

## 技術論文

## In situ XRD/XAFSによる多成分カルシウムフェライトの還元反応解析

Investigation on Reduction Behavior of Multi Component Calcium Ferrites by *In Situ* XRD/XAFS村 尾 玲 子\*  
Reiko MURAO木 村 正 雄  
Masao KIMURA

## 抄 録

焼結鉱に含まれる融着成分である多成分カルシウムフェライトは、様々な結晶形態、組成、微細組織を取り、焼結鉱の被還元性に影響を及ぼす。これらの還元挙動解明のため、種々の多成分カルシウムフェライトの 900℃、水素雰囲気における X 線回折 (XRD) および X 線吸収分光 (XAS) 測定を行った。スピネルとパイロキシンの積層構造からなる多成分カルシウムフェライトは還元初期に積層構造の分解が生じる。その後、スピネル (Spinel) モジュールの還元は速やかに進行し、パイロキシン (Pyroxene) モジュール由来の  $\text{Ca}_2(\text{Fe, Al})_2\text{O}_5$  が還元律速になることを明らかにした。

## Abstract

Multi component calcium ferrites included in iron ore sinter as bonding components represent various crystal structures, compositions, and fine textures, and therefore, they affect reducibility of the sinter. To clarify the reduction behavior, *in situ* observation at 900°C under hydrogen atmosphere of various multi-component calcium ferrites was conducted by using X-ray diffraction (XRD) and X-ray absorption spectroscopy (XAS). Multi component calcium ferrites consist of a layered structure of spinel and pyroxene were found to be decompose into these units at the early stage of the reduction reaction. The spinel was reduced sequentially into FeOx then Fe. The intermediate component  $\text{Ca}_2(\text{Fe, Al})_2\text{O}_5$  originated in the pyroxene module was difficult to reduce and the reaction was controlled by decomposition of this phase.

## 1. はじめに

多成分カルシウムフェライトとは、高炉原料である焼結鉱に含まれる Ca, Fe, Al, Si などの複合酸化物である。焼結鉱の基本組織は、鉄鉱石粒子、融着層、空孔、亀裂から構成されている<sup>1)</sup>。融着層は融液から析出した擬二元系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 : SFCA),  $\text{CaO-SiO}_2$  系ガラス (スラグ成分) およびこれらの固溶体などの複数相が含まれている。最終生成物である焼結鉱の微細組織は焼結プロセスにおける加熱および冷却過程での様々な反応およびそれに伴う相生成に強く影響される<sup>2,3)</sup>。融着層である多成分カルシウムフェライトは成分や生成温度によって複数の結晶構造を取り、焼結鉱中の固相の約 3 割を占めることから<sup>4)</sup>、これらの種類や量、微細組織が焼結鉱特性 (強度、被還元性、還元粉化など) に大きく寄与

すると考えられる。焼結鉱に含まれる代表的な多成分カルシウムフェライトとして  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を含む SFCA 相や SFCA-I 相が知られている。SFCA, SFCA-I は Aenigmatite (エニグマタイト) グループの鉱物相と関連のある構造を取り、 $\text{M}_{14+6n}\text{O}_{20+8n}$  ( $n=0,1$ ) とそれぞれ表せる。SFCA 相は  $\text{A}_2\text{M}_6\text{T}_6\text{O}_{20}$ , SFCA-I 相は  $\text{A}_3\text{BM}_8\text{T}_8\text{O}_{28}$  ( $\text{A}=\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{B}=\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{M}$  (八面体席) =  $\text{Fe}^{3+}$ ;  $\text{T}$  (四面体席) =  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Si}^{4+}$ ) である。これらの相の結晶構造は図 1<sup>5)</sup> に示すように、Spinel (S) と Pyroxene (P) に相当する積層構造からなり、その周期が SFCA の場合は -S-P-S-P- で、SFCA-I 相は -S-S-P-S-S-P- である。さらに積層構造が -S-S-P-S-P- の SFCA-II 相や -S-S-S-P- の SFCA-III ( $\text{M}_{14+6n}\text{O}_{20+8n}$  ( $n=2$ )) の存在が単結晶構造解析により報告されている<sup>6,7)</sup>。Si を含まない SFCA-II 相は  $\text{CaAl}_3\text{O}_{10}\text{-CaFe}_3\text{O}_{10}$  の連続固溶体で  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  が 44.5–81.5 mol% の組成範囲に生成すると報告されている<sup>8,9)</sup> が、まだ完全には解明されていない。SFCA-II が焼結鉱中に含まれてい

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

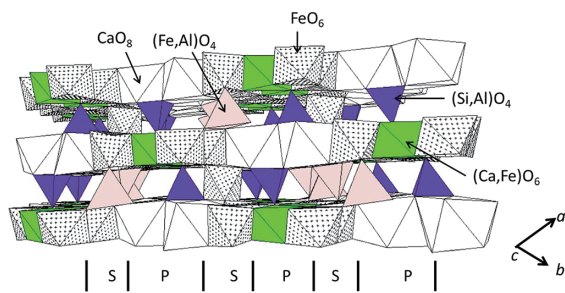


図1 SFCAの結晶構造

Crystal structure of SFCA, indicating layered structure of spinel(S) and pyroxene(P) modules

る例は報告されていない。

これらの相は連続固溶体で、電荷バランスを保つために  $2(\text{Fe}^{3+}, \text{Al}^{3+}) = (\text{Ca}^{2+}, \text{Fe}^{2+}) + \text{Si}^{4+}$  の置換メカニズムが成り立っており、幅広い固溶領域を持つことが知られている<sup>10)</sup>が、生成領域や物性が完全には解明されていない。また、Mgを固溶したSFCA相<sup>10)</sup>の単結晶構造解析が行われている。

