

.....  
**論 文**  
 .....

UDC 622.341.1-185 : 622.791 : 549.02

## 焼結鉍中の各種鉍物の組成と腐食像について\*

中沢孝夫\*\*・佐々木稔\*\*\*・榎戸恒夫\*\*・近藤真一\*\*\*\*

### On the Composition and Etching Patterns of Minerals in Lime Sinter

*Takao NAKAZAWA, Minoru SASAKI, Tsuneo ENOKIDO, and Shin-ichi KONDO*

#### Synopsis:

The chemical compositions of minerals of industrial lime sinters were determined by X-ray microanalyzer and their etching behavior were observed.

Dicalcium silicate containing small amount of FeO and MgO was etched by water. Glassy silicate was dissolved by HCl (1 : 10), and the melilite and iron-gehlenite grains surrounded with the glassy silicate were observed to be brought into relief. The wustite grains containing CaO and MgO were not etched by the ordinary method, but unique etching pattern appeared when HCl (1 : 1) was used. Among the magnetite grains those which showed characteristic straight grooves after etched by HCl (1 : 1) at 60°C were found to be the multicomponent system.

Calcium ferrite grains in the sinter were separated under an optical microscope and analyzed by X-ray diffraction method. All of the examined grains of the types of long columnar, crystallized and high alumina-containing were identified as hemicalcium ferrite. The etching pattern varied with the existence of inclusion and precipitate, and alumina content in the grains.

(Received Aug. 11, 1971)

## 1. 緒 言

焼結鉍を構成する各種鉍物の腐食同定法については、長年にわたる多くの研究があり<sup>1)</sup>、わが国においても、すでに学振第 54 委員会によつて共同研究の成果がまとめて発表されている<sup>2)</sup>。しかし、その後、X線マイクロアナライザーの焼結鉍への適用が進むにつれて、構成鉍物が純粋な組成のものだけでなく、多種の少量成分を含むもののあることがわかつてきた。こうした複雑組成の鉍物は、当然、純粋組成の鉍物とは違った腐食像を現わすことが考えられる。

一方、腐食法による同定は、焼結鉍の還元過程における鉍物相変化を解明していく上でも必要なものとなつてきており、この面からも、より正確な同定法の確立がのぞまれている。

本研究は、学振第 54 委員会物理測定小委員会における共同試験と関連し、X線マイクロアナライザーによつて組成を決定した鉍物粒子について、いろいろな条件下での腐食像を検討したものである。

## 2. 実験方法

### 2.1 実験試料

試料焼結鉍は実機で製造されたもので、塩基度が 0.9 から 1.9 のものが試験に供された。化学組成は Table 1 に示した。

検鏡試料の切り出しと粗研磨にあつては、すべて灯油を用いて行なつた。これは構成鉍物が水の使用によつて崩壊するのを避けるためである。なお、仕上げ研磨にはダイヤモンドペーパを使用した。

### 2.2 鉍物種の決定と腐食液組成

顕微鏡下で鉍物粒子を形状と反射色からいく種かに分類したのち、その中の代表的なものを選び、X線マイクロアナライザーで分析して粒子の鉍物種を決めた。

使用した腐食液の組成と条件は、Table 2 に示すとおりである。水ならびに希塩酸の使用が、学振法と異なる

\* 昭和45年4月本会講演大会にて発表

昭和46年8月11日受付

\*\* 新日本製鉄(株)基礎研究所

\*\*\* 新日本製鉄(株)基礎研究所 工博

\*\*\*\* 新日本製鉄(株)基礎研究所 理博

Table 1. Chemical composition of sample sinters.

Sinter	Chemical component (%)						CaO/SiO <sub>2</sub>
	T. Fe	FeO	CaO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	
A	56.15	11.15	9.35	4.86	2.11	1.70	1.92
B	56.72	8.89	8.78	5.58	2.87	0.66	1.57
C	59.08	9.51	6.68	5.14	1.88	0.88	1.30
D	56.97	13.22	4.94	5.42	2.99	3.29	0.91
E	53.51	11.03	10.03	5.41	2.08	2.13	1.85

Table 2. Etching method.

