

鐵 と 鋼 第十七年 第二號

昭和六年二月二十五日發行

論 說

熱分析より見たる北海道沼鐵鑛及 朝鮮褐鐵鑛の性狀

(日本鐵鋼協會第五回講演大會講演)

井 上 克 巳

ABSTRACT.

It is a well known fact that the occurrence or origin of Bog Iron Ore in Hokkaido is quite different from that of Brown Iron Ore in Chosen. Starting from this Consideration, we have observed the heat quantity due to the decomposition of combined water (Wärmetönung) by the method of Thermal Analysis for ores of Hokkaido and Chosen, and thus determined the fundamental difference on the property of grains consisting of both kinds of ores. The state of combined water and its decomposition temperature and also the sintering temperature were observed. The differences accompanied on these properties, or any other different nature or property between Bog Iron ore and Brown Iron ore in Chosen will be easily explained by determining the "Wärmetönung" as above.

目 次

- I 緒 言
- II 變態熱量の測定
- III 構造水分及其分解溫度
- IV 燒結溫度の測定
- V 結 論

I. 緒 言

褐鐵鑛として現に我國製銑鑛爐の重要なる原料となつて居るものは北海道及朝鮮に産出するものである。

然して之等北海道及朝鮮兩地方に産出する褐鐵鑛は各々其成因を異にすると稱せられて居る。即ち北海道産として有名なる虻田及俱知安地方の鑛石は沼鐵鑛として知らるゝもので過去の地質時代に鐵分を溶解せる水溶液より鐵バクテリアの作用に依り水酸化鐵を生じ之が泥土と共に沈澱堆積し

たものと云はれて居る。今日迄の研究に依れば鐵分を沈澱せしむる機能を有する所謂鐵バクテリアと稱せらるゝものには(1)スピロフィルム、(2)レプトリツクス、(3)クレノツリツクス及(4)ガリオネラ等が最も普通のものでされて居る。之等の微生物が如何なる生理的作用で赤錆狀の沈澱即ち水酸化鐵を生成せしむるか云ふ機能に就ては専門家の研究に待たなければならぬが或種のバクテリア例へばスピロフィルム屬は必ず重炭酸鐵の溶液中に生活するものであつて炭酸鐵の溶解して居らぬ水中には生活し得ないものである。換言すれば炭酸鐵を含む水溶液中に於ては該バクテリアの作用に依つて酸化作用が營まれ炭酸鐵はそれより水酸化鐵と炭酸瓦斯とを發生する、同時に此際生ずる熱エネルギーはバクテリアの食物同化の原

動力となり炭酸瓦斯は其營養料となる譯である。尙又他種のバクテリアに屬するものゝ中には水中に鐵分が溶解して居らなくとも生活し得るが若し多少でも鐵が溶解して居れば之を生活上に利用して水酸化鐵を沈澱せしむると稱されて居るし猶他種類のもの例へば下等バクテリアの部に屬するものには鐵の有機酸が化合物として溶解して居る場合に限つて其有機酸成分を攝取して營養料となし同時に水酸化鐵を沈澱せしむるものと曰われて居る。又沼鐵礦中には屢々寒天狀の硅酸が相當に多く含有されて居る場合があるが之等は凡てガリオネラ屬の鐵バクテリアの作用で生じたものである事が知られて居る。

朝鮮産の褐鐵礦に於ては其成因全く前者と異なつたものと考へられて居る。即ち他種類の鐵礦例へば炭酸鐵礦、黃鐵礦或は磁鐵礦床の如きが風化作用を長期に亘り受けた爲め漸次水酸化鐵に變ぜしめられたとの事であるし或は又砂岩乃至石灰岩等の中に介在して居た鐵化合物が風化作用のため溶解せられて一旦溶液となり該溶液中より結晶核の發生存在に伴ひ漸次固體に凝固變化せるものとも想像されてゐる。

斯の如く北海道産及朝鮮産の褐鐵礦は夫々其成因を異にして居る關係上已に外觀上に表わるゝ状態に於ても多少の相違を示して居る。例へば朝鮮褐鐵礦は北海道産の夫れに比し質稍々堅硬なるが如き或は前者が時として所謂ノジュール(nodule)状となつて存するも後者に於ては全く然らざるが如き相違を表わして居る事は吾人の日常よく見聞する處である。冶金學上の見地から此の種の鐵礦に就ては本邦に於ても已に俵博士「北海道産沼鐵礦に就て」¹⁾の論文を始め朝鮮殷栗及兼二浦褐鐵礦

