Mg(OH)₂ の熱分解における HF 添加の影響

真保満雄・大矢 豊・中川善兵衛・浜野健也*

(東京工業大学工業材料研究所, 227 横浜市緑区長津田町 4259
* 神奈川大学工学部工業化学科, 221 横浜市神奈川区六角橋 3-27-1)

Effect of HF Addition on Decomposition of Mg(OH)₂

Mitsuo SHIMBO, Zenbe-e NAKAGAWA, Yutaka OHYA and Kenya HAMANO*

(Research Laboratory of Engineering Materials, Tokyo Institute of Technology, 4259, Nagatsuta, Midori-ku, Yokohama-shi 227
* Faculty of Engineering, Kanagawa University, 3-27-1, Rokkakubashi, Kanagawa-ku, Yokohama-shi 221)

The effect of HF on the decomposition of brucite was studied by differential thermal analysis (DTA) and X-ray powder diffraction (XRD). HF was added to brucite by addition of fluoride or by treatment with hydrofluoric acid solutions. In fluoride addition, AlF₃ was more effective in retarding the decomposition of brucite than MgF₂. HF gas was formed by the hydrolysis of fluoride and then sorbed on the surface of brucite. The endothermic peak of brucite shifted to high temperature from several to about 40 degrees with increasing AlF₃ content from 0.5 to 5 mol %. Similarly, the endothermic peak of brucite treated with hydrofluoric acid solution also shifted to high temperature, about 70°C for the specimen treated with 0.15 HF (molar ratio of HF vs. brucite). The retardation of decomposition was due to the chemisorption of HF on the edge of brucite which would decompose from the edge.

[Received January 6, 1989; Accepted March 16, 1989]

Key-words : Mg(OH)₂, Decomposition, Fluorine addition, DTA, Chemisorption, HF

1. 緒 言

マグネシアセラミックスの安価な焼成原料として、水酸化マグネシウム Mg(OH)₂ の仮焼により得られる MgO が広く用いられている。この MgO の焼結性を改善する目的で添加剤の研究が行われているが、その多くのものは陽イオンの効果についてであり、陰イオンの効果に留意したものは少ないようである。陰イオンであるハロゲン化物イオンが Mg(OH)₂ の仮焼に及ぼす影響について、幾つかの報告がある。浜野らは各種化合物の添加の影響を調べて、ハロゲン化物である CaF₂, CaCl₂¹⁾ 及び MgCl₂²⁾ は、900°C の仮焼で MgO の結晶成長を促進する効果のあることを報告している。池上ら³⁾ は Mg(OH)₂ 粉末を塩酸又はフッ酸溶液で処理したものの仮焼について、Cl⁻ は MgO 粉末の粒成長を助けるが、F⁻ は 900°C 以下では粒成長を抑制し、1000°C 以上では促進することを報告している。

ハロゲン化物の影響を Mg(OH)₂ の分解過程に限ってみると、塩素に関しては幾つかの報告がなされている^{2), 4)}。浜野らは Mg(OH)₂ 粒子に MgCl₂ を添加した場合、分解が粒子の各所から進行して、Mg(OH)₂ の分解が促進されると説明している⁴⁾。しかし、フッ素の効果についてはまだ明らかにされていない部分が多い。

本研究では Mg(OH)₂ の分解過程に及ぼす HF の影響を、MgF₂ 又は AlF₃ を添加した場合と、フッ酸溶液処理して直接 HF を作用させた場合の双方について検討

