含石灰化合物と酸化クロム (III) との反応

西 野 忠・桜 井 正

(武蔵工業大学)

31. On the Reaction between CaO-bearing Compound and Cr_2O_3

By

Tadashi NISHINO and Tadashi SAKURAI

(Musashi Institute of Technology, Tokyo)

In the reaction of several binary or ternary compounds containing CaO with Cr_2O_3 in oxidizing atmosphere, the variation of Cr^{3+} - Cr^{6+} equilibrium depends on the acidity of the compounds which has been used as indicator for examining the acidity of glasses. This paper deals with the thermal reaction between CaO-bearing compound and Cr_2O_3 in air or O_2 stream.

Synthesized compounds for the study are as follows; $\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$, $2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$, $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, $5\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, $3\text{CaO}\cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO}\cdot\text{TiO}_2$, $3\text{CaO}\cdot 2\text{TiO}_2$, $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, $\text{CaO}\cdot\text{ZrO}_2$, $3\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$, $2\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$, $\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$, and $\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$.

Reactivity, which is indicated by the amount of CaO to be converted to CaCrO_4 , is determined by means of thermal, X-ray diffractometric and chemical analyses. Taking into account of the reactivity for the binary compounds in view of ionic potential Z/r (Z ; number of charge, r ; radius of ion) of constituent metal ion excepting Ca^{2+} ion, compound constituted of metal ion with higher Z/r , such as $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ or $\text{CaO}\cdot\text{TiO}_2$, is regarded acidic for its higher effect of polarizing power to O^{2-} ion, and it does not react with Cr_2O_3 . On the contrary, such compound as $\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ or $2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ is involved in basic compound for its lower ionic potential of Fe^{3+} ion, and as the result of it the compound reacts with Cr_2O_3 thoroughly to produce CaCrO_4 and Fe_2O_3 .

Concerning the other binary compounds such as $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, $3\text{CaO}\cdot 2\text{TiO}_2$, $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, $3\text{CaO}\cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3$ and $\text{CaO}\cdot\text{ZrO}_2$, a part of CaO is consumed for producing CaCrO_4 until remaining $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, $\text{CaO}\cdot\text{TiO}_2$, $\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$, and cubic ZrO_2 respectively. $3\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$ reacts with Cr_2O_3 to yielding CaCrO_4 and $\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$ up to 800°C , but both of which decrease successively to forming $2\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$, uvarovite ($3\text{CaO}\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3\cdot 3\text{SiO}_2$) and other compounds, and which is illustrated by determination of the amounts of dissolved CaO and MgO into diluted HCl solution during the reaction process and is shown in DTA and TGA curves on the mixture of CaCrO_4 and $\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$. Reaction can not be detected between the other ternary compounds and Cr_2O_3 .

Classifying the compounds into acidic or basic roughly with regard to the occurrence of reaction with Cr_2O_3 , $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, $\text{CaO}\cdot\text{TiO}_2$, $\text{CaO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$, cubic ZrO_2 , $2\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$, $\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$ and $\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$ are involved in the former and the other compounds the latter.

[Received Feb. 15, 1967]

1. 緒 言

炭酸カルシウム(CaCO_3)—酸化クロム (III) (Cr_2O_3)系混合物を空气中で加熱すると、クロムは容易に酸化され CaCrO_4 , $\text{Ca}_3(\text{CrO}_4)_2$, $\text{Ca}_7\text{Cr}_4\text{O}_{17}$ などの化合物を与える¹⁾。この反応はクロム質煉瓦を使用したときの石灰焼成炉やセメント炉の侵蝕、あるいはクロム鉄鉱石、フェロクロム鉱滓からのクロムの分離操作の基本的反応の一つとして重要であろうと考えられる。著者らは CaCO_3 - Cr_2O_3 系反応に引続いて CaCO_3 - Cr_2O_3 -MO (ただし MO は他の金属酸化物) 反応について検討し、その一部を報告したが²⁾、本報では上記諸反応と関連して含石

