

討 2

焼結機構より見たプレットの異常性状

住友金属 中央技術研究所 ○渡辺正次郎 吉永真弓

福田亮一郎

プレットの性状はその焼成度如何によって大きく変わるが、焼成不良のものに於ては、往々にして他のプレットに見られない特異な性状を示すことがあり、その高炉操業に及ぼす影響も又無視できない場合がある。当所では、かねてから高炉装入物の還元時における異常性状の検討を進めてきているが、このような特異な性状を示す輸入プレットについて、その焼結機構との関連性に関して、これまでに得られた知見について報告する。

1) プレットの焼結機構

プレットの焼結機構即ち鉍粒の結合方式は通常 1. γ マタイト結合 2. スラグ結合 とに大別されるが、鉍粒付近の雰囲気如何によつては、3. マグネタイト結合 も存在しうる。 γ マタイト結合は 1000°C 以上の高温に於ては、 γ マタイト粒が再結晶を行い、round grain となる。この際、スラグメルトの存在は粒の球状化を促進する。 γ マタイト粒間の結合性は、 γ マタイトが球状化するに従つて向上するが、熱効果と共に、スラグメルトの存在は結合性に悪影響を与えるが、その過剰の存在は鉍粒を互に孤立させるので、粒間の結合、ひいては焼成プレットの強度に悪影響を及ぼす。一才、これまで観察してきた輸入プレットの異常性状は、そのほとんどが焼成不足の状態にあり、かかる性状と焼結機構との関連は、いさゝか、 γ マタイト結合にかたよるを得ないが、以下異常膨張、圧潰強度の異常低下、還元粉化の3項目について、事例をあげることにする。

2) 還元時異常膨張(Aプレット)と γ マタイト結合(再結晶)

本プレットはその輸入当初のもの ($\text{Fe } 68\%$, $\text{T-Gangue } \text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaO} + \text{MgO}$ とし 32.5% , 圧潰 200 kg) は、還元時に異常膨張を起し、高炉操業に悪影響を及ぼした。この膨張の原因は、終局的には繊維状鉄の発生に帰せられるが、プレット中の γ マタイトに見られる焼成不足に基づく著しい連晶組織が、その還元速度を大にしこの急激な還元がウスタイト表面からの繊維状鉄の急速な発生成長を促している。即ち本プレットのミクロ組織は、不規則で angular γ マタイト粒よりなり、粒間結合は進んでいず、焼成効果が著しく悪かったと考えられる。さらに個々の γ マタイト粒を反射偏光下で観察すると、 γ マタイト単結晶の σ 軸向な $\vee$ 形 σ 軸向の連晶よりなり、鉍粒の再結晶も又微弱であることを示している。次に還元過程における性状を知る目的で CO/CO_2 の比を変えて、 γ マタイト マグネタイト、ウスタイト及び金属鉄各相の安定域で還元させ、各々の強度変化を求めると共に組織観察を行なった。3. γ マタイト $\rightarrow$ マグネタイト変化の過程で強度が急激に低下しており、ミクロ組織からも鉍粒の崩壊が見られた。よつて高温顕微鏡を用い、 γ マタイト $\rightarrow$ マグネタイト還元段階の直接観察を行なった結果は

