



# HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	X線マイクロアナライザーによる銅転炉からみおよび鉛溶鋳炉からみの研究
Author(s)	千田, 晃; Chida, Akira; 田中, 時昭 他
Citation	北海道大學工学部研究報告, 41, 1-18
Issue Date	1966-08-20
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/40805">https://hdl.handle.net/2115/40805</a>
Type	departmental bulletin paper
File Information	41_1-18.pdf



# X線マイクロアナライザーによる銅転炉からみ および鉛溶鋳炉からみの研究

千 田 晃  
田 中 時 昭

## Studies on Copper Converter Slag and Lead Blast-Furnace Slag by the Electron Probe Microanalyser

Akira CHIDA  
Tokiaki TANAKA

### Abstract

Recently the electron probe microanalyser has become one of the most powerful tools available for chemical analysis of micro areas of a few microns in diameter on the surface of metals, minerals and other solids.

However, copper converter and lead blast-furnace slags have not yet been investigated by this tool.

The present investigation was undertaken to provide information on the distribution of copper, zinc, lead, cobalt, etc. in these slags. Various compounds crystallized in the slags were also identified by means of microanalysis and X-ray diffraction technique.

The results on the distribution of cobalt between matte and slag were discussed thermodynamically.

### 1. 緒 言

からみの性質は、転炉および溶鋳炉の操業に対して大きな影響力を持つばかりではなく、その中には各種の有価金属が含まれているため、これらの回収もからみの有効利用あるいは資源の活用という見地から、きわめて重要な問題である。また銅あるいは鉛溶錬ではからみ中へのCu, Pbの損失も、回収率を向上させるため、できるだけ少なくすることが望ましい。

このような理由から、からみ中への金属損失の防止もしくは有価金属回収の基礎的研究として、からみ中の各種金属の存在状態について従来数多くの研究が発表されている。しかしながら成分によっては光学的方法はもとより、そのほかの手段を利用して、同定の困難なものもあり、ことに相互溶解の可能な成分、あるいは微量成分の分布状態等については、今迄測定はきわめて困難であった。

最近X線マイクロアナライザーの進歩により、試料の微量領域について、定量が可能となったため、各方面の研究に利用されている。しかしながら、からみについての適用例は未だ発

表されていないので、本研究では試料として銅転炉からみおよび鉛溶鋳炉からみを選び、X線回折そのほかの方法との組み合わせにより、各種成分の分布および存在状態との比較検討を行なった。

## 2. 銅転炉からみに関する研究

### 2.1 試料および実験方法

実験試料としては、銅転炉操業時に、連続的に採取した6種類のからみを使用した。各々の採取条件および組成を第1表に示した。

第1表 銅転炉からみ化学分析値 (wt%) および採取条件

試料番号	組 成									採 取 時 期	冷却条件
	Cu	Pb	Zn	Fe	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	S	SiO <sub>2</sub>		
No. 1	2.96	0.61	3.94	50.07	1.67	0.044	0.130	1.38	16.64	造かん期1期中期 (送風20分後)	徐冷
No. 3	2.88	0.61	3.96	51.07	1.62	0.044	0.096	1.45	16.64	" ( " )	放冷
No. 6	3.28	0.78	4.03	50.56	1.29	0.044	0.064	0.83	15.08	造かん期1期終期	放冷
No. 11	1.51	0.49	1.95	49.69	0.55	tr.	tr.	1.28	27.18	造かん期2期中期 (送風30分後)	放冷
No. 14	2.88	0.20	2.35	49.18	0.84	tr.	tr.	0.55	25.80	造かん期2期終期	放冷
No. 18	25.00	0.34	1.18	35.00	0.72	tr.	tr.	0.55	17.40	製銅期の終期	放冷

徐冷：多量の水砕からみ中で冷却 放冷：鉄ひしゃくですくい取り、そのまま冷却

アナライザーは、日本電子株式会社製のJXA-3A型で加速電圧25 kV、試料電流0.20～0.25  $\mu$ A、ビームの大きさ3  $\mu\phi$ 、分光結晶は石英および雲母、X線検出器としてはガスフロー比例計数管を使用した。各試料は第1図のように調製し、ウッド・メタルの影響を避けた。又

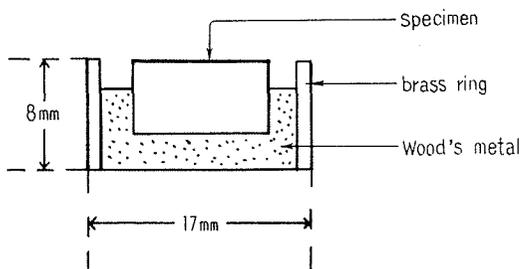


Fig. 1. Holder for specimen

試料はエメリー紙で研磨後、パフで鏡面仕上げし、カーボン蒸着なしに使用した。

なお定量分析は次の方法で行なった。

Zn, Pb, Al, Sb, 金属銅中のCuおよびFeは純金属に対する相対強度から求めた。マグネタイト中のFeは純粋なマグネタイトを基準にし定量した。Cu<sub>2</sub>Sおよびかわ粒中のCu, FeおよびSはFeSが5.10 wt%,

9.10wt% および13.50 wt% のCu<sub>2</sub>S-FeS系合成かわを標準試料とし求めた。ファイヤライトおよびガラス質部分の定量では、合成ファイヤライトを基準にして定量した。

Cu<sub>2</sub>S-FeS系の合成かわの標準試料は、次のようにして作製した。まず、FeSは純鉄粉(特級試薬)と過剰の硫黄粉末(特級試薬)とを混合して黒鉛るつぽに入れ、1300°C 30分間アルゴン雰囲気中で加熱熔融して作った。又Cu<sub>2</sub>Sは電気銅(99.99%)を細かく削り、過剰の硫黄粉

末(特級試薬)を加え、蓋をした磁性蒸発皿中で加熱してあらかじめ硫化することを数回繰り返した後砕き、更に過剰の硫黄粉末を加え、黒鉛のつぼ中で $1200^{\circ}\text{C}\times 1\text{hr}$  アルゴン雰囲気中で加熱溶解して作った。得られた $\text{Cu}_2\text{S}$ の分析値は79.66% Cu および20.55% Sであった(理論値は79.85% Cu および20.15% Sである)。

この $\text{Cu}_2\text{S}$ にFeSを5.10 wt%, 9.10 wt% および13.50 wt%の割合に混合し、めのう乳鉢で充分粉碎した後、分光分析用黒鉛製細管中に入れ硫化水素雰囲気中、 $1200^{\circ}\text{C}\times 10\text{min}$ 溶解し急冷して作った。

