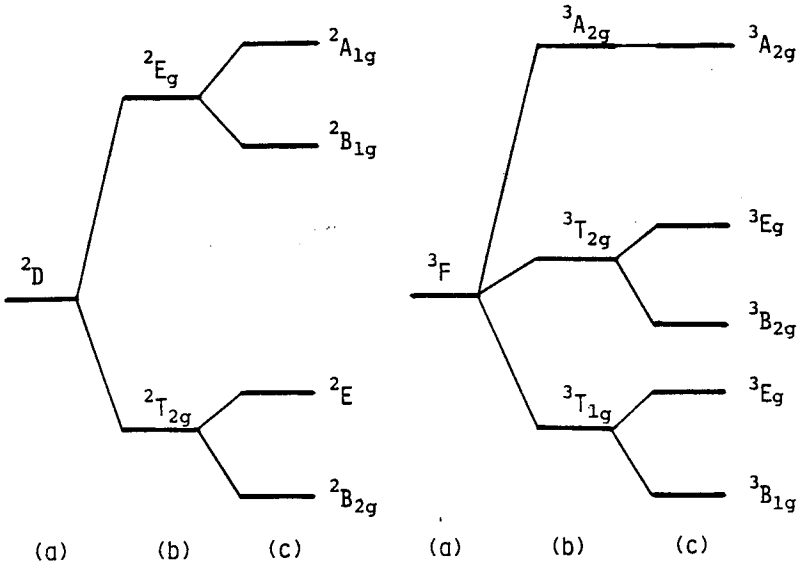


Fig. 1−12 Energy splittings of ^2D and ^3F terms in octahedral and tetragonal environments.
(a) free ion (b) octahedral environment
(c) tetragonal environment ($c/a>1$)

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

$$H = g_0 \beta H S_z \tag{1-29}$$

でもって表現される。ここで，g_0 はLande′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，$2S$（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。

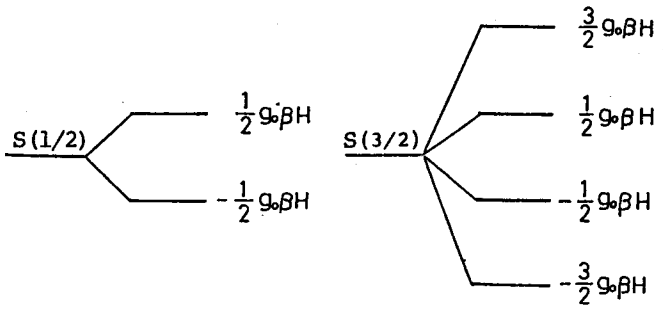


Fig. 1-13 Zeeman splittings of $S=1/2$ and $S=3/2$ states

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，不対電子はスピン－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。

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

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ー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$D\ll$

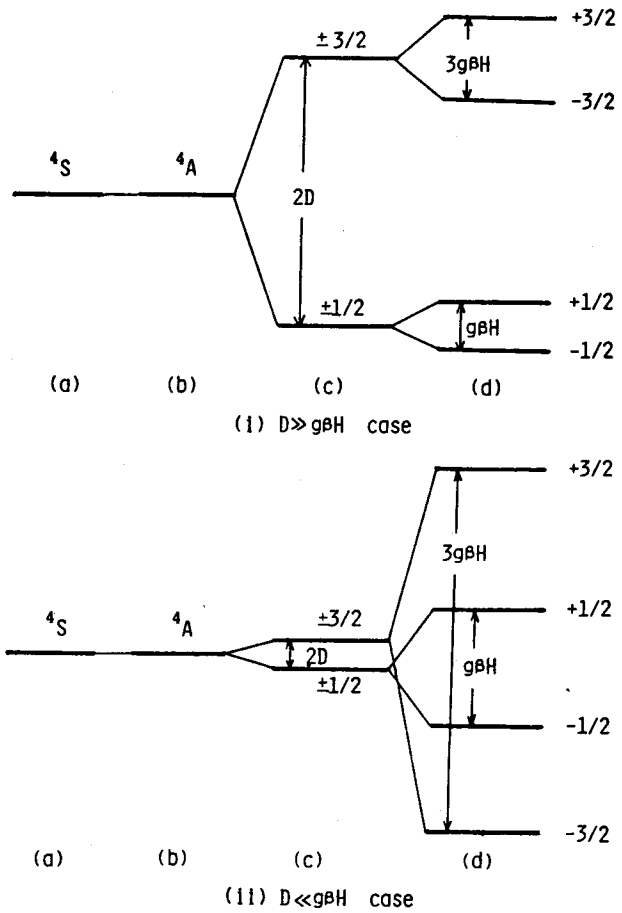


Fig. 1−14 Energy spilittings of $3d$ electrons of Cr^{3+} ion applying magnetic field.
(a) free ion (b) cubic field
(c) LS coupling (d) magnetic field

$g\beta H$ 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。

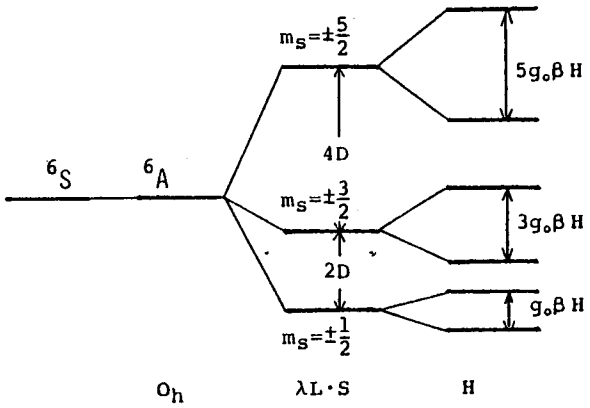


Fig. 1−15 Energy splitting of ^6S term of Fe^{3+} in the case of $D \gg g\beta H$, $E=0$.

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）によって影響をうけ，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

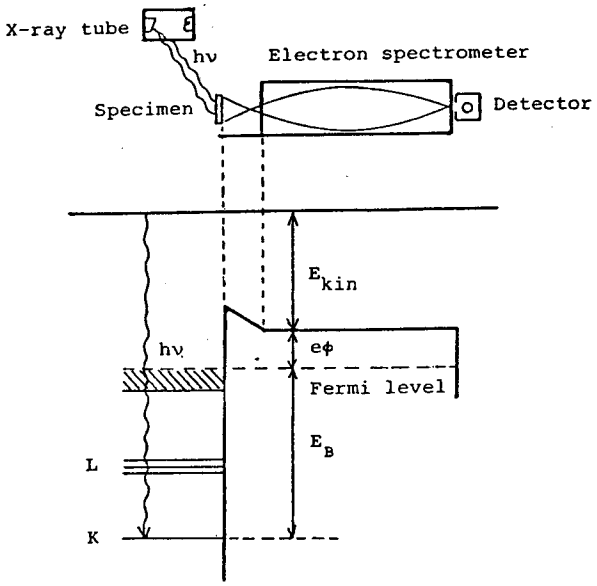


Fig. 1−16　Illustration of the principle of X-ray photoelectron spectroscopy

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

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

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。[41] 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=0)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

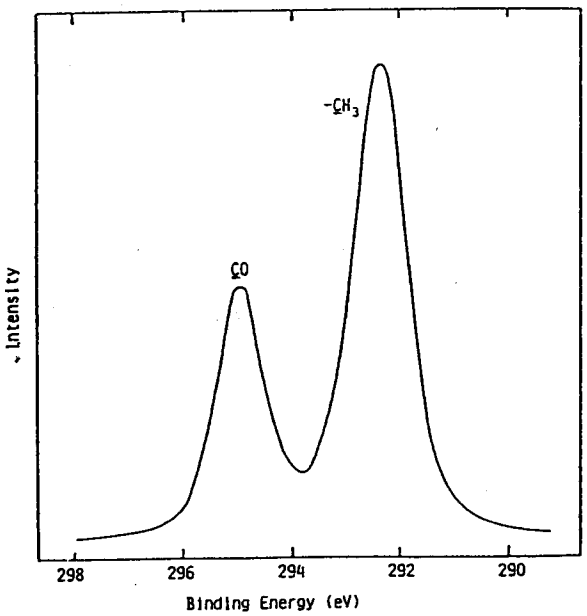


Fig. 1−17 C_{1s} spectrum of acetone

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 $\triangle E_B$ を次のように表現した。[42]

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

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。実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

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

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。

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

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 $\triangle S_i$ 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。

$$\triangle S_i=\frac{\sqrt{S_F}-\sqrt{S_{Na}}}{0.75}\sqrt{S_i}\simeq 2.08\sqrt{S_i} \qquad (1-35)$$

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

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

で与えられるので分子内のある原子 j の部分電荷は

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

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

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

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。

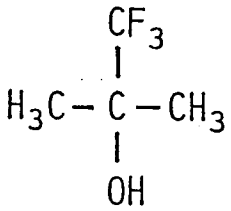


Fig. 1−18 Structure of trifluorobutyl alcohol

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

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

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

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

となることから

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

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

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

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出された。[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る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。

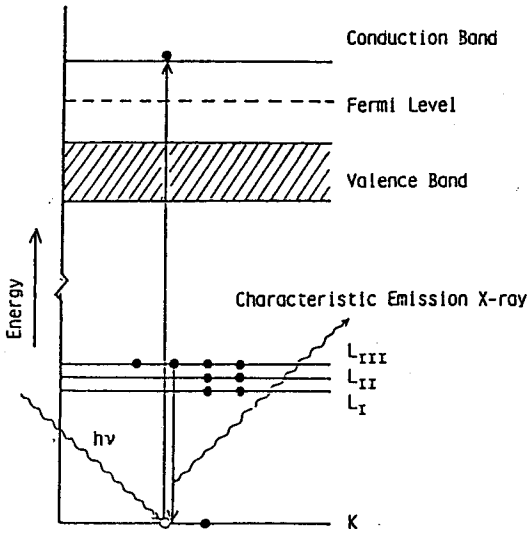


Fig. 1−19 Illustration of the principle of emission X-ray spectroscopy.

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。Brindley[49] および Day と Rindone[50] 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 Gibbs[51] および Brindley と Wardle[52] 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 $3p$

$(\sigma^b)\rightarrow 1s$ 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

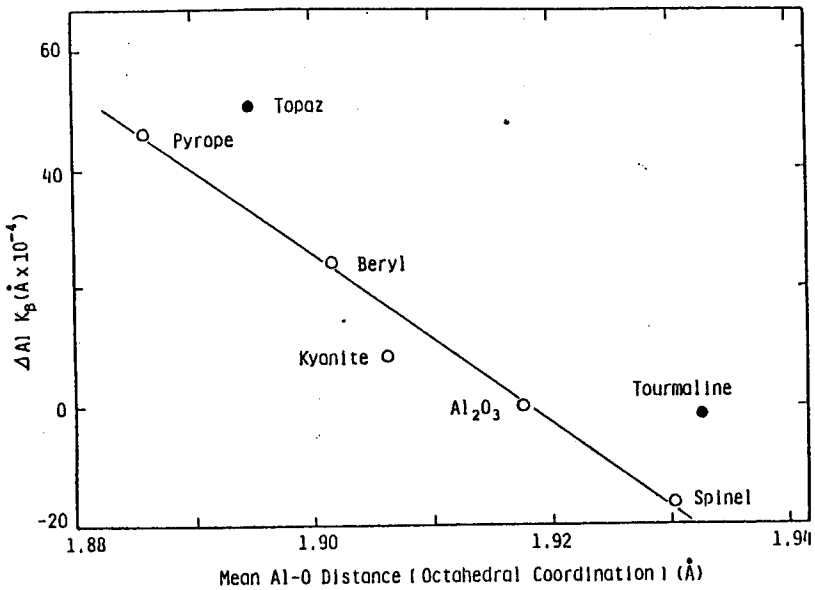


Fig. 1−20 Relation between chemical shift of $\triangle$Al K_β and mean Al−O distance.

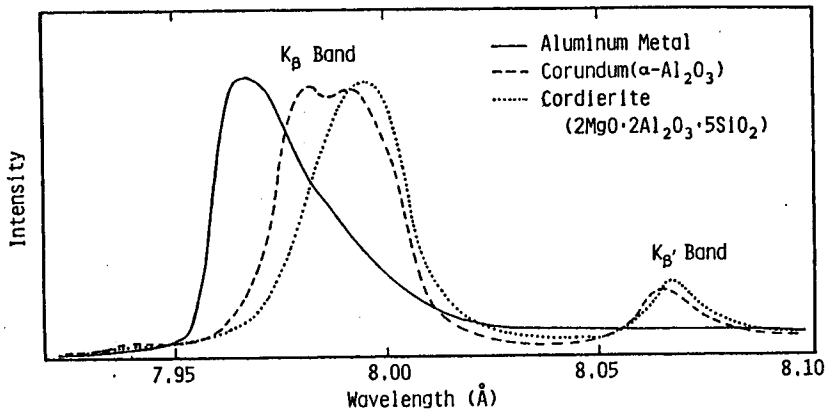


Fig. 1−21 Al K_β spectra of metallic aluminum, corundum and cordierite.

