マグネサイトの熱分解と焼結

呉 基 東・森川日出貴・岩井津一・青木秀希*

(東京工業大学 工業材料研究所, * 東京医科歯科大学 医用器材研究所)

Thermal Decomposition and Sintering of the Synthesized Magnesite

By

Ki-Dong OH, Hideki MORIKAWA, Shin'ichi IWAI and Hideki AOKI*

(Research Laboratory of Engineering Materials, Tokyo Institute of Technology, * Institute for Medical and Dental Engineering, Tokyo Medical and Dental University)

Sintering process of the heat treated product of the synthesized magnesite at temperatures between 450° and 1500°C with the intervals 100°C in air and the resulting materials were studied by the X-ray powder diffraction and scanning electron microscopy.

It was found that the product at 600°C was identified as periclase and these small magnesia particles began to sinter each other with increasing rapidity at about 1100°C. The pseudorhombohedral shape of the magnesite was almost retained after it was heated at 1500°C.

The particles of the magnesia increased in size and the lattice dimension decreased with increasing temperatures. High preferred orientation of the magnesia crystallite with respect to the original magnesite was revealed from electron diffraction and X-ray oscillation photograph.

[Received November 12, 1973]

1. 緒 言

マグネサイト (MgCO_3) は 1500°C 以上の高温で焼してマグネシア・クリンカーとなし、各種の塩基性耐火物の原料として用いられる。また、軽焼したものはマグネシア・セメントなどに用いられている。

マグネサイトの加熱変化やマグネシアの焼結に関する研究は、古くから多くの研究者により行なわれている。例えば、Pande ら¹⁾は天然マグネサイトについて電子顕微鏡観察と電子線回折による研究の結果から、マグネサイトの熱分解とマグネシアの焼結の過程を報告している。また、Daniels ら²⁾は酸化マグネシウム試薬について、焼結過程を反応速度論的に研究している。橋本ら³⁾は天然マグネサイトを種々の雰囲気条件で加熱し、その熱分解について沃素の吸着による比表面積とX線による結晶子の大きさから算出したそれとを比較検討している。また、Obst ら⁴⁾はドロマイトとカルサイトを 500°C から 1500°C の温度に加熱処理し、晶出したマグネシアとカルシアの粒子の形態とその成長について走査型電子顕微鏡により観察している。

しかし、天然のマグネサイトを試料とした場合には、必ず不純物が含まれているので、その脱炭酸ガス過程や焼結過程に不純物の影響があることを考慮しなければならない。また、試薬の炭酸マグネシウムや酸化マグネシ

ウムを用いた場合には、粒子が微細なために単結晶による研究法が適用できないので、反応のトポタキシー的な効果を知ることは困難である。

筆者らは水熱合成法によって、純粋な大きさ約 60~100 μ の透明な自形をしたマグネサイト⁵⁾の結晶を合成することができたので、この結晶を用いて以下の実験を行なった。この合成マグネサイトを空気中で 450°~1500°C までの間の温度で加熱し、その脱炭酸によって晶出したマグネシアの焼結過程を熱分析、走査型電子顕微鏡観察、電子線回折、粉末X線回折および単結晶X線法により検討した。

2. 実 験

マグネサイトは、特級試薬の MgCl_2 と Na_2CO_3 の濃度 0.5~1.0 mol/l の水溶液を等モル等量混合して出発物質とし、これをパイレックス製のガラス管を内装した容積 100 ml のテストチューブ型オートクレープに入れ、180°~200°C (水蒸気圧 9.9~15.3 atm に相当) で 72~144 時間水熱処理して合成した。このマグネサイトを白金坩堝に入れ、450°~1500°C の温度範囲に 100°C の間隔で加熱した。450°~900°C までの加熱はカンタル線電気炉で、950°~1500°C までの加熱はシリコニット発熱体電気炉で行なった。各試料は昇温速度 4°C/min

で加熱し、所定温度に達した後、約 12 時間保持した後デシケータの中で放冷した。

3. 実験結果

3.1 熱分析

図-1 に、昇温速度 5°C/min で測定したマグネサイトの TGA と DTA の曲線を示す。この TGA の曲線を見ると 510°C 付近より炭酸ガスの逸脱が起り、約 660°C で分解反応は終っている。また、DTA 曲線には 610°C 付近にピークを有する吸熱曲線が見られる。

