

外来介在物の成因に関する鉱物学的研究*

70618

永 山 宏**

Mineralogical Study on the Source of Exogenous Inclusions in Steel

Hiroshi NAGAYAMA

Synopsis:

In order to know the source of macroscopical inclusions by mineralo-chemical method, mineralogical composition and microscopical structures of exogenous source substance in steelmaking process of bottom- and top teeming ingot were investigated in connection with those of ingot scums.

The following conclusions were obtained.

(1) The values of CaO/SiO_2 , $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ and $(\text{Fe, Mn}) \text{O}/\text{SiO}_2$ of exogenous source substance fell gradually with progress of casting process, and the values of constituent minerals of ingot scums were equal to those of altered refractories at the end of casting process.

(2) The chemical and mineralogical composition of ingot scums was similar to that of altered refractories at the end of casting process, and it was considered that mixing of these altered refractories played an important part in forming ingot scums.

(Received Jan. 21, 1970)

1. 緒 言

鋼中酸化物系介在物、とくに巨大介在物の成因を鉱物学的に究明するために、既報¹⁾において、まず下注炭素鋼および上注低合金鋼に現われたスカムおよび酸化物系介在物について、組成および顕微鏡的組織を明らかにした。しかしこれらの目的のためには、さらに溶鋼が溶解、精錬および造塊過程に接触するスラグ、耐火物変質層などの、いわゆる外来的成因物質についても同様の調査を行なう必要がある。これらの外来的成因物質の組成および顕微鏡的組織については、*J. R. RAIT*ら²⁾、*佐々木*³⁾、*青ら*⁴⁾の報告があるが、介在物の成因究明のためには、これらを個々に調査するだけでは不十分であり、これらの物質の構成鉱物について、製鋼過程における一連の変化を解明する必要がある。すなわち、これらの外来的成因鉱物相、とくに耐火物変質層の場合には、接触するスラグの性状および組成、製鋼条件などにより組成および顕微鏡的組織が異なることが考えられる。したがって、これらの成因物質の組成および顕微鏡的組織を、断片的に調査した結果のみから介在物の成因を究明することはきわめて困難である。また既報¹⁾に述べたように一般に酸化物系介在物は、これらの外来的成因物質の混入のみによるものではなく、他の成因物質との相互反応によつて生成する場合もあることから、これらの外来的成因物質の組成および顕微鏡的組織を、酸化物系介在物のそれらと比較するよりは、巨大介在物の源泉として重

大な意義を有するスカムのそれと関連的に検討することが重要な問題と考えられる。このために下注炭素鋼および上注低合金鋼の場合について、出鋼前スラグ、とりべスラグおよび各種の製鋼用耐火物の変質層について、化学的、鉱物学的組成および顕微鏡的組織を、既報¹⁾に述べたスカムのそれらと関連的に調査し、スカムの成因について考察した。これらの結果について述べる。

2. 実験方法

2.1 試料および試料調製方法

塩基性電弧炉(10 t)溶製の下注炭素鋼および上注高炭素クロム鋼の精錬、造塊過程から、出鋼前スラグ、とりべスラグ、造塊用耐火物変質層などの試料を採取した。すなわち、出鋼前スラグは、出鋼直前に炉内を十分かくはんした後に、デレッキに付着させて採取し、とりべスラグは、鑄込終了後なべ返し時に、スプーンに付着させて採取した。顕微鏡観察用試料は、崩壊を防ぐために、*S. I. SAPIRO*⁶⁾が使用したと同様ならせん型の浸せき採取器により採取した。

また、出鋼とい、スリーブ、ノズル、ストップ、注入管、湯道などの下注造塊用耐火物、とりべおよびトラフ煉瓦を除く各種の上注造塊用耐火物の変質層は、スカムおよび介在物試料を採取した鋼塊の造塊終了後に、とり

* 昭和43年4月9日、44年10月本会講演会にて発表
昭和45年1月21日受付

** (株)日立製作所勝田工場

べおよび上注造塊におけるトラフ煉瓦の変質層は、供試鋼塊の造塊前にそれぞれ採取した。なお電弧炉炉床の変質層については、各溶解ごとの採取は不可能であるために、中間補修時に採取した。これらの採取試料は、一部を光学顕微鏡観察に使用し、残りの試料は乳鉢で 300 mesh 以下に粉碎し、X線回折および化学分析に供した。

2.2 実験方法

2.2.1 化学分析

耐火物変質層およびスラグの化学成分は、それぞれ、JIS R2212 および学振法に準じて定量した。また造塊用耐火物変質層の背後につづく焼結層の遊離シリカ（シリカガラスを含む）の定量およびアルミナ含有鉱物相の同定のための前処理には学振法⁷⁾を使用した。

2.2.2 X線回折

理学電機製 Geigerflex により、Cu(Ni)、スリット $1^\circ-1^\circ-0.4\text{ mm}$ とし、スラグの場合は 35 KVP, 15mA, 走査速度 $0.5^\circ/\text{min}$, 時定数 8, 耐火物変質層の場合は 35 KVP, 20mA, 走査速度 $0.25^\circ/\text{min}$, 時定数 16 とし X線回折を行なった。また X線半価幅の測定は、35 KVP, 15mA, 走査速度 $0.25^\circ/\text{min}$, 時定数 16 とし行なった。

なお光学顕微鏡観察方法は既報⁷⁾に述べたとおりである。

3. 実験結果とその検討

3.1 出鋼前スラグの組成および顕微鏡的組織

Table 1 および 2 に、既報⁷⁾に述べたスカムおよび介在物試料を採取した鋼塊の出鋼前スラグについて、化学組成および X線回折結果を示した。

スラグの CaO/SiO_2 は 2 以上であり、構成鉱物は $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, CaF_2 および MgO を主体とし、そのほ $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, $3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot\text{CaF}_2$, $2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ などから成っている。また化学組成的には、 SiO_2 , Al_2O_3 , CaO などは変動が小さいが、 MgO , CaF_2 , MnO などは変動が大きいことが認められる。

これらの構成鉱物相は、Table 1 に示した化学組成と $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ あるいは $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{FeO}-\text{MnO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系の平衡関係とから推知されるものとならずしも一致していない。これは投入されたフェロアロイ、造滓材などの溶解、反応および浮上した炉床材のスラグ化にかなりの時間を要するために、機械的なかくはんを行なつてもスラグの組成は均一にはなり難く、したがって完全な平衡には到達していないためと考えられる。 MgO および CaF_2 は、大部分が遊離の形で検出されており、これは J. R. RAIT⁸⁾, B. MARSON⁹⁾ などが認めた結果と一致している。

Table 1. Chemical composition of tapping slags (%).

Sample		SiO_2	Al_2O_3	FeO	Fe_2O_3	MnO	CaO	MgO	CaF_2	Sum
Bottom-teeming ingot	1	23.18	2.43	0.78	0.12	1.06	59.00	8.10	5.33	100.00
	2	22.76	2.94	0.74	0.08	tr.	65.50	1.90	5.58	99.50
	3	22.40	2.47	0.89	0.09	tr.	63.00	7.70	3.41	99.96
	4	25.62	2.90	0.58	0.05	tr.	65.50	3.30	1.82	99.80
	5	20.84	2.42	2.50	0.23	4.80	54.76	1.13	12.60	99.28
Top-teeming ingot	1	18.70	2.17	0.84	0.06	mil.	60.78	1.41	11.08	95.04
	2	23.24	2.71	0.38	0.05	mil.	55.06	2.68	11.82	95.94
	3	24.14	2.47	0.80	0.09	mil.	53.89	9.53	7.36	98.28

Table 2. Result of X-ray diffraction of tapping slags.

Sample		CaO/SiO_2	$3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	$\beta\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	$\gamma\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$	CaF_2	$3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot\text{CaF}_2$	$2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$	MgO
Bottom-teeming ingot	1	2.55		+++		++			++
	2	2.88	+	+++	+	+	+		+
	3	2.81	+	++	+	++	+		++
	4	2.56		++	+++	++			+
	5	2.63	+++	+++	++	++		+	
Top-teeming ingot	1	3.25		+++	+++	++		++	+
	2	2.37		+++	+++	+++		++	+
	3	2.23		+++	+++	+		+	++

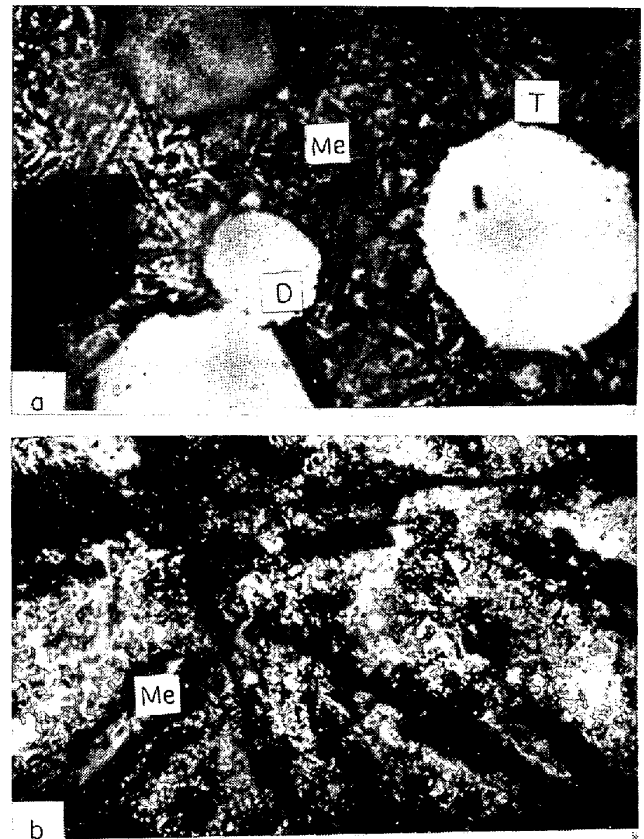
これらのスラグの顕微鏡的組織は、Photo. 1 に示すように、50 μ 程度の細片状、針状またはくさび型を呈する無色の結晶が充塞する間隙に、100~150 μ の円形または角板状の不透明大結晶が散在しており、さらにこれらの大結晶の周縁には、5~10 μ 程度の粒状の微結晶が認められる。円形または角板状の結晶は、内部に微細な高屈折性を呈する包括物を有し、顕著な双晶を呈しており、MgSO₄ soln による腐食試験および 1% borax soln により赤褐色に着色することから、β-2CaO·SiO₂ と同定され、粒状の微結晶群は、0.1% HNO₃ ethanol により鮮明となることから 3CaO·SiO₂ と同定された。また細片状結晶は、円形または角板状結晶の少ない部分に多く存在し、1% borax soln. により腐食されず、顕著な樹枝状晶を呈しているところもあり、明らかに melilite と認定できた。したがって出鋼前スラグは、melilite の集合晶に囲まれ、周縁に微細な 3CaO·SiO₂ を伴った 2CaO·SiO₂ を主体とする顕微鏡的組織を呈するものであることが明らかになった。

