

## 論文

石灰自溶性焼成鉱のカルシウムフェライトの  
固溶状態と結晶構造

井上勝彦\*・池田 孜\*

The Solid Solution State and the Crystal Structure of Calcium  
Ferrite Formed in Lime-fluxed Iron Ores

Katsuhiko INOUE and Tsutomu IKEDA

The solid solution state and the crystal structure of calcium ferrite formed in lime-fluxed iron ore sinters and pellets have been extensively investigated in the synthetic quaternary  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$  system.

The results obtained are summarized as follows :

(1) The calcium ferrite is a solid solution consisting of  $\text{CaSiO}_3\text{-Ca(Fe,Al)}_6\text{O}_{10}$ . The  $\text{SiO}_2$  component is found to dissolve into the ferrite continuously up to 12.5 mol% at 1 250°C and the formation of  $\text{SiO}_2$ -poor ferrite requires an increase in  $\text{Al}_2\text{O}_3$  content. On the other hand there exists a lower limit of  $\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$  component at about 2 mol% for the formation of the ferrite. It is also confirmed that the dissolution of  $\text{SiO}_2$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  components is the essential condition for the formation of the ferrite in the light of phase boundary between hematite and calcium ferrite determined in the present study.

(2) Powder and single crystal x-ray diffraction studies show that these ferrite phases crystallize in triclinic throughout the wide range solid solubility of  $\text{SiO}_2$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and the lattice parameters of the most  $\text{SiO}_2$ -rich ferrite are found to be  $a=10.057 \text{ \AA}$ ,  $b=10.567 \text{ \AA}$ ,  $c=9.092 \text{ \AA}$ ,  $\alpha=95.45^\circ$ ,  $\beta=114.33^\circ$  and  $\gamma=64.13^\circ$ . From Patterson synthesis of measured structure factors, a considerable number of  $\text{Fe}^{3+}$  ions are suggested to be situated in the tetrahedral sites. It is proposed that the structure may be stabilized by substituting the  $\text{Fe}^{3+}$  ions in the tetrahedral sites by  $\text{Si}^{4+}$  and  $\text{Al}^{3+}$  ions with smaller ionic radii.

## 1. 緒 言

鉄鉱石の石灰を溶剤とした塊成化による高炉装入原料の還元性状の改善は高炉燃料比の低下に大きく寄与してきた。石灰自溶性焼結鉱及びペレットの製造条件と高温還元性状の関係をより詳細に把握するためには、構成鉱物相の生成量、固溶状態、結晶構造、晶出過程などの知識が不可欠である。中でも焼結鉱、ペレットともに主要鉱物として存在するカルシウムフェライト (calcium ferrite) は、高温焼成によつて分解溶解し、その結果低温還元粉化現象をひき起こす原因と考えられている該晶状二次ヘマタイト (hematite) の晶出を促進させ、またこの分解溶解は鉄酸化物粒子の結合の主体をカルシウムフェライトから軟化粘度の低い酸塩ガラスに変化させ耐軟化性を劣化させるなど、高温還元性状に影響する重要な相である。このためその鉱物学的、冶金的特性の研究はこれまで数多くなされてきた。しかしながら、日本国内だけでも年間数千万tは合成されていると考え

られるこのフェライト相に関する知見はまだ少なく、その固溶状態についてもヘミカルシウムフェライト (hemicalcium ferrite) ( $\text{CaO}\cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) を基本とした固溶体であるとみなされているのが一般的で、厳密な固溶状態は明らかにされてなく、結晶構造についてはほとんど未知の状態にある。

著者らは前報<sup>1)</sup>において、この相は  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  などスラグ成分を固溶した  $\text{CaO}\cdot \text{SiO}_2\text{-CaO}\cdot 3(\text{Fe, Al})_2\text{O}_3$  組成間の固溶体であること、またその生成量に関する  $\text{CaO/SiO}_2$ ,  $\text{MgO}$  依存性および高温還元性状 (特に 1 100 °C 還元収縮率) に及ぼす影響について報告を行つた。

本報では、合成系試料を用いて平衡相関係を広範囲に調べ、4成分系カルシウムフェライトの厳密な固溶状態、固溶限、晶出過程を明らかにし、さらに結晶構造解析からフェライトには特異な現象である  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  の固溶と結晶の安定性の関係について検討を行つた結果について報告する。

昭和 56 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 56 年 12 月 7 日受付 (Received Dec. 7, 1982)

\* (株)神戸製鋼所浅田研究所 理博 (Asada Research Laboratory, Kobe Steel, Ltd., 53-3 Aza-Maruyama Gomo Nada-ku Kobe 657)

## 2. 従来の研究

従来から石灰自溶性焼成鉄中のカルシウムフェライトは  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  成分を含有するとの報告は多くあるが、その固溶状態はヘミカルシウムフェライトを基本とするのみならず、二元系  $\text{CaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$  または三元系  $\text{CaO}-\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$  における研究が数多くみられる。これらの系にあらわれるヘミカルシウムフェライト周辺の結晶については、例えば EDSTROM<sup>1)</sup>~<sup>3)</sup> による  $\text{CaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ , PHILLIPS ら<sup>4)</sup> による  $4\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 8\text{Fe}_2\text{O}_3$ , BURDESE ら<sup>5)</sup> による  $4\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 9\text{Fe}_2\text{O}_3$ , HOLMQUIST<sup>6)</sup> による  $3\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 7\text{Fe}_2\text{O}_3$ , BRAUN ら<sup>7)</sup> による  $\alpha, \beta-4\text{CaO} \cdot 7\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\gamma-4\text{CaO} \cdot 2\text{FeO} \cdot 9\text{Fe}_2\text{O}_3$  など非常に多くの種類のもものが報告されている。これら二元系、三元系カルシウムフェライトの鉱物学およびその冶金的性質の解明を目的として、浅田ら<sup>8)</sup>, 小島ら<sup>9)</sup> によつて系統的な研究がなされている。さらに  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の入った化合物として DAYAL ら<sup>10)</sup>, LISTER ら<sup>11)</sup> による  $\text{CaO} \cdot 3(\text{Al}, \text{Fe})_2\text{O}_3$  固溶体の研究などがあげられる。上述のようにこれまでに報告されているものは二元系または  $\text{FeO}$  もしくは  $\text{Al}_2\text{O}_3$  成分を加えた三元系カルシウムフェライトに限られたものがほとんどで  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を同時に固溶した多成分系カルシウムフェライトの相関係についてはほとんど明らかにされていない。

石灰自溶性焼成鉄に生成するカルシウムフェライトの固溶関係についてこれまでに報告されている代表的な EPMA による測定結果を 2 価の酸化物 ( $\text{MgO}+\text{CaO}$ ), 3 価の酸化物 ( $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), 4 価の酸化物 ( $\text{SiO}_2$ ) に分類し, mol% で Fig. 1 に示す。

HANCART ら<sup>12)</sup> は、焼成鉄および合成系試料による実験からこの相は、“Silico-ferrite of calcium and Alumina” であるとし、一般式として、 $n_1(\text{Fe}_2\text{O}_3) \cdot n_2(\text{SiO}_2)$

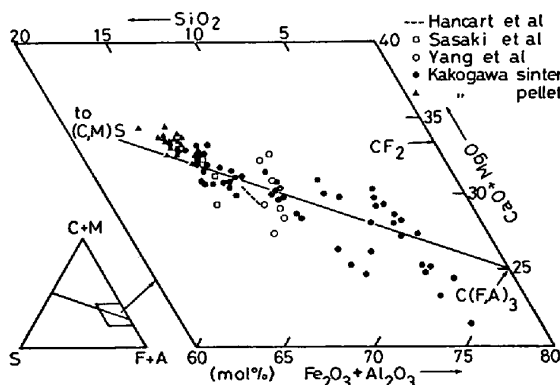


Fig. 1. Chemical composition of the multi-component calcium ferrite phases present in dolomite-fluxed pellets and lime-fluxed sinters. Results of previous studies are also plotted for comparison.