Method No*	Composition of etchant	Etching condition	
		Temperature	Time
1	water	At room temperature	60 sec
2	1 part of HCl : 10 parts of water	"	15
3	" : 4 "	"	60
4	" : 1 part "	"	15
5	" : "	At 60°C	60

\* Tentatively named in this work

点である。腐食方法は、かりに算用数字でもつて、方法 1～5 と表わした。

### 3. 実験結果ならびに考察

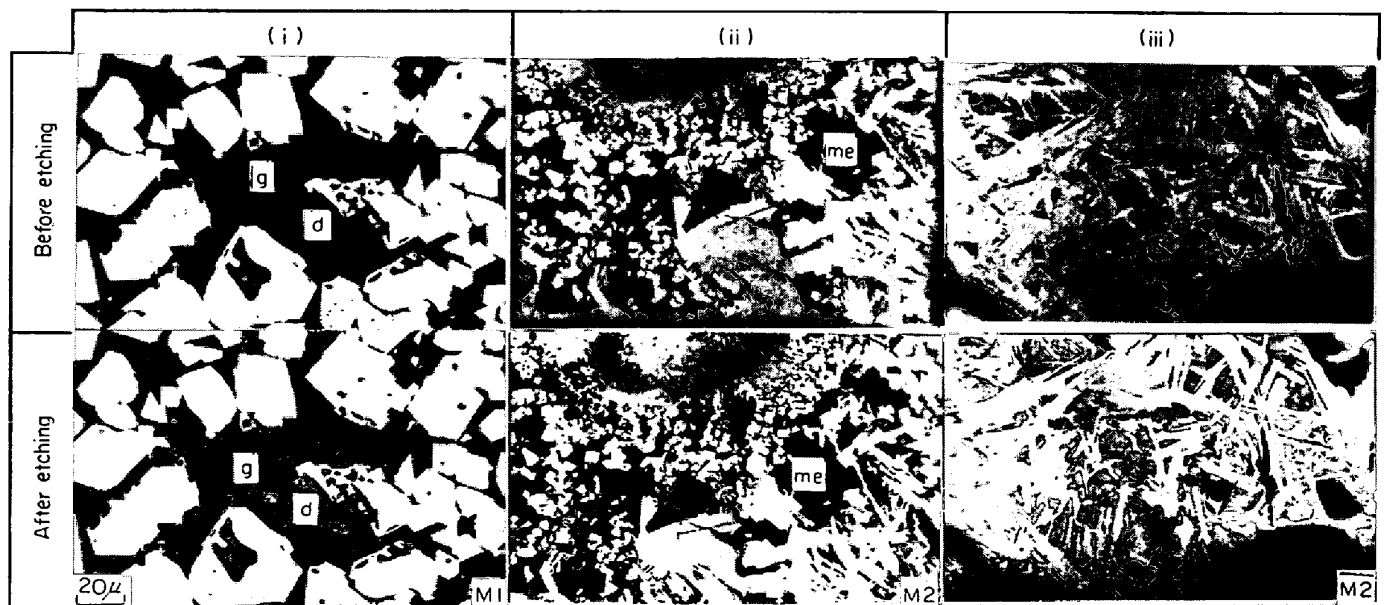
珪酸塩鉱物、酸化鉄鉱物、カルシウムフェライトの 3 つに分けて、以下に結果を述べる。

#### 3.1 珪酸塩鉱物

dicalcium silicate は、石灰焼結鉱中でもつとも多く見られる結晶質珪酸塩鉱物で、すべてスラグ融液からの

晶出物である<sup>3)</sup>。比較的大きな粒子の分析値を Table 3 の No 1 にあげたが、少量成分として FeO と MgO を含んでいる。他の粒子 10 数個の分析結果では、FeO は数 % から 10% の範囲にあり、MgO は 1% 前後であつた。この鉱物粒子は反射顕微鏡下で周囲の非晶質珪酸塩と区別することが非常にむずかしいが、水で腐食することによつて、Photo. 1-i に見られるごとく、容易に判別することができる。

つぎに、melilite の大粒子を選んで分析したあと、方



i) dicalcium silicate in the sinter, ii) melilite in the sinter, iii) slag matrix of the sinter A (of high basicity), d) dicalcium silicate, g) silicate glass, me) melilite, M) etching method applied

Photo. 1 Etching figures of silicate minerals in the sample sinters.

Table 3. Analytical results of typical mineral particles by X-ray microanalyzer.

No	Analyzed phase	As oxide (%)								
		FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	MgO	MnO	TiO <sub>2</sub>	Sum
1	Dicalcium silicate	7.8	—	52.6	—	33.2	1.6	—	—	95.2
2	Melilite	—	19.9	35.7	21.2	22.0	—	—	—	98.8
3	Slag matrix*	—	39.7	40.6	1.3	9.8	—	—	—	91.4
4	Wustite	96.4	—	0.3	—	—	0.5	—	—	97.2
5	〃	96.1	—	0.6	—	—	2.3	—	—	99.0
6	Magnetite	—	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> 96.7	0.8	1.1	—	0.5	0.3	0.2	99.6
7	〃	—	〃 90.9	1.6	0.7	—	6.2	—	1.9	101
8	〃	—	〃 71.5	1.5	2.3	—	1.1	22.9	—	99.3
9	Calcium ferrite (long columnar type)	—	69.2	15.2	7.9	8.4	0.6	0.1	0.3	102
10	〃 (columnar type)	—	69.0	15.0	7.6	7.3	0.7	0.3	1.3	101
11	〃 (Calcium ferrite con- taining high alumina)	—	65.2	13.4	13.7	7.4	0.4	0.7	0.3	101

