ラマン分光法によるPbO-SiO₂系スラグの状態研究

岩本信也* 綱脇恵章** 宮後 誠***

Nobuya Iwamoto, Yoshiaki Tsunawaki and Makoto Miyago : Structural Study of PbO-SiO₂ Slags by Raman Spectroscopy. Raman spectra of PbO-SiO₂ slags have been measured. They are characterized by some peaks due to the Pb-O vibrational mode in a frequency region of less than $2 \times 10^4 \text{ m}^{-1}$ and also by a large broad band due to Si-O stretching in the frequency region of 8×10^4 to $12 \times 10^4 \text{ m}^{-1}$. By comparing with the infrared dielectric constant (ϵ'') obtained from the Kramers-Kronig analysis of reflectance of PbO-SiO₂ slags, it is deduced that the band consists of five peaks near 8.9×10^4 , 9.2×10^4 , 9.6×10^4 , 10.3×10^4 and $11.5 \times 10^4 \text{ m}^{-1}$. Furthermore, a comparison with the Raman and infrared absorption spectra of crystalline silicates suggests that these five peaks will arise from the SiO₄ tetrahedron with four, three, two, one non-bridged oxygens and with four bridged oxygens, respectively. Accordingly, the distributions of three kinds of oxygens, i. e. bridged oxygen(O⁰), non-bridged oxygen(O⁻) and free oxygen(O²⁻), have been calculated from the analysis of area intensities of these five peaks. The results are in agreement with the results of thermodynamical models.

(Received April 17, 1979)

I. 緒 言

SiO₂を基本とするスラグに修飾酸化物が導入されると、SiO₂の架橋酸素(O⁰)が切断され、非架橋酸素(O⁻)が形成される。これらスラグの液体構造は、たとえば粘性、表面張力、電気伝導度などの物理的性質、あるいはガスの溶解度、化学反応などの化学的性質に密接に関係している。したがって構造論の立場からスラグの研究を行なうことはその性質を予測するためにも重要なことである。

スラグ構造を直接的に解明するためには、固体結晶構造決定におけると同様に、化学組成、原子の幾何学的配置、およびその原子間力の大きさを知る必要があり、これらは種々の測定手段を用いて明らかにすることができる。しかし熔融スラグ、あるいはそのガラス化試料においては、その原子あるいは分子が長周期構造を持たないため、その解析は困難なものとなっている。

分光学的手法の一つである赤外吸収法を用いた研究も、スラグの構造決定の一手段として簡便で、原子の結合状態を推測するために広く用いられてきた。この場合、SiO₂を含むスラグにおいて、 $8 \times 10^4 \sim 12 \times 10^4 \text{ m}^{-1}$ の高波数領域にSi-O伸縮振動が、また $5 \times 10^4 \sim 6 \times 10^4 \text{ m}^{-1}$ に変角振動に帰因すると考えられる吸収が現われる⁽¹⁾⁽²⁾。特に前者の伸縮振動に帰因する吸収バンドは、その測定の容易さ、お

よび解析の容易さから最もよく調べられてきた。しかし試料が長周期性を欠くことから、また吸収が赤外領域では非常に強いことから、精度よく測定して精緻な議論を進めていくには、多くの問題点を含んでいるものと考えられる。

一方ラマン分光法は上記の赤外吸収法に対し、特に次のような特徴があるものと考えられる。

(1) スラグの主成分であるSiO₂のような四配位をとるカチオンを含む酸化物の場合、その四面体の対称性は T^d であると考えられる。従って群論で考えられる4つの振動モードは、全てラマン散乱では活性である(赤外活性は2つ)⁽³⁾。

(2) スラグは種々の酸化物あるいは弗化物からなるが、これら構成成分の多くは、結晶の場合赤外域に残留線バンドとよばれるほとんど光を透過しない領域をもっている。遠赤外分光ではこのことを逆に利用して、酸化物や弗化物などを優れたローパスフィルターとして用いている⁽⁴⁾。したがって、普通赤外域における赤外分光では、S/N比のよい再現性の良い結果を得ることはかなり困難である。しかしラマン分光では、原理的には試料スラグに透明な波長をもつ光源を任意に選んで使用でき、出力の大きいレーザを光源として使用できるので、低波数から高波数までの広領域の情報を精度よく得ることが比較的容易となる。

