

技術報告 溶銑予備処理用ソーダ系スラグによる耐火物の侵食

小林 弘 旺*

Corrosion of Refractories by Soda-based Slag for Hot Metal Treatment

Hiroo KOBAYASHI

Synopsis :

The corrosion of refractories by molten soda-based slag was studied by rotating cylindrical polycrystalline specimens ($\phi 20 \times 35$ mm) in a stationary crucible containing the slag melt prepared with mixture of Na_2CO_3 and SiO_2 at 1400°C .

Alumina, spinel, and magnesia specimens had good corrosion resistances as compared with other specimens, especially alumina was independent of the composition of melts, while magnesia was affected by that. Zircon, mullite, carbon and silicon carbide specimens were extremely corroded for slags more than $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{SiO}_2$ mol ratio 2.

The quantity of dissolution of alumina specimen estimated from the decrease in its diameter was dependent on both the dipped time and the speed of rotation of specimen in the slag of mol ratio 3. It was also remarkably accelerated as the temperature of slag increased. Activation energy for the dissolution was estimated to be about 28 kcal/mol. Its corrosion in ternary slag decreased with increase in P_2O_5 content of $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ melts. Therefore, it is shown that the process of corrosion of alumina specimen in soda-based slag within the range of this experiment is controlled by the diffusion of reaction product in the liquid boundary layer.

1. 緒 言

低硫黄, 低りん鋼の需要の増大につれて溶銑予備処理の役割がますます重視されてきており, 脱硫, 脱りん能の優れたソーダ灰による処理法が新しいプロセスとして近年注目されている^{1)~3)}. このソーダ灰溶銑予備処理プロセスにおいて解決すべき最大の課題の1つは耐火物の侵食の問題である.

ソーダ灰は耐火物に対して強力な侵食剤として作用するので従来のろう石質や高アルミナ質れんがでは溶損が大きく適用できない. アルミナ・カーボン⁴⁾, マグネシア・カーボン⁵⁾, アルミナ・炭化珪素・カーボン⁶⁾⁷⁾, スピネル・カーボン⁸⁾ ならびにジルコン・カーボン⁹⁾ などの各種耐火物の適用が試みられて着実に成果をあげつつある. しかし, それらの使用結果は報告者によつて異なり, 最適耐火物を模索中であるのが現状である.

そこで, 微粉原料より作成した円柱状の各種耐火物焼結試片を用いて, 1400°C で $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-SiO}_2$ 系溶融物による耐火物の侵食を回転浸漬法で比較検討した.

次に上記各種耐火物の中で侵食が比較的少なく, スラグのモル比の変化に対して安定であり, しかも最も普遍的な耐火材料であるアルミナを取り上げて, ソーダ系スラグによるアルミナ焼結体の侵食をさらに種々の条件下

で研究したので報告する.

2. 実験方法

2.1 供試耐火物焼結試片の作成方法

供試耐火物試片の成分および製造条件を Table 1 に示す. アルミナ試片は純度 99.8% 以上, 結晶径 $0.3 \sim 1 \mu$ の微粉を用いて, $1\text{t}/\text{cm}^2$ で常温成形後, SiC 抵抗電気炉中で $2.5^\circ\text{C}/\text{min}$ で昇温して, 1400°C , 5 h 焼結して $20\text{mm}\phi \times 35\text{mm}$ の円柱状試片を作成した. ムライト試片は合成粉末 (約 50μ), ジルコン試片は粒径 1μ の微粉, マグネシア試片は特級試薬, 炭化珪素は黒色微粉 (#1000) をそれぞれ用いて作成した. スピネル試片はアルミナとマグネシア微粉との反応焼結により作成し, カーボン試片は人造黒鉛電極棒より切削加工して作

Table 1. Purity of starting materials (wt%) and preparation of specimens.

Specimen	Purity	Preparation
Al_2O_3	99.8 up	$1\text{t}/\text{cm}^2, 1400^\circ\text{C} \times 5\text{h}$
$3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	Al_2O_3 71.1 SiO_2 26.1	ditto $1600^\circ\text{C} \times 5\text{h}$
$\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{MgO}$	ditto $1700^\circ\text{C} \times 5\text{h}$
$\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$	ZrO_2 65.5 SiO_2 32.4	ditto $1400^\circ\text{C} \times 5\text{h}$
MgO	99.0 up	ditto $1600^\circ\text{C} \times 3\text{h}$
SiC	-(#1000)	$2\text{t}/\text{cm}^2, 1500^\circ\text{C} \times 5\text{h}$
C	99.8	Graphite electrode

昭和 57 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 58 年 3 月 10 日受付 (Received Mar. 10, 1983)

* 鉄鋼短期大学 工博 (Iron and Steel Technical College, 1-1 Aza-Ishida Nishikoya Amagasaki 661)

Table 2. Physical properties of specimens.

