- (15) E. Pouillard and B. Osdoit : Rev. Met., **66** (1969), 763. : BISI Trans. Service 8192 (1970), May.
- (16) 大岡耕之, 竹村 右, 荒川基彦, 西村 弘 : 特許公報, 昭 47-1878.
- (17) L. Nemethy and P. B. Dennis : Proc. Electric Furnace Conference, **18** (1960), 342.
- (18) T. Thompson and J. L. Lamont : *ibid.*, **19** (1961), 70.
- (19) H. G. Appel and H. Becker : Z. Metallk., **54** (1963), 724.
- (20) A. F. Graziano : U.S. Patent, 3139358 (1964).
- (21) 田岡忠美, 古林英一, 竹内 伸 : 鉄と鋼, **54** (1968) 190.
- (22) C. G. Dunn and P. K. Koh : Trans. AIME, **206** (1956), 1017.
- (23) Y. Taneda : Japan J. Appl. Phys., **4** (1965), 16.
- (24) J. L. Walter and W. R. Hibbard, Jr. : Trans. Met. Soc. AIME, **212** (1958), 731.
- (25) G. C. Kiefer and J. A. Ferree : U.S. Patent, 2772992 (1956).
- (26) W. B. Leffingwell and C. W. Weesner : U.S. Patent, 2808353 (1957).
- (27) J. H. Waxweiler : *ibid.*, 2851384 (1958).
- (28) J. H. Waxweiler : Canadian Patent, 697689 (1964).
- (29) ワックスワイラー : 特許公報, 昭 45-34016.
- (30) 武井格道 : 特許公報, 昭 44-736.
- (31) 武井格道, 牟田 徹, 島田春夫, 横大路照男 : 特許公報, 昭 47-4786.
- (32) チャールズ テンデル エバンス, Jr. : 特許公報, 昭 38-16301.
- (33) C. T. Evans, Jr. : U.S. Patent, 2965479 (1960).
- (34) C. T. Evans : Iron Age, **187** (1961), 96.
- (35) L. F. Spencer : Steel Processing, **33** (1947), 624.

鉄鉱石のけい光 X 線分析における含水鉱物の影響*

佐 藤 公 隆**

Kimitaka Sato : The Influence of Minerals Having Water of Crystallization on X-Ray Fluorescence Analysis of Iron Ores. An investigation was made of the influence of minerals having water of crystallization on X-ray fluorescence analysis of iron ores using a briquetting technique. An electron microscope, a derivatograph, an infrared spectrometer and an X-ray diffractometer were used together with a fluorescent X-ray spectrometer in this investigation. The results obtained are summarized as follows : (1) The weight of iron ore reasonably decreases by grinding it for about 10 min. The weight loss gives a considerable influence on the fluorescent X-ray intensity of iron in iron ore. The analytical precision can be greatly improved by correcting the fluorescent X-ray intensity with the weight loss. (2) The minerals having water of crystallization like goethite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) and kaolinite ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) are dehydrated by grinding iron ores for about 10 min. (3) Against the dehydration, cobalt (Co_2O_3) is fairly effective as an internal standard for the X-ray fluorescence analysis of iron in iron ores. The internal standard material (Co_2O_3) must be added into iron ores before grinding for its better performance.

(Received March 25, 1974)

I. 緒 言

鉄鉱石は、マグネタイト、ヘマタイト、ゲーサイトなどの酸化鉄や含水酸化鉄のほか、種々の夾雑鉱物を含み、きわめて複雑な鉱物構成をもっている。したがって、鉄鉱石のけい光 X 線分析を行なう場合には、測定にさきだててあらかじめブリケット法^{(1)~(3)}や融解法^{(4)~(6)}によって試料調製するのが普通である。

ところで、ブリケット法による場合は、鉄鉱石が鉱物組成や粒度構成によって破砕性を異にするため、マトリックス効果や粒度効果^{(7)~(10)}の補正が必要になるが、現在では、鉄鉱石を湿式で粉砕してブリケットを調製したのち、特に鉄(Fe K β)に対してはコバルトを内標準とする方法⁽²⁾が賞用されている。内標準としてのコバルトは、湿式粉砕

において特定鉱物が特定粒度域に濃縮するために起るけい光 X 線強度のパラツキを緩和する役割をもっていると説明されており⁽¹¹⁾、最近では、融解法にも適用されて、正確さが大幅に改善されている⁽⁶⁾。

