

ハロイサイトとハロゲン化アルカリの加熱変化

山口一裕・草野圭弘・福原 実・土井 章

岡山理科大学工学部応用化学科

(1990年9月30日 受理)

緒言

備前焼の代表的模様である火だすきの形成機構の研究により、火だすきの表面にはその発色に関係のあるヘマタイト (Fe_2O_3) およびコランダム (Al_2O_3) が形成していることが明かとなった¹⁾。このコランダムは備前焼粘土中の主要粘土鉱物であるハロイサイトと稲わら中の塩化カリウムとの反応により形成すると考えられた²⁾。一方、ハロイサイトは窯業原料の代表的な粘土鉱物であり、無機塩との高温下での反応は工業的にも重要であると思われる。したがって、本研究ではハロイサイトと種々のハロゲン化カリウム (塩化カリウム, 臭化カリウム, ヨウ化カリウム) との加熱過程における反応機構について熱分析, 粉末X線回折, X線マイクロアナライザー等を用いて検討した。

実験

本研究に使用したハロイサイトは岐阜県土岐市大洞産のものであり、若干の石英 (3.6%) を不純物として含んでいる。このハロイサイトに特級試薬の塩化カリウム, 臭化カリウム, ヨウ化カリウムを種々の割合 (ハロイサイトと塩のモル比=1:0.6, 1:1, 1:2) で添加し、乳鉢中で乾式混合した。混合物を電気炉を用いて空気雰囲気下、昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ で $300^\circ\text{C}\sim 1300^\circ\text{C}$ の所定の温度まで加熱した後急冷して、粉末X線回折 (XRD) およびX線マイクロアナライザー (EDX) 用の試料とした。X線回折装置は理学電機製RAD-B型を用い、ニッケルフィルターによる $\text{CuK}\alpha$ 線を使用した。測定条件は電圧: 50 kV, 電流: 200mA, スリット: $1^\circ-0.4\text{mm}-1^\circ$, 走査速度: $4^\circ/\text{min}$ で行った。熱分析装置は理学電機製サーモフレックス TG-DTA ユニットを用いて、測定条件は空気雰囲気下で、昇温速度: $10^\circ\text{C}/\text{min}$, DTA: $\pm 100\mu\text{V}$, TG: 20mg とした。EDX 観察には堀場製EMAX-2200エネルギー分散型分析装置を用いた。

結果と考察

本研究に使用したハロイサイトおよび種々の割合のハロゲン化カリウムを添加した試料の熱分析を空気雰囲気下において行った。その結果、いずれのハロゲン化カリウムを添加した試料も同様の傾向を示したため臭化カリウムを添加した試料の結果を図1に示した。

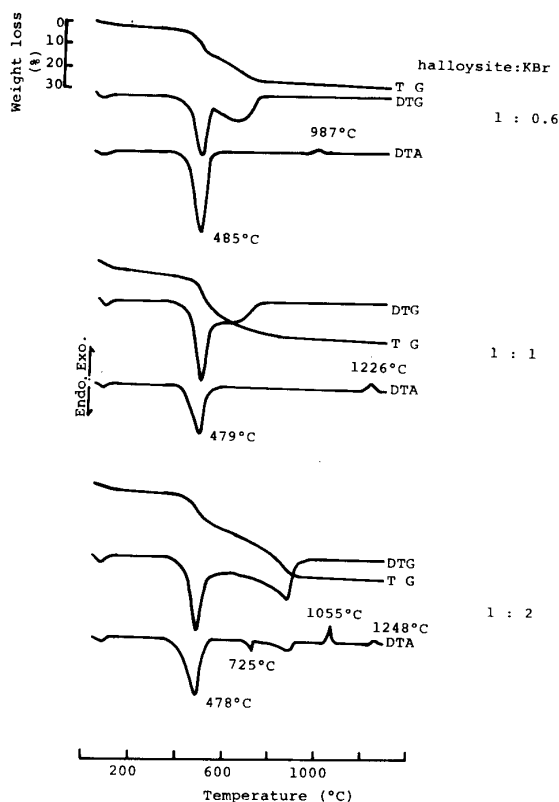
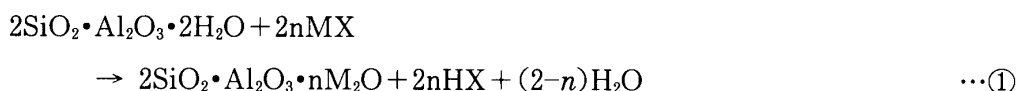