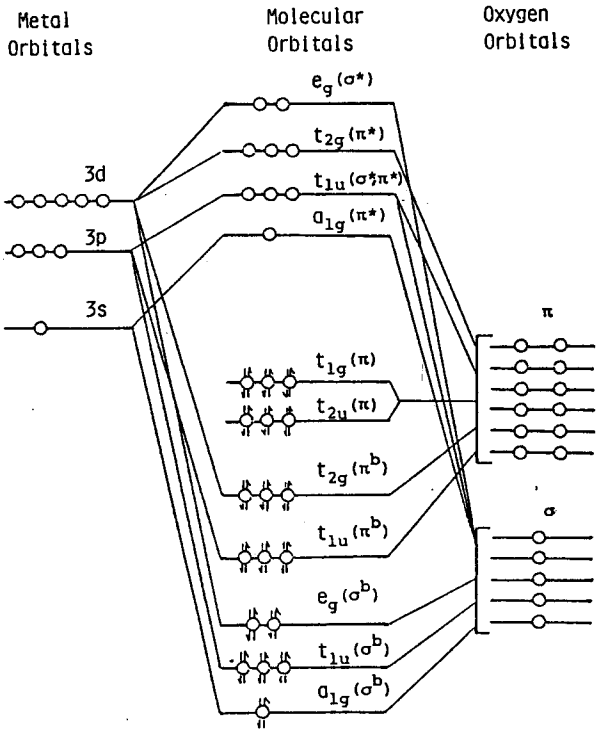


Fig. 1−22 Molecular orbital diagram of aluminum and oxygen.

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係する変角振動に，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関係するものであり，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($SiO_n^0O_{4-n}^-$，$n=0\sim4$)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)] $PbO-SiO_2$ 系および $PbO-B_2O_3$ 系ガラスにおいてはPbイオンのイオン性を ^{207}Pb 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 Fe^{3+} 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，SiO_4 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冷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砕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 Cr^{6+} イオンと Cr^{3+} 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.Mattew 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－メタル界面における化学反応に依存し，スラグ－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)] Rao[23)] および Kordes[24)] 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℃ 高い温度で白金るつぼを用いて 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)] 3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）　3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

$$-\overset{|}{\underset{|}{Si}}-O-\overset{|}{\underset{|}{Si}}- + O^{2-} = 2(-\overset{|}{\underset{|}{Si}}-O^{-}) \qquad (2-1)$$

あるいは

$$O^{0} + O^{2-} = 2O^{-} \qquad (2-2)$$

と表現される。つぎに3種類の酸素のイオン屈折をR_{O^0}, R_{O^-}, $R_{O^{2-}}$ 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〔$(R_{O^0}+R_{O^{2-}})-2R_{O^-}$〕/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 $(2aR_{O^0}+bR_{O^{2-}})$ 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。

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

ただし，R_{O}^{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，

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

となる。いま，$a+b=1$ であるから3種類の酸素のイオン分率は

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

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_O=1.42 A	4.85 cm^3 from $NaAlSiO_4$	3.683 cm^3
K_2O-SiO_2	9.210 from r_O=1.46	5.46 from $KAlSiO_4$	3.683
$PbO-SiO_2$	7.328	4.68	3.683

2.4 実験結果

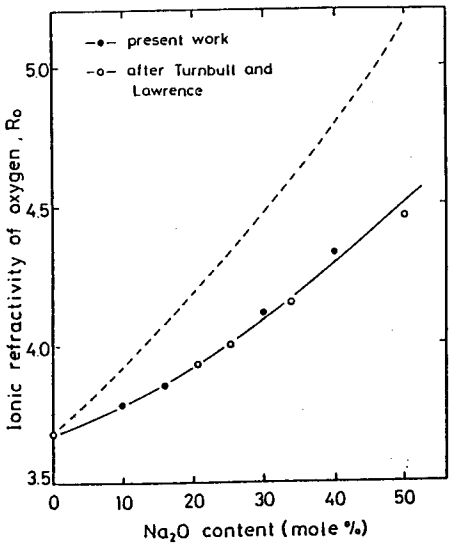


Fig. 2−1 Ionic refraction of oxygen in the slags of the system Na_2O-SiO_2. The broken line shows the ionic refraction of oxygen in ideal mixing of O^0 and O^{2-}.

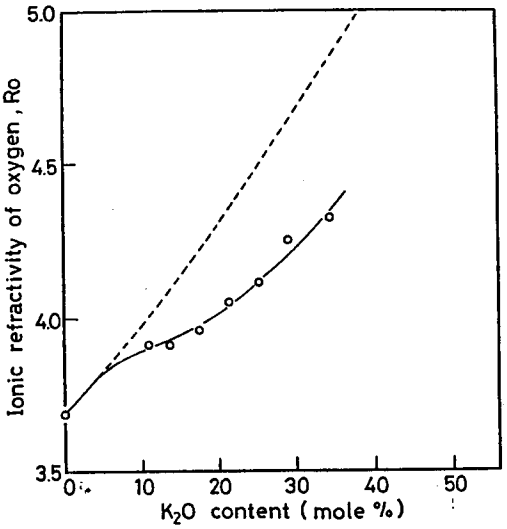


Fig. 2−2 Ionic refraction of oxygen in the slags of the system K_2O-SiO_2. The broken line shows the Ionic refraction of oxygen in ideal mixing of O^0 and O^{2-}.

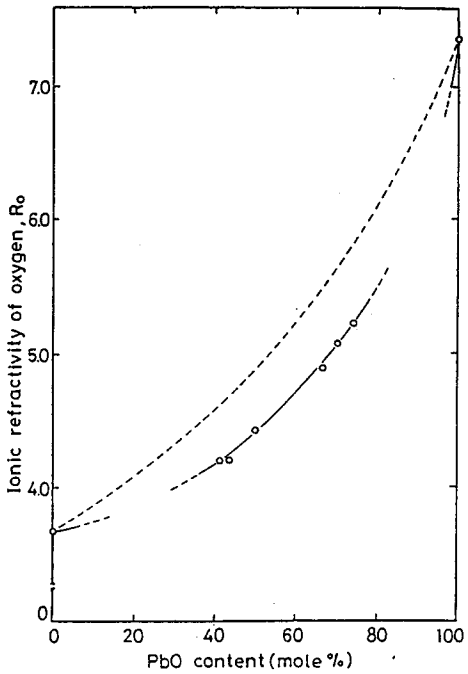


Fig. 2−3 Ionic refraction of oxygen in the slags of the system $PbO-SiO_2$. The broken line shows the ionic refraction of oxygen in ideal mixing of O^0 and O^{2-}.

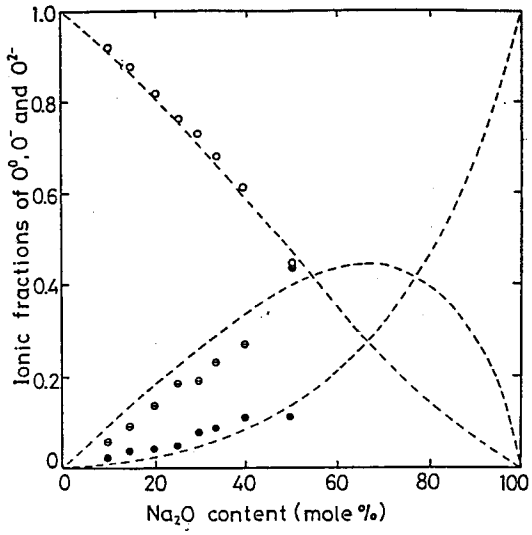


Fig. 2−4 Ionic distributions of three sorts of oxygens in the Na_2O-SiO_2 slags. The broken lines show the curves calculated using the equations after Kapoor and Frohberg with $K=0.4$[12].

Fig. 2−1 から **Fig. 2−3** に Na_2O-SiO_2 系，K_2O-SiO_2 系および $PbO-SiO_2$ 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_O^{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。Na_2O-SiO_2 系，K_2O-SiO_2 系，$PbO-SiO_2$ 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 O^0 と O^{2-} 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。K_2O-SiO_2 系スラグにおいては 10 mol % K_2O 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，Na_2O-SiO_2 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 Na_2O-SiO_2 系，K_2O-SiO_2 系および $PbO-SiO_2$ 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 Frohberg により提出された理論式[12)]

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

Table 2–3 Experimental values of refractive indices and densities, and ionic fractions of three sorts of oxygens in the Na_2O–SiO_2 system.

Na_2O content	M	n	d	R	R_O^{ex}	R_O^{id}	N_{O^0}	N_{O^-}	$N_{O^{2-}}$
10.00 [a] (mol %)	60.27	1.473	2.289	7.382	3.799	3.917	0.91_8	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 K_2O–SiO_2 system.

K_2O content	M	n	d	R	R_O^{ex}	R_O^{id}	N_{O^0}	N_{O^-}	$N_{O^{2-}}$
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^{ex}	R_O^{id}	N_{O^0}	N_{O^-}	$N_{O^{2-}}$
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

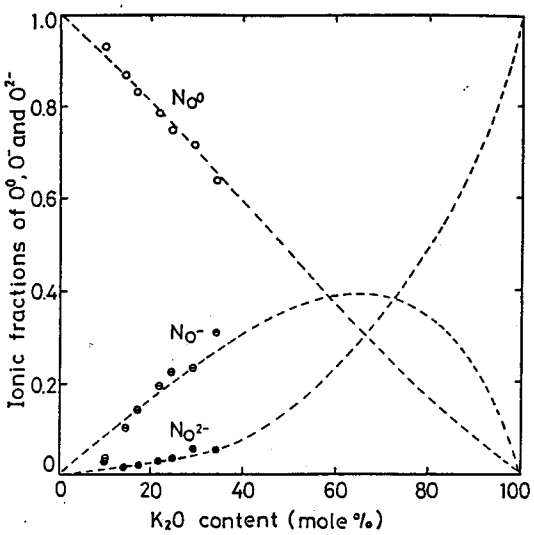


Fig. 2−5 Ionic distributions of three sorts of oxygens in the K_2O-SiO_2 slags. The broken lines show the curves calculated using the equations after Kapoor and Frohberg with K=0.6[12].

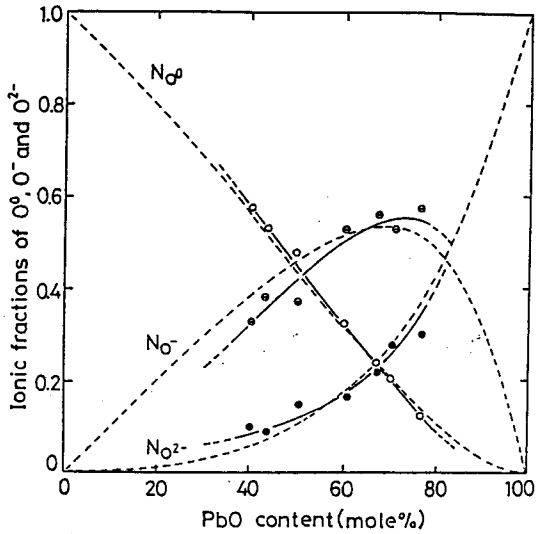


Fig. 2−6 Ionic distributions of three sorts of oxygens in the $PbO-SiO_2$ slags. The broken lines show the curves calculated using the equations after Kapoor and Frohberg with K=0.2[12].

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

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

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係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。Na_2O-SiO_2系およびK_2O-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らないが，$PbO-SiO_2$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Frohberg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$N_{O^{2-}}$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$N_{O^{2-}}$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$N_{O^{2-}}$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

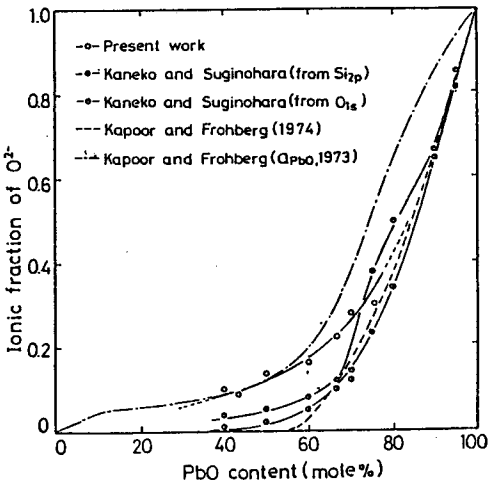


Fig. 2−7 Comparison among distributions of free oxygens determined with various methods.[15,17,18] The activity of PbO determined theoretically is also shown.[13]

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 Frohberg 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。

$PbO-SiO_2$系および$CaO-SiO_2$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。$PbO-SiO_2$系スラグではXPS法により，$CaO-SiO_2$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100Å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H_2O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$PbO-SiO_2$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2000Å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，$PbO-SiO_2$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に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$N_{O^{2-}}$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溶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，$N_{SiO_2}=0.3$から$N_{SiO_2}=0.4$(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

Na_2O-SiO_2系，K_2O-SiO_2系および$PbO-SiO_2$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。$PbO-SiO_2$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，Na_2O-SiO_2，K_2O-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: Glastech. 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　Na_2O-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$Cr^{3+}-Cr^{6+}$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，$Li_2O-CaO-SiO_2$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Na_2O-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

Na_2O-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$(NH_4)_2CrO_4$から作製した。$(NH_4)_2CrO_4$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℃高い温度で溶融して作製した。溶融時間はスラグの溶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$CO-CO_2$混合ガスによって行ない，$CO-CO_2$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$\alpha-Al_2O_3$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340*nm*から2600*nm*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Na_2O/SiO_2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。Na_2O/SiO_2比が増加するとともに27000 cm^{-1}付近にみられる吸収が増加する。逆に22000 cm^{-1}と15000 cm^{-1}付近にみられる吸収はNa_2O/SiO_2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

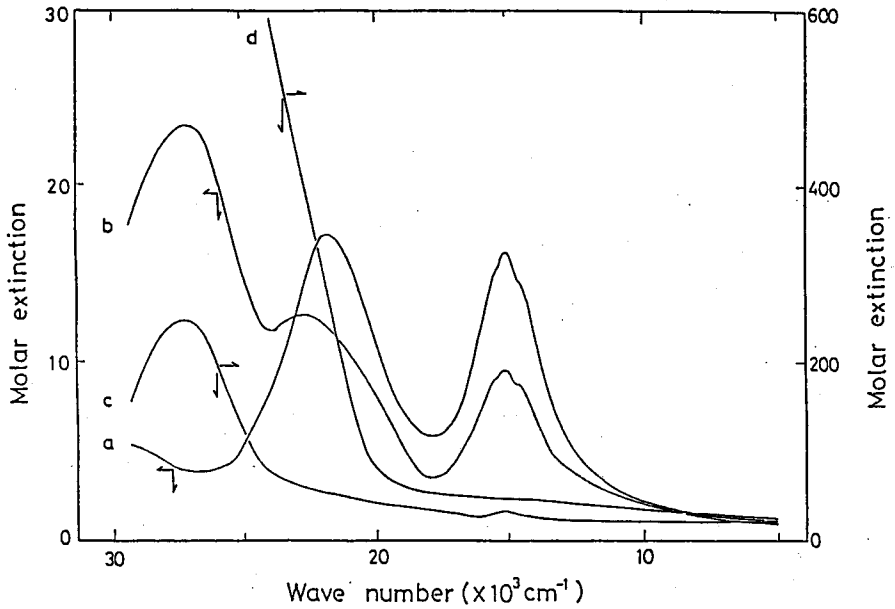


Fig. 3–1 Optical absorption spectra of chromium ions in soda silicate slags produced in air.
a: Na_2O/SiO_2 1/9, 0.5 mol % Cr_2O_3
b: Na_2O/SiO_2 2/8, 0.5 mol % Cr_2O_3
c: Na_2O/SiO_2 3/7, 0.002 mol % Cr_2O_3
d: Na_2O/SiO_2 4/6, 0.002 mol % Cr_2O_3.

