

6. 結 言

(1) 硫酸滓を CO-N₂ 混合ガスによつて流動還元する場合、攪拌機を使用しないと 20~48 メシの粒度のものを 85 cm/sec で 700°C 還元することが可能だけでその他は全部焼結した。

(2) 攪拌機を流動層中に装入することは焼結防止の効果は著しく、流速 10 cm/sec、還元温度 800°C、粒度 20~250 メシのものも安全に流動還元できた。

文 献

- 1) B. G. LANGSTON et al.: J. Metals, 12 (1960) 4, p. 312
- 2) Robert A. LUBKER: J. Metals, 12 (1960) 4, p. 321
- 3) A. M. SQUIRES: J. Metals, 9 (1957) 4, p. 586
- 4) Otto STELLING: J. Metals, 10 (1958) 4, p. 290
- 5) 田中: 水曜会誌, 14 (1962) 10, p. 576

622,341,1; 620,192,46
(3) 鉄鉱石の熱割れについて

神戸製鋼所, 中央研究所

国井和扶・細見広次・○稲葉晉一

A Study on the Decrepitation of Iron Ores.

Kazuo KUNII, Kōji HOSOMI and Shin-ichi INABA.

1. 結 言

鉄鉱石の熱割れについてはすでに 2, 3 の報告¹⁾²⁾があり、その原因についても解明されつつあるが現在のところ不明な点も多い。多種の鉄鉱石の熱割れ試験の結果から、熱割れを機構的に分類すると、すでに報告されたように goethite に起因するものと組織の方向性によるものの二つの型が認められるが、前者について結晶学的に検討すると、さらに 2 の型に分類されうることを明らかにした。

2. 試 験 方 法

2.1 試験装置

本試験の試験装置を Fig. 1 に示す。加熱炉は縦型電気マuffle 炉である。反応管は内径 75 mm φ、高さ 250 mm の円筒形ステンレス鋼製で、中性または還元性雰囲気中でも試験できるように下部にガス導入管が取付けられている。Fig. 1 のように底部から約 80 mm の高さまで熱交換用物質 (ガス雰囲気中で試験する場合のガス加熱用) として鋼玉を充てんし、その上に試料を装入する。炉の側部から炉温制御用熱電対 (Pt-Pt·Rh) を挿入し、試料温度は鉄鉱石層の中央部に測定する。また試験中試料の重量変化を連続的に測定できるように上部には上皿天秤が備えつけてある。

2.2 試験条件

Table 1 に本試験の試験条件を示す。

3. 熱割れの原因究明に関する検討

3.1 熱割れの分類

鉄鉱石の熱割れ原因の一つとして従来から結晶水の存在が考えられているので、原因究明の手段として先づ、結晶水と熱割れとの関係を調べた。Fig. 2 は結晶水の含有率と熱割れ程度との関係を示したものである。図におい

て、横軸には結晶水の含有率 (化学分析値) を、縦軸には試験後試料の熱割れ程度を +10 mm の割合 (この値が大きいほど熱割れは少ない) で示す。この図から明らかのように、熱割れという観点から鉄鉱石をつぎの 3 つの型に分類することができる。すなわち

- i) 鉄鉱石中の結晶水と比例関係にあるもの (図中 I)。
- ii) 結晶水をかなり含有するにもかかわらず、ほとんど熱割れをしないもの (図中 II)。
- iii) 結晶水をほとんど含有しないにもかかわらず、かなりの程度に熱割れを生ずるもの (図中 III)。

これらの鉄鉱石について X 線回折によつて構成々分を調べた結果を Table 2 に示す。これによると I, II に属

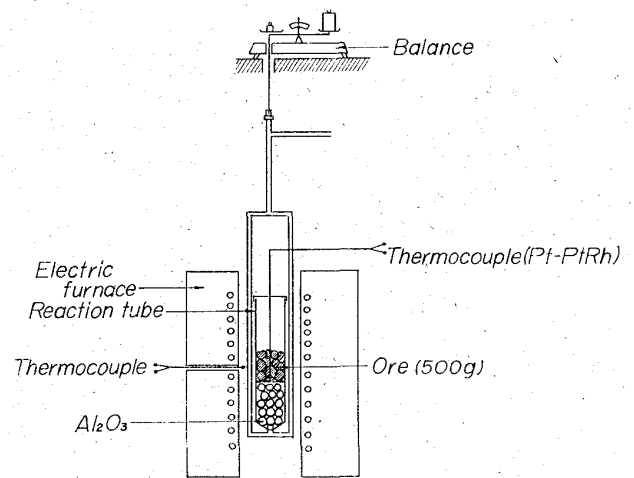


Fig. 1. Decrepitation test apparatus.

