

ながら実害をもつ介在物がいずれに由来するかを知ることとは重要であるが仲々困難である。まず調査の第一段階として出鋼以後の介在物の変化を検討した。

Fig. 5 にレードル、鑄型内熔鋼および製品について各介在物の変化状況を示す。Al₂O₃ は高炭品ほど多くまたレードル試料と製品との差はみられない。SiO₂ および (FeO+MnO+Cr₂O₃) はレードル試料と製品でいちじるしい差がある。これは鋼塊凝固時シリケート系介在物が生成浮上するためであろう。内質の悪い鋼塊から抽出した介在物は大部分シリケートであつて、この種の介在物に起因する鋼塊内質の悪化も多いようである。

製管成績で内面不良による格下げ品は介在物の多いチャージに多くみられるが、この関係は鋼種によつて異なる。例えば高炭品は Al 投入量が少いけれども Al₂O₃ が多く、熔鋼の粘性や造塊条件等が関係するものと考えられ、介在物の全量の低減と共にその分布を変える造塊条件の探究が必要であらう。

VI. 結 言

平炉精錬過程における熔鋼中の酸素、窒素の挙動および出鋼後の非金属介在物の変化を調査し、製管成績や鋼塊性状との関係を考察し参考に供した次第である。

(14) ゼブラ天井における耐火物の侵蝕機構に関する研究

Studies on the Mechanism of Corrosion against the Refractories from a Zebra Roof of Basic Open-Hearth Furnaces.

T. Ao, et alii.

大阪大学産業科学研究所

工博○青 武雄・尾山竹滋・成里春三

I. 緒 言

わが国耐火物の大部分は製鉄方面に使用され、したがつてこの耐火物の改良如何は直接に鉄鋼の生産、品質等に重大な関係を有することは勿論である。これら耐火物の損傷は物理的な磨耗作用と化学的な侵蝕反応とに二大別されるが、特に化学侵蝕性に耐えることが大切である。今日の耐火物はその構造的観点から高耐火性の粗粒部とこれら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る。演者等は耐火物の損傷はこのマトリックス部の化学的侵蝕に原因することが多いと考えこの点に重点をおいて数年前より各種の製鋼用耐火物の研究を行つてきた。これらの研究結果から演者等の研究室では耐火物のマトリックスを改良した優秀な新耐火物を

試作している。本報告においては平炉のゼブラ式天井に使用後の珪石煉瓦とクロマグ煉瓦とについてその蝕滓による侵蝕機構と、これら2種の煉瓦間の相互反応とについての研究結果を述べるものである。

II. 試 料

試料煉瓦は 40 t トン平炉のゼブラ式大天井の中央部の前壁に近いところで 402 回使用後の珪石煉瓦と不焼クロマグ煉瓦との相隣接するものを採取した。珪石煉瓦はその断面において色の変つた幾つかの層を成すことはすでに報告した通りであるが、クロマグ煉瓦と接した高温部では他の部分に比べて帯青黒色であつた。またクロマグ煉瓦の表面には珪石煉瓦からの熔融流動物が付着しているが、その断面には肉眼的には変化を認めなかつた。

III. 珪 石 煉 瓦

肉眼的な色の変化による各層を I II III ……層と名付けそれぞれについて顕微鏡的組織を記述する。

I 層 a (高温端のガラス層) 厚さ 1 mm 前後の薄層をなす煉瓦の表面で構成鉱物は珪酸質ガラスとそれから晶出したクリストバライトの樹枝状結晶とマグネタイトと考えられる黒色不透明鉱物の微晶とファイヤライトと考えられる褐色羽毛状微晶と少量のヘマタイトとからなる。

I 層 b (クリストバライト層) 遊離珪酸はすべてクリストバライトに転移している。その間を淡褐色珪酸塩と黒色不透明鉱物とガラスとが充填している。

II 層 (トリジマイト層) 主成分鉱物はトリジマイトであるが相当量のクリストバライトを含む。トリジマイトの大きさは最大 0.5 mm 程度、平均 0.3 mm、卓状および楔状結晶で特有の双晶をなし温度勾配の方向に生長しているものが多い。褐色鉱物とマグネタイトとガラスがその間を充填している。

III 層 (漸移層) 主成分鉱物はクリストバライト、トリジマイトであるが多量の石英を含む。トリジマイトはその長辺 0.05 mm 以下である。

IV 層 (多色層) 淡黄褐色、淡赤褐色、淡青褐色等の層が相互に生じている。これらは含有される酸化鉄の酸化状態の差違に因るものと考えられる。

V 層 (不変層) 最低温部で元の煉瓦のまゝと考えられる。トリジマイトは平均 0.03 mm 程度である。

VI 層 I 層がクロマグ煉瓦と隣接したところで I 層とほとんど同じであるが鏡下ではそれより多く熔融したかと思われる。

VII 層 II 層がクロマグ煉瓦と接していたところで II 層に比べてマグネタイトとガラスとが多い。

Table 1. Chemical analysis of each zone in the silica bricks.

