

誌 上 討 論

鉄と鋼 第54年(1968)第12号, p. 1217~1225

“焼結鉄中の Calcium Ferrite の生成について”

佐々木 稔・中 沢 孝 夫

【質問1】 住金中研 渡辺正次郎

カルシウムフェライトのマイクロアナライザーによる同定について「元等粒子の光学的性質から3元素でないことが明らかなので、Fe を Fe_2O_3 として計算していますが判定の基準とした光学的性質については、三本木、大森の3元素についての研究からの引用であり、2元素の CF_2 であるという根拠が示されていないように考えます。

X線回折、EPMA 併用による同定とオーソドックスな検鏡による同定と対比という意味からも、少なくとも透明鉄物である CF_2 についてはその光学的性質(2V, 屈折率, 光学的方位関係)を合成 CF_2 および焼結鉄中の CF_2 について対比表示していただいたらなおはつきりすると思います。

【回答】

この項の質問は、2つの内容を含んでいると思いますので、分けてご回答いたします。まず、焼結鉄中の calcium ferrite 粒子を hemi 型と判定した根拠について改めて述べます。X線回折で明確に判定される calcium ferrite は hemi 型だけですが極薄薄片で観察される単体の calcium ferrite 粒子の大部分は透過色が帯赤黄色から黄色を示すものです(帯緑黄色粒子は数少ない)。したがって、まずこれが hemi 型(X線回折で同定した)に対応するのではないかと考えられます。その組成は Table 3 の columnar particle の XMA 分析値から推定されるように、Fe-oxide に比して CaO が少なく; di-あるいは mono-でないことがわかります。さらに columnar particle の腐食写真において、不透明鉄物を析出した細脈状の部分を除くと粒子は 60°C , 50% HCl によつても腐食されません。したがって hemi-か mono-でなければなりません。後者は XMA 分析値で否定されています。以上の結果は帯赤黄色から黄色を呈する粒子が hemi calcium ferrite であると判定する上で十分な根拠になると考えられます。同時に帯赤黄色から黄色を呈していること自体が $\text{CaO} \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ に何らかの組成の calcium aluminium ferrite が若干量固溶していることとよく一致しており、不透明かあるいはそれに近い3元素 calcium ferrite では aluminium ferrite の固溶があつても、非常に多量でない限り光は透過してこないと思

われます。

つぎに hemicalcium ferrite の光学的性質を合成試料と焼結鉄中に存在する粒子について測定するようにとの要望ですが、よく知られているように hemicalcium ferrite の純粋なものを得ることはなかなか困難であり、X線回折における回折線の位置と強度は測定者によつてかなり違っているのが現状です。しかも、他の物性値にいたつては報告がきわめて少ないだけでなく、それも権威のあるものとしては認められておりません。まして光学的性質の測定は、方法の不揃いな小結晶の集合体でしか得られない合成試料(通常の技術で作られるものとしては)ではちよつと望めないことのように思われます。一方、焼結鉄中の hemicalcium ferrite 粒子は生成の条件から多結晶体でかつ silicate と複雑に入り組んでおります。こうした場合に、2Vや屈折率などはどのようにして測定できるものなのか私たちも困っております。

【質問2】 北大工 吉井周雄

i) 12号1219ページの XMA の結果より Al_2O_3 が CF_2 に固溶していると考えているようですが、もし $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ として固溶していたら CF_2 としての CaO は不足して C_3WF_7 とかの3元素となつて存在するものも多くあるように計算されますが、その点どのようにお考えですか。

住金中研 渡辺正次郎

ii) 焼結鉄中の CF_2 はアルミナの固溶により、合成 CF_2 の深紅色から黄緑色にまで変化していると本文中でも述べていますがこのように多量に固溶されれば焼結鉄中の CF_2 は合成 CF_2 とは格子定数が大分変わってくるはずであると考えます。したがって Table 2 で焼結鉄中の CF_2 の回折線は合成 CF_2 の値から若干 shift して現われるはずですが、この点の検討はなされましたか。

【回答】

i) 焼結鉄中の calcium ferrite を XMA で分析するとかならずといつていいほど Si が検出されます。これは粒子のすぐ裏側に silicate glass が存在する場合がありますだけでなく、本文で calcium ferrite の生成機構に関して述べたごとく silicate が calcium ferrite 粒子の中に inclusion として残っているためでもあります。したがって実際の焼結鉄中の calcium ferrite 粒子の化学組

成を XMA で決定することは不可能と考えられます。

Table 3 の XMA 定量値は粒子と密接に共存する silicate が同時に分析されているため、定量値の総和が 100% から大きく偏っており、定量値の信頼度はきわめて低いものとなっています。不均一相を分析した場合には別の研究論文 (Trans. ISIJ, 8(1968) No 4 p.230) において述べたように相を形成している粒子の中で平均原子番号の低いものの方を電子が通って行きやすく、したがってそれを構成する元素の方が優先的に励起されることになります。さらに、得られた X 線相対強度が均一相を仮定して吸収補正された場合には、上述の平均原子番号の小さな粒子を構成している軽元素が高目に補正されると考えております。それゆえ Table 3 に示されている calcium ferrite 粒子における SiO_2 (それは silicate を構成している) の値は calcium ferrite と silicate から成るこの不均一相の平均組成としての SiO_2 よりも、“高目”に表わされている可能性があります。ご質問にありますように、表に示されている SiO_2 の値をもとにしてそれと結びつく CaO 量を一応計算してみると残りの CaO はかなり小さなものとなり、calcium ferrite の組成を考えていく上で、3 元素を推定せざる得なくなると思われます。しかし、上に述べましたように不均一相の“定量値”をもとにこのようなデリケートな計算をすることは適当ではありません。

