

(43) Hematite Ore の還元時異常膨張について

住友金属工業, 中央技術研究所

工博 渡辺正次郎・理博○吉永 真弓

On the Swelling of Hematite Ore during Reduction.

Dr. Shojiro WATANABE and Dr. Mayumi YOSHINAGA.

1. 緒 言

先に Marcona pellet において還元時に異常膨張現象を認め、これの膨張の原因を追求し、繊維状 Metallic Fe の発生成長による見掛けの膨張であることを明らかにしたが、今回 Rio Doce 鉱石, Yampi 鉱石においても同様な異常現象が認められ、とくに Yampi Sound 鉱石においては異常膨張性著しく Marcona 第1次 pellet (和歌山入荷) につぐ膨張を示した。鉄鉱石においても Marcona pellet 同様の膨張を示すものがあることは今後の鉄原料 source の開発, 評価の面にも影響をおよぼすものと考えられるので現在までに判明した諸性状を記載するとともに若干の考察を加えた。

2. Rio Doce, Yampi Sound 両鉱石の還元試験

両鉱石について学振法塊鉱還元試験を行なった結果を Table 1 に示す。Rio Doce 鉱石は昨年 8 月和歌山製鉄所より入手したものである。比較のために Hematite 鉱石 5 銘柄およびもつとも異常膨張の著しかった Marcona 第1次 pellet のデータも示した。

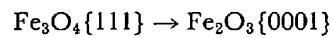
Rio Doce, Yampi Sound とともにガス圧増加が見られ還元後回転強度は他銘柄 Hematite 鉱石にくらべて低い値を示す。Rio Doce 鉱石は熱割れがきわめて著しい鉱石であるので Decrepitation による粉化もあり回転強度は低めとなつている。したがって還元時膨張は Yampi Sound ほど著しくない。Yampi Sound 鉄鉱石の原鉱 (18~20 mm 粒度) および学振法還元後の外觀性状を Photo. 1 に示す。

著しい綿状膨張の結果膠着しているものもあり、原型をとどめない状態となつている。Rio Doce 鉱石の場合は個体差があり、綿状膨張しているものとほとんど膨張していないものとあり、全体としては膨張は Yampi に較べれば格段に軽微である。Rio Doce 鉱石では膨張によらない膠着現象が認められるがこれはすでに Savage River pellet において認めたものと類似した性状を示している。Rio Doce 鉱石における異常膨張がどのような外觀性状のものにおいて起こるかを検討するために、前記還元試験に使用したものと同一試料すなわち和歌山より入手の整粒鉱中 18~20 mm のもの約 15 kg につき鉄

鉱石特性研究分科会方式の R1~R9 までの分類をおこない、そのおののについて学振法還元試験を実施した。詳細な結果は続報で報告するが R4 soft massive fine grained ore において膨張傾向があり、R2 Hard laminated fine grained ore 中のより soft なものにも綿状膨張が認められた。したがって微粒で soft な外觀を示すものに膨張傾向があることになる。

3. Hematite ore の還元時異常膨張の原因について

Marcona pellet の異常膨張原因についてはすでに考察を加え、以下に示すごとき膨張原因の推定をおこなつたり。すなわち、Marcona 鉱山の鉄鉱石はきわめて粗粒の octahedral habit を有する Magnetite の結晶を主とするので、これを原料として製造した pellet では焼成効果不足の焙焼過程では次のごとき epitactic reation を行なう。



