

焼結反応解析に向けた多成分カルシウムフェライトの熱力学モデルの構築

Thermodynamic Modeling of Multi-component Calcium Ferrite for Reaction Analysis of Sintering

村尾 玲子*
Reiko MURAO

In-Ho JUNG
In-Ho JUNG

木村 正雄
Masao KIMURA

抄 録

SFCA相 ($\text{Ca}_2(\text{Fe}, \text{Ca})_6^{\text{Oct}}(\text{Fe}, \text{Al}, \text{Si})_6^{\text{Tet}}\text{O}_{20}$) の熱力学モデルの構築を Compound Energy Formalism (CEF) の考え方にに基づき行った。SFCA 固溶体において Al が 4 配位席を優先置換することを X 線吸収スペクトル (XAS) により確認した。SFCA 相の構造上の特徴である電荷補償機構を考慮した熱力学モデルを考案した。エンドメンバーのギブスエネルギーの最適化により、実験による SFCA 相単相領域を再現することができた。

Abstract

The thermodynamic model of a silico-ferrites of calcium and aluminum solution, SFCA phase ($\text{Ca}_2(\text{Fe}, \text{Ca})_6^{\text{Oct}}(\text{Fe}, \text{Al}, \text{Si})_6^{\text{Tet}}\text{O}_{20}$) was newly developed in the framework of the Compound Energy Formalism (CEF). Preferred substitution of Al atoms to tetrahedral sites in the SFCA solution was verified by X-ray absorption near edge structure (XANES) analysis. On considering crystallographic information in particular the short-range-ordering nature in the SFCA solution—the $\text{Ca}_8(\text{Fe}^{3+})_{20}^{\text{Oct}}(\text{CaSi}^{6+}, \text{FeFe}^{6+}, \text{FeAl}^{6+})_3^{\text{Paired}}(\text{CaSi}^{6+})_1^{\text{Paired}}(\text{Fe}^{3+}, \text{Al}^{3+})_{20}^{\text{Tet}}\text{O}_{80}$ structure was considered for modeling the SFCA solution. The optimized Gibbs energies of all end-members can successfully reproduce the experimental single phase region of the SFCA solution.

1. 緒 言

焼結工程では、粉鉄をフラックスである石灰石とコークスと混合して製造した擬似粒子を、コークスの燃焼により 1450 ~ 1600K の温度領域で数分加熱する。これにより、Ca-Fe-O 系融液が生成し、鉄鉱石粒子を融着する。冷却過程で Ca-Fe-O 系融液から晶出する固相はカルシウムフェライト ($\text{CaO-Fe}_2\text{O}_3$)、多成分カルシウムフェライト (silico-ferrites of calcium and aluminum)、二次へマタイト、マグネタイト、非晶質カルシウムシリケート (CaO-SiO_2) および、これらの固溶体であり、鉄鉱石核粒子、気孔や亀裂と入り混じって複雑な微細組織を形成する。これらの相は強度や被還元性といった焼結鉄の物性発現に重要な役割を果たしている^{1,2)}。焼結過程で生成する融液の組成や量は温度パターン、局所組成、鉄鉱石粒子界面近傍の酸素分圧など様々なプロセス因子の影響を受ける。

焼結鉄の成分系の固-液共存領域の平衡状態を理解する

ことも、定量解析や反応に寄与する因子を明らかにする上で重要である。焼結反応は拡散律速であり不均一な非平衡反応で進行するが、非常に狭い範囲の系のみ考えれば局所熱力学的平衡で反応を理解できる可能性が高い。例えば、製鉄プロセスでは Effective Equilibrium Reaction Zone Model を用いたプロセスシミュレーションが行われている^{3,4)}。我々の研究グループは、X 線回折法 (XRD) や X 線吸収分光法 (XAS) を用いた反応ダイナミクス解析^{5,6)}と並行し、多成分系状態図の構築に取り組んでいる。

実験状態図に関しては、 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-CaO}$ 系などの擬二元系状態図はよく調べられている⁷⁾。しかし、 SiO_2 や MgO などの脈石成分を含む多成分系の高 FeO_x 領域にはまだ未解明な部分がある。 $\text{CaO-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 擬三元系に関しては、木村らにより大気圧から酸素分圧 10^{-3}Pa の領域について実験的に研究されている⁸⁾。1573K における $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-Fe}_2\text{O}_3$ 系の高 Fe_2O_3 領域の最新の報告は 1967 年であるが、様々な三元系の固相の存在が示されている⁹⁾。 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-Fe}_2\text{O}_3\text{-}$

* 先端技術研究所 解析科学研究部 主幹研究員 博士(工学) 千葉県富津市新富 20-1 〒293-8511

SiO₂ 擬四元系の液相領域は、5mass%程度の低 Al₂O₃ 領域しか調べられていない。Al₂O₃-CaO-Fe₂O₃-SiO₂ 擬四元系においては、複数の多成分カルシウムフェライト (SFCA : silico-ferrites of calcium and aluminum) の連続固溶体が生成する。

少なくとも3種類の多成分カルシウムフェライト、いわゆる SFCA (A₂T₆M₆O₂₀)、SFCA-I (A₃BM₈T₈O₂₈) および SFCA-II (A₄T₁₄M₁₆O₄₈) 相の単結晶構造解析結果が報告されており、いずれもエニグマタイト (Aenigmatite) 構造の同族体である¹⁰⁻¹⁴⁾。これらの構造式において、A=Ca²⁺、B=Ca²⁺、Fe²⁺であり、MとTはそれぞれ8面体6配位、4面体4配位の陽イオン席である。これらの相の安定領域は図1¹⁵⁾に示すように Patrick et al. により実験的に探索されているが、完全には解明されておらず、SFCA-IとSFCA-IIの単相領域についてはまだ解析の余地がある¹⁶⁾。Dayal et al. によれば、Siを含まない擬三元系の固溶体であるSFCA-IIへのFe₂O₃の固溶範囲は44.5から81.5mol%である^{9,16)}。また、Patrick et al.¹⁷⁾はSFCA-IとSFCA-IIの連続固溶の可能性について報告している。

SFCA、SFCA-IおよびSFCA-II相の結晶構造はパイロキシシン (P) とスピネル (S) モジュールの積層構造として表すことができる。SFCA相は、高Si低FeでAl₂O₃の幅広い固溶が可能であり、P-S-P-S-の周期構造を持つ。一方、SFCA-I相は、SFCA相と比較し低Si高Feで、P-S-S-P-S-S-の周期構造を持つ¹²⁾。Siを含まないSFCA-IIの結晶構造は単結晶X線構造解析で決定されており、SFCAとSFCA-I型の双方の周期構造の特徴を併せ持ったP-S-P-S-S-の構造をとっている¹³⁾。

多成分系の場合、変数が多いため、幅広い酸素分圧条件下で、複雑な固-液の平衡状態を実験的に求めるのは困難である。そのため、特定の組成、酸素分圧に対する多成分系の平衡状態をCALPHAD型の熱力学データベースを用