さて、鉄鉱石中には、周知の如く、ゲーサイト、カオリナイト、ギブサイトなどの含水鉱物が多く存在する。これらの含水鉱物は、粉砕の過程で脱水などの現象を起し、形態変化することが推定され、それにより試料重量が減少し、けい光 X 線強度に影響を与えるのではないかと考えられる。

本研究は、以上のような観点から、けい光 X 線強度におよぼすいわゆる化合水(combined water)の影響を明らかにし、その原因を、含水鉱物のうち、特にゲーサイトやカオリナイトの形態解析を通じて解明することを目的として行なったものである。

** 新日本製鉄株式会社基礎研究所(Fundamental Research Laboratories, Nippon Steel Corporation, Kawasaki)

* 1973 年 4 月金属学会東京大会および 1973 年 10 月第 10 回 X 線分析討論会(広島)に一部発表

II. 実 験

1. 鉄鉱石などの試料

鉄鉱石の粉碎による形態変化は、鉱物組成に特徴があり、かつ破砕性が異なると推定されるゴア、ブラジル、ハマスレーおよびラムコの4銘柄を用いて調べた。なお、これらの鉄鉱石の選定基準、化学組成および鉱物組成は別報⁽¹⁾で記したとおりである。

けい光X線強度は、Table 1に示す25銘柄の鉄鉱石について検討した。

Table 1 Iron ores used (%).

Group	Brands	Total Fe	C.W.
Magnetite (Fe ₃ O ₄)	Tasu	59.73	0.81
	Kamaishi	55.73	0.40
	Akagane	64.34	0.46
	Texada	64.94	0.50
	Philippine	60.54	0.40
Limonite (ex. α-FeOOH, Goethite)	Bailadila	66.54	1.57
	Thasala	56.08	2.66
	Sesa Goa	64.68	0.61
	Krivoy Rog	56.09	1.06
	Goa	59.64	6.52
	Dungun	61.91	4.44
	Dungun	60.20	4.73
	Goa	56.98	7.49
	Goa	60.54	5.78
	Rompin	62.92	4.47
Hematite (α-Fe ₂ O ₃)	Dungun	58.70	2.52
	Brazil	62.88	1.01
	India	65.78	2.70
	Santa-Fe	62.01	0.78
	Brazil	64.31	0.76
	Goldsworthy	65.30	0.67
	Bandurrias	60.58	1.36
	Santa Barbara	63.17	1.02
	India	64.63	2.43
	Marcona(Pellet)	66.83	0.24

また、カオリナイトは栃木県関白鉱山で産出した約8%の石英を含むもの(示差熱重量分析による)を、軽く粗粉碎して粉末状にしてから使用した。ゲーサイトは、硫酸第二鉄から合成し10日間熟成処理したα-オキシ水酸化鉄⁽¹²⁾を代用した。

2. 粉碎処理

鉄鉱石、ゲーサイトおよびカオリナイトは、単味のままあるいは黒鉛粉末を添加⁽¹⁾して粉碎した。粉碎はデスク形振動ミルにより、ステンレス製容器中で30 secから最大10 min 間行ない、それぞれ粉碎度合が異なる数種の試料を準備した。また、けい光X線分析データの解析には別報⁽¹⁾の数値をそのまま使用したので、それに用いた鉄鉱石の粉碎処理法の説明は省略する。

3. 測定およびその条件

粉碎試料の形態変化を調べるため、X線および電子線の回折、赤外吸収スペクトル、示差熱曲線などの測定を行なった。

X線回折分析は理学電機製ロータフレックスにより、コバルト管球を用いて行なった。管球条件は40 kV-160 mAで、回折角(2θ)の走査範囲は15°~80°とした。赤外吸収スペクトルの測定は、Perkin-Elmer 521形回折格子赤外分光光度計により、1500~300 cm⁻¹の主として指紋領域を臭化カリウム錠剤法で、また、4000~3000 cm⁻¹のνOH領域をマジョール・ペースト法で行なった。示差熱分析は理学電機製デリバトグラフ TG-DTA 形を用い、示差熱曲線を±50 μV, 10~20°C/min の条件で測定した。

また、ゲーサイトやカオリナイトについて、粉碎前後の粒子の形態を確かめるため、電子顕微鏡観察および電子線回折を行なった。なお、けい光X線分析における装置および測定条件は、別報⁽¹⁾に示したとおりである。