Zone	I	II	III	IV	V	VI	VII
SiO ₂	90.87	91.29	91.04	96.43	96.42	88.95	87.32
Al ₂ O ₃	0.20	0.71	0.73	0.28	0.30	0.18	0.22
Fe ₂ O ₃	6.59	3.79	3.58	1.31	1.28	8.65	10.41
Cr ₂ O ₃	—	—	—	—	—	tr.	tr.
MnO	0.38	0.38	0.20	0.27	0.24	0.32	0.30
MgO	0.28	0.44	0.45	0.20	0.16	0.74	0.68
CaO	1.68	3.39	4.00	1.51	1.60	1.16	1.07
Total	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00
Sp. Gr.	2.48	2.41	2.39	2.38	2.38	—	2.49

以上の各層の化学分析値と比重測定値とを Table 1 に示す。

次にこれら各層について顕微鏡と積分求積器 (Integration stage) とを用いて各成分鉱物を定量した結果を Table 2 に示す。

Table 2. Weight percentage of constitutional minerals in each zone in the silica bricks.

Zone	I	II	III	IV	VII
Cristobalite I *	49.2	23.2	25.9	33.6	20.9
Cristobalite II **	9.7	—	—	—	—
Tridymite	—	50.6	32.2	25.9	47.4
Quartz	—	tr.	17.6	22.2	—
Matrix	41.1	26.2	24.3	18.3	31.7
Total	100.0	100.0	100.0	100.0	100.7

* Grain transformed from quartz or tridymite.

** Dendrite crystallised from glass.

IV. クロマググ瓦

肉眼的な色の変化による各層を高温端より A, B, C ……と名付ける。

A層 最高温端で黒色多孔質である。クロマイトは多量の酸化鉄を吸収しほとんどマグネタイト化している。その間を淡褐色短柱状結晶 (輝石) が充填している。

B層 黒褐色緻密でクロマイトは赤褐色透明, ペリクレスは多量の酸化鉄を吸収している。これらの間を無色の橄欖石が充している。

C層 黒褐色の部分でクロマイトは赤褐色透明でペリクレスは酸化鉄と結合し褐色を呈す。マトリックス部は橄欖石は少なく蛇紋岩および滑石と考えられる。

D層 赤褐色の部分で E 層を経て F 層へ赤味を減じて行く。顕微鏡下ではほとんど C 層に同じである。

G層 クマログ煉瓦の表面に珪石煉瓦からの熔融物が流れてきた部分である。表面は珪酸ガラスとクリストバライトとの薄層で被覆される。その中に少量ではあるが黒色クロマイト粒が混入している。それより内部は黒色クロマイト粒と濃褐色ガラス充填物とからなる。その範

圍は深さ 7~8 mm 程度である。それより内部は A, B 層に移行する。

V. 鉍 滓

Table 3. Chemical analysis of slag from the basic open-hearth furnace.

FeO	23.94	26.42	23.17
SiO ₂	11.62	9.40	9.64
MnO	6.34	4.69	3.30
CaO	40.91	43.21	43.22
MgO	7.05	5.03	6.52
P	1.51	1.18	1.07
Cr ₂ O ₃	0.25	0.26	0.26
FeO/CaO	0.58	0.61	0.53

VI. 結果の考察

珪石煉瓦の変化の内最も注意を惹くものは珪酸以外の他の諸酸化物の量の変化 (Table 1) である。これは従来は単に煉瓦中のマトリックスの移動と平炉鉍滓の侵入とに帰せられているが、そのみでは説明不十分である。すなわち中間層における不純物は珪酸以外の酸化物の比から考えて元の煉瓦中のマトリックスの移動集積と結論しうが、高温端では酸化鉄のみが非常に増加し石灰の約 4 倍になつている。鉍滓の組成 (Table 3) を見るに酸化鉄は石灰の約半分であるから単なる鉍滓の侵入ではない。この点について演者等は次のように考える。最初煉瓦の表面に鉍滓が付着する。この時炉内雰囲気は還元性であれば鉄は二価となり珪酸塩を作るがこの場合は融点が高くなることは、これらの平衡状態図の示すところである。これに反し酸化雰囲気では操作される場合は例えばファイヤライトは分解してマグネタイトと遊離珪酸となる。その結果液相の融点は上昇し耐火物の侵蝕は少なくなる。このようにして石灰と鉄の一部は煉瓦の珪酸を溶解し流下し去る。しかし鉄の他の一部は酸化されて融点の高いマグネタイトとなり煉瓦中に残るために高温端では石灰よりも酸化鉄が漸次多くなると考える。クマログ煉瓦との隣接部では多量の酸化鉄と少量のマグネシアの増加が認められたが (Table 1) これはク