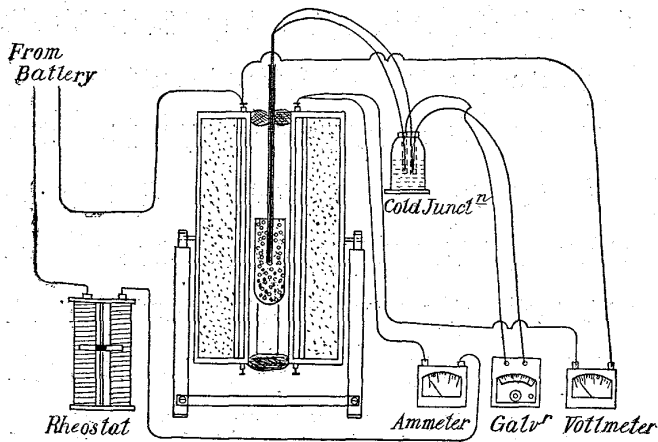
に關する實驗報告等²⁾が發表せられて居り俵博士に依れば北海道沼鐵礦と朝鮮褐鐵礦の兩者は其内部の構造状態に相違あるが爲めに種々異りたる性質を示すものであらふと説明されて居る、³⁾以下記述する所は熱分析實驗に依り褐鐵礦の有する構造水の分解に伴ふ變態熱量を數量的に決定し以て北海道産沼鐵礦及朝鮮産褐鐵礦の組織に對する本質的相違を闡明にせるものであり併て之に伴ふ性状並に性質に就て兩者間に存する相違を示したものである。

II. 構造水分解に伴ふ變態熱量の測定

Fig 1. は熱分析に依る實驗装置の略圖を示したもので試料の加熱に用ふる電氣爐は長さ 300 mm 内徑 50mm の白金電氣爐である。電源として使用したものは 250 amp. hrs の容量を有する二次電池で電流は最初 25 amp を通じるが其以後は全く放置して溫度約最高 1,300°C に達し得らるゝものである。此際注意すべきは實驗の最後迄抵抗を加減する事なく放置しおく事で實驗中は各一定分毎に試料の溫度、供給電流及び電壓を觀測する。

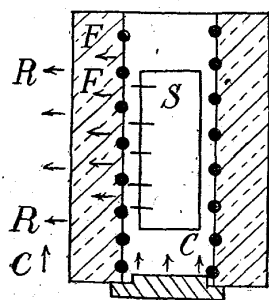
試料はタンマン管に充滿せしめ其中に熱電堆を挿入する。Fig 1. の如く成可く塊狀鑛石より圓筒形試料に作成したものを⁴⁾用ふるがよい。之は試料が粉末であると一樣の結果を得難いので従つて粉末試料の使用を餘儀なくせらるゝ場合には豫め金型に於て加壓成形したものを⁵⁾用ふるを可とする。何れにしても試料の直徑は電氣爐の内徑と殆ど等しくし長さは爐長の約半に及ぶものが適當である。斯して熱分析の方法に依つて得るものは Fig 2. 曲線である。同圖に於て曲線 (I) は試料なくして電氣爐のみを熱するに要する場合の時間と爐の

Fig. 1



上昇温度を示し (III) は其の温度に達するに要する電力 (ei) 曲線である。又曲線 (II) は試料を装入して加熱せる場合の試料上昇温度と時間の関係 (IV) は加熱に要する電力曲線を示すものである。電氣爐を加熱する場合即ち電力曲線 (III) 又は (IV) を得るに當つて注意すべきは白金線は抵抗に対する温度係数の大なるものであるから二次電池より電流を送るに際し直接加熱に適當なる電壓を回路直列に抵抗を加へずして通ずる時は時間の経過と共に消費電力急激に減少して一樣なる電氣爐の加熱上昇を保し難い事になる故に例へば最初の所要電壓 50~60V なるときは電池の電壓 100~120V に直列に抵抗を挿入する必要がある。斯くする時は所要電力は實驗の初期及び終末に於て大差なく保つ事を得一樣なる加熱上昇を得る事が出来る次第である。

Fig. 3



さて Fig. 3 に示せる如く電氣爐に電流を通じ爐内温度を上昇するに當り其の熱量の分布を考察するに若し試料なくして爐體を加熱する場合 (Fig. 2. I の場合) は一定温度

に電氣爐が達するに要する熱量 W_1 は

$$W_1 = F_1 + R_1 + C_1 \quad \text{を以て示さる。但し式}$$

中 F_1 は爐體其物を一定温度迄加熱するに要する熱量、 R_1 は其の温度迄の全副射熱量、又 C_1 は同一の場合に於ける対流に依る熱損失を示すものである。次に同電氣爐内に於て試料を加熱上昇せしめたる際に於ける熱の分布は同様に考へて

$$W_2 = F_2 + R_2 + C_2 + S \quad \text{を以て示さる。但し式}$$

中 S は試料を一定温度迄加熱するに要する熱量と考へたものである。従つて一定温度に達するに要する兩者熱量の差は

$$W_2 - W_1 = (F_2 - F_1) + (R_2 - R_1) + (C_2 - C_1) + S$$

となる。然るに爐體其の物を一定温度に加熱するに要する熱量は爐が試片を有すると有せざるとに關せず同一であるべき筈である即ち $F_2 - F_1 = 0$ 又一方爐は其外圍は充分熱に對し絶縁を施されたものであるから其副射並びに對流に依つて失われる熱量は F 及び S 熱量に比すれば極めて僅少であるべく沉んや之等の差は頗る寡少と見做し得る。即ち $R_2 - R_1$ 及び $C_2 - C_1$ は實際上省略され得る程度の量である。茲に於て一定温度に達するに要する兩者消費熱量は全く試料の加熱に要されたものと考へ得らるゝ即ち $W_2 - W_1 = S$ 今