## 2.2 実験結果および考察

### 2.2.1 造かん期のからみ

造かん期1期の、試料番号No. 1, No. 3およびNo. 6の間には、顕微鏡組織上ほとんど差異が認められなかった。2期のNo. 11およびNo. 14の間にも、同様大差は認められなかった。造かん期1期および2期の代表的な顕微鏡組織を第2図(a)および(b)に示した。

造かん期1期のからみ組織は、下記の粒子から構成されている。

イ) 青色で $50\sim 150\mu$ の大きさの楕円形あるいはそれに近い形状の粒子。造かん期中期にも認められるが、特に終期に多い。

ロ) 大きさが $20\sim 50\mu$ 程度の黄赤色の球状物でイ)の青色粒状物によって取り囲まれているもの。

ハ) 楕円形あるいはそれに近い形状の数 $\mu\sim 40\mu$ 程度の赤色粒状物。

ニ) 不定形で点在している数 $\mu\sim 10\mu$ 程度の赤色物。

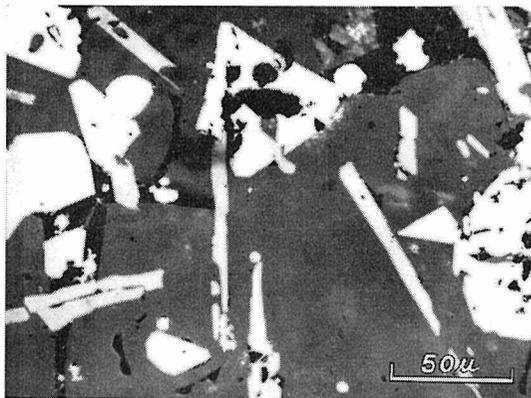
ホ) 角ばった $40\sim 150\mu$ 程度の明るい粒子。

ヘ) ホ)に比較してやや暗い幅 $7\sim 10\mu$ 、長さ $100\mu$ 程度の針状結晶。

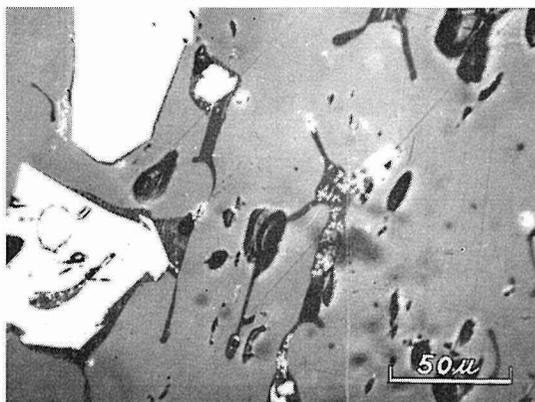
ト) ほぼマトリックス全体を占める暗灰色の晶出物。

チ) ト)より更に暗い数 $\mu\sim 20\mu$ 程度のガラス質。

造かん期2期のからみ中には、イ)お



(a) Sample No. 3 from the first stage in converter slagging



(b) Sample No. 14 from the second stage in converter slagging

Fig. 2. Microstructures of copper converter slags

よび ρ) は終期に多く、ハ) および ニ) は中期に多い。又、ヘ) の針状結晶は全然認められなかった。

以上の組織につき、X線マイクロアナライザーを使用し Cu, Fe, Zn, Pb, Co, Si, S, Al, Sb, As, Bi, Mg, Ca, Ag および Au の各元素につき定性分析を行なった結果、As, Bi, Mg, Ca はほとんど検出されず、Ag および Au は全く検出されなかった。更に、検出強度の高い元素につき定量分析を試み、第2表に示す結果を得た。

第2表 X線マイクロアナライザーによる銅転炉からみ分析値 (wt%)

存在状況	大きさ ( $\mu$ )	同定結果	Cu	S	Fe	Zn	SiO <sub>2</sub>	Al	Pb	Sb
青色粒状物	50~150	Cu <sub>2</sub> S	1期 60~70	20~21	7	不均一分布			tr.~1	
			2期 74~76	15~16	3~5					
青色粒状物中の黄赤色粒子	20~50	Metallic Cu	90~93	tr.~2	tr.~2				3~4	3
楕円形又はそれに近い形状の赤色物	~40	Matte	30~40	20~30	20~30					
不定形で点存している赤色物	~10									
角ばった粒子	40~150	Magnetite			70	2				
針状結晶	幅 7~10 長さ 100	?			69	3	8			
暗灰色の晶出物	非常に大	Fayalite	1期			3	28~29			
			2期		50~52	1~2	35			
ガラス質	~20				18~42	4~7	31~37	2	4~10	

Cu は硫化物として存在する場合が最も多く、Fe は全体に広く分布し、Zn は特にガラス質部分に濃縮し、Si はファイヤライトとして、Pb はガラス質および金属銅中に主として見いだされた。

イ) の青色粒子は Fe の少ないことが特徴である。その特性 X 線像の一例を第3図に示した。また、同図(c) のように Zn が部分的に濃縮を起しているものも認められた。

次に ρ) の金属銅と Cu<sub>2</sub>S とが共存している部分について、両相中への Pb の分布状態を調べた結果、金属銅中の Pb/Cu<sub>2</sub>S 中の Pb の分配比は、5.1 程度であった (第3表参照)。

第3表 銅転炉からみに含れる同一粒内の金属銅および Cu<sub>2</sub>S 間の鉛の分配状態

Pb% in M. Cu	Pb% in Cu <sub>2</sub> S	$\frac{\text{Pb\% in M. Cu}}{\text{Pb\% in Cu}_2\text{S}}$
3.5	0.7	5.0
3.7	0.8	4.6
2.9	0.6	4.8
3.7	0.6	6.1
		Av. 5.1