3.2 X 線回折

次に各温度段階の試料について、粉末 X 線法によって生成物の同定を行ない、格子定数および回折線の広がりから結晶子の大きさを算出した。X 線の測定は波高分析器を備えたシンチレーションカウンタと Ni フィルタで迂回した $\text{CuK}\alpha$ 線を用い、40 kV, 20 mA で行なった。

450°~1500°C までの加熱物の同定を粉末 X 線回折法により行なった。450°~550°C に加熱したものは弱いマグネサイトのピークが認められた。600°C 以上の加熱物はすべてマグネシアと同定された。600°~900°C に加熱した各試料の粉末 X 線パターンは鋭い回折ピークを示している。

次に回折線の広がりから結晶子の大きさを求めた。用いた回折線はマグネシアの (200) で、1500°C に加熱した試料のマグネシアのそれを標準線とし、Jones⁶⁾と Alexander⁷⁾らの方法によって、装置に由来する広がり除去し、結晶子の大きさを Debye Scherrer の式 $D_{hkl} = K\lambda/\beta_{1/2} \cos \theta$ によって算出した。式中の因子 K は β の測定法とおもに測定物の形状に依存している。球状の場合、Scherrer⁸⁾は $K=0.89$ と、立方体の場合 Patterson⁹⁾は $K=1.11$ と報告しているので、Birks ら¹⁰⁾は $K=1.0$ を折衷案として適用している。本実験の電子顕微鏡観察により、生成物の形状は球や立方体をなしていないので $K=1.0$ を用いた。ここで λ は $\text{CuK}\alpha$ の波長(Å), $\beta_{1/2}$

Fig. 1. DTA and TGA curves of magnesite.

Fig. 2. X-ray powder diffraction patterns of heated magnesite.

は回折線の半価幅 (rad), D は結晶子の大きさ (Å) である。その結果を表-1 に示した。

Cimino ら¹¹⁾は試薬の炭酸マグネシウムを 500°~1000°C の間で煅焼し、結晶子の大きさを報告している。彼らのデータは 800°~1000°C の間では、結晶子の大きさは約 500 Å であるのに対して、本研究のデータはその温度範囲で、温度の上昇と共に結晶子の大きさは急激に大きくなっている。

3.3 格子定数

Table 1. Particle size of magnesium oxide as a function of heating temperature.

Sample No.	Heating temp. (°C)	Heating time (h)	Particle size from X-ray data (Å)
1	600	14.5	260
2	700	14.9	380
3	800	15.3	760
4	900	15.8	1100
5	1000	16.2	—

Table 2. Lattice dimension of magnesium oxide as a function of heating temperature.

Sample No.	Heating temp. (°C)	Lattice dimension a_0 (Å)
1	600	4.2165±0.0005
2	700	4.2153±0.0004
3	800	4.2142±0.0005
4	900	4.2123±0.0004
5	1000	4.2124±0.0003
6	1100	4.2130±0.0006
7	1200	4.2119±0.0002
8	1300	4.2116±0.0001

(a) magnesite single crystals

(b) magnesite heated at 600°C

(c) magnesite heated at 1000°C

(d) magnesite heated at 1500°C

Fig. 3. Scanning electron micrographs of heated magnesite.

各加熱試料について格子定数の精密測定を行なった。測定は 99.99% の金属 Si を標準として反射角度の補正を行ない、格子定数を算出した。走査速度は 1/4 分とした。UNICS プログラム¹²⁾を用いて、3~7 個の回折線の角度から最小 2 乗法により格子定数を計算した。その結果を表-2 に示す。この結果の値は、Cimino ら¹¹⁾が試薬の炭酸マグネシウムを熱分解して生成したマグネシアの格子定数値よりわずかに大きい。格子定数は加熱温度の上昇につれて徐々に減少しており、Cimino らの値は 800°C (800°C で 4.211 Å) 以上ではほぼ一定となり、筆者らが測定した値は 900°C (900°C で 4.2123 Å) 以上ではほぼ一定となる。

3.4 走査型電子顕微鏡観察

図-3 にもとのマグネサイト、600°C 加熱物、1000°C 加熱物、1500°C 加熱物の走査型電子顕微鏡写真を示した。もとのマグネサイトの表面はなめらかであるのに対して 450°C に加熱したものは表面の所々に凹凸ができており、CO₂ の逸脱が始まっているものと考えられる。600°C では表面の凹凸と約 1 μ の孔が観察された。700°C