Fig. 1 DTA-TG and DTG curves of the mixtures of halloysite and KBr

ハロイサイトのみでは、DTA 曲線上の69°Cに吸着水・層間水の脱水による吸熱ピーク、515°Cに構造水の脱水による吸熱ピークと980°Cに γ -アルミナもしくはピネルの形成によると思われる発熱ピークが認められた。それぞれのハロゲン化カリウムを0.6モル以上添加するとハロイサイトの構造水の脱水の直後にハロイサイトのみときには見られなかった新しい減量のピークがDTG曲線上に現れた。また、ハロゲン化カリウムを1モル添加すると1226°C付近に新しい発熱ピークが現れ、2モル添加すると1040°C~1090°Cに新しい発熱ピークがDTA曲線上に現れた。

まず、ハロイサイトの構造水の脱水直後に現れる新たな減量について、山口らはハロイサイトに塩化カリウムを30 wt%添加した試料の加燃過程で生成する揮発成分について質量分析計を用いて検討した。それによると構造水の脱水直後の減量はハロイサイトと塩化カリウムとの反応により発生する塩化水素の気散により生じるとしている³⁾。また、HellerKallai はカオリナイトと種々アルカリ金属塩(MX)の反応について、カオリナイトは構造水の脱水過程においてアルカリ金属塩と反応するとし、次の反応式を提案した。



本研究では、各々のハロゲン化アルカリの添加量がモル比1:2のときには、構造水の脱水ピークのピーク温度は添加量の増加とともに低温側へ移行し、この傾向は特にヨウ化

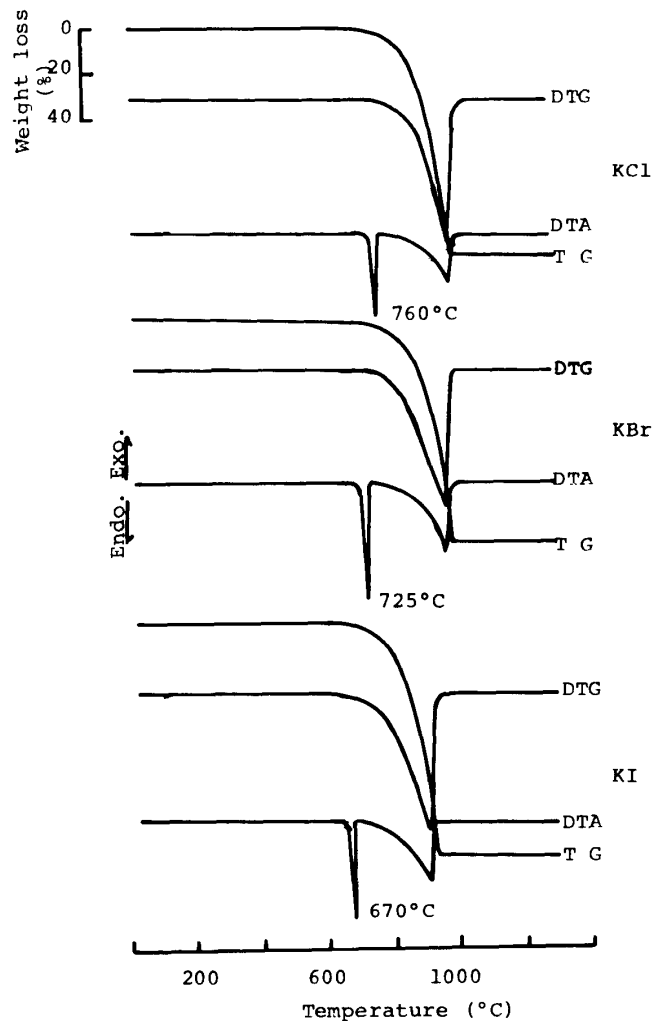
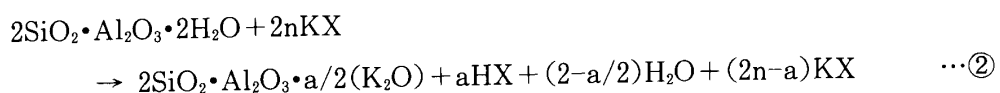


