

窯業製品の化学侵食挙動

長谷川 龍三 伊藤 政巳

Chemical Erosion Behavior of Ceramic Ware

by

Ryūzo HASEGAWA and Masami ITO

耐酸れんが、排水管用陶管、セメント製品などの化学薬品抵抗性を平面法により測定し、製品性能と溶出成分の関係を、処理薬品の種類、濃度、処理時間について検討し、侵食挙動、薬品抵抗性、原料、製品の選択などについて考察した。

その結果、陶管は耐酸性にすぐれ、セメント製品はアルカリ溶液に対し安定である。耐酸れんが素地に配合する融剤の長石は、カリ系統のものが耐酸性向上に有効であり、不純物の鉄は酸に激しく侵食される。また、JIS規格の耐酸試験方法や、原子吸光分析法によるけい酸塩試料の分析操作についても検討した。

1. ま え が き

化学工業装置に用いられる陶磁器質材料は、各種薬品に対して安定なこと、温度の急変に耐えることなどが特に具備しなければならない性能である。最近の酸、アルカリ工業や水溶液電解槽などに用いる装置材料の使用状況は、次第に苛酷化している反面ますます化学的に不活性であることが要求されてきている。

一方、各種工場から排出される工場廃液は、適当な処理を施して下水に破棄されるが、この廃液中に含まれる侵食性物質が下水管を腐食させ、流水機能を低下させることがある。

これら装置材料の耐薬品性の性能判定法としては、日本工業規格 JIS R 1503「化学工業用耐酸陶磁器の試験方法」があるが、これは一定条件で薬品処理した試料の単位面積当りの重量減少量をもって、その目安とするもので、化学的に溶出成分を追求しているわけではない。また、薬品処理と溶出成分の関係を定量的に検討した報告も、溶出成分の定量方法が比較的是ん雑なため、あまり見受けられない。

本研究では、化学薬品処理した試験体の溶出成分の定量に、最近急速に発達してきた原子吸光分析法を活用し、製品のいかなる成分がいかなる薬品溶液に対して可溶性に富んでいるかを追求し、化学工業用装置材料の性能を、薬品抵抗性の見地より考察するものである。

2. 実 験 方 法

実験方法は、成形あるいは切断加工して調整した試験体を、洗浄乾燥後、面積重量を測定し、二重ふた付きポリエチ容器に入れ、これに一定量の各種薬品溶液を加え、一定温度に加熱し、処理前後の重量変化、処理溶液中に溶出する各成分を定量した。

2. 1 試料と試験体の調整

(1) 市販耐酸れんが 磁器質耐酸れんが 2 種類、

半磁器質、炆器質耐酸れんが各 1 種類。

(2) 下水管用厚陶管素地

(3) ヒューム管用セメントモルタル

表 1 供試体耐酸れんがの性質

性 質	試料名	磁器質 (A)	磁器質 (B)	半磁器 質	炆器質
化学成分(%)					
	SiO ₂	73.4	76.1	72.7	72.8
	Al ₂ O ₃	19.5	16.9	19.9	18.6
	Fe ₂ O ₃	0.61	0.64	1.80	3.53
	MgO	0.17	0.14	0.74	0.81
	CaO	0.57	0.48	0.92	0.67
	Na ₂ O	1.84	1.69	1.20	0.93
	K ₂ O	3.88	3.97	2.44	1.98
圧縮強さ(kg/cm ²)		1,520	1,490	1,210	1,190
吸水率 (%)		0.24	0.31	0.50	0.93

耐酸れんがの酸処理時間と溶出成分の検討に供する試験体は、表 1 に示す諸性質を備えた市販耐酸れんがから、10φ×50mmの円柱棒を切り抜き用いた。

焼結状態と溶出成分の試験には、上記試料の磁器質耐酸れんが(A)、(B)の調合坯土を用い、1000℃ から 1350℃ の各温度で焼固させ、30φ×10mmに調整して試験体とした。

表 2 陶管とポルトランドセメントの化学組成

成分(%)	陶 管	ポルトランド セメント
SiO ₂	70.1	21.9
TiO ₂	0.2	—
Al ₂ O ₃	20.1	5.3
Fe ₂ O ₃	3.9	3.1
CaO	0.8	64.6
MgO	1.5	1.6
Na ₂ O	0.9	—
K ₂ O	2.3	—
Ig.Loss	0.2	0.8
In.Sol	—	0.4
SO ₃	—	1.7

排水管の各種薬品に対する化学抵抗性比較試験に供した陶管素地は、A 陶管工場の真空成管機で成形した

陶管素地を、約 $4 \times 1 \times 2$ cmの直方体に調整し、同工場のトンネルがまで、SK 3a焼成して用いた。

セメントモルタルは、市販のポルトランドセメントを用い、JIS R 5201「セメントの物理試験方法」10. 強サ試験 10. 1. 供試体の作り方に準じて成形し、材令28日を経過してから、陶管試料と同一の大きさに切断して調整した。使用した陶管素地、ポルトランドセメントの化学分析値は表2に示す。

2. 2 溶出方法と処理溶液の調整

溶出方法は原則として、JIS R 1503. に規格されている「平面法による耐酸試験方法」に準じたが、反応処理容器には、1,000ml 250mlの各二重ふた付きポリエチ容器を用い、次に述べる各種化学薬品溶液を加え密封後、 $90 \pm 1^\circ\text{C}$ に調整した温浴中で一定時間処理した。

耐酸れんがの耐酸試験には、塩酸・硝酸・硫酸の各10%濃度の等量混液（以下混酸と呼ぶ）を用い、陶管素地、セメントモルタルの化学抵抗性比較試験には、塩酸、硫酸、硝酸、りん酸、酢酸、硫酸ナトリウム、水酸化ナトリウム、アンモニアの各10%溶液と蒸留水とを用い、処理溶液濃度と溶出量の関係は塩酸、水酸化ナトリウムの各2~30%溶液を調整し、これを用いて溶出させた。溶出試薬は、すべてJIS特級を使用。

