

論 文

塩基性平炉のゼブラ天井に用いられた耐火物の 侵蝕機構に関する研究*

青 武 雄**・尾 山 竹 滋**

Study on the Corrosion Mechanism on Refractories Used in a Zebra Roof of a Basic Open-Hearth Furnace.

Takeo Ao and Takeji Oyama

Synopsis:

Two sample bricks, a conventional silica brick and a metal-encased Chrome-magnesia unburned brick, were taken from a zebra roof of a 40-ton basic open-hearth furnace after 402 heat services. Results of study on the process of slagging reaction on the bricks, mutual reaction between two bricks and chemical changes of the steel plate are described in this paper. The microscopical observation and chemical analysis of each coloured zone are carried out and mineralogical constitution are determined by microscopy and heavy-liquid separation method.

The maximum content of iron oxide in the hottest zone of silica brick may be due to formation of magnetite by the decomposition of ferrous silicate in oxidizing atmosphere.

On the hottest area of silica brick adjoined to the chrome-magnesia brick, iron oxide and magnesia are migrated into the matrix of silica brick from the basic one.

On the chrome-magnesia brick adjoined to the silica brick, much silicious liquid was penetrated into the hotter area of chrome-magnesia brick from the silica brick. Results of microscopical observation and chemical analysis of the spinel crystals separated from the silicious glass matrix in such region might suggest that the destruction of spinel crystals in silicious liquid is caused by selected dissolution of the $MgO \cdot Al_2O_3$ portion in the spinel crystals into the liquid.

緒 言

近年の製鋼温度の上昇に伴い、耐火煉瓦の品質が改良されると共に、その使用方法や、窯炉の構造上の改良研究もまた長足の発展をとげた。それらの一つに従来平炉の天井に専ら用いられた珪石煉瓦と、最近発達した塩基性煉瓦とを組み合わせ用いるいわゆるゼブラ式天井がある。しかしかかる用法には化学的見地から考慮の余地があることは明らかであるがこのような異種煉瓦間の高温における相互反応についての学術的研究報告は少なく、McGill 等¹⁾が各種耐火物の相互反応について実験し珪石煉瓦とクロマグ煉瓦については $1600^{\circ}C$ で少しく反応を始めると述べているにすぎない。筆者等は数年前より行ってきた平炉耐火物の侵蝕に関する研究の一環としてゼブラの問題を採り上げた。研究方法としては供試煉瓦の断面の色の変化により数層に分け化学分析、顕微

鏡観察、成分鉱物の分離、成分鉱物の化学的変化の考察を行いゼブラ天井における化学的侵蝕機構の過程を明らかにした。

I. 試 料

供試煉瓦は 40 トン塩基性平炉で 402 回使用後のゼブラ式天井の前壁に近く珪石煉瓦と不焼クロマグ煉瓦との相隣接したものを採取した。断面の成層状態を Fig. 1 に示す。

II. 珪 石 煉 瓦

a) 顕微鏡観察 (Fig. 2)

I 層 最高温表面から厚さ約 15mm の層で肉眼的に

* 昭和33年4月3日、第55回講演大会において発表

** 大阪大学産業科学研究所

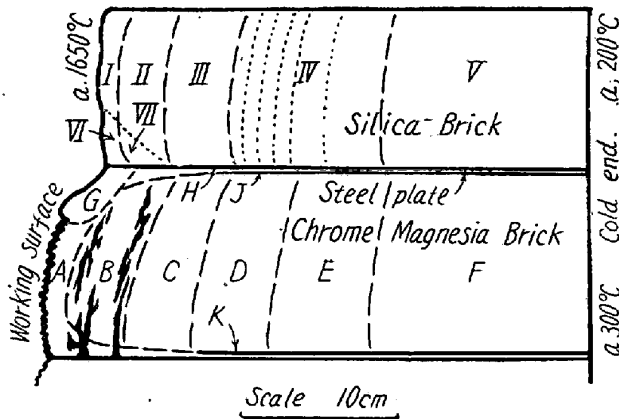


Fig. 1. Illustration of zonation in the samples of bricks after service in the zebra roof.

