

Table 2. Mechanical properties of cold-rolled strip sheet.

| | Thickness (mm) | Number of coils | Yielding point kg/mm ² | | Tensile strength kg/mm ² | | Elongation % | | Erichsen value mm |
|---------------------|-------------------|--------------------|--------------------------------------|-------|--|-------|-----------------|-------|-------------------------|
| | | | L | C | L | C | L | C | |
| Oxy. conv. steel | 0.6 | 256 | 22.18 | 23.24 | 33.87 | 34.50 | 43.04 | 42.69 | 9.95 |
| | 0.8 | 429 | 21.93 | 22.95 | 34.01 | 34.68 | 43.84 | 43.52 | 10.36 |
| | 0.9 | 48 | 21.75 | 22.72 | 33.78 | 34.06 | 44.04 | 44.02 | 10.80 |
| | 1.0 | 576 | 20.01 | 21.83 | 33.21 | 33.76 | 44.43 | 44.40 | 10.80 |
| | 1.2 | 189 | 21.92 | 22.83 | 33.57 | 34.26 | 43.84 | 43.57 | 11.14 |
| O. H. steel | 0.6 | 71 | 23.99 | 25.17 | 35.72 | 36.31 | 40.88 | 40.44 | 9.73 |
| | 0.8 | 208 | 22.38 | 23.35 | 34.21 | 34.77 | 42.87 | 42.86 | 10.18 |
| | 0.9 | 58 | 21.34 | 22.33 | 33.87 | 34.46 | 43.21 | 42.57 | 10.59 |
| | 1.0 | 99 | 22.22 | 23.37 | 34.27 | 34.91 | 42.95 | 42.44 | 10.35 |
| | 1.2 | 127 | 21.82 | 23.18 | 33.93 | 34.66 | 42.64 | 42.47 | 10.84 |

侵蝕線を得たことは Fig. 10 に見られる通りである。最近は各種煉瓦ともに品質が向上し、特にタードロマイト煉瓦が格段によくなったので、鋼浴、炉底、出鋼側ともにタードロマイト煉瓦を使用、装入側の焼成ドロマイト煉瓦も2段積を1段積に変え、炉底も下げて内容積を大としている。このために試験的に重装入した結果築炉直後の最も内容積の小さい時でも、55~57 t 程度の出鋼をスロッピングを伴わずに出来るようになり、耐火物原単位も 12 kg/t 以下と低下した。

V. 総 括

試験転炉における足掛3年の研究の結果、耐火材、操業法に自信を得て、容量 50 t の転炉を有する新純酸素転炉工場が、わずか 10 カ月の短期間に建設された。この新工場の設備は、その配置、輸送方式、炉体、造塊方式、廃熱ボイラーおよび収塵装置などについて他に見られない多くの特色を有することは概説した通りである。

操業もきわめて順調で、試験炉で得られた成績を裏付けし、国内普通銑および耐火材を用い、月間 35,000 t 前後の良質鋼塊を生産しつつあり、近い将来の飛躍が期待されている。(昭, 33-6 寄稿)

塩基性エルー電弧炉々床ライニングの基礎的調査報告*

出口喜勇爾**・西村 富隆**

FUNDAMENTAL INVESTIGATION OF BED LININGS OF BASIC HÉROULT FURNACES

Kiyoji Deguchi and Tomitaka Nishimura

Synopsis:

(1) On the magnesite bed linings of Héroult furnaces, the extent of molten steel or slag penetration and their corrosion suffered were investigated fundamentally by chemical analysis, polarizing microscopic examination and x-ray diffraction. (2) In the linings, with which common alloy steels were melted, the deterioration effect is limited only to the depth of 10 to 15 mm, and fairly amount of iron oxides and limes penetrations are found in this layer. Therefore the periclase (MgO) absorbs much iron oxides, which are contained in solid solution as magnesioferrite (MgO·Fe₂O₃). Such silicates as monticellite (CaO·MgO·SiO₂), merwinite (3CaO·MgO·2SiO₂) and dicalcium silicate (β-2CaO·SiO₂) exist in the area between periclase grains. (3) In the linings used for melting of high chromium alloy steels at higher temperature, more severe changes in quality reach the depth of about 85 mm, into which much chromic oxides, iron oxides and limes penetrate. Thus chromic oxide, iron oxides and

* 昭和 33 年 4 月本会講演大会にて発表 ** 日本特殊鋼株式会社

periclase react each other and picotite-chromite solid solutions ($MgO \cdot Cr_2O_3 - FeO \cdot Cr_2O_3$) are precipitated, on the other hand limes form monticellite in the matrix. (4) Besides, investigations were made on slaglike material heaped on bed lining, magnesia and chromium bricks used for furnace wall. Slaglike material is molten compound of slag, magnesia and chromium bricks, and consisted of magnetite ($FeO \cdot Fe_2O_3$), forsterite ($2MgO \cdot SiO_2$), monticellite, diopside ($CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$), periclase and spinel ($MgO \cdot Al_2O_3$) etc. Magnesia bricks are not deteriorated on account of spalling, and consisted by periclase, forsterite and monticellite. Head of chromium brick changes in quality, and its mineral components are spinel, magnetite, forsterite and glass. (5) Finally, mechanisms of corrosion of magnesia lining by slag and molten steel are considered.