2. 3 溶出量の測定

各薬品溶液で処理した溶出成分の定量には、原子吸光分析法を適用し、標準物添加法、検量線法を併用して定量し、空試験との差をもって溶出量とした。

測定装置； 207形原子吸光分光光度計（日立製）
中空陰極ランプ（日立製、ウエスティングハウス製）

また薬品処理した試験体は、蒸留水、95%エチルアルコールで十分洗浄の後、恒量になるまで定温乾燥し、その重量変化を測定した。

測定装置； 直示分析天秤（メトラー製）
秤量 160g，精度 $\pm 0.1\text{mg}$

2. 4 表示方法

本文中の測定値の表現は、次式にしたがう。

$$\text{溶出度} [\mu\text{g}/\text{cm}^2] = a/S$$

$$\text{溶出係数} [1/\text{cm}^2] = a/(S \times C) \times 10^6$$

$$\text{重量減少度} [\text{mg}/\text{cm}^2] = (W_1 - W_2)/S$$

$$\text{重量減少率} [\%] = (W_1 - W_2)/W_1 \times 10^2$$

ただし、

S；処理前の試験体の表面積 (cm^2)

W_1 ；処理前の試験体の重量 (mg)

W_2 ；処理後の試験体の重量 (mg)

a；各成分の溶出量 (μg)

C；各成分の試験体中の含有量 (μg)

3. 実験結果および考察

3. 1 化学工業用耐酸れんがの耐酸性^{1), 2), 3)}

化学磁器の薬品処理による侵食溶出を支配する外的因子には、①作用させる薬品の種類と濃度、②処理温度、圧力、③処理時間などがあるが、ここでは処理溶液の濃度、処理温度は一定にして、処理時間と溶出成分の関係および素地の焼結状態と溶出量などについて検討する。

3.1.1 処理時間と溶出量

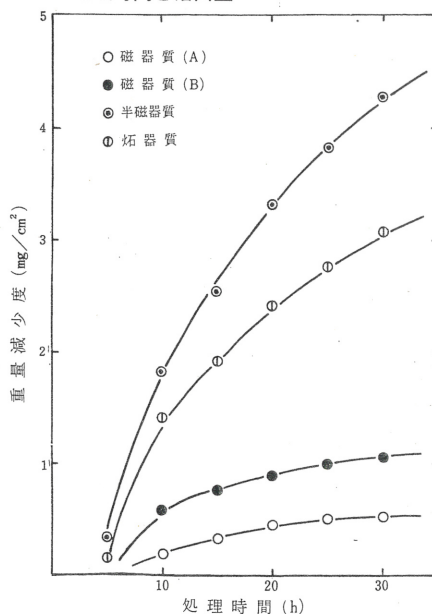


図1 混酸処理による重量変化

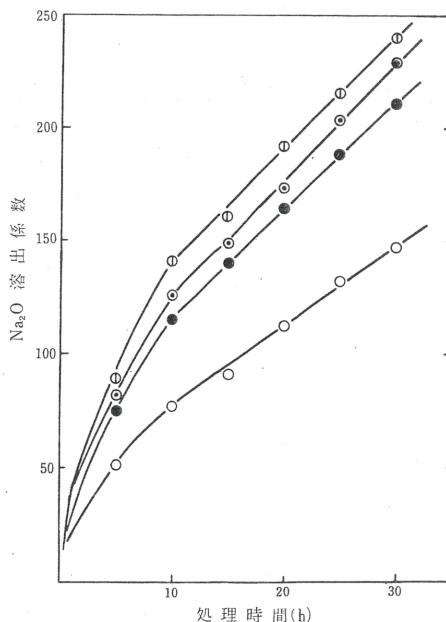


図2-1 混酸処理時間と各成分の含有量に対する溶出量の比

十分洗浄乾燥した試験体と混酸 100ml をポリエチ容器に入れ、 $90 \pm 1^\circ\text{C}$ の温浴中で 5 時間加熱し、ただちに試験体を取り出し、洗浄乾燥後、新しい混酸を用いこの操作を 40 時間まで繰り返し、5 時間毎に得た処理溶液の溶出成分、試験体の重量変化を測定した。図 1 は、この時の重量減少度 (mg/cm^2) を示し、表 3 は、20 時間処理した試料の溶出度 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$) を示す。5 時間毎 40 時間まで酸処理した試験体の処理時間と各成分の含有量に対する溶出量の比 (溶出係数) との関係は図 2 である。

表 3 20 時間処理試料の溶出度 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)

試料名 溶出成分	磁器質 (A)	磁器質 (B)	半磁器質	炻器質
SiO_2	206	217	397	225
Al_2O_3	53.3	61.4	459	148
Fe_2O_3	2.91	4.10	49.0	232
MgO	0.404	1.23	79.1	29.5
Na_2O	20.3	27.9	22.0	18.0
K_2O	20.6	26.2	17.1	13.9

