混合アルカリ塩蒸気と耐火物質との反応

山口 明 良・坂 倉 光 男

(名古屋工業大学)

Reactions between Vapors from Molten Mixed Alkali Salts and Refractory Materials

By

Akira YAMAGUCHI and Mitsuo SAKAKURA

(Nagoya Institute of Technology, Nagoya)

As a fundamental study on corrosion of refractories by alkali-containing vapor, the present study has been made for the purpose of researching the reactions occurred in the refractory materials such as corundum, mullite and forsterite when they were exposed to vapors from the melt of mixed salt, K_2CO_3 - Na_2CO_3 , at 1200°C and from the melt of mixed salt, K_2SO_4 - Na_2SO_4 , at 1300°C.

In the tests with carbonate vapor, the reactions took place through two stages under the condition held in a steady vapor composition and at a constant temperature. At the early stage the mole ratio of K_2O to Na_2O found in the reaction products was almost the same as that in the vapor, whereas at the later stage the products were altered progressively into those richer in Na_2O by replacing K in the products by Na in the vapor. In the respective cases of corundum, mullite and forsterite, the solid solutions of K- and Na-compounds as shown by the following formulas were formed, namely, (K, Na) AlO_2 , (K, Na) $_3Al_3SiO_8$ and (K, Na) $_{2x}Mg_xSi_{10-x}O_{20}$ ($4 \leq x \leq 5$). During cooling, however, the solid solutions were separated into two phases of K- and Na-compounds. Consequently, the amount of Na-compounds in the reaction products increased with increasing time of reaction.

In comparison to the tests with carbonate vapor, the reaction velocity observed when tested with sulphate vapor were very sluggish, nevertheless, at the early stage of reaction the mole ratio of K_2O to Na_2O in the product was almost the same as that vapor also in this case.

[Received February 13, 1971]

1. 緒 言

高炉用あるいはガラス熔解窯用耐火物の損傷のなかで、アルカリによる侵蝕はもっとも顕著なもの1つであり、従来よりこれに関する研究が数多く行なわれてきたが、その機構については、種々の要因が交錯して起こるため、複雑な様相を呈し詳らかでないところが多い。なかでも、ナトリウム成分とカリウム成分が共存する場合の侵蝕機構は、それぞれ単独成分によるよりもさらに複雑になる。ただこの場合は、各単独成分による侵蝕の組合わさったものと理解しても基本的には間違いないと考えるが、侵蝕過程中的ある段階ごとにナトリウム成分とカリウム成分の耐火物に影響する割合に差異が生ずるため、各単独成分による侵蝕過程からのみ推察しては解釈できないことも生ずる。また従来の研究で、両成分が共存する場合の侵蝕については、カリウム成分が特に耐火物中に残留富化し、侵蝕に主要な役割をなすとの報

告^{1),2)}があるものの、その理由は究明されておらず、アルカリ混合蒸気による耐火物の侵蝕機構については、ほとんど解明されていないのが実情である。

本研究はこの点を明らかにしたものである。すなわち、あらかじめナトリウム塩とカリウム塩の混合融液中とそれから蒸発した蒸気中での Na_2O と K_2O の存在割合の関係を調べ、それに基づいて、耐火物質のなかでも主要な鉱物であるコランダム、ムライトおよびフォルステライトを選び、それらとアルカリ混合蒸気との反応過程におけるナトリウム成分とカリウム成分の挙動を追究し、その反応機構を究明したものである。

2. 実験方法

2.1 試料

つぎの耐火物質および耐火物についてアルカリ混合蒸気との反応を調べた。

コランダム：酸化アルミニウム特級試薬を 1300°C で 5 時間焼成したもの

ムライト：市販の合成ムライトで、前報³⁾で用いたのと同じブロックとそのブロックを粉末にしたもの

フォルステライト：MgO と SiO₂ 試薬を混合プレス成形して、1700°C で 5 時間焼成して合成したもの

フォルステライト耐火物：前報³⁾で用いたものと同じもの

2.2 アルカリ混合蒸気組成の測定

アルカリ蒸気源用試薬として、Na₂CO₃、K₂CO₃、Na₂SO₄ および K₂SO₄ の各特級試薬を用いた。

まず Na₂CO₃ と K₂CO₃ および Na₂SO₄ と K₂SO₄ の同一塩のものの混合比を変えた試料を用意して、あらかじめこの試料の 17~18 g を白金坩堝 (10 cc) 中でバーナで熔融し、この白金坩堝を白金箔で内張りされた炉中に入れ、図-1 のようにセットした。そして炭酸塩混合物では 1200°C で、硫酸塩混合物では 1300°C でそれぞれ 20 分間自然蒸発させておき、その中に水冷した銅パイプ (5 mmφ) を 3 分間挿入して蒸気を付着させた。その後炉中から取り出し、アルカリの付着した銅パイプの下端から約 2 cm までの部分を蒸留水で洗浄し、この洗浄水の蛍光分析を行ない K₂O と Na₂O の比率を求めた。

なお蒸気を採集する前のブランク実験では、銅パイプおよび炉内からのアルカリ成分は検出されなかった。

また蒸発による融液の組成変動は、融液試料が 17~18 g で、実験中におけるそれからの蒸発量は炭酸塩で 50 mg 以下、硫酸塩で 25 mg 以下、すなわちそれぞれ 0.3%, 0.15% 以下の蒸発量であり、実験中の融液の組成変動は無視できる値である。

