硼酸蒸気によるマグネシア煉瓦の侵蝕過程

大河原 晋・山口 明 良

(名古屋工業大学, 窯業工学科)

5. The Corrosion Process of Magnesia Brick by the Vapour of Boric Oxide

By

Susumu ŌKAWARA and Akira YAMAGUCHI

(Nagoya Institute of Technology)

One of the important properties of the checker bricks is the resistance to attack of the various vapour of batch materials and the melting glass at high temperature in the tank.

In this paper, the corrosion process of magnesia brick under influence of the vapour of boric oxide is studied by changing the temperature and the time of corrosion by its vapour.

At the temperature of 1300°C, magnesium-orthoborate ($3\text{MgO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$) was formed in all portion of the brick, but after about 20 hours in this reaction process, liquid phase of composition of magnesium-metaborate ($\text{MgO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$) was formed at the surface of the brick.

But, at the temperature of 1400°C, only magnesium-orthoborate ($3\text{MgO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$) was formed through all reaction process. It is supposed that as the reaction product ($3\text{MgO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$) in the first reaction process was formed in liquid phase directly this product had no chance to change into the next reaction product ($\text{MgO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$).

[Received June 23, 1967]

1. 緒 言

ガラスタンク窯等の蓄熱煉瓦,あるいは天井煉瓦は, 操業温度の上昇等によって, 廃ガスやガラス成分から発生する種々の蒸気による侵蝕がかなり大きいものとなっている. 著者らは, これら各種蒸気による各種煉瓦の侵蝕機構を解明するために一連の研究を行なっているが, ここではその研究の一部であるマグネシア煉瓦の硼酸蒸気による侵蝕機構について研究した結果を報告する.

2. 実験方法

2.1 硼酸蒸気

キシダ化学製, H_3BO_3 特級試薬を 10 cc 白金坩堝に入れ, プンゼンバーナーで加熱して完全に透明なガラス状態となるまで熔融したものを, 硼酸蒸気発生源として用いた.

2.2 試 料

市販マグネシア焼成煉瓦をダイヤモンドカッターで一边 16 mm の立方体に切り出した. この煉瓦の化学組成は 90% MgO , 6% SiO_2 , 1.5% Fe_2O_3 , 3% CaO であり, X線解析及び鏡検結果によれば(図-1) 10~70 μ にわたる大小のペリクレス粒子が, ほぼ 600~2,000 μ にわたる粒塊部分(図-1-G 部分)と粒塊の間を充填している結合部分(図-1-S 部分)とを構成しており, これらが煉瓦組織の大半を占め, 他にペリクレス粒子間に他形をなした少量のフォルステライト結晶が散在して

G : magnesia clinker grain
S : bonding part

Fig. 1. The microscopic texture of the magnesia brick.

いた. なおこの試料の見掛け気孔率は 16% であった.

またこの試料の他に関東化学製, 水酸化マグネシア特級試薬を径 15 mm, 厚さ 10 mm の円柱状に加圧成形し, 1400°C, 5 時間煅焼したペレットについても実験を行なった.

2.3 実験装置

試料周辺における硼酸の蒸気圧を常に一定に保ち, 硼酸蒸気の流動や外部への洩れを出来るだけ生じないように密閉した装置をセットした(図-2). そして 1300°C および 1400°C の各一定温度になった電気炉(炭化珪素発熱体)の中にこのセットをそのまま挿入して, 一定時間を経過した後に炉からこのセットを取り出して空冷し

① Alumina crucible ② Pt-wire ③ Sample ④ Platinum saucer ⑤ Platinum crucible ⑥ Boric oxide (melted) ⑦ Refractory ⑧ Electric furnace

Fig. 2. The apparatus of experiment for treating MgO-brick with vapour of boric oxide.

た. なお長時間にわたる実験では, 煉瓦と硼酸の反応物(液相)が滴下する場合もあったので, 必要に応じて試料下方の適当な位置に径 20 mm の白金皿を取り付けた(図-2, 点線位置).

また, 蒸気侵蝕の温度による影響をみるために, 適当な温度勾配をもつ電気炉(図-3)を作製して別の実験を行なった. この炉内には, アルミナ燃焼管が挿入してあり, 管内には上部にいくにしたがって低温となるような

① Alumina tube ② Pt-wire ③ Sample ④ T.C for measurement of temperature gradient in Al_2O_3 -tube ⑤ Platinum crucible ⑥ Fixed thermocouple in the furnace ⑦ Boric oxide (melted) ⑧ Refractory ⑨ Electric furnace

Fig. 3. The apparatus for treating MgO-brick with vapour of boric oxide at various temperature.