III. けい光X線強度と鉱物組成

鉄鉱石中にはリモナイト鉱物やカオリン鉱物などのいわゆる含水鉱物を多く含むものがあり、この構造上の水分は通常化合水(combined water)として分析的に取扱われている。このような鉄鉱石は、粉碎によりなんらかの形態変化を起し、それが試料重量の変化となり、けい光X線強度にも影響をおよぼすものと推定される。ここではブリケット試料によるけい光X線強度と鉄鉱石中の化合水含量との関係について、基本的な考え方と実験結果を述べる。

1. 基本的な考え方

本研究における基本的な考え方について、まず述べる。

よく知られているように、けい光X線分析において、入射する1次X線の強度 I_0 とけい光X線強度 $I_{i,d}$ との関係は

$$I_{i,d} = \frac{Q_i \csc \theta_1 w_i I_0 (1 - e^{-\mu w})}{a w} \quad (1)$$

で表わされる。ここで、

$$a w = w_i (\mu_i \csc \theta_1 + \mu'_i \csc \theta_2) + \sum_{j \neq i} w_j (\mu_j \csc \theta_1 + \mu'_j \csc \theta_2)$$

Q_i : 単位質量の分析元素 i が1次X線をけい光X線に変換する割合, θ_1, θ_2 : 1次X線の入射角とけい光X線の取り出し角, w_i : 分析元素 i の重量含有率, ρ : 試料の密度, d : 試料の厚さ, μ, μ' : 1次X線およびけい光X線に対する元素の質量吸収係数。

通常のけい光X線分析の場合は、 $d \rightarrow \infty$ であるから、式(1)は式(2)のようになる。

$$I_{i,d} = \frac{Q_i \csc \theta_1 w_i I_0}{a w} \quad (2)$$

式(2)において、 $I_{i,d}$ と w_i の関係は、試料中の全元素の質量吸収係数がほぼ等しければ直線になるが、質量吸収係数に差がある場合には、上あるいは下に凸の曲線になる。しかし、この曲線も特定の w_i の範囲に限ればほぼ直線とみなせるようになり、これがけい光X線分析の基本原則となっている。すなわち、式(2)を

$$I_i = K w_i \quad (3)$$

とおく(K :定数). 式(3)において, いま i 元素以外の元素が減量して全体として $t\%$ だけ減量したとすれば, 減量後の測定強度 I'_i は特別の場合以外

$$I'_i = K w_i / \left(1 - \frac{t}{100}\right) = I_i / \left(1 - \frac{t}{100}\right) \quad (4)$$

として増加する.

ところで, 鉄鉱石中には, 前述したように, ゲーサイト(Goethite: $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), カオリナイト(Kaolinite: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), ギブサイト(Gibbsite: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)などの含水鉱物が多数存在しているので, 特にこれらの鉱物が粉碎の過程で脱水により形態変化を起すものと推定され, それによって全試料量がはじめの秤量値よりも減少することになれば, その分だけ単位容積あたりの分析目的元素の含量が増加するので, けい光X線強度もそれに応じて大きくなると考えられる. したがって, その大きくなった分だけ式(4)にしたがって補正しなければならない.

2. けい光X線強度における化合水の役割

ここでは, 前述の着想にもとづいて, 分析的に, 通常, 化合水(combined water)として取り扱われている値に注目し, そのけい光X線強度に与える影響について追究した.

まず, 25 銘柄の鉄鉱石についてX線回折分析を行ない, 鉄の主な存在形態をもとにしてリモナイト(Limonite: $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)系, ヘマタイト(Hematite: $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)系およびマグネタイト(Magnetite: Fe_3O_4)系の3系列に分類した. 分類は, つぎのようなおおよその基準にしたがった.

(1) ヘマタイト, マグネタイトが共存していても, ゲーサイトなどのリモナイト鉱物がある程度検出されたものはリモナイト系とする.

(2) リモナイト鉱物がほとんど検出されず, マグネタイトあるいはヘマタイトの回折パターンの大きいものは, それに応じていずれかにする.

分類結果は Table 1 に示すように, リモナイト系が 10 銘柄, ヘマタイト系が 10 銘柄, マグネタイト系が 5 銘柄となった. ここで, リモナイト系に分類された鉄鉱石は大部分が化合水を多く含んでいることが, その分析値から明らかである.