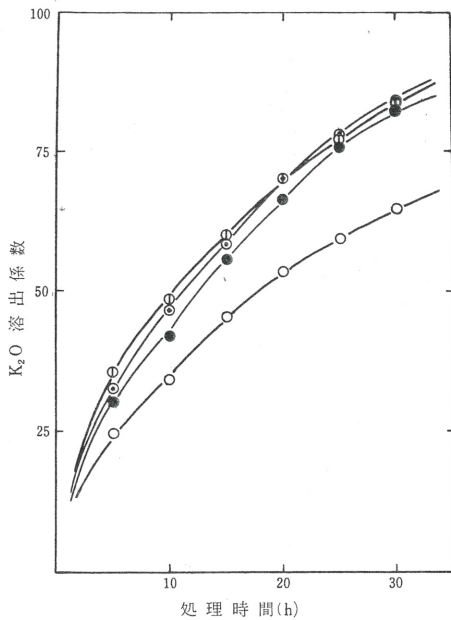


図 2-2

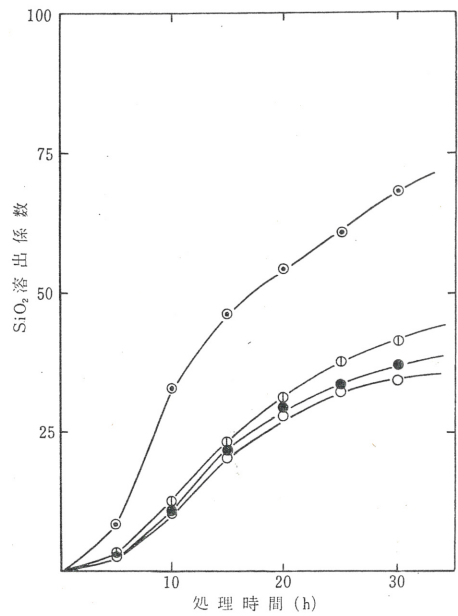


図 2-4

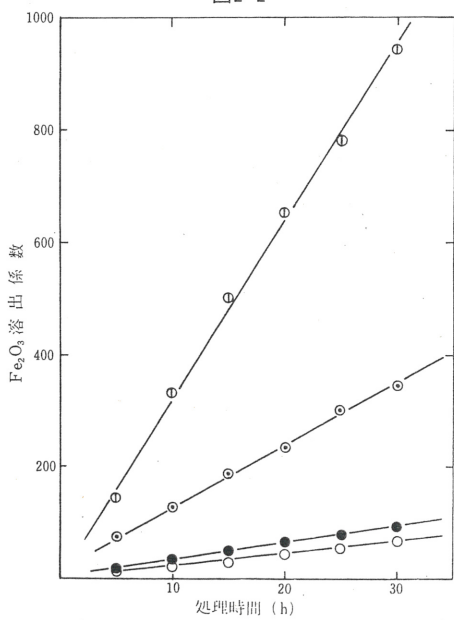


図 2-3

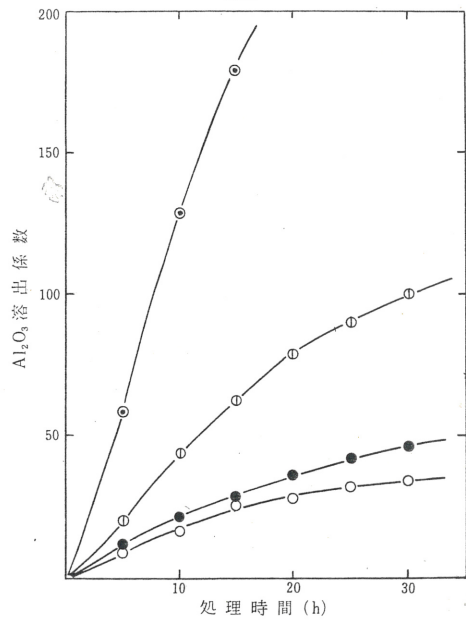


図 2-5

この結果、吸水率の大きい半磁器質、炝器質のものは、溶出量、溶出係数ともに多いことを示している。このことは、組織が粗であるため処理溶液との反応接触面積が大きいこと、可溶成分が遊離状態にあることなどから説明される。

次に、各成分について溶出状態をみると、カリ、ソーダなどアルカリ類は、最初の10時間ぐらいまでの初期溶出係数が大きく、それ以降の溶出は一定または減少の傾向にある。これはアルカリ類のうち、比較的遊離しやすい粒子表面の不安定なガラス相を形成している部分が先に溶出し、次いで結合内部の比較的安定なガラス相の溶出に移るため、2段階の溶出挙動を示す。一方、鉄の溶出挙動は時間とともに変ることなく、ほぼ一定した溶出割合を示し、溶出量も含有量に比例して多くなり、炝器質試料では、1時間に単位面積当たり10 μg 以上も溶出する。これは、素地に含有する鉄が酸に対して、きわめて不安定な状態にあり、理化学磁器に含鉄原料が不適当な理由の1つである。シリカ、アルミナは素地含有量に比べ、溶出量が少なく、溶出係数はアルカリ類と逆の傾向を示し、一定時間経過すると溶出係数は減少の傾向にある。特にシリカは、溶出係数が最も小さく、従来から、高い酸質のものが耐酸磁器としてすぐれていることと一致しているが、磁器質と半磁器質が示すように、必ずしもシリカ量の多い素地が良いということではなく、適当な融剤で十分焼き締めなければならない。しかしながら、石英—長石—カオリン素地では、カオリン鉱物の熱分解によりより生成されるシリカ鉱物が原料中の長石に全部熔け込むと耐アルカリ性は増すが、耐酸性の向上には、ガラス相を形成するよりも、シリカ鉱物が残存している方がよい。このことは表3の半磁器質と炝器質のシリカ溶出量を比較すればわかる。

3. 1. 2 初期溶出挙動

図3は、磁器質れんが(A)、(B)の90℃混酸処理に

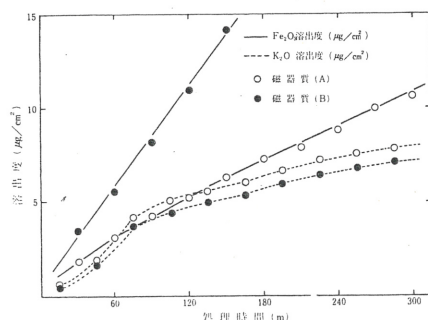


図3 初期溶出挙動

よるカリ、鉄の溶出量を30分毎に測定した初期溶出挙動を示すものである。この図から、カリの溶出は最初の1~2時間に多く、次第に一定の傾向になる。鉄の溶出割合は、増減を繰り返しながらも、最初からほぼ一定の溶出挙動を示している。つまり、カリは素地の構成成分として酸に対して比較的不安定な相と安定な相とがあるのに対し、鉄の溶出は、その分布状態のみ支配されているようである。

3. 1. 3 溶出量と焼結温度

素地の焼結度と酸による溶出を考察するため、前述の磁器質れんが(A)、(B)の坏土を用い、成形後1000~1350℃の各温度で焼成して得た試験体の、90℃混酸で5時間加熱処理した溶出量を鉄、カリ、ソーダ、マグネシウムについて追求した。図4は、試験体の焼成温度による吸水率の変化を示すものであり、図5は、溶出係数の対数値と焼成温度との関係を示す。