多成分カルシウムフェライトの結晶構造が明らかになったのは比較的最近(1989年以降)である。 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $\text{FeO}$ - $\text{CaO}$ 系のカルシウムフェライトは酸素分圧に対する平衡状態がよく調べられているが、Al, Siを含む多成分カルシウムフェライトは擬二元系とは結晶構造の特徴が大きく異なるため高温物性が異なると考えられてきたが、その詳細はよくわかっていなかった。これは結晶構造の複雑さに加えて、その場観察等による生成反応を直接観察することが困難であるため実際の焼結プロセスで生成する非平衡反応の情報が少なかったためである。杉山らは、SFCA-I相およびSFCA相を酸素分圧  $1 \times 10^{-3} \text{ Pa}$  で48時間還元した結果、生成物がそれぞれ  $\text{FeO} + \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$  および  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4 + \text{FeO} + \text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$  であったことを報告している<sup>11)</sup>。また、前田らは、4元系カルシウムフェライト ( $71.4\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $15.1\text{CaO}$ - $5.7\text{SiO}_2$ - $7.8\text{Al}_2\text{O}_3$  (mass%)) の最終還元反応温度と  $\text{CO}/\text{CO}_2$  分圧の関係を調べている<sup>12)</sup>。丸岡らは、種々の組成のSFCAおよびSFCA-Iの200℃から800℃までの $\text{CO}$ - $\text{CO}_2$ - $\text{H}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$  雰囲気下での被還元性を調べ、 $\text{CO}$ - $\text{CO}_2$  雰囲気では800℃まで還元しないのに対し、 $\text{CO}$ - $\text{CO}_2$ - $\text{H}_2$ - $\text{H}_2\text{O}$  雰囲気では還元が促進されること、SFCA-Iは500℃、 $\text{CO}$ - $\text{CO}_2$  雰囲気でも還元すること、さらにSFCAのFe濃度は還元性に影響しないが、SFCA-Iの還元性はFe濃度の増加により促進されることを報告している<sup>13)</sup>。

そこで、当研究グループでは、X線・放射光を用いた様々な構造解析法を活用して、高温でのその場観察技術を開発し、非平衡不均一な反応である製鉄プロセスの素反応の解明に取り組むこととした。これまでに焼結素反応解析の一環としてカルシウムフェライトの生成過程および還元反応の解析を行ってきた。カルシウムフェライトの生成過程の解析では、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $\text{CaO}$  融液からのカルシウムフェライト晶出過程を高温X線回折(XRD)、高温レーザー顕微鏡で観

察し、連続冷却変態曲線(CCT)図の作成を行った<sup>14)</sup>。この手法を多成分系に展開したいと考えたが、基準となる平衡状態の熱力学計算に必要な多成分カルシウムフェライトの熱力学モデルがなかったため、結晶構造上の特徴を考慮したモデルの作成を行った<sup>3)</sup>。

焼結鉄の被還元性はRI試験(JIS M8713:2017)で評価されるのが一般的である。この評価法は $\text{N}_2$ -30vol% $\text{CO}$  雰囲気、900℃で180分間等温還元するバルク体の評価方法であり、各相に固有な(トポロジーや周辺組織の影響を含まない物質固有の化学反応による)還元速度だけでなく、焼結鉄組織内の気孔や各相の形状・分布が形成するマイクロ組織の寄与を含む。焼結鉄中の多成分カルシウムフェライトは融液から晶出し、生成過程により柱状、針状、微細などの様々な形態を取り、さらに周囲にシリケートスラグが存在する場合や、空隙の場合があるなど複雑な微細組織を示す。近接する脈石により融液の組成や塩基度が変化し、カルシウムフェライトの生成過程に影響を及ぼす<sup>15-18)</sup>。カルシウムフェライトの被還元性は組成と微細組織の双方の影響を受けると考えられる。坂本らは焼結鉄組織の被還元性の定量化を試み、ガス境膜内拡散化学反応、生成物層拡散過程を考慮した1界面の未反応核モデルが実験値と比較的よく合致することを明らかにした<sup>19)</sup>。また、焼結鉄中に含まれる特徴的な組織の単一鉄物組織を合成して、被還元性を評価し、微細型ヘマタイト、微細型カルシウムフェライトの還元性は高く、スラグ融液中に晶出した短冊状カルシウムフェライトのそれは著しく劣ることを明らかにしている。Caiらは柱状カルシウムフェライトと針状カルシウムフェライトの被還元性を比較し、周囲が微細気孔である針状カルシウムフェライトの被還元性が、スラグに覆われている柱状カルシウムフェライトよりも良好であることを報告している<sup>20)</sup>。さらに、村上らは共存する微細組織が被還元性に及ぼす影響を調べ、被還元性は、1H(1次ヘマタイト)-ACF(針状カルシウムフェライト)、2H(2次ヘマタイト)-CF, M(マグネタイト)-ACF, M-CCF(柱状カルシウムフェライト)の順に悪化することを報告している<sup>21)</sup>。SFCAの結晶構造、結晶形態、生成過程についての詳細はNicolらにより詳しくレビューされている<sup>22)</sup>。一方で、焼結鉄中に含まれる各相の固有な還元挙動も解明する必要がある。我々の研究グループはまず初めにX線吸収分光法(XAS)を用い $\text{Fe}_2\text{O}_3$ と擬二元系の $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ の還元反応解析を行った<sup>23)</sup>。本研究<sup>24)</sup>ではさらに、多成分カルシウムフェライトの結晶構造と組成が還元挙動に及ぼす影響を明らかにするため、900℃における $\text{Al}_2\text{O}_3$ の固溶量の異なる種々の多成分カルシウムフェライト相の高温還元挙動のin situ観察を行い、還元過程の解析を行った。特にアプローチ法として特徴的なのは、相補的な手法を用いて総合的な反応理解を目指した点である。中間生成物は高温XRD測定により同定し、FeおよびCaの価数・配位数の高温還元反応中の変化をXAS

法の代表的手法である XAFS (X-ray absorption fine structure) 法を応用した *in situ* XAFS により観測することにより、結晶構造と元素の化学状態の両方から反応速度を求めた。さらに、高温 XRD, XAFS に加えて、僅かな反応の開始・終了を判別可能な熱分析の結果を総合して、反応過程の考察を行った。

## 2. 実験

### 2.1 試料

粉末焼結法でカルシウムフェライトの単相を合成した。 $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  (石英),  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  を表 1 に示す化学量論比となるようにメノウ乳鉢で混合し、圧粉成型した。800℃で2時間以上、仮焼した後に再度粉砕、圧粉成型し、1180℃から1230℃で48時間本焼成した。得られたカルシウムフェライトをメノウ乳鉢で粉砕して得た粉末を還元実験の試料とした。SFCA-I は若干の  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  を含むが、それ以外の試料は粉末 XRD レベルではほぼ単相であり、不純物結晶相は1%以下と推定された。

### 2.2 熱分析

試料粉末約20mgを $\text{Al}_2\text{O}_3$ 容器に圧粉せずに軽く充填して熱重量示差熱同時分析 (TG-DTA) を行った。R 熱電対の接点が $\text{Al}_2\text{O}_3$ 保護管内にある耐蝕試料ホルダーを使用した。雰囲気ガス圧と流量は0.1MPa, 150ml/minとした。Ar-20vol% $\text{O}_2$  雰囲気中で昇温し、900℃に到達後 Ar-3vol% $\text{H}_2$  雰囲気に切り替えて60–150分間等温保持し、重量変化を測定した。