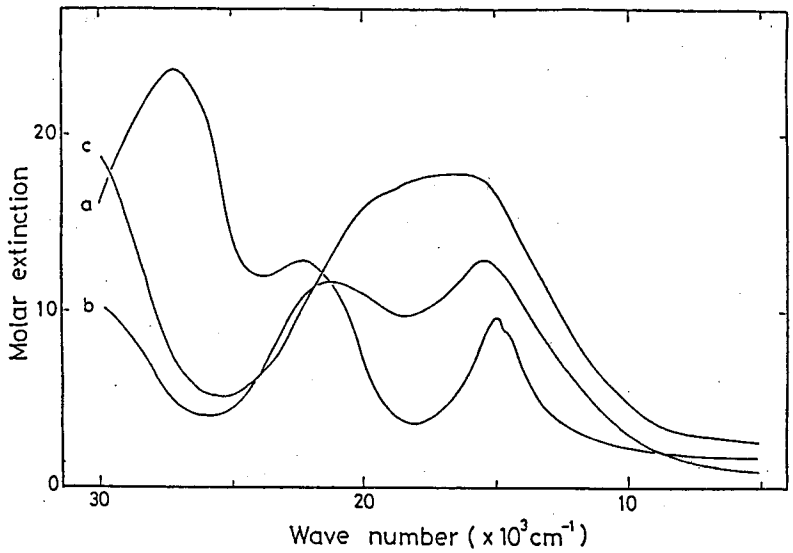


Fig. 3–2 Optical absorption spectra of chromium ions in soda silicate slags with $Na_2O/SiO_2 = 2/8$ and 0.5 mol % Cr_2O_3 produced under various partial oxygen pressures.
a: in air, b: in the mixed gas with $CO/CO_2 = 1$,
c: in CO gas.

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Na_2O-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$15Li_2O-10CaO-75SiO_2$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$Li_2O-CaO-SiO_2$系ガラスに比較してNa_2O-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。

$CO/CO_2=1$の$CO-CO_2$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

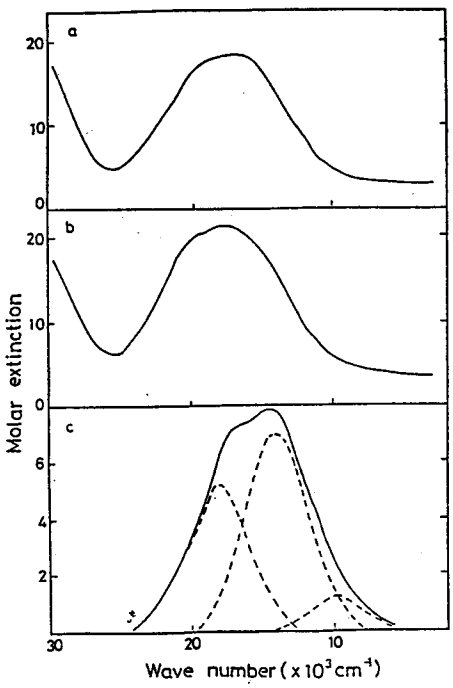


Fig. 3-3 Optical absorption spectra of chromium ions in soda silicate slags containing 0.5mol% Cr_2O_3 produced in CO gas.
a: $Na_2O/SiO_2=2/8$,
b: $Na_2O/SiO_2=1/9$,
c: $15Li_2O\cdot10CaO\cdot75SiO_2$ glass.

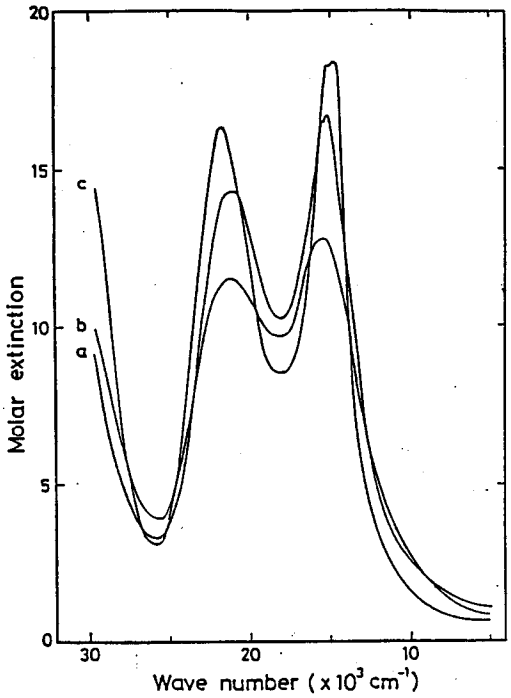


Fig. 3-4 Optical absorption spectra of chromium ions in soda silicate slags containing 0.5mol% Cr_2O_3 produced in the mixed gas with $CO/CO_2=1$.
a: $Na_2O/SiO_2=1/9$, b: $Na_2O/SiO_2=2/8$,
c: $Na_2O/SiO_2=4/6$.

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Na_2O-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。空気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（$g \simeq 2.0$）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（$g \simeq 2.0$）付近の幅広い吸収および1400gauss（$g \simeq 5.0$）付近の吸収も$g \simeq 2.0$の鋭い吸収と同じようにNa_2Oが増加すると

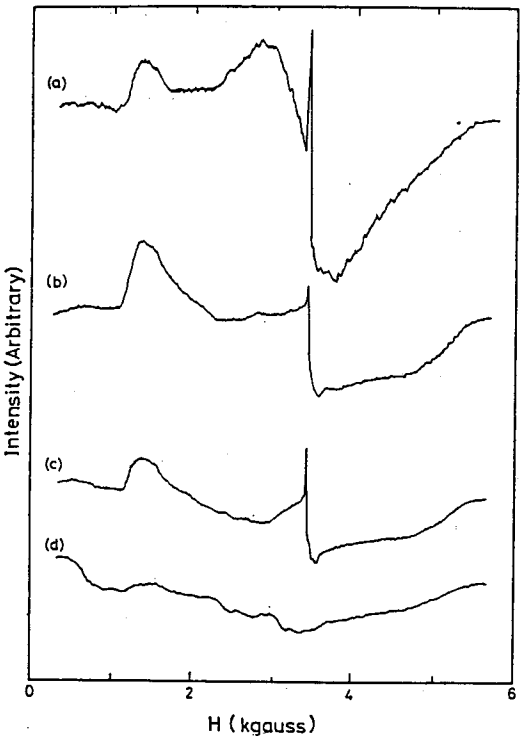


Fig. 3–5 ESR spectra of chromium ions in soda silicate slags produced in air.
a: $Na_2O/SiO_2=1/9$, 0.5 mol % Cr_2O_3
b: $Na_2O/SiO_2=2/8$, 0.5 mol % Cr_2O_3
c: $Na_2O/SiO_2=3/7$, 0.02 mol % Cr_2O_3
d: $Na_2O/SiO_2=4/6$, 0.02 mol % Cr_2O_3

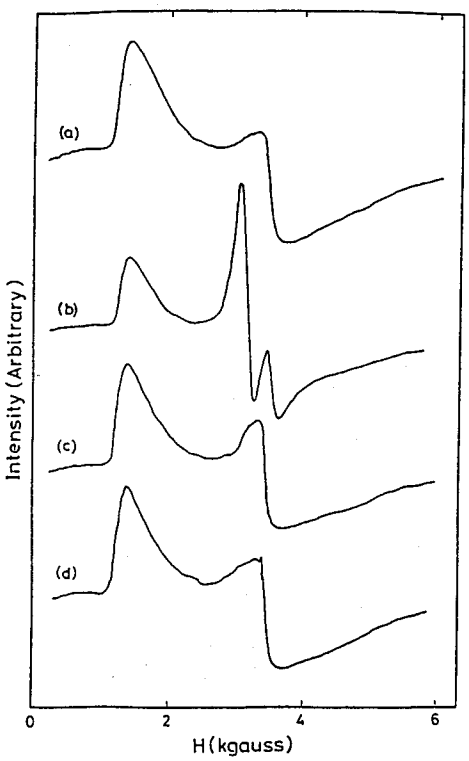


Fig. 3–6 ESR spectra of chromium ions in soda silicate slags with 0.5 mol % Cr_2O_3 produced in the mixed gas with $CO/CO_2=1$.
a: $Na_2O/SiO_2=1/9$,
b: $Na_2O/SiO_2=2/8$,
c: $Na_2O/SiO_2=3/7$,
d: $Na_2O/SiO_2=4/6$.

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。$Na_2O/SiO_2=2/8$ の比で $CO/CO_2=1$ なる雰囲気中で作製した試料において 3000 gauss（$g\simeq2.3$）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。

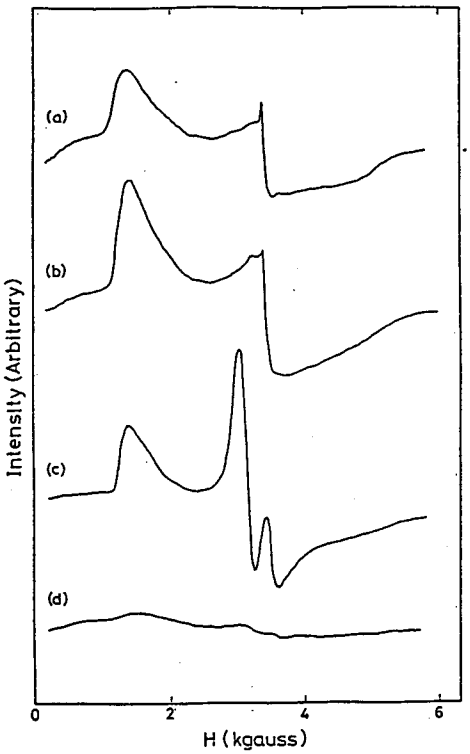


Fig. 3−7 ESR spectra of chromium ions in soda silicate slags with $Na_2O/SiO_2=2/8$ and 0.5mol % Cr_2O_3 produced under various partial oxygen pressures.
a: in air, b: in the mixed gas with $CO/CO_2=1/100$, c: in the mixed gas with $CO/CO_2=1$, d: in CO gas.

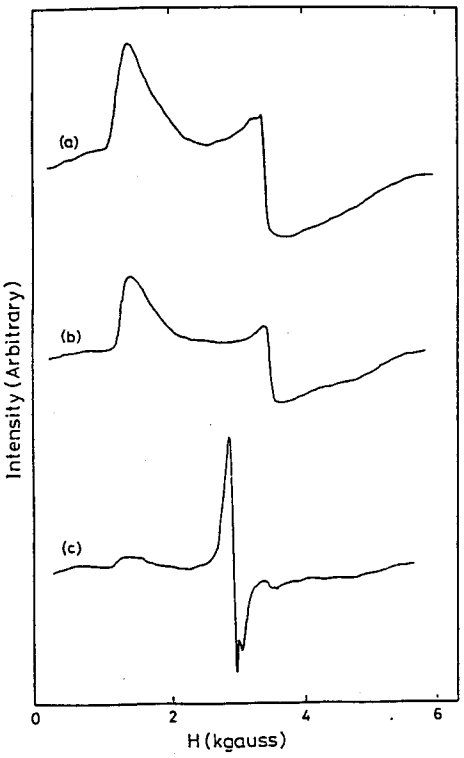


Fig. 3−8 Dependence of ESR spectra on the chromium content in soda silicate slags with $Na_2O/SiO_2=2/8$ produced in the atmosphere with $CO/CO_2=1/100$.
a: 0.5 mol % Cr_2O_3,
b: 0.05 mol % Cr_2O_3,
c: 0.005 mol % Cr_2O_3.

