

した介在物を白金皿に移す適当な操作法<sup>2)</sup>が簡単に実施できなかつたので今回はワセリンを利用して白金皿に移した。しかしこのため、介在物を秤量する前に高温に加熱してワセリンを除去する必要があるので、同時に MnS などの硫化物系介在物は分解することが予想される。したがって今回のようにアルミナやシリケートを主成分とする場合には、比較的有効であるが、MnS などの硫化物系介在物を主体とする場合には実用できない。

今後なお有効な操作法を検討する予定である。また今回は特に定量方法に重点を置いたが、今後はエレクトロン・プローブ・マイクロアナライザーによる分析法や内山氏<sup>4)</sup>などの電子解析による同定も取り入れ抽出した介在物を調査研究する予定である。

IV. 結 言

(1) 100 μg 前後の微小試料に存在する Fe, Cr, Mn, Al, Si などの定量方法を検討した。その結果、試料の秤量および融解を重量 200 mg 前後の白金皿でおこない、各成分の定量はいずれも発色液量を 10 ml とした吸光度法を用いることにより比較的良好な精度で定量できるようになった。

(2) 砂疵などに存在する介在物を超音波ジャックハンマーで抽出した後、この微量分析法で定量分析した。その結果この砂疵が Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 主体であることを確かめた。

V. 文 献

- 1) KOCH, W., MALISSA, H.: Arch. Eisenhüttenw., 27 (1956) 1, S 12/24.
- 2) KOCK, W., MALISSA, H.: Arch. Eisenhüttenw., 28 (1957) 12, S 785/794.
- 3) 池上, 神森: 分析化学 7 (1958), p. 636/640.
- 4) 内山, 野村: 鉄と鋼 47 (1961), 3 p. 519/521.

620,187:620,192,45:669,14  
(50) 粉碎非金属介在物の電子回折

日新製鋼大阪地区研究所

入谷喜雄・前田太郎・衣笠雅普

Electron-Diffraction of Powdered Non-metallic Inclusions.

Yoshio IRITANI, Tahro MAEDA and Masayuki KINUGASA

I. 結 言

非金属介在物の電子回折法による同定についてはエキストラクションレプリカ法により抽出して行なう方法<sup>1)</sup>、反射電子回折による方法<sup>2)</sup>などが報告されている。しかし、鋼塊中の砂キズのごとき巨大な介在物の中には単純な方法で機械的に抽出できるものがあり、抽出量が少量で X 線回折の困難な場合でも原理的に電子線回折は可能である。このような場合の微量の粉碎介在物に対する制限視野電子回折を試みたところ、粉末個体中には 100 kV で加速せられた電子を十分に透過せしめ得る部分があり、回折図形が得られた。以下若干の例について本法の問題点を検討する。

II. 試 験 方 法

油砥石で先端を鋭くとがらせたドリルの刃先を用いて非金属介在物物質を機械的に抽出し、めのう乳鉢で 300 メツシユ以下に粉碎した。次に電顕用シートメツシユ上に張つた真空蒸着カーボンで補強したコロジオン膜上に懸濁法を用いて粉体試料を固定した。懸濁剤として蒸溜水を用いた。制限視野電子回折には日本電子 JEM 5型電子顕微鏡を使用し、電子加速電圧はすべて 100 kV とした。電顕定数  $L\lambda (=dr)$  の決定には Au の蒸着薄膜を標準試料として用いた。回折図形の解析には電子回折の場合の簡略化せられたブラグの式  $dr = L\lambda$  を用い、得られた面間隔 ( $d$ ) の系列を既知の X 線回折データ<sup>3)4)</sup>と比較して物質を同定した。

III. 試 験 結 果

1. 鋼塊中の砂キズ (Sample 1)