### 2.3 高温 *in situ* X 線回折測定

試料粉末を深さ0.3mmの黒色石英ガラス製ホルダーに充填し、X線回折計に設置した耐蝕赤外加熱炉にて900℃まで加熱した。大気中で昇温し、900℃で等温保持しながら、 $\text{N}_2$ -2vol% $\text{H}_2$  混合ガスを導入し還元した。雰囲気ガス圧と流量は0.1MPa, 150ml/minとし、試料中の還元ガスの拡散が十分速い条件で実験を実施した。X線源としてCu管球(管電圧40kV, 管電流40mA), 検出器として高速の一次元型半導体検出器を用い、スキャン速度40°/minで $2\theta=10^\circ-45^\circ$ の範囲のXRD測定を40秒周期で繰り返し行っ

た。試料温度は試料ホルダーに差し込んだK型シース熱電対で測定した。

### 2.4 *In situ* XAFS 測定

*In situ* XAFS 実験は、高エネルギー加速器研究機構放射光実験施設 Photon Factory (PF), BL-9A にて行った。短時間測定のために Si(111) 二結晶モノクロメーターを連続掃引する quick-XAFS 法を用い、高温還元雰囲気での Fe または Ca K-edge の XAFS スペクトルを得た。その場観察に用いたガスフロータイプセルの詳細は既報で報告しているので測定条件の詳細のみ記述する<sup>23,25)</sup>。Fe K-edge XAFS の測定では出発物質のカルシウムフェライトの XAFS スペクトルのエッジジャンプ  $\Delta\mu t$  ( $=-\ln(I/I_0)$ ) が1程度になるように BN 粉末 80mg で混合希釈し、内径7mmのSUS製の筒型試料ホルダーにハンドプレスで充填・成型したものを測定試料とした。ここで  $\mu$  は試料の線吸収係数,  $t$  は試料厚み,  $I$  は試料を透過した X 線強度,  $I_0$  は入射 X 線強度である。Ca K-edge XAFS の測定では、BN による X 線の吸収が大きいいため BN 量を 20mg とし、測定開始点と測定終点の  $\mu t$  の差が4以下になるように調整した。900℃まで酸化雰囲気中で加熱し、900℃到達後に He-20vol% $\text{H}_2$  雰囲気に切り替えて、繰り返し XAFS スペクトルを測定した。雰囲気ガス圧と流量は0.1MPa, 200ml/minとし、試料中の還元ガスの拡散が十分速い条件で実験を実施した。Fe K-edge, Ca K-edge それぞれの測定サイクルは  $6911 < E < 7581 \text{ eV}$  のエネルギー範囲を21秒または  $3990 < E < 4140 \text{ eV}$  の範囲を51秒で掃引とした。

XAFS スペクトルの解析には、EXAFS データ解析ソフトウェア ATHENA (Demeter 0.9.25)<sup>26)</sup> を使用した。バックグラウンドは Victreen の近似式 ( $C\lambda^3 - D\lambda^4 + \text{const.}$ ) でフィッティングして補正した。EXAFS 振動の抽出は Spline 関数 (Cook-Sayers) で外挿して行い、得られた  $k^3\chi(k)$  について、Fe は  $20 < k < 120 \text{ nm}^{-1}$ , Ca は  $20 < k < 100 \text{ nm}^{-1}$  の範囲をフーリエ変換して動径分布関数を求めた。

## 3. 実験結果

### 3.1 熱分析

図2<sup>24)</sup>に表1に示す組成の試料の900℃での還元開始後の熱重量曲線から求めた還元率曲線および熱重量曲線の一次微分を示す。ここで還元率は、還元前の鉄と結合した酸素に対する除去された酸素の比率であり、還元開始前の鉄はすべてIII価として求めた。反応開始時間はTG曲線の一次微分の形状から判断できる。 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  は雰囲気ガスを切り替え後、18分で重量減少が開始し $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , FeOを経て60分後には金属Feまで還元した。 $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ , SFCA-I の還元開始時間は $\text{Fe}_2\text{O}_3$  とほぼ同等であった。SFCA(5)は反応開始時間が18分とSFCA-Iよりも早く、SFCA(15)は20分であった。微分曲線に複数の変曲点があることから、

表 1 試料の仕込み組成  
Nominal composition of samples

Sample	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	CaO	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$
$\text{CaFe}_2\text{O}_4$	50.0	50.0	-	-
$\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$	33.3	66.6	-	-
$\text{Ca}_2(\text{Al}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})\text{O}_5$	16.67	66.67	16.67	-
SFCA-I	67.69	25.59	6.72	-
SFCA (5)	56.09	30.35	5.74	7.82
SFCA (15)	50.37	27.34	17.11	5.17

\*SFCA-I:  $\text{Ca}_3(\text{Ca,Fe})(\text{Fe,Al})_{16}\text{O}_{28}$ , SFCA:  $\text{Ca}_2(\text{Fe,Ca})_6(\text{Fe,Al,Si})_6\text{O}_{20}$



$\text{CaFe}_2\text{O}_4$ , SFCA-I, SFCA は反応過程が少なくとも 3 段階あることがわかる。 $\text{Ca}_2(\text{Al}_{0.5}\text{Fe}_{0.5})_2\text{O}_5$  は難還元で還元開始時間は 45 分であった。反応の終点は  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$  が還元開始後 120 分であるのに対し, SFCA は還元開始後 75 分程度から反応の進行が非常に緩やかになった。

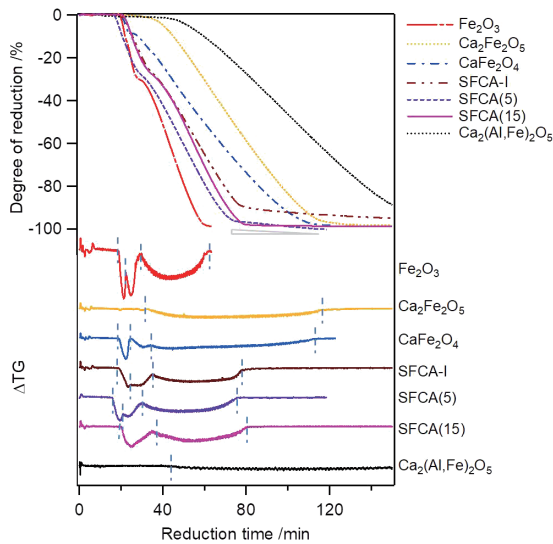


図2 Ar-3vol% $\text{H}_2$  雰囲気, 900°Cにおける熱重量曲線とその一次微分

Reduction time dependence of degree of reduction and differential of thermogravimetric curves of samples in Ar-3vol% $\text{H}_2$  atmosphere at 900°C