したがって、ラマン分光法は、スペクトルの微細構造を調べる上で有用な手段として用いることができる。しかし、スラグに対し、このような特徴をもつラマン散乱法で得られたスペクトルについても、まだ十分な知見が集積されているとはいえず、かつその測定例は赤外吸収法に比し多くはない。

* 大阪大学溶接工学研究所(Welding Research Institute, Osaka University, Suita)

** 大阪大学溶接工学研究所、現在：大阪産業大学教養部化学教室(Welding Research Institute, Osaka University Suita. Present address: Department of Chemistry, Osaka Industrial University, Daito)

*** 大阪大学大学院、現在：アルプス電気株式会社(Graduate School, Osaka University, Suita. Present address: Alps Electric Company, Iwaki)

† $1 \times 10^4 \text{ m}^{-1} = 1 \times 10^2 \text{ cm}^{-1}$

本研究においては、上記の特徴に着目し、スラグの幅広い組成域からの情報を得る目的で、ガラス化領域の広い PbO-SiO₂ 系スラグを用い、スラグ中の PbO 量に応じて $8 \times 10^4 \sim 12 \times 10^4 \text{ m}^{-1}$ に現われる Si-O 伸縮振動モードをラマン分光法により詳細に測定し、そこに現われるピークの帰属を明らかにすることを試みた。さらに各ピークの強度比から、スラグ中の架橋酸素(O^0)、非架橋酸素(O^-)、自由酸素イオン(O^{2-})量の推定を試みた。

II. 実験方法

ガラス化試料は、保谷硝子で作製されたもの、および市販の化学特級試薬 PbO, SiO₂ の粉末から溶製したものを用いた。すなわち後者においては、これら粉末試薬を所定量秤量後、充分混合し 1000°C で 2 時間、白金のつぼ中で溶解し、空気中に取り出しガラス化、一部は白金のつぼ外部より水冷してガラス化を行なった。ただし、20 mol% PbO を含むガラス化試料のみは 1300°C で 2 時間溶解した。ガラス化の確認は X 線回折測定により、また同時にラマン散乱測定によっても行なった。それら組成を Table 1 に示す。*印のガラス化試料に関してはその化学分析値を、それ以外は、試薬を秤量したときの組成比を示す。

Table 1 Composition of PbO-SiO₂ slags.

Sample No.	PbO(mol%)	SiO ₂ (mol%)
1	20	80
2*	29.57	70.43
3*	33.77	66.23
4*	37.85	62.15
5*	39.22	60.78
6*	50.35	49.65
7	60	40
8*	65.10	34.90
9*	66.00	34.00
10	75	25
11	80	20

なお、オルソ 2PbO·SiO₂ ガラス化試料については、さらに乳鉢で粉末に砕いた後、種々の温度のもとで 24 時間白金のつぼ中で熱処理し結晶化を行なった。この得られた結晶化粉末試料を少量の KBr 粉末と共に圧縮成型し、ラマン散乱測定に供した。

ラマン散乱測定の光学系を Fig. 1 に示す。波長 514.5 nm, 出力 350 mW のアルゴンイオンレーザ光源からのビームをレンズ 1 で絞る、ガラス化試料の場合は鏡面研磨された試料面から入射させ、直角に研磨された面からの散乱光をレンズ 2 で、分光器 (Spex Model 1400) の入射スリット上に集光させる。散乱光を分光後、S-20 光電子増倍管 (EMI 9658A) で検知し、その信号をロックイン増幅しペンレコーダで記録した。なお、1/f 雑音を低くするため、入射レーザ光をチョッパーで 480 Hz に断続し、同期整流し信号処理をした。2PbO·SiO₂ 結晶化試料については、後方ラマン散乱法を適用してスペクトルを得た。

Fig. 1 Optical system of Raman spectroscopy.

なお、得られたラマンスペクトルとの比較のため、ガラス化試料のいくつかについて、日立 225 型赤外分光器、および試作した分光器⁽⁵⁾を用い、 $2 \times 10^4 \sim 20 \times 10^4 \text{ m}^{-1}$ の波数領域で赤外反射測定を試みた。得られた反射率を Kramers-Kronig 解析⁽⁶⁾し、式 (1) ~ (3) に従って、赤外振動モードを反映する $2nk^{(7)}$ を計算機を用いて求めた。

$$\theta(\nu) = \frac{2\nu}{\pi} \int_0^\infty \frac{\ln \sqrt{R_1} - \ln \sqrt{R_1}}{\nu_1^2 - \nu^2} d\nu_1 \quad (1)$$