い予測、決定する手法は大変有用である。この熱力学データベースは信頼性の高い熱力学データと平衡状態図の文献データを基に構築し、最適化されている。FactSage熱力学データベース^{18,19)}はこの数十年の間に構築され、製鉄や製鋼工程を含む冶金工程に広く適用されている²⁰⁾。しかしながら、Al₂O₃-CaO-Fe₂O₃-SiO₂系に関しては、焼結鉗中に含まれる主要な相の一つであるSFCA相がデータベースに含まれていなかった。

そこで本研究では、Al₂O₃-CaO-Fe₂O₃-SiO₂系におけるSFCA固溶相の熱力学モデルの作成を目的とした。SFCA相の熱力学的特性を記述するためには、その結晶構造上の特徴をCALPHAD型モデルに取り入れる必要がある。SFCAの結晶構造は単結晶構造解析により既に決定されているが¹¹⁾、高Al含有SFCA相におけるAlの配位構造は未解明である。そこで、本研究では陽イオンの配位構造を明らかにするため、粉末焼結法で作成したSFCA相のX線吸収端近傍微細構造 (XANES : X-ray absorption near edge structure) による局所構造解析も行った。Al₂O₃-CaO-Fe₂O₃-SiO₂系において、大気雰囲気下でのSFCA相周辺の液相および固相の平衡状態を再現できるように、SFCA相の熱力学モデルのパラメーターを最適化した。SFCA相以外の固相および液相モデルはFactSage ver 6.4のFToxidデータベースを用いた。

2. 実験および熱力学計算

2.1 試料調整

X線吸収分光測定に供した3種類の組成のSFCA相の試料は粉末焼結法で合成した。出発原料は、α-Fe₂O₃ (4N grade, 1μm)、CaCO₃ (4N grade, 12μm)、α-SiO₂ (99%, 1μm) および α-Al₂O₃ (4N grade, 1μm) を用い、表1¹⁵⁾に示す仕込み組成になるように秤量してメノウ乳鉢と乳棒を用い混合した。それぞれ1gのサンプルを直径13mmのペレットにして、圧力24MPaで加圧成型した。これらのペレットは1070Kで10時間仮焼成し、粉砕して再度ペレットに成型してから白金るつぽに入れ、1500Kで60時間以上焼成した。生成物は粉末X線回折でほぼ単相であることを確認し、組成は蛍光X線分析で確認した。レファレンスのFePO₄はFePO₄·nH₂Oを870Kで脱水して合成した。Ca₂Fe₂O₅、CaFe₂O₄、Ca₂(Fe,Al)₂O₅はSFCA相と同様の手順で、ただし本焼成温度は1370Kの条件で作製した。

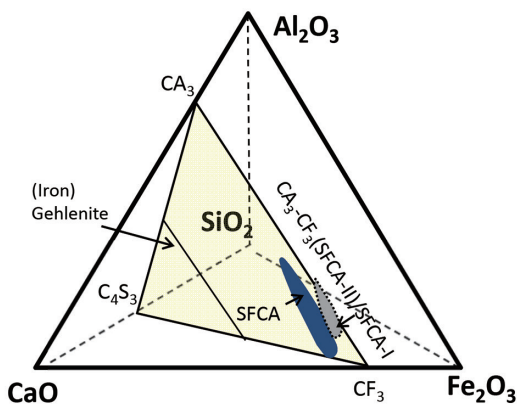


図1 Al₂O₃-CaO-Fe₂O₃-SiO₂系に投影したCaAl₆O₁₀-Ca₄Si₃O₁₀-CaFe₆O₁₀ (CA3-C4S3-CF3) 平面およびSFCAの生成領域¹⁵⁾

Schematic phase diagram indicating the CaAl₆O₁₀-Ca₄Si₃O₁₀-CaFe₆O₁₀ (CA3-C4S3-CF3) plane, the SFCA single phase region in the Al₂O₃-CaO-Fe₂O₃-SiO₂ system

表1 合成したSFCAの組成 (mol%)¹⁵⁾
Chemical compositions of sintered SFCA (mol%)

Sample	Fe ₂ O ₃	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂
SFCA05	56.1	30.4	5.7	7.9
SFCA15	50.4	27.3	17.1	5.2
SFCA30	37.2	25.8	32.2	4.9

2.2 X線吸収分光測定

X線吸収分光測定実験は高エネルギー加速器研究機構物質構造科学研究所の放射光科学研究施設(KEK-PF)で行った。AlK端XANESスペクトルはBL-11Aで、電子収量法(TEY)で測定した。エネルギー較正は α - Al_2O_3 のK吸収端の $1s \rightarrow t_{1u}$ ピークトップを1568.7eVとした。

FeK端XANESスペクトルはBL-9Aで、透過法で測定した。合成したSFCAおよびレファレンス試料を粉末にし、吸収端前後の吸光度の差 $\Delta\mu t$ が1程度になるようにBN粉末で希釈して10mmのペレットにしたものを測定に用いた。エネルギー較正は、Fe箔の吸収端の一次微分の最小値を7113.2eVとした。得られたFeK端XANESスペクトルの強度を $\Delta\mu t=1$ に規格化し、スペクトルのプリエッジピークの積分強度を求めた。

2.3 FactSage 熱力学データベース

Al_2O_3 -CaO- Fe_2O_3 - SiO_2 系の平衡計算は、熱力学データベースとギブスエネルギー最小化計算ソフトウェアFactSage 6.4を用い行った。SFCA相以外の種々の酸化物の固相および液相の熱力学データはFactSage FToxidデータベースを用い、さらに酸素分圧の調整のため気相の熱力学データはFACTPS(純物質データベース)を用いた。

FToxideデータベースでは、多成分系の熔融酸化物溶体のモデルにModified Quasi-chemical Model(MQM)が用いられている^{21,22)}。MQMは熔融酸化物中の酸素の結合状態を再現できる。例えば、 SiO_2 のネットワーク構造をネットワークモディファイヤー(MO)が切断する様子は、第二近接の陽イオン同士の置換反応、 $(\text{Si-O-Si}) + (\text{M-O-M}) = 2(\text{Si-O-M})$ でよく説明できる。この反応はミキシングエントロピーを再現するための重要な要素である。FToxideデータベース中に含まれる二元系および三元系の液相溶体の多くは、MQMを用いモデル化されており、さらに多成分系に含まれる液相溶体のギブスエネルギーもこれら二、三元系のモデルパラメーターを用い、正しく予測できている。

複雑な固溶体のモデルにはCompound Energy Formalism(CEF)^{23,24)}が用いられている。CEFにおいて、固溶体のエントロピーをより良く再現するために、陽イオン(種)の混合状態などの結晶学的な情報を考慮した副格子モデルが用いられる。本研究では、CEFの考え方にに基づき、結晶学的な特徴を考慮したSFCA相の熱力学モデルを新たに構築した。本研究における、熱力学計算はすべてFactSage 6.4を用いて行った。

3. 結 果

3.1 XANES 解析

図2¹⁵⁾にSFCA相およびレファレンス(AlPO_4 , α - Al_2O_3 , MgAl_2O_4 , $\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ および $\text{Ca}_2(\text{Fe,Al})_2\text{O}_5$)の規格化したAlK端XANESスペクトルを示す。3つのSFCA相およ