ここで, 黒鉛粉末を添加して粉碎調製したブリケット試料について得られた分析データ⁽¹⁾をもとにして, $\text{Fe K}\beta$ の強度と全鉄含量の対応関係を調べた. その結果を Fig. 1 に示す. これらのプロットはおおよそリモナイト系, ヘマタイト系およびマグネタイト系に層別することができる. すなわち, けい光X線強度は一般にリモナイト系が大きく, ヘマタイト系, マグネタイト系の順に小さくなっている. この現象は粉碎による試料重量の減量が多い程その影響を受け, その分だけけい光X線強度が大きくなるために起るものと解釈される. いま, この解釈が正しければ, その減量分だけ補正する効果があるはずであるから, 式(4)によ

り t に化合水の分析値をあてはめてけい光X線強度 I'_i を求め, 全鉄量との関係をプロットしてみたところ, Fig. 1 に示すような結果となり, 大部分のプロットが補正前のヘマタイト系の部分を中心に集まる傾向が認められた.

Fig. 1 Relation between content of total iron and X-ray intensity of $\text{Fe K}\beta$.

さらに, この補正効果を確認するために, 各含鉄鉱物系ごとに, 化合水の分析値による補正前後の正確さ(σ_d)†を比較した. その結果を Table 2 に示す. この結果から, 化合水の分析値による補正効果は各鉱物系ごとに大きな差が認められないが, 全体としては正確さ(σ_d)が 2.07 から 1.51 まで改善されており, 化合水がけい光X線強度にかなりの影響をおよぼしていることが示唆された. このような現象の原因は, 試料調製時に粉碎という機械的操作が加わるために鉄鉱石中の化合水が脱離することにあるにちがいないと推定されるが, その詳細な検討は次章で行なう.

また, この各鉱物系ごとにコバルト内標準効果を調べたところ, Table 2 に示すように, いずれもその効果が顕著であり, 全体としての正確さ(σ_d)が 0.41 まで改善されることが明らかとなり, かつマグネタイト系は安定しているが, リモナイト系は多少不安定であることがわかった.

内標準物質としての酸化コバルト(Co_2O_3)は, 鉄鉱石の粉碎以前に配合すると効果があるが, 粉碎後に添加すると効果がないという⁽¹³⁾. これは粉碎前に配合すると Fe/Co の重量比が粉碎後も変動しないが, 粉碎後に添加するとすでに粉碎物の全量が減量するために効果を失なうと考えれば説明がつき, この事実からも粉碎による脱水が示唆される.

† 本論文において, 正確さ(σ_d)は, すべて

$$\sigma_d = \sqrt{\frac{\sum (X - C)^2}{n - 1}}$$

ただし, X : けい光X線分析値

C : 標準化学分析値

n : 検定被試料数

で検定した.

Table 2 Precision (σ_d) for each morphology of iron in X-ray fluorescence analysis of iron ores.

Group	Range (%)	N	I/I_s for Fe $K\beta$		$\frac{\text{Fe } K\beta}{\text{Co } K\alpha}$
			Uncorrected*	Corrected*	
Magnetite	55.73~64.94	5	1.30	1.26	0.20
Limonite	56.08~66.54	10	0.80	1.40	0.48
Hematite	58.70~66.83	10	0.79	0.52	0.41
Total Fe	55.73~66.83	25	2.07	1.51	0.41

* Correction by content of combined water

Table 3 Precision (σ_d) in X-ray fluorescence analysis of iron ores.

Component	Range (%)	N	Uncorrected*	Corrected*
CaO	0.39~7.41	11	0.06	0.06
SiO ₂	1.27~17.74	22	0.23	0.27
Al ₂ O ₃	0.55~4.70	26	0.19	0.18

* Correction by content of combined water

なお、全鉄以外の分析成分、CaO、SiO₂ および Al₂O₃ についても、化合水の分析値による補正を試みたが、Table 3 に示すように大きな変化は認められなかった。これは、これらの分析成分の含量が全鉄量に比べてきわめて小さいために、化合水含量の寄与の割合が小さいだけにほかならないと思われる。

IV. 鉄鉱石の粉砕による形態変化

これまでの解析結果から、鉄鉱石のけい光X線分析において、化合水がなんらかの影響をおよぼし、無視できない誤差要因の一つになっていることが認められた。ここでは、その背景を具体的に把握するため、鉄鉱石が粉砕過程でどのような変化をするかを明らかにするための検討を行った。