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 $(10Dq)_{tet} = \frac{4}{9}(10Dq)_{oct}$〔$10Dq$：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 $Li_2O-CaO-SiO_2$ 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

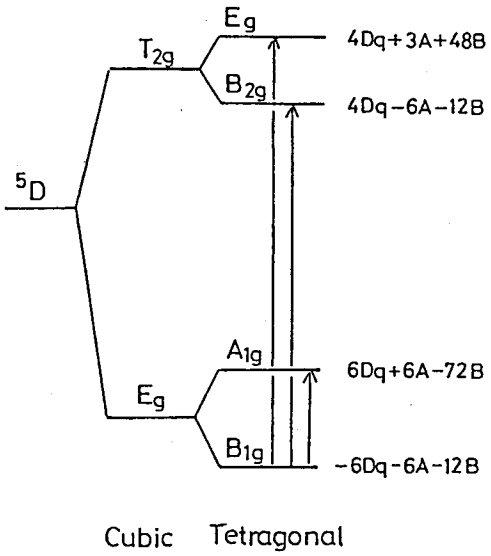


Fig. 3–9 Energy levels of $3d^4$ configuration in cubic and tetragonal crystal fields calculated by the point charge model. ($A=2e^2\delta r^2/7a^4$, $B=-2e^2\delta r^4/63a^6$, where r is the distance of a 3d electron from the origin, a is the interionic distance, e is the electronic charge and δ is 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$Cr^{2+}(H_2O)_6$において同じような幅の広い吸収を観察し，Li_2O-CaO-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（$g\simeq5.0$）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らは燐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α-$(Cr,Al)_2O_3$固溶体において$g=4.7$の位置に同様の幅広いESR吸収を見い出している。[25] これに対して，CarmanとKroenkeはα-$(Cr,Al)_2O_3$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$g\simeq5.0$のESR吸収が生じるならば，有効スピンハミルトニアン

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

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 $g \simeq 2.0$ 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，$CO/CO_2=1/100$ の雰囲気中で作製したスラグにおいて $g \simeq 2.0$ 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。燐酸塩ガラス中の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 α-$(Cr, Al)_2O_3$ 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。α-$(Cr, Al)_2O_3$ 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，$CO/CO_2=1$ の雰囲気中で作製した $Na_2O/SiO_2=2/8$ のスラグにおいて強いESR吸収が $g \simeq 2.3$ 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。$Na_2O/SiO_2=2/8$ 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，$g \simeq 2.3$ 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，$g \simeq 2.3$ 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$g_{//}$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る必要がある。また，空気中で作製した $Na_2O/SiO_2=4/6$ 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も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Na_2O-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 ≃5.0，g≃2.3およびg≃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) 空気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) Na_2O-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Na_2O-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　$CaF_2-CaO-SiO_2$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 $CaF_2-Al_2O_3-SiO_2$ 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 $CaF_2-CaO-Al_2O_3-SiO_2$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 $Si-O^{-}\cdots{}^{+}(Ca-F)$ 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（$3CaO\cdot 2SiO_2$）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，$x\,CaF_2\cdot(1-x)\,CaO\cdot SiO_2$ 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），F K_α 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，アセトンを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℃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，空気中で溶解を行った。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MgK_{α}X線を用い，2×10^{-9}Torrの真空中で8kV×40mA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。

FK_{α}の蛍光X線スペクトルは理学電機製の3064P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ステップ当り（50/100）°から（2/100）°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，検知器には比例計数管を用いた。分光器には40kV×70mA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400cm^{-1}から4000cm^{-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/SiO_2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)]

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

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の反撥べき数（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CaF_2濃度に対する依存性を示す。F_{1s}結合エネルギーは7 mol % CaF_2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 % CaF_2までほぼ一定で7 mol % CaF_2を越えるとCaF_2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 % CaF_2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CaF_2および$CaSiF_6$の結合エネルギーの値も併せて記載し

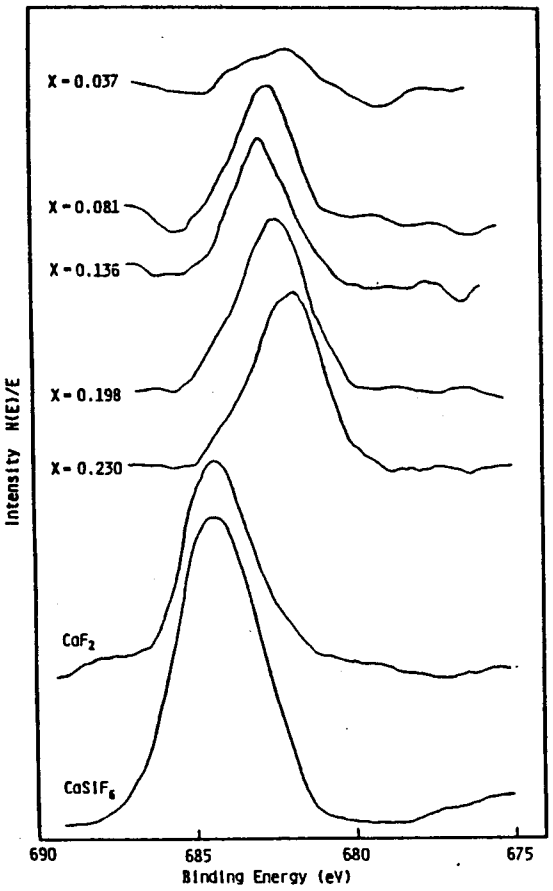


Fig. 4–1 F_{1s} photoelectron spectra of $x CaF_2 \cdot (1-x) CaO \cdot SiO_2$ slags.

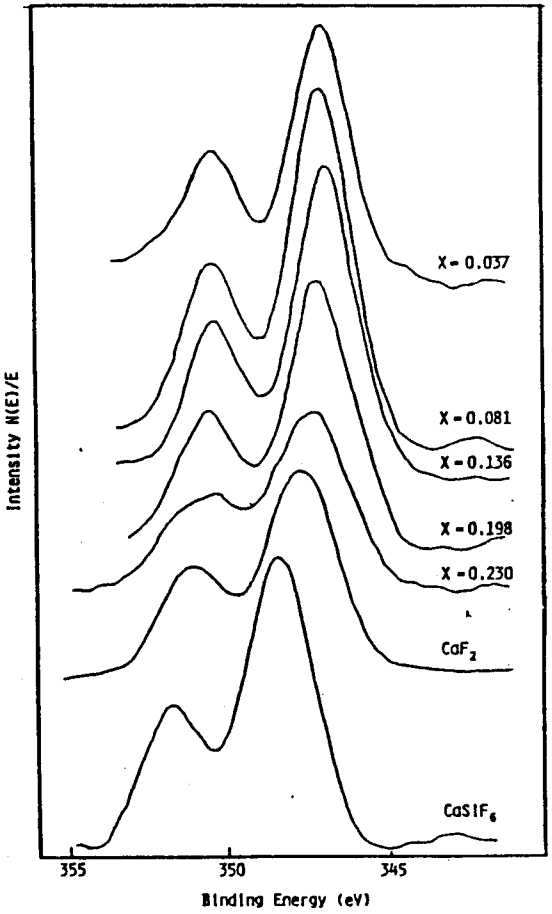


Fig. 4–2 Ca_{2p} photoelectron spectra of $x CaF_2 \cdot (1-x) CaO \cdot SiO_2$ slags.

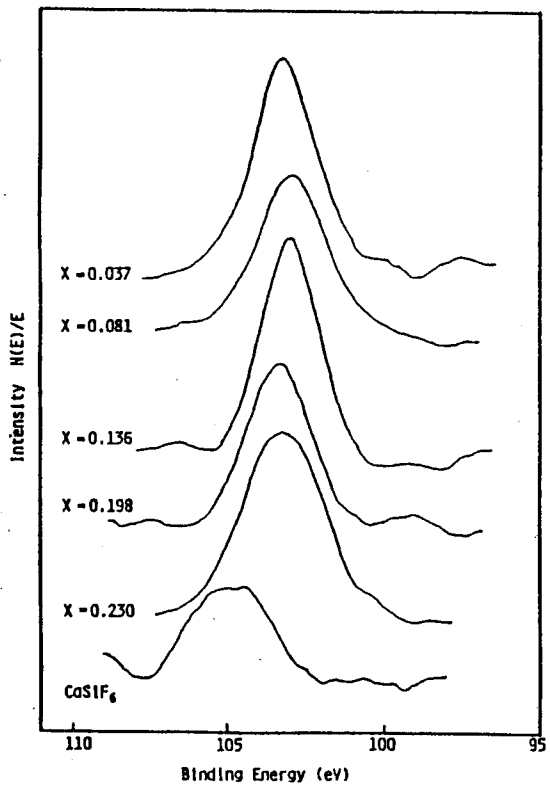


Fig.4−3 Si_{2p} photoelectron spectra of $x CaF_2 \cdot (1-x) CaO \cdot SiO_2$ slags.

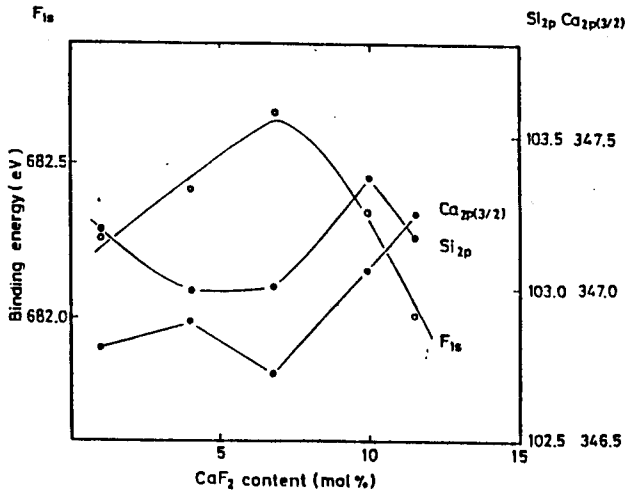


Fig.4−4 Dependences of F_{1s}, $Ca_{2p(3/2)}$ and Si_{2p} binding energies on CaF_2 content.

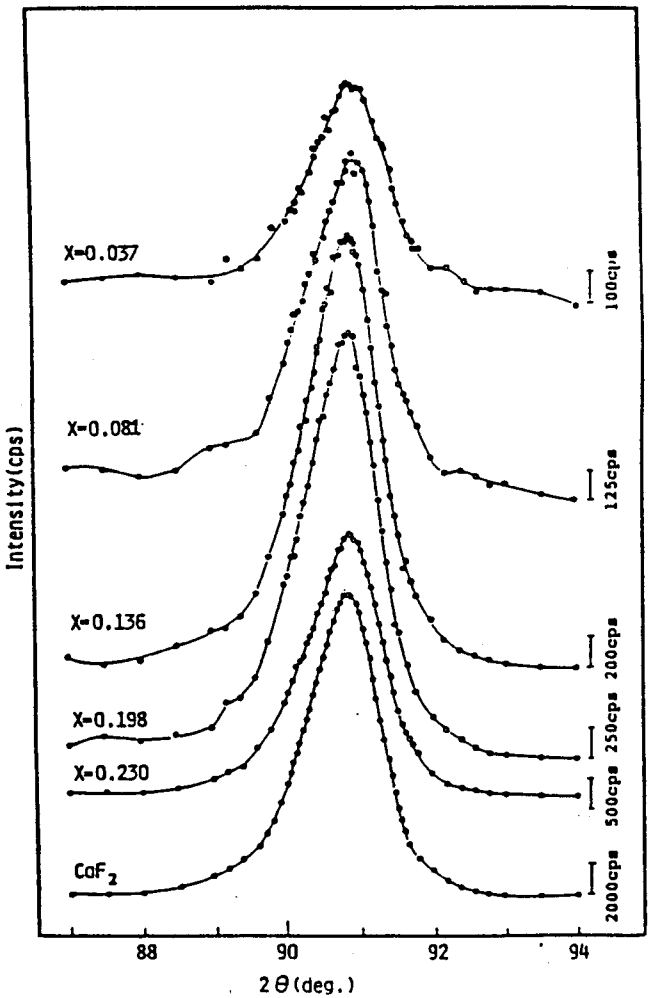


Fig. 4–5 F K_α emission X-ray spectra of $x CaF_2 \cdot (1-x) CaO \cdot SiO_2$ slags.

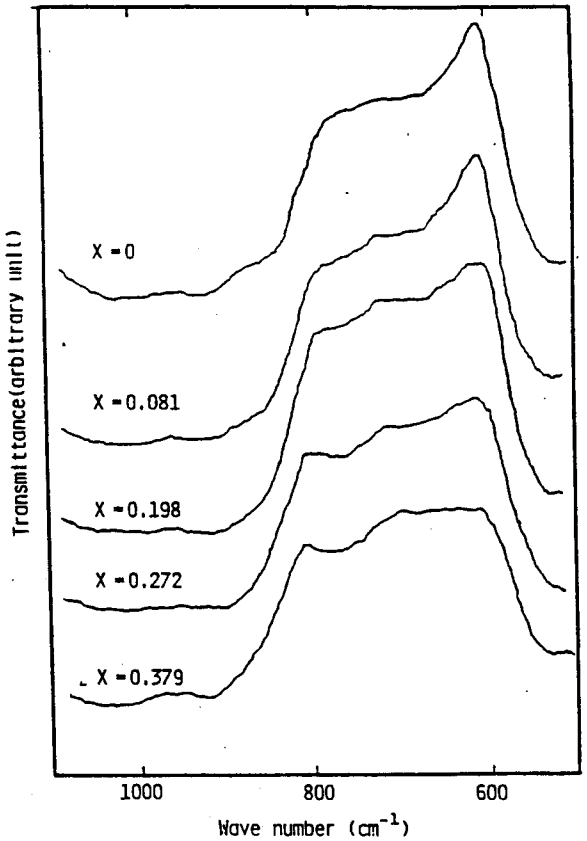


Fig. 4–6 Infrared absorption spectra of $x CaF_2 \cdot (1-x) CaO \cdot SiO_2$ slags

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10mol％ 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7mol％ 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。7mol％ 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。

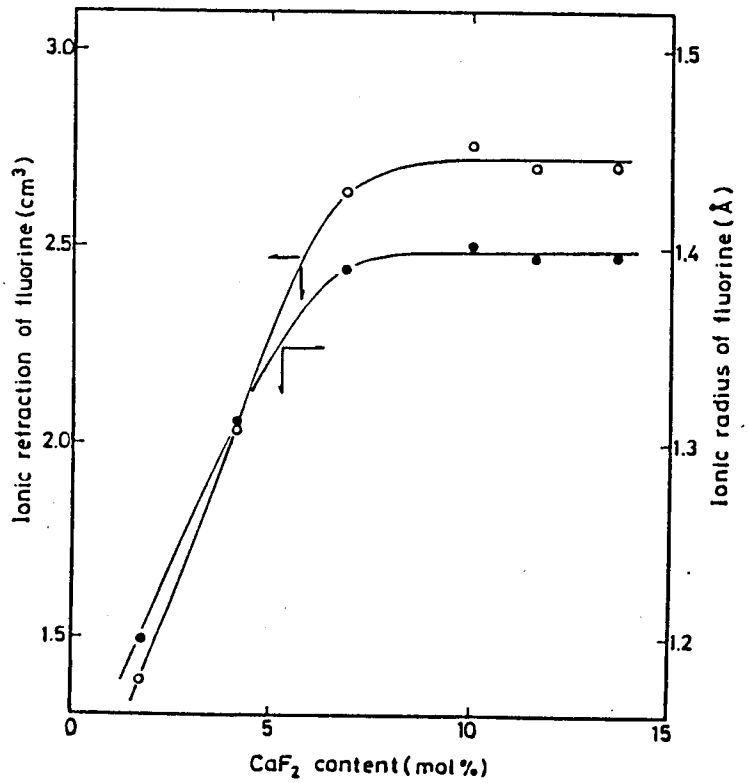


Fig. 4−7 Dependence of ionic refraction of fluorine in $xCaF_2\cdot(1-x)CaO\cdot SiO_2$ slags on CaF_2 content. Dependence of ionic radius determined using the Kordes equation[11].