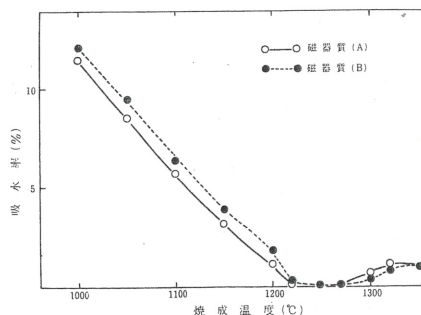


図4 磁器質素地の焼成温度による吸水の変化

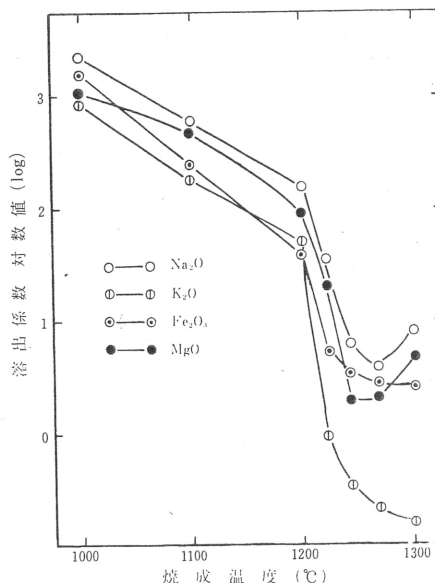


図5 磁器れんがの溶出挙動に及ぼす焼成温度の影響

測定の結果、素地(A)、(B)とも類似の焼結挙動を示し、1250℃付近で吸水率0に接近する。溶出量は焼成温度の増加に伴い対数的に減少するが、1200℃を過ぎるころから溶出量はいちじるしく低下する。この主原因は、低温部では焼結はほとんど進行してなく、気孔はすべて開孔気孔であり、酸との反応接触面は素地全体に及び、次第に密閉気孔ができると溶出は素地の物理的性質に大きく支配されながら、焼結の進行とともに、酸との反応面が次第に素地の表面に限られ、溶出は生成鉱物の性質に左右されてくる。

アルカリ類について溶出挙動をみると、カリは焼成温度の増加に伴いいちじるしく溶出は低下し、1250℃でほとんど溶けなくなる。しかし、ソーダは、1270℃付近で、溶出係数最少値を示したあとは、溶出量は増加の傾向にあるし、溶出係数もカリより大きい。これらのことから、石英-カオリン-長石系の耐酸れんがの融剤として配合する長石は、カリ系統のものがすぐ

れている。

素地に含有されている鉄分は、酸化炎焼成の場合は焼成火度を上げて、それほど溶出量低下には効果がなく、焼成温度1200~1300℃の間では、 $2 \sim 3 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 溶出する。鉄の溶出を抑えるには、アルミナに完全に固溶させるか、ふん開気調整して酸による溶解を低下させるなどの対策も考えられるが、いずれにせよ、鉄含有量の少ない原料を選ぶべきであろう。

マグネシアは、1200℃までにほとんど粘土との反応を完了し、溶出係数も焼成温度を高めると次第に減少するが、1250℃付近を過ぎるとまた増加の傾向にあるので、マグネシアの使用は注意がいる。

3.2 排水管の化学抵抗性^{4), 5), 6)}

工場廃液、下水などの排水に使用されている陶管やビューム管は、絶えず酸、塩類、地下水などの侵食性物質にさらされている。これは排水中に混入する砂利

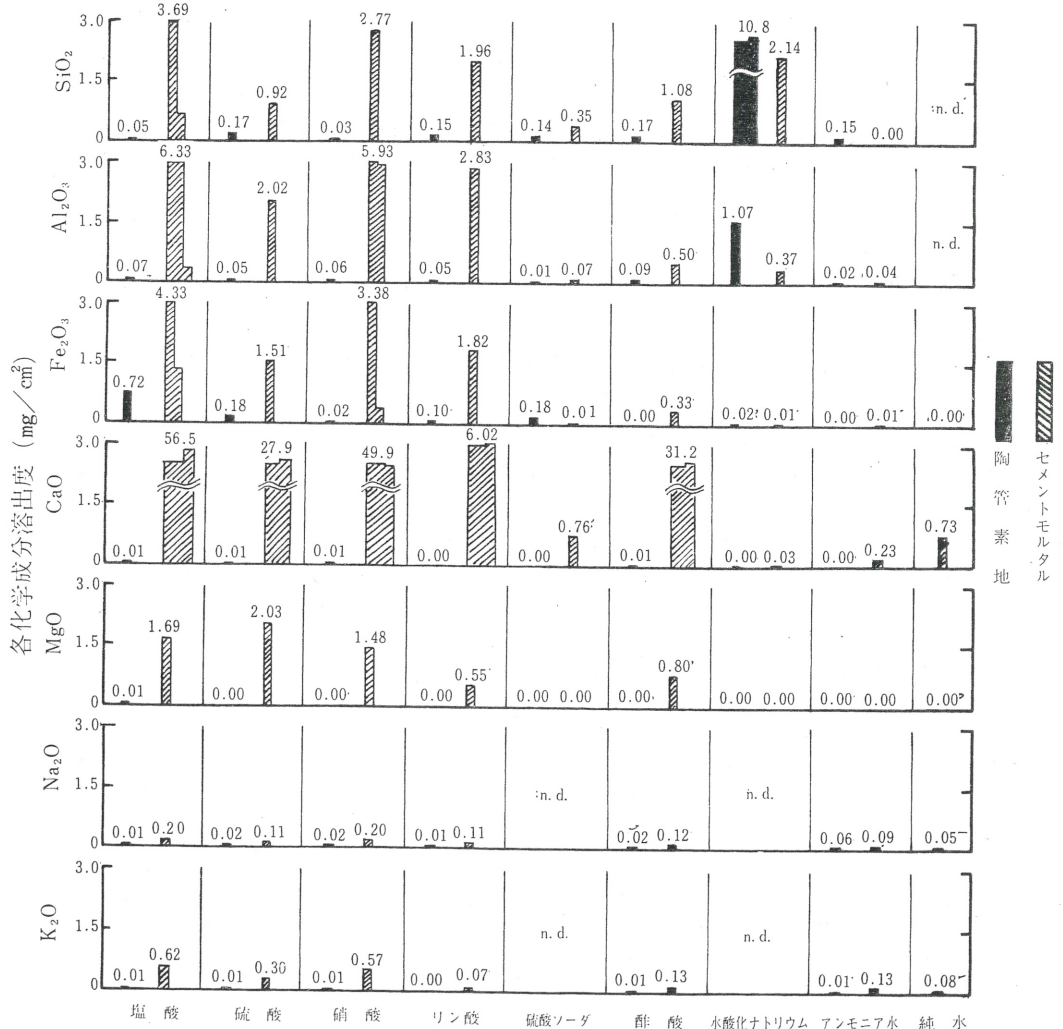


図6 各種10%溶液による溶出量

微砂など固形物による摩耗作用と相まって、排水管を激しく侵食する。またヒューム管では、侵食物質とセメント成分との反応により生成した結晶の発達により、コンクリートを内部から崩壊させる場合もある。

