

(175) X線回折による酸化鉄の定量分析

川崎製鉄 技術研究所 ○安部忠広 片山道雄
米沢数馬 佐々木晃

1. 緒言

従来、化学分析法では、スケールや焼結鉱などに含まれている各種酸化鉄を分別定量することが、実用上ほとんど不可能なので、やむなく、Total Fe (T.Fe) と FeO を分析して一応の目安としてきた。しかしこの方法では、FeO として、試料中のウスタイトのほかに、マグネタイトから分解した Fe^{2+} も含めて定量されるので問題がある。そのために、X線回折法で鉄酸化物の形態分析を試みた。

2. 実験方法

化学分析値との対応づけもできるように、単体のヘマタイト、マグネタイトおよびウスタイトを、適当な割合で混合して標準試料とし、検量線法で分析した。このとき、試料の選択的配向が定量結果に大きな誤差を与える原因となるが、この影響を少なくする方法として粒度を細かくすることが考えられるので、普通の乳鉢粉碎法と、ディスク型振動ミルでノルマルヘキサンを添加した湿式粉碎法を比較した。X線装置は理学電機製ローターフレックスを用い、測定線としては、複雑な組成の焼結鉱にも適用できるように、ヘマタイト (116)、マグネタイト (400)、ウスタイト (200) を選んだ。そして X線回折強度は、チャート上に記録された回折線をバックグラウンド除去して、プランメータで面積を測定し積分強度を求めた。

3. 実験結果および考察

3.1 化学分析との比較： 化学分析値と比較する場合、ウスタイトの空孔が問題になる。すなわち、ウスタイト単体試料の化学分析値は、TFe = 74.92%、FeO = 77.60% で、TFe を FeO に換算すると 100% 近くなるのに、FeO はこのように 77.60% しか分析されない。これは空孔の影響で、X線的に純粋な FeO であっても Fe^{2+} と Fe^{3+} が存在するので、 Fe^{2+} を分析して FeO% を求める化学分析では 100% にはならない。前述の結果からウスタイト単体試料の空孔濃度を求めると 0.089 となり、この値を標準試料にあてはめると、化学分析値を換算して求めた分別定量と混合比が非常によく一致する。しかしこの空孔濃度は、温度と酸素分圧によって変化するので、本法の定量結果と化学分析値との対応を非常に困難にする。

3.2 配向性試験： 湿式粉碎とメノウ乳鉢で粉碎した試料を、5回試料板に詰め替えて配向性の影響を調べた。その結果の1例を表1に示す。このように湿式粉碎によって配向性の影響は著るしく減少し、信頼できる分析値が得られる。

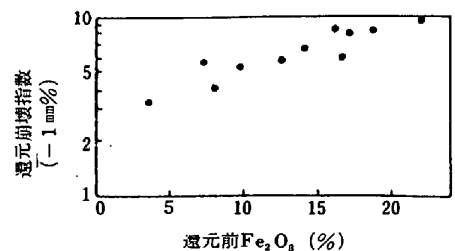
4. 応用例 表2にスケールの分析例を示す。化学分析とは直接比較できないが、合計はほとんど100%になる。また図1に、焼結鉱に適用して還元強度との関係を調べた例を示す。焼結鉱は厳密には標準試料と線吸収係数が少し異なるが、本法と化学分析により得られた各成分の合計が98~100%になるので、信頼性は比較的高いといえる。

表1. 配向性試験例

詰め替え回数	Fe ₂ O ₃ (%)	
	乳鉢粉碎	湿式粉碎
1	16.8	18.4
2	27.0	18.1
3	17.2	18.5
4	22.3	20.4
5	19.0	18.2

表2. スケールの分析例 (%)

試料	Fe ₂ O ₃	Fe ₃ O ₄	FeO	合計
A	2.7	18.8	76.9	98.4
B	4.0	40.5	56.8	101.3
C	3.4	40.0	55.2	98.6

図1 焼結鉱の還元強度と Fe₂O₃ 量の関係