2.3 化合物の合成および高温 X 線回折装置による測定

反応過程で生成する化合物の推移およびそれらの化合物の生成時での状態を調べるため、下記の試薬を使用

し必要に応じて合成した。その際アルカリ化合物では焼成中にアルカリがかなり蒸発しやすいので、それを防ぐため所定の混合物をプレス成形し、それを白金坩堝に入れ、その周囲に同一組成の粉末を充填し蓋をして 1200°C で 3 時間焼成した。また高温での化合物の状態や化合物間の固溶関係などを高温 X 線回折装置によって調べた。

化合物を合成するのに用いたのは次の試薬である。

SiO₂：沈降製無水珪酸特級試薬

MgO：炭酸マグネシウム特級試薬を 1400°C で 5 時間焼成したもの

NaAlO₂, KAlO₂：NaAlO₂ (c. p.) および K₂O·Al₂O₃·3 H₂O (c. p.) 各試薬を 800°C で 3 時間仮焼したもの

Na₂CO₃, K₂CO₃：各特級試薬

2.4 各試料のアルカリ蒸気処理

各試料とアルカリ混合蒸気との反応による反応量変化、生成化合物変化および反応アルカリ中の K₂O と Na₂O の割合などを求めるため、粉末にした各試料を次の方法によってアルカリ蒸気処理した。この場合、アルカリ混合融液として選び出したのは、炭酸塩の場合は K₂CO₃ と Na₂CO₃ との混合モル比が 1:1 および 1:4 (以下それぞれを (1:1) 炭酸塩, (1:4) 炭酸塩と略す) の 2 種類で、1200°C におけるそれぞれの蒸気とコランダム、ムライトおよび合成フォルステライトとの反応について調べた。硫酸塩の蒸気は、コランダムと合成フォルステライトに対してほとんど反応せず、またムライトに対しても非常に反応が遅いので、ムライトについてのみ、K₂SO₄ と Na₂SO₄ との等モル混合物 (以下 (1:1) 硫酸塩と略す) の蒸気との反応について調べた。

まず、各試料とアルカリ混合蒸気との時間変化にとも

Fig. 1. Apparatus for pick-up of alkaline vapors.

Fig. 2. Apparatus for reaction between the powder samples and alkaline vapors.

なう反応量の変化を調べるには、図-2の装置を用いた。この場合の試料は、全体が同時に蒸気と反応するように、指頭に感じない程度に微粉末にして、約 50 mg を 15 mm 平方の白金板上に厚さ 0.06 mm 程度、広さ 13 mm 平方に拡げた。そしてこの白金板を白金皿上にのせ、それを熱天秤に白金線で吊し、アルカリ蒸気中に保持するようにして、反応によって生ずる重量変化を測定した。なお実験中の融液組成の変動をできるだけ少なくするため、30 cc の白金坩堝にアルカリ混合物をほぼ一杯（約 50 g）熔融してセットした。

次に、それぞれ反応過程での生成物変化および反応した K_2O と Na_2O 量の測定に供する試料は、別個に上記と同じ方法で蒸気処理し、種々の所定量のアルカリと反応した時に炉中からただちに空気中に取り出し急冷して得た。そしてX線分析によって生成物を同定し、また化学分析によって K_2O と Na_2O 量を求めた。生成物の推移は、同一条件で分析した回折図形のそれぞれの化合物の回折線のうち代表的な1つを選び、その強度変化から求めた。したがって得られた結果のグラフは、生成化合物間の量比を表わすものでなく、それぞれの化合物の消長の推移を表わすものである。なおX線分析する試料で、空气中で吸湿性のあるものについては、炉から取り出すとただちにツェーダ油に入れ吸湿を防いだ。

Fig. 3. The ratio of K_2O to Na_2O in vapor of molten K_2CO_3 - Na_2CO_3 mixtures at 1200°C and molten K_2SO_4 - Na_2SO_4 mixtures at 1300°C, respectively.

また、合成ムライトとフォルスセライト耐火物のそれぞれのブロック試料のアルカリ蒸気処理は、前報⁷⁾と同様の方法で行ない、1200°Cにおける(1:1)炭酸塩蒸気によるムライトとフォルスセライト耐火物の侵蝕および1300°Cにおける(1:1)硫酸塩蒸気によるムライトの侵蝕について調べた。

3. 実験結果

3.1 アルカリ混合融液中とその蒸気中の K_2O と Na_2O の割合の関係

図-3は1200°Cの炭酸塩混合融液中および1300°Cの硫酸塩混合融液中とそれから蒸発した蒸気中の K_2O と Na_2O の割合の関係を表わしたものである。

それによると、炭酸塩においていずれの組成でも蒸気中の K_2O の割合は融液中のそれよりも多くなっている。たとえば、等モル炭酸塩混合融液から蒸発した蒸気中の K_2O と Na_2O の割合は70/30 (mol比)である。

一方、硫酸塩においても同様の傾向があり、たとえ

Fig. 4. Changes of the amount of alkali picked up by the alumina powder samples during exposure to vapor of molten K_2CO_3 - Na_2CO_3 and molten K_2CO_3 - $4Na_2CO_3$ at 1200°C, respectively.