$$n = \frac{1 - R}{1 + R - 2\sqrt{R} \cos \theta} \quad (2)$$

$$k = \frac{-2\sqrt{R} \sin \theta}{1 + R - 2\sqrt{R} \cos \theta} \quad (3)$$

ただし、 θ は振幅反射率の位相のずれ、 R および R_1 は、それぞれ波数 ν, ν_1 での反射率、 n は屈折率、 k は吸収係数である。反射率測定は、ガラス化試料表面を保谷硝子において鏡面研磨し、入射角最大 13° で行なった。この場合、垂直入射に対する誤差は計算上約 0.7% であり、これは実験誤差内にあるとして、入射角の違いによる補正は行なわなかった。また式 (1) の積分は $2 \times 10^4 \sim 20 \times 10^4 \text{ m}^{-1}$ の領域で実行し、 $3 \times 10^4 \text{ m}^{-1}$ より低波数、 $16 \times 10^4 \text{ m}^{-1}$ より高波数領域では、反射率は一定と仮定して計算を行なった⁽⁸⁾⁽⁹⁾。

III. 結果および考察

1. ガラス化試料のラマン散乱測定

PbO-SiO₂ 系ガラス化試料のラマンスペクトルを Fig. 2 に示す。PbO 量の少ない試料では、 $7.9 \times 10^4 \text{ m}^{-1}$ 付近のバンドがかなり明確に観測される以外は、萩原ら⁽¹⁰⁾の得たスペクトルと同様 $2 \times 10^4 \text{ m}^{-1}$ より低波数側と $8 \times 10^4 \sim 12 \times 10^4 \text{ m}^{-1}$ の領域にわたって顕著なバンドが観測される。前者の領域に現われるバンドは、主として Pb-O の振動モードに帰因し⁽¹¹⁾、スラグ中の PbO 量の増加と共に、特に $1.5 \times 10^4 \text{ m}^{-1}$ 付近に強くなるバンドが観測される。このような低波数の領域を測定することにより、Pb イオンの状態を直接知ることは興味あるところである。しかし

Fig.2 Raman spectra of PbO-SiO₂ slags of various compositions.

本研究では、従来から赤外吸収でよく調べられてきた $8 \times 10^4 \sim 12 \times 10^4 \text{ m}^{-1}$ の Si-O 伸縮振動モードに特に注目して測定を行なった。

この波数領域においては、図から明らかなように、PbO 量が少ないと、かなり明確に分離したピークと低波数側の肩に弱いピークが見られる。PbO 量が増大すると、その量と共に高波数側のピーク強度は減少し、逆に低波数側のピークは、その強度を増大するのが見られる。これらのことを考えるならば、 $8 \times 10^4 \sim 12 \times 10^4 \text{ m}^{-1}$ のバンドは、いくつかのピークが重なって現われたものであり、PbO の量と共にそれら強度が互に変化しているものと考えられる。

2. ガラス化試料の赤外反射測定

従来より、吸収が非常に強く、極度に試料厚さを薄くすることの困難な試料では、透過測定をせずに反射測定をするのが有利であることが知られている。また同時に反射スペクトルを解析することにより、光学定数 (n, k) を容易に求めることができる。Fig.3 は、No.4, No.6, No.9 のガラスについて測定した反射率を、Fig.4 はそれを Kramers-Kronig 解析して求めた複素誘電率の虚数部 ($2nk$)、すなわち赤外振動モード⁽⁷⁾を示したものである。Worrell ら⁽¹¹⁾もすでに同様の解析を、PbO-SiO₂ 系ガラスについて行なっているが、本研究ではかなりより明瞭なスペクトルを得

ることができた。すなわち、Table 2 に示すように、No.4 の試料では、 $10.3 \times 10^4 \text{ m}^{-1}$ に強く、 $11.5 \times 10^4 \text{ m}^{-1}$ 付近に大きい肩ピークが、No.6 の試料においては、 9.6×10^4 , 9.2×10^4 , $8.9 \times 10^4 \text{ m}^{-1}$ に強く、 $10.3 \times 10^4 \text{ m}^{-1}$ 付近に弱い肩ピークが、また No.9 の試料では、 9.2×10^4 , $8.9 \times 10^4 \text{ m}^{-1}$ に強いピークが見られる。これらのピークは、スラグ組成の変化と共に移動せずに、それらの強度が互に変化し

Fig.3 Infrared reflectance spectra of PbO-SiO₂ slags.