Specimen	Apparent porosity (%)	Bulk specific gravity (g/cm ³)
Al ₂ O ₃	11.6	3.49
3Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂	31.6	2.08
MgO·Al ₂ O ₃	13.7	2.95
ZrO ₂ ·SiO ₂	14.1	3.87
MgO	11.3	3.89
SiC	50.6	1.56
C	26.7	1.53

成した。

各種試片の物性値を Table 2 に示す。耐火物のスラグによる侵食は気孔率によつて著しく異なる¹⁰⁾ので、その影響をできるだけ小さくするためにアルミナ、スピネルならびにマグネシアについてはそれらの気孔率はできるだけ同程度になるようにそろえた。

なお、アルミナ試片については 1300°C、5 h 焼結によつて気孔率 (約 20.9%) の異なるものも準備した。

2.2 実験装置及び操作

実験装置の概略図を Fig. 1 に示す。3000 Hz の電動発電機式高周波誘導加熱装置を用いて黒鉛るつぼを発熱昇温し、その中に設置されたマグネシアるつぼ (内径 φ 50, 高さ 150 mm, 吸水率 0) 中に Na₂CO₃ と SiO₂ の混合成形物を入れてアルゴンガス雰囲気 (300 cc/min) 下で所定温度に熔融してソーダ系スラグを作つた。ただし、マグネシア試片の侵食実験ではアルミナのるつぼを使用した。

各種試片はアルミナ管を経て速度可変の回転装置に連結されており、熔融スラグ直上で約 5 min 予熱した後、所定の温度、試片の回転速度ならびに浸漬時間でスラグ中に約 20 mm 浸漬した。なお、るつぼ中でのスラグの深さは約 50 mm であつた。

所定時間浸漬後、試片を炉外に引き上げ放冷した。ただし、カーボン試片は水中急冷した。試片に付着したスラグを水もしくは希塩酸で溶解させ、試片下部より 5, 10, 15 mm での直径の減少量をノギスで測定して平均値を算出して侵食量を求めた。

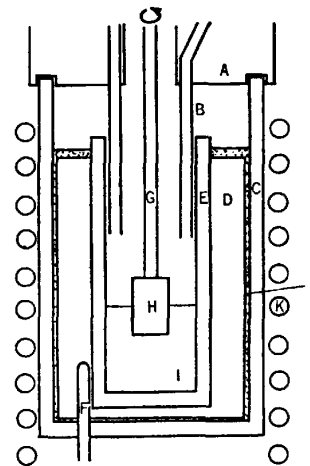
3. 実験結果

3.1 Na₂CO₃-SiO₂ 系スラグによる各種耐火物の侵食

Na₂CO₃/SiO₂ のモル比[†]を 1~3 に変化させて各種耐火物の耐食性を検討した。スラグ温度 1400°C、試片の回転数 100 rpm、浸漬時間 1 h の一定条件下での侵食量の比較的少ない試片の直径の減少量とスラグのモル比との関係を Fig. 2 に示す。

アルミナは耐食性良好で Na₂CO₃/SiO₂ モル比 1 のス

[†] Na₂CO₃ と SiO₂ の配合モル比である。



A: cover, B: gas inlet and outlet, C: alumina crucible, D: graphite crucible, E: magnesia crucible, F: thermocouple and protection tube, G: alumina tube, H: sample, I: molten slag, J: graphite powder, K: induction coil

Fig. 1. Experimental apparatus.

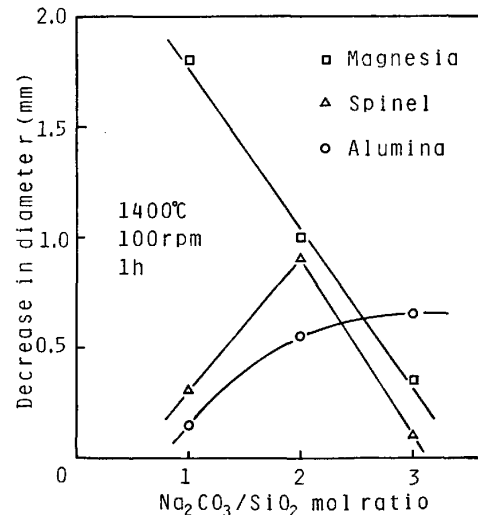


Fig. 2. Relation between decrease in diameter of specimens and composition of slag.