ば、等モル硫酸塩混合融液から蒸発した蒸気中の K_2O と Na_2O の割合は 60/40 (mol 比) である。しかし炭酸塩の場合に比較すると、融液組成比と蒸気組成比との差が少なくなっている。

3.2 コランダムとアルカリ炭酸塩混合蒸気との反応

3.2.1 アルカリ反応量および生成物変化 1200°C において、(1:1) および (1:4) 炭酸塩のそれぞれの蒸気とコランダムとの反応によって生ずるアルカリの反応量変化および反応したアルカリ中の K_2O/Na_2O 比の変化を図-4 に示す。いずれも反応初期の未反応コランダムが残存している間に反応した K_2O/Na_2O 比は、(1:1) および (1:4) 炭酸塩蒸気との反応において、それぞれ 70/30, 37/63 (mol 比) となり、3.1 の結果で求めた蒸気中の割合とかなりよく一致している。しかし反応の進行につれて Na_2O は増加を続けるものの、これに反し K_2O の侵入速度は次第に遅くなり、やがて放出がおこり、減少するようになる。その結果、アルカリ反応量の合計は減少し、かつ K_2O/Na_2O 比は次第に小さくなる。

また、この反応によって生成する化合物は $NaAlO_2$ と $KAlO_2$ のみであり、これらは反応初期に共存して生成するものの、 K_2O/Na_2O 比の変化にともない次第に $KAlO_2$ の減少と $NaAlO_2$ の増加がもたらされ、ほとんど $NaAlO_2$ のみになるまでに変化する。X線分析結果の代表例として、図-5 に、(1:1) 炭酸塩蒸気との反応で未反応コランダムが残存している反応初期の試料、アルカリ反応量が最大になった反応中期の試料および反応がもっともよく進み反応量変化がほとんどなくなった反応後期の試料、すなわち、アルカリ反応量が 28.8, 42.2 および 37.8 wt% の回折図形を示したが、最後の試料では $NaAlO_2$ のみの回折線を与える。

Fig. 5. X-ray diffraction patterns of the corundum powder samples reacted with vapor of molten $K_2CO_3 \cdot Na_2CO_3$ at 1200°C.

3.2.2 $NaAlO_2$ と $KAlO_2$ との関係 コランダムとアルカリ混合蒸気との反応に際し、共存して生成する $NaAlO_2$ と $KAlO_2$ の混合物について、反応温度 (1200°C) での状態、およびそれを常温まで冷却した場合の状態について調べた結果である。

まず、 $NaAlO_2$ と $KAlO_2$ との混合物を高温X線回折装置によって、1200°C での状態を調べた結果、図-6 に一例として等重量混合試料の回折図形を示したが、それによると、立方晶の1つの結晶となっており、両者はこの温度で固溶体を形成することを示す。

Fig. 6. X-ray diffraction pattern of the mixtures of $NaAlO_2$ (50 wt%) and $KAlO_2$ (50 wt%) at 1200°C.

また、別に $NaAlO_2$ と $KAlO_2$ の種々の割合の混合物を白金坩堝に入れ、1200°C で3時間焼成した後、常温まで冷却した試料のX線分析では、 $NaAlO_2$ と $KAlO_2$ のそれぞれの回折線が現われ、固溶体の形成を示さない。

つぎに、 $NaAlO_2$ と $KAlO_2$ のそれぞれを 1200°C の (1:1) 炭酸塩蒸気中に保持した場合、 $NaAlO_2$ ではほとんど変化が認められなかったが、これに反し、 $KAlO_2$ では次第にナトリウムの多いものになり、 $NaAlO_2$ に変化した。

3.3 ムライトと炭酸塩混合蒸気との反応

3.3.1 ムライト微粉末による実験結果 1200°C における (1:1) および (1:4) 炭酸塩蒸気との反応によるアルカリ反応量の変化、反応アルカリ中の K_2O/Na_2O 比の変化および生成化合物の変化を図-7 に示す。

(1:1) 蒸気との反応は、(1:4) 蒸気との反応よりも早い、いずれもムライトが残存している間の反応は早く進み、その間に反応した K_2O/Na_2O 比は、前者では 70/30、後者では 44/56 となり、ほぼ蒸気中のそれと一致している。しかし、ムライトが消失した後は、 K_2O の侵入は遅くなり、やがて逆に放出により減少を始める。これに反し、 Na_2O は増加を続ける。常温で求めた生成物もほぼそれに対応して変化しており、反応初期のムライトが残存している試料では、カルシライトが生成するものの、ムライトの消失とともになくなり、 $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2 - K_2O \cdot Al_2O_3$ ss (立方晶系、後に記すように Na を固溶していると考えられるが、便宜上以下 KAS-KA ss と略す) とカーネギイト固溶体^{7),8)} (三斜晶系、

Fig. 7. Changes of the amount of alkali picked up by the mullite powder samples and reaction products during exposure to vapor of molten $K_2CO_3 \cdot Na_2CO_3$ and molten $K_2CO_3 \cdot 4Na_2CO_3$ at $1200^\circ C$ respectively.

