論文・Paper

塩基性炭酸マグネシウムの DTA 曲線における 発熱過程について

富沢俊昭・原 史郎・橋本栄久*

(千葉大学工業短期大学部)
* 千葉大学 工学部

Studies on the Exothermic Processes in the Thermal Decomposition of Basic Magnesium Carbonate

By

Toshiaki TOMIZAWA, Shiro HARA and Hidehisa HASHIMOTO*

(Junior College of Engineering, Chiba University,
* Faculty of Engineering, Chiba University)

The exothermic reaction observed in the thermal decomposition of basic magnesium carbonate was studied by DTA and X-ray.

The DTA taken in air and CO_2 shows occasionally a very sharp exothermic peak at about 500°C in addition to the rather broad endothermic ones.

The relative heights of the exothermic peaks depend on the experimental conditions such as the amounts of the samples, the atmosphere (air or CO_2) and the amounts or kinds of the additives (alkali or alkaline earth halides), among the examined additives magnesium chloride showed a remarkable effect.

From these results of the analyses the decomposition process could be explained as follows. The crystallization of MgO proceeds slowly through amorphous state corresponding to the first endothermic peak up to above the exothermic peak. At 500°C , MgCO_3 is formed suddenly and the amounts of MgCO_3 are nearly proportional to the heights of the exothermic peaks emerged at this temperature. From above this temperature, however, MgCO_3 decomposes immediately into MgO .

The mechanism of these processes under various conditions are shortly discussed.

[Received September 11, 1975]

1. 緒 言

炭酸塩、水酸化物などが加熱により脱炭酸あるいは脱水を伴って酸化物に分解する場合、主反応は吸熱的であるが、DTA 曲線に発熱を示すことがある。この理由は多くの場合、生成物の結晶化あるいは微結晶の焼結による表面積減少に基づくエネルギー放出が考えられている。例えば Rao¹⁾ は Mg , Ca , Cd その他の炭酸塩、水酸化物などについて、無定形酸化物が安定な結晶格子に再配列することが原因であると述べ、Beck²⁾ も同様の結論を得ている。このような場合は、発熱ピークは比較的なだらなかで幅の広い形を示すことが多い。これに対して塩基性炭酸マグネシウムや炭酸マグネシウム水和物など

は、なだらかな吸熱ピークの間に極めて鋭い発熱ピークが出現し、実験条件によって極く弱くなったり消失したりする。このピークの原因について、いくつかの検討がなされているが解釈は必ずしも一致していない。Dell 等³⁾ は脱水により生成した無定形マグネサイトが一部はさらに分解するが、一部は安定なマグネサイトの格子に再配列し、その余剰エネルギーの放出が発熱ピークの原因であると説明している。また、Morandi⁴⁾ も発熱ピークはマグネサイトの結晶化によるものと報告している。一方、岩井等⁵⁾ は $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ の熱分解の研究において、DTA, TG および X 線回折を用いて、熱分解過程での重量変化、生成物質および MgO の格子定数等について調べた。その結果、発熱ピーク時に MgCO_3 結晶は検出されず、 MgO の格子定数の変化が認められたことから、発