ラグに対してはほとんど侵食されなかつた。モル比 2 と 3 のスラグには少し侵食されたが、耐食性良好でスラグのモル比の変化に対して比較的安定していることがわかる。

マグネシアは SiO₂ を多く含むモル比の小さいスラグに対して耐食性悪く、大きく侵食されたが、モル比 3 ではわずかしか侵食されなかつた。したがつて、モル比 3 では耐食性良好であるが、スラグ組成によつて著しく影響を受けるから溶銑の脱珪が不十分であれば侵食されやすいことがわかる。

スピネルはスラグのモル比 1 と 2 ではアルミナよりも侵食されたが、モル比 3 では逆に耐食性が著しく良好であつた。

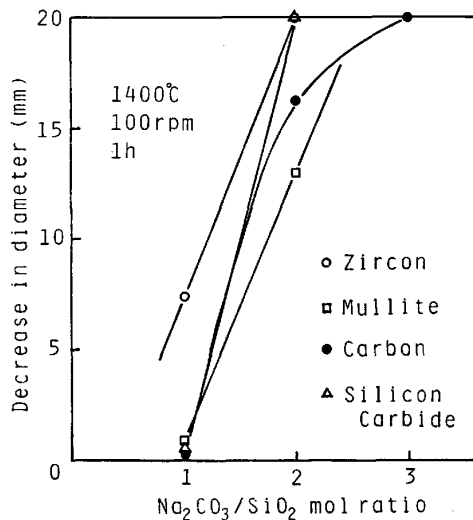


Fig. 3. Relation between decrease in diameter of specimens and composition of slag.

次に耐食性の悪い試片についての結果をまとめて Fig. 3 に示す。これらの結果も 1400°C, 100 rpm, 1 h の結果であるが、これらの試片はスラグのモル比 2 では侵食が激しいために 10 min で、またモル比 3 では 5 min で浸漬実験を中止して求めた値を浸漬時間 1 h に換算して算出したものである¹²。

ジルコン試片はスラグのモル比 1 でも著しく溶損しており、モル比 2 以上ではいつそう激しく溶損した。

ムライトの溶損も大きいですが、ジルコンよりは少し小さいようであった。

カーボンと炭化珪素はモル比 1 では耐食性極めて良好であったが、2 以上ではスラグと激しく反応して灰白色煙を発生して溶損し、耐食性は極めて悪かった。

このようにジルコン、ムライト、カーボンならびに炭化珪素などのように SiO₂ あるいは C を含むものはソーダ系スラグに著しく溶損されやすい。それゆえに前述のアルミナ、マグネシアならびにスピネル質耐火物でも不純物としての SiO₂ をいかに少なくするかが問題である。

3.2 侵食量におよぼす試片の気孔率の影響

アルミナとスピネル試片について、気孔率の差がスラグ侵食におよぼす影響の度合を明らかにするため以下の実験を行った。アルミナ試片は前述の試片(見掛け気孔率 11.6%)と、同様にして 1300°C, 5 h 焼結して作成した見掛け気孔率が 20.9% の試片の侵食量も調べてみた。スピネルも同様にして 1500°C 焼結した見掛け気孔率が 31.0% の試片についても調べた。

それらの結果を Fig. 4 に示す。同図より侵食量は両

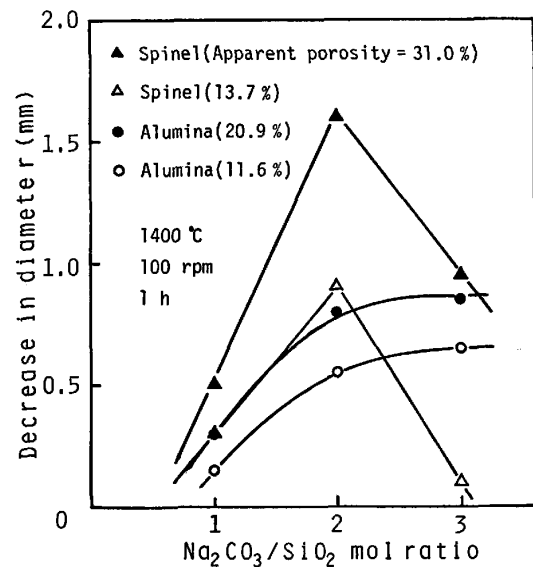


Fig. 4. Relation between decrease in diameter and apparent porosity of specimens.