灰化合物を合成し、それらの Cr_2O_3 との反応につき得られた結果を述べる。ここでいう含石灰化合物とは組成の一つに CaO を含有する化合物をさし、2元および3元系化合物として次の16種をとりあげた(ただしカッコ内の記号は略号を示す)。

$\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{CF})$, $2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{C}_2\text{F})$; $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3(\text{C}_3\text{A})$, $5\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3(\text{C}_5\text{A}_3)$, $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3(\text{CA})$, $3\text{CaO}\cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3(\text{C}_3\text{A}_5)$; $\text{CaO}\cdot\text{TiO}_2(\text{CT})$; $3\text{CaO}\cdot 2\text{TiO}_2(\text{C}_3\text{T}_2)$; $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2(\text{C}_3\text{S})$, $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2(\text{C}_2\text{S})$, $\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2(\text{CS})$; $\text{CaO}\cdot\text{ZrO}_2(\text{CZ})$; $3\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2(\text{C}_3\text{MS}_2)$, $2\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2(\text{C}_2\text{MS}_2)$, $\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot 2\text{SiO}_2$

(CMS₂), CaO·MgO·SiO₂(CMS).

実験は上記化合物に Cr₂O₃ を添加混合した試料を空气中または酸素気流中で加熱したが、反応過程の追跡は主に化学分析、X線分析を用いた。得られた結果の一部は固相反応によって生成する鉱物組織の定量法として応用できるであろう。たとえば CaO-ZrO₂ 反応によって生ずる CZ と立方型 ZrO₂ (CaO を 10~20 モル % 固溶) を化学的に分離して定量することは一般に困難であるが、前者のみが Cr₂O₃ と反応して CaCrO₄ を与えることから、CaCrO₄ を分析することにより両生成物を間接的に定量できる³⁾。

2. 実験方法

2.1 試料の合成

出発原料には CaCO₃, SiO₂, TiO₂, Al₂O₃, MgO (以上メルク社製), ZrO₂ (新日本金属 KK 製 Z-999), Fe₂O₃ (国産化学 KK 製 GR) を用い、あらかじめ SiO₂ は 1100°C で 2 時間、他の酸化物は 1000°C で 6 時間加熱した。上記の原料を目的組成になるよう化学天秤を用いて正確にはかりとり、瑪瑙乳鉢で充分混合(乾式)したのち成形(加圧は約 500 kg/cm²)して表-1 に示す諸条件で加熱した。

Table 1. Conditions to synthesize CaO-bearing compounds

No.	Compound	Abbreviation	Heating condition
1	CaO·Fe ₂ O ₃	CF	1100°C for 10 hrs with intermediate grinding
2	2CaO·Fe ₂ O ₃	C ₂ F	
3	CaO·TiO ₂	CT	1500°C for 35 hrs with intermediate grinding
4	3CaO·2TiO ₂	C ₃ T ₂	
5	3CaO·5Al ₂ O ₃	C ₃ A ₅	
6	CaO·Al ₂ O ₃	CA	1300°C for 35 hrs with intermediate grinding
7	5CaO·3Al ₂ O ₃	C ₅ A ₃	
8	3CaO·Al ₂ O ₃	C ₃ A	
9	CaO·ZrO ₂	CZ	1500°C for 5 hrs
10	CaO·SiO ₂	CS	same condition as No. 6-8
11	2CaO·SiO ₂	C ₂ S	1500°C for 8 hrs with intermediate grinding
12	3CaO·3SiO ₂	C ₃ S	
13	CaO·MgO·2SiO ₂	CMS ₂	same condition as No. 10
14	CaO·MgO·SiO ₂	CMS	1350°C for 15 hrs with intermediate grinding
15	2CaO·MgO·2SiO ₂	C ₂ MS ₂	
16	3CaO·MgO·2SiO ₂	C ₃ MS ₂	

このようにして得られた化合物は微粉砕し、1100°C で 3 時間加熱乾燥した Cr₂O₃ を添加混合して反応に供したが、CaCrO₄ 生成反応をできるだけ短時間で平衡に到達させるために、含石灰化合物中の全 CaO と添加 Cr₂O₃ とのモル比を 1.0 (理論値の 2 倍量) とした試料を主に用いた。