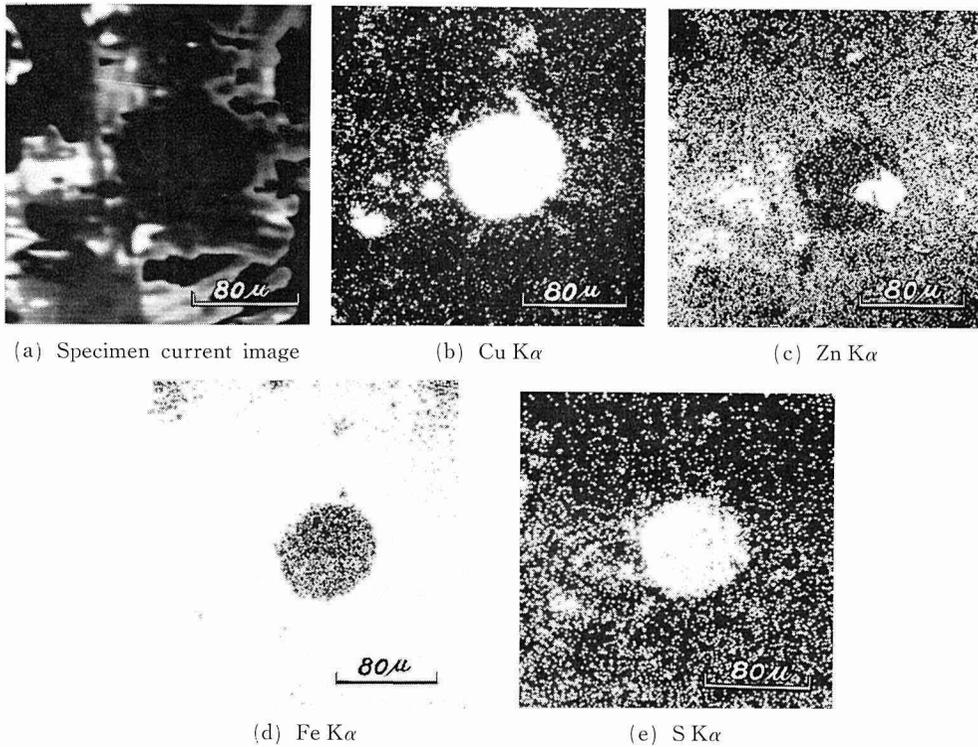


Fig. 3. Specimen current and X-ray images of white metal inclusion

かわには2種類あり、ハ)の楕円形又はそれに近い形状のものは、巻込みのかわと考えられる。これに対して、ニ)のかわは熔融状態でからみ中に溶解していたものが冷却の途中で析出したものと見られ、通常一定の形態を示さない。

マグネタイトの中のZnは、フェライトとして固溶しているものと思われる。

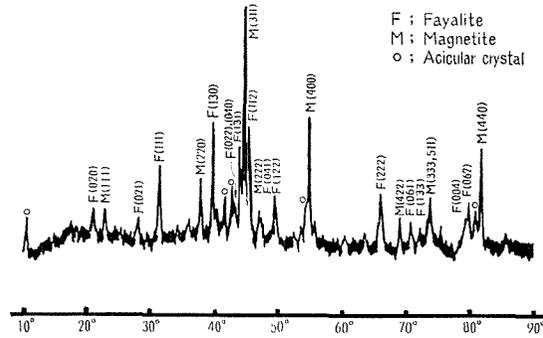
ファイヤライトは、確認のためX線回折を行なったところ第4図に示すように、天然産の $2(\text{Fe}_{0.94}\text{Mg}_{0.06})\text{O}\cdot\text{SiO}_2$ の回折線<sup>1)</sup>とよい一致を示し、かつ1~3%のZnが検出されることから、Znを固溶したファイヤライトと見られる。

#### 2・2・2 造かん期1期の針状結晶

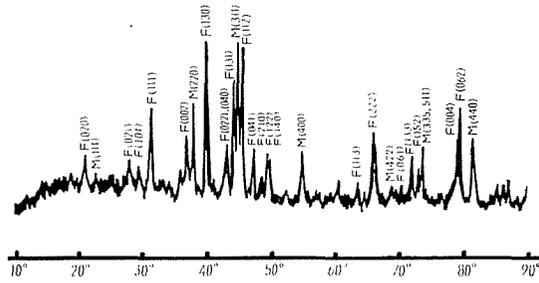
造かん期1期のからみにのみ認められる針状結晶の組成は、第2表に示す通りである。又X線回折結果は第4図の(○)印をつけた回折線がこれに相当するものと見られる。面間隔および回折線強度を、第4表に掲げた。

第4表 針状結晶のX線回折結果

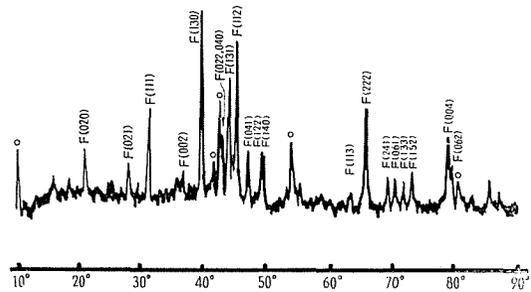
dÅ	I/I <sub>1</sub>	dÅ	I/I <sub>1</sub>
10.40	75	2.109	85
2.69	30	1.495	30
2.637	100		



(a) Sample No. 6 from the first stage in converter slagging



(b) Sample No. 14 from the second stage in converter slagging



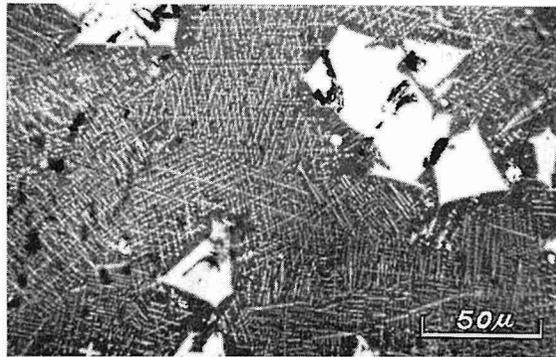
(c) Non-magnetic portion obtained from Sample No. 6

Fig. 4. X-ray diffraction patterns of copper converter slags

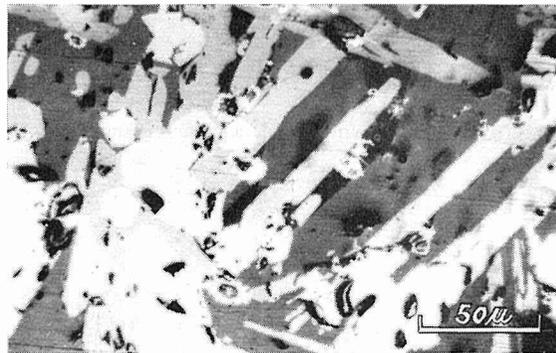
この針状結晶は、組成からはウスタイトとも考えられるが、第4表に示すようにそれとは全く異なった回折結果を与えている。

この結晶は磁選すると、非磁性部分に濃縮する(第4図(c)参照)。又水冷すると消失する(第5図(a)参照)が、再溶融後も徐冷すると再び晶出することがわかった(第5図(b)参照)。又添加  $\text{SiO}_2$  量を増加していくと、それに対応して針状結晶は次第に少なくなり、25%  $\text{SiO}_2$  以上では認められなくなる。第5図(c)は No. 6 の試料(第5図(a))に  $\text{SiO}_2$  を約25%になるように添加し、 $1300^\circ\text{C} \times 5 \text{ min}$  アルゴン中で溶融後炉冷した試料の顕微鏡組織である。