青灰色，多孔質，脆弱，顕微鏡的には主成分鉱物はクリストバライトでその間は褐色硝子，淡褐色結晶，マグネタイトが充す。高温表面は厚さ約1mmの硝子層で被覆される。Ⅰ層の近くでは外形はトリジマイトの結晶形のままクリストバライトに転移するものがある。

Ⅱ層 表面から15~40mmのところ，褐黒色，緻密主成分鉱物はトリジマイトで長辺0.5mm程度，多量のクリストバライトを含有しその間を硝子，マグネタイト，淡黄色結晶が充填する。

Ⅲ層 表面から40~80mmのところ，黒褐色，クリストバライトとトリジマイトを主成分とする。硝子，淡黄色結晶，マグネタイトがその間を充す。微量の石英を含む。

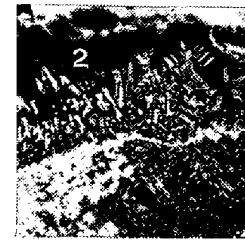
Ⅳ層 表面から80~170mm，帯赤，帯黄，帯青褐色の層が互生している多色層でクリストバライト，トリジマイトを主成分としトリジマイトの大きさは平均0.03mm，少量の石英を含み硝子，マグネタイト，淡黄色結晶がその間を充填する。

Ⅴ層 Ⅳ層に隣る最外端（低温端）で淡黄色で元の煉瓦の組成から変化していないと考えられるところである。顕微鏡的にはⅣ層と同じ。

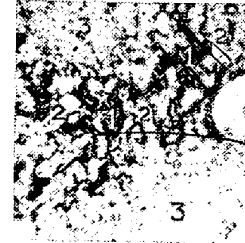
Ⅵ，Ⅶ層，Ⅰ，Ⅱ層がクロマグ煉瓦と接していたところで顕微鏡的にはⅠ，Ⅱ層とほとんど同じであるがそれよりやや多く熔融状態にあつたと思われ，マグネタイトを多く含有する。

b) 化学組成

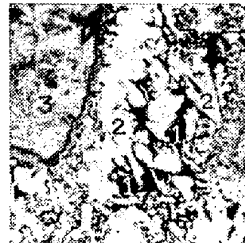
各層の化学組成の変化を知る目的で化学分析を行った。分析結果をTable 1に示す。Ⅲ層に石灰，アルミナ，マグネシア等の不純物が増加し，Ⅰ層には酸化鉄が多く，特にクロマグ煉瓦に隣接した部分ではマグネシアと酸化鉄が多い。顕微鏡観察の結果各層の成分鉱物の生成割合に変化のあることが知られたが，主成分鉱物はト



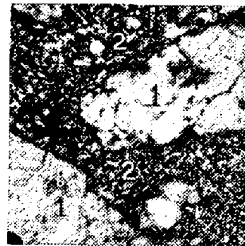
1. Glassy surface of zone I. $\times 19$.
 1; Dendrite of cristobalite crystallized from glass.
 2; Magnetite and fayalite crystallized from glass.
 3; Cristobalite grain transformed from quartz.



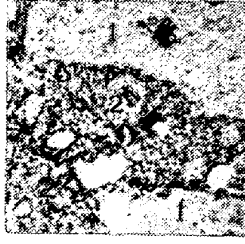
2. Zone I. $\times 19$
 1; Glass.
 2; Cristobalite from tridymite.
 3; Cristobalite from quartz.



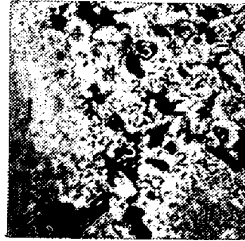
3. Zone II. $\times 19$.
 1; Glass.
 2; Tridymite.
 3; Cristobalite.



4. Zone III. $\times 19$.
 1; Cristobalite and residual quartz.
 2; Matrix. (tridymite, fayalite and glass)



5. Zone V. $\times 19$
 1; Quartz and cristobalite.
 2; Matrix.



6. Zone VII. $\times 19$
 1; Cristobalite.
 2; Tridymite.
 3; Magnetite.
 4; Glass.

Fig. 2. Thin section of each zone in the silica brick.