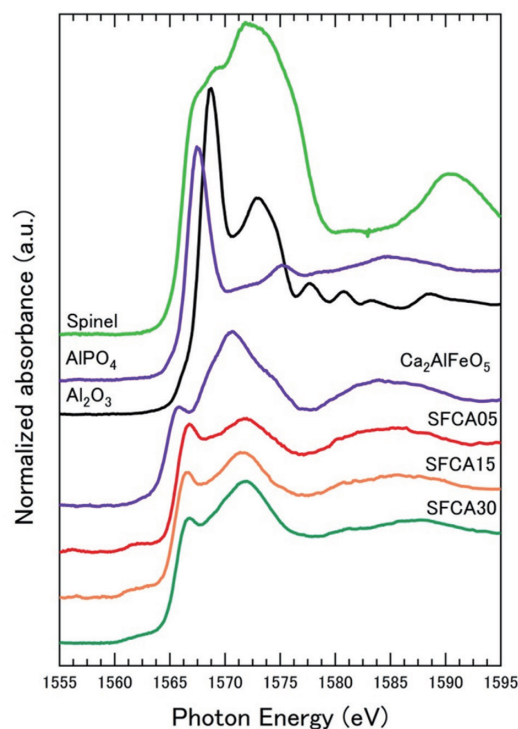


図2 スピネル, AlPO_4 , Al_2O_3 , $\text{Ca}(\text{Fe}_{0.5}\text{Al}_{0.5})_2\text{O}_5$, SFCA05, SFCA15 および SFCA30 の AlK 端 XANES スペクトル¹⁵⁾

Al K-edge XANES spectra of spinel, AlPO_4 , Al_2O_3 , $\text{Ca}(\text{Fe}_{0.5}\text{Al}_{0.5})_2\text{O}_5$, SFCA05, SFCA15 and SFCA30

び $\text{Ca}_2(\text{Fe,Al})_2\text{O}_5$ において1563.5eVに酸素4配位構造由来のプリエッジピークが観測された。Alが酸素6配位構造をとる場合、1569eV付近に吸収ピークが生じると予測される。しかし、SFCA相のスペクトルには1575から1567eVにブロードなショルダーが重なっているため、これらのスペクトルからAlが6配位席にも分布しているかどうかを直接判断することは困難であった。詳細に構造を解析するには、結晶構造モデルを用いた多重散乱解析などの手法が必要である。

図3¹⁵⁾にSFCA相、およびレファレンスの規格化したFeK端XANESスペクトルを示す。SFCA相の $1s \rightarrow 3d$ 禁制遷移由来のプリエッジは、 Fe^{3+} を含むレファレンスと同等の7108eV付近に観測された。FeK端のプリエッジのピーク位置はFeの価数により変化し、対称性の高い6配位8面体構造のピーク強度と比較して、対称性の低い4配位4面体構造のピーク強度の方が高いことが知られている²⁵⁾。

大気中での粉末焼結で作製したSFCA相中に含まれるFeの価数比 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ は、0.02程度と低いので¹⁴⁾、本解析において Fe^{2+} の存在は無視した。スプライン関数のバックグラウンド曲線を差し引いたのち、ガウス関数でプリエッジのピークプロファイルをフィッティングし、ピーク面積強度を求めた。図4¹⁵⁾(a)に各試料のプリエッジの規格化ピーク強度を示す。Feが酸素4配位構造である FePO_4 のプリエッジ強度はこれらの試料の中で最も強度が高く、酸素6配位

席のみを持つ CaFe_2O_4 と $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ のプリエッジ強度が最も低い結果が得られた。 $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ には 6 配位席と 4 配位席が 1 つずつあるので、プリエッジのピーク強度はこれらの試料の中の間位置する。SFCA 相の構造には 6 つの 4 配位席と 6 つの 6 配位席がある。

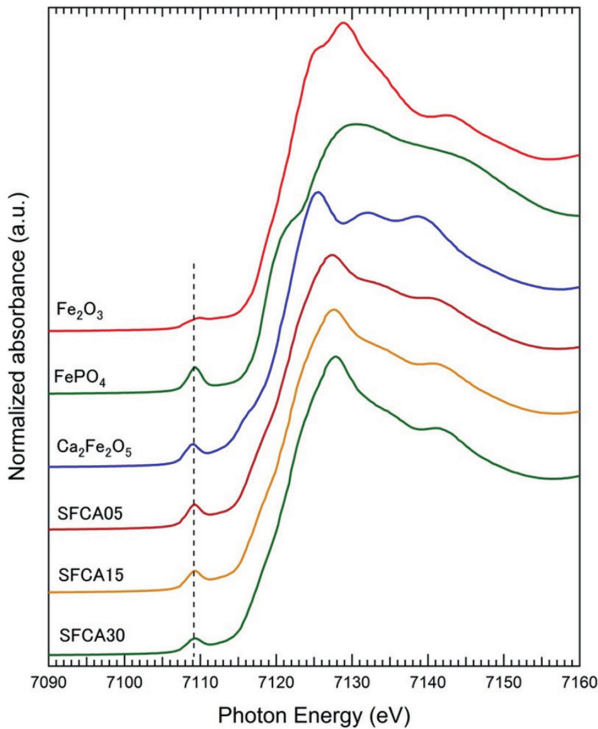


図3 Fe_2O_3 , FePO_4 , $\text{Ca}_2(\text{Fe}_{0.5}\text{Al}_{0.5})_2\text{O}_5$, SFCA05, SFCA15 および SFCA30 の FeK 端 XANES スペクトル¹⁵⁾
 Fe K-edge XANES spectra of Fe_2O_3 , FePO_4 , $\text{Ca}_2(\text{Fe}_{0.5}\text{Al}_{0.5})_2\text{O}_5$, SFCA05, SFCA15 and SFCA30
 Dashed line indicates the pre-edge peak position.

Fe 原子はいずれの配位席にも分布するのに対し、Si は 4 配位席のみを置換する。Ca 原子は 6 配位席と 2 つの 7 配位席に分布する。これに対し、Al は両性であり 4 配位席と 6 配位席のいずれも置換し得るが、どちらの配位席に分布するかは陽イオン-酸素の結合距離などの配位環境によると考えられる。SFCA 相中の Al の 6 配位席と 4 配位席への分布を決定するため、図 4 (b) に示すように FePO_4 , $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, CaFe_2O_4 および $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ のプリエッジ強度と Fe の 6 配位席と 4 配位席への分布の比率の関係式を二次式で求めた。Fe の 6 配位席と 4 配位席への分布が決定できれば、Al の分布も求めることができる。

表 2¹⁵⁾ に Al 原子がすべて 4 配位席を置換すると仮定した場合の、6 配位席および 4 配位席に分布する単位格子あたりの陽イオンの種類と、その数 (a.p.f.u.)、全 Fe に対する 6 配位席を置換する Fe の割合をまとめた。右列は XANES のプリエッジピーク強度から求めた 6 配位席を置換する Fe の割合である。XANES の解析結果は Al が 4 配位席を優先的に置換すると仮定した場合によく一致している。Al の固溶量の最大値に近い SFCA30 の場合、ほとんどの Fe は 6 配位席を置換している。このことは、SFCA の安定な組成範囲は Al の 4 配位席の置換割合によって決まることを示唆している。

