水酸化マグネシウムの分解と、生成する マグネシアの焼結性状

浜 野 健 也

(東京工業大学)

17. Dehydration of Magnesium Hydroxide and Sintering Behaviour of its Compressed Body

By

Kenya HAMANO

(Tokyo Institute of Technology, Tokyo)

Structural changes of magnesium hydroxide and its decomposition product, magnesia, with heat treatments were examined by means of powder X-ray diffraction, and the sintering behaviour of the compacts of magnesium hydroxide was also studied.

Magnesium hydroxide began to decompose by 2 hrs soaking at 300°C. During the decomposition, the crystallite size of magnesium hydroxide initially decreased, then increased to a certain maximum and then decreased rapidly, with raising temperature or prolonging soaking time. Its lattice parameter, c , also changed similarly, i.e. increased initially to a certain maximum, and then decreased rapidly. These changes could be explained clearly by ionic diffusion processes proposed by Taylor et al³⁾. From the results thus obtained, a detailed mechanism of the decomposition process was inferred.

Magnesia formed by the decomposition of magnesium hydroxide at low temperatures showed a larger lattice parameter than that of the usual magnesia. With raising temperature, the parameter decreased gradually and approached to 4.211 Å at about 1400°C. Above that temperature, no further change was observed. Magnesia formed at low temperatures also showed a distorted cubic lattice, whose [111] direction was somewhat contracted compared with any other directions. The distortion was not released, even when the magnesia was fired to considerably high temperatures.

Small tablets were prepared by compressing magnesium hydroxide, and fired according to various schedules. Bulk density of the compacts decreased rapidly at about 500°~700°C, due to the decomposition of the hydroxide, but little change was observed in the temperature range 700°~900°C. Above 900°~1000°C, sintering of the compacts progressed gradually with firing temperatures. From the results obtained, it is inferred that the sintering behaviour of the compacts consisting of magnesium hydroxide is not governed by the structural factors of magnesia formed, except during the period of the decomposition of the hydroxide, but is rather greatly governed by other external factors such as firing temperature, soaking time etc.

[Received Sept. 9, 1965]

1. 緒 言

水酸化マグネシウムを出発原料とした場合のマグネシアの焼結に関する研究の一部として、すでに $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の脱水過程の動力学的な検討を行なった結果を報告した¹⁾。水酸化マグネシウムの脱水過程における構造的な変化については、すでに Taylor ら³⁾の報告などがあるが、彼等の試料は不純物を含む天然の試料で、高純度の水酸化マグネシウムについてはまだこのような報告が行なわれていない。このような研究には単結晶試料の使用が望ましいが、現在そのようなものを入手することができないので、高純度の水酸化マグネシウム粉末試料を用

い粉末 X 線法によって、分解過程での $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の構造的変化、生成する MgO の性質などを検討し、それらの結果から $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の分解機構を推論した。

またこのような $\text{Mg}(\text{OH})_2$ や MgO の構造的な変化と関連して、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 成形試験片の焼結性状を検討した。

これらの結果を総括して報告する。

2. 水酸化マグネシウム試料と前処理

実験には関東化学株式会社製の鹿印特級試薬の水酸化マグネシウムを使用した。この試料の性質の詳細はすで

に報告してある¹⁾ので、その主要な結果のみを簡単に再録する。この試料は顕微鏡観察、X線回折試験、さらに示差熱分析測定から、ほとんど不純物を含まない純度の良い $\text{Mg}(\text{OH})_2$ で、その化学分析値は次の通りである。

SiO_2 Fe_2O_3 Al_2O_3 CaO MgO Na_2O K_2O lg.loss
— 0.008 0.008 0.086 64.40 0.33 0.040 35.10

(分析者：協立化学研究所)

またこの $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の形状は、長さ $3\sim 10\mu$ 、太さ 1μ くらいの、大きさの比較的小さな繊維状である。六方晶系に属し、算出されたその格子定数は $a=3.14\text{ \AA}$ 、 $c=4.77\text{ \AA}$ 、底面方向には $500\sim 900\text{ \AA}$ と比較的良く配列しているが、(001) 面、結局 c 軸方向の重なりは $200\sim 300\text{ \AA}$ で比較的悪い $\text{Mg}(\text{OH})_2$ である。

この $\text{Mg}(\text{OH})_2$ を、全く結合剤を加えずに、直径 20 mm 、高さ約 7 mm の試験片に、大部分のものは 800 kg/cm^2 の圧力で、また一部のものは成形圧の影響を検討するため、 $300\sim 1500\text{ kg/cm}^2$ の各圧力で、それぞれプレス成形した。成形試験片の成形圧と生状態での嵩比重との関係は図-1 の通りである。

Fig. 1. Dependence of the bulk density of the raw MgO compacts on the pressure of compression.

