$\text{NH}_4\text{AlO}(\text{OH})\text{HCO}_3$ の合成*

加藤修三**・伊賀武雄**・幡野昭五***・伊沢雄一***

(**名古屋工業技術試験所, *** 大明化学工業(株))

Synthesis of $\text{NH}_4\text{AlO}(\text{OH})\text{HCO}_3$

By

Shuzo KATO**, Takeo IGA**, Shogo HATANO*** and Yuichi ISAWA***

(**Government Industrial Research Institute, Nagoya)
(***Taimei Chemical Industry Co., Ltd.)

A new aluminum compound, $\text{NH}_4\text{AlO}(\text{OH})\text{HCO}_3$ (AACH), was synthesized by adding an ammonium aluminum sulfate(AA) solution to an ammonium hydrogen carbonate(AHC) solution.

Because the large amount of HCO_3^- ion is required during the reaction, the initial concentration of AHC more than 1 mol/l is essential for the formation of the AACH. The lower the concentration of AA and/or the higher the reaction temperature, the larger the concentration range of AHC required for the formation of the new compound.

When an AHC solution is added to the AA solution, the formation of the new compound is rather difficult.

Identification of the new compound as $\text{NH}_4\text{AlO}(\text{OH})\text{HCO}_3$ is achieved by X-ray diffraction, infrared spectroscopy, DTA, TGA and chemical analysis.

[Received July 9, 1975]

1. ま え が き

粉末の焼結性はその製造履歴に大きく支配されることはよく知られている事実である。著者らもアルミナ粉末の製造履歴を変えると焼結性がかなり変化することを経験した¹⁾。その中で(ごく特殊な場合を除いて)出発原料すなわち、どのようなアルミニウム化合物を使用するかによって、得られるアルミナ粉末の焼結性の難易が決定されることを知った。

たとえば水酸化アルミニウムの製造条件を変化させることにより、それから得られるアルミナの焼結性は変わるが、どのような条件にしても気相分解法によって得られるアルミナ²⁾ほどの易焼結性は期待できないであろう。従ってこの気相分解法アルミナに匹敵するアルミナを得るためには現在までに知られているアルミニウム化合物からは可能性が少なく、未知の化合物に期待するほかはないように思われる。このため、その可能性を有する $\text{NH}_4\text{AlO}(\text{OH})\text{HCO}_3$ (以後、アンモニウム・アルミニウム・カーボネイト・ハイドロオキシaidの略として AACH と呼ぶ) の合成を試みた。

AACH と同形の化合物としては $\text{NaAlO}(\text{OH})\text{HCO}_3$ (ドーソナイト) および $\text{KAIO}(\text{OH})\text{HCO}_3$ が知られており、いずれもアルミン酸アルカリに二酸化炭素を吹込むことにより合成されている^{3,4)}。しかし、これらから得られるアルミナはアルカリを多量に含有し、アルミナ焼結体製造用としては使用できない。

そこで、著者らは加熱分解すればアルカリを残さず、アルミナ単味として得られる AACH に着目した。AACH と思われる新化合物は前記の合成方法では得られず、種々検討した結果、炭酸水素アンモニウム(以後 AHC と呼ぶ)溶液とある種のアルミニウム化合物たとえばアンモニウム明礬(以後 AA と呼ぶ)溶液との反応によって得られることが判った。しかし、合成条件、特に、重要と思われる反応液の pH、溶液の濃度あるいは反応温度を変化させると、AACH 以外の化合物の生成も予想される。このため、これらの合成条件と生成物との関連を明らかにした。

また合成したかなり純粋な新化合物について、X線分析、化学分析、DTA および TGA 測定、さらに赤外吸収スペクトル測定を行い、AACH であるかどうかの確

*本報を「アルミナ焼結体に関する研究、第9報」とする。

認を行った。さらに、この化合物の分解温度、真比重、この化合物を熱分解して得られる α -アルミナの焼結性などを測定した。

2. 実 験

2.1 合成実験

AACH と思われる新化合物（後述するように同定の結果、AACH であることが確認されたので、以後、AACH と記す）を合成するために、炭酸水素アンモニウム (AHC) と反応させるアルミニウム化合物としては硫酸アルミニウム、塩化アルミニウムのような可溶性塩なら何でもよいが、本実験ではアンモニウム明礬 (AA) を使用した、この場合の反応は次式によると思われる。