XANES 解析の結果から、SFCA 固溶体の構造式は $\text{Ca}_2(\text{Fe}, \text{Ca})_6^{\text{Oct}}(\text{Fe}, \text{Al}, \text{Si})_6^{\text{Tet}}\text{O}_{20}$ と表せる。

3.2 SFCA 相の熱力学モデル

SFCA 固溶体の熱力学モデルは CEF の考え方で構築した。SFCA の構造を記述するためにいくつかの副格子モデルを検討した。SFCA 固溶体の熱力学データは実験的に決

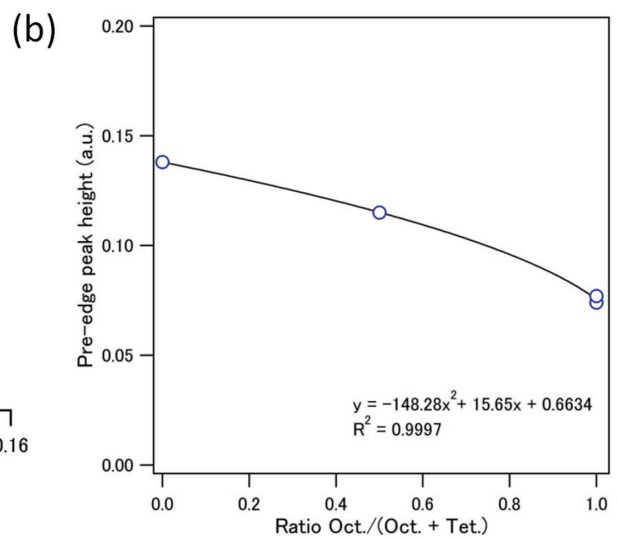
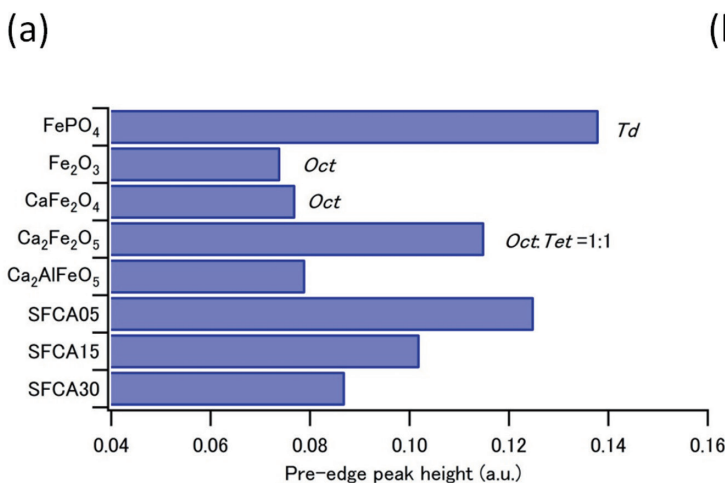


図4 (a) FePO_4 , Fe_2O_3 , CaFe_2O_4 , $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, $\text{Ca}_2(\text{Fe}_{0.5}\text{Al}_{0.5})_2\text{O}_5$, SFCA05, SFCA15 および SFCA30 のプリエッジピーク強度
 (b) 規格化した Fe K 端 XANES から求めたプリエッジピーク強度と Fe の 8 面体 / (8 面体 + 4 面体席) 占有率の比の関係¹⁵⁾
 (a) Pre-edge peak height of FePO_4 , Fe_2O_3 , CaFe_2O_4 , $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$, $\text{Ca}_2(\text{Fe}_{0.5}\text{Al}_{0.5})_2\text{O}_5$, SFCA05, SFCA15 and SFCA30
 (b) Relation between the atomic ratio of iron in octahedral site to total (octahedral + tetrahedral) iron and the pre-edge peak height of normalized Fe K-edge XANES spectra

表2 陽イオンの8面体および4面体席の占有率およびFeK端XANESにより決定したFeの分配割合¹⁵⁾
Distribution of cations in octahedral and tetrahedral sites and distribution of Fe determined via Fe K-edge XANES analysis

Sample	Site occupancy of cation (a.p.f.u.)						Ratio of Fe ³⁺		
	Octahedral sites			Tetrahedral sites			Total Fe ³⁺	Oct/(Oct+Tet)	
	Ca ²⁺	Fe ³⁺	Al ³⁺ (fixed)	Fe ³⁺	Si ⁴⁺	Al ³⁺		Calcd.	XANES
SFCA05	0.67	5.33	0	4.34	0.67	0.99	9.66	0.55	0.3
SFCA15	0.43	5.57	0	2.75	0.43	2.83	8.32	0.67	0.72
SFCA30	0.39	5.61	0	0.4	0.39	5.21	6	0.93	0.9
Ca ₂ (Fe,Al) ₂ O ₅	–	1	0	0	–	1	1	1	0.97

定されていないため、Patrick et al.¹⁷⁾による液相とSFCAの平衡実験データを再現できるかどうかの確認により、モデルの検証を行った。

CEFにおいて、酸化物固溶体のギブスエネルギーはその結晶学的特徴を用い記述することができる。たとえば、 $A_a(X,Y)_m^O(M,N)_n^T O_z$ という結晶構造を考える。ここで a 、 m 、 n および z は単位格子あたりの副格子の数である。陽イオン X と Y は副格子“O”を占有でき、陽イオン M と N は副格子“T”を占有する。するとこの固溶体の単位格子あたりのギブスエネルギー G^m はCEFを用い、次式のように表すことができる。

$$G^m = \sum_i \sum_j Y_i^O Y_j^T G_{ij} - TS_c + G^E \quad (1)$$

$$S_c = -R(m \sum_i Y_i^O \ln Y_i^O + n \sum_j Y_j^T \ln Y_j^T) \quad (2)$$

ここで、 Y_i^O と Y_j^T はそれぞれ“O”と“T”席の i 番目と j 番目の陽イオンの配位席占有率である。 G_{ij} はエンドメンバー $A_a(i)_m^O(j)_n^T O_z$ のモルギブスエネルギーである。 S_c は“O”と“T”席への化学種のランダムミキシングに基づいて求めた配置のエントロピーで、 m と n はそれぞれ“O”と“T”の副格子に含まれるモル数である。つまりCEFでは各副格子での化学種のランダムミキシングを考慮している。 G^E は余剰のギブスエネルギーで、固溶体中で混合している化学種間の相互作用エネルギーを含む。CEFの主要なモデルパラメータはエンドメンバー G_{ij} のギブスエネルギーである。エンドメンバーの一部は仮想化合物でもよく、そのギブスエネルギーの値は溶体のギブスエネルギーに直接的に影響を及ぼす。

必要であれば、さらに溶体のギブスエネルギーの精度を向上するため G^E を導入することができる。SFCA相を最も単純かつ直接的に表した副格子モデルは式(3)のように考えられる。

$$Ca_2(Fe^{3+}, Ca^{2+})_6^{Oct}(Fe^{3+}, Al^{3+}, Si^{4+})_6^{Tet} O_{20} \quad (3)$$

