

### (39) 塩基性平炉の天井に用いられた耐火物の X 線による研究

大阪大学, 産業科学研究所

工博 青 武雄・○尾山 竹滋

#### X-Ray Studies on the Refractories Used in a Roof of a Basic Open Hearth Furnace.

Takeo Ao, Takeji Oyama.

#### I. 結 言

塩基性平炉の天井に用いられた耐火物の平炉鉍滓による侵蝕機構に関する主として偏光顕微鏡観察および化学分析による研究結果についてはすでに報告<sup>1-3)</sup>して来たところである。本報告においてはこのような珪石煉瓦およびクロマグ煉瓦について X 線回折計数装置を用いてその主成分鉍物とマトリックス鉍物とについて行なつた研究結果について報告するものである。

#### II. 珪 石 煉 瓦

a) クリストバライトについて 工業窯炉で高温に使用された珪石煉瓦中には明らかに光学的に異方性を示すものと、等方性と思われるものとの2種のクリストバライトが、それぞれ煉瓦の高温部(約 1470°C 以上)と低温部とに存在し、これらのクリストバライトはその生成温度および熱履歴によつてその光学性に若干の差異を生ずることの可能性がありとも低温型(正方晶系)に属するものがあることはすでに筆者の推論<sup>1)</sup>したところである。最近 O. W. Flörke<sup>9)</sup>は低温で生成されたものほど欠陥の多い格子を有し、その欠陥の程度によつて密度、屈折率、複屈折率も変化すると述べている。筆者は先に顕微鏡観察の結果から述べた推論を確認する目的で X 線を用いてその結晶子の大きさの観点から、煉瓦中の光学的に等方性(高温型)のように観察されるものもまた異方性(低温型)のクリストバライトの微品の集合体であることを証明し得た。つぎに順を追つて詳述する。

結晶系と格子定数: 平炉の大天井に使用後の珪石煉瓦中から所謂クリストバライト層(推定温度 1470°C 以上の高温稼働表面層)中のクリストバライトと、煉瓦の中間層であるところの所謂漸移層中のものと、最低温端の不変層中のものとの3種のクリストバライトについて X 線試験を行なつた。以下にこの3種の結晶を高温部より試料 A, C, D と呼ぶことにする。試料 A は顕微鏡下では無色透明であり直交ニコル下では第1次の淡青灰色の干渉色を示し複屈折は明瞭で単結晶の大きさは略 10

~20 $\mu$  である。試料 C は微量の石英を含んでいるが大部分はクリストバライトで複屈折は認められず濁っている。試料 D は C と略同様であるが石英がやや多い。このような3種の試料について自記 X 線回折計数装置を用いて各回折線の位置および相対強度を測定した結果はいづれも J. D. Hanawalt 等<sup>7)</sup>あるいは A. H. Jay<sup>8)</sup>による低温型クリストバライトとよく一致した。得られた回折図形を Fig. 1 に示す。回折線の指数配当は正方晶系として Hull-Davey<sup>9)</sup>の図表を用いて行なうことができる。得られた格子定数の値は  $a \approx 4.973 \text{ \AA}$ ,  $c \approx 6.927 \text{ \AA}$ ,  $c/a \approx 1.393 \text{ \AA}$  であり、他の文献値ともよく一致する。以上のことから本試料はいづれも低温型クリストバライトであることを確認し得た。

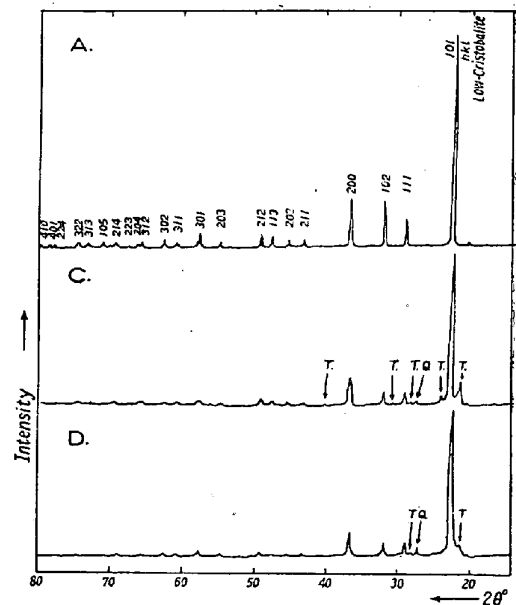


Fig. 1. X-ray diffractometer curves of cristobalites A, C and D. (Cu  $K\alpha$ , 30 kV, 10 mA, time constant 1.25 sec. Scanning speed 2°/mn.)