試験片の焼成は、 $300\sim 900^\circ\text{C}$ の場合は予め所定の温度に加熱してある白金電気炉に直接挿入し、また $1000\sim 1500^\circ\text{C}$ の場合は 500°C まで約 80°C/min で加熱した後、各所定の温度まで急熱し、それぞれの温度で、最高 8 時間まで保持し、多くの場合、直ちに炉外に取出して空冷、一部の試験片は炉冷した。これらの試験片はいずれも白金板に乗せて焼成し、耐火物との反応を防いだ。さらに $1600\sim 1900^\circ\text{C}$ の焼成は酸素-都市ガス炉で行ない、各所定温度に 2 時間保持した後、炉冷 (約 10°C/min) した。ガス炉焼成の場合は同一試験片を 3 個重ねて炉中に挿入し、実験にはその最上部の試験片のみを使用した。

3. 焼成試験片の組成鉱物とその量的変化

まず各温度に焼成した試験片の組成鉱物の概略を検討するため、試料粉末について X 線回折試験を行なった。その結果、認められた鉱物は $\text{Mg}(\text{OH})_2$ と MgO のみであった。低温度範囲での各試験片の組成鉱物を、表-1

Table 1. Mineral constituents of the fired compacts.

Soaking time	15 min	30 min	1 h	2 h	4 h	8 h
temp.						
300°C	H	H	H	H	Ow	H O H O
330°C	H	H	Ow	Hm	Om	Hw
380°C	H	Hm	Om	Hww	O	O
450°C	H	O	Hw	O	O	O
550°C	Hw	O	O	O	O	O
700°C	Hww	O	O	O	O	O
900°C	O	O	O	O	O	O

H : $\text{Mg}(\text{OH})_2$, O : MgO ,
m : medium, w : weak ww : very weak.

に総括して示す。 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ は 300°C の低温度でも 2 時間保持すると分解して少量の MgO を生成し始める。この分解は温度が高いほど急速で、 900°C になると 15 分以内で分解し終り、 MgO のみになることがわかる。

さらに組成鉱物の量的変化を検討するため、各試料に内部標準として $5\sim 18\mu$ 範囲の石英粉末を重量比で 1:1 の割合に加えて X 線回折を行ない、石英の (100) ピークの高さに対する、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の (001)、 MgO の (222) のそれぞれピークの高さと半価幅の積の比を見掛けの含有量として算出した。得られた結果の一部を図-2 に示す。図から $\text{Mg}(\text{OH})_2$ は温度の高くなるほど、また保持時間の長いほど急速に減少し、 MgO は逆に温度が高く、時間の長いほど急激に増加することがわかる。全般的にみて MgO は $450\sim 550^\circ\text{C}$ までの温度範囲で急に生成した後、それ以上は温度を上昇させても量的にほとんど変化しなくなる。この量的変化についてさらに数値的な検討を試みたが、明らかな結果は得られなかった。

Fig. 2. Changes of the relative amounts of the constituent minerals of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ compacts with firing temperature and time. open circle : $\text{Mg}(\text{OH})_2$, solid circle : MgO

4. 焼成にともなう $\text{Mg}(\text{OH})_2$ と MgO の

クリスタリットの大きさの変化

前章の結果から、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ は 300°C 以上に加熱すると分解して MgO を生成することがわかった。この分解過程で $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の (001) 面は MgO の (111) 面

Fig. 3. Changes of the crystallite size of $\text{Mg}(\text{OH})_2$, calculated using the (001) diffraction peak, with soaking time.

