

XRD-リートベルト法による焼結鉱中の鉱物相の定量解析

Quantification Analysis of Mineral Phases in Sinter Ore by XRD-Rietveld Method

高山 透* 村尾 玲子
Toru TAKAYAMA Reiko MURAO

抄 録

焼結鉱は複数の鉱物相が不均一に分布しているため、微細組織観察では鉱物相の定量評価が困難である。また、粉末X線回折による鉱物相の定量では、複雑で類似した結晶構造を持つカルシウムフェライト相の識別が難しいという課題があった。そこで、結晶構造モデルを用い、X線回折パターン全体を最小二乗法でフィッティングするリートベルト法に着目し、焼結鉱の定量解析に適用した。その結果、焼結鉱中に存在する複数のカルシウムフェライト相の識別、およびこれらの相を含めた鉱物相の分率の決定ができた。また、これら鉱物相の定量値は焼結鉱の生成反応履歴を反映した。

Abstract

Quantitative analysis of mineral phases in sinter ore by micro-texture observation is difficult, due to inhomogeneous distribution of multi phases. Although powder X-ray diffraction is one solution, there are some subjects such as identification of calcium ferrite phases with complex and resemble crystal structure. In this study, Rietveld method was applied for the quantification of sinter ore, which based on the least-square fitting of whole XRD pattern using crystal structure models and refinements of the crystal structure parameters. As a result, identification of several calcium-ferrite phases in sinter ore and quantification of mineral phases including calcium-ferrites in sinter ore were successfully conducted. And these values are influenced by the history of sintering reaction.

1. 緒 言

鉄鉱石品位低下の影響による焼結鉱の品質悪化は製鉄工程における課題の一つである。焼結鉱品質(強度、被還元性、還元粉化性等)は含まれる鉱物相、粒子サイズ、気孔などの微細組織の影響を受けるため、鉄鉱石品位の変化が組織に与える影響を正確に見積もる必要がある。焼結鉱のような不均一な試料の場合、顕微鏡を用いた組織観察では試料の代表性が問題となる。

そこで、本研究では鉱物相の定量評価技術開発の一環として、粉末X線回折法による結晶相の定量を検討した。焼結鉱組織を構成する主要鉱物相はヘマタイト($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)、マグネタイト(Fe_3O_4)、カルシウムフェライト、シリケートスラグであり、これらが気孔と共に複雑に分布して、焼結鉱特性発現の要因となる。特に鉄鉱石核粒子同士を融着するCa-Fe-O系融液から冷却過程で析出するカルシウムフェライト相の知見は、焼結鉱の品質や生成反応挙動の解明に重

要である¹⁻¹⁰⁾。焼結鉱中に含まれるカルシウムフェライトはシリカやアルミナ等の脈石成分を固溶する多成分系の連続固溶体であり、Silico-Ferrite of Calcium and Aluminum (SFCA) $\{\text{Ca}_2(\text{Ca,Fe,Al})_6(\text{Fe,Al,Si})_6\text{O}_{20}\}$ や、その同族体で化学組成、結晶構造が異なるSFCA-I $\{\text{Ca}_3(\text{Ca,Fe})(\text{Fe,Al})_{16}\text{O}_{28}\}$ 、SFCA-II $\{\text{Ca}_4(\text{Fe,Al})_{20}\text{O}_{36}\}$ などが存在する^{4,5)}。

これらの相は結晶構造が複雑で互いに類似しており、かつ焼結鉱中の組成(特に固溶元素の種類、量)の範囲が広く、結晶構造データベースに登録されている物質とは異なる。そのため、従来の粉末X線回折パターンの波形分離では、焼結鉱中の複数のカルシウムフェライト相の同定と定量は困難であり、実焼結鉱中の多成分系カルシウムフェライトを含む鉱物相の定量的な解析はほとんど行われていなかった。

そこで、本研究では粉末X線回折(XRD)パターンの解析法で、多数の結晶相が共存する場合でも各相の精密構造の決定と定量が可能であるリートベルト法^{11,12)}による解析を試みた。リートベルト法は結晶構造モデルを用いてXRD

* 先端技術研究所 解析科学研究所 主任研究員 千葉県富津市新富20-1 〒293-8511

パターン全体をシミュレートして、実験で得られる XRD パターンと比較し、実験と計算 XRD パターンの残差が最小になるように結晶構造モデルの結晶格子定数、原子座標などの結晶構造因子や重量分率を最小二乗法で最適化する解析手法である。この手法は、回折ピークが重複するような複数相を有する材料でも、各鉍物相の定量を高精度に決定できる特徴を有する。また、鉍物相の格子定数や原子座標等の結晶構造因子の精密化によって、多成分カルシウムフェライトのような複雑な結晶構造かつ広い固溶範囲を有する相の結晶構造を決定できる。さらに、恣意性が小さく、初期モデルと精密化の順序を同一にすれば、繰り返し解析してもほぼ同じ結果に集束するという利点がある。

本報では、焼結鉍中に含まれる鉍物相の定量評価に対するリートベルト解析の有効性検証を目的として、機械的強度の異なる焼結鉍試料の解析を行い、化学分析値との比較や焼結鉍の機械的強度と含まれる鉍物相の分率や結晶構造との関係を考察した。

2. 実験

2.1 試料作製

焼結鉍試料は直径 300mm×高さ 600mm の円筒状の焼結鍋中に粒度偏析しないように留意して装入し、焼成することで作製した(図 1 (a))。出発物質の擬似粒子は、含有 CaO が 8.2mass% となるように石灰石を配合し、塩基度 CaO/SiO₂ (重量比) を 1.6 になるよう珪石、橄欖岩を添加し、かつ外数でコークスを 4.5mass%、水分を 7.0mass% 添加しドラムミキサーにて 5 分間造粒して作製した。擬似粒子の装入量は 60kg、装入密度は 1.62t/m³ である。焼結鍋の最表層からバーナーで 90 秒間点火し、ブローア吸引負圧を 8kPa 一定で吸引した。上層の焼結鉍 (Sample A)、中層 (Sample B)、下層 (Sample C) 部に挿入した熱電対で測定した各部位の熱履歴を図 1 (b) に示す。

焼成後、焼結鍋から抜き出した焼結鉍を高さ方向に均等に 3 分割し、それぞれの部位に対し、JIS M 8711 に則った落下強度試験を行った(表 1)。各部位から粒径 5mm 以上の試料を採取し、振動ミルで粒度が平均約 10 μ m 程度にな

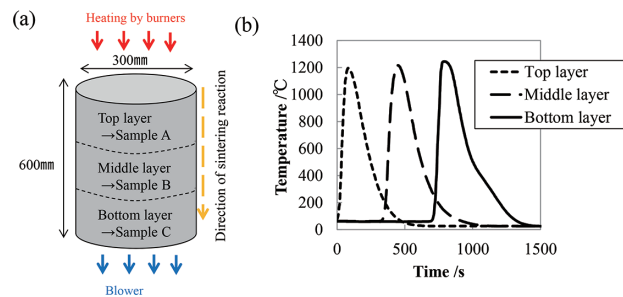


図 1 (a) 焼結鉍鍋試験の模式図, (b) 焼結鍋における各層のヒートパターン

(a) Schematic illustration of the sinter pot test, and (b) Heating patterns of each layer in the pot