Fig. 2 DTA-TG and DTG curves of potassium halides

カリウムを添加すると顕著に見られた。また、塩化カリウムを添加すると、760°C、臭化カリウムを添加すると725°Cにそれぞれ新たな吸熱ピークと、900°C~1000°Cにブロードな吸熱ピークが現れた。そこで、これらの新たに現れた吸熱ピークを検討するために各々のハロゲン化アルカリの熱分析を行い、その結果を図2に示した。測定試料には各ハロゲン化アルカリをアルミナで希釈(1:1)したものを用いた。その結果、すべてのハロゲン化アルカリは融解後、急激に気散することが明らかとなった。したがってハロイサイトにハロゲン化アルカリを添加した試料の熱分析結果に見られた600~760°Cの吸熱ピークは未反応のハロゲン化カリウムの融解によるものと考えられ、900°C~1000°Cの吸熱ピークはそれらの気散により生じると考えられた。

以上の結果よりハロイサイトとハロゲン化カリウムの反応式はハロゲン化カリウムを過剰に添加した場合、



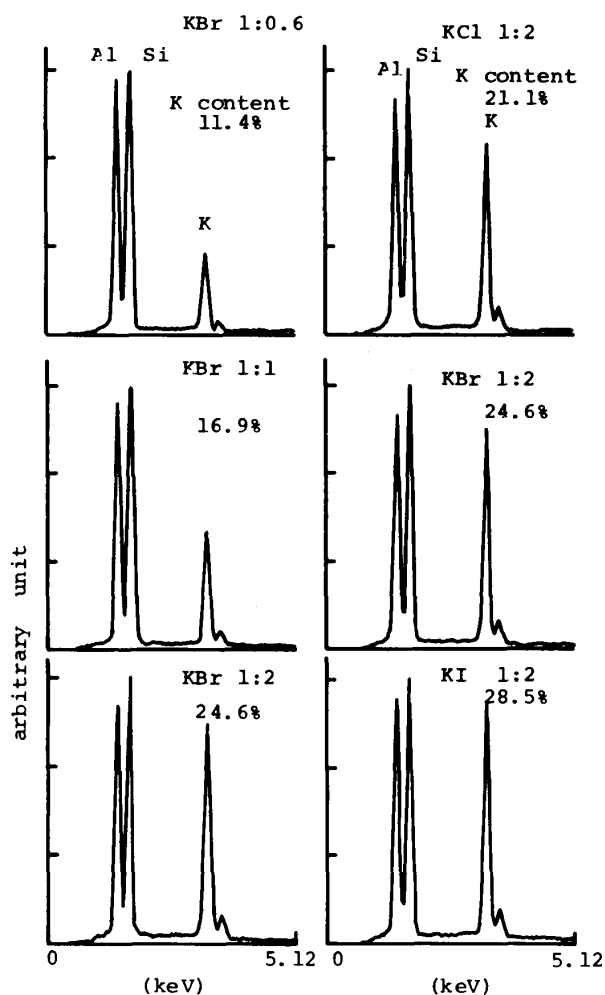


Fig. 3 EDX analyses of the mixtures of halloysite and KCl/KBr/KI

と表されると考えられた。ここで a はハロイサイトと反応したハロゲン化カリウムのモル数を示す。この a の値を各ハロゲン化カリウム添加混合物の 1300°C 加熱生成物のカリウム含有量より求めた。図 3 には臭化カリウム添加試料と添加比 1:2 のそれぞれのハロゲン化カリウム添加試料中のカリウム量の EDX 結果を示した。これによると臭化カリウムの添加量とともに加熱生成物中のカリウム量は増加し、添加量が 1 モル以下のときは a の値 (0.63 モル (不純物の補正を行った値) 添加したときは $a=0.62$, 1.0 モル添加したときは $a=1.0$) とハロゲン化カリウムの添加量とはほぼ一致した。また、 1300°C ではハロゲンの存在は認められなかった。その他のハロゲン化カリウムにおいても同様の結果が得られた。

