

論 說

各種鐵鑛石の物理的及び化學的性質に就て

(日本鐵鋼協會第21回講演大會講演 昭14.4.東京)

田 所 芳 秋*・須 賀 音 吉*

ON THE PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES OF
VARIOUS IRON ORES*Yosiaki Tadokoro, Rigakuhakushi and Otokiti Suga*

SYNOPSIS:—Iron ores used in a blast furnace are subjected to various changes. In this connections, a series of chemical investigations have been informed, nevertheless few physical investigations. Of course, just as the reducibility of iron ore is much influenced by its chemical composition and the conditions of reducing gas, some physical properties such as porosity, expansion, shrinkage, softening temperature under load and crushing strength at high temperature, have great influence on the reducing property. Thus, various iron ores occurred in different districts as Nippon, Korea, Manchuria, China and some districts of the South Seas were measured relating to the following properties:

1. Expansion and shrinkage at high temperatures (in air and in reducing gas).
2. Softening temperature under load (in air and in reducing gas).
3. Crushing strength at high temperatures.
4. Permeability to gas.
5. Thermal analysis.
6. Conductivity of heat at high temperatures.
7. Chemical compositions and microscopic structure.

目 次

緒 言

I. 供試鑛石に就て

1. 産地及び外觀
2. 供試鑛石の化學分析

II. 物理化學的試験

1. 比重, 氣孔度
2. 熱間耐壓強度
3. 大氣中に於ける膨脹收縮變化
4. CO ガス中に於ける熱膨脹
5. 熱間に於ける空氣通氣率測定
6. 熱間に於ける CO ガス通氣率測定
7. 大氣及びコークス爐ガス中に於ける軟化溫度
8. 熱 分 析
9. 熱傳導率, 溫度傳導率及び熱容量

結 論

緒 言

東洋平和を確立すべき聖戰下に於ける本邦製鐵工業は今や未曾有の緊張を呈し將來如何なる事態の發生あるも確固

たる基礎の上に立ちて毫も恐るゝ處なきを期すべきなり。由來本邦に於ける製鐵工業の原料鑛石は朝鮮, 滿洲, 支那及び遠く南洋より供給を受けつゝありしも近來鑛石處理の研究盛となり數年前價值なきものとして敢て顧みざりし貧鑛も處理よろしきを得ば盛に使用せられんとする傾向にあるは吾人の最も欣快とする所なり。原料鑛石の諸性質に關しては既に幾多先覺者に依り其の結果の發表を見たれども既往の文献は主として化學的研究に重點を置かれたる傾向ありて物理的研究の未だ充分ならざる憾あり。従つて熔鑛爐作業の化學的現象に就ては略々明瞭なる説明が與へられあるも反面物理的性質に關しては尙研究の餘地ありと認めらるゝ點多し。此處に述べんとするは褐鐵鑛, 赤鐵鑛, 磁鐵鑛數種の鑛石に就て二, 三の物理化學的性質を測定したる結果なり。天然産の鑛物は鐵鑛石に限らず産地を同じくするも其の成分著しく異なる事多く従つて平均試料を得ること極めて難事に屬し測定結果に於ても其の都度多少の相違點を生ずるは已むを得ざる事なるを以て此等を數回反覆測定したる綜合結果に就き述べんとするものなり。但此處に

* 日本製鐵會社八幡製鐵所研究所

は各試験装置に就ては論及せざるも装置の詳細を述べたる文献を末尾に表示し参照の煩を乞ふものなり。

に就ては實驗結果の大差なきを期する爲出來得る限り同塊より採取するに努めたり。

I. 供試鑛石に就て

II. 物理化學的試験

1. 産地及び外觀

1. 比重, 氣孔度

本研究に使用せる試料は 11 種の熔鑛爐に使用の原料にして其の産地及び外觀状態は第 1 表の如し。

鑛石還元の良否は主として本來の化學成分及び還元ガスの性質に關聯する所多きは勿論なれども之と平行して物理

第 1 表 各種鐵鑛石の産地及び外觀状態

鑛石種別	名 稱	産 地	外 觀 状 態
褐 鐵 鑛	載 寧	朝鮮黃海道載寧郡	褐色にして多孔性なり
同	股 栗	同 股栗郡	同
同	虵 田	北海道膽振國虵田郡虵田村	褐色にして非常に多孔性なり
赤 鐵 鑛	上 坡	南洋馬來半島ジョホール州	褐紫色にして堅緻なり
同	大 治	支那湖北省武昌府大冶縣	褐色にして堅緻なり
同	ヅンゲン	南洋馬來半島トレンガヌ	赤褐色にして堅緻なり
磁 鐵 鑛	釜 石	岩手縣上閉伊郡甲子村	黒灰色にして非常に堅緻なり
同	鞍山貧鑛	南滿洲鞍山櫻桃園	褐色にして堅緻なり
同	同 富 鑛	南滿洲鞍山大孤山	黒褐色にして堅緻なり
同	本 溪 湖	南滿洲本溪湖	黒色にして堅緻なり, 粒度荒し
同	茂 山	朝鮮咸鏡北道茂山郡茂山村	黒灰色にして堅緻なり, 粒度荒し

的性質即ち加熱温度の高低並に還元ガスの接觸面の大小即ち氣孔率の多寡に依る所大なるべし。氣孔率は又加熱温度と密接なる關係を有するものにして即ち鑛石が本質的に有する氣孔の外化合物の發散又は化學的分解に依りて生ずる空隙或は還元進行に依る脱酸機構等の外に熱膨脹に依る龜裂並に結晶組織の轉移に依つて生ずる空隙等温度上昇に伴ふ後生的の氣孔の變化も併せて考へざるべからず。此處に冷間に於ける本來の氣

2. 供試鑛石の化學分析

孔率及び比重を挙げ後生的の氣孔に就ては後述するガス通氣率其の他の實驗に依りて大體に説明し得べし。

化學分析は殆ど完全分析に近く之を施行せり。分析結果は第 2 表の如し。但第 2 表附録として當所に於て集録したる各地産鐵鑛石の分析結果其の他を掲げて参考に供す。

褐鐵鑛中に於ても股栗は SiO_2 の量相當多く 14.24% を示し、載寧、虵田之に次ぐ。然るに赤鐵鑛は大差なく 3~5% の範圍に屬し稍々結晶水多し。磁鐵鑛に至りては殆ど水分なく SiO_2 の量甚だ多く茂山、鞍山等にありては 30~40% の含有量を示せり。

第 3 表 各種鐵鑛石の比重, 氣孔度表

種 別	名 稱	假比重	眞比重	氣孔率%	同平均%
褐鐵鑛	載 寧	3.71	4.28	15.34	32.15
同	股 栗	3.15	3.84	13.37	
同	虵 田	1.52	4.71	67.74	
赤鐵鑛	上 坡	4.27	4.57	6.97	6.02
同	大 治	4.36	4.61	5.85	
同	ヅンゲン	4.56	4.81	5.26	
磁鐵鑛	釜 石	4.66	4.76	2.02	3.41
同	鞍山貧鑛	4.64	4.57	2.35	
同	同 富 鑛	3.22	3.45	7.52	
同	本 溪 湖	4.78	4.87	2.03	
同	茂 山	3.715	3.835	3.13	

以上の試料に就きなるべく大塊を集め同一種の各種實驗

第 2 表 各種鐵鑛石の化學分析表

種 別	成 分		結晶水	全 Fe	SiO_2	MnO	Al_2O_3	CaO	MgO	S	P	CuO	FeO
	名 稱												
褐 鐵 鑛	載 寧		10.58	53.56	9.53	1.28	1.53	0.13	0.16	痕跡	0.027	0.025	—
同	股 栗		10.18	50.20	14.24	2.44	—	—	—	0.011	0.055	0.025	—
同	虵 田		17.24	56.56	6.82	0.15	0.79	0.07	0.04	0.003	0.040	痕跡	—
赤 鐵 鑛	上 坡		2.05	63.08	4.36	0.19	2.61	0.15	0.28	0.019	0.174	痕跡	2.68
同	大 治		3.75	60.82	6.50	0.25	1.44	0.47	0.72	0.437	0.065	0.448	8.23
同	ヅンゲン		4.59	62.69	3.48	0.15	—	—	—	0.005	0.063	0.008	—
磁 鐵 鑛	釜 石		0.35	54.33	10.56	0.19	2.69	10.18	0.79	0.015	0.012	0.005	21.52
同	鞍山貧鑛		1.18	40.23	40.12	0.18	0.27	痕跡	1.19	0.031	0.035	0.008	5.81
同	同 富 鑛		0.33	45.18	35.18	0.30	0.25	痕跡	痕跡	痕跡	0.020	—	19.33
同	本 溪 湖		—	64.01	5.68	0.48	1.28	0.45	0.027	0.116	0.017	—	—
同	茂 山		0.11	44.85	32.17	0.10	—	—	—	0.005	0.075	0.006	19.05

