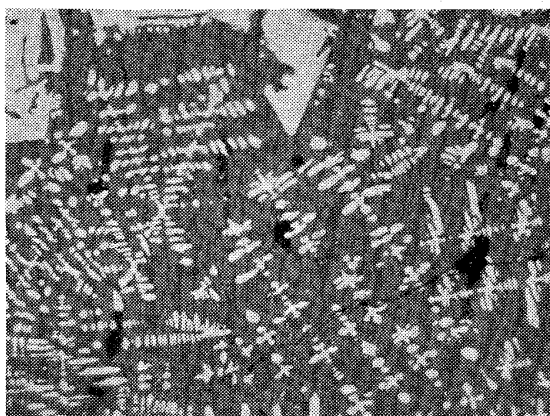


a)  $\times 800$     b)  $\times 1000$     (5/8)

Photo. 3. Microstructure of magnetite, Wüstite and fayalite.



$\times 400$  (3/4)

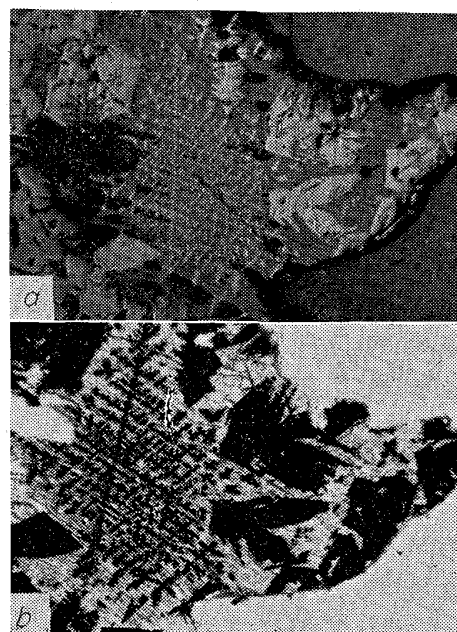
Photo. 4. Microstructure of magnetite and fayalite.

なり不規則な形状を示すもので、上記分類 2) ハ) に該当する。

Photo. 2 a は、焼結過程の冷却中に起こる再酸化現象によつた組織で、気孔の近傍に多く見られ、マグネタイトの周辺がヘマタイトに再酸化しており、3) に該当する。焼結鉍中に認められるマグネタイトは、樹枝状、スケルトン状など特異な形状を示すものが多い。Photo. 2 b はこのような組織を示し、普通焼結鉍にはよく見かける組織である。

Photo. 3 a, b は、ウスタイトとマグネタイトが共存している組織を示しているが、ここに示したウスタイトは球状を示している。このような組織が現われる部分には大体フェアライトが存在するので、上記分類の6), 8) がこれに該当する。

Photo. 4 は、マグネタイトとフェアライトが共存する



$\times 100$  (5/9)

Photo. 5. Microstructure of magnetite and fayalite.

組織で、マグネタイトがフェアライトの素地に析出しており、普通焼結鉍の代表的な組織である。上記分類の7) に該当する。

Photo. 5 a, b は、フェアライトとマグネタイトが共存しているときの、反射および透過写真である。

### 5. 結 言

日本学術振興会製鉄第 54 委員会焼結鉍組織小委員会において制定された焼結鉍組織識別法を説明し、これによつて判定された普通焼結鉍の組織を示した。本識別法および標準写真作製に協力された各位に感謝を表す。

622,341.1-185:620:186

## (12) 石灰焼結鉍の顕微鏡組織

(焼結鉍の顕微鏡組織判定法について—II)

住友金属工業, 中央研究所 工博○渡辺正次郎

Microstructure of the Lime Sinter.

(Standard method for the identification of the microstructure of the iron ore sinters—II)

Dr. Shojiro WATANABE.

### 1. 緒 言

第 1 報において、普通焼結鉍の組織判定法の制定を終えた組織小委員会においては、引き続き石灰焼結鉍の検討に入り、数回の共同実験を重ねて判定法案を得、昭和 40 年の学振製鉄第 54 委員会第 65 回会議において、その承認を得た。この間における研究の経過、ならびに制定された判定法について報告する。

### 2. 研究経過

石灰石の添加によつて現われる大きな変化の一つは、Calcium ferrite の生成であることは論をまたない所であり、まずその識別に多大の関心が払われた。現在の所、この Ferrite として後述のように 6 種のものあげられており、各々について、HCl または HF による判別法