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 $x\,CaF_2\cdot(1-x)\,CaO\cdot SiO_2$ slags.

	Binding Energy in XPS			Shift in F K_{α}	Ionic Refraction of Fluorine						
x	F_{1s}	Si_{2p}	$Ca_{2p(3/2)}$	$\Delta^{\circ}2\theta$	d	n	R_O^C	M_{av}	N_{CaF_2}	R_F	r_F
0.037	682.2_7	103.1_9	346.8_1	0.027	2.910_0	1.627_9	4.378	58.301	1.85	1.38_1	1.20_2
0.081	682.4_2	102.9_9	346.9_0	0.025	2.904_2	1.619_9	4.340	58.970	4.05	2.02_9	1.31_0
0.136	682.6_7	103.0_0	346.7_2	0.018	2.897_4	1.612_8	4.304	59.575	6.80	2.63_8	1.38_8
0.198	682.3_5	103.3_6	347.0_6	0.005	2.893_4	1.601_4	4.268	60.247	9.90	2.76_0	1.40_2
0.230	682.0_1	103.1_6	347.2_4	0.015	2.893_4	1.595_6	4.237	60.609	11.50	2.70_6	1.39_5
0.272	—	—	—	—	2.889_3	1.587_6	4.212	61.063	13.60	2.70_8	1.39_6
CaF_2	684.2_1	—	347.6_0	—	—	—	—	—	—	—	—
$CaSiF_6$	684.4_1	104.8_8	348.3_6	—	—	—	—	—	—	—	—

$\Delta^{\circ}2\theta$; 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 CaF_2-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。

$$\triangle E_B = 11.0\, q_F + 1.1 \ (\mathrm{eV})$$

ただし，$\triangle E_B$ 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 $q_{Si(MS)}$ 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。

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

ただし，$q_{Si(MS)}$ 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 $q_{Si(MS)}$ を **Table 4-4** に示す。

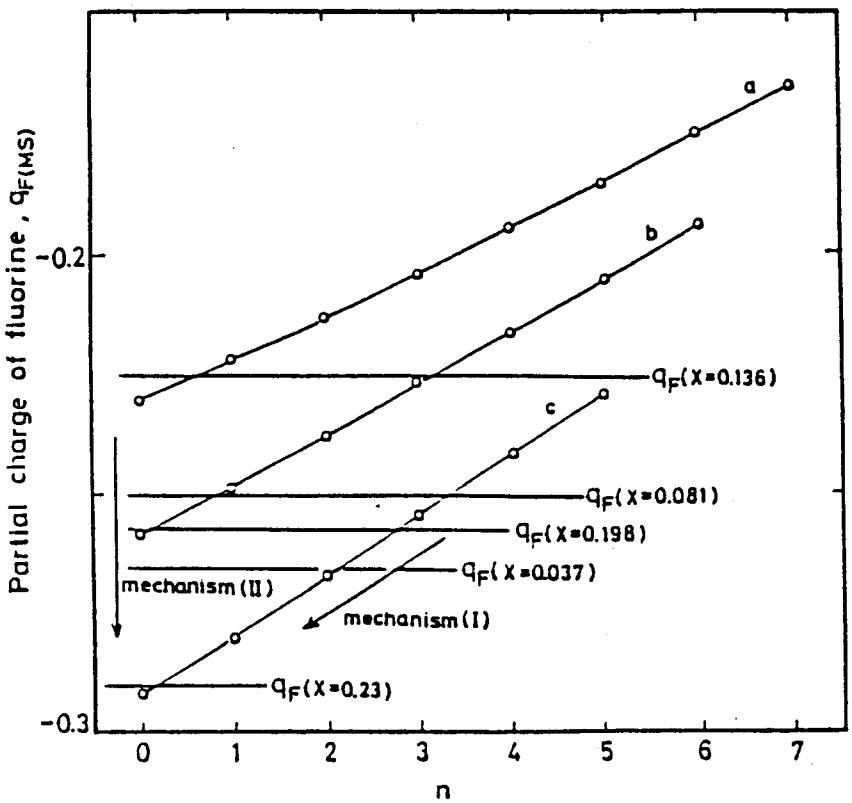


Fig. 4–8 Relation between partial charge of fluorine ($q_{F(MS)}$) and the number of second nearest neighbor fluorine (n) in three quasi-lattice models (see Table 4-3).

(a) CaF_2 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 (CaF_2 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.

	Fluorine						Calcium	
	$F[CaF_nO_{7-n}]_4^*$		$F[CaF_nO_{6-n}]_5$		$F[CaF_nO_{5-n}]_6^{**}$		$Ca[F_nO_{8-n}]^*$	$Ca[F_nO_{6-n}]^{**}$
n	q_F	ΔE_B (eV)‡	q_F	ΔE_B (eV)‡	q_F	ΔE_B (eV)‡	q_{Ca}	q_{Ca}
0	-0.231	-1.44	-0.259	-1.75	-0.292	-2.11	1.399	1.312
1	-0.222	-1.34	-0.249	-1.64	-0.280	-1.98	1.420	1.338
2	-0.213	-1.24	-0.238	-1.52	-0.267	-1.84	1.442	1.365
3	-0.204	-1.14	-0.227	-1.40	-0.255	-1.71	1.463	1.392
4	-0.194	-1.03	-0.216	-1.28	-0.242	-1.56	1.485	1.419
5	-0.185	-0.94	-0.205	-1.16	-0.229	-1.42	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 sillicon calculated by the modified Sanderson method, assuming several structural models.

	Silicon									
	$Si[A_nB_{4-n}]$		$Si[FA_nB_{3-n}]$		$Si[F_2A_nB_{2-n}]$		$Si[F_3A_nB_{1-n}]$		SiF_4	
n	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 ($-O^{-}\cdots Ca^{2+}$) groups respectively.

4.5 考　察

F_{1s} 結合エネルギーが 7 mol % CaF_2 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 CaF_2 濃度依存性と異なり約 10 mol % CaF_2 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 % CaF_2 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 % CaF_2 以下では弗素のイオン半径は CaF_2 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，CaF_2 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 CaF_2 濃度依存性に関する実験結果から Ca の状態は CaF_2 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 CaF_2 濃度が 7 mol % 以上の場合には $Ca_{2p(3/2)}$ 結合エネルギーが CaF_2 濃度の増加と共に増加することから Ca の状態は CaF_2 濃度の増加と共に変化していることがわかる。さらに，CaF_2 濃度が 7 mol % 以上の場合，

$Ca_{2p(3/2)}$ 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 7 mol％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 7 mol％ 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 $n \simeq 5$ 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 7 mol％ 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 $q_{Ca(MS)}$ は $Ca[F_nO_{8-n}]$（CaF_2 型擬格子）の構造から $Ca[F_nO_{6-n}]$（NaCl 型擬格子）の構造に変化することにより減少するので，$Ca_{2p(3/2)}$ 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 $q_{Si(MS)}$ 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_α 蛍光X線の化学シフトの挙動，すなわち，7mol％ 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 $q_{Si(MS)}$ 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 $q_{Si(MS)}$ 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，7mol％ 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，7mol％ 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。7mol％ 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_α 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7mol％ CaF_2 で最大となり，F K_α 蛍光X線の化学シフトでは約10mol％ 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，2000Å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 $Ca_{2p(3/2)}$ 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7mol％ 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，7mol％ 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：K，Cs，Rb）においては，780 cm^{-1} 付近に非対称な SiO_4（高波数側）と $SiO_{4-x}F_x$（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，700～800 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

$x CaF_2 \cdot (1-x) CaO \cdot SiO_2$ 系スラグの構造を光電子分光法，F K_α 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7 mol％ CaF_2 で最大となり，F K_α 蛍光X線の化学シフトは約10 mol％ CaF_2 の場合に最小値を示した。$Ca_{2p(3/2)}$ 結合エネルギーは約7 mol％ 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7 mol％ CaF_2 以下ではSiと優先的に結合し，7～10 mol％ 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，7～10 mol％ 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7 mol％ 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 $q_{Si(MS)}$ 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　Na_2O-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，Na_2O-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K_α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。$Na_2O/SiO_2=1/9$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。雰囲気の酸素分圧の制御は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砕し，石英管中に真空封入したものを用いた。ＳＫ$_\alpha$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ＳＫ$_\alpha$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　0～7000gauss，　方法　Ｘ－バンド

変調磁場　20gauss，　変調周波数　100kHz

分 光 器　バリアンＥ－109型

〔ＳＫ$_\alpha$蛍光Ｘ線の化学シフトの測定〕

対 陰 極　Rh，　電流・電圧　40mA×50kV

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 Na_2O-SiO_2 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 Na_2SO_4 の初期添加量に対比して示す。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 Na_2O/SiO_2 比に大きく依存した。とくに $Na_2O/SiO_2=1/9$ 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_{O_2}	Na_2O/SiO_2	Initial Additive Content		Sulphur Content	Specimen No.
		Na_2SO_4	Fe_2O_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 Na_2O-SiO_2 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，雰囲気の酸素分圧（Po_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Na_2O-SiO_2 系スラグ

本研究においてはスラグ中Na_2O/SiO_2 成分比およびPo_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。Po_2 を低下させていくと，10000 cm^{-1} 付近の吸収のほかに 24000 cm^{-1}付近に強い吸収がみとめられる。この吸収は$Po_2=10^{-5.1}$atm の場合にはNa_2O/SiO_2 比に殆んど影響されなかったが，$Po_2=10^{-6.7}$atm の場合にはその強度はNa_2O/SiO_2 比に強く依存した。

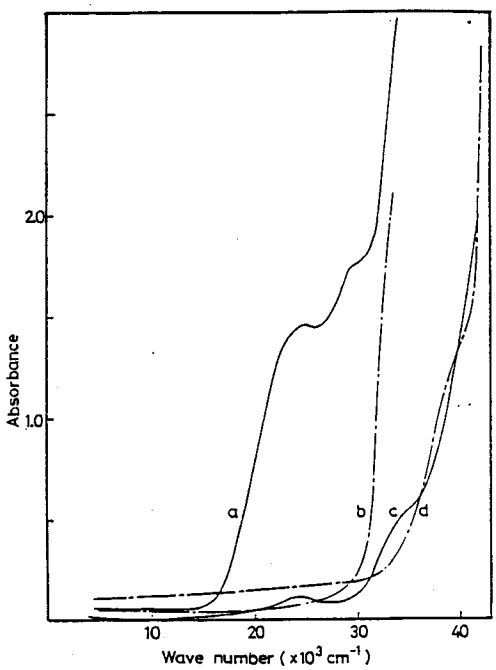


Fig. 5−1 Optical absorption spectra of soda silicate slags containing sulphur.
a: No.12 slags, b: No.2 slags,
c: No.11 slags, d: No.1 slags.