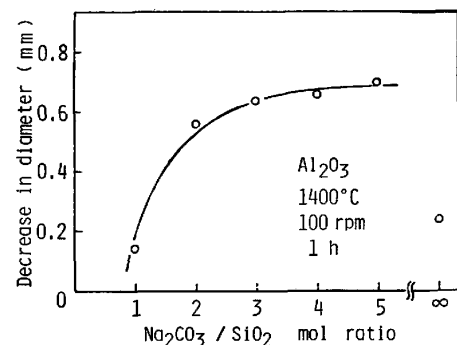


Fig. 5. Change of decrease in diameter of alumina specimen for Na₂CO₃/SiO₂ mol ratio of slag.

試片ともに見掛け気孔率に依存することがわかる。したがって侵食を防ぐためにはできるだけ緻密に焼結させて気孔率を小さくしなければならないことがわかる。

3.3 アルミナ試片の侵食量におよぼす他因子の影響

次に前述の各種耐火物の耐食性結果より、侵食量が比較的小さく、しかもスラグのモル比の変化(1~3)に対して最も安定であったアルミナ試片(見掛け気孔率 11.6%)を取り上げて、以下さらに種々の条件下での侵食を詳細に検討した。

1400°C, 100 rpm, 1 h の一定条件下でモル比を変化させた場合の侵食量の結果を Fig. 5 に示す。

モル比 3~5 における侵食量はモル比 2 の値と大差がなく、2 以上ではモル比の影響をさほど受けなかつた。また、Na₂CO₃ 単味中での侵食量はモル比 1 の場合よりも少し大きいだけであつた。

1400°C, 100 rpm, モル比 (Na₂CO₃/SiO₂) 3 の一定条件下でのアルミナ試片の侵食量、すなわち直径の減少

¹² モル比 2 では 10 min 浸漬の直径減少量を 6 倍して求め、モル比 3 では 5 min の減少量を 12 倍して求めた。

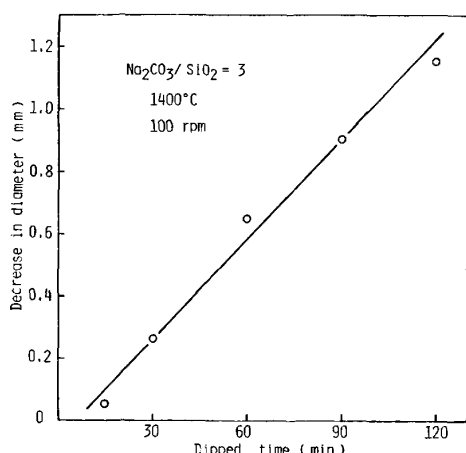


Fig. 6. Relation between decrease in diameter and dipped time of specimen.

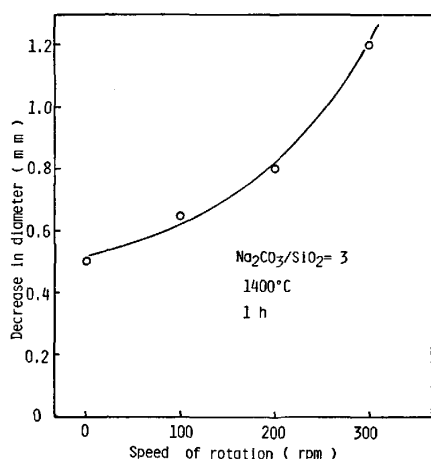


Fig. 7. Relation between decrease in diameter and speed of rotation.

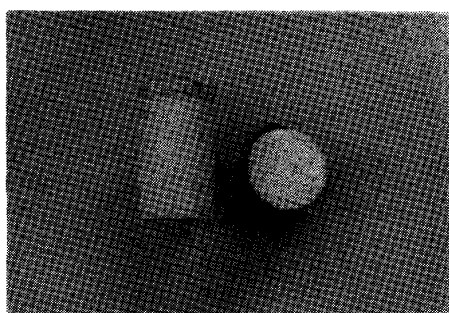


Photo. 1. Appearance of alumina specimen after corrosion test ($\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{SiO}_2=3$, 1400°C , 200 rpm, 1 h).

量と浸漬時間との関係を Fig. 6 に示す。

直径の減少量は浸漬時間に略比例して直線的に増加した。

1400°C , 1 h, モル比 3 の一定条件下での侵食量と試片の回転速度との関係を Fig. 7 に示す。

侵食量は試片の回転数の増加とともに大きくなった。

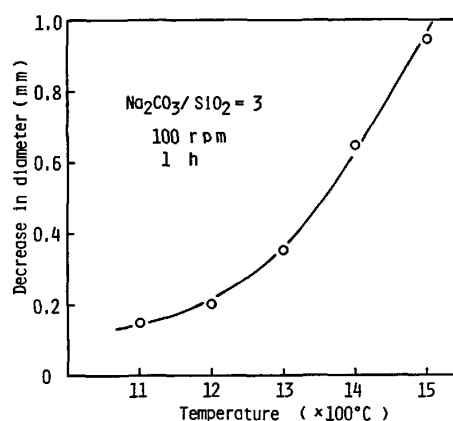


Fig. 8. Relation between decrease in diameter and temperature of slag.