が SNOW, NYQUIST 等によつて与えられている。これらが果して明確なる判定法たりうるものか、あるいはこのように細分することが、焼結鉄の性状を論ずる場合に、果して意義があるものか否かの2点を検討するために、多くの実験が行なわれた。すなわち  $\text{CaO-Fe}_2\text{O}_3$  2元系に関する顕微鏡およびX線の研究、あるいは石灰石添加量を5, 10 および15%とした試験焼結鉄を共通試料とした  $\text{H}_2$  還元実験、および Table 1 に示す SNOW の判定法による検鏡等の共同実験を行なつた。その結果、各 Ferrite の同定結果が各所間で必ずしも一致はしないが、唯 Ferrite を2元系と3元系とに大別すれば、ほぼ一致点を見出しうることが分り、さらに還元性の点からみても大差なく、強いて細分化する必要はないという結論に到達した。よつてこの方向に沿い、各種 Ferrite を一括した Calcium ferrite 全体としての鉄物特性をあげ、かつ判別の容易な  $2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$  を除いた2元系と3元系の判別法を略記した Calcium ferrite 識別法案(54委-781)を作成、54委本会議の承認を得た。

さらにいわゆる高塩基度焼結鉄の製造が実用化されるにおよんで、新組織の現われる可能性が考えられたので、54委本会議にはかつて、塩基度の上限を2.5と定め、1.5, 2.0 および2.5を目標とした試験焼結鉄を製造、再び検鏡の共同実験を行なつた。その結果および先の低塩基度焼結鉄の組織試験の結果とから、塩基度1.0付近までは Calcium ferrite はあまり生成せず  $\text{CaO}$  は主と

Table 1. Etching behaviour of calcium ferrite minerals (SNOW).

Mineral	Etching time, sec		
	20% HCl solution, 70° F	20% HCl solution, 140° F	50% HCl solution, 140° F
$2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$	15 to 30	—	—
$\text{CaO}\cdot\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$	No etch	15 to 60	—
$4\text{CaO}\cdot\text{FeO}\cdot 4\text{Fe}_2\text{O}_3$	No etch	15 to 60	—
$3\text{CaO}\cdot\text{FeO}\cdot 7\text{Fe}_2\text{O}_3$	No etch	No etch	30 to 120
$\text{CaO}\cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3^*$	No etch	No etch	Slight etch
$\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$	No etch	No etch	Very slight etch

\* The presence of this mineral is confirmed by etching consisting of a 60 sec to 120 sec exposure to 10% HF, 40% water and 50% alcohol solution after the etch in 50% HCl at 140° F.

して Iron-gehlenite の形で Melilite 質 Slag 中に吸収され、爾後塩基度の上昇するにつれて Iron-gehlenite, Slag, Hematite 等が減少すると共に、Calcium ferrite, Lime olivine, および  $\text{CaO}$  を固溶した Magnetite, すなわち Calciferous Magnetite 等の生成量が増加することが認められた。これらの組織は、いずれも石灰焼結鉄特有のものであり、その性状に大きな関係のあることが推定されるので、その判別法を追加した方案を作製(54委-910)、さらに決定した普通焼結鉄の判定法(54委-721)とをまとめ、54委-944として焼結鉄組織識別法を制定した。また前例にならつて、各所より提出された組織写真から、代表的なものを選定し、先の方と併せて焼結鉄組織写真集を作製することとなつた。なお前後2回の共同実験に用いた試料は八幡製鉄所技術研究所の250kg試験鍋で、コークス4.5%、返鉄30%の配合条件の下に製造されたもので、その分析値は Table 2 の如くである。

### 3. 石灰焼結鉄識別法

前述の54委-944にあげられた識別法中関係分は次のごとくである。

#### 3-1 カルシウム・フェライト(Calcium ferrite)

光学的性質: カルシウム・フェライトは光学的異方体に属し、明らかな反射偏光を示す。一般には短冊状結晶として晶出しているが、その他針状、樹枝状、不規則な塊状として析出することもある。反射顕微鏡下では緑または青味を帯びた灰色を呈し、その光度はマグネタイトより暗くかつマトリックス中の珪酸塩よりも明るい。珪酸塩中特にフェアライトについては、その大部分が典型的な木ざり状構造を示すことによつて区別される。透過薄片では一般に開ニコルで赤橙色を呈し、短冊状の結晶は交叉ニコルで直消光をする。ヘマタイトも赤色を呈するが、多色性のある深紅色を示し、フェアライトは開ニコルで無色なので容易に識別される。

腐食性: 石灰と酸化鉄との結合状態によつて腐食性が異なるが、大部分のものは HCl または HF に対して可溶であり、他の酸化鉄との区別が容易である。腐食液としては

HCl 溶液 (1:4, 常温 30 sec 以内)

HCl 溶液 (1:1, 60°C 2 min 以内)

HF アルコール溶液 (HF 1:  $\text{H}_2\text{O}$  4: アルコール 5, 常温 2 min 以内)

が用いられる。

Table 2. Chemical analysis of sinters.