に引継がれる²⁾。それ故まず $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の (001), また参考のため (110) の回折ピークによるクリスタリットの大きさを, 前述の石英を内部標準として X 線的に算定してみた。図-3 は (001) による結果であるが, 300°C に保持すると, クリスタリットの大きさは, 1時間くらいまでは規則的に小さくなるが, さらに長時間になると逆に大きくなる。しかし 4 時間以上になると再び保持時間とともに小さくなる。330°C に保持した場合は 0.5 時間までは小さくなるが, それ以上になると一度大きくなり, 1 時間を越すと再び小さくなる, というようにすべての変化が短時間で起るようになる。380°C 以上になると一度大きくなる変化が, 実際には起っているのかも知れないが, 認められなくなり, 保持時間とともに, しかも短時間で急速に小さくなる。

Fig. 4. Changes of the crystallite size of $\text{Mg}(\text{OH})_2$, calculated using the (001) diffraction peak, with firing temperature.

温度を上昇した場合の変化も全く同じで, 図-4 に示したように, 保持時間の短い場合は, クリスタリットの大きさは, 温度の上昇とともに, 最初一度小さくなった後, 逆に大きくなり, 15 分保持の場合は 450°C, 30 分では 400°C, 1 時間では 350°C, 2 時間保持の場合は多分 300°C 以下で, 結局各温度での保持時間の長いほど低温度で, それぞれ一度最大になった後, 再び小さくなる。しかし総体的に見て, その小さくなり方はそれほど急激でない。(110) の回折ピークによって算出したクリ

Fig. 5. Changes of the crystallite size of $\text{Mg}(\text{OH})_2$, calculated using the (110) diffraction peak, with soaking time.

スタリットの大きさの変化は図-5 の通りで, 全体の傾向はやはり (001) ピークによる場合と同じ過程を経るものと考えられる。このように $\text{Mg}(\text{OH})_2$ は分解過程でクリスタリットの大きさが一度大きくなるが, この時の最大の大きさも, 決して初めの大きさを越えないこと, また (001) による値の変化にくらべ, (110) による大きさの減少が著しく大きいことが注目される。

次に生成する MgO のクリスタリットの大きさを, 同じようにして算出した。測定には多数の回折ピークを使用した, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ と一部重複したり, 強度が弱過ぎたりして, 全部を一様に比較することができなかった, (220) および (222) のピークによる結果のみを総括する。図-6 は (220) ピークによる結果であるが, クリ

Fig. 6. Changes of the crystallite size of MgO , calculated using the (220) diffraction peak, with soaking time.

スタリットの大きさは, その値が大きくなると相当にバラついて来るが, 全体的な傾向としては, 保持時間 0.5 ~ 1 時間まではクリスタリットは徐々に大きくなるが, それ以上保持時間を延長しても余り変化しなくなる。この結果から, 少なくとも 4 時間保持すればクリスタリットの大きさは, その温度における平衡値にほぼ近付くと認められるので, 各温度に 4 時間, 1600°C 以上では 2 時間, 保持した場合の結果のみをとって, 焼成温度との

Fig. 7. Changes of the crystallite size of MgO, calculated using the (220) and the (222) diffraction peaks, with firing temperature.

関係を図示すると、図-7 のようになる。値が大きくなると相当にバラついてくるが、総体的な傾向としては、MgO のクリスタリットの大きさは、温度の上昇とともに徐々に、1300°C~1400°C 以上になると急速に、それぞれ大きくなる。さらに回折ピークの次数とクリスタリットの大きさとの相互関係を検討したが、明らかな関係はなく、生成する MgO が特に内部歪を受けていたり、積重ねに著しい不整があることは認められなかった。また試験片の成形圧によっても、MgO のクリスタリットの大きさは規則的な変化を示さなかった。

5. 焼成処理による $\text{Mg}(\text{OH})_2$ と MgO の格子定数の変化

加熱中に分解する $\text{Mg}(\text{OH})_2$ のクリスタリットの大きさが、加熱条件によって規則的に変化することがわかったので、次に格子定数値、 c の変化を検討してみた。石英を内部標準として、(001) ピークによって算出した結果を図-8, 9 に総括して示す。関係は比較的規則的で、例えば 300°C に保持した場合には、 c の値は 30 分で一度最大になった後、1 時間まで少し小さくなり、その後は保持時間とともに大きくなる。しかし 4 時間以上に

Fig. 8. Changes of the lattice parameter, c , of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ with soaking time at various temperatures.