AACH を生成させるためには反応液の pH、溶液の濃度あるいは反応温度がある範囲内にあることが必要で、AHC 溶液（あるいは AA）に AA 溶液 (AHC) を加えても、かならずしも AACH は生成しない。このため濃度あるいは温度およびそれに伴う pH 変化と生成鉱物との関係を検討した。

合成条件は下記の範囲内で変化させた。AHC の濃度は 0.1~2.0 mol/l, AA は 0.01~0.2 mol/l の範囲を採用した。これより稀薄にすると生成量がきわめて少量となり、生成物の同定など以後の実験ができなくなり、また濃厚にすると、AHC, AA ともに溶解度を越えるおそれが生じる。反応温度は 35~60°C の範囲で変化させた。60°C 以上では AHC の分解がはげしくなる。

つぎに合成物を得るまでの操作を略記する。ビーカー中の AHC 溶液（液量 1 l）を所定温度にした恒温槽に入れ、溶液中心に深さ約 5 mm の渦巻が生じる程度に攪拌しながら、恒温槽に浸したビーカー中の AA 溶液（1 l）を、古江サイエンス製ローラーポンプにより 1 l/h の速度で AHC 溶液中に滴下した。滴下終了後、その温度で 20 分エージングを行い、析出物を傾斜法で 2 回洗浄し、吸引濾別後、100~110°C で乾燥し、試料とした。

2.2 生成物の確認

生成物は X 線回折あるいは必要に応じて化学分析により、その鉱物種、組成の確認を行った。さらに比較的高純度の AACH 試料について理学電機製 DTA, TGA 同時測定装置により DTA と TGA の測定を、日立 EP1-G 型赤外分光光度計により赤外吸収スペクトルの測定を行い、AACH としての同定、確認をした。

2.3 AACH の性状

高純度 AACH についてピクノメーターによる真比重の測定、水との反応性の検討、日本電子製 JSM-U 3 型走査型電顕による形態の観察などを行った。

3. 結果と考察

3.1 合成条件と生成鉱物

3.1.1 溶液濃度および反応温度と生成鉱物との関係

濃度および温度変化（両者とも後述するように pH 変化をとまなう）と生成鉱物との関係をしらべ、AACH の生成範囲を測定した結果を図 1 に示す。図 1 中の AACH, ペーサイトおよび無定形物は X 線的に同定したものでその代表的 X 線回折図を図 2 に示す。ただし、図 1 の実験では AA 濃度は一定で、0.01 mol/l の稀薄溶液を使用し、AHC 濃度は 0.1~2.0 mol/l の範囲で変化させた。使用液量は両溶液とも 1 l である。

反応温度の影響としては AHC 1 mol/l のデータを比

○ : AACH △ : Boemite × : Amorphous mineral

Fig. 1. Effect of the concentration of AHC and temperature on the formation of AACH.

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of some compounds formed under various conditions (a) amorphous, 0.01 mol/l AA, 0.3 mol/l AHC, 35°C (b) boemite, 0.01 mol/l AA, 0.3 mol/l AHC, 60°C (c) AACH, 0.01 mol/l AA, 2.0 mol/l AHC, 60°C.

較すると判るように、35~50°CではAACHとペーミイトが混在するが高温ほどAACH量が増加(黒丸、黒三角は含有率小を示す)し、60°CではAACHのみとなり、高温ほどAACHが生成し易い。しかし、その傾向は大きくはなかった。高温ほど生成し易くなる理由としては高温ほどAHCの分解量が多くなり、このため分離したNH₃の液中への溶解量が増加し、反応液pHが高くなること、高温ほど下記の(2)式のペーミイト生成反応速度より(1)式の反応速度が早くなることの2つが考えられる。

つぎにAHC濃度の影響ははっきりした効果が現われ、濃厚溶液でなければAACHが生成しないことが判った。AHC濃度を0.1から2.0 mol/lまで変化させたときのpH変化は0.1 mol/lで8.0, 2.0 mol/lで7.9程度で、ほとんど変らない。従ってAACH生成にはpHは重要な役割をせず(影響はあるが)、AHCの濃度自体が決定的因子となっていると思われる。

