図 16 脱着試験，後腐食時の抑制率の経時変化(その 2)

前腐食液
 ○: クロム酸ナトリウム 0.1 mol/l 添加液
 △: " 1 mol/l "
 □: トリポリリン酸ナトリウム 0.1 mol/l 添加液

著しい腐食促進剤であるトリポリリン酸ナトリウム添加の液では活性化エネルギーと頻度因子の項は共に著しく減少し，他の抑制作用を有する物質とは顕著な差が認められる。

3.4 脱着試験

抑制剤を含む溶液中での前腐食に引き続いて，水洗後抑制剤を含まないアルカリ溶液に浸漬した直後からの腐食速度からその時の抑制率の経時変化を求めて図 15 と図 16 のような結果を得た。

抑制剤のアルミニウムへの化学吸着が前腐食の段階で起こっているならば，水洗程度では表面の状態は変化せず，後腐食においても長期間高い抑制率を維持する筈⁶⁾であるが，事實はトラカントゴム，アラビアゴム，サポニンについてのみ短時間抑制効果を維持するに過ぎず，したがってこれらの吸着は化学吸着としてもそれ程強固なものではないと推定される。また α -アミラーゼは後腐食では全然抑制効果を示さないで物理吸着であるとも考えられる。

クロム酸ナトリウムの後腐食では著しい促進作用を示した。これは皮膜が緻密でないために表面不均一性にもとずく腐食の内部電池作用の駆動力が増大するために促進作用を示すものと考えられる。

次にもともと著しい促進剤であるトリポリリン酸ナトリウムが，後腐食においても同様に長時間（測定は 2 時間まで）大きな促進作用を示すことは興味がある。これは前のクロム酸ナトリウムの場合と同じく，表面不均一性を生ずるためか，あるいはリン酸イオンの存在によってアルミニウムの表面が活性化状態に変化したためかの何れかであるが，いずれにしても水洗では除去できないかなり強度な表面状態の変化が起ることが知られた。

(昭和 39 年 3 月 31 日，日本化学会第 17 年会において講演)

終りに本実験に協力された堀内正人氏と大村公二氏に深く感謝致します。

五酸化タングスタルの熱転移

(昭和 39 年 7 月 24 日受理)

佐伯 雄造・松崎 綱子*

いろいろの条件のもとで得られた五酸化タングスタルの熱転移，とくに Amorphous $Ta_2O_5 \rightarrow \beta$ - Ta_2O_5 転移について X 線および示差熱分析により調べた。五塩化タングスタルを硫酸イオンを含む溶液で加水分解し，デカンテーションで洗浄して得られた含水五酸化タングスタルを加熱した場合，硫酸イオンの影響により Amorphous $Ta_2O_5 \rightarrow \beta$ - Ta_2O_5 転移が抑制される。沸点洗浄を行なったその場合には，この影響は認められない。また，五塩化タングスタルの水蒸気分解により得られた五酸化タングスタルを加熱した場合，およびオキシ三塩化タングスタルの熱分解により得られたその場合には，Amorphous $Ta_2O_5 \rightarrow \beta$ - Ta_2O_5 転移は含水五酸化タングスタルを加熱した場合のそれに比べ低い温度で起こる。

1 ま え が き

五酸化タングスタルの変態，熱転移については Brauer¹⁾，Lagergren²⁾，Schäfer³⁾，Frevel⁴⁾らおよび Reisman⁵⁾の報告があるが，これらは一，二の限られた条件のもとで得られた β - Ta_2O_5 ，とくに β - $Ta_2O_5 \rightarrow \alpha$ - Ta_2O_5 熱転移^{※1}について研究され

たものである。

この研究は，いろいろの条件のもとで得られた五酸化タングスタルの熱転移について X 線および示差熱分析により調べ，Amorphous $Ta_2O_5 \rightarrow \beta$ - Ta_2O_5 熱転移の詳細を明らかにしたものである。

