

鉄 鉱 石 の 熱 割 れ 機 構

——イタビライトにおける結晶学的アプローチ——

Mechanisms for the Thermal-Crack Formation of Iron Ores

—Crystallographic Approach on Itabira Ore—

植 谷 暢 男*・本 間 禎 一**・一 色 貞 文**

Nobuo TSUCHIYA, Teiichi HOMMA and Sadabumi ISSIKI

鉄鉱石の粒度は高炉での還元の度合を左右する一要因であるが、加熱に際して“熱割れ”を起こすことは粒度変化とともに強度低下をもたらす、高炉操業に影響を及ぼす。この熱割れの原因は鉄石の種類により異なるが、ブラジル産のイタビライトの場合には確定的なことはまだ不明である。高温 X 線回折法による研究から、その原因がこの鉄石の結晶構造そのものと関係する可能性が明らかになったので、その機構解明の結晶学的アプローチを試みた。

1. ま え が き

高炉において鉄を鉄鉱石の還元生成物として取出すプロセスは実際にはかなり複雑なものである。しかし、高炉という反応装置が向流型反応装置、つまり炉の上部(炉頂)から炉の下部(炉床)に向かって鉄鉱石およびコークスなどの装入物が降下し、逆に炉下部(羽口)から炉上部に向かってガスが上昇し、その両者が接触している間に酸素のやりとりが行なわれる装置であることを考えれば次の点が重要であることは理解できよう(もちろん、この気-固相反応だけではなく炉下部では固-固相反応、液-固相反応なども行なわれている)。

ガスと鉄鉱石の間で酸素のやりとりが十分に行なわれるためにはガスがすべての鉄鉱石粒子のまわりを片寄ることなく流れなければならない。

しかし鉄鉱石粒子のサイズは均一なものではなく、種々のサイズが混在したある粒度構成をもっている。

装入物の平均粒度が等しい場合でも、もし粒度構成が異なっていれば充てん層の性質、たとえば充てん層中のガスの通りやすさは違ってくるはずである。

このガスの通りやすさを表わす指数を通気抵抗指数と呼んでいる。実験によれば、この指数は粒度構成を表わす指数を含んだ形で次のように示される¹⁾。

$$\Phi = C \left(\frac{1}{D_p^{1.3}} \right) \left(\frac{I_p}{D_p} \right)^{0.22}$$

ここで

$$I_p = \frac{\sum_i w_i (d_i - D_p)^2}{D_p^2}$$

$$D_p = \frac{1}{\sum_i (w_i / d_i)}$$

Φ : 通気抵抗指数, D_p : 調和平均径, I_p : 粒度構成指数, w_i : 重量分率, d_i : 篩目間平均径, C : 装入物の種類と充てん状態によって決まる定数。

このように炉内でのガスの通りやすさは装入物の粒度

構成によって左右されるわけであるが、装入物が炉内装入後崩壊などの変化を受けない限り、炉内通気抵抗は装入時の粒度構成と装入方法によって決定される(ここでは、炉内において起こる装入物の再分布については触れないことにする)。

しかし、実際には鉄鉱石は次に述べるような崩壊現象を起こすので、装入物粒度構成は装入時とは異なったものになってしまう。そして鉄鉱石のこの崩壊現象は炉内のガス通気性、つまり鉄鉱石の還元度合を左右する一要因となるので、ここに鉄鉱石の崩壊過程とその機構を明らかにする必要があるが生じてくる。

さて、鉄鉱石の崩壊現象は外部から機械的力を加えることによる崩壊を除けば次の二つの場合に大別できる。

一つは鉄鉱石が還元性ガスによって還元される過程に崩壊する“還元崩壊”であり、他はある温度まで加熱する、単に熱を加えただけで崩壊する“熱割れ”である。

前者に関しては別の機会に述べることにし、ここでは後者の“熱割れ”について、その機構を結晶学的に探っていくことにする。

2. 鉄 鉱 石 の 熱 割 れ 現 象

はじめに、“熱割れ”を文献²⁾に従って“熱衝撃により塊状鉄石が急激に、爆発的に崩壊して小片化する現象である”と定義しておく。

ところで、従来、鉄鉱石の熱割れについて得られている観察結果を要約すると次のようである。

現象としてははっきりしている点は、熱割れを起こす比較的せまい温度領域が存在すること³⁾、ある鉄石については、熱割れを起こす温度への加熱速度依存性があること、そして気孔率の大きい鉄石、つまり粗密な鉄石は割れにくいこと⁴⁾などである。