2.2 示差熱分析 (DTA) と熱天秤 (TGA)

DTA は試料量 0.4~0.6 g につき約 10°C/min の昇温速度で測定した。TGA は空气中または酸素気流中 (約 200 ml/min) の雰囲気下での重量変化を石英スプリングの伸び (0.74 mg/目盛) で読みとった。

2.3 X 線分析

2θ=70~20° (Cu K_α) の角度範囲を走査して生成相の同定を行なったが、Fe₂O₃ を含む化合物の場合はコバルト対陰極を使用した。

2.4 化学分析

加熱試料は 3N-塩酸で処理し、溶出した Cr⁶⁺ イオンを定量して CaCrO₄ 生成量を算出した¹⁾。同時に溶出する Ca²⁺ イオンの分析は別に行なわなかったが、溶出液に Mg²⁺ イオンを共存するときは (3.5 参照), Ca²⁺ を蔭酸アンモニアで沈澱させ過マンガン酸カリウム滴定法で、Ca²⁺+Mg²⁺ 含量を EDTA 法で定量して、その差から Mg²⁺ 量を算出した。

3. 実験結果

3.1 CaO-Fe₂O₃ 系化合物

2(CF)+Cr₂O₃ および C₂F+Cr₂O₃ 混合物の DTA 曲線 (図-1-(1), (2)) はすでに 500°C 近くで発熱現象を示し、800°C ではピークを示したのち吸熱現象に転じて約 1040°C の吸熱ピークを与える。図-2 に上記混合試料を空气中で加熱 (3 時間保持) したときの CaCrO₄ 生成率 (α) 対加熱温度の関係曲線を示す。ただし α (%) = {Cr⁶⁺ 分析から換算された CaCrO₄(g)/試料中の全 CaO が CaCrO₄ に転じたとしたときの理論 CaCrO₄ 量(g)} × 100。図-1, 2 は一致した結果を示し比較的低温度でクロムの酸化 (Cr³⁺→Cr⁶⁺) が開始し 800°C ではほぼ 100% の α を与えることがわかる。1040°C の吸熱ピークは CaCrO₄ の分解 (CaCr₂O₄ 生成) による。以上の結果は X 線分析によっても確認され、CF, C₂F 中の全 CaO は CaCrO₄ となり、α-Fe₂O₃ が遊離する。

3.2 CaO-Al₂O₃ 系化合物

CaO-Al₂O₃-Cr₂O₃ 系の反応については、すでにその一部を報告し、8CaO·5Al₂O₃·2CrO₃ に相当する化合物を見出した²⁾。著者らは CaCrO₄-Al₂O₃ 反応を X 線分析、化学分析の結果から検討し、上記の化合物組成を決定したが、近藤は haayne 型鉱物の合成を種々試み、構造の類似性から 8CaO·6Al₂O₃·2CrO₃ の組成であることを述べており⁴⁾、両者には組成の点で若干の相異がある。しかしいずれにしても CaCrO₄ 以外に上記の 3 元化合物が生成するため、3.1 と異なりその反応過程は混合試料の組成によってかなり相異することが予想される。一方、CaO-Al₂O₃ 系化合物についても C₃A₅ と C₁₂A₇(12CaO·7Al₂O₃) の関係⁵⁾、C₃A₅ の実在などにつき不明確な点が残されているが、今回は一応、表-1 に記したような化合物 C₃A, C₅A₃, CA および C₃A₅ などが存在するものと仮定して合成し Cr₂O₃ との反応を調べた。

図-1 の DTA 曲線 ((3)~(6)) によると C₃A および C₅A₃ は約 750°C で CaCrO₄ を生成することが急

Fig. 1. DTA (1~15) and TGA (16).

