



|                  |                                                                                                                                            |
|------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Title            | EPMA走査面分析による焼結鉍中のカルシウムフェライト相の組成解析                                                                                                          |
| Author(s)        | 汪, 志全; 佐々木, 康; 柏谷, 悦章 他                                                                                                                    |
| Citation         | 鉄と鋼, 86(6), 370-374<br><a href="https://doi.org/10.2355/tetsutohagane1955.86.6_370">https://doi.org/10.2355/tetsutohagane1955.86.6_370</a> |
| Issue Date       | 2000-06-01                                                                                                                                 |
| Doc URL          | <a href="https://hdl.handle.net/2115/75646">https://hdl.handle.net/2115/75646</a>                                                          |
| Rights           | 著作権は日本鉄鋼協会にある                                                                                                                              |
| Type             | journal article                                                                                                                            |
| File Information | Tetsu-to-Hagane 86(6)_370.pdf                                                                                                              |



# EPMA走査面分析による焼結鉱中のカルシウムフェライト相の組成解析

汪 志全\*・佐々木 康\*<sup>2</sup>・柏谷 悦章\*<sup>2</sup>・石井 邦宜\*<sup>2</sup>

Composition Analysis of Calcium Ferrite in Iron Ore Sinters by  
EPMA Scanning Method

Zhi Quan WANG, Yasushi SASAKI, Yoshiaki KASHIWAYA and Kuniyoshi ISHII

**Synopsis :** To investigate the association of calcium ferrites in iron ore sinters with aenigmatites, composition analysis of sinters is carried out by applying EPMA scanning method. Most of the calcium ferrite in sinters has been classified to aenigmatites. The stability domain of SFCA is bound by the three lines of  $4\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2 - \text{CaO} \cdot 3(\text{Al}, \text{Fe})_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 - \text{CaO} \cdot 6(\text{Al}, \text{Fe})_2\text{O}_3$  and  $\text{SiO}_2 - \text{CaO} \cdot 3(\text{Al}, \text{Fe})_2\text{O}_3$  in the pseudo  $(\text{CaO} + \text{MgO}) - \text{SiO}_2 - (\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3)$  system.

**Key words :** calcium ferrite; aenigmatite; iron ore sinters; electron probe microanalyses.

## 1. 緒言

前報<sup>1)</sup>では低アルミナ焼結鉱と高アルミナ焼結鉱に対してEPMA面分析を用いて、焼結鉱の各組織に及ぼすアルミナ成分の影響を検討し、焼結原料中のアルミナ成分の増加にしたがいカルシウムフェライト量が増加し、酸化鉄（ヘマタイトまたはマグネタイト）、スラグ量が減少すること、またカルシウムフェライト中にアルミナが濃縮していることを報告した。焼結鉱の主要な鉱物相であるカルシウムフェライト相の特性は焼結鉱全体の反応性や高温性状に大きな影響を与える。そのため、その組成や結晶構造について、これまで多くの研究が行われてきた。

焼結鉱中のカルシウムフェライト相の組成は4元系固溶体 (silicoferrite of calcium and aluminium, SFCA) であるとの認識が深まりつつあるが<sup>2-8)</sup>、組成や構造など詳しいことはなお研究中である。以下では、便宜上、4元系以上の多元系カルシウムフェライト固溶体をSFCAと略記する。

井上ら<sup>9)</sup>によると、SFCAは三斜晶系であり、その組成は  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 - \text{CaO} \cdot 3(\text{Al}, \text{Fe})_2\text{O}_3$  の線上にあるとしている。この固溶体はその一つの端組成に対応した鉱物であるオラストナイト (wollastonite, 珪灰石) と非常に類似した結晶学的挙動をとり、その結晶構造は、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と予想している。この固溶体に対して実験から求めた  $\text{SiO}_2$  の固溶上限は12.5 mol%であった。

Mumme<sup>10)</sup>は井上ら<sup>9)</sup>の実験を再現し、SFCA単結晶の構造解析の結果、SFCAはaenigmatiteグループの鉱物相と関

連していることを指摘した。組成は  $\text{CaO} \cdot 3(\text{Fe}, \text{Al})_2\text{O}_3$  から  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 - 2(\text{Fe}, \text{Al})_2\text{O}_3$  までの線上にあるとした。