ロマグ煉瓦およびこれを包む鉄板とから多分マグネシオフェライトとして珪石煉瓦中に移動したものと思われる。クロムは珪石煉瓦の隣接表面に蒸着しているが内部への侵入は認められない。

クロマグ煉瓦に対する珪石煉瓦の影響は、珪石煉瓦の熔融物はクロマグ煉瓦の表面に流動しその内部に侵入してクロマグ煉瓦の結晶質マトリックスをガラス化している。このことは高温における煉瓦中の液相の流動性を大にし煉瓦の熔損を容易にしていると思われるが、その詳細についてはなお今後の研究を必要とするものではあるが、それでもなお珪酸質流動物がクロマグ煉瓦の侵蝕に悪い影響を与えていることは容易に推定出来る。

(15) 軟鋼の脱炭速度

(坩堝材の脱炭速度におよぼす影響)

Decarborization Rate of Mild steel.

(Effect of crucible materials on decarborization rate)

T. Fujii.

住友金属工業 和歌山製造所

理 藤 井 毅 彦

I. 緒 言

熔鋼中の脱炭反応の機構に関しては多数の研究の結果 $C-O$ の化学反応が律速段階ではなく、 C および O の移動により速度が左右されることが認められている。たゞ熔鋼中で CO 気泡が発生する場合には例えば 0.001 mm 直径の気泡は計算によれば周囲より 61 気圧の圧力¹⁾を受けていることになり、 CO 気泡それ自身の圧力により生長することは不可能である。また丹羽、下地、伊藤氏の計算²⁾によれば熔鋼中の CO 気泡核の数は少く、熔鋼中の核生成の速度は非常に小さいことを示しておられる。したがって熔鋼中で CO 気泡が発生することはほとんど不可能に近く、熔鋼と固体の接触面すなわち炉床、装入物と熔鋼の接触面等で主として発生すること

が推定される。

炉床で気泡が発生する場合には、炉床材の凹凸による空隙が気泡の発生点となり、それから気泡が生長して離脱上浮するわけであり、炉床材の空隙の大きさが問題になる。したがって炉床材の粗密により脱炭速度が異なるわけで、これ等の点を明らかにするために 10 KW 真空管式高周波熔解炉で坩堝の材質を変えて熔解を行い、脱炭速度の変化を検討した。

II. 実 験 方 法

1. 高周波炉

この装置の詳細については先に報告³⁾した通り高周波発振装置として 10 KW 真空管式高周波発振機 (出力、連続 10 KW, 入力、最大 20 KVA, 周波数、約 450 KC) を使用し、炉全体を大気と遮断するために要所にパッキングを使用した鉄製円筒 ($550\phi \times 500$) で所要の雰囲気中で熔解を行うものである。装置は先に示した通り工業用のボンベから CuO 炉、ピロガロール、重クロム酸カリ、苛性カリ、濃硫酸、五酸化燐、塩化カルシウムを通して乾燥ならびに洗滌を行い、流量計を通して反応炉へ吹き込む。また酸素は酸素溜を使用し、重クロム酸カリ、苛性カリ、濃硫酸、五酸化燐、塩化カルシウムを通し流量計を通してアルゴンガスと混合し反応炉へ吹き込む。ガスの分析はオルザットガス分析装置を使用し、反応炉の前と後で分析を行い正確を期した。

2. 坩 堝

使用した坩堝は外径 $70\phi \times$ 内径 $60\phi \times$ 高さ 100 のものであり、次のごとき成分の純マグネシア坩堝、純アルミナ坩堝、シスターアルミナ坩堝、シリコニア坩堝を使用した。

3. 温度の測定

温度の測定は上部の穴 (石英硝子) より光高温計で行ったが、しばしば光電管式熱電対温度計で補正して正確を期した。

4. 試料の採取

試料の採取は内径 8ϕ の不透明石英管で行い途中に小

Table 1.

Crucible materials	SiO ₂	MgO	CaO	Fe(I + II)	Al ₂ O ₃	Na ₂ O + K ₂ O
Pure magnesia ¹⁾	0.7~0.8	97.5~98.5	0.8~1.8	0.05~0.1	—	—
Electro-fused magnesia	0.8~1.2	96.5~98.0	1.0~1.5	0.1~0.2	—	—
Sintered magnesia ²⁾	0.7~0.8	97.5~98.5	0.8~1.8	0.05~0.1	—	—
Pure alumina ³⁾	0.5~0.8	tr.	tr.	tr.	98.0~99.0	0.05~0.2
Sintered alumina ⁴⁾	0.8~1.5	0.6~0.8	—	0.05~0.2	97.5~98.5	tr.

註 1) 稜角のない結晶、結晶の発達過程にある。

3) 完全な結晶であるが多孔性。

2) 完全な正八面体の結晶。

4) 硝子状で結晶・硝子結晶の組織。