1. 粉砕した鉄鉱石の形態解析

ハマスレー、ゴア、ブラジルおよびラムコの4銘柄の鉄鉱石について、最大10 min 間の粉砕を行ない、その過程における各構成鉱物の形態変化を、主として赤外吸収スペクトルおよびX線回折によって解析した。

まず、ゴア鉱石について、赤外吸収スペクトルの測定結果を Fig. 2 に示す。各特性吸収帯は、X線回折の結果と照合することによって、800 cm⁻¹ および 900 cm⁻¹ がゲーサイト、470 cm⁻¹ および 540 cm⁻¹ がヘマタイト⁽¹⁴⁾、1090 cm⁻¹ が石英⁽¹⁵⁾、さらに 1010 cm⁻¹ および 1030 cm⁻¹ がカオリナイト⁽¹⁶⁾ に帰属された。この中で、特にカオリナイトとゲーサイトが顕著な変化をしていることが認められる。カオリナイトの 1010 cm⁻¹ および 1030 cm⁻¹ 付近の2吸収帯はいずれも粉砕開始後30 sec から2 min 間で消失しており、この現象からかなり顕著な形態変化をしているものと推察される。ゲーサイトの 800 cm⁻¹ および 900 cm⁻¹ 付近の吸収帯⁽¹²⁾は、粉砕開始後2 min ぐらいまでは

増大するが、それ以上粉砕すると減少する傾向がみられる。この現象から、ゲーサイトはある程度の粉砕時間では粒度が小さくなり、それにつれて吸収強度が大きくなるが、それ以上粉砕すると形態的な変化がともなうものと考えられる。

この2鉱物と比較して、石英はすでに報告⁽¹⁵⁾ したように、10 min 程度の粉砕では粒度が小さくなり、吸収強度が大きくなるだけで、構造的には安定しており、ほとんど変化していない。この傾向はヘマタイトでも類似していることが、470 cm⁻¹ および 540 cm⁻¹ 付近の吸収帯の挙動から明らかである。

また、ブラジル、ハマスレー両鉱石については、ゴア鉱石と同じような結果が得られたが、ラムコ鉱石の場合は、Fig. 3 の赤外吸収スペクトルに示すように、他の3銘柄とは異なった興味深い変化が認められた。

ラムコ鉱石は石英を多く含む特殊な鉄鉱石(SiO₂ としての化学分析値: 35.65%)であり、その赤外吸収スペクトルは Fig. 3 に示すように、通常石英の吸収帯⁽¹⁵⁾ しか現れない。しかし、粉砕が進むにつれて 580 cm⁻¹ 付近のマグネタイトの吸収帯が、しだいに大きくなっている。この現象は、粉砕が進むにつれて、マグネタイトの粒度が小さくなっていくために起るものと考えられる⁽¹⁷⁾。

なお、これらの4銘柄の鉄鉱石について、同じようにX線回折によっても検討したが、赤外吸収スペクトルによる以外の知見は得られなかった。

以上の解析結果より、鉄鉱石中の構成鉱物でも、特にゲーサイトとカオリナイトの変化が顕著であり、形態的变化を起すことが推定された。

2. 含水鉱物についての確認実験

ゲーサイトおよびカオリナイトの粉砕による挙動については、すでにいくつかの研究⁽¹⁸⁾⁽¹⁹⁾ が知られているが、ここでは、振動ミルによって粉砕しても同じような挙動を示すかどうかを確かめるための実験を試みたので、その結果を以下に述べる。

ゲーサイトについては、すでに桐山ら⁽¹⁸⁾ が、フェライト生成における摩砕効果と水熱作用の立場から詳細な検討を行ない、長時間摩砕処理すると、ヘマタイトに変態することを明らかにしている。しかし、振動ミルの場合は、め

Fig. 2 Variation of infrared spectrum of Goa iron ore throughout grinding in vibrating mill. Grinding time : (GO-0) none, (GO-0.5) 30 sec, (GO-2) 2 min, (GO-5) 5 min, (GO-10) 10 min.

Fig. 3 Variation of infrared spectrum of Lamco iron ore throughout grinding in vibrating mill. Grinding time : (LO-0) none, (LO-0.5) 30 sec, (LO-2) 2 min, (LO-5) 5 min, (LO-10) 10 min.