後に記すようにKを固溶していると考えられるが、便宜上以下必要に応じて NAS_2 -NA ss と略す) のみになるが、前者は K_2O の減少するに伴い少なくなり、次第に後者のみになっていく。

3.3.2 ムライトブロックの侵蝕 $1200^\circ C$ の (1:1) 炭酸塩蒸気によって 20 時間侵蝕されたムライトブロックの侵蝕層部分の顕微鏡写真、および表面から順次 50μ 程度ずつ研削し、それぞれの研削面にX線を照射して得られた回折図形のうちの代表的な 4 ケ所の図形を図-8に示した。それによると、ルーサイトとカルシライトが

ムライト素地中に生成されているものの、主な侵蝕層はかなり明瞭な 200μ 程度の層をなして形成されており、ムライトは全く消失している。そしてその侵蝕層はほぼ2層に区別できる。第1層は表面より測定して $60 \sim 200 \mu$ のムライト素地に接している部分で、その大部分の生成物は、KAS-KA ss であり、 $5 \sim 13 \mu$ の球状を呈して析出している。しかし、ところどころ複雑折のある結晶があり、カーネギイト固溶体が混在して晶出していることを示している。そして第1層の外部である第2層、すなわち表面から約 60μ までの部分は、複雑折のある

Fig. 8. Photomicrographs and X-ray diffraction patterns of the mullite refractory attacked by vapor of molten $K_2CO_3 \cdot Na_2CO_3$ at $1200^\circ C$, for 20 hrs.

カーネグイト固溶体が $10\sim 25\mu$ のほぼ球状をなして析出し、その大部分の結晶が双晶を呈している。

3.3.3 反応生成物間の関係 上記の結果で、ムライトが完全に消失した時点の反応生成物は KAS-KA ss と $\text{NAS}_2\text{-NA ss}$ であり、全体としてはムライト組成比を有する $3(\text{Na}_2\text{O}, \text{K}_2\text{O})\text{-}3\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}2\text{SiO}_2$ 組成になっていると考えてよいので、この組成を有するものの高温および常温での状態を調べた。

すなわち、 $\text{NAS}_2\text{-}2(\text{NA ss})$ (以下 $\text{N}_3\text{A}_3\text{S}_2$ と略す) と $2(\text{KAS})\text{-KA ss}$ (以下 $\text{K}_3\text{A}_3\text{S}_2$ と略す) をそれぞれ合成し、それらを種々の割合に混合し、それらの高温と常温での状態を調べた。

そのX線分析結果のうち、1例として、図-9 に等重量混合物の 900°C とそれを常温まで冷却したものの回折図形を示したが、約 800°C 以上では、それらの混合物は立方晶の1つの結晶となり、また 900°C で測定した格子定数は、図-10 に示すように直線的に変化して、両者の化合物間ではいずれの混合比のものも反応温度の

Fig. 9. X-ray diffraction patterns of the mixtures of $\text{K}_3\text{A}_3\text{S}_2$ (50 wt%) and $\text{N}_3\text{A}_3\text{S}_2$ (50 wt%) at 900°C and room temperature.

Fig. 10. Lattice constant (at 900°C) and refractive index (at room temperature) of $\text{K}_3\text{A}_3\text{S}_2\text{-N}_3\text{A}_3\text{S}_2$ ss.

1200°C では固溶体を形成することを示している。そしてこれらを常温まで徐冷した試料のうちで $\text{K}_3\text{A}_3\text{S}_2$ に $\text{N}_3\text{A}_3\text{S}_2$ の 11 wt% 添加の試料は、立方晶の一相であるが、15 wt% 添加の試料には少量ながら複屈折のある結晶が混在して現われ、常温での $\text{K}_3\text{A}_3\text{S}_2$ への $\text{N}_3\text{A}_3\text{S}_2$ の固溶限界が 11~15 wt% であることを示す。この固溶体を生成する範囲の屈折率変化は、図-10 に示すごとくである。

また、別に $\text{N}_3\text{A}_3\text{S}_2$ と $\text{K}_3\text{A}_3\text{S}_2$ のそれぞれを 1200°C の (1:1) 炭酸塩蒸気中に保持すると、 $\text{N}_3\text{A}_3\text{S}_2$ はほとんど変化しないが、これに反し $\text{K}_3\text{A}_3\text{S}_2$ は次第にナトリウムに富んだものになり $\text{N}_3\text{A}_3\text{S}_2$ に変化した。

3.4 ムライトと硫酸塩混合蒸気との反応

1300°C における (1:1) 硫酸塩蒸気とムライトとの反応結果を図-11 に示す。この反応は、炭酸塩蒸気との反応と比較して極端に緩慢である。

そして、反応初期におけるムライトと反応した $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ 比は、蒸気中のその比率によく一致しており、60/40 (mol 比) である。しかし、それもムライトが消失する頃から次第に小さくなる。

また、生成物はコランダム、カルシライト、カーネグイト固溶体および β -アルミナであり、 β -アルミナはコランダムが減少する頃から生成される。そして炭酸塩

Fig. 11. Changes of the amount of alkali picked up by the mullite powder samples and reaction products during exposure to vapor of molten $\text{K}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4$ at 1300°C .