\* Existing in the sinter A

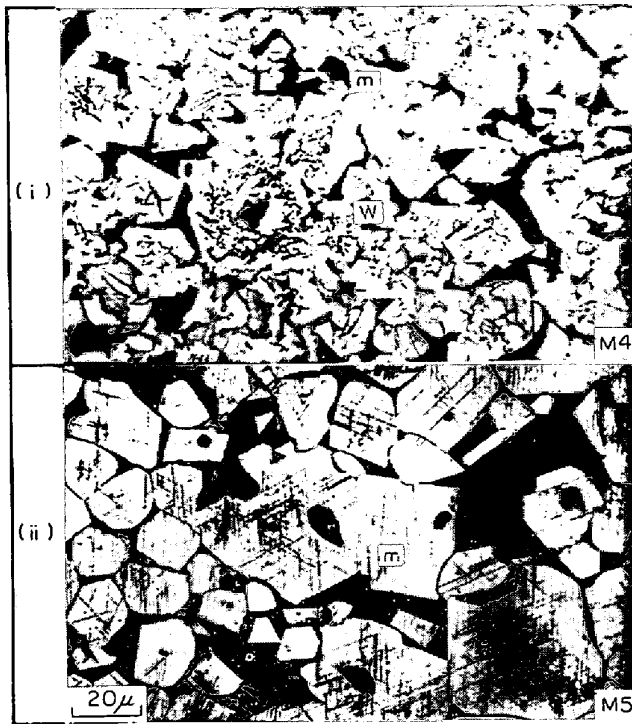
法2以下の腐食試験を行なつてみた。この melilite 粒子の組成は、Table 3 の No 2 に示されるように、Al を Fe が置換している割合の非常に高いものである。方法2によつて周囲の非晶質珪酸塩は腐食されるが、melilite は安定である(Photo. 1-ii)。Melilite は方法5ではじめて腐食が進む。しかし、この鉍物の結晶は、実用焼結鉍中では一般に微細であり、強い酸で腐食すると周囲の非晶質珪酸塩が溶解する際に脱落して失われるので、むしろ、方法2のような温和な条件で非晶質珪酸塩を選択的に腐食し、melilite 粒子を浮き彫りにして判定するのがよいと考えられる。なお、iron gehlenite も melilite と同様の腐食性を示した。

さて、塩基度が2よりも高くなると、焼結鉍中には、Photo. 1-iii に見られるような、やや暗い灰色を呈する slag matrix が現われる。これは長柱状のカルシウムフェライト粒子に取り囲まれていて、一見粒状の単一鉍物相のように思われる。そして、比較的温和な条件で腐食されることから、しばしば dicalcium ferrite と誤認される。こうした部分を極薄々片試料で観察したところ、黄褐色で濁色を呈しており、2種以上の微粒鉍物の凝集体であることがわかった。X線マイクロアナライザーによる分析結果からは、微粒凝集体が hemicalcium ferrite と非晶質珪酸塩から構成されることが推定される(Table 3, No 3)、この凝集体は、方法2ではわずかに腐食されるにすぎないが、方法3で etching out される。結合剤の役割を果たしている非晶質珪酸塩が溶解するため、脱落するものと考えられる。

### 3.2 酸化鉄鉍物

純粋な wustite は塩化第1錫の飽和溶液で容易に腐食されるが、試料焼結鉍には、反射色から wustite と同定されるにもかかわらず、その腐食液に対して安定なものがあつた。これらの粒子につき、方法4によつて試験したところ、Photo. 2-i に示すように部分的に magnetite 化している粒子では複雑な模様が現われ、そうでないものはまったく腐食されなかつた。試料を再研磨して面を平滑にしたあと分析した結果、両者はともに CaO と MgO を含む多成分系の wustite であるが、後者は MgO がかなり多いことがわかつた(Table 3, No 4 および 5)。MgO 含有量の差が magnetite 化の進行に影響しているのではないかと思われる。いずれにしても、かなり強い腐食条件によつてはじめて腐食像が現われるか、あるいはそれによつても現われない wustite 粒子は、多成分系の wustite と見なすことができる。