に加熱したものでは、もとのマグネサイトの仮像をしたマグネシアの各々の粒子と無数に多くの空隙が観察された。800°C および 900°C で加熱したものは、その粒子の大きさが 700°C の場合に比べて幾分大きくなっている。1000°C では粒子の成長がさらに進み、粒子の大きさは 0.3~0.5 μ になっている。1100°C 以上の温度ではマグネシアの粒子は隣りの粒子と接触して粒界の空隙が減っているのが認められた。これは X 線の回折ピークが鋭くなることと符合するものである。1500°C に加熱したものは 1200°C と 1300°C に加熱したものと同様傾向を示しているが、粒子の大きさは 3~7 μ まで大きく成長している。

Pande ら¹³⁾は試薬の炭酸マグネシウムと天然産マグネサイトを 1050°C までの温度で煅焼し、その加熱物を電子顕微鏡で観察している。試薬の炭酸マグネシウムは 900°C の加熱で、また、天然マグネサイトは 900~1000°C の加熱で立方体の結晶の生成を認めている。これらの立方体結晶の大きさは 0.1~0.35 μ であったと報告している。

Fig. 4. Electron diffraction pattern of periclase produced by heating magnesite at 1300°C.

Eubank ら¹³⁾は試薬の炭酸マグネシウムを加熱して得たマグネシアの電子顕微鏡観察による大きさは 1000°C で 0.1μ , 1300°C で 0.5μ であったと報告している。化学的に純粋な単結晶マグネサイトを出発物質とした本実験では、1000°C でマグネシア粒子の大きさが $0.3\sim 0.5\mu$ に成長しており、他の出発物質の場合よりもやや大きい。これは 1000°C 以下の場合に、X線で測定した結晶子の大きさが他の報告よりも大きいことと符合している。また、1300°Cでは $1.5\sim 2.5\mu$ に成長し、これは上記の Eubank らの場合よりも大きい。1500°C では $6\sim 7\mu$ に成長する。

次に、このマグネサイトの分解反応のトポタキシー的な効果を検討するために、マグネサイトの仮像をしたマグネシアについて単結晶X線法によりマグネシアの配向

性を調べた。図-4 に 1300°C の加熱物の破砕片を加速電圧 75 kV で撮った電子顕微鏡像ならびにその制限視野電子回折像を示す。また、図-5 には 800°C に加熱したマグネサイトのX線振動写真を示す。これはもとのマグネサイトの $[1\bar{2}0]$ を回転軸にして撮ったものである。

4. 考 察

三方晶系に属するカルサイト型炭酸塩の加熱分解反応を単結晶X線法を用いて結晶学的に考察した研究は極めて少ない。Glasser ら¹⁴⁾は炭酸塩鉱物の加熱分解について総括し、 FeCO_3 ¹⁵⁾、 ZnCO_3 ¹⁶⁾はトポタキシーの關係を保って分解するのに対して、カルサイト¹⁴⁾とドロマイト¹⁷⁾はトポタキシーの關係を伴わないと述べている。Haul ら¹⁸⁾はドロマイトの熱分解の機構を単結晶X線法で研究し、600°C では先ず単結晶の斑点を与える方位性のカルサイトと粉末リングを与えるマグネシアに分解し、800°C ではさらに方位性のカルサイトは分解し、方位性のないカルシアとマグネシアになると報告している。しかし、Hyatt ら¹⁷⁾は炭酸ガス雰囲気の中で、カルサイトの加熱減量速度の解析からもとのカルサイトと類似の構造をもつ準安定の活性 CaO が先ず生成し、次にカルシアに変化すると述べている。マグネサイト分解の機構に關しての報告は知られていないようである。

図-3 の走査型電子顕微鏡写真に示されている単結晶マグネサイトから晶出したマグネシアは、加熱温度が 1100°C を越すと、粒子が配向性をもっているように思われる。また、1100°C 付近の温度でマグネサイト仮像内のマグネシア粒子が互に結合しはじめるのに対し、マグネサイト仮像間の結合は、1400°C 以上の温度で起ることが観察された。

図-4 の電子回折像にはマグネシアの 110 の逆格子が認められ、2つの 110 の逆格子が互に (110) 面内で約 15 度をなしている。

図-5 に示した振動写真には、マグネシアの (200) と (220) のデバイ環に沿った弧状の斑点が現われている。これによって、晶出したマグネシアは高度の配向性を持っていることがわかる。

本実験に用いた合成マグネサイトの加熱分解によって生じたマグネシアの粒子の成長とその焼結の様相は、晶出したマグネシアが高度の配向性を持っており、またもとのマグネサイトの結晶軸に対して共軸關係を保っているものと考えられるので、この分解反応はトポタキシー的な反応であり、また、走査型電子顕

Fig. 5. $[1\bar{2}0]$ axis oscillation photograph of heated magnesite at 800°C showing diffraction from periclase.