表 1 落下強度試験の結果
Results of a shutter test of each layer

Sample	SI /mass%
Sample A	73.3
Sample B	85.9
Sample C	89.7

* SI: Weight of grains over +5mm after shatter test / total sample weight

るまで粉碎した試料を X 線回折 (XRD) 測定と化学組成分析に供した。化学組成分析は全鉄定量方法 (JIS M 8212)、酸化第一鉄定量方法 (JIS M 8213)、酸化カルシウム定量方法 (JIS M 8221)、二酸化珪素定量方法 (JIS M 8214)、酸化アルミニウム定量方法 (JIS M 8220) で行った。

また、リートベルト解析の定量精度検証のために、カルシウムフェライトの単相試料を粉末焼結法により作製し、任意の比率で混合した試料の解析を行った。

2.2 X 線回折 (XRD) 測定

焼結鉍粉末をガラス板製の試料ホルダー (試料部: 幅 20mm×高さ 18mm×深さ 0.2mm) に充填し、XRD 測定装置 (Rigaku 製: Ultima-III) で測定を実施した。X 線源は Cu 封入管球 (波長 Cu K α) で管電流、管電圧はそれぞれ 40mA および 40kV とした。検出器は、Rigaku 製の高速一次元検出器 (D/teX Ultra) を用い集中光学系 (K 用フィルタ法) にて測定した。

測定条件は、測定角度範囲 $2\theta=10\sim 140^\circ$ 、ステップ幅 ($\Delta 2\theta$) = 0.020 $^\circ$ 、スキャンスピード = 1 $^\circ$ /min のステップスキャンで測定した。発散スリット (DS) は 2/3 $^\circ$ 、縦制限スリット (RS) は 10mm とした。この条件では $2\theta=10\sim 19^\circ$ の低角度の範囲において入射 X 線の照射領域の幅方向が試料幅 (20mm) よりも大きくなる。しかし、焼結鉍試料の鉍物相分布は不均一性が高いため、高角範囲で十分な照射面積を得ることを優先し本条件を決定した。なお、試料から外れた回折光は全て試料へ照射し回折したと見なして、その範囲の回折光強度には $1.66 \times 10^{-1} / \sin \theta$ 倍の補正を実施した。

2.3 リートベルト解析

2.3.1 リートベルト解析の概要^{11, 12)}

リートベルト解析は、式 (1) の i 番目のステップの回折強度 $f_i(x)$ を各相について計算し、その和が測定値と可能な限り近くなるように回帰計算を行い、各相の分率、結晶構造因子 (F_K)、選択配向性 (P_K) 等の各パラメーターを精密化する手法である^{11, 12)}。

$$F_i(x) = s S_R(\theta_i) A(\theta_i) D(\theta_i) \sum_K m_K |F_K|^2 P_K L(\theta_{i,K}) \Phi(\Delta 2\theta_{i,K}) + y_b(2\theta_i) \quad (1)$$

ここで、 x は回折角 $2\theta_i$ と結晶構造因子を計算した際の構造パラメーター群 (格子定数、原子座標、原子変位パラメーター等)、 s は尺度因子、 $S_R(\theta_i)$ は試料表面粗さの補正因子、

$A(\theta_i)$ は吸収因子, $D(\theta_i)$ は一定照射補正因子, K はブラッグ反射強度に寄与する反射の種類を示す数値, m_k は K 番目のブラッグ反射の多重度, F_k は結晶構造因子, P_k は選択配向関数, $L(\theta_{i,k})$ はローレンツ偏光因子, $\theta_{i,k}$ はブラッグ角, $\Phi(\Delta 2\theta_{i,k})$ はプロファイル関数, $y_b(2\theta_i)$ はバックグラウンド関数である。

h 番目の相の質量分率 R_h は式 (2) で求められる。

$$R_h = (s_h Z_h M_h V_h) / (\sum_j s_j Z_j M_j V_j) \quad (2)$$

s_j, s_h は成分 j および h の尺度因子, Z_j, Z_h は単位胞中の成分 j および h の化学式数, M_j, M_h は成分 j および h の化学式量, V_j, V_h は成分 j および h のユニットセル体積である。

バックグラウンド補正に B-スプライン法, ピークプロファイル関数に分割 pseudo-Voigt 関数を用いた。また, 選択配向は March-Dollase 関数で補正した。

本解析の精密化対象パラメーターは, バックグラウンド関数, および各鉱物相の格子定数, プロファイル関数, 結晶構造因子である。プロファイル関数中の光学系に依存する値である 2 次プロファイルパラメーター V, W は精密化の対象外とした。同じく, 結晶構造因子のうち温度因子 T は精密化の対象外とした。また, SFCA, SFCA-I 相は構成原子数が多いため, 陽イオンに比べて結晶構造因子への寄与が小さいと考えられる酸素の原子座標は固定とした。なお, 酸素の原子座標固定が相分率等の他のパラメーターに

影響を与えないことは別途確認した。

解析結果は重み付きの信頼度因子 R_{wp} と指標 S (goodness-of-fit indicator) によって良否判断を行った。これらの指標は以下の式 (3), (4) にて求めた。

$$R_{wp} = \left[\frac{\sum_i w_i \{y_i - f_i(\mathbf{x})\}^2}{\sum_i w_i y_i^2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (3)$$

$$S = \left[\frac{\sum_i w_i \{y_i - f_i(\mathbf{x})\}^2}{N - P} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (4)$$

w_i は統計的重み, y_i は観測強度, N は全データ数, P は精密化するパラメーター数である。

リートベルト解析には, Rigaku 製の粉末 X 線解析ソフトウェア PDXL ver.2.1 を用いた。

2.3.2 焼結鉱に適用する結晶構造モデルの選択

リートベルト解析によるプロファイルフィッティングでは, まず試料に含まれる鉱物相およびその結晶構造因子の初期モデルを設定する。その初期モデルとして採用した鉱物相およびその結晶構造因子の結晶構造データベース (ICDD) の番号を表 2 に示す。

焼結鉱中の主成分相は, α - Fe_2O_3 ¹³⁾, Fe_3O_4 ¹⁴⁾, 多元系カルシウムフェライトである SFCA 相³⁾ および SFCA-I 相⁴⁾, シリケートスラグの一種であるダイカルシウムシリケート (Ca_2SiO_4)¹⁵⁾ とした。

表 2-1 主要鉱物相の初期構造モデルの結晶格子定数
Crystal lattice constants of major mineral phases used for initial structural models