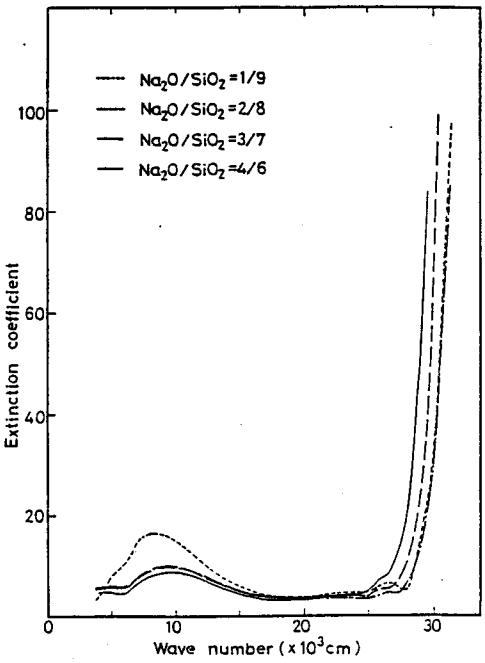


Fig. 5−2 Optical absorption spectra of soda silicate slags containing sulphur and iron produced in air. (No.3, No.4, No.5 and No.6 slags, see Table 5-1)

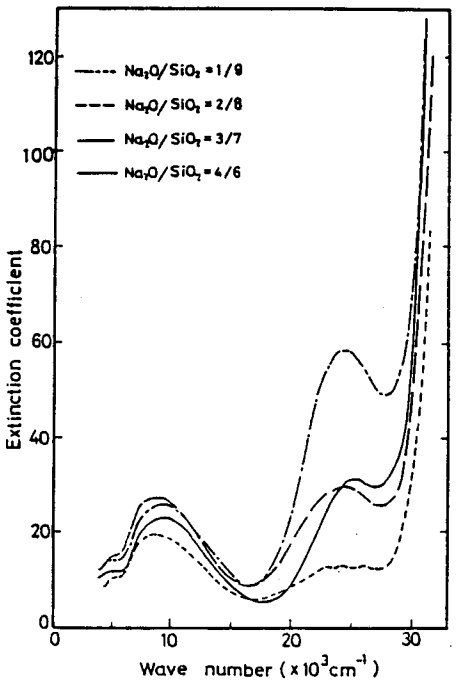


Fig. 5–3 Optical absorption spectra of soda silicate slags containing sulphur and iron produced in the CO/CO_2 mixed gas with $Po_2=10^{-5.1}$ atm. (No. 7, No. 8, No. 9 and No. 10 slags, see Table 5-1)

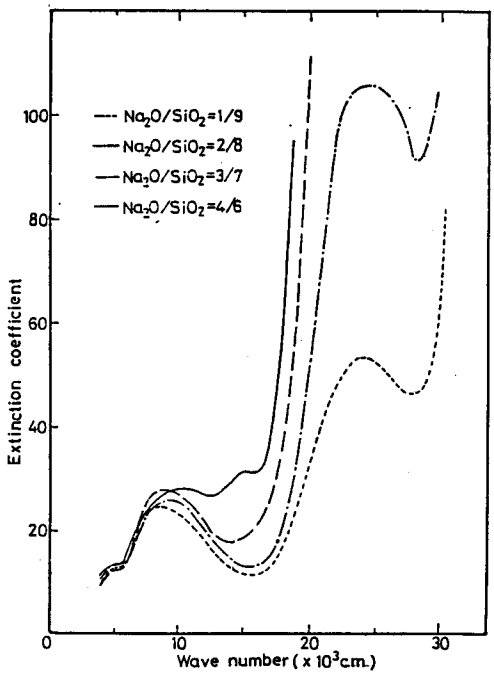


Fig. 5–4 Optical absorption spectra of soda silicate slags containing sulphur and iron produced in the CO/CO_2 mixed gas with $Po_2=10^{-6.7}$ atm. (No. 13, No. 14, No. 15 and No. 16 slags, see Table 5-1)

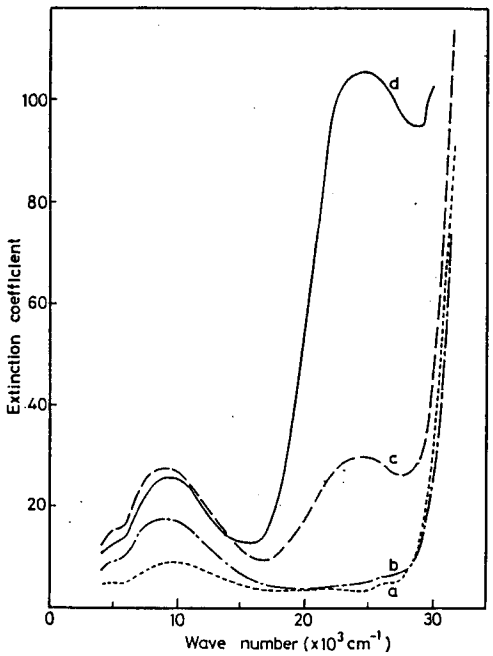


Fig. 5–5 Dependence of optical absorption spectra upon partial oxygen pressure in the $20Na_2O \cdot 80SiO_2$ slags with sulphur and iron. a: No. 4 slags, b: the slag containing 0.2 mol% Fe_2O_3 and 5 mol% Na_2SO_4 (initial content) produced in the CO/CO_2 mixed gas with $Po_2=10^{-2.2}$atm, c: No. 8 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Na_2O-SiO_2系スラグのESRスペクトルを示す。$g \simeq 4.3$（$H \simeq 1600$ gauss）に強い吸収がみとめられる。一方，$g \simeq 2.0$（$H \simeq 3400$ 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$Po_2 = 10^{-5.1}$ 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，$Po_2 = 10^{-5.1}$ atmのCO/CO_2雰囲気中で作製したものでは，$g \simeq 2.0$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，$Po_2 = 10^{-6.7}$ 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$g \simeq 6.0$の吸収の強度の増加が観察された。$Na_2O/SiO_2 = 1/9$のスラグの場合，スペクトルの様相が非常に変化し，g

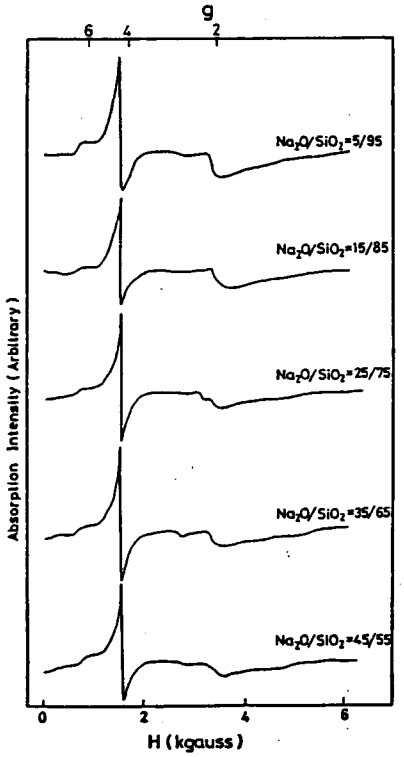


Fig. 5−6　ESR spectra of soda silicate slags with iron and no sulphur produced in air. (Fe_2O_3 content of each slag is 0.2 mol%)

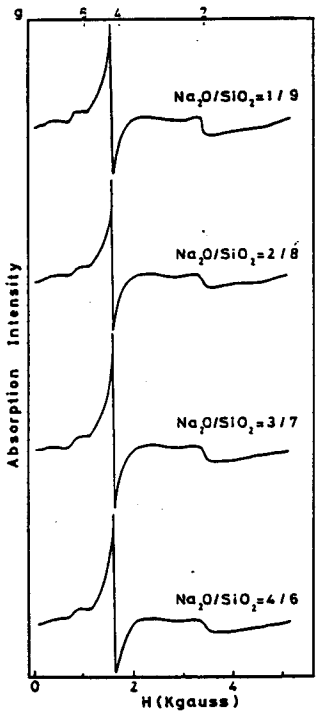


Fig. 5−7　ESR spectra of soda silicate slags with iron and sulphur produced in air. (No. 3, No. 4, No. 5 and No. 6 slags, see Table 5-1)

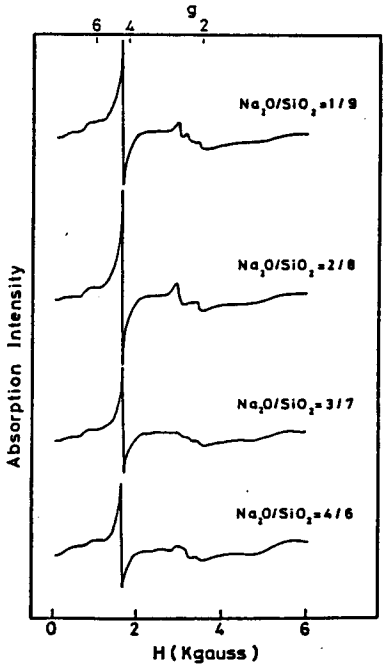


Fig. 5−8 ESR spectra of soda silicate slags with iron and sulphur produced in the CO/CO_2 mixed gas with $Po_2=10^{-5.1}$atm. (No.7, No.8, No.9 and No.10 slags, see Table 5-1)

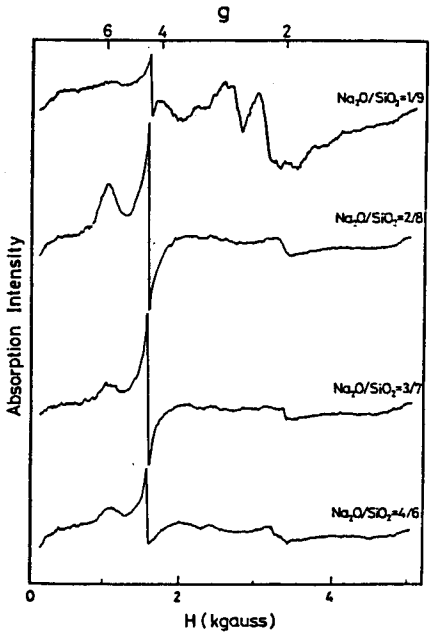


Fig. 5−9 ESR spectra of soda silicate slags with sulphur and iron produced in the CO/CO_2 mixed gas with $Po_2=10^{-6.7}$atm.

≃6.0 の吸収は消失して g≃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≃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 Na_2O-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，$Po_2=10^{-6.7}$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。Na_2O/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。

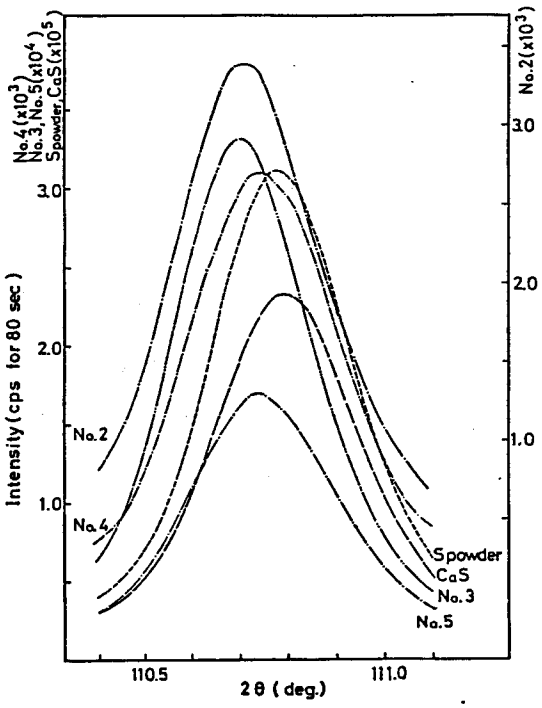


Fig. 5–10 SK_α X-ray emission spectra of soda silicate slags with iron and sulphur. (Specimen numbers are shown in Table 2.)

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

Specimen	Peak Position of S Kα (°2θ)	Δ°2θ	Na_2O/SiO_2	Initial Na_2SO_4 Content	Po_2	Fe_2O_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Na_2O-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。これらのことからは高原子価の硫黄イオン（後述するように S K_α 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$Na_2O-B_2O_3$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Na_2O-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考える。

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Fe^{3+}-S^{2-}相互作用を示唆する$g \simeq 6.0$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$g \simeq 6.0$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，Fe^{3+}-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。スラグの溶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。Na_2O-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Na_2O-CaO-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，$g \simeq 2.0$，$g = 4.27$および$g \simeq 6.0$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，$g \simeq 6.0$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，$g \simeq 2.0$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

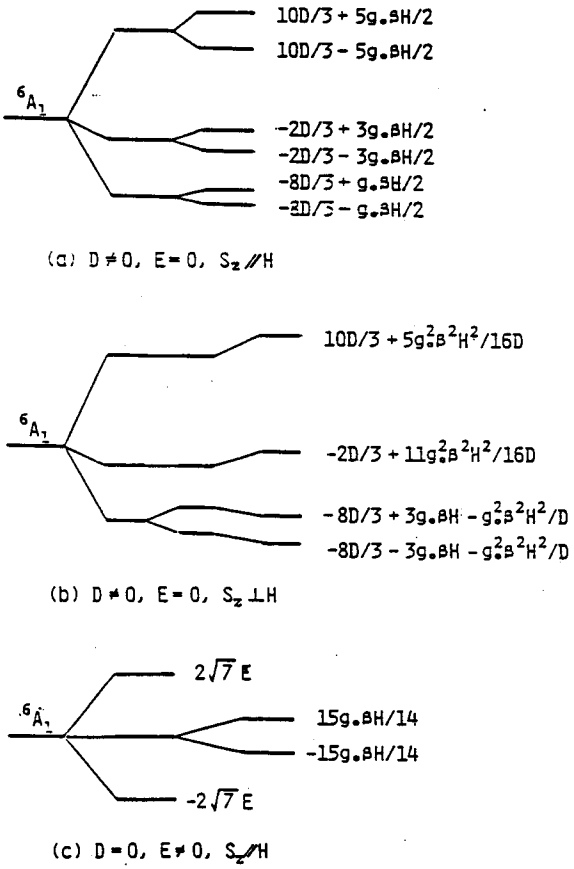
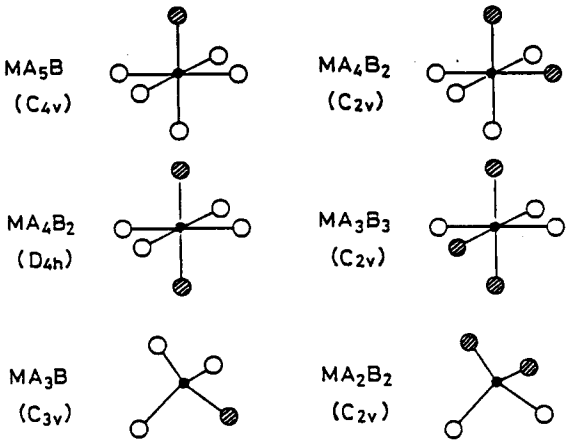


Fig. 5–11 Energy diagrams of $^6A_1$ term in Fe^{3+} ion.