$\cdot n_3(\text{Al}_2\text{O}_3) \cdot 5\text{CaO}$ ; ( $n_1+n_2+n_3 \sim 12$ ) を見だし,  $\text{CaO}/\text{SiO}_2=1.6$  以上の焼成鉄中に存在するものは,  $7\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{CaO} - 9\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 0.5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{CaO}$  間の組成を有する固溶体であるとした。また COHEUR<sup>13)</sup> も、この結晶はヘミカルシウムフェライトから誘導される構造であるとして同様の報告を行つた。佐々木<sup>14)</sup> らは焼成鉄を用いた測定結果から、この相は  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を数% から+数% 固溶していること、また同時に  $\text{SiO}_2$  をも数%含有するが近接のけい酸塩からの寄与と考え基本型はやはり  $\text{CaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$  であると推定し、BOGAN<sup>15)</sup> らの主張する  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$  のような stoichiometry をもつものでないことを報告している。一方、楊<sup>16)</sup> らは、合成 4 元系  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$  における  $\text{Al}_2\text{O}_3=2\%$  面での  $1300^\circ\text{C}$  における晶出相の EPMA による測定結果から  $10 \cdot \text{CaO} \cdot x\text{Al}_2\text{O}_3(26-x-y) \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot y\text{SiO}_2$  に沿う固溶状態を推定し、 $x$  の上下限を  $x=0.92, 2.22$  と推測している。Fig. 1 には、著者<sup>17)</sup> による加古川製鉄所の焼成鉄およびドロマイト添加ペレット中に存在するカルシウムフェライトの EPMA 測定結果を同時にプロットした。Fig. 1 にみられるように、焼成鉄中に生成するカルシウムフェライトは  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を必ずしかもかなり広い固溶幅をもつて含む固溶体であることが明らかであるが、その固溶関係は EPMA 測定精度の問題や実用焼成鉄の組織の不均一性などの問題もあり明確ではないが、 $\text{CaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$  を基本構造とみなすことに疑義があつた。著者らは前報<sup>17)</sup> において合成系での実験によりこの化合物は、ヘミカルシウムフェライトではなく  $\text{CaO} \cdot 3(\text{Fe}, \text{Al})_2\text{O}_3$  を端組成とし、 $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$  との固溶体であることを初めて提唱している。

## 3. 実験方法

### 3.1 試料

4 成分系カルシウムフェライト;  $m[\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2] \cdot n[\text{CaO} \cdot 3(\text{Fe}, \text{Al})_2\text{O}_3]$  (以後  $A=\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $S=\text{SiO}_2$ ,  $C=\text{CaO}$ ,  $F=\text{Fe}_2\text{O}_3$  の略号を用いて表現する。この場合の化学式は  $m[\text{C} \cdot \text{S}] \cdot n[\text{C}(\text{F}, \text{A})_3]$  となる。) の固溶限および結晶構造を決定するにあつて 3 種類の合成 4 元  $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{CaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$  系試料を試薬合成により作製した。その一つは、実用焼成鉄相当化学組成によるシリーズで、ペレット、焼成鉄中にあらわれるカルシウムフェライトの固溶限を推定するため  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  を 85.79 wt% ( $T. \text{Fe}=60\%$ ) に固定し、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  を 0~3 wt%,  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  を 1.0~2.2 に変化させたものである。第 2 のシリーズは、 $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の固溶限を確定するため  $\text{CS}-\text{CF}_3-\text{CA}_3$  面上で  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を 3~12 wt%,  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$

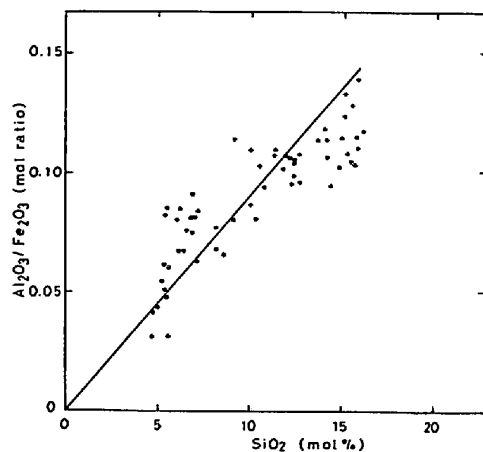


Fig. 2. Relation of  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$  molar ratio and the  $\text{SiO}_2$  solid solubility of the multi-component calcium ferrites present in pellets and sinters.

を 6~23,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  を 75~82 wt% まで変化させたものである。第 3 のシリーズはカルシウムフェライト単相であり、上記固溶体の化学式において  $m/n=0$  ( $\text{SiO}_2=0\%$ ) から  $m/n=1.33$  ( $\text{SiO}_2=20\text{ mol}\%$ ) までの組成につき、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$  比をペレット、焼結鉱中のカルシウムフェライトの EPMA 測定により得られている Fig. 2 の関係を用いて配合し、 $1250^\circ\text{C}$ 、大気中にて 60 h の固相反応によつて合成した。これらの試料は格子定数、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  固溶度依存性の測定に用いた。また  $m/n=0.67$  ( $\text{SiO}_2=12.5\text{ mol}\%$ ) の試料については、 $1350^\circ\text{C}$ 、白金るつば中にて溶解後、 $1250^\circ\text{C}$  まで  $1.5^\circ/\text{min}$  で徐冷して単結晶を作製し、結晶構造解析用に供した。

### 3.2 解析方法

鉱物の化学組成の定量は、エネルギー分散型 EPMA によつた。測定精度については、けい酸塩標準試料 (スミソニアン博物館) 21 種類について各成分の測定値の 68% が  $\pm 0.3\%$  の絶対誤差内にあることが確認されている<sup>18)</sup>。粉末の X 線回折は、12 kW 回転対陰極型 X 線発生装置 ( $\text{CuK}_\alpha$ ) を用いて行い、カルシウムフェライト相単一反射 20~30 本を用いて最小 2 乗法により三斜晶系の 6 つの格子定数を決定した。単結晶の構造解析は、30 kW 回転対陰極型 X 線発生装置 ( $\text{MoK}_\alpha$ ) を用いたプリセッション写真、錐軸写真により、反射の消滅則を測定し、空間群の推定、双晶の有無の判定を行つた。さらに 4 軸自動 X 線回折装置を用いて構造因子を測定し、パターン合成により酸素パッキングの積層状態を推定し、8 または 4 面体位置への陽イオンの配置について定性的な検討を行つた。

