

多成分系カルシウムフェライトの結晶構造解析

利用者 今瀬肇¹、今福宗行²、茂筑高士³、北澤英明³、下田景士⁴、藤岡裕二⁴
 所属 ¹茨城県企画部、²(株)日鐵テクノリサーチ、³物質材料研究機構、⁴新日鐵(株)

1. はじめに

鉄鋼材料製造プロセスの上工程における高炉挿入原料として、石灰石と鉄鉱石を混合後1200 ~ 1300 程度で高温焼成したいわゆる”焼結鉱”が使用される。この焼結鉱は主として、ヘマタイト、マグネタイト、多成分系カルシウムフェライト(SFCA : Silico-Ferrites of Calcium-Aluminum)、珪酸塩から構成されている。現在までに焼結鉱の組織観察等の膨大な研究が行われ、多成分系カルシウムフェライトは高温で部分溶解することにより焼結鉱の組織と高温還元性を決定付けるKey物質であると考えられるようになってきた。しかしながら、本物質は天然では存在せず、その構造、物性には不明な点が多い。

物質の結晶構造解析のためには、通常粉末X線回折実験が行われるが、軽元素のAl, Si, Oや遷移金属のFeなどから構成される本物質中の複雑なカチオンおよびアニオンの配置サイトを決定することは困難である。そこで本研究では、軽元素にも敏感な高分解能粉末中性子回折実験により、本物質中の各元素のサイトを明らかとし、その構造安定性を解明することを目的として実験を行った。

2. 実験方法

2.1 試料

Fe : Ca : Al : Si = 68.9 : 18.9 : 7.6 : 4.6となるようにFe₂O₃, CaCO₃, SiO₂, Al(OH)₃試薬を混合し、800 -10h 1190 -60hの二段階焼成を行い、SFCAを作製した。作製した試料はあらかじめXRD測定を行い、SFCA単相であることを確認した。

2.2 粉末中性子回折

測定はHRPDを利用した。中性子線の波長は0.1823 nm で中分解能コリメータ(12)を用いて64本の検出器により 2q=0.05 ° で回折強度の測定を行った。試料管には8 のV管を用いた。

3. 実験結果

図1に測定解析結果を示す。構造解析には物質材料研究機構の泉先生作成のRIETAN-FP1を用いた。尚、今回の実験では回折プロファイル中2q=18 ° ~ 26 ° の領域に若干ではあるが回折強度の盛り上がりが見られたため、この領域のデータは解析から除外した。RIETAN-FPによるFittingの結果、Rwp=5.38、Rp=4.13、RR=3.54、S=1.52を得た。

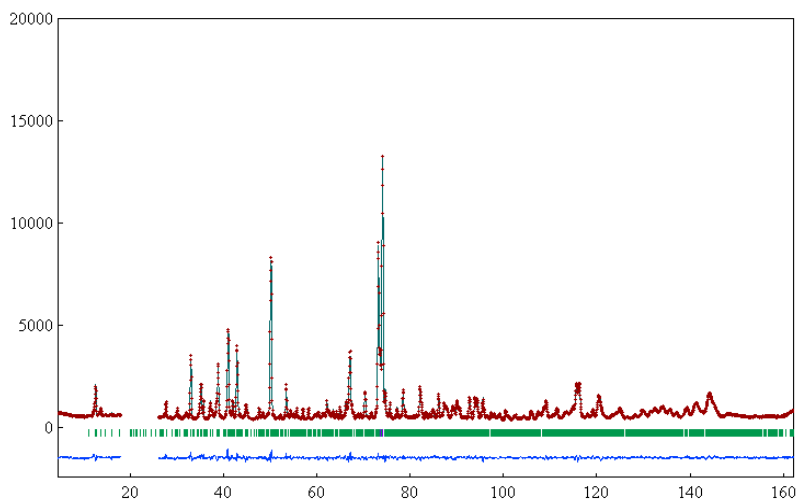


図1 . SFCAの中性子回折プロファイルおよびRIETAN-FPによる解析結果。

SFCAの結晶構造は図2のようにFe-O四面体層とFe-O八面体層の積層として考えることができる。今回の実験解析結果によるとSFCA中のCaはFe-O八面体層中の特定のFeサイト(図中Fe9)を置換し、Siはこのサイトの上下にあるFe-O四面体層中の特定のFeサイト(図中Fe15サイトを優先的に置換していることがわかった。これより、Fe-O八面体層のFe³⁺ Ca²⁺置換と隣接するFe-O四面体層のFe³⁺ Si⁴⁺置換とが局所的に電荷バランスを形成し、安定化しているものと考えられる。一方、AlはSiのように特定のサイトへ優先的に置換している様子は見られないことから、AlはSFCAの構造中で空間的のバランスを保つ置換の役割を果たしているものと考えられる。

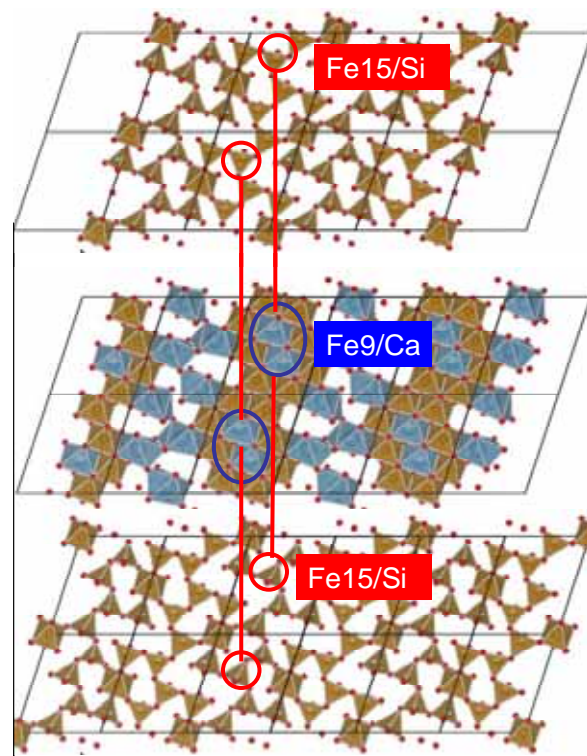


図2 . SFCA相の構造モデル。(VESTA1)による描画)

参考文献

1) F. Izumi and K. Momma, Proc. XX Conf. Appl. Crystallogr., Solid State Phenom. 130 (2007) 15-20.