リジマイトについては異論もあるが，大体いずれも無水珪酸と考えてよいから，各層におけるこのような不純物の変化はマトリックスの変化に因るものである。

c) 成分鉱物の定量

各層の成分鉱物を定量する目的で，比重の差によつて

Table 1. Chemical composition of each zone in the silica brick from a zebra roof.

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

成分鉱物を分離定量しようと試みたが良好な結果を得られなかつたので、積分求積器 (Integration stage) を用いて各層の薄片から各成分鉱物の容積百分率を求め、その各比重によつて重量比を算出した。すなわち各成分鉱物の容積百分率と比重とを、クリストバライト a%, 2.32, トリジマイト b%, 2.26, 石英 c%, 2.65, マトリックス d%, x, 各層の平均比重実測値を D とすれば次式からマトリックスの比重 x が求められる。

$$2.32a + 2.26b + 2.65c + xd = 100D$$

各成分鉱物の比重が分ればそれらの重量比もマトリックスの化学組成も容易に計算される。これらの計算結果を Table 2, 3 に示す。

Table 2. Weight percentage of constitutional minerals in each zone in the silica brick from a zebra roof.

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

* Grain transformed from quartz or tridymite.

** Dendrite crystallized from glass.

Table 3. Chemical composition of matrix in each zone in the silica brick calculated.

Zone	VII	I	II	III	IV
SiO ₂	60.0	77.8	66.7	63.2	80.4
Al ₂ O ₃	0.7	0.5	2.7	3.0	1.5
Fe ₂ O ₃	32.8	16.0	14.5	14.7	7.2
MnO	0.8	0.9	1.5	0.8	1.5
CaO	3.3	4.1	12.9	16.5	8.3
MgO	2.4	0.7	1.7	1.8	1.1
Total	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

d) 不純物の移動と侵蝕に関する考察

以上の結果を見るに、元の煉瓦が均質であつたと仮定

すれば、煉瓦中に不純物の移動があつたことは明白である。今このような移動について考えてみるに、III, IV, V 層では FeO/CaO の値はほとんど同じでほぼ 0.8 であるからいずれも元の煉瓦中のマトリックスであると考えられるが、II, I 層へは酸化鉄がはなはだしく増加している。このような不純物は平炉鉍滓からの侵入によると考えられるが、本平炉鉍滓の FeO/CaO は 0.6~0.5 で煉瓦の各層における値と大分差がある。それゆえに石灰と酸化鉄とは煉瓦中の移動過程においてそれぞれ別個の行動をとつていることが知られ、アルミナ、マグネシア等は石灰と同一行動をとつていると推定される。このことは従来の単なる不純物の侵入移動説だけでは説明不十分である。筆者等はこれを次のように説明する。今 Fig. 3 に示す SiO₂-FeO-Fe₂O₃ 三成分系状態図²⁾において、珪石煉瓦中のマトリックスのような珪酸に富んだ液相が煉瓦の低温部に移動すると最初にクリストバライトを晶出する。これが I 層である。次いでそれより低温部に移動し図の二元共晶線に達するとトリジマイトとマグネタイトを共晶し始め、残つた液相は珪酸と酸化鉄とを失いながらその組成は図の左方へ移動してゆく。このような理由で煉瓦中の II 層ではマグネタイトが多くなる。液相はなお煉瓦中の低温部へ移動し遂に三元共晶点に達しトリジマイト、マグネタイト、ファイヤライトを析出する。石灰、アルミナ、マグネシア等はこの残液中に含まれたまま低温層に逆移動して固相となり III 層を作る。それゆえに III 層は、それより高温部に比べて酸化鉄が少なく、石灰その他の不純物を多く含むようになる。この場合酸化鉄の最大含有層は II 層になる。先行研究者達の珪石煉瓦