## 4. 実験結果と考察

### 4.1 合成 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 系における 4 成分系カルシウムフェライトの固溶状態および固溶限

Fig. 3 は合成  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$  系において生成する 4 成分系カルシウムフェライト相の  $1250^\circ\text{C}$  での平衡組成について、EPMA 測定結果を mol% で  $\text{CaO-SiO}_2\text{-(Al}_2\text{O}_3\text{+Fe}_2\text{O}_3)$  面に平行投影したものである。化学組成は前報<sup>17)</sup>で指摘したように CS-C(F, A)<sub>3</sub> 線上にあることが明らかである。図中黒丸は実用のペレット、焼結鉱相当化学組成 (第 1 シリーズ) において生成したカルシウムフェライトの組成を示し、白丸は高  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$ 、高  $\text{Al}_2\text{O}_3$  組成 (第 2 シリーズ) において生成したものを示した。第 1 シリーズにおける  $1250^\circ\text{C}$  での 4 成分系カルシウムフェライトとの共存相は、ヘマタイトおよびシリケートガラスであつた。この 4 成分系フェライトの生成に必要とする全体化学組成は、例えば  $\text{Al}_2\text{O}_3=1\%$  では、 $\text{CaO}/\text{SiO}_2=1.6$  以上、 $\text{Al}_2\text{O}_3=3\%$  では  $\text{CaO}/\text{SiO}_2=1.3$  以上といった具合であり、低  $\text{Al}_2\text{O}_3$  組成では高  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  組成を必要とする。

焼成鉱相当化学組成において生成するカルシウムフェライトの  $\text{SiO}_2$  固溶範囲は 6~12.5 mol% であることが認められ、Fig. 1 にみられた結果をうらづけている。Fig. 1 にみられるとおり、ドロマイト添加ペレツ

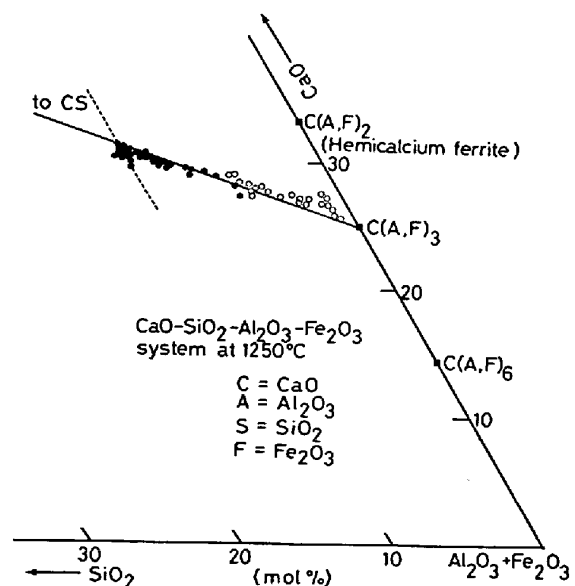


Fig. 3. The equilibrium solid solution state at  $1250^\circ\text{C}$  of the quaternary calcium ferrite formed in the synthetic  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$  system. Closed circles are for the series with chemical composition near industrial pellets and sinters and the open circles for high  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  specimens.

トの場合はほぼ一定の組成範囲内にあるが、焼結鈹の場合は  $CS-C(F, A)_3$  線に沿って、 $SiO_2, Al_2O_3$  の広い固溶幅をもっているのが特徴的である。この原因として原料組成がペレットに比較して不均質であることによる他、焼結過程における最高温度、酸素分圧、冷却速度などの相違が影響しているものと考えられる。これについてはさらに後述するように、冷却時における分別結晶作用に起因していることも指摘される。 $SiO_2$  の固溶限は 12.5 mol% であり、いかなる高  $SiO_2$  組成を有する出発物質からもこれを超えるものは測定されなかつた。この  $SiO_2$  固溶上限における理想化学組成は、 $2[CS] \cdot 3[C(F, A)_3]$  である。一方、 $CS-C(F, A)_3$  組成線にそつて  $Al_2O_3$  成分の固溶の増加により低  $SiO_2$  固溶フェライトが生成し、 $Al_2O_3$  が約 13 mol% 以上では  $SiO_2$  を含まないフェライトすら生成しようと推定される。この固溶体の  $SiO_2$  を含まない端成分はこれまで広く受け入れられているヘミカルシウムフェライトではなく、 $C(F, A)_3$  であることが明らかである。この低  $SiO_2$  側におけるフェライトの測定値は  $CS-C(F, A)_3$  線から若干  $CaO$  側にずれる傾向にあつた。低  $SiO_2$  領域に生成するカルシウムフェライトの  $Al_2O_3$  含有端組成の  $Al^{3+}, Fe^{3+}$  置換状況については未確定であり、端成分は  $CA_3$  より低い  $Al_2O_3$  の固溶状態にある可能性も考えられる。しかし実用のペレット、焼結鈹に現れるカルシウムフェライトの  $Al_2O_3$  は、7% 以下と低く、本報告では  $Al^{3+}$  は  $Fe^{3+}$  を 1 対 1 に置換すると仮定し、以下の議論を進めた。

Fig. 4 は、4 成分系カルシウムフェライトの 1250°C における生成領域を  $CS-CF_3-CA_3$  面に展開して示したものである。上述の  $SiO_2$  固溶上限組成は、この図において、 $C_5S_2F_9-C_5S_2A_9$  線で示される。また実用のペレット、焼結鈹中に含まれるフェライトの固溶状態をも同時に示した。この場合  $Al_2O_3/Fe_2O_3$  mol 比は  $SiO_2$  mol% に対して Fig. 2 で示されるように直線関係にあつた。これについてはこの結晶の 4 面体位置へのイオンの配置状況を反映していると考えられるが、4.3 で改めて考察する。 $Al_2O_3$  の固溶下限に関して、比較的高い  $SiO_2$  固溶フェライトの生成に必要な  $CA_3$  固溶下限は約 2 mol% であるが、 $SiO_2$  の固溶の減少とともに  $CA_3$  固溶度の急激な増加を必要とし、 $SiO_2$  を含まないカルシウムフェライトの生成には約 20 mol% の  $CA_3$  の固溶を要すと推定される。この 3 成分系フェライトは DAYAL ら<sup>10)</sup>、LISTER ら<sup>11)</sup> によつて報告されている  $C(F, A)_3$ ; (55~81 mol%  $CF_3$ ) と一致し、化学組成において 4 成分系フェライトと連続的であると考えられる。

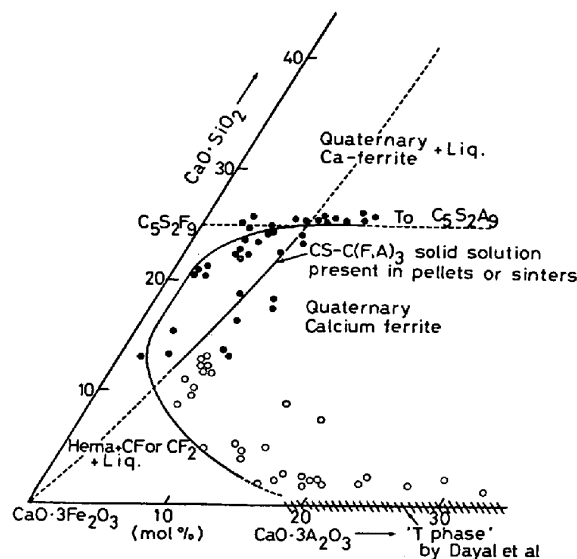


Fig. 4. The formation region projected to the  $CaSiO_3-CaAl_6O_{10}-CaFe_6O_{10}$  plane of the quaternary calcium ferrite in the synthetic system. Closed circle for the series with chemical composition near industrial pellets and sinters and open circle for high  $Al_2O_3$  and  $CaO/SiO_2$  specimens.