第2表(附録)各種鐵鑛石の化學分析表

品名	分析										結果						備考	調査年度	供給者及び所在地			
	Fe		SiO ₂		MnO		Al ₂ O ₃		CaO		MgO		S	P	CuO	FeO				Fe ₂ O ₃	Cu	Mn
	結晶水																					
上坂赤鐵鑛(一ヶ年平均成分)	3.92	62.41	3.98	0.21	1.59	0.10	0.27	0.025	0.167	0.008	—	—	—	—	—	—	—	—	—	鐵鋼協會報告(昭和5年7月より6年6月迄の平均値)	昭和8年度	石原海運合資會社神戸市海岸通り
上坂赤鐵鑛	2.78	62.52	5.73	0.17	—	—	—	0.019	0.183	0.008	—	—	—	—	—	—	—	—	—	製鐵所 昭和7年7月分析	—	—
同	2.04	62.60	7.26	0.27	—	—	—	0.010	0.180	0.010	—	—	—	—	—	—	—	—	—	同上	—	—
同	3.52	61.96	6.09	0.21	—	—	—	0.005	0.170	0.009	—	—	—	—	—	—	—	—	—	同上	—	—
同	3.50	62.57	5.82	0.21	—	—	—	0.009	0.165	0.018	—	—	—	—	—	—	—	—	—	同上	—	—
南洋赤鐵鑛	5.84	62.41	1.48	0.14	3.07	0.23	0.055	0.016	0.044	0.024	1.81	—	—	—	—	—	—	—	—	製鐵所分析(昭和6年度平均値)	8年度	同
同	4.88	63.10	1.10	0.14	—	—	—	痕跡	0.040	0.030	—	—	—	—	—	—	—	—	—	同上	—	—
同	4.47	63.69	1.05	0.14	—	—	—	0.056	0.030	0.030	—	—	—	—	—	—	—	—	—	同上	—	—
同	4.36	63.53	1.44	0.27	—	—	—	0.018	0.050	0.014	—	—	—	—	—	—	—	—	—	同上	—	—
同	5.01	63.01	1.25	0.12	—	—	—	0.045	0.041	0.029	—	—	—	—	—	—	—	—	—	同上	—	—
金嶺赤鐵鑛(一ヶ年平均成分)	1.00	64.95	3.39	0.18	0.74	0.53	1.93	1.097	0.061	0.091	—	—	—	—	—	—	—	—	—	鐵鋼協會調查報告(昭和5年7月より6年6月迄の平均値)	—	—
金嶺赤鐵鑛	2.20	53.57	10.15	1.31	0.58	7.20	0.37	0.080	0.093	0.200	—	—	—	—	—	—	—	—	—	同上	—	—
大冶赤鐵鑛(一ヶ年平均成分)	3.60	60.29	6.33	0.25	1.31	0.42	0.94	0.304	0.041	0.250	—	—	—	—	—	—	—	—	—	同上	—	—
大冶赤鐵鑛	3.96	63.75	4.47	0.21	—	—	—	0.030	0.060	0.264	—	—	—	—	—	—	—	—	—	製鐵所 昭和7年7月分析	7年度	八幡製鐵所
同	3.97	62.34	5.37	0.27	—	—	—	0.028	0.040	0.309	—	—	—	—	—	—	—	—	—	同上	—	—
同	3.92	60.37	7.38	0.26	—	—	—	0.679	0.090	0.580	—	—	—	—	—	—	—	—	—	同上	—	—
同	3.84	60.72	6.95	0.23	—	—	—	0.463	0.038	0.309	—	—	—	—	—	—	—	—	—	同上	—	—
大平赤鐵鑛(一ヶ年平均成分)	2.39	59.40	7.05	0.27	1.98	2.26	0.17	0.049	0.984	0.005	—	—	—	—	—	—	—	—	—	鐵鋼協會調查報告(昭和5年7月より6年6月迄の平均値)	4年度	寶興鐵鑛股份有限公司所在地不明
桃中赤鐵鑛	2.37	54.54	17.86	0.20	0.68	0.84	0.31	0.009	0.036	0.021	—	—	—	—	—	—	—	—	—	同上	—	—
同	2.62	53.78	16.65	0.18	1.42	1.34	0.181	0.011	0.015	痕跡	4.79	—	—	—	—	—	—	—	—	製鐵所分析(昭和6年度平均値)	8年度	中日實業株式會社 東京市麴町區丸の内6の1 海上ビル五階
同	3.57	53.48	16.80	0.34	—	—	—	痕跡	0.020	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	同上	—	—
同	2.17	54.73	16.82	0.27	—	—	—	0.010	0.020	0.004	—	—	—	—	—	—	—	—	—	同上	—	—
同	2.86	53.00	17.68	0.21	—	—	—	0.004	0.020	0.006	—	—	—	—	—	—	—	—	—	同上	—	—
同	2.38	52.71	18.60	0.21	—	—	—	0.005	0.020	0.006	—	—	—	—	—	—	—	—	—	同上	—	—
安岳赤鐵鑛(一ヶ年平均成分)	2.03	47.74	23.27	0.16	1.96	1.36	0.82	0.955	0.034	0.005	—	—	—	—	—	—	—	—	—	鐵鋼協會調查報告(昭和5年7月より6年6月迄の平均値)	—	—
利原赤鐵鑛(一ヶ年平均成分)	0.99	53.18	18.40	0.11	2.66	0.32	0.79	0.007	0.112	0.005	—	—	—	—	—	—	—	—	—	同上	—	—
同	1.88	52.97	18.37	0.14	2.42	0.35	0.391	痕跡	0.097	0.074	—	—	—	—	—	—	—	—	—	製鐵所分析(昭和6年度平均値)	8年度	利原鐵山株式會社 東京市麴町區內幸町一丁目
同	0.70	52.06	20.75	0.14	—	—	—	痕跡	0.090	0.008	—	—	—	—	—	—	—	—	—	同上	—	—
同	0.85	53.40	20.23	0.18	—	—	—	痕跡	0.075	痕跡	—	—	—	—	—	—	—	—	—	同上	—	—
同	1.44	53.01	20.78	0.10	—	—	—	痕跡	0.106	0.004	—	—	—	—	—	—	—	—	—	同上	—	—
同	1.22	51.92	21.75	0.07	—	—	—	0.012	0.064	0.005	—	—	—	—	—	—	—	—	—	同上	—	—
龍雲赤鐵鑛	4.63	63.65	2.95	0.26	2.34	0.22	0.167	0.012	0.056	0.019	8.59	—	—	—	—	—	—	—	—	同上	—	—
南山赤鐵鑛	3.52	61.60	3.15	0.13	2.16	0.30	0.109	0.151	0.338	0.006	2.33	—	—	—	—	—	—	—	—	同上	7年度	福民利民公司所在地不明
象鼻山赤鐵鑛	4.74	53.80	8.25	0.31	2.23	0.20	0.235	0.022	0.046	0.317	—	—	—	—	—	—	—	—	—	同上	6年度	内田商事株式會社 所在地不明(大冶鐵山照會)
股栗褐鐵鑛	11.24	50.87	9.20	2.72	2.52	0.28	0.488	0.014	0.071	0.006	0.13	—	—	—	—	—	—	—	—	同上	8年度	八幡製鐵所 朝鮮平安南道鎮南浦 三和町61番地 富山精一請負
同	11.90	49.26	10.66	2.88	—	—	—	0.008	0.055	0.004	—	—	—	—	—	—	—	—	—	同上	—	—
同	11.73	51.63	10.73	3.05	—	—	—	0.003	0.043	0.014	—	—	—	—	—	—	—	—	—	同上	—	—
同	10.75	50.07	11.16	2.85	—	—	—	0.007	0.044	0.016	—	—	—	—	—	—	—	—	—	同上	—	—

この表は次頁へつづく

品名	分 析 結 果										備 考	調 査 年 度	供 給 者 及 所 在 地	
	結晶水	Fe	SiO ₂	MnO	Al ₂ O ₃	CuO	MgO	S	P	CuO				FeO
載寧褐鐵鑛	9.74	49.66	16.28	1.88	—	—	0.002	0.050	0.006	—	—	—	—	—
同上	9.72	53.76	10.12	1.79	—	—	0.003	0.030	痕跡	—	—	—	—	—
同上	10.16	54.47	9.61	1.36	—	—	痕跡	0.040	0.008	—	—	—	—	—
同上	10.24	55.01	8.64	1.46	—	—	0.010	0.075	0.003	—	—	—	—	—
ズンクン赤鐵鑛	4.46	62.83	3.58	0.17	—	—	0.008	0.060	0.006	—	—	—	—	—
同上	5.02	63.45	3.82	0.27	—	—	0.010	0.060	0.023	—	—	—	—	—
同上	4.17	64.42	3.02	0.27	—	—	0.024	0.053	0.014	—	—	—	—	—
廟兒薄磁鐵鑛	—	64.01	5.68	0.14	1.28	0.48	0.116	0.015	—	—	—	—	—	—
鞍山赤鐵鑛	—	44.63	35.55	0.11	0.01	痕跡	0.080	0.040	—	12.33	—	—	—	—
同上	—	38.57	43.74	0.30	0.04	痕跡	痕跡	0.029	—	6.09	—	—	—	—
福井産鐵鑛石	—	37.20	24.24	—	3.06	痕跡	0.035	0.123	—	—	—	—	—	—
熊本縣産褐鐵鑛	9.30	53.04	10.56	—	—	—	0.203	0.281	—	—	—	0.017	0.13	—
同上	0.98	49.45	9.31	—	—	—	痕跡	0.765	—	—	—	0.003	6.71	—
山口縣産	13.44	58.41	0.38	—	—	—	0.128	0.039	0.235	—	—	—	0.16	—
高知縣産	—	56.24	10.05	—	—	—	痕跡	0.477	—	—	—	—	2.06	—
京都府産	2.10	13.17	75.60	—	—	—	痕跡	0.126	0.012	—	—	—	1.45	—
岩手縣産	—	50.07	26.40	—	—	—	0.007	0.005	—	—	—	—	—	—
虹田産褐鐵鑛	11.59	56.32	4.43	—	0.64	0.176	1.109	0.073	—	—	—	0.007	0.21	—
彼杵産	6.52	22.71	58.46	—	0.215	1.264	0.013	0.122	—	—	—	0.008	0.05	—
宮崎縣産	13.26	50.46	10.20	—	—	—	0.768	0.057	—	—	—	0.008	0.31	—
長崎縣産	—	31.89	44.62	—	—	—	0.118	0.042	—	—	—	0.008	0.12	—
福岡縣産	—	57.60	4.20	—	—	—	0.113	0.027	—	—	—	0.009	0.31	—
同上	—	53.46	5.87	—	—	—	0.153	0.395	—	—	—	0.128	0.23	—
同上	—	50.19	8.17	—	—	—	0.230	0.042	—	—	—	0.037	0.21	—
同上	—	50.66	12.06	—	—	—	0.226	0.348	—	—	—	0.276	0.35	—
三重縣産	4.50	24.86	38.95	—	—	—	0.069	0.228	—	—	—	0.020	4.59	—
愛媛縣産	9.50	57.61	2.60	—	—	—	0.452	0.229	—	—	—	0.314	0.67	—
柴鐵	1.13	56.91	8.00	0.12	0.73	2.91	0.47	0.020	—	—	SO ₂	0.252	—	—
硫	0.75	63.37	2.20	0.12	0.53	0.42	0.13	0.029	—	—	4.185	—	—	—
順川褐鐵鑛	10.89	59.59	3.08	—	—	—	0.015	0.030	—	—	SO ₂	0.422	—	—
大治磁鐵鑛	—	65.80	4.07	—	1.15	0.29	0.66	—	—	—	—	0.118	0.23	—

第3表を通覽するに一般に褐鐵鑛は最も氣孔率大にして赤鐵鑛は約其の1/5, 磁鐵鑛の氣孔率は又褐鐵鑛の1/10, 赤鐵鑛の1/2の値を示せり。

2. 熱間耐壓強度 (測定範圍 0°~1,300°C)

實作業に於ける鐵鑛石は常に荷重を受けつゝ使用されるものなるを以て熱間に於ける破壊強度を測定することは鑛石其のものゝ性質を判定すると同時に還元性の良否をも想像し得べきものにして強度の大なるものはガスの接觸面に變化なく之に反して脆弱に過ぎるものは破壊の結果形狀が微細化する物は表面積は大となるも一面却つてガスの通過を妨害するの缺點を有する事も考へられるを以て寧ろ強度は中庸を得たるものを以て適當なるものとも思はる。