激な発熱現象として観察されるが、CA, C_3A_5 の場合の熱異常は極めて小さく緩慢である。この反応の様子は図-3の結果とよく一致し、たとえば $\text{C}_3\text{A}_5 + 3\text{Cr}_2\text{O}_3$ 混合試料のとき最高 α 値 ($\alpha_{\max}$) は 900°C で約 13% (空气中) であり、酸素気流中で加熱しても約 17% にすぎない。同様に、 $\text{CA} + \text{Cr}_2\text{O}_3$ 試料では、空气中加熱では $\alpha_{\max}$ は低いが、酸素気流中、 900°C で 5 時間加熱しても $\alpha_{\max}$ は約 50% にすぎない。上記の 2 例の結果から推定し、 $\text{CA} - \text{Cr}_2\text{O}_3$, $\text{C}_3\text{A}_5 - \text{Cr}_2\text{O}_3$ 反応はほぼ $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3(\text{CA}_2)$ の組成付近で停止し、もはやそれ以上反応が進行しないことがわかる。

$\text{CA} - \text{Cr}_2\text{O}_3$ および $\text{C}_3\text{A}_5 - \text{Cr}_2\text{O}_3$ 系混合物の加熱試料には CaCrO_4 はその存在が確認されたが、 $8\text{CaO} \cdot$

Fig. 2. Relation α to reaction temperature for the specimens $\text{CF} + \text{Cr}_2\text{O}_3$ (○—), $\text{C}_2\text{F} + \text{Cr}_2\text{O}_3$ (●—), $\text{CZ} + \text{Cr}_2\text{O}_3$ (×—), $\text{C}_3\text{S} + 3\text{Cr}_2\text{O}_3$ (■—), $\text{C}_2\text{S} + 2\text{Cr}_2\text{O}_3$ (▲—), and $\text{C}_3\text{T}_2 + 3\text{Cr}_2\text{O}_3$ (□—). Fig. 3. Relation α to reaction temperature for the specimens $\text{C}_3\text{A} + 3\text{Cr}_2\text{O}_3$ (○—), $\text{C}_3\text{A}_5 + 5\text{Cr}_2\text{O}_3$ (●—), $\text{CA} + \text{Cr}_2\text{O}_3$ (□—) and $\text{C}_3\text{A}_5 + 3\text{Cr}_2\text{O}_3$ (△—).

$5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CrO}_3$ や遊離 Al_2O_3 の存在は検出されなかった。そこで先に推定したように反応が CA_2 組成付近で停止することから、 $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ のモル比が $0.48 \sim 0.66$ ($\text{C}_{2.4}\text{A}_{5.0} \sim \text{C}_{3.3}\text{A}_{5.0}$ に相当) の範囲で 0.03 に細分した混合試料を焼成 (1 次焼成 1500°C , 4 時間, 微粉碎後, 2 次焼成 1500°C で 30 時間) し、これらに Cr_2O_3 を添加混合して、酸素気流中で 950°C , 8 時間加熱し、生成 Cr^{6+} 量を比色分析 (発色剤 Diphenylcarbazide, 波長 $420\text{ m}\mu$) した。結果を $\alpha \sim \text{C}/\text{A}$ としてまとめると図-4 となり、 CA_2 組成を境として屈折点が見られ、山田ら⁹⁾ の報告と同様に CA_2 の存在が推定される。そして先に細分して焼成した各試料の X 線回折強度を比

Fig. 4. Relation α to $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (mol ratio)

較検討することによっても C_3A_5 は CA と CA_2 の混合物であること、両者には固溶現象がないことなどが明らかとなった。 $\text{C}_3\text{A}-\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{C}_3\text{A}_3-\text{Cr}_2\text{O}_3$ 系の反応生成物の定量は行なわなかったが、もし $\text{C}_3\text{A}-\text{Cr}_2\text{O}_3$ 反応によって CaCrO_4 と CA_2 を与えるとすればその理論 α 値は 83% となるはずで、実測 $\alpha_{\max}$ は約 70% と一致せず (図-3)、この差異が $8\text{CaO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{Cr}_2\text{O}_3$ 生成に原因することは容易に推定される。