この固溶体は、Fig. 6 にみられるように  $SiO_2$  の広範囲な固溶幅をもつにもかかわらず、 $SiO_2$  を含まない 3 成分系フェライトを除いて、全く同一の X 線回折パターンを示し、実用の焼結鈹中のカルシウムフェライトとも完全に一致する。すなわち、この 4 成分系カルシウムフェライトは、 $CaO-SiO_2-Al_2O_3-Fe_2O_3$  4 面体空間において  $CS, CA_3, CF_3$  を端成分とする広範囲な面内で生成し、その結晶は同一構造に属する特異な固溶体であるといえる。

#### 4.2 4 成分系カルシウムフェライトの分解溶融過程

石灰自溶性焼成鈹では、この多成分系カルシウムフェライトは 1100°C 近傍から固相反応によつて生成し始め、スラグ融液の発生と共に 1200°C 近くでその生成量を急増する<sup>17)</sup>。さらに高温になるに従つてこの相が分解溶融することにより、ヘマタイトが晶出し、同時にスラグ融液量が急増する。このカルシウムフェライトの分解溶融は、スラグ融液量の増大による気孔率の低下、鉄酸化物粒子間の結合相のシリケートガラス化、晶出ヘマタイトの増大などをもたらす焼成鈹の被還元性、軟化収縮性、還元粉化性等高温還元性状に重要な影響を与えるものである。このフェライトの分解溶融過程は化学組成、特に  $CaO/SiO_2, Al_2O_3$  量に大きく依存するが、高温における平衡関係についての検討はまだ十分になされていない。

Fig. 5 (a) は、4 成分系のカルシウムフェライト単一相の加熱分解過程における組成変化を  $CaO-Fe_2O_3-$

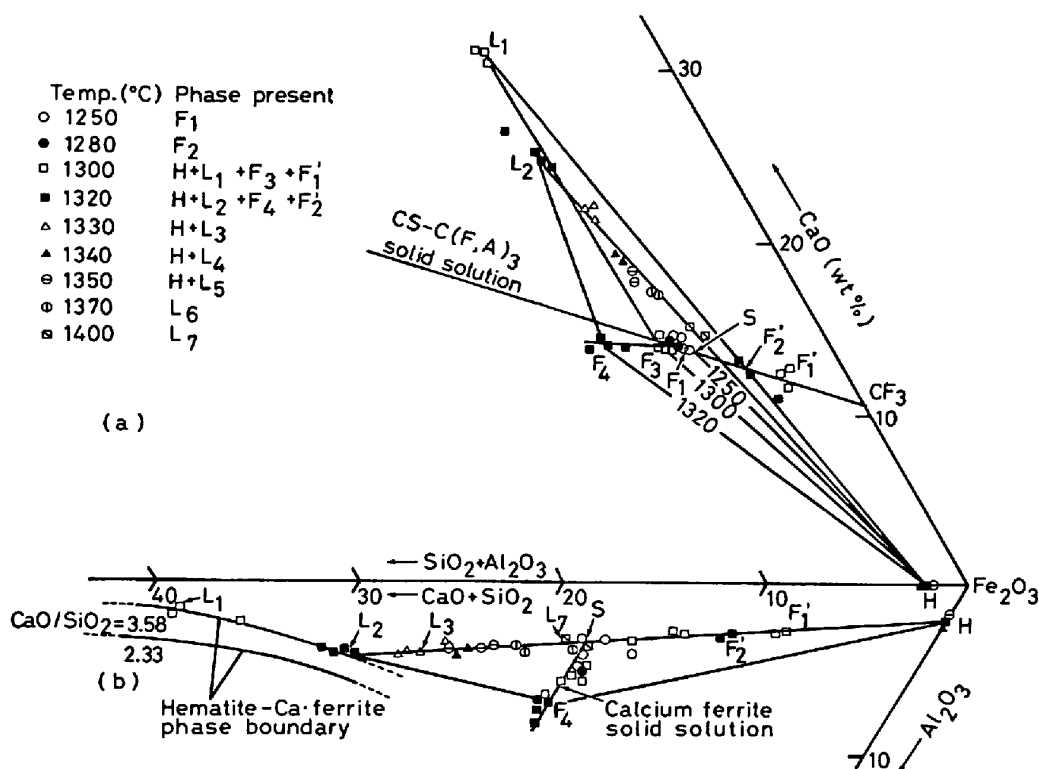


Fig. 5. Change in the chemical composition of the quaternary calcium ferrite crystal and the co-existing liquid with temperature in the synthetic system.

( $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3$ ) 面に平行投影して示したものである。S 点は  $1250^\circ\text{C}$  における出発組成 ( $m[\text{CS}] \cdot n[\text{C}(\text{F}, \text{A})_3]$ ,  $m/n=0.35$ ,  $\text{CaO}/\text{SiO}_2=3.58$ ) を示す。  $1280^\circ\text{C}$  以上でカルシウムフェライトは分解溶解し始めヘマタイトを晶出する。さらに昇温によつて  $1330^\circ\text{C}$  で完全に分解溶解して、融液組成はヘマタイト初晶空間に入りほぼ単調に  $L_1 \rightarrow L_2 \rightarrow S$  の組成変化をする。この間のカルシウムフェライトへの  $\text{Al}_2\text{O}_3$  成分の固溶度は、約 3 wt% から 8 wt% まで上昇する。高温でのフェライト組成の測定値は  $\text{CS-C}(\text{F}, \text{A})_3$  線から低  $\text{CaO}$  側にずれる傾向にある。この原因については、一般に鉄酸化物を多く含む融液には空気中でも  $\text{Fe}^{2+}$  が多く存在するため<sup>2)11)</sup>、熱解離により生成した  $\text{Fe}^{2+}$  がカルシウムフェライト結晶内で  $\text{Ca}^{2+}$  を置換している可能性があり、EPMA 分析では  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  の分離定量は困難であるため、すべて  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  とみなしたことによると考えられる。高温側におけるカルシウムフェライトの組織の特徴として、自形の結晶周辺部に累帯 (zoning) 現象が観察されることであり、この累帯組織の EPMA 測定結果を  $F_1'$ ,  $F_2'$  で示す。

$F_1'$ ,  $F_2'$  組成は融液の組成  $L_1$ ,  $L_2$  と共存するヘマタイトの結線と  $\text{CS-C}(\text{F}, \text{A})_3$  線の交点にほぼ位置し、結晶の中心部に比較してかなり  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  成分が低く、

$\text{Fe}_2\text{O}_3$  成分に富んだ組成を示すがなおこのカルシウムフェライト固溶体の一部であることは変わらない。この現象は焼成鉱中にしばしば観察される特徴的なカルシウムフェライト組織の生成過程を理解するの一つの手がかりを与える。  $\text{CaO}/\text{SiO}_2$  が 1.6~2.0 である焼結鉱においてヘマタイト、マグネタイト、カルシウムフェライト融液の相組み合わせが一般的である。この場合細脈状の組織を呈した柱状または針状のカルシウムフェライトが多く観察される。これは焼結過程における酸素分圧あるいは温度の変化により刻々変化するカルシウムフェライトの平衡固溶状態への移行がフェライト相中の  $\text{Al}^{3+}$  イオンなどの拡散が遅いためおいつかないこと (すなわち分別結晶作用) に起因する累帯現象と推定される。