Fig. 9. Changes of the lattice parameter, c , of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ with firing temperatures.

なると逆に時間とともに小さくなる。このような傾向は保持温度が高くなっても多分同じようであるが、 c の値が最大になる時間が、300°C の 4 時間くらいから、450°C の 15 分くらいに、保持温度が高くなるとともに短くなり、それを越すと c は急速に小さくなる。温度を上昇した場合も、その変化の傾向は全く同じである。そして $\text{Mg}(\text{OH})_2$ は、 c の値が 4.77 Å 以下になると、結局、初めの値 4.77 Å よりわずかに小さくなると消失し、もはや $\text{Mg}(\text{OH})_2$ としては認められなくなる。

次に生成する MgO の格子定数を検討した。低温度で分解生成させた MgO は高角度範囲で良好な回折ピークを示さないで、1100°C 以下の温度範囲では (222) の回折ピークを、また 1500°C では (420), (331) および (400) の 3 回折ピークを用い、それぞれ内部標準として添加した石英の回折線を基準として格子定数を算出した。各保持温度について、保持時間との関係を示すと図-10 のようになる。保持時間の短い間は MgO は大きな格子定数を有するが、300°C では 2 時間、保持温度の高くなるほど短時間になり、例えば 700°C ではたぶん 15 分以内で、格子定数は急激に小さくなり、それ以上は温度保持をつづけてもほとんど変化しなくなる。

以上の結果から、少なくとも各温度で 4 時間保持すれば格子定数値はそれぞれの温度でのほぼ一定値に達することがわかったので、次に 550°C 以上の各温度で、そ

Fig. 10. Changes of the lattice parameter of MgO with soaking time at various temperatures.

Fig. 11. Changes of the lattice parameter of MgO formed from $\text{Mg}(\text{OH})_2$, with firing temperatures.

それぞれ4時間保った試料について、上記の高角度範囲の3回折線を用いて格子定数を算出し、焼成温度との関係をとると図-11のようになる。550°Cの低温度で生成したMgOは4.214 Å位の格子定数を有するが、この値は温度の上昇とともにほぼ直線的に減少し、1300~1400°Cで4.211 Åくらいになる。しかし1400°C以上では温度を上昇してもその値はほとんど変化せず、 $4.211 \pm 0.000_3$ Åの一定値になることがわかる。

さらにMgOの格子定数と試験片の成形圧との相互関係を検討したが、これらの間には規則的な関係を認められなかった。

6. 分解過程での $\text{Mg}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{MgO}$ の変化

以上の実験結果を総括して、水酸化マグネシウムの分解過程で起る、 $\text{Mg}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{MgO} + \text{H}_2\text{O}$ の変化を考察してみる。すでに述べたように、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の(001)面の密充填層はほぼそのままMgOの密充填層(111)面に引きつがれる。 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の(001)面の面間隔 c は、大体の傾向として、分解過程で一度幾分大きくなった後、急激に小さくなる。この変化の大きさは、初めの値に対し、最大0.4%くらい、約0.02 Å、一時的に拡大し、また初めの c の値より0.2%くらい小さくなるとMg(OH)₂としては存在しなくなることがわかる。

$\text{Mg}(\text{OH})_2$ の分解機構について、従来のbrucite結晶中の各部分で $\text{OH}^- + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ + O^{2-} の反応が起るとする均質反応機構に対して、最近BallとTaylor³⁾は陽イオンの拡散移動にもとづく不均質反応機構を提案している。前述の面間隔 c の規則的な伸縮の過程はTaylorらこの機構を仮定すると、良く説明することができる。Taylorらによれば、まずbrucite層中のプロトンが外側に拡散し、周囲の OH^- イオンと結合して H_2O となって脱出す