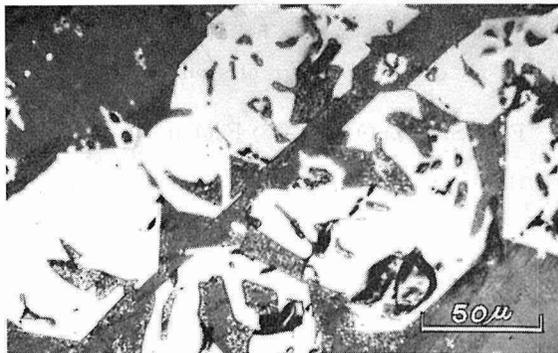
次に第2表の針状結晶の分析結果に基づき、その組成近傍の  $\text{FeO-SiO}_2\text{-ZnO}$  三元系の試料を合成し針状結晶の生成状態を調べた。合成法は  $\text{ZnO}$  として天然産の純粋なヘミモルファイト



(a) Microstructure of Sample No. 6  
(water quenched)



(b) Microstructure of Sample No. 6  
(remelted at 1300°C in Ar. and furnace-cooled)



(c) Microstructure of the synthesized slag  
(made by the addition of  $\text{SiO}_2$  to Sample No. 6)

**Fig. 5.** Effect of cooling condition and chemical composition on the microstructure of slags

を使用し、白金るつぼ中で  $1300^\circ\text{C} \times 5 \text{ min}$  間溶融した後炉冷した。また  $\text{ZnO}$  (特級試薬) を用いたときには、白金るつぼの底に多量の  $\text{ZnO}$  を敷き、その上層に  $\text{FeO}$  と  $\text{SiO}_2$  との混合物を置きアルゴン雰囲気中で溶融した。 $\text{ZnO}$  試薬からの合成は非常に困難であった。

実験結果によれば、ZnO 3~5%、SiO<sub>2</sub> 9~12% および FeO 83~88% の組成範囲内でよく形成され、特に ZnO 3%、SiO<sub>2</sub> 9%、および FeO 88% の組成で最も良く発達した。

合成針状結晶の顕微鏡組織を第 6 図に、またその X 線回折結果を第 7 図に示したが、第 4 図のからみ中の針状結晶からの回折線と良く一致している。

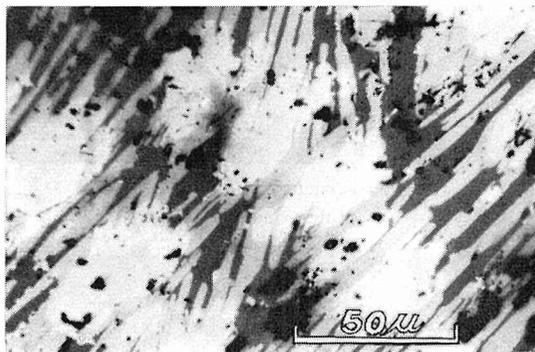


Fig. 6. Synthesized acicular crystals

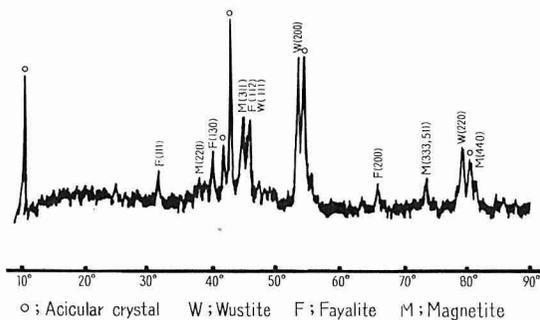


Fig. 7. X-ray diffraction pattern of synthesized acicular crystal

従って針状結晶は、FeO-SiO<sub>2</sub>-ZnO 三元系の FeO コーナー近くに位置する化合物と考えられるが、この付近の化合物については、従来報告がなく、更に詳細な検討が必要である。

### 2.2.3 製銅期のからみ

製銅期のからみの顕微鏡組織を第 8 図に示した。

一見して明らかな黄赤色の金属銅、マグネタイト、数  $\mu$  大の針状に伸びている結晶と点状の結晶の共晶部分および暗黒色部分とから成っている。

この細かい針状と点状結晶の混合部分および暗黒色部分を特性 X 線像で観察したところ Cu, Fe および Si が比較的多量に含まれていることがわかった。よってこの三者につき線走査した結果、Si との関係は、明らかではなかったが Cu と Fe については、第 9 図に示すように、Cu の多い部分には Fe が少なく、逆に、Fe の多い所には、Cu が少ないことがわかった。

製銅期からみについての第 10 図の X 線回折図によれば、マグネタイトのほか、Cu<sub>2</sub>O から

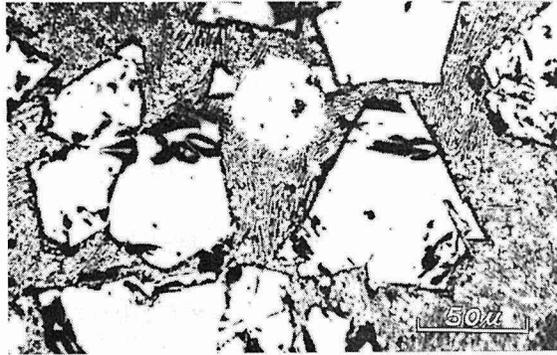


Fig. 8. Microstructure of the copper converter slag from blister making stage

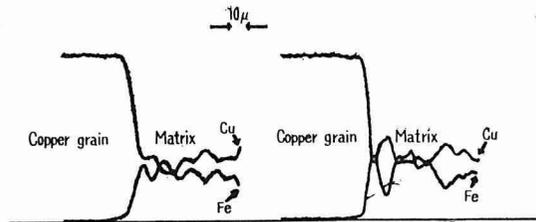


Fig. 9. Distribution of iron and copper in the matrix of converter slags from blister making stage

の回折線も明瞭に認められる。従って前述の銅分の高い数 $\mu$ の大きさの点状結晶粒は、酸化第一銅と推定される。これに対して鉄分の多い針状の結晶はマグネタイト、暗黒色部分はガラス質と予想される。

更にマグネタイトについては、造かん期からみ中のマグネタイトと異なり、痕跡程度のZnおよびCuのほか、後述のようにCoの含有量の著しく高いことも大きな特徴である。

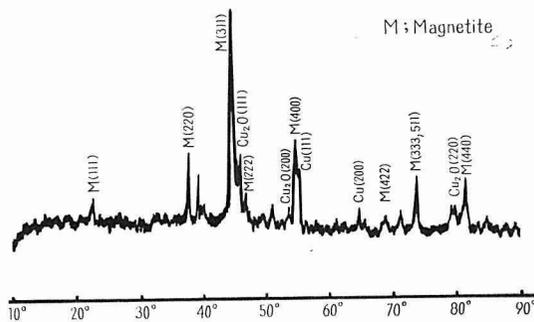


Fig. 10. X-ray diffraction pattern of the copper converter slag from blister making stage