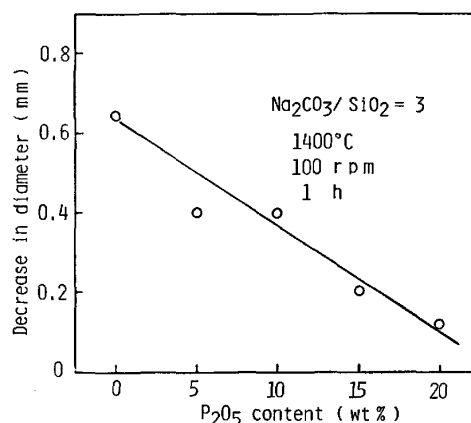


Fig. 9. Relation between decrease in diameter and P_2O_5 content of slag.

なお、回転数が 200 rpm 以上になると実験終了後の試片の表面は平滑に侵食されておらず、Photo. 1 に見られるように同心円的な溝が見受けられた。そこで侵食量は最大と最小値の平均値で求めた。この溝は流体力学的な渦 (Taylor の渦) のためにできると報告されている¹¹⁾。

100 rpm, 1 h, モル比 3 の一定条件下で、スラグ温度を $1100^\circ\text{C} \sim 1500^\circ\text{C}$ に変化させた場合のアルミナ試片の侵食量とスラグ温度との関係を Fig. 8 に示す。

同図より侵食量はスラグ温度に比例して指数関数的に増大していることがわかる。

1400°C , 100 rpm, 1 h, モル比 3 の一定条件下で、このモル比 3 のスラグ中に P_2O_5 を 20 wt% まで添加して試片の侵食量におよぼす P_2O_5 の影響を検討した。侵食量とスラグ中の P_2O_5 含有量との関係を Fig. 9 に示す。

P_2O_5 含有量が増大するにつれて侵食量は減少していることがわかる。これは P_2O_5 が含有されると NaO_2 と P_2O_5 の化学親和力が非常に強く容易に反応して $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$, $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ および NaPO_3 などの $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ 系化合物を生成する¹²⁾ ために P_2O_5 含有量が増大するに

つれて Na_2O の活量が低下し、試片の侵食量は減少したものと考えられる。

4. 考 察

4.1 侵食量におよぼすスラグ浴の組成変化の影響

るつぼの溶損によるスラグ組成変化の影響について考えて見る。Fig. 2 で示したマグネシア試片の侵食量より計算すると、本実験で用いたるつぼからはモル比 1 で約 12 wt%，モル比 2 で約 7%，モル比 3 では約 2% 程度も MgO がスラグ中に溶解していることになる。したがって、この混入した MgO の影響はスラグモル比が小さいほど無視できず、モル比 1 では $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{MgO}$ 系スラグ、モル比 2 以上では $\text{Na}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{CO}_3-\text{SiO}_2-\text{MgO}$ 系スラグ中での試片の侵食量を求めたことになる。

次に試片そのものの溶損による影響についても考慮せねばならないが、アルミナ試片の場合はモル比 3 でも約 1% しかスラグ浴を汚染していなく、るつぼの溶損に比べると影響は小さいものと考えられる。これらのスラグ浴の組成変化の影響については十分に検討しておらず、測定した溶解量をそのまま試片の侵食量として近似的に示した。

4.2 ソーダ系スラグによるアルミナ試片の侵食機構

耐火物が熔融スラグなどの高温融体と接触して侵食されていく形態は一般には次のように分けられる¹³⁾。

- (1) 溶解損耗 $\left\{ \begin{array}{l} \text{単純溶解} \\ \text{反応溶解} \end{array} \right.$
- (2) 侵入変質損耗

また、(1) の場合、定常状態では溶解速度は (a) 表面反応律速、(b) 拡散律速、(c) それらの複合、の内のいずれかによつて支配される。しかし、これらの侵食の形態は、実際の工業窯炉では必ずしも判別できるものではなく、複合した形で進行する場合も少なくないが、塩基性スラグによる酸性や中性耐火物の侵食は一般的には (1) の反応溶解の形態で侵食され、しかも (b) の拡散律速であるといわれている¹⁴⁾¹⁵⁾。