そこで、AHC濃度とAACH生成との関係を考察することにする。図1のAHC濃度0.7 mol/lではペーミイトのみを生成し、1 mol/lではAACHを生成することから、AACHを生成するためには最初のAHC濃度は0.7 mol/l以上、1 mol/l以下に存在するある限界濃度以上でなければならない。このことはAHCの初期濃度が2.0および1.5 mol/lについて、AHCの分解溶液の蒸発などを無視して滴下終了後のAHC濃度を計算すると、それぞれ0.96 mol/l, 0.71 mol/lとまだ濃厚なためにAACHのみが生成することからも証明される。しかし、固相AACHが溶液中に存在すると上記限界濃度以下でもAACHが析出することが実験的に認められる。たとえばAHC 1 mol/lの場合、最終濃度は0.46 mol/lとなり、限界濃度以下になっているにもかかわらずAACHのみ(反応温度60°Cのとき)を生成する。

どうしてこのようなことが起こるかについては次のように推定した。この場合、すでに存在するAACHと関連すると思われるので、固相AACHを基板として、このものが成長するような形で新しいAACHが析出するか、あるいは一旦ペーミイトとしてAACH上に析出し、それが熟成中に基板の影響を受けてAACHに変化するかのいずれかと思われる。このことが起こるためには当然、周囲のAHC濃度に限界があり、前述の限界とこの限界との濃度範囲は実験結果からあまり大きくはないと考えられる。

このHCO₃⁻がある程度以上存在することがNa型³⁾、K型⁴⁾の合成に際しても必要条件となっている。AA-CHを生成するための前述の条件が満たされないと(2)式の反応によりペーミイトが生成する。さらにAHC濃

度が0.3 mol/l以下、温度35°C以下では無定形のアルミニウム化合物となる。このものはペーミイトの原子配列の規則性が乱れたもので、図2のX線図で38°付近にわずかな盛上りが見られることからそれが証明される。

以上はAA濃度が0.01 mol/lという稀薄溶液についての結果であるが、濃度を高くした場合についても検討した。AA濃度を高くするとAACHとペーミイトとの境界線は図1よりAHCの高濃度側へ移動する傾向を生じる。すなわちAA濃度が高くなるほどAACH⁵⁾は生成し難くなる。しかし、その傾向は大きくはない。たとえば最濃厚な0.2 mol/l AAでも、40°Cで、AHC 2 mol/lではAACHのみを生成し、1.5 mol/lになるとペーミイトが混在するようになる程度である。この傾向を生ずるのはAA濃度が高いほどAHCを多量に消費し、AHC濃度が低くなることと、濃厚なAAほどpHが低い(0.01 mol/lでpH約3.3, 0.2 mol/lで約3.0)ことに起因すると思われる。

3.1.2 逆滴下 3.1.1ではAHCにAAを滴下した場合について述べたが、AAにAHCを滴下した場合についても検討した。

反応温度はAACHが生成し易い60°Cを採用したがAHCが1.5 mol/l以下ではすべての場合にAACHは生成せず、ペーミイトあるいは、無定形物が生成した。AHCが2 mol/lで、AAが0.05 mol/l以下でかつ熟成を充分したときにのみAACHが生成した。この結果、逆滴下ではAACHがきわめて生成し難いことが判った。その理由は反応初期には溶液pHが低いこととAHC濃度が低いことに起因する。ただAA濃度が低くかつAHC濃度が2 mol/lでかつ充分熟成したときにのみAACHが生成するのは次の理由による。

AHCの滴下開始時はAHC濃度、pHともにペーミイトを生成する条件を満たしペーミイトが析出する。その後、AHC濃度、pHも段々と高くなりAACH生成条件を満たすようになるが、先に析出したペーミイトのためか滴下終了時にはほぼペーミイトのみが存在する。その確認については現在実験中であるが生成物の状態からほぼ間違いないと思われる。このペーミイトが2時間の熟成中に、AHCの濃い状態すなわちAACHが生成し易い状態にあるためAACHに変化するものと考えている。この場合の滴下終了時のAHC濃度はAA濃度が0.01 mol/lおよび0.05 mol/lについてそれぞれ0.96 mol/lおよび0.80 mol/lと計算される。