#### 2.2.4 コバルトの挙動およびその考察

次に、銅の転炉操業時におけるCoの挙動について調べた。

造かん期1期のからみ中でのCoの分布状態は第5表に明らかなように、針状結晶に最も

第5表 銅転炉からみ中のコバルトの分布状態 (wt%)

組 成	各 期 か ら み		
	造かん期1期からみ	造かん期2期からみ	製銅期からみ
ファイヤライト	1.6	2.3	4.4
マグネタイト	1.3	1.5	
針状結晶	2.0		
ガラス質	0.1~0.6	0.1~0.6	

多く、次いでファイヤライトに濃縮しており、マグネタイト中への濃縮は期待に反して少なかった。

時期的には、造かん期では、かわ中のFeの除去が進んだ終期のからみに濃縮が起り易く、製銅期では主としてマグネタイトに濃縮し4.4%を示した。

次に造かん期2期の終了時に共存したからみとかわとを同時に採取し、両相のCoの分布状態を調べた。からみの大部分はファイヤライトであり、しかも、ほかへのCoの分布はわずかであることから、ファイヤライトをかわと平衡にあると仮定し、Coがどの程度ファイヤライトへ濃縮するかを計算した。第6表が同時に採取したファイヤライトとかわの分析値であり、前者はアナライザーで、後者は化学分析でそれぞれ求めた値である。

第6表 造かん期2期終了時共存のかわおよびファイヤライト分析値 (wt%)

か わ — 化学分析値—				ファイヤライト—アナライザーによる分析値—			
Cu <sub>2</sub> S	88.99	Fe S	13.63	Fe O	66	Zn O	1.7
Pb S	0.73	Co S	0.73	Si O <sub>2</sub>	35	Co O	2.9 (モル分率0.03)
Zn S	1.03						

Coがかわからからみへ移るときの反応として、次式が考えられる。



ただし( )はからみ中の、[ ]はかわ中の成分を示す。

(1)式の反応における $\Delta F^\circ$ をF.D. RichardsonとJ.H.E. Jeffes<sup>2)</sup>、須藤<sup>3)</sup>および亀田<sup>4)</sup>らのデータを用いて計算すると、次式のようになる。ただしCoSについては溶体でのデータがないので、固体のデータを外挿して使用した。

$$\Delta F^\circ = 3828 - 1.415 T \quad (2)$$

(2)式から、1200°Cおよび1300°Cの平衡恒数Kを求めると、下記の値が得られる。

$$K_{1473^\circ\text{K}} = 0.55, \quad K_{1573^\circ\text{K}} = 0.59$$

よって $K \approx 0.6$ 、又反応に関与する物質の活量係数はすべて1と仮定し、第6表からモル分率を求め、(3)式に代入し(CoO)を計算すると、(CoO) $\approx 0.02$ を得、第6表に示すように実測値の0.03と、良い一致を示す。

$$\frac{(\text{CoO})[\text{FeS}]}{(\text{FeO})[\text{CoS}]} \doteq 0.6 \quad (3)$$

よって、Co のかわからからみへの濃縮に関する一応の目安として、前述の計算式が適用できるものと考えられる。

### 3. 鉛溶炉からみに関する研究

#### 3.1 試料および実験方法

実験試料としては、第 7 表に示した鉛含有量の異なる No. 1, No. 2 および No. 3 の三種類を使用した。

第 7 表 鉛溶鋳炉からみの化学分析値 (wt%)

試料番号	SiO <sub>2</sub>	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Zn	Fe	Cu	Pb	S
No. 1	27.40	12.81	3.20	10.14	26.84	0.38	1.07	2.03
No. 2	22.32	11.70	2.82	11.10	28.22	0.33	2.21	1.24
No. 3	27.46	13.41	0.64	8.86	25.08	0.42	3.05	1.54

分析に使用したマイクロアナライザーおよび使用条件は前述の通りである。ただし加速電圧は 30 kV、試料電流は 0.25~0.30 μA であった。

又試料のからみは電導性が良好なため、カーボン蒸着は行なわなかった。

#### 3.2 実験結果および考察

##### 3.2.1 No. 1 の試料について

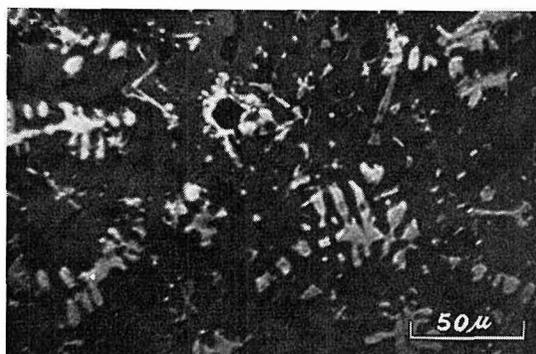
No. 1 の試料の代表的な顕微鏡組織を第 11 図 (a) に掲げた。

この試料についての X 線回折結果 (第 12 図 A) によれば、ウスタイト, Kirschsteinite (Ca Fe SiO<sub>4</sub>) およびかわに相当する回折線が認められる。

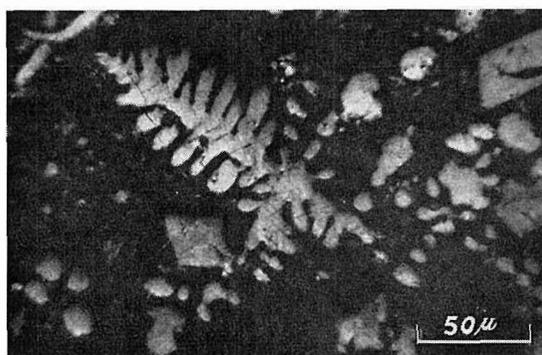
試料中には 5~10 μ 程度の、きわめて明かるい鉱物粒がデンドライト状、もしくは糸状に配列している。この部分には第 13 図の特性 X 線像からも明らかなように、Fe が非常に濃縮しているのに対して、Si および Ca などは検出されなかった。