3.3 $\text{CaO}-\text{TiO}_2$ 系化合物

Coughanour ら⁷⁾、De Vries ら⁸⁾ の結果を参照し、 $\text{CaO}-\text{TiO}_2$ 系の CT および C_3T_2 と Cr_2O_3 との反応について調べた。 $\text{CT}-\text{Cr}_2\text{O}_3$ 混合試料の DTA 曲線 (図-1 (8)) にはなんら熱異常が認められない。また酸素気流中で加熱しても (950°C, 6 時間)、 Cr^{6+} の生成は検出されなかった (比色分析)。一方、 $\text{C}_3\text{T}_2-\text{Cr}_2\text{O}_3$ 系においては、約 800°C から開始する極めて大きな発熱現象が観察される (図-1 (7))。そして空気中で加熱したときの $\alpha \sim$ 温度 (加熱時間は 3 時間) 曲線からも約 700°C でクロムの酸化が始まっていること、また $\alpha_{\max}$ が約 32% であることがわかる (図-2)。このことは反応後の試料に CaCrO_4 、 CT の両生成物相を認めたこと (X 線分析)、 $\text{C}_3\text{T}_2-\text{Cr}_2\text{O}_3$ 反応が CT 組成で停止するとしたときの理論 α の値が 33.3% で測定結果とほぼ一致することなどから考え、 C_3T_2 中の CaO の 1/3 が CaCrO_4 となり CT と共存し、それ以上反応が進行しないことがわかる。低い α 値にもかかわらず DTA 曲線には著大な発熱異常を示すのは、 CaCrO_4 生成反応と同時に CT の結晶化などが起ったためであろう。

3.4 $\text{CaO}-\text{ZrO}_2$ 系および $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 系化合物

$\text{CaO}-\text{ZrO}_2$ 系化合物 CZ と Cr_2O_3 との反応についてはすでに詳報した⁹⁾。また、 $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 系化合物、特に C_2S と Cr_2O_3 反応については別に報告する予定であるため、本報では $\text{CZ}-\text{Cr}_2\text{O}_3$ 反応の結果の要約と、 C_3S 、 C_2S (γ 相)、および CS と Cr_2O_3 との反応率 (α) およびその熱異常などについて簡単に記述することにとどめたい。

$\text{CZ}-\text{Cr}_2\text{O}_3$ 混合物を酸化雰囲気中で加熱すると、約 600°C で $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{6+}$ 酸化反応が開始し DTA 曲線には発熱として観察される (図-1 (9))、最終的には CZ 中の全 CaO の約 78% が CaCrO_4 となり、残余 CaO は ZrO_2 に固溶して立方型 ZrO_2 となる (図-2 参照)。

次に $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ 系の上記 3 種の Ca-Silicates と Cr_2O_3 の DTA 曲線 (図-1 (10), (11), (12)) から、 C_3S および C_2S は Cr_2O_3 と反応すること、 $\text{CS}-\text{Cr}_2\text{O}_3$ 反応は生じないことがその熱異常の有無で判断され、図-2 の関係図も DTA 結果と一致した結果を与える。そして図-2 の $\text{C}_3\text{S}-\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{C}_2\text{S}-\text{Cr}_2\text{O}_3$ 反応についての $\alpha_{\max}$ から、計算すればいずれも CS 組成で反応が停止することが判明した*。X 線分析の結果、反応生成物は $\alpha-\text{CS}$ と CaCrO_4 であり、 $\text{C}_3\text{S}-\text{Cr}_2\text{O}_3$ 反応過程において、中間相として C_2S は検出されず、 C_2S を經由して CS になるような段階的反應過程を踏まないものと考えられる。

3.5 $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2$ 系化合物

表-1 に示した本系の 4 種の合成鉱物の純度は X 線分析によって調べられただけで、未反応原料や C_2S 、 M_2S など同定容易な化合物が共存しなかったことなどから、ほぼ純粋であろうと考えた。図-1 の DTA 曲線 ((13) ~ (16)) に見られるように、 Cr_2O_3 と反応するものは C_3MS_2 のみで他の 3 者 (CMS 、 C_2MS_2 および CMS_2) は反応しない。 $\text{C}_3\text{MS}_2-\text{Cr}_2\text{O}_3$ 反応過程を X 線分析によって調べると、すでに 700°C 近傍で CaCrO_4 が検出され同時に CMS_2 の回折線が現われるが、800°C 以上では CaCrO_4 、 CMS_2 はともに減少し C_2MS_2 が現われるという興味ある結果が得られた。この現象はたとえば、 $\text{C}_3\text{MS}_2 + 4\text{Cr}_2\text{O}_3$ 混合試料を試料気流中、各温度で