3.2 とりべスラグの組成および顕微鏡的組織

Table 3 および 4 に、スカムおよび介在物試料を採取した鋼塊のとりべスラグについて、化学組成およびX線回折結果を示した。

とりべスラグの CaO/SiO₂ は出鋼前スラグに比しいずれも低く、1.5~2.2 の範囲にあり、したがって構成鉱物相も出鋼前スラグの場合と異なり、3CaO·2SiO₂·CaF₂, 2CaO·SiO₂, CaF₂ などを主体とし、下注炭素鋼

の場合は 3CaO·Al₂O₃, 3CaO·MgO·2SiO₂, 3CaO·2SiO₂ などが多く、上注低合金鋼の場合には、3CaO·



Me : Melilite, D : Dicalcium silicate
T : Tricalcium silicate
a) ×100 (×1/2) b) Matrix part ×400 (1/2)

Photo. 1. Microscopic structure of tapping slag.

Table 3. Chemical composition of ladle slags (%).

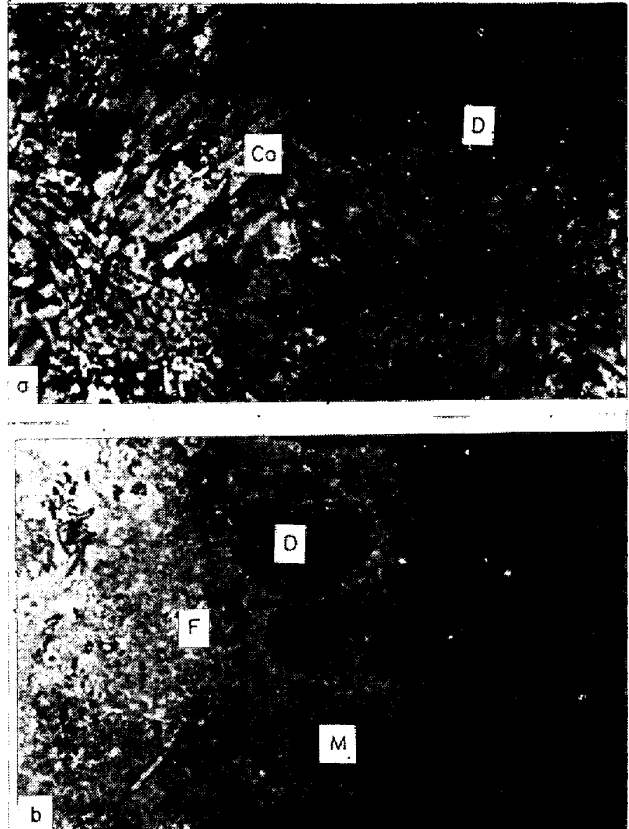
Sample		SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	Fe ₂ O ₃	MnO	CaO	MgO	CaF ₂	Sum
Bottom-teeming ingot	1	30.60	5.26	0.68	0.07	0.70	50.20	7.10	5.19	99.80
	2	29.90	5.97	0.50	tr.	tr.	54.50	5.20	3.91	99.98
	3	31.96	4.32	0.74	0.07	tr.	51.90	7.50	3.44	99.93
	4	27.80	4.53	1.15	0.10	0.73	61.00	2.92	1.76	99.99
	5	31.36	5.44	1.70	0.20	3.90	48.42	2.16	6.10	99.28
Top-teeming ingot	3	24.80	3.48	0.76	mil.	mil.	46.97	15.11	7.12	98.24

Table 4. Result of X-ray diffraction of ladle slags.

Sample		CaO/SiO ₂	β-2CaO·SiO ₂	γ-2CaO·SiO ₂	3CaO·2SiO ₂	CaF ₂	3CaO·2SiO ₂ ·CaF ₂	3CaO·Al ₂ O ₃	3CaO·MgO·2SiO ₂	MgO
Bottom-teeming ingot	1	1.64	++		+	+	++	+++	++	
	2	1.82		+		+	+	++	+	
	3	1.63				+	+	+++	+++	
	4	2.19	+	+++		+		++	+	
	5	1.55		+++				+++		
Top-teeming ingot	1		+++	+++		+	+			+
	2		+	+++		+				
	3	1.90		++			++		+	+

Al_2O_3 , $3\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$ の生成が少なく、出鋼前スラグの構成鉱物である $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, MgO が多く検出された。化学組成的には、出鋼前スラグと同様に、 MgO , CaF_2 などはやや変動が大きい、その他の成分には大きな変動は見られない。出鋼前スラグに比し、いずれの場合にも SiO_2 が増加しているのは、とりべ内耐火物の溶損によるものと考えられる。またとりべ内において Al 脱酸を行なっていない上注低合金鋼の場合には、脱酸を行なっている試料 1~5 に比し、 Al_2O_3 の含有量が低いことが認められる。さらに出鋼前スラグと比較すると上注低合金鋼の場合には、 Al_2O_3 の変動はほとんど認められず、 SiO_2 の増加にともなう塩基度の低下傾向も小さい。これらの差異については、とりべ内における Al 脱酸の有無、とりべ内耐火物材質の差異によるものと考えられる。

これらのスラグの顕微鏡的組織は、Photo. 2 に示すように、 $20\sim 50\mu$ 程度のやや丸味をおびた多角形の結晶とこれを充塞する長方形または角片状の集合体を主体とするものである。多角形状の結晶は、 3μ 程度の微晶を包括しており、顕著な双晶と、 conc HF , MgSO_4 soln などによる腐食試験の結果から $\beta\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ と同定され、包括されている微晶は、 conc HF により赤色を呈し $3\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$ と同定された。Photo. 2-(b) に見られる大結晶は、水研磨によりやや侵され、 0.1% HNO_3 ethanol によりオレンジ色に着色し、 conc HF , 1% borax soln による顕著な腐食特性から、少量の CaO を含んだ $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ と認定できた。またこれらの内部に包括されている針状あるいは細片状の結晶は、 1% borax, 0.1% HNO_3 ethanol により侵されず、 conc HF により美しい赤色を呈することから $3\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$ と同定された。さらにこれらの丸味をおびた結晶を充塞している長方形または角片状の結晶は、大部分が 0.1% HNO_3 ethanol でいくらか侵され灰黒色を呈するが、一部青色に着色しており、 $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ と見られる。なおこれらの長方形結晶の間隙に多数見られる微細な結晶は、 1% borax soln, 0.1% HNO_3 ethanol および conc HF により侵されないもので、 CaF_2 と思われる。Photo. 2-(b) の大結晶の間隙に見られる微結晶は 1% borax により青色を呈するものもあるが、大部分のものは侵されておらず、 0.1% HNO_3 ethanol により輪郭が侵され、屈折率が高い。これらは conc HF による腐食試験の結果、 $3\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$ と同定できた。なおこれらの微結晶中には、 0.1% HNO_3 ethanol により侵されず conc HF および conc HCl によつて侵される細片もかなり存在するが、これらは $3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot \text{CaF}_2$



D : Dicalcium silicate, Ca : Tricalcium aluminate
F : Cuspidine ($3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot \text{CaF}_2$)
M : Merwinite ($3\text{CaO}\cdot \text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$)

Photo. 2. Microscopical structure of ladle slag.
 $\times 400$ (1/2)

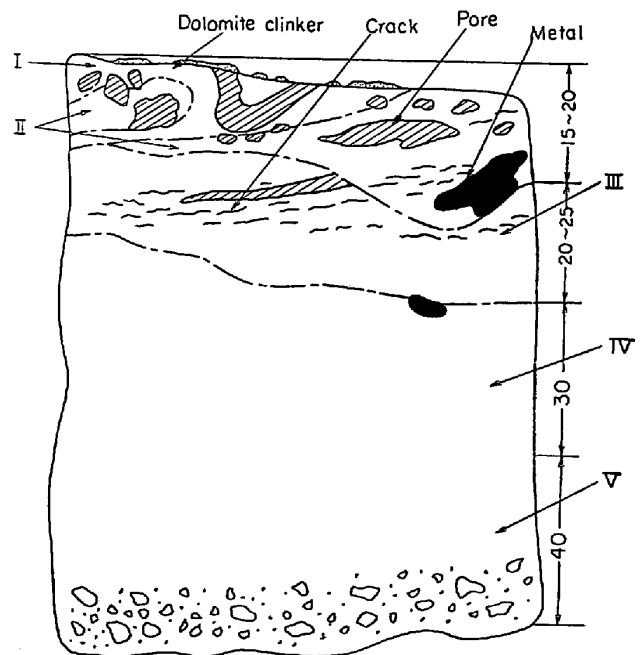


Fig. 1. Vertical section of altered hearth from electric arc furnace.