### 3.2 In situ XRD

図3(a)に 900°C, 還元雰囲気における  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  の XRD パターンの時間変化を示す。中間生成相は  $\text{CaFe}_3\text{O}_5$ ,  $\text{CaFe}_5\text{O}_7$ , および  $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$  と同定できた。還元の進行に伴い  $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 + \text{FeO} \rightarrow \text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 + \text{CaO} + \text{FeO} + \text{Fe} \rightarrow \text{CaO} + \text{Fe}$  のように相が変化した。 $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ , FeO および Fe が共存状態になったことから, 難還元 of  $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$  の還元反応が反応律速であることがわかる。これらの反応過程は CO- $\text{CO}_2$  平衡状態図 Baur-Glaessner diagram<sup>27)</sup> および熱重量分析結果とよく対応している。

同様に, 図3(b)(c)は SFCA-I および SFCA(5) の 900°C, 還元雰囲気における XRD パターンの時間変化, 図3(d)<sup>24)</sup> は  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ , SFCA-I, SFCA(5), SFCA(15) の還元開始 3 分後の XRD パターンである。SFCA-I 相の還元では, 中間生成物として  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Ca}_2(\text{Fe,Al})_2\text{O}_5$  が確認でき,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  は FeO を経て金属鉄まで還元した。 $\text{Ca}_2(\text{Fe,Al})_2\text{O}_5$  の回折は 90 分経過しても強度がほとんど変わらず,  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  の場合とは異なり, CaO の生成は見られなかった。還元開始後 3 分で, SFCA(5) の回折線はほぼ消失し,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , FeO,  $\text{Ca}_2(\text{Fe,Al})_2\text{O}_5$  の回折線が観測された。90 分後には Fe, FeO,  $\text{Ca}_2(\text{Fe,Al})_2\text{O}_5$ ,  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  の混合物となった。 $\text{Ca}_2(\text{Fe,Al})_2\text{O}_5$  の回折強度は減少傾向であった。また,  $2\theta=35^\circ$  付近の散乱強度が高いことから, Ca-Si-O 系の非晶質も生成している可能性がある。SFCA(15) は SFCA(5) と比較し還元速度が遅いが, 中間生成相は同じであったことから還元反応過程は SFCA(5) と同じで還元速度のみ異なると考えられる。SFCA

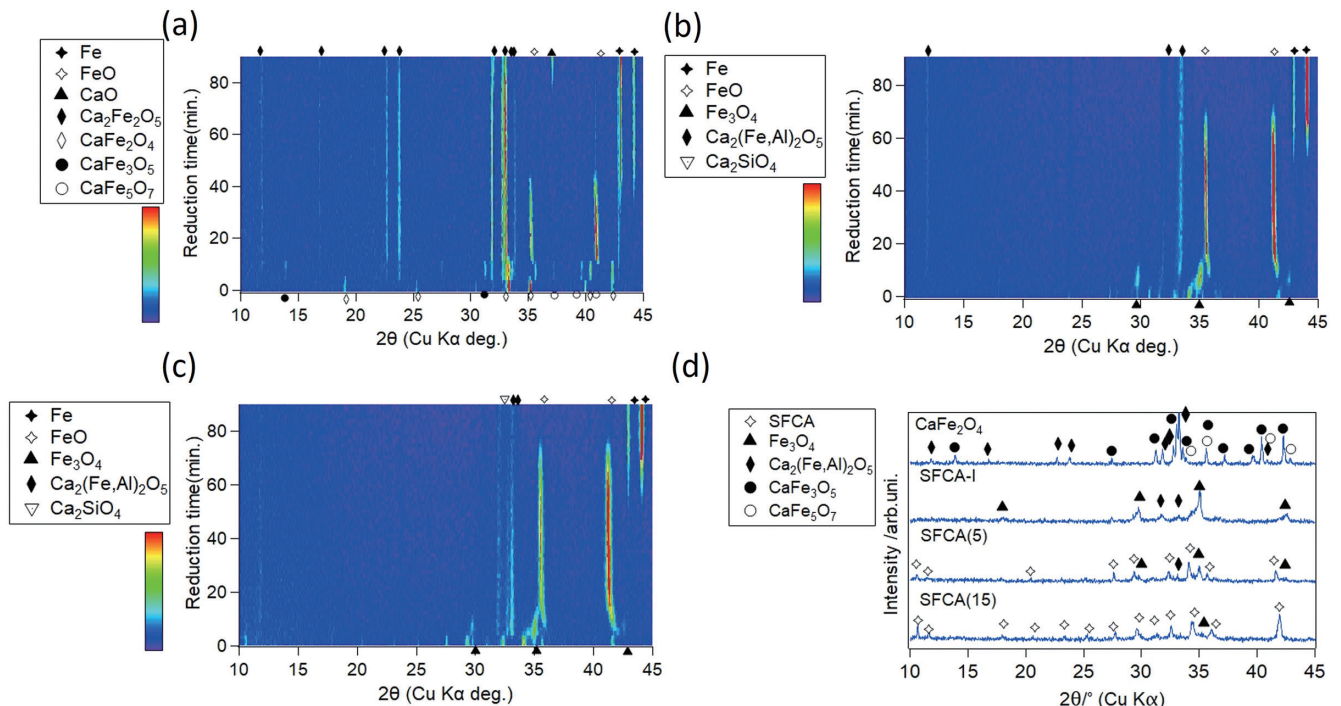


図3 900°C, 還元雰囲気における XRD パターンの時間変化

(a)  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ , (b) SFCA-I, (c) SFCA(5) および (d) 還元開始 3 分後のプロファイル

In situ XRD patterns at 900°C

Reduction time dependence of (a)  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ , (b) SFCA-I, and (c) SFCA(5). (d) Profiles reduced for three minutes.