Crystal phase	Major phases				
	α - Fe_2O_3	Fe_3O_4	$\text{Ca}_{2.8}\text{Fe}_{8.7}\text{Al}_{1.2}\text{Si}_{0.8}\text{O}_{20}$ (SFCA)	$\text{Ca}_{3.14}\text{Fe}_{15.48}\text{Al}_{1.34}\text{O}_{28}$ (SFCA-I)	Ca_2SiO_4
Crystal structure	Space Group: $R\bar{3}c$, $a=0.50352$ nm, $b=0.50352$ nm, $c=1.37508$ nm, $\alpha=90.000^\circ, \beta=90.000^\circ$, $\gamma=120.000^\circ$, $V=0.301921$ nm ³	Space Group: $Fd\bar{3}m$, $a=0.84045$ nm, $b=0.84045$ nm, $c=0.84045$ nm, $\alpha=90.000^\circ, \beta=90.000^\circ$, $\gamma=90.000^\circ$, $V=0.593657$ nm ³	Space Group: $P\bar{1}$, $a=0.90610$ nm, $b=1.00200$ nm, $c=1.09200$ nm, $\alpha=60.300^\circ, \beta=73.680^\circ$, $\gamma=65.810^\circ$, $V=0.781762$ nm ³	Space Group: $P\bar{1}$, $a=1.03922$ nm, $b=1.05945$ nm, $c=1.17452$ nm, $\alpha=94.308^\circ, \beta=111.293^\circ$, $\gamma=109.647^\circ$, $V=1.105700$ nm ³	Space Group: $P21/n$, $a=0.55160$ nm, $b=0.67620$ nm, $c=0.93292$ nm, $\alpha=90.000^\circ, \beta=94.313^\circ$, $\gamma=90.000^\circ$, $V=0.346991$ nm ³
References	Perkins et al. ¹³⁾ (ICDD:01-080-2377)	Fjellvåg et al. ¹⁴⁾ (ICDD: 01-089-0688)	Hamilton et al. ³⁾ (ICDD: 01-080-0850)	Mumme et al. ⁴⁾ (ICDD: 00-052-1258)	Mori et al. ¹⁵⁾ (ICDD: 01-076-3608)

表 2-2 微量相の初期構造モデルの結晶格子定数
Crystal lattice constants of miner mineral phases used for initial structural models

Crystal phase	Miner phases			
	$\text{Fe}_{0.925}\text{O}$ (FeO)	$\text{Ca}_2\text{Fe}_{15.51}\text{O}_{25}$ (CFE)	$\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$	α - SiO_2
Crystal structure	Space Group: $Fm\bar{3}m$, $a=0.43064$ nm, $b=0.43064$ nm, $c=0.43064$ nm, $\alpha=90.000^\circ, \beta=90.000^\circ$, $\gamma=90.000^\circ$, $V=0.079863$ nm ³	Space Group: $R\bar{3}2$, $a=0.60110$ nm, $b=0.60110$ nm, $c=9.46900$ nm, $\alpha=90.000^\circ, \beta=90.000^\circ$, $\gamma=120.000^\circ$, $V=2.962977$ nm ³	Space Group: $Icmm$, $a=0.56432$ nm, $b=1.50701$ nm, $c=0.54859$ nm, $\alpha=90.000^\circ, \beta=90.000^\circ$, $\gamma=90.000^\circ$, $V=0.466541$ nm ³	Space Group: $P1$, $a=0.49160$ nm, $b=0.49170$ nm, $c=0.54070$ nm, $\alpha=90.000^\circ, \beta=90.000^\circ$, $\gamma=120.000^\circ$, $V=0.113118$ nm ³
References	Fjellvåg et al. ¹⁴⁾ (ICDD: 01-089-0686)	Karpinskii et al. ¹⁶⁾ (ICDD: 01-078-2301)	Berastegui et al. ¹⁷⁾ (ICDD: 01-089-8668)	Pakhomov et al. ¹⁸⁾ (ICDD: 01-077-1060)

また、XRD や顕微鏡による組織観察では明瞭に観察できていないが、コークス近傍の強い還元雰囲気で生成する可能性があるウスタイト (FeO_x)¹⁴、カルシウムフェライト系融液中に脈石が殆ど溶融しない状況で生成の可能性がある擬 2 成分系カルシウムフェライトのダイカルシウムフェライト ($\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$)¹⁶ と CFF ($\text{Ca}_2\text{Fe}_{15.51}\text{O}_{25}$)¹⁷ を微量成分相として追加した。また、鉍石由来の脈石や塩基度調整のため添加した珪石由来の $\alpha\text{-SiO}_2$ も追加した。

リートベルト解析は各相の結晶構造因子およびプロファイル関数を段階的に精密化する方法で実施した。最初に表 2 に示す $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ から $\alpha\text{-SiO}_2$ の順に、格子定数とプロファイル関数を同時に精密化し、その後、主要な鉍物相である $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ から Ca_2SiO_4 までの結晶構造因子を順に精密化した。微量成分相の精密化は格子定数とプロファイル関数のみに限定した。

3. 結果と考察

3.1 リートベルト解析の定量精度の評価

粉末焼結法で合成したダイカルシウムフェライト ($2\text{CaO-Fe}_2\text{O}_3$) とモノカルシウムフェライト ($\text{CaO-Fe}_2\text{O}_3$) 単相試料を用い、リートベルト解析の定量精度評価を実施した。単相試料の比率を変えた混合試料に対して、XRD 測定およびリートベルト解析で相分率を求め、仕込み組成比と比較した。リートベルト解析は格子定数とプロファイルパラメーターのみ精密化対象とした。図 2 に仕込み組成比とリートベルト解析により求めた相分率の関係を示す。リートベルト解析で決定したダイカルシウムフェライトの相分率と実際の仕込み割合との間には 7% 程度の平均相対誤差があった。仕込み割合 10% 以下の試料では定量精度が低下し、相対誤差が 10%~25% 程度と高くなるが比較定量は可能な水準である。

3.2 焼結鉍試料の構成相の相分率の定量結果

Sample A, B, C の XRD パターンおよび主要相の回折ピーク

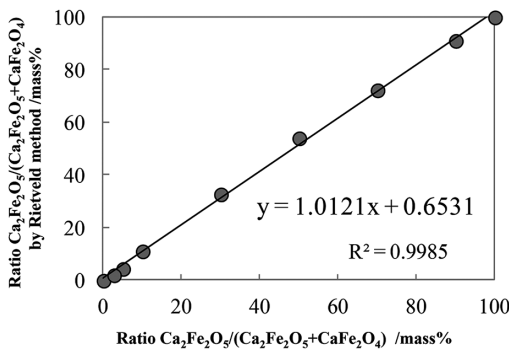


図 2 リートベルト解析による CaFe_2O_4 分率と仕込み量との関係

Relationship of nominal mass fraction of mixture of $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ and CaFe_2O_4 , and its quantitative value determined by Rietveld method

クの同定結果を図 3 に示す。各試料間のカルシウムフェライト相などのピーク強度の差異は小さく、ピーク強度の比較のみでは各相の定量や結晶構造の精密化が困難である。この回折パターンに対してリートベルト解析を実施し、得られた結果を図 4 および表 3 に示す。図 4 は実験 XRD パターンおよびリートベルト解析で精密化した計算 XRD パターン(上段)と両者の残差(下段)である。また、表 3 はリートベルト解析による各試料中の鉍物相の分率および信頼度因子 (R_{wp} , S) である。