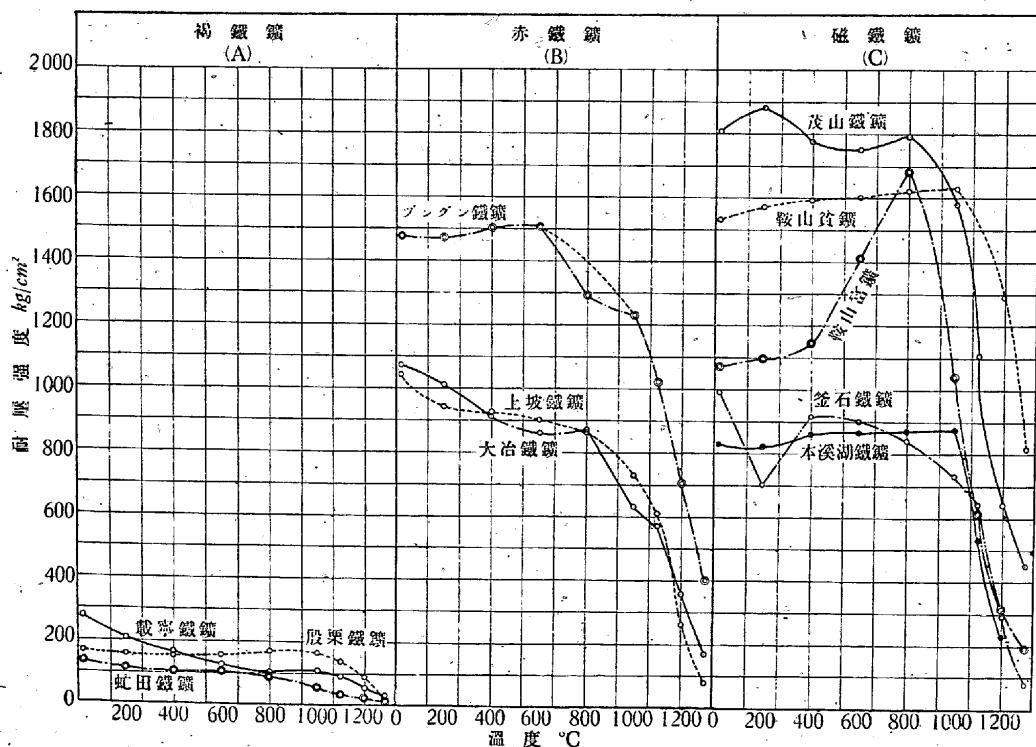
1. 褐鐵鑛：(載寧, 殷栗, 虬田) 3種褐鐵鑛は第1圖(A)に見る如く耐壓強度概ね低く大氣溫度に於て 140 kg/cm² より 270 kg/cm² の範圍の數値を示す。溫度の上昇に伴ひ 1,000°C までは何れも多少の増減あれども大體に於て變化なくこの溫度を越す時は耐壓強度一層低くなり, 1,200°C 以上に於ては既に軟化を開始し之を強壓するも破

の減少を來す。ツングエンに於ても上坡及び大冶と同じき性狀を示せども大氣溫度に於て甚だ強く 1,500 kg/cm² の強度を示し然も溫度の上昇と共に 600°C 迄は漸次多少強度を増し 600°C を越すや初めて強度を減じ 1,000°C を越す時は俄かに耐壓強度の減少するを見る。第1圖(B)は之等の結果を示すものなり。

3. 磁鐵鑛：(釜石, 鞍山(貧), 鞍山(富), 本溪湖, 茂山) 5種磁鐵鑛に就て見るに第1圖(C)に示す如く何れも大氣溫度に於ける耐壓強度は強弱不同なれども一般的に 800°~1,000°C までは溫度の上昇に伴ひ漸次強度を増大し之等の溫度を越すや著しく急激に耐壓力を減すること赤鐵鑛の比にあらず。是れ磁鐵鑛の最も特徴とする所なるべし。此の中釜石及び本溪湖は強度寧ろ赤鐵鑛より低けれども茂山及び鞍山(貧)の如きは何れも遙かに大なる値を示す。尙5種中鞍山(富)は 800°C まで強度急激に増大する結果を示すは特異なる性質を有すと云ふべきなり。

以上を要するに褐鐵鑛は何れも多孔性にして大氣溫度に於て既に耐壓力極めて低く溫度上昇に伴ひ順次耐壓強度を

減少し 1,300°C に至るや既に全く耐壓力を失ふ結果を示す。之に反し赤鐵鑛は耐壓力一般に高く然も 800~1,000°C に至るまで耐壓力に變化なきか或は漸次増加する傾向を有し此の溫度を越す時は何れも稍々急激に耐壓力の減少を示す。次に磁鐵鑛に於ては 800~1,000°C まで漸増の形式を取りこの溫度を越す時は著しく急激なる耐壓度の低下を見る。即ち是等の變化状態を見るに各種鐵鑛に依り夫々相異りたる特徴を有することを知り得べし。



第1圖 各種鐵鑛耐壓強度曲線

壊することなく太鼓狀となる傾向あり。

2. 赤鐵鑛：(上坡, 大冶, ツングエン) 3種赤鐵鑛中上坡及び大冶は大體相似たる結果を示す。即ち大氣溫度に於ては 1,050 kg/cm² の強度を有し 800°C 附近までは溫度上昇に伴ひ漸次強度遞減し 800°C を越すや稍々急激に強度

3. 大氣中に於ける膨脹收縮變化

(測定範圍 0°~1,700°C)

前述の如く溫度上昇に伴ふ膨脹收縮は鑛石の還元性に及ぼす影響大なるものあり。即ち之に歸因する龜裂に依る氣孔度の變化又は收縮に依る密度の増大等はガスの接觸面

を或は増し或は減じ還元性に相當の關係を及ぼすことを知り得べし。

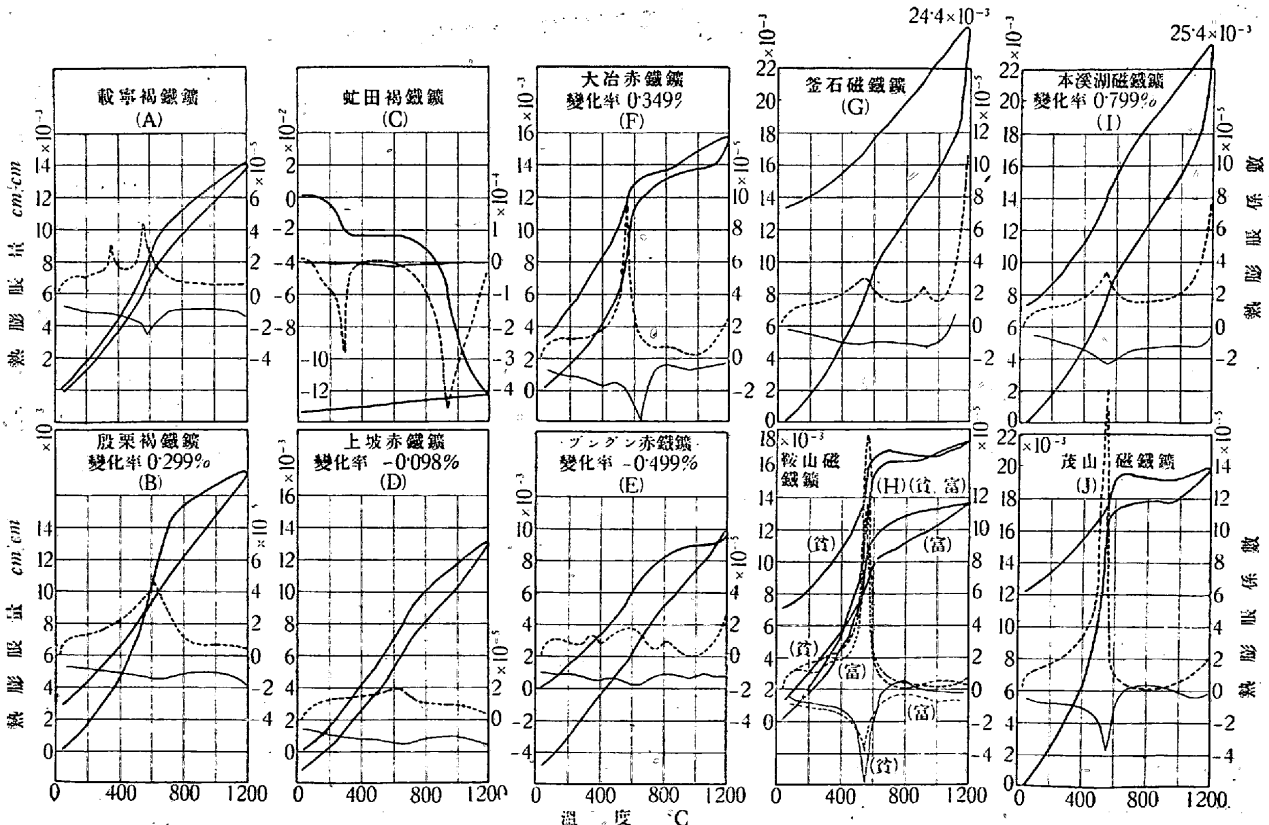
1. 褐鐵鑛：(載寧, 殷栗, 虻田) 第2圖に掲げたるは此等の測定結果にして(A)圖及び(B)圖に示す。載寧及び殷栗は殆ど同じ變化を見る。即ち 300°C 附近に於て水分に依る異常膨脹を示し載寧は 575°C, 殷栗に於ては 600°C に於て含有する SiO_2 の結晶變化に依る急激なる膨脹をなす。何れも此の變態を越す時は 1,200°C まで直線的なる膨脹をなす。然して何れも冷却に於ても SiO_2 變化を示し冷却後殷栗は永久膨脹を残すに反し載寧は僅かながら收縮せるを見る。上記2種に比し虻田褐鐵鑛(C圖)は温度上昇と共に 1,200°C まで繼續的に收縮す。300°C 附近に於て含有せられたる結晶水の發散に依る僅かな膨脹の停滯を示し次で急激なる收縮を示す。而して 870°C 前後に於て再び急激なる收縮を見るは含有せられたる硫化物, 炭酸物の發散に依る收縮なるべきかと推定さる。

2. 赤鐵鑛：(上坡, 大冶, ツングン) (D)圖及び(E)圖に於て見る如く上坡並にツングンは何れも褐鐵鑛の載寧に酷似せり。即ち加熱冷却に於て僅か SiO_2 の變化を 600°C 附近に於て認めらる。但ツングンは 800°C を越す時少々膨脹を減すれども 1,100°C に至りて再び膨脹せるを見る。冷却に於ける收縮量はツングン多し。次に大冶赤鐵鑛は同

種中化學成分に示す如く SiO_2 の含有量相當大なるを以て 570°C 前後に於て此の結晶變化に依る異常膨脹を表はすこと大なり。然も此の温度を越す時は膨脹を著しく減すること(F)圖の如し。此の變化は化學成分に示す如く硫化鐵の存在相當大なる爲含有せる硫黄分の分解に依るに非ざるやと推定さる。然して冷却に於ても加熱と略同様の曲線を示せり。

3. 磁鐵鑛：(釜石, 鞍山(貧), 鞍山(富), 本溪湖, 茂山) 第2圖中(G), (H), (I), (J)は此等磁鐵鑛の膨脹曲線を示す。即ち5種磁鐵鑛の中釜石及び本溪湖は全く同じ膨脹を示す。即ち加熱に於て含有せる SiO_2 の爲に 580°C 附近に於ける異常膨脹を示し爾後 1,200°C まで殆ど直線的に膨脹す。冷却後に於ては何れも永久膨脹を認む。次に茂山, 鞍山(貧), 鞍山(富)磁鐵鑛は前記の大冶に近き性狀を示す。即ち何れも SiO_2 の含有量頗る大なるを以て 570°C 附近に於ける SiO_2 の結晶變化に依る異常膨脹を明瞭に表はし之以外は殆ど膨脹なく寧ろ少々收縮する如き性狀を取る。然して冷却に於ても加熱と大體平行し冷却後に於ては本溪湖及び釜石の如く永久膨脹を残す。以上の内全膨脹最も大なるは本溪湖及び釜石にして茂山, 鞍山(貧)少々多く鞍山(富)最も少し。

以上膨脹に依る結果を綜合するに全膨脹に於て最も大なる



第2圖 各種鐵鑛膨脹曲線(大氣中)

