Na₂CO₃-SiO₂ 系の反応過程について (第 1 報)

森谷太郎・大河原晋・小林三雄
(東京工業大學)

On The Reaction Process of Na₂CO₃-SiO₂ System. (I)

By Tarō MORIYA, Susumu OKAWARA, and Mitsuo KOBAYASHI

The study of solid reaction between dehydrated Na₂CO₃ and precipitated silica-gel containing 10~20% water vapour at room temperature has been performed by thermo-analysis.

In rising the temperature from 200° to 800°C, the curve of thermo-analysis of the reaction has shown four steps of heat absorption and evolution; that is, the heat absorption near the temperature of 450°~520°C, heat evolutions about 580°C and the temperature range in 620°~700°C and heat absorption at 780°C. The four steps of the curve of reaction appeared in analogous also in the case of changing the mol ratio of two components, Na₂CO₃ and SiO₂ taken to the ratio as 1:1, 1:2 and 1:4. If the ordinary silica sand is used instead of the silicagel for the reaction, it does not show the four steps as before. In this case slow continuous heat evolution appears in the temperature range 500°~800°C and rapid heat absorption at about 800°C.

Through the results of our experiments, it has been shown that the reactions are different from those studied by G. Tammann and W. Oelsen using the red heated silica-gel.

緒 言

1930年, G. Tammann および W. Oelsen¹⁾は1000 SiO+400CaCO₃+300Na₂CO₃ (重量比) の割合を持つ硝子調合物を用いて, この三成分系の温度を上昇していつた場合の反応過程を加熱曲線および熱天秤によって追求した。この場合 Na₂CO₃ は化学薬品を, CaCO₃ は沈澱チョーク (Schlemmkreide) を, 又 SiO₂ は溶液から分離した沈澱物を乾燥して用いた。これらの原料の中の二つ, Na₂CO₃ と SiO₂ とを等量に混じた加熱曲線および熱天秤の総合結果は次のようである。即ち 780° 近邊から両者が吸熱を伴つて反応し始め, CO₂ ガスを発生して Na₂SiO₃ を生成する。²⁾ この反応は温度の上昇と共に急速に激しくなり, 880° 近邊において大部分の CO₂ ガスの発泡があつて後衰え, これ以上に温度を上昇していつても新しい反応を見ない。即ち Na₂CO₃ と SiO₂ との等量混合物は, 温度の上昇と共に Na₂SiO₃ の生成を経て硝子化してゆくものと考えられる。筆者等は, Na₂CO₃ として分析用脱水物を用い, 又溶液から分離, 沈澱した無水珪酸を, Tammann 等がなしたような乾燥を與えずに, そのまゝ電気乾燥器中でよく乾燥して用いたところ, 両者の混合物の温度上昇による反応過程は, Tammann 等の獲た結果とは著しく異なつた。以下その結果を記述する。

原料および調合

原料として次のものを用いた。

炭酸曹達 (Na₂CO₃)

大阪工業試験所の珪酸鹽分析用標準規格の脱水炭酸曹達を使用

不純物 SiO₂ 0.001% 以下, Fe₂O₃ 0.001% 以下
無水珪酸 (SiO₂)

1) 光學用珪砂 (SiO₂ 約 99.8%) を粉碎し, 約 4 倍量の分析用融劑と共に白金坩堝中で 900°, 30分間加熱, 冷却して蒸溜水に溶かし, 1N HCl を CO₂ ガスの発生が無くなる迄加え, 更に少しく過剰に加えて蒸發乾涸し, 再び蒸溜水を加えて濾過し, 濾紙上の残渣を HCl が無くなるまで水洗した後, 電気乾燥器中に 120° で 3時間乾燥して, デシケーター中に貯えた。しかして試料の灼減により, 水分はなお試料中に 10~20% 吸収されていることがわかつた。

2) 上記の珪砂を珪酸乳鉢で微粉碎し, 日本セメント製風篩器によつて, 10μ 以下の粒度の部分を選択して, デシケーター中に貯えた。

以上の 2種類の原料を混合し, 最初は珪酸乳鉢で, 次には手で充分に攪拌して下記 5種類の調合物を造り, これらを以下に記述する熱分析實驗の共通な試料とした。

試料 1 (S.1)	$\text{Na}_2\text{CO}_3:\text{SiO}_2$ (沈澱物)	=1:1 ($\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2=1:1$)
" 2 (S.2)	" : " (")	=1:2 (" : " =1:2)
" 3 (S.3)	" : " (")	=1:4 (" : " =1:4)
" 4 (S.4)	" : " (珪砂)	=1:2 (" : " =1:2)
" 5 (S.5)	" : " (")	=1:4 (" : " =1:4)