蒸気との反応によって生成する KAS-KA ss は生成されない。

つぎに、1300°C で 20 時間、(1:1) 硫酸塩蒸気で侵蝕されたムライト・ブロックの顕微鏡写真を図-12 に示すが、コランダムがムライト素地中に針状に著しく生成し、また、表面から 30 μ までの部分は、かなりはっきりした侵蝕層の形成が認められる。この層には、X線分析によると、カルシライト、 β -アルミナ、カーネギイト固溶体が生成しているが、生成結晶が微細な集合体となって析出しているため、それぞれの結晶を顕微鏡下では見分けられない。

Fig. 12. Photomicrograph of the mullite refractory attacked by vapor of molten $K_2SO_4 \cdot Na_2SO_4$ at 1300°C, for 20 hrs.

3.5 フォルステライトと炭酸塩混合蒸気との反応

3.5.1 生成化合物について 前報⁴⁾でフォルステライトのアルカリ蒸気による侵蝕の際に生成する化合物について調べ、炭酸カリウム蒸気による侵蝕では $K_2O \cdot MgO \cdot SiO_2$ (以下 KMS と略す) と MgO , 炭酸ナトリウム蒸気による侵蝕では $2Na_2O \cdot 2MgO \cdot 3SiO_2 - Na_2O \cdot MgO \cdot SiO_2$ ss (以下 $N_2M_2S_3$ -NMS ss と略す) と MgO であることを報告した。これらのことより、アルカリ混合蒸気とフォルステライトとの反応によって、 $N_2M_2S_3$ -NMS ss と KMS の混合物あるいは固溶体の生成が予想されたので、本実験結果は、それらの混合物の反応温度での状態を中心に調べたものである。

図-13 は、1 例として、 $N_2M_2S_3$ と KMS の等重量混合物をいったん 1300°C まで焼成したものの 1000°C での回折図形および NMS と KMS の等重量混合物の 1100°C での回折図形であるが、これによると、いずれも 1 つの立方晶の結晶となり、また図-14 に示されるように、NMS と KMS の混合物の 1100°C での格子定数は直線的に変化しており、これらのことは、 $N_2M_2S_3$ -

(a) $N_2M_2S_3$ (50 wt%)-KMS (50 wt%)
(b) NMS (50 wt%)-KMS (50 wt%)

Fig. 13. X-ray diffraction patterns of $N_2M_2S_3$ -KMS mixtures at 1000°C and NMS-KMS mixtures at 1100°C.

Fig. 14. Lattice constant of NMS-KMS ss at 1100°C.

NMS-KMS 化合物間において、少なくともこれ以上の温度では、いずれの混合比のものも固溶体を形成することを示している。

3.5.2 合成フォルステライト微粉末と炭酸塩混合蒸気との反応 1200°C における合成フォルステライトと (1:1) および (1:4) 炭酸塩蒸気との反応によるアルカリ反応量変化、および反応アルカリ中の K_2O/Na_2O 比の変化を図-15 に示す。それによると、未反応フォルステライトの残存する反応初期の K_2O/Na_2O 比は、両者の場合とも蒸気中のそれにかなりよく一致している。しかし、さらに反応が進むに伴い、いったん反応した K_2O が放出されて減少し、一方 Na_2O は増加を続け、その結果 K_2O/Na_2O 比は小さくなる。そして、常温で求めた反応生成物は、KMS, $N_2M_2S_3$ -NMS ss (X線回折線に幾分のずれのあることから、それぞれ Na あるいは K を多少固溶すると考えられる) および MgO であり、X線分析によると、反応初期には、KMS と MgO が現われ、反応の進行に伴い $N_2M_2S_3$ -NMS ss が現われ、同時に KMS の回折強度は小さくなる。

図-16 は、未反応フォルステライトが残存しており、アルカリ反応量が 16.7 wt% の試料と、フォルステライトが消失し、アルカリ反応量が 31.2 wt% の試料の

(a) in vapor of molten $K_2CO_3 \cdot Na_2CO_3$ (b) in vapor of molten $K_2CO_3 \cdot 4Na_2CO_3$

Fig. 15. Changes of the amount of alkali picked up by the forsterite powder samples during exposure to vapor of molten $K_2CO_3 \cdot Na_2CO_3$ and molten $K_2CO_3 \cdot 4Na_2CO_3$ at $1200^\circ C$, respectively.

(a) 16.7 wt% alkali (b) 31.2 wt% alkali
F: forsterite x: MgO ●: KMS ○: $N_2M_2S_3$ -NMS ss
Fig. 16. X-ray diffraction patterns of the forsterite powder samples reacted with vapor of molten $K_2CO_3 \cdot Na_2CO_3$ at $1200^\circ C$.

回折図形である。

3.5.3 フォルステライト 耐火物ブロックの炭酸塩混合蒸気による侵蝕 図-17 は、 $1200^\circ C$ で 30 時間 (1: 1) 炭酸塩蒸気によって侵蝕されたフォルステライト耐火物ブロックの侵蝕層部分の写真である。侵蝕層内部の

Open nicol

Crossed nicols

200 μ F: forsterite N: $N_2M_2S_3$ -NMS ss

Fig. 17. Photomicrographs of the forsterite refractory attacked by vapor of molten $K_2CO_3 \cdot Na_2CO_3$ at $1200^\circ C$, for 30 hrs.