と同定できた。

3.3 電弧炉炉床変質層の組成および顕微鏡的組織

電弧炉炉床はフェリツクボンドのマグネシアクリンカ (MgO 88%) を、7~8% のにがり (25°Be) と混練したものをつき固めたものであり、その使用後の変質層は Fig. 1 に示すような層状組織から成っている。

3.3.1 各変質層の外観性状

第 I 層：黄白色を呈する還元スラグの dusting 付着物が散在する黒色の変色層で、表面の凹凸は著しい。地金の侵入もわずかに認められ、孔隙もかなり大きいものが多く存在するが、孔隙以外の部分は比較的緻密であり、次第に第 II 層に移行している。

第 II 層：黒色の表面層につづく 15~20 mm の層で、横方向のクラックは小さいが数多く存在し、とくに I と II、II と III の境界に多い。黄褐色または淡緑褐色を呈し局部的には第 I 層がなく、この層が表面層をなしている所もある。粒界は不鮮明で、いわゆるスラグ化しており、完全な monolithic structure を呈している。なおかなり大きな地金の侵入が認められる。

第 III 層：表面から 40~50 mm (第 III 層につづく 20 mm の層) の層で、灰黒色を呈しきわめて緻密な変質層である。第 II 層と同様に粒界は不鮮明であるがクラックは少ない。

第 IV 層：ラミング材の焼結層に相当する層であるが焼結強度は弱い。

第 V 層：ラミング材そのものの層で、表面から 100~120 mm のところにあたり、強度が弱くぼろつきが認められる。バインダの飛散状態からみると、使用時に 500 1000°C にあつたものと推定できる。

3.3.2 各変質層の化学組成

各変質層の化学組成を Table 5 に示した。

使用前の炉床材に比し、これらの変質層には SiO₂, Al₂O₃, Fe-oxide, MnO, CaO, CaF₂ などがかかなり増加しており、とくに SiO₂, CaO, CaF₂ などは、表面から 100~120 mm の部分にまで侵透しているのが認められる。Fe-oxide は、使用前の炉床材においては Fe₂O₃ の型であつたものが、変質層においては I 層を除き、ほとんど FeO として存在し還元されたことを示している。I 層は FeO も多いが Fe₂O₃ も多くなつている。他のフラックス成分と異なり、Fe-oxide は表層部のみを集積していることが認められる。また量的には少ないが、CaF₂ は II 層より深部に多く、P₂O₅ が V 層、S が II、III 層に多くなつていることが認められる。

3.3.3 各変質層の鉱物組成

各変質層の鉱物組成は Table 6 に示すように、各層ともほぼ同様な鉱物相から成つており、使用前の炉床材には見られない 3CaO·2SiO₂·CaF₂, Mg(OH)₂ が認められる。使用前の炉床材に認められた MgO·SiO₂, 2MgO·SiO₂ などは変質層には認められず、MgO·Fe₂O₃ も還元されて magnesio-wustite (Mg, Fe)O の型で存在するために、表層部の変質層以外の各層には認められない。

3.3.4 各変質層の顕微鏡的組織

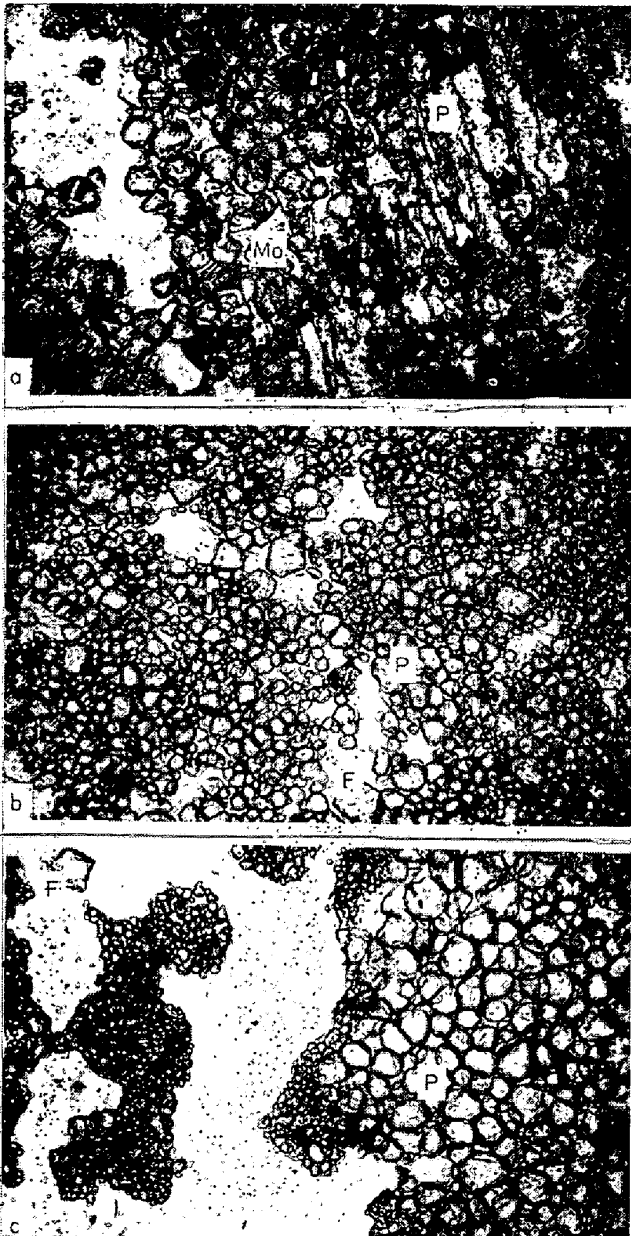
これらの変質層の顕微鏡的組織は、Photo. 3 に示すように、I 層 (Photo. 3 a) においては、ペリクレスは六角形あるいは多角形を呈し、温度勾配方向に伸びているものもあり、その間隙に微細な粒状の包括物を有する透明な異方性結晶が多量に存在し、ペリクレスはあたかも浮かんでいるように見える。異方体は直交ニコル下

Table 5. Chemical composition of altered hearth materials (%).

Sample	Ig. Loss	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	Fe ₂ O ₃	MnO	CaO	MgO	CaF ₂	P ₂ O ₅	S	Cr ₂ O ₃	Sum
I	0.70	12.40	1.68	10.05	2.36	2.50	17.92	50.68	0.30	0.013	0.062	tr.	98.67
II	0.94	10.20	1.27	4.24	0.03	0.93	12.31	67.43	1.34	0.002	0.096	tr.	98.79
III	0.82	9.90	0.89	3.65	0.25	tr.	8.34	74.11	1.56	tr.	0.115	tr.	99.64
IV	0.84	10.30	1.40	3.43	0.22	tr.	9.96	70.74	1.71	tr.	0.022	tr.	98.62
V	1.06	7.10	1.09	3.16	0.40	tr.	9.22	73.82	1.19	0.102	0.007	tr.	97.15
Before use	0.26	2.24	1.25	1.25	4.01	0.34	3.07	87.77	—	—	—	—	100.19

Table 6. Result of X-ray diffraction analysis of altered hearth materials.

	CaO·MgO·SiO ₂	3CaO·2SiO ₂ ·CaF ₂	MgO·SiO ₂	2MgO·SiO ₂	MgO·Fe ₂ O ₃	Mg(OH) ₂	MgO
I	+		+		+	+	++
II	+		+			+	+++
III	+		+			+	+++
IV	++		+			+	+++
V	+		+			+	+++
Before use	+			+	+	++	++++



P : Periclase(MgO), Mo : Monticellite($\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$)
 F : Cuspidine
 a) Sample I, b) Sample II, c) Sample V

Photo. 3. Microscopic structure of altered hearth materials. $\times 400$ (1/2)

で青、黄あるいは白色を呈し、帯状に一定の方向に配列している。

これらの異方体は局部的には細片状に不規則に伸びており、直交ニコル下において白色を呈するものが比較的多い。組織自体は著しく多孔質であり、ペリクレーズは 10μ 程度の粒状のものから、 50μ 程度の角片状のものまでである。ペリクレーズ内部に見られる網状あるいは粒状の析出物は、黒色を呈し明らかに $\text{MgO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ と見られる。異方性結晶の大半を占める直交ニコル下白色を呈する結晶は、conc HCl による腐食試験によつても変化せ

ず、屈折率は $1.65 \sim 1.67$ であり、 $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ と同定された。II層 (Photo. 3 b) においては、ペリクレーズは $20 \sim 40 \mu$ で I, II層に比しやや小さいが、比較的大きさがそろつており丸味を呈している。異方性結晶は写真の中央部にみられるように、直交ニコル下で青、紫および桃色を呈する小結晶の集まつたものである。conc HCl による腐食試験によると、ペリクレーズの大部分は灰色に染まるが、一部のものは侵されず光輝がはげしくなかには $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{CaF}_2$ を吸収して赤あるいは黄色に染まっている部分も認められた。ペリクレーズ内部の包括物は、細粒状に一方に並んで析出しており、マトリックス鉱物内にも析出しているのが認められた。一般に包括物の多いペリクレーズは conc HCl により灰色に侵されているが、包括物の少ないものはほとんど侵されていない。V層 (Photo. 3 c) においては、マグネシアクリンカ粗粒のペリクレーズは $20 \sim 30 \mu$ であるが、微粒部のそれは 10μ 程度できわめて発達が悪く、前者が無色あるいは淡黄色を呈しているのに対し、後者は黄かつ色を呈し局部的には不透明の部分も見られる。ペリクレーズは丸味をおびた六角形状で、内部に網目状または粒状を呈する微細な $\text{MgO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ の析出が見られる。粗粒子には孔隙も多く、孔隙の周辺には茶かつ色不透明の Fe_2O_3 と見られる結晶が存在し、微粒部には黒かつ色粒状の $\text{MgO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ が不規則に存在する。異方性結晶は開放ニコル下では淡黄色を呈しているが、直交ニコル下では青、黄あるいは無色を呈し、とくに粗粒部のものは青あるいは暗灰色を呈している。conc HCl で腐食すると、ペリクレーズの大半およびマトリックス鉱物の大型のものは灰色を呈し、一部のものは青あるいは赤色に着色する。灰色を呈するマトリックス鉱物は、前述のように $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ が主体であり、青あるいは赤色を呈するものは明らかに $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{CaF}_2$ と同定された。またペリクレーズの間隙にははげしく侵された $3\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$ と見られるマトリックス鉱物も認められた。