2 実験と結果

2.1 加水分解により得られた五酸化タングスタルの熱転移

いろいろの条件のもとで五塩化タングスタルを加水分解することにより得られた含水五酸化タングスタルを出発試料として，その熱転移を調べた。

実験に用いた五塩化タングスタルは Stauffer Chemical Co. 製の純粋なもので，そのおもな不純物は Nb<150，Fe<40，Si<50，Ti<5，Zr<20 および W<100 ppm である。そのほか使用した

※1 たとえば Reisman らの報告によれば， β - Ta_2O_5 を 1360 °C で 64 時間加熱すると α - Ta_2O_5 となる。

* Yuzo SAEKI, Ryoko MATSUZAKI, 金属材料技術研究所：東京都目黒区中目黒。

- 1) G. Brauer, Z. anorg. allgem. Chem. 248, 1 (1941).
- 2) S. Lagergren, A. Magneli, Acta Chem. Scand. 6, 444 (1952); Chem. Abst. 47, 6228 (1953).
- 3) V. H. Schäfer, A. Dürkop, M. Jori, Z. anorg. allgem. Chem. 275, 289 (1954).
- 4) L. K. Frevel, H. W. Rinn, Anal. Chem. 27, 1329 (1955).
- 5) A. Reisman, F. Holtzberg, M. Berkenblit, M. Berry, J. Am. Chem. Soc. 78, 4514 (1956).

薬品類はすべて市販の特級試薬である。

五塩化タンタルの加水分解はさきに報告⁶⁾した研究の結果にもとづいて行なった。

まず、水 30 ml に対し五塩化タンタル 0.3 g の割合で添加し、沸点で1時間加水分解して得られた含水五酸化タンタル（このものはX線的に無定形の五酸化タンタルである）をデカンテーションで塩素イオンが検出されなくなるまで十分に洗浄し、室温で風乾したもの、およびこれを 1200°C までのいろいろの温度で3時間加熱したものについてX線回折を行なった。その結果をまとめ

表1 いろいろの条件のもとで含水五酸化タンタルを生成させ、デカンテーションしたものの熱転移

温度(°C) 変態 生成条件	風乾体	400	600	650	700	800	1000	1200
水	A	A	A	β	β	β	β	β
0.1% 硫酸	A	A	A	A	β	β	β	β
0.1% 硫酸アンモニウム	A	A	A	A	β	β	β	β
アンモニア添加	A	A	A	β	β	β	β	β

(注) A: X線的に無定形

図1 含水五酸化タンタルの風乾体およびこれをいろいろの温度で加熱して得られた五酸化タンタルのX線回折図

A: 室温で風乾 B: 600°C で加熱
C: 650°C で加熱 D: 800°C で加熱
E: 1000°C で加熱 F: 1200°C で加熱

ると表1のようであり、またこのうちのいくつかのX線回折図を示すと図1のようである。

なお、X線回折にはG.E.社製XRD-5型X線回折計を用い、対陰極は銅、ニッケルフィルターを使用し、X線発生条件は電圧 30 kV、電流 15 mA である。

つぎに、0.1% 硫酸および0.1% 硫酸アンモニウム溶液 30 ml に対し、それぞれ五塩化タンタル 0.3 g の割合で添加し、沸点で1時間加水分解して得られた含水五酸化タンタルをデカンテーションで塩素イオンおよび硫酸イオンが検出されなくなるまで十分に洗浄し、室温で風乾したもの、およびこれをいろいろの温度で3時間加熱したものについて同様に調べた。また、水 30 ml に五塩化タンタル 0.3 g の割合で添加し、これに室温でアンモニアを加えることにより