る値を示すは磁鐵鑛にして鞍山 2.0%, 本溪湖 2.34% にして釜石の如きは 2.4% となれり。褐鐵鑛及び赤鐵鑛は何れも 1.3% 乃至 1.7% の範圍に屬す。一般の膨脹曲線を見るに大體 3 種の形式に分ち得らる。即ち (1) 釜石, 本溪湖磁鐵鑛及び上坡, ツングン赤鐵鑛, 載寧, 殷栗褐鐵鑛の如き加熱冷却に於て 550~600°C の間に於ける SiO_2 の結晶變化に依る異常膨脹を有するのみにして他は殆ど直線的に性状を示すもの。(2) 茂山磁鐵鑛, 鞍山(富鑛, 貧鑛), 大冶赤鐵鑛の如く含有せられたる SiO_2 の最大なる爲同じく 550~600°C に於ける結晶變化の異常膨脹著しきものにして此の温度を越ゆれば殆ど膨脹收縮なきもの。(3) 特異なる形状とし虬田褐鐵鑛の如く全温度を通じて全く收縮を續け然も水分の發散に依る急激なる收縮點を有するものなり。

4. CO ガス中に於ける熱膨脹

(測定範圍 0~1,000°C)

鑛石加熱中 CO ガスを與ふる時は之を還元して金屬鐵を生ずるは熔鑛爐實作業の原則なるが故に CO を通じつゝある電氣爐中に於て鑛石を加熱し膨脹並に收縮を測定する時は加熱に依る影響並に CO に依る還元状態即ち實作業に稍々近き結果を推定し得べし。而して此の還元状態は爐の一方より CO ガスを流入せしめ他方より出るガスを採取分析し還元を依る CO_2 生成量を測定之を検せり。此の状態變化の測定は熔鑛爐作業に於て鑛石の變化状態を知る上に於て可成の興味を呼ぶ問題たるべし。

1. 褐鐵鑛:(載寧, 殷栗, 虬田) 何れも温度上昇するに伴ひて膨脹し漸次含有水分並に結晶水を失ひ爲に此等の分解し終る温度即ち 400°C に於て一旦收縮を見ること大氣中に於けると同様に於て此の温度を越す時は再び膨脹を初め 570°C 前後に於ける含有せる SiO_2 の結晶變化に依る異常膨脹をなす。而して何れも 700~750°C に達するや急激に收縮を初むること第 3 圖の如し。即ち此の際に於ける鑛石の還元状態を見るに 3 種共 200°C 附近より漸次 CO_2 量を増加す。即ち還元の程度温度の上昇と共に進行し 600~650°C に於て CO_2 の量最高量 20% に達する。即ち還元の最高度に達したるものと見做し得るものにして試料は之が爲一部金屬に還元される爲急激に收縮し還元の進行するに従ひ益々收縮を續くるものと認めらる。而して此の還元を依る CO_2 の量は 600~650°C を最大とし 700°C を越す時は漸次減少するを見る。即ち之より考ふる時は褐鐵鑛の還元は少くとも 1,200°C 附近に於て完全に終了す

るものに非ざるやと推定さる。而して CO ガス中に於ける膨脹量は載寧最大にして 2.3%, 次に殷栗約 1.5% を示し、虬田は最も少く 0.7% 前後の数値を示せり。これ即ち氣孔度に於て示す如く虬田最も氣孔大にして従つて CO のガス接觸面多く爲に還元状態 3 種の中最も早き爲全膨脹量少く既に 600°C に於て最大量の CO_2 を出し他の 2 種に比べて約 30°C 早く即ち 700°C に於て既に收縮初まれるを見る。これを表示するに

	最大膨脹量	最大膨脹温度	CO_2 の最大量の温度
載寧	2.30%	730°C	650°C
殷栗	1.45%	730°C	650°C
虬田	0.70%	700°C	600°C

となれり。此等 3 種の CO ガス中に於ける膨脹變化を見るに大體に於て大氣中に於けると同様の變化をなせども膨脹量に於て載寧は甚だ大きく殷栗は量を減じ虬田にありては膨脹を示す。これは還元ガスに依る複雑なる反應變化の結果に依るものにして水分及び SiO_2 に依る變化は CO ガス中に於て著しく明瞭となる傾向を有す。

2. 赤鐵鑛:(上坡, 大冶, ツングン) 赤鐵鑛 3 種は褐鐵鑛に比し膨脹並に還元状態全く異り何れも温度上昇に伴ひて僅かづゝ膨脹を初め 400°C 前後に於ける結晶水の分解は上坡に於て最も明瞭に表はるゝ時他の 2 種は僅かに此の變化を認むるのみなり。而して 570°C 附近に於ける SiO_2 の結晶變化に依る異常膨脹は化學成分に於て見る如く SiO_2 少きツングンに於て最も少く、最も含有量多き大冶に於て最も明瞭に現はるゝは勿論なるべし。上坡にありては SiO_2 量化學成分に於て大冶より稍々少き程度なれども SiO_2 變化明瞭ならざるは結晶水分解に依る異常なる膨脹に連續して SiO_2 の變化の起りたるの故なるべし。而して還元状態を見るに CO_2 量は 550~600°C に於て最大に達すれども尙褐鐵鑛の如く收縮の初まらざるは 3 種中大冶並にツングンは氣孔極めて少く唯表面近くのみ CO ガス浸入し深部に於て未だ還元状態に達せざるものゝ如く尙加熱に依る膨脹量の増加が之を凌駕するものなるべく上坡は他に比し褐鐵鑛と同様に 700°C 附近より收縮を始む。即ち此の變化及び結晶水變化の大なる點より見て本鑛石は或は褐鐵鑛に近き性状を有するものに非ざるやを力強く物語るものなるべし。然るを以て此の點より想像するに赤鐵鑛中ツングン及び大冶は何れも 1,000°C 以上に非ざれば鑛石深部までの完全なる還元は初まることなきを推理さるべし。而して赤鐵鑛に於ては CO ガス中に於ける膨脹は大氣中に

於けるそれよりも何れも頗る大にして且變化點も一層大となるは褐鐵鑛の場合と同様なり。

3. 磁鐵鑛：(釜石, 鞍山(貧), 鞍山(富), 本溪湖, 茂山) 磁鐵鑛各種は結晶水に依る 400°C 前後の變化殆ど表はれず. 550~600°C 範圍に於て SiO_2 の結晶變化に依る異常膨脹は明瞭に表示さるゝ事大氣中に於ける夫れと同様なれども全膨脹量著しく大となる. 然も化學成分に於て見る如く含有 SiO_2 の最も多き鞍山貧鑛の如きは特に大なる膨脹變化を示す. 然して同曲線を通覽するに鞍山富鑛を除く外は 650°C 附近より膨脹大體に於て止み殆ど溫度に對して平行線を示し全膨脹量も概して少し. 發生したる CO_2 の量を檢討するに何れも 500°C まで殆ど其の發生を見ずして此の溫度を越して初めて僅か 5% 程度の量を檢出し得る. これ即ち還元の進行甚だ遅々として如何に還元の困難なるかを展示するものなり. 此の内鞍山富鑛は他に比し還元の程度稍々良好なるは CO_2 發生量 650°C 附近に於て 15% 位となるに於て證明さるゝ所なり.

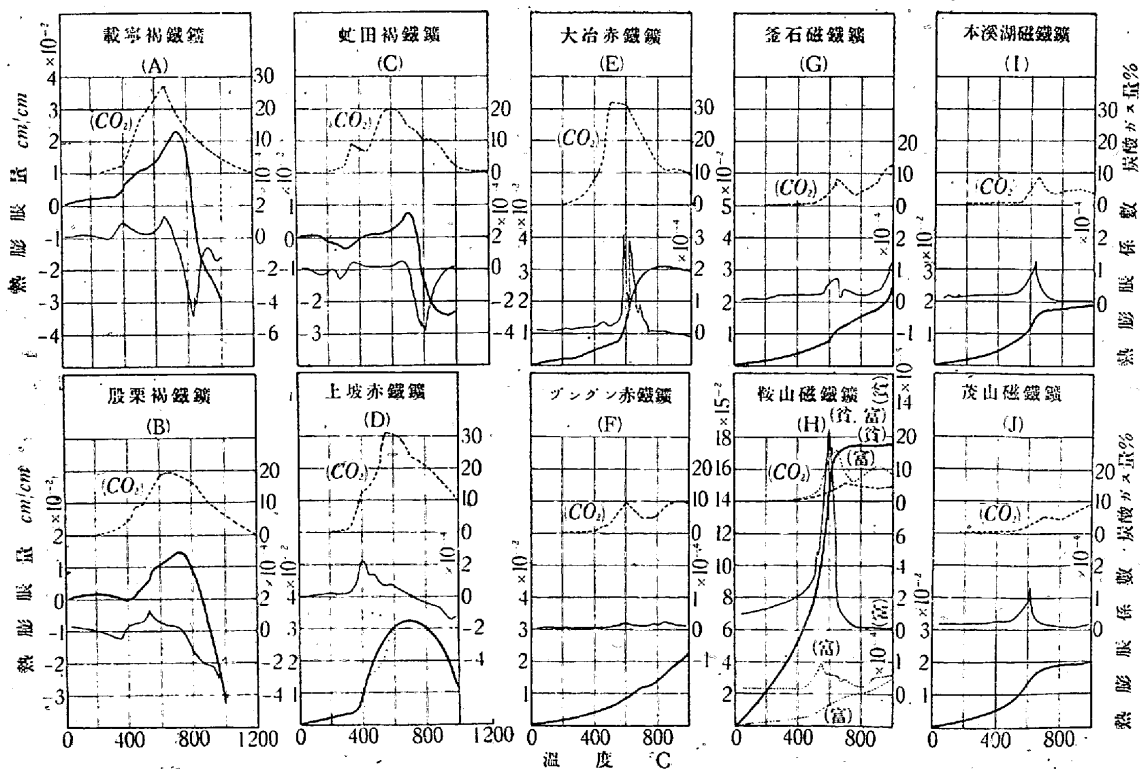
以上褐鐵鑛, 赤鐵鑛, 磁鐵鑛の CO ガス中に於ける膨脹性並に還元の進行狀態を要約するに褐鐵鑛は氣孔率最も大なる爲還元ガスの接觸面多き爲既に 300°C 附近より還元を開始を見, 漸次溫度上昇に伴れて進行し CO_2 の發生量 650°C に於て最大に達し金屬鐵の分離を見るや俄然收縮を初め著しく還元の状態進展す. 熱膨脹より見る時は結晶水を含有せる關係

上 400°C の結晶水分解に依る變化及び SiO_2 の結晶變化に依る異常膨脹も之より明かに認められ前述の還元の進行につれて 700°C 附近より收縮を見るは當然の歸結なるべし. CO_2 の發生量に關する曲線を延長するに 1,200°C 附近に於て既に大部分の還元を終了するものゝ如し. 赤鐵鑛は概して還元狀

態褐鐵鑛に比して悪く上坡の如く褐鐵鑛に近きものを除く外深部までの還元容易に行はれず. 此の點より推理する所に依れば恐らく 1,000°C 以上に於て還元の完全なる進行初まるものと思はる. 膨脹性を見るに上坡は 400°C に於ける結晶水變化並に SiO_2 に依る變化も認められ然も 700°C 前後により收縮を見る處は殆ど褐鐵鑛と相等しき性狀なるべく他 2 種は殆ど結晶水變化明瞭ならず, SiO_2 多き大冶に於て 575°C の結晶變化を見るもツングンは兩者とも變化不明にして殆ど直線的に膨脹を繼續す. 磁鐵鑛は前 2 者に比し一層還元の状態現はれず, 1,000°C に達するも尙 CO_2 の發生量 5% 内外にして還元程度甚だ少く褐鐵鑛, 赤鐵鑛より尙一層高き溫度ならざれば還元状態に入らざるものなるべし.