そこで、アルミナ試片を取り上げて状態図ならびに熱力学データも参考にして以下に考察を進めていくことにする。

3.3 で前述したように、 $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{SiO}_2$ のモル比 3 のスラグでのアルミナの侵食量は試片の回転速度に伴って大きく増大していることから考えて、アルミナ試片の溶解の機構は反応溶解の形態で、液相中における反応生成物の拡散が律速段階であるものと推測される。

拡散律速であれば、本実験のごとく円柱状試片の溶解

については次式の関係が成立する¹⁶⁾。

$$(\text{溶解速度}) \propto (\text{相対速度})^s \dots\dots\dots (1)$$

指数 s の値としては 0.5~1 の値が報告されている¹⁴⁾¹⁵⁾¹⁷⁾。しかし、本実験ではプロット数が少なく、両者の正確な関係は求められなかった。

また、溶解過程における律速段階を検討するには、温度との関係を解析することも試みられている。すなわち溶解が拡散律速である場合には温度依存性があり、広田は溶解の活性化エネルギーと拡散の活性化エネルギーとが同程度の大きさであることを報告している¹⁶⁾。

固体の液体中への溶解速度 V については、一般に Arrhenius の温度関係が成立する。

$$V = Ae^{-E_V/RT} \dots\dots\dots (2)$$

$$\log V = \log A - \frac{E_V}{2.303RT} \dots\dots\dots (3)$$

ここで E_V は溶解の活性化エネルギー、 A は比例定数、 R は気体定数、 T は絶対温度である。

(3) 式により Fig. 8 から求められた溶解速度 V (mm/h) を $1/T$ に対して片対数プロットすると Fig. 10 のごとくなる。同図より比較的よい直線関係が得られ、(3) 式によくあてはまることがわかる。最小二乗法で求めた直線の勾配から溶解の見掛けの活性化エネルギーを求めると約 28 kcal/mol の値をえた。

この値は、多くの熔融スラグ中における各種成分の陽イオンの拡散の活性化エネルギー 40~80 kcal/mol よりも小さく¹⁸⁾、熔融塩中における値¹⁸⁾に近い。このことからソーダ系スラグの侵食が一般のスラグに比較していつそうおこりやすいことがわかる。

したがって、以上のように溶解速度は回転速度に依存すること、温度依存性があること、ならびに溶解の活性化エネルギーが熔融塩中における陽イオンの拡散の活性化エネルギーと同程度であることより、本実験でのアルミナ試片の侵食は液相での反応生成物の拡散が律速段階となつて進行していくものと考えられる。

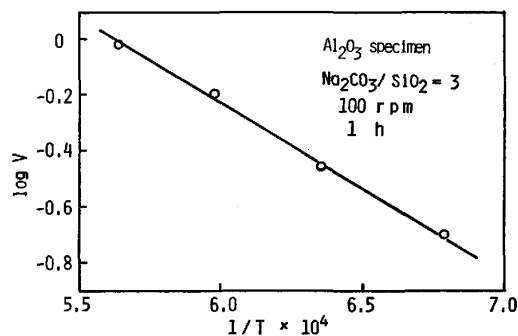


Fig. 10. Relation between rate of dissolution V (mm/h) and temperature.

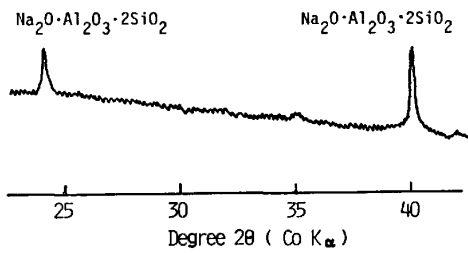


Fig. 11. X-ray diffraction pattern of the slag adhered on alumina specimen after dissolution and air quenching ($\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{SiO}_2=3$, 1400°C , 100 rpm, 1 h).

また、侵食実験後のアルミナ試片の表面部に数 μ 程度の薄い変質層が見られ、この試片表面部のスラグ付着物を粉末法によりX線回折したところ Carnegieite ($\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$) のピークが認められた。

アルミナ試片の Na_2CO_3 - SiO_2 系スラグ中へのプロセスについてまとめると、次のように考察される。

- (i) アルミナ試片中の開口気孔中へスラグが侵入する。
- (ii) 固相のアルミナと液相スラグとの相互拡散により、アルミナ試片の表面部およびスラグの侵入域で Carnegieite, $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ などの化合物が生成する。
- (iii) これらの化合物は 1400°C では固相であるので、これらの固相と液相スラグ浴との相互拡散により、 $\text{Na}_2\text{O}\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系の低融点の液相が界面に生成する。
- (iv) この界面に生成した液相がスラグ浴中に拡散して溶解していく。

