

- A, 21, 274 (1966).
- 4) 飯野 顕, 中村弘之, 水池 敦: 日化会誌, **1977**, 1324.
 - 5) A. Mizuike, A. Iino: *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **50**, 1469 (1977).
 - 6) J. Crank: "*The Mathematics of Diffusion*", 2nd Ed., p. 230 (1975), (Clarendon Press, Oxford).
 - 7) M. E. Nordberg, E. L. Mochel, H. M. Garfinkel, J. S. Olcott: *J. Amer. Ceram. Soc.*, **47**, 215 (1964).
 - 8) T. T. Gorsuch: *Analyst* (London), **84**, 135 (1959).
 - 9) 坂本武志, 河口広司, 水池 敦: 分光研究, **25**, 35 (1976).

☆

Prevention of silver ion diffusion into Pyrex glass by surface treatment. Atsushi MIZUIKE and Akira IINO (Faculty of Engineering, Nagoya University, Furo-cho, Chikusa-ku, Nagoya-shi, Aichi)

In the course of an investigation of ion exchange and diffusion phenomena in the Pyrex glass surface layer by secondary ion mass spectrometry, we found that the diffusion of silver was markedly retarded when sodium in the surface layer had been replaced nearly completely by potassium. The interdiffusion coefficients at 335°C

and 2 atomic % Ag were $1.4 \times 10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ for Ag-Na and $5.2 \times 10^{-14} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ for Ag-K. This phenomenon was successfully applied to prevent the loss of traces of silver due to its diffusion into the glass, during the decomposition of cocoa doped with traces of silver by dry ashing at 400°C for 2 h followed by wet oxidation with a 1:1 mixture of nitric and perchloric acids, and during the evaporation of dilute silver nitrate solutions (0.5 ppm Ag in 1 M nitric acid) to dryness. Pyrex beakers treated with molten potassium nitrate at 500°C for 2 h were nearly comparable to quartz beakers from the viewpoint of the loss of silver. The former was prepared easily and inexpensively, and had sufficient resistances to mechanical and thermal shocks.

(Received Feb. 4, 1978)

Keywords

Diffusion loss
Molten potassium nitrate
Pyrex
Secondary ion mass spectrometry
Silver ion
Surface treatment

ジルコニアとシリカよりジルコンを生成する反応における 未反応ジルコニアの定量

橋場 稔, 三浦 英二, 塗師 幸夫, 日比野泰三*

(1977年12月16日受理)

ジルコニア, シリカよりジルコンを生成する反応において化学的方法により原料あるいは生成物のいずれかを分離定量することを目的として研究した。まず, ジルコニア, シリカ, ジルコンの混合物を硫酸アンモニウムを融剤として (400~450)°C で加熱融解することにより, ほぼ定量的にジルコニアがシリカ, ジルコンより分離されることが明らかとなった。次に, ジルコニアとシリカを (1350~1500)°C で加熱した試料について同様の実験を行った結果, ここでも又ほぼ完全にジルコニアが分離されていることが明らかとなり, 本法はジルコニア, シリカよりジルコンを生成する反応の反応過程の一研究方法として有効であると考えられた。

1 緒 言

固体反応の反応過程の研究には物理的方法, 化学

* 岐阜大学工学部工業化学科: 岐阜県各務原市那加門前町 3

的方法, 錠剤法及び放射性同位元素を用いる方法などがある¹⁾。

著者らは, これまでジルコニア (ZrO_2), シリカ (SiO_2) よりジルコン (ZrSiO_4) を生成する反応において, 主に物理的方法 (X線回折, 示差熱分析, 赤外吸収スペクト

ル) によって研究を行ってきた²⁾. そこで化学的方法により原料あるいは生成物の試薬に対する溶解性の差を利用して分離定量し, ジルコン生成反応を更に究明しようと試みた. しかしながら, これらのような酸性酸化物³⁾間の反応において原料あるいは生成物のいずれかを化学的に分離し定量したという報告はほとんど認められない.