結果として生じる Hematite の連晶において還元の前

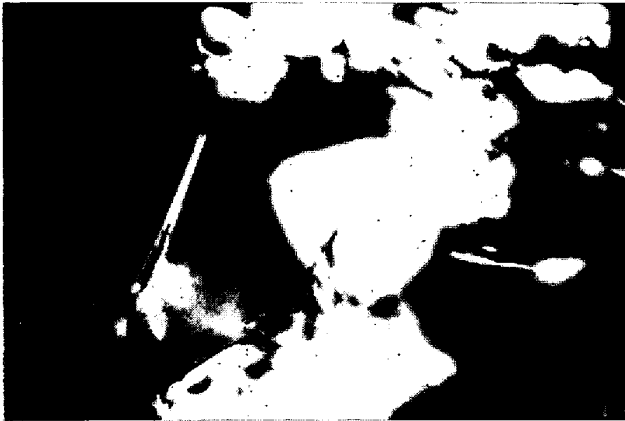


Photo. 1. Yampi Sound ore before and after Grakushin reduction.

Table 1. Results of Gakushin reduction tests on hematite ores.

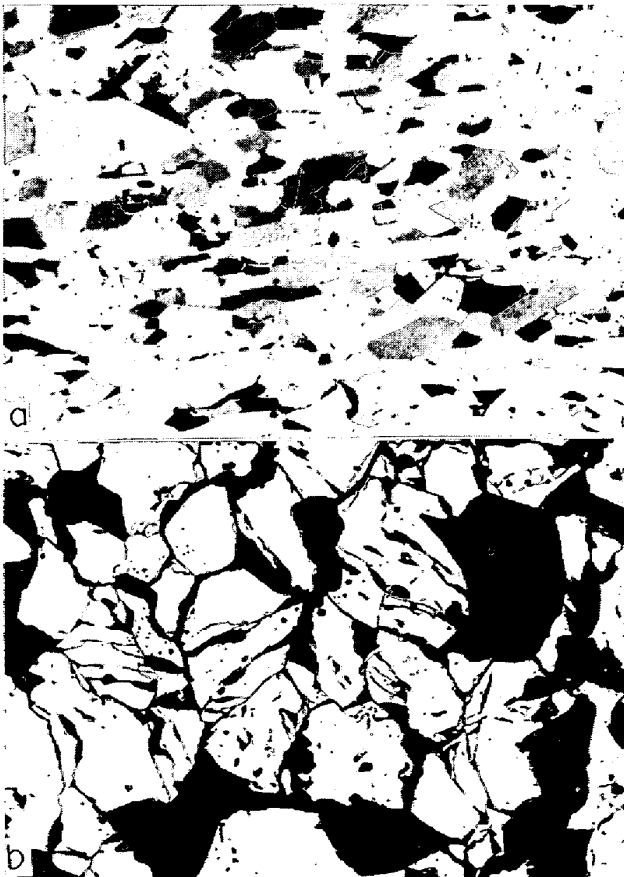
	Rio Doce	Yampi Sound	Kiriburu	Hamersley	Mt. Newman	Mt. Goldworthy	Tui	Marcona pellet (1st)
Back gas pressure (mmAq)	22 °	728	0	0	0	1	0	904
Abrasion resistance (%)	+3 mm	76.3	70.1	83.2	93.5	96.3	83.1	83.2
	+1 mm	78.1	70.7	87.5	95.2	97.6	90.6	85.4

期に主として {0001} trace またはそれに平行な方向に弱線ないし crack を生じるとともにこれらの weak point より急速に還元が進行し $Fe_3O_4 \rightarrow FeO_{max} \rightarrow FeO_{min}$ への還元が速かにおこなわれる。このことは還元後組織が SCHENCK らのいわゆる topochemical reaction pattern²⁾³⁾ を示すことから推定できる。Wüstite \rightarrow metallic Fe \rightarrow



Reflected light, oil immersion. $\times 1100$ (2/3)