骨材フォルステライト周縁は、複屈折のない生成物（主に KMS と MgO ）の集合層となっており、 $1 \sim 5 \mu$ の粒状ペリクレス結晶が散在している。そして侵蝕がより進んだフォルステライトの消失した表面付近の部分では、2 軸性結晶 ($N_2M_2S_3$ -NMS ss) の生成がみられる。それは、表面に近づくほど複屈折の高いものになっている。

4. 考 察

4.1 アルカリ混合蒸気について

K_2CO_3 , Na_2CO_3 , K_2SO_4 および Na_2SO_4 のそれぞれの高温における性質について、最近では、小杉³⁾の詳細な研究がある。

この研究によると、 K_2SO_4 の熱解離生成物は、 K_2O , SO_2 , SO , O_2 , K であり、 K_2CO_3 のそれは、 K_2O , CO_2 , O_2 , C , O , K であること、およびその熱解離反応は、

つぎのようであると推定している。

一方, Na_2SO_4 の解離生成物は, Na_2O , SO_2 , O_2 , SO , Na であり, Na_2CO_3 のそれは, Na_2O , CO_2 , O_2 , C , O , Na であること, またその解離反応式は,

となり, いずれの場合も一度解離反応が始まると, 解離生成物はさらに低分子量の物質に解離するため, K , Na , SO , CO および O の生成は, アルカリ塩の解離生成物の再解離によるとみなした方が適当であると結論している。

そして, それぞれの解離定数について, 小杉や Eyber¹⁰⁾ の報告があり, それより炭酸塩の 1200°C , および硫酸塩の 1300°C での解離定数を求めると,

$$K_p(\text{K}_2\text{CO}_3) = 2.70, \quad K_p(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 3.2 \times 10^{-5}$$

$$K_p(\text{K}_2\text{SO}_4) = 6 \times 10^{-6}, \quad K_p(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 10^{-10}$$

となり, この温度において, K_2CO_3 は大部分解離しているが, 他の塩はほとんど解離していないことを示している。

しかしながら, 同一塩のカリウム塩とナトリウム塩が混合された場合の熱解離反応や生成物あるいは解離度などについて, まだ明らかにされていないことが多く, 3.1 の結果の融液中と蒸気中における $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ 比に差異が生ずる原因を, 明確な根拠に基づいて考察するためには, 今後さらに混合塩の性質を追究し, 詳細に検討する必要があるが, この差異の生ずる実験結果は十分に信頼できる事実であるので, これに基づいて, 以下耐火物質とアルカリ混合蒸気との反応について考察を進める。

4.2 アルカリ混合蒸気と耐火物質との反応について

最初に, コランダムと炭酸塩混合蒸気との反応について考察すると, その常温での反応生成物は KAlO_2 と NaAlO_2 であり, この両者は同じ構造でクリストバライト型構造¹¹⁾を有するものの, 前者は多形を有せず常温でも立方晶系であるが, 一方, 後者は多形を有し, 常温では三斜晶系(?)となる。しかし両者は 3.2.2 の結果に示されるように, 常温では固溶体を形成しないものの, 1200°C では完全に固溶体を形成する。したがって, 3.2.1 の結果に示されるように, 初期に反応したアルカリ中の K_2O と Na_2O の割合が, 蒸気中のそれと一致することから考えて, 最初に反応によって生成する化合物は, 蒸気中の $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ 比を有する KAlO_2 と NaAlO_2 との固溶体, すなわち $(\text{K}, \text{Na})\text{AlO}_2$ であると考えてよい。しかし, 3.2.2 の結果に示されるように, カリウム成分とナトリウム成分とが共存する雰囲気中では, KAlO_2 に比較して NaAlO_2 が相当に安定であり, したがって $(\text{K}, \text{Na})\text{AlO}_2$ が生成した後は, この固溶体

中の K と蒸気中の Na とが置換されて, Na に富む固溶体になる。そして生成した固溶体は, 冷却を通じて NaAlO_2 と KAlO_2 とに分離して析出することになる。

しかしながら, この反応過程で, 前報³⁾の報告にある単独塩蒸気との反応によって生成された β -アルミナが認められなかったのは, 本実験では微粉末試料を出発物質として用いたため, β -アルミナから $(\text{K}, \text{Na})\text{AlO}_2$ への反応が迅速であったためと考えられる。

つぎに, ムライトとアルカリ炭酸塩混合蒸気との反応について考察する。3.3.1~2 の実験結果によると, 混合蒸気との反応によって生成する化合物の大部分が, NAS_2 - NA ss (カーネギアイト固溶体) と KAS - KA ss であり, 他にはカルシライトが, 反応初期のムライトの残存している時にわずかに認められるのみであり, また初期のムライトと反応したアルカリ中の $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ 比は, 蒸気中のそれとよく一致しているが, これらのことから, その反応機構をつぎのように考えてよからう。

すなわち, 最初にアルカリは, 蒸気中の $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ 比でムライトと反応し, カルシライトの生成をへて, ムライトの $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 比を有し, 蒸気中の $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ 比を有するカーネギアイト固溶体 ($\text{N}_3\text{A}_3\text{S}_2$) と KAS - KA ss ($\text{K}_3\text{A}_3\text{S}_2$) との固溶体と考えてよい ($(\text{K}, \text{Na})_3\text{Al}_3\text{SiO}_8$ (以下 $(\text{K}, \text{N})_3\text{A}_3\text{S}_2$ と略す) の一相を生成する。そしてこの固溶体は, 3.3.3 の結果で示されるように, 常温においては完全な固溶体を形成できないので, 冷却を通じ, Na 含有量の少ない $\text{K}_3\text{A}_3\text{S}_2$ と K 含有量の少ない $\text{N}_3\text{A}_3\text{S}_2$ とに分離して析出する。この場合, 前者は多形を有しないので立方晶として析出し, 後者は転移して, 常温では三斜晶系の結晶として析出することになる。