Fig. 4 Variation of infrared spectrum of α -ferric oxyhydroxide (Goethite) throughout grinding in vibrating mill. Grinding time : (G-0) none, (G-0.5) 30 sec, (G-2) 2 min, (G-6) 6 min, (G-10) 10 min.

のう乳ばちとは異なり、短時間に機械的衝撃が集中するため興味深い粉碎挙動を示すのではないかと考えられる。

まず、 α -オキシ水酸化鉄の粉碎による変化について、X線回折、赤外吸収スペクトルおよび示差熱分析などによって解析した結果をまとめるとつぎのようになる。

(1) 赤外吸収スペクトルの結果の一部を Fig. 4 に示す。ここで、特に 900 cm^{-1} および 800 cm^{-1} の両吸収帯に注目すると、粉碎の初期では吸収強度が一時的に増大するが、6 min 後あたりから次第に減少し、それとともに 640 cm^{-1} 付近の吸収帯が低波数側に移動し、10 min 粉碎したものには、新たに 540 cm^{-1} および 470 cm^{-1} にヘマタイト特有の吸収帯が現れている。さらに、ゲーサイトの ν_{OH} 吸収帯は、強い水素結合によって 3150 cm^{-1} 付近までシフトしているが、10 min 粉碎したものではこの吸収帯は消失する。

(2) X線回折パターンの変化をみ

Photo. 1 Electron micrograph and diffraction pattern of goethite before and after grinding. Grinding time : (G-0) none, (G-10) 10 min.

ると、粉碎6 min 位までは、各ピークは、強度が小さくかつブロードになる程度で、ゲーサイトの形態を保持しているが、6 min をすぎると一部のピークが顕著に変化ようになり、10 min 粉碎したものはもはやゲーサイトのパターンとは完全に異なり、大部分がかなり結晶性のよいヘマタイトに変態することが認められた。

(3) 示差熱分析によると、ゲーサイトは270°C 付近にいわゆる化合水による吸熱ピークがあるが、粉碎が進むにつれてこのピークは次第に消失し、10 min 粉碎すると130°C 付近に吸着水による吸熱ピークしか現れなくなる。この事実から化合水の脱離が証明される。

(4) さらに、電子顕微鏡観察および電子線回折分析を行なった結果をPhoto.1に示す。この結果から、合成 α -オキソ水酸化鉄は長さ0.5 μm 程度の棒状結晶であるが、10 min 粉碎したものはきわめて微細(～100 Å)な粒状品になっており、その電子線回折はヘマタイトのパターン⁽²⁰⁾を示した。

Photo.2 Electron micrograph and diffraction pattern of kaolinite ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) before and after grinding. Grinding time: (K-0) none, (K-10) 10 min.

Fig.5 Variation of infrared spectrum of kaolinite (Kampaku mine, Tochigi) throughout grinding in vibrating mill. Grinding time: (K-0) none, (K-0.5) 30 sec, (K-2) 2 min, (K-6) 6 min, (K-10) 10 min.

カオリナイトについては、高橋による摩砕効果の一連の研究⁽¹⁹⁾が知られているが、ここでは10 min 程度の振動ミル粉碎による効果と脱水現象を確めるため、ゲーサイトと同様な実験を行なったところ、次のような結果が得られた。

(1) カオリナイトは赤外域において、Fig.5に示すような特性吸収帯をもっており、2 min 以内の粉碎ではあまり大きな変化はないが、2 min をすぎると一部が変化しはじめ6 min 位でかなり単調なスペクトルになる。さらに、10 min 間の粉碎では鋭い吸収帯はなくなり、1050 cm^{-1} 付近の吸収帯以外は明りょうな識別がつかない程度に変化してしまう。この傾向は、前述した鉄鉱石中におけるカオリナイトの赤外吸収帯の変化とよく一致している。また、カオリナイトには、赤外域 OH 吸収帯が3684, 3662, 3642 および3615 cm^{-1} にあるが、10 min 粉碎すると消失し、付着水によると思われるブロードな吸収帯だけが残ることがわかった。

(2) 示差熱分析によると、カオリナイトは519°C に吸熱ピークがあるが、このピークは10 min の粉碎で消失し、新しく130°C 付近に付着水に特有の吸熱ピークだけが現れる。