これら排水管の侵食作用は、侵食性物質の種類、濃度、温度ならびに生成物の可溶性の程度に支配されている。ここでは、陶管素地、セメントモルタルの各種化学薬品の種類と濃度の相違による侵食状況を溶出量から検討した。

3. 2. 1 各種薬品に対する化学抵抗性

表4は、陶管素地、セメントモルタルを各種酸、アルカリの10%溶液で5時間、90℃処理した時の侵食状況を示すものであり、各化学成分毎の溶出量は図6に示す。

表4 各種酸・アルカリ10%溶液による侵食状況

処理溶液	陶管素地		セメントモルタル	
	溶出度 (mg/cm ²)	重量減少率 (%)	溶出度 (mg/cm ²)	重量減少率 (%)
10% HCl	1.05	0.18	144	23.2
10% H ₂ SO ₄	0.15	0.04	39.4	6.25
10% HNO ₃	0.15	0.03	132	18.5
10% H ₃ PO ₄			58.1	9.44
10% Na ₂ SO ₄			2.11	0.36
10% CH ₃ COOH			51.5	8.87
10% NaOH	11.8	1.95	2.55	0.43
10% NH ₄ OH	0.03	0.00	0.58	0.10
H ₂ O			14.1	2.21

この結果、陶管素地は、水酸化ナトリウムをのぞいた他の溶液に対しては非常に安定であり、セメントモルタルは酸に激しく侵食されることを示している。

陶管素地の酸に対する反応は、強酸の中では塩酸による侵食が最も大きく、特に鉄の溶出量が多い。カルシウム、マグネシウム、カリ、ソーダは、ガラス相を形成しているため、化学的に安定であり、特にマグネシウムはほとんど溶出していない。また、ソーダはカリよりも素地含有量が少ないのに、溶出量は約2倍である。これらのことから、陶管素地の耐酸性向上には、融剤として作用する使用原料中のアルカリやアルカリ土類は、ライムよりマグネシア系統、ソーダよりもカリ系統のものを多く選ぶべきであり、鉄は可能な限り少ない方がよい。

陶管素地のアルカリ溶液による侵食挙動は、アンモニア溶液に対しては安定であるが、水酸化ナトリウム溶液には激しく侵食され、約2%の重量減少率を示す。この溶出成分の大部分は、シリカであり、ついでアルミナが多い。これは、素地中の長石と未反応のシリカが水酸化ナトリウムと反応して、含水アルカリけい酸塩などを形成し、これが可溶なためである。

一方、セメントモルタルは、酸による侵食が非常に

激しく、その重量減少率は塩酸により、約20%以上にも達する。この溶出成分は、セメント主成分のカルシウム化合物がほとんどで、シリカやアルミナも少量溶出している。これは、セメント中のカルシウムが、塩酸や硝酸と反応して、水溶性の塩化カルシウム、硝酸カルシウムを生成し、これが溶解するにしたがって、シリカやアルミナも侵食を受けるためである。硫酸による溶出量が弱酸の酢酸よりも少ないのは、反応生成物の硫酸カルシウムが難溶性であるのに対し、酢酸カルシウムが可溶性に富むためである。りん酸に対しては、不溶性りん酸カルシウムを生成し、重量減少率は比較的少ない。シリカ、アルミナの溶出量を比較すると、セメント中のシリカ含有量は、アルミナの約4倍であるのに、溶出量は約2分の1であり、セメント中のカルシウムシリケート鉱物が、カルシウムアルミネート鉱物より酸に対して安定なことを示している。

硫酸ナトリウムは、セメント水和により生成する水酸化カルシウムと反応して、含水硫酸カルシウムを形成し、またカルシウムアルミネートと反応してセメントバチルスを生じ、いちじるしい体積膨脹を起こしセメント製品の破壊の原因となるが、生成物が難溶性のため、重量減少率はほとんど認められない。

セメントモルタルのアルカリに対する反応は、水酸化ナトリウム溶液にシリカがやや溶出するのみで、アンモニアには、ほとんど侵食されず安定である。

しかしながら、セメントモルタルは蒸留水に対して比較的弱く、カルシウムが0.7 mg/cm²も溶出する。これは、過度の純水に対しては、セメントモルタル中の遊離石灰などが、飽和溶解度まで溶出するためであろう。

3. 2. 2 処理溶液の濃度と化学抵抗性

代表的な酸、アルカリとして、塩酸と水酸化ナトリウムを選び、溶液濃度を2～30%まで変化させた場合の、陶管素地、セメントモルタルの受ける化学侵食性および、溶出成分の関係を表5、図7、図8に示す。

表5 HCl, NaOH 溶液による侵食状況

処理溶液	陶管素地		セメントモルタル	
	溶出度 (mg/cm ²)	重量減少率 (%)	溶出度 (mg/cm ²)	重量減少率 (%)
2% HCl	0.18	0.03	68.6	11.6
5% HCl	0.30	0.05	98.4	16.7
10% HCl	1.05	0.18	144	23.2
20% HCl	1.58	0.26	159	27.0
30% HCl	2.21	0.36	174	29.6
2% NaOH	2.13	0.35	0.37	0.06
5% NaOH	4.29	0.71	0.56	0.10
10% NaOH	11.8	1.95	2.55	0.43
20% NaOH	20.2	3.33	5.41	0.92
30% NaOH	38.5	6.35	8.31	1.41