しかし, 酸性酸化物と塩基性酸化物との反応においては化学的方法を用いて多くの報告がある⁴⁾. 例えば久保ら⁵⁾は酸化バリウムと酸化チタンの反応において, 生成する各種チタン酸バリウムを酢酸と種々の濃度の塩酸を用い分離定量している. 又炭酸ナトリウムとシリカ⁶⁾, 及び酸化カルシウムとシリカ⁷⁾との反応においてはシリカの酸への不溶性を利用し, 研究している.

ところで, 酸性酸化物の単一物質について, Blumental⁸⁾はジルコニアを硫酸アンモニウムとともに (400~600)°C で加熱すると, 水に可溶性の生成物を生成すると報告している. 又, Bailey ら⁹⁾はハフニアを硫酸アンモニウムを用い 500°C で融解して水に可溶性とし, 水酸化ハフニウムを調製している. そこでこれらの結果を応用し, ジルコニア, シリカよりジルコンを生成する反応において, 未反応のジルコニアをシリカ, ジルコンより選択的に分離定量し, ジルコン生成反応の反応過程の一研究方法を見いだしたので報告する.

2 試薬及び装置

本実験に用いた試薬は, ジルコニアは第一希元素化学工業製の単斜晶のものであり, その純度は 99.94%, シリカは Merck の α -石英で 99.4%, ジルコンは半井化学薬品製 99.0% の純度のもので使用した. 融剤として用いた硫酸アンモニウムの純度は 99.5%, その他の試薬は市販の試薬最純品を用いた. ジルコニア, シリカ及びジルコンについて粒度を測定した結果, それぞれの平均粒径は 2 μ , 3 μ , 5 μ であった. ここで粒度は日本電子製 JSM-P15 型走査電子顕微鏡 (SEM) を用いて測定した. 混合試料の調製はあらかじめ 1000°C で 4 時間加熱したジルコニア, シリカ及びジルコンを所定濃度になるようひょう取し, 石川式らいかい機で 30 分間混合した. 試料の加熱には炭化ケイ素電気抵抗炉を用い, 白金ボートに充てんした混合試料を所定温度で一定時間加熱した. 温度は白金-白金ロジウム熱電対で測定した.

生成物は X 線回折の結果から ASTM カードによって同定し, その強度比は酸化チタンを標準として Gross-Martin¹⁰⁾の方法により求めた. X 線回折装置は東芝製 ADG 301 型であり, 測定は $\text{CuK}\alpha$ 線を使用した.

3 実験方法

3.1 ジルコニアの定量

ジルコニアの融解に必要な融剤 (硫酸アンモニウム) の量, 融解加熱時間及び融解温度を決定するため, 採取したジルコニア (0.1 g) に対し融剤を 5, 10, 15 倍量, 融解加熱時間を 30, 60, 120 分, 融解温度を 400, 450, 500, 600°C と変化させ融解の最適条件を調べた結果を Table 1 に示す. 400°C 以下で融解した場合, 融解物を 4N 硫酸で溶解抽出するのに時間を要し, 600°C で融解時間が長時間の場合, 硫酸に不溶性の生成物が生成する場合がある. 又, 500°C, 600°C で融解した場合融解物が突沸することがあった. 以上の結果より, 融解温度は (400~450)°C が適していることが明らかとなった. 融剤の量は採取したジルコニアに対し 10 倍量以上であれば, 採取量に対し 98% 以上の値が得られ, 又加熱時間は 60 分以上が適している. そこでジルコニア採取量を 0.2 g とし融解のための融剤量, 加熱時間及び温度をそれぞれ 10 倍, 2 時間, 450°C とし 5 回の実験を行った結果, (99.7 \pm 0.1)% の精度でジルコニアが得られた. 以上の条件で融解することによりジルコニアの採取量が定量的に見いだされることが明らかとなった. ここで, ジルコニアを高温で加熱した場合, その粒度の変化, 熱履歴などにより定量的に融解しないことも考えられる. そこでジルコニアを 1500°C で 24 時間加熱を行い上述の融解条件で定量を行った結果, (99.6 \pm 0.2)% の精度で見いだされた. 又, このジルコニアについて SEM の測定により粒度を調べた結果, 1000°C で加熱した場合に比べ粒径の増大はほとんど認められなかった.