Fig. 5. Relation of dissolved CaO (○-○-), MgO (▲-▲-) and α (●-●-) to reaction temperature for the mixture $\text{C}_3\text{MS}_2 + 4\text{Cr}_2\text{O}_3$

6 時間加熱した試料を希塩酸中に投入し、溶液の化学分析結果によっても矛盾なく説明できる。すなわち 図-5 に結果をまとめたが、同図の 700°C ~ 800°C における CaO 、 MgO 溶解率の低下は CMS_2 の生成による。合成した 4 種試料の希塩酸に対する溶解性を調べたところ (室温)、 CMS_2 のみが不溶で、他の 3 者は容易に溶解 (ゲル状 SiO_2 が残留) することから上記の推論が

なりたつものと考えら

* 図-2 の $\text{C}_2\text{S}-\text{Cr}_2\text{O}_3$ 反応において酸素中で加熱 (900°C, 3 時間) すると $\alpha_{\max}$ は約 50% (矢印) となる。

を与えるものとして算出した理論 CaCrO_4 量と測定 CaCrO_4 量は誤差 3% で一致した結果を示すことから、800°C 以下の温度において式 (1) の反応が生じたと考えられる。

次に、800°C~900°C では CaCrO_4 生成率 (α) の低下、 CaO , MgO 溶解率の上昇となり、この温度範囲では、 CaCrO_4 - CMS_2 反応による C_2MS_2 生成が推定される。 CaCrO_4 + CMS_2 試料 (いずれも加熱合成による) を空气中で加熱すると、900°C~1100°C で分離した2個の吸熱現象 (図-1 (15)) が認められ、TGA の段階状減量曲線 (図-1 (16)) とほぼ一致した結果となる。そこで最初の小さな吸熱ピーク温度に近い 980°C をえらび、 CaCrO_4 + CMS_2 混合試料を所定時間加熱した試料について検討した。X 線分析によると CaCrO_4 , CMS_2 の減少にともない、 C_2MS_2 , Uvarovite ($3\text{CaO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$), $\text{MgO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ (?) の生成、増加が認められた。また希塩酸溶出部の化学分析結果も Cr^{6+} 量が低下し (CaCrO_4 の減少)、同時に MgO , CaO 溶解率が急激に増大する (C_2MS_2 の増加)。希塩酸に不溶な Uvarovite の定量ができないこと、また $\text{MgO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$, CMS などの存在が不明瞭なため定量的考察はできないが、X 線分析、化学分析の両結果はほぼ一致するものと考えられる。さらに 900°C 以上の温度では CaCrO_4 , CMS_2 の著しい減少にともない $\text{MgO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$, $3\text{CaO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$ が急増する (図は省略)。

4. 考 察

ガラス組成にあらかじめ Cr_2O_3 を少量添加して加熱すると、ガラスの酸性度によりクロムの原子価が変化するため (酸性では Cr^{3+} で緑色、塩基性では Cr^{6+} となり黄色)、色の観察から酸性度が決定される¹⁰⁾。本報で述べた種々の含石灰化合物と Cr_2O_3 との反応も化合物の酸性度と密接な関係があると考えられる。すなわち含石灰化合物の塩基度が強ければ容易に Cr_2O_3 と反応して CaCrO_4 を生ずるであろう。酸、塩基の概念はまだ確立されていないが、酸化物について、Lux¹¹⁾, Flood¹²⁾ は O^{2-} イオンを分割 (Split off) する傾向の強いものを塩基と定義している (式 (2))。

ある金属酸化物 M_xO_y において M-O 結合に共有性が増せば、 O^{2-} イオンの分割が容易でなくなり酸性酸化物に相当することになる。つまり $\text{M}^{(2y/x)+}$ イオンの半径が小さく荷電数 ($(2y)/x$) が増せば、 O^{2-} イオンに対する分極能 (Polarizing Power) が大きくなり塩基性は減少する (例えば SiO_2 , TiO_2 など)。アルカリ土属