多成分系の magnetite も同様に複雑な腐食性をもっている。Photo. 2-ii に代表例を示したが、方法5によつて直線状の腐食溝を生じた magnetite は、少量の CaO, MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO, TiO<sub>2</sub> を含んでいる(Table 3, No 6)。この種の粒子は、従来 calciferrous magnetite と呼ばれているものであるが、この実験結果からは多成分系 magnetite ともいふべきである。純粋な magnetite はもちろんこの条件で腐食像は現われないが、MgO, MnO, TiO<sub>2</sub> を比較的多く含む magnetite の場合も腐食像は生じない。そのような magnetite 粒子の分析例は Table 3 の No 7 および 8 に示した。腐食法によつて判定できる多成分系 magnetite は副成分の含有量の



i) wustite of multicomponent system, ii) magnetite of multicomponent system, w) wustite, m) magnetite, M) etching method applied

Photo. 2 Etching figures of iron oxide particles.

少ないものだけである。

以上のごとく、wustite と magnetite 粒子に対する腐食同定法は、多成分系のものを判定する場合に必要とされるであろう。

なお、焼結鉍中の hematite 粒子には、 $Al_2O_3$  や  $MnO$ 、 $TiO_2$  を含む多成分系のものがある。しかし、これらは王水やふつ酸で処理しても腐食像は生じないので、純粋な hematite と区別することができない。多成分系 hematite は焼結鉍の還元粉化に関係がある<sup>4)</sup>が、この種の hematite の腐食同定法の開発は今後の課題であろう。

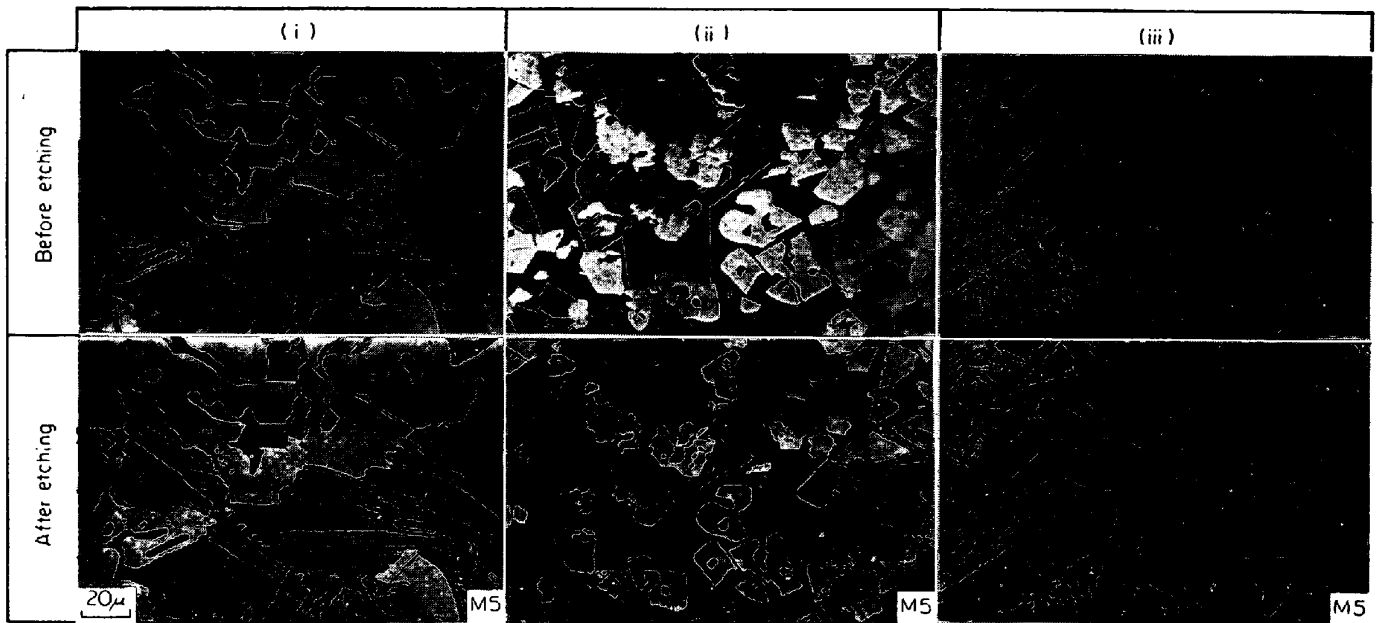
3.3 カルシウムフェライト

従来、石灰焼結鉍では、2元系および3元系のカルシウムフェライト粒子が腐食法で同定が可能であるとされている。しかし、カルシウムフェライト粒子がX線マイクロアナライザーで調べられるにつれて、組成的に hemicalcium ferrite に近いこと、 $Al_2O_3$  を含有していること、Si が同時に分析されることなどがわかってきた。一方、著者らの研究では、極薄々片の顕微鏡観察から、微小な夾雑物として珪酸塩鉍物が粒子内に残つていること、粒内に3元系カルシウムフェライトが析出物として存在することが明らかにされている<sup>5)</sup>。X線マイクロアナライザーで分析される Si が夾雑物の珪酸塩を