しかし、その原因についてはほぼ確定的なものほとんど推測の域を出ていないものと分けられる。原因が比較的にはっきりしているのは含水結晶(例・Goethite)を混在した鉄鉱石の場合で、熱分解によって生じた水蒸

* 川崎製鉄KK

** 東京大学生産技術研究所第1部

気が熱割れを起こす内部応力の原因になる。このような鉱石の例としてキリブル鉱石があげられる。

この鉱石は、平均 370°C 付近の温度で崩壊する。示差熱分析によって求めた発熱吸熱曲線は、図 1 に示すよう

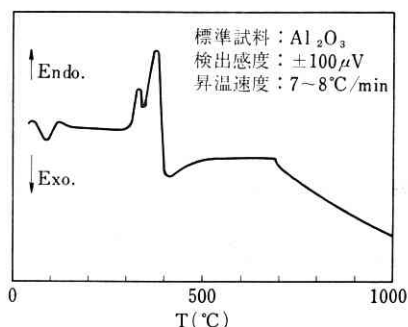


図 1 キリブル鉱石の示差熱分析結果

に崩壊温度とほぼ一致する温度領域に吸熱ピークが現われ、このピークは Goethite の分解温度に相当している。

また、X線回折図形から、この鉱石には Goethite が含まれていることが確認されている。

チリ鉱石もこの部類に属するが、結晶水含有量は少なく、3% 前後である。それにもかかわらず熱割れが起こるのは Goethite が偏在しているからである。すなわち、写真 1 に見られるように Goethite が帯状に発達していて、加熱により Goethite 内にきれつが発生する(写真 2)。

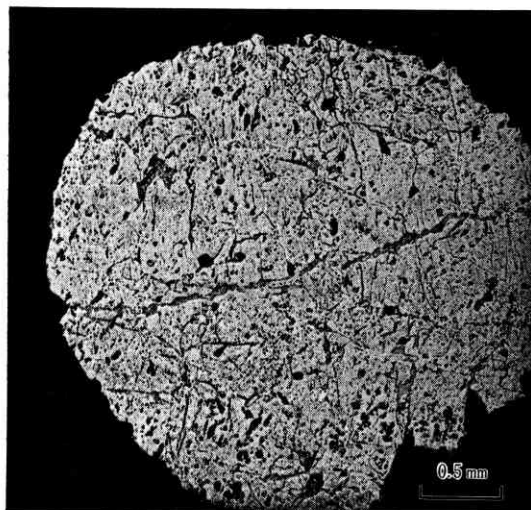


写真 1 チリ鉱石の顕微鏡写真

この Goethite を含む鉱石は、熱割れ挙動が加熱速度に依存する鉱石であり、加熱速度が小さいときには爆発的崩壊は起こらなくなる。その原因は、結晶水の分解の温度領域に幅があり、単位時間あたりの分解量が少なければ発生する応力が小さくなるからであると考えられている。昇温速度を変えて測定した熱天秤分析はこれを裏付けている。二つの昇温速度で求めた結晶水分解速度は、

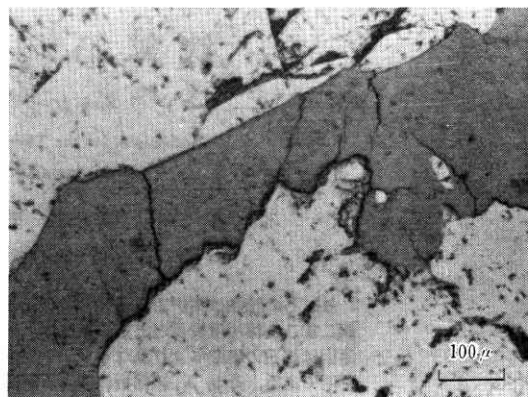


写真 2 加熱により Goethite 内に発生したきれつ

図 2 に見られるように昇温速度が大きい場合に、ピークが高く幅がせまい。すなわち、より短時間で結晶水が分解することを示している。このときの最高昇温速度は、450°C であり、使用鉱石は Goethite を含むタマンガン鉱石であった。