緩やかな温度勾配がつけてあり, この中へ一辺 10 mm の立方体に切り出した上記のマグネシア煉瓦 8 個を白金線で垂直に連結して一定時間吊した. その際, 蒸発物付近の温度を常時 1400°C に保ち, 各試料の位置する場所の温度はそれぞれの試料付近までの炉の上方から熱電対を挿入して測定した.

3. 実験結果

3.1 X 線回折結果

3.1.1 1300°C の温度段階における実験結果 硼酸蒸気中で煉瓦試料を保持すると, 20 時間以上経過したものには, 冷却した際に試料表面に明らかに異質層とみなし得る剝離層を生成する. この生成した剝離層を取除いた試料内部, それに剝離層の生成しない 20 時間以内の試料では試料全体にわたって新しく $3\text{MgO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ 結

P: MgO M: $\text{MgO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ O: $3\text{MgO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$
(a) inner part of MgO-brick
(b) surface layer of MgO-brick
(c) surface layer of the pellet of pure MgO

Fig. 4. X-ray diffraction patterns of MgO-brick and the pellet of pure MgO treated with vapour of boric oxide for 30 hrs, at 1300°C .

Fig. 5. The changes of the strongest intensity of X-ray of $3\text{MgO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ by distance from surface of MgO-brick treated with vapour of boric oxide for 12 hrs, at 1300°C .

晶の生成が認められる (図-4-a)。(ただしこの場合、試料の垂直な中心線を含んだ $7\times 7\times 16\text{ mm}$ の角柱状の部分を切り出し、上面から約 2.4 mm ずつの等間隔に横断切片を切り出して粉碎したものを X 線粉末法で回折した。その場合生成鉱物 $3\text{MgO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ 結晶の最強ピーク ($d=2.67\text{ \AA}$, $hkl: 121$) を比較すると、表面の方が内部にくらべてややピークが強い (図-5)。

一方、20 時間以上の蒸気侵蝕を受けた試料を冷却した際、試料表面に肉眼で明らかに異質層とみなし得る剝離性の白色層を生成しているが、X線回折の結果から、この剝離層の大部分が $\text{MgO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ 結晶であることが判別できる (図-4-b)。

また、特級試薬 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ を加圧成形して、 1400°C で煅焼した MgO ペレットについて同様な実験を行なった場合も、硼酸蒸気中で 20 時間以上を保持した試料表面には容易に剝離しやすい層を形成する。この剝離層の X 線回折図は煉瓦試料の表面に生成した剝離層中のものと同じ $\text{MgO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ 結晶の回折線を示している (図-4-c)。

3.1.2 1400°C の温度段階における実験結果 いずれの保持時間においても冷却した煉瓦試料中には $\text{MgO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ 結晶の回折線は認められず、 $3\text{MgO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ 結晶の回折線のみが認められる (図-6-b)。そして約 20 時間を経過したものでは反応の結果生じた液相が試料の下方へ移動し試料下方にかなり増加し (図-7)、約 24 時間経過後は、増加した液相が試料から下方へ滴下した。この滴下物の冷却したものを X 線回折した結果では、 $3\text{MgO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ 結晶の回折線のみが現われている (図-6-a)。また、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 特級試薬を煅焼した MgO ペレットについて同様な実験を行なった結果についても試料中に新しく生成した化合物としては $3\text{MgO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$ 結晶の回折線のみが認められる。

Fig. 6. X-ray diffraction pattern of MgO-brick treated with vapour of boric oxide for 24 hrs, at 1400°C .

Fig. 7. Crystal of magnesium-orthoborate ($3\text{MgO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$) deposited in underneath of MgO-brick treated with vapour of boric oxide for 21 hrs, at 1400°C .