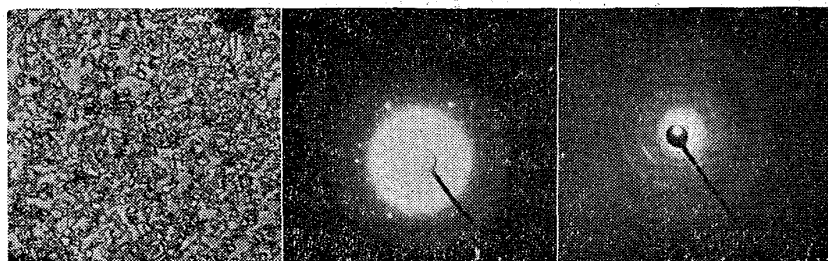
本例は Photo. 1 に示すとき中炭素キルド鋼塊中の鉄マンガンアルミナケイ酸塩系砂キズで、化学組成は 3.47% FeO, 16.38% MnO, 37.21% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 42.80% SiO<sub>2</sub>, X 線回折ではアルファ-コランダムのみが多量に認められ、また X 線マイクロアナライザーによつて結晶相に Al, マトリックスに Mn と Si が検出せられた。制限視野電子回折試験の結果、電子線を透過した多数の部位からヘルシナイト、またはスピネル (Photo. 1-Pattern I), 他の 1 部位からムライトに近い回折図形を得た。その解析結果を Table 1 に示す。他に若干不明の回折図形が得られる。X 線回折で顕著に検出されたアルファ-コランダムは電子回折では認められなかつた。本法による電子回折では粉碎試料中の電子線を透過せしめ得る部分のみから回折図形を得たので、選択的に主としてヘルシナイト、またはスピネルの部分からのみ回折線が得られたとも考えられる。

Pattern I の面間隔の系列はヘルシナイトに類似しているが、一致しているとはいえない。しかし、その回折図形から試料は六方晶系、または立方晶系に属するものと考えられ、それを前提としてヘルシナイト、またはスピネルと推定した。Pattern II の面間隔の系列はムライトの X 線回折データの 1 部の面間隔に比較的近い。

2. 鋼塊スカム (Sample 2)

前項に述べた砂キズと全く同様な光学顕微鏡の形態を有するキルド鋼の鋼塊スカムの制限視野電子回折結果を Table 2 に示す。その回折図形は Photo. 1-Pattern I と同様で、納体試料の多数の部位から同じ図形が得られた。結晶相はやはりヘルシナイト、またはスピネルと考えられる。

3. 湯道鋼屑中の非金属析出物 (Sample 3)



Unetched, ×200(2/3)

Pattern I

Pattern II

Photo. 1. Iron-manganese aluminosilicate sand marks, sample 1.

Table 1. Lattice spacings of iron manganese aluminosilicate sand marks, sample 1.

Electron diffraction pattern I		Hercynite <sup>3)</sup> (FeO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )		Electron diffraction pattern II				Mullite <sup>4)</sup> (3Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·2SiO <sub>2</sub> )	
d (Å)	I	d (Å)	I/I <sub>1</sub>	d (Å)	I	d (Å)	I	d (Å)	I/I <sub>0</sub>
4.69	m.	4.70	50	3.56	m.	1.42	V. W.	3.44	100
2.72	m.	2.87	70	2.90	S.			2.91	50
2.37	m.	2.45	100					2.72	70
		2.03	70	2.48	V. S.			2.55	100
1.77	S.	1.656	20			1.23	V. W.	2.28	50
1.57	V. S.	1.562	90					2.22	100
1.35	m.	1.434	90	2.09	m.	1.14	V. W.	2.10	70
1.29	m.	1.283	30	1.76	S.			1.72	70
1.20	V. W.	1.238	10			1.11	V. W.	1.61	100
								1.52	100

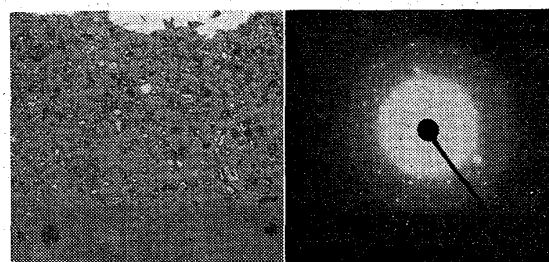
Table 2. Lattice spacings of main constituents of ingot scum, sample 2.