リートベルト解析により、主成分の $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Fe_3O_4 , SFCA, SFCA-I, Ca_2SiO_4 に加え、5mass% 未満の微量成分相である FeO_x , CFF, $\alpha\text{-SiO}_2$ の相分率が求められた。試料中には、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Fe_3O_4 の Fe-O 系酸化物が全体の 50mass% 強存在し、多成分系カルシウムフェライト (SFCA+SFCA-I) が全体の約 35mass% を占めた。そして、10mass% 弱のスラグ ($\text{Ca}_2\text{SiO}_4+\alpha\text{-SiO}_2$) が存在した。本試料では $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ はほとんど生成していなかった。いずれの試料においても R_{wp} は 2.0% 以下、 S 値も 1.1 程度となっており、統計的にフィッティングが良好と判断される¹²⁾。

表 4 は Sample A, B, C の化学分析値、およびリートベルト解析で決定した相分率と構造モデルの組成の積から求めた組成 (Rietveld analysis (initial) の欄) である。表 4 の最下段には三試料の化学分析値に対するリートベルト解析の相対誤差の平均値を示した。

主成分の Total Fe (T.Fe) に比べて、主成分と微量相の両方に含まれる Ca, Si, Al の定量値の相対誤差が大きかった。この原因は選択した SFCA, SFCA-I 相の初期モデル組成が、実焼結鉍中に生成した多成分カルシウムフェライト相の組成とは異なったためと推察される。また、Si 成分の誤差はアモルファススラグの影響も考えられる。

Sample A, B, C の相分率は、上部から下層になるに従い、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ が減少し、 Fe_3O_4 が増大する傾向が得られた。これ

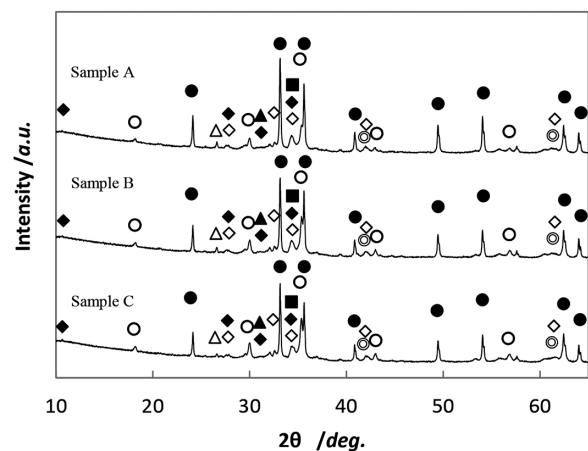


図 3 Sample A, B, C の XRD パターン
XRD patterns of sinter samples A, B and C
●: $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, ○: Fe_3O_4 , ◇: SFCA, ◆: SFCA-I, ▲: Ca_2SiO_4 , ⊙: FeO , ■: CFF, △: SiO_2

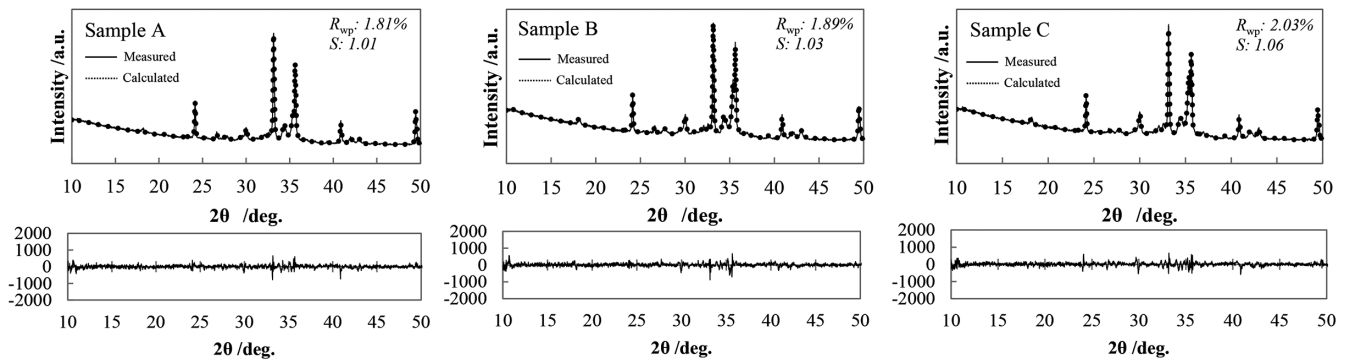


図4 測定 XRD パターンと計算 XRD パターンの比較およびその残差
Comparison of the measured (solid line) and the calculated (dotted line) XRD patterns of sinter samples A, B and C
Differential of the profiles were shown in the bottom region of the figure.

表3 リートベルト法で決定した Sample A, B, C に含まれる鋳物相の定量値
Quantitative value of mineral phases in sample A, B and C determined by Rietveld method

Sample name	Quantitative value /mass%									Total calcium ferrites (SFCA+SFCA-I +CFF+Ca ₂ Fe ₂ O ₅)	R _{wp} /%	S
	α-Fe ₂ O ₃	Fe ₃ O ₄	SFCA	SFCA-I	Ca ₂ SiO ₄	FeO	CFF	Ca ₂ Fe ₂ O ₅	α-SiO ₂			
Sample A	44.1(1)	15.5(1)	19.5(3)	8.6(2)	6.3(2)	1.7(1)	2.5(2)	0.1(1)	1.6(1)	30.7	1.81	1.01
Sample B	37.0(1)	18.9(1)	20.7(3)	11.0(3)	7.9(5)	1.2(1)	1.6(2)	n.d.	1.7(1)	33.3	1.89	1.03
Sample C	33.0(1)	23.0(1)	21.8(4)	9.3(3)	8.5(6)	1.8(1)	1.5(2)	n.d.	1.2(1)	32.6	2.03	1.06

表4 Sample A, B, C の化学分析値とリートベルト解析結果から換算した分析値
Chemical compositions of samples A, B and C obtained by chemical and Rietveld method

Sample	Method	Quantitative value /mass%			
		T.Fe	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃
Sample A	Chemical analysis	58.18	9.72	5.49	1.28
	Rietveld analysis (initial)	59.8	8.6	4.8	1.6
	Rietveld analysis (EDS)	58.9	10.0	5.8	1.2
Sample B	Chemical analysis	56.51	10.95	6.75	1.29
	Rietveld analysis (initial)	58.2	9.9	5.5	1.7
	Rietveld analysis (EDS)	58.9	10.2	5.6	1.4
Sample C	Chemical analysis	57.39	10.33	6.01	1.45
	Rietveld analysis (initial)	58.4	10.3	5.2	1.7
	Rietveld analysis (EDS)	59.5	9.8	5.7	1.3
Relative deviation of Rietveld analysis (initial)		2.5%	-7.3%	-14.9%	25.3%
Relative deviation of Rietveld analysis (EDS)		3.1%	-2.8%	-5.6%	-5.8%

は図1 (b) に示すように、下層が上層よりも、より高温かつ高温保持時間の長い熱履歴にて焼結反応が進行したことを反映していると推察される。また、排ガス中の O₂ 濃度測定値は上層が 15%、下層が 12% であり、下層の方が低酸素分圧で Fe₃O₄ が生成しやすい状態であったことも、本結果を支持している。