Table 1. Testing conditions.

Sample weight	: 500 g
Sample size	: 20~25 mm
Atmosphere	: air
Heating condition	: sample at room temperature is to be charged instantly into furnace held at 700°C
Maximum temperature	: 700°C
Holding time at max. temperature	: 30 min
Cooling	: in furnace
Sieving at	: 10, 5, 3, 1 mm

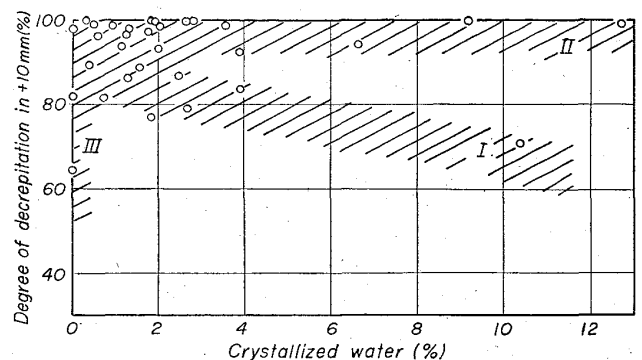


Fig. 2. Relation between degree of decrepitation and crystallized water.

Table 2. Minerals in iron ores detected by X-ray diffraction.

Type	Sample name	Hematite	Goethite	Magnetite	Crystobalite	α -Quartz	Gibbsite
I	Santa Fe (Massive magne.)	α, γ	○	○			○
	Santa Fe (Massive magne.)	α, γ	○	○		○	
	Santa Fe (Massive hema.)	α, γ	○	○	○	○	
	Santa Fe (Limonitized)	α, γ	○	○		○	
	Temangan	α	○	○			
	Beacon Tor (Massive hard) (Laminated hard)	α	○	○			
	Eagle Mt. (High grade)	α	○	○			
II	Chile P. (Specular hema.)	α, γ	○		○		
	Chile P. (Massive hema.)	α, γ	○			○	
	Chile P. (Hema.) (Magne.) (Massive magne.)	α, γ	○	○		○	
	Santa Fe (Magne.)	α, γ	○	○	○	○	○
	Santa Fe (Hema-Maghema.)	α, γ	○	○	○	○	
	Chile P. (Low grade)	α	○	○	○		
	Goa M.	α	○	○	○		
	Cotabato	α	○	○	○		
	Angoran	α, γ	○	○	○	○	
	Tomka-Daiteri (India)	α, γ	○	○	○		
	Beacon Tor (Massive Porous), (Laminated Porous) (S.R.L.)	α	○	○	○		
	Eagle Mt. (Middle grade)	α	○	○	○		
Eagle Mt. (Low grade)	α	○	○	○	○		
III	Brazil A1, A2, B1	α, γ					
	Mt. Newman (Massive hard) (Massive soft)	α					
	Bellary-Hospet (Massive hard)	α		○			
	Bellary-Hospet (Laminated fine grained)	α, γ		○			

Note. α ; α -hematite, γ ; γ -hematite, ○; detected, S. R. L.; Silica rich laminated, A1; Massive hard, A2; Laminated hard, B1; Massive soft.

する鉱石には goethite が認められるが、III についてはこの存在は確認できなかった。したがって先に示した結晶水は、主として goethite の H₂O を示すものと考えられる。

3.2 I および II の型の鉱石の熱割れ原因について

これらの鉱石の熱割れが生ずる温度は 250~400°C で、goethite の分解温度とほぼ一致しているように考えられるので熱分析によつて goethite の挙動を調べた。