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，$g\simeq2.0$と$g\simeq6.0$の吸収は **Fig. 5–11** (a) と (b) にそれぞれ示したように軸



a) D>0, E=0
$g_{\parallel}$=2, $g_{\perp}$=6 arising from lowest doublet.

b) E>0, D=0
g(isotropic)=4.28 arising from middle doublet.

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$Po_2=10^{-5.1}$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，$Po_2=10^{-6.7}$atm で作製したスラグでは$g\simeq6.0$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)] $Fe^{3+}-S^{2-}$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)] $Fe^{3+}O_5S$，$Fe^{3+}O_4S_2$ あるいは$Fe^{3+}O_3S$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，$Fe^{3+}-S^{2-}$相互作用は$Po_2=10^{-5.1}$atm で作製したスラグでは観察されなかったので，$Po_2=10^{-6.0}$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 K_α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，$Po_2=10^{-6.7}$atm で作製したスラグではS K_α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考える。[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K_α蛍光X線の化学シフトの結果[19)]によると$Po_2=10^{-7.5}$atm で作製したスラグ中の硫黄の化学シフト値（$\triangle^\circ 2\theta=0.013$）がCaSの化学シフト値（$\triangle^\circ 2\theta=0.011$）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，$Po_2=10^{-6.7}$atm で作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Na_2O-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$CaO-SiO_2$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Na_2O-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S K_α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。Na_2O-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，S^{6+}→多硫化イオンS_x^-（xは7～8程度まで）→S^{2-}の順に形成されるものと考えられる。すなわち，Na_2O-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$Fe^{3+}-S^{2-}$相互作用が生じ，その相互作用はNa_2O-SiO_2系スラグでは$Po_2=10^{-6}\sim10^{-7}$ atmで生じ始めるものと考えられる。

Table 5-3 Summary of optical absorption, ESR and S K_α X-ray emission measurements.

Method	Noticed peak	Detectable state	Partical oxygen pressure (atm)		
			0.21	$10^{-5.1}$	$10^{-6.7}$
ESR	Peak near $g=6.0$	$Fe^{3+}-S^{2-}$ interaction	Unchanged	Unchanged	Increase
Optical abosorption	Peak near 24000 cm^{-1}	$Fe^{2+}-S^{2-}$ interaction or polysulphide ions	Undetected	Detected	Dectected
Emission S K_α 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. Poy. 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　CaF_2−CaO−SiO_2系スラブにおけるFe^{3+}イオンの状態とFe^{3+}−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xCaO・$(1-x)$$CaF_2$・$SiO_2$系スラグ中の弗素イオンの状態研究について記述した。ところで，Kay, Winklerらによって冶金スラグにおいてCaF_2を添加した場合Fe_XOの活量が高くなることが指摘されており，[1)~3)] Frohbergはこの理由として複合珪酸イオン，酸素，弗素，Fe^{2+}イオンなどの分極力の相違によるものと説明している。[4)] すなわち，スラグ中に弗素イオンが存在する場合には，分極力の弱い弗素イオンは分極力の弱い陽イオンと結合してそのfield strength（$=|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$x CaF_2 \cdot (1-x) CaO \cdot SiO_2$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$Fe^{3+}-F^-$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0.1mol％から5mol％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，白金るつぼ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。$CaF_2/CaO=3/7$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ぼ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20mg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。9300MHz（X-band）のマイクロ波を用い，磁場を最大10^4gaussまで作用させた。また，変調周波数と変調磁場はそれぞれ100KHzと20gaussに固定した。ESRスペクトルの強度（I）および線幅（$\triangle H$）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吸収に関係するスピン数（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]。

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

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0.1mol％から5mol％のFe_2O_3を含む$0.2 CaF_2 \cdot 0.8 CaO \cdot SiO_2$ス

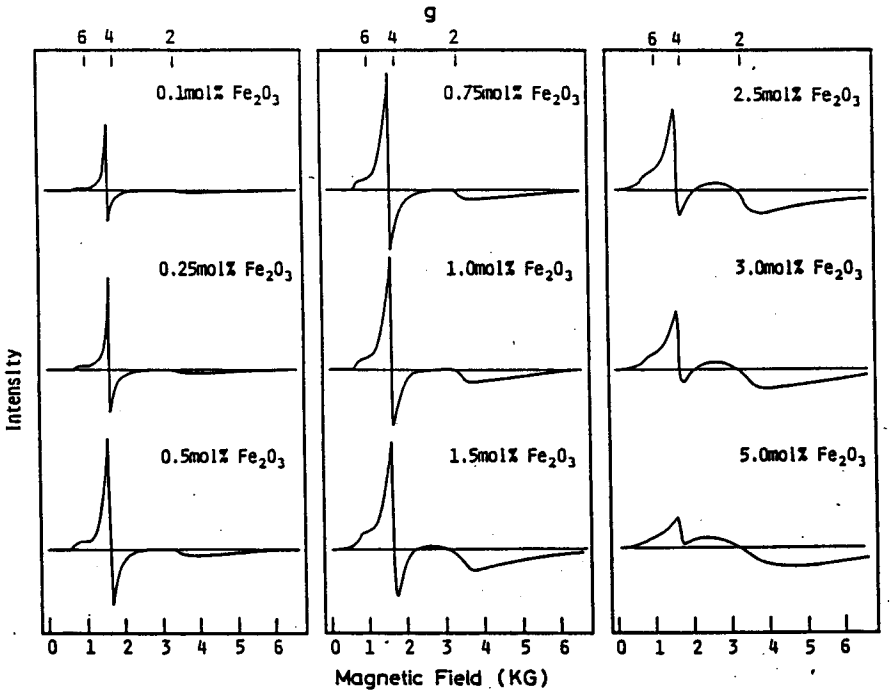


Fig. 6−1 ESR spectra of $0.2CaF_2 \cdot 0.8CaO \cdot SiO_2$ slags containing Fe_2O_3 from 0.1 to 5.0mol %

ラグのESRスペクトルを示す。0.1mol %から5mol %のFe_2O_3を含む$CaO \cdot SiO_2$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$g \simeq 4.3$のESR吸収の強度は減少し始め，これと対応して$g \simeq 2.0$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$g \simeq 4.3$のESR吸収の肩ピークとして弱いESR吸収が観察される。$g \simeq 6.0$のESR吸収はFe_2O_3濃度が高くなると共に$g \simeq 4.3$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$xCaF_2 \cdot (1-x)CaO \cdot SiO_2$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$g \simeq 2.0$のESR吸収が最も強く観察される。**Fig. 6−3**には$g \simeq 4.3$のESR吸収の線幅($\triangle H_{g=4.3}$)

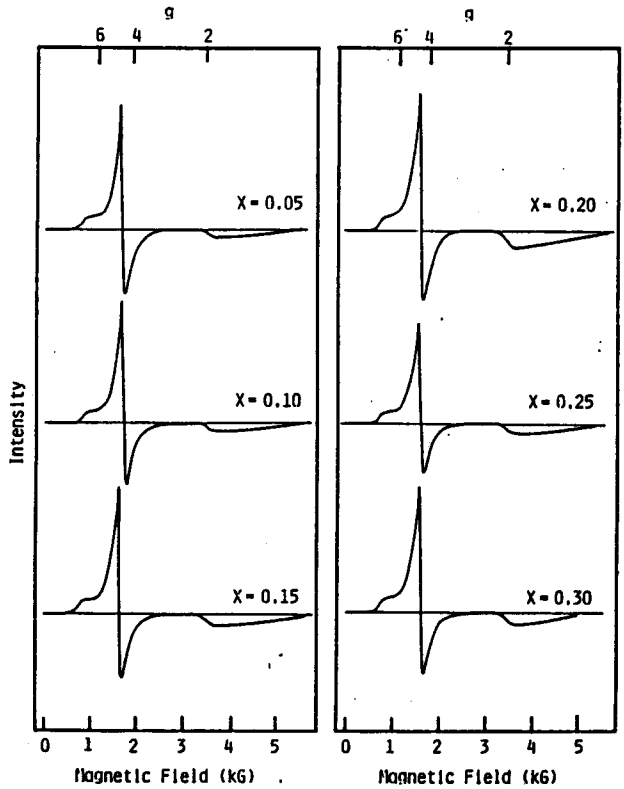


Fig. 6–2 ESR spectra of $x\mathrm{CaF_2}\cdot(1-x)\mathrm{CaO}\cdot\mathrm{SiO_2}$ slags ($0 \leq x \leq 0.3$) containing 1.0 mol% $\mathrm{Fe_2O_3}$.

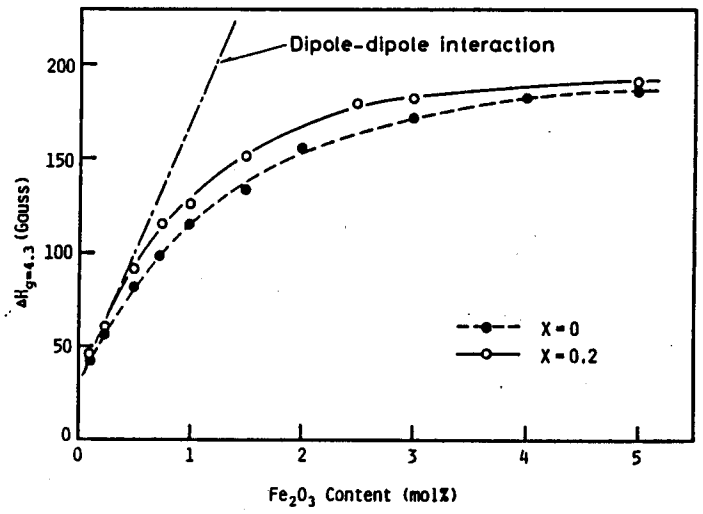


Fig. 6–3 Line width of $g=4.3$ resonance, $\Delta H_{g=4.3}$, in two series of slags of $\mathrm{CaO}\cdot\mathrm{SiO_2}$ ($x=0$) and $0.2\mathrm{CaF_2}\cdot 0.8\mathrm{CaO}\cdot\mathrm{SiO_2}$ ($x=0.2$) plotted against $\mathrm{Fe_2O_3}$ content.

の Fe_2O_3 濃度依存性を示す。$\triangle H_{g=4.3}$ 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。$CaO \cdot SiO_2$ スラグと $0.2\,CaF_2 \cdot 0.8\,CaO \cdot SiO_2$ スラグを比較すると，$\triangle H_{g=4.3}$ 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 $g \simeq 4.3$ と $g \simeq 2.0$ のＥＳＲ吸収に関係する 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（$N_{g=4.3}$(max)）で規格化した値を用いて図示してある。$g \simeq 4.3$ のＥＳＲ吸収に関係する Fe^{3+} イオン量としては 1.5 mol％ Fe_2O_3 付近で最大となる。Moon らが研究した $BaO-B_2O_3$ 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 $BaO-B_2O_3$ 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 $g \simeq 2.0$ のＥＳＲ吸収に関係する Fe^{3+} イオン量は Fe_2O_3 濃度が増加すると共に増加する。$CaO \cdot SiO_2$ スラグと $0.2\,CaF_2 \cdot 0.8\,CaO \cdot SiO_2$ 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 $g \simeq 2.0$ に関係

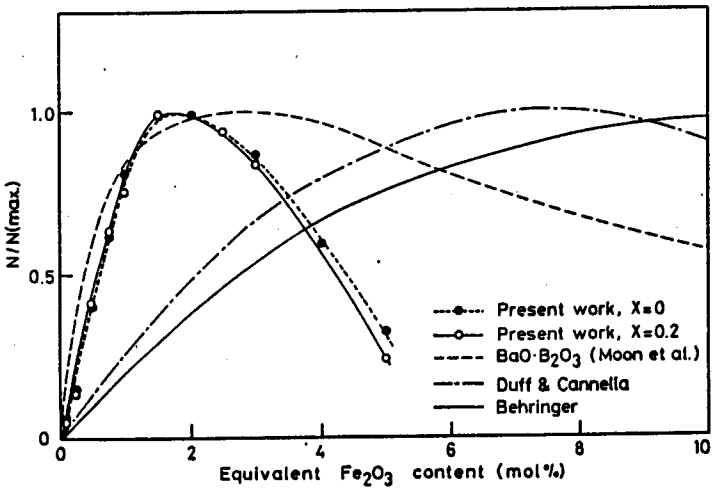


Fig. 6–4 Relative number of Fe^{3+} ions related to $g=4.3$ resonance, $N_{g=4.3}$, against Fe_2O_3 content.

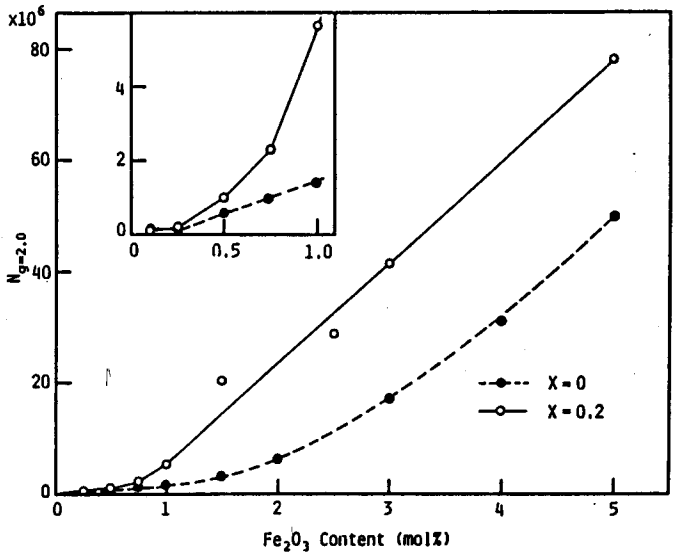


Fig. 6−5 Number of Fe^{3+} ions related to $g=2.0$ resonance, $N_{g=2.0}$, against Fe_2O_3 content.