Fig.4 Infrared dielectric constant obtained from Kramers-Kronig analysis of infrared reflectance of PbO-SiO₂ slags.

Table 2 Peak Intensity of infrared dielectric constant.

Sample No.	4	6	9
Frequency (m ⁻¹)			
11.5×10^4	weak		
10.3	strong	very weak	
9.6	weak	strong	weak
9.2	weak	strong	strong
8.9		strong	strong

ていることがわかる。そして、それらピーク位置は、ラマンスペクトルのピーク位置と比較的よく一致するのが見られる。このことより、赤外吸収で観測される $8 \times 10^4 \sim 12 \times 10^4 \text{ m}^{-1}$ の幅広いバンドと、ラマン散乱で観測されるバンドとは、同一の振動モードによるものであらうと考えられる。またそのバンドは、 $11.5 \times 10^4, 10.3 \times 10^4, 9.6 \times 10^4, 9.2 \times 10^4, 8.9 \times 10^4 \text{ m}^{-1}$ の 5 つのピークから主として成り PbO の添加量と共に高波数側のピーク強度は減少し、一方低波数側のピーク強度が増大すると考えられる。

3. 結晶化試料のラマン散乱測定

ガラスと結晶のラマンスペクトルの間には、 $3 \times 10^4 \text{ m}^{-1}$ より高波数域において、密接な類似性があることが調べられてきている⁽¹²⁾。すなわち、ガラス、結晶ともに同一組成の場合結晶に顕著に現われるピークは、ガラスにも大きく現われる。したがって、ガラスは結晶と類似な構造を、その短範囲領域においてとるであらうと考えられる。それ故、結晶とガラスのラマンスペクトルを比較することにより、ガラス構造の推定が可能となるものと考えられる。

Masson⁽¹³⁾や Götz^ら⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾は、オルソ 2PbO·SiO₂ ガラス化試料を熱処理して結晶化したものをトリメチルシリル誘導体として分解した後、ガスクロマトグラフの測定を行なった。その結果、その熱処理温度、および熱処理時間に応じて結晶が変態し、SiO₄⁴⁻、Si₂O₇⁶⁻、Si₃O₁₀⁸⁻ などの錯陰イオンの量が増加することを報告している。したがって、本研究においても、PbO-SiO₂ 系スラグのラマンスペクトルのピークの帰属を明らかにするため、Götz^ら⁽¹⁵⁾が行なった

と同様の熱処理、すなわち、それぞれ 425, 500, 620, 725°C の温度下で 24 時間、2PbO·SiO₂ ガラス化試料を処理して作製した結晶化試料を、ラマン散乱測定に供した。

Fig. 5 は得られた結晶化試料の CuK_α 線による X 線回折スペクトルを示す。725°C で熱処理して得た試料の場合、少し回折線強度に違いが見られる以外は、全スペクトルとも、ほぼ Götz^らの得たものと一致した。また DTA 測定においても、Götz⁽¹⁶⁾の結果とよい一致を示した。これらのことから、本研究で得た結晶化試料は、Götz^らのクロマトグラフの測定に供した試料と同条件のものであると考える。

Fig. 6 は、上記のようにして得た結晶化試料のラマンスペクトルを示す。熱処理温度が低い(425°C)場合には、 $9.2 \times 10^4 \text{ m}^{-1}$ 付近のピークが最も強く、それより熱処理温度が高いと、 $9.6 \times 10^4 \text{ m}^{-1}$ に大きなピークが現われるのが見られる。Götz^らのクロマトグラフの測定結果によるならば、425°C で熱処理された試料は主として Si₂O₇⁶⁻ 錯陰イオンを、500°C では主として Si₄O₁₂⁸⁻ の環状錯陰イオンを、620°C では Si₄O₁₂⁸⁻ 環状と (SiO₃²⁻)_n の鎖状イオンを、725°C では (SiO₃²⁻)_n 鎖状イオンを主として含むと結論している。したがって、もし本研究のラマンスペクトルが、これらの陰イオンを反映して、特徴的なピークを現わしているとするならば、 $9.2 \times 10^4 \text{ m}^{-1}$ は Si₂O₇⁶⁻ に、 $9.6 \times 10^4 \text{ m}^{-1}$ は環状および鎖状イオンに対応するといえる。このことはまた Saksena⁽¹⁷⁾の鉱物試料の赤外吸収測

Fig.5 X-ray diffraction patterns of 2PbO-SiO₂ slags treated at various temperature.