Table 4. Results of X-ray diffraction analysis of the separated hemicalcium ferrite grains. Analytical sample : 1~5 μg

Type of hemicalcium ferrite grain								
Long columnar			Crystallized			Containing high alumina		
<i>d</i> (Å)	<i>I</i>	Ident.	<i>d</i> (Å)	<i>I</i>	Ident.	<i>d</i> (Å)	<i>I</i>	Ident.
3.57	vw		3.24	w		3.49	w	
3.19	w		3.01	w	H	3.18	w	
3.01	m	H				2.96	w	M
2.95	w		2.86	w	H	2.81	w	
2.84	w		2.73	w	H	2.65	vw	
2.76	m	H	2.60	sb	H	2.56	sb	H
2.68	w					2.52	s	M
2.59	vsb	H				2.38	w	
2.53	w		2.14	m	H	2.14	m	H
2.20	vw					2.09	m	M
2.13	s	H	1.65	w	H	1.74	vw	M
1.68	vw	H				1.60	m	M
1.64	m	H	1.57	w				
			1.53	w	H	1.55	vw	H
1.54	s	H	1.51	w	H	1.51	vw	H
1.51	s	H				1.48	vw	M
1.48	vw							

Notation of identification  
H : hemicalcium ferrite, M : magnetite



i) type of long columnar, ii) type of columnar, iii) type of high alumina content, M) etching method applied

Photo. 3 Etching figures of hemicalcium ferrite grains.

構成している成分なのか、それとも若干の研究者が推定しているように silicoferrite の構成成分なのか、腐食法の開発に先立つて明確にされなければならない。さらに、 $Al_2O_3$  分を含有しているカルシウムフェライト粒子が、hemicalcium ferrite ではなくて、結晶学的に他種の calcium aluminium ferrite であるという考えもある<sup>7)</sup>。したがって、どうしても、焼結鉍中に実際にあるカルシウムフェライトを抽出して、X線回折法で調べる必要がある。

そこで、試料焼結鉍から、長柱状のカルシウムフェライトが密生している部分の薄片を数枚製作し、顕微鏡下で粒子の裏側に他の結晶質鉍物が存在しないことを確かめたのち、細長い針を使つて注意深く抽出した。ただし、粒子内に析出している3元系カルシウムフェライト(量的な割合としては非常に少ないが)は混在したままである。抽出した数  $\mu g$  の粉末は、水に浸漬して混在する dicalcium silicate を分解させた。Debye-Sherrer 法によつて得た結果を Table 4 に示す。同様に抽出した晶出型のカルシウムフェライト(これは3元系カルシウムフェライトを内包しない)粒子、ならびに  $Al_2O_3$  含有量が非常に高い粒子についての同定結果も、この表に併記した。ただし、 $Al_2O_3$  含有量の高い粒子はかなりの magnetite を混在するものである。

さて、hemicalcium ferrite の回折線については、研究者によつて結果がかならずしも一致せず、それが焼結鉍中のカルシウムフェライトの種類を決める上で大き

な障害となつている。付記において述べるように、合成試料に異種相の混在することが不一致の原因であり、PHILLIPS and MUAN<sup>8)</sup> の報告している回折線の中から  $2.89 \text{ \AA}$  の回折線を除けば、残りが hemicalcium ferrite の真の回折線とみることができる。これにもとづいて、抽出したカルシウムフェライト粒子の主要な回折線はすべて hemicalcium ferrite と同定された。

以上のごとく、焼結鉍中の単体のカルシウムフェライト粒子は構造的に hemi 型で、アルミナを多量に含む場合でも結晶系は変わらないことがわかつた。そこで、方法 1~5 によつて各粒子の腐食性を調べてみた。長柱状粒子は、Photo. 3-i に示すように、方法 4 によつて粒子の伸長方向に腐食溝を生ずることがあるが、これは内

Table 5. Summary of etch test of the mineral in lime sinter.