一方、高温での融液生成量と対応していると考えられるカルシウムフェライト総量は、定量誤差を考慮すると試料間で差異は無かった。これは、本研究では最低限の強度を有する +5mm 以上の粒度の焼結鋳を解析試料として用いたため、低強度、即ちカルシウムフェライト系融液の生成量が少ない部位が除かれたためである。強度試験前の焼結

鋳全体を解析対象とすれば、下層ほどより高温で焼成され融液量が増大するため、カルシウムフェライトの絶対量が増加する結果が得られたと推察される。

以上の結果から、リートベルト解析から決定した鋳物相分率は焼結反応過程を反映していることが分かった。機械的強度等の焼結鋳特性の発現には、鋳物相分率以外に気孔や鋳物相の粒度、形状等の他の因子の寄与がある。これらの因子の影響度を定量的に切り分けるために、リートベルト解析による鋳物相の定量は重要なステップであると考えられる。

3.3 構成相の精密構造解析の結果

次に試料間のカルシウムフェライトの結晶構造パラメータの差異を検討した。カルシウムフェライトは脈石成分を固溶する多成分系の連続固溶体であり、その量によって構造が変化する²⁶⁾。まず、それらの固溶量を実験的に求めるために、図5に示すSample B組織中の高脈石カルシウムフェライト組織(a)と低脈石カルシウムフェライト組織(b)の反射電子像に対してEDS (Energy dispersive X-ray spectrometry)でFe, Ca, Si, Al量を分析した。図5中のEDS測定点の平均組成を算出し、その元素組成から図5(a)をSFCA相, Fe濃度が高い組織図5(b)をSFCA-I相と仮定した。EDSの平均組成で補正したSFCA相の組成式は

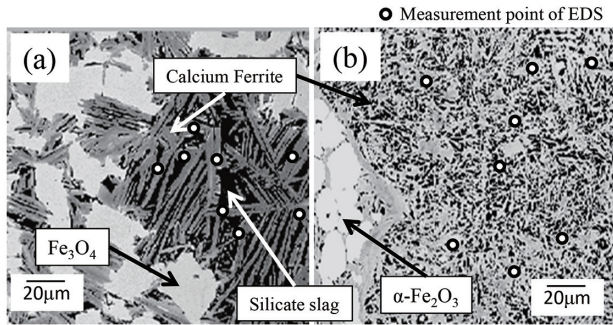


図5 Sample B中のカルシウムフェライト組織のSEM像
(a) 高脈石カルシウムフェライト ($\text{Ca}_{2.3}\text{Fe}_{10.3}\text{Al}_{0.6}\text{Si}_{0.8}\text{O}_{20}$)
(b) 低脈石カルシウムフェライト ($\text{Ca}_{3.6}\text{Fe}_{15.1}\text{Al}_{0.6}\text{Si}_{0.7}\text{O}_{28}$)
Electron micrographs of calcium ferrites and chemical compositions in Sample
(a) Calcium ferrite with high gangue ($\text{Ca}_{2.3}\text{Fe}_{10.3}\text{Al}_{0.6}\text{Si}_{0.8}\text{O}_{20}$)
(b) Calcium ferrite with low gangue ($\text{Ca}_{3.6}\text{Fe}_{15.1}\text{Al}_{0.6}\text{Si}_{0.7}\text{O}_{28}$)

$\text{Ca}_{2.3}\text{Fe}_{10.3}\text{Al}_{0.6}\text{Si}_{0.8}\text{O}_{20}$, SFCA-I相は $\text{Ca}_{3.6}\text{Fe}_{15.1}\text{Al}_{0.6}\text{Si}_{0.7}\text{O}_{28}$ であった。これらのAl含有量は当初構造モデルに用いたICDDデータベースの組成よりも低い値であった。

次にEDS分析で求めた組成をSFCAおよびSFCA-Iの構造モデルに適用するため、それぞれの結晶構造モデルの陽イオン席の占有率を補正した。その結果を表5に示す。SFCAおよびSFCA-I相中の酸素6配位席はFe, Caが置換し、酸素4配位席はFe, Al, Siが置換する。SFCA相の場合、次のような仮定で陽イオン席の占有率を変更して組成を調整した。Caは6配位席の中で酸素結合距離が長いCa/Fe12席を優先置換するので、Ca/Fe12席の占有率で調整する。Siは4配位席のうち最も酸素結合距離が短いSi/Al15席を優先的に置換するのでSiの組成に合わせて占有率を決定した。AlはSi/Al15席およびその次に酸素結合距離が短いAl/Fe6席を優先して置換するため、組成はAl/Fe6席の占有率で調整した。SFCA-I相の場合、初期モデルにはSiが含まれていなかったため、Alが置換している4配位席に統計的に分布すると仮定して占有率を求めた。

リートベルト解析により決定した各鉱物相の分率を表6に、SFCA, SFCA-Iの結晶構造因子と各試料中のSFCA相の原子座標等のパラメータを表7および表8にそれぞれ示す。SFCAの構造初期モデル(表5(a))と精密化後の構造モデル(表8)の原子座標を比較すると、特にEDS分析値で占有率を補正したAl/Fe6, Ca/Fe12のサイトにおいて、精密化前後で変化が生じた。これは置換元素の占有率の違いによって、イオン半径の異なる元素が置換し、多面体が

表5 EDS分析値で補正したSFCA³⁾, SFCA-I⁴⁾の構造モデル
Structural model of SFCA and SFCA-I based on EDS analysis

(a) SFCA³⁾

Atom	Coordinate number	Atomic coordinates			Occupancy	
		x	y	z	Ref ³⁾	This study
Fe1	6	0.441	0.596	0.348	1	1
Fe2	6	0.758	0.003	0.254	1	1
Fe3	6	0.669	0.693	0.458	1	1
Fe4	4	0.737	0.217	0.434	1	1
Fe5	4	0.849	0.030	0.741	1	1
Al/Fe6	4	0.837	0.529	0.235	1/0	0.4/0.6
Fe7	6	0.349	0.782	0.049	1	1
Fe8	4	0.934	0.359	0.691	1	1
Fe9	4	0.547	0.635	0.799	1	1
Fe10	6	0.000	0.000	0.000	0.5	0.5
Fe11	6	0.500	0.000	0.500	0.5	0.5
Ca/Fe12	6	0.556	0.904	0.156	0.8/0.2	0.3/0.7
Ca13	7	0.114	0.206	0.420	1	1
Ca14	7	0.127	0.664	0.951	1	1
Si/Al15	4	0.728	0.731	0.929	0.8/0.2	0.8/0.2