I. 緒 言

塩基性エルー電弧炉々床ライニングのスタンプ材料あるいはスタンプ法などをいかにしたならば、熔鋼および鋼滓による侵蝕あるいはそれらの浸透を可及的に少なくしライニングの寿命を長くしうるかを研究することを目的としているが、先ずその第一歩として熔解を繰り返した後においては、マグネシヤライニング表面層がいかような変質をうけているかを調べてみた。

すなわち一般特殊鋼と高 Cr 特殊鋼の熔解をそれぞれ別に繰り返していた 2 炉からマグネシヤライニング試料を採取して、これらについて偏光顕微鏡試験、化学分析 X 線分析などを行い、熔鋼および鋼滓による侵蝕ならびにそれらの浸透状況を調査し比較検討した。なお参考までにライニング上に堆積していた鋼滓状物質、炉壁マグネシヤおよびクロム煉瓦などについても同様に調査した。

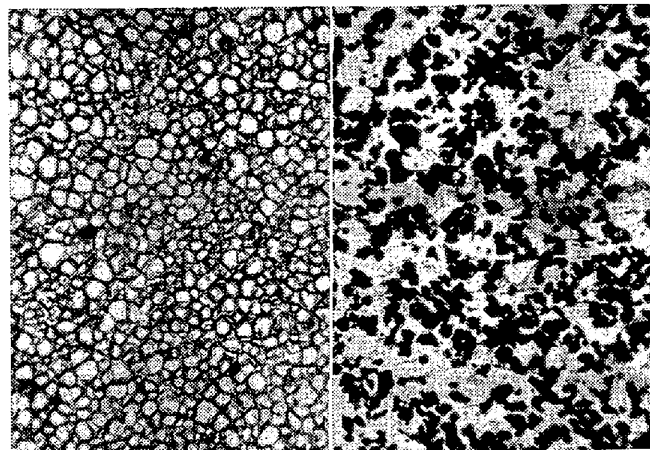
II. 試験方法

マグネシヤライニング塊、鋼滓状物質、マグネシヤおよびクロム煉瓦などの縦断面各層より厚さ約 0.01 mm 程度の薄片を作り出し、偏光顕微鏡により組織および光学的性質を調べ、また薄片近傍からは粉末試料を採取しこれについては化学分析、X 線分析、浸液法による屈折率測定などを行った。かくして得た結果を総合して前記試料の構成物質を決定した。

III. 試験結果

(1) ライニング試料 1

これは一般特殊鋼を熔解していた電弧炉のもので、ライニング表面から各深さにおける化学組成は Table 1 中に示すとおりである。先ず内部の健全層を見ると、MgO は 60~67% で、組織的には Photo. 1 (a) のごとく無色透明の periclase (MgO) 粒が大部分をしめ、それらのわずかの粒間は monticellite ($CaO \cdot MgO \cdot SiO_2$) および forsterite ($2MgO \cdot SiO_2$) の珪酸塩化合



(a) Inner part. (b) Surface layer.
Photo. 1. Microstructures of lining block 1.
Open nicol, $\times 70$ (2/3).

(a): Round white grains, periclase; narrow rims around the periclase grains, monticellite and forsterite. (b): Black grains, periclase; light areas between periclase grains, monticellite and a little forsterite.

物でうめられている。しかしこの両者は検鏡によつてはその区別が困難であるので、X 線廻折法により両者の存在を確認した。つぎに侵蝕をうけた表面変質層 (約 10 mm) を見ると、この層には Fe_2O_3 および FeO が浸透しており、熔鋼の影響をうけていることが明らかである。顕微鏡組織は Photo. 1 (b) のごとく periclase 結晶粒は酸化鉄を吸収し、magnesioferrite ($MgO \cdot Fe_2O_3$) 固溶体となり黒色を呈しており、また粒間マトリックス部は内部健全層に比しかなり広く monticellite で形成され、forsterite もわずかに介在している。なお X 線廻折法によつても periclase, magnesioferrite, monticellite, forsterite などが確認された。

(2) ライニング試料 2

これも一般特殊鋼を熔解していたものである。内部健全層では MgO は 75~76% で、組織的には試料 1 の内部とほとんど同じである。しかし表面侵蝕層においては Table 1 中に示したごとく CaO がかなり浸透しており、したがって CaO を含む珪酸塩化合物がマトリック

Table 1. Chemical composition of lining block 1, 2 and 3.