これらの観察結果から、炉床の変質層は、表面から約 100 mm までの深さにわたり、還元スラグ中の低融鉱物成分である CaF_2 , $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{CaF}_2$ などの侵入、 FeO , MnO を吸収したマグネシアクリンカ中の MgO , $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$, $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ などと、 $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 系スラグとの反応により生成した $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ などの低融点物質の侵透により、著しく熱間強度が低下していることが推定できる。また炉床の表面層においては、溶鋼中の FeO , MnO などがペリクレーズに固溶するが、つぎの酸化期には $\text{MgO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ に変化し、さらにふたたび magnesio-

wustite に還元され、これらのくり返しによつて組織の崩壊が起こることが考えられる。しかしペリクレスそのものの低融物化は比較的少ないために、これらはそのまま表面層に残留し、表面層に存在していた $2\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$ 、 $\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$ などのマトリックス鉱物が、スラグ成分と反応して $\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$ を生成し、すでに炉床材中に含まれていた $\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$ とともに、低融珪酸塩となつて被熱面背後へ移動する。このために組織全体としては多孔質になつたものと考えられる。炉床の損傷はほぼⅡ層付近のクラックから起こることから、Ⅰ層またはⅡ層が鋼浴中に混入することになり、 MgO のほかに $3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot\text{CaF}_2$ 、 $\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$ 、 $\text{MgO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ などが介在物の成因鉱物となる。このほかに炉床変質層としては、Fig. 1において表面層にわずかに残留が認められた不消化ドロマイト粒の部分がある。ドロマイトクリンカは熱間補修のために投入されるもので、変質炉床面には付着し難く付着強度の弱いものはそのまま溶鋼中に混入するものと考えられる。ドロマイトクリンカ層の dusting 部をX線回折したところ、 MgO 、 CaO および $\gamma\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ が認められた。したがつて前述の炉床材起因鉱物相のほかに、これらの鉱物相が介在物となる可能性があることが考えられる。

3.4 造塊用耐火物変質層の組成および顕微鏡的組織

3.4.1 各造塊用耐火物変質層の外観性状

とりべ煉瓦を除く造塊用耐火物は、下注炭素鋼の場合も上注低合金鋼の場合も、同様の材質の耐火物を使用しており、使用後の耐火物変質層の外観性状もよく類似している。各煉瓦変質層の表面部は、接触した物質、すなわちスラグおよび溶鋼の差異、あるいはその割合により多少異なつた外観を呈するが、下注炭素鋼の場合はノズル煉瓦を除き、一般に変質層はきわめてうすく、表面層はガラス状になつている。上注低合金鋼の場合は変質層にスラグの付着がやや多く、スラグ化層も比較的厚い。主たる煉瓦の変質層の外観観察結果を以下に述べる。

(1) とりべ煉瓦

表面は青味がかった灰黒色のガラス状を呈し、スラグライン部はやや黄かつ色を呈している。スラグ化層の厚みは約1mmであるが、内側には灰白色の緻密質層があり、表面のスラグ化層との間に多孔質層がみられ、表面に平行にクラックのあるものもある。

上注低合金鋼の造塊に使用した炭珪質煉瓦は、ガラス化層の少ない黒色のスラグ化層におおわれ、スラグラインはやや黄褐色を呈している。浸透層の厚さは5mm程度におよび、しだいに拡散している。被熱面にはかなり大きい孔隙がみられ、粗粒がとれかかつているものもある。

ロウ石質煉瓦の場合と異なり、スラグ化層と緻密質層の間が明りようでなく、被熱面背後にクラックは認められない。

(2) スリーブ煉瓦

スラグラインとその他の部分で、大きな差異は認められないが、表面部は粗粒が浮き出し凹凸が著しく、局部的には、地金の酸化物が残留付着しているのが認められる。マトリックスは黄かつ色あるいは灰黒色のガラス状を呈し、とくにスラグライン部は茶色味を増している。スラグ化層の厚さは約1mmであり、その内側にはとりべ煉瓦の場合と同様に、多孔質層および緻密質層が認められ、原煉瓦層は灰かつ色を呈しややもろい外観を呈している。なお表面部に見られる粗粒の浮き出したものは剝脱しかかつており、造塊過程において混入する可能性がある。

(3) 出鋼とい煉瓦

表面部は黄色あるいは黄かつ色のガラス化層におおわれ、凹凸が著しく、局部的にはスラグの小塊とみられる5mm程度のものが付着している。スラグ化層の厚さは0.2~0.4mm、その奥の焼結層は0.1~0.3mmできわめてうすい。なお煉瓦層は灰白色を呈しもろい。

(4) ノズル煉瓦

著しく色調の異なる層状組織でみられる。すなわち、スラグ化層は1~2mmで黒色あるいはかつ色を呈する不透明層であり、地金の付着もいくらか認められる。粗粒の浮き出しは比較的少ないが、下部には多く認められる。スラグ化層の背後には約1mm厚さの白色緻密質層があり、さらに6~8mmにおよぶ灰黄色の変質層がこれに続いている。これらの変質層の厚さは上部のほうが大きい。これは下部が外気に触れるための熱的影響の差異によるものと考えられる。

(5) ストップ煉瓦

表面のスラグ化層は、はげしくboilした形跡があり著しい凹凸を生じている。しかしノズルに接していた部分は凹凸もなく、茶かつ色あるいは暗緑色のガラス化層におおわれている。この部分には粗粒の浮出しもいくらか認められる。なおピンの下部の充填物は半分くらいは剝脱し、残部も完全にスラグ化し落ちそうになつている。

(6) 湯道煉瓦

表面層は0.1mm程度の厚さの灰黒色不透明の変質層におおわれており、粗粒の浮出しは比較的少ないが、粗粒の周辺に孔隙を生じたり、粗粒が脱落したあとも見られる。

マトリックスは灰黒色を呈し微細な孔隙が多い。これらのスラグ化層にはかなり大きなクラックが縦横に入つ

ており、なかには外側にまでおよんでいるものもある。これは溶鋼の通過のさいのスポーリングによるものと見られる。スラグ化層の背後には 3~4 mm 厚さの白色焼結層が存在し、原煉瓦層は灰黄色を呈しややもろい外観を呈している。

(7) トラフ敷煉瓦

とりべ煉瓦のスラグ化層に類似した外観を呈し、1~2 mm の黒褐色を呈するスラグ化層の背後には 3~7 mm 厚さの白色焼結層、さらに 20~50 mm の脆化層があり、しだいに原煉瓦に移行している。各層間にクラックは認められない。

3.4.2 各造塊用耐火物変質層の化学組成

Table 7 および 8 に、それぞれ下注炭素鋼および上注低合金鋼の造塊に使用した後における耐火物変質層の化学組成を示した。

下注炭素鋼の場合においては、とりべ内耐火物の変質層には CaO を 5~10% 程度含有し、MgO, CaF₂ なども少量伴っているが、湯道部においては CaO が著しく低下しており、MgO, CaF₂ なども低くなっている。上注低合金鋼の場合も、とりべ内耐火物変質層には CaO, MgO などが多量に含まれているが、さらに注目すべき

ことはトラフ底部の耐火物変質層にも CaO, MgO が多く含まれ、MnO をもかなり多量に含むことが認められる。

このことはかなり多量のスラグがトラフ内にまで運ばれたことを示すものであり、トラフ内の溶鋼温度が比較的低いために、スラグ化した耐火物変質層の粘性が大きく、かなり厚く変質層を生成したものと考えられる。

3.4.3 各造塊用耐火物変質層の鉍物組成

Table 9 および 10 にそれぞれ下注炭素鋼および上注低合金鋼の造塊に使用した後における耐火物変質層の鉍物組成を示した。

下注炭素鋼の場合においては、比較的スラグラインに近い部位のとりべ内耐火物変質層には、2CaO·Al₂O₃·SiO₂, 3CaO·2SiO₂·CaF₂ などの CaO/SiO₂ が比較的高いスラグ系鉍物相が認められるが、ノズル、ストップなどのとりべ底部耐火物変質層には 3CaO·2SiO₂·CaF₂ はほとんど認められず、2CaO·Al₂O₃·SiO₂ とともに CaO·Al₂O₃·2SiO₂ や CaO·MgO·2SiO₂ が認められる。さらに湯道部に至ると 2CaO·Al₂O₃·SiO₂ はまったく見られず、CaO·Al₂O₃·2SiO₂, CaO·MgO·2SiO₂ などが現われている。また FeO-MnO-SiO₂ 系鉍物相にお

Table 7. Chemical composition of altered refractories used for bottom-teeming carbon steel (%).

Sample	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	CaO	MgO	CaF ₂	Sum
Lander	65.86	22.41	1.39	1.09	6.64	2.05	0.73	100.17
Ladle brick	60.60	24.05	3.10	1.26	10.09	1.47	0.88	101.45
Ladle sleeve	66.72	22.41	3.30	0.56	6.03	0.98	1.08	101.08
Nozzle brick	27.14	47.48	2.62	1.09	11.98	5.44	3.83	99.58
Stopper brick	31.88	57.68	2.72	0.79	9.81	0.04	tr.	102.92
Trumpet brick	72.00	25.40	2.74	0.42	0.68	tr.	tr.	101.24
Guide brick	70.78	23.59	4.31	0.70	1.35	tr.	tr.	100.73
Runner brick	70.82	25.77	2.34	0.14	1.23	tr.	tr.	100.30
Mortar for sleeve	54.66	28.90	2.75	0.50	2.72	0.86	tr.	*90.39
Mortar for runner	79.58	14.38	1.62	0.72	0.83	0.04	tr.	*97.17

* Loss on ignition (%) is not contained.

Table 8. Chemical composition of altered refractories used for top-teeming low alloy steel (%).

Sample	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	CaO	MgO	CaF ₂	SiC	C	Sum
Slag adhered to lander	23.96	2.61	3.40	0.36	51.93	7.22	6.28			95.76
Ladle brick (bottom)	28.50	4.41	0.46	0.72	52.08	9.88	4.76			100.81
Ladle sleeve	57.22	14.22	0.61	0.36	16.61	5.20	2.03			96.25
Ladle nozzle	53.70	23.04	1.07	0.43	13.85	3.51	0.98			96.58
Ladle stopper	25.75	15.97	1.68	2.29	31.85	7.26	1.88		13.02	99.70
Trough brick (bottom)	46.66	6.66	0.61	1.43	29.92	8.66	2.06			96.00
Trough sleeve	71.38	22.28	0.66	2.51	1.50	1.58	tr.			99.91
Trough nozzle	38.84	47.33	1.22	2.08	4.43	5.04	1.83			100.77
Trough stopper	54.75	8.46	3.74	3.58	19.39	5.94	3.01			98.87
Ramming materials *1	55.14	7.17	5.08	8.61	13.85	4.26	1.62	5.44	0.42	101.59
for trough bottom **2	81.67	9.58	1.72	0.81	0.69	1.02		4.68	0.76	100.93
Mould top brick	60.48	29.38	4.32	3.75	tr.	2.82				100.75
Castable refractories for mould top	40.28	39.14	7.26	2.17	8.95	2.53				100.33

* altered layer ** sintered layer

Table 9. Result of X-ray diffraction analysis of altered refractories used for bottom-teeming carbon steel.