Method	Phase identified	Etching figure
1	Dicalcium silicate	Etched
2	Glassy silicate Melilite and iron gehlenite	Etched out Not etched but brought into relief
3	Slag matrix in high basicity sinter	Etched out
4	Wustite of multi- component system	Unique etching figure
5	Magnetite of multi- component system	Straight etching line

Remark:

All of the calcium ferrite particles in the sample sinters belonged to the type of hemicalcium ferrite

包されていた非晶質珪酸塩の溶失にもとづくものである<sup>5)</sup>。方法5で現われる腐食溝が析出3元系カルシウムフェライト( $C_3WF_7$ )の存在していたことを示す。一方、形状のよくととのつた柱状のカルシウムフェライト粒子は、3元系カルシウムフェライトが細脈状に存在しないので、方法5で腐食溝が現われることはない。その一例をPhoto. 3-iiに示した。ここで蛇行状の溝のように見えるのは、もともとこの粒子にあつた亀裂が強調されたものである。この種の粒子は微小亀裂を有することが多いので、腐食前によく確かめておき、腐食溝と誤認しないよう注意しなければならない。高アルミナ粒子は、Photo. 3-iiiに見られるように、方法5によつても細脈状析出物は腐食されない。これは、析出物の3元系カルシウムフェライト自体がアルミナを多く含有している、用いた腐食液に対し安定なものに変わったと考えられる。

これまでの結果をもとにして各種鉍物の腐食同定法を要約すると、Table 5のようになる。カルシウムフェライト粒子は腐食しなくても容易に識別することができ、またそれはすべてhemi型なので、ここでは除いてある。本法によつて、焼結鉍中の鉍物の同定は、より簡便、正確になると思われる。

#### 4. 結 言

石灰焼結鉍中の代表的鉍物粒子の組成を決め、各種腐食液に対する特性を調べた。鉍物粒子には、純粹組成のものだけでなく、多種の少量成分を含むものがあり、また析出物や夾雑物を伴うものもあるので、従来の腐食同定法は再検討する必要があると考えられた。ここでは、実験結果をもとにして、比較的簡便で正確と思われる、一つの系統的な同定法を提案した。

#### 文 献

- 1) たとえば  
R. B. SNOW: Blast Furnace, Coke Oven Raw Materials Comm. Proc. AIME, 18 (1960), p. 429  
O. NYQUIST: Agglomeration, Ed. by W. A. KNEEPER, (1962), p. 809 [Intersci. Pub.]
- 2) 学振第54委員会編: 「焼結鉍組織写真および識別法」(1968), [日刊工業新聞社]
- 3) 佐々木, 中沢, 近藤: 鉄と鋼, 54 (1968) 12, p. 1225
- 4) 近藤, 佐々木, 中沢, 榎戸: 鉄と鋼, 57 (1971) 4, S.16
- 5) 佐々木, 中沢: 鉄と鋼, 54 (1968) 12, p. 1217
- 6) J. HANCART, V. LEROY, and A. BRAGGARD: Centre National de Recherches Metallurgiques, 11 (1967), June, p. 3

7) L. C. BOCAN and H. K. WORNER: Agglomeration, Ed. by W. A. KNEEPER, (1962), p. 901 [Intersci. Pub.]

8) B. PHILLIPS and A. MUAN: Trans. Met. Soc. AIME, 218 (1960), p. 1112

#### 付 記

報告されている hemicalcium ferrite の回折線<sup>1)~6)</sup>は、研究者によつて大きく違いがあり、この原因を確かめるために以下の実験を行なつた。

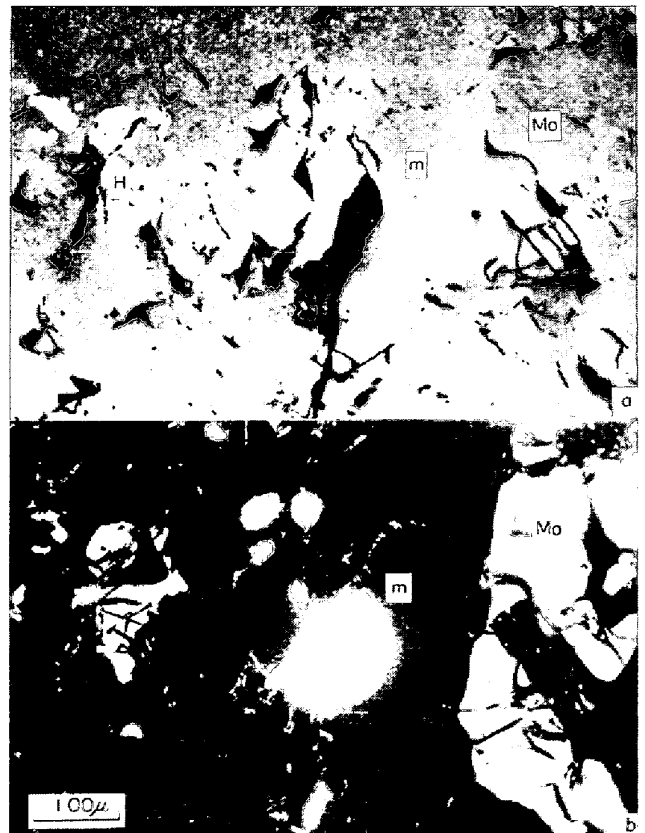
合成に使用した炭酸カルシウムは関東化学製特級試薬(純度99%)で、1000°Cで仮焼してCaOとした。三酸化鉄は同社製特級試薬(純度95%以上)、ならびに鉄鋼協会標準試料の2種を用いた。前者から作つた hemicalcium ferrite 試料をA、後者からの試料をBとした。