ここで、6配位席と4配位席のみが異なる種類の陽イオンにより置換される。SFCA相の単位格子あたりのモルギブスエネルギー G^m は式(1)および(2)を用い求めることができる。この式において、6つのエンドメンバーは次のように定義できる： $Ca_2(Ca)_6^{Oct}(Si)_6^{Tet} O_{20}$ 、 $Ca_2(Fe)_6^{Oct}(Fe)_6^{Tet} O_{20}$ 、 $Ca_2(Fe)_6^{Oct}(Al)_6^{Tet} O_{20}$ 、 $Ca_2(Fe)_6^{Oct}(Si)_6^{Tet} O_{20}^{6+}$ 、 $Ca_2(Ca)_6^{Oct}(Fe)_6^{Tet}$

O_{20}^{6-} 、 $Ca_2(Ca)_6^{Oct}(Al)_6^{Tet} O_{20}^{6-}$ 。これらの中で、前半3つの中性のエンドメンバーの組成は図1に示した $CaAl_6O_{10}$ - $Ca_4Si_3O_{10}$ - $CaFe_6O_{10}$ 状態図上でそれぞれ $Ca_4Si_3O_{10}$ 、 $CaFe_6O_{10}$ 、および $CaFe_3Al_3O_{10}$ に対応する。残りの電荷をもつ3つのエンドメンバーは状態図上には現れない。式(3)のモデルを用いた場合、 $CaAl_6O_{10}$ - $Ca_4Si_3O_{10}$ - $CaFe_6O_{10}$ 系において $CaAl_6O_{10}$ の固溶範囲が最大35mol%となるようにパラメータを調整することは困難であった。

SFCA相の $CaAl_6O_{10}$ 方向の固溶範囲を広げるための唯一の方法は、ギブスエネルギーを低くすることによる仮想エンドメンバー $Ca_2(Fe)_6^{Oct}(Al)_6^{Tet} O_{20}$ の安定化である。しかし、この方法は $CaFe_6O_{10}$ - $CaAl_6O_{10}$ 断面において $CaFe_3Al_3O_{10}$ を安定化させてしまう。さらに、SFCA相へのSiの固溶量の調整は主に $Ca_2(Ca)_6^{Oct}(Si)_6^{Tet} O_{20}$ のギブスエネルギーの調整により行うが、実験的に得られている組成範囲、 $(Ca_2(X)_6^{Oct}(Y)_6^{Tet} O_{20})$ 中の $Si=0.25 \sim 1.0$ mol¹³⁾に調整することが困難であった。

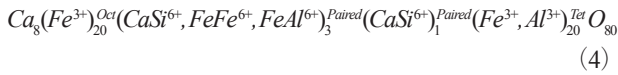
SFCA相の構造には $(Ca^{2+})^{Oct} + (Si^{4+})^{Tet} = (Fe^{3+})^{Oct} + (Fe^{3+}, Al^{3+})^{Tet}$ で表せる電荷補償機構の関係がある。すなわち、 Si^{4+} が4配位席の Fe^{3+} あるいは Al^{3+} を置換する場合、電荷バランスをとるために Ca^{2+} が6配位席の Fe^{3+} を置換する。

図5¹⁵⁾はHamilton et al.¹¹⁾が報告している結晶構造情報に基づき描画したSFCAの結晶構造である。図に示すように Si^{4+} は特定の4配位席を優先的に置換し、その4配位席は Ca^{2+} が濃集している6配位席に空間的に近い位置にある。これは、上述の式(3)のSFCAの副格子モデルは正しくなく、ミキシングエントロピーを実際の溶体よりも過大に評価していることを意味する。SFCA相の構造中にみられる Si^{4+} と Ca^{2+} の短距離秩序構造を記述するには、1対の4配位席と6配位席を1つの副格子として考えればよい。大気雰囲気における Si^{4+} のSFCA相中での固溶範囲は、6つの4配位席あたり0.25～1.0原子である¹⁴⁾。つまり、 Si^{4+} の4配位席の占有率の最大値は1/6であるので、単位格子中6つあるうちの1つの4配位席と6配位席をペア配位席と考えた。

この対の配位席にはCaSi、FeFeおよびFeAlペアが存在し得る(6配位席はCa、Feが占有、4配位席はFe、AlおよびSiが占有)。すべてのペア配位席のCaがSiと対にな

るように、CaFe, CaAl と FeSi ペアは考慮しないこととした。1モルの SFCA 固溶体, $Ca_2(X)_6^{Oct}(Y)_6^{Tet}O_{20}$ に対し、1モルのペア配位席が存在する。SFCA, $Ca_2(X)_6^{Oct}(Y)_6^{Tet}O_{20}$ 1モルあたりの Si の固溶量は 0.25 モル以上であることから、ペア配位席の中の 1/4 が CaSi のみにより占有されるよう定義した。ペア配位席以外の 6 配位席は Fe のみが占有し、4 配位席は Fe と Al が占有すると定義した。

以上をまとめると SFCA 相の結晶構造は、式 (4) のように表せる。



これは、1モルの $Ca_8(X)_{24}^{Oct}(Y)_{24}^{Tet}O_{80}$ に対する式である。

CEF を用い、上述した結晶構造で作成した SFCA 固溶体

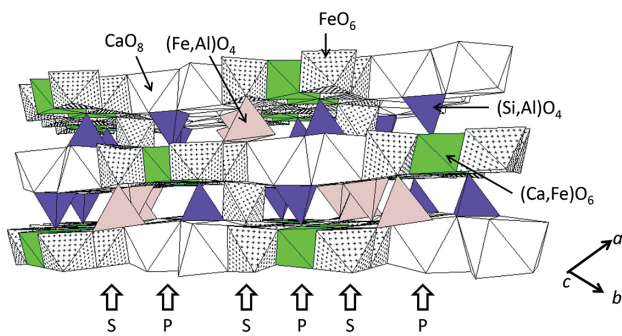


図5 SFCA 相の結晶構造の模式図¹⁵⁾

Schematic of the crystal structure of SFCA¹¹⁾ indicating spinel (S) and pyroxene (P) modules, and the short-range-ordering of Si and Ca in tetrahedral (Si,Al)O₄ sites and octahedral (Ca,Fe)O₆ sites, respectively

の修正モデルには、6つのエンドメンバーが含まれる。図6¹⁵⁾ (a) はこれらのエンドメンバーの関係の模式図、図6 (b) はエンドメンバーの組成を $CaAl_6O_{10}$ - $Ca_4Si_3O_{10}$ - $CaFe_6O_{10}$ (CA3-C4S3-CF3) 平面上に図示したものである。図6 (b) において、○と△は SFCA の単相が生成すると実験的に確認された点である^{17,26)}。SFCA 固溶体モデルのエンドメンバーの組成範囲は、単相が生成する範囲よりも十分に広く、すべてのエンドメンバーは中性である。