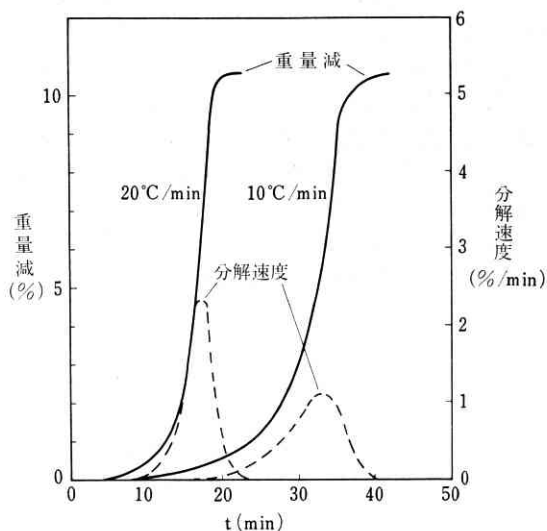


図 2 タマンガン鉱石の熱天秤分析

このような鉱石は加熱速度が遅ければ外観上熱割れを起こしているようには見えないが、実際には微細なきれつが多数発生していて、機械的強度は加熱処理をしない場合に比較してかなり低下することが確認されている。

一般に Goethite がある程度以上含有されないと熱割れは起こらないように考えられがちであるが、鉱石全体の組織的分布の状態によって、少量の存在でも熱割れに結びつく。そして爆発的に割れるか否かは加熱速度、つまり熱分解速度に左右されることになる。

Goethite を含む鉱石の例としてチリ鉱石をあげたが、この鉱石は、比較的多量の脈石分を含んでいることがあ

る。写真 3 はこの脈石と酸化鉄の間に発生したきれつを示

している。このきれつの原因は脈石と酸化鉄の熱膨張係数の差異によって説明できるであろう。

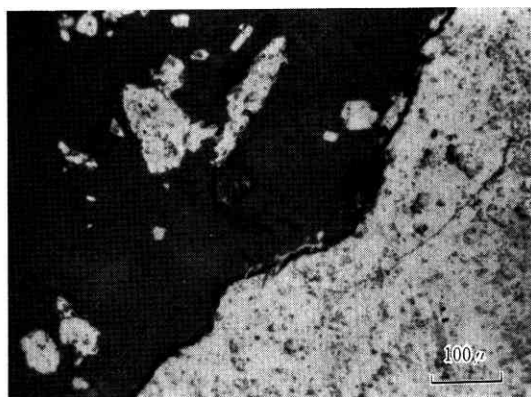


写真3 チリ鉱石—酸化鉄境界に生じたきれつ
(黒色：脈石)

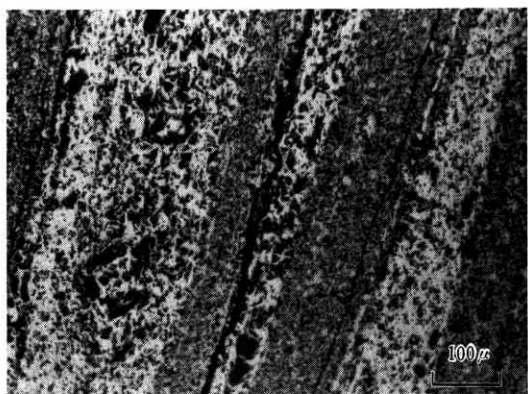


写真4 インド鉱石のち密—粗密境界のきれつ

これらの鉱石は Goethite とか脈石のような異相の存在が熱割れと直接結びついているものであるが、次に、外観上層状組織を呈する鉱石で熱割れを起こすものがある。

その一例はインド鉱石であり、写真4に示すように層状組織をもっている。この層に平行および直角に切り出した鉱石について得られたX線回折図形からは、方位配列の傾向は認められず、また Goethite も含まれていないし炭酸塩や脈石も少量である。それにもかかわらずきれつが発生する。しかし、この場合のきれつは写真からも見られるように粗密な層とち密な層の境界に現われる。