本報を「塩基性炭酸マグネシウムの DTA 曲線における発熱過程について第 2 報」とする。

熱ピークの出現は MgO の結晶化の際の格子の収縮によるものと推論している。最近、鈴木等は DTA 各段階の発生ガスを分析し、 CO_2 との平衡値に比べ異常に高い濃度の CO が発生することを認め⁹⁾、さらに発熱ピークの原因は MgCO_3 生成が引金となって CO の爆発的燃焼が起こることであろうと解釈している。著者等は前報⁷⁾において、塩素性炭酸マグネシウムの DTA 曲線における発熱ピーク出現の有無およびその大きさは試料近傍の CO_2 の脱離の難易に関係があることを指摘した。すなわち、脱炭酸の容易な条件下のものほど発熱ピークは小さい。しかし発熱ピーク時の試料について、X線回折により、ほとんど MgCO_3 は検出されず、このピークを境に、 MgO の結晶化が進んでいること、および別の実験により、加熱中の MgO 結晶の粒成長が空気中より CO_2 中で著しく促進されるという知見を得ていたことなどを考え合わせて、発熱ピークは無定形酸化物の結晶化によるものと推定した。以上のように発熱ピーク出現の因子の解釈には種々の相違が見られる。この解釈の相違の主な原因は発熱ピーク時に MgCO_3 結晶が検出されるか否かである。著者等が前報で使用した DTA 装置では試料容器の熱容量が大きく、炉の温度変化の応答がにぶかったために加熱過程での試料を予定した条件に凍結することが出来なかったことも考えられるので、それ等の点を改良した装置を用いて再検討することにした。発熱ピークの大きさは試料近傍の CO_2 の脱離の難易に関するとの前報の結果に基づき、その脱炭酸が試料量および添加物の種類と量により著しく影響される点に着目して、TG-DTA, X線回折等の手段を用いて、発熱ピーク出現の原因を再検討した。

2. 実験方法

本研究の原試料としてはメルク製特級試薬・塩基性炭酸マグネシウムを用いた。これはX線により同定した結果、ハイドログネサイト (ASTM 8-179) に相当する。DTA ピークにおよぼす効果を見るための添加物としては MgCl_2 , MgBr_2 , CaCl_2 , CaBr_2 , LiCl , LiBr , NaCl , NaBr , NaI , KCl , KBr および KI の市販試薬 (一部は水和塩) を用いた。

2.1 試料の調製

塩基性炭酸マグネシウムの DTA 曲線におよぼす添加物の影響を観察するため、特に 500°C 付近に出現する発熱ピークは添加物の量が増加するにつれて減少する点に着目して、予め添加量と DTA 曲線の関係につき実験した結果から所定の配合比を選定し、湿式法により試料を調製した。

添加方法は添加物を水溶液とし、塩基性炭酸マグネシウム 1g にその溶液の所要量を加え、両者の混合を容易にするために蒸留水を加え、よくかきまぜた後、赤外線

ランプを用いて沸騰しないよう注意しながら乾固し、さらに減圧乾燥したものを試料とした。この処理により塩基性炭酸マグネシウムのX線回折図形は変化していないことを確認した。なお添加物の量はすべて無水塩の重量で示した。

2.2 示差熱分析 (DTA)

理学電機製卓上型示差熱分析装置を用いた。昇温速度は $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 、雰囲気は空気中とし、比較のため一部炭酸ガス気流中で行った。出来るだけ DTA 曲線の良い再現性を得るため、特に指定のない実験の試料量は常に 40 mg とした。

2.3 示差熱天秤 (TG-DTA)

DTA 曲線に対応する重量変化を知るため、理学電機製卓上型示差熱天秤を用いて測定を行った。ただし本測定は DTA の発熱ピークに特に大きな影響を与える MgCl_2 添加物のみについて行った。試料は常に 10 mg とし、TG 感度 $0.4 \text{ mg}/\text{cm}$ (目盛)、昇温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ とした。

一方、試料量の影響の有無を調べるため、無添加試料につき試料重量をかえて測定を行ったが、TG 感度は試料量の変化に対応して $0.4, 0.2, 0.08 \text{ mg}/\text{cm}$ (目盛) を採用した。

2.4 X線回折

理学電機製 D-2 型回折計を用いた。示差熱分析装置を用いて DTA 曲線を描かせながら、所定の個所で昇温を中止して直ちに取出し、デシケーター中で放冷した試料につき同定を行った。つぎに同定の際検出された MgO および MgCO_3 の結晶量を内部標準法⁸⁾により定量した。標準物質としては特級 KCl を、測定には MgO の 222 および MgCO_3 の 104 回折線を用いた。回折条件はターゲット: Cu , フィルター: Ni , 受光スリット: 0.3 mm , 電圧: 25 kV , 電流: 10 mA , 走査速度: $1/2^\circ$

A: the first run up to 470°C
 B: repeated, using the sample of A after cooling
 A': the altered first run up to 502°C
 B': repeated, using the sample of A' after cooling

Fig. 1. DTA curves of basic magnesium carbonate.