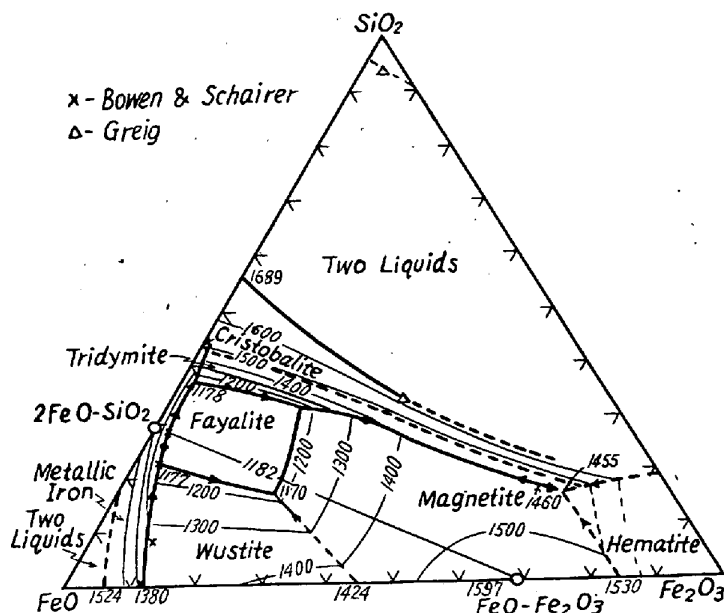


Fig. 3. System FeO-Fe₂O₃-SiO₂

の侵蝕に関する報告^{3)~6)}にはこの型のものが多い。その後Ⅰ層とⅡ層との境界で表面層の剝落が起るとする。このようなことは実際にしばしば経験することである。今までⅡ層であつたところが 1470°C 以上のクリストバライトの安定領域に加熱されトリジマイトはクリストバライトに転移するがマグネタイトは高い融点 (1590°C) のためにそのまま残る。その結果酸化鉄の含有量の最大はクリストバライト層 (新しく出来たⅠ層) となる。このような型は筆者等の平炉耐火物に関する第一報⁷⁾に多数の例を引いて説明したところであり、本試料もまたこの型に属する。

この例に見られるように煉瓦の剝落侵蝕は熱膨脹による煉瓦内の力の歪と、煉瓦中の鉱物組成の急変による物理的弱面の生成とに起因してⅠ層とⅡ層との境界面で起ることが多く、それより内部の石灰その他の不純物の凝固蓄積によつて生成される耐火度の低下や、物理的性質の急変による第二の弱面で剝落が起る機会は非常に少ないと考えられる。なぜならばこのような部分が熔融落下する程温度が上昇したときは、このような弱面はすでに

それより内部へ移動した後であろうし、またこの弱面は煉瓦のほぼ中央部に位置するから温度の急変もまた普通には起り得ないであろうと考えられるからである。

e) 隣接クロマグ煉瓦の影響

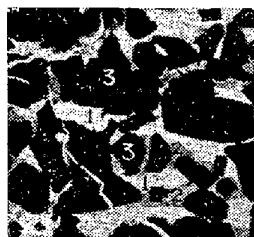
化学分析によつて高温部ではクロマグ煉瓦から相当多量の酸化鉄とマグネシアとが侵入して来たことを知つた。酸化鉄は主としてクロマグ煉瓦を包んでいた鋼板の酸化物から、マグネシアはクロマグ煉瓦中から来たと考えられる。いずれも珪石煉瓦中のマトリックスの融点を低下させ、その量を増加するであろうことは容易に推定される。

III. 不焼クロマグ煉瓦

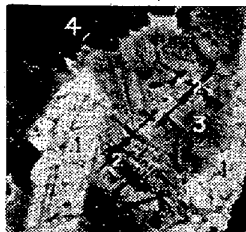
a) 顕微鏡観察 (Fig. 4)

A層 最高温端表面から約 10mm の層、黒色、光沢多孔質、顕微鏡下にはマグネタイトと考えられる黒色不透明鉱物とその間を充填するオリビンと、多数の微細な包裹物を有する硝子とよりなる。

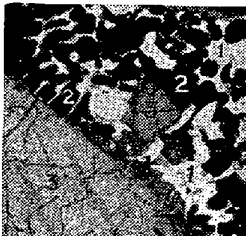
B層 表面から 10~50mm, 黒色、緻密で表面に平



1. Zone A. (Hottest surface) ×31
1; Olivine.
2; Glass containing magnetite and cristobalite.
3; Ferruginous chromite.



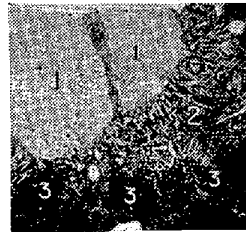
2. Zone A. ×93.
1; Olivine.
2; Magnetite crystallized from glass.
3; Glass containing microcrystals of cristobalite.
4; Ferruginous chromite.