3.2 AACHの確認

3.2.1 AACHのX線回折 比較的純度の良いAA-CHについてX線回折を行った結果を図2の最下段に示す。この試料はAHC濃度2 mol/l, AA濃度0.01 mol/l, 反応温度60°Cで得られたものである。この回折線と今

Table 1. X-ray analysis of synthetic $\text{MAIO}(\text{OH})\text{HCO}_3$ (M: alkali)

$\text{NaAlO}(\text{OH})\text{HCO}_3$		$\text{KAlO}(\text{OH})\text{HCO}_3$		New compound	
d (Å)	I/I_0	d (Å)	I/I_0	d (Å)	I/I_0
5.7	100	5.574	100	5.867	100
—	—	4.114	45	4.114	18
3.385	70	3.363	78	3.339	47
—	—	3.153	95	—	—
2.82	90	2.823	50	2.931	20
2.607	65	2.644	25	2.585	27
2.504	50	2.522	85	2.534	5
2.23	40	2.161	37	2.204	8
2.156	55	—	—	2.045	28
1.993	75	1.989	70	2.002	5
1.95	45	—	—	—	—
1.732	65	—	—	1.737	20
1.692	63	1.675	20	1.664	5
1.622	63	1.631	15	—	—

までに知られている合成 $\text{NaAlO}(\text{OH})\text{HCO}_3$ および合成 $\text{KAlO}(\text{OH})\text{HCO}_3$ の回折線との比較を表 1 に示した. AACH の最強線がきわめて強いためにその他の回折線強度が Na 型あるいは K 型にくらべ弱い点を除いて 3 者の間に類似した回折線が見られ, 構造的には Na あるいは K の位置に NH_4 が入ったものであることを予想させた.

3.2.2 AACH の赤外吸収スペクトル 比較的高純度の AACH についての赤外吸収スペクトルを図 3 に示し, これと合成 Na 型, K 型との比較を表 2 に示した. 表より明らかなように AACH の 3100 cm^{-1} での NH_4 伸縮の存在, 1550 cm^{-1} 付近での CO_3 伸縮の欠除および 845 cm^{-1} 付近の CO_3 変角の欠除を除いて類似した吸収を示し, 3 者が同形の構造であると推定され

Fig. 3. Infrared absorption spectra of AACH.

た.

3.2.3 AACH の DTA と TGA AACH に対する DTA および TGA 結果を図 4 に示す. 重量減の目盛りは 110°C のところを 0 とした. AACH はかなり吸湿し易く, 一度乾燥した試料を用いても 110°C までに吸着水による重量減が見られる. これは乾燥試料を手早くセットし測定すると, 吸湿による重量増が見られることから証明される. 測定は 1200°C まで行ったが DTA の吸熱ピークは 230°C 付近の 1 か所だけで分解は一度に行われると推定された. 同温度における重量減は 52.5% で, 完全に分解したときの理論値 63.3% よりかなり低いが, 減量はその後にも徐々に続き 1200°C では 62.4% でほぼ理論値と一致した. このことから生成物が $\text{NH}_4\text{AlO}(\text{OH})\text{HCO}_3$ に近い組成になっているものと思われる.

Fig. 4. DTA and TGA curves for AACH.

3.2.4 化学分析 比較的高純度が高いと思われる AACH について化学分析を行った. 分析方法は Al_2O_3 についてはキレート法, NH_3 については比色法, CO_2 については塩化バリウム法を用いた.

Table 2. The infrared absorption spectrum of $\text{MAIO}(\text{OH})\text{HCO}_3$ (M: alkali).