Table 1 Determination of heating temperature, heating time and amount of fusing agent in quantitative analysis of zirconia

Heating temp. (°C)	Mixing amount of fusing agent to zirconia (times)	Heating time (h)		
		0.5	1	2
		ZrO ₂ found (%)		
400	5	97.9	95.8	97.2
	10	96.6	99.6	99.3
	15	96.5	97.5	99.2
450	5	95.2	97.7	99.5
	10	97.7	98.2	98.8
	15	98.3	98.8	99.5
500	5			92.9
	10	97.3	96.4	97.7
	15	98.7	97.9	97.9
600	5	99.6	99.5	63.8
	10	97.6	96.1	93.3
	15	95.5	89.5	79.7

3.2 ジルコニアの分離

ジルコニア, シリカ, ジルコンの混合試料について

Table 2 に示す分離定量法を検討した。まず、シリカ、ジルコンを等重量とし、これにジルコニアが 0, 25, 50, 75, 100 重量%になるよう加えた試料を調製した。これらの試料 0.2 g を容量 15 ml の磁製のつぼに精ひょうし、これに 2 g の微粉砕した硫酸アンモニウムを加えよく混合し、(400~450)°C に保った電気炉中で 2 時間保持した後、4N 硫酸で溶解抽出する。ここで試料のジルコニア、シリカ、ジルコンは東洋沝紙 No. 5C の沝紙を用いても沝過もれが認められた。しかし、東洋沝紙 No. 82 の沝過綿を沝過助剤として加えることによりこの沝過もれを防ぐことができた。又、ここでの洗浄液は温水を用いる必要がある。前述した Table 1 の結果は洗浄に水を用いたための誤差を含んでいるものと考えられる。十分温水で洗浄した後、沝液にアンモニア水を徐徐に加え、初め白濁していたゲル状沈殿物が凝集し、上澄液が清澄になるまでゆっくり加える。これを水浴で (70~80)°C で 30 分間温浸した後、東洋沝紙 No. 5A を用いて沝過し、2% 温硝酸アンモニウム溶液で十分洗浄する。これを白金るつぼを用い 1000°C に保った炉で強熱しひょう量する。ひょう量形は強熱した試料について X 線回折を行った結果、単斜晶のジルコニアであった。ここで混合試料を融解後、硫酸で抽出し沝別した残さを強熱し、これに再び硫酸アンモニウムを加え融解を行い、ピロカテコールバイオレット法¹¹⁾を用い定性分析を行った結果、ジルコニウムによる呈色は認められなかった。又、沝液についてもケイモリブデン酸法¹²⁾を用い調べた結果、ケイ素による呈色は認められなかった。

Table 2 The procedure of quantitative analysis of zirconia

Sample {fused with (NH ₄) ₂ SO ₄ in a porcelain crucible at T°C for t hours in electric furnace}
↓
Extraction with 50 ml of 4N H ₂ SO ₄
↓ ← added with filter-pulp
Filtered with filter paper No. 5C and washed out with hot water
↓
Filtrate+wash liquid
↓ ← added with NH ₄ OH
Heated {(70~80)°C, 30 min} on the water bath
↓
Filtered with filter paper No. 5A and washed out with NH ₄ NO ₃ 2% aq. solution
↓
Ignited at 1000°C for 0.5 h with Pt crucible
↓
ZrO ₂

以上のような分離定量法により、ジルコニア、シリカ、ジルコン混合物よりジルコニアを分離した結果を Fig. 1 に示す。Fig. 1 から分かるように混合物よりジルコニアがほぼ安全に分離され定量されており、(99.6±