式 (4) の SFCA 固溶体において、3モルの CaSi, FeFe, および FeAl を含むペアの配位席を P 席とし、20モルの Fe, Al を含む 4 配位席を T 席と定義する。式 (1) および式 (2) によれば、 $Ca_8(X)_{24}^{Oct}(Y)_{24}^{Tet}O_{80}$ 1モルあたりの SFCA のモルギブスエネルギーは次のように表せる：

$$G^m = \sum_i \sum_j Y_i^P Y_j^T G_{ij} - TS_c + G^E \quad (5)$$

$$S_c = -R(3 \sum_i Y_i^P \ln Y_i^P + 20 \sum_j Y_j^T \ln Y_j^T) \quad (6)$$

ここで、 Y_i^P および Y_j^T は、それぞれ P および T 席の i 番目および j 番目の陽イオンの占有率であり、 G_{ij} はエンドメンバー、 $Ca_8(Fe^{3+})_{20}^{Oct}(i)_3^{Paired}(CaSi^{6+})_1^{Paired}(j)_{20}^{Tet}O_{80}$ のモルギブスエネルギーである。配置のエントロピー、 S_c は式 (6) のように定義される。

CEF を用い溶体を表す際、最も重要なモデルパラメーターは、6つのエンドメンバーのモルギブスエネルギー、 G_{ij} である。現状の構造式における G_{ij} は、いずれも実際に $CaAl_6O_{10}$ - $Ca_4Si_3O_{10}$ - $CaFe_6O_{10}$ 系に存在する安定相ではない。従って、SFCA 固溶体のギブスエネルギーを正しく表すた

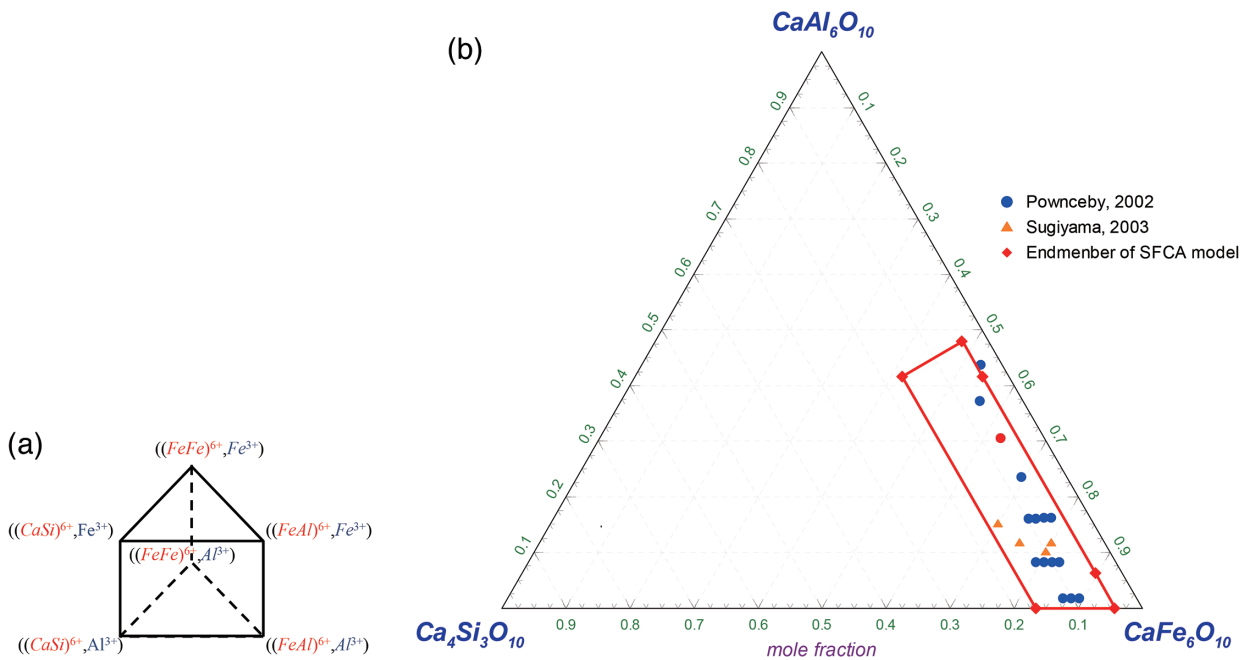


図6 (a) SFCA 溶体モデルのエンドメンバーの Gibbs エネルギーの模式図、(b) $CaAl_6O_{10}$ - $Ca_4Si_3O_{10}$ - $CaFe_6O_{10}$ (CA3-C4S3-CF3) 平面上に示した SFCA モデルの 6 つのエンドメンバー¹⁵⁾

(a) Schematic of the Gibbs energy of end-members of SFCA solution model, and (b) Compositions of six end-members of the SFCA solution model on the $CaAl_6O_{10}$ - $Ca_4Si_3O_{10}$ - $CaFe_6O_{10}$ (CA3-C4S3-CF3) plane

Circle and triangle symbols indicate the composition of single phase SFCA that were experimentally determined.^{17, 26)}

めには、理論的な G_{ij} の定義が極めて重要である。本研究では、 G_{ij} (次式以降においては $G^{\circ}(i^p j^T)$ と記述) は、よく知られている安定な化合物、例えば CaFe_4O_7 , CaAl_4O_7 , $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$, CaSiO_3 , Fe_2O_3 , あるいは Al_2O_3 といった相のモルギブスエネルギーを用い、定義した。

$$G^{\circ}(\text{CaSi}^p\text{Fe}^T) = \frac{40}{6}G_{\text{CF}_2}^{\circ} + \frac{8}{6}G_{\text{CS}_{32}}^{\circ} + \frac{8}{6}G_{\text{CS}}^{\circ} + \frac{40}{6}G_F^{\circ} + G_1 \quad (7)$$

$$\begin{aligned} G^{\circ}(\text{CaSi}^p\text{Al}^T) &= \frac{20}{6}G_{\text{CF}_2}^{\circ} + \frac{20}{6}G_{\text{CA}_2}^{\circ} + \frac{8}{6}G_{\text{CS}_{32}}^{\circ} + \frac{8}{6}G_{\text{CS}}^{\circ} + \frac{20}{6}G_F^{\circ} + \frac{20}{6}G_A^{\circ} + G_2 \\ & \quad (8) \end{aligned}$$

$$G^{\circ}(\text{FeFe}^p\text{Fe}^T) = \frac{46}{6}G_{\text{CF}_2}^{\circ} + \frac{2}{6}G_{\text{CS}_{32}}^{\circ} + \frac{2}{6}G_{\text{CS}}^{\circ} + \frac{46}{6}G_F^{\circ} + G_3 \quad (9)$$

$$\begin{aligned} G^{\circ}(\text{FeFe}^p\text{Al}^T) &= \frac{26}{6}G_{\text{CF}_2}^{\circ} + \frac{20}{6}G_{\text{CA}_2}^{\circ} + \frac{2}{6}G_{\text{CS}_{32}}^{\circ} + \frac{2}{6}G_{\text{CS}}^{\circ} + \frac{26}{6}G_F^{\circ} + \frac{20}{6}G_A^{\circ} + G_4 \\ & \quad (10) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} G^{\circ}(\text{FeAl}^p\text{Fe}^T) &= \frac{43}{6}G_{\text{CF}_2}^{\circ} + \frac{2}{6}G_{\text{CA}_2}^{\circ} + \frac{2}{6}G_{\text{CS}_{32}}^{\circ} + \frac{2}{6}G_{\text{CS}}^{\circ} + \frac{43}{6}G_F^{\circ} + \frac{3}{6}G_A^{\circ} + G_5 \\ & \quad (11) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} G^{\circ}(\text{FeAl}^p\text{Al}^T) &= \frac{23}{6}G_{\text{CF}_2}^{\circ} + \frac{23}{6}G_{\text{CA}_2}^{\circ} + \frac{2}{6}G_{\text{CS}_{32}}^{\circ} + \frac{2}{6}G_{\text{CS}}^{\circ} + \frac{23}{6}G_F^{\circ} + \frac{23}{6}G_A^{\circ} + G_6 \\ & \quad (12) \end{aligned}$$