Hamiltonら<sup>11)</sup>はSFCA単結晶を作り、X線解析によって、その組成を  $\text{Ca}_{2.3}\text{Mg}_{0.8}\text{Al}_{1.5}\text{Si}_{1.1}\text{Fe}_{8.3}\text{O}_{20}$  とした。この構造において、構成元素間に  $2(\text{Al}, \text{Fe})^{3+} \rightleftharpoons \text{Ca}(\text{Mg})^{2+} + \text{Si}^{4+}$  の置換関係があり、固溶体の理想的な組成は  $4\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2 - \text{CaO} \cdot 3(\text{Al}, \text{Fe})_2\text{O}_3$  の線上に存在するとHamiltonらは主張している。さらに、 $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3$  および  $\text{CaO}(\text{MgO}) - \text{SiO}_2 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$  系において、組成を  $4\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2 - \text{CaO} \cdot 3(\text{Al}, \text{Fe})_2\text{O}_3$  線上になるように配合して焼成した多結晶試料の組織に対してEPMA分析した結果、SFCAは直線  $4\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2 - \text{CaO} \cdot 3(\text{Al}, \text{Fe})_2\text{O}_3$  の近傍に分布していた。また、アルミナを添加した試料では、SFCAの組成範囲が広がることもわかった。化学分析によると、試料に含まれた  $\text{Fe}^{2+}$  の量は0.12~0.55 wt%であった。

Da Costaら<sup>12)</sup>は、実焼結機において製造した焼結鉱中のカルシウムフェライト相について、EPMA分析を行い、その組成に対してaenigmatiteの一般的組成式の適用性を検討し、焼結鉱中のSFCA組成はほぼaenigmatiteの組成式を満足していると報告している。Da Costaらは  $\text{Fe}^{2+}$  の量を電荷バランスから計算により求めており、その  $\text{Fe}^{2+}$  の割合は低い値であった。最近、杉山<sup>13)</sup>は多元系カルシウムフェライトを合成し、その結晶構造解析の結果、SFCAは三斜晶系で、構造組成が  $\text{Ca}_4(\text{Fe}, \text{Ca}, \text{Al}, \text{Si})_{24}\text{O}_{40}$  と表記でき、結晶構造は、7配位席および6配位席からなる八面体 (octahedral) 層と4配位席からなる四面体 (tetrahedral) 層との積み重ねで記述できると述べている。

平成12年1月11日受付 平成12年2月21日受理 (Received on Jan. 11, 2000; Accepted on Feb. 21, 2000)

\* 北海道大学大学院生 (Graduate Student, Hokkaido University, Kita 13 Nishi 8 Kita-ku Sapporo 060-8628)

\* 2 北海道大学大学院工学研究科 (Graduate School of Engineering, Hokkaido University)

これまでのSFCAの研究は、主に単結晶を用いて行われ、多くの知見が得られてきた。しかし、SFCA単結晶の作成にあたり、成分や条件が各研究者で異なっており、そのためSFCAの組成や構造の詳細については、まだ明確にはなっておらず、特にその組成範囲については確定していない。また、これまでの研究では酸化性雰囲気中で単結晶を合成しているため、ほとんど $\text{Fe}^{2+}$ が含まれていない組成となっている。しかし、実機焼結プロセスでは部分的に還元性雰囲気となっているため、焼結鉍には数パーセントの $\text{FeO}$ がマグネタイト( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )として含まれている。このような問題点があるため、これまでに得られたSFCA単結晶の解析結果だけからでは、焼結鉍のSFCAの特性を解明することは困難である。

またこれまで実機焼結鉍中のSFCAのEPMA点分析による解析も行われてきたが、焼結鉍の組織は複雑かつ不均一なために、EPMAの数十点程度に注目した組織の点分析から、SFCA全体の特徴を明確にすることは非常に困難で、多くの問題がある。

前報において、複雑かつ不均一な焼結鉍の組成の解析に統計的手法である無作為面分析が有効な手法であることを明らかにした。よって、本研究では、SFCA相の検討のため、焼結鉍に対して無作為面分析法を適用し、焼結鉍中のSFCAの組成およびそれらとaenigmatite相との関係について検討した。

## 2. 試料および分析方法

### 2.1 焼結鉍試料

本実験に用いた試料は前報<sup>1)</sup>と同じ低アルミナ焼結鉍と高アルミナ焼結鉍を用いた。その平均化学組成および特性をTable 1に示す。なお、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 成分の調整には試薬を用いた。

### 2.2 分析方法

試料の作成および分析は前報と同じ方法を用いたので、概略を説明する。

鉍物の化学組成の定量は波長分散型 EPMA により行った。主な分析条件は以下のように設定した。加速電圧は15kVで、ビーム電流は $3 \times 10^{-8}$  A程度で、ビーム直径は1 $\mu\text{m}$ である。また分光結晶は、TAP(Al,Mg), PETH(Si), LIF(Fe), PETJ(Ca) および LDT1(O)を用いた。各元素の測定時間は10秒、バックグラウンドは5秒で、一点の測定とデータ処理時間は1分30秒程度である。