先づ、I, II に属する鉱石について D. T. A. (示差熱分析) を行なつた結果、いずれも 300~400°C にかかなり大きな吸熱ピークを得た。代表例として Fig. 3 にテマンガング (I の型) ならびにコタバト鉱 (II の型) の D. T. A. 曲線を示す。さらに熱天秤によつて重量減少および重量減少速度を測定した結果、そのピークを示す温度域は D. T. A. の場合とほぼ一致している。この吸熱ピークおよび重量減少速度のピークは goethite の結晶水放出温度に一致している。また吉木⁹⁾によれば goethite の分解温度は通常 270~320°C の範囲であるが結晶度の高いものでは 320~365°C の範囲に現われることが報告されている。Fig. 3 にみられるようにテマンガングでは 300~400°C, コタバト鉱では 260~340°C に吸熱ピークが現われており、このピークの頂点はテマンガングで 345°C, コタバト鉱では 295°C で、コタバト鉱よりテマンガングの方が結晶度が高いものと考えられる。さらにこれらの鉱石の結晶度の違いは、Fig. 4 に示した X 線

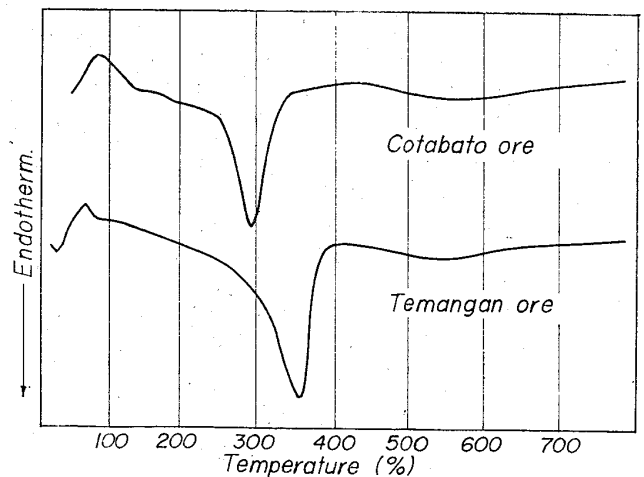


Fig. 3. Endothermic curves of Kotabato and Temangan ore by D. T. A.. Heating rate 7.5 C/min.

回折によるチャートからも明らかである。すなわちテマンガングについては、goethite の X 線ピークは鮮明に強く現われるが、コタバト鉱ではピークにかかなり幅があり、しかもピークの高さは低い。また、goethite の結晶度が高いものほど周囲の hematite 自身の結晶度も高いことが X 線回折、顕微鏡観察にて知られる。

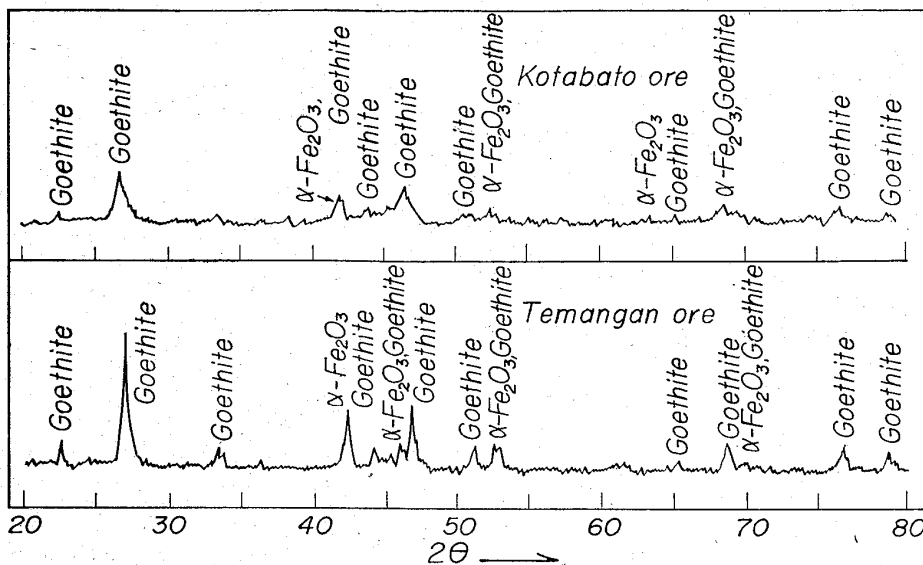
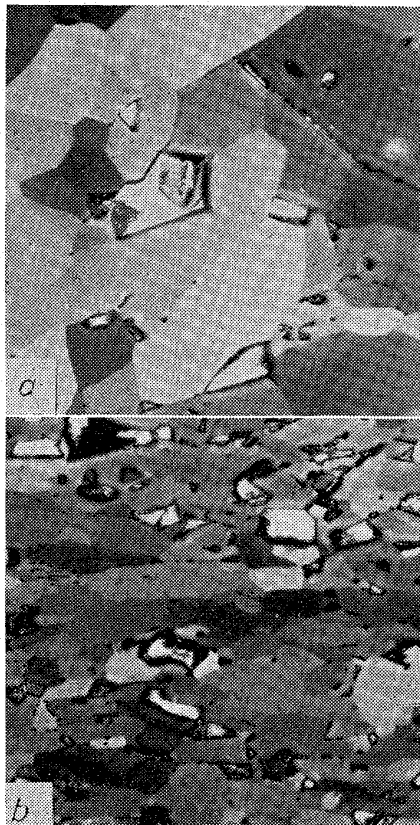