この $\text{K}_3\text{A}_3\text{S}_2$ への $\text{N}_3\text{A}_3\text{S}_2$ の常温での固溶限界は 11~15 wt% であり, 一方, $\text{N}_3\text{A}_3\text{S}_2$ への $\text{K}_3\text{A}_3\text{S}_2$ への固溶限界は明らかでないが, NAS_2 に K がかなり固溶することから考えて, $\text{N}_3\text{A}_3\text{S}_2$ へも K がかなりの程度固溶できるものと考えてよからう。

そしてカリウムとナトリウムが共存する雰囲気中では, 3.3.3 の結果で示されるように, カリウム化合物に比較してナトリウム化合物が安定であり, したがって, $(\text{K}, \text{N})_3\text{A}_3\text{S}_2$ が生成した後は, この固溶体中の K と蒸気中の Na とが置換されて, Na に富む固溶体になる。その結果として反応が進んだ試料ほど, 冷却時において $\text{N}_3\text{A}_3\text{S}_2$ が多く析出する。これらのことからみて, ムライト・ブロックの侵蝕層がほぼ 2 層に分かれて生成し, 表面付近部分にカーネギアイト固溶体が多量に析出しているのは, その部分がアルカリとの反応時間が長いこと, 上記の Na に富む固溶体生成反応が起ったためと考えられる。

つぎに, (1:1) 硫酸塩蒸気とムライトとの反応につい

てみると、炭酸塩混合蒸気による反応に比較して非常に遅くなり、生成化合物も炭酸塩蒸気による場合が、KAS-KA ss、カーネギアイト固溶体およびごく少量のカルシライトであるのに反し、硫酸塩蒸気による場合には、コランダムが著しく生成し、他にカルシライト、 β -アルミナ、カーネギアイト固溶体が生成し、KAS-KA ss の生成は認められなくなる。このように、塩の差異によって生成化合物に差異が生ずるのは、共存する SO_2 成分の反応におよぼす影響であると考えられるが、この影響の様相は、前報¹²⁾で単独塩の場合について報告したのとほぼ同じであると考えてよいので、このことについての考察は省略する。

最後に、フォルステライトと炭酸塩混合蒸気との反応について考察する。

常温に冷却した場合の生成化合物は、 MgO 、KMS および $\text{N}_2\text{M}_2\text{S}_3$ -NMS ss であるが、3.5.1 の実験結果で示されるように、 1200°C では、 $\text{N}_2\text{M}_2\text{S}_3$ -NMS-KMS 化合物間のいずれの混合比でも固溶体を形成（ただし、 $\text{N}_2\text{M}_2\text{S}_3$ の融点が約 980°C であるので、この化合物の多い混合物では液相を生成するであろう）するので、この反応機構はつぎのように考えられる。

まず、アルカリは蒸気中の $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ 比でフォルステライトと反応し、その比を有する $\text{N}_2\text{M}_2\text{S}_3$ -NMS と KMS の固溶体である立方晶の $(\text{K}, \text{Na})_{2x}\text{Mg}_x\text{Si}_{10-x}\cdot\text{O}_{20}$ ($4 \leq x \leq 5$) 以下 $(\text{K}, \text{N})_x\text{M}_x\text{S}_3$ ($2 \leq x \leq 3$) と略す} と MgO を生成する。そしてこの固溶体は、さらに反応が進むに伴って、前記コランダムおよびムライトの場合と同様に、固溶体中の K と蒸気中の Na とが置換されて、Na に富む化合物に変わる。またここで生成する $(\text{K}, \text{N})_x\text{M}_x\text{S}_3$ は常温では存在できず、冷却を通じ KMS と $\text{N}_2\text{M}_2\text{S}_3$ -NMS ss に分離して（ただし、それぞれの化合物には、Na あるいは K をある程度固溶できると考えられる）前者は多形を有しないので立方晶として析出し、後者は転移して 2 軸性結晶として析出することになる。

これらのことから、フォルステライト・ブロックの侵蝕層の内部が複屈折のない層であるのに反し、表面付近に複屈折のある結晶が生成するのは、その部分の反応時間が長く、その結果 Na に富む化合物が生成されて $\text{N}_2\text{M}_2\text{S}_3$ -NMS ss がより多く生成されたためと考えられる。

以上、コランダム、ムライトおよびフォルステライトのそれぞれとアルカリ炭酸塩混合蒸気との反応について考察した中にはかなり共通した反応機構を認めることができる。

すなわち、反応初期にそれぞれの耐火物質と反応する K_2O と Na_2O の割合は、蒸気中のそれとよく一致しており、その組成比のナトリウムとカリウムを含有する固