を行った。なお、前者においてフッ素はフッ化物の加水分解により HF ガスとして供給されるため、その分解過程もあわせて調べた。

2. 実験方法

Mg(OH)₂ は岩谷化学製で MgO として純度 99.9 wt % のものを使用した。この Mg(OH)₂ は約 0.5 μm の六角板状結晶で、比表面積は 4.55 m²/g である。X 線回折の結果、ブルーサイトのほかに微量のペリクレーズと α-シウ酸マグネシウム二水塩を含んでいる。添加するフッ化物は、日亜化学製 MgF₂, 日本軽金属製 AlF₃ を使用した。MgF₂ は粒径が 2 μm, AlF₃ は数十 nm の一次粒子が約 1 μm の集合塊を形成したものである。AlF₃ にはメーカー値で 2.2 wt % の含水量を持っている。フッ化物の添加は MgF₂ 又は AlF₃ を Mg(OH)₂ に対して 2 mol % 加え、4 時間エタノール湿式混合することにより行った。フッ酸処理をする場合は Mg(OH)₂ をエタノール中に分散させ、マグネチックスターラーでかくはんしながら、エタノールで希釈したフッ酸を Mg(OH)₂ に対してモル比で 10⁻³~1.0 になるよう加えて行った。これを 2 分間かくはんした後、濾過して乾燥させたものをフッ酸処理試料とした。また、比較のためにフッ酸を用いずに処理した試料も作製した。

試料の加熱は 6°C/min の速さで 300°C~700°C の所定温度まで昇温した後、直ちに急冷することにより行った。

結晶相の同定、定量及び結晶子径の測定を黒鉛分光結晶で単色化した CuK α 線を用いた粉末 X 線回折装置（理学電機製 RU-200 型）で行った。ペリクレスの結晶子径は電融マグネシア粉末を標準としてペリクレスの 420 回折線から求めた。フッ酸処理した試料に残存する MgF₂ の定量を X 線回折で、フッ素含有量はフッ素を蒸留分離してアリザリンコンプレクソン吸光光度法により求めた。試料の形態観察は日本電子製透過型電子顕微鏡（TEM）JEM-2000 EX 型（加速電圧 200 kV）で行った。試料表面での F⁻、Al³⁺、Mg²⁺ の結合状態を CsI 錠剤法により IR で調べた。

3. 結果と考察

3.1 フッ化物の分解に対する水蒸気の影響

フッ化物の加水分解には、Mg(OH)₂ の分解における環境と類似するように Mg(OH)₂ の熱分解により発生する水蒸気を用い、フッ化物は Mg(OH)₂ に対して 2 mol % となるようにした。試料の配置を図 1 に示した。Mg(OH)₂ を敷いたアルミナるつば中に、MgF₂ 又は AlF₃ 0.4 g を入れた白金皿を離して置き、アルミナ製のふたをした。このるつばを電気炉で所定の温度まで加熱した後、直に取り出し、フッ化物試料の重量減少と結晶相の測定を行った。温度は Mg(OH)₂ の分解温度付近の 400°C、分解後の 500°C、更に高温の 700°C を選んだ。表 1 に Mg(OH)₂ を共存したときとしなかったときの

Fig. 1. Schematic diagram of sample positions in the decomposition experiment of fluoride.

Table 1. Weight loss of fluoride at various temperatures.

Temp. (°C)	MgF ₂			AlF ₃		
	1	2	B	1	2	B
400	0.1	0.1	3.3	5.6	6.0	3.4
500	0.2	0.4	26.9	6.3	15.2	24.3
700	0.7	0.6	31.1	8.2	38.8	28.7

(wt%)

- 1 : fluoride only
 2 : fluoride affected by water vapor from brucite
 B : weight loss of brucite used in the experiment 2

フッ化物の各重量減少と前者における Mg(OH)₂ の重量減少を示した。MgF₂ の場合、重量減少は少なく、Mg(OH)₂ からの水蒸気の影響を受けないものとほとんど同じ変化を示した。結晶相はいずれも MgF₂ のみであった。MgF₂ の蒸気圧は 1000°C で約 10⁻⁶ atm⁵⁾ であり、700°C 以下の温度において蒸発の影響は無視しうと考えられる。したがって、MgF₂ の分解による MgO の生成率は、MgF₂ の重量減少から求められる。Mg(OH)₂ の分解の影響下において、MgO の生成率は 400°C で 0.16 wt %、500°C では 0.68 wt % となった。X 線の回折条件、45 kV、120 mA、スリット系 1°-1°-0.15-0.3 での 500°C で仮焼したペリクレスの検出限界は約 0.2 wt % であったが、500°C 仮焼物にペリクレスが認められなかったことは、MgF₂ の分解で生成する MgO がアモルファスであるか、あるいは非常に結晶性の悪いものであると考えられる。