A: starting material

1,2,3,4,5,6,7: the numbers of the X-ray patterns show the samples at the corresponding points of DTA.

Fig. 2. DTA curve of manesium carbonate and the X-ray diffraction patterns of the samples at the each points of DTA.

min, そして時定数は4秒である。

なお本測定に供する試料について、昇温停止、取出し、デシケーター中放冷という一連の前処理によって、反応の進行がその時点で凍結できるか否かを予め検討した。結果の例を図1に示す。加熱中断後冷却、保存した試料を再加熱して得られる前後の図形を連結すると、連続して行った図形(図2参照)をほぼ再現することから、この処理により反応の進行が昇温中止点で止まっているものと判断した。

3. 結果および考察

3.1 昇温過程の反応

空气中で測定した純塩基性炭酸マグネシウムの DTA と、その曲線上の各点で取出した試料の X 線回折図形を 図 2 に示す。この DTA は 310°C 付近にピーク頂をもつ吸熱ピーク（以下第一吸熱ピークとする）、424°C 付近にピーク頂をもつ吸熱ピーク（以下第二吸熱ピークとする）、502°C 付近の発熱ピークおよびそれにつづく吸熱ピーク（以下第三吸熱ピークとする）に大別できる。各吸熱ピーク時に発生する気体は前報⁷⁾で述べたように第一吸熱ピークでは水、第二吸熱ピークでは水および CO₂、第三吸熱ピークでは CO₂ である。一方、DTA 曲線上の各点で取出した試料の X 線回折図では、第一吸熱ピーク終了時には原試料の弱い回折線を残すだけとなり、さらに第二吸熱ピーク頂では、ほぼ無定形状態となる。しかし、より高温になると MgO に基づく幅のひろがった弱い回折線が出現し、それは温度が上昇するにつれて徐々に強度を増して行く。発熱ピーク直前においても MgO 以外の回折線は認められない。発熱ピーク頂になると

Fig. 3. Dependencies of TG-DTA curves on the amounts of sample.

MgCO₃ に基づく強い鋭い回折線が突然出現するが、それはより高温になると急激に減衰して行く。第三吸熱ピーク終了時には MgCO₃ の回折線は完全に消失し、再び MgO の回折線のみになる。

つぎに無添加試料について試料量をかえた場合の TG-DTA 曲線を 図 3 に示す。試料量の最も多い 0.0093 g の場合の減量は DTA 曲線に対応して三段階に起こっている。即ち第一段減量は第一吸熱ピーク、第二段は第二吸熱ピーク、第三段は第三吸熱ピークにそれぞれ対応するが、第三段減量は発熱ピークが出現しはじめると同時に始発する。試料量の最も少ない 0.0020 g の場合は DTA 曲線において第三吸熱ピークは消失し、発熱ピークも出現せず、TG 曲線も完全に二段階の減量を示すのみとなる。DTA ピークの高さや減量の大小は当然試料重量に依存するが、これは TG および DTA の測定尺度をかえることにより補償してある。また試料粉末充填の疎密が DTA 曲線の形に影響を与えることも考慮して出来るだけ均一になるように留意した。したがってこれらの図に見られる差異の原因として考えられるのは試料重量に基づく試料容器中の試料層の厚さの差異である。その厚さを概算すると順に 0.0093 g ~ 0.151 cm, 0.0059 g ~ 0.0096 cm, 0.0040 g ~ 0.0065 cm, 0.0020 g ~ 0.0033 cm となり、かなりの差が見られる。試料層の厚さが DTA 曲線の形に重大な影響を与えることはしばしば認められ、分解により発生した気体の試料粉末間隙からの脱出の難易に起因することが多い。遷移金属の有機酸塩では

A: None additive
 B: Added weight 0.0007g/lg of basic magnesium carbonate
 C: Added weight 0.0011g/lg of basic magnesium carbonate
 D: Added weight 0.0015g/lg of basic magnesium carbonate

Fig. 4. Effects of MgCl_2 addition on the DTA curves.