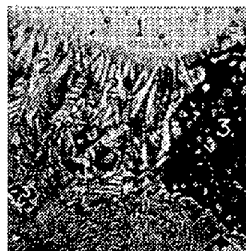
3. Zone B. ×31.
1; Olivine.
2; Magnesio-ferrite.
3; Chromite.



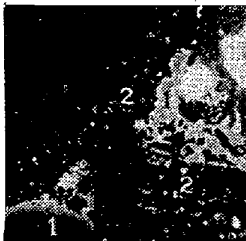
4. Zone F. (Unaltered cooled end) ×31.
1; Chlorite.
2; Olivine.
3; Periclase.
4; Chromite.



5. Zone G. (Silicate melt migrated to the working surface of chrome-magnesia brick from the silica brick.) ×10
1; Cristobalite grain.
2; Dendrite of cristobalite and glass.
3; Ferruginous chromite embedded in silicious glass matrix.



6. Zone G. ×31.
1; Cristobalite grain.
2; Dendrite of cristobalite.
3; Ferruginous chromite with many pores due to the selective dissolution of $MgO \cdot Al_2O_3$ portion of spinel into the glass.



7. Zone G. ×13
1; Glass penetrated from the silica brick.
2; Zone characterized by porous border around ferruginous chromite grain.



8. Zone G. ×31
1; Glass penetrated from the silica brick.
2; Ferruginous chromite with many pores.

Fig. 4. Thin section of each zone in the chrome-magnesia unburned brick.

行に割目あり。主成分鉱物は赤色透明のクロマイト、マグネシオフィライト、オリビン、少量の硝子を含む。

C層 表面から50~90mm, 濃褐色層, 主成分鉱物は赤色クロマイト, 褐色ペリクレス, でその間をオリビンが充す。

D層 表面から90~130mm, 赤褐色層, 主成分鉱物は黄褐色クロマイト, 黄色ペリクレス, その間にオリビンと緑泥石がある。

E層 表面から130~200mm, 灰褐色層で主成分鉱物は黄褐色クロマイト, 黄~無色ペリクレスでその間にオリビンと緑泥石とがある。

F層 E層の隣の最低温端で元の煉瓦とほとんど変らぬと考えられるところ。顕微鏡的にはE層と同じ。

G層 最高温稼働表面で珪石煉瓦からの富珪酸液相が侵入して来たところ, 黒色光沢, 顕微鏡的にはマグネタイトと考えられる黒色多孔質不透明鉱物とその間を充填する褐色硝子よりなり, 硝子中にはクリストバライト, マグネタイトを晶出する。

b) 各層の成分鉱物の分離

顕微鏡観察の結果クロマグ煉瓦では, 珪石煉瓦と異なり主成分鉱物もマトリックス部も共に使用によつてその化学組成を変化してゆくことを知つた。その変化を正確に知る目的で各成分を重液によつて分離した。珪石煉瓦におけるように積分求積器を用いなかつたのはクロマグ煉瓦中のペリクレスは微粉であるため顕微鏡測定ではあまりに誤差が大きくなることが予知されたからである。なほクロマグ煉瓦におけるマトリックスと云う術語は外国文献においても, クロマイト以外の成分を云う場合と, クロマイトとペリクレス以外の充填物を指す場合とあつて誤解を生じ易い。本報ではクロマイトとペリクレス以外の間隙充填物(珪酸塩鉱物と硝子質と)を指すものとして使用する。また低温部の赤色透明クロマイトはクロムスピネル, 高温端の黒色不透明スピネル固溶体は鉄スピネル, マグネシアとアルミナより成るものをアルミナスピネルと称し, 単にスピネルまたはスピネル固溶体と称した場合はこれらを総称した名称とする。

成分鉱物の分離にはロールバツハ重液の比重3.5のものをを用いた。ペリクレスは比重が3.5~3.6であるから後に醋酸のメチルアルコール5%溶液⁹⁾によつて化学的に分離した。分離の結果をTable 4に示す。

分離の結果を見るにスピネルのC, B層における少しの増加はマグネシアの吸収のためであり, A層における激増は酸化鉄の吸収を示し, G層における減少は珪酸硝子による酸化鉄の吸収妨害とアルミナスピネルの溶出と

Table 4. Ratio of constitutional minerals in the chrome-magnesia unburned brick.