る過程が仮定される。このような機構が実際に起るならば、この段階でそれまで電氣的に中性を保っていた各brucite層は負電荷が過剰になり、互に反撥して、 c が幾分伸びるようになる。しかしさらに分解が進み、brucite層の外側に残った Mg^{2+} イオンが、層間の負電荷に引かれて侵入拡散してくると、その正電荷によって、負電荷を帯びたbrucite層が互に引付けられ、 c は逆に小さくなると考えられる。この間の変化をモデル化してみると図-12のようになる。図の(c)の状態は、Frenkel disorderのある $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 格子と考えることができる。しかしさらに層間に入る Mg^{2+} イオンの数が増加すると、もはや $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 格子ではなくなり、乱れてはいるがMgO格子になる。 c がわずかに小さくなると直ぐに $\text{Mg}(\text{OH})_2$ が認められなくなるのはこのためと説明できる。

$\text{Mg}(\text{OH})_2$ の(001)面の規則的な重なりに対応するクリスタリットの大きさは、図-3, 4に示したように、一度小さくなった後、一時逆に大きくなり、次いで再び小さくなって分解し終る傾向が見られる。もし $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の分解が、すべての粒子の周囲から一様に進むと考えると、この(001)によるクリスタリットの大きさの減少は観察される $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 含有量の急激な減少にくらべて余り遅過ぎる。また $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の(110)面によるクリスタリットの大きさの変化は、図-5に示したように、傾向は(001)による変化と良く一致するとしても、その変化ははるかに急激で大きい。このような結果から、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の分解は、(001)面に垂直な方向からは遅く、これに垂直な、brucite層の端面から急速に進むことが推定される。

$\text{Mg}(\text{OH})_2$ の(001)面によるクリスタリットの大きさの変化傾向は、面間隔 c の変化傾向と良く一致している。しかしクリスタリットの大きさの変化にくらべ、 c の変化は非常に小さく、クリスタリットの大きさの変化は、一部は c の変化に起因するとしても、これのみですべてを説明することはできない。クリスタリットの大きさが計算上小さくなる原因、結局X線の回折ピークが

Fig. 12. Schematic representation of the dehydration of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ and the repulsion and attraction of brucite layers.

拡がる原因としては、実際にクリスタリットが小さくなることのほか、格子の歪や、わずかに面間隔の異なる部分が顕微鏡的なオーダーで共存することによっても起り得る。 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の (001) の回折ピークは、高次のものに良好なピークが得られないので、後者によると明らかに結論することはできないが、上述のような変化はこれを仮定することによって良く説明することができる。

$\text{Mg}(\text{OH})_2$ の分解が始まると、まずその前駆的な状態として前述したように、 c の幾分大きくなった (001) 面の重なり幾分伸びた部分が生ずる。このような状態は粒子の周囲から始まるが、先に述べたように $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の分解は、brucite 層の端面から特に急速に進むことが推定されるので、主として brucite 層の端部から起ると考えることができる。このような点から、brucite 層の重なり状態の変化を、層を c 軸に平行に切断した場合のモデルとして推定すると図-13 のようになる。分解が始まると、表面の一部と層の端部とに層間隔の幾分伸びた部分が生ずる (b)。このように面間隔の幾分異なった部分が共存するようになると、その面による回折線の幅は拡がり、クリスタリットの大きさが見掛上小さく算出さ

Fig. 13. Schematic representation of the dehydration of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ and the formation of MgO .

れる。さらに、分解が進むと表面の一部や層の端部は、 MgO 格子を形成し始めるが、残りの部分も、まだ $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ではあるが、先に述べたように分解が急激なことから、全体が分解途中の、brucite 層の層間隔の幾分伸びた状態になる (c)。しかし前述したように c の伸び得る値は小さいので、この状態で、 c の値は拡がったやや大きい値ではあるが、再び大体そろってくる。そのため見掛上クリスタリットは大きく算出される。しかしこの大きさも、 c が初めの $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の場合より幾分大きくなってはいるが、もとの $\text{Mg}(\text{OH})_2$ のクリスタリットの範囲内での変化であり、しかも表面から一部 MgO に変わっているので、もとのクリスタリットの大きさを越えることはほとんど無いと考えられる。この推定は実験結果と全く一致する。さらに分解が進み、端部のみでなく、表面部からも MgO 格子が形成され始めると (d)、残る $\text{Mg}(\text{OH})_2$ のクリスタリットは急速に小さくなり、遂には消失する。実験結果から $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の分解機構を以上のように推定することができる。