Sample	2CaO·Al ₂ O ₃ ·SiO ₂	3CaO·2SiO ₂ ·CaF ₂	CaO ₃ ·Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂	CaO·MgO·2SiO ₂	2MnO·SiO ₂	2FeO·SiO ₂	MnO·SiO ₂	FeO·Al ₂ O ₃	MnO·Al ₂ O ₃ ·(MgO·Al ₂ O ₃)	α-Al ₂ O ₃	3Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂	α-quartz	α-cristobalite
Lander										+	+	+++	++
Ladle brick	++	++										+++	+
Ladle sleeve	+	+			+					+	+	+++	+
Nozzle brick	++		+	+						+			+
Stopper brick	++			+	+	+				++	++		
Trumpet brick								+		+	++	+++	++
Guide brick										+	++	+++	++
Runner brick			+	+			++				++	+++	+++
Mortar for sleeve											+	++++	+
Mortar for runner												++++	
Mould top									(+)	++			

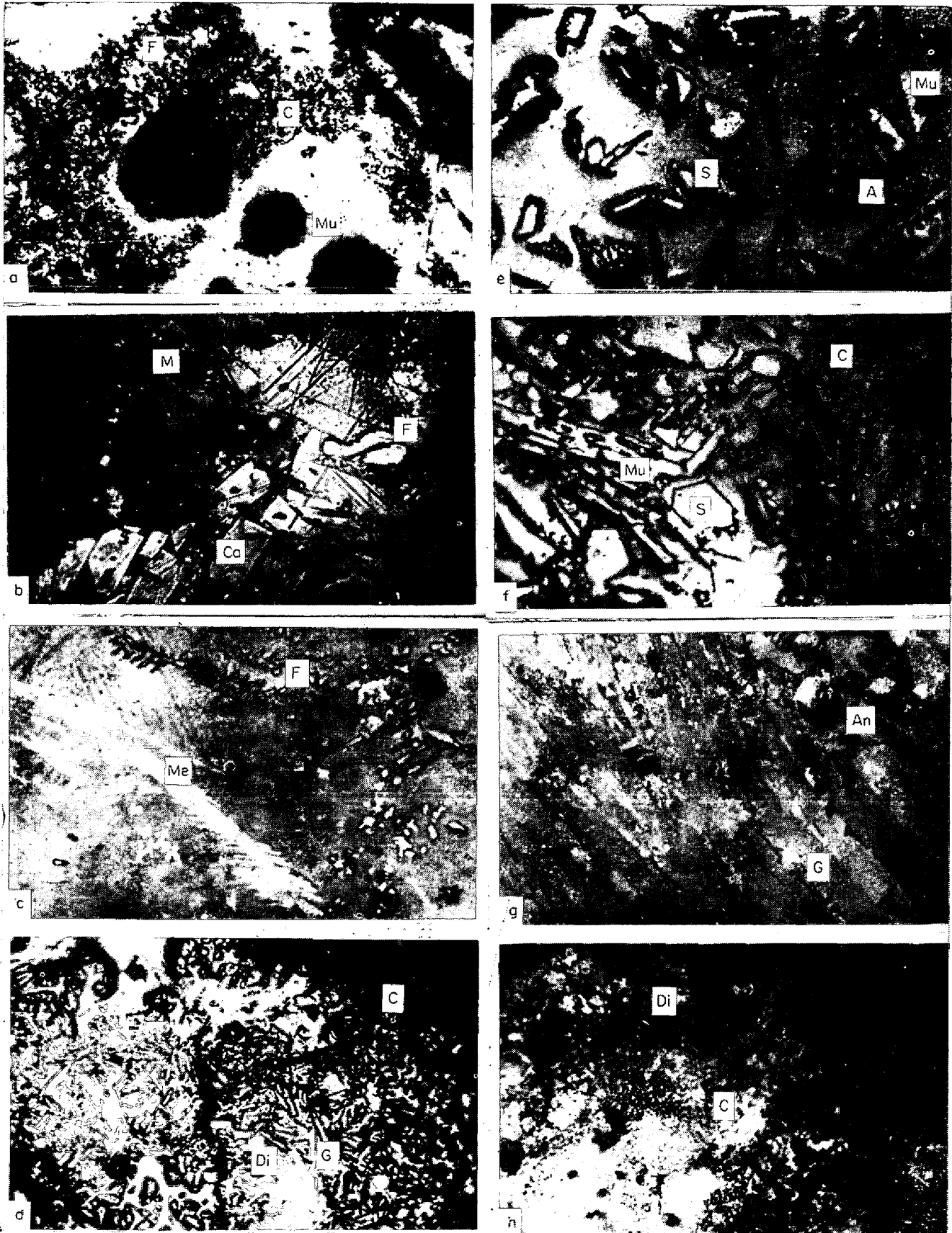
Table 10. Result of X-ray diffraction analysis of altered refractories used for top-teeming low alloy steel.

Sample	3CaO·Al ₂ O ₃	2CaO·SiO ₂	2CaO·Al ₂ O ₃ ·SiO ₂	CaF ₂ ·(MgO)	3CaO·2SiO ₂ ·CaF ₂	3CaO·MgO·2SiO ₂	CaO·Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂	CaO·MgO·2SiO ₂	MgO·Al ₂ O ₃	α-Al ₂ O ₃	3Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂	α-quartz	α-cristobalite
Slag adhered to lander				+(++)									
Ladle brick (bottom)	+	++		++	+++								
Ladle sleeve			+++							+	+	+++	+
Ladle nozzle	++		++								++		++
Ladle stopper					++					+	++		
Trough brick (bottom)			++									+	+
Trough sleeve											++	+++	+
Trough nozzle							++			+	+++		
Trough stopper			+					++				+	++
Ramming materials 1								++					++
For trough bottom 2								++	+				++
Mould top brick											+	++	++
Castable refractories for mould top						+++					+		+

いても、とりべ内耐火物変質層に 2MnO·SiO₂ および 2FeO·SiO₂ が現われているのに対し、湯道部の変質層には MnO·SiO₂ の存在が認められる。すなわち、造塊過程の進行につれて CaO/SiO₂, CaO/Al₂O₃, (Fe, Mn)O/SiO₂ がしだいに低下した型の鉱物相に変化してゆくことが認められる。これらは、とりべ内に注入された CaO/SiO₂, CaO/Al₂O₃ の高いスラグ、および(Fe, Mn)O/SiO₂ の高いガラス質溶融物が、とりべから引続き造塊用耐火物と接触しながら通過するとき、silicious な耐火物のマトリックス部と化学的に反応するためであり、これらの傾向は上注低合金鋼の場合についてもほぼ同様である。上注低合金鋼の場合には、とりべ煉瓦として、下注炭素鋼の場合のロウ石質に比し、スラグおよび溶鋼に対する耐侵食性のすぐれた炭珪質(SiC 30%)のものを使用しているために、CaO/SiO₂, CaO/Al₂O₃ などの低下傾向は比較的小さい。

したがってトラフ底部の耐火物変質層においても、2CaO·Al₂O₃·SiO₂ が認められる。しかしトラフラミン

グ材およびノズル変質層には 2CaO·Al₂O₃·SiO₂ は認められず、CaO·Al₂O₃·SiO₂ および CaO·MgO·2SiO₂ が多量に存在するに至っている。また押湯部の不定形耐火物にも使用前の材料には認められなかった CaO·Al₂O₃·2SiO₂ が多量に検出され、これらのスラグ系鉱物相がトラフから鑄込まれたことを示すものと考えられる。さらにトラフラミング材には CaO·MgO·2SiO₂ とともに MgO·Al₂O₃ の存在が認められた。造塊用耐火物の主構成鉱物である α-quartz は、使用後の煉瓦表面部においても未転移のものがかなり認められるのに対し、上注低合金鋼の場合におけるトラフ底部および押湯部に使用している不定形耐火物においては、被熱面における転移が著しく、α-quartz の残留はほとんど認められない。このほかノズル、ストップパなどを除けば使用前の煉瓦にはほとんど含まれていない α-Al₂O₃ が、各変質層に含まれているのは注目に値する。さらに下注炭素鋼の場合には、造塊過程の末端部に相当する湯道変質層に、CaO·Al₂O₃·SiO₂, CaO·MgO·SiO₂ 系などのスラグ系鉱物相



F : Cuspidine ($3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot \text{CaF}_2$), C : α -Cristobalite, Mn : Mullite ($3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$), M : Merwinite ($3\text{CaO}\cdot \text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$)
 Ca : Tricalcium aluminate($3\text{CaO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3$), Me : Melilite, G : Gehlenite($2\text{CaO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{SiO}_2$), Di : Diopside($\text{CaO}\cdot \text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$)
 A : Corundum($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), S : Spinel group, An : Anorthite($\text{CaO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$)

Photo. 4. Microscopic structure of altered casting-pit refractories.
 $\times 400$ (1/2) (exception a), d) $\times 100$ (1/2)

がきわめて少量しか含まれていなかったのに対し、上注低合金鋼の場合にはトラフ底部耐火物変質層に、これらが多量に存在することは重要な問題と考えられる。すなわち、これらの変質層の化学的、鉱物学的組成は既報¹⁾に述べたスカムおよび巨大介在物のそれらときわめて類似しているものが多く、これらが成因の一部を成しているものと考えられる。

3.4.4 各造塊用耐火物変質層の顕微鏡的組織

これらの耐火物変質層の顕微鏡的組織を Photo. 4 に示した。

出鋼とい変質層においては、FeO、MnOなどを固溶して茶かつ色あるいは黒かつ色を呈するガラス相の中に melilite から成るスラグ粒子、微細な α -cristobalite が散在しており、煉瓦の構成鉱物である $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ は 100μ 程度に成長しており、角板状の大型の α - Al_2O_3 も散在しているのが認められた。