(b) SFCA-I⁴⁾

Atom	Coordinate number	Atomic coordinates			Occupancy	
		x	y	z	Ref ³⁾	This study
Ca1	6	0.088	0.688	0.079	1	1
Ca2	6	0.4736	0.113	0.920	1	1
Ca3	6	0.0976	0.155	0.181	1	1
Fe4	6	0.3153	0.033	0.632	1	1
Fe5	6	0.1777	0.463	0.354	1	1
Fe/Ca6	6	0.5413	0.399	0.088	0.82/0.18	0.4/0.6
Fe7	6	0.0755	0.789	0.644	1	1
Fe/Al/Si8	4	0.0076	0.088	0.632	0.98/0.02	0.98/0.01/0.01
Fe/Al/Si9	4	0.3767	0.022	0.371	0.96/0.04	0.96/0.02/0.02
Fe10	6	0.2438	0.745	0.489	1	1
Fe11	6	0.622	0.676	0.223	1	1
Fe12	6	0.2457	0.250	0.491	1	1
Fe13	6	0.6021	0.189	0.228	1	1
Fe/Al/Si14	4	0.1316	0.473	0.636	0.84/0.16/0	0.84/0.08/0.08
Fe/Al/Si15	4	0.2404	0.477	0.082	0.9/0.1/0	0.9/0.05/0.05
Fe/Al/Si16	4	0.4955	0.407	0.366	0.94/0.06/0	0.94/0.03/0.03
Fe/Al/Si17	4	0.8431	0.3225	0.091	0.8/0.2/0	0.8/0.1/0.1
Fe/Al/Si18	4	0.1707	0.1876	0.9266	0.7/0.3/0	0.7/0.15/0.15
Fe/Al/Si19	4	0.2484	0.9721	0.0794	0.54/0.46/0	0.54/0.23/0.23
Fe20	6	0.4324	0.7142	0.3574	1	1

表 6 リートベルト解析で決定した Sample A, B, C 中の鉱物相の定量値

Quantitative value of mineral phases in samples A, B and C determined by Rietveld method (using modified models by EDS results)

Sample name	Quantitative value /mass%									Total calcium ferrites (SFCA+SFCA-I+ CFF+Ca ₂ Fe ₂ O ₅)	R _{wp} /%	S
	α -Fe ₂ O ₃	Fe ₃ O ₄	SFCA	SFCA-I	Ca ₂ SiO ₄	FeO	CFF	Ca ₂ Fe ₂ O ₅	α -SiO ₂			
Sample A	42.4(1)	14.1(1)	20.8(3)	8.2(2)	7.6(2)	1.7(1)	2.6(2)	0.8(1)	1.9(1)	32.4	1.74	0.93
Sample B	35.9(1)	19.7(1)	21.3(3)	9.6(3)	7.0(2)	1.5(1)	2.3(2)	1.2(1)	1.6(1)	34.4	1.88	1.02
Sample C	33.5(1)	23.9(1)	18.2(2)	9.2(2)	8.8(2)	1.8(1)	2.5(1)	0.9(1)	1.3(1)	30.8	1.88	0.97

表 7 リートベルト解析で決定した SFCA, SFCA-I の結晶格子定数
Crystal lattice constants of SFCA and SFCA-I refined by Rietveld method

Sample	Ca _{2.3} Fe _{10.3} Al _{0.6} Si _{0.8} O ₂₀ (SFCA)	Ca _{3.6} Fe _{15.1} Al _{1.06} Si _{0.7} O ₂₈ (SFCA-I)
Sample A	Space Group: $P\bar{1}$, $a=0.9102(3)$ nm, $b=1.0124(2)$ nm, $c=1.0986(2)$ nm, $\alpha=60.30(2)^\circ$, $\beta=73.42(2)^\circ$, $\gamma=65.57(2)^\circ$, $V=0.7966(5)$ nm ³	Space Group: $P\bar{1}$, $a=1.0364(6)$ nm, $b=1.0483(5)$ nm, $c=1.1780(6)$ nm, $\alpha=94.16(2)^\circ$, $\beta=111.50(3)^\circ$, $\gamma=110.09(2)^\circ$, $V=1.0891(6)$ nm ³
Sample B	Space Group: $P\bar{1}$, $a=0.9109(2)$ nm, $b=1.0122(4)$ nm, $c=1.0984(4)$ nm, $\alpha=60.21(2)^\circ$, $\beta=73.32(2)^\circ$, $\gamma=65.48(2)^\circ$, $V=0.7955(5)$ nm ³	Space Group: $P\bar{1}$, $a=1.0406(5)$ nm, $b=1.0541(5)$ nm, $c=1.1733(6)$ nm, $\alpha=94.63(4)^\circ$, $\beta=110.82(4)^\circ$, $\gamma=110.05(4)^\circ$, $V=1.0993(4)$ nm ³
Sample C	Space Group: $P\bar{1}$, $a=0.9110(3)$ nm, $b=1.0110(3)$ nm, $c=1.0983(3)$ nm, $\alpha=60.23(2)^\circ$, $\beta=73.39(2)^\circ$, $\gamma=65.48(2)^\circ$, $V=0.7948(4)$ nm ³	Space Group: $P\bar{1}$, $a=1.0373(4)$ nm, $b=1.0540(5)$ nm, $c=1.1720(6)$ nm, $\alpha=94.25(3)^\circ$, $\beta=111.51(3)^\circ$, $\gamma=109.99(3)^\circ$, $V=1.0959(8)$ nm ³

表 8 リートベルト解析で決定した Sample A, B, C の SFCA の原子位置と占有率

Atomic coordinates and occupancies of SFCA phases in (a) Sample A, (b) B and (c) C determined by Rietveld method

(a) Sample A					(b) Sample B					(c) Sample C				
Atom	x	y	z	Occupancy	Atom	x	y	z	Occupancy	Atom	x	y	z	Occupancy
Fe1	0.443	0.573	0.386	1	Fe1	0.455	0.587	0.366	1	Fe1	0.466	0.576	0.359	1
Fe2	0.766	-0.004	0.255	1	Fe2	0.746	0.006	0.259	1	Fe2	0.760	0.003	0.242	1
Fe3	0.661	0.707	0.462	1	Fe3	0.669	0.692	0.468	1	Fe3	0.676	0.684	0.474	1
Fe4	0.761	0.215	0.421	1	Fe4	0.754	0.211	0.434	1	Fe4	0.758	0.189	0.421	1
Fe5	0.842	0.026	0.753	1	Fe5	0.844	0.026	0.733	1	Fe5	0.834	0.022	0.760	1
Al/Fe6	0.832	0.492	0.265	0.4/0.6	Al/Fe6	0.858	0.514	0.239	0.4/0.6	Al/Fe6	0.867	0.529	0.246	0.4/0.6
Fe7	0.365	0.796	0.041	1	Fe7	0.378	0.778	0.054	1	Fe7	0.353	0.782	0.057	1
Fe8	0.909	0.371	0.717	1	Fe8	0.917	0.355	0.697	1	Fe8	0.915	0.370	0.698	1
Fe9	0.535	0.627	0.799	1	Fe9	0.553	0.633	0.788	1	Fe9	0.549	0.625	0.791	1
Fe10	0.000	0.000	0.000	0.5	Fe10	0.000	0.000	0.000	0.5	Fe10	0.000	0.000	0.000	0.5
Fe11	0.500	0.000	0.500	0.5	Fe11	0.500	0.000	0.500	0.5	Fe11	0.500	0.000	0.500	0.5
Ca/Fe12	0.550	0.990	0.153	0.3/0.7	Ca/Fe12	0.546	0.896	0.170	0.3/0.7	Ca/Fe12	0.579	0.877	0.149	0.3/0.7
Ca13	0.119	0.214	0.433	1	Ca13	0.110	0.221	0.425	1	Ca13	0.099	0.227	0.407	1
Ca14	0.153	0.655	0.961	1	Ca14	0.148	0.636	0.957	1	Ca14	0.127	0.683	0.957	1
Si/Al15	0.728	0.731	0.923	0.8/0.2	Si/Al15	0.753	0.720	0.924	0.8/0.2	Si/Al15	0.728	0.739	0.945	0.8/0.2