金属イオンと発生した気体間の相互反応による酸化還元反応などが起こるために、この効果が特に著しい⁹⁾。本実験では有機酸塩よりも反応自体は簡単であるが、試料層の厚さに応じて発生した CO_2 あるいは水分子の脱出がおくれ、より高温に到達するまで試料に保持されている可能性があり、それが上述の差を生じたものと考えられる。

3.2 添加物および CO_2 の影響

塩基性炭酸マグネシウム 1g に対して MgCl_2 を 0.0007 g, 0.0009 g, 0.0011 g, 0.0013 g および 0.0015 g 添加して、各試料の DTA を比較したが、その代表例を図 4 に示す。第一吸熱ピークのピーク頂の温度およびその大きさは添加量の変化によってほとんど影響されず、ほぼ一定である。この事実から第一吸熱ピークの原因である結晶水の脱離反応⁷⁾には、添加物は影響を与えぬものと考えられる。第二吸熱ピークは添加量が増加するにつれて、ピークの深さが増し、同時にその幅も狭く鋭くなる。またピーク頂の温度は微量の添加物によって高温側にずれるが、さらに添加量を増すにつれて低温側に移行する傾向を示す。発熱ピークは常に 502°C 付近に出現するが、ピークの大きさは添加量が増すとともに小となり、0.0013 g を添加した試料では消失している。一方、第三吸熱ピークは発熱ピークと同様な傾向をたどり、0.0015 g 添加物で完全に消滅する。前報⁷⁾において脱炭酸反応は発熱ピークの前後にわたって起こることを報告したが、この事実および第二、第三吸熱ピークの大きさの添加量による変化を合せ考えると、結晶水を失った無定形状態の中での脱炭酸反応に対して MgCl_2 が

Table 1. Amounts of the additives necessary to extinguish the exothermic peak.

Additive	Amounts of addition ($\times 10^{-5}$ mol/lg of basic magnesium carbonate)
LiCl	7.8
NaCl	7.7
KCl	7.4
MgCl_2	1.6
CaCl_2	3.6
LiBr	7.5
NaBr	7.3
KBr	7.5
MgBr_2	2.9
CaBr_2	3.2
NaI	16.0
KI	14.0

なり影響を及ぼすものと考えられる。

添加物の効果をさらに確認するために LiCl, NaCl その他の他を上述した MgCl_2 と同様の方法で添加して DTA を検討した。いずれも添加量の増加につれて図 3 と同様の経過を示した。各添加物の効果を比較するために発熱ピークおよび第三吸熱ピークを消滅させるのに必要な最小限のモル数(塩基性炭酸マグネシウム 1g 当り)を求めると表 1 のようになった。値の小さいほど発熱ピークを消滅させる効果が大いものと考え、塩化物、臭化物について Li, Na, K の塩の間には大きな差がなく、Mg, Ca の塩は著しく効果が大い。また沃土物は Na, K の両塩とも効果が小さい。陽イオンの電荷の違いが、これ等の効果の差に寄与しているとも考えられるが、陰イオンの違いも無視できない。また MgCl_2 は特に効果が大いことは注目すべき事実である。いずれにせよ、これ等の微量の添加物が混入することによって、発熱ピークが消え、また後述するように MgCO_3 の生成も認められなくなることは、この発熱ピークの出現や強弱が試料の使用量、充填方式、気相雰囲気、昇温速度などの変化によって敏感に影響されることと考え合せ

○: added 0.0015g/lg of basic magnesium carbonate
 ○: added 0.0009 g/lg of basic magnesium carbonate
 △: added 0.0009 g/lg of basic magnesium carbonate in CO_2
 ●: none additive
 ▲: none additive in CO_2

Fig. 5. Effects of MgCl_2 addition on the relative amounts of crystalline MgO after heating at various temperatures.