試料の重量を m 瓦とし又今考へられつゝある一定温度即ち變態點の生ずる時の温度を t_0 とすれば試料が變態點に達するに要する平均比熱 S_m は

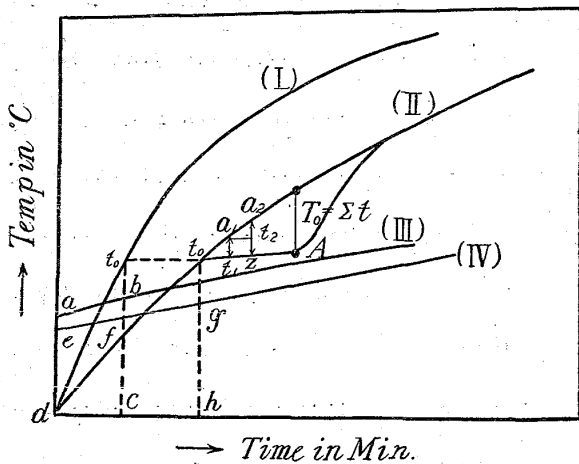
$$\frac{W_2 - W_1}{m t_0} = S_m \quad \text{を以て考へらるゝ。Fig}$$

2. に於ては試料は t_0 に於て變態の爲め吸熱作用の開始せるを示せるもので同圖に於て見る如く變態開始後 1 分にして變態の爲めに要せらるゝ熱量

$$\text{は} \quad \frac{W_2 - W_1}{m t_0} = t_1 \quad \text{である、換言すれば逆に今}$$

$\frac{W_2 - W_1}{m t_0} \times t_1$ の熱量を試料に外部より供給したとすれば試料 S の温度は變態點の存せざるものと考へられた場合の上昇曲線 a_1 に在るべし。同様に 2 分後に於て變態の爲めに消費せらるゝ熱量は $\frac{W_2 - W_1}{m t_0} \times t_2$ であつて又 2 分後に於ける全消費熱量は兩者の和となるべきである。斯の如くにして試料の變態熱量の吸収の爲めの温度の遅れは A 點に於て最高 T_0 に達する。即ち T_0 は各時間に於ける温度の遅れの總和であつて A 點に於て變態は終了した事を意味する譯である。従つて試料の變態の爲めに消費せられた全熱量 Q は $\frac{W_2 - W_1}{m t_0} (t_1 + t_2 + t_3 + \dots) = \frac{W_2 - W_1}{m t_0} \times T_0$ を以て示す事が出来る。

Fig. 2



然るに一方變態の開始點 t_0 迄加熱するに要する熱量 W_2 及び W_1 は Fig 2. より夫々 $eghd$ 及び $abcd$ を以て表示する事が出来る譯であるから兩者熱量の差は $W_2 - W_1 = eghd - abcd$

$= bghe \pm abfe$ 此正負の記號は無試料加熱の場合の電力曲線 (1) が曲線 (2) の上或は下にあるかに依つて異なる譯である。

斯て試料の變態の爲めに要する全熱量は $\frac{W_2 - W_1}{m t_0} \times T_0 = \frac{fghe \pm abfe}{m t_0} \times T_0 \dots (1)$

$= (S_m) \times T_0 \dots (2)$ となる。但し式中 S_m は變態開始温度 t_0 に於ける試料の平均比熱 (mean specific heat) を示すものである。

以上の要領を以て變態に要する熱量を決定するに際し注意すべきは上述の平均比熱 S_m は同一の試料に就て測定するも常に多少其價を異にする事である、之は試料の大きさ、形状及爐内に於ける装入位置等に依つて變化する爲めである。従つて變態の爲めの全温度の遅れ T_0 も其時の S_m に應じて變態熱量は一定なる様に實驗毎に多少變化する事となるのである。換言すれば各實驗毎に兩者の積たる變態量なるものは同一試料に就ては一定不變の數量を示すべき筈のものであり事實數回の實驗に於て好く其結果が合致する。従つて加熱曲線法に依る變態量の決定に於ては同じ實驗に於て同時に求められたる平均比熱 S_m 及び温度の遅れ T_0 の相乗積たる $S_m \times T_0$ を以て該物質の變態熱量を求むる事は極めて正確であり簡便であるといわなければならない。

以上の考察の下に北海道産沼鐵鑛及び朝鮮褐鐵鑛の 2; 3 に就て其の變態熱量を求むるに次の如し加熱曲線並びに消費電力の状態は Fig. 4 (虻田) Fig. 5 (載寧) 及 Fig. 6 (殷栗) に夫々其例を示してある。圖中計算式内に Q とせるは變態熱量を示したもので Fig 4. 虻田鑛石に於て Q とせるは吸着水分分解に伴ふ變態熱量を表したものである。第 1 表は各鑛石に就て測定し得たる變態熱量を列舉したものである。

第 1 表						
鑛石	試料重量	$t^\circ C$	$T_0^\circ C$	$W_2 - W_1$	S_m	Q cal/gr
虻田	159.36	230	70	9.977	3.133	219.30
〃	126.30	232°	50	9.107	4.514	225.70
〃	171.96	225	80	12.417	4.520	361.60
〃	173.50	180°	58	7.805	3.591	208.20