なおこの部分には Zn が検出されたが、その濃度はマトリックスと大差がないので、特性 X 線像では、判別がやや困難であった (第 13 図 (e) 参照)。

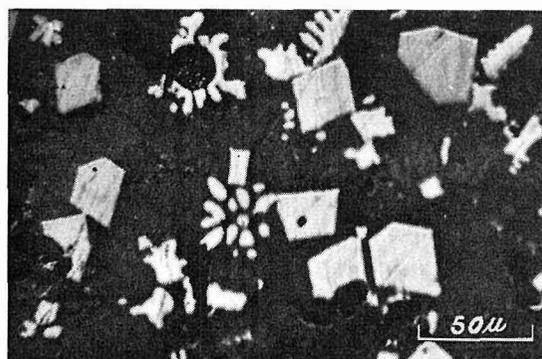
よってこの部分につき、アナライザーにより Fe および Zn の定量を行なった。定量法は点分析によるカウンティング法で、Fe の定量には純粋な鉄、ヘマタイトおよびマグネタイトから作成した検量線を利用した。又 Zn については純 Zn に対する相対強度から求めた。定量結果によれば、この部分の Fe の含有量は約 70%、Zn は ZnO として約 10% で、前述の X 線回折結果からウスタイトと考えられる。更に、ウスタイトとすると、加熱処理により金属鉄とマグネタイトへの分解が起り、磁性の生じることが期待されるため、500°C×8hr アルゴンガス気流中で加熱したところ、着磁部分が著しく増加し、第 12 図 A のウスタイトに相当する回折線強度は、



(a) Sample No. 1



(b) Sample No. 2

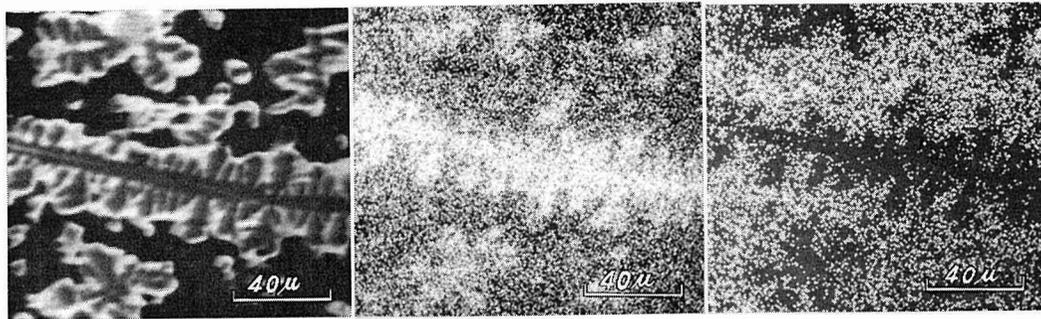
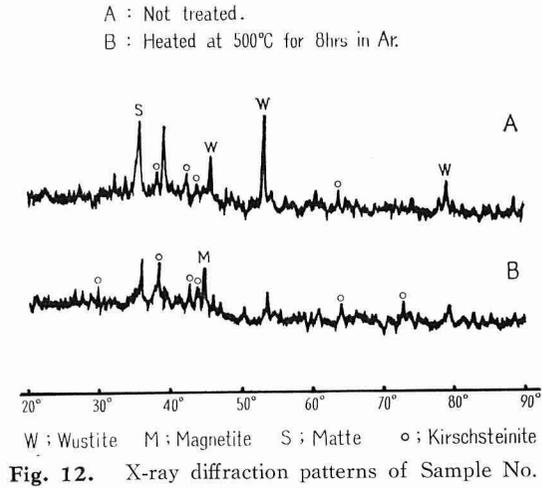


(c) Sample No. 3

**Fig. 11.** Microstructures of lead blast furnace slags

同図 B のようにほとんど消失するに対して、新たにマグネタイトの回折線が出現することからも、この部分はウスタイトと同定し得た。

マトリックス部分は、第 11 図 (a) に見られるように、その大部分を占める灰黒色の硅酸塩鉱物と思われる部分と、暗黒色のガラス質部分とからなり、いずれの部分にも Ca, Fe, Si および Zn が検出された。Pb はガラス質にのみ検出された。これら元素の特性 X 線強度の比較では



(a) Specimen current image

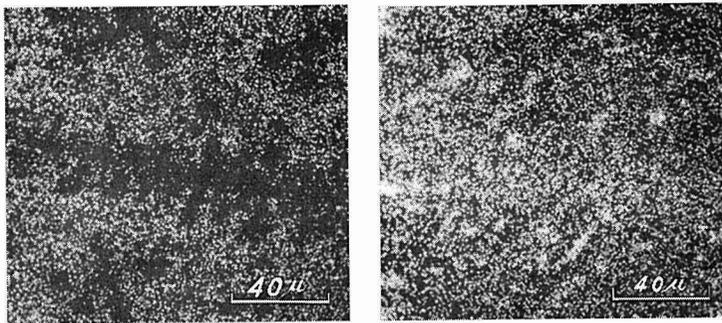
(b) Fe  $K\alpha$ (c) Si  $K\alpha$ (d) Ca  $K\alpha$ (e) Zn  $K\alpha$ 

Fig. 13. Specimen current and X-ray images of dendritic particles in Sample No. 1

灰黒色部分では Ca と Fe が共に強いのに対して Si は两部分共ほぼ同一の強度を示した。Zn はガラス質部分に強く、灰黒色部分にはわずかであった。

灰黒色の部分は、前述の X 線回折結果およびアナライザーによる検出元素から考え、第 12 図 A 中の Kirschsteinite と推定される。ただし前記定量実験から、Zn を ZnO として 4~6%

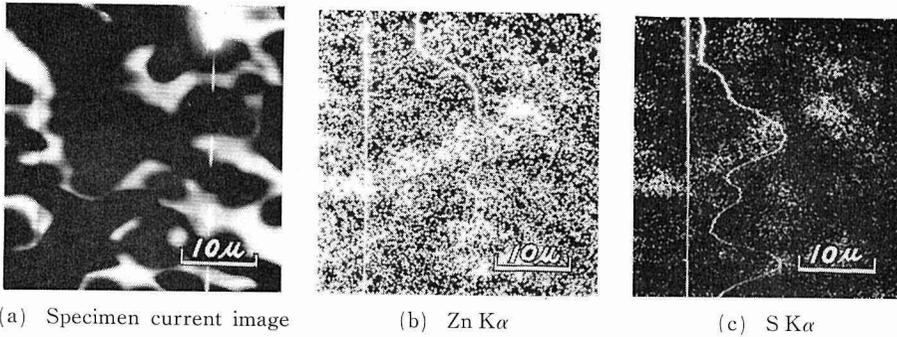


Fig. 14. Specimen current and X-ray images of zinc sulphide in Sample No. 1

固溶していることがわかった。Znはこのほか、更にガラス質部分に約 $5\mu$ の大きさの点状に濃縮しているのが認められた(第14図参照)。この部分からSが多量に検出される以外、ほかの元素は検出されなかったことから、Znは硫化亜鉛としてガラス質中に細かく点在していることがわかる。