5. 熱間に於ける空氣通氣率測定²⁾

熔鑛爐原料たる鑛石の還元状態は原石の有する物理性中ガス通氣の難易即ち通氣率に依り大なる影響あるは何人も容易に考へ得る所にして從來多數の學者に依り通氣率, 氣孔率及び其の他還元性能に關する研究は屢々發表せられたる所なれども主として大氣溫度に於ける實驗結果にして熱間に於ける是が測定せられたるもの稀なり. 熔鑛爐實作業に於ては熱間に於ける通氣の度合を知ることこそ最も願はしきものなるべし. 先づ初に熱間に於ける空氣の通氣率を測定し然る後實作業に近き CO ガスに依る通氣率をも測定



第3圖 各種鐵鑛膨脹曲線(酸化炭素氣中測定)

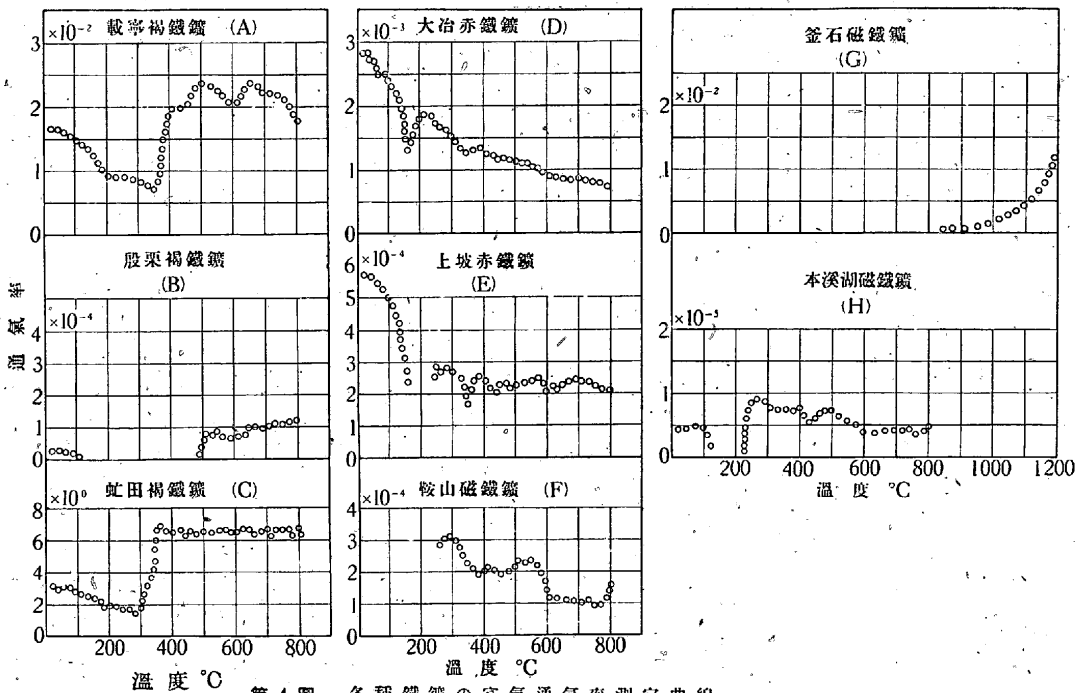
せんと欲す。測定方法は試料の一定厚さ及び一定面積に對し一定壓力のガスを通じ之を通過したるガスの容積を測定し毎秒の通過量を一立方糎につき cc 數を以て表はすを原則とせり。

1. 褐鐵鑛：(載寧, 殷栗, 虬田) 3 種褐鐵鑛は赤鐵鑛, 磁鐵鑛に比すれば外觀的にも質疎鬆にして通氣容易なることを推知せらる。殊に虬田鑛石に至りては最も質荒く多孔質にして木質破片の含有の痕跡など明かに認め得らる。此の事實は前述の比重, 氣孔度測定に於て明かに實證せられる所なり。通氣率測定結果に就て比較考究せんに 3 種共結晶水を含有するを以て加熱の最初即ち機械的に水分を失ふと同時に結晶水の發散起り之が爲に通氣が妨害せられるを示す。その溫度及び通氣量は鑛石に依り異り最も粗鬆なる虬田は約 300°C に於て, 載寧は約 380°C に於て, 殷栗は約 400°C に於て何れも結晶水の分解終了す。この溫度を越す時は 3 種何れも通氣率急激に増加せるを見るは即ち結晶水分の發散完了と共に各粒子は急激に收縮を起し内質的に粗鬆となるを以て第 4 圖 (ABC) に見る如く何れも結晶

即ち單に通氣率より云へばガスの接觸度合よりして虬田最も還元性良く載寧之につき殷栗は 3 者中比較的的不良なるを知る。

2. 赤鐵鑛：(上坡, 大冶, ツングン) 何れも褐鐵鑛に比し質緻密にしてガスの通氣性能は前者に比し甚だしき低下を示すものにして曲線を見るに大冶及び上坡は何れも熱間通氣率の性狀は宛も煉瓦の夫れの如き同一の型式變化をなす。即ち溫度上昇に伴ひ對數的に減少するを見る。次に變化點に就て考察するに何れも水分發散に依る通氣率の減少及び之を通過するや質粗鬆となる爲再び増加するは前掲褐鐵鑛の場合と殆ど同様なれども之と異なるは即ち此の溫度低く次に 300°C 附近に於て再び結晶水に依る變化を有す。即ち水分に關する 2 回の變化點を有することなり。

3. 磁鐵鑛：(釜石, 鞍山(貧), 鞍山(富), 本溪湖) 本鑛石通氣率測定の結果を見るに釜石の如きは 800°C 迄殆ど通氣なく 800~1,100°C に於て急激に通氣の増加を見る。これ即ち前掲比重の大なる即ち質堅緻なるを立證するものにして之を以て通氣に關し磁鐵鑛と稱するを得べし。然る



第 4 圖 各種鐵鑛の空氣通氣率測定曲線

水分分解後急激なる通氣の増加をなすものと考へらる。次に何れも 500~650°C の範圍に於て通氣の變態を認め得られるが之は鑛石中に含有せられる SiO_2 に關する膨脹に依る通氣の阻止及びその際の龜裂に原因する通氣の増大に依る 2 現象の相重りたる變態なるべし。従つて此の變化は含有せらるる SiO_2 の量に依り著しく變化あるは勿論なり。而して通氣量から云へば虬田最も多く, 殷栗, 載寧之に次ぐ。

に同じ磁鐵鑛石にして本溪湖産は褐鐵鑛型を表はすを見る。然れども通氣の數値は褐鐵鑛並に赤鐵鑛に比し甚だ僅少なるを示すは過去の使用実績に於て磁鐵鑛が還元性能最も不良なるを實證するものなるべし。

以上 3 種の鑛石に關し熱間通氣率を通じて觀察するに地質的性因に依り嚴密に一定せずと雖も

1. 褐鐵鑛型に屬するもの。殷栗, 載寧, 虬田, 鞍山, 本溪湖産等にして水分發散に依り一時通氣阻止せられ之を越す時急激に通氣量を増し且結晶水變化に依る影響の 2 段に表はるゝもの及び SiO_2 變態を生ずるものなり。

2. 赤鐵鑛型に屬するもの。大冶, 上坡産にして溫度の上昇と共に漸次對數的に通氣減少し行くもの。然して水分變化及び SiO_2 變化を伴ふことは前者と同様なり。

ハ. 磁鐵鑛型. 釜石産の如きものにして 800°C 附近まで殆ど通氣なく之を越す時は膨脹に依る龜裂の爲急激にこの性状を増加する如きものなり.

ニ. 通氣性能より論ずる時は褐鐵鑛は最も通氣優良にして其の單位百, 千, 萬の單位なるに赤鐵鑛は一, 十の單位磁鐵鑛は零, 一の單位に大別し得る. 此の點のみより論ずれば磁鐵鑛の如きは使用前焙燒等の方法に依り質粗鬆ならしめ然る後使用すべきを可とすべきか.

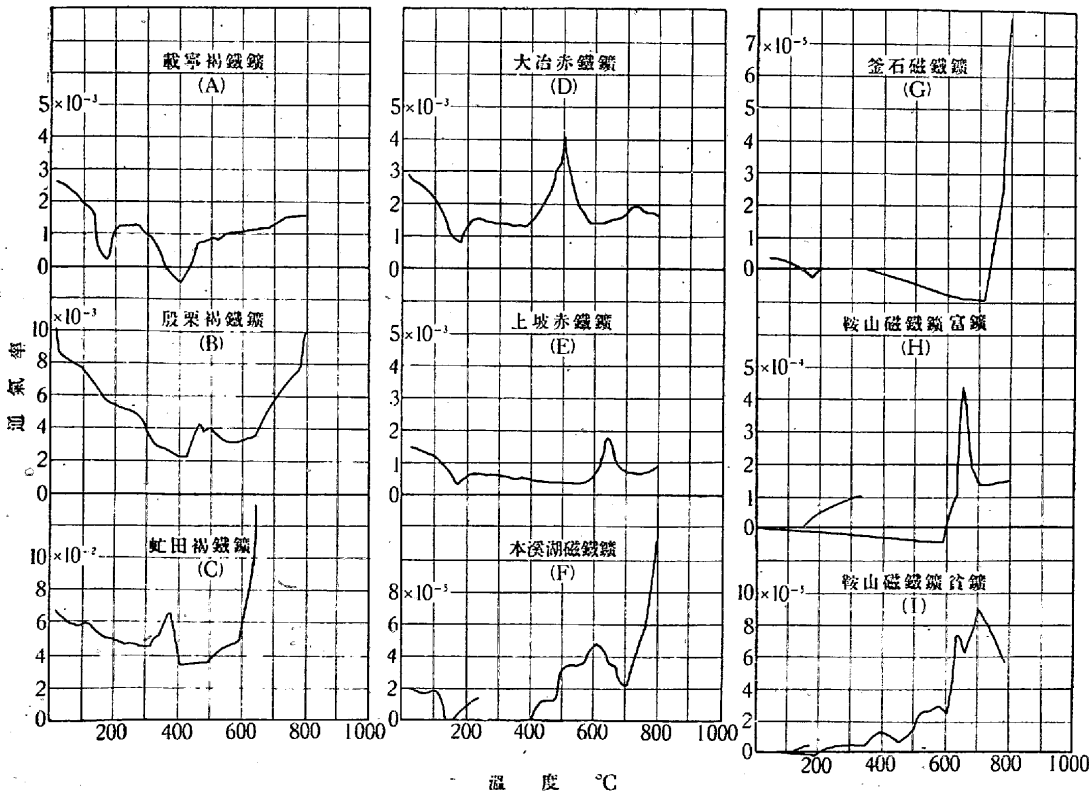
ホ. 通氣率測定曲線を通覽するに褐鐵鑛ならざるものも多少の結晶水變化を示す所よりすれば之等にも成分褐鐵鑛分を混在するものなることを推定し得る.