とりべ煉瓦変質層においては、Photo. 4 aに見られるように、灰褐色不透明なガラス質マトリックス中に、黒かつ色を呈する球状のシリカガラスが散在する。ガラス質マトリックスは conc HF で処理すると侵されるが、写真の右方に白く見える部分のように、まったく侵されない柱状結晶 ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)、写真の中央部に見られるような角片状の微結晶、これらの間に散在する丸味をおびた $20\sim 30\mu$ の結晶などが多量に認められる。腐食試験の結果、角片状結晶は α -cristobalite、丸味をおびた結晶は $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{CaF}_2$ と同定できた。Photo. 4 b は上注低合金鋼の造塊に使用したとりべ煉瓦変質層の顕微鏡的組織であるが、 $20\sim 30\mu$ に達する長方形の $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ がよく発達しており、さらにこれらの間隙には $2\sim 3\mu$ の微細な $3\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$ および $10\sim 30\mu$ に達する丸味をおびた $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{CaF}_2$ が充塞した組織から成っている。

スリーブ煉瓦の変質層 (Photo. 4 c) は顕著な melilite 結晶が大半を占め、さらに写真の上部に見られる丸味をおびた $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{CaF}_2$ も少量存在する。

Photo. 4 d はノズル煉瓦の変質層の顕微鏡的組織を示す。FeO、MnOなどを含むガラス質マトリックスに囲まれて、顕著な長方形を呈する $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ が認められる。これらは局部的には 100μ 程度に成長しており、間隙には $30\sim 50\mu$ 程度のオレンジ色に輝く $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$ および α -cristobalite の微晶が存在するのが認められる。

ストップ煉瓦の変質層はスリーブ煉瓦の変質層と類似しており、顕著な melilite 結晶が大部分を占め、局部的には 100μ 程度に成長した $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ が存在する組

織から成っている。

注入管および漏斗煉瓦変質層 (Photo. 4 e) は、conc HCl で水色に染まるマトリックスの中に、写真に見られるような $20\sim 90\mu$ 程度の角板状のスピネル鉱物および $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ が散在する組織から成り、さらに conc HF で処理することにより、写真にも見られるような針状の α - Al_2O_3 の存在も明りように認められた。スピネル鉱物は局部的には多様に変形しているのが見られ、conc HF により美しいピンクあるいは青色に染まることが認められた。

湯道煉瓦変質層は、注入管の場合と同様に 20μ 程度の α - Al_2O_3 、 $3\sim 5\mu$ のスピネル鉱物および少量の $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$ から成る組織のものと、Photo. 4 fに見られるような $20\sim 30\mu$ 程度のスピネルが、煉瓦の構成鉱物である 100μ 程度に成長した $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ 、および微細な α -cristobalite の間隙に散在するものから成っている。

一方上注低合金鋼の造塊に使用したトラフ敷煉瓦およびトラフスリーブ煉瓦の変質層には、 $200\sim 300\mu$ に達する α -quartz がクラックを有し、内部に α -cristobalite を析出した形態で存在し、その間隙には微細な $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ とシリカガラスが散在するのが認められた。

トラフノズル煉瓦の変質層は、Photo. 4 gに見られるように 100μ 以上にも達する巨大な $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ と、その間隙に存在するやや丸味をおびた $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ の充塞した組織から成っている。写真の下方に多く見られるような $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 周縁に群生したやや低屈折率の結晶は、高倍率にして観察すると $2\sim 4\mu$ の角片状のものであり、腐食試験の結果 $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ と同定された。

トラフストップ変質層においては、 $20\sim 40\mu$ の melilite 結晶が大部分を占め、高屈折率を呈する角片状あるいはやや丸味をおびた $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$ がこれらの間隙を充塞している。

Photo. 4 h はトラフラミング材変質層の顕微鏡的組織を示した。大部分がガラス質を呈しているが $20\sim 30\mu$ の丸味をおびた $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$ および微細な α -cristobalite の存在も認められる。

3.4.5 各造塊用耐火物焼結層の鉱物組成

溶鋼中に造塊用耐火物変質層が混入する場合には、変質層の背後に存在する焼結層を伴う場合もある。造塊用耐火物は黒鉛質ストップを除き、いずれも主体は SiO_2 - Al_2O_3 系のものであり、また高アルミナ質のノズル煉瓦を除けば、 SiO_2 $70\sim 80\%$ 程度のロウ石質のものであり、通常の X線回折および顕微鏡観察においては、 α -quartz、

α -cristobalite などのシリカ系鉱物相および $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ が認められるのみで、 α - Al_2O_3 はほとんど検出されない。既報りに述べたように、スカムおよび酸化物系介在物には、 α - Al_2O_3 あるいはアルミネートの形で多量の Al_2O_3 が存在することから、アルミネート系介在物の生成経路を解明するためには、これらの焼結層についても精細に鉱物組成を調査する必要がある。Table 11, および 12 に、それぞれ耐火物焼結層に含まれる遊離シリカ(シリカガラスを含む)の定量および遊離シリカを抽出した後の残渣の化学分析結果、ならびにこれらの残渣のX線回折結果を示す。遊離シリカ(シリカガラスを含む)除去後の残渣における $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ は、高アルミナ質のためにとくに高値を示すノズル煉瓦の場合を除いてもほぼ 2.5 以上であり、 $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ の理論値よりも高くX線回折によると α - Al_2O_3 が明りように検出された。Table 13 にこれらの結果から算出した耐火物焼結層の鉱物組成を示した。

ロウ石質煉瓦においても、とりべ煉瓦の場合のように α - Al_2O_3 が 10% 程度含まれるものもあるが、その他の煉瓦では 3% 以下できわめて少ないことが明らかになつ

た。

3.4.6 造塊用耐火物の変質層および焼結層における主構成鉱物のX線半価幅

Table 14 に下注炭素鋼の造塊に使用した耐火物の変質層および焼結層の主構成鉱物である α -quartz, α -cristobalite および $\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$ について、X線半価幅を測定した結果をスカムにおける値と比較し示した。

いずれの耐火物の場合も、変質層における α -quartz の半価幅は、焼結層におけるよりも大きな値を示しており、転移を生じていることが推察できる。またスカムにおける α -quartz の半価幅は、これらの耐火物変質層における値と類似しており、 $\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$ については湯道煉瓦変質層における値とよく一致していることが認められる。

α -cristobalite の半価幅は、ノズル煉瓦の場合を除き、変質層と焼結層において差異が見られないが、ノズル煉瓦の場合には大きな差異が認められ、変質層においては結晶成長が著しいことを示している。ノズル煉瓦以外のロウ石質煉瓦の場合に、変質層と焼結層における半価幅に差異が見られないことについては、加熱による結晶成

Table 11. Analytical result of free silica (containing silica glass) and residue after extraction of free silica (%).

Item	Sample	Ladle brick	Sleeve brick	Nozzle brick	Trumpet brick	Runner brick	Mortar for runner	$3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (Theoretical value)
Free silica (containing silica glass)		75.65	80.75	7.86	85.64	85.14	81.92	
Chemical composition of residue after extraction of free silica	SiO_2	26.13	27.18	21.19	28.00	28.92	24.92	2.53
	Al_2O_3	73.62	72.92	78.81	71.26	70.83	74.40	
	$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$	2.82	2.68	3.72	2.54	2.45	2.98	

Table 12. Result of X-ray diffraction analysis of residue after extraction of free silica.

Kind of mineral phase	Sample	Ladle brick	Sleeve brick	Nozzle brick	Trumpet brick	Runner brick	Mortar for runner
α -quartz		tr.	tr.		tr.	tr.	
α -cristobalite							
$3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$		+++	+++	+++	+++	+++	+++
α - Al_2O_3		+	+	++			+

Table 13. Mineral composition of sintered layers of casting-pit refractories used for bottom-teeming ingot (%).

Kind of mineral phase	Sample	Ladle brick	Sleeve brick	Nozzle brick	Trumpet brick	Runner brick	Mortar for runner
Silica mineral + silica glass		75.65	80.75	7.86	85.64	85.14	81.92
$3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$		13.59	17.40	70.20	13.45	14.00	15.15
α - Al_2O_3		10.76	1.85	21.94	0.91	0.86	2.93

Table 14. Measuring result on X-ray half value width of altered casting-pit refractories.

Mineral phase	Sample	Lander brick	Ladle brick	Sleeve brick	Nozzle brick	Sand for nozzle setting	Guide brick	Mortar for runner	Runner brick	Scum
	α -quartz	1	21.0 (21.0)	25.5 (21.0)	25.5 (19.5)		21.6	22.5	22.0 (16.2)	21.0 (19.5)
2		21.0 (21.0)	24.8 (21.0)	25.5 (19.5)				22.0 (16.0)	20.5 (19.5)	25.0
$MnO \cdot SiO_2$	1								29.2	29.2
	2								26.1	27.1
α -cristobalite	1		35.7 (36.0)	34.5 (34.5)	27.0 (33.0)				34.5 (33.8)	33.0 33.1

Note: Figures in bracket show the measuring result of sintered layer.

Table 15. Residual quartz ratio (%) of altered layers of casting-pit refractories used for bottom-teeming carbon steel.

Sample	Kind of refractories	Lander brick	Ladle brick	Sleeve brick	Nozzle brick	Stopper brick	Trumpet brick	Guide brick	Runner brick	Sand for nozzle setting	Mortar for runner
Sintered layer Altered layer		60.0	87.4	93.4	0	0	93.1	96.1	90.8	100	100
		52.0	54.5	44.5	0	0	44.5	66.6	24.5	88.5	100
Scum		100	100	100	95.7	90.8	100	100	87.2	100	100
		100	100	100	100	100					

Note: Residual quartz ratio (%) was gained from peak height ratio of α -quartz to α -cristobalite in X-ray diffraction.