Fig.6 Raman spectra of 2PbO-SiO₂ slags treated at various temperature.

定の結果と比較することによっても、正しいものと推定される。

4. 5つのピークの帰属

柳ヶ瀬ら⁽²⁾は、種々の珪酸塩ガラスの赤外吸収スペクトルを測定することにより、鉱物との比較から各錯陰イオン種に応じた吸収位置を推定している。すなわち、スラグ中に存在する錯陰イオン SiO_2^0 , $(\text{Si}_4\text{O}_9^{2-})_n$, $(\text{Si}_2\text{O}_5^{2-})_n$, $(\text{SiO}_3^{2-})_n$, $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$, SiO_4^{4-} の種類に応じて、それぞれ 11.08×10^4 , 10.68×10^4 , 10.2×10^4 , 9.7×10^4 , 9.3×10^4 , $8.87 \times 10^4 \text{ m}^{-1}$ 付近に、その吸収位置が移動することを示している。この結果と、本研究で明らかになった PbO-SiO_2 系スラグの場合における5つのピーク位置とを比較すると、本研究では見出されなかった $10.68 \times 10^4 \text{ m}^{-1}$ のピークを除いて、それらピーク位置にかなりよい一致が見られる。また前述の 2PbO-SiO_2 結晶化試料のラマンスペクトルとも、そのピーク位置により一致を見ることができる。

一方 Konijnendijk らは、 $\text{M}(\text{Li, Na, K})_2\text{O-SiO}_2$ 系ガラスおよびその結晶や⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾またアルカリアルミノ珪酸塩ガラス⁽²⁰⁾のラマンスペクトルを調べることにより、約 $10.8 \times 10^4 \text{ m}^{-1}$ 付近に現われるピークは、1つの非架橋酸素をもつ SiO_4 四面体に帰属し、 $9.6 \times 10^4 \text{ m}^{-1}$ 付近のピークは、2つの非架橋酸素をもつ SiO_4 四面体に帰するものと論じている。この後者の結果は、本研究での 2PbO-SiO_2 結晶化試料のラマンスペクトルに現われた $9.6 \times 10^4 \text{ m}^{-1}$ 近傍のピークの帰属を環状、あるいは鎖状錯陰イオンと推論したことをより一層支持するものであろう。また我々も $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ や $\text{K}_2\text{O-SiO}_2$ ガラスにおいて、同様のラマンスペクトルを得ており、アルカリ酸化物の添加と共に、 10.8×10^4 , $9.6 \times 10^4 \text{ m}^{-1}$ 付近のピーク強度が大きくなることを見出している⁽²¹⁾⁽²²⁾。

以上の議論を総合して考えるならば、 PbO-SiO_2 系スラグのラマンスペクトルにおいて、 $8 \times 10^4 \sim 12 \times 10^4 \text{ m}^{-1}$ に現われる幅広いバンドを構成する 11.5×10^4 , 10.3×10^4 , 9.6×10^4 , 9.2×10^4 , $8.9 \times 10^4 \text{ m}^{-1}$ 付近のピークは、各々非架橋酸素(O^-)の数が0,1,2,3,4個をもつ、したがって、2,1.5,1,0.5,0個の架橋酸素(O^0)をもつ SiO_4 四面体に帰因して現われるものと推論できる。

5. $\text{O}^0, \text{O}^-, \text{O}^{2-}$ 量の推定

以上のように5つのピークの帰属が明らかになったことにより、観測されたラマンバンドの面積強度、およびその試料の既知の組成とから、 $\text{O}^0, \text{O}^-, \text{O}^{2-}$ 量を推定することが可能になる。したがって、得られたラマンスペクトルを以上の結果に基づき、 $8 \times 10^4 \sim 12 \times 10^4 \text{ m}^{-1}$ において、 11.5×10^4 , 10.3×10^4 , 9.6×10^4 , 9.2×10^4 , $8.9 \times 10^4 \text{ m}^{-1}$ に位置するガウス型ピークが重畳したものととして計算機により波形分離し(その一例を Fig. 7 に示す)、さらに、各ピークの散乱効率は等しいと仮定して、その面積比より $\text{O}^0, \text{O}^-, \text{O}^{2-}$

Fig.7 Raman spectra of PbO-SiO_2 slags separated into five Gaussian bands.