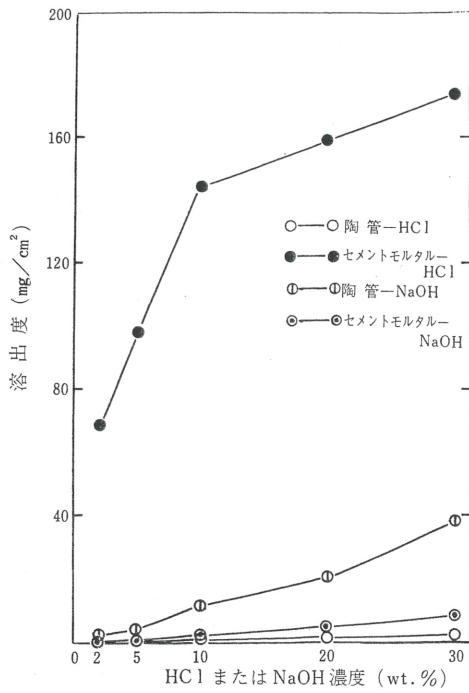


図7 HCl, NaOH溶液濃度と溶出量

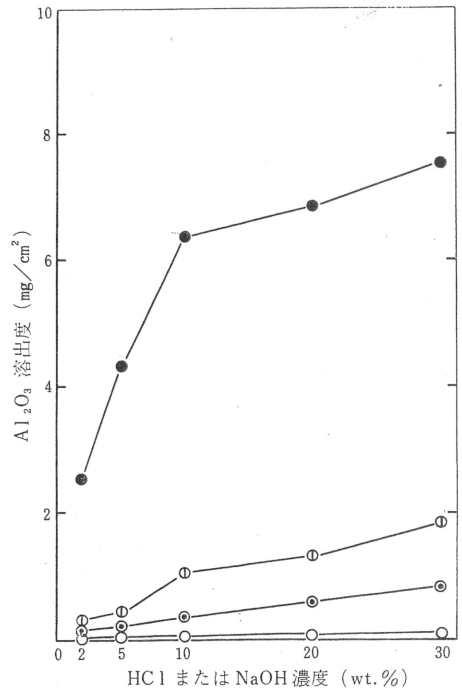


図8-2

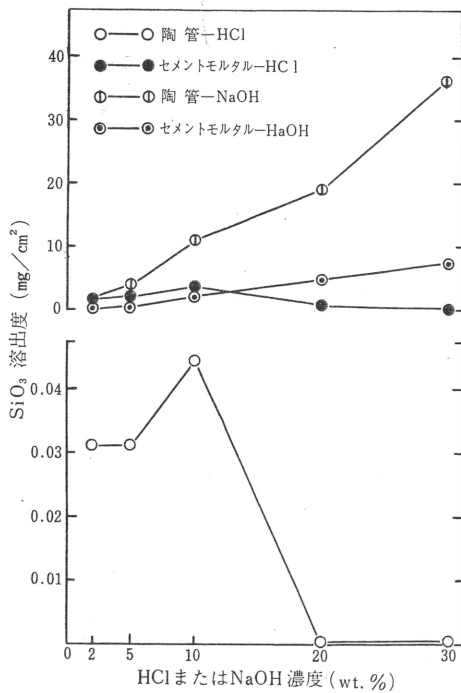


図8-1 HCl, NaOH溶液濃度と各化学成分の溶出量

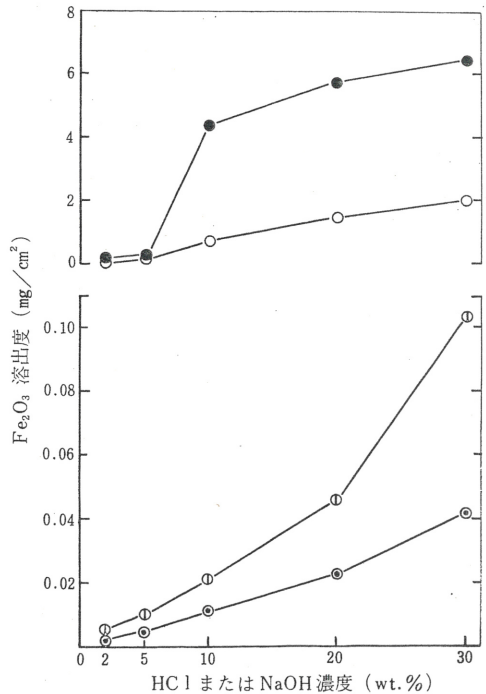


図8-3

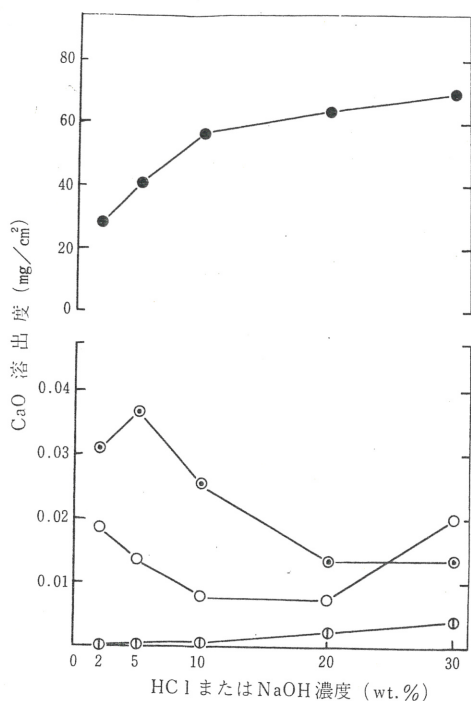


図8-4

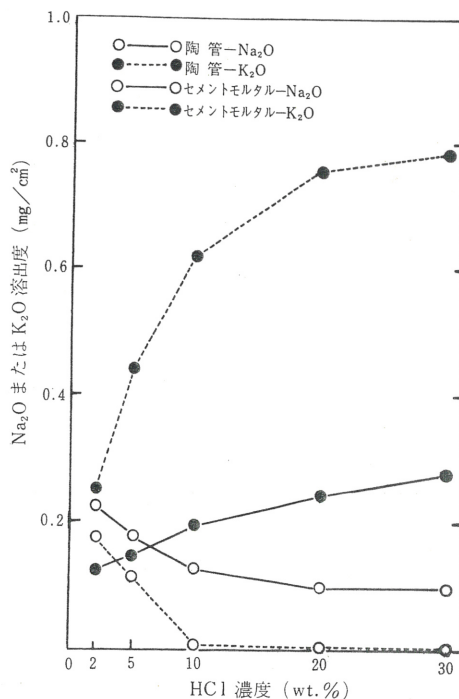


図8-6

まず、もっとも激しく侵食されるのは、セメント—塩酸間の反応である。この侵食作用は、低濃度の場合は、濃度の増加に伴い反応性は激増するが、溶液濃度が10%を過ぎると、濃度の影響をあまり受けなくなる。この傾向はシリカを除いたすべての溶出成分について一貫して認められる。溶出成分の大部分はカルシウムで、全溶出量の8割以上を占め、残りは、鉄、アルミナ、シリカ、マグネシアと少量のアルカリ類である。