3.2 重量変化

硼酸蒸気が煉瓦試料中へ侵入して煉瓦成分と反応すると、その結果試料の重量増加を引き起す。したがってこの場合、試料の重量増加量はほぼ反応生成物の増加量とみなし得る。いま試料の増加量と硼酸蒸気中における保持時間との関係を示せば図-8 のようになる。すなわち、 1300°C の温度段階では約 20 時間前後を経過した頃から試料の重量増加の保持時間に対する勾配が大きくなっている。これに対して 1400°C の温度段階では試料の重

Fig. 8. The changes of weight increase of MgO-brick treated with vapour of boric oxide, at 1300°C and 1400°C.

量は、保持時間に対してほぼ直線的に増加している。

3.3 見掛気孔率の変化

硼酸蒸気中における煉瓦試料の保持時間と見掛気孔率との関係を示せば図-9 のようになる。ただし 1300°C の温度段階で剝離性の反応層を生じた際には、この剝離

Fig. 9. The changes of apperent porosity of MgO-brick treated with vapour of boric oxide, at 1300°C and 1400°C.

Fig. 10. The microscopic texture of MgO-brick treated with vapour of boric oxide for 10 hrs, at 1400°C.

層を取除いた部分を測定した。これによると 1300°C の場合において、20 時間前後を経過した試料は気孔率がかなり急激に減少している。一方、1400°C の温度段階において約 10 時間を経過すると 0.5% まで減少するが、10 時間以後はやや増加する。そして図-10 の鏡検写真においても明らかなように 10 時間以上を経過した試料内部は微細な気孔が集まってところどころかなり大きな気孔を形成している。

3.4 温度による重量増加の変化

硼酸蒸気中における試料の保持時間を 50 時間として、加熱温度に対する試料の重量増加を測定する

と、約 800°C 以下では重量増加が全く認められないが、800°C 以上、特に 1200°C 以上の温度になると極めて急激に試料の重量が増加する(図-11)。

3.5 試料中におけるペリクレス結晶の時間に対する粒径変化

ペリクレス結晶の粒径測定は偏光顕微鏡を使用して試料全体にわたってランダムにとった 500

個のペリクレス結晶の

粒径を測定した。ただし、未侵蝕試料及び 1300°C 硼酸蒸気処理試料は、粒塊部分(図-1-G 部分)と結合部分(図-1-S 部分)とが明瞭に区別できるので、それぞれの部分におけるペリクレス結晶の粒径を測定した。一方、1400°C 硼酸蒸気処理試料は粒塊部分と結合部分との境界が消滅し、試料中におけるほとんど大部分のペリクレス結晶粒子が球形に近くなって様な大きさを持つ状態を呈するので(図-10 もその一例である)、試料全体にわたるペリクレス結晶の粒径を測定した。

3.5.1 未侵蝕試料 粒塊部分のペリクレス結晶は、10~70 μ にわたる粒径のものがほとんどであり平均は約 40 μ である(図-12-a)。また、結合部分のものは 5~40 μ にわたる粒径で平均は約 16 μ であり(図-12-a')、粒塊部分と結合部分の各々に存在するペリクレス結晶粒子の大きさには相当の差が認められる。

3.5.2 1300°C 硼酸蒸気処理試料 16 時間にわたる硼酸蒸気の侵蝕を受けた試料中の粒塊部分(G 部分)におけるペリクレス結晶の粒径は(図-12-b)、未侵蝕試料中における粒径とあまり大差ないが、30 時間の侵蝕を受けた試料中には 80~100 μ の大きさを持つペリクレス結晶粒子もかなり認められるようになり(図-12-c)、

Fig. 11. The changes of the weight increase of MgO-brick treated with vapour of boric oxide for 50 hrs, in various temperature.

→ Particle size of periclase (μ)
mean value of the size of periclase crystal
 (a)~(c): Periclase in grain (G) of magnesia clinker of MgO-brick
 (a')~(c'): Periclase in bonding part (S) of MgO-brick
 (d), (e): Periclase in the MgO-brick in all portion
 (a), (a'): Original MgO-brick
 (b), (b'): MgO-brick treated with B_2O_3 vapour for 16 hrs, at 1300°C
 (c), (c'): MgO-brick treated with B_2O_3 vapour for 30 hrs, at 1300°C
 (d): MgO-brick treated with B_2O_3 vapour for 10 hrs, at 1400°C
 (e): MgO-brick treated with B_2O_3 vapour for 21 hrs, at 1400°C
 Fig. 12. Distribution of particle size of periclase in MgO-brick treated with vapour of boric oxide at 1300°C and 1400°C .