結晶子の大きさの測定: 今ブラッグ角を  $\theta$ , 回折線の半価巾を  $\beta$ , 結晶子の指数  $hkl$  における弾性率を  $E_{hkl}$  とすれば, J. Mazur<sup>10)</sup> および W. H. Hall<sup>11)</sup> によれば  $\sin \theta / E_{hkl}$  を横軸にとり,  $\beta \cdot \cos \theta$  を縦軸にとつてグラフを作れば回折線の巾が結晶子の大きさのみによる場合は水平となり, 格子不整のみによる場合は原点を通る斜の線となり, その両方に起因するときはその中間の傾きとなり  $\beta \cdot \cos \theta$  の値はほぼ直線となりその延長が縦軸を切る位置は結晶子の大きさを示すと考えられ Scherrer の式<sup>12)</sup>  $D = K\lambda / \beta \cdot \cos \theta$  から計算することができる。ここに  $D$  は結晶子の大きさ( $\text{\AA}$ ),  $\lambda$  は X 線の波長( $\text{\AA}$ ), であり, 回折線の半価巾  $\beta$  を radian でとれば形状因子

$K$  はほぼ  $0.9$  である。この関係を用いて各試料の結晶子の大きさを測定した結果、試料 C は約  $2700 \text{ \AA}$ 、D は約  $800 \text{ \AA}$  であり、試料 A の回折線の中は実験条件のみによるもので格子不整はほとんど認められず非常に良好な結晶であることを知った。

結論：以上の結果第 1 には A, C, D の 3 種の試料はいずれも低温型クリストパライトであることを確認し、第 2 にはその結晶子の大きさの測定結果から試料 C, D はいずれも非常に微細な結晶子の集合体であることを知った。それゆえに個々の結晶が異方性（低温型）であるにもかかわらず顕微鏡下ではその光学性を認めることは到底不可能でコロイド状あるいは硝子状の等方性であるかのように観察されることを知った。

b) マトリックス鉱物について 珪石煉瓦中のマトリックス鉱物については従来カンラン石族と輝石族との 2 種の報告があり、平衡状態図からは条件によつてはいずれも生成の可能性が考えられる。筆者は珪石煉瓦中の中間層中のマトリックス成分について X 線回折を行なった結果多量の酸化鉄を含んだ輝石であることを知った。輝石の同定は H. Kuno<sup>13)</sup> によつた。得られた回折図形を Fig. 2 に示す。

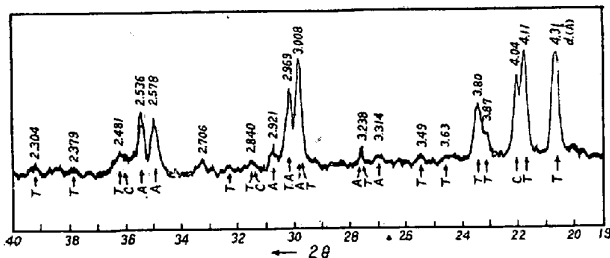


Fig. 2. X-ray diffractometer curve of matrix mineral in C-zone separated from cristobalite and tridymite by heavy liquid (sp. gr. 3.0) method. (Cu  $K\alpha$ , 30 kV, 15 mA, 1000 counts/sec. time const. 5 sec. Scanning speed  $1^\circ/2$  per mn.)

