

(164) 酸化物系介在物の成因に関連のある2, 3の晶出反応について
(鋼中酸化物系介在物の成因の鉱物化学的研究-V)

日立製作所 勝田工場

○永山 宏

1. 緒 言

スカムおよび酸化物系介在物の主構成鉱物である SiO_2 (Quartz), $\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$, $\text{MnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ などについて, その成因をさらに明らかにするために, 融体からこれらの鉱物相が析出する条件について実験を行なった結果を報告する。

2. 実験方法

$\text{MnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 系融体については, 特級試薬の炭酸塩から調製した MnO , 試薬の $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, SiO_2 およびオットワ珪砂, ロウ石質煉瓦, 高珪酸質モルタルを所定割合に混合したものを使用し, $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 系のものについては, あらかじめ試薬の CaO , MgO , CaF_2 および前述の $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, SiO_2 を用いて, $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, CaF_2 , MgO などからなる出鋼スラグ相当融成物, $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$ などを合成したものと $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ とを所定割合に混合し使用した。これらの配合物について, $\text{MnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 系は 1500°C に1h, $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 系は 1550°C に2h, アルゴンガス雰囲気のエレマ電気炉において白金るつぽ中で加熱し融解した。冷却条件については, $\text{MnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 系のもつは(A) $1500^\circ\text{C} \rightarrow 1400^\circ\text{C}$ 3h保持 $\rightarrow$ 炉冷 $\rightarrow 1400^\circ\text{C}$ 3h $\rightarrow 1000^\circ\text{C}$ 3h $\rightarrow$ 炉冷, (B) $1500^\circ\text{C} \xrightarrow{100^\circ\text{C/h}} 100^\circ\text{C} \xrightarrow{55^\circ\text{C/h}} \text{R.T.}$ (C) $1500^\circ\text{C} \rightarrow$ 炉冷とし, $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 系のもつは(B)と同様に処理した。晶出物の同定はX線回折によって行なった。

3. 実験結果

3. 1. $\text{MnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 系融体からの SiO_2 の晶出形態

SiO_2 , Al_2O_3 の原料を変え, 配合物中の MnO , Al_2O_3 , SiO_2 の割合を同一とし, 冷却速度を上述の(A)のようにした融成物からの晶出物は, 少量の $\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$ のほかは SiO_2 ($\alpha\text{-Crist.}$), SiO_2 ($\beta\text{-Crist.}$) および SiO_2 (Trid.) が多量にみとめられたが, SiO_2 (Quartz) はまったくみとめられなかった。

3. 2. $3\text{MnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ の晶出条件

SiO_2 , Al_2O_3 の原料を変化させた配合物について, 溶融後冷却速度を(B)および(C)のように変えた融成物においては, ロウ石質煉瓦を原料に使用した場合は冷却速度に無関係にガラス相のみであるのに対し, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 珪砂を使用した場合には, 急冷のときは $\text{MnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ が析出するだけであるが, (B)のように徐冷した場合には $\text{MnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ のほかは $3\text{MnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ が析出することをみとめた。

3. 3. $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 系融成物からの晶出反応

スラグ相当融成物に対する添加 Al_2O_3 の割合によって生成する鉱物相に大きな変化がみとめられ, スラグに対する Al_2O_3 の量が少ない場合には $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ を生成するが, Al_2O_3 が増加するにつれて $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ のほかは $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ および $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ を生成することがみとめられた。またトリベ内耐火物の変質層を構成している $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ および $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$ と Al_2O_3 との反応については, $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ は Al_2O_3 と反応して $\text{CaO} \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ を生成するが, $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ は Al_2O_3 によって分解せず, Al_2O_3 が増加しても $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ と $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ のみが析出する。また $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$ は Al_2O_3 によって分解し, $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ と $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ に変化することが明らかになった。

これらの酸化物系介在物およびスカムの主構成鉱物相の晶出条件, 晶出形態を明らかにすることにより, 介在物の成因を説明する上での手がかりが得られた。