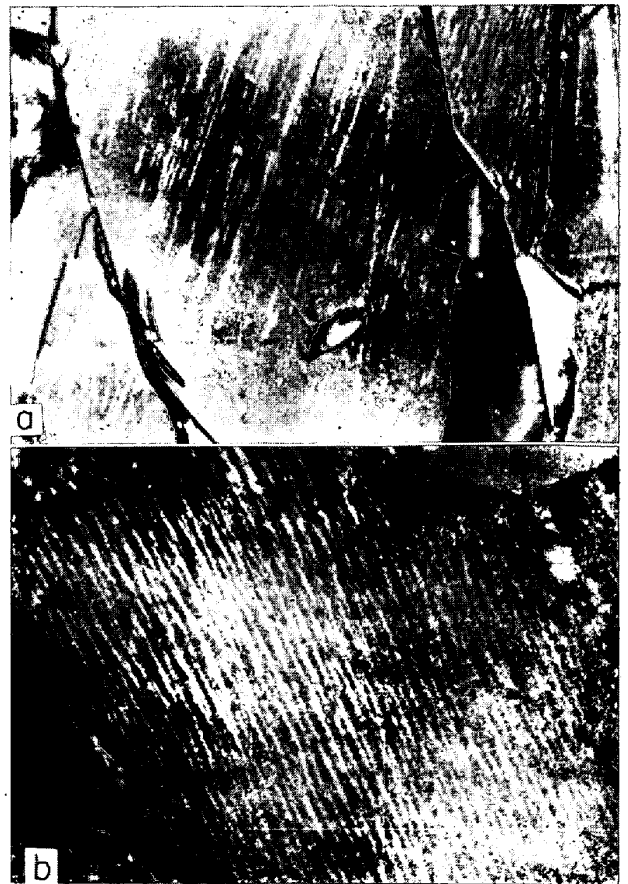
Photo. 2. Growth of fibrous metallic iron in Yampi Sound ore.



a) Oriented arrangement of specularite in Rio Doce ore. Reflected light, crossed nicol.
b) Disturbed texture of Yampi Sound ore. Reflected light. $\times 200$ (2/3)

Photo. 3. Microtextures of Rio Doce and Yampi Sound ores.

の還元過程ではガス接触の良好な pellet 外周部の Wüstite 粒表面の FeO_{min} となつた部分の酸素が奪われると同時に spot 的に metallic Fe となり繊維状に急激に成長し、逐次内部の Wüstite におよぶ。したがって成長した繊維状 Fe aggregates の量が多いほど見掛の膨張は大となる。Rio Doce, Yampi Sound 両鉱石の膨張も外観は柔かい綿状膨張である。しかも Photo. 2 の反射顕微鏡組下織に示すごとく、両鉱石ともその綿状物質は Marcona pellet の場合と全く同様の繊維状 Metallic Fe よりなる。したがってこれらの鉱石の異常膨張現象も本質的には Marcona pellet と同じ mechanism によることが推定できる。ただ Marcona pellet の場合前述のごとく還元速度を急速ならしめる要因として個々の Hematite grain 中に Intergrowth texture が認められた。Rio Doce, Yampi Sound 鉱石の場合にはかかる Intergrowth は見られず、Rio Doce 鉱石の場合は Specularite grain の定方位配列組織を示し、Yampi Sound 鉱石は地質学的な Disturbance を受けていると考えられるような crush された組織を示している (Photo. 3)。しかし偏光高倍率下では、Photo. 4 に示すごとく規則的な組織が個々の Hematite grain 中に認められる。消光現象より見れば他の phase との離溶共生ではなく双晶と考えられる。この双晶は微細な繰返し双晶であるので低倍率偏光下では双晶自体は認め難いが一見通常の Hematite に較べて異方性が顕著でない、すなわち消光現象が明瞭でない特



a) Rio Doce ore, b) Yampi Sound ore; Reflected light, oil immersion. $\times 1100$ (2/3)

Photo. 4. Microtwin in hematite.

