

## 多成分系カルシウムフェライトの結晶構造解析

Analysis of Crystal Structure in Silico-Ferrites of Calcium Aluminum

今福宗行<sup>1)</sup>

北澤英明<sup>2)</sup>

茂筑高士<sup>2)</sup>

藤岡裕二<sup>3)</sup>

井川直樹<sup>4)</sup>

Muneyuki IMAFUKU

Hideaki KITAZAWA

Takashi MOCHIKU

Yuji FUJIOKA

Naoki IGAWA

<sup>1)</sup> 日鐵テクノロジー <sup>2)</sup> 物質・材料研究機構 <sup>3)</sup> 新日本製鐵

<sup>4)</sup> 日本原子力研究開発機構

中性子回折実験により多成分系カルシウムフェライトの結晶構造、特に Si, Al といった軽元素の結晶中でのサイトを解明した。その結果、Si は結晶中の局所的電荷バランスを保つように Fe 四面体サイトを置換して本物質を安定化することがわかった。

キーワード : 焼結、SFCA、結晶構造、

### 1. 目的

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°C~1300°C 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. 方法

①ビームライン : JRR-3 HRPD

②試料 : Si 量の異なる SFCA 試料 2 種 (SiO<sub>2</sub>mol 比 5%、15%) 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。

③実験方法・条件 : 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  $\Delta 2\theta = 0.05^\circ$  で回折強度の測定を行った。試料管には 8φ の V 管を用いた。

### 3. 実験結果および考察

得られた中性子回折プロファイルより、リートベルト解析を行い、結晶構造を決定した。尚、今回の実験では回折プロファイル中  $2\theta = 18^\circ \sim 26^\circ$  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。

SFCA の結晶構造は 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 サイトを優先的に置換していることがわかった。また、Si 量が増加しても基本的構造は変化せず、Fe-O 四面体層中の特定の Fe サイトへの、Si 量に相当する Si 置換が起こっていることがわかった。

Fe-O 八面体層の Fe<sup>3+</sup>→Ca<sup>2+</sup>置換と隣接する Fe-O 四面体層の Fe<sup>3+</sup>→Si<sup>4+</sup>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。