但しこれらの調合比は何れも分子比を表す。

實驗方法及び結果

示差熱分析裝置の試料容器はアルミナ塊(沈澱物)を削つて形を作り、1300°に焼成した。これを横型白金線抵抗爐(100V, 10A, 最高温度 1350°) 中に入れ、所定の方法に従つて測定し、原料及び上記5種類の試料の 20°~800° の範圍における示差加熱曲線を得た。

但し何れの場合も、試料容器中の標準物質には $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉末を用い、又温度上昇速度を 4°/Min. として2回測定を繰返した。

A. 原料の熱分析結果

a) 炭酸曹達(脱水物) 500°附近より緩慢な發熱現象が見られ、800°附近で吸熱現象に移ろうとする傾向がある。吸着水の發散による吸熱部分のみが明瞭に表れている(第1圖参照)

b) 無水珪酸(沈澱物) 温度の上昇に従つて緩温な發熱現象があり 550°, 635°, 700° 及び 800° 近邊にそれぞれ僅かな曲線の變化が認められる(第2圖参照)

B. 調合物の熱分析結果

a) S.1. 脱水による吸熱部分を除いて 20°~800° 間に四つの段階がある。即ち約 450° のところから始まつて 520° 近邊で終る吸熱部分と、これに續いて起り、575° の邊で終る發熱部分、620°~700° 間に再びある緩温な發熱部分及び 780° のところに認められる僅かな吸熱部分であつて、2回の測定結果はほとんど一致していた(第3圖参照)

b) S.2. S.1 と全く同様な4段階があるが、初めの吸熱部分は約 450° から始まつて 550° 近邊で終り、これに續く發熱部分が 590° の附近で終ると 620° 近邊から 690° に至る相當顯著な發熱部分があり、最後に 795° の場所に非常に著しい吸熱部分が認められる。即ち S.1 に較べて4段階にわたる吸熱及び發熱の變化が頗る明瞭である(第4圖参照)

c) S.3. 460° に始まつて 520° で終る發熱部分や、これに續いて起り 580° 近邊で終る發熱部分、更に 620° から 700° にわたる發熱部分と、最後の 780° 附近の吸熱部分の各段階が、S.1 及び S.2 に比較して餘り顯著でない(第5圖参照)

d) S.4. S.1, S.2 及び S.3 の諸曲線とは相當に異つていて、脱水による吸熱部分を除けば、500° から 620° にわたる

緩慢で大きな發熱の部分に、更に 720° 近邊からの別な發熱の部分が続なり(本當の意味で別箇の發熱であるかどうかはまだ疑問である) 805° における比較的顯著な吸熱部分がこれに續いて終る(第 6 圖参照)

e) S.5. S.4 と同じく發熱は 500° 附近より極めて緩温に起り 610° 近邊でやゝ曲線が別の發熱に移るような變化を見せたもので、なお 750° 附近まで發熱が續き、次で 800° における顯著な吸熱部分に入る(第 7 圖参照)

實驗結果の考察

原料と調合物との 20°~800° 間の熱分析結果は明かに異つてゐる。即ち、脱水炭酸曹達と沈澱無水珪酸の熱分析曲線が水分の脱着による吸熱の部分を除いては温度が上昇するに従つて何れも緩慢な發熱の状態をたどるのに対して、沈澱無水珪酸を用いた 3 種の調合物の熱分析曲線は、何れも上記のような吸熱及び發熱の可成り明瞭な 4 段階を持つており各段階の開始及び終了温度も三者殆んど一致している。(但しこれらの反應には、シリカゲル中のごく少量の殘存水分が、反應條件として加わつてゐることに注意せねばならぬ) たゞ炭酸曹達と沈澱無水珪酸の調合比が變るに従つて、熱分析曲線における吸熱及び發熱の山の大小あるいは緩急が異つてくる。故にこれ等 3 種類の二成分系の調合物は、温度が上昇するにつれてほとんど同じような反應過程をとるけれども、成分の調合比が異なるに従つて反應速度その他の反應諸條件を多少ことにするものと考えらるべきであらう(なお第 3 圖の二つの曲線が 600° と 700° の間で第 4 圖及び第 5 圖のような比較的シャープな發熱の山を呈しないのは未反應の炭酸曹達の、この温度附近における發熱の曲線が顯著に重疊されている爲であらう)。