徴を有する。

同様の組織は P. RAMDOHR⁴⁾により、すでに Norberg (Sweden), Grängesberg (Sweden), Elba (Italy), Concepcion del Ore (Mexico), Katanga (Congo), Boomi Hill (Liberia) の Hematite で見出しており、“Eigenartige lamellen unbekannter Natur parallel (0001)” と称しているが、F. CANAVAN と A. B. EDWARDS は Yampi Sound 鉱床の研究において同様の組織に対して離溶共生ではなく内部応力による Microtwin であるとしている。今回の Yampi Sound 鉱石試料のミクロ組織観察結果からも内部応力による 2 次的機械的雙晶と考えるのが妥当のようである。

また、RAMDOHR が (0001) に平行な lamella と述べているが Rio Doce 鉱石で明らかなくとく Specularite の (0001) trace に斜交して発達する場合もあり、必ずしも (0001) に平行とは考えられない。Hematite grain 中にさらに発達するかかる微細な雙晶組織においては雙晶面が還元時の weak point となるのは明らかであり、Marcona pellet の Hematite grain 中に発達する連晶組織と同様還元を急速ならしめる要因となるであろう。また膨張する場合が一般に Soft ore に多いという点も還元を促進する一要因となつていゝと考えられる。したがつて Marcona pellet とまったく同様の mechanism で膨張現象の起こることが容易に推定できる。

Yampi Sound 鉱石においては Microtwin の発達が著しく、従つて異常膨張も著しいが、Rio Doce 鉱石においては、かかる組織の発達は著しくなく、異常膨張性も軽微である。したがつて異常膨張を示す Hematite も異常膨張を示さない Hematite も Chemical には差異はなく、異常膨張する場合は pellet, ore のいかに問はず Hematite grain 中に、さらに一段微細な order でなんらかの規則的な組織が認められるということが強調できる。現在までに判明した還元時異常膨張現象を示す鉄鉱石または pellet における Hematite 組織の規則性は次のごとくになる。

Hematite intergrowth (Epitactic reaction)	{	Marcona 型 (焼成不足)
		Marcona pellet
Microtwin	{	Goa 型 (風化作用若しくは熱水変質作用)
		Gao, Kiriburu
		Yampi Sound 型 (外圧の影響)
		Yampi Sound, Rio Doce

Hematite intergrowth は $Fe_3O_4\{111\} \rightarrow Fe_2O_3\{0001\}$ epitactic reaction の結果生ずる組織であり、人工鉱石すなわち pellet においては焼成不良によつて生じ天然鉱石においては Magetite \rightarrow Hematite への低温酸化の過程で生じる。Goa 鉱石 (東北大不破研究室提供) は当所でおこなつた還元試験では明らかに綿状膨張を示し、Hematite には Marcona pellet と全く同様の intergrowth texture が認められる。Kiriburu 鉱石は limonitization がはなはだしいので肉眼的には膨張は認められないが limonite 中に残存する Hematite には intergrowth texture を有するものがしばしばあり、還元後試料の顕微鏡観察において明らかに繊維状 Metallic Fe の局部的成長が認められた。Microtwin の形成については明らかでないが、すでに生

Table 2. Iron ore deposits occurring hematites with microtwin texture.

Locality	Type of ore deposits
Yampi Sound	Metamorphosed precambrian iron formation ⁵⁾
Rio Doce	Metamorphosed precambrian iron formation ⁶⁾
Norberg	Metamorphosed precambrian iron formation ⁶⁾
Gärngesberg	Intrusive magnetite-apatite ore deposit (Kiruna type) ⁶⁾
Elba	Contact pneumatolytic ore deposit ⁶⁾
Boomi Hill	Formed by hydrothermal processes perhaps near the close of the granitic invasion and metamorphosed ⁷⁾

成した個々の結晶に内部応力を生ぜしめるごとき何らかの外圧が加わつたことが推定される。先に RAMDOHR が記載している産地も含めて Yampi Sound 式の Microtwin を有する Hematite を産出する鉱床のタイプを示すと、Table 2 のごとくになる。同表に示すごとく必ずしも鉱床は一定のタイプには限られず Microtwin の形成は根本的な鉱床の生成条件とは無関係であることがわかる。