Zone	G	A	B	C	D	F
Spinel (Chromite)	55.0	90.0	56.5	61.4	53.8	53.7
Periclase	0	0	9.9	8.8	25.8	25.0
Matrix	45.0	10.0	33.6	29.8	20.4	21.3

を示す。ペリクレスのC, B層での減少は前述したようにスピネルへの移動を, A, G層での消滅は酸化鉄を吸収してマグネシオフィライトとなつたためである。マトリックスの中間層での増加は高温部からの移動を, A層での減少は炉内への流出, G層での増加は珪石煉瓦からの硝子の侵入によると判断される。

c) スピネルの変化

(1) 化学組成の変化

各層のスピネルの化学組成は重液分離該当物からペリクレスを除いたものの分析値から得られる。得られた結果をTable 5に示す。

Table 5. Chemical composition of spinel complex solid solution in the chrome-magnesia unburned brick.

Zone	G	A	B	C	D	F
Al ₂ O ₃	0	5.5	16.4	15.3	17.7	18.5
Cr ₂ O ₃	39.2	11.4	28.3	28.6	41.1	41.0
Fe ₂ O ₃	45.0	58.1	18.3	14.1	13.9	13.6
FeO	11.4	13.1	3.9	3.2	6.5	5.4
MgO	4.2	11.8	31.8	37.8	19.7	19.7
MnO	0.2	0.1	1.3	1.0	1.1	1.8
Total	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

(2) 鉱物組成の変化

スピネルの化学組成からその鉱物組成を二, 三の仮定の下に試算した。本試料は不焼成型で検鏡においても低温部ではクロマイトはすべて透明であつたから, 酸化第一鉄は酸化クロムと結合しクロマイトを作るとする。残りの酸化クロムはピクロクロマイトを作り, 残りのマグネシアはマグネシオフィライトを作るとする。しかしG層とA層とではスピネルは黒色不透明であつたから, 酸化第一鉄はマグネタイトとして計算し, クロマイト中の鉄は第二鉄に酸化されたと仮定した。計算の結果をTable 6に示す。

(3) 考察

以上のスピネルの化学組成と鉱物組成との変化について考察するに酸化クロムが中間層と高温端で減少しているのはそれぞれマグネシア, 酸化鉄を吸収したための相対的な数値の低下と考えられ, 酸化クロム自身は高温による揮発損以外にはほとんど移動しないと考えられる。

Table 6. Mineralogical constitution of spinel in the chrome-magnesia unburned brick. (wt. %)

Zone		G	A	B	C	D	F
Balanced spinel	FeO·Cr ₂ O ₃	0	0	13.2	11.2	20.4	17.0
	MgO·Cr ₂ O ₃	24.2	14.7	27.7	31.4	35.2	37.9
	FeO·Fe ₂ O ₃	44.5	42.7	0	0	0	0
	MnO·Fe ₂ O ₃	7.9	0.3	4.7	3.7	3.5	5.8
	MgO·Fe ₂ O ₃	0	33.3	20.8	16.8	14.6	12.2
	MgO·Al ₂ O ₃	0	7.7	25.0	24.0	25.0	26.1
Excess oxide	Fe ₂ O ₃	9.2	1.3	0	0	0	0
	Cr ₂ O ₃	14.2	0	0	0	0	0
	MgO	0	0	8.6	12.9	1.3	1.0
Total		100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