| Sample | No. | Depth (mm) | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | Cr ₂ O ₃ | FeO | MnO | CaO | MgO |
|----------------|-----|------------|------------------|--|--------------------------------|--------------------------------|-------|------|-------|-------|
| Lining block 1 | ① | 0~10 | 16.00 | 6.09 | 11.50 | 0.27 | 8.41 | 0.14 | 14.00 | 44.43 |
| | ② | 20 | 14.45 | 8.03 | 1.47 | tr. | 4.28 | 0.13 | 13.36 | 58.50 |
| | ③ | 45 | 11.74 | 9.65 | 1.47 | tr. | 1.04 | 0.08 | 15.64 | 59.93 |
| | ④ | 80 | 10.15 | 7.64 | 1.79 | tr. | 0.89 | 0.08 | 11.60 | 66.83 |
| Lining block 2 | ① | 0~15 | 9.60 | Al ₂ O ₃ +Fe ₂ O ₃ | | | | | | |
| | ② | 7 | 10.74 | 8.00 | | 0.44 | | 0.34 | 13.20 | 69.02 |
| | ③ | 55 | 9.46 | 6.40 | | 0.21 | | 0.31 | 14.56 | 68.06 |
| | ④ | 90 | 9.56 | 6.90 | | 0.00 | | 0.11 | 7.40 | 76.53 |
| Lining block 3 | ① | 0~5 | 23.95 | 3.74 | 6.81 | 18.18 | 8.24 | 0.14 | 19.10 | 19.47 |
| | ② | 15 | 13.14 | 3.63 | | 29.20 | 15.84 | | 14.87 | 24.08 |
| | ③ | 30 | 12.02 | 6.08 | | 37.67 | 14.40 | | 13.44 | 15.93 |
| | ④ | 50 | 10.64 | 5.16 | | 36.90 | 17.30 | | 11.73 | 19.06 |
| | ⑤ | 65 | 9.62 | 6.06 | | 33.77 | 15.84 | | 11.73 | 23.54 |
| | ⑥ | 85 | 10.20 | 9.52 | | 32.48 | 12.96 | | 9.72 | 25.62 |
| | ⑦ | 115 | 11.69 | 5.75 | | 2.70 | 3.60 | 0.45 | 10.44 | 64.71 |
| | ⑧ | 125 | 11.15 | 3.45 | | 0.58 | 3.24 | 0.14 | 9.20 | 70.49 |
| | ⑨ | 135 | 16.45 | 5.45 | | 0.40 | 4.80 | 0.12 | 14.01 | 56.11 |
| | ⑩ | 165 | 27.65 | 6.50 | | 0.00 | 4.80 | 0.12 | 10.30 | 47.80 |
| | ⑪ | 185 | 22.64 | 5.40 | | 0.00 | 3.60 | 0.18 | 8.99 | 54.55 |

ス部に多く生成されている。すなわち periclase 粒間は monticellite, forsterite, meruwinite (3CaO·MgO·2SiO₂), dicalcium silicate (β-2CaO·SiO₂) などであめられているが、後の二つは量的には少ないためX線廻折によつては検出できなかった。しかし偏光顕微鏡において crossed nicol の状態で見ると、meruwinite は双晶面が一方向に (Photo. 2), dicalcium silicate はある角度をもつて二方向に走っているのが認められる。なお後者の屈折率が標準のものよりわずかに低い値を示したが、これは何かを固溶しているためと思われる。また表面侵蝕層の periclase 粒は酸化鉄を吸収し magnesioferrite 固溶体となり黄褐色となつている。以上のような結果から考えると、この試料は鋼滓の影響を多分にうけた部分のように思われる。

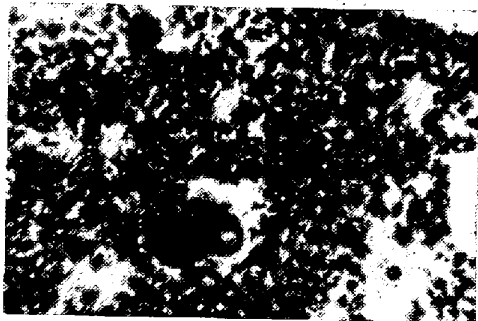


Photo. 2. Microstructure of surface layer of lining block 2. Crossed nicol, ×70 (2/3). Black grains, periclase; white or grey areas between periclase grains, meruwinite and monticellite; black larger area, pore.

(3) ライニング試料 3

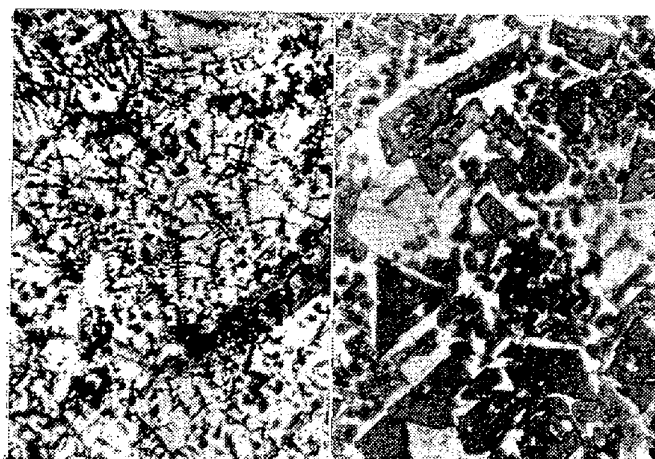
これは溶解温度の高い高 Cr 特殊鋼を繰り返し溶解していた電弧炉のもので、Table 1 中の化学成分からもわかるように、(i) ①の暗灰色変質層 A, (ii) ②~⑤の黒色変質層 B, (iii) ⑥~⑧の青白色健全層 C, (iv) ⑨~⑩の鶯色 D 層などの 4 層からなつている。