試薬混合物は空気中1300°Cで5hr加熱焼成し、そのあと1225°Cに48hr保持してから、堅型炉の底を開いて焼成試料を水中に落下させた。

X線回折の条件はつぎのとおりである。

1) ディフラクトメトリー

理学電機製 D-2型, ターゲット Co, フィルター Fe, 管球電圧 20 kV, 同電流 9 mA, 回折チャート速度 2 cm/min.



a) Reflection, b) Transmission, m) Mixture of hemicalcium and ternary calcium ferrites, Mo) Monocalcium ferrite, H) Hematite

Photo. A Microstructure of the synthesized sample of B (polished thin section of 20 microns thickness).

Table A. X-ray diffraction patterns of the synthesized samples of  $\text{CaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Sample A*		Sample B*						PHILLIPS & MUAN	
As produced		As produced		Transparent phases (separated**)		Translucent phases (separated)			
$d$ (Å)	$I$	$d$ (Å)	$I$	$d$ (Å)	$I$	$d$ (Å)	$I$	$d$ (Å)	$I/I_0$
5.28	m	5.27	m					5.26	15
5.08	w							5.03	15
4.82	wb								
4.63	w	4.63	m	4.61	w				
4.25	w								
3.95	w								
3.70	w	3.70	w						
3.60	w								
3.51	w	3.50	w						
3.33	w					3.34	w		
3.23	wb	3.23	w			3.25	w		
3.16	m	3.15	w	3.17	w				
3.07	s	3.06	w			3.05	m		
3.00	s	3.00	s			2.99	m	3.00	35
2.89	m	2.89	w	2.89	s			2.89	25
2.83	w	2.83	w			2.84	w		
2.78	m	2.77	m			2.76	m	2.76	35
2.71	m	2.70	w			2.70	w		
2.67	s	2.67	s	2.66	m				
2.63	s	2.62	m			2.62	w	2.62	50
2.61	vs	2.61	s			2.59	sb	2.60	100
2.58	m								
2.55	m	2.56	m			2.56	w	2.57	25
2.52	s	2.52	s	2.52	m	2.53	w		
2.46	w								
2.40	w					2.39	w		
2.31	wb					2.35	w		
2.26	w								
2.24	w	2.24	w	2.23	w				
2.17	w								
2.14	m	2.14	m			2.14	w	2.14	15
2.12	w			2.12	w				
2.07	wb					2.07	w		
1.98	m	1.98	m			1.98	w	1.98	20
1.88	wb					1.88	w		
1.84	m			1.83	w	1.81	w		
1.75	wb								
1.73	mb	1.73	mb			1.73	w	1.73	20
1.70	m					1.72	w	1.72	20
1.68	m	1.67	m			1.68	m	1.68	15
1.65	m	1.65	m			1.65	m	1.65	20
1.60	m					1.61	w		
1.58	m	1.59	wb			1.59	mb		
1.53	m	1.53	w			1.53	m		
1.51	m	1.51	m	1.51	mb	1.51	m	1.51	15
1.50	m	1.50	m			1.50	m	1.50	15
1.49	wb								
1.47	m	1.47	m			1.47	s		

\* The ferric oxide reagent used for preparing the sample A was the guaranteed one of Kanto Kagaku Co., and that for the sample B was the standard sample of JSS.

\*\* Hematite was not included.

## 2) 粉末写真法

理学電機製 Ru-1 型, ターゲット Cr, フィルター V, 管球電圧 30 kV, 同電流 30 mA, 使用フィルムサクラ N, 露出時間 2 hr.

得られた試料は, Photo. A に示すように, 反射灰色と暗灰色の相が認められ, 混在相をなしている. 厚さ約  $7\mu$  の薄片の透過光観察では, 暗灰色相の一つは赤黄色を呈し, 他は微小析出物を有して半透明であった. 後者

が試料中ではもつとも多かつた. 赤黄色透明, 半透明の 2 相は顕微鏡下で摘出し, 粉末写真法による回折試料とした.