又からみ中には、一見して硫化物とわかる $50\sim 100\mu$ 程度の大きさの球状物が見られ、この部分ではPb, Cu, ZnおよびSが多く検出されたのに対して、Feの存在は微量であった。従って、このものはFeの少ないCu-Pb-Zn-S系のかわ粒とみなし得る。なおかわ粒中のCu, Pb, ZnおよびSの分布状態については、PbおよびZnは均一に分布しているのに対して、Cuは部分的に濃縮しSはほぼ均一に分布していることが認められた。

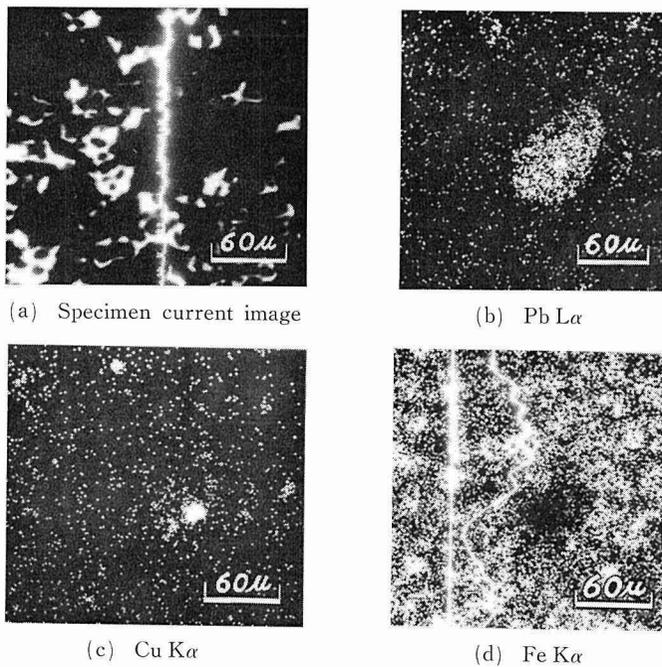


Fig. 15-1. Distribution of lead, copper and iron in matte inclusion (Sample No. 2)

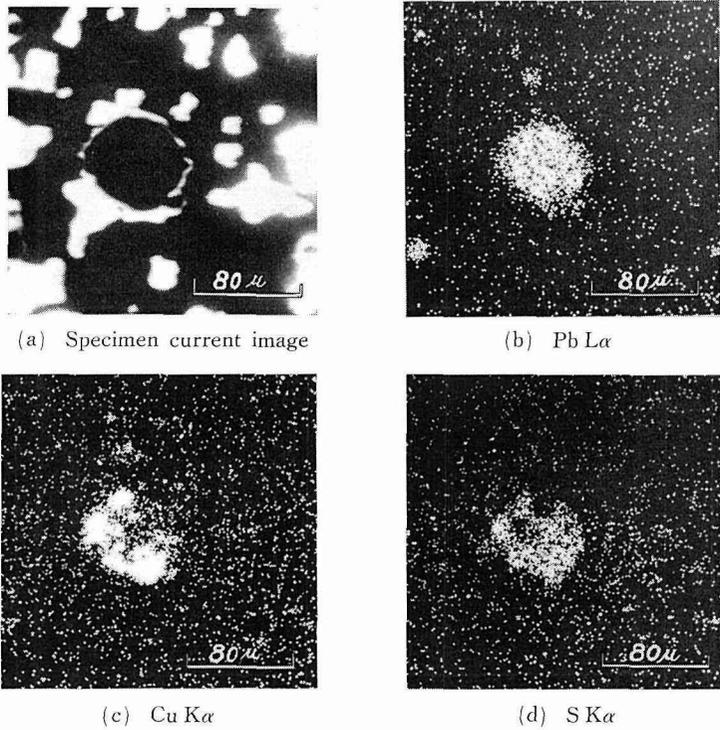


Fig. 15-2. Distribution of lead, copper and sulphur in matte inclusion (Sample No. 3)

なおこの部分の Zn 濃度は、マトリックス部分の Zn 濃度と同程度なので、特性 X 線像では判別が困難であった。

かわ粒に関しては、後述の No. 2 および No. 3 の試料についても同じ結果を得た (第 15-1~2 図参照)。

No. 1 の試料は以上のほかに、顕微鏡下で  $20\sim 30\mu$  程度の大きさの鮮明な青色粒子が、所々に見い出されたが、この部分からは Cu および S 以外の元素は、ほとんど検出されなかったもので、これは  $\text{Cu}_2\text{S}$  とされる。

### 3・2・2 No. 2 および No. 3 の試料について

No. 2 および No. 3 の代表的な顕微鏡組織を、それぞれ第 11 図 (b) および (c) に示した。両試料はデンドライト状、粒状および角ばった粒子から成っている。ただし No. 3 は No. 2 に比べ、角ばった粒子がはるかに多く、これに対して No. 2 はデンドライト状あるいは粒状の晶出物が多い。

No. 3 の試料中の角ばった粒子については、第 16 図の特性 X 線像に示すように、Fe および Zn 以外の元素は検出されなかった。粒状あるいはデンドライト状のものについては、これら二成分の含有量が、前述の No. 1 のデンドライト状粒子に一致するに対して、角ばったものでは Fe がやや低く、Zn は同じ程度含まれていた。更に No. 3 は No. 2 よりも磁性が強いこと、

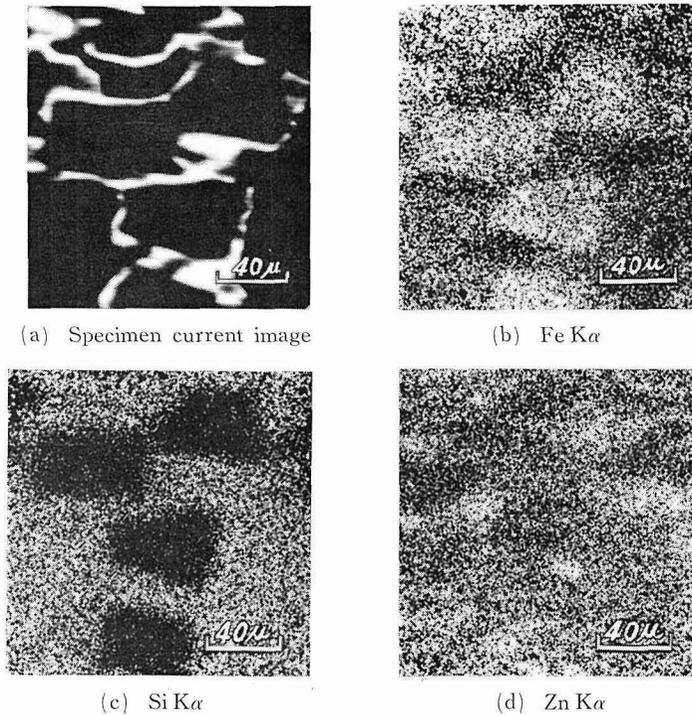


Fig. 16. Distribution of iron, silicon and zinc in angular particles (Sample No. 3)