(i) 暗灰色層 A (①)

この層はライニング表面を約 5mm の厚さで覆っている部分で、B 層との境界がはつきりしている。化学組成は Table 1 中の第 3 試料①のとおりで、健全層 C に比し SiO₂, FeO, CaO などがかかなり高くなつており、Cr₂O₃ は 18% 程度存在している。顕微鏡組織は Photo. 3 (a) のごとく暗褐色の picotite-chromite 固溶体 (MgO·Cr₂O₃-FeO·Cr₂O₃) が樹枝状に析出しており、マトリックスは無色透明の monticellite である。なお X 線廻折によると picotite-chromite 固溶体は picotite (MgO·Cr₂O₃, 立方晶, a₀=8.305Å) の結晶型になつている。

(ii) 黒色層 B (②~⑥)

A 層直下おおよそ 80mm の深さにまで達する変質層で、熔鋼の影響をいちじるしく受け黒色を呈している。この層には Cr₂O₃ および FeO がかなり浸透し、その量はそれぞれ 29~37%, 13~17% におよんでいる。顕微鏡組織は Photo. 3 (b) に示したごとく、褐色角型のきれいな picotite-chromite 固溶体が多量に析出しており、マトリックスは monticellite と少量の forsterite で形成されている。さらにこの層の下部にはこれらの外



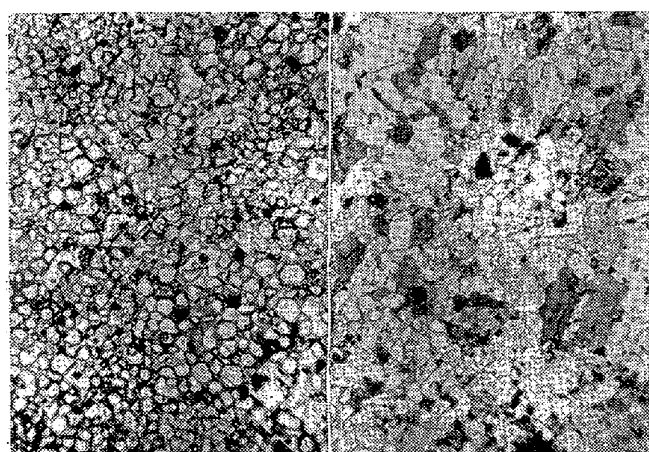
(a) Layer A. (b) Layer B.

Photo. 3. Microstructures of layers A and B of lining block 3. Open nicol, $\times 70(2/3)$. (a): Black dendritic crystals, picotite-chromite solid solutions; white and grey areas, monticellite. (b): Grey angular crystals, picotite-chromite solid solutions; rounded grains, periclase in which magnesioferrite particles precipitate; white areas, monticellite and forsterite.

に periclase 粒が存在し、その粒内には magnesioferrite 微粒が析出している。また上部より下部に行くにしたがつて picotite 固溶体および monticellite は減少し、forsterite が増加しており、なおこの層中には地金が粒状となつて多量に浸入している。picotite-chromite 固溶体の X 線廻折像は A 層のものと同様に picotite のそれに一致した。

(iii) 青白色層 C (⑦~⑨)

この層では MgO は 65~70% で、ライニングにおけ



(a) Layer C. (b) Layer D.

Photo. 4. Microstructures of layers C and D of lining block 3. Open nicol, $\times 70(2/3)$. (a): Rounded white grains, periclase; grey areas between periclase grains, monticellite and forsterite. (b): White and grey grains, forsterite and a little monticellite; dark small particles, periclase.

る健全部であり、その組織は試料 1 の内部とほとんど変りない (Photo. 4(a)).

(iv) 鶯色層 D (⑩~⑪)

これは前回とりこわし補修の際残留したライニング層であり、 SiO_2 は 22~27% で健全層 C に比し 10 数% 程高く、組織上も珪酸塩化合物が多量になつている。すなわち Photo. 4 (b) のごとくマトリックスは forsterite と少量の monticellite で形成され、この外にごくわずかの periclase 結晶が介在し、その中には magnesioferrite が析出している。

ライニング試料 3 の各層における構成物質は X 線廻折法により確認したが、今一例としてこの場合の X 線による同定についてつぎに簡単にのべる。CrK α 線による各層試料の廻折写真 (Photo. 5) より各廻折線に対応する結晶格子面間隔 d を求め、これらと既知物質の格子面間隔とを、反射強度を考慮に入れて、比較し同定を行った。その際既知物質の面間隔はすべて ASTM の X-ray powder diffraction card (1952) 掲載のものに準拠した。同定結果を Table 2 に示す。