の結晶構造は高 Al であるほど難還元な傾向があると推察される。

### 3.3 In situ XAFS

#### 3.3.1 Fe 周囲の局所構造変化

図 4(a)に室温で測定した  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ , SFCA-I および SFCA(5) の還元前と 900℃ で 80 分間の還元処理を行った後の Fe *K*-edge XAFS スペクトルを示す。比較のため、金属鉄、FeO,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  のスペクトルも示す。吸収端の位置は Fe の価数が高いほど高エネルギー側にシフトし、酸化物はホワイトライン (吸収端直上の吸収ピーク) の強度が高い傾向である。プリエッジのエネルギー値は  $\text{Fe}^{2+} < \text{Fe}^{3+}$  であり、プリエッジの強度は 4 配位 < 6 配位の傾向である。還元前の  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ , SFCA に含まれる Fe はいずれも  $\text{Fe}^{3+}$  である。SFCA は  $\text{Fe}^{2+}$  もわずかに含まれているが、XAFS では判別できないレベルである。SFCA 中の Fe は酸素 4 配位席と 6 配位席の両方に含まれているため、6 配位席のみの  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  や  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  よりも、プリエッジの強度が高い傾向であ

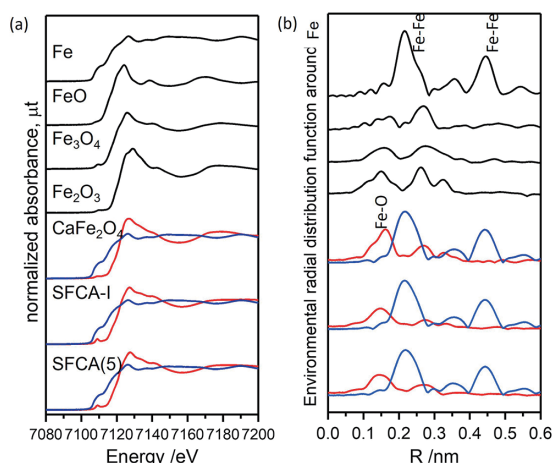


図 4 還元前および 900℃、80 分還元後の (a) Fe *K* 端 XAFS スペクトルおよび (b) Fe 環境動径分布関数 (赤線: 還元前, 青線: 80 分還元後)

(a) Fe *K*-edge XAFS spectra and (b) Environmental RDF around Fe of samples before reduction (red line), and after 80-min reduction at 900℃ (blue line)

る。還元後のスペクトル形状は Fe のスペクトルとよく一致している。図 4(b)に XAFS スペクトルをフーリエ変換して得た Fe 周囲の環境動径分布関数 (RDF) を示す。還元後のサンプルでは還元前に見られた第一近接の Fe-O の相関ピークがほぼ消失し、金属鉄の Fe-Fe 相関ピークが観測された。

図 5(a)–(c)<sup>24)</sup> に  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ , SFCA-I, SFCA(5) の 900℃ 還元雰囲気における Fe *K*-edge XAFS スペクトルの時間変化をそれぞれ示す。 $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  は還元開始後 20 min で金属 Fe に近いスペクトルを示すのに対し、SFCA-I, SFCA(5) は酸化鉄と金属鉄の混合物のスペクトルを示した。

図 6(a)<sup>24)</sup> に SFCA(5) の図 5(c)中に矢印で示したエネルギー位置での規格化吸光度の時間変化を示す。時間軸は  $\text{H}_2$  ガス導入開始を 0 分とした。還元ガス導入開始から 19 分までの間に少なくとも三段階の強度変化が観察されたことから、 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  の両方を含む複数の中間生成物を経て FeO まで還元されることがわかる。還元開始後 5–10 分のスペクトルの形状は  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  のスペクトルに似ており、XRD で  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  の回折が観測されたことと対応している。還元開始 19 分以降は 7120 eV, 7143 eV に等吸収点 (すべての時間で吸収率が同じである点) が存在する。混合物の XAFS

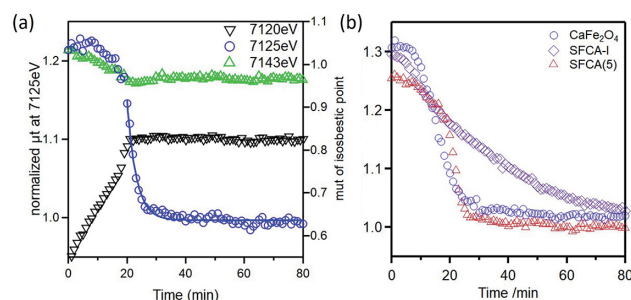


図 6 (a) SFCA(5) の 7120 eV, 7125 eV, 7143 eV における規格化吸光度の還元時間による変化

(b)  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ , SFCA-I および SFCA(5) のホワイトラインの規格化吸光度の還元時間による変化

(a) Reduction time dependence of normalized absorbance at 7120 eV, 7125 eV, and 7143 eV of SFCA(5)

(b) Reduction time dependence of normalized absorbance of the white line of  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ , SFCA-I, and SFCA(5)

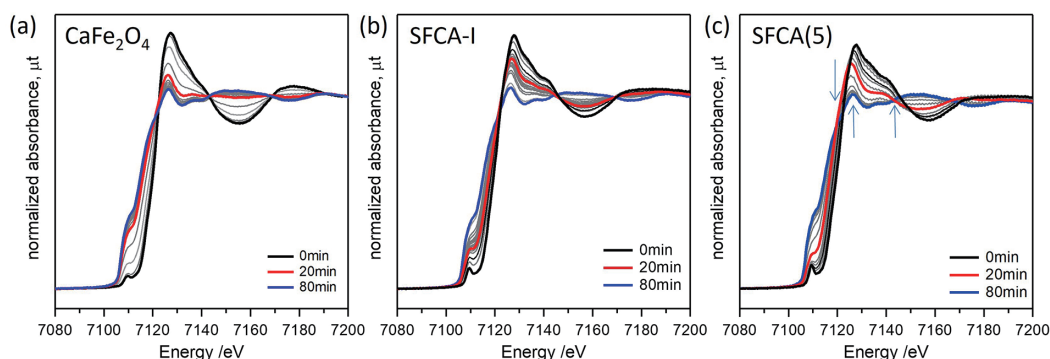


図 5 900℃,  $\text{He-20 vol}\% \text{H}_2$  雰囲気における In situ Fe *K* 端 XAFS スペクトル  
In situ Fe *K*-edge XAFS spectra in He-20 vol%  $\text{H}_2$  atmosphere at 900℃