このきれつ発生の原因は、これら各層の熱膨張挙動の差によって応力が発生し、結合力の弱い境界面にきれつが生じたものと考えられている。

層状構造をもつもので、このほかに現在のところその原因について確定的な結論は得られていないが、非常に興味のある熱割れ現象を呈する鉱石がある。

それはブラジルで産するイタビライト鉱石である。この鉱石に関しては、現在までにいくつかの報告³⁻⁶⁾が提出されているが、熱割れの機構については推論の域を出

ていない。それらを要約すると次のようである。

X線回折および熱天秤分析によれば、この鉱石には結晶水は含まれていない。この鉱石はかなり品位の高い、Hematite (赤鉄鉱： $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) 鉱石であり、かなり著しい方位配列をもっている。 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ は斜方面体晶系に属する結晶構造をもち、その熱膨張には異方性があり、これが方位配列化で助長されるために加熱時に応力を生じ、崩壊するものとされている。

しかし、なぜ熱割れ現象がせまい温度領域で起こるのかというような定量的な説明はほとんど行なわれていない。

また、この鉱石のX線回折図形には他の Hematite 鉱石では観察されないピークが回折角 50° (鉄の特性 X線にたいして) に現われ、加熱によってこのピークの高さが増加することも定性的に認められているが、このピークの存在と熱割れとの関係を結晶学的に検討した報告はこれまでのところない。

イタビライト鉱石の熱割れの機構を明らかにするためには、加熱時の応力発生の様相と結晶構造の変化を高温状態で調べる必要がある。このような観点から、主としてイタビライトについて、高温X線回折法によって結晶学的アプローチを試みたわけである。

以下に、現在までに得られた実験結果と簡単な考察を述べることにする。

3. イタビライト鉱石の熱割れの結晶学的検討

ところで、これまでに室温における研究から次のことが明らかになっている。

すでに述べたが、この鉱石は層状構造をもっている。そして、各層を構成する結晶粒はかなり粗大であることがX線背面反射ピンホール写真(写真5)からも示される。

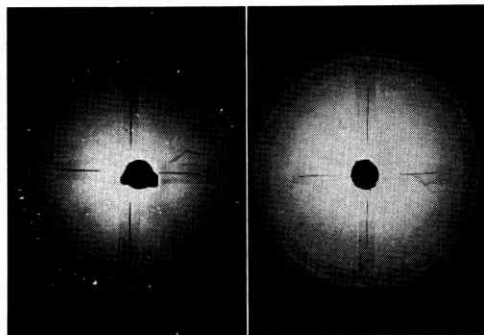


写真5 背面反射ピンホール写真

熱割れを起こさず、組織もち密なアフリカ鉱石からの回折環は連続した一様な強度分布であるが、イタビライト鉱石からの回折線はスポット状で、その分布もでたらめではない。このでたらめな分布ではないこと、すなわち方位配列化の傾向は、すでに山田ら⁴⁾も指摘しているように、この鉱石を層理に平行および直角に切出した試

料について測定したX線回折図形(図3)に明らかに認められる。

イタピライトのこの回折図形から示されるもう一つのきわだった点は、 $2\theta \approx 50^\circ$ のピークの出現である。前述のようにこのピークは他の Hematite 鉱石にはほとんど認められない。このピークの相対強度は一定ではないが、粉末による回折図形にも観察される。その指数 (*hkl*) は六方晶系(斜方晶系)は結晶学的には六方晶に変換できる。結晶構造を幾何学的に考えるには六方晶として扱った方が、この場合は便利であるので、ここでは六方晶として考えることにする。)として (006) であることが解析の結果わかっている。 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ は空間群 D_{3d}^5 に属し、単位胞は6分子の Fe_2O_3 を含み、それぞれの原子の位置も知られている⁷⁾。その原子の位置について構造因子 $[F_{006}]$ を計算すると、実測強度が期待できない小さい値になる。結晶粒がでたらめな方位にある粉末からの回折図形にこのピークが現われることは考えられないので、イタピライトにこのピークが出現することは、本質的に結晶構造と関連したものであると思われる。図3で、層理に平行に切出した場合にのみ出現することは、(006)面が六方晶細胞の底面に平行な面であることから、この鉱石が層理に平行に六方底面が強く方位配列化している Hematite であることを示している。