低アルミナ焼結鉍と高アルミナ焼結鉍の試料はそれぞれ4個作成し、Fe, Al, Si, Ca, Mg, O について元素分析を行った。

空隙や気孔、包埋用樹脂、およびそれらを含む部分の測定データは、吸収電流値あるいは定量合計値が異常値を示すので容易に判定でき、それを除外した。また本論文では

Table 1. Chemical compositions of sinter ores with high and low alumina contents (mass%).

| Sinter                       | T.Fe | FeO  | CaO  | $\text{SiO}_2$ | $\text{Al}_2\text{O}_3$ | MgO  | C/S  |
|------------------------------|------|------|------|----------------|-------------------------|------|------|
| Low $\text{Al}_2\text{O}_3$  | 56.7 | 7.18 | 10.5 | 5.62           | 1.51                    | 1.25 | 1.87 |
| High $\text{Al}_2\text{O}_3$ | 56.1 | 7.04 | 10.4 | 5.43           | 2.89                    | 1.05 | 1.91 |

Table 2. Chemical compositions of sinter ores analyzed by chemical analysis and EPMA method (mass%).

|                                        |          | $\text{Al}_2\text{O}_3$ | CaO  | $\text{SiO}_2$ | MgO  | FeO  | T.Fe |
|----------------------------------------|----------|-------------------------|------|----------------|------|------|------|
| Low $\text{Al}_2\text{O}_3$<br>Sinter  | Chemical | 1.51                    | 10.5 | 5.62           | 1.25 | 7.18 | 56.7 |
|                                        | EPMA     | 1.49                    | 10.8 | 6.15           | 1.09 |      | 55.3 |
| High $\text{Al}_2\text{O}_3$<br>Sinter | Chemical | 2.89                    | 10.4 | 5.43           | 1.05 | 7.04 | 56.1 |
|                                        | EPMA     | 3.10                    | 10.4 | 5.94           | 0.38 |      | 56.4 |

各データについて定量合計値が $100 \pm 5\%$ 以外のデータは有効データではないとして除いた。各原子濃度は $\text{Fe}_2\text{O}_3(=\text{F})$ ,  $\text{SiO}_2(=\text{S})$ ,  $\text{CaO}(=\text{C})$ ,  $\text{MgO}(=\text{M})$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3(=\text{A})$  に割付け、酸化物モル濃度と重量濃度に換算した。なお、Fe はすべて $\text{Fe}_2\text{O}_3$ として表現した。

## 3. 実験結果および考察

### 3.1 EPMAによる面分析結果の信頼性の検討

EPMA分析の平均組成と焼結鉍の化学分析値の差異を検討した。Table 2 は測定間隔を200 $\mu\text{m}$ 以下にし、測定点を1000点以上取った場合の結果である。同表から化学分析値とEPMA分析値はほぼ一致している。すなわち、EPMA面分析による分析結果は焼結鉍試料の平均組成を表していると思えることができ、本実験で用いたEPMA分析法は妥当なものであると考えられた<sup>1)</sup>。

なお、EPMAに用いた焼結鉍の各組織の組成分析において、 $\text{Fe}^{2+}$ と $\text{Fe}^{3+}$ の区別ができないため、暫定的にすべてを $\text{Fe}^{3+}$ と見なしして処理した。通常の焼結プロセスにおいては、焼結鉍に数パーセントの $\text{FeO}$ が含まれ、 $\text{Fe}^{2+}$ は主に $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ として存在していることが知られている。

### 3.2 焼結鉍の組織分類

焼結鉍の組成分布は前報<sup>1)</sup>で既に報告したので、簡単に説明する。 $(\text{CaO}+\text{MgO})-\text{SiO}_2-(\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{Al}_2\text{O}_3)$  (以下略表記として $(\text{C}+\text{M})-\text{S}-(\text{F}+\text{A})$ ) の擬3成分系を考え、EPMAの分析結果をプロットしたのがFig. 1である。前報に述べたようにMgOとCaOを同じと見なすのは問題であるが、他の研究者の結果との比較を考え、便宜的に従来から用いられている表示を採用した。

EPMA無作為面分析では、直径1 $\mu\text{m}$ のプロブで測定したすべての分析組成がすべて単一相の組成であるとはいえず、二相またそれら相の境界線の分析値も多く含まれている。よって、分析点の各成分の特徴より、分析値から焼結鉍の構成組織および割合を分類することを試みた。その結果を以下のようにまとめる。