一方、AlF₃ の場合は、500°C 以上で水蒸気の影響が著しく、AlF₃ 単体のものよりも急速に減量が進んでいる。結晶相はどの温度においても α -AlF₃ のみであり、IR の結果も α -AlF₃ に関する吸収帯だけが認められた。 α -AlF₃ の分解による α -Al₂O₃ の生成温度は 500~760°C 付近^{6),7)} と報告されているので、この重量減少が AlF₃ の分解によるものならば、分解生成物は MgF₂ の場合と同様、アモルファスであるかあるいは結晶性が悪いために、X 線回折では検出されなかったものと考えられる。

表 1 より、フッ化物の分解は、大気中で MgF₂ より AlF₃ の方が多い。これは、AlF₃ に含まれていた水分のためで、この水分の蒸発によって AlF₃ の加水分解が促進されたものと思われる。また、これらの分解に伴って HF ガスが発生していると考えられる。

3.2 フッ化物を添加した Mg(OH)₂ の分解過程

フッ化物添加試料の DTA の結果を図 2 に示した。

Fig. 2. DTA curves of Mg(OH)₂ with and without fluoride.

- (a) No addition, (b) MgF₂ 2 mol % addition,
 (c) AlF₃ 2 mol % addition

Fig. 3. X-ray diffraction patterns of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ with and without fluoride at various temperatures.

(a) No addition, (b) MgF_2 2 mol % addition, (c) AlF_3 2 mol % addition

○ : $\text{Mg}(\text{OH})_2$, ● : MgO , △ : MgF_2 , ▲ : $\gamma\text{-AlF}_3$, □ : $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

Fig. 4. TEM photographs of MgO dehydrated from $\text{Mg}(\text{OH})_2$ with and without fluoride (700°C, quenching).

(a) No addition, (b) MgF_2 2 mol % addition, (c) AlF_3 2 mol % addition

$\text{Mg}(\text{OH})_2$ 単味の分解の吸熱ピークの頂点は 416°C であるのに対して、 MgF_2 添加では 419°C 、 AlF_3 添加では 439°C といずれも高温側へ移動している。加熱過程の各試料の結晶相変化を調べた結果、図3に示したX線粉末回折パターンが得られた。いずれの試料も 300° から 400°C で MgO の回折線強度が増加しており、分解の進んでいることがわかる。 460°C では、無添加及び MgF_2 添加試料において $\text{Mg}(\text{OH})_2$ は認められなくなるのに対して、 AlF_3 を添加したものでは $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の微弱な回折線が認められ、分解の遅れていることがわかった。この回折線は 500°C で検出されなくなり、代わって微量のコランダムが認められた。前節の AlF_3 単味の分解で

はコランダムは認められていないので、 AlF_3 の分解で生成する、アモルファス又は結晶度の悪いアルミナからのコランダム化が、共存する MgO の触媒効果により促進されたものではないかと思われる。

各温度での加熱物の TEM 観察を行った結果、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の分解時の形態上の相違は認められず、生成する MgO 粒子の集合体はいずれも $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の仮像を形成していた。図4は 700°C まで加熱した試料であるが、 MgO の一次粒子の大きさは無添加で $15\sim 20\text{ nm}$ 、 MgF_2 及び AlF_3 添加では $10\sim 15\text{ nm}$ とフッ化物を添加した場合にはやや小さかった。

フッ化物の添加量の影響については、添加量を 0.5 か

ら 5 mol % まで変えた試料の DTA を測定して, Mg(OH)₂ の分解に伴う吸熱ピークの移動を調べた. その結果, MgF₂ では添加量が 5 mol % になってもピークは 6°C 高温側に移動するだけであった. これに対して AlF₃ 添加の場合は, 0.5 mol % 添加の 425°C から 5 mol % 添加の 457°C まで, 添加量が増すのに伴い, ピークが高温側へ移動した. 以上の結果より, フッ化物の添加は Mg(OH)₂ の分解過程で試料の形態にはほとんど影響を与えないが, 分解温度を高温側へ移動させる効果のあることがわかった.