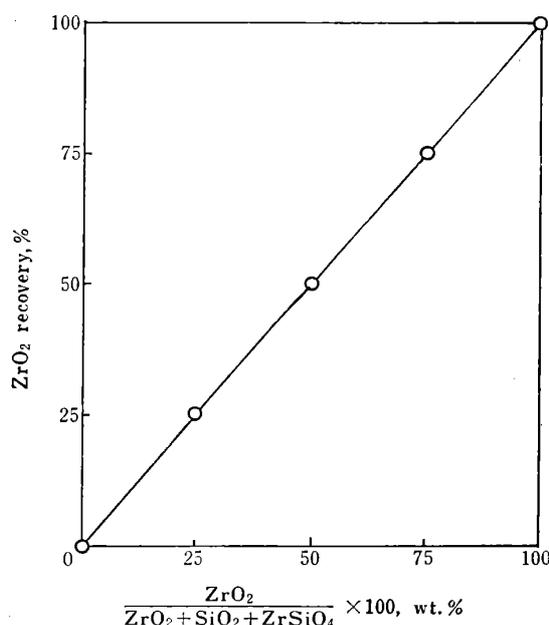


Fig. 1 The separation of ZrO₂ from the powder mixtures of ZrO₂, SiO₂ and ZrSiO₄
Sample: 0.2 g

0.2) % の精度で見いだされた。この結果は実用分析の見地から十分満足すべき値であると考えられる。

3.3 ジルコン生成反応におけるジルコニアの定量

上記分離定量法をジルコニア、シリカよりジルコンを生成する反応に用いた。まずジルコニア、シリカ等モル混合物を各温度で 2 時間加熱した試料についてめのう乳ばちを用いて十分粉砕した後分離定量した結果、並びに加熱試料について X 線回折を行った結果を Fig. 2 に示す。

定量法による結果と X 線回折のそれとは加熱温度変化からはよい相関が認められる。しかしながら X 線回折の結果からはジルコニアの反応した割合、すなわちジルコンの生成率は分からない。ここで定量実験において加熱試料を融解後、硫酸で抽出し沝別した残さ及び沝液について前述と同様にピロカテコールバイオレット法並びにケイモリブデン酸法を用い調べた結果、ジルコニウム及びケイ素による呈色は認められなかった。

以上の結果より、加熱試料についても未反応のジルコニアがほぼ完全にシリカ、ジルコンより分離定量されているものと考えられる。

4 結 論

ジルコニア、シリカよりジルコンを生成する反応について化学的な分離定量法を検討し、次の結果を得た。

1. 本定量法を用いた結果、ジルコニア、シリカ及び

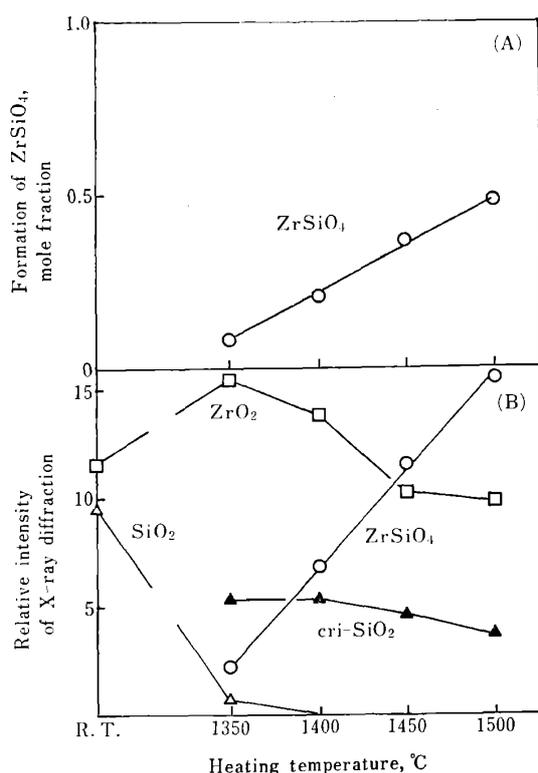


Fig. 2 Zircon formation from zirconia and silica (1:1) at several temperatures

Reacting time: 2 h; A: The present method; B: The X-ray diffraction method

ジルコンの混合物中のジルコニアがシリカ, ジルコンより定量的に分離された。

2. ジルコニア及びシリカよりジルコンを生成する反応の反応過程の研究手法として, 本定量法は有効である。

(1977年10月, 日本分析化学会)
(第26年会において一部発表)