合成試料 A, B, ならびに後者から分離した赤黄色透明, 半透明の回折結果は, 一括して Table A に示した. 同条件で焼成されたにもかかわらず, 合成試料 B は A に比べて回折線の数がずっと少ない. これは試料 B の合成に使用した三酸化鉄試薬の純度がよかつたためと思わ

れる。試料 B から分離された透明相は monocalcium ferrite が主成分であるが、 $3\cdot17$  および  $2\cdot89 \text{ \AA}$  の 2 本の回折線が残るので、別種の化合物が混在するとみななければならない。半透明の相は、顕微鏡観察の結果から hemicalcium ferrite と 3 元系カルシウムフェライトの混合物と予想されるが、得られた主要な回折線は PHILLIPS and MUAN<sup>1)</sup> の結果によく一致している。しかし、 $2\cdot89 \text{ \AA}$  の回折線はこの抽出分離試料では現われず、上述の透明相の結果と考え合わせると、使用した試薬中の不純物から生成した化合物にもとづくものと思われる。他の回折線はおそらく 3 元系カルシウムフェライトによるものである。この中で、 $3\cdot05$ ,  $1\cdot59$ ,  $1\cdot53$ ,  $1\cdot47 \text{ \AA}$  の比較的強い回折線が 3 元系カルシウムフェライト  $3\text{CaO}\cdot\text{FeO}\cdot7\text{Fe}_2\text{O}_3$  の主要回折線ではなかろうか。

以上のごとく、hemicalcium ferrite の合成では、合成の条件だけでなく、使用する化学試薬（とくに三酸化鉄）の純度が結果に大きく影響しており、くい違いを生じさせている。従来の報告の中では、PHILLIPS and MUAN の報告がもつとも正確で、これから  $2\cdot89 \text{ \AA}$  の回折線を除いたものが hemicalcium ferrite の真の回折線を示すのではないかと考えられる。

#### 文 献

- 1) B. PHILLIPS and A. MUAN: Trans. Met. Soc. AIME, 218 (1960), p. 1112
- 2) H. CHESSIN and E. T. TURKDOGAN: J. Amer. Ceram. Soc., 45 (1962) 12, p. 597
- 3) 三本木, 大森, 戸坂, 浅田: 鉄と鋼, 50 (1964) 11, p. 1574
- 4) 吉井, 渡辺: 学振 54 委, No 732
- 5) S. WATANABE: Agglomeration, Ed. by W. A. KNEPPER, (1962), p. 865
- 6) 小島, 永野, 稲角, 品田: 鉄と鋼, 55 (1969) 8, p. 669

#### 討 論

【質問】 東北大学 選鉱製錬研 大森康男  
薄片より微量 X 線回折の供試々料を作製する方法について教示願いたい、

【回答】

厚さ約  $20 \mu$  の研磨薄片を使用し、顕微鏡下で抽出相を定め、周囲の異種鉱物相を針（先端部はできるだけ鋭利にする）で除去する。つぎに、針の先端部を扁平にしたもので目的相だけを取り出し、清浄化したガラス板 ( $28 \times 48 \text{ mm}$ ) 上へ移す。この抽出試料を 2 枚のガラス板中にはさみガラス板を動かして試料を微粉化して X 線回折分析試料とした。

【質問】 資源科学研究所 長谷川熊彦

- (1) 試料の研磨に水を使用しない理由。
- (2) magnetite を腐食した場合、線状の腐食像が出る場合と出ない場合の少量成分の含有限度
- (3) 天然 magnetite の etching 法

【回答】

(1) 焼結鉱中には、本文で述べているように水で腐食される dicalcium silicate ならびに free lime が存在しているので、研磨過程における水の使用はさけるべきと考えられる。灯油を使用した場合は、水で腐食されやすい dicalcium silicate の晶出した組織も、本文 Photo. 1 に示されるように研磨できる。

(2) 実用焼結鉱で見出される、 $\text{CaO}$  0.8% 以上、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  0.7% 以上、 $\text{MgO}$  0.5% 以上、 $\text{MnO}$  0.3% 以上ならびに  $\text{TiO}$  0.2% 以上を固溶した magnetite 粒子には、腐食像が現われた。腐食像が現われる少量成分の下限については検討していない。

(3) 学振 54 委制定の焼結鉱組織識別法「焼結鉱組織写真および識別法、日刊工業新聞社刊 (1968)」によれば、王水により黄変することから識別される。