酸化第一鉄の中間層での減少はクロマイトの高温酸化によるもので、酸化第二鉄の高温部での急増は外部から侵入したものを吸収したことを示し、G層での増加率の少ないのは珪酸硝子の妨害のためである。マグネシアの中間層での増加はペリクレスの吸収を示し、A層G層でのマグネシア、アルミナの減少はマトリックス中への選択的溶解を示す。このことは筆者らの焼成クロマグ煉瓦に関する報告⁹⁾や、Berry等¹⁰⁾の報告とも同じ傾向を示すものであるが特にG層ではアルミナは存在せず、顕微鏡下 (Fig. 4-7, 8) では非常に多孔質となり小さく崩壊しているのが見られた。これは富珪酸熔液によるアルミナスピネルの選択的溶解に起因するものと考えられるが、この考が正しければ、Rigby¹¹⁾の酸化鉄吸収によるクロマイトのバースチング現象防止のためにはアルミナの多いクロム鉱を煉瓦の原料として選択すべきであると云う考え方は、少なくともゼブラ天井用クロマグ煉瓦においては考慮されねばならない。

d) マトリックスの変化

(1) 化学組成の変化

重液分離による分離該当物からペリクレスを除いたものはマトリックスの化学組成を示すものであり Table 7

Table 7. Chemical composition of the silicate matrix in the chrome-magnesia unburned brick. (Wt. %)

Zone	G	A	B	C	D	F
SiO ₂	66.1	47.4	36.7	27.4	21.5	21.0
Al ₂ O ₃	5.6	12.7	15.4	17.9	30.0	28.5
as Fe ₃ O ₄ *	20.9	18.3	—	—	—	—
as FeO*	—	—	2.5	8.1	18.2	20.1
CaO	3.9	6.0	13.2	16.0	4.0	3.0
MgO	3.2	15.2	30.1	29.1	26.0	27.1
MnO	0.3	0.4	2.1	1.5	0.3	0.3
Total	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

* By a estimation based on the microscopical observation.

に示す。

(2) 鉱物組成の変化

顕微鏡下でG層とA層とでは多量のマグネタイトを発見したから鉄はすべてマグネタイトとして計算したが、それより低温部では第一鉄として鉄オリビンを作らしめた。アルミナはマグネシアとスピネルを作り溶解しているものとし、石灰はモンチセライトを作り、その他はそれぞれオリビンとして計算した。計算の結果を Table 8 に示す。D層以下は緑泥石が重液と化学的反応を起すためにその組成を正確には知ることが出来なかつたから計算しなかつた。

Table 8. Mineralogical constitution of silicate matrix in the chrome-magnesia unburned brick. (Wt. %)

Zone	G	A	B	C
CaO·MgO·SiO ₂	9.2	29.3	42.8	49.5
2MgO·SiO ₂	0	17.6	29.2	16.2
2FeO·SiO ₂	0	0	4.1	12.7
2MnO·SiO ₂	0.6	0.6	3.5	2.4
2CaO·SiO ₂	8.1	0	0	0
MgO·Al ₂ O ₃	12.8	20.5	16.6	18.4
FeO·Fe ₂ O ₃	17.3	10.8	0	0
SiO ₂	52.0	21.2	3.8	0
MgO	0	0	0	0.8
Total	100.0	100.0	100.0	100.0

(3) 考察

化学組成と鉱物組成の結果について考察するに高温部における珪酸のいちじるしい増加は珪石煉瓦からの影響であり、マグネシアのB, C層における少量の増加は緑泥石の分解物とペリクレスの微粉との結合によるオリビンの生成を示し、A, G層のマグネシアの減少は珪酸の増加による稀釈のためで、スピネルからの溶解抽出による増加もいちじるしい稀釈のために隠れてしまった。酸化鉄のB層における減少はペリクレスにより吸収されてスピネル部へ移動したものであり、石灰の中間層における増加は平炉鉱滓からの侵入である。

鉍物組成については顕微鏡下で高温部にマグネタイト (m. p. 1590°C) が存在したことは酸化性雰囲気中で焼成されたことを示すもので、もし還元焼成されていたならば鉄オリビン (m. p. 1205°C) となり煉瓦は激しく熔融侵蝕されたであろう。Rait¹²⁾は石灰の増加によるモンチセライト (m. p. 1500°C) の生成による害を強調しているが筆者等はむしろ還元焼成による鉄オリビンの生成の方を重要視するものである。