Taylor ら^{3,4)} は $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の分解過程に、スピネル

型の中間相が生成することを報告している。中間相自体の存在についてはそれ以前にも幾つかの報告^{5),6)} があるが、本実験の結果からはこのような相の存在を全く認めることができなかった。Garrids の中間状態⁷⁾ や Taylor らのスピネル型中間相⁸⁾ は共に急熱した場合に生成したと述べられている。今回の実験でも加熱は急熱ではあるが、所定の保持温度に達するまでに 1 分前後を要しているので、あるいはこの加熱速度が幾分遅いために、このような Frenkel disorder を有するスピネル型構造を作り得なかったのかも知れない。

生成する MgO のクリスタリットの大きさは温度の上昇とともに相当急速に大きくなる。この大きさの変化は (111) 面の重なり方向の方が (110) 面の重なり方向より急速で、brucite の密充填層を引きついで MgO の酸素密充填層の重なりが、比較的すみやかに規則性をとり得ることがわかる。しかも初め $\text{Mg}(\text{OH})_2$ として 230 Å くらいのもから、 MgO として、1000°C 付近ですでに 800 Å 前後にまで達していることから、顕微鏡的には初め 1 μ くらいあった粒子の内部にかざられているかも知れないが、広義の粒子成長がすでに始まっていることになる。

生成する MgO は、分解温度が低く、時間の短いほど大きな格子定数値を有し、温度の高くなるほど、初めは急速に、ついで徐々に小さくなり、1400°C 付近でほぼ一定値に達する。このことは $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の分解によって生じた MgO が、前述した分解機構から明らかに推定されるように、初めは規則正しい格子点を占められず、構造的に乱れた、遅緩した格子を有するが、このような不規則性は短時間にある程度まで消失するとしても、完全な規則性を取るようになるのは非常に遅く、1400°C 付近の高温まで加熱する必要のあることを示している。

MgO の格子定数値はまた、特に低温度範囲で分解生成したものでは、(222) による値が、(220) による値より全体に幾分小さくなる傾向がある。この傾向は高温範囲で焼成したものについても、完全には無くならない。回折ピーク位置の移動の原因にはいろいろの要因があり、一概に云い切ることはできないが、一応 (111) 面の重なりが、(110) 面の重なりより面間隔が小さくなっていると考えることもできる。 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の (001) 面を引きつぐ、 MgO の酸素密充填層である (111) 面の積重なりが、他の方向よりも規則性をとりやすいことは先にも推定したが、上記の結果も同じ事実の原因すると考えることができるようである。結局このような低温度で生成した MgO は、正しい NaCl 型の配列をとらず、幾分 (111) に垂直な方向に収縮した、歪んだ構造を有することが推定される。粒子が微細なため余り明らかではないが、低温度で分解、生成した MgO を顕微鏡下で観察

すると、極く弱い複屈折が認められる。このような、元来等方体であるべき MgO の光学的異常の存在からも上記のような歪の存在を推定することができる。このような歪は相当高温に焼成した MgO にも、多少残っている傾向がある。同じような事実をすでに Büsser と Köberich²⁾ も記載している。

7. MgO 試験片の焼結

前章までで、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 試験片を種々の温度、時間で焼成した場合の、組成鉱物の量的変化や、分解過程、さらに生成する MgO の性質などについて明らかにした。特に、低温での $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の分解によって生成する MgO は、その分解の機構に必然的に起因して、分解温度や時間、結局は分解の速度によって、構造的にそれぞれ異なった程度の乱れ、格子面間距離の遅延と、さらに歪とを有することがわかった。 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ を出発原料とした MgO の焼結を考える場合、これらの性質がその焼結性状に影響を与えることが考えられる。このような観点から、次に $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 成形試験片の焼結状態が焼成条件によってどのように変化するかを検討した。焼結の尺度としては焼成収縮率、嵩比重を測定した。焼成収縮率は試験片の直径の変化から、また嵩比重は直径と厚さから算出した体積と重量とから計算によって求めた。種々の温度で保持した場合の保持時間による焼成収縮率の変化は図-14 に示した通りで、保持温度の低い間は収縮率は保持時間によってほとんど変化しないが 700°C くらいになると収縮率は時間とともに増大するようになり、保持温度の高くなるに従って、この増大も急激にな

Fig. 14. Firing shrinkage of the compacts of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ vs. soaking time.