変形(歪み)した結果を反映していると考えられる。

酸素 4 配位の Al/Fe6 サイトでは, Fe³⁺ と Al³⁺ の有効イオン半径はそれぞれ 0.039 nm, 0.049 nm である。酸素 6 配位の Ca/Fe12 サイトでは, Fe³⁺ と Ca²⁺ の有効イオン半径はそれぞれ 0.055 nm, 0.100 nm と大きく異なる。そのため, Fe の占有率を変化させた両サイトにおいて, 周囲の酸素の配位構造が変化(多面体が歪む)し, 陽イオンの原子位置が大きく変化したことは妥当な結果である。図 6 (b) に

SFCA における (111) 面の結晶構造を示す。Ca/Fe12 サイトと同じ面に配置された Fe2, Al/Fe6, Fe7, Fe8, Fe9, Fe10, Fe11 サイトは, Ca/Fe12 サイトの占有率変化によって原子座標に影響を及ぼす可能性が高い。但し, 本報告では置換サイトの仮定や精密化の際に酸素の位置を固定しているため, 陽イオンの位置の決定には更なる研究が必要である。

本報告では酸素の原子座標を固定することによる相分率

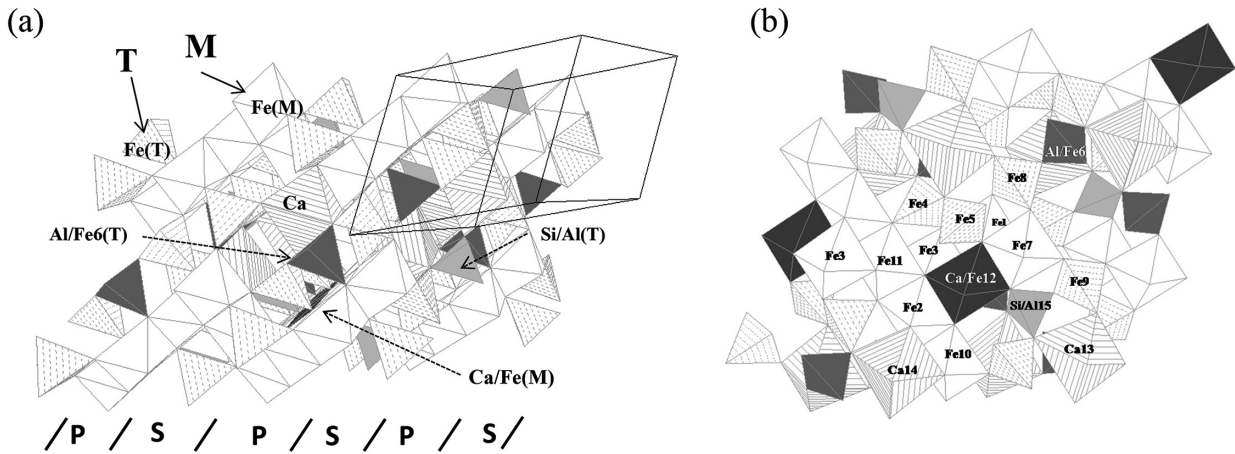


図6 SFCA³⁾の結晶構造 (a) スピネル層とパイロキシン層の積層構造 (b) (111)断面

Polyhedral representation of the SFCA structure

(a) Shows stacking of the spinel and the pyroxene modules and (b) Shows the projection along (111) plane.

S: Spinel module ($M_4T_2O_8$), P: Pyroxene module ($Ca_2M_2T_4O_{12}$), T: Tetrahedral site, M: Octahedral site

や格子定数への大きな影響がないことを別途確認している。また、表3と表6とを比較すると、補正したカルシウムフェライト組成を用いた場合の方が R_{wp} 値は良好であった。また、表4中に記述した化学分析値との相対誤差についても大幅に改善した。

3.4 鉍物相の格子定数の検証

Sample A, B, Cの各鉍物相の精密化後の格子定数を文献値と共に図7に示す。

(a) α - Fe_2O_3 , (b) Fe_3O_4 , (e) Ca_2SiO_4 の格子定数の試料間差は微小で、かつ文献値とも大差なく、これらの相の結晶構造は試料間でほぼ同一であると推察される。一方で、焼結鉍試料中の $Ca_{2.8}Fe_{8.7}Al_{1.2}Si_{0.8}O_{20}$ (SFCA)および $Ca_{3.14}Fe_{15.48}Al_{1.34}O_{28}$ (SFCA-I)の格子定数は、試料間で差異があり、かつICDDデータベースの文献値とも異なった。これは本焼結試料中のカルシウムフェライトの化学組成がICDD報告値のそれとは異なるためである。図6(a)に示す通り、SFCAはパイロキシン層とスピネル層が交互に積層した結晶構造で、置換による電荷バランスと結晶歪みの緩和が脈石成分の固溶限界量や置換サイトに影響する^{2,6)}。その影響によって結晶格子の大きさが変化すると推察される。

各原子の有効イオン半径を考慮すると、脈石成分Al, Siの固溶量の減少によりカルシウムフェライトの格子定数は増大すると考えられる⁶⁾。ICDD文献値におけるSFCAの $Fe/(Al+Si)$ 原子数比は $8.7/(0.8+1.2) \div 4.4$ である。それに対してEDS分析値で補正したSFCAの組成モデルでは、 $Fe/(Al+Si) = 10.3/(0.6+0.8) \div 7.4$ とAl, Si固溶割合が小さく、ICDD文献値と比較し結晶格子サイズが大きい傾向であった。

一方、 $Ca_{3.14}Fe_{15.48}Al_{1.34}O_{28}$ (SFCA-I)の格子定数は試料により傾向が異なった。 $Fe/(Al+Si)$ 原子数比の比較では、ICDD文献値は $Fe/(Al+Si) = 15.48/(1.3+0) \div 11.6$ であり、

EDS分析値は $Fe/(Al+Si) = 15.1/(0.6+0.7) \div 11.6$ と同等である。ICDD文献値はSiを含まないが、試料中のSFCA-I相は有効イオン半径がAlよりも小さいSiが含有しているため、その影響で格子定数に変化が生じた可能性がある。本研究では、EDS分析で決定した組成を用い電荷バランスを無視してSFCA-I相へのSiの固溶を仮定した構造モデルを使用しており、実焼結鉍中に含まれるSFCA-I相の真の結晶構造はまだ分かっていない。その結晶構造モデルの決定も今後の課題の一つであると考えられる。