Assignment	$\text{NaAlO}(\text{OH})\text{HCO}_3$		$\text{KAlO}(\text{OH})\text{HCO}_3$		New compound	
	Wave No. (cm^{-1})	Strength	Wave No. (cm^{-1})	Strength	Wave No. (cm^{-1})	Strength
OH stretching	3280	s	3440	s	3400	s
NH_4 stretching	—	—	—	—	3100	s
CO_3 stretching	1550	vs	1540	s	—	—
	1400	vs	1400	s	1390	s
CO_3 stretching	1090	m	1100	m	1100	m
OH bending modes	950	s	990	s	980	s
CO_3 bending modes	858	m	866	m	858	m
	842	m	845	w	—	—
CO_3 bending modes	727	m	760	w	760	w
	695	ms	745	w	740	w
Al-O	—	—	660	w	—	—

その結果, Al_2O_3 として 36.64%, NH_3 として 11.47%, CO_2 として 29.89% であった. AACH の理論値はそれぞれ 36.69%, 12.23%, 31.65% であるので, 実験値とかなりよい一致が見られた. 実験値を示す式で示すと, $(\text{NH}_4)_{0.94}\text{AlO}(\text{OH})(\text{HCO}_3)_{0.95}$ となる.

以上の種々な測定の結果, 合成された新化合物は $\text{NH}_4\text{AlO}(\text{OH})\text{HCO}_3$ の示性式を持つものであることが確認された.

3.3 AACH の性状

3.3.1 水との反応 水との反応性をしらべるため, 60°C の水に 2~24 時間試料を浸漬し, 乾燥後, X線回折により鉱物種の同定を行った. 用いた試料は 2 種でいずれも AHC 濃度 2 mol/l, AA 濃度 0.2 mol/l, 反応温度 50°C で合成した AACH であるが, (a) 試料は合成後約 2 か月経過したもの, (b) 試料は合成直後のものである. 同定の結果は (a) 試料は 24 時間水浸後もまったく変化せず, AACH のみであった. (b) 試料は 図 5 に示すように 2 時間後にすでに一部ベーマイト化した, その後はベーマイト化は進まず, 24 時間後も X 線的には 2 時間後と同程度であった.

Fig. 5. X-ray diffraction patterns of AACH. (a) before and (b) after immersion in hot water (60°C).

この結果をどのように判定するかについてはデータ不足で断定はできないが, 少なくとも AACH は水と反応しベーマイト化する傾向があること, 合成直後のものは水との反応性に富む可能性のあることが指摘できるように思われる.

3.3.2 外観 走査型電顕により AACH の形態を観察した. 合成条件により形態は一定せず, いが栗状, 米粒状あるいは不定形などになる. 合成条件と形態との関連については検討中で別報で報告する予定である. いが栗結晶を 図 6 に示す.

3.3.3 真比重 ピクノメーターで AACH の真比重を測定し, 1.97 の値を得た. なお, 水と反応する可能性があるため測定用液体にはクロシンを用いた.

3.3.4 焼結性 AACH を 1280°C で熱分解して得られる α -アルミナについて焼結性をしらべた.

AACH の合成条件とそれより得られる α -アルミナの

Fig. 6. Microstructure of AACH.

焼結性との関係については別報⁵⁾で詳述するが, 適当な合成条件を選べば, それから得られる α -アルミナは 1600°C , 1 時間の焼成により 3.8~3.9 の焼結密度を示した. この値は固相分解したアルミナとして最も易焼結性の硫酸アルミニウムからのアルミナの 3.6 前後の値よりはるかにすぐれ, 気相分解法アルミナの 3.9 前後の値にほぼ匹敵するものである.

3.3.5 その他の性状 前述したように AACH はやや吸湿性があり, 230°C 付近で熱分解する.

4. む す び

炭酸水素アンモニウム (AHC) 溶液にアンモニウム明礬 (AA) 溶液を加えることにより新アルミニウム化合物 $\text{NH}_4\text{AlO}(\text{OH})\text{HCO}_3$ (AACH) が合成された. 主要なる実験結果と考察は次のようである.

AHC 濃度の高いほど, AA 濃度の低いほど, 反応温度が高いほど AACH は生成し易い. 特に AHC 濃度が重要因子で初期濃度が 1 mol/l 以上でないと AACH は生成し難い. これは反応時に多量の HCO_3^- が存在しなければならぬことを意味する.

AA 溶液に AHC 溶液を加えると AACH は生成し難くなる. これは AA 溶液の pH が低いためと思われる.