6. 熱間に於ける CO ガス通氣率測定²⁾

前述せるは熱間に於ける空氣の通氣率なるが次に熱間に於ける CO ガスの通氣率如何を檢討するは前者の場合と異り實作業に於て最も重要な問題たるべきものにして此れには熱膨脹, 氣孔率, 荷重に依る破壊の難易即ち熱間耐壓強度に關聯し甚だ複雑なる結果を生じ一概に之を論ずるを得ざれども實驗結果より得たる曲線より之を推定し以て還元性の難易に就き一般的概念を得んと欲す.

1. 褐鐵鑛: (載寧, 殷栗, 虻田) CO ガスに依る通氣率何れも可成大なるは其の氣孔率他に比し大なる値を有するに歸因するは勿論にして然も通氣に關し含有する普通水

分及び結晶水の影響並に SiO_2 の異常膨脹に依り變化を生ずるは第5圖曲線に於て空氣の通氣率測定の場合と同様明かに認め得らるゝ所なり. 即ち最初温度の上昇と共に稍々通氣を減少し 100~200°C に於て普通水分發出の爲一時激しき減少をなし此の水分出終るや再び通氣率上昇す. 而して次に含有結晶水漸次分解し初むる爲再度通氣悪くなり最も結晶水の分解激しき 300~400°C に於て著しき減少を示す. 即ち此等水分の出る爲に蒸氣が此等の氣孔を封じ爲に通氣を防止すること當然なるべし. 然るを以て此の變化を終るや通氣は急激に増加し 575°C 前後に於ける SiO_2 の結晶變化に依る膨脹に依り一時停滯せる通氣率は俄然此の爲に急騰し漸次此の勢を以て増加の一途を辿る. 斯の如く一般的に普通水分に依る變化一回, 結晶水分解に依る變化一回, SiO_2 の結晶轉移に依る變化一回計 3 回の通氣率異常ありて全温度を通じての綜合通氣率は虻田最も大にして殷栗, 載寧之に次ぐ. 此の結果は何れも 575°C 前後の SiO_2 變化を越すや通氣極めて著しくなり特に虻田の如きは 800°C 附近に於ては實に大氣温度の 40 倍強となるを見る. 之等は氣孔率比較的大なるは勿論なれども CO ガス中に於ける熱膨脹に於て述べたる如く 700°C 附近に於て還元盛となり爲に鑛石其のものは收縮を初むれども還元依る氣孔の増加並に加熱に依る龜裂の發生に原因するものと考へらる.



第5圖 各種鐵鑛の酸化炭素ガス通氣率測定曲線

2. 赤鐵鑛: (上坡, 大冶) 加熱に伴ひての通氣率變化は大凡褐鐵鑛に相似たる性状を表はせども其の普通水分並に結晶水分に依る變化は比較的少く SiO_2 の結晶變化に依るもの頗る大なるは注意すべき現象にして然も大冶の如きは 530°C 附近に於て大氣温度の約 4 倍強を示す. 然れどもこの温度を越してより褐鐵鑛の如く CO ガス中に於ける膨脹に於て證明せる如く還元容易ならざる爲實驗範圍内

の 800°C 以内に於ては通氣率増加の傾向を示さざるは首肯し得る處なるべし。又上坡は前膨脹試験に於ては大體褐鐵礦の如き變化即ち 700°C 以上に於て還元速かなれども通氣率は之に依り増加を示さざる性状を有するなるべく且實驗中此の溫度附近に於て加熱に依る龜裂現象なきに依り通氣率の増加を認め得ざるは曲線に於て明かなり。

3. 磁鐵礦：(釜石, 鞍山(貧), 鞍山(富), 本溪湖) 磁鐵礦は一般に通氣最も不良にして溫度に依りては全く通氣せず唯僅かに鞍山(貧)に於て全溫度を通じ $0 \sim 9 \times 10^{-5}$ 程度の通氣を見るのみなり。然して結晶水變化に依る變態通氣及び SiO_2 に依る變化は鞍山(貧)を除く外辛うじて推理し得る程度に認めらる。即ち釜石, 鞍山(富)及び鞍山(貧)に於ては 100°C まで全く通氣せず。100°C より 250 ~ 300°C まで僅か 1.0×10^{-5} に満たざる通氣の増加あり, 鞍山(貧)は稍々連続して變化は生ずれども漸次増加を見るも釜石は此の溫度より再び全然通氣せず 800°C に達すると尙依然此の状態を續け鞍山富にありては 600°C まで通氣なきを見る。本溪湖は大氣溫度より 150°C 前後に於て水分に依る不通氣溫度あり。再び通氣を増加し 250°C に於て止まり 400°C 附近より通氣は不充分ながら相連続するを見る。此等より見るに磁鐵礦はガスの通氣甚だ不良にして従つて還元進行状態甚だ緩慢なるは前記膨脹試験に於ても證明し得る所なり。

以上を綜合するに褐鐵礦は何れも通氣良好にして還元作用も 600 ~ 700°C より盛となり従つて此の溫度前後より通氣頗る盛となるに比し赤鐵礦は全溫度を通じ褐鐵礦の約 1/2 程度にして、従つて深部に亘る還元作用比較的遅く 1,000°C 以上に於て初めて本格的の還元作用起るものと思はる。磁鐵礦に至りては通氣率は溫度に依り種々なる變化の爲全く通氣せざる部分さへあり、僅かに鞍山(貧)及び本溪湖に於て略々全溫度を通じ僅かの通氣を見る。かくの如き觀點よりすれば赤鐵礦より一層高溫度ならざれば還元作用順調ならざる如く推定さる。此等の關係は前述の CO ガス中に於ける膨脹結果と大體一致することを認めらる。

7. 大氣及びコークス爐ガス中に於ける軟化溫度³⁾

高爐中に装入されたる礦石は下降するに従ひ漸次荷重を増大し且溫度上昇して還元作用を受くる爲軟化現象を表はす。然して此の現象の起る爲礦石自體は褐鐵礦の如きは却つて通氣率を増加するものなれども礦石と礦石とは軟化の爲相接觸して或は装入礦石全體としてはガスの上昇を妨害する結果を齎らす原因となるを保せず、こゝに一定荷重の

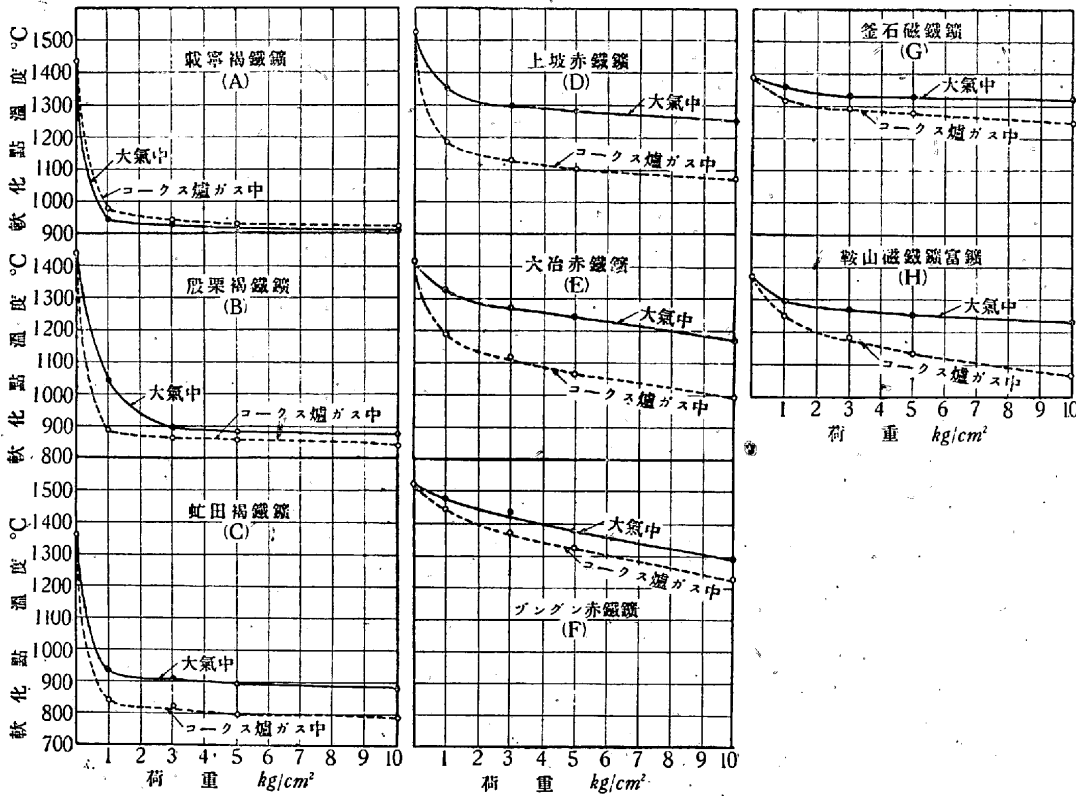
下に於ける大氣中の軟化始發溫度及び熔鐵爐ガス使用の危険なる爲之に代用してコークス爐ガス中に於ける軟化始發溫度を測定せり。元來軟化溫度は加熱速度早ければ高溫度に於て軟化し荷重を増大するにつれ低溫度に於て軟化を初むるものなるを以て、本實驗に於ては加熱速度を 10°C/mn 一定とし荷重を各 1, 3, 5, 10 kg/cm² とせり。而して各荷重の下に於て 2 回宛同一實驗を繰返し之等の平均を以て軟化溫度を決定したり。尙コークス爐ガス使用の實驗は同ガスを流入すること 1,000 cc/mn として之を行ひ其の節のガス分析結果次の如し。

CO_2 3.5%, O_2 3.0%, C_2H_4 4.0%, CO 8.2%,

CH_4 24.5%, H_2 34.0%, N_2 22.8%

1. 褐鐵礦：(載寧, 殷栗, 虻田) 第 6 圖中實線を以て示すは大氣中に於ける軟化溫度、點線はコークス爐ガス中に於ける夫れにして何れも荷重 1 kg/cm² を除く外は大體軟化溫度に大なる變化なきを知る。即ち 3 種共大氣中に於ては 1 kg/cm² に於て 1,000°C 内外にしてそれ以上に於ては載寧 950°C 平均, 殷栗, 虻田 880°C 平均を示せり。而してガス中に於ける軟化點は載寧にありては大氣, ガス何れも殆ど同じく殷栗, 虻田の順に軟化溫度の降下せるを見る。即ち殷栗に於ては全荷重を通じて約 30°C 低く 850°C を示し虻田はより低くして約 800°C 附近となり其の差 80°C 位となるを見る。是れ大氣溫度に於ては何れも大體等しき軟化溫度を示すに拘らずガス中に於て軟化溫度の差を生ずるは即ち還元の良否を明示するものにして虻田の如きは前記せる如く最も還元し易き爲同一條件に於て還元したる鐵の部分多く、爲に軟化溫度の差最も大にして 800°C 附近に於て既に軟化を開始するものなるべし。故に此の意味に於て還元の順序を観察すれば褐鐵礦に於ては虻田, 殷栗, 載寧の順序となるべきは前記 CO ガス中に於ける膨脹結果ともよく合致する結果を示せり。