載 寧	439.12	300	130	12.301	1.346	175.10
"	415.53	280	110	11.850	1.463	161.48
"	425.36	295	126	12.025	1.312	165.31
股 栗	437.40	290	105	13.579	1.542	162.00
"	456.61	280	110	13.396	1.510	166.20
"	429.49	310	100	10.812	1.170	117.00
"	485.45	300	110	15.918	1.576	173.50

Fig. 4 虻田鑛石

Weight of Sample 159.36 Gr

$$S_m = \frac{0.24 \times 60 \times 10^3 \times (14.571 - 6.594)}{159.36 \times 230}$$

$$= 3.133 \text{ cal/Gr/}^\circ\text{C} \quad Q = 3.133 \times 70 = 219.3 \text{ cal/Gr}$$

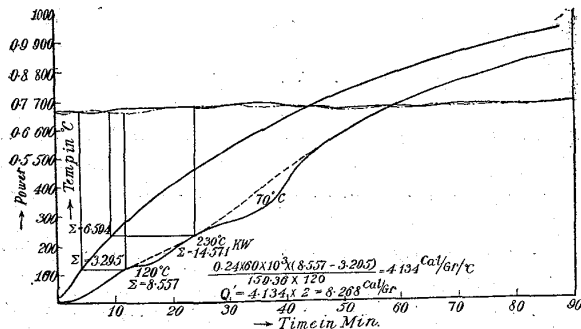


Fig. 5 載寧鑛石

Weight of Sample 439.12 Gr

$$S_m = \frac{0.24 \times 60 \times 10^3 \times 12.301}{300 \times 439.12} = 1.346 \text{ cal/Gr/}^\circ\text{C}$$

$$Q = 1.346 \times 130 = 175.1 \text{ cal/Gr}$$

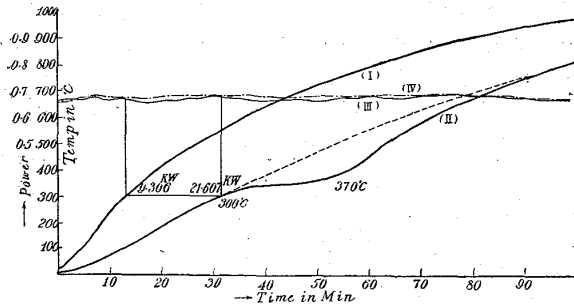
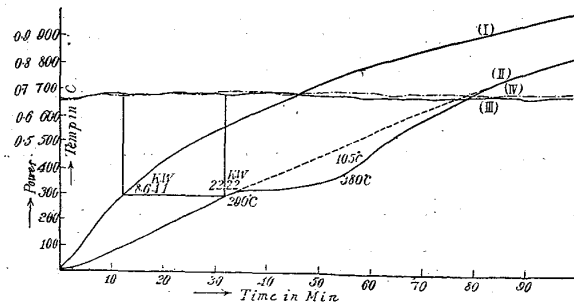


Fig. 6 股栗鑛石

Weight of Sample 437.4 Gr

$$S_m = \frac{0.24 \times 60 \times 10^3 \times 13.579}{290 \times 437.4} = 1.542 \text{ cal/Gr/}^\circ\text{C}$$

$$Q = 1.542 \times 105 = 162.0 \text{ cal/Gr}$$



上記の結果の示す如く朝鮮産褐鐵鑛に於ては其の變態熱量が北海道産沼鐵鑛に比し僅少なる値を有して居る。褐鐵鑛又は沼鐵鑛を組成する水酸化鐵 $F_e_2O_3 \cdot x H_2O$ の H_2O 分子は化學的に結合せる一定の原子配置を有する分子的作用の許に存在せるものと見做し得る譯であるが前述實驗の示す如く同一の加熱速度の下に於て試料を加熱した場合變態熱量に大少の相違を示すは換言すれば其物體自身が熱的衝動に對し分解し易きか否か即ち分解に對する難易更に換言すれば化學的親和力に強弱の差ある事を示すものである。同じ加熱速度に於て熱分析を行ひたる場合朝鮮鑛石が北海道鑛石の變態熱量に比較して少なる値を有するは全く同一の熱的エネルギーに對し前者が安定であつて却つて分解し難き状態にある譯で、即ち其の有する H_2O の分子的結合が遙に沼鐵鑛に比し強大で變位抵抗の大なるを意味するものである。故に之を逆に考ふれば朝鮮褐鐵鑛を組成する H_2O を完全に分解せしむるためには沼鐵鑛に比し餘分の熱的衝動を加へなくてはならぬ譯である。

之を冶金學的の言葉を用ひて表せば朝鮮褐鐵鑛を組成する各粒子 (grain) は堅硬なるものより成り北海道産沼鐵鑛を形成する粒子は柔軟なる性質のものよりなると斷定し得らるゝ。斯く兩者の鑛石に於て其の粒子に硬軟の相違を來せる原因を想像するに褐鐵鑛を組成する各原子は互に原子的親和力の許に平衡状態を保つて存在するものと見做すと朝鮮鑛石に於ては其の地質的成因に際してある歪(strain)を受けた状態にあつたものと考へる。然らば原子的結合の bond は歪を受けた事となる譯であるから恰も金屬合金が冷間加工に依り歪を受けると strain-hardening なる現象を起すと同様