長とガラス化による結晶化度の低下が相殺し合うためと考えられる。スカムにおける半価幅は湯道煉瓦およびノズル煉瓦のそれと類似していることが認められる。

3.4.7 造塊用耐火物の変質層および焼結層における α -quartz の転移度

Table 15 に下注炭素鋼の造塊に使用した耐火物の変質層および焼結層における α -quartz の未転移率を、X線回折における回折線強度比から求め、スカムにおけるそれらと比較した結果を示した。

焼結層に比し変質層においては、いずれも α -quartz の割合が小さくなくなり、転移がすすんでいることが認められるが、その程度は個々の耐火物の性質、接触した溶鋼の温度、溶鋼との接触時間などにより異なり、ロウ石質煉瓦でもかならずしも同程度ではない。湯道煉瓦の未転移率が比較的低いのに対し、ノズル煉瓦セット用珪酸質ラミング材、湯道モルタルなどの不焼成耐火物は、使用前においては α -quartz のみであり、使用のたびに施工するものであるために未転移率が高いことが認められる。

スカムにおいては、ほとんど α -quartz として存在し α -cristobalite はきわめて少ない。

4. 考 察

さきに報告したりように、上注低合金鋼における巨大介在物の成因として、スカムは酸化物系介在物との相互凝集物、あるいはそのまま混入したような形態で大きな役割を果たしており、下注炭素鋼の場合においても、スカムの一部のものが脱酸生成物の凝集の媒体として働いていることが認められた。したがって巨大介在物の成因を明らかにするためには、これらの外来的成因物質とスカムの相互関係について解明する必要がある。

4.1 外来的成因物質とスカムの相互関係についての X線解析的考察

下注炭素鋼における酸化物系介在物の外来的成因物質について、その構成鉱物の CaO/SiO_2 , CaO/Al_2O_3 , $(Fe, Mn)O/SiO_2$ の値をスカムのそれらと関連的に調査した結果を Table 15 に示した。

電弧炉内におけるスラグ系鉱物相は、ほたる石自体の熱分解、スラグの流動性調整のために添加した珪砂と CaF_2 との反応によつて生成する $3CaO \cdot 2SiO_2 \cdot CaF_2$ を除けば、 CaO/SiO_2 , CaO/Al_2O_3 が大きい型の鉱物相を呈しているが、とりべ内においては、耐火物の溶損によ

Table 15. Comparison of CaO/SiO_2 , $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ and $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{O}/\text{SiO}_2$ of exogenous source minerals with them of ingot scums.

Item	Sample		Tapping slag	Ladle slag	Altered ladle brick	Altered sleeve brick	Altered nozzle brick	Altered stopper brick	Altered runner brick	Scum
	CaO/SiO_2	1 2 3	2 1.5~3 2	1.5~2 1.5~2 1.5~2	1.5~2 1.5~2 2	1.5~2 2 2	0.5~2 1.5~2 0.5~2	0.5~2 0.5~2 2	0.5	0.5 0.5 0.5
$\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$	1 2 3	3 3	3 3 3	2 2 2	2 2	1~2 2 1~2	1~2 1~2 2	1 1	1 1	
$(\text{Fe}, \text{Mn})\text{O}/\text{SiO}_2$	1 2 3					2	1~2	2 2 2	1	1 1 1

りしだいに低下した型の鉱物相に変化し、スカムにおける値は湯道変質層に見られると同様の値のものとなることが認められる。前述のように上注低合金鋼の場合においてもほぼ同様の傾向を呈しているが、とりべ内において Al 脱酸を行なつておらず、とりべ内耐火物としてロウ石質煉瓦に比し耐侵食性のすぐれた炭珪質煉瓦を使用しているために、下注炭素鋼の場合に比し CaO/SiO_2 , $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ の低下傾向が小さく、トラフ敷煉瓦においても CaO/SiO_2 が 2 程度の鉱物相がいくらか存在することが認められる。しかしスカムに認められた鉱物相は、トラフ底部の耐火物変質層に検出されたとほとんど同様の組成のものであり、下注炭素鋼の場合と同様に、スカムの構成鉱物は造塊過程の末端部位の耐火物変質層におけるそれと類似しており、これらの混入がスカムの源泉になつていことが考察できる。

また下注炭素鋼の造塊の場合における主要な外来的成因鉱物である α -quartz, α -cristobalite および $\text{MnO}\cdot\text{SiO}_2$ について、X 線半価幅を比較した結果、スカムにおける α -quartz の値は、造塊用耐火物変質層におけるそれらと類似していることが認められた。 $\text{MnO}\cdot\text{SiO}_2$ については、スカムにおける値と湯道煉瓦変質層のそれらとはよく一致しており、湯道煉瓦の変質層の混入がスカムの源泉をなしていることが考察できる。 α -cristobalite については、湯道およびノズル煉瓦の半価幅がスカムにおける値と近似しているが、 α -cristobalite は耐火物から混入する以外に、耐火物変質層、脱酸生成物、溶鋼空気酸化生成物などの溶融凝集によつて生成する $(\text{Mn}, \text{Fe})\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ 系ガラスから析出する場合の一般的な析出形態であることから、半価幅の比較結果から直接にスカムの成因を推論することには問題がある。さらに α -quartz の未転移率を比較した結果、スカムにおける

シリカの形態は α -quartz が大部分であるのに対し、耐火物変質層における形態は湯道モルタル、ノズル煉瓦セット用珪酸質ラミング材などを除けば、かなり転移した形態で存在している。耐火物粒子のように α -quartz の形態で溶鋼中に混入したシリカは、大庭らの報告¹⁰⁾にも見られるように、ガラス化したのちに α -cristobalite に変化してゆくことから、耐火物変質層に比し熱的影響を多く受けているスカムにおいては、未転移率が低くなつていはずである。したがつてほとんど転移を受けていない α -quartz の混入が、スカム中における α -quartz の源泉をなしていることを示すものであり、湯道部あるいはノズル部の不定形耐火物の混入がその源泉と考えられる。これらの検討結果から、造塊過程の末端に近い部位における耐火物変質層の混入が、スカムの源泉として重要な位置を占めていることが明らかになつた。

4.2 外来的成因物質とスカムの顕微鏡的組織の比較

Table 16 に各種造塊用耐火物変質層およびスカムにおける介在物構成鉱物について、顕微鏡的組織を比較した結果を示した。

α -quartz は耐火物変質層とスカムとでほぼ同じ大きさであり、いずれも α -cristobalite を伴つており転移過程を示している。共存鉱物相はいずれも耐火物変質層および脱酸生成物と見られるものであり、とくにスカムにおける共存鉱物相は、湯道煉瓦変質層に見られたものとまったく一致している。したがつて α -quartz の源泉として、湯道煉瓦の変質層の混入が大きな位置を占めていることが考察できる。 α -cristobalite は変質層とスカムとで、その大きさに著しい差異が見られる。これは耐火物変質層として混入した α -cristobalite の溶鋼中での成長を考慮に入れても、耐火物変質層の混入のみではなく、他の成因、すなわち $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ 系ガラ

Table 16. Comparison of microscopic structure of altered refractories with it of ingot scums (in case of bottom-teeming carbon steel).

Kind of mineral	Sample	Crystal size (μ)	Coexisting mineral	Note
α -quartz	Altered refractories	Ladle 50~70 Sleeve 50~60 Guide 30~50 Trumpet 30~100 Runner 40~50	α -cristobalite $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{CaF}_2$ $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$	The greater part of crystals, having fine inclusions in inner parts, were coarse and angular grains.
	Ingot scums	60~150	α -cristobalite $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$ $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ $\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	The greater part of crystals were similar to them in altered refractories.
α -cristobalite	Altered refractories	nozzle 4~5 Guide 3~10 Trumpet 3~10 Runner 3~10	α -quartz $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{CaF}_2$ $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ * $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ *	*These minerals were observed in case of runner brick.
	Ingot scums	20~200	** α -quartz, ** $\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$ **, $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ** $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \text{-SiO}_2$ glass	**These minerals were observed in altered casting-pit refractories.
$\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$	Altered refractories	—	—	—
	Ingot scum	50~500 μ	$3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{CaF}_2$, melilite $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ *** α -quartz, ** α -cristobalite *** $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$	***In case of coexisting with these minerals, crystal size of $\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$ were comparatively small (50~70 μ)
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	Altered refractories	1~2 \times 20~60	$\text{MnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (Runner) $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (Guide)	—
	Ingot scums	1~3 \times 50~70	$(\text{Fe}, \text{Mn})\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ $\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$, α -quartz α -cristobalite, $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$ $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{CaF}_2$	The greater parts of crystals were needle-like and coexisted with $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$
$(\text{Fe}, \text{Mn})\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	Altered refractories	Runner 30~200 (5~10) Trumpet 3~5 Guide 20~90 Stopper 50 Nozzle 50~100	$3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, α -cristobalite (Runner-1) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$ (Runner-2) α -quartz, α -cristobalite (Trumpet) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (Guide) melilite, $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (Stopper) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{CaF}_2$ (Nozzle)	Note : Crystal size was 30~200 μ in case of runner-1, and 5~10 μ in case of runner-2.
	Scum	30~40	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$ $\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$, α -quartz α -cristobalite In the rare case, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ only	—
$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	Altered refractories	7~10	$2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$ α -cristobalite	—
	Scum	20~30 (fine crystal 3~5)	$3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{CaF}_2$, melilite $\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	Especially existed near $\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$ crystals.
Melilite	Altered refractories	40~50	$3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{CaF}_2$, $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$	—
	Scum	100~130	$\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$, $3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{CaF}_2$ silica glass, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	Especially existed near $\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$ crystals.