Fig. 15. Firing shrinkage of the compacts of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ vs. firing temperatures.

る。 1500°C に保持した場合には4時間保持後でも依然として著しく収縮し続けていることがわかる。焼成温度と収縮率との関係は図-15 に示した。 500°C くらいまでは極くわずかに収縮するのみであるが、 $500^\circ\text{C} \sim 1300^\circ\text{C}$ では、 1000°C 以上で幾分停帯する傾向が認められるとしても、収縮率はほぼ温度に比例して増大し、さらに 1400°C 以上になると急激に収縮するようになる。

種々の温度に保持した場合の嵩比重と保持時間との関係は図-16 の通りである。 300°C に保持した場合、嵩比重は保持時間とともに減少する。この減少は保持温度の高くなるほど急激になり、 450°C では30分くらいでこの減少が一応終るようになる。さらに保持温度が高くな

Fig. 16. Bulk densities of the compacts of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ vs. soaking times.

Fig. 17. Bulk densities of the compacts of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ vs. firing temperatures.

ると、多分嵩比重の減少は 15 分以内で終了し、さらに保持を続けると逆に徐々に大きくなる。この嵩比重の増加は温度の上昇とともに大きくなる。特に 1500°C になると嵩比重の増加は著しく急速になる。低温度範囲および保持の初期に起る顕著な嵩比重の減少は、3 章で述べた $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の含有量の減少と全く一致しており、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の分解に起因することが明らかになる。さらに焼成温度による嵩比重の変化は図-17 のようになる。 500°C ~ 700°C くらいまでは、上述の $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の分解による顕著な嵩比重の低下が認められるが、その後 900°C 付近までは、わずかに小さくなるくらいで、ほとんど変化しなくなる。しかし 1000°C 以上になると逆に、嵩比重は焼成温度の上昇とともに、初めは徐々に、 1400°C 以上になると急激に増大するようになる。この嵩比重の増大する傾向は、先の収縮率の増大と全く一致している。

試験片の成形圧、結局嵩比重、気孔率が、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の分解過程や生成鉱物に対して認められるほどの影響を与えないことはすでに述べた通りである。しかしこれらが試験片の焼結に何等かの影響を与えることが考えられるので、次にこれらの関係を検討した。まず、各温度に 4 時間保持した場合の、試験片の焼成収縮率と成形圧の関係を見ると図-18 のようになる。 1000 kg/cm^2 くらいまでは成形圧の大きくなるほど収縮率が幾分大きくなる傾向が認められるとしても、全体的に見て焼成収縮率は試験片の成形圧によってほとんど変化しない。また、 1100°C 以上の各温度に 4 時間、 1475°C の場合のみ 2 時間保持した場合について、試験片の嵩比重と成形圧との関係を図-19 に白丸で示す。この場合には成形圧に比例して嵩比重が増大している。しかし同じ図中に焼成前の

Fig. 18. Firing shrinkage of the compacts of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ vs. forming pressures of the compacts.

Fig. 19. Bulk densities of the compacts of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ vs. forming pressures of the compacts.

試験片の成形圧と嵩比重との関係を黒丸で再録したが、これと比較してみるとほとんど全く平行関係にあり、結局成形圧を高くしても実質上焼結の促進は認められないことになる。これは多分、この試験片自体が $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の分解のため著しく多孔質なので、成形圧による気孔率の変化の影響が余り明らかに現われなかったのではないかと思われる。

以上の結果から $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 成形試験片の焼結過程を、前章までの微構造的な変化過程と対比してみると次のようになる。 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の分解は温度の上昇とともに急激になるが、この分解によって生成した MgO は初め著しく遅緩した構造を持ち、クリスタリットも小さい。この間では見掛け上の焼結もほとんど起らず、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の分

解によって嵩比重は急減する。MgO の構造は温度の上昇とともに安定化し、クリスタリットもわずかに成長し始めるが、これにともなって試験片は徐々に焼結し始め、特に 1400°C 以上の高温になり、MgO の構造的な安定化も一応終り、クリスタリットの成長も急速になると、全くこれと平衡して試験片の焼結も急速に進むようになることがわかる。この関係から $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 試験片の焼結は、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の分解過程を除いては、構成鉱物である MgO の微構造的な、微視的な要因よりも、より大きく温度のような因子によって支配されていることがわかる。