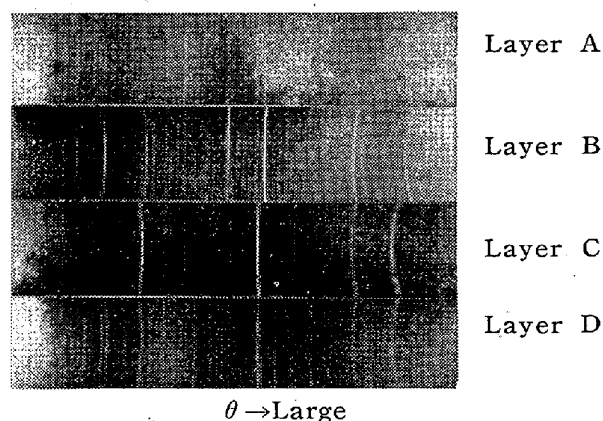


Photo. 5. X-ray diffraction photographs of lining block 3.

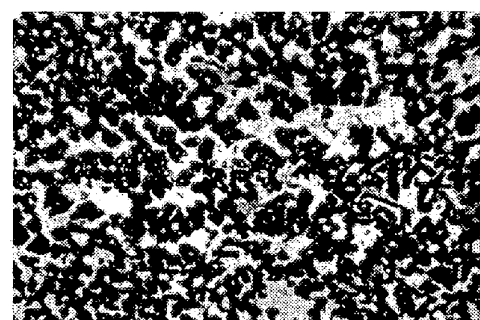


Photo. 6. Microstructure of slaglike material. Open nicol, $\times 70(2/3)$. Black grains, magnetite; white areas between magnetite grains, forsterite, monticellite and diopside.

Table 2. X-ray analysis data for lining block 3.

d. Crystal lattice spacing; S (strong), M (medium), W (weak) and VW (very weak) diffraction line intensities; figures in brackets, relative intensities when the intensity of the strongest line is 100.