ここで $G_{\text{CF}_2}^{\circ}$, $G_{\text{CA}_2}^{\circ}$, $G_{\text{CS}_{32}}^{\circ}$, G_{CS}° , G_F° , および G_A° はそれぞれ、 CaFe_4O_7 , CaAl_4O_7 , $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$, CaSiO_3 , Fe_2O_3 , および Al_2O_3 相のモルギブスエネルギーである。安定相を用いた $G^{\circ}(i^p j^T)$ は、個々のエンドメンバーに含まれる陽イオンおよび陰イオンの個数に基づき決定した。 G_1 から G_6 は、 $G^{\circ}(i^p j^T)$ の値を調整するための余剰のギブスエネルギー項である。

本研究において、式 (5) で余剰のギブスエネルギー G^F はゼロとしている。これにより、SFCA 固溶体のギブスエネルギーは 6 つのエンドメンバーのギブスエネルギーで完全に表すことができ、SFCA 相の単相領域と周辺の他の相との平衡状態を計算で再現することができる。

3.3 SFCA 相の熱力学モデルの最適化

本研究では、Patrick et al.¹⁷⁾ が報告している 1513K から 1663K における実験データを再現するために、式 (7) から式 (12) の余剰のギブスエネルギー項 G_1 から G_6 の最適化により SFCA 相の溶体モデルのエンドメンバーのギブスエネルギーを調整した。新規に作成した SFCA 相のモデルと FToxide データベースを用い、CA3–C4S3–CF3 系の大気中における 1513, 1543, 1573 および 1663K の等温断面図を計算した。計算結果の状態図を図 7¹⁵⁾ (a) から (d) にそれぞれ示す。それぞれの図中において着色部は SFCA 相の計算で得られた単相領域である。

Patrick et al.¹⁷⁾ の実験により SFCA 相が単相で得られた点を●、SFCA 相と他の相の混合物が得られた点を○で示している。SFCA 相と準安定相の混合物が得られた点を▲で示したが、これは温度条件が低いにもかかわらず分析試料

の焼成時間が短く平衡に達していない可能性が考えられる。本研究で新たに作成した SFCA 相の熱力学モデルを用いることで、1543K から 1663K の範囲において SFCA 相の単相領域 (SFCA 相が均一に生成する領域) を正しく計算することができた。1513K 条件では、低 Al 領域 (>0.85CF3) において計算で得られた SFCA 相の単相領域が実験データとやや整合しない結果が得られた。低 CA3 領域において、実験値と比較し、計算の単相領域は CF3 コーナー寄りに延長している。

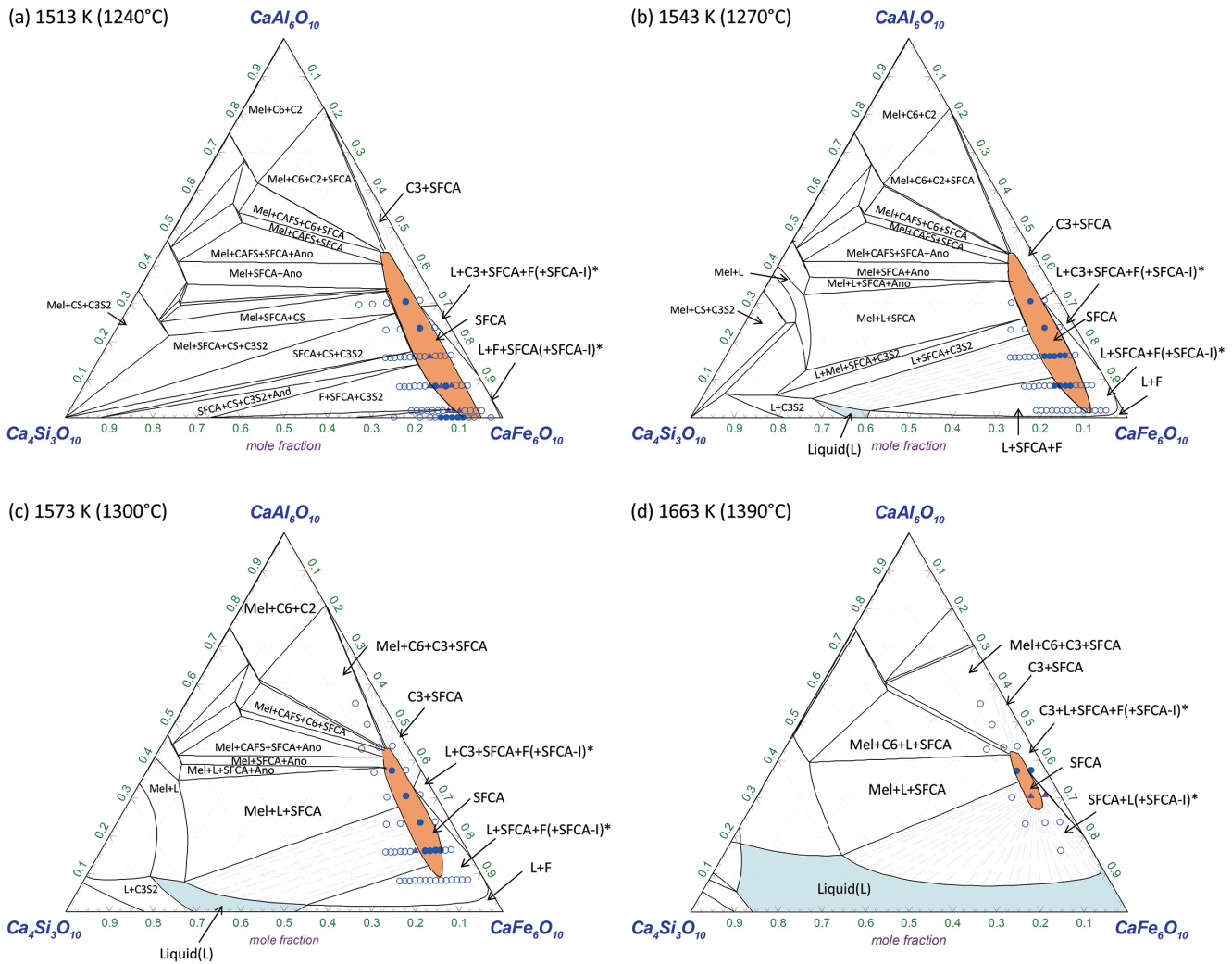
このような不整合の考えられる原因の一つとして、本計算で用いたヘマタイト ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) 相の熱力学モデルにおいて CaO の Fe_2O_3 への固溶が考慮されていないことなどが考えられる。実際には 1513K においてヘマタイト相中の Fe のうち約 10% は Ca によって置換され固溶体を形成する²⁷⁾。このことはヘマタイト相を不安定化し、SFCA 相の単相領域に影響すると考えられる。さらに、SFCA-I 相の熱力学モデルが考慮されていないことも 0.85CF3 付近の SFCA 相の安定性に影響を及ぼすと考えられる。