次にソーダ系スラグの組成について考えてみる。中村らの $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-SiO}_2$ 混合物の加熱実験の結果¹⁹⁾, $\text{Na}_2\text{O}\text{-SiO}_2$ 系状態図ならびに実験終了後スラグの X 線回折結果より判断すれば、本実験の非平衡下 1400°C での Na_2CO_3 と SiO_2 の混合物はモル比 1 では反応生成物の $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$ が分解した液相になり、スラグの塩基度は 1 である。しかし、モル比 2 では反応が完結せずに $\text{Na}_2\text{O}\text{-SiO}_2\text{-Na}_2\text{CO}_3$ 組成からなる液相になり、塩基度は 1~2 の間にある。 $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$ は $2\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$ よりも熱力学的に安定である^{19)†3}からモル比 1 ではアルミナ試片との反応性は小さく、モル比 2 では反応性が大きく、試片の侵食量は大きくなる。またモル比 3 以上では塩基度がモル比 2 に比してわずかつ増加するが、スラグ中の添加 SiO_2 量が減少して未反応の Na_2CO_3 量が増加するために侵食量はモル比 2 の場合よりもわずかし

か増加しなく、大差がなかつたものと思われる。

4.3 その他の試片の侵食機構

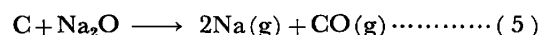
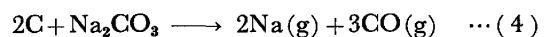
ジルコンは $\text{Na}_2\text{O}\text{-SiO}_2\text{-(Na}_2\text{CO}_3)$ 系スラグと接すると $\text{Na}_2\text{ZrSiO}_5$ の低融点化合物を作る。また、 Na_2CO_3 の存在下では SiO_2 と ZrO_2 に容易に分解される²⁰⁾。この SiO_2 はスラグと容易に反応して $\text{Na}_2\text{O}\text{-SiO}_2$ 系化合物を生成する。 ZrO_2 も $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{ZrO}_2$ を生成し²¹⁾、これらの低融生成物がスラグ中に拡散していき侵食されるものと思われる。 $\text{Na}_2\text{O}\text{-SiO}_2$ 系は SiO_2 分率の高い方が熱力学的にいつそう安定であるから、モル比 1 でも大きく侵食される。

ムライトはモル比 2 以上ではアルミナに比して Carnegieite などの $\text{Na}_2\text{O}\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ 系の低融点化合物の生成がいつそう容易である²²⁾ので侵食されやすい。しかし、これらの化合物の粘性はスラグに比して著しく大きいために拡散速度は小さく²³⁾、ジルコンの場合よりは溶損されにくく、モル比 1 ではわずかししか侵食されない。

マグネシアについては、 $\text{MgO}\text{-Na}_2\text{O}$ 系の化合物が存在しないこと、 1200°C での $\text{MgO}\text{-Na}_2\text{CO}_3$ 混合物は重量減がない²⁴⁾ことから考えて、 MgO と Na_2O ならびに Na_2CO_3 との反応は起こらない。しかしスラグ中に SiO_2 が存在すれば $\text{MgO}\text{-Na}_2\text{O}\text{-SiO}_2$ 三成分系の液相をつくり溶損されていく。スラグ中のモル比が小さいほどマグネシア試片は侵食され、モル比が大になるにつれて侵食量は減少し、モル比 3 での侵食量は極めて小さくなるものと考察される。

スピネルでは、モル比 1 と 2 での侵食量はアルミナ試片の侵食量に、2 と 3 ではマグネシアのそれに類似していることより判断すると、モル比 1 ではスピネルの Al_2O_3 と MgO への分解が起こりにくいために侵食量は小さい。しかしモル比 2 では分解して、分解生成物である Al_2O_3 は Carnegieite を作り、 MgO も $\text{MgO}\text{-Na}_2\text{O}\text{-SiO}_2$ 系の液相を生成して侵食されていく。モル比 3 では実験後試片の表面部に厚い Carnegieite, $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, MgO などからなる保護層が付着しており、この保護層はモル比 2 に比して高融点のためスラグ浴中への拡散が遅く、侵食量が小さくなつたものと考えられる。

カーボンは上述の酸化物のような侵食形態ではなく、 Na_2CO_3 や Na_2O の還元剤として働き、次のような化学反応により損耗していくものと考えられる。

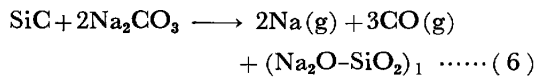


ただし、 Na_2O はモル比 1 をこえた場合の $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$