分析値から、Mg成分が焼結鉍のMg平均含有量より高い組成を高Mgグループ、低い組成を低Mgグループの二

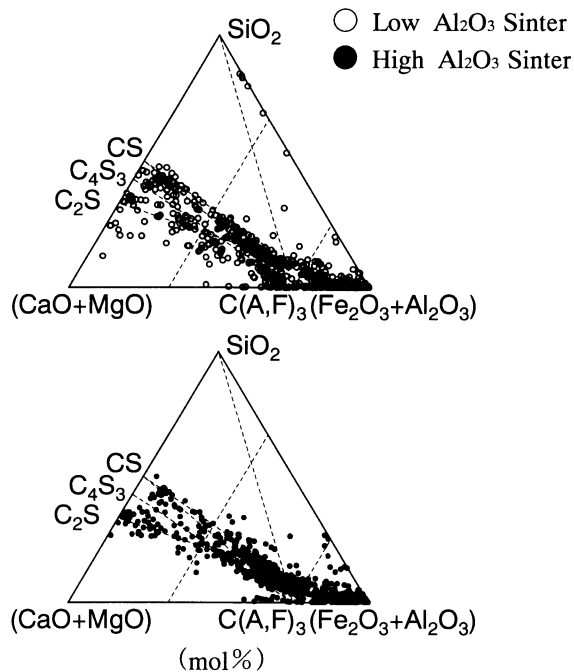


Fig. 1. Chemical composition domain of sinter ores with high and low alumina contents in phase diagram of (CaO+MgO)-SiO<sub>2</sub>-(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

つのグループに分類する。

高Mgグループでは、酸化鉄(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)の濃度20 mol%以下はSlag成分とし、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 75 mol%以上、かつSiO<sub>2</sub>濃度が低い組成は(MgO,FeO)·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (以下、(M,W)Fと表記)であり、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 75 mol%以下、かつSiO<sub>2</sub>濃度が低い組成はMgO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(MF)であることがわかる。また、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 50~75 mol%の組成はSFCAとMFの境界、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 75 mol%以上の組成はCSと(M,W)Fの境界を分析したものと考えられる。併せて5種類に分類した。

低Mgグループでは、酸化鉄の濃度で、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 20 mol%以下はSlagで、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 40~65 mol%はSFCAであり、85 mol%以上は酸化鉄(ヘマタイトまたはマグネタイト)である。また、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 20~40 mol%の組成はSlagとSFCAの境界、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 65~85 mol%の組成はSFCAと酸化鉄の境界を分析したものと考えられる。Slagは塩基度によって、塩基度1と塩基度2近傍の2種類に分類できる。以上併せて7種類に分類した。以上の分類基準に基づき、カルシウムフェライトのみと考えられる分析点の分布をFig. 2に示す。またFig. 2で示したカルシウムフェライトの各成分の組成範囲をTable 3に示す。

### 3.3 aenigmatite相について

SFCA組成の鉱物相の単結晶を構造解析した結果、4元系カルシウムフェライト相はaenigmatiteグループの鉱物相と関連していることが指摘されている<sup>10,11,13)</sup>。

aenigmatiteグループの組成式は一般的にX<sub>2</sub>Y<sub>6</sub>Z<sub>6</sub>O<sub>20</sub>のように表現できる<sup>10)</sup>。ここで、X, Y, Zは陽イオンで、それぞれ属するイオンは、X=Ca<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Y=Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>,

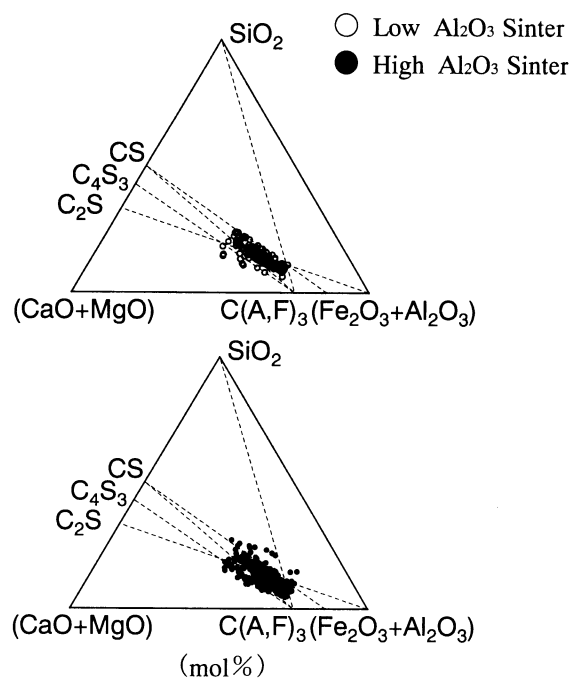


Fig. 2. Chemical composition domain of calcium ferrite.