一方、熱割れ温度範囲は文献^{2,3)}によれば $200\sim 400^\circ\text{C}$ であるが、追試実験によるとほとんどが $200\sim 300^\circ\text{C}$ で崩壊する。熱衝撃による崩壊に際して発生したきれつは結晶粒界に沿っていて、粒内には観察されなかった。この様子を写真6に示した。



写真6 イタピライト鉱石の粒界に走るきれつ

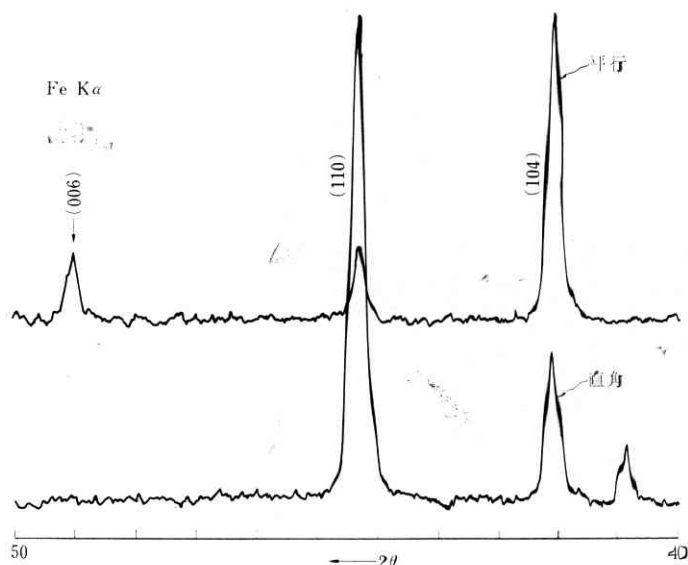


図3 イタピライト鉱石のX線回折図形

以上の知識を基にして、高温X線回折法で次の実験を行なった。

- 1) 加熱に伴う応力発生挙動の観察。とくに熱割れ温度近傍での発生挙動の観察。
- 2) 加熱による構造変化の観察。可逆的変態発生の観察。

ただし 1) でいう応力とは巨視的応力を指し、X線的には回折ピークの位置の移動をもたらす応力である。

また、ここでの応力測定とは、他の応力測定法の大部分がそうであるように、応力そのものを直接測定するものではなく、ひずみを測定して応力—ひずみ関係式によって応力を計算するものである。そしてそのためには弾性定数を求めておかなければならないが、ヘマタイトの高温における弾性定数の値は測定されていないので、こ

こでいう応力の測定は正しくはひずみの測定である。そして、このひずみの測定のためには、ひずりを伴わない格子の格子定数の加熱による変化を正確に求めておかねばならない。この標準の熱膨張挙動は Gorton ら⁸⁾ が、すでに測定した熱膨張係数と人工ヘマタイトの標準試料による測定結果とから求めた。

2) でいう可逆的変態とは、加熱により別の安定構造に変態することが実際に起こりうるか否かを加熱しながらX線的に追跡することで確認しようとするものである。

なお、温度の測定は標準銀粉末(日本材料学会提供)を測定試料に混合

し、銀の格子定数の測定から温度を算出する方法で行なった。塊状試料の場合には表面に薄く銀粉を付着させて測定した。

(1) ヘマタイト結晶の熱膨張挙動

加熱による熱膨張の測定はイタビライト(ブラジル産)の外に南アフリカ産の鉱石、人工ヘマタイトとしては、メルク社製(ドイツ)と国産のものについて行なった。

天然鉱石については粉状および塊状のそれぞれについて測定した。

図4に、人工と天然のヘマタイトの測定結果の一例を示した。この場合のイタビライトは粉状試料である。

同図中、点線で示したのはGortonらのエルバ鉱石(イタリア産)による測定結果であり、参照のために併記した。

熱割れを示さないアフリカ産鉱石および人工ヘマタイトによる測定結果は a_0 も c_0 もほぼ同じ傾向であった。

たとえば a_0 については、いずれも室温 $\sim 100^\circ\text{C}$ 付近まではやや大きい熱膨張係数値を示している。一方、イタビライトはむしろGortonらの結果に近い傾向を示している。