Time of treatment by vapour of boric oxide (h)
 G: particle size of periclase in MgO clinker grain
 S: particle size of periclase in bonding part
 Fig. 13. The changes of the particle size of periclase in MgO-bricks treated with vapour of boric oxide at 1300°C .

Fig. 14. Microscopic texture of MgO-brick treated with vapour of boric oxide for 30 hrs, at 1300°C .

大きいものは 270μ に達するようなものさえ現われている。また粒径を測定した 500 個のペリクレス粒子の平均粒径の時間経過に対する変化を見ると (図-13), 結合部分 (S 部分) におけるペリクレス粒子は, 粒塊部分 (G 部分) のペリクレス粒子にくらべて大きな粒径をもつものがかなり急速に多くなり, 粒塊部分の平均粒径が約 20 時間を経過するところからほとんど変化しないのに対し, 結合部分における平均粒径は約 20 時間経過後においてかなり急激に大きくなっている。また, 粒塊部分のペリクレス粒子がほぼ球形をなしているのに対して, 結合部分のペリクレス粒子はやや不規則な外形をなしているものが多い。しかし 30 時間を経過した試料では, 結合部分のペリクレス粒子は粒塊部分にあるものと同じような球形をとるようになり, 平均粒径も粒塊部分中における平均粒径にほとんど近くなっている結果, 粒塊部分と結合部分との両組織状態を鏡検下で区別することが困難になっている (図-14)。

3.5.3 1400°C 硼酸蒸気の処理試料 10 時間の硼酸蒸気の侵蝕を受けた試料におけるペリクレス粒子の粒径分布範囲は未処理試料のものと比較してあまり違いはないが, ただ $70\sim 90\mu$ にわたるペリクレス粒子も現われるようになって, 一般に大きな粒径をもつものが増加している (図-12-d)。さらに 21 時間を経過した試料では, ペリクレス粒子の平均粒径が増加してほぼ 48μ 前後となり $90\sim 140\mu$ にわたる大きなペリクレス粒子もかなり認められるようになる (図-12-e)。なおこの場合 20μ 以下の粒径をもつペリクレス粒子はほとんど認められなくなっている。

4. 考 察

まず実験に使用した硼酸およびその蒸気についての報告を簡単に挙げてみよう。

Estrada と Pendás¹⁾ によれば, H_3BO_3 は $100\sim 200^\circ\text{C}$ で $2H_3BO_3 \rightarrow B_2O_3 + 3H_2O$ の脱水反応を起して B_2O_3 になると報告している。そして高温における硼酸の分子形態および蒸気圧については Speiser, Naiditch および

Johnston による研究²⁾があって、その中で硼酸蒸気の分子形態は B_2O_3 または B_4O_6 であると報告している。

さらに MgO と B_2O_3 の平衡状態図については Davis および Knight の研究³⁾があり、それによると MgO と B_2O_3 には $MgO \cdot B_2O_3$, $2MgO \cdot B_2O_3$ および $3MgO \cdot B_2O_3$ の各化合物があることや、それらの性質等を報告している。その報文中にあげられている $MgO-B_2O_3$ 系の平衡状態図を示せば 図-15 のようである。

Fig. 15. The system of magnesium oxide-boric oxide.
(by H.M. Davis and M.A. Knight)

まず 1300°C の温度段階における実験では、約 20 時間以内の硼酸蒸気処理で $3MgO \cdot B_2O_3$ 結晶の生成が試料全体にわたって認められ (図-4-a)、これ以上の処理時間を経過した試料は、冷却時にその表面に剝離性に富んだ白色の異質層を形成する。これは X 線回折の結果 (図-4-b) によればマグネシウムメタ硼酸 ($MgO \cdot B_2O_3$) の結晶を含有したものであって、このような現象は純粋な MgO で行なった実験、すなわち同じ温度、時間条件で硼酸蒸気に侵蝕させる場合にも起っている。すなわち純粋な MgO を 30 時間硼酸蒸気で処理した場合、その表面に生成した剝離性の異質層を X 線回折した結果 (図-4-c) によれば、やはり同じマグネシウムメタ硼酸 ($MgO \cdot B_2O_3$) の結晶存在が確認される。したがって上述した煉瓦試料の表面にマグネシウムメタ硼酸の結晶を生成するのは煉瓦中に含有されている不純物の影響によるものではないと考えられる。