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 $g\simeq4.3$ のESR吸収と $g\simeq2.0$ のESR吸収において同じであると仮定すると，$g\simeq2.0$ と $g\simeq4.3$ 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，$g\simeq6.0$ にみと

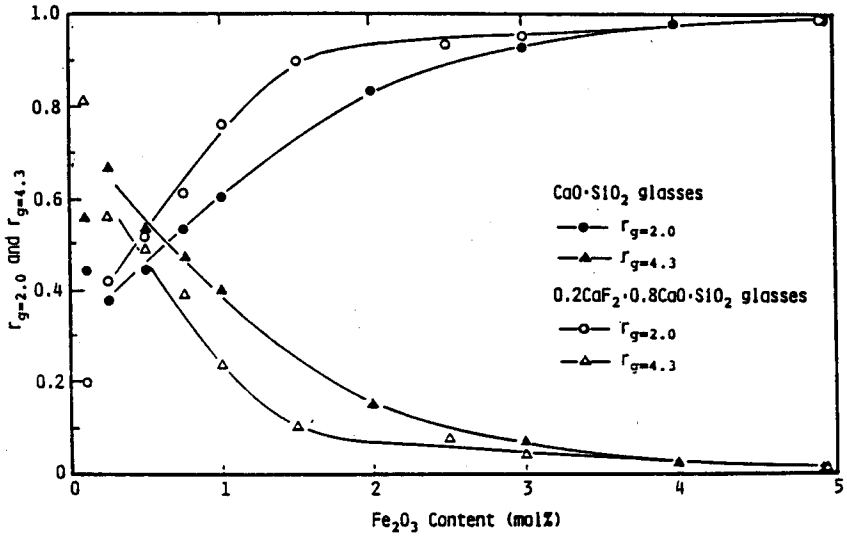


Fig. 6−6 Dependences of relative quantities of Fe^{3+} ions related to $g=4.3$ and $g=2.0$ resonances, $r_{g=4.3}$ and $r_{g=2.0}$ respectively, upon Fe_2O_3 content.

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。$g \simeq 2.0$ と $g \simeq 4.3$ 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。$CaO \cdot SiO_2$ スラグに比べて $0.2\,CaF_2 \cdot 0.8\,CaO \cdot SiO_2$スラグにおける $g \simeq 2.0$ 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$g \simeq 2.0$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 $\triangle H_{g=2.0}$ 値が正確に測定されないのでそれぞれの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。

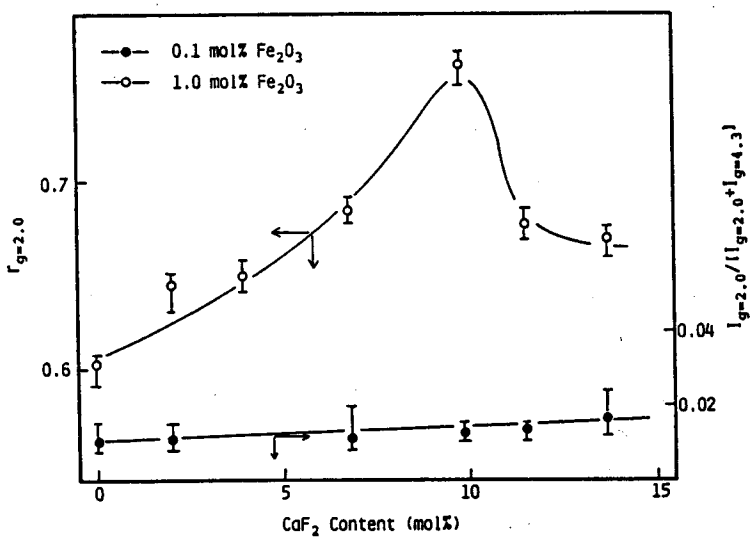


Fig. 6–7 Dependences of relative quantity of Fe^{3+} ions related to $g=2.0$ resonances, $r_{g=2.0}$, and its relative intensity, $I_{g=2.0}/(I_{g=2.0}+I_{g=4.3})$, upon CaF_2 content (All points are plotted against the CaF_2 content determined by X-ray fluorescence analysis.)

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$g \simeq 4.3$と$g \simeq 2.0$に観察される。場合によっては$g \simeq 4.3$のESR吸収の肩ピークとして$g \simeq 6.0$にもESR吸収がみとめられる。Tucker[10]およびHirayama[14]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，$g \simeq 4.3$のESR吸収は4配位のFe^{3+}イオンに，$g \simeq 2.0$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$g \simeq 4.3$および$g \simeq 2.0$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，$g \simeq 2.0$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Parke[12]は群論を用いて考察し,* $g \simeq 2.0$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，$g \simeq 4.3$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 A[16]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$^6S_{5/2}$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$g \simeq 4.3$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，$g \simeq 2.0$と$g = 6.0$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。**

$g \simeq 4.3$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，$g\simeq4.3$ 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，$g\simeq4.3$ のESR吸収は必ずしも $E\neq0$，$D=0$ の場合のみに限定されない。

$g\simeq2.0$ 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 $g\simeq2.0$ 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Soga[18] によっても支持されている。Moonらは $g\simeq4.3$ のESR吸収の線幅と Fe_2O_3 濃度の関係から3mol％以上の Fe_2O_3 における $g\simeq2.0$ 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 $g\simeq4.3$ 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 $g\simeq2.0$ 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 $g\simeq2.0$ 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。$g\simeq6.0$ のESR吸収は Fe_2O_3 濃度が低い場合の $g\simeq2.0$ 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] $g\simeq2.0$ 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 $g\simeq2.0$ 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考えるならば，$g\simeq2.0$ のESR吸収の強度が増加すると共に $g\simeq6.0$ 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，$g\simeq6.0$ のESR吸収の強度はほとんど増加しない。したがって，$g\simeq2.0$ 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 xFe_2O_3 $(1-x)$〔$BaO\cdot4B_2O_3$〕ガラスにおいて $g\simeq2.0$ 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。Loveridge と Parke[12] は群論を用いて $g \simeq 4.3$ のESR吸収は $Fe^{3+}A_2B_4$ 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 $Fe^{3+}A_3B_3$ 型の八面体中心にある Fe^{3+} イオンと $Fe^{3+}A_2B_2$ 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 $g \simeq 2.0$ のESR吸収が C_{3v} の対称性をもつ $Fe^{3+}A_3B_3$ 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 $g \simeq 2.0$ のESR吸収を $Fe^{3+}F_6$ に，$g \simeq 4.3$ のESR吸収を $Fe^{3+}O_4F_2$，$Fe^{3+}O_3F_3$ および $Fe^{3+}O_2F_4$ 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 $g \simeq 2.0$ のESR吸収が $Fe^{3+}F_6$，$Fe^{3+}O_nF_{6-n}$（$n=1\sim6$）あるいは $Fe^{3+}O_mF_{4-m}$（$m=1\sim4$）により生じるものと考えるならば，$g \simeq 2.0$ 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 $g \simeq 2.0$ のESR吸収の相対強度は CaF_2 濃度に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 $g \simeq 2.0$ 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，$g \simeq 2.0$ のESR吸収は $Fe^{3+}O_nF_{6-n}$，$Fe^{3+}O_mF_{4-m}$ 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，$g \simeq 2.0$ 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 $g \simeq 2.0$ 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 $g \simeq 2.0$ 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。

$g \simeq 4.3$のESR吸収はLoveridgeとParkeの考察から,[12] $Fe^{3+}A_4B_2$およびC_{2v}の対称性をもつ$Fe^{3+}A_3B_3$型八面体中心にあるFe^{3+}イオンと$Fe^{3+}A_2B_2$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$Fe^{3+}O_4F_2$あるいは$Fe^{3+}O_2F_2$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，$Fe^{3+}O_2^0O_2^-$あるいは$Fe^{3+}O_4^0O_2^-$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付近でほとんど一定となる。しかしながら，0.2 CaF_2・0.8 CaO・SiO_2＋x Fe_2O_3（xはFe_2O_3の濃度）スラグとCaO・SiO_2＋x Fe_2O_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Fe^{3+}－O－Fe^{3+}結合あるいはFe^{3+}－F－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Fe^{3+}－F－Fe^{3+}結合の形成に関係するものと考えるならば，Fe^{3+}イオン間の双極子－双極子相互作用にもとづく$g \simeq 2.0$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，$g \simeq 2.0$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，$g \simeq 2.0$のESR吸収の増加を単純にFe^{3+}－F－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 $x\mathrm{CaF_2}(1-x)\mathrm{CaO}\cdot\mathrm{SiO_2}$ 系スラグ中の弗素イオンの部分電荷の絶対値は約7mol％ $\mathrm{CaF_2}$(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 FK_α 発散X線の化学シフトの $\mathrm{CaF_2}$ 濃度依存性も **Fig. 6-8** に併記した。FK_α 発散X線の化学シフトが最小値を示す $\mathrm{CaF_2}$ 濃度が $\mathrm{F_{1s}}$ 電子の結合

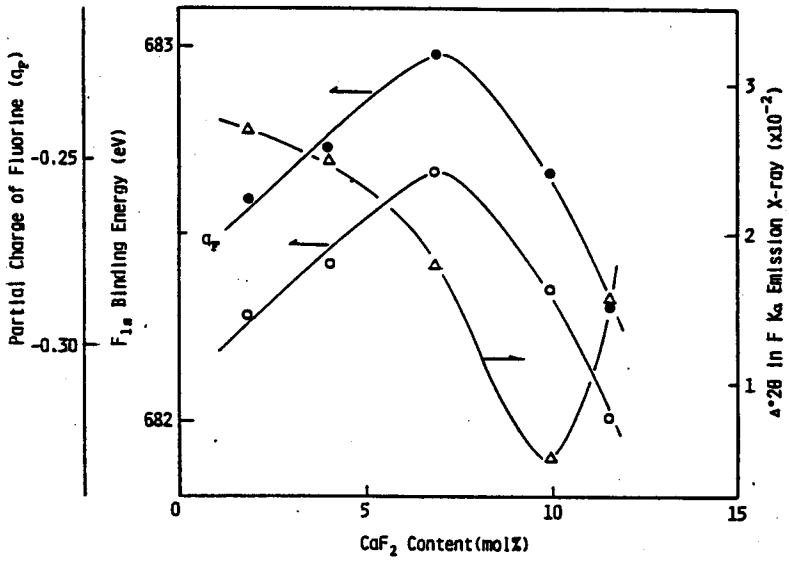


Fig. 6-8 Dependences of $\mathrm{F_{1s}}$ binding energy, chemical shift of FK_α emission X-ray and partial charge of fluorine in $x\mathrm{CaF_2}\cdot(1-x)\mathrm{CaO}\cdot\mathrm{SiO_2}$ slags upon $\mathrm{CaF_2}$ content.

エネルギーの最大に対応する $\mathrm{CaF_2}$ 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3000Å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 $\mathrm{F_{1s}}$ 電子の結合エネルギーの最大値は実質的には7mol％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，$x\mathrm{CaF_2}\cdot(1-x)\mathrm{CaO}\cdot\mathrm{SiO_2}$ 系スラグ中の弗素イオンの部分電荷の絶対値は7～10mol％ $\mathrm{CaF_2}$ 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，$g\simeq2.0$

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。

Frohberg[4)]は溶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$Fe^{3+}-F-Fe^{3+}$結合よりも$Fe^{3+}-O-Fe^{3+}$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$Fe^{3+}-O-Fe^{3+}$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変化量が約20％であることからも支持される。**Fig. 6−6**と**Fig. 6−7**から明らかなように，$0.2CaF_2\cdot0.8CaO\cdot SiO_2$および$xCaF_2\cdot(1-x)CaO\cdot SiO_2$スラグにおける$r_{g-2.0}$値は$CaO\cdot SiO_2$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変化量から予期される値とよく一致している。

6.5 結　言

$x\,CaF_2\cdot(1-x)CaO\cdot SiO_2$ 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 $x\,CaF_2\cdot(1-x)CaO\cdot SiO_2$ 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) $x\,CaF_2\cdot(1-x)\cdot SiO_2$ 系スラグにおける Fe^{3+} イオンのESR吸収は $g\simeq 2.0$ 付近と $g\simeq 4.3$ 付近にみとめられた。$g\simeq 4.3$ 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，$g\simeq 2.0$ 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, Nwe York(1973), p.207.

7) R.E.Behernger: 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 Frohberg による理論との比較から SiO_2 濃度が約 35 mol % 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，50 mol % 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 Na_2O-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）$\simeq 10^{-8}$ 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 $Cr^{3+}-Cr^{3+}$ 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 $x\,CaF_2\cdot(1-x)\,CaO\cdot SiO_2$ 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 7 mol % CaF_2 以下においては Si−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Na_2O-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S^{6+}→多硫化イオンS_x^-（xは7〜8程度まで）→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$Fe^{3+}-S^{2-}$相互作用を生じ，この相互作用は本系スラグでは$P_{O_2}=10^{-6}\sim10^{-7}$atmで生じ始めることが示された。

第6章においては$x CaF_2\cdot(1-x)CaO\cdot SiO_2$系スラグにおける$Fe^{3+}$イオンの状態と$Fe^{3+}-F^-$相互作用について明らかにされた。$Fe_2O_3$濃度が約0.5mol％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10mol％$CaF_2$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$Fe^{3+}-Fe^{3+}$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
Na_2O-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
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 Fe^{3+} ion and $Fe^{3+}-F^{-}$ 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)
— $PbO-SiO_2$, $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ and $K_2O-TiO_2-SiO_2$ 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，塩川二朗先生，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。