IV. 鋼板

a) 顕微鏡観察

J: (Fig. 5) クロマグ煉瓦と珪石煉瓦との間で1200°C 附近であつたところ、珪石煉瓦との接触面ではその境界に平行に多数の小亀裂が生じている。クロマグ煉瓦との境ではペリクレスと反応を始めていてその境界線はやや不明瞭になつている。

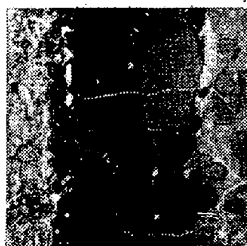


Fig. 5. Thin section of the steel plate between the chrome-magnesia brick (right) and the silica brick (left) at about 1200°C. $\times 5$.

H: 1450°C 附近では鋼板の酸化物はペリクレスとよく化合し、クロマイトはその周囲から化合し始めている。その反応は接触面から 4~5mm 程内部に迄およんでいてよく煉瓦と接着している。

b) 化学分析

鋼板のクロマグ煉瓦相互間にあつたものと、クロマグ煉瓦と珪石煉瓦との間にあつたものとの分析結果を Table 9 に示す。

Table 9. Result of chemical analysis of the steel plates. (Wt. %)

Position	J	K
	between Cr.-Mg. br. and Si. br.	between two Cr.-Mg. brs.
SiO ₂	6.1	5.7
Al ₂ O ₃	5.5	7.6
Cr ₂ O ₃	9.4	10.8
Fe ₃ O ₄	60.2	48.0
CaO	3.0	4.7
MgO	14.6	22.3
MnO	2.3	2.7
Total	101.1	101.8

分析結果を見るに珪石煉瓦に接していたものに比べてクロマグ煉瓦相互間にあつたものは特にマグネシアが多い。これは鋼板の両側から煉瓦中のペリクレスとマグネシオフェライトを作つたためであろう。酸化クロムその他の諸成分は膨脹した酸化鉄中に埋没されたものであることは検鏡によつて見られたところである。

V. 総括

40トン塩基性平炉のゼブラ天井に用いられた珪石煉瓦と不焼クロマグ煉瓦との平炉鉍滓による侵蝕とその相互反応と鋼板の作用についての研究結果を報告した。特に珪石煉瓦中における不純物の移動について石灰、アルミナ、マグネシアの一群と酸化鉄との行動について説明しクロマグ煉瓦からマグネシアと酸化鉄とが珪石煉瓦中へ侵入することを明にし、クロマグ煉瓦中への珪石煉瓦からの珪酸硝子の侵入がスピネル中のアルミナ、マグネシアを選択的に溶解する結果スピネルを崩壊に導くことの危険を推論した。

後記

本研究にあたり試料煉瓦を提供され種々研究の便宜を与えられた大阪製鋼株式会社に深く感謝の意を表す。

(昭和 33 年 10 月寄稿)

文献

- 1) L. A. McGill and J. S. McDowell. *Ceram. Bull.*, **30** (1951) 12, 425
- 2) H. M. Kraner, *Amer. Ceram. Soc. Bull.* **34** (1955) 6, 175
- 3) W. J. Rees, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **8**, (1925) 40
- 4) A. Scott, *Trans. Ceram. Soc.*, **25** (1926) 339
- 5) W. E. Groum Grijimalo, *Feuerfest*, **4** (1928) 129
- 6) F. A. Harvey, *J. Amer. Ceram. Soc.*, **18** (1935) 96
- 7) 青 武雄・尾山竹滋: 窯協 **62**, (1954) 697, 457
- 8) 真田・西: 工化 **40** (1937) 36.
- 9) 青 武雄・尾山竹滋: 窯協 **64**, (1956) 732, 282
- 10) T. F. Berry, W. C. Allen and R. B. Snow. *J. Amer. Ceram. Soc.*, **33** (1950) 121
- 11) G. R. Rigby, *I.S.I. Sp. Rep.* **46** (1952) 15.
- 12) J. R. Rait. *Basic Refractories* (1950)