2. 赤鐵礦：(上坡, 大冶, ツングン) 赤鐵礦は褐鐵礦に比し荷重の影響を受くること多し。之は夫れ自體が高溫度に非ざれば軟化せざるに依るものにして即ち高溫度に於ては僅か荷重の差を生ずるも軟化點に大なる効果を與ふるものなり。曲線を通覽するに何れも荷重増大するに伴ひ軟化溫度著しく低下せるを見る。然して各荷重下に於ける軟化溫度の差は平均して上坡最も大にして約 170°C, 大冶は稍々之に近く 168°C を示しツングンは僅か 50°C 差を表はすに過ぎず。この結果に依り還元の難易を論ずるに褐鐵礦に比べて其の溫度高きは何れの實驗に於ても認むる所な



第6圖 各種鐵鑛軟化點測定曲線

るがこの中上坡最も還元し易く大冶之に次ぎツングンは最も還元し易き性質を有することを知らる。

3. 磁鐵鑛：(釜石, 鞍山 富) 磁鐵鑛は軟化し難きこと赤鐵鑛と同一程度を示すも大氣中に於ては荷重の影響少きこと褐鐵鑛の如き性状を示す。一般的に大氣中に於ては全荷重を通じて平均釜石は 1,325°C 附近, 鞍山(富)は 1,260°C 前後に於て軟化する。然して之をガス中に於て實驗を行ふ時は鞍山に於ては甚しく低下し然も荷重増大するに従ひ順次軟化下降すること磁鐵鑛に於けるが如し。大氣中に於ては褐鐵鑛の如くガス中に於ては磁鐵鑛の如き變化を示すは注目すべき現象なるべし。之に反し釜石は兩者何れも相平行し軟化點の温度差 80°C 平均位を示す故に此の兩磁鐵鑛を見るに鞍山は還元し易く釜石は軟化温度の差より見て還元し難き性状を有するものなるを知る。

8. 熱分析⁴⁾

熔鑛爐實作業に於て鑛石が加熱せらるゝに従ひ其の吸熱放熱の狀態如何は實際的に温度上昇の上に明かに認め得ざるものならんも之を研究測定する事は極めて興味する事實にして是に依りて或は使用鑛石に依り爐内温度上昇の難易に一考を與ふるものとなるべきかと思はる。測定方法としては一定形状の寸法に採取せる鑛石を電氣爐中に装入し然も此の試料中には小孔を穿ちて之に白金-白金ロヂウム熱

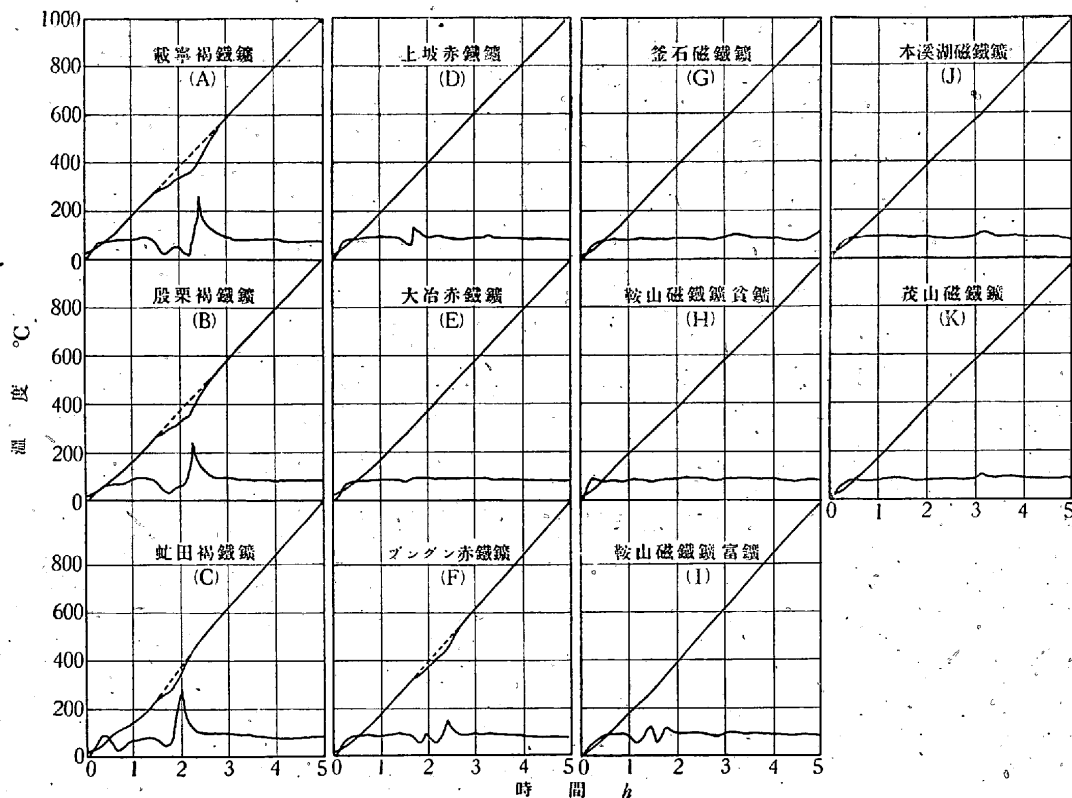
電對を挿入し此の電氣爐を時間に對し直線的に温度を上昇せしむる事を保證し之に伴ふ鑛石内部の温度が其の化學的, 物理的變化の爲に起る吸放熱に依り如何なる變化を與ふるやを測定するものなり。

1. 褐鐵鑛：(載寧, 殷栗, 虻田) 何れも大同小異の變化をなす。載寧に於ては 280°C 附近より含有せる結晶水分の分解に依る吸熱作用初まり鑛石内部の温度下降し 300°C 附近に於て最大となる。然して此の變化終らざる

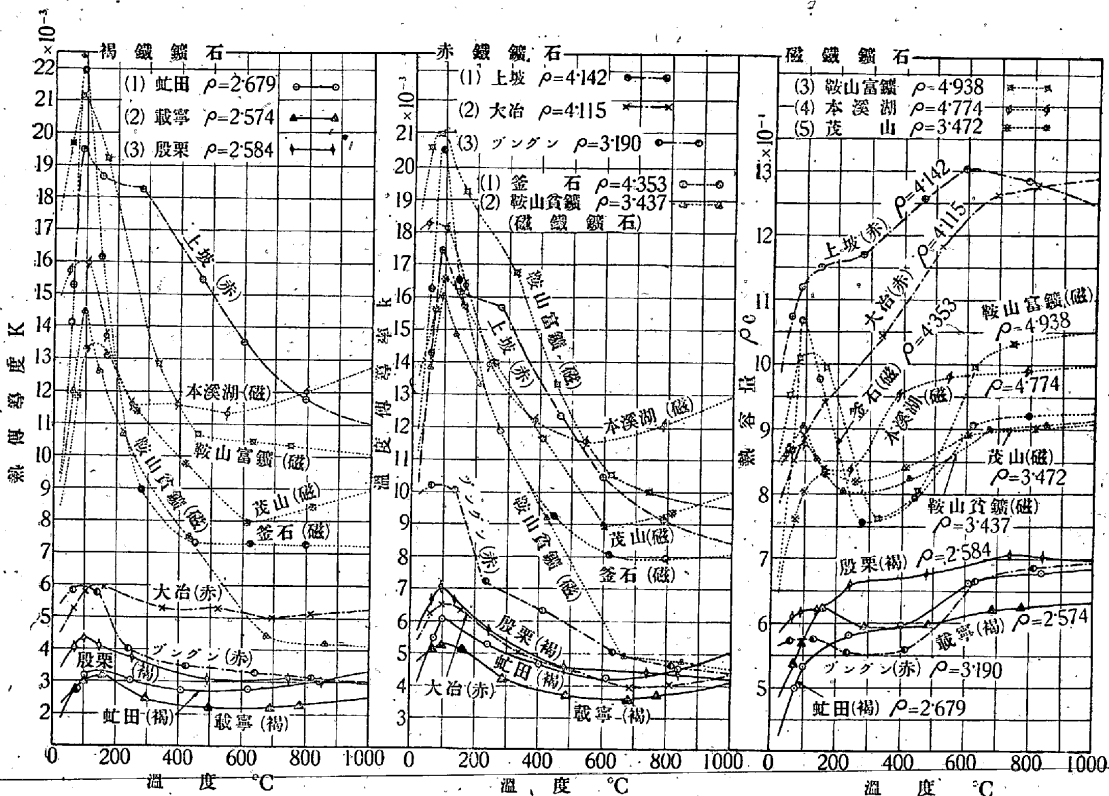
途中より再び第二段の水分變化起り此の分は 340°C に於て最大點に達するを見, 360°C 附近に於て終る。然る後は従前變化の起らざる状態に復する爲, 温度上昇極めて速となりその速度は 410°C 附近最大となり本來 3°C/s の速度なりしものが 12°C/s に達す。然して速度常態に復したる後 600°C 前後となるや成分たる SiO₂ の變態に依る僅かの放熱初まり温度上昇速度僅少の増加を見れども直に舊に復す。殷栗は 100°C 前後に於て機械的に含まれたる水分發散に依る温度降下を生ず。然して結晶水二段の變化は前記載寧と略々同様にして唯始發温度及び終了温度を異にせるのみなり。虻田は機械的含有水分の變化 105°C に於て起り結晶水に依る吸熱反應は前2種と異り一段のみにして變化温度も少しく異なるを見る。然して本鑛石は SiO₂ の變化殆ど認められざることを第7圖曲線に於て見る如し。

以上褐鐵鑛の變化は要するに何れも 100°C 前後に於て機械的水分の吸熱反應を生じ載寧, 殷栗は結晶水變化二段に起り虻田は一段に終了することを異にす。575~600°C に於て SiO₂ の變化僅かに認め得らる。即ち普通水分に依るもの及び結晶水分解に依る吸熱反應及び SiO₂ の變化に依る僅かの放熱反應を起す。但この各變化の始發及び終了温度及びその量は鑛石に依り多少の相違あるは勿論なり。

2. 赤鐵鑛：(上坡, 大冶, ツングン) 大冶赤鐵鑛は結



第7圖 各種鐵礦變態熱量測定曲線



第8圖 各種鐵礦石の熱傳導測定曲線

晶水分解に依る吸熱反應 260°C に於て起り 298°C に於て最大に達し 320°C に於て終了すれどもその量大ならず。且 690°C に於て SiO_2 の放熱反應を見る。上坡は又形状全く大冶と同様にして前記反應 285°C 附近に起りて 315°C に於て最大となり 330°C に達して終了す。其の量は大冶より稍々大なり。 SiO_2 の放熱反應は 683°C 附近となる。

以上赤鐵鑛に於ては褐鐵鑛と同様結晶水に依る吸熱反應は一段或は二段に起り SiO_2 の變化も僅か認め得れども褐鐵鑛に比し變化量甚だ少きを見るは特徴とする所なるべし

3. 磁鐵鑛：(釜石, 鞍山(貧), 鞍山(富), 本溪湖, 茂山) 5種とも圖に見る如く 575°C に於ける SiO_2 の放熱反應は比較的明瞭に認知せられ鞍山(富)を除く外結晶水に依る吸熱反應は殆どなきを見る。鞍山(富)は結晶水に依る吸熱反應褐鐵鑛の場合と同様二段に起る。即ち第一段は 180°C 附近に初まり 260°C に於て終り此れより再び第二段の變