な結果になり斯くして朝鮮鐵鑛を形成する粒子夫れ自身が堅硬なものに變化して居ると考へても差支あるまい。北海道沼鐵鑛の柔軟なるは此の歪が存在しなかつたか又は極めて僅かのものであつたが爲めである。

以上の結論を以てする時はよく兩者鑛石間に存する各種の性質の相違を明らかにする事が出来る。次下順次 2, 3 の例即ち構造水分分解溫度に高低を示す理由並びに燒結溫度に同様高低を生ずる原因に關し上記の變態熱量の多少を基として説明する。

III. 遊離水分及構造水分並に 其分解溫度

北海道産沼鐵鑛は朝鮮産褐鐵鑛に比し多量の遊離水分を含有する事も已に俵博士の證明せられた處である。

次に通常構造水として取扱われて居る水分並びに其の分解溫度に就て兩者間の稍々相違せる點に關して熱分析を施した結果から考へて見る。尙鑛物學上褐鐵鑛として取扱れて居るものは其含む構造水の多少に應じて Turgite $Fe_2O_3 \cdot \frac{1}{2}H_2O$, Goethite $Fe_2O_3 \cdot H_2O$, Hydrogoethite $Fe_2O_3 \cdot \frac{2}{3}H_2O$, Limonite $Fe_2O_3 \cdot 1.5H_2O$, Xanthosiderite $Fe_2O_3 \cdot 2H_2O$ 等の數種に分類されて居るが此中 Limonite $Fe_2O_3 \cdot 1.5H_2O$ に屬するものが製鐵原料として最も普通に使用されて居るものであり北海道及朝鮮褐鐵鑛も殆ど此の形式に屬するものである事は説明する迄もない。褐鐵鑛の特徴としては構造水を含む點にあるのであるが此の普通構造水として取扱われて居る水分は褐鐵鑛の種類に依つて其の状態を異にするものである。即ち甲の褐鐵鑛に於ては全く構造水分として存在するも乙の褐鐵鑛に於ては構造水分としては存するものに非ずして

單に吸着水 (adsorped water) として存在するもの又は構造水及吸着水分の兩者を含有せるものがある。之等の事實は熱分析の方法即ち加熱曲線に表わるゝ變態の状態から其の存在状態に就て推定する事が出来る。試料は何れも豫め $100^\circ C$ に於て一定重量に至るまで充分乾燥し遊離水分を除去せるものである。

(1) Turgite $Fe_2O_3 \cdot \frac{1}{2}H_2O$ Fig. 7 に示すが如き状態となり α 點に折點 (knick) を生ずる。即ち曲線の示す状態から觀察すると恰も金屬固溶體を形造る合金の加熱曲線と同様の状態をなして居る事を認むるもので吾人は本鑛中に含まるゝ水分は單に吸着水として Fe_2O_3 中に存するものと推定せんとす。 α 點に於て折點に示すは此の吸着水分が其溫度に於て分解し發散する爲めである。

尙此種の褐鐵鑛は他種の褐鐵鑛と異なり條痕に赤色を與ふるが如き相違を示すは主として此の含有水分の存在状態が他種類のものに相違せるに基くものと考へらるゝ。次表は上記の加熱分析法に依り測定し得たる變態點の位置及び含有水分量を示せるものである。

	變態點 ($^\circ C$)	水分 (%)
Turgite	125°	7.88
"	115	5.74
"	147	7.48

(2) Goethite $Fe_2O_3 \cdot H_2O$ 熱分析に表わるゝ加熱曲線は Fig. 8. に示す如き状態となり曲線中に明瞭なる變態 (Haltepunkt) を生じ所謂化合物の分解に相當する變化を表す。即ち前者の有する α 變態を示す事なく 1 瓦分子に相當する構造水分を有する水酸化鐵の分解に依る變態を示すのみであり含有水分の状態が前者と著しく相違せるものなる事を認むる。次表は試料として用ひたる

Goethite の變態開始 溫度及終了 溫度並びに含有構造水分の量を示したものである。

	變態點 ($^{\circ}\text{C}$)	變態終了點 ($^{\circ}\text{C}$)	水分 (%)
Goethite	325	354	9.90
"	330	363	10.92
"	312	336	11.08
"	309	333	10.67

(3) 載寧鑛石 Fig. 9 に示す如く構造水の分解に依る變態を示すのみである。次表は其の變態點の位置及構造水分の量を示したものである。

	變態點 ($^{\circ}\text{C}$)	同終了點 ($^{\circ}\text{C}$)	水分 (%)
載寧	310	390	10.43
"	293	383	11.04
"	302	381	10.98