このことはさらに熔融状態からの平衡結晶化過程の観点から次のように理解できる。上述の相関係を ( $\text{CaO} + \text{SiO}_2$ )- $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  面に平行投影して Fig. 5 (b) に表示した。高温でヘマタイト初晶空間にある融液組成は、冷却されるとともに平均組成 S と  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を固溶したヘマタイト (H) を結ぶ線上を H から遠ざかり  $L_2$  でヘマタイトと融液の包晶反応により  $F_4$  組成をもつたカルシウムフェライトを晶出する。以後このフェライトは  $\text{Al}_2\text{O}_3$  固溶度を下げつつ S に向かい、融液組成は  $L_1$  に向かつて結晶化を完了する。冷却速度が急速な場合には、

$Al^{3+}$  の拡散が遅れて上述の累帯を起こすこととなる。ここで示される  $L_1L_2$  線はヘマタイト-カルシウムフェライト相平衡線であり、 $Fe_2O_3$ -CaO-SiO<sub>2</sub> 面とは交わることがない。Fig. 5 (b) には、CaO/SiO<sub>2</sub>=2.33 の場合の相平衡線をあわせて示す。この相平衡線は、CaO/SiO<sub>2</sub> が低くなると高 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 組成側に移動する傾向を示すため、同一 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 組成でもヘマタイトと出発組成との延長線がヘマタイト-カルシウムフェライト相平衡線と交わりにくくなりカルシウムフェライトの生成が抑制されることが理解できる。

焼結鉄中の2次ヘマタイトと低温還元粉化の関連について数多くの指摘がある。その微視的機構は Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に富む相の析出による結晶歪みであるという説<sup>22)</sup>と2次ヘマタイト結晶の形状(骸晶状菱形)に起因するという説<sup>23)</sup>があり、いまだ定まらないが、2次ヘマタイトの成因については焼結最高温度でけい酸塩融液と共存していたマグネタイトが冷却過程でヘマタイトに転移するという過程が定説<sup>22)23)</sup>となつている。Fig. 5 に示されるカルシウムフェライトの分解溶解でもつとも重要なことは、昇温過程でヘマタイトを晶出することである。今までの成因とまったく異なつた過程で2次ヘマタイトが生成しうることを示しており未解明ではあるが、還元粉化と密接に関連している可能性を指摘することができる。

#### 4.3 結晶構造

合成系カルシウムフェライト； $m[CS] \cdot n[C(F, A)_3]$  の粉末X線回折パターンの一例 ( $m/n=0$ ；CAF<sub>2</sub> および  $m/n=0.35 \sim 1.08$ ) を実用の焼結鉄のパターンとともに Fig. 6 に示す。カルシウムフェライト単一相は、SiO<sub>2</sub>=5 mol% ( $m/n=0.22$ ) 以上の組成で得られた。X線回折パターンからみられるとおり、この4成分系フェライトは SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の広範囲な固溶幅をもつにもかかわらず完全に同一の回折パターンを示し、実用の焼結鉄中のカルシウムフェライト (Fig. 6 (5) で鉄酸化物を除いた白ぬきの回折ピーク) と完全に一致する。しかし Fig. 6 (1) に示したように、3成分系フェライト；CAF<sub>2</sub> は4成分系カルシウムフェライトと化学組成において連続的であるにもかかわらずその回折パターンは異なつている。SiO<sub>2</sub>=2.5 mol% ( $m/n=0.11$ ) の試料はヘマタイトと未同定相の混合物であり、SiO<sub>2</sub>=0% ( $m/n=0$ ) では大部分がヘマタイトであつた。この二試料は Fig. 4 に示されるカルシウムフェライト生成領域外に位置し、矛盾しないものである。

SiO<sub>2</sub> 固溶上限の理想化学組成  $C_5S_2(F, A)_9$  を有する単結晶を用いて、後述する4軸X線回折結果により指数づけされた粉末X線回折結果を Table 1, Fig. 7 (3)

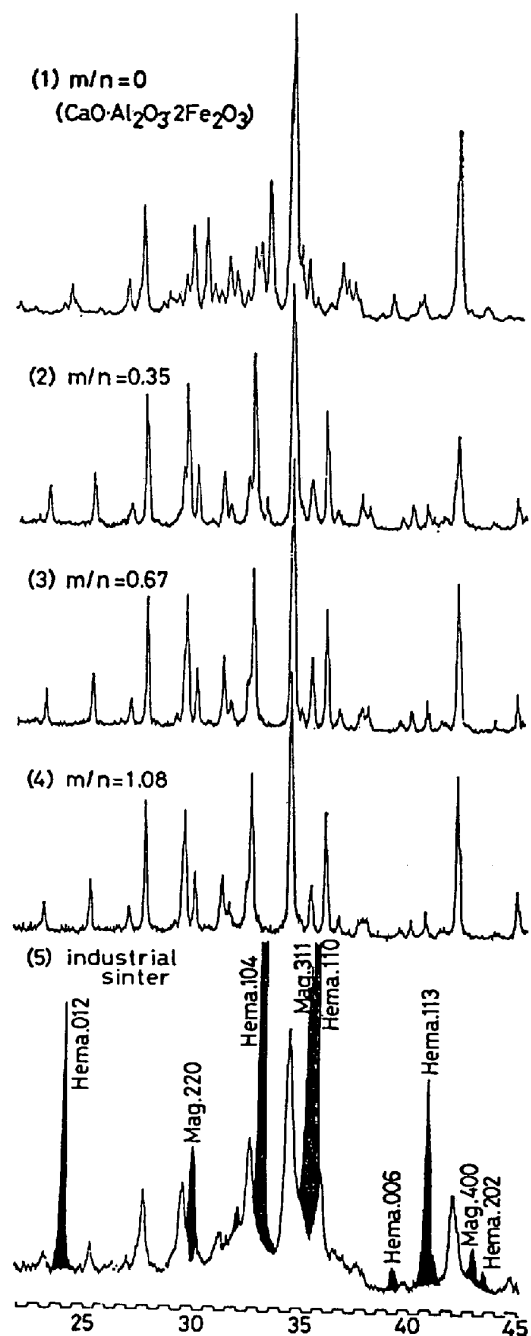


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of synthetic calcium ferrites :  $m[CaSiO_3] \cdot n[Ca(Fe, Al)_6O_{10}]$  and industrial sinter. Note that the diffraction patterns (2)-(4) are almost same and furthermore peaks other than that due to iron oxides in (5) are completely identical to (2)-(4).