しかしながら問題は calcium ferrite に固溶する Al_2O_3 化合物の形をどう考えるかということにもあると思います。NEWKIRK らは $\text{CaO}-2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ の擬 3 元系状態図の研究で $2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ はある組成をもつ calcium ferrite と固溶体をつくることを示しております (Fig. A, B 参照)。それと同様に $\text{CaO}\cdot2\text{Fe}_2\text{O}_3$ もまた何らかの組成をもつ calcium aluminium ferrite と固溶することが予想されますが、この系の状態図に関してはまだ報告されていません。こうした状況から calcium ferrite 粒子に含まれている Al_2O_3 化合物に関し「 Al_2O_3 が含まれている」「calcium aluminate を固溶している」あるいは「calcium aluminium ferrite を固溶している」のいずれで表現するか迷いましたが送付原稿では 2 番目の表現を一応とりました。しかし、これが誤解されやすいとすれば、3 番目の表現をとつてそれが推定されることを付記すべきかとも考えます。

ii) Al_2O_3 分の含有 (calcium aluminium ferrite として) により回折線は当然 shift すると思われませんが、顕微鏡下ではほとんどの粒子は帯赤黄色から黄色を呈しており、これらは Al_2O_3 として数%程度含むにすぎないとみられます。合成試料に比して shift が明確に現われないのは calcium aluminum ferrite の固溶量があまり多くなく、格子定数を大きく変えるにいたっていないのではないのでしょうか。もちろん Al_2O_3 の含有量が高くなれば shift も検出されるかもしれませんが Al_2O_3 が 10 数%以上の粒子は全体としては非常に少量です。

しかし、三本木らの報告している回折線と比較すると $5.265\text{\AA}$ (S) が $5.12\text{\AA}$ にずれているので Al_2O_3 の含有がここに影響しているのかもしれませんが。

【質問 3】 住金中研 渡辺正次郎

Photo. 1-b, Photo. 2-b の透過顕微鏡写真において各図中の CF_2 とスラグとの境界に現われているベッケ線を比べてみると Photo. 2-b の方がはるかに強くで

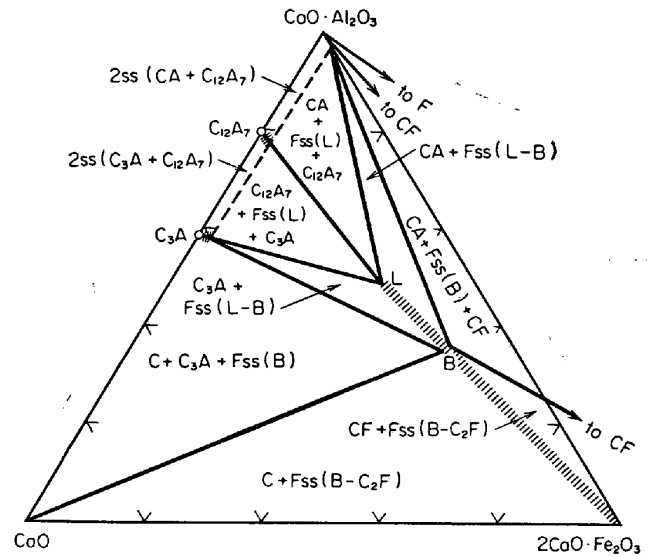


Fig. A. $\text{CaO}-\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3-2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$; final products of crystallization. C=CaO; A= Al_2O_3 ; F= Fe_2O_3 ; ss=solid solution. T. F. NEWKIRK and R. D. THWAITE, J. Research Natl. Bur. Standards, **61** [4]242 (1958).

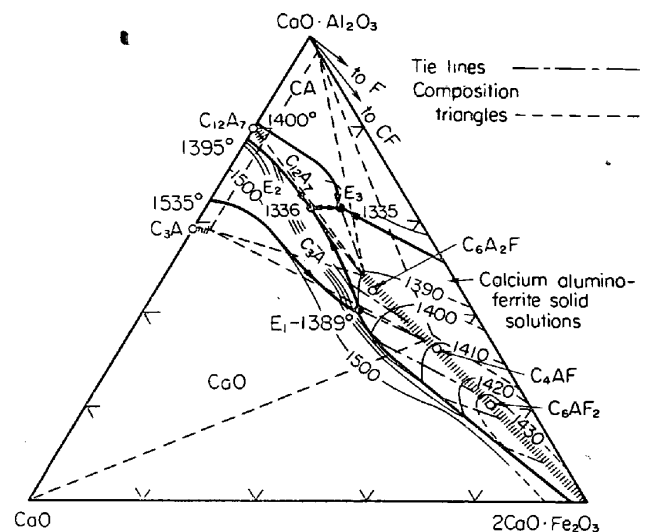


Fig. B. System $\text{CaO}-\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3-2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$, pseudo-ternary. C=CaO; A= Al_2O_3 ; F= Fe_2O_3 .

T. F. NEWKIRK and R. D. THWAITE, J. Research Natl. Bur. Standards, **61**[4] 241 (1958).

います。両者のスラグの屈折率に大差はないとしますと 1-b と 2-b のフェライトの屈折率に差があり、したがって異質のフェライトであるとも考えられます。この点についてお伺いいたします。

【回答】

CF_2 と slag との境界に現われる“ベッケ線”について実は、焼結鉍中の各種鉍物のカラー顕微鏡写真を撮影するに際して、透過色の色調を際立たせるためにコンデンサーレンズを入れています。ここに示した白黒の顕微鏡写真も同様にコンデンサーを入れていますので屈折率の差を論ずるようなベッケ線としては現われていません。