化を初め 325°C に於て終了す。

以上3種の褐鐵鑛, 赤鐵鑛及び磁鐵鑛に就て熱分析の結果を綜合するに

褐鐵鑛は普通水分, 結晶水の分解に依る吸熱反應あり其の變化大なり。 SiO_2 の放熱變化は 575~600°C にあり。

赤鐵鑛は褐鐵鑛と同じく水分に依る吸熱反應を見れども其の變化少し。 SiO_2 の變化は同じく 575°C 前後に於て認む。

磁鐵鑛は水分に依る變化全くなし。575°C に於ける SiO_2 の放熱反應は明かに認めらる。

9. 熱傳導率, 溫度傳導率及び熱容量⁵⁾

熔鑛爐の實際作業に際しては鑛石の濕潤の程度, 裝入の狀態等に依りて其の性状判定は全く理論的には考察し得ざるも上述の各種物理化學的性質に關聯して其の熱傳導率は燃料其の他の問題と共に一考を要するものなるべし。熱傳

第4表 各種鐵鑛石の熱傳導率, 溫度傳導率, 熱容量實測表

褐鐵鑛石					赤鐵鑛石					磁鐵鑛石				
品名	測定溫度 °C	熱傳導率 K $\times 10^{-8}$	溫度傳導率 k $\times 10^{-8}$	熱容量 ρ $\times 10^{-1}$ °C	品名	測定溫度 °C	熱傳導率 K $\times 10^{-8}$	溫度傳導率 k $\times 10^{-8}$	熱容量 ρ $\times 10^{-1}$ °C	品名	測定溫度 °C	熱傳導率 K $\times 10^{-2}$	溫度傳導率 k $\times 10^{-2}$	熱容量 ρ $\times 10^{-1}$ °C
載寧 $\rho = 2.574$ (褐)	69	2.7581	5.1247	5.3818	大冶 $\rho = 4.115$ (赤)	63	5.3007	6.2136	8.5309	鞍山富鑛 $\rho = 4.938$ (磁)	52	1.9703	2.0631	9.5499
	96	3.0175	5.2989	5.6946		99	5.8273	6.5132	8.9470		85	2.1236	2.1059	10.082
	157	3.2169	5.1515	6.2446		159	5.9731	6.3456	9.4130		166	1.9210	1.9288	9.9595
	291	2.5040	4.2154	5.9401		338	5.2994	5.0767	10.439		323	1.2867	1.6880	7.6223
	490	2.2326	3.7380	5.9726		516	5.3146	4.4999	11.810		451	1.0708	1.3289	8.0576
	685	2.2442	3.6039	6.2270		688	5.0175	3.9754	12.621		624	1.0493	1.0523	9.9717
	775	2.3414	3.7407	6.2593		809	5.1706	4.0505	12.765		745	1.0348	1.0013	10.334
殷栗 $\rho = 2.584$ (褐)	67	4.0926	6.6871	6.1201	ヅンゲン $\rho = 3.190$ (赤)	61	5.8405	1.0176	5.7393	本溪湖 $\rho = 4.774$ (磁)	46	1.5724	1.8231	8.6248
	92	4.3580	7.0224	6.2058		134	5.7839	1.0049	5.7557		102	1.5951	1.8185	8.7720
	142	4.1353	6.6562	6.2126		234	4.0339	0.72702	5.5486		161	1.3739	1.6369	8.3932
	248	3.7959	5.7332	6.6210		416	3.5494	0.63683	5.5736		241	1.1645	1.3929	8.3602
	483	3.1065	4.5890	6.7695		634	3.3664	0.50548	6.6598		386	1.1613	1.2184	9.5313
	742	3.1448	4.4450	7.0749		817	3.1934	0.46692	6.8393		544	1.1336	1.1526	9.8352
	843	3.0577	4.3449	7.0371		磁鐵鑛石					791	1.2024	1.2105	9.9332
虻田 $\rho = 2.679$ (褐)	74	2.7397	5.4894	4.9908	釜石 $\rho = 4.353$ (磁)	56	1.4154	1.6278	8.6953	茂山 $\rho = 3.742$ (磁)	71	1.1937	1.5630	7.6369
	99	3.2131	6.0287	5.3297		89	2.1951	2.0554	10.679		100	1.3329	1.6572	8.0432
	241	3.0766	5.2956	5.8096		147	1.6202	1.6536	9.7977		162	1.3143	1.5758	8.3403
	403	2.7884	4.6823	5.9552		275	0.90077	1.1891	7.5750		257	1.1470	1.3993	8.1970
	612	2.8092	4.2490	6.6114		446	0.73454	0.92356	7.9534		413	0.9830	1.1658	8.4319
	840	3.0840	4.5501	6.7779		620	0.73326	0.80820	9.0727		602	0.80191	0.89858	8.9241
	赤鐵鑛石					796	0.73108	0.79355	9.2129		817	0.85023	0.93975	9.0474
上坡 $\rho = 4.142$ (赤)	58	1.5300	1.4285	1.0711	鞍山貧鑛 $\rho = 3.437$ (磁)	57	1.2003	1.3809	8.6915					
	88	1.9531	1.7438	1.1200		94	1.4472	1.6012	9.0386					
	144	1.8642	1.6197	1.1509		138	1.2663	1.4872	8.5148					
	272	1.8298	1.5634	1.1704		218	1.0714	1.3309	8.0501					
	465	1.5492	1.2318	1.2577		426	0.75747	0.91956	8.2373					
	597	1.3578	1.0418	1.3034		673	0.44708	0.49629	9.0084					
	790	1.1771	0.91562	1.2856		854	0.42801	0.47117	9.0840					

導率測定方法は現在種々の方法を採用されつゝあるも、本研究に於ては試料に正弦的熱量を與へ熱源よりの距離に依る位相の遅れより計算する田所式熱傳導率測定方法を用ひたり。第4表はこれが實測値を示すものにして第8圖にこれを曲線として明示せり。之より見る時は熱傳導率(K)及び温度傳導率(k)に於て大冶、ツングン、殷栗、蛇田、載寧等の如く第2表化學分析結果に見る褐鐵鑛の全部及び赤鐵鑛の一部等結晶水の大なるもの程明瞭に傳導率の小なるを示せり。之よりして本性質は結晶水の有無即ち褐鐵鑛なるや或ひは然らざるやの判定に資する有力なる性状なるを知り得べし。尙且結晶水の含量大なるもの5種は傳導率低く然も温度上昇に伴れての傳導率の變化小なれども其他の鐵鑛に於ては一般に傳導率高く然も温度上昇に伴ひ傳導率順次小となるを見るべし。熱容量は(K)及び(k)より計算し得らるゝものにして前記5種は傳導率及び比重小なるの故を以て此の値小にして、他は何れも比重大なる爲熱容量の値高きを示すこと圖の如し。

結 論

褐鐵鑛3種、赤鐵鑛3種、磁鐵鑛5種、計11種につき物理、化學的性状に就き各種實驗を施行したり。一般に褐鐵鑛は通氣率甚だ高く従つて800°C前後までは通氣率極めて多き結果を示す。而して氣孔率の多き爲熱間に於ける耐壓力他に比し非常に低きを認む。還元の状態より言へばガスの接觸面多き關係上還元作用は既に200°C附近より初まり700°C前後に於ては最も其の進行盛となり1,200°C前後に於ては完全に還元を終了するを推考し得。然れども結晶水の含有多き爲之を驅除するに還元に直接不必要なる熱を要すべく従つて之を單獨に使用するには豫め之を焙焼し置く等の處理必要なるべく、然も氣孔率極めて大なる爲裝入時に同容積の鑛石を以てしても製銑量は他に比し遙かに少かるべく、是等の理由に依り他の鑛石と混合裝入するの必要は當然考へらるべき事に屬す。尙他の觀點よりすれば還元早く従ひて金屬化速かなるを以て既に1,000°C附近に於て軟化起り通氣の阻止を招來するに非ざるやの危惧も考へざるべからず。3種褐鐵鑛中最も還元容易なるは蛇田にして載寧、殷栗の順序となる。赤鐵鑛は其の氣孔率褐鐵鑛の1/5程度にして通氣率も之に比例して低下し、其の熱間に於ける通氣の變化は空氣の場合は普通煉瓦の如く温度上昇に伴ひ漸次對數的に遞減すれどもCOガスの場合に於ては褐鐵鑛の場合の如く結晶水並にSiO₂

の變化に依る通氣の變態極めて明瞭に現はるゝ特徴あり。又耐壓強度より云へば褐鐵鑛に比し甚だ高く然も700~800°Cを越す時稍々急激に強度の減少するを見る。還元状態より論ずる時は質密なる關係上褐鐵鑛に比べて還元は100~200°Cおそく300~400°Cより初まれども單に表面近き部分のみにて深部に於ては尙還元状態に入らず、其の收縮の初まる温度より考慮して恐らく1,100°C以上ならざれば完全なる還元状態とならざる如し。此の事は又その軟化温度よりして推理し得べく即ち何れも爐内狀況に於ける程度の荷重下に於て1,100~1,200°C以上に非ざれば軟化を開始せざること、換言すれば少くともこの温度以上とならざれば金屬化せざるを物語るものなるべし。この中ツングンの如きは一層高き温度を必要とすることも軟化點測定結果より推論し得べし。即ち赤鐵鑛3種に就ては大冶最も還元し易く上坡之に續きツングンは還元性甚だ悪き結論となる。磁鐵鑛は氣孔率甚だ少く褐鐵鑛の1/10程度の値を示し質極めて堅緻にして還元性の容易ならざるを一見推定し得べく空氣及びCOガス何れも通氣率甚だ悪く特に釜石の如きは全く通氣の性能なき程なり。従ひてCOガス中に於ける膨脹に際しCO₂の發生量極めて少く然も500~600°Cに於て微量のCO₂を見るのみ、此等の實驗結果より推考するに赤鐵鑛より一層高温度に達せざれば還元状態とならざる如く推定し得らる。尙熱傳導率の點に於ては褐鐵鑛の如き結晶水大なるは傳導率低く、他の赤鐵鑛及び磁鐵鑛に於ては傳導率極めて高く且温度上昇に伴ひ順次傳導率の遞減するを明かに認め得らる。

各測定方法の參考文獻

- 1) 膨脹收縮測定装置：一製鐵研究、第128號、昭和7年12月發行「製鋼用各種ドロマイトの品位の判定と其の應用結果に就て」
- 2) 通氣率測定装置：一金屬の研究、第10卷、第3號、昭和8年3月20日發行「熱間に於ける鐵鑛石並に耐火爐材のガス通氣率の變化」
- 3) 軟化點測定装置：一鐵と鋼、第12年、第11號、大正15年11月25日發行「粘土質耐火材(シャモット煉瓦)の品位決定用としての軟化點の測定に就て」
- 4) 熱分析測定装置：一大日本窯業協會雜誌、第397號、大正15年1月20日發行、「珪石の α - β 結晶への變態熱量の決定に就て」
- 5) 熱傳導率、溫度傳導率及び熱容量測定装置：一製鐵研究、第168號、昭和15年1月發行「鑛滓綿其の他各種工業用斷熱材料の比較研究(第三報)」