合成した新化合物は X 線回折, 赤外吸収スペクトル測定, DTA および TGA 測定そして化学分析により AACH であることが確認された.

AACH は水と反応し, ベーマイトを生成する可能性がある. その真比重は 1.97 であった.

謝 辞 本報告に校閲を頂きました名古屋大学 斎藤肇教授, DTA および TGA を測定された名古屋工業技術試験所第 5 部 佐野主任研究官に厚く感謝の意を表します.

- 1) 加藤修三, 第6回高温材料技術講習会テキスト, p. 49-62 (1973).
- 2) 加藤修三, 伊賀武雄, 井上弘人, 皿井博美, 昭和48年窯協年会講演要旨集, p. 32.
- 3) 権相旭, 金炳鳳, 石川平七, 工化, 74 [12] 2411-15 (1971).

- 4) 金炳鳳, 加藤忠蔵, 工化, 77 [11] 2075-80 (1974).
- 5) 加藤修三, 伊賀武雄, 幡野昭五, 伊沢雄一, 窯協, 印刷中

(7/9/1975 受付)

論文・Paper

いぶし瓦の表面状態におよぼす燻化条件の影響

田中 稔・元山宗之・石間健市・橋詰源蔵

(兵庫県立工業試験場)

Smoking Process in Manufacture of Smoked Rooftiles

By

Minoru TANAKA, Muneyuki MOTOYAMA, Ken-ichi ISHIMA and
Genzo HASHIZUME

(Industrial Research Institute of Hyogo Pref.)

Smoking process of rooftiles has been reviewed and discussed relating to the problems in the manufacturing process. Three types of carbons were observed by SEM. One is the smooth plane carbon layered parallel to the basal plane which contributed to the luster of smoked tiles. The others were droplet-like and fibrous carbons which decreased the surface luster. It was found that smooth plane carbon layer was formed mainly by the direct decomposition of hydrocarbon in contact with the heated clay surface. Droplet-like and fibrous carbons were considered to be formed by partial decomposition of hydrocarbon in gas phase. Hence dilution of hydrocarbon by inert gas and lowering the decomposition temperature were useful for the prevention of the formation of droplet-like and fibrous carbons. Smoking propane at 900~950°C for 30~40 min after dilution by nitrogen to one-fourth and passage through water has given the best silver-luster tiles. The so called "rust" in the smoked tiles was also discussed.

[Received July 11, 1975]

1. 緒 言

いぶし瓦は加熱された粘土素地に炭化水素を含むガスを接触させて素地表面に炭素を主成分とする炭素質膜(以下単に炭素膜と称する)を形成した後、炭素膜の燃焼がないように普通は窯を密閉して冷却する製造方法がとられる。

わが国で古くから用いられてきただるま窯、半倒焰窯とよばれるいぶし瓦焼成窯では、加熱室内の瓦素地が800~1000°Cとなった際に、“こくぼ”と名付けられる内容積の大きい燃焼室へ、松材、松葉、石炭、重油などの燃料を一度に投入して空気を断ち、乾溜することで炭化水素を生成させ、これを加熱室へ導く。この工程を燻化、地方によって“こみ”、“くすべ”、“いぶし”などと呼んでいる。欧米での smoking, blueing, Blaudämpfen

などの工程はすべて同様であるが、わが国で最近普及しはじめたいぶし瓦のガス焼成窯では、燻化にブタン、プロパンなど LPG の生ガスが使用されている。

このような工程で生ずる欠点として、製品に容易に除去し難い煤の付着、すなわち付着炭素といわれるもの、あるいはサビと称される茶褐色あるいは黒色の斑点や流紋、さらに表面剥離などが往々にして発生しており、とくに LPG による燻化の場合に著しい。これらの欠点の発生を抑え、良好な銀色光沢を有するいぶし瓦が安定して製造できる技術の確立は強く望まれるところである。一方、いぶし瓦の燻化に関する研究で、寺田¹⁾は松材を乾溜し、400°C 以下での CO₂, CO を主とするガス状溜出分と、その温度以上での CH₄, C_mH_n の液状溜出分を用い、粘土素地の鉄成分の還元状態および煤状物質の発