スペクトルは含まれる相のスペクトルの重ね合わせであり、吸光度は含まれる相のモル濃度と吸光度の積の総和になる。等吸収点の存在は反応系に2成分(相)しか存在しない、即ち1つの相が別の相に徐々に変化することを示している。そこで、還元開始19分以降の反応を  $[\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons (1-f)\text{Fe}^{2+} + f\text{Fe}^0]$  という擬一次反応と考え、一次の反応速度式  $[A] = [A]_0 e^{-k_1 x}$  で近似し反応速度を導出した。ここで、 $[A]$  は反応物のモル濃度、 $[A]_0$  は反応初期の反応物のモル濃度、 $x$  は反応時間であり、SFCA(5)の還元過程ではFeOの濃度に相当する。具体的には、図6(a)に示す7125 eVにおける還元開始19分以降の規格化吸光度  $\mu t$  に対し、 $\mu t = y_0 + a e^{k_1(x-x_0)}$  の関数を用い、最小二乗法でフィッティングを行った。ここで  $I$  は吸光度、 $y_0$ 、 $a$  は定数、 $x$  は反応時間、 $x_0$  は反応開始時間でSFCA(5)の場合、 $x_0 = 19 \text{ min}$  である。この結果、反応速度定数  $k_1$  は  $k_1 = 0.31(2) \text{ min}^{-1}$  と求められた。 $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  の還元反応では、還元開始13分以降に等吸収点がみられる。この領域では、 $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 \rightarrow 2\text{CaO} + 2\text{FeO}$  と  $\text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$  の還元反応が逐次起きているが、 $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 \rightarrow 2\text{CaO} + 2\text{FeO}$  が反応律速でFeOが生成しても速やかにFeに還元される。そこで、13分以降の7125 eVにおける吸光度について  $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 \rightarrow 2\text{CaO} + 2\text{Fe}$  の擬一次反応が起きていると考え、一次の反応式で同様に解析した。その結果、反応速度定数  $k_1$  は  $k_1 = 0.147(2) \text{ min}^{-1}$  と求められた。

図6(b)<sup>24)</sup>に  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ 、SFCA-I、SFCA(5)のホワイトラインの規格化吸光度の時間変化を示す。SFCA-Iの吸光度の変化は  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ 、SFCA(5)と比較し、緩やかである。7125 eV および 7145 eV に等吸収点が観測された還元開始33分以降の吸光度の時間変化を一次の反応式でフィッティングした結果、反応速度定数  $k_1$  は  $k_1 = 0.037(2) \text{ min}^{-1}$  と求められた。図3のXRDパターンに見られる生成相の変化から、これは  $\text{FeO} \rightarrow \text{Fe}$  の還元反応に対応すると考えられる。SFCA(5)と挙動が異なる要因として、SFCA-Iの場合は  $\text{Ca}_2(\text{Fe}, \text{Al})_2\text{O}_5$  の生成量が多いことなどが考えられる。Spinelの還元過程で生成するFeOへのCa、Alの固溶量が多いことがSFCA(5)よりも還元速度が遅い要因と推察される。

### 3.3.2 Ca 周囲の局所構造変化

図7(a)<sup>24)</sup>は  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ 、SFCA-I、SFCA(5)の還元前および900℃で60分間の還元処理を行った後のCa K-edge XAFS スペクトル、図7(b)<sup>24)</sup>はXAFS スペクトルの  $20 < k < 100 \text{ nm}^{-1}$  の範囲をフーリエ変換して得たCa周囲の環境RDFである。比較のため、CaO、 $\text{CaSiO}_3$ 、 $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$  のデータも示した。カルシウムフェライトの水素による還元反応において、Caの価数はII価のまま、酸素の配位構造が変化のみである。 $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  中のCaは酸素8配位構造である。還元後のスペクトルは6配位のCaOに近い形状であった。環境RDFにおいても、第一近接のCa-O相関ピーク、第二

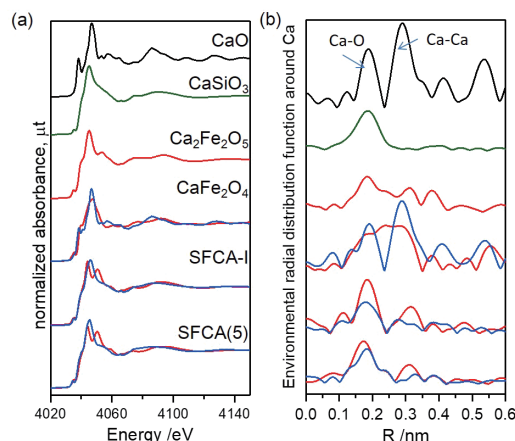


図7 還元前および900℃、60分還元後の(a) Ca K 端 XAFS スペクトルおよび(b) Ca 環境動径分布関数 (赤線：還元前、青線：60分還元後)  
(a) Ca K-edge XAFS spectra and (b) Environmental RDF around Fe of samples before reduction (red line), and after 60-min reduction at 900℃ (blue line)

近接のCa-Ca相関をはじめ、0.6 nm までの相関がCaOによく一致しており、還元によりCaOが生成していることがわかる。

一方、SFCA-Iの結晶構造において、Caは6配位席、2つの歪んだ7配位席、およびFeの6配位席の一部を置換している。SFCAの結晶構造において、Caは2つの歪んだ酸素8配位席があり、さらにFeの6配位席の一部を置換している。SFCA-I、SFCA(5)を還元した試料は  $\text{CaSiO}_3$  あるいは還元前の  $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$  に近いスペクトルを示す。環境RDFに見られる相関ピークは  $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$  に近いが、完全には一致しておらず、混合物であることを示唆している。

図8(a)–(c)<sup>24)</sup>に  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$ 、SFCA-I および SFCA(5)の900℃におけるCa K-edge XAFSの時間変化を示す。 $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  は還元開始後10分で4040 eVのショルダーがほぼ消失し、CaOのスペクトルになった。還元開始初期から4049 および 4053 eV に等吸収点がみられ(図8中の矢印)、Ca周囲の局所構造は一次反応で変化していることを示唆している。SFCA-I および SFCA(5)は4045 eV および 4050.5 eV に吸収ピークがあるが、還元開始10分程度でこれらのピークは消失し、4045.7 eVの吸収ピークが増大した。いずれも還元開始初期から4048.5 および 4055 eV に等吸収点が見られたが、スペクトルのノイズが大きく判断が難しい。