†3 $\text{Na}_2\text{O} + \text{SiO}_2 = \text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2 \quad \Delta C^\circ = -54.7 \text{ kcal/mol (at } 1000 \text{ K)}$
 $\text{Na}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2 = 2\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2 \quad \Delta G^\circ = -24.7 \text{ kcal/mol}$

よりも不安定な Free Na_2O 量である。これらの反応はモル比1ではほとんどおこらずカーボンは侵食されない。2以上ではNaの灰白色煙を発生して侵食される。

炭化珪素は Na_2CO_3 と反応して、 $(\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2)$ 化合物を作り侵食されていくものと考えられる。



これらのCとSiCは耐熱スポーリングに強く、また灰白色煙を発生して溶損していくことから考えて、スラグ浸透の防御の面だけで利用するのが妥当である。

5. 結 言

溶融ソーダ系スラグ中で円柱状試片を回転することによつて、各種耐火材料の侵食を研究し、次の結果を得た。

1) アルミナ、スピネルならびにマグネシアは耐食性良好であり、特にアルミナは $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{SiO}_2$ モル比の変化に対しても比較的安定であつた。

2) ジルコン、ムライト、カーボンならびに炭化珪素はモル比2以上のスラグには著しく侵食された。

3) モル比3のスラグ中でのアルミナの侵食量は試片の気孔率、および浸漬時間と回転速度に依存した。

4) スラグ温度に対しては加速度的に増大し、溶解の見掛けの活性化エネルギーは約 28 kcal/mol であつた。

5) それらを総合して考えると、ソーダ系スラグによるアルミナ試片の侵食の過程は液相側境界層での反応生成物の拡散によつて律速されるものと思われる。

文 献

- 1) 井上 亮, 水渡英昭: 鉄と鋼, 65 (1979), p. 1838
- 2) 丸川雄浄, 城田良康, 姉崎正治, 平原弘章: 鉄と

- 鋼, 67 (1981), p. 323
- 3) 植田嗣治, 丸川雄浄, 姉崎正治, 城田良康, 中島英雅: 鉄と鋼, 68 (1982), S 11
- 4) 半明正之, 小倉英彦, 木谷福一, 吉野成雄: 耐火物, 33 (1981), p. 564
- 5) 渡辺 明, 岡村武雄, 野々宮和男, 内宮房雄: 耐火物, 33 (1981), p. 571
- 6) 丸川雄浄, 広木伸好: 金属 (1981), p. 7
- 7) 木谷福一, 高橋達人, 半明正之, 小倉英彦, 吉野成雄, 藤原禎一: 耐火物, 35 (1983), p. 3
- 8) 梨和 甫, 橋尾守規, 島村剛三: 耐火物, 33 (1981), p. 334
- 9) 島村剛三, 阿部兵治, 清水教正: 耐火物, 33 (1981), p. 580
- 10) 小林弘旺, 尾山竹滋: 窯業協会誌, 84 (1976), p. 377
- 11) G. I. TAYLOR: Phil. Trans. Roy. Soc., 223 (1923), p. 289
- 12) G. W. MOREY and E. INGERSON: Am. J. Sci., 242 (1944), p. 4
- 13) 杉田 清: 結晶と熔融状態 (窯業協会高温材料部会編) (1973), p. 55
- 14) 小林弘旺, 尾山竹滋: 窯業協会誌, 82 (1974), p. 546
- 15) 小林弘旺, 尾山竹滋: 窯業協会誌, 83 (1975), p. 97
- 16) 広田鋼蔵: 反応速度 (1957), p. 148 [共立出版]
- 17) L. REED and L. R. BARRETT: Trans. Brit. Ceram. Soc., 54 (1955), p. 671
- 18) 川合保治: 溶鉄・溶滓の物性値便覧 (日本鉄鋼協会編) (1972), p. 107
- 19) 中村 泰, 原島和海, 福田義盛, 徳光直樹, 山本里見: 鉄と鋼, 66 (1980), p. 2023
- 20) 林 武志, 石沢健喜, 本城健至: 耐火物, 20 (1968), p. 405
- 21) 鈴木弘茂, 木村脩七, 山田久夫, 山内俊吉: 窯業協会誌, 69 (1961), p. 72
- 22) J. F. SCHAIRER and N. L. BOWEN: Am. Jour. Sci., 254 (1956), p. 129
- 23) 吉木文平: 耐火物工学 (1962), p. 639 [技報堂]
- 24) 福田利明, 新谷宏隆, 本町 勉: 鉄と鋼, 68 (1982), S 169