| Layer A (0~5mm) | | | Layer B (30mm) | | | | Layer C (125mm) | | | | Layer D (165mm) | | | |
|-----------------|--------------------------|------------------------------------|----------------|------------------------------------|--------------------------|-----------------------|-----------------|-------|--------------------------|-----------------------|-----------------|-----------------------|--------------------------|-------|
| d (Å) | CaO·MgO·SiO ₂ | MgO·Cr ₂ O ₃ | d (Å) | MgO·Cr ₂ O ₃ | CaO·MgO·SiO ₂ | 2MgO·SiO ₂ | d (Å) | MgO | CaO·MgO·SiO ₂ | 2MgO·SiO ₂ | d (Å) | 2MgO·SiO ₂ | CaO·MgO·SiO ₂ | MgO |
| 3.13 | 3.15 | | 3.13 | | 3.15 | | 3.60 | | 3.62 | | 3.86 | 3.89 | | |
| M | (20) | | W | | (20) | | VW | | (40) | | M | (40) | | |
| 2.86 | 2.86 | | 2.92 | 2.942 | 2.92 | | 3.12 | | 3.15 | | 3.46 | 3.49 | | |
| M | (70) | | M | (20) | (20) | | W | | (20) | | W | (20) | | |
| 2.73 | 2.75 | | 2.74 | | 2.75 | | 2.91 | | 2.92 | | 3.13 | | 3.15 | |
| VW | (10) | | W | | (10) | | VW | | (20) | | W | | (20) | |
| 2.65 | 2.65 | | 2.63 | | 2.65 | | 2.59 | | 2.57 | | 2.98 | 2.99 | | |
| S | (100) | | W | | (100) | | W | | (50) | | W | (13) | | |
| 2.56 | 2.57 | | 2.55 | | 2.57 | | 2.55 | | 2.53 | | 2.75 | 2.77 | 2.76 | |
| S | (50) | | W | | (50) | | W | | (10) | | M | (40) | (10) | |
| 2.50 | | 2.514 | 2.50 | 2.514 | | | 2.50 | | | 2.51 | 2.50 | 2.51 | | |
| S | | (80) | S | (80) | | | W | | | (32) | S | (32) | | |
| 2.35 | 2.35 | | 2.39 | | 2.38 | | 2.48 | | 2.45 | | 2.45 | 2.45 | | |
| W | (10) | | VW | | (20) | | VW | | (40) | | S | (40) | | |
| 2.21 | 2.21 | | 2.27 | | | 2.26 | 2.41 | 2.42 | | | 2.42 | | | 24.2 |
| VW | (10) | | VW | | | (40) | W | (6) | | | VW | | | (6) |
| 2.11 | 2.10 | | 2.08 | 2.083 | | | 2.37 | | 2.38 | | 2.34 | | 2.35 | |
| M | (10) | | S | (100) | | | W | | (20) | | VW | | (10) | |
| 2.08 | | 2.083 | 2.02 | | 2.03 | 2.02 | 2.29 | | | 2.26 | 2.26 | 2.26 | | |
| M | | (100) | M | | (10) | (2) | W | | | (40) | W | (40) | | |
| 1.92 | 1.90 | | 1.92 | | | 1.95 | 2.10 | 2.10 | 2.10 | | 2.15 | 2.15 | | |
| M | (10) | | W | | | (2) | S | (100) | (10) | | VW | (40) | | |
| 1.81 | 1.81 | | 1.90 | | 1.90 | | 1.92 | | 1.95 | | 2.10 | | 2.10 | 2.10 |
| S | (90) | | VW | | (10) | | W | | (2) | | S | | (10) | (100) |
| 1.74 | 1.76 | | 1.87 | | | 1.88 | 1.80 | | 1.81 | 1.81 | 2.03 | 2.02 | 2.03 | |
| VW | (30) | | VW | | | (3) | M | | (90) | (3) | VW | (2) | (10) | |
| 1.71 | 1.71 | | 1.81 | | 1.81 | 1.81 | 1.73 | | 1.74 | 1.74 | 1.93 | 1.95 | | |
| VW | (30) | | W | | (90) | (3) | VW | | (10) | (100) | M | (2) | | |
| 1.68 | 1.68 | | 1.75 | | 1.76 | | 1.70 | | 1.71 | | 1.87 | 1.88 | | |
| VW | (10) | | W | | (30) | | VW | | (30) | | VW | (3) | | |
| 1.60 | | 1.603 | 1.74 | | 1.74 | 1.74 | 1.64 | | 1.67 | | 1.74 | 1.74 | 1.74 | |
| M | | (100) | VW | | (10) | (100) | W | | (10) | | S | (100) | (10) | |
| 1.58 | 1.59 | | 1.71 | | 1.71 | | 1.63 | | 1.62 | | 1.73 | | 1.71 | |
| M | (90) | | VW | | (30) | | W | | (10) | | VW | | (30) | |
| 1.50 | 1.50 | | 1.69 | | 1.68 | 1.67 | 1.58 | | 1.59 | | 1.66 | 1.67 | 1.68 | |
| M | (30) | | W | | (10) | (10) | W | | (90) | | W | (10) | (10) | |
| 1.47 | | 1.474 | 1.62 | | 1.62 | 1.62 | 1.57 | | 1.57 | | 1.63 | 1.62 | | |
| S | | (100) | VW | | | (11) | VW | | (8) | | VW | (11) | | |
| 1.39 | 1.39 | | 1.60 | 1.603 | | 1.48 | 1.48 | 1.485 | 1.490 | 1.490 | 1.61 | | 1.59 | |
| W | (10) | | S | (100) | | S | (75) | (75) | (32) | | W | | (90) | |
| 1.27 | 1.27 | 1.273 | 1.58 | | 1.59 | 1.57 | 1.42 | | 1.43 | | 1.57 | 1.57 | | |
| W | (10) | (100) | VW | | (90) | (8) | VW | | (20) | | W | (8) | | |
| 1.22 | 1.22 | | 1.49 | | 1.50 | 1.490 | 1.38 | | 1.38 | 1.395 | 1.49 | 1.490 | | |
| W | (3) | | VW | | (30) | (32) | W | | (20) | (20) | W | (32) | | |
| 1.20 | 1.20 | | 1.47 | 1.474 | | | 1.36 | | 1.36 | | 1.48 | | 1.485 | |
| W | (10) | | S | (100) | | | VW | | (20) | | S | | (75) | |
| | | | 1.40 | | 1.43 | | 1.35 | | | 1.35 | 1.44 | | 1.43 | |
| | | | M | | (20) | | W | | | (28) | W | | (20) | |
| | | | 1.39 | | 1.39 | 1.395 | 1.33 | | 1.33 | | 1.39 | 1.395 | 1.39 | |
| | | | VW | | (10) | (20) | W | | (10) | | M | (20) | (10) | |
| | | | 1.38 | | 1.38 | | 1.27 | 1.266 | 1.27 | | 1.38 | | 1.38 | |
| | | | VW | | (20) | | M | (6) | (10) | | W | | (20) | |
| | | | 1.31 | 1.319 | 1.32 | 1.315 | 1.21 | 1.213 | 1.20 | | 1.34 | 1.350 | | |
| | | | W | (20) | (10) | (10) | S | (15) | (10) | | M | (28) | | |
| | | | 1.27 | 1.273 | | | | | | | 1.33 | | 1.33 | |
| | | | S | (100) | | | | | | | VW | | (20) | |
| | | | 1.20 | | 1.20 | | | | | | 1.31 | 1.315 | | |
| | | | M | | (10) | | | | | | M | (10) | | |
| | | | 1.16 | | 1.16 | | | | | | 1.27 | | 1.27 | 1.266 |
| | | | M | | (30) | | | | | | M | | (10) | (6) |
| | | | | | | | | | | | 1.21 | | 1.20 | 1.213 |
| | | | | | | | | | | | S | | (10) | (15) |
| | | | | | | | | | | | 1.18 | | 2.19 | |
| | | | | | | | | | | | W | | (10) | |

(4) 鋼滓状黑色物質

これは側壁近傍のライニングを覆っていたところの黒色多孔質物質で、その化学組成は Table 3 中に示すとおりである。これによると Cr₂O₃, Fe₂O₃, MgO などが比較的大きくばらついており、組織もこれに応じた動きを示している。代表的な部分の組織は Photo. 6 のご