Table 3. The range of component of calcium ferrite in sinter ores.

|                                            |         | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO  | SiO <sub>2</sub> | MgO | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | FeO  |
|--------------------------------------------|---------|--------------------------------|------|------------------|-----|--------------------------------|------|
| Low Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Sinter  | Minimum | 0.2                            | 21.8 | 4.4              | 0.1 | 32.9                           | 1.0  |
|                                            | Maximum | 5.2                            | 35.2 | 22.7             | 3.3 | 59.5                           | 12.0 |
| High Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Sinter | Minimum | 0.1                            | 21.2 | 5.4              | 0.0 | 30.7                           | 0.1  |
|                                            | Maximum | 8.7                            | 37.5 | 25.2             | 3.0 | 61.5                           | 18.1 |

Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Z=Fe<sup>3+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Si<sup>4+</sup>である。

サイズがもっとも大きいCa<sup>2+</sup>などの陽イオンはoctahedral層のXサイトを占め、陽イオンサイズがもっとも小さいSi<sup>4+</sup>などはtetrahedral層のZサイトを占める。各イオンがどのように配置されるかはすでにJohnstonら<sup>14)</sup>、杉山<sup>13)</sup>によって明らかにされている。EPMAの分析結果から、aenigmatiteの組成式を利用して、各イオンをX, Y, Zサイトへの配置を計算する手順はJohnstonら<sup>14)</sup>によって述べられている。本論文はJohnstonらと同じ方法を用いてイオン配置を計算した。

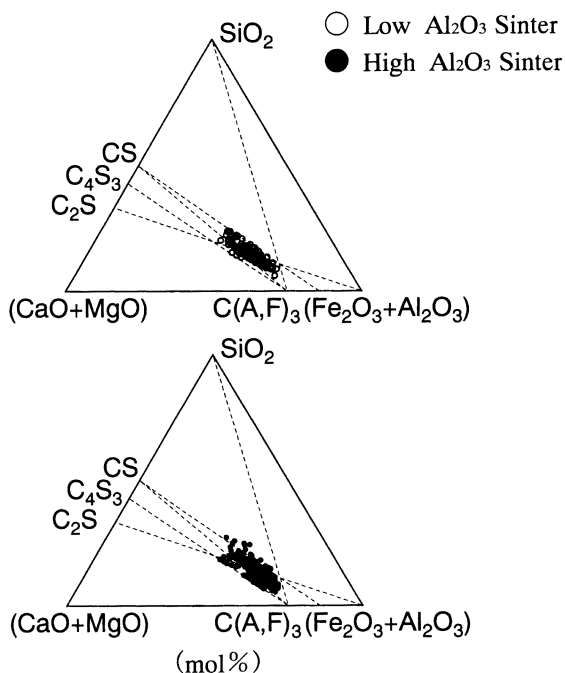
EPMAでFe, Ca, Si, Mg, Al, Oの6元素を分析し、得られた結果を以下の手順で計算した。

- 陽イオンの数を14、酸素イオンの数を20とする。
- Ca<sup>2+</sup>をまずXサイトに当てはめる。
- Zサイトでは、先にSi<sup>4+</sup>、続いてAl<sup>3+</sup>、最後にFe<sup>3+</sup>を当てはめる。
- 残るCa<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Fe<sup>2+</sup>をYサイトに当てはめる。
- 全体の電荷バランスから、YサイトのFeイオンをFe<sup>2+</sup>とFe<sup>3+</sup>に配分する。

計算結果の一例をTable 4に示す。なお、電荷バランスが取れない組成では、aenigmatiteの一般組成式が電荷をゼ

Table 4. Cation partition of SFCA, obeying formula of aenigmatite. ( $X_2Y_6Z_6O_{20}$ ).