Series	Sample No.	% Limestone in raw mix	Set value of basicity ( $\text{CaO}/\text{SiO}_2$ )	T. Fe	FeO	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$	CaO	$\text{CaO}/\text{SiO}_2$
I	1	5	—	58.27	13.18	3.70	6.60	5.73	0.87
	2	10	—	57.22	11.83	3.68	6.84	6.97	1.02
	3	15	—	55.18	10.93	3.70	7.04	9.22	1.31
II	4	9	1.5A	57.74	12.69	2.41	5.20	8.11	1.56
	5	13	2.0A*	55.95	12.69	2.63	5.32	10.38	1.95
	6	8	2.0B*	57.02	14.06	3.85	3.90	8.17	2.09
	7	17	2.5A	54.89	12.53	2.31	5.22	12.35	2.37

\* A and B show the different level of  $\text{SiO}_2$  %

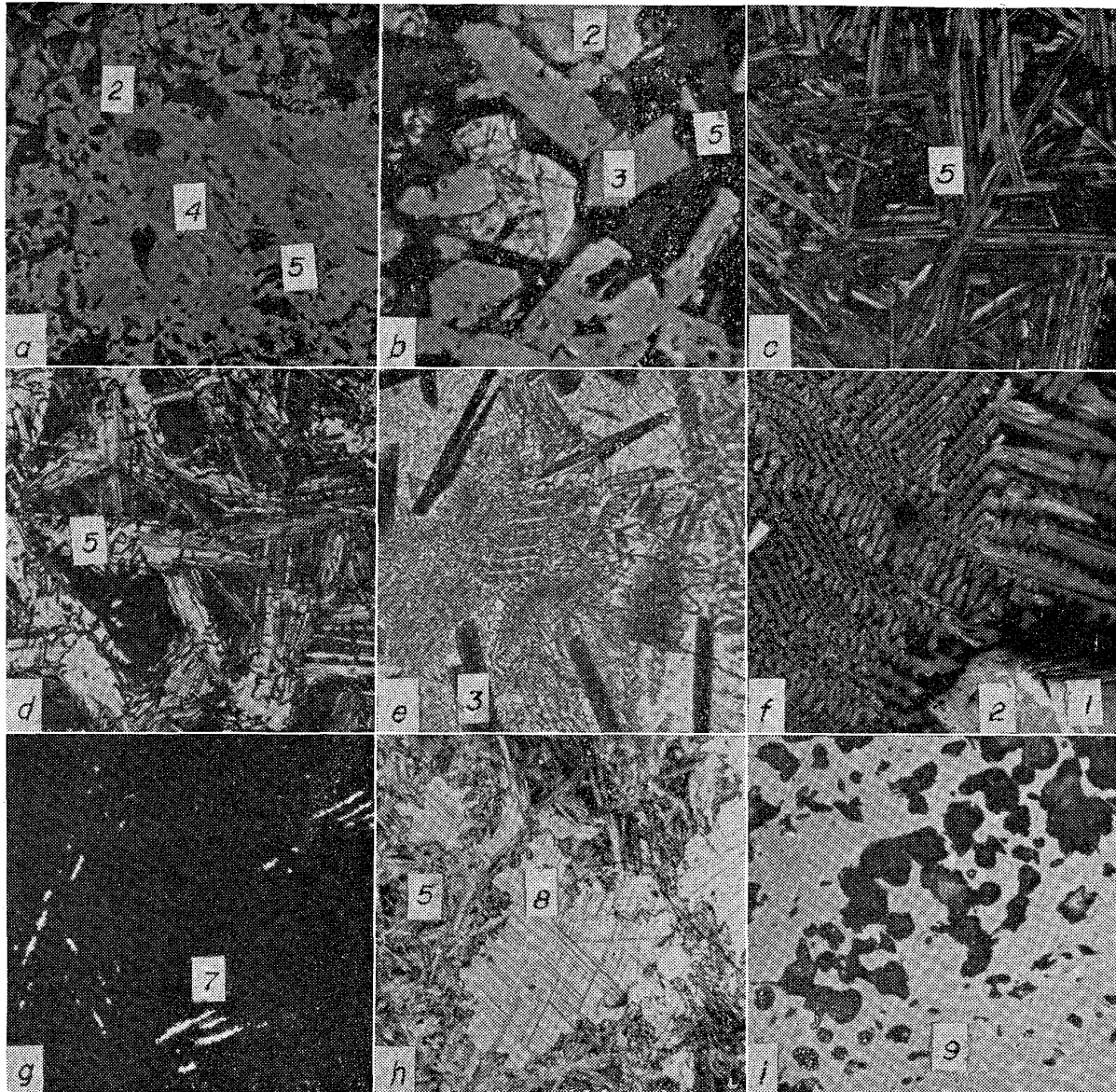
これらのいずれにも侵されないものは  $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  のみで他のカルシューム・フェライトはすべていずれかによつて腐食される。特に  $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  については HCl に対する溶解度が強く HCl (1 : 4 常温 30 sec 以内) によつて容易に腐食され黒変する。