3.3 フッ酸処理した Mg(OH)₂ の分解過程

Mg(OH)₂ 粉末をフッ酸で処理した試料の結晶相を表 2 に示した. 未処理試料と溶液中のフッ酸濃度が薄い場合, すなわち Mg(OH)₂ とのモル比が 10⁻³ (以後 10⁻³ HF などと略す) の試料では, 主結晶相がブルーサイトでこのほか微量のシュウ酸マグネシウムとペリクレスが認められた. 0.01, 0.05 HF はブルーサイトのみで, このフッ酸濃度では処理時間を 1 時間まで延ばしても MgF₂ は認められなかった. また, 0.15 HF においては微量の MgF₂ が認められるようになり, 1.0 HF では

Table 2. Crystalline phases and fluorine content in brucite specimen treated with HF solution.

Treatment conditions	Crystalline phases	Remained fluorine(wt%)
Blank	B, MO*, P**	0
1x10 ⁻³ HF	B, MO**, P**	0.01
1x10 ⁻²	B	0.60
5x10 ⁻²	B	1.78
0.15	B, MgF ₂ **	5.77
1.0	MgF ₂ , B	

B : Brucite ** : trace peak
P : Periclase * : weak peak
MO : Magnesium oxalate

Fig. 5. DTA curves of Mg(OH)₂ treated with HF solutions.

(a) 0.15 HF, (b) 0.01 HF, (c) No addition

MgF₂ が主結晶相となった. 以上の結果より, 処理の際に Mg(OH)₂ の一部と HF が反応していることがわかった.

主な試料の DTA の結果を図 5 に示す. フッ酸未処理試料の Mg(OH)₂ の分解の吸熱ピークは 420°C であり, 原料粉末のピークに比べ 4°C 高くなった. この結果は, エタノール処理の汙過の際に微細な粒子が流出したため, 分解温度が高温側へ移行したものと思われる. フッ酸処理試料では 0.15 HF が 487°C と未処理に比べて約 70°C も高い値を示した. この試料では Mg(OH)₂ の分解ピークのほかに, 625°C に発熱ピークが, 1240°C 付近に吸熱ピークが見られた. これらのピーク直後の 650° 及び 1260°C で急冷した試料の結晶相は, いずれもペリクレスのみが認められた. 1240°C のピークは MgO と MgF₂ の共融点の温度 1228°C⁸⁾ とほぼ等しいことから, 液相の生成によるものと考えられる. また, 650°C のピークの原因については不明である.

0.15 HF のフッ素含有量は, X 線回折より求めた MgF₂ 含有率から計算すると約 2.2 wt % であったが, 化学分析の結果では 5.77 wt % となり, 前者の約 2.5 倍であった. この差は後で述べるように, ブルーサイト表面に吸着している HF の存在を示すものと思われる.

これらの試料の Mg(OH)₂ の分解時の吸熱ピーク温度と, 未処理試料のそれとの差をとり, 化学分析から得られたフッ素含有量との関係を図 6 に示した. フッ素含有量が 0.01 wt % より多くなるとピークの温度差が生じ, それ以上含有量が多くなると急速に拡大するが, 含有量が約 6 wt % (0.15 HF に相当) 付近になると緩やかになっている.

ブルーサイトは, 二つの OH⁻ の密充填層の間の 6 配位位置を Mg²⁺ が占める層状構造を持っている. その脱水は Ball と Taylor⁹⁾ によって提案された不均一脱水機構で起こると言われている. 浜野¹⁰⁾ はブルーサイトを加熱した場合の結晶子径と格子定数の変化を検討し, この機構における脱水はブルーサイトの端面から始まると

Fig. 6. Content of remained fluorine and displacement of DTA endothermic peak of Mg(OH)₂ treated with HF solution.