| Fe   | Ca  | Si  | Mg    | Al  | O    | X <sub>2</sub> | Y <sub>6</sub> |     |     |                  |                  |                  | Z <sub>6</sub> |     |  |  |
|------|-----|-----|-------|-----|------|----------------|----------------|-----|-----|------------------|------------------|------------------|----------------|-----|--|--|
|      |     |     | (at%) |     |      | Ca             | Ca             | Mg  | Al  | Fe <sup>2+</sup> | Fe <sup>3+</sup> | Fe <sup>3+</sup> | Al             | Si  |  |  |
| 27.0 | 7.0 | 3.1 | 0.3   | 1.5 | 61.0 | 2.0            | 0.5            | 0.1 | 0.0 | 0.5              | 4.9              | 4.3              | 0.6            | 1.1 |  |  |
| 26.5 | 6.8 | 3.0 | 0.3   | 1.8 | 61.6 | 2.0            | 0.5            | 0.1 | 0.0 | 0.5              | 4.9              | 4.3              | 0.6            | 1.1 |  |  |
| 32.3 | 7.8 | 2.2 | 0.9   | 2.0 | 54.7 | 2.0            | 0.4            | 0.3 | 0.0 | 0.0              | 5.3              | 4.7              | 0.6            | 0.7 |  |  |
| 28.9 | 6.3 | 2.5 | 0.6   | 1.0 | 60.8 | 2.0            | 0.2            | 0.2 | 0.0 | 0.4              | 5.1              | 4.8              | 0.3            | 0.9 |  |  |
| 32.7 | 7.0 | 2.2 | 1.3   | 1.8 | 55.0 | 2.0            | 0.2            | 0.4 | 0.0 | 0.1              | 5.3              | 4.8              | 0.6            | 0.7 |  |  |
| 36.0 | 6.6 | 1.2 | 0.2   | 1.8 | 54.2 | 2.0            | 0.0            | 0.1 | 0.0 | 0.3              | 5.6              | 5.1              | 0.5            | 0.4 |  |  |
| 24.4 | 6.5 | 2.4 | 1.8   | 2.2 | 62.7 | 2.0            | 0.5            | 0.7 | 0.0 | -0.2             | 5.1              | 4.3              | 0.8            | 0.9 |  |  |
| 26.5 | 7.1 | 2.5 | 2.1   | 2.3 | 59.5 | 2.0            | 0.4            | 0.7 | 0.0 | -0.3             | 5.1              | 4.3              | 0.8            | 0.9 |  |  |
| 22.6 | 5.6 | 2.2 | 1.8   | 1.7 | 66.2 | 2.0            | 0.3            | 0.7 | 0.0 | -0.1             | 5.1              | 4.4              | 0.7            | 0.9 |  |  |
| 32.4 | 7.0 | 1.7 | 1.6   | 1.5 | 55.8 | 2.0            | 0.2            | 0.5 | 0.0 | -0.2             | 5.5              | 5.0              | 0.5            | 0.5 |  |  |
| 32.8 | 6.7 | 1.8 | 1.8   | 1.7 | 55.2 | 2.0            | 0.1            | 0.6 | 0.0 | -0.1             | 5.4              | 4.9              | 0.5            | 0.6 |  |  |
| 34.3 | 6.2 | 0.9 | 1.8   | 1.7 | 55.0 | 2.0            | -0.1           | 0.6 | 0.0 | -0.2             | 5.7              | 5.2              | 0.5            | 0.3 |  |  |
| 35.2 | 5.7 | 0.9 | 2.1   | 1.8 | 54.2 | 2.0            | -0.2           | 0.7 | 0.0 | -0.1             | 5.7              | 5.2              | 0.6            | 0.3 |  |  |

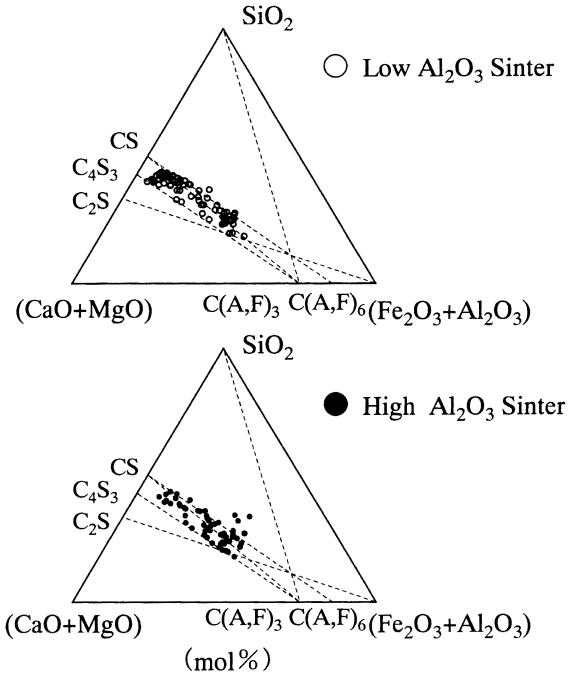
Fig. 3. Chemical composition domain of calcium ferrite that satisfied  $X_2Y_6Z_6O_{20}$ .