3 元系カルシューム・フェライト ( $\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ,

$4\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 4\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $3\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 7\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) は HCl (1 : 1,  $60^\circ\text{C}$  2 min 以内) で腐食される。

微小硬度: 800~900H.V. でヘマタイトとマグネタイトの中間的な値を示す。

3.2 鉄ゲーレンナイト (Iron gehlenite,  $\text{Ca}_2(\text{Fe}^{3+}, \text{Al})_2\text{SiO}_7$ )



Notations

Photo.	Sample* No.	Etching	Mag. X	Note	
a	7	No etch	400	Oil imerg.	1. Hematite
b	3	HCl(1 : 1), $60^\circ\text{C}$ , 2min	1100		2. Magnetite
c	7	HCl(1 : 1), $60^\circ\text{C}$ , 1min	400		3. Calcium ferrite (binary, probably $\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ )
d	7	HCl(1 : 1), $60^\circ\text{C}$ , 1min	400	Thin section O. nicol	4. Dicalcium ferrite
e	2		200		5. Calcium ferrite (ternary)
f	1	10% HF, 1min	400	Thin section C. nicol	6. Iron gehlenite
g	7		80		7. Lime olivine
h	7	HCl(1 : 1), $60^\circ\text{C}$ , 1.5min	400		8. Calciferous magnetite
i	7	No etch	400		9. Free lime

\* See Table 2.

Photo. 1. Microstructures of lime sinter.

光学的性質: 正方晶形に属し, 多くは樹枝状晶としてガラス中に晶出している, 反射光下ではガラス質スラグより明るい, カルシウム・フェライトよりは暗い. 透過薄片試料では緑色-黄褐色の多色性を有し, 屈折率はかなり高い. ( $\text{Ca}_2\text{Fe}^{3+}\text{AlSiO}_7$  で  $N_0=1.726$ ,  $N_e=1.723$ )

腐食性:  $\text{HCl}$  (1:1,  $60^\circ\text{C}$ , 1 min) により周囲のガラス質スラグが腐食されるため, 鉄ゲーレンナイトに特有の黄褐色が内部反射として認められるようになる.

### 3.3 ライム・オリビン (Lime olivine, $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ )

光学的性質: 斜方晶系に属するもので, 透過薄片試料では直消光する. 無色で細い短冊状として存在する. 屈折率および複屈折はフェライトに較べるとはるかに低いが, 鉄ゲーレンナイトに較べるとやや高い. ( $N_p=1.717$ ,  $N_g=1.735$ ,  $N_g-N_p=0.018$ ).

### 3.4 カルシフェラス・マグネタイト (Calciferous magnetite, $(\text{Fe}, \text{Ca})\text{Fe}_2\text{O}_4$ )

光学的性質: マグネタイトの項に準ずる.

腐食性:  $\text{HCl}$  (1:1,  $60^\circ\text{C}$ , 1 min) で  $\{111\}$  に平行な多数の直線状腐食溝を生ずるのでマグネタイトと区別できる.

## 4. 組織写真

上の識別法の参考とするため, 各々に対応した組織写真の選定を行なったが, その代表例を示すと次のごとくである.

### 4.1 2元系 Calcium ferrite

この中,  $2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$  は他のものに比べて暗色を呈し, やや round な塊状で存在するので, その識別は容易である (Photo. 1 a).