Fig.8 Distributions of O^0, O^- and O^{2-} calculated from analysis of Raman spectra depending on the composition of PbO-SiO_2 slags. --- and — mean the thermodynamically calculated values by Kapoor *et al.*⁽²³⁾ and Flood *et al.*⁽²⁴⁾, respectively.

量を求めた。その結果を Fig. 8 に示す。ただし、 PbO を最も多く含む No.11 の試料は薄く失透しており、そのラマンスペクトルは通常のガラスに対するより少し幅狭く、結晶との中間状態にあると考えられる。

図中、点線は Kapoor ら⁽²³⁾による統計熱力学より、また鎖線は Flood, Knapp⁽²⁴⁾による Richardson の熱力学的データをもとに求めた、熔融 PbO-SiO_2 中の錯陰イオン種の分布から計算した値を示す。本研究の結果は、それら理論値とかなりよい一致を示すことがわかる。ただし、Flood らは、 $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$ 錯陰イオンは、Richardson のデータと合致させるためには存在しないとしている。しかし本研究から明らかになったように、非架橋酸素を3個もつ SiO_4 四面体はかなりガラス中に存在することから、 $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$ を完全に無視することはできないものと考えられる。また金子、

杉之原⁽²⁵⁾は、ESCA により O⁰, O⁻, O²⁻ 量の決定を試みている。本研究における方が、O⁻ は少し大きな、O⁰, O²⁻ は少し小さな値となるが、全体にわたって比較的よい一致が見られた。しかし各測定には、それぞれ固有の問題点があり、今後この問題について検討を重ねなければならないと思われる。本研究の場合、特に以下のような問題点がある。

(1) Hanna, Su⁽²⁶⁾は、Na₂O-SiO₂ ガラスの赤外吸収測定の結果、また Gaskell⁽²⁷⁾は GF 行列による振動モード計算より、Na₂O の添加量と共に新しく生じるピークは、SiO₄ 四面体の対称性が崩れるためバンドが分裂したものとしている。本研究においては、このような縮退が解けることによるバンドの分離は、全く考慮していない。

しかし柳ヶ瀬⁽²⁾は、対称性が崩れることよりもむしろ、大きさの異なる 2 種以上の珪酸錯陰イオンが共存する結果、いくつかのピークが現われると考えている。また Brawer⁽¹²⁾は、M₂O·2SiO₂ ガラスのラマンの振動モード計算より、対称性が崩れたことにより現われるいくつかのピークのうち、同組成の結晶に強く現われるピークのみが強く、他のピークはその強度が非常に小さいことを示している。本研究の結果も、これらの考えを支持するものと考えられる。また、Bell⁽²⁸⁾は、数百個の SiO₄ 四面体が 3 次元的に連なったものについて、その境界位置にある酸素が固定されたときと、自由になったときの振動モード、およびその状態密度を計算し、Si-O⁻ 伸縮振動モードが、Si-O⁰ 伸縮振動モードよりも低波数側に現われることを示している。このことも上記の事実を示唆するものと考えられる。

(2) 本研究では、各ピークの原因となつていていると考えられる錯陰イオンの種類には関係なく、散乱効率等は等しいと仮定した。この仮定のもとで O⁰, O⁻, O²⁻ 量の相対量を推定したが、逆に誤差を与える最も大きな要因となる。たとえば $11.5 \times 10^4 \text{ m}^{-1}$ 付近に現われる非架橋酸素を含まない SiO₄ 四面体の場合、分子のモデルでは Si-O 伸縮振動モードはラマン活性であるが⁽³⁾、実際には網目を形成した SiO₂ ガラスでは、その散乱効率は非常に低くなる⁽²¹⁾⁽²⁹⁾。したがって、 $11.5 \times 10^4 \text{ m}^{-1}$ 付近にピークを示す SiO₂ を多く含む試料では、大きな誤差を与える可能性があると考えられる。

(3) 波形分離に際して、各ピークはガウス形と仮定した。一般に調和振動子の場合、その波形はローレンツ形となる。しかし、アルカリアルミノ珪酸塩ガラスで見られたように、むしろガウス形の方がよく一致した⁽³⁰⁾。

(4) Saksena⁽¹⁷⁾の鉱物の赤外吸収測定から明らかなように、修飾カチオンの種類により、吸収バンドの位置は異なる。本研究においても、当然各ピーク位置は、珪酸錯陰イオンと結合する修飾カチオンの種類によって異なるものと考えられる。