Fig. 8 Goethite

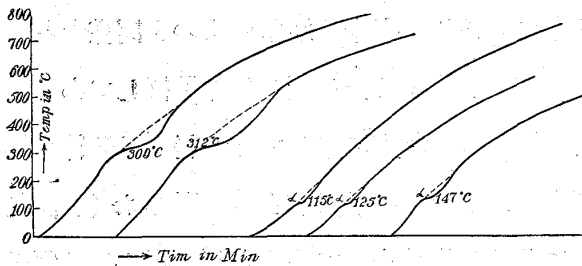


Fig. 7 Turgite

Fig. 9 載寧

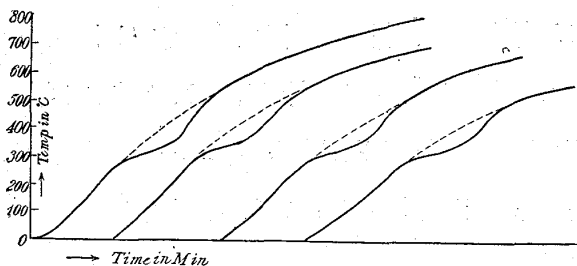
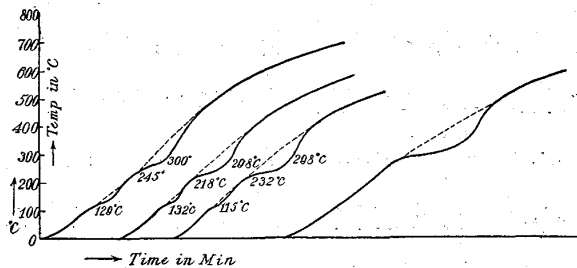


Fig. 10 殷栗

Fig. 11 虻田



(4) 殷栗鑛石 本鑛石も載寧鑛石同様の形式をとり加熱曲線上單に構造水分に依る變態を示すのみである。兼二浦等同様朝鮮產褐鐵鑛に就て其

の加熱曲線をとるに全く同一の状態を示す。Fig. 10 は之等諸鑛石の示す加熱曲線である。

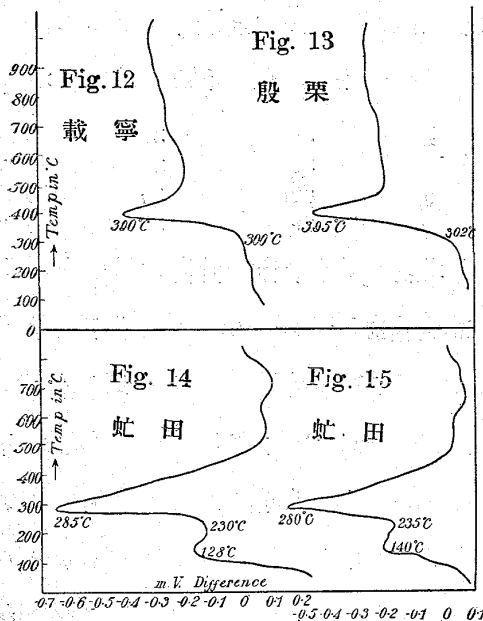
	變態點 ($^{\circ}\text{C}$)	變態終了點 ($^{\circ}\text{C}$)	水分 (%)
殷栗	300	370	10.43
"	306	373	10.37
兼二浦	278	358	11.04
"	292	352	11.05

(5) 北海道產沼鐵鑛 加熱曲線は Fig. 11 に示す如く前述諸鑛石と稍々異りたる状態を呈する。即ち圖の如く二段の變態を有し上段に位するものは明らかに Goethite 並びに朝鮮褐鐵鑛の有する構造水の分解に伴ふ變態に相當するものであり下段に於けるものは吸着水分の分解に伴ふものである事が推定される。次表は之等上下二段の變態點の位置及含有水分の量を示したものである。

	吸着水分 分解點 ($^{\circ}\text{C}$)	變態開始 溫度 ($^{\circ}\text{C}$)	變態終了 溫度 ($^{\circ}\text{C}$)	水分 (%)
沼鐵鑛	129	245	300	13.86
"	121	220	295	13.35
"	132	218	293	14.71
"	123	232	298	13.68

純粹なる Limonite は $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ に相當する構造水を有し其量 14.43% に相當する。北海道產沼鐵鑛は上表の如く Goethite 及び朝鮮產褐鐵鑛に比し多量の水分を含有し該水分は一つは吸着水分他は構造水分として分子的結合をなせるものゝ二者存在する事を認めねばならぬ。斯く北海道產沼鐵鑛には前述 Turgite に相當する α 點を有し Goethite 又は朝鮮褐鐵鑛に存せざる事は之等の試料に對する示差分析の結果より一層明瞭である。Fig. 12—15 は此の結果を示したもので分析に當り中性物質としてはアラングム末を使用した。圖に示す如く Goethite 並びに朝鮮諸鑛石は何れも 300 $^{\circ}\text{C}$ 附近で構造水の分解を開始せるのみであるが虻田鑛石に於ては夫々 120 $^{\circ}\text{C}$ 乃至 145 $^{\circ}\text{C}$ の範圍に於ける變態と構造水分に依る變態