とく黒色不透明の magnetite (FeO·Fe₂O₃) 粒が多量にあり、マトリックスは forsterite と少量の monticellite で、この外に FeO を固溶せる diopside (CaO·MgO·2SiO₂) がわずかに介在するが、これは X 線廻折によつては検出できなかつた。なお場所によつては少量の periclase あるいは spinel (MgO·Al₂O₃) が認め

Table 3. Chemical composition of slaglike material, magnesia, and chromium brick.

| Sample | No. | Depth (mm) | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | Cr ₂ O ₃ | FeO | MnO | CaO | MgO | Total Fe |
|-------------------|-----|------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|------|------|-------|----------|
| Slaglike material | ① | Surface | 11.95 | 2.67 | | 15.71 | | 0.56 | 7.06 | 14.98 | 32.95 |
| | ② | 45 | 11.63 | 1.06 | 26.90 | 1.32 | 7.04 | 0.68 | 1.15 | 48.90 | |
| | ③ | 70 | 8.03 | 1.25 | 32.70 | 2.33 | 7.83 | 0.77 | 3.56 | 39.20 | |
| | ④ | Uncertain | 8.48 | 1.72 | 13.70 | 0.15 | 5.39 | 0.50 | 4.76 | 65.00 | |
| Magnesia brick | ① | Head | 3.49 | 2.35 | 1.27 | 0.15 | 0.00 | 0.16 | 0.00 | 91.60 | |
| | ② | " | 4.19 | 2.44 | 2.40 | 0.10 | 0.00 | 0.23 | 0.28 | 90.50 | |
| Chromium brick | ① | Head | 12.91 | 14.12 | | 19.38 | | 0.02 | 0.45 | 19.05 | 22.75 |
| | ② | 60 | 9.71 | 24.25 | | 28.35 | | 0.05 | 0.11 | 16.36 | 12.30 |
| | ③ | 100 | 7.56 | 24.40 | | 30.25 | | 0.06 | 0.00 | 15.96 | 11.18 |

られるので、この物質は鋼滓中にマグネシヤおよびクロム煉瓦が混入融合したものと推定される。

(5) 炉壁マグネシヤ煉瓦

煉瓦先端部はスポールしているため変質部なく、2個の煉瓦先端部の化学組成は Table 3 中のおりで、組織的には Photo. 7 のごとくライニング試料 1 の内部と大差はないが、珪酸塩マトリックスは X 線分析によると forsterite が monticellite よりやゝ多いようである。

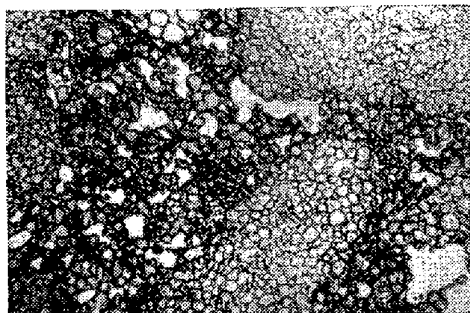


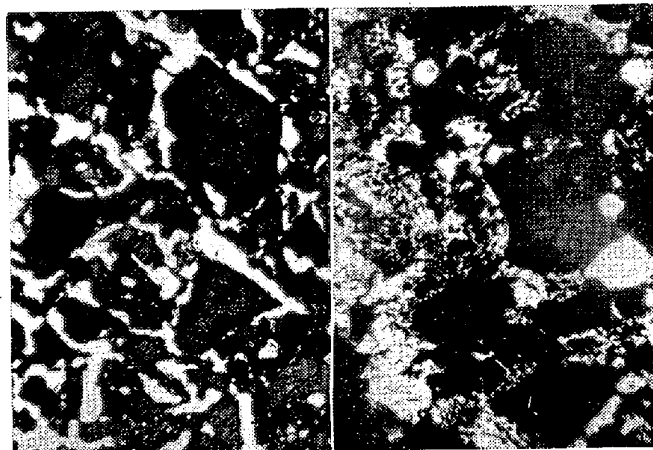
Photo. 7. Microstructure of magnesia brick. Open nicol, $\times 70$ (2/3). Rounded grains, periclase; narrow rims around the periclase grains, forsterite and monticellite; white larger areas, pores.

(6) 炉壁クロム煉瓦

これは炉壁マグネシヤ煉瓦と天井珪石煉瓦の間に積んであつたものである。内部の健全層は Photo. 8 (a) のごとく赤褐色の spinel 大粒と forsterite マトリックスよりなる。しかし先端部は Table 3 中に示したごとくかなり変質しており、組織を見ると spinel 大粒と黒色の magnetite 小粒が多く存在し、マトリックスは forsterite と glass からなっている (Photo. 8 (b))。

IV. 考 察

一般に耐火物はその構造的観点から高耐火性の粒部とこれを結合する低耐火性のマトリックス部とに分けて考えることができ、耐火物の損傷はこのマトリックス部の



(a) Inner part. (b) Head.