微鏡観察から認められるように、分解反応の過程で、もとのマグネサイトの仮像に無数の空隙が生じているので、このマグネサイトの分解反応は FeCO_3 や ZnCO_3 の場合と同じように不均一機構によるであろうと考えられる。本実験に用いた試料は結晶性が良くかつ結晶がかなり大きいので、空気中の加熱でも CO_2 が結晶内に保持され、Mg イオンと陰イオンとの拡散が充分に起りうるので、結晶の粒子が比較的低い温度で発達するものと考えられる。

5. 総 括

合成したマグネサイト結晶を空気中で $450^\circ\sim 1500^\circ\text{C}$ の間に加熱し、生成したマグネシアを粉末X線法、単結晶X線法ならびに走査型電子顕微鏡観察により、その加熱変化と焼結の過程を検討した。

もとのマグネサイトの菱面体の仮像は 1500°C に加熱したものにおいても保たれていた。 1000°C までの加熱では、仮像内のマグネシアの粒成長が主であり、 1100°C は、仮像内のマグネシア粒子が互に結合しはじめ、 1400°C では仮像間の結合が観察された。

X線で測定したこのマグネシア結晶子の大きさと、走査型電子顕微鏡で観察した粒子の大きさは、従来報告されている試薬の炭酸マグネシウムや天然マグネサイトを加熱して生成したものに比べて 1000°C までは大差はないが、 1300°C 付近では急激に成長することが認められた。

マグネサイト結晶から晶出するマグネシアは、もとのマグネサイトと高度の方位性を保っていることが見出された。

このマグネサイトの分解反応は、単結晶X線の実験から晶出したマグネシアともとのマグネサイトと共軸関係

を保っているので、トポタキシ的な反応であり、分解過程で無数の空隙が生じることからこの反応は不均一反応機構によるものと考えられる。

文 献

- 1) A. Pande, R. Singh, *J. Am. Ceram. Soc.* **41** [10] 394-97(1958).
- 2) A.U. Daniels, Jr., R.C. Lower, Jr., R.L. Gibby, I.B. Cutler, *ibid.* **45** [6] 282-84 (1962).
- 3) 橋本栄久, 永戸泰三, 工業化学雑誌 **62** [10] 1478-81 (1959).
- 4) W. Münchberg, R. Blaschke, K. Obst, *Haus der Technik-Vortragsveröffentlichungen Hichungen* **247**, 46-57 (1970).
- 5) K. Oh, H. Morikawa, S. Iwai, H. Aoki, *Am. Mineral.* **58**, 339-40 (1973).
- 6) F.W. Jones, *Proc. Roy. Soc. (London)* **166 A**, 16-42 (1938).
- 7) L. Alexander, *J. Appl. Phys.* **25** [2] 155-61 (1954).
- 8) P. Scherrer, *Nach. Gesell. Wiss. Göttingen, Zitzungsber.*, July 26, (1918).
- 9) A.L. Patterson, *Phys. Rev.* **56**, 972 (1939).
- 10) L.S. Birks, H. Friedman, *J. Appl. Phys.* **17** [8] 687-92 (1946).
- 11) A. Cimino, P. Porta, M. Valigi, *J. Am. Ceram. Soc.* **49** [3] 152-56 (1966).
- 12) 桜井敏雄, 結晶解析ユニバーサルプログラムシステム(II), 日本結晶学会 (1967) p. 99-205.
- 13) W.R. Eubank, *J. Am. Ceram. Soc.* **34** [8] 225-29 (1951).
- 14) L.S. Dent Glasser, F.P. Glasser, H.F.W. Taylor, *Quarterly Reviews* **16**, 343-60 (1962).
- 15) J.D. Bernal, D.R. Dasgupta, A.L. Mackay, *Clay Minerals Bull.* **4**, 15 (1959).
- 16) A. Rose, *Compt. Rend* **208**, 1914 (1939).
- 17) E.P. Hyatt, I.B. Cutler, M.E. Wadsworth, *J. Am. Ceram. Soc.* **41** [2] 70-74 (1958).
- 18) R.A.W. Haul, H. Wilsdorf, *Acta Cryst.* **5** [5] 250-55 (1952).

(11/12/1973 受付)