ロにするには  $Fe^{2+}$  などを負にせざるを得なくなる。この組成は aenigmatite 組成式を満足しないと判断した。

Fig. 2 に示したカルシウムフェライトのうち aenigmatite 組成式を満足するものだけを抜き出し、Fig. 3 に示した。Fig. 3 は Fig. 2 と比較して、焼結鉍中のカルシウムフェライトのほとんどが aenigmatite であることがわかる。

高  $Fe_2O_3$  濃度領域での分析点が aenigmatite の組成式を満足しなかったのは Y サイトの  $Ca^{2+}$  が負になっているためである。すなわち、X サイトでは  $Ca^{2+}$  が 2 に達していない。また、これらの分析値に一部はカルシウムフェライトと酸化鉄の境界を分析したものも考えられる。

Fig. 3 からわかるように、低アルミナ焼結鉍と高アルミナ焼結鉍共に、擬三元系においては、aenigmatite 組成式を満足している組成は両者とも 3 つの直線、 $C_4S_3$ - $C(A,F)_3$ 、 $CS$ - $C(A,F)_6$  および  $S$ - $C(A,F)_3$  によって囲まれている領域に分布していることがわかる。

Fig. 4. Chemical composition domain of sinter ores that satisfied  $X_2Y_6Z_6O_{20}$ .

すべての分析値から Fig. 3 で示した aenigmatite の一般組成式を満足するカルシウムフェライトを除いた分析点の組成の分布を Fig. 4 に示す。Fig. 4 によると、組成的にスラグ成分であると思われる組成も見かけ上、aenigmatite の組成式を満足していることがわかる。井上ら<sup>9)</sup>によると、4 成分系カルシウムフェライトは  $CS$ - $C(A,F)_3$  の線上にあるとし、この固溶体はその一つの端組成と同一化学組成をもつ鉍物である wollastonite と非常に類似した結晶学的挙動をとり、その端組成である wollastonite 構造を含む双晶操作を媒介として作り上げられていると述べている。現在提案されている aenigmatite 結晶構造も wollastonite と類似しており、aenigmatite 鉍物相の組成はスラグ成分側の wollastonite と組成的に連続していると考えられる。これが aenigmatite の組成式を満足するものに、カルシウムフェライト以外にスラグ成分と思われるものも含まれている理由と考えられる。

これまで行われた研究における多元系カルシウムフェライト単結晶の組成および aenigmatite グループの  $dorrite$  [ $Ca_2(Mg_2Fe^{3+})(Al_4Si_2)O_{20}$ ]<sup>15)</sup> の組成を擬三元系にプロットしたものを Fig. 5 に示す。これらの結果から、カルシウムフェライト単結晶においても、擬三元系での組成分布は前述した 3 つの直線で囲まれる境界線上に存在しており、EPMA 無作為面分析で求めた組成で aenigmatite 組成式を満足する領域と一致していることがわかる。これらの結果から、焼結鉍中の多元系カルシウムフェライト (SFCA) は aenigmatite 構造を持ち、その組成は少なくとも 3 つの直線、 $C_4S_3$ - $C(A,F)_3$ 、 $CS$ - $C(A,F)_6$  および  $S$ - $C(A,F)_3$  によって囲まれている領域の範囲にあると判断できる。

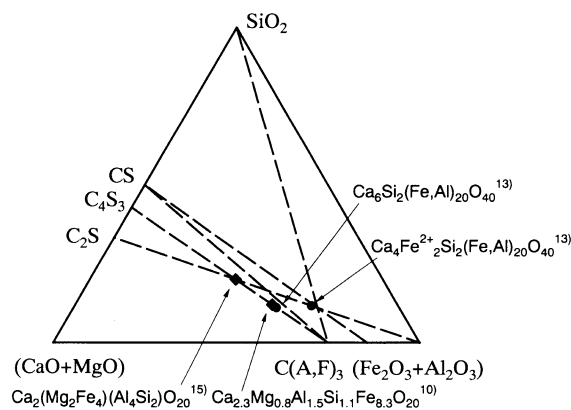


Fig. 5. Chemical compositions of reported SFCA single crystals.