Photo. 8. Microstructures of chromium brick. Open nicol, $\times 70$ (2/3).

(a): Larger grains, spinel; matrices, forsterite; white areas, pores. (b): Larger grains, spinel; black smaller grains, magnetite; matrices, forsterite and glass.

化学的侵蝕に原因することが多いと考えられる。マグネシヤライニングについて熔蝕状況を考察して見ると、やはり上述のごとき機構により損傷をうけるものゝようである。

一般特殊鋼熔解の場合にはライニング表面層中に FeO および CaO が浸透するが、先にも述べたごとく FeO は periclase 粒内に吸収され magnesiöferrite 固溶体となり、CaO はマトリックス部に行き反応し、多量の monticellite および少量の meruwinite, dicalcium silicate など CaO を含む珪酸塩化合物が生成される。そしてマトリックス部がひろくなり periclase 粒密度が小さくなっている。ところが上述のごとき CaO を含む珪酸塩化合物は融点が比較的 low、熔解作業温度ではおそらく液体状になるであろうから、periclase 粒がこれとともに表面から徐々に流失するものと思われる。

高 Cr 特殊鋼熔解の場合には、熔解温度が先の場合より高いため熔鋼あるいは鋼滓とライニングとの反応がは

げしく、その反応変質層は約 85mm の深さにまで達している。すなわちこの層にはかなりの量の FeO, Cr₂O₃, CaO などが浸透して、Cr₂O₃ および FeO は periclase (MgO) と反応し picotite-chromite 固溶体 (MgO·Cr₂O₃-FeO·Cr₂O₃) が析出され、また一方 CaO はマトリックス部の forsterite (2MgO·SiO₂) と反応して monticellite (CaO·MgO·SiO₂) になると考えられる。したがってこの場合にもやはり熔解作業温度においてはライニング表面層にある融点の低い monticellite マトリックスが液体状となり、これより融点の高い picotite-chromite 固溶体粒を伴って流失することにより損耗されるものと考えられる。

V. 総 括

(1) 塩基性エール-電弧炉々床マグネシヤライニングに関し、熔鋼あるいは鋼滓の浸透およびそれらによる侵蝕状況を偏光顕微鏡試験、化学分析、X線分析などにより基礎的に調査した。

(2) 一般特殊鋼を熔解していた電弧炉の炉床ライニングにおいては、反応変質層は 10~15mm で比較的浅く、この層には FeO および CaO がかなり浸透している。したがって periclase 結晶粒は FeO を吸収し magnesioferrite 固溶体となっており、またマトリックス部には monticellite, meruwinit, dicalcium

silicate など CaO を含む反応生成物が生じている。

(3) 高 Cr 特殊鋼を熔解していた電弧炉のライニングでは、反応変質層が約 85mm の深さにまで達している。すなわちこの層にはかなりの量の Cr₂O₃, FeO および CaO が浸透して、Cr₂O₃ および FeO は periclase と反応し picotite-chromite 固溶体結晶となつて多量に析出し、また CaO はマトリックス部に行き monticellite を形成している。

(4) この外、ライニング上に堆積していた鋼滓状物質、炉壁マグネシヤおよびクロム煉瓦について調査した結果、鋼滓状物質は鋼滓、マグネシヤおよびクロム煉瓦の融合したもので、magnetite, forsterite, monticellite, diopside, periclase, spinel などで形成されており、マグネシヤ煉瓦はスポーリングのため変質部なく periclase, forsterite, monticellite からなり、クロム煉瓦は先端部がかなり変質し、その変質部は spinel, magnetite, forsterite, glass などからなる。

(5) 最後にマグネシヤライニングの、熔鋼あるいは鋼滓による侵蝕機構について考察してみた。

終りに臨み、本研究の発表を許可された大河原社長石原常務、玉置、佐々木両重役に謝意を表するとともに、試料採取、分析その他で御援助を載いた安藤、森脇飛世、木内の各位ならびに製鋼課の関係の方に御礼申し上げます。(昭. 33—7 寄稿)

鋼塊中の非金属介在物の生成経路に関する研究*

青 武 雄**・徳 田 種 樹***

STUDIES ON COMPOSITION AND PROCESS OF FORMATION OF NON-METALLIC INCLUSIONS IN STEEL INGOTS

Takeo Ao, Dr. Eng., and Taneki Tokuda, Dr. Sc.

The present report is an outcome of the results obtained during the study of the composition and process of formation of the so-called sand marks produced in steel ingots by the presence of non-metallic substances. The results are summarized as follows:

1. Scum patches are produced by the corrosion and spalling of the runner bricks.
2. α -Alumina aggregates are produced by oxidization of the aluminum deoxidizer during formation of steel ingots by pouring. Such aggregates are never produced if aluminum is not used.
3. Non-metallic inclusions produced in bearing steel, when extracted by dissolving the steel with hot sulfuric acid, are found to consist mainly of Spinel and a little amount of α -Alumina and Quartz.

* 昭和 33 年春本会第 55 回講演大会にて発表 ** 大阪大学教授、工博 *** 同助教授、理博