又 X 線回折による同定でもマグネタイトに一致する回折線が確認され、かつ回折線強度も No. 3 の方が、明らかに強かった。

以上の結果から、角ばった粒子はマグネタイトであり、粒状あるいはデンドライト状の晶出物はウスタイトで、かついずれも Zn を固溶していることがわかる。

### 3・2・3 マグネタイトおよびウスタイトとからみの鉛含有量

前述の実験結果によれば、酸化鉄としてほとんどマグネタイトあるいはウスタイトのみの場合と、両者の共存する場合のからみが見出された。

これら関係は、 $\text{FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  系の平衡状態図<sup>9)</sup>により、良く説明できる。即ちマグネタイトまたはウスタイトの単独晶出の見られるからみは、それぞれ第 17 図の熔融ファイヤライトとウスタイト、あるいは熔融ファイヤライトとマグネタイトの共存面である CD 又は BC を含む曲面上に相当する組成を持つに対して No. 2 (第 11 図 (b) 参照) のように両者の共存するからみでは、マグネタイトとウスタイトの境界線 CE 上に存在する組成を持つものと考えられる。

鉛溶錬では、 $\text{FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  系平衡状態図におけるマグネタイトあるいはウスタイトの生成領域は溶鋳炉内の雰囲気によって決まる。又鉛含有量とからみ組成との関係では、マグネタイトの多く晶出している No. 3 で、Pb 含有量が最も高く、ウスタイトの多い No. 1 では最も少ない。又 No. 2 は両者の中間にある (第 7 表参照)。従って Pb 含有量は炉内雰囲気に関連し、

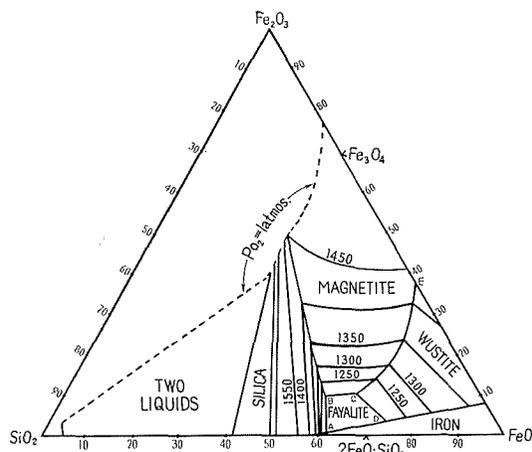


Fig. 17. Liquidus diagram for FeO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> system

からみ組織そのものは、からみ生成時の炉内雰囲気を示しているものと見てよい。

以上の結果からもわかるように、粉末にした No. 1 の試料では着磁部分がきわめて微量であるのに対し No. 3 では、逆に非常に多く、No. 2 はその中間であった。よって現場的には粉砕からみの磁性を調べることによって、Pb 含有量のおおよその傾向を判別し得るものと考えられる。

#### 4. 総 括

銅転炉からみおよび鉛溶鉱炉からみ中の各種有価金属の分布および存在状態を明らかにする目的をもって、主として X 線マイクロアナライザーによる研究を実施し、次の結果を得た。

銅転炉からみについて

造かん期 1, 2 期のからみ中には中期、終期を問わず Fe の少ない Cu<sub>2</sub>S が存在し、又この中には Pb と Zn が含有されている。Cu<sub>2</sub>S 中の Pb の分布は均一であるが、Zn は部分的に濃縮を起しているものも見出された。

更に、Cu<sub>2</sub>S はその中に球状の金属銅を伴うものもあり、両相における Pb の分配比は 5.1 程度であった。

からみ中のかお粒には、最大 40 μ 程度の楕円形を呈するものと、数 μ から 10 μ 程度の大きさの不定形で点在するものと二種類ある。前者は巻込みによるもの、後者は融体の冷却時の折出によって生じたものと推定される。

Zn はマグネタイト中に 2%、ファイヤライト中に 3% 程度含まれているが、特にガラス質部分に濃縮している。

Pb は前述のように Cu<sub>2</sub>S 中にも見出されるが、ガラス質および金属銅中に主として見出された。

SiO<sub>2</sub> が 25% 以下のからみ中には、針状結晶の晶出が認められる。この結晶は、FeO-SiO<sub>2</sub>-

ZnO 三元系の合成試料の X 線回折結果と良く一致し、大略 FeO 88%, SiO<sub>2</sub> 9% および ZnO 3% の組成を持つ化合物であることがわかった。

製銅期のからみ中に見られる共晶状部分は、数  $\mu$  の大きさの針状のマグネタイトと点状の酸化第一銅の混合物である。

銅転炉操業時の Co の挙動については、造かん期 1 期のからみでは前述の FeO が主成分である針状結晶に最も多く、ファイヤライトがこれに次ぎ、マグネタイト中には余り濃縮が認められなかった。ただ製銅期では主としてマグネタイト中に入り、4.4% を示した。

かわとファイヤライト間の Co の分配については、実測値と熱力学的計算結果との間に良い一致が得られた。

鉛溶鋳炉からみについて

Pb はかわ粒中に主として濃縮しているほか、ガラス質中にも含まれている。Kirschsteinite (Ca Fe SiO<sub>4</sub>) 中には検出されなかった。

Fe はマグネタイト、ウスタイト、Kirschsteinite およびガラス質中に検出されたが、かわ粒中には微弱であった。

Zn はガラス質中に、もっとも濃縮しているほかマグネタイトとウスタイト中には、それぞれ ZnO として約 10%, Kirschsteinite 中にも 4~6% 含まれる。又かわ粒中にもマトリックスと同程度分布している。

又 No. 1 の試料では、ガラス質部分に 5  $\mu$  大の ZnS として点在している Zn も見出された。

Cu はかわ粒のほか、No. 1 中に Cu<sub>2</sub>S として 20~30  $\mu$  大で点在濃縮している。なおかわ粒中の Cu の分布には、均一性が認められなかった。

化学分析結果との比較から、ウスタイトの晶出しているからみでは、Pb 含有量は低く、マグネタイトの多いからみでは高くなることがわかった。

## 文 献

- 1) American Society for Testing Materials: X-ray Powder Data File, No. of the data-card 7-164.
- 2) F. D. Richardson and J. H. E. Jeffes: J. Iron Steel Inst., **160**, 267 (1948).
- 3) 須藤欽吾: 日本鋳業会誌, **66-751**, 568 (1950).
- 4) 亀田満雄・矢沢 彬: 金属工学講座, **2**, 76, 78 (1960), 朝倉書店.
- 5) R. Schuhmann, J. r., R. R. G. Powell and E. J. Michal: Trans. AIME, **197**, 1102 (1953).