の二者ある事を明白に認むる事が出来る。



尙構造水の分解温度を見るに沼鐵鑛に於ては稍々低温度に起り朝鮮褐鐵鑛は比較的前者に比し高温度に起る、即ち分解温度に高低を生ずるが如き換言すれば分解に難易を生ず事實も第2章變態熱量測定の結果から容易に考へらるゝ處で即ち朝鮮沼鐵鑛に於ては同じ加熱速度の下に於ては北海道産沼鐵鑛に比し熱量が少量で原子的結合程度に於て強大である結果加熱に際して熱的分解作用に抵抗する力が大であるから自然分解温度も沼鐵鑛に比し上昇して居るのは自然的な事實と認めねばならぬ。尙沼鐵鑛に遊離水分多く且つ吸着水分の存する事も該鑛を組成する粒子の柔軟にして粗なる組織より成立せるものと考へると説明がつく。

IV. 燒結温度の測定

北海道産沼鐵鑛と朝鮮産褐鐵鑛との兩者間に於て已に結晶粒の實質に相違を有せる以上各種の性質に相違を示す可きは容易に推定せらる處で今兩者間の燒結温度を測定比較して此間の關係を明にして見る。此目的に對し試料を各々100メツシュ篩大に粉碎せるものに夫々8%の水を混合し内徑

2.05cm.の鐵筒に入れ上方より内徑に等しき徑を有する圓き鐵棒を押し入れ3.0噸の荷重を壓搾機に依り押し内徑2.05cm,高さ2.5cmの試料を作製し之を耐火材料軟化點測定装置を用ひ温度を上昇せしめつゝ一つは荷重を掛くる事なく又他には荷重を掛けし状態の下に於て試料の結局燒結に至るまでの道程を觀察した。装置は普通の臺秤の上に石墨の棒を立て此上に試料を置き上方より他の石墨の棒を下げて試料の上面に接觸せしめる。之にはハンドルを回轉せしむるものでハンドルの周には1,000等分せる目盛を施しあるを以て(1回轉に依り1.2685cm動く)之に依り觀測を精密に得るものである。臺棒は通常のものと同様なれど其の感度をよくするため圖の如く装置してある。試料の燒結温度測定に際しては試料を石墨棒の上に置き指針が0點を指す様錘を調節しおく。試料の上に荷重を掛けずして測定を行ふ場合には懸垂せる石墨を下して指針が動かぬ様試料に接觸せしめて加熱する。試料の膨張する場合には臺秤に荷重の増加する様働きて指針は下る又收縮する場合には0點が動かぬため轉把を回轉して懸垂せる石墨の棒を下げ針の下方に下るや否やを検するを要す。

試料の面に荷重を掛くる場合には臺秤上に直立せる石墨の棒と其上の試料に相當する錘の他に更に計算量の錘即ち試料の直徑が2.05cmなれば

$$3.14 \times \frac{2.05^2}{4} \times 3 = 9.897 \text{kg}$$

(但し1cm²に付き3kgの荷重を掛くるものとす)の錘を加へおきて(是の時指針は上方にあり)懸垂せる石墨の棒を下げ試料に接觸せしむるのみならず更に轉把を回轉して試料を押し指針を0點に復歸せしむる0點にて停止する時茲に於て始めて加熱を行ふ。

膨脹する時は指針は下る故之を 0 點に歸すため轉把を回轉して懸垂せる石墨の棒を上げ收縮する時は之に反し石墨を降下す、斯くして測定を續行するものとする。加熱速度は1分間に 10°C づゝ上昇せしめ觀測は 20° 毎に行ふ。

上の如き方法に依り北海道沼鐵鑛及び朝鮮褐鐵鑛を検するに其の曲線は Fig. 16 (沼鐵鑛) Fig.

17 (載寧) Fig. 18 (段栗) に示す如くである之等の各圖に於て右に示せるは荷重 3kg を加へて試験せる場合又左圖は荷重零なる場合の試験結果で何れの場合に於ても沼鐵鑛は朝鮮鑛石に比し低溫度に於て燒結する事を認め得らる。尙燒結に至る迄の道程を見るに虻田鑛石は水分の放散に際して著しく膨脹する、然し其の直後は又著しく收縮して居る。然るに朝鮮鑛石は其構造水分の放散に當りても所謂目のしまりたる組織より成立てるがため水分の放散前後に於ける沼鐵鑛に見るが如き影響が比較的少ない。此の沼鐵鑛が加熱に際して生ずる著しき膨脹並びに收縮を伴ふ事實は實際鑛鑛爐製煉に當つて一層朝鮮褐鐵鑛に比し困難を引起す原因となるであらふ。

曲線 (2) は各溫度に於ける長さの變化率 (1°C に対する) を示すもので即ち曲線 (1) に對する正切曲線で溫度を t を以て示し長さの變化を θ にて表せば $d\theta/dt$ は之を示す。此の曲線に於ては (A) 點は $d\theta/dt$ が零なる點にして即ち長さの變化がなくなり始めの點を示すもので此以後は該値は負となり試料は益々收縮を來すを見る。換言すれば試料の燒結し始むるが溫度を指示するものである。曲線 (3) は試料の加熱溫度と時間との關係を示すもので圖に示す如く殆ど直線的に溫度上昇せるを見る。素より燒結溫度は鑛石の化學成分