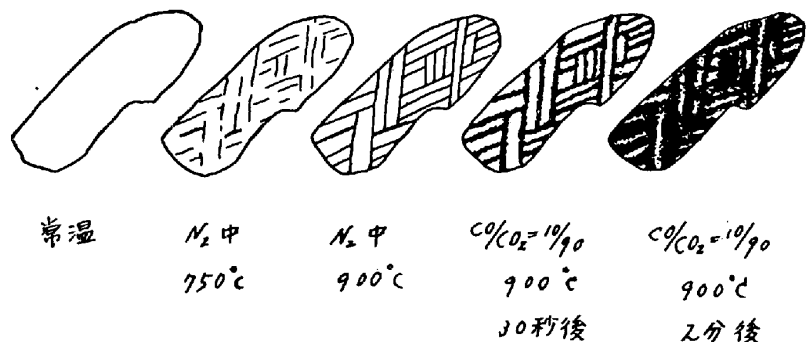
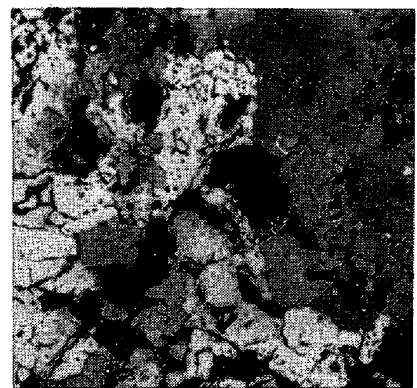
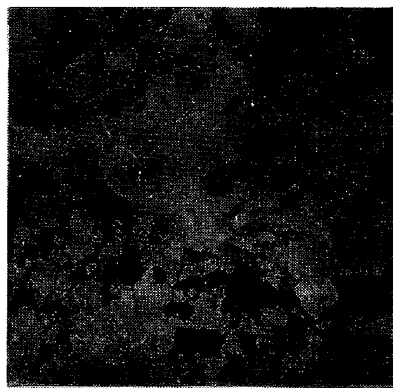


図 1 高温顕微鏡下における還元過程のスケッチ

(実験条件: 900°C まで N_2 気流, 900°C 恒温で $\text{C}/\text{CO}_2 = 1/90$ のガス通入) N_2 中加熱過程において, 約 750°C より γ -マタイト連晶の $\{0001\}$ トレースに沿って弱線を生じ始め, 900°C で弱線は顕著となり, しばしばクラックを生じる。連晶組織を示さない他結晶の部分では弱線の発達ほとんど見られない。還元が不雰囲気では, この弱線及びクラックに沿ってまず還元を開始し, 全体に及ぶ。この状況を図1のスケッチに示す。この場合連晶してない γ -マタイトよりも還元は急速である。

この γ -マタイト連晶の再結晶と異常膨張との関係を写真1 a, b, c に示した。試料は何れも現地に於ける焼成試験の際に採取したもので, この時期に於いては, $\text{T.Fe } 65\%$, $\text{SiO}_2 4\%$ を目標として海砂をゾード中に添加して粒間結合の強化が計られている。a 試料に於いては初期のものと同様の γ -マタイト粒は angular であり, 著しい連晶組織を示しているのに対して, c 試料は焼成効果が充分で, γ -マタイト粒は round となり, 単結晶も不規則で round なものとなって再結晶組織を示している。b は a, c の中間のものであり連晶は a の如く複雑でなく γ -マタイト単結晶は grain growth している。組織で a から b, c と変わるとつれ, ふくれ指数も急激に低下していることが示されている。



a
ふくれ 226%

圧潰 209 MPa

b
ふくれ 51%

圧潰 267 MPa

c
ふくれ 18%

圧潰 245 MPa

写真1. Aプレットのマイクロ組織

繊維状鉄の発生機構については明らかではないが, 本プレートに於ける連晶組織の崩壊は, 結果として本プレートをガスとの接触面に関する限り極微粉の集合体と見なせるまでに至らしめて, ウスタイトまでの還元を急速に行わせ, さらにウスタイト $\rightarrow$ 金属鉄への還元過程ではガス接触の良好なプレート外周部のウスタイト粒表面から金属鉄を繊維状に急激に成長させ, 逐時内部に及ぼせる。従って異常膨張を抑制する手段としては, 加熱効果を向上せしめて γ -マタイトの連晶組織を不規則 round な単結晶及び粒よりなる粒間結合の良好な再結晶組織とある必要がある。

3) 圧潰強度 (A及びBプレート) とマグネタイト核

前項に述べた如く, 本プレートはその膨張阻止のため海砂を添加しているが, 昨々2年果その圧潰強度がそれまでの 200 MPa 以上をはるかに割り 150 MPa 程度を上下するようになっていた。その原因は写真2に示すようなマグネタイトの核と γ -マタイト殻からなる二重構造と主としてマグネタイト, γ -マタイト境界層に発生するクラックの存在にあることができた。この種のプレッ