一方、 1400°C の温度段階における実験で、煉瓦試料および純粋 MgO 試料中に新しく生成している化合物はマグネシウムオルソ硼酸 ($3MgO \cdot B_2O_3$) 結晶であってマグネシウムメタ硼酸 ($MgO \cdot B_2O_3$) 結晶に相当する回折線は全く認められなかったが、これらの実験結果を一応化学式で表わせば、

1300°C の温度段階において、

また、 1400°C の温度段階において、

(ただし s : solid, v : vapour, l : liquid)

となる。

したがっていま 1300°C では①の反応が起り 1400°C では②の反応が起る理由を考察してみよう。まず (1a) と ② の反応の大きな相違点は、反応生成物の $3MgO \cdot B_2O_3$ が固相 (結晶) であるか液相であるかという相違である。すなわち (1a) の場合その生成物が固相であるために、このマグネシウムオルソ硼酸が B_2O_3 蒸気によって次の反応段階である (1b) を経て最後の反応段階である (1c) まで進むが、②の場合には生成物が $3MgO \cdot B_2O_3$ の組成をもつ液相であるために、これと B_2O_3 蒸気が (1b) および (1c) に示されるような反応をほとんど起さず、 MgO が消費し尽されるまでこの反応がかんり急激に起り続けるものと考えられる。

いまこの煉瓦試料を使用した侵蝕実験の結果が不純物の極微量の特級試薬から製作した MgO ペレットで行なった侵蝕実験結果とほとんど同じである結果 (3.1 参照) を考えて、Davis および Knight による平衡状態図を参照しながら、上述した反応過程を考えてみよう。

まず 1300°C における侵蝕では、煉瓦試料中へ B_2O_3 蒸気が侵入して (1a) の反応が起り、その結果固相のマグネシウムオルソ硼酸の結晶を生成する。この場合試料の表面やあるいは表面に近い試料内部ほど容易に B_2O_3 蒸気が作用するので、これらの部分にマグネシウムオルソ硼酸 ($3MgO \cdot B_2O_3$) の結晶を多量に生成するが (図-5)、煉瓦試料中に侵入して、その部分の MgO と反応する B_2O_3 の量が $MgO-B_2O_3$ 系ではほぼ 0~36.5% (重量) の間は、(1a) の反応が起り続ける。しかし B_2O_3 蒸気の接触侵入が最も多い試料表面において表面近くにある MgO と反応する B_2O_3 蒸気の量が、 $MgO-B_2O_3$ 系で約 36.5% (重量) 以上に達していると、 B_2O_3 蒸気は、生成しているマグネシウムオルソ硼酸 ($3MgO \cdot B_2O_3$) の結晶とともに急激に反応する結果 (1b) を経て (1c) で示される反応過程をとり、最終的には $MgO \cdot B_2O_3$ の組成に近似した融液を形成するに至る。その結果、煉瓦試料が冷却された場合の試料表面にはマグネシウムメタ硼酸 ($MgO \cdot B_2O_3$) の結晶が析出するものと考えられる。

次に、 1400°C の温度段階における反応の場合には、

試料全体のペリクレーズ粒子 (MgO) と活発に反応する B_2O_3 蒸気は $\text{MgO-B}_2\text{O}_3$ 系で 36.5% B_2O_3 (重量) 以上のいずれの混合量においてもペリクレーズ粒子 (MgO) と反応して常に液相を形成している。しかし X 線回折の結果、冷却した試料中にマグネシウム オルソ硼酸 ($3\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$) の結晶生成物以外の回折線が認められないことは、ペリクレーズ (MgO) 結晶と反応する際の B_2O_3 蒸気量が、 $\text{MgO-B}_2\text{O}_3$ 系でほぼ 43.3% を越えないことを示している*。これは試料中の各ペリクレーズ結晶周縁に形成された $\text{MgO-B}_2\text{O}_3$ 融液薄膜中で、ペリクレーズ結晶の溶解と B_2O_3 蒸気の侵入とが連続的に継続しているために、試料の冷却時においてマグネシウム オルソ硼酸 ($3\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$) の結晶を析出するような組成比を持つ融液条件が常に保たれているからであると考えられる。