細部を除けば、いずれも全体としてはGortonらの結果とほぼ一致している。しかし c_0 については、イタビライトに関して著しい特徴が認められる。すなわち、熱割れ温度範囲に急激な減少が起り、さらに高温では再び上昇している。この傾向は他のヘマタイトについては見られないものである。

塊状と粉状による差はほぼ認められない。ただ、イタビライトの場合、 c_0 の減少がやや低温(約 200°C)で起り、しかも高温まで続いていること、そして減少が粉末の場合より小さい点が相異している。

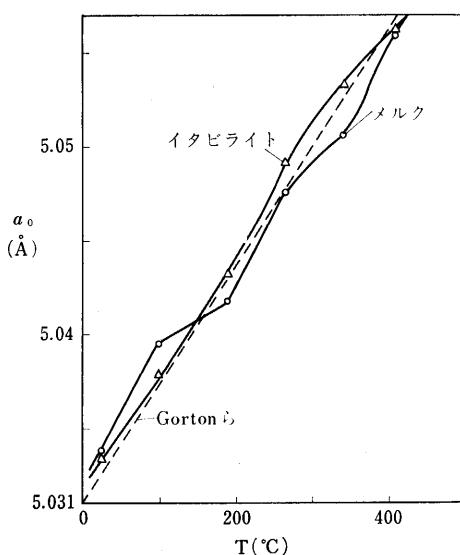
a_0 と c_0 の値はヘマタイトの(214)と(108)の11つの回折線から求めたものであるが、同様に(214)と(116)、(108)と(116)から求めた値もほぼ一致していた。しかし粉末の場合にやや相違が認められた。

(2) 加熱による回折図形の変化

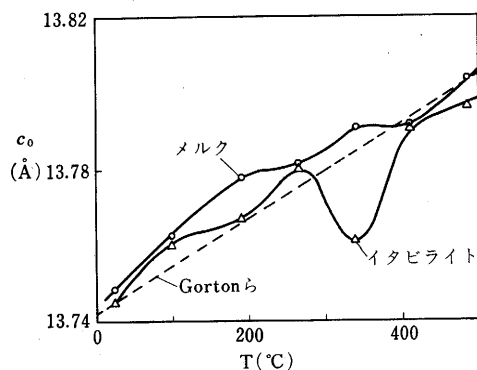
加熱に伴う構造変化を回折図形の変化から観察したが、特に顕著な変化は起こらなかった。しかし相対強度の変化がイタビライトで認められた。

回折線の強度を半価幅と回折線の高さの積(積分強度)で求め、その回折線の最大強度を基準にとった強度比を温度にたいしてプロットすると図5に示したように、イタビライトの場合に著しい変化が認められた。

すなわち、(214)回折線は熱割れ温度範囲で強度が低下し、(108)回折線は逆に増加している。また、イタビライトにのみ観察される(006)回折線は熱割れ温度以上で連続的に減少している。これにたいして、他のヘマタイトの場合には明瞭な変化は認められない(顕著ではないがインド鉱石の一部にも強度変化が観察された)。



(a)



(b)

図4

(3) 考察

以上の実験結果から次のことが推論できる。

まず格子定数の変化については、この測定が325メッシュ以下の微粉試料によるもので塊状試料によるものではないので、塊状について考えられるような各結晶粒間の相互作用、たとえば熱膨張の阻止効果などは考えられない。それにもかかわらず熱膨張に異常性が現われることは、結晶そのものの性質と関連しているものと考えなければ説明できない。この点はさらに積分強度の変化によっても考えることができる。一般に積分強度はひずみ効果や粒度効果に対して比較的鈍感であり、その変化は次のことを意味する。