### 3・4 aenigmatite 相の組成範囲

前述したように、これまでの研究における SFCA 単結晶は、ほとんど  $\text{Fe}^{2+}$  を含まず、その組成は  $\text{C}_4\text{S}_3$ – $\text{C}(\text{A},\text{F})_3$  線上にある。唯一の  $\text{Fe}^{2+}$  を含む単結晶の構造解析は杉山<sup>13)</sup>によって行われた。杉山は  $\text{Fe}^{2+}$  を含む単結晶を解析した結果、4 元系カルシウムフェライト相の結晶構造の結晶化学的特性にもとづき、 $\text{SiO}_2$  量が 11.1 mol% までと  $\text{SiO}_2$  量が 15.7 mol% までの二つの固溶モデルを提案した。2つのモデルを総合すると 4 元系カルシウムフェライトは  $\text{Ca}_4\text{Si}_2[(\text{Fe},\text{Al})_{20}]\text{O}_{40}$  から  $\text{Ca}_4[(\text{Ca},\text{Fe}^{2+})_3\text{Fe}^{3+}_9][\text{Si}_3(\text{Fe},\text{Al})_9]\text{O}_{40}$  までの固溶体と考えられるとした。井上ら<sup>9)</sup>の実験結果では、SFCA における  $\text{SiO}_2$  の固溶限は 12.5 mol% であり、いかなる高  $\text{SiO}_2$  組成を有する出発原料からもこれを越える SFCA は測定されなかった。これは井上らは、空気雰囲気中で試料を作成したため、 $\text{Fe}^{2+}$  を含まないが、杉山の試料では、 $\text{Fe}^{2+}$  が含まれているためと考えられる。つまり、 $\text{Fe}^{2+}$  のイオンサイズは  $\text{Ca}^{2+}$  より小さいため、6 配位席に  $\text{Fe}^{2+}$  が存在し、それにより SFCA の  $\text{SiO}_2$  の固溶度が 15.7 mol% まで増加したと考えられる。

杉山<sup>13)</sup> が実験に用いたカルシウムフェライト単結晶に

は  $\text{MgO}$  は含まれていない。杉山は実際の焼結鉱には酸素 6 配位席の大きさを変えることなく  $\text{Fe}^{3+}$  を置換できる  $\text{Mg}^{2+}$  が存在するため、さらに多量の  $\text{SiO}_2$  成分が固溶できる可能性があるとして述べている。実際  $\text{Mg}$  量が多く含まれている dorrite  $[\text{Ca}_2(\text{Mg}_2\text{Fe}_4^{3+})(\text{Al}_4\text{Si}_2)\text{O}_{20}]^{15)}$  では、 $\text{SiO}_2$  の固溶量は 20% となっている。

## 4. 結言

焼結鉱の主な構成鉱物相の一つであるカルシウムフェライト相の組成について、EPMA を用いて、無作為面分析を行い、焼結鉱中のカルシウムフェライトは主として aenigmatite 相からなり、擬三元系  $(\text{CaO}+\text{MgO})$ – $\text{SiO}_2$ – $(\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{Al}_2\text{O}_3)$  プロットにおいて、 $4\text{CaO}\cdot 3\text{SiO}_2$ – $\text{CaO}\cdot 3(\text{Al},\text{Fe})_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}\cdot \text{SiO}_2$ – $\text{CaO}\cdot 6(\text{Al},\text{Fe})_2\text{O}_3$  and および  $\text{SiO}_2$ – $\text{CaO}\cdot 3(\text{Al},\text{Fe})_2\text{O}_3$  によって囲まれる領域に存在することを明らかにした。

## 文 献

- 1) Z.Q.Wang, K.Ishii, Y.Sasaki, T.Tsutsumi, K.Higuchi and Y.Hosotani: *Tetsu-to-Hagané*, **84** (1998), 689.
- 2) J.Q.Edstrom: *Jernkontorets Ann.*, **140** (1956), 101.
- 3) B.Phillips and A.Muan: *Trans. Metall. Soc. AIME*, **218** (1960), 1112.
- 4) A.Burdese and M.L.Borlera: *Metall. Ital.*, **11** (1960), 710.
- 5) S.B.Holmquist: *Nature*, **185** (1960), 604.
- 6) J.Hancart, V.Leroy and A.Bragard: *CNRM*, **11** (1967), 3.
- 7) M.Sasaki and T.Nakazawa: *Tetsu-to-Hagané*, **54** (1968), 1217.
- 8) C.K.Yang, T.Shoji and S.Takenouchi: *J. Min. Metall. Inst. Jpn.*, **94** (1978), 575.
- 9) K.Inoue and T.Ikeda: *Tetsu-to-Hagané*, **68** (1982), 2190.
- 10) W.G.Mumme: *N. Jb. Miner. Mh.*, **8** (1988), 359.
- 11) J.D.G.Hamilton, B.F.Hopkins, W.G.Mumme, W.E.Borbridge and M.A.Montague: *Neus Jb. Miner. Abh.*, **1** (1989), 1.
- 12) E.DaCosta and J.P.Coheur: *Ironmaking Steelmaking*, **22** (1995), 223.
- 13) K.Sugiyama: *Advanced Approach to Intelligent Agglomeration*, ISIJ, Tokyo, (1999), 163.
- 14) A.Johnson and J.Stout: *Am. Min.*, **60** (1985), 1211.
- 15) M.A.Cosca, R.R.Rouse and E.J.Essene: *Am. Min.*, **73** (1988), 1440.