上述したように、一般に試料を硼酸蒸気中に保持すると、 1300°C あるいは 1400°C で①あるいは②の反応が起り試料に対する硼酸蒸気の付着量が無視すれば**反応生成物のみが試料の重量増加をもたらすことになり、したがって同一温度では試料重量の増加量が直接硼酸蒸気による侵蝕量の程度を表わすと考えられる。

いま硼酸蒸気中での試料の保持時間に対する試料の重量増加の関係を図示したもの (図-8) を見ると、 1300°C の温度段階において、20 時間前後を経過した試料の重量増加は急に増大し始めているが、この時期は $\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ に相当する組成の融液が表面に生成する時期とほぼ一致している。したがって 20 時間経過後の急勾配は (1a) の反応からさらに (1b) と (1c) の反応が継続して起り始めた結果であろうと考えられる。

一方、 1400°C の温度段階における実験で、25 時間以内に保持された試料中では、②の反応のみが進行する結果、重量増加の時間に対する勾配はほぼ直線的となっている。

次に温度による侵蝕量の変化を考える。一般に温度によって起る反応は各温度段階で内容的に異なっている場合が多いけれども、一応侵蝕の度合を計る目安として、試料の重量増加を考えると (図-11)、 800°C 以下では硼酸蒸気はほとんど試料と反応を起さず、 800°C 以上、特に 1200°C 以上から相当急激に反応を起しており、温度による影響は極めて大きいものであると考えられる。

さらに試料中におけるペリクレーズ結晶の粒径変化をみると (図-12)、硼酸蒸気中に煉瓦試料を保持した時間

* X線回折にかからないごく少量のメタ硼酸塩が存在しているかどうかは今のところ明確にすることが出来ないが、たとえ存在していてもごく少量であると一応仮定して反応にあずかる B_2O_3 量を「ほぼ 43.3% を越えない」ものとした。

** 硼酸蒸気と反応しない白金板を同じように実験しても重量増加は全くなく、また硼酸とほとんど反応しないジルコン煉瓦にその蒸気をあてても重量増加がほとんどないことから硼酸蒸気の附着量は無視できよう。

が経過するにしたがってペリクレーズ粒子は一般に大きくなるが、これは大小の粒子が混合、隣接している際に、小粒相互あるいは小粒子と大粒子が聚合して大きくなるものと考えられ、 1300°C の温度段階では、試料内部に液相を生成しないために、ペリクレーズ粒子相互の接触が長く保たれていて粒子の聚合と成長が絶えず進行する結果、30 時間を経過した試料中には、 270μ 前後の巨大な結晶粒子も少量ながら認められるようになる。これに対して、 1400°C の温度段階の試料においては、21 時間で 140μ 程度の結晶粒子がごく少量は認められるが、試料内部ではこの時間経過までかなりの液相が生成して、ペリクレーズ粒子相互の直接的な接触を妨げられるため、21 時間以上に時間が経過してもそれ以上の結晶粒子の成長はほとんどないものと考えられる。

なお、 1300°C の温度段階におけるペリクレーズ粒子の平均粒径の変化 (図-13) において、20 時間前後の蒸気侵蝕で、粒塊部分中におけるペリクレーズ粒子が急速に成長し、20 時間以上の時間経過ではほとんど変化が認められないのに対し、結合部分におけるペリクレーズ粒子は、20 時間前後から一層成長が急激になる。これは結合部分におけるペリクレーズ粒子が粒塊部分におけるものに比較して小粒である結果、この部分のペリクレーズ粒子の聚合と成長が一層促進されるものと考えられる。そして、この部分のペリクレーズ粒子が、急速に成長するにしたがって、試料の開口気孔が塞がれて見掛気孔率の変化 (図-9) もこれに相応した低下の状態を示すようになるものと考えられる。そして、試料の気孔率低下により、硼酸蒸気の内部侵入が少なくなるにつれて、煉瓦試料の表面においては、最初の生成物である $3\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ 結晶と硼酸蒸気との反応がさらに進み、ついには $\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ の液相が、新しく生成し始めるものと考えられる。

次に見掛気孔率の変化 (図-9) を見ると、 1300°C の温度段階で蒸気侵蝕時間が 20 時間を経過するころから見掛気孔率が急激に低下している。これは $\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ の組成をもつ反応物が液相となって試料表面に生成し始める時間とほぼ一致している。つまり液相の生成によって、試料表面に開口していた気孔が塞がれて密閉気孔となり、その結果この試料の見掛気孔率が急速に減少し始めたものと考えられる。