に依り著しく變化すべきも略ぼ同様の成分を有する試料に於ては此の燒結試験に依り沼鐵鑛の燒結溫度低くして朝鮮褐鐵鑛に高きは全く之を組成する粒子の硬軟に歸する事が出来る、恰も柔軟なる石材を以て築造せる石垣が早く外力に對し崩壊するも質上等なるものを以てせる場合は之に抵抗する力大なりと同一に考へる事が出來よう。次表は上記の方法にて測定した場合の各種褐鐵鑛の燒結溫度を列記したものである。

第2表 燒結溫度試験

試料	荷重 0 の場合	荷重 3kg の場合	試料	荷重 0 の場合	荷重 3kg の場合
沼鐵鑛	730°C	640°C	段栗	900°C	790°C
"	765°C	682°C	"	890°C	795°C
"	748°C	656°C	兼二浦	875°C	703°C
載寧	840°C	710°C	"	868°C	712°C
"	823°C	723°C			

Fig 16 虻田鑛石

No Load Const. Load 3kg/cm²
Heating rate 10°C/min. Heating rate 10°C/min.

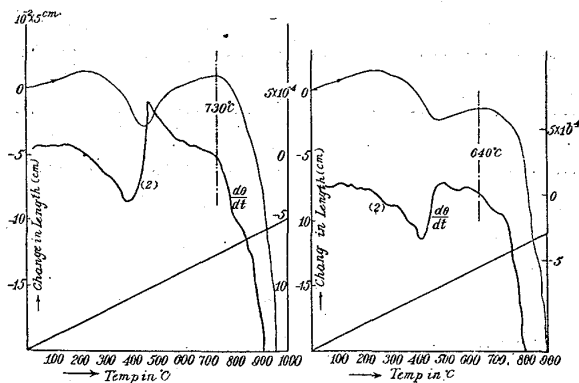


Fig. 17 載寧鑛石

Const. Load 3kg/cm²
Heating rate 10°C/min.

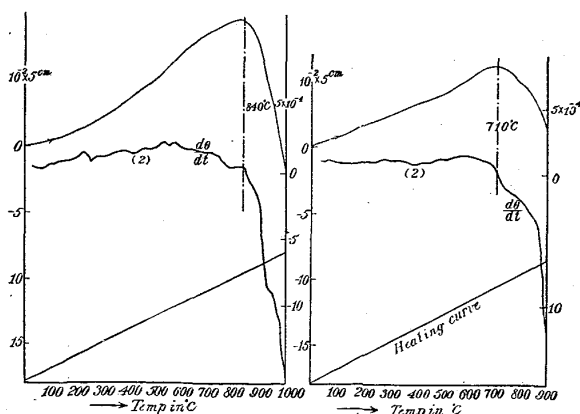
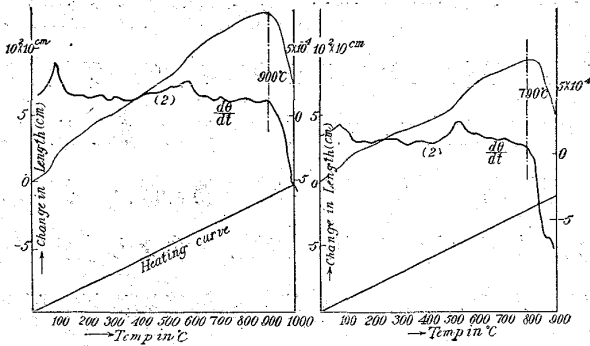


Fig. 18 殷栗鐵石

No Load Const. Load 3kg/cm²
 Heating rate 10°C/min. Heating rate 10°C/min.



V. 結 論

熱分析に依る方法を以て褐鐵鑛の構造水分解に伴ふ變態熱量を測定し此結果北海道産沼鐵鑛と朝鮮産褐鐵鑛は各々其の實質部の性質即ち構造状態に相違ある事を明らかにした。此の事實を基礎として考へると兩者の鑛石に遊離水分の著しく異りたる事實又俵博士の發表せられし沼鐵鑛と朝鮮殷栗鑛及兼二浦鑛石の強度が後者に大にして前者即ち沼鐵鑛に少なる事實もよく説明され得る。尙余は構造水分の存在状態並びに分解温度の高低を示

す理由及び沼鐵鑛と朝鮮褐鐵鑛に對する燒結試験を行ひ其の燒結温度に高低を生ずる理由に就ても兩者間の變態熱量の多寡を基として説明した。尙兩種の鑛石を同一粒大に粉碎せるものに就て熱天秤を用ひ還元試験を行ふ時は其還元瓦斯の種類に關せず常に朝鮮鑛石に比較して沼鐵鑛の還元率大なる事も認めらるゝ處である。此の事實も全く朝鮮鑛石の粒子が緻密であるため瓦斯の侵入が困難であり沼鐵鑛に於ては之に反するからである。

上述變態熱量の測定には製鐵所田所博士の助言助力を受けし事誠に多大であつた。終りに臨み篤く同博士に感謝の意を表する次第である。又高壯吉博士は各種の試料を實驗用として呈供せられた事は感謝に堪へぬ處である。

參 考 文 獻

- 1) 俵 博士 鐵と鋼 第 4 年 第 8 號
- 2) 鐵と鋼 第 5 年 第 8 號
- 3) 俵 博士 工學雜誌 第 667 號
- 4) 田所博士 鐵と鋼 第 12 年 第 11 號