4. 結 言

焼結鍋試験で製造した焼結鉍試料に対してXRD測定およびリートベルト解析を実施し、焼結鉍中の主要鉍物相および微量相の各相分率の決定が可能であることを実証した。これら鉍物相分率は焼結反応に影響を受けている可能性が示唆された。また、リートベルト解析によって格子定数等の結晶パラメーターの精密化が可能であることを確認した。カルシウムフェライトの格子定数はその組成により変化した。リートベルト解析によって得られた定量情報や結晶学的知見を活用することで、焼結鉍の新知見説明等が期待できる。

参考文献

- 1) Hancart, J. et al.: CNRM Report. DS 24, 3 (1967)
- 2) Inoue, K. et al.: Tetsu-to-Hagané. 68 (15), 2190 (1982)
- 3) Hamilton, J.D.G. et al.: Neues Jahrb. Mineral. Abh. 161 (1), 1 (1989)
- 4) Mumme, W.G. et al.: N. Jb. Miner. Abh. 173 (1), 93 (1998)
- 5) Mumme, W.: N. Jb. Miner. Abh. 178 (3), 307 (2003)
- 6) Sugiyama, K. et al.: ISIJ Int. 45 (4), 560 (2005)
- 7) Webster, N.A. et al.: ISIJ Int. 53 (8), 774 (2013)
- 8) Kimura, M. et al.: ISIJ Int. 53 (12), 2047 (2013)

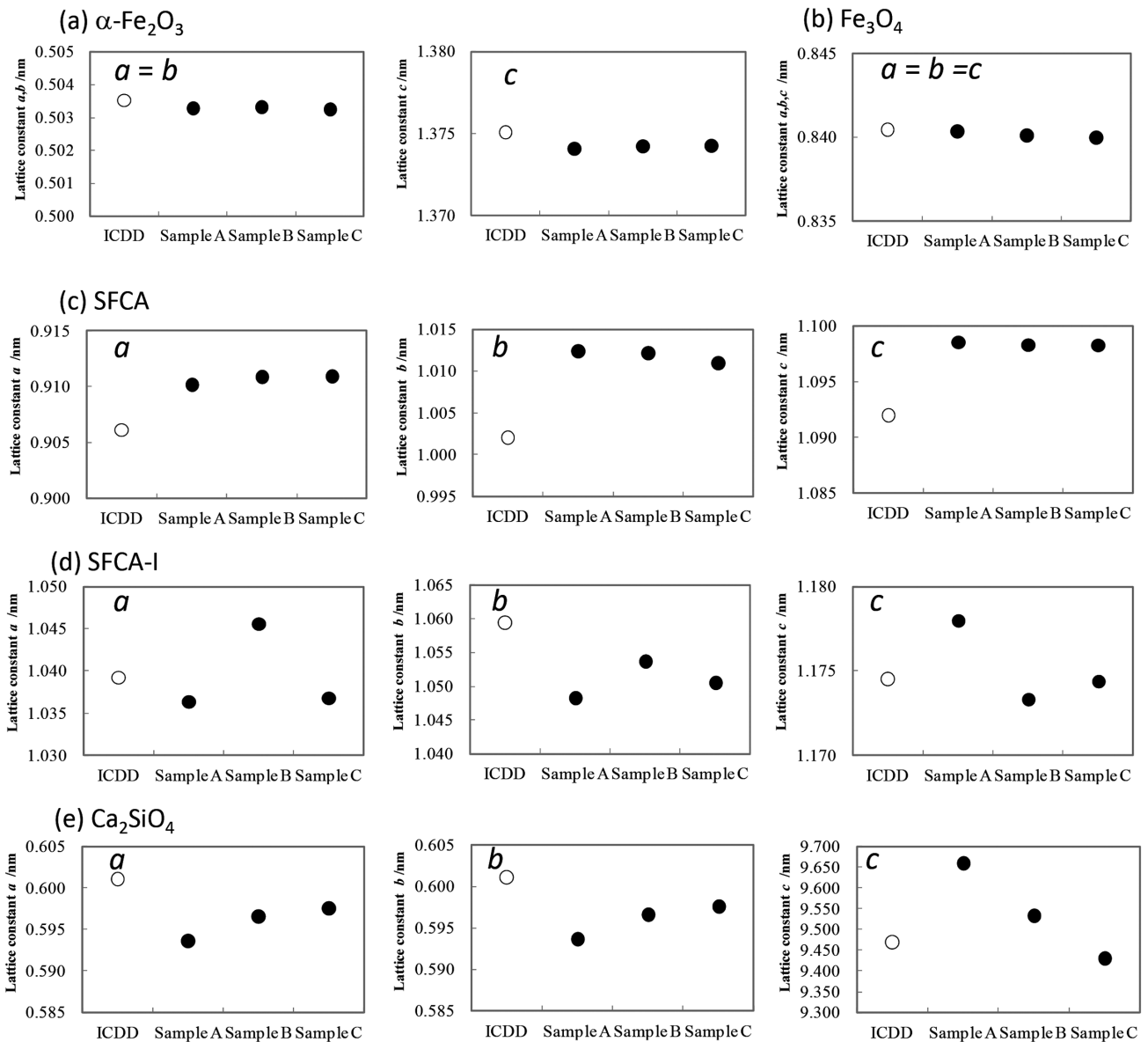


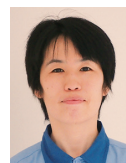
図7 試料A, B, C中の主要鈷物相のリートベルト法で精密化した格子定数とICDDの格子定数の比較

Comparison of lattice constants refined by Rietveld method of major mineral phases in samples A, B and C, and the one reported in ICDD

- 9) Sasaki, M. et al.: Tetsu-to-Hagané. 68 (6), 563 (1982)
- 10) Hida, Y. et al.: Tetsu-to-Hagené. 73 (15), 1893 (1987)
- 11) Rietveld, H.: Act Cryst. 22 (1), 151 (1967)
- 12) Young, R.A.: The Rietveld Method (IUCr Monographs on Crystallography-5). Oxford, Oxford University Press, 1993, p.1
- 13) Perkins, D.A. et al.: J.Chem. Soc., Chem. Commun. (4), 229 (1991)
- 14) Fjellvåg, H. et al.: J. Solid State Chem. 124 (1), 52 (1996)
- 15) Mori, K. et al.: J. Solid State Chem. 179 (11), 3286 (2006)
- 16) Karpinskii, O. et al.: Dokl. Akad. Nauk SSSR. 282 (30), 1139 (1985)
- 17) Berastegui, P. et al.: Mater. Res. Bull. 34 (2), 303 (1999)
- 18) Pakhomov, V.I. et al.: Zh. Neorg. Khim. 38 (12), 44 (1993)



高山 透 Toru TAKAYAMA
先端技術研究所 解析科学研究部
主任研究員
千葉県富津市新富20-1 〒293-8511



村尾玲子 Reiko MURAO
先端技術研究所 解析科学研究部
主任研究員 博士(工学)