添加量が 2 モルの場合、ハロゲン化カリウムの添加量と a の値は塩化カリウム、臭化カリウムでは一致せず、塩化カリウムでは 1.5 モル、臭化カリウムでは 1.6 モル、ヨウ化カリウムでは 2.0 モルとなり、ハロゲンの原子番号の増加とともにハロゲン化カリウムの反応量も増加した。この反応量の差は各ハロゲン化カリウムの融点および水に対する溶解

度の差等が考えられるが詳細についてはさらに検討する必要がある。EDX より求めたカリウムの反応量より②式の揮発成分について検討した。ハロイサイトに臭化カリウムを2.0 モル添加した場合、発生した揮発成分は臭化水素1.6 モル、水1.2 モル、未反応の塩化カリウム0.40 モルとなった。これらの揮発成分の合計はTG 曲線より求めた減量とよい一致が認められ、他のハロゲン化カリウムについてもすべて②式より仮定した揮発分量とTG より求めた減量とはよい一致が認められた。このことは②式がハロイサイトに加えたカリウム塩の種類の違いによらず成立することを示している。

したがって、ハロイサイトは構造水の脱水過程においてハロゲン化カリウムと反応して、ハロゲン化水素が生成し、ハロイサイトに対して過剰のハロゲン化カリウムは融点以上の温度において気散するものと考えられた。

DTA 曲線の1000°C以上の温度に現れた発熱ピークについてXRD を用いて検討した。ハロイサイトのDTA 曲線には980°Cに γ -アルミナもしくはスピネルの形成による発熱ピークが見られるが、ハロゲン化カリウムを0.6 モル添加するとこの発熱ピークのピーク強度は弱くなり、 γ -アルミナもしくはスピネルの形成量も減少した。また、1300°C加熱物中にはムライトは認められたが、クリストバライトは認められず、カリウム分と反応しガラス相を形成したものと考えられた。

ハロゲン化カリウムを1 モル添加すると新たに1226°C付近に発熱ピークが現れるが、これらのピークを検討するために、ハロイサイトに臭化カリウムを1 モル添加した試料の300°C~1300°Cまでの各温度での焼成物の粉末X線回折パターンを図4に示した。

1200°C~1300°C内で新たにリュウサイトが形成しており、したがって、1226°Cの発熱ピークは次の反応式で表されるリュウサイトの生成反応に起因するものと思われた。

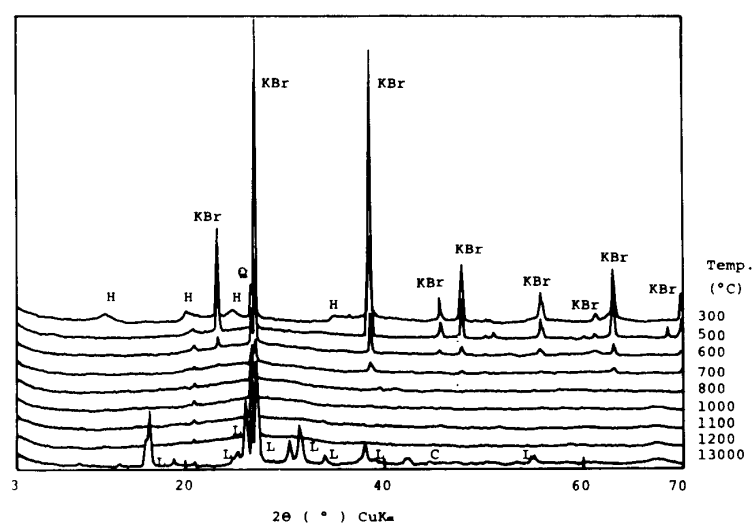


Fig. 4 Effect of heating temperatures on the x-ray diffraction patterns of a mixture of halloysite and KBr (halloysite:KBr=1:1)