また、 1400°C の温度段階の場合に、10 時間を経過した試料の見掛気孔率は 0.5% まで減少するが、10 時間以後にやや増加している。この過程を内容的に考えると、初めの 10 時間前後までは試料の表面や内部にほぼ $3\text{MgO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ の組成をもつ液相を生成する結果、まず試料中の開口気孔が塞がれて密閉気孔となり、そのために試料の見掛気孔率が急激に減少させるが、10 時間前後を経過した以後には生成した液相が試料の下方へ流動

し始めて煉瓦試料中の開口気孔が再びやや増加し、そのために見掛気孔率が少し増加したものと考えられる。

5. 総 括

(1) 硼酸蒸気がマグネシア煉瓦に接触した場合に起る特有な侵蝕機構は硼酸蒸気が煉瓦中の主要鉱物であるペリクレス結晶とかなり急速に反応して、終局的には低融点のマグネシウム硼酸塩や、その化合物組成に近似した液相を形成して蒸気侵蝕が進行していくものと考えられる。

(2) その場合、 B_2O_3 蒸気と ペリクレス (MgO) 結晶の反応を一応化学式で表わせば、

1300°C の場合は

(s : solid, vapour, l : liquid)

となり、まず (1a) の反応が起り、煉瓦全体にわたって、マグネシウムオルソ硼酸 ($3 MgO \cdot B_2O_3$) 結晶を生成し、次に生成した $3 MgO \cdot B_2O_3$ 結晶に硼酸蒸気が作用して、ほぼマグネシウムメタ硼酸 ($MgO \cdot B_2O_3$) に相当する液相を煉瓦表面に生成しながら侵蝕が進んでいく。

また 1400°C の場合には、

となり、全体にわたって、ほぼマグネシウムオルソ硼酸 ($3 MgO \cdot B_2O_3$) に相当する組成の液相を形成し、それが煉瓦下方に流下しながら侵蝕が進んでいく。

(3) 硼酸蒸気とマグネシア煉瓦の反応は、800°C 以上、特に 1200°C 以上の温度で急速に進行する。これに対して、800°C 以下の温度では、ほとんど両者の反応が認められない。

(4) マグネシア煉瓦中のペリクレス粒子は硼酸蒸気で煉瓦を侵蝕する時間が長くなるにしたがって大きくなっていくが、その成長速度は、粒塊部分における粒子よりも結合部分における粒子の方が大きい。

あ と が き

なお、この報文においては、硼酸蒸気がマグネシア煉瓦を侵蝕する際の時間及び温度に対する変化を、反応生成物の種類やマグネシア結晶粒径の変化、あるいはまた反応による試料の重量変化および見掛気孔率の変化等によって追求したが、それらの際における内部組織の変化や反応物の生成状態などを微視的な観点から詳しく解明するに到らず、ことに原料中に含まれている不純物 (フォスファイト、その他) が侵蝕において果たす役割を追求することが出来なかった。これは次報において報告するであろう。

文 献

- 1) D. Alvarez-Estrada & S. de Azu Pendás *Ber. Deut. Keram. Ges.* **43**, 16-18 (1966).
- 2) Rudolph Speiser, Sam Naiditch & Herrick L. Johnston *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 2578-2580 (1950).
- 3) H.M. Davis & M.A. Knight *J. Am. Ceram. Soc.* **28** [4] 97-102 (1945).

(6/23/1967 受付)

MO-P₂O₅ 系ガラスの赤外線吸収スペクトル とその物性におよぼす残留水分の影響

成 瀬 省・阿部良弘・井上博義
(名古屋工業大学)

6. Infra-red Spectra and Some Physical Properties of Divalent Metal Phosphate Glasses Containing Residual Water

By

Akira NARUSE, Yoshihiro ABE and Hiroyoshi INOUE
(Nagoya Institute of Technology)

Notwithstanding water content of phosphate glass is, in general, exceedingly greater than that of silicate or borate glass, it is rather difficult to gather informations about influences of water on structure and properties of glass.

First, in purpose to study on this problem more thoroughly, the writers prepared a vast number of glass samples having the different values of MO/P₂O₅ ratio, R_M , or (MO + H₂O)/P₂O₅ ratio, R_{MH} . Water content of glass was regulated by means of repeated