次に溶出量が多いのは、陶管素地—水酸化ナトリウムの反応で、濃度が濃くなるにつれて、ほぼ直線的に溶出量も増加している。溶出成分はシリカが90%以上で、アルミナは少量溶出するが、鉄、アルカリ土類はほとんど溶出していない。

セメントモルタルは、水酸化ナトリウム溶液に対しては比較的安定しており、5%溶液では0.1%の重量減少を示すに過ぎない。しかし、30%溶液には1.4%の重量減少を示すので、濃い液の場合は使用上注意がある。

陶管素地は、塩酸にはほとんど侵食されず、溶液濃度の影響もあまり受けない。しかし、この反応において、鉄の溶出量は多く、濃度とともに溶出量は増加している。

以上の測定結果のみから、陶管、ヒューム管の良否を判定するのは、はなはだ危険であるが、本実験の結果が示す範囲では、酸性廃液の排水には陶管が適し、

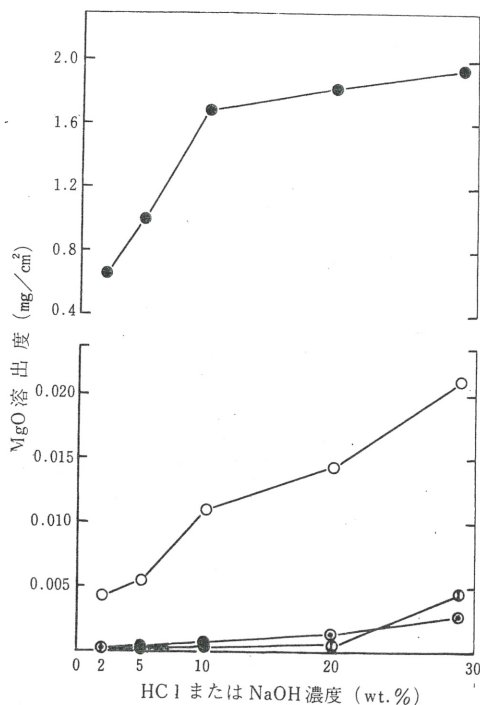


図8-5

弱アルカリ性の場合、ヒューム管が適している。なお、本実験は、ヒューム管ボンド部分のセメントモルタルについての検討したのであって、実際の製品にあっては、成形方法も異なり、骨材の砂利や鉄筋が入ってくるので、侵食状況はまた変わった様相を呈するであろう。

3. 3 原子吸光分析法による溶出成分の定量^(7),8)

本報に報告した化学分析値は、すべて原子吸光分析により得たものである。これは、①本研究では、実験の大半が溶液試料の化学分析で、分析操作が非常に多い、②溶出量が微量 ($0.01 \sim 50 \text{ ppm}/100 \text{ ml}$) で、重量法では定量不可能、③混入成分の分離操作が比較的複雑、④3.1.2項の初期溶出試験など、きわめて迅速に (数10秒で)、しかも微量の試料で分析する必要があったためである。

しかしながら、けい酸塩試料の原子吸光分析による分析例の報告は少なく、他成分の干渉による妨害も多いので、混入成分の影響や検量線法、標準物添加法の精度を検討する必要があった。以下、本実験に採用した実験条件の設定と、設定の経緯について述べる。

3. 3. 1 標準溶液の調整

各種標準液、その他の試薬は、すべて JIS 特級を用い、JIS K 8003「試薬試験用基準原液および限度基準液の調整方法」により調整し、使用の都度、溶媒で希釈して用いた。

3. 3. 2 測定条件の設定

中空陰極ランプの電流値は、放電電流を各段階的に変化させ、ランプ電流値とスペクトル線強度を比較検討し、吸光度の安定性、試料溶液の濃度、ランプ寿命などから、マグネシウム、カルシウムは 10 mA 、鉄、シリコン、アルミニウムは 15 mA 、ナトリウム、カリウムは 25 mA に設定した。

試料溶液燃焼系は、空気圧を増すと吸入量が増し、吸光度は増大し、アセチレン流量を変化させると吸光度も変化する。吸光度が最大値に近く、しかもフレイムが安定しているものとして、一般の低温型元素の分析には、アセチレン圧 $2.5 \text{ kg}/\text{cm}^2$ 、流量 $3 \text{ l}/\text{min}$ 、空気圧 $1.8 \text{ kg}/\text{cm}^2$ 、流量 $13 \text{ l}/\text{min}$ を基準に選び、適宜変化させて使用した。シリコン、アルミニウムなどの耐火性元素の分析には、助燃剤に亜酸化ちっ素ガスを用いた。この場合、吸光度は燃焼ふん囲気の影響を大きく受け、還元炎になればなるほど吸光度は増大するが、あまりアセチレン量を増すと、バーナースリットに炭素粒子が沈積し、測定精度を低下させる (ベースラインが上がる) ので、測定に当っては、助燃ガス圧 $1.8 \text{ kg}/\text{cm}^2$ 、流量 $6 \text{ l}/\text{min}$ 、アセチレン圧 $0.8 \text{ kg}/\text{cm}^2$ は一定にし、アセチレン流量をアルミニウムは $4.5 \text{ l}/\text{min}$ 、シリコンは $4.9 \text{ l}/\text{min}$ で測定した。

バーナー角度は、溶液濃度に応じて $0^\circ \sim 90^\circ$ まで、その都度変化させて用い、共鳴吸収線は、主共鳴線、副共鳴線を併用した。分光器のスリット幅は、カリウムの場合は 1.0 mm を用い、他はすべて、 0.18 mm を用いた。

3. 3. 3 溶媒、共存イオンの影響と定量方法

本研究の中、耐酸れんがの混酸処理溶液試料の共存成分は、シリコン、アルミニウム、鉄、カルシウム、マグネシウム、カリウム、ナトリウムと微量のマンガ、チタン、鉛などと、溶媒に含まれる硫酸、硝酸、塩酸である。そこで、各成分毎に、分析試料溶液と近似量の含有溶液を調整し、これに妨害すると考えられる各成分を、実際量の約5倍まで添加した場合の吸光度に及ぼす影響を検討した。その結果、耐酸れんが処理溶液の分析操作において、特に問題となるのは、溶媒の混酸であり、陽イオンはこの程度の共存量ではほとんど影響がない。そこで、分析検量線の作成に当り溶媒に10%混酸を用いて調整したところ、良好な測定結果が得られた。