Electron diffraction		Hercynite <sup>3)</sup> (FeO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	
d (Å)	I	d (Å)	I/I <sub>1</sub>
4.80	m.	4.70	50
2.74	S.	2.87	70
2.39	S.	2.45	100
		2.03	70
1.80	W.	1.656	20
1.59	V. S.	1.562	90
1.38	S.	1.434	90
1.32	W.	1.283	30
		1.238	10
1.19	m.	1.172	10
		1.137	20
1.09	W.	1.085	30
1.04	m.	1.057	20
		1.015	10
0.94	V. W.	0.956	20
		0.937	10

Table 3. Lattice spacings of nonmetallic precipitates in metal runner, sample 3.

Electron diffraction		Hercynite <sup>3)</sup> (FeO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	
d (Å)	I	d (Å)	I/I <sub>1</sub>
4.48	S.	4.70	50
2.44	m.	2.87	70
2.15	W.	2.45	100
		2.03	70
1.60	m.	1.656	20
1.44	V. S.	1.562	90
1.40	V. S.	1.434	90
1.22	m.	1.283	10
1.19	m.	1.238	10
		1.172	10

本例もまた、その光学顕微鏡の形態は前述の砂キズに類似し、多数の部位から Photo. 1-Pattern I と同様な回折図形を得た。その解析結果を Table 3 に示す。得られた面間隔の系列はヘルシナイトのそれに比較して一様に若干小さくなっている。多数の部位についての解析



Unetched, ×200(2/3)

Photo. 2. Refractory inclusions sample 4.

結果が何れもこのような面間隔値をあたえ、一方電顕定数の変動による誤りではないことも確認した。J. R. RAIT<sup>5)</sup>によればスピネルはガムマ-アルミナを固溶して、スピネル型構造を保有しながら面間隔が小さくなる。したがって、試料の結晶相は若干アルミナを固溶したヘルシナイト、またはスピネルと推定される。

#### 4. 耐火物介在物 (Sample 4)

本例は中炭素鋼ピレット中に見出された嚙込物で、破砕された粘土質の下注耐火物が混入して生じた巨大な外来的介在物である。抽出前の光学顕微鏡写真と、得られた回折図形の1例を Photo. 2 に示す。同様な回折図形が粉末試料の多数の部位から得られた。解析結果を Table 4 に示す。得られた面間隔の系列はアルファ-コーツのX線回折データの1部に比較的近いようにもみられるが、強度関係が全く一致しない。むしろムライト (Table 1 参照) の回折線がかなり顕著に得られているものと考えられる。したがって検出された結晶相はムライトと推定される。光学顕微鏡写真 (Photo. 2) から、この試料介在物の鋼のマトリックスに接した周辺には溶鋼成分との反応による耐火物スラグ層がみられ、内部は変質していないレンガ質である。本試料はかなり多量に抽出することができたので、X線回折を行なったところ、アルファ-クリストバライト、アルファ-コーツ、ムライトと不明物質が認められた。下注耐火物スラグ層の結晶相はアルファ-コランダム、またはスピネルと考えられるが、本試料に関しては耐火物スラグ層の量的割合が低いためか、X線回折でも検出されなかつた。

#### IV. 考察および結言

単純な方法で機械的に抽出したきわめて巨視的な砂キ

Table 4. Lattice spacings of refractory inclusions in sample 4.

Electron diffraction				$\alpha$ -quartz <sup>3)</sup> (SiO <sub>2</sub> )	
d (Å)	I	d (Å)	I	d (Å)	I/I <sub>1</sub>
4.29	m.	1.29	W.	4.26	35
3.44	m.			3.343	100
2.54	V. S.	1.23	S.	2.458	12
				2.283	12
2.21	W.			2.237	6
				2.128	9
1.97	W.			1.980	6
1.71	V. S.	1.15	m.	1.817	17
				1.801	<1
1.61	W.			1.672	7
		1.08	m.	1.659	3
				1.608	<1
1.51	W.			1.541	15
1.45	W.			1.453	3
				1.418	<1
		1.02	m.	1.382	7
		0.994	m.	1.375	11
				1.372	9

ズ、またはこれに関連する非金属物質の粉砕試料について、制限視野電子回折を試みた数例を記述した。X線回折法にくらべて得られる回折線の数も少なく、面間隔値の測定精度も良好ではないが、抽出可能性が微量で、X線回折を行なうことができないときには、試料に関する予備的知識、および他の方法による同定結果と組み合わせ、試料の結晶相に関する情報が得られる。次に問題点を列記する。