本研究では CEF を用い SFCA 固溶体の熱力学モデルを開発し、モデルパラメーターを最適化することを主目的とした。開発した SFCA モデルを用い、SFC 相の生成領域の再現することができたが、SFCA 相周辺に生成する相についてもさらなる検証が必要である。他の相の最適化を行った場合は、SFCA 相のパラメーターの再確認も必要となる。この目的に関連して、CA3–C4S3–CF3 系の実験状態図の研究も必要である。低 SiO_2 領域の SFCA 相を含む平衡計算のためには、エニグマタイト構造を持つ他の多成分カルシウムフェライト、SFCA-I 相や SiO_2 を含まない SFCA-II (C3) 相の熱力学モデルの最適化も必要であり、今後の課題である。

4. 結 言

本研究では、SFCA 相の熱力学モデルを新規開発した。SFCA 相中の Al は 4 配位席を優先置換することを XANES 解析により確認した。CEF の考え方に基づき、SFCA 固溶体の結晶構造上の短距離秩序を考慮した式 (4) の SFCA の熱力学モデルを考案した。このモデルのエンドメンバーの Gibbs エネルギーの最適化により SFCA 固溶相の単相領域の記述に成功した。

実際の焼結プロセスを解析するためには Fe^{2+} や Mg^{2+} の存在を考慮する必要がある。SFCA 相への Mg^{2+} の固溶量の増加に伴い、 Si^{4+} と Ca^{2+} の固溶量が増加することが報告されている¹⁴⁾。低酸素分圧では SFCA 相への Fe^{2+} の固溶量が増加すると予測される。さらに、SFCA-I 相などの残りの SFCA シリーズの熱力学モデルの研究が必要である。焼結鉍製造プロセスに関連する平衡状態図の記述には、さらに $\text{CaO-SiO}_2\text{-FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ 系の特に高 Fe 領域の最適化が必要になると考えられる。


 図7 SFCA相の熱力学モデルを用い計算したCA3-C4S3-CF3系の等温平衡状態図¹⁵⁾

Calculated isothermal phase diagrams of the CA3-C4S3-CF3 system using the present SFCA thermodynamic model at (a) 1513 K, (b) 1543 K, (c) 1573 K and (d) 1663 K, respectively

Painted regions show the calculated SFCA single-phase and liquidus region. Filled circles indicate experimental data points of single-phase SFCA, filled triangles represent the mixtures of the SFCA and the meta-stable phase and open circles indicate a mixture of SFCA and other phases reported by Patrick et al.¹⁷⁾. F, CS, C3S2, And, and Ano stand for the stoichiometric Fe_2O_3 , CaSiO_3 , $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$, $\text{Ca}_3\text{Fe}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$, and $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, respectively. Mel, CAFS, C6, C3, and C2 represent melilite, $\text{Ca}_2(\text{Al,Fe})_8\text{SiO}_{16}$, $\text{Ca}(\text{Al,Fe})_{12}\text{O}_{19}$, $\text{Ca}(\text{Al,Fe})_6\text{O}_{10}$, and $\text{Ca}(\text{Al,Fe})_4\text{O}_7$ solid solution, respectively.

謝辞

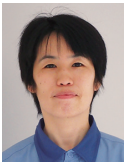
X線吸収分光測定は高エネルギー加速器研究機構(KEK)と日本製鉄(株)の共同研究により実施しました(課題番号2015C206)。XANES測定に関しては、KEKの北島義則博士および日鉄テクノロジー(株)の野網健悟氏に技術支援いただきましたことを感謝申し上げます。また、東北大学の杉山和正教授とSFCA相の結晶構造上の特性に関して有意義な議論をさせていただきましたことを感謝申し上げます。

参考文献

- 1) Mukherjee, T. et al.: Ironmaking Steelmaking. 12 (4), 151 (1985)
- 2) 稲角忠弘: 焼結鉄. 東京, 日本鉄鋼協会, 2000
- 3) Van Ende, M.-A. et al.: Metall. Mater. Trans. B. 48 (1), 28 (2017)

- 4) Van Ende, M.-A. et al.: Metall. Mater. Trans. B. 42 (3), 477 (2011)
- 5) Kimura, M. et al.: ISIJ Int. 53 (12), 2047 (2013)
- 6) Kimura, M. et al.: Journal of Physics: Conference Series. 430 (1), 012074 (2013)
- 7) Gröbner, J. et al.: Landolt-Börnstein - Group IV Physical Chemistry. Heidelberg, Springer-Verlag GmbH, 2008
- 8) Kimura, H. et al.: ISIJ Int. 45 (4), 506 (2005)
- 9) Dayal, R.R. et al.: Sci. Ceram. 3, 191 (1967)
- 10) Inoue, K. et al.: Tetsu-to-Hagané. 68 (15), 2190 (1982)
- 11) Hamilton, J.D.G. et al.: N. Jb. Miner. Abh. 161 (1), 1 (1989)
- 12) Mumme, W.G. et al.: N. Jb. Miner. Abh. 173 (1), 93 (1998)
- 13) Mumme, W.G.: N. Jb. Miner. Abh. 178 (3), 307 (2003)
- 14) Sugiyama, K. et al.: ISIJ Int. 45 (4), 560 (2005)
- 15) Muraio, R. et al.: ISIJ Int. 58 (2), 259 (2018)

- 16) Lister, D. H. et al.: Br. Ceram. Trans. 66 (7), 293 (1967)
17) Patrick, T. et al.: Metall. Mater. Trans. B. 33 (1), 79 (2002)
18) Bale, C. W. et al.: Calphad. 26 (2), 189 (2002)
19) Decterov, S. et al.: J. Phase Equilib. Diffus. 30 (5), 443 (2009)
20) Jung, I.-H.: Calphad. 34 (3), 332 (2010)
21) Pelton, A. D. et al.: Metall. Mater. Trans. B. 31 (4), 651 (2000)
22) Pelton, A. et al.: Metall and Mat Trans A. 32 (6), 1355 (2001)
23) Hillert, M.: J. Alloys Compd. 320 (2), 161 (2001)
24) Hillert, M. et al.: Calphad. 33 (1), 227 (2009)
25) Wilke, M. et al.: Am. Mineral. 86 (5-6), 714 (2001)
26) 杉山和正 : CAMP-ISIJ. 16 (1), 64 (2003)
27) Bergman, B.: J. Am. Ceram. Soc. 69 (8), 608 (1986)



村尾玲子 Reiko MURAO
先端技術研究所 解析科学研究部
主幹研究員 博士(工学)
千葉県富津市新富20-1 〒293-8511



木村正雄 Masao KIMURA
高エネルギー加速器研究機構
物質構造科学研究所
総合研究大学院大学
高エネルギー加速器科学研究科
教授 博士(工学)



In-Ho JUNG
Associate Professor, Ph.D.
Dept. of Materials Science and Engineering
College of Engineering
Seoul National University