の金属酸化物において $\text{BaO} > \text{SrO} > \text{CaO}$ の順に塩基度が変わることも上記のことから理解され、Lux, Floodらの定義は Z/r (Z は金属イオンの荷電数, r はその半径) で与えられるイオンポテンシャルの大小関係と同義と考えられる¹³⁾。Weyl¹⁴⁾ の酸塩基の概念も同様な考え方から出発している。本報の2元系の含石灰化合物について考察すると、 Z/r の大きい Si^{4+} , Ti^{4+} などを含む化合物では O^{2-} に対する分極能が大きいため、 Ca^{2+} が共存しても $\text{Ca}^{2+}/\text{Si}^{4+}$, $\text{Ca}^{2+}/\text{Ti}^{4+}$ 比が小さくなると塩基度が低下して、もはや Cr_2O_3 と反応しなくなる (例 CS, CT)。そして Z/r を比較すると $\text{Si}^{4+} > \text{Ti}^{4+} > \text{Al}^{3+} > \text{Zr}^{4+} > \text{Fe}^{3+}$ となる。同じ等モル化合物でも CS, CT は Cr_2O_3 と反応せず、CA, CZ, CF は反応すること、そして後者の群においては構成する CaO の 50%, 78%, 100% がそれぞれ反応することは Z/r の大小と密接な関係があるといえるであろう。 Cr_2O_3 との反応性を基準として酸塩基性を比較すれば、CS, CT, CA_2 , 立方晶 ZrO_2 , C_2MS_2 , CMS_2 , CMS などは定性的に中性ないし酸性酸化物として分類される。

一方、 Cr_2O_3 との反応性を応用すれば 1. で触れたように固相反応の追跡、化合物の確認 (3.2 図-4 参照) が行なえる。より複雑な系たとえば CaO-MgO-SiO_2 系においては、3.5 で述べた希塩酸に対する溶解性、 Cr_2O_3 との反応性を利用して簡易な反応過程の検討、生成物の同定が可能となるであろう。

5. 結 論

16 種の含石灰化合物を合成し酸化雰囲気における Cr_2O_3 との反応性を熱分析、X 線分析 および化学分析によって検討した。

(1) CF, C_2F はいずれも低温度で反応し CaCrO_4 と $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ を与える。

(2) C_3A , C_5A_3 は Cr_2O_3 と反応して、 CaCrO_4 の他に $8\text{CaO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{CrO}_3$ を生ずる。今回はその詳細な検討は行なわなかったが、CA, C_3A_5 はいずれも CA_2 組成になるまで反応する。 $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比を 0.48~0.66 ($\text{C}_{2.4}\text{A}_{5.0}$ ~ $\text{C}_{3.3}\text{A}_{5.0}$ に相当) の範囲で 0.33 に細分した加熱試料の Cr_2O_3 との反応性を微量分析し、 CA_2 化合物の存在を再確認した。

(3) C_3T_2 はその CaO の 1/3 量が反応して CaCrO_4 となり、CT と共存する。

(4) C_3S , C_2S は CS に、CZ は cub ZrO_2 になるまで反応する。

(5) 合成した C-M-S 3 元化合物中、 Cr_2O_3 と反応するものは C_3MS_2 のみで、 C_3MS_2 は 800°C までにおいて CaCrO_4 , CMS_2 を与えたのち、800°C 以上では両生成物が反応して C_2MS_2 , uvarovite などとなる。

(6) 2 元化合物において、 Ca^{2+} イオンを除く他金

属イオンのイオンポテンシアル Z/r (Z : 荷電数, r : 半径) が大となれば O^{2-} イオンに対する分極能が増えその化合物の塩基度は減少する. Cr_2O_3 に対する反応性の有無は Z/r の大小と平行関係が認められ, 本実験結果から含石灰化合物の酸, 塩基性を定性的に考察した.

最後に, 終始御鞭達を頂いた千葉大学 茂木 今朝吉教授に謝意を表する.