Fig. 4. X-ray diffraction charts of Kotabato and Temangan ores. (Rad. $\text{FeK}\alpha$)



a) Brazil B 1 (Massive soft)
b) Brazil A 2 (Laminated hard) $\times 200$ (2/3)

Photo. 1. Microstructures of Brazilian ores using the cross nicol.

一方、外観をみると一般に I の鉱石は緻密であるに反し、II では多孔質であり、X線ならびに熱分析の結果と一致している。

以上のことから考えて、I、II に属する鉱石の場合の熱割れ原因は goethite の存在である。すなわち、300～

400°C における goethite の分解に際して放出される結晶水が結晶度の高い緻密な鉱石においては巨大な応力となり熱割れに至るが、低結晶度の多孔質鉱石ではその応力がきわめて小さく軽微な熱割れにとどまるものと考えられる。

3.3 III の型の鉱石の熱割れ原因について

この型に属する鉱石(ブラジル、ベラリー・ホスベット鉱)には、結晶水はほとんどなく、X線的に goethite は存在せず、ほとんど hematite である。したがって I、II の型の熱割れが goethite の存在に起因するのに対し、別の原因によると考えられる。また、I、II の型の場合と異なり破片は鱗片状を呈している。

熱割れ程度の大きいブラジル A2 (Laminated hard) および小さいブラジル B1 (Massive soft) の顕微鏡組織が Photo. 1 である。A2 においては比較的小さい扁平な結晶が層理に平行に存在するが一部においてはかなり乱雑な配列もみられる。一方 B1 では比較的大きな球状の結晶粒からなり、前者のように配列に方向性は認められない。したがって、A2 を構成する扁平な結晶粒には方向性があるものと想像され、急熱した場合、配列の異なる部分の間には熱膨張の差が現われるため応力を発生し、熱割れ現象を呈するものと推察される。他方、B1 においては結晶粒、配列に方向性がないので熱割れ現象が認められないものと考えられる。

なお、A2 と B1 との気孔を比較すると前者が微細であるに反し、後者はかなり大きく、急熱によつて発生する応力の弛緩に役立つものと想像される。

4. 結 言

各種鉄鉱石について熱割れ試験を実施し、熱割れ現象の機構を究明するために D. T. A., 熱天秤試験あるいは顕微鏡観察を行なった結果、これらの鉱石に認められる熱割れは次の3つに分類される。

i) 鉄鉱石中に goethite を含むもので、加熱に際して、この結晶水が分解放出され、その際の蒸気圧によつて割れを生ずるもの。

ii) 鉱石中に goethite を含むにもかかわらず結晶度が低く多孔質であるために割れないもの。

iii) 結晶水を含まないが著しく割れるもの。この原因としては hematite の結晶粒の方向性やその配列によつて熱膨張の差が現われ結晶粒界に応力を生じ熱割れを呈するものと考えられる。

しかし、III の型の熱割れの機構については、今後、結晶学的な検討を要するものと考えられる。

文 献

- 1) 石光, 菅原, 平戸: 鉄と鋼, 50 (1964) 3, p. 313
- 2) 石光, 菅原, 平戸: 鉄と鋼, 51 (1965) 10, p. 1760
- 3) 吉木: 鉱物工学.