Kind of mineral	Sample	Crystal size (μ)	Coexisting mineral	Note
3CaO·2SiO ₂ ·CaF ₂	Altered refractories	30~100	CaO·Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ melilite, α -quartz, silica glass (in the case of ladle, sleeve brick) MnO·Al ₂ O ₃ , α -Al ₂ O ₃ (in the case of nozzle brick)	
	Scum	20~40	MnO·SiO ₂ , melilite, CaO·Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ silica glass	

ス質物からの析出によるものがかなり多いことを示すものと考えられる。耐火物変質層の混入については、 α -quartz と同様に湯道部が考えられる。

またシリカガラスについては、とりべ、スリーブ、湯道部などのロウ石質煉瓦の変質層には大型のものが存在するのに対し、ノズル、ストップなど高アルミナあるいは中アルミナ質ベースの煉瓦の部分には比較的小型のものが少量認められた。さらにスカムにおいては変質層に比し減少していることが認められた。このことはシリカガラスの大部分のものが、SiO₂ 含有量の高いロウ石質煉瓦中の遊離シリカ、あるいは SiO₂-Al₂O₃ 系鉱物と溶鋼中の FeO, MnO などの反応によつて生成することを示すものと考えられる。なおスカムにおいて減少しているのは、冷却速度が小さいために、大部分のものが MnO·SiO₂ として析出したためと考えられる。MnO·SiO₂ は 3CaO·2SiO₂·CaF₂, melilite などとりべ内耐火物の変質層の混入物と凝集した形で析出した場合には大型で、CaO·MgO·2SiO₂ など、主として湯道部の煉瓦変質層の混入物の形で現われた場合には小さい傾向が認められたが、おそらく熱的影響の差異によるものと思われる。 α -Al₂O₃ については、明らかに煉瓦原料に起因するノズル煉瓦変質層中のものは別として、湯道部変質層に見られるものは顕著な針状晶であり、スカムに見られるものと同様の外観を呈している。湯道部変質層においては、(Fe, Mn)O·Al₂O₃ など脱酸生成物と見られるものと共存しており、スカムでも同様であるが、スカムの場合には、湯道煉瓦変質層の溶離物と凝集したり、さらにこれにとりべ内耐火物変質層の混入物などが結合した形で存在している。いずれにしてもスカムに認められた α -Al₂O₃ は、その結晶形、存在状態からすると、高アルミナ質のノズル煉瓦変質層の混入によるものではないことが考察できる。(Fe, Mn)O·Al₂O₃ についても、 α -Al₂O₃ とほぼ同様に、湯道煉瓦変質層の溶離、混入の形あるいは脱酸生成物の析出の形で認められる。スラグ系の鉱物相として CaO·Al₂O₃·2SiO₂ は、変質層ではノズル煉瓦のみしか認められないものであるが、スカムにお

ける存在状態は、ノズル煉瓦変質層における場合と異なっており、ノズル煉瓦変質層以外に、とりべ内耐火物あるいは湯道部の耐火物変質層の溶離物などと凝集したものから析出したと見られる形態を呈している。melilite はとりべ内耐火物変質層の混入したものと、湯道煉瓦変質層の溶離物とが凝集したものから析出したものと見られ、また 3CaO·2SiO₂·CaF₂ はとりべ内耐火物変質層から melilite などとともに、あるいはノズル煉瓦変質層から CaO·Al₂O₃·2SiO₂ などとともに混入したものと考えられ、これらがさらに途中で湯道煉瓦変質層などと溶融、凝集し合つて析出したことも考えられる。

また上注低合金鋼の場合においても、トラフ底部耐火物変質層の顕微鏡的組織は、既報で述べたスカムおよび巨大介在物におけるそれらとよく類似していることが認められた。

これらの検討結果から、造塊過程の末端に近い部位における耐火物変質層の溶離物に、脱酸生成物、とりべ内耐火物変質層の混入物などが溶融、凝集し合つてスカムになつたことが考察できた。

4.3 造塊用耐火物その変質層およびスカムにおける化学組成の相互関係

Fig. 2 および 3 に、それぞれ下注炭素鋼および上注低合金鋼の場合における造塊用耐火物、その変質層およびスカムの化学組成をプロットした結果を示した。

下注炭素鋼の場合には、スカムの存在域は耐火物の組成域と、SiO₂, Al₂O₃ 以外の成分の点を結んだ範囲内に含まれ、上注低合金鋼の場合には、耐火物変質層の組成域とほとんど重なり合うことが認められる。また下注炭素鋼の場合について SiO₂/Al₂O₃ を比較すると耐火物と変質層とではほぼ同程度であるが、スカムにおいては耐火物や変質層のそれよりもやや高くなつており高シリカ側にあるといえる。これはスカムには耐火物変質層以外に、高珪酸質の粒子が混入していることを示すものであり、前述のように湯道部のモルタル、ノズルセット用の高珪酸質ラミング材などがスカムの成因の一部を成していることが考察できる。一般に耐火物変質層の試料は、

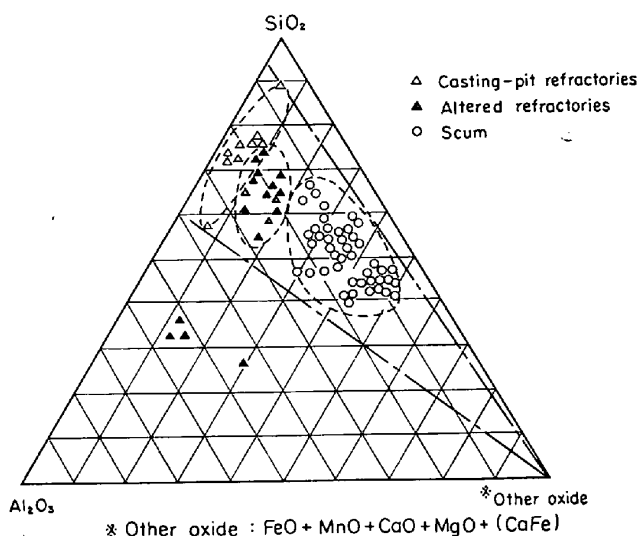


Fig. 2. Mutual relationship of chemical composition of casting-pit refractories and altered refractories used for bottom-teeming carbon steel to it of scums.

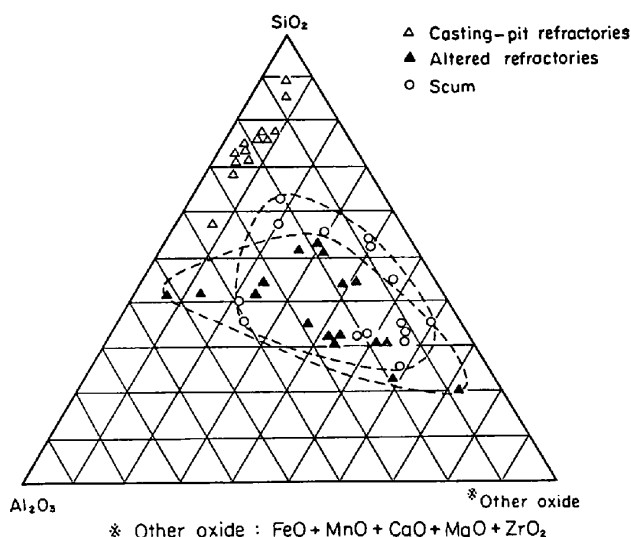


Fig. 3. Mutual relationship of chemical composition of altered refractories used for top-teeming low alloy steel to it of scums.

採取がきわめてむずかしく、変質層とともに焼結層まで含んで採取される傾向があるために、実際の変質層に比し FeO, MnO が低く、SiO₂ が高くなっているものと考えられる。したがって実際の耐火物変質層の存在域は図の位置よりいくらか不純物成分の高い方にずれるものと考えられ、スカムの存在域に近接することになる。

これらの検討の結果、下注炭素鋼の場合には、スカムの成因として造塊用耐火物変質層のほかに、より高珪酸質の耐火物(湯道モルタルなど)の混入が考えられるが、下注炭素鋼、上注低合金鋼のいずれの場合においても、造塊用耐火物の変質層とスカムの組成はかなり類似して

おり、耐火物変質層がスカムの成因に重大な関連があることが考察できた。

5. 結 言

鋼中酸化物系介在物、とくに巨大介在物の成因を鉱物化学的に究明するために、これらの介在物の外来的成因物質と考えられるスラグ、耐火物変質層などの化学的、鉱物学的組成および顕微鏡的組織について調査を行ない巨大介在物の母体を成していると考えられるスカムのそれらと関連的に検討した。得られた結果をつぎに述べる。

(1) 造塊過程の進行につれて外来的成因鉱物相における CaO/SiO₂, CaO/Al₂O₃ および (Fe, Mn)O/SiO₂ の値はしだいに低下する傾向を示し、スカムの構成鉱物におけるこれらの値は、造塊過程の末端における耐火物変質層のそれらと同様であることを認めた。

(2) スカムと外来的成因物質の主たる構成鉱物相について、X線解析的に検討した結果、造塊過程の末端に近い部位における耐火物変質層の混入が、スカムの重要な源泉になっていることが明らかになった。

(3) 外来的成因物質の顕微鏡的組織をスカムのそれと詳細に比較した結果、造塊過程の末端に近い部位における耐火物変質層の溶離物に、脱酸生成物、とりべ内耐火物変質層の混入物などが溶融、凝集し合つてスカムになったことが考察できた。

(4) 造塊用耐火物、その変質層およびスカムの化学組成について、相互関係を解析した結果、下注炭素鋼の場合のスカムの成因としては、造塊用耐火物変質層のほかに、湯道部に使用するモルタルなどの、より高珪酸質の耐火物の混入が挙げられ、さらに下注炭素鋼、上注低合金鋼のいずれの場合においても、耐火物変質層とスカムの組成はよく類似しており、耐火物変質層の混入がスカムの一大成因をなしていることを認めた。

文 献

- 1) 永山: 鉄と鋼, 56 (1970) 2, p.194~211
- 2) J. R. RAIT and H. W. PINDER: J. Iron [Steel Inst., 154 (1946) 2, p. 371~398
- 3) 佐々木: 窯協誌, 70 (1962), p. 803
- 4) 佐々木: 窯協誌, 70 (1962), p. 804
- 5) 青, 徳田: 鉄と鋼, 44 (1958) 1~12, p. 1360~1365
- 6) S. I. SAPIRO: Stal, (1956) 6, p. 519~523
- 7) 日本学振第19委: 鉄鋼化学分析全書10₂(昭 39-2) (日刊工業新聞社)
- 8) J. R. RAIT and H. J. GOLDSCHMIDT: J. Iron Steel Inst., 151 (1945) 1, p. 391~458
- 9) B. MARSON: Iron and Coal Trade Rev., 149 (1944) p. 53
- 10) 大庭, 平柳, 山本: 耐火物, 17(1965), p. 89