$\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$  は Photo. 1 b に示すような短冊状の自形結晶と明るい色調とからある程度の推定はつくが, これと  $\text{CaO}\cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$  との識別は, 正確には Micro analyser 等の他の同定手段の併用によることが望ましい.

### 4.2 3元系 Calcium ferrite

いずれも温  $\text{HCl}$  に侵され, 直線状, 蛇行状あるいは両方が同時に現われるような腐蝕溝を生ずる (Photo. 1 c, d).

### 4.3 Iron gehlenite

Photo. 1 e はそのデンドライトを示す透過組織で, Photo. 1 f は同じくその反射組織を示す. この Iron gehlenite は Calcium ferrite とは共存せず, 従って Table 2 の試料中石灰石添加 5% のものに最も多く, 15% 添加のものではその量は極めて少ない.

### 4.4 Lime olivine

塩基度の高い試料に多く存在するが, 試料 2.0A と 2.0B とでは, A すなわち  $\text{SiO}_2$  の高い方に多い (Photo. 1 g).

### 4.5 Calciferous magnetite

これも塩基度が高くなると共に増加し, 主に Calcium ferrite に包まれた形で存在する (Photo. 1 h).

なお次の2種はその量が非常に少ないので, 識別法にはあげていないが, 参考として写真集の中に組み入れられている.

### 4.6 Free lime ( $\text{CaO}$ )

Free lime は

- 1) 石灰石の解離生成物として残留する場合
- 2) 造滓成分として溶融した後晶出する場合の二通りがあると考えられるが, 標準試料においては1)に属するものが極少量, 塩基度2.0以上の場合に存在している. 一般に青味を帯びた不規則な塊状となつて存在しているが, Calcium ferrite より反射度やや低く, 青味が強い (Photo. 1 i).

### 4.7 Hedenbergite ( $\text{CaFeSi}_2\text{O}_6$ )

透過薄片試料で, 緑色-黄緑色ないし黄褐色の多色性が著しく, また斜消光する. 焼結鉱の酸化度いかによつて, その生成量も異なるものと考えられるが, 標準試料中では, 塩基度2.5A 試料に少量見出される.

## 5. 結言

以上, 焼結鉱組織小委員会において制定された石灰焼結鉱の組織識別法について, その研究経過, 判定法, ならびに代表的な組織写真について説明した.

長期間, 関係各分野で, 協力していただいた各位に対し, 深く謝意を表する.

622,785; 622,355,1

## (13) 焼結におよぼす石灰石性状の影響

八幡製鉄, 技術研究所

工博 石光 章利・工博 井田 四郎

鈴木 明・○川頭 正彦

Relations between the Characteristics of Limestone and Sintering Procedures.

Dr. Akitoshi ISHIMITSU, Dr. Shirō IDA, Akira SUZUKI and Masahiko KAWAZU.

## 1. 緒言

自溶性焼結鉱の製造に関しては, これまで多くの研究が発表されているが, 焼結原料に配合する石灰石の結晶粒度の大小が焼結性におよぼす影響についてはあまり検討されていない. そこで微晶質石灰石として津久見石灰石, 結晶質石灰石として吉原石灰石を選び, 両者の特性を机上および焼結試験の両面から比較検討を行なった.

## 2. 試験方法

両石灰石について化学分析, 顕微鏡組織, ミクロストレンジス, 破碎試験, 熱天秤による熱分解試験, 示差熱分析装置による吸熱量の測定および試験焼結鍋 (30 kg, 5 kg) による焼結性の試験を行なった. なお熱天秤は島津式熱天秤, 示差熱分析装置は英弘式示差熱分析装置を使用した. また破碎試験は 20~60 mm にそろえた両石灰石を 30 kg とり, これを反撈粉砕機にかけて 15 min 破碎し, 破碎後の粒度分布より測定することによつた.

## 3. 試験結果および考察

### 3.1 化学分析および顕微鏡組織

Table 1 に化学分析, Photo. 1 に顕微鏡組織を示す. 化学分析の結果では吉原石灰石がやや純度が高い. 顕微鏡組織については明らかに吉原石灰石は結晶質で, 津久見石灰石は微晶質となつている. 結晶粒度を粗粒 (100  $\mu$  以上), 中粒 (10~100  $\mu$ ), 微粒 (10  $\mu$  以下), に区分すると, 吉原石灰石は 400  $\mu$  程度のものが大部分をしめておるのに対して, 津久見石灰石はほぼ粒径が 5  $\mu$  となつており, かつ結晶の粒界を明確に認めることが困難なほ