IV. 結 言

基本系スラグの幅広い組成域からの情報を得るために、ガラス化領域の広い PbO-SiO₂ 系スラグを用い、ラマン分光法を適用し、得られたスペクトルを解析することにより、次のことを明らかにした。

(1) 主に、 $2 \times 10^4 \text{ m}^{-1}$ より低波数側と、 $8 \times 10^4 \sim 12 \times 10^4 \text{ m}^{-1}$ の領域に、PbO-SiO₂ 系スラグに特徴的なバンドが明確に観測された。前者は主として Pb-O に、後者は赤外吸収法で、従来からよく観測がなされてきた Si-O 伸縮振動に帰因する。

(2) この $8 \times 10^4 \sim 12 \times 10^4 \text{ m}^{-1}$ に現われる幅広いバンドは主として $11.5 \times 10^4, 10.3 \times 10^4, 9.6 \times 10^4, 9.2 \times 10^4, 8.9 \times 10^4 \text{ m}^{-1}$ 付近に位置する 5 つのバンドの合成されたものであり、それらバンドの強度が、スラグ組成に応じて互に変化することが明らかになった。またそれらバンドはそれぞれ 0, 1, 2, 3, 4 個の非架橋酸素をもつ SiO₄ 四面体に起因して現われるものと考えられる。

(3) ラマン分光法では、ガラス化試料が透明な領域の波長をもつレーザを光源として用いることができるので、赤外吸収法に比し、真のスペクトル形状、スペクトル強度を得るのが比較的容易である。したがって上述の結果に基づきラマンスペクトルより O⁰, O⁻, O²⁻ 量の推定が可能となった。

最後に、本研究を遂行するにあたり、ラマン散乱測定に多大な御助力をいただきました、大阪大学工学部応用物理学教室教授 三石明善氏、同助教授 中島信一氏、同助手 服部武志氏に、またガラス試料を御提供下さいました株式会社保谷硝子研究所長 泉谷徹郎氏に厚く感謝の意を表します。

文 献

- (1) I. Simon : *Modern Aspects of the Vitreous State I*, Ed. Mackenzie, Butterworths, London, (1960), 120.
- (2) 柳ヶ瀬 勉, 杉之原幸夫 : 鉄と鋼, **57** (1971), 142.
- (3) 水島三一郎, 島内武彦 : 赤外線吸収とラマン効果, 共立全書, (1958), 160.
- (4) H. Yoshinaga, S. Fujita, S. Minami, A. Mitsuishi, R. A. Oetzel and Y. Yamada : J. Opt. Soc. Amer., **48** (1958), 315.
- (5) 網脇恵章, 吉永 弘 : 分光研究, **22** (1973), 156.
- (6) F. Stein : Solid State Phys., **15** (1963), 229.
- (7) 三石明善 : 日本物理学会誌, **19** (1964), 562.
- (8) G. R. Wilkinson : *Laboratory Methods in Infrared Spectroscopy*, Ed. R. G. Miller, Heyden and Son Limited, London, (1965), 150.
- (9) 真鍋 惇 : 大阪大学工学博士論文 (1968).
- (10) H. Hagiwara and R. Oyama : J. Phys. Soc. Japan, **36** (1974), 917.
- (11) C. A. Worrell and T. Henshall : J. Non-Cryst. Solids, **29** (1978), 283.
- (12) S. A. Brawer and W. B. White : J. Chem. Phys., **63** (1975), 2421.