文 献

- 久保輝一郎編: “粉体”, p. 366 (1962), (丸善).
- a) 市川裕司, 村瀬孝彦, 塗師幸夫, 日比野泰三: 日化, **92**, 843 (1971).
b) 林 幸雄, 井上喜博, 塗師幸夫, 日比野泰三: 同上, **92**, 1119 (1971).
c) 井桁正己, 東慶次郎, 塗師幸夫, 日比野泰三: 同上, **92**, 1126 (1971).
d) 山本 伸, 吉村克己, 塗師幸夫, 日比野泰三: 日化会誌, **1972**, 556.
- W. A. Weyl: “The Constitution of Glasses”, p. 52 (1962).
- a) W. Jander: Z. Anorg. Chem., **174**, 11 (1928).
b) S. Nagai: Z. Anorg. Allg. Chem., **106**, 177 (1932).
c) T. Tsuchida, R. Furuichi, T. Ishii: *ibid.*,

415, 175 (1975).

- d) S. Ramachandran, A. Baradarajan, M. Satyanarayana: Mater. Sci. Eng., **20**, 163 (1975).
- 久保輝一郎, 神力喜一: 工化, **54**, 268, 358 (1951); **55**, 49 (1952).
- 境野照雄, 森谷太郎: 窯業協誌, **62**, 319 (1954).
- W. Jander, E. Hoffmann: Angew. Chem., **46**, 76 (1933).
- W. B. Blumental: “The Chemical Behavior of Zirconium”, p. 255 (1958), (Van Nostrand).
- J. E. Bailey, P. M. Bills, D. Lewis: Trans. J. Brit. Ceram. Soc., **74**, 247 (1975).
- S. T. Gross, D. E. Martin: Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **16**, 95 (1944).
- G. Charlot, 曾根興二, 田中元治訳: “定性分析化学”, p. 327 (1974), (共立出版).
- H. R. Shell, R. L. Craig: Anal. Chem., **26**, 996 (1954).

☆

Determination of residual zirconia in the reaction product of zircon formation from zirconia and silica. Minoru HASHIBA, Eiji MIURA, Yukio NURISHI and Taizo HIBINO (Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering, Gifu University, 3, Monzen-cho, Kagamigahara-shi, Gifu)

A new chemical method for the determination of zirconia in the reaction product of zircon formation from zirconia and silica is presented in this paper. The reaction product was fused in the temperature range between 400°C, and 450°C by ammonium sulfate (zirconia/ammonium sulfate=1/10, weight). Zirconia was extracted by 4N H₂SO₄ aqueous solution. After the residue was separated by filter paper containing filter pulp, it was washed by hot water thoroughly. By adding aqueous ammonia water to the combined filtrate, zirconium hydroxide was precipitated gelatinously. The precipitate was ignited in platinum crucible at 1000°C and the zirconia obtained was weighed. It was confirmed by the following experiments that the present method is very reliable for quantitative determination of residual zirconia. Firstly, in both zirconia and various mixtures of zircon and silica, the recovery of zirconia is about (99.6±0.2)%. Secondly, the reaction for equimolar mixture of zirconia and silica was conducted at several temperatures between 1350°C and 1500°C. The quantity of residual zirconia on the way of the reaction was reasonably determined by the present method. In conclusion, the present method can be applicable for the study on the reaction mechanism of zircon formation from zirconia and silica.

(Received Dec. 16, 1977)

Keywords

Ammonium sulfate
Gravimetric analysis
Silica
Zircon
Zirconia