文 献

- 1) E.P. Glasser, E.F. Osborn, *J. Am. Ceram. Soc.* **44**, 358 (1958); 西野, 茂木, 工化, **66**, 407 (1963).
- 2) 西野, 茂木, 工化 **66**, 673, 924 (1963); **68**, 2317 (1965); **69** 374 (1966).
- 3) 西野, 吉野, 工化, **70**, 1088 (1967).
- 4) 近藤, 窯協 **73**, 1 (1965).
- 5) R.W. Nurse, et al., *Trans. Brit. Ceram. Soc.* **64**, 323 (1965); J. Jeevaratnam, et al., *J. Am. Ceram. Soc.* **47**, 105 (1964).
- 6) 山田, 中西, 工化, **47**, 491 (1942).
- 7) L.W. Coughanour, et al., *J. Res. Nat. Bur. Stand.* **52**, 37 (1954).
- 8) R.C. DeVries, et al., *J. Phys. Chem.* **58**, 1169 (1954).
- 9) 西野, 茂木, 工化, **69**, 374 (1966).
- 10) W. Stegmaier, A. Dietzel, *Geasstech. Ber.* **18**, 297, 353 (1940).
- 11) H. Lux, *Z. Elektrochem.* **45** 303 (1939).
- 12) H. Flood, T. Förland, *Acta Chem. Scand.* **1**, 592 (1947).
- 13) 桐山, 構造無機化学 III p. 122 (共立).
- 14) W.A. Weyl, *The Glass Industry* **37**, 264 (1956); 田代, 窯協 **66**, C187 (1958). (2/15/1967 受付)

重クラウンガラスのアルカリ溶液による侵蝕*

井 上 雅 善・土 橋 正 二

(ミノルタカメラ(株)研究部, 神戸大学理学部化学科)

32. Corrosion of Heavy Crown Glass by Alkaline Solutions

By

Masayoshi INOUE and Shoji TSUCHIHASHI

(Department of Research, Minoluta Camela Co., Inc., Sakai, Osaka and Department of Chemistry, Faculty, of Science, Kobe University, Rokkodai, Kobe.)

It has been generally recognized that alkaline solutions attack the silica network in glass, leaving attacked glass surface ready to be exfoliated. As well known, NaOH solution has larger corrosive action than NH_4OH solution at an equivalent pH value⁶⁾, despite that both solutions should have similar corrosive power, if the concentration of OH^- is the only factor related to alkali attacking.

In the present work, a series of alkaline solutions containing one of various mono- or divalent cations, that is, LiOH, NaOH, KOH, RbOH, NH_4OH (weak base and ionic radii of NH_4^+ is same to that of Rb^+) and $N(CH_3)_4OH$ (strong base) or $Ca(OH)_2$, $Sr(OH)_2$ and $Ba(OH)_2$ were used under controlled conditions of attacking time and pH for studying the mechanism of corrosion of heavy crown glass (SK-16) by alkaline solutions. Interferometric techniques were applied for the determination of corrosion depth taken up as a measure of "degree of corrosion".

From the results obtained, were pointed out the following remarkable features.

(1) With the exception of NH_4OH and $Ca(OH)_2$, the solutions containing a given monovalent cation were stronger in corrosive action than all those containing any divalent cation (see Fig. 2~10). This can be interpreted in terms of "effective reactivity of OH^- " determined by the characteristics of cation being in the solution.

(2) It was found that the curves representing the relation between depth of corrosion and time of attacking went parabolically on in the range of pH value less than 10.0 and ran linearly over 10.5 (see Fig. 2~10). It is considered that the diffusion of Ba^{2+} in the former and the surface reaction between glass and OH^- in the latter are the rate-determining process respectively.

(3) The curve plotted corrosion depth against pH value had a minimum observed at around 10~10.5 in pH value (see Fig. 11).

* 本研究は著者の一人井上が神戸大学在学中より行なっていたもので, その一部は昭和 38 年窯業協会 総会講演会 (大阪), 昭和 39 年窯業協会 総会講演会 (東京) で発表した.