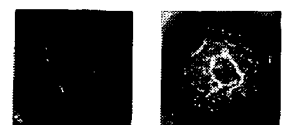


写真2. Aプレートに二重構造とクラック

トでは FeO がかなり高く $2\sim5\%$ に達するがマグネタイトの大部分は中心部にroundな形で存在し、粒間結合も良好である。しかしながら、核部全体としてはマグネタイト結合よりもスラグ結合に近く、このスラグは写真3における晶出状態、 MgO に富む原鉱の脈石成分、及び海砂の添加等の事実から見て、フェライト $2(\text{FeMg})\text{O}\cdot\text{SiO}_2$ である公算が強い。

一方周辺部のマタイト層もangularなものは少なく、全体として丸味を帯び、粒間結合はかなり良好であり、中間部はマグネタイトの酸化過程を反映して、マタイトとWidmanstätten類似の共生組織を示している。このようなマグネタイト核を含む重構造の成因については、急熱によって強固なマタイトの外殻が生成し、これが内部のマタイトの供給を阻むためという説が有力であったが、現地側ではフィード中の Si が増加したためであるとし、浮選による脱硫装置を計画中であるという。何れにしても外殻、内核ともに結合がかなり良好であると判断されるのに、圧潰強度が異常に低いのはクラックの発生によることは明らかである。同様のクラックの発生原因については再結晶中のマグネタイト核の外殻マタイトからの収縮、あるいは熱応力があげられている。このマグネタイト核はBプレットのPilot Plant試験段階でも認められた。本プレットは T-Fe 67, FeO 6%と FeO が異常に高く、磁選によるプレットの分離が可能であったので磁性プレット・非磁性プレットの各々別個に強度を測定したところ、非磁性プレットの圧潰強度 244 kg/p に対して、磁性プレットは85%でありかつ磁性プレットは破断に際して中心部に球状の強磁性核を残して破断し、マグネタイト核とマタイト殻の境界層にクラックその他の欠陥の生じていることが察せられた。

2重構造についてはかなり以前から発表され、現地側でもその事実を認めてその対策をたてているようであるが、この他未確認ながら、フェライトがボンドとなっている酸化プレットはこのAプレット以外には例の少ない一種の異常構造であると考えられる。これもクラックとともに2重構造が消滅すれば解決される問題ではあろうが現地側の早急な解決が望まれる。

4) 還元粉化とマタイト結合(Cプレット)

還元粉化は $400\rightarrow 600$ ℃の低温域のマタイト $\rightarrow$ マグネタイト還元初期段階に発生するもので、従来焼結鉱のみに起るものとされ、プレットにはその顕著な例を見なかった。当所での試験結果(試験条件: 試料 5 mm , 500 g ガス, CO 30%, N_2 70% 15 l/min , $500^\circ\text{C}\times 1\text{ hr}$)を 3 mm の粉率で見ると、他のものが5%以下にとどまっているのに対して、Cプレットでは10~20%あるいはそれ以上に達し、ほぼ焼結鉱同様の粉化傾向を示している。本来、本プレットは初期のAプレットと同程度に品位が高いが(T-Fe 67, T-Gangue 2.5%) Aプレットのように異常膨張を起す特殊な構造はもっていない。焼結鉱の還元粉化防止策として造滓成分の増加が効果をおさめていることから、本プレット