### III. クロマグ煉瓦

a) スピネル部（クロマイト）について クロマグ質耐火物中のクロマイトとペリクレスとは平炉に使用中に多量の酸化鉄と結合しマグネタイト化することはすでに報告した。このようなスピネル鉱物についてその格子定数から容積変化の割合を求めた。得られた回折図形を Fig. 3 に示す。それによれば元のクロマイト (F) に比して稼動表面層における含鉄スピネル (A) は約 5% の容積増加を示し、ゼブラ天井において隣接せる珪石煉瓦から移動侵入した珪酸質ガラス中に包まれたものは約 7% もの容積増加が算出された。このようなスピネル鉱

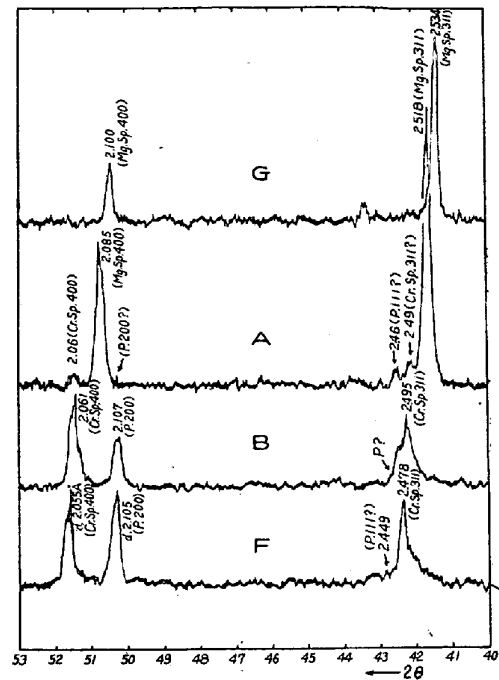


Fig. 3. X-ray diffractometer curves of spinel solid solutions from G-, A-, B- and F-zones in the chrome-magnesia brick from a zebra roof. Mg. Sp.; Magnètite spinel, Cr. Sp.; Chrome spinel, P.; Periclase. (Co  $K\alpha$ , 25 kV, 10 mA, time const. 4 sec. Scanning speed  $1^\circ/2$  per mn.)

物の結晶格子の膨脹は煉瓦を崩壊へ導くであろう。

b) マトリックス鉱物について 煉瓦の高温稼動表面層中から重液分離法によつて得られたマトリックス鉱物 (A) の X 線回折図形を Fig. 4 に示す。回折線の位置および相対強度から少量のカンラン石と多量の輝石とから

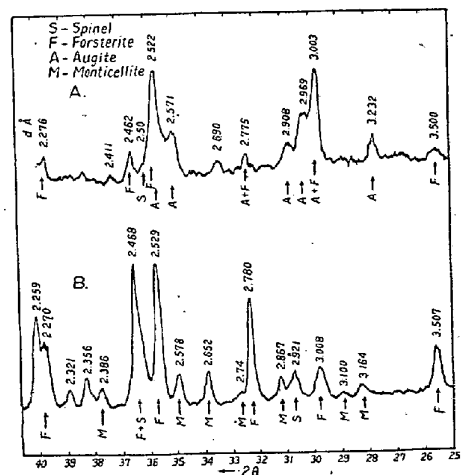


Fig. 4. X-ray diffractometer curves of matrix minerals removed from A-zone (top) and B-zone (bottom) in a used chrome-magnesia brick. (Cu  $K\alpha$ )

成ることが知られた。中間層中のマトリックス鉱物(B)は同 Fig. 4 に示すようにモンチセライトとカンラン石とが生成成分であることを知った。回折線が非常にシャープであることから良好な結晶であることが知られるがこれは煉瓦の内部であるために徐冷されたことによるものである。