ると、かなり複雑な因子を含む現象である事を示している。

つぎに加熱中の各段階における MgO 結晶生成量を検討した。代表例を 図 5 に示す。測定した個所は第二吸熱ピークのピーク頂、発熱ピークの直前、発熱ピークのピーク頂および最終吸熱ピーク終了時点である。ただし MgCl_2 を 0.0015 g 添加試料では発熱ピークと第三吸熱ピークが出ないので、それぞれ対応する温度を採用した。なお本図は各試料とも最終ピーク終了時の MgO 結晶量を 100 とし、それに対する MgO 結晶量の相対変化を示したものである。図中炭酸ガス雰囲気中のものは空気中のものに比べ、同一温度において MgO 結晶量は少ない。添加量と MgO 結晶量との関係は添加量が増すにつれて、低い温度からより多量の MgO 結晶が生成する。最も添加量の多い 0.0015 g 添加物では発熱ピーク温度以下で結晶量は最高値に達する。本図の発熱ピーク以下の温度範囲は、無添加物について図 2 に示した様に無定形状態から MgO が出現しはじめ、その量が徐々に増加する過程である。換言すれば、無定形状態で CO_3^{2-} イオンの残っている状態または CO_2 を多量に吸着した状態の中で MgO の結晶化が進行して行く過程である。一方この範囲は試料量をかえて行った実験の図 3 より明らかにように脱炭酸の難易に大きく影響される過程でもある。これらの諸結果から添加量と MgO 結晶量との相関関係について考えて見ると、添加物が MgO の結晶化を促進するために、残存 CO_3^{2-} イオンまたは吸着 CO_2 ガスが放出され試料からの脱炭酸が円滑化するのか、あるいは異種イオンの介在が CO_3^{2-} イオンの CO_2 への分解を促進し系外への脱離を速めるために、 MgO の結晶化が進み易くなるのかは機構的に不明であるが、 MgO の結晶化が添加物によって顕著に促進されることは明らかである。さらに図 5 によれば、発熱ピークの出現する試料については、それを境として MgO の生成量が急増している。前報⁷⁾においては、すでに述べたように MgCO_3 の生成が認められなかったため、この点を重要視したのであるが、発熱ピーク前後での MgO 結晶量の増加と発熱ピークの大きさに相関性が存在するか否かを、添加物と雰囲気を変えた実験結果によって検討した。結果を 図 6 (図中の破線) に示す。縦軸は発熱ピーク直前と発熱ピーク頂との間における MgO 結晶の増加量である。これによって MgO 結晶増加量と発熱ピークの大きさとの相関性については、むしろ無関係といって良いことが判明した。

つぎに発熱ピーク時の MgCO_3 結晶の相対変化量を 図 7 に示す。各プロットは炭酸ガス雰囲気中で処理した無添加物試料の MgCO_3 結晶生成量を 100 とし、その相対変化を示したものである。雰囲気別では空気中の方が、また添加量については多いほど MgCO_3 結晶量は少

Fig. 6. (A) Correlation between the height of exothermic peak of DTA and the difference of the amounts of MgO before and after this exothermic process.

(B) Correlation between the relative amount of crystalline MgCO_3 and the height of the exothermic peak.

Fig. 7. Change of the relative amounts of crystalline MgCO_3 after heating at 502°C .

ない。0.0015 g 添加物では両雰囲気とも MgCO_3 結晶は検出されない。この発熱ピーク時の MgCO_3 結晶量と発熱ピークの大きさとの関係を 図 6 (図中の実線) に示す。図から MgCO_3 結晶量と発熱ピークの大きさはほぼ比例関係を示す。この直線は原点を通らないが、これは添加物を増して行った場合、DTA 曲線において発熱ピークが消滅した時点でも脱炭酸反応に基づく第三吸熱ピークが若干残っていることや試料中の MgCO_3 結晶量と X 線の結晶検出限界によるものと考えられる。しかし本図から、発熱ピークの大きさに対して、 MgCO_3 結晶の生成量の方が MgO 結晶増加量に比べて、はるかに相関性が高いことがわかる。

以上の結果を合せ考えると、塩基性炭酸マグネシウムの DTA において、加熱変化にともなう試料の状態に着目すると、発熱ピークの出現する場合については、その試料のたどる変化の過程は四つの部分に大別できる。