8. 総 括

水酸化マグネシウムの分解過程と、生成する MgO の性質、さらに $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 成形試験片の焼結性状などを検討し、次のような結果を得た。

(1) $\text{Mg}(\text{OH})_2$ は 300°C ぐらいの低温度でも 2 時間ぐらい保持すると分解し始め、30 分保持の場合でも 500°C 以下で分解し終る。

(2) 分解過程にある $\text{Mg}(\text{OH})_2$ は温度を上昇する場合も、保持時間を延長する場合にも、クリスタリットは一度小さくなった後、一時逆に大きくなって最大となり、再び急速に小さくなる。途中で得られる最大値は初めの値より小さい。また (110) ピークによるクリスタリットの方が、(001) による値よりも著しく急速に小さくなる。

(3) $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の格子定数、 c は加熱温度、時間とともに、最大 0.4%, 約 0.02 Å ほど、一度大きくなった後、急速に小さくなり、初めの値より 0.2% 小さくなると認められなくなる。

(4) この $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の c の変化は、brucite 層のプロトンが、外側に移動することによる過剰負電荷による層間の反発、さらに層間への Mg^{2+} イオンの拡散による引締めによって機構的に説明できる。この Frenkel disorder のある $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 格子は、さらに Mg^{2+} イオンの拡散によって急速に MgO 格子に変わる。

(5) $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の分解過程で Taylor ら^{3,4)} のスピネル型中間相を認めることができなかった。

(6) $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の分解は brucite 層の端面から特に急速に進む。

(7) 低温度で生成した MgO は比較的大きな格子定

数値を有し、温度の上昇とともに小さくなるが、1400°C 付近で 4.211 Å ぐらいの一定値に達した後、温度によって変化しなくなる。このことは低温度での $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の分解直後に生成した MgO が構造的に乱れ、遅緩した格子を有するが、温度の上昇とともに規則的な構造に変わることを示している。

(8) 低温度での $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の分解直後に生成した MgO は (111) 面に垂直方向に収縮した、歪んだ NaCl 型を有する。この歪は相当高温に加熱した場合にも多少残っている傾向がある。

(9) 生成する MgO のクリスタリットの大きさは、温度の上昇とともに徐々に、1300~1400°C 以上になると急速に、大きくなる。

(10) 初め c 軸方向に 230 Å ぐらいの大きさだった $\text{Mg}(\text{OH})_2$ のクリスタリットから、1000°C 4 時間ぐらいの加熱で、MgO としてすでに 800 Å 位に成長しており、この温度範囲ですでに広義の粒子成長が起っている。

(11) $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 成形試験片を焼成すると、500~700°C までは $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の分解のために著しい嵩比重の低下が起り、その後 900°C 付近まではほとんど焼結は進まないが、900~1000°C 以上になると温度の上昇とともに焼結するようになる。

(12) $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 成形試験片の焼結は、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の分解過程を除いて、生成する MgO の構造的な要素よりも、焼成温度、時間などの要素によって、より大きく支配される。

付記：本報告の一部は昭和 37 年 6 月 28 日窯業協会春季研究発表会、昭和 38 年 11 月 2 日化学関係学協会連合秋季研究発表大会で発表したものである。

文 献

- 1) 浜野、窯協 71, [4] 61 (1963).
- 2) W. Büsser u. F. Köberich, *Zeit. f. Physik. Chem.* 17B, 310 (1932).
- 3) M.C. Ball & H.F.W. Taylor, *Mineral. Mag.*, 33 [253] 754 (1961).
- 4) M.C. Ball, L.S. Dent Glasser, A.G. Freeman, J.A. Gard, F.P. Glasser, A.W. Nicol & H.F.W. Taylor, *Acta Cryst.* 13, 1005 (1960).
- 5) J. Garriès, *Compt. Rend. Acad. Sci., Paris* 203, 94 (1936).
- 6) D.M. Roy & R. Roy, *Am. J. Sci.* 255, 573 (1957).

(9/965 受付)