(1) 回折図形から  $\gamma$  を測定するとき、回折斑点、または環がそれぞれ大きさ、または巾をもつので 0.1mm 程度の誤差を生じ得る。したがって、 $\gamma$  の小さいところでは算出した面間隔値 ( $d$ ) の有効数字の 2 桁目にすでに誤差が入る。このことは同定上かなりの困難をひきおこす。

(2) 特に薄片となりやすい結晶相から選択的に回折図形の得られる可能性があり、同定にかたよりを生ずるおそれがある。

(3) 極力多数の部位から回折像を得て、検討しなければならぬ。

文 献

- 1) 出口, 西村, 須山: 鉄と鋼, 45 (1959), p. 705~712
- 2) 成田, 森: 鉄と鋼, 46 (1960), p. 757~762
- 3) A.S.T.M.: ASTM X-Ray Powder Data File.
- 4) 神戸製鋼所: 鉄鋼中の非金属介在物, 第 2 部
- 5) J. R. RAITE, H. W. PINDER: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 154 (1946), p. 371~398

622,341,14:669,243:622,782  
(51) ラテライトのアンモニア法脱ニッケルの還元焙焼について

(ラテライトの完全利用の研究—Ⅲ)  
熊本大学工学部

6223/  
工博 松塚 清人・○白根 義則

On the Reducing Roasting of Laterite for Separation of Nickel by Ammonia Leaching.

1301~1303  
(Studies on the utilization of laterite—Ⅲ)

Dr. Kiyoto MATSUZUKA and Yoshinori SHIRANE.

I. 緒 言

既に第 2 報において、ラテライトの稀薄亜硫酸水による脱ニッケルに関して報告したが、今回はアンモニア法による脱ニッケル就き検討した結果を報告する。

ラテライトを弱還元性ガスで還元し、これをアンモニア、炭酸アンモン水溶液で処理すると、Ni は高い抽出率を以て鉄から優先抽出されるので、この方法も可成り期待される処理法である。その要点はおよそ次の 3 点にあると考えられる。

(1) 鉄分を Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> に Ni, CO のみを金属状態にまで還元する優先還元法

(2) 還元焙焼鉱をアンモニア抽出液に移すための非酸化気中の冷却法

(3) アンモニア抽出液中空気酸化によるニッケルの優先抽出法

第 3 報においては第 (1) 項の優先還元法について報告する。

II. 試料および実験方

試料はオモンホン鉱 (T.Fe 50.08%, Ni 0.38%) を -150 mesh に粉砕し 120°C で良く乾燥して用いた。

横型の小型管状炉により試料 15g を 2 個のポートに 10g と 5g 宛採つて約 20mm の厚さに薄く拡げて装入し、一定流速の所定の還元ガスを送りつつ加熱還元する。次に鉄管中の焼鉱を外部から撤水急冷して、CO<sub>2</sub> ガスを満した箱にとり出し、所定の抽出液と金属鉄分析用昇汞液中に投入する。

鉄の還元度を化学分析により求め、一方抽出液の Ni, Fe を定量して Ni 抽出率と鉄溶解率を検討するものでおおよそ次のとき条件で実験を行なつた。

- (1) 還元ガス 乾燥水素ガス・石炭ガス, H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O 混合ガス
- (2) 還元温度 300°C, 400°C, 500°C, 600°C, 700°C, 800°C, 900°C の各温度
- (3) 還元時間 5mn, 15mn, 30mn, 45mn, 60mn, 90mn, 120mn の各時間
- (4) 加熱速度 急熱
- (5) 冷却速度 急冷
- (6) 還元ガス量 200cc, 500cc, 1000cc, 1500cc, 2000cc の各容量
- (7) 加熱雰囲気 空気, N<sub>2</sub> ガス, 水素ガス, 石炭ガス, 混合ガス
- (8) 抽出液組成 13% NH<sub>3</sub> 6.5% CO<sub>2</sub>, 6.5% NH<sub>3</sub> 3.75% CO<sub>2</sub> の各溶液
- (9) 抽出温度 45°C