溶体が形成され、この固溶体は、さらにアルカリ混合蒸気と反応してナトリウムに富む固溶体に変化することである。この場合、初期に反応した K_2O と Na_2O の割合が、蒸気中のそれとよく一致するのは、各単独アルカリ塩のみでも各試料とかなり反応するものであり、また蒸気処理に際し、試料の周囲に存在する K_2O と Na_2O の割合が、当然のことながら、蒸気中のそれと同じであることによるものと考えられる。この時、コランダムとの反応で β -アルミナが、ムライトとの反応でカルシライトが最初に生成しても、それはただちにアルカリと反応して $(\text{N}, \text{K})\text{A}$ および $(\text{N}, \text{K})_3\text{A}_3\text{S}_2$ に変化するものであり、したがって反応初期に生成した $(\text{N}, \text{K})\text{A}$ 、 $(\text{N}, \text{K})_3\text{A}_3\text{S}_2$ および $(\text{N}, \text{K})_x\text{M}_x\text{S}_3$ ($2 \leq x \leq 3$) は、ほぼ蒸気中の $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ 比を有するものとみなしてよからう。そしてこれら固溶体は、アルカリ混合蒸気中では安定なものではなく、いわば準安定なものと考えられ、つづいて起こる反応は、安定な Na に富む固溶体への移行、すなわち生成固溶体中の K と蒸気中の Na との置換による Na に富む固溶体の生成反応である。そして、ここで生成した固溶体は、冷却を通じ、カリウム化合物とナトリウム化合物に分離するが、カリウム化合物は多形を有しないので、常温では立方晶として析出し、ナトリウム化合物は、転移を起こし他の結晶系となって析出する。したがって反応が進むに伴って、ナトリウム化合物が多く生成されることになる。

以上の共通点から考えて、他の耐火物質とアルカリ混合蒸気との反応においても、本実験で行なったものと本質的にはかなり類似した反応機構であると推察できる。

そして、実際に使用された耐火物のアルカリ蒸気による侵蝕においても、種々の要因が交錯して起こるため多少のずれは予想されるものの、その侵蝕機構の大筋はかなり類似したものとなり、初期には蒸気中のアルカリ比で侵蝕されるものと考えられる。

しかしながら、従来の研究¹¹⁾で、実際の操業時で耐火物中に侵入した $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ 比は、投入原料中のその比に比較して大きく、 K_2O が耐火物中に選択的に残留富化し、特に有害であると報告されているが、これは恐らく上記の理由によって、まず雰囲気中のアルカリ割合に応じて反応した結果、耐火物中に侵入した K_2O が投入原料中のそれよりも多くなったためであり、 K_2O と Na_2O との反応性の差異によってもたらされたものではないと考えられる。

5. 総 括

1200°C における K_2CO_3 と Na_2CO_3 の炭酸塩混合融液中および 1300°C における K_2SO_4 と Na_2SO_4 の硫酸塩混合融液中と、それぞれから蒸発した蒸気中における K_2O と Na_2O の割合の関係を調べ、またそれに

基づいて、コランダム、ムライト、フォルステライトのそれぞれと、炭酸塩混合蒸気との反応およびムライトと硫酸塩混合蒸気との反応について調べた結果、つぎのことが明らかになった。

(1) 蒸気中の K_2O と Na_2O の割合は、融液中のそれに比し、相当に K_2O に富むものとなる。

(2) アルカリ炭酸塩混合蒸気と、それぞれの耐火物質との反応において、初期に反応する K_2O/Na_2O 比は、蒸気中のそれに一致しており、生成したアルカリ化合物は、ナトリウム化合物とカリウム化合物の固溶体であり、常温ではそれぞれの化合物に分離して析出する。

(3) このアルカリ化合物を生成した後は、化合物中の K 成分と蒸気中の Na 成分との置換反応が起こり、反応の進行に伴い、Na に富む化合物に変化する。

(4) 硫酸塩混合蒸気との反応は、炭酸塩混合蒸気との反応に比して非常に緩慢であり、ムライトとの反応において、初期に反応する K_2O/Na_2O 比は蒸気中のそれに一致する。しかし反応の進行に伴いその比は小さくなる。

付記、この研究を報告するにあたり、種々御指導いただいた名古屋工業大学、成瀬 省教授に感謝致します。

文 献

- 1) 田賀井秀夫編 “統高温材料工学” 化学工業社 (1970) p. 60-63, p. 74-75.
- 2) 林 武志, “熔鉱炉内張耐火煉瓦の変質に関する鉱物学的研究” p. 264-74(1960)(学位論文); 窯協 71, C 107(1963).
- 3) 山口明良・大河原 晋・山中昭広, 窯協 77 [11] 357-66 (1969).
- 4) 山口明良, 窯協 78 [7] 237-49 (1970).
- 5) 大河原 晋・山口明良, 窯協 76 [2] 29-36 (1968).
- 6) 山口明良, 窯協 78 [2] 74-75 (1970).
- 7) J.F. Schairer, N.L. Bowen, *Am. J. Sci.* 254, 129-95 (1956).
- 8) 大河原 晋・山口明良, 窯協 77 [6] 208-16 (1969).
- 9) 小杉哲夫, 工化 70 [11] 2089-93 (1967), 71 [10] 1581-86 (1968), 73 [1] 148-54 (1970), 73 [6] 1087-92 (1970).
- 10) G. Eyber, *Glastech. Ber.* 33 [8] 283-85 (1960).
- 11) Tom. F.W. Barth, *J. Chem. Phys.* 3, 323-25(1935).
- 12) 山口明良, 窯協 79 [4] 124-31 (1971).

(2/13/1971 受付)