一方、陶管素地、セメントモルタルの耐薬品抵抗性比較試験では、各成分の溶出量が多く、相互に干渉する危険性があること、高濃度薬品溶液を使用するため溶液の粘性が高く、スリットバーナーでは吸入量が安定しないこと、などの理由から、標準物添加法により定量した。その結果、各吸光度の間には良好な直線性が認められた。

以上が測定条件を設定した概要である。

3. 4 JIS R 1503 耐酸試験平面法の問題点

JIS規格に定められた耐酸試験方法には、試験体を粉砕して試料とする粉末法と、円柱状に切断研磨してその表面からの酸による溶解減少量を測定する平面法との2方法がある。本研究で平面法を採用した理由は、粉末法では、粉砕することにより試験体の組織が破壊されること、粒度分布が一定せず、各試料間の比較が困難なこと、焼成温度の低い試験体やセメントモルタルからは、その製品性能を代表する試料が得難いことなどによる。

しかしながら平面法も決して満足な試験方法とは言えず、次に述べるような問題点を含んでいる。

(1) 試料の大きさについて

JIS規格による試料の大きさは、径約 10 mm 、高さ約 10 mm の円柱、と規定されている。このような試料は、比重を 2.6 として計算すると、面積約 4 cm^2 、重量約 2 g となり、JIS R 1501に規格されている一種の品質規格平面法による耐酸度 $0.1 \text{ mg}/\text{cm}^2$ を検出するためには、酸処理前後の重量変化を 0.4 mg まで正確に測定

しなければならない。しかしながら、これは通常の精密化学天秤では、測定誤差範囲内であり、測定不可能と言わざるを得ない。

(2) 酸処理後の試験体の洗浄について

酸処理を終えた試料は、酸を除去したのち、水中でタワシを用い白粒白濁が認めなくなるまでみがく、との操作が規定されているが、この程度の洗浄では、試料の組織内部に侵入している酸基を完全に除くことができず、さらにエチルアルコールで洗浄しても、乾燥後秤量すると重量増になっていることが多い。そこで筆者らは、酸処理した試料を 300ml ビーカーに移し、これに蒸留水を満し、1 時間煮沸し、この洗液を温水で置換えし、さらに 1 時間煮沸する操作を繰り返し、各操作毎に熱水洗液中の塩素イオン、硫酸イオンの存在を硝酸銀溶液、塩化バリウム溶液を用いて、それぞれ調べたところ、この熱水洗浄操作を 5 回以上繰り返さないと、完全には脱酸しないことを示した。この洗浄操作が不十分であると、試料が酸に溶解した量よりも付着量の方が大きくなり、重量増の形で測定される。しかし、この洗浄処理により、試料の一部が、熱水に溶解することは免れ得ない。

(3) 処理時間と重量減少量の測定について

先に述べたように、試料の溶解割合は必ずしも処理時間と直線関係にはなく、短時間の薬品処理では、十分製品の性能を代表しているとは言えない。また短時間の薬品処理では溶出量が少なく、測定誤差範囲内の重量変化しか起らない、などの理由から JIS 規格の 5 時間処理ではみじかすぎる。図 1 の重量変化曲線に、比較的直線性が認められるようになるのは、15 時間を経過してからであるので、重量変化から製品性能を判定するには、少なくとも 20 時間程度の処理時間があるのではないだろうか。しかし、20 時間処理しても、多くの試料は測定誤差付近の重量変化しか起らない。したがって試料の大きさ、処理条件など、再検討する必要があると思う。

以上は、JIS 規格中に散見される問題点を耐酸試験平面法について述べた次第である。これとは別に、他の薬品処理の場合には、ある種の薬品は、試料中の素地成分と反応結合して、重量増になることもある。この場合、製品の耐薬品性を判定するのに、重量変化の他に、溶出成分を直接定量する必要性も生じてくる。ここで問題となるのは、処理容器からの溶出成分の混入で、JIS R 1503 規格の硬質フラスコを使用するとアルカリ類の混入は避け難い。そこで本実験では、二

重ふた付きポリエチ容器を使用したところ、十分測定可能であった。この危険視される点は、ポリエチ容器の熱による変形、密封不十分による溶液の揮発と濃度変化などであるが、本実験に供した全試料（約 200 点）について、処理液の揮発量を知るため、処理液の重量変化を測定したが、重量減を示したのは、2、3 でその量も 0.01% 程度であり、90℃ ではほとんど問題にならない。しかし密閉容器のため、試料は蒸気圧の影響を受けている。

4. ま と め

(1) 石英—長石—カオリン系耐酸磁器に配合する融剤の長石は、カリ系統のものを選り、ち密に焼結させると耐酸性は向上する。

(2) 炆器素地に含有する鉄は、耐酸性を低下させるので、鉄含有量の少ない原料を用いる必要がある。

(3) 陶管は耐酸性にすぐれているが、耐アルカリ性に乏しい。

(4) ポルトランドセメント製品は、耐アルカリ性はあるが、酸により激しく侵食される。

(5) けい酸塩試料の分析にも、原子吸光分析法が適用できる。

(6) JIS R 1503 規定の平面法による耐酸試験方法には、操作上の問題点が含まれている。

付 記

本研究にあたり、試験体の提供と試料の作成にご協力下さった愛知陶管工業株式会社に、謝意を表します。

文 献

- 1) JIS R 1501「化学工業用耐酸陶磁器の一般通則」
- 2) JIS R 1503「化学工業用耐酸陶磁器の試験方法」
- 3) 素木洋一、セラミック外論 (3), 29 (1967), 窯業協会。
- 4) 長野蘭蔵、セメント・コンクリート No. 253, 101 (1968)。
- 5) C. Bardin, Interceram, (253), 133 (1965)。
- 6) J. H. Walton, J. Appl. Chem., 16, Jan., (1966)
- 7) W. T. Elwell and J. A. F. Gidley, Atomic-Absorption Spectrophotometry, (1966), Pergamon Press Ltd..
- 8) 遠藤芳秀, 畑俊彦, 中原悠紀, 分析化学 (17), 679 (1968)。