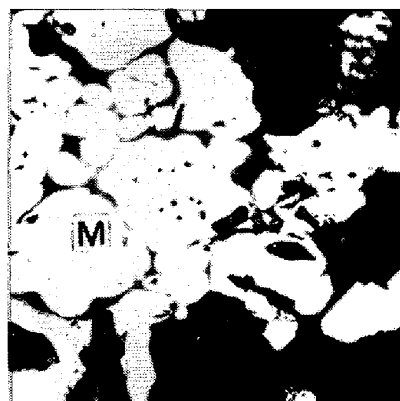


写真3 Aプレットの核部マイクロ組織

M: マグネタイト

F: フェライト

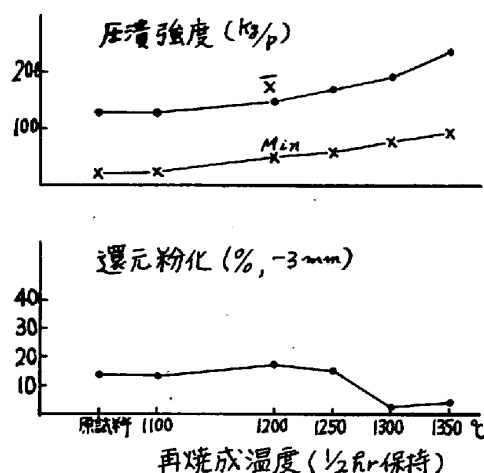


図2 Cプレットの再焼成効果

の品位が高いことが還元粉化の一因であることは容易に察せられる。即ち焼成過程において、スラグメルトによるマタイト結合の促進は期待し難く、高温焼成のみによって結合の強化を計らざるを得ないが、まだこの高温焼成を長期間維持するまでには至っていない。43年4月和歌山に到着した本プレットの圧潰強度は130%程度で明らかに焼成不良であった。よってこのプレットをベースとして1100~1350℃の各温度に30分間保持して再焼成を行なった。その結果は図3に示すように、1300℃焼成あるいは圧潰強度200%以上の条件下では還元粉化は完全に抑制しうること、及び原試料の焼成推奨温度は1100℃程度にすぎないことが判明した。組織観察の結果によると原試料ではマタイト粒の成長が小さく、かつ粒間結合も不充分であるのに対して、高温焼成ものでは比較的3次元的な網目構造をとり、かつ結晶成長が著しいため粒間結合も緻密になっている。またマタイト→マグネタイトの還元による構造変化のため、前者の粒間結合が破れ、各粒子が分離しているのが認められる。この焼成度と還元粉化との関係は多数の現地直送分について調査中であるが、図3にその一例として荷重軟化試験における還元温度と還元ガスの圧力との関係を示す。焼成不良のプレットにおいては、500℃付近から還元粉化が始まり、これに沈積物が加わって通気が障害されるため、送入される還元ガスの圧力が著しく増大するが、圧潰強度が200%を越す程度にまで焼成されたものでは還元粉化は完全に抑制され、再焼成実験の結果とほぼ一致した。

以上本プレットの還元粉化は焼成不足に基づくものであり、対策としては高温焼成以外には考えられないが、その焼成度の一つの目安として圧潰強度200%以上であればほぼ良好という見当がついた。正確にはなお今後の調査検討にまかねばならないが、この程度の強度であれば、その維持確保には了したる困難は伴わないように考える。

5) 総括

以上プレットの異常性状として、還元膨張、圧潰強度の異常な低下、および還元粉化をとり、これ等と焼結機構、あるいは組織との関係を明らかにして、各々の成因、対策を述べた。ここに結びとしてAプレットの還元粉化性とCプレットの異常膨張傾向の有無について言及すると、Aプレットの還元時連晶組織に発生する弱線あるいはクラックは一種の還元粉化であるが、これが4)で述べた還元粉化試験条件の下では粉率(-3mm)が2~5%で、Cプレットに比べてはるかに小さく、両者の結合度の差がここに現われていると考えられ、又Cプレットには連晶その他のSub Structureが存在しないので極端な膨張は起らないと思われる。即ち成分的極めて近似している両プレットでもその原鉱の性状、結合度により、その特性に大きな差があると考えられる。

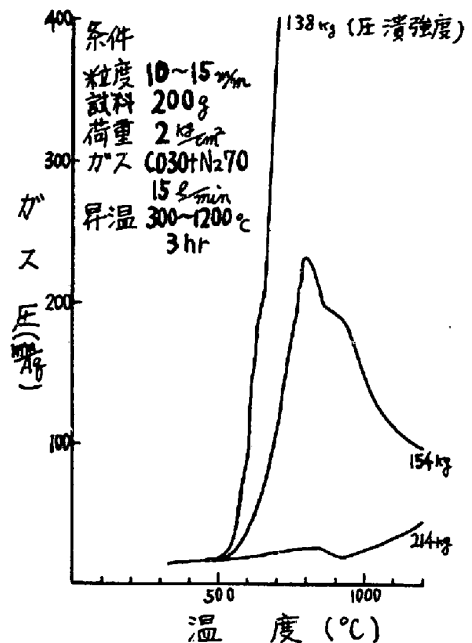


図3 Cプレットの荷重軟化試験における温度とガス圧の関係