生成した含水五酸化タンタルをデカンテーションで残存イオンが検出されなくなるまで十分に洗浄したものについても同様な実験を行なった。これらの結果も表1に示した。

上述の諸結果より、水のみで五塩化タンタルを加水分解し、デカンテーションした無定形の五酸化タンタル、およびアンモニアで沈殿させ、デカンテーションした無定形の五酸化タンタルの β - Ta_2O_5 への結晶化温度と硫酸、硫酸アンモニウム溶液で加水分解し、同様に洗浄した無定形の五酸化タンタルのそれとの間に相違があることがわかった。この点を究明するためにつぎの実験を行なった。

五塩化タンタルを水、硫酸および硫酸アンモニウム溶液で前述と同様な条件で加水分解して得られた含水五酸化タンタルをデカンテーションで十分に洗浄したのち、さらに沸騰水中でかきまぜながら洗浄（以下、沸点洗浄と呼ぶ⁶⁾）を行なったところ、水のみで加水分解して生成したものの場合にはごく少量の塩素イオンが、また硫酸、硫酸アンモニウム溶液で加水分解して生成したその場合にはごく少量の塩素イオンおよび少量の硫酸イオンが検出された。そこで、それぞれを沸点洗浄で残存イオンが検出されなくなるまで十分に洗浄したものについて、さきと同様な実験を行なった。その結果は表2のようであり、無定形の五酸化タンタルの β - Ta_2O_5 への結晶化温度に相違は認められなかった。

表2 いろいろの条件のもとで含水五酸化タンタルを生成させ、沸点洗浄したものの熱転移

温度(°C) 変態 生成条件	風乾体	400	600	650	700	800	1000	1200
水	A	A	A	β	β	β	β	β
0.1% 硫酸	A	A	A	β	β	β	β	β
0.1% 硫酸アンモニウム	A	A	A	β	β	β	β	β

以上の諸結果より、デカンテーションの方法では洗浄しきれなかった少量の硫酸イオンが存在すると無定形の五酸化タンタルの β - Ta_2O_5 への結晶化を抑制する、また、ごく少量の塩素イオンが存在しても結晶化に影響を与えないことがわかった。

無定形の五酸化タンタルの β - Ta_2O_5 への結晶化に関してはいままでも報告がないので、これについてさらに知見を得るために、前述の水のみで五塩化タンタルを加水分解し、デカンテーションおよび沸点洗浄した含水五酸化タンタルを風乾したのちに、400°Cで3時間加熱脱水して得られた無定形の五酸化タンタルについて示差熱分析を行なった。その結果は図2のようである。なお、このさいの昇温速度は約 10°C/min である。

約 730°C において顕著な発熱が認められるが、これは無定形の

図2 示差熱分析曲線

6) 佐伯, 松崎, 工化 67, 874 (1964).

五酸化タンタルの β - Ta_2O_5 への結晶化に潜熱が存在することを示しているものと考えられる。

2.2 水蒸気分解およびオキシ三塩化タンタルの熱分解により得られた五酸化タンタルの熱転移

つぎに、五塩化タンタルを湿度 80% を含む酸素ガス雰囲気のもとでじょじょに加水分解（以下、水蒸気分解と呼ぶ）して得られた X 線の無定形の五酸化タンタルをいろいろの温度で 3 時間加熱したものについて X 線回折を行なった。その結果は表 3 のようである。

表 3 水蒸気分解およびオキシ三塩化タンタルの熱分解により得られた五酸化タンタルの熱転移

試料	温度(°C)							
	変態	400	500	600	700	800	1000	1200
水蒸気分解	A	β	β		β	β	β	β
熱分解	A	β	β		β	β	β	β

また、五塩化タンタルを気相において 600°C で酸素分解することにより、生成したオキシ三塩化タンタル⁷⁾の熱分解により得られた五酸化タンタルについても同様に調べた。その結果も表 3 に示した。

これらの結果より、五塩化タンタルの水蒸気分解により得られた無定形の五酸化タンタルを加熱した場合、およびオキシ三塩化タンタルの熱分解により得られた五酸化タンタルの場合には、さきに 2.1 で述べた含水五酸化タンタルを加熱した場合に比べ、無

7) 佐伯, 松島, 電気化学 32, 667 (1964).