に示す。Fig. 7 (1) は単結晶に基づく回折強度を示し、Fig. 7 (2) は回折線の重なりを粉末X線回折パターン Fig. 7 (3) と比較するためガウス関数を仮定して合成したものである。この固溶体の格子定数の SiO<sub>2</sub> 固溶度 (EPMA 測定値) 依存性を Fig. 8 に示す。SiO<sub>2</sub> の固溶の増加とともにその固溶限近く (約 6 wt%) まで 3.2% の単調な単位胞体積の増加を示し、さらに

Table 1. Powder diffraction data for the quaternary calcium ferrite.

h	k	l	d <sub>obs</sub> (Å)	I	h	k	l	d <sub>obs</sub> (Å)	I
0	0	1	8.268	15	-2	2	1	2.741	60
1	0	0	8.268		-3	-3	2	2.741	
-1	0	1	7.648	5	-2	-2	3	2.741	
-1	-1	1	7.138	2	2	-1	1	2.741	
0	1	1	6.573	2	0	1	3	2.741	
-2	-1	1	4.983	2	2	4	0	2.605	
1	0	1	4.917	5	-2	2	2	2.605	
-1	0	2	4.520	4	-2	2	0	2.605	
-2	0	1	4.520		-3	-2	3	2.605	
0	2	1	4.311	10	-1	-2	3	2.605	
-2	-2	1	4.311		1	3	2	2.605	
-1	1	2	3.887	1	-1	3	0	2.605	5
-2	0	2	3.818	10	0	-1	3	2.574	
1	3	0	3.504	20	-3	0	3	2.540	
-1	2	0	3.504		2	2	2	2	2.540
-2	-3	1	3.339	3	3	2	1	2.540	20
1	1	2	3.287	0	0	2	3	2.493	
0	2	2	3.287	10	-4	-2	1	2.493	
1	0	2	3.200		2	0	2	2	2.455
2	0	1	3.200	50	-4	-3	1	2.392	5
0	3	1	3.056	3	-2	-3	3	2.392	
1	2	2	3.024	20	2	4	1	2.392	
3	2	0	3.024		3	4	0	0	2.392
3	1	0	3.024	5	-3	1	0	2.377	
-1	0	3	3.013		0	4	0	0	2.377
-3	0	1	3.013	50	-2	-4	2	2.377	
1	-2	1	2.968		-2	2	3	2.284	
0	-2	2	2.968	25	-3	1	3	2.284	3
-2	0	3	2.915	2	-2	0	4	2.258	
-3	0	2	2.915	2	-4	0	2	2.258	
0	-3	1	2.856		20	0	-4	1	2.220
1	-1	2	2.826	10	-1	-4	2	2.220	5
3	3	0	2.761	20	0	3	3	2.187	
-1	-3	2	2.761	20	-2	3	1	2.187	

SiO<sub>2</sub> 固溶の増加により急激な体積の減少を示した。この単位胞体積の増加は SiO<sub>2</sub> の固溶度の増加により、また減少は Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 固溶度の増加によると考えられる。

C<sub>3</sub>S<sub>2</sub>(F, A)<sub>9</sub> の単結晶のプリセッション写真で観測された C-面心副格子 (C-centered sub cell) を形成する主回折スポットの解析から、基本構造は擬単斜晶系で、格子定数  $a=9.979\text{Å}$ ,  $b=15.262\text{Å}$ ,  $c=5.307\text{Å}$ ,  $\beta=100.23^\circ$  であり空間群 C2/c と推定された<sup>17)</sup>。強力 X 線源を用いたプリセッション写真、錐軸写真の厳密な解析から、 $k=n/2$ ,  $l=m/2$  に弱い回折が観測された。この結果 true cell は三斜晶系であり、その既約格子の格子定数は  $a=10.057\text{Å}$ ,  $b=10.567\text{Å}$ ,  $c=9.092\text{Å}$ ,  $\alpha=95.45^\circ$ ,  $\beta=114.33^\circ$ ,  $\gamma=64.13^\circ$  であることが明らかとなった。また 10 個以上の結晶のプリセッション写真の解析結果から、どの結晶も例外なく双晶構造をもつことが判明した。

双晶結晶 (体積比 1:9) を用いて 4 軸自動 X 線回折装置により構造因子 (約 3850 反射) を測定し、結晶構造解析を試みた。厳密な原子位置の決定は未解決であるが、実測構造因子に基づくパターン合成によりこの 4 成分系カルシウムフェライトの結晶構造に関して次の定性的な知見が得られた。パターン合成によつて得られた b-c 面には、立方稠密に積層した明確な酸素のパッキングの存在が認められた。Fig. 9 に a-c 面のパターンマップを示す。このマップはパッキングを構成する

酸素位置、8 面体位置、4 面体位置以外のいかなる原子間ベクトルも観測されないことと 4 面体位置の関与したベクトルのピークが強い特徴を示している。このことよりこの結晶には 8 面体位置のみならず 4 面体位置に陽イオンがかなり多く配置していることが推測される。この結晶の化学組成から考えて Fe<sup>3+</sup> イオンが最も多い陽イオンであり、Fe<sup>3+</sup> は Ca<sup>2+</sup> を除く構成陽イオン中最も大きなイオン半径をもつにもかかわらず寸法的にきゆうくつな 4 面体位置をかなり多く占めている構造であることが想像される。この固溶体の端組成である CF<sub>3</sub> は、2 元系 CaO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> において存在しないことを考慮すると 4 配位位置を好むイオン半径の小さな Si<sup>4+</sup>, Al<sup>3+</sup> イオンが 4 配位 Fe<sup>3+</sup> を置換することによつてはじめて構造が安定化するのではないかと考えられる。

この固溶体はその一つの端組成と同一化学組成を持つ鉱物であるオラストナイト (wollastonite) と非常に類似した結晶学的挙動をとる<sup>18)</sup>。すなわちこの 2 つの結晶は、true cell は三斜晶系であるが単斜晶系対称の反射が強く、三斜晶系、単斜晶系の二像現象を共に示す。一般に物質 A, B の化学式で与えられる中間相 Am Bn の結晶構造は、A, B のいずれかの単位胞レベルの双晶で作られているような場合が少なくないことが竹内<sup>20)</sup> によつて指摘されている。すなわち端組成 m[CS], n[C(F, A)<sub>3</sub>] であるこの固溶体の構造は、端組成であるオラストナイト構造を含む双晶操作を媒介として作り上げられていることが予想され、単位胞レベルの双晶が一定化学組成の変化を誘発し新しい構造を生成するという 'Tropochemical cell twinning'<sup>21)</sup> と密接に関係した結晶構造の一例と推察される。上記の推察に関連した現象として、Fig. 8 にみられるようにいずれも Fe<sup>3+</sup> にくらべてイオン半径の小さな Si<sup>4+</sup>, Al<sup>3+</sup> で置換するにつれ Al<sup>3+</sup> は単位胞体積を減ずるのに対し、Si<sup>4+</sup> は逆に体積を増加させる異常なふるまいを示すことが指摘できる。この結晶内で Si<sup>4+</sup> と Al<sup>3+</sup> はランダムに原子位置を置換占有しているならばこのような挙動はありえない。もしもこの 4 成分系カルシウムフェライト結晶の構造がオラストナイトとスピネルレイヤー (spinel layer) の単位胞レベルの双晶で構成されていると仮定すると 2 種の 4 面体位置が可能となり、すなわち Si<sup>4+</sup> の増加はオラストナイトレイヤーの量を増やし、単位胞体積を増加させ、Al<sup>3+</sup> はスピネルレイヤーでの 4 面体位置の Fe<sup>3+</sup> を置換することによつて単位胞体積を減少させるものと考えられることができる。