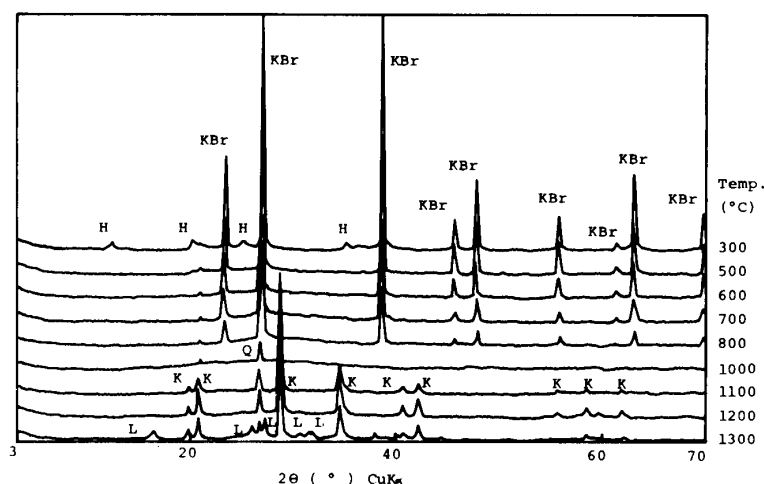
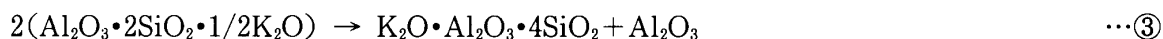


Fig. 5 Effect of heating temperatures on the x-ray diffraction patterns of a mixture of halloysite and KBr (halloysite:KBr=1:2)



ハロゲン化カリウムの添加量を2モルに増加すると、1040°C～1090°Cに新たに発熱ピークが現れた。図5にハロイサイトと臭化カリウムを2モル添加した試料の各温度での焼成物の粉末X線回折パターンを示した。発熱ピーク前後の温度での形成鉱物の変化より、この発熱ピークはカリオフィライトの形成に伴うものであると思われた。また、1200°C以上において現れている弱い発熱ピークはリュースサイトの形成に伴うものであると思われた。他のハロゲン化カリウムにおいても同様の結果が得られた。

以上の結果、昇温中のハロイサイトとハロゲン化カリウムとの反応は構造水の脱水過程で $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot n\text{K}_2\text{O}$ ($1 < n < 2$) で表される中間生成物とハロゲン化水素を生成し、過剰にハロゲン化カリウムを添加した場合、未反応のハロゲン化カリウムは融解後気散した。ハロイサイトに対するハロゲン化カリウムの反応量はヨウ化カリウムとの反応のとき最大になった。さらに、昇温すると、1040～1090°Cの発熱ピークで中間生成物からカリオフィライトが生成した。さらに、1240°C付近の発熱ピークでカリオフィライトからリュースサイトが形成されることが明かとなった。

参考文献

- 1) 福原実, 藤原峰一, 山口一裕, 土井章: 日本セラミックス協会学術論文誌, **97**, 1420, (1989)
- 2) 土井章, 藤原峰一, 福原実: 日化, 906, (1988)
- 3) 山口一裕, 草野圭弘, 福原実, 土井章: 日化, 927, (1990)
- 4) L. Heller-Kallai: Clay mineral, **13**, 221, (1978)

Phase Changes in the Heating Process of the Mixture of Halloysite and Alkali Halides

Kazuhiro YAMAGUCHI, Yoshihiro CUSANO,
Minoru FUKUHARA and Akira DOI

*Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering,
Okayama University of Science, 1-1 Ridai-cho, Okayama 700*

(Received September 30, 1989)

Hidasuki, a typical pattern on the surface of Bizen-yaki, was formed by the reaction between Bizen-clay and potassium chloride. Halloysite is one of the clay minerals in Bizen-clay. In this study we investigated the reaction between halloysite and potassium halide in the heating process. Halloysite reacted with potassium halide to form hydrogen halide and water in its dehydroxylation process. When excess potassium halide was added to halloysite, residual potassium halide melted and vanished at about 900°C through vaporization. When 1 mole of potassium halides were added to 1 mole of halloysite, leucite was formed with exothermic peak observed through the thermal analysis. Kaliophilite was formed with exothermic peak when 2 moles of potassium halides were added to halloysite at the temperatures of 1040–1090°C.