図9<sup>24)</sup>は  $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  の  $E = 4047 \text{ eV}$  の規格化吸光度およびSFCA、SFCA-Iの4045.7 eVの規格化吸光度の時間変化である。 $\text{CaFe}_2\text{O}_4$  および還元反応の中間生成物である  $\text{CaFe}_3\text{O}_7$ 、 $\text{CaFe}_5\text{O}_{11}$ 、 $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$  中のCaは酸素8配位構造で、最終生成物のCaOは酸素6配位構造である。Ca周囲の局所構造が8配位から6配位へ変化する一次反応と考え、 $E = 4047 \text{ eV}$  の規格化吸光度のフィッティングにより、反応速度定数を求めた。SFCA-I および SFCA(5)の場合、反応



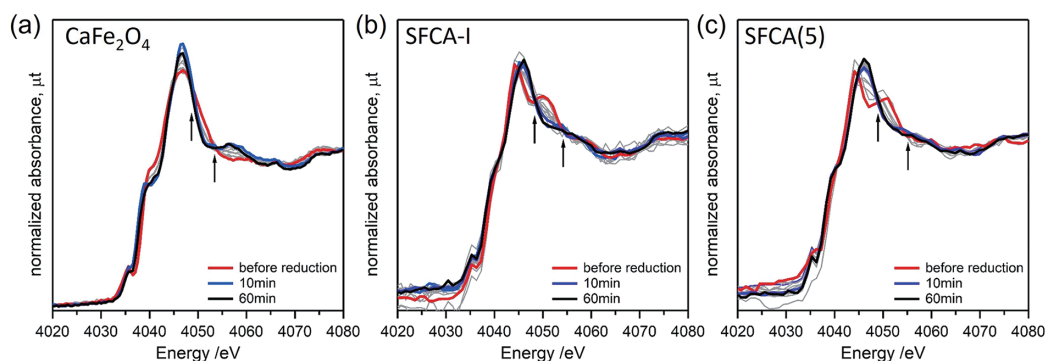


図8 900°C, He-20vol%H<sub>2</sub> 雰囲気における *In situ* Ca K 端 XAFS スペクトル  
*In situ* Ca K-edge XAFS spectra in He-20vol%H<sub>2</sub> atmosphere at 900°C

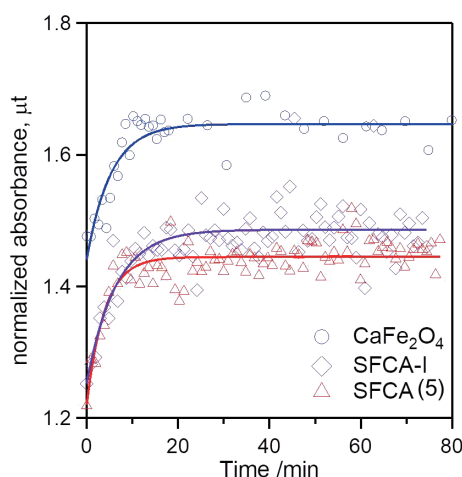


図9 CaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (4047 eV) および SFCA-I, SFCA(5) (4045.7 eV) における規格化吸光度の還元時間による変化  
 Reduction time dependence of normalized absorbance of CaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> at 4047 eV, SFCA-I, and SFCA(5) at 4045.7 eV, respectively

初期に Pyroxene モジュールと Spinel モジュールの積層構造の分解により, Ca 周囲の配位構造が変化する過程を一次反応と考えた。SFCA(5)の場合, Ca を含む Ca<sub>2</sub>(Fe,Al)<sub>2</sub>O<sub>5</sub> と Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> の複数相が生成し, Ca<sub>2</sub>(Fe,Al)<sub>2</sub>O<sub>5</sub> はさらに還元して (Fe,Al,Ca)O<sub>x</sub> を生成するため反応初期と後半は分けて解析したほうが望ましいが, 今回得られたスペクトルの品質では詳細な解析は困難だったため, 擬一次反応と仮定してフィッティングを行った。その結果, CaFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, SFCA-I, SFCA(5) の Ca 周囲の局所構造変化の反応速度定数はそれぞれ,  $k_1=0.19(3)/0.16(3)/0.26(3) \text{ min}^{-1}$  と求められた。

#### 4. 考 察

SFCA 相の結晶構造は, Spinel 構造 (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) および Pyroxene (Ca(Fe,Ca)(Fe,Al,Si)<sub>2</sub>O<sub>6</sub>) 構造が交互に並んだモジュール構造である。還元で生成した Ca, Al, Si を含む酸化物は Pyroxene 構造由来である。これまでに行われた低酸素分圧での平衡実験結果から, 反応初期の多段階反応はこれらのモジュール構造の分解および, Spinel 構造の還元の進行によると考察されている<sup>11)</sup>。高温 XRD で SFCA-I および

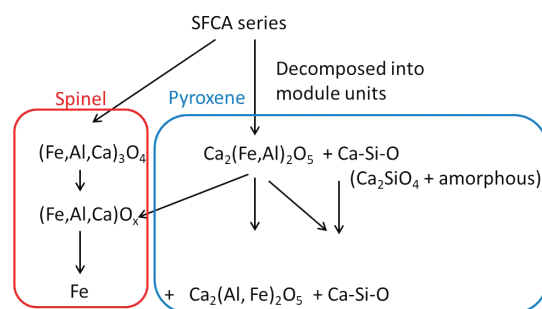


図10 SFCA の還元過程の模式図  
 Schematic illustration of reduction route of SFCA

SFCA 相の還元初期に観察された Spinel 構造 (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) の回折ピークは還元反応の最初期にモジュール構造の分解が起きていることを示している。Spinel 構造には Ca および Al が固溶するので純粋な Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> よりは還元速度が遅いが, Pyroxene に含まれる Fe と比較すると速やかに還元が進行する。Pyroxene 構造は Si を含む場合, Ca-Si-O と Ca<sub>2</sub>(Fe,Al)<sub>2</sub>O<sub>5</sub> に分解する。SFCA(5)の還元の進行に伴い, Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> の回折ピークが成長し, Ca<sub>2</sub>(Fe,Al)<sub>2</sub>O<sub>5</sub> は, 回折強度が低下した。一方, SFCA と比較し, 高 Fe 低 Ca 濃度の SFCA-I の還元により生成した Ca<sub>2</sub>(Fe,Al)<sub>2</sub>O<sub>5</sub> は XRD 測定で 90 分還元後にも回折ピークの強度が低下しなかった。この結晶構造は低酸素分圧下では Fe<sup>2+</sup> を含む (Ca,Fe<sup>2+</sup>)<sub>2</sub>(Fe,Al)<sub>2</sub>O<sub>5</sub> も存在するので, Ca, Al, Fe<sup>2+</sup> の組成比により SFCA 中の Ca<sub>2</sub>(Fe,Al)<sub>2</sub>O<sub>5</sub> よりも安定に存在する可能性がある。