さらに厳密な結晶構造解析は今後の課題である。

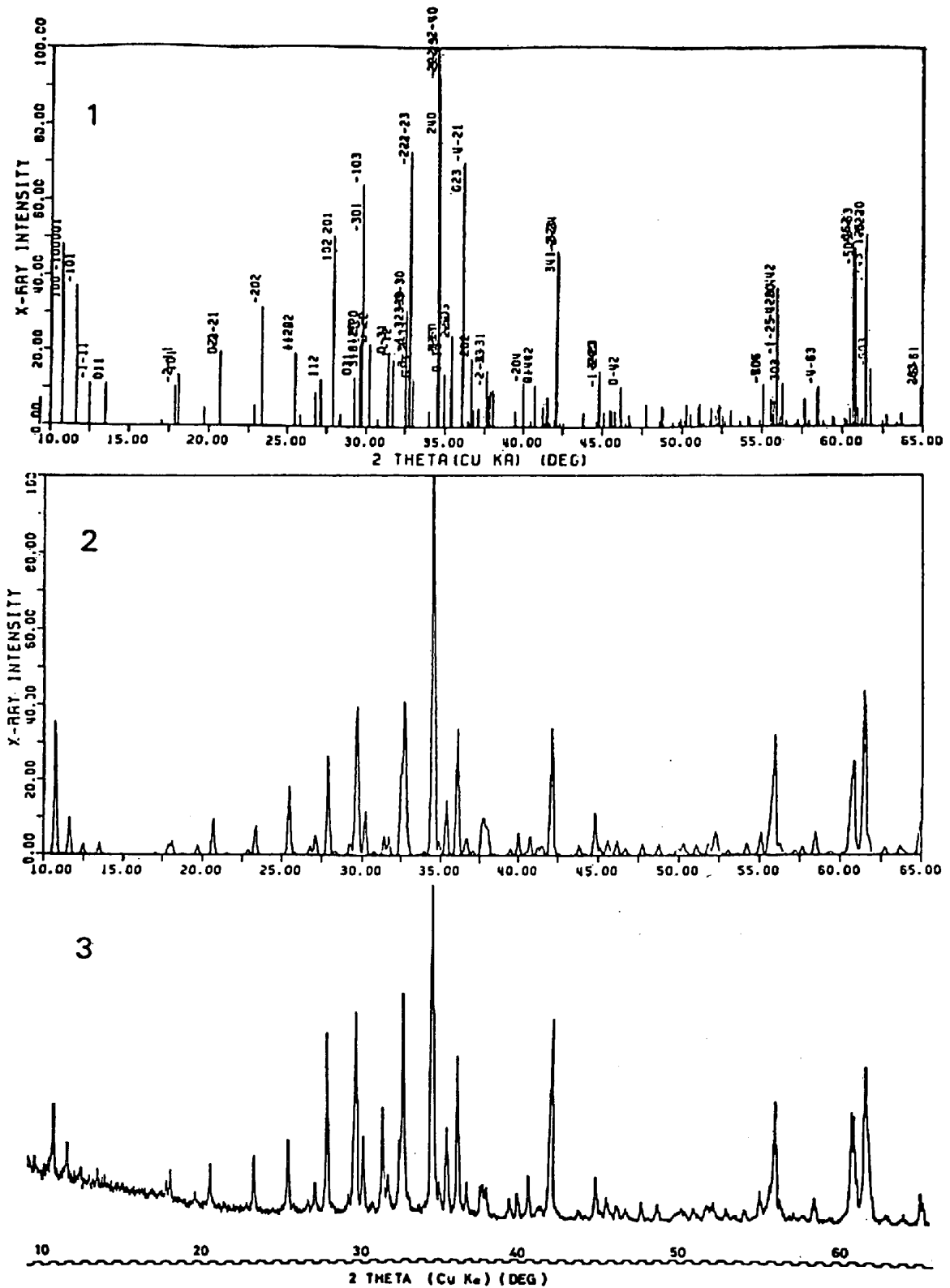


Fig. 7. X-ray diffraction patterns of a quaternary calcium ferrite ( $\text{Ca}_5\text{Si}_2(\text{Fe,Al})_{18}\text{O}_{36}$ ). (1) calculated intensities based on single crystal x-ray analysis, (2) synthesized powder pattern assuming Gaussian distribution profile and (3) observed x-ray diffraction pattern (Cu K $\alpha$ ).



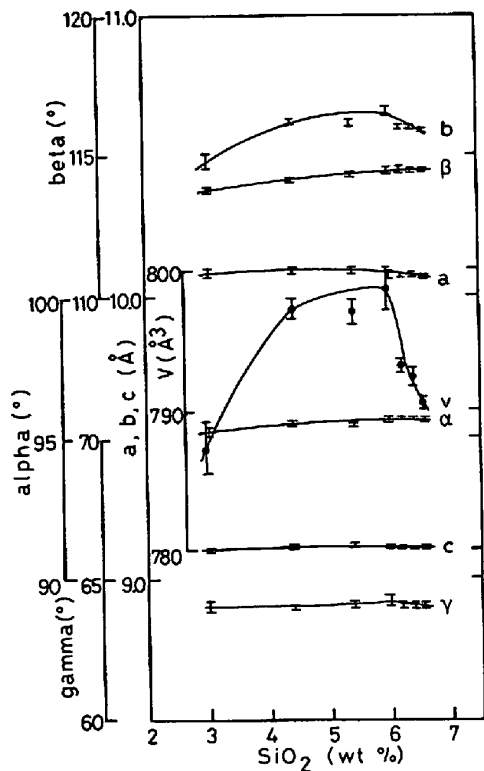


Fig. 8. Effect of SiO<sub>2</sub> solubility on the triclinic lattice parameters of the quaternary calcium ferrite phases.

5. 結 言

ペレット、焼結鉱中に生成するカルシウムフェライトの固溶状態、結晶構造について EPMA 解析, X線構造解析により調べた結果、この固溶体はこれまでに一般に報告されている CaO·2Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ヘミカルシウムフェライト)ではなく、SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 成分をかなり固溶した全く新しい結晶であることを明らかにした。

これは CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系での 4 面体空間において CaO·SiO<sub>2</sub>, CaO·3Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO·3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を端成分とする面内で広範囲に生成する 4 成分系カルシウムフェライトであり、その組成は CaO·SiO<sub>2</sub>-CaO·3(Fe, Al)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 線上にある。SiO<sub>2</sub> 固溶限は、1250°C において 12.5 mol% であり、その理想化学組成は Ca<sub>5</sub>Si<sub>2</sub>(Fe, Al)<sub>18</sub>O<sub>36</sub> と考えられる。現実のペレット、焼結鉱に現れるカルシウムフェライトの SiO<sub>2</sub> 固溶度は 6~12.5 mol% である。低 SiO<sub>2</sub> 固溶カルシウムフェライトの生成は、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の高い組成を必要とし、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 13 mol% 以上では SiO<sub>2</sub> を含まない 3 成分系 CaO·3(Fe, Al)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> も生成すると推定される。一方 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 固溶度の下限は CaO·3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> で約 2 mol% である。