調合物中の沈澱無水珪酸を 10μ 以下の石英粒子で置換したものゝ熱分析曲線は上述した 3 種類の調合物のそれとは著し

く相違し全體として大きい緩慢な發熱の反應とこれに次ぐ急激な吸熱の反應との二段階から成り、二成分の調合比によつて反應諸條件はやはり多少異つてゐる。

今、以上の熱分析曲線の諸結果を G. Tammann 及び W. Oelsen の得た加熱曲線の結果と比較してみると、兩方の結果においてやゝ共通らしく思われる部分は 800° 附近に起る吸熱の反應のみであり、しかも筆者等の場合は吸熱が 800° のごく近くで終了しているのに對して Tammann 等の場合は 800° 附近から始まつて 880° 近くで漸く終了しているから、これを同一の反應と見做し得るかどうか頗る疑問である。いわんや Tammann 等の得た加熱曲線には、 700° 以下の部分に吸熱あるいは發熱の反應が認められない。

この相違は何に起因しているものであらうか。原料として筆者等の用いた沈澱無水珪酸は、Tammann 等が用いたものゝような焙熱を加えられていない。又 Tammann 等の加熱曲線は温度の上昇速度が $10^{\circ}/\text{Min.}$ であるのに對して、筆者等の示差熱分析曲線の温度上昇速度は $4^{\circ}/\text{Min.}$ である。しかし温度上昇速度のこの程度の差違が、それぞれの反應過程を示す曲線に、上述のような根本的な相違を與えるものとは考えられないから、この場合原料として用いた無水珪酸が焙熱された状態にあるか否かによつて $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-SiO}_2$ 二成分系の温度上昇による反應過程は全く異なるものと推定せざるを得ぬ。原料の沈澱無水珪酸を珪砂に置き換えた

場合に筆者等が得た別個の熱分析曲線も、兩者の無水珪酸がとる内部構造の相違に起因するものであらう。

要 旨

脱水炭酸曹達と無水珪酸との二成分系が温度の上昇によつて起す反應過程は、無水珪酸の状態によつて本質的に異り、沈澱無水珪酸（常温における水分含有率 $10\sim 20\%$ ）の場合には、二つの成分の調合比如何にかゝらず $200^{\circ}\sim 800^{\circ}$ の間で $450^{\circ}\sim 520^{\circ}$ の吸熱、 580° 近邊、 $620\sim 700^{\circ}$ のそれぞれの發熱及び 780° 附近の吸熱の、四段階にわたる反應がある。無水珪酸に珪砂を用いる場合には、上記の温度範囲内で反應は四段階に分れず、 $500^{\circ}\sim 800^{\circ}$ の間に全體として大きく緩慢な發熱と、 800° 近邊に急激な吸熱の反應を認めたのみであつた。しかしてこれらは何れも、無水珪酸として沈澱無水珪酸を焙熱して用いた G. Tammann および W. Oelsen の結果とも相違していた。

終りに臨み 本研究の爲に、熱分析装置の使用を快よくお許し下さつた東京工大 山内研究室の吉田博講師に厚く感謝致します。

参考文献

- 1) G. Tammann u. W. Oelsen: *Z. Anorg. allg. chem.* 1930, **193**, 245
- 2) Na_2SiO_3 の生成についてはこの他に W.E.S. Turner & J. T. Howarth: *J. Soc. Glass Tech.*, 1930, **14** 402 がある。

超音波による流込み泥漿及び石膏型の 脱泡について (第 1 報)

石膏型の脱泡 (その 1)

河 島 千 尋・奥 田 進
(東京工業大學・京都工藝繊維大學)

De-airing of Casting Clay Slips and Gypsum Moulds for Potteries by Ultrasonics. (I) C. KAWASHIMA AND S. OKUDA

Abstract: The effects of ultrasonics on the de-airing of gypsum moulds in connection with physical and chemical behaviours, such as the setting time, mechanical strength, hardness, porosity, bulk density, abrasion, hydration and physical structure were studied.

An apparatus, so-called magnetostriiction type, frequency 14 KC/s and power 300 watts was specially designed by Prof. J. Saneyoshi. Calcined natural gypsum from Greek and "Nitto-gypsum" a special quality were used in this experiment.

It was surprising to find that air bubbles in a gypsum slurry had been eliminated suc-