高度の動力変質を受けている Rio Doce 鉱石では Microtwin 組織は顕著でないので動力変成作用そのものが Microtwin の形成をうながす外圧となつたとは考えられず、現在のところ Microtwin 形成の原因は明らかでないが、Yampi Sound に見られるごとき顕著な異常膨張性を示す場合には高炉用原料としては問題があり、原料 Source の開発、評価の立場からはいかなる地質学的 evidence の場合にかかる Microtwin を有する Hematite ore が産出されるかを明らかにしておく必要があると考えられる。

4. 結 言

高炉用原料としての Hematite 鉱石の異状性状の 1 つである還元時異常膨張現象について現在までに得られた結果を綜括し、若干の考察を加えた。今回の検討で明らかになつた諸点を以下に要約する。

1. Hematite 鉱石が還元時に異常膨張を起す場合は Marcona pellet と同様の繊維状 Metallic Fe の発成長が見られる。
2. 異常膨張性のある鉱石は一般に soft ore の場合が多く、しかもその Hematite grain 中には Marcona pellet の場合の連晶組織に相当する Microtwin もしくは Marcona pellet 同様の連晶を有する。
3. かかる鉱石の還元過程の挙動および膨張の mechanism はすでに報告した Marcona pellet の場合と本質的には同様のものと考えられる。

文 献

- 1) 渡辺, 吉永: 鉄と鋼, 51 (1965) 4, p. 583
- 2) H. SCHENCK and H. P. SCHULZ: Arch. Eisenhütten., 31 (1960), p. 691
- 3) 九大提出: 学振第 54 委第 61 回会議資料, No.

843, (1964)

- 4) P. RAMDOHR : Die Erzminerallien und ihre Verwachsungen, (1960), p. 887
- 5) 村岡: 鉱山地質, 12 (1962) 53, p. 180
- 6) H. SCHNEIDERHÖHN : Erzlagerstätten, (1949)
- 7) E. F. FITZHUGH : Econ. Geol., 48 (1953) 6, p. 431

(45) 焼結鉱の還元崩壊について

川崎製鉄, 千葉製鉄所

安藤博文・佐藤範彦・○榎谷暢男

On the Degradation of Sinters during Reduction.

Hirobumi ANDŌ, Norihiko SATŌ and Nobuo TSUCHIYA.

1. 緒 言

焼結鉱の低温域での還元崩壊は各種鉱石中에서도程度が高く装入物としての配合率が増加するにつれて高炉生産

性に与える影響はかなり大きいと推察される。焼結鉱の還元崩壊現象についてはすでに多くの報告があるが、崩壊原因、崩壊を助長する要因などの考察を行なうことは炉況安定化および焼結鉱製造に関して重要な示唆を与えることになる。今回は焼結鉱原料、焼結鉱中組織の種類、含有量および反応性に主点を置き実験、考察を行なった。

2. 実験方法および実験結果

2.1 実験条件と崩壊指数の選定

実験条件と崩壊指数の選定については既報同様だが¹⁾、さらに別形の崩壊指数を導入した。詳細は別報²⁾にゆずり実験条件と崩壊指数の表示方法を以下に記す。

2.1.1 実験条件

試料粒径: 10~15 mm; 試料重量: 300g; 還元温度: 600°C; 還元時間: 60 min; 還元ガス組成: 33% CO, 67% N₂; 還元ガス流量: 20 l/min.