定形の五酸化タンタルの β - Ta_2O_5 への結晶化が低い温度で起こることがわかった。

以上の諸結果より、Amorphous $\text{Ta}_2\text{O}_5 \rightarrow \beta$ - Ta_2O_5 熱転移は五酸化タンタルの生成条件あるいは洗浄の方法などにより影響を受けることが明らかとなった。

3 む す び

いろいろの条件のもとで得られた五酸化タンタルを用いて、Amorphous $\text{Ta}_2\text{O}_5 \rightarrow \beta$ - Ta_2O_5 熱転移について調べ、つぎの事項を明らかにした。

1) 五塩化タンタルを硫酸イオンを含む溶液で加水分解し、デカンテーションのみで洗浄して得られた含水五酸化タンタルを加熱した場合、硫酸イオンの影響により Amorphous $\text{Ta}_2\text{O}_5 \rightarrow \beta$ - Ta_2O_5 熱転移が抑制される。デカンテーションしたのちにさらに沸点洗浄を行なって得られた含水五酸化タンタルを加熱した場合には、この影響は認められなかった。

2) 五塩化タンタルの水蒸気分解により得られた五酸化タンタルを加熱した場合、およびオキシ三塩化タンタルの熱分解により得られた五酸化タンタルの場合には、Amorphous $\text{Ta}_2\text{O}_5 \rightarrow \beta$ - Ta_2O_5 熱転移は含水五酸化タンタルを加熱した場合のそれに比べ低い温度で起こる。

(昭和 38 年 11 月, 化学関係学協会連合秋季研究発表大会講演)

付記: この研究の示差熱分析実験にあたり多大のご便宜をいただいた東京工業大学教授佐藤正雄博士に深く感謝の意を表わす。

溶融相のカルシウム・カーバイド生成反応の機構

(昭和 39 年 8 月 1 日 受理)

鳥 飼 直 親*

溶融相のカルシウム・カーバイド生成反応の機構を解明する目的で本研究を行なった。

反応装置は、試料を急熱、急冷できるように工夫された堅型タンマン炉を用い、アルゴン気流中、2000°C, 1900°C, 1855°C で、黒鉛ルツボと生石灰ブリックとの間で反応を行なった。

いずれの反応温度においても、反応は最初、外見上固相に見える反応で、炭素との接触面から生石灰ブリック中に、時間とともに直線的に進行するのが認められた。そして、それぞれの反応温度に対応する一定量のカルシウム・カーバイドが生石灰ブリック中に生成されると、溶融し始めることが判明した。

2000°C における溶融相反応は急激に進行するが、反応温度が下がるに従って反応はゆるやかになり、1855°C では、極めて緩慢であった。

これらの現象について定量的な解析を行ない、カルシウム・カーバイド生成反応の機構を推論している。

1 緒 言

現在カルシウム・カーバイドは、工業的には数万 kVA の電気炉により、溶融相で製造されているが、その炉内における生成反応の機構については、2000°C 以上の高温のため研究が非常に困難であり、未だ不明の点が多く残されている。

著者は先に、生石灰と黒鉛とを 2100°C で反応させ、この溶融相におけるカルシウム・カーバイド生成反応について研究を行な

い、その結果、このような高温における反応は、これまでの推測とはかなり異なった形態で進行することを明らかにし、また、これらの現象についての定量的な解析を行なっている¹⁾。

本報では、さらに前報¹⁾より低い温度で反応を行ない、固相反応から溶融相反応へと進行する、この間の反応機構を、さらに解明する目的で研究を行なった。

2 実 験

カーバイド生成反応は、試料を急熱急冷できるように工夫され

1) 鳥飼, 工化 67, 1347 (1964).

* Naochika TORIKAI, 横浜国立大学工学部応用化学科: 横浜南区大岡町。