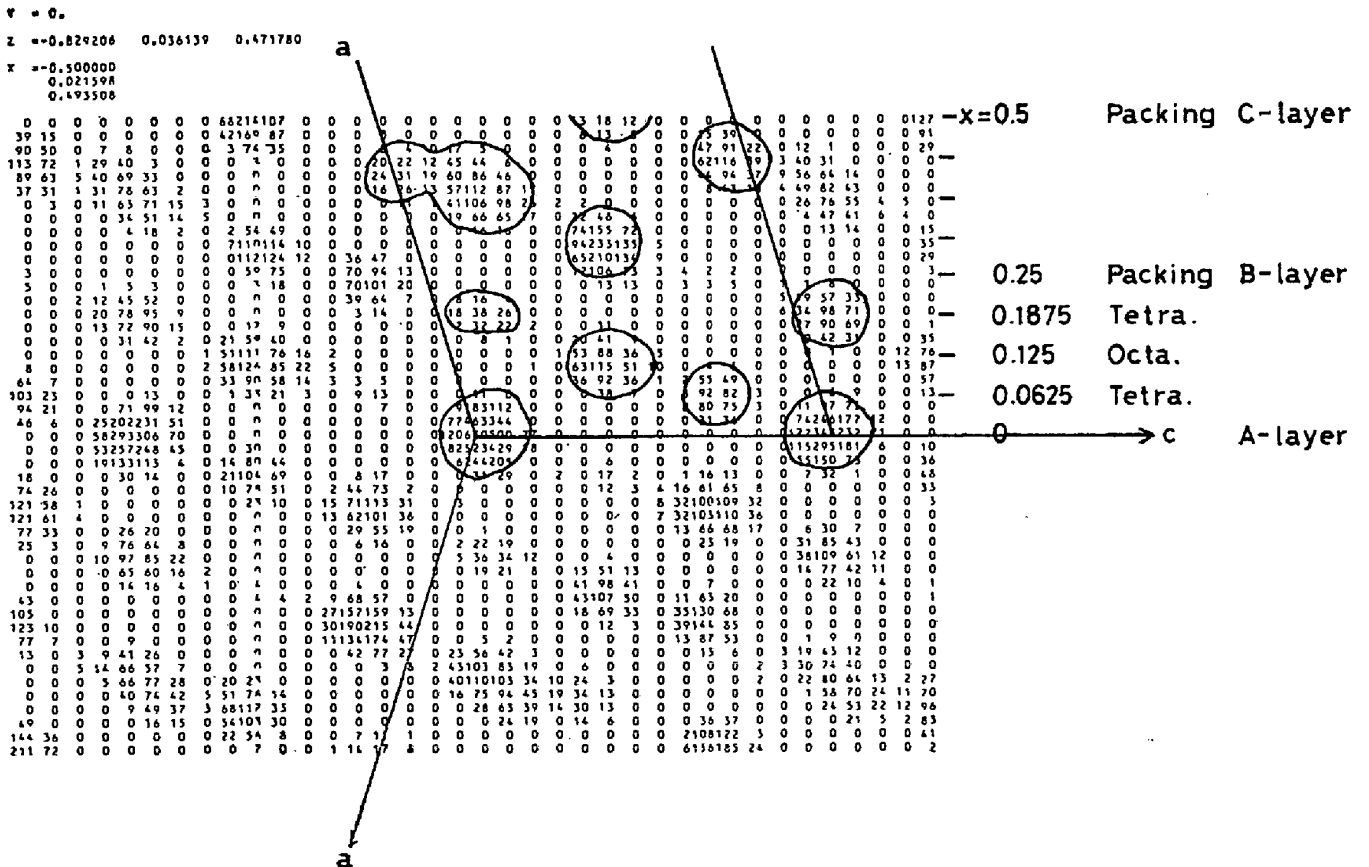


Fig. 9. Patterson map of a-c plane of the quaternary calcium ferrite showing very strong peaks of vectors attributed to the cations in the tetrahedral sites.

この4成分系カルシウムフェライトの結晶化過程を平衡状態図の観点から明らかにした。この結晶の組成はフェライトの初晶空間から深く離れたヘマタイト初晶空間に位置し、冷却とともにヘマタイトと融液の包晶反応でこの4成分系ヘマタイトを晶出する。このことは逆に、このフェライトは昇温により分解溶解し、2次ヘマタイトを晶出することを意味し、焼結鉱における低温還元粉化現象との関連を指摘した。さらに焼結鉱に特有なカルシウムフェライトの累帯現象は冷却途中の分別結晶作用に起因していることで説明できた。

この結晶は、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ の広い固溶度をとるにもかかわらず同一結晶構造を有し、 $\text{SiO}_2$ 固溶上限組成における格子定数は三斜晶系で  $a=10.057\text{\AA}$ 、 $b=10.567\text{\AA}$ 、 $c=9.092\text{\AA}$ 、 $\alpha=95.45^\circ$ 、 $\beta=114.33^\circ$ 、 $\gamma=64.13^\circ$  である。結晶構造は現時点では未解決であるが、パターソンマップからかなりの数の  $\text{Fe}^{3+}$  が4面体位置を占める構造であることが明らかとなった。端組成である  $\text{CaO}\cdot 3\text{Fe}_2\text{O}_3$  は存在しないことを考慮すると、4配位位置を好むイオン半径の小さな  $\text{Si}^{4+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$  イオンが寸法的にきゆうくつな4配位  $\text{Fe}^{3+}$  を置換することによつてこの構造を安定化しているものと推察された。

終わりに、本研究を遂行するにあたり御指導を賜った兵庫教育大学湊秀雄教授に深く感謝いたします。またX線結晶構造解析に終始御指導をいただいた東京大学理学部床次正安教授、大阪大学産業科学研究所堀内弘之氏に厚く感謝いたします。

#### 文 献

- 1) J. Q. EDSTROM: *Jernkont. Ann.*, 140 (1956), p. 101
- 2) B. PHILLIPS and A. MUAN: *J. Amer. Ceram. Soc.*, 41 (1958), p. 445
- 3) H. CHESSIN and E. T. TURKDOGAN: *J. Amer. Ceram. Soc.*, 45 (1962), p. 597
- 4) B. PHILLIPS and A. MUAN: *Trans. Met. Soc. AIME*, 218 (1960), p. 1112
- 5) A. BURDESE and M. L. BORLERA: *Met. Ital.*, 11 (1960), p. 710
- 6) S. B. HOLMQUIST: *Nature*, 185 (1960), p. 604
- 7) P. B. BRAUN and W. KWESTROO: *Philips Research Repts.*, 15 (1960), p. 394
- 8) 浅田 実, 大森康男, 三本木貢治: *鉄と鋼*, 54 (1968), p. 14
- 9) 小島鴻次郎, 永野恭一, 稲角忠弘, 高木勝博, 品田功一: *鉄と鋼*, 55 (1969), p. 669
- 10) R. R. DAYAL and F. P. GLASSER: *Science of Ceramics*, 3 (1967), p. 191 [Academic Press]
- 11) D. H. LISTER and F. P. GLASSER: *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, 66 (1967), p. 293
- 12) J. HANGART, V. LEROY, and A. BRAGARD: *CNRM* (1967) 11, p. 3
- 13) P. COHEUR: *JISI*, Oct. (1969), p. 1291
- 14) 佐々木稔, 中沢孝夫: *鉄と鋼*, 54 (1968), p. 1217
- 15) L. C. BOGAN and H. K. WORNER: *Agglomeration*, (1962), p. 901 [Intersci. Pub.]
- 16) 楊 澈基, 正路徹也, 武内寿久彌: *日本鉱業会誌*, 94 (1978), p. 575
- 17) 池田 孜, 井上勝彦, 上仲俊行, 金本 勝: *鉄と鋼*, 67 (1981), p. 726
- 18) 井上勝彦, 中塚敏郎: *鉄と鋼*, 66 (1980), S 408
- 19) T. IRO: *X-ray Studies on Polymorphism*, (1950) [Maruzen]
- 20) 竹内慶夫: *日本結晶学会誌*, 22 (1980), p. 203
- 21) T. TAKÉUCHI: *Recent Progress of Natural Sciences in Japan*, 3 (1978), p. 153
- 22) 佐々木稔, 榎戸恒夫, 近藤真一, 中沢孝夫: *鉄と鋼*, 59 (1973), p. 1209
- 23) 稲角忠弘: *鉱物工学* (今井秀喜, 武内寿久彌, 藤木良規 編集) (1976), p. 175 [朝倉書店]