2.1.2 崩壊指数 (I)

崩壊試験後の粒度分析から -1 mm 重量%を用いる。

2.1.3 崩壊指数 (II)

崩壊した鉱石は粒度構成により通気性の点で炉況に対する効果が異なるので通気抵抗指数としての崩壊指数の導入を試みた。

$\Phi = C(I_P/D_P)^{0.22}/D_P^{1/3}$; ここに、 $D_P = 1/\sum(w_i/d_i)$; $I_P = \sum w_i(d_i - D_P)^2/D_P^3$; Φ : 通気抵抗指数; C : 装入物の種類と充填状態によつて決まる定数; I_P : 粒度構成指数; D_P : 調和平均径; w_i : 重量分率; d_i : 篩目間平均径。

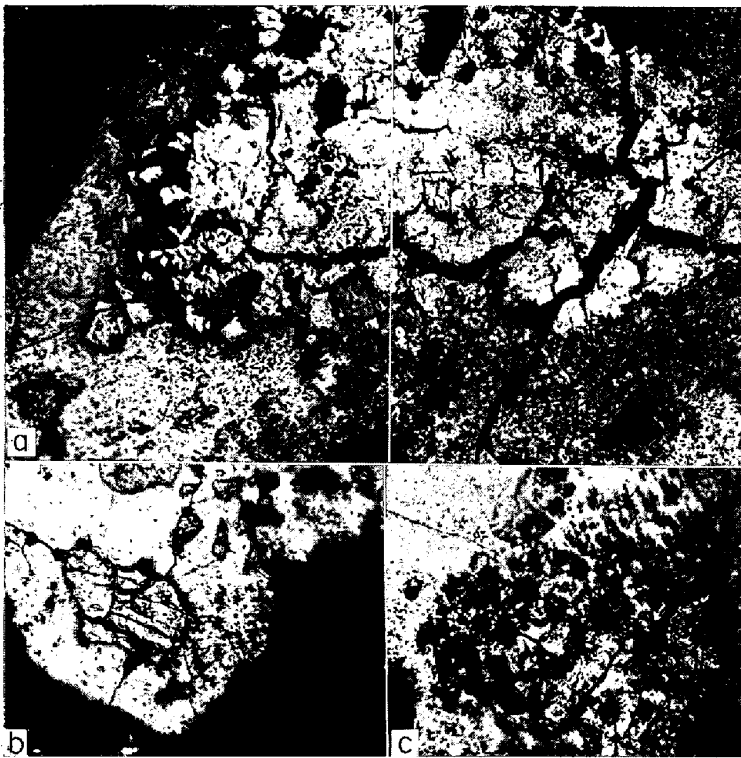
2.2 崩壊程度と原鉱化学成分

まず Table 1 に 3 種の焼結鉱に関する化学分析値と崩壊試験結果を示す。この 3 種の焼結鉱の実験に限定すれば FeO, CaO の増加とともに崩壊は減少しているが、X線回折の結果から α -Fe₂O₃ 回折線の高さの減少に伴つて崩壊の程度が減少することが確かめられた。

さらにペレットで検討した結果、顕微鏡観察からはクラックが発生している周辺部から中間部にかけて Fe₃O₄ の多量の生成が確認され、未還元試料の X線回折では α -Fe₂O₃ 回折線のみであったが、崩壊後では Fe₃O₄ 回折線も加わることが確認された。以上からすでに報告されているように低温域での崩壊原因となる応力発生は α -Fe₂O₃ → Fe₃O₄ の段階と推定されるが、一応低温域還元による焼結鉱中の組織変化を検討した。

2.3 還元による焼結鉱中組織の変化

焼結鉱中には多種の組織があり低温域での反応速度は文献によると大体、次のとおりとされてい



a) ×100 b), c) ×65 (3/5)

Photo. 1. Microstructure of sinters after reduction (600°C).

Table 1. The chemical component of sinters and the degree of degradation.

Sample	Chemical component (%)				Degree of degradation (%)			
	T · Fe	FeO	CaO	SiO ₂	15~10 mm	10~5 mm	5~1 mm	-1 mm
S-A	55.7	7.1	11.5	4.7	0	18.2	55.9	25.9
S-B	54.5	7.6	12.5	5.5	12.3	24.7	47.5	15.5
S-C	52.6	13.7	18.2	5.1	37.0	33.3	24.0	5.7