(3) 電子顕微鏡観察および電子線回折分析による結果

は、Photo. 2 に示すようになり、きれいな六角板状晶は、10 min 粉碎すると完全に形がくずれ、非晶質になることがわかった。

以上の事実から、カオリナイトを粉碎すると、ゲーサイトと同じように、脱水することが明らかになった。

前章で、鉄鉱石中の全鉄のけい光 X 線強度は化合水の分析値の影響をうけることが示唆されたが、本章の検討結果から、それが粉碎による含水鉱物の脱水に起因していることで裏付けられたといえよう。

V. 結 言

以上のように、ブリケット法による鉄鉱石のけい光 X 線分析において、含水鉱物のおよぼす影響に注目して検討を行ない、つぎの諸点を明らかにした。

(1) 試料重量が粉碎により減量し、すくなくとも鉄のけい光 X 線強度に対してかなり大きな影響を与える。この減量分だけけい光 X 線強度を補正すると分析精度が向上する。

(2) 鉄鉱石を粉碎すると、10 min 程度でゲーサイトやカオリナイトのような含水鉱物が脱水し、形態変化する。

(3) このような現象に対して、コバルト内標準効果はきわめて有効である。内標準物質は鉄鉱石の粉碎前に配合することによって、その効果が発揮される。

しかしながら、鉄鉱石の現行の分析法のように 110°C 程度で付着水を除去するだけでは、粉碎操作を用いるかぎり、含水鉱物の影響をまぬかれず、正確さ (σ_d) の向上は望めない。融解法の場合でも、この含水鉱物の影響は同じようにあるはずである。いずれにしてもこの問題を解決するためには、例えば、鉄鉱石を 500°C 以上であらかじめ強熱処理して完全に化合水 (combined water) を除去してしまうような方式をとらなければならないであろう。鉄鉱石のけい光 X 線分析において、含水鉱物があるかぎり、その取扱いが今後とも基本的課題として残るように思われる。

終わりに、本研究を行なうにあたり、ご支援をいただいた基礎研究所長 長島晋一博士、有益な助言をいただいた分析研究室長松本龍太郎氏ならびに坂田茂雄氏に感謝いたします。また、実験の一部にご協力いただいた卯月淑夫氏ならびに君津製鉄所分析掛に感謝いたします。

文 献

- (1) 佐藤公隆, 卯月淑夫: 金属学会誌, **36**(1972), 648.
- (2) 川村和郎, 渡辺俊雄, 西坂孝一, 小野寺政昭, 植村健: 金属学会誌, **33**(1969), 679.
- (3) A. Reid and E. J. Ronnie: Steel Times, (1970), 344.
- (4) A. D. Ambrose, R. Rutherford and S. Muir: Metallurgia, **82**(1970), 119.
- (5) G. Staats and H. Brück: Z. Anal. Chem., **250**(1970), 289.
- (6) 新見敬古, 猪熊康夫, 井上恵三: 住友金属, **23**(1971), 539.
- (7) R. H. Myers, D. Womeldorph and B. J. Alley: Anal. Chem., **39**(1967), 1031.
- (8) A. R. Büchner: Spectrochim. Acta, **23 B**(1968), 295.
- (9) F. Claisse: *ibid.*, **25 B**(1970), 209.
- (10) G. Stehno, H. Ebel, A. Wagendristel and P. Stalicky: Z. Metallk., **61**(1970), 156.
- (11) 佐々木 稔, 卯月淑夫, 川瀬平久: 金属学会誌, **34**(1970), 1151.
- (12) 佐藤公隆, 須藤友義, 黒沢文夫, 神森大彦: 金属学会誌, **33**(1969), 1371.
- (13) 川瀬平久(新日本製鉄君津製鉄所): 私信.
- (14) 佐藤公隆: 化学の領域, **25**(1971), 524, 646, 753; Jasco Report, **8**(1971), 114.
- (15) 佐藤公隆: 分析化学, **22**(1973), 824.
- (16) 熊田恭一, 相沢一行: 赤外吸収スペクトル第9集(化学の領域 増刊 40号), 南江堂, (1960), 21.
- (17) 赤外吸収スペクトルにおける粒度効果については, K. Sato, F. Kurosawa and O. Kammori: Bull. Chem. Soc. Japan, **42**(1969), 3593 および文献(14)を参照.
- (18) 桐山良一, 玉井康雄, 金丸文一: 日化, **88**(1967), 618.
- (19) H. Takahashi: Bull. Chem. Soc. Japan, **32**(1959), 235, 245, 252, 374, 381.
- (20) ASTM Powder Diffraction File, No. 13-534.