これらの結果から, SFCA-I および SFCA 相の還元反応は, 図10の模式図に示すように各相の結晶構造中の Spinel-Pyroxene 積層構造の分解反応から始まり, 続いて Spinel 中の Fe が速やかに金属鉄まで還元される。一方, Pyroxene 構造由来の Ca<sub>2</sub>(Fe,Al)<sub>2</sub>O<sub>5</sub> は難還元で Al などの Fe 以外の固溶元素濃度が高いほど, 還元速度が遅くなると考察される。

以上のように, カルシウムフェライトの還元過程で生成する中間生成物は高温 XRD によるその場観察で相同定が可能である。結晶性が悪い場合のキャラクタリゼーションや速度論的な議論は XAFS スペクトルの解析が有効であ

る。In situ XAFS, XRD, 熱分析を組み合わせることで高炉内反応における還元過程の詳細な定性・定量解析が期待できる。今回は粉末を用いたため実施していないが、今後は組織観察による生成相の成分分析や Al, Ca の各相への分配を調べることも重要と考える。

## 5. おわりに

本研究では、多成分カルシウムフェライトの還元挙動のその場観察を行う手法として、熱分析による重量減少評価により酸素脱離過程、X 線回折法による中間生成相の同定、X 線吸収分光法による Fe あるいは Ca の局所構造変化を総合的に観察した。それぞれの結果を定量的に解析し、得られた知見を組み合わせ、反応過程を考察した。反応温度は焼結鉄の還元指数 (JIS-RI) の評価に用いられている 900℃ とした。SFCA-I および SFCA 相の還元反応は、各相の結晶構造中の Spinel-Pyroxene 積層構造の分解反応から始まり、続いて Spinel 中の Fe が速やかに金属鉄まで還元される。また、Si を含まない SFCA-I 相の場合は  $\text{Ca}_2(\text{Fe}, \text{Al})_2\text{O}_5$  が生成し緩やかに還元し、Si を含む SFCA 相の場合は難還元  $\text{Ca}_2(\text{Fe}, \text{Al})_2\text{O}_5$  と Ca-Si-O に分離することを明らかにした。

SFCA 相のような複雑な結晶構造の複合酸化物の場合、還元挙動解析では結晶構造上の特徴も考慮して考察することにより、その素反応の理解が容易になる。

本研究では 900℃、水素還元での解析を行ったが、実際の高炉内反応は  $\text{CO}-\text{CO}_2-\text{H}_2-\text{H}_2\text{O}$  系ガス中での還元であり、さらに反応初期～末期で温度、酸素分圧が変化する。その中間の酸素分圧では SFCA と比較し SFCA-I の方が低温で還元開始すると報告されており<sup>13)</sup>、高炉内反応を予測するには焼結鉄中に含まれる各相の還元反応温度、雰囲気依存性の詳細を調べる必要があり、今後の課題であると考えている。

## 謝 辞

X 線吸収分光測定は日本製鉄(株)と高エネルギー加速器研究機構の共同研究(課題番号 2012C202, 2013C209, 2015C206)の一環で実施した。分析のサポートをいただい

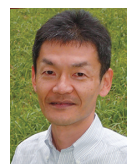
た高エネルギー加速器研究機構の君島堅一准教授、上村洋平博士(現: Paul Scherrer Institute)、日鉄テクノロジー(株)の野網健悟氏、根本侑氏に感謝する。

## 参考文献

- 1) Inazumi, T.: Iron ore sinter -Review of Steps Taken to Overcome the Challenges Posed Japan's Lack of Iron Ore Resources-. Tokyo, ISIJ, 2000, 213p
- 2) Yazawa, A. et al.: Can. Metall. Q. 20 (2), 129 (1981)
- 3) Matsuno, F. et al.: Trans. Iron Steel Inst. Jpn. 21, 318 (1981)
- 4) Takayama, T. et al.: Tetsu-to-Hagané. 103 (6), 397 (2017)
- 5) Murao, R. et al.: ISIJ Int. 58 (2), 259 (2018)
- 6) Mumme, W.G.: N. Jb. Miner. Abh. 178 (3), 307 (2003)
- 7) Kahlenberg, V. et al.: Acta Cryst. B75, 1126 (2019)
- 8) Dayal, R.R. et al.: Sci. Ceram. 3, 191 (1967)
- 9) Lister, D.H. et al.: Br. Ceram. Trans. 66 (7), 293 (1967)
- 10) Sugiyama, K. et al.: ISIJ Int. 45 (4), 560 (2005)
- 11) Sugiyama, K. et al.: CAMP-ISIJ. 20 (1), 17 (2007)
- 12) Maeda, T. et al.: Tetsu-to-Hagané. 75 (3), 416 (1989)
- 13) Maruoka, D. et al.: Tetsu-to-Hagané. 111 (12), 728 (2025)
- 14) Kimura, M. et al.: ISIJ Int. 53 (12), 2047 (2013)
- 15) Webster, N.A.S. et al.: ISIJ Int. 53 (5), 774 (2013)
- 16) Webster, N.A.S. et al.: ISIJ Int. 57 (1), 41 (2017)
- 17) Webster, N.A.S. et al.: ISIJ Int. 59 (6), 1007 (2019)
- 18) Webster, N.A.S. et al.: ISIJ Int. 59 (2), 263 (2019)
- 19) Sakamoto, N. et al.: Tetsu-to-Hagané. 70 (6), 504 (1984)
- 20) Cai, B. et al.: ISIJ Int. 58 (4), 642 (2018)
- 21) Murakami, T. et al.: ISIJ Int. 60 (12), 2678 (2020)
- 22) Nicol, S. et al.: ISIJ Int. 58 (12), 2157 (2018)
- 23) Kimura, M. et al.: Journal of Physics: Conference Series. 430 (1), 012074 (2013)
- 24) Murao, R. et al.: Tetsu-to-Hagané. 107 (6), 517 (2021)
- 25) Kimura, M. et al.: Journal of Physics: Conference Series. 712 (1), 012077 (2016)
- 26) Ravel, B. et al.: J. Synchrotron Rad. 12 (4), 537 (2005)
- 27) Schuermann, E. et al.: Steel Research. 64, 331 (1993)



村尾玲子 Reiko MURAO  
先端技術研究所 解析科学研究部  
室長 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 先端学術院  
物質構造科学コース  
教授 博士(工学)