a) 回折線に対応する相の相対的存在量の変化。

b) 結晶格子中の原子の配列の一部変更、もしくは変位。

イタビライトの場合に前者の可能性はない。なぜなら、イタビライト以外の相を示すピークは認められず、また

全回折線がその相対強度を保ちながら変化するのではなく、図5に示したように(214)の変化に対応して逆の傾向に(108)が変化しているからである。

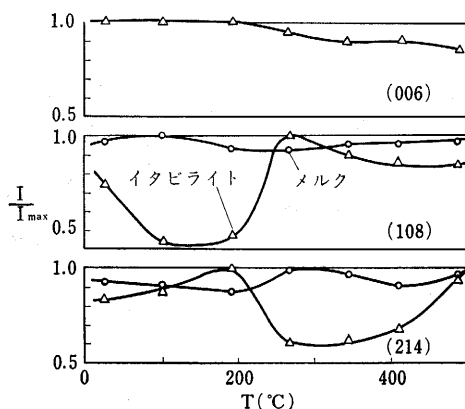


図5 回折線強度の加熱による変化, CoK α 線使用

結局、原子の配列の一部変更もしくは変位が起こっていると考えられる。

ところで、イタビライトは結晶構造的には α -Fe $_2$ O $_3$ 構造を基礎にしていることは確かである。この構造は図6に示したように六方格子の底面に酸素が稠密に積重ねられたもので、6層の積重ねで単位胞ができています。つまりこの酸素原子層が(006)格子面を作っている。同図は鉄イオンによる単位格子を示したもので、図中の小矢印は鉄イオンの上下方向の変位を示す。

一方、この単位胞の中には6分子のFe $_2$ O $_3$ が含まれているが、イタビライトについて求めた密度の値 $\rho=5.24$ を用い、実測した単位胞の体積を使って分子数を計算すると5.95分子となる。このことは、この鉱石が空位をもった結晶格子で作られていることを意味している。

もともと、この物質は antiferro 磁性的物質であり、酸素層の上に鉄イオンを積重ねた六方晶格子も、その原子の位置は Jahn-Teller 効果でかなりひずんだ位置であり、鉄イオンの積重ねも相互のクーロン斥力で定まる安定位置を取らねばならないから、もし空位を含むとしてもかなり制約されることになる。

空位の導入と各原子の再配列(導入前の安定位置からの微小変位)に基づいた構造因子の計算から(006)回折線の出現が可能となるように結晶構造を求めることが、観察した実験結果を説明するための基礎である。そして膨張時の原子の変位を、C軸方向の異常膨張と対応させながら考えて、強度変化の観察事実と構造因子の計算が示す傾向とが一致するかを検討しなければならない。これについては現在、計算を行なっているので別の機会に述べることにする。

ここで、ついでに指摘しておかなければならないことは、観察された強度変化はかなり大きな変位と対応しう

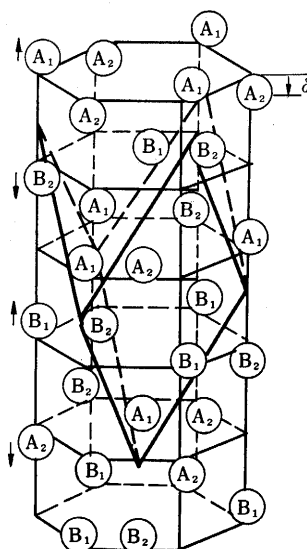


図6 α -Fe $_2$ O $_3$ のFeイオン格子。

太線は斜方面体格子

すなわち、加熱実験が示しているように、現象としての異常性は結晶内部における異常性に結びついていると考えられるので、ミクロ的な解明がない限り、現象としての熱割れをひき起こす内在的原因をつきとめることはできないし、熱割れの阻止対策も考えられない。(1967年10月16日受理)

文 献

- 1) 安藤, 浜田: 鉄と鋼, **52**, 9, 1415 (1966).
- 2) 石光: 鉄と鋼, **53**, 3, 406 (1967).
- 3) 柳橋, 大場他: 鉄と鋼, **52**, 11, S17 (1966).
- 4) 山田, 小山: 鉄と鋼, **53**, 3, 410 (1967).
- 5) 石光, 菅原, 手戸: 鉄と鋼, **50**, 3, 313 (1964).
- 6) 柳橋, 大場他: 鉄と鋼, **53**, 5, S15 (1967).
- 7) R. W. Wyckoff: "Crystal Structures" Interscience Publ. Inc., New York, Sec. I, Chap. V, text page 4 (1948).
- 8) A. T. Gorton et al.: Trans. Met. Soc. AIME, **233**, 1519 (1965).