第一番目は脱水等をともなう分解によって、第二吸熱

ピーク頂付近で認められる無定形状態に移行する過程、すなわち、無定形状態で CO_3^{2-} イオンが残っているか、または CO_2 を多量に吸着した状態、換言すれば、無定形 MgCO_3 または無定形 MgO が CO_2 を多量に吸着した状態に移行する過程である。

第二番目は発熱ピーク前までの範囲で、前述の無定形状態の中で脱炭酸および MgO の結晶化が徐々に進行する過程である。

第三番目は発熱ピーク付近における MgO 結晶の生成が急激になる過程、および発熱ピーク時の MgCO_3 結晶化が起こる過程である。

第四番目は発熱ピーク以降、第三吸熱ピーク終了までの範囲で、 MgO 結晶の増加が再び徐々に進行し、 MgCO_3 結晶は分解によって、急激に減少する過程である。

発熱ピークの出現の原因としては種々考えられるが、著者等¹⁰⁾が報告したように、塩基性炭酸マグネシウムを空气中で 600°C 、2時間煅焼して得た活性 MgO でも、なお格子が若干広がっていたことから、 500°C 付近で格子の急激な安定化の収縮が起こったことだけで、このような鋭い発熱ピークが出現したものとも思われない。また本実験結果の発熱ピークの大きさと発熱ピーク前後における MgO 結晶の増加量の間には相関性がなく、一方 MgCO_3 結晶生成量との間には、かなりの相関性が認め

られることから、この MgCO_3 結晶の生成が発熱ピークの出現に寄与する重要な因子の一つであるものと考えられる。

文 献

- 1) C.N.R. Rao, S.R. Yoganarasimhan and M.P. Lewis, *Can. J. Chem.* **38**, 2359-62 (1960).
- 2) C.W. Beck, *Am. Mineral.* **35**, 985-1013 (1950).
- 3) R.M. Dell and V.J. Wheeler, "Reactivity of Solid" Proceedings of the Fourth International Symposium on the Reactivity of Solid, Amsterdam (1964) p. 395-408.
- 4) N. Morandi, *Mineral. Petrogr. Acta.* **15**, 93-108 (1969).
- 5) 岩井津一, 室谷 寛, 森川日出貴, 青木秀希, 窯協 **77** [12] 411-17 (1969).
- 6) J. Suzuki, M. Ito and T. Sugiura, *J. Japan. Assoc. Min. Petr. Econ. Geol.* **70**, 79-84 (1975).
- 7) 橋本栄久, 富沢俊昭, 三友 護, 工化 **71** [4] 480-84 (1968).
- 8) H.P. Klug, L.E. Alexander, "X-Ray Diffraction Procedures", John Wiley and Sons, Inc., (1954) p. 419.
- 9) 例えば, 久保輝一郎, 真鍋和夫, 工化 **67** [9] 1355-60 (1964).
- 10) 富沢俊昭, 橋本栄久, 茂木今朝吉, 工化 **69** [12] 2263-68 (1966).

(9/11/1975 受付)

論文・Paper

ガラス状 $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-PbO-SiO}_2$ 系の誘電率, 赤外吸収 およびラマン効果

萩原 尚 男*・小山田 了三**

(* 浅野学園工学部, ** 長崎大学教育学部)

Dielectric Constant, Infrared Absorption and Raman Effect of Glassy $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-PbO-SiO}_2$ System

By

Hisao HAGIWARA and Ryozo OYAMADA*

(Asano Institute of Technology
* Faculty of Education Nagasaki University)

Dielectric constants (DC), infrared (IR) spectra, and Raman spectra of glassy $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-PbO-SiO}_2$ (Fe_2O_3 , 0~20 mol%) system were measured. The composition of samples was changed such as $x\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot (1-x)\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ (a-series) or $x\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot (1-x)(\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2)$ (b-series). The values of DC in a-series increased rapidly from 15.5 (10^6 Hz) of $\text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$ glass up to about 19 of the sample which contained 2 mol% of Fe_2O_3 . The values of DC in b-series were equal to