二三の同定することのできなかつた回折線の未知鉱物についてはなお今後の研究を進めたい。

#### 文 献

- 1) 青, 尾山, 窯協 62 (1954) 697, p. 457~65.
- 2) " " " 63 (1955) 716, p. 629~33.
- 3) " " " 64 (1956) 732, p. 282~87.
- 4) " " 鉄と鋼 45 (1959) 2, p. 93~99.
- 5) T. Oyama, Mem. inst. Sci. Ind. Res., Osaka Univ., 15 (1958) p. 241~48; (1959) p. 161~73.
- 6) O. W. Flörke, Ber. Deut. Keram. Ges., 32 (1955) 12, p. 369~81.
- 7) J. D. Hanawalt, H. W. Rinn, L. K. Frevel, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 10 (1938) 457; 久保, 加藤, X線廻折による化学分析 (1955) 197.
- 8) A. H. Jay, Mineral Mag. 27 (1944) 54~55.
- 9) A. W. Hull, W. P. Davey, Phys. Rev., 17 (1921) 549; W. P. Davey, Gen. Elec. Rev., 25 (1922) 564.
- 10) J. Mazur, Nature (London), 164 (1949) 358~9.
- 11) W. H. Hall, J. Inst. Met. 75 (1949) 1127.
- 12) P. Scherrer, Göttinger Nachrichten, 2(1918); 実験化学講座 4 (1956) 238.
- 13) H. Kuno, Amer. Mine. 40 (1955) 70~93.

#### (40) 造塊用耐火物の坩堝熔解試験

(下注造塊用耐火物の品質が鋼の非金属介在物におよぼす影響—I)

大同製鋼, 研究所

工 永田重雄・工〇椋山太郎・大西正義

Steel-Melting Test in the Crucible

Made of Pit-Refractory.

(Effect of the quality of pit-refractory for bottom pouring on the nature of non-metallic inclusions in steel—I)

Shigeo Nagata, Taro Sugiyama,  
Masayoshi Onishi.

#### I. 緒 言

下注造塊の場合の非金属介在物や砂疵の生因, さらに

は軽減法などについては未だ明らかにされていない点が多い。特に, 下注造塊用耐火物の品質がどのような影響を与えるかを解明することは, 第一に必要なのであるので, 一連の実験を行なっている。本報告では, 今後の実験の基礎資料を得るべく, 数種類の耐火物で製作した坩堝の中で鋼を熔解し, 耐火物および鋼に起る変化を観察した結果を述べる。

#### II. 実験方法

##### (1) 使用電気炉

真空高周波誘導溶解炉 (溶解量 8 kg)

##### (2) 坩 堝

高アルミナ質, 純シャモット質, 高珪酸質の3種の材質にて坩堝を製造した。坩堝の内径は 85mm 高さは 185mm である。物理的性質ならびに化学成分を Table 1 に示した。

##### (3) 溶解鋼種および溶解量

溶解材料は低炭鋼 (S10C) を 70mm  $\phi$   $\times$  250mm に皮削したものを坩堝内へ懸垂に徐々に降下せしめて溶解し, 210mm (約 6kg) まで溶解した。溶解材料の成分は Table 2 の通りである。

##### (4) 溶解条件

空気酸化の影響を調べるため, 無酸化雰囲気と酸化雰囲気について実験した。

##### 1) 無酸化雰囲気

炉内を真空 ( $1 \times 10^{-1}$  mmHg) とした後, アルゴンガスを 1 気圧にて炉内へ流入しつつ溶解した。

##### 2) 酸化雰囲気

炉内を真空 ( $1 \times 10^{-1}$  mmHg) とした後アルゴンガスを 1 気圧にて炉内へ流しつつ溶解し, 溶解完了後, 炉の扉を開放した。

##### 3) 溶解時間および温度

溶解開始より完了までを 25~30 分とし, 溶解完了後 15 分間にて 1550°C まで上昇し, 1550°C~1525°C にて 15 分間保持した後, 止電し, 坩堝にて凝固しめた。

#### III. 実験結果および考察

溶解素材と鋼塊との化学分析値を Fig. 1 に, 坩堝と生成鋼滓の化学分析値 (および生成鋼滓の重量) を Fig. 2 に示す。また, 鋼塊および溶解素材の非金属介在物の試験結果を Table 3 に示す。以下これらの結果を要約する。

(1) 坩堝の種類, 雰囲気のいかんにかかわらず, 溶解素材中に存在する微量の Al (soluble) % は減少して痕跡程度となる。

(2) アルゴン中溶解の場合には, どの坩堝を用いて