報告している。前節で述べたように HF の化学吸着した試料と無添加試料とでは、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の分解過程における形態の変化は同様であった。この結果は MgCl_2 を添加した場合の $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の分解過程⁴⁾とは異なり、分解が板状結晶の端面以外からは進まないことを示している。フッ素は元素の中で電気陰性度が最も高く、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ に対しては、電気陰性度の差の大きい Mg^{2+} に選択的に反応するものと考えられる。ブルーサイトでは、 Mg^{2+} が結晶表面に露出している部分は端面であり、HF の化学吸着はこの端面の Mg^{2+} に対して起こるとすると、端面の Mg^{2+} に HF が吸着して単分子層を形成するのに必要な数は、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ($a_0 = 0.3147 \text{ nm}$, $c_0 = 0.4769 \text{ nm}$, 密度 2.37 g/cm^3) 粒子の六角端面の長さを $0.25 \mu\text{m}$, c 軸方向の長さを 50 nm として、粒子 1 個あたり 5.00×10^6 個、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 1 mol では 7.57×10^{20} 個となる。HF の被覆率 1 のときのフッ素含有量は $0.041 \text{ wt} \%$ で、これは 10^{-3} HF と 0.01 HF のフッ素含有量の中間にあたる。 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の分解温度の高温側への移行は、図 6 より、この両者の間から始まっている。以上の結果から、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 端面への HF の吸着層の形成により、熱分解が阻害されるものと考えられる。

4. 総 括

$\text{Mg}(\text{OH})_2$ の熱分解に対する HF の添加の影響について明らかになった点をまとめると次のとおりである。

(1) 700°C までの AlF_3 の加水分解は、水蒸気の影響により著しく促進されたが、 MgF_2 の場合はほとんど影響を受けない。

(2) AlF_3 を添加した $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の分解ピーク温度は、無添加のものよりも高温側へ移動し、添加量を $5 \text{ mol} \%$ まで増やすと約 40°C 高くなった。一方、 MgF_2 添加では $5 \text{ mol} \%$ で 6°C しか高くならなかった。

(3) フッ酸処理した $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の分解ピーク温度

は、処理濃度が 10^{-3} HF 以下では、変化がみられないが、これより濃度が高くなると分解温度は高温側へ移動し、未処理試料との差は $\text{Mg}(\text{OH})_2$ と HF のモル比が 0.15 のとき約 70°C であった。

(4) HF が粒子端面に化学吸着した $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の分解の形態は、無添加のものと同じで、分解が粒子端面以外から進まないことを示している。

(5) HF の $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 粒子端面への化学吸着により、粒子内部からの H_2O の脱離が妨害されるため、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の分解温度は高温側へ移動する。吸着している HF の多いほど移動量は多くなった。

(1988 年 1 月 第 26 回窯業基礎討論会 発表)
(1988 年 5 月 第 63 回日本セラミックス協会年会 発表)

謝 辞 フッ素の化学分析を快く引き受けて下さいました(株)分析センターの佐藤 隆氏に深く感謝致します。

文 献

- 1) 浜野健也, 室山賢治, 中川善兵衛, 斉藤勝一, 窯協, 87, 38-46 (1979).
- 2) K. Hamano, Z. Nakagawa and H. Watanabe, "Structure and Properties of MgO and Al_2O_3 Ceramics", *Advances in Ceramics*, Vol. 10, Edited by W. D. Kingery, American Ceramic Soc., Inc. (1984) pp. 610-18.
- 3) 池上隆康, 松田伸一, 鈴木 肇, 窯協, 86, 97-101 (1978).
- 4) K. Hamano, O. Miikeda and Z. Nakagawa, "Sintering '87", Vol. 1, Edited by S. Sōmiya, M. Shimada, M. Yoshimura and R. Watanabe, Elsevier Applied Science (1988) pp. 79-84.
- 5) J. Berkowitz and J. R. Marguart, *J. Chem. Phys.*, 37, 1853-65 (1962).
- 6) G. N. Gopienko, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.*, 8, 781-82 (1972).
- 7) B. M. Nirsa, G. R. Allahverdiv and N. P. Kozlova, *Zh. Obshchei Khimii*, 49, 1690-93 (1979).
- 8) Ram, A. Sharma, *J. Am. Ceram. Soc.*, 71, 272-66 (1988).
- 9) M. C. Ball and H. F. W. Taylor, *Mineral. Mag. and J. Mineral. Soc.*, 33, 754-66 (1961).
- 10) K. Hamano, *Yogyo-Kyokai-Shi*, 74, 144-52 (1966).