- (13) C.R.Masson : J.Iron Steel Inst., (1972), 89.
- (14) J. Götz, C. R. Masson and L. M. Castelliz : *Amorphous Materials*, Ed. R.W.Douglas and B.Ellis, Wiley Interscience, New York, (1972), 317.
- (15) J.Götz, D.Hoebbel and W.Wieker : J.Non-Cryst. Solids, **20**(1976), 413.
- (16) J.Götz : Phys. Chem. Glasses, **18**(1977), 32.
- (17) B. D. Saksena : Trans. Farad. Soc., **57**(1961), 242.
- (18) W.L.Konijnendijk : Philips Res. Rep. Suppl., (1975), 75.
- (19) W.L.Konijnendijk and J. M. Stevels : J. Non-Cryst. Solids, **21**(1976), 447.
- (20) W.L.Konijnendijk : Glastechn. Ber., **48**(1975), 216.
- (21) N. Iwamoto, Y. Tsunawaki, M. Fuji and T. Hattori : J.Non-Cryst. Solids, **18**(1975), 303.
- (22) 岩本信也, 網脇恵章 : 溶接学会昭和51年度春季大会講演概要, p.14.
- (23) M. L. Kapoor, G. M. Mehrotra and M. G. Froberg : Arc. Eisenhüttenwes., **45**(1974), 663.
- (24) H. Flood and W. J. Knapp : J. Amer. Ceram. Soc., **46**(1963), 61.
- (25) 金子泰成, 杉之原幸夫 : 日本金属学会誌, **41**(1977), 375.
- (26) R.Hanna and G-J.Su : J. Amer. Ceram. Soc., **47**(1964), 597.
- (27) P.H.Gaskell : Phys. Chem. Glasses, **8**(1967), 69.
- (28) R.J.Bell, P. Dean and D. C. Hibbins-Butler : J.Phys. C, **4**(1971), 1214.
- (29) M.Hass : J.Phys. Chem.Solids, **31**(1970), 415.
- (30) N. Iwamoto, Y. Tsunawaki, T. Hattori and A. Mitsuishi : J. Phys. Chem. Glasses, **19**(1978), 141.

Ni-Nb 合金の高温初期酸化過程 — $P_{O_2}=40\text{Pa}$ 酸化への後方散乱分析の応用—

米岡俊明* 山脇道夫** 菅野昌義*

Toshiaki Yoneoka, Michio Yamawaki and Masayoshi Kanno : Initial Oxidation Process of Ni-Nb Alloys at High Temperature —Application of High Energy Ion Back-scattering Analysis for Oxidation at $P_{O_2}=40\text{ Pa}$ —. The oxidation behavior of 95Ni-5Nb and 90Ni-10Nb alloys was investigated at $P_{O_2}=40\text{ Pa}$ and 1023 K by using the ^{16}O ion back-scattering analysis and they were compared with the preceding study of those obtained at the low pressure of $P_{O_2}=6\times 10^{-2}\text{ Pa}$. The surface of each alloy was covered by either a thin smooth NiO layer or rough nodular NiO oxides. The thickness of the smooth oxide layer was measured by means of ^{16}O ion backscattering. The formation of an internal oxidation zone was identified by the backscattering method and the X-ray diffraction analysis, etc. The thickness of this zone and the size of the internal oxide particle were determined and a considerable part of the weight gain was attributed to the internal oxidation. The internal oxide particles were identified to be mainly T-Nb₂O₅.

(Received April 19, 1979)

I. 緒 言

Ni-Nb 合金の低酸素圧下における高温での ($P_{O_2}=6.0\times 10^{-2}\text{ Pa}$, 1023 K) 酸化挙動はすでに報告した⁽¹⁾。その結果は, 95Ni-5Nb および 90Ni-10Nb (以後それぞれ 5Nb, 10 Nb とする) 合金について, 約 1 g/m^2 の酸化増量を得た時点では, 表面酸化被膜としていずれも Nb₂O₅ で覆われ, その被膜厚さは 5Nb 合金で 20~120 nm, 10Nb 合金で 40~200 nm であり, その酸化物の形態は 5Nb 合金では主として M-Nb₂O₅, 10Nb 合金では主として T-Nb₂O₅ と推定された。また内部酸化層が観察され, その深さはほぼ 6~8

μm であり, 内部酸化粒は T-Nb₂O₅ として, また内部酸化層の深い所では低次の Nb 酸化物の存在が推定され, その酸化粒の大きさは 5Nb 合金で 1~1.5 μm , 10Nb 合金で 0.3~0.5 μm であった。そして, 内部酸化による酸化増量が全酸化増量の 90% 以上を占め, 内部酸化が重要な過程であると推定された。

本実験では Wagner の合金酸化の理論⁽²⁾, および低酸素圧酸化の結果から Nb 酸化被膜が形成されると考えられる $P_{O_2}=40\text{ Pa}$ で酸化を行った。しかしながら, この理論的予測からも, また低酸素圧酸化とも全く異なる酸化挙動を

* 東京大学工学部 (Faculty of Engineering, The University of Tokyo, Tokyo)

** 東京大学原子力研究総合センター (Research Center for Nuclear Science and Technology, The University of Tokyo, Tokyo)