500~900°C にカ焼したマグネシアの性状におよぼす LiF, TiO₂ 添加の影響^{*1,*2}

(昭和 41 年 8 月 16 日 受理)

富 沢 俊 昭・橋 本 栄 久・茂 木 今朝吉^{*3}

塩基性炭酸マグネシウムにフッ化リチウムまたは酸化チタンを添加 (約 1 mol%) し, その混合物を種々の雰囲気, 温度にてカ焼し, 得られたマグネシアの性状におよぼす添加の影響を試験した。得られたマグネシアについて, 格子定数, 結晶子の平均粒径, 格子歪および比表面積を測定した。マグネシア粒子とその凝集物の形状は電子顕微鏡で調べた。

酸化チタン添加は前報¹⁾で報告した無添加物の場合と若干の差異を示した。

低いカ焼温度範囲 (500~700°C) ではフッ化リチウムの影響もまた小さいが, 比較的高い温度 (800~900°C) では著しい影響が観察された。例えば結晶子は非常に大きくなり, また表面積は非常に小さい。しかしながら真空中において 800~900°C の温度でカ焼された場合, フッ化リチウム添加と無添加の間に著しい差異が認められない。それは多分フッ化リチウムが気化しきるからであらう。

1 緒 言

カ焼によって生成する各種の酸化物の性状について知見を得る目的の一連の研究の一環として, 前報¹⁾に塩基性炭酸マグネシウムを 500~900°C の温度範囲で種々の雰囲気のもとにカ焼して得られた酸化マグネシウム (MgO) の性状について報告した。これらはいずれの条件下でもきわめて微細な結晶であるが, その諸性状がカ焼雰囲気により敏感に異なることを知った。

本報においては前報に引きつづき, 少量のフッ化リチウム (LiF), 酸化チタン (TiO₂) を添加し, 同様な方法で加熱処理をした場合に得られる MgO がこれらの添加によってどのような影響を受けるかについて検討する。

添加物として LiF および TiO₂ を選んだのは, これらの添加が千数百度の高温での MgO の焼結や結晶成長を著しく促進する効果を示すことがよく知られているからである。LiF の添加は固溶体を生成し²⁾, また TiO₂ の添加は陽イオン欠陥を生成すること等³⁾ が焼結促進の要因であるとされている。500~900°C 程度の温度範囲ではイオンの移動が活発でなく, 千数百度におけるのと同様な効果を期待することはできない。しかし熱分解による生成物がきわめて大きな比表面積をもち, また格子状態も生成直後は不安定であるから, これらの添加が分解直後, 生成物の発生状態になんらかの影響を与えるか, 微結晶表面での拡散などによって結晶成長を容易にするなどの効果は必ずしも否定できない。特に LiF は融点が低いので MgO 表面における挙動は本実験の温度範囲でもかなり活発であることが予測される。

得られた MgO について結晶子の大きさ, 格子歪, 格子定数, 比表面積, 電子顕微鏡による観察結果等を比較検討した。

2 実 験 方 法

原試料には関東化学 (株) 製塩基性炭酸マグネシウム (製造者による分析値: ~塩酸溶状: 澄明, 塩化物 (Cl): 0.02%, 硝酸塩: 合格, 硫酸塩および亜硫酸塩: 0.01%, 重金属 (Pb): 0.001%, 鉄 (Fe): 0.008%, バリウム (Ba): 0.003%, カルシウム (Ca): 合格, 含量 (MgO): 43.58%, 水可溶分: 1.0% 以下) を用い, それに森田化学 (株) 製 LiF (試薬最純) および関東化学 (株) 製 TiO₂ (試薬一級) の 2 種類を添加物として用いた。なお X 線回折による同定結果は両添加物とも X 線により感知できる範囲では不純物のピークは認められず, また TiO₂ はアナターゼ型であった。

添加物の配合割合は塩基性炭酸マグネシウム中の MgO 分に対して 0.01 mol% とし, 乾式法により十分混合した。カ焼に供する混合試料の処理方法およびカ焼条件等は前報¹⁾と同じであるが略述するとつぎのとおりである。粉末混合物を 100 kg/cm² で軽く加圧成型後粗砕し, 25~32 メッシュの部分を選粒しカ焼の試料とした。これは粉末のままでは加熱条件によって試料の飛散を防ぐためである。雰囲気は真空中, 乾燥空气中, アンモニアを含む空气中, 炭酸ガス中および水蒸気中の 5 種類, 温度は 500, 600, 700, 800, 900°C, 加熱時間はすべて 2 時間とした。カ焼終了直後, カ焼生成物を電気炉より取り出し, アンプルに移し 200°C で加熱脱気したのちアンプルを溶封し保存した。

このようにして得られたカ焼生成物についてつぎの諸測定を行った。測定および解析方法はすべて前報¹⁾と同様であるが, 略述するとつぎのとおりである。理学電機 (株) D-2 回折計により (CuK_α, Filter Ni, 25 kV, 10 mA, 走査速度 1/2°/min, 時定数 4 sec) MgO の (111), (200), (220), (222), (420), (422) の 6 本の回折プロファイルを得て, それらから Rachinger の方法⁴⁾により K₀₁ のみに基づく各回折線の半価幅および回折角 (θ) を求め, ついで Warren の方法⁵⁾により MgO の粒径および歪に起因する半価幅の真の広がり (β) を求めた。試料の各回折線について縦軸に β cos θ, 横軸に sin θ をとりグラフを作り, その直線の切片から結晶子の平均粒径を, 勾配から格子歪の度合を求めた⁶⁾。

*1 この報文を「固体の熱分解反応に関する研究 (第 14 報)」とする。

*2 前報 (第 13 報), 富沢俊昭, 橋本栄久, 茂木今朝吉, 工化, 69, 2263 (1966)。

*3 Toshiaki TOMIZAWA, Hidehisa HASHIMOTO, Kesakichi MOTOKI 千葉大学工学部: 千葉県千葉市弥生町。

1) 富沢俊昭, 橋本栄久, 茂木今朝吉, 工化, 69, 2263 (1966)。

2) L. M. Atlas, *J. Am. Ceram. Soc.*, 40, 196 (1957)。

3) J. T. Jones, P. K. Maitra, I. B. Cutler, *J. Am. Ceram. Soc.*, 41, 353 (1958)。

4) W. A. Rachinger, *J. Sci. Instr.*, 25, 254 (1948)。

5) B. E. Warren, *J. Am. Ceram. Soc.*, 21, 49 (1938); B. E. Warren, *J. Appl. Phys.*, 12, 375 (1941)。

6) J. Mazur, *Nature*, 164, 358 (1949)。

格子定数を求めるには試料 MgO が立方晶であることを利用して $\cos^2 \theta$ 外挿法⁷⁾ によった。各 θ に対応する面指数から算出した仮りの格子定数を $\cos^2 \theta$ に対してプロットし、 $\theta \rightarrow 90^\circ$ に外挿してその試料の格子定数を求めた。外挿関数としては種々あり、また本法のディフラクトメーターへの適用については問題があるが、実験結果が良く直線になるので採用した。また液体窒素温度における N_2 の吸着量を測定して BET 式により比表面積を算出して各試料による差異を求めた。一方カ焼物の形状を知るためにブチルアルコール中で超音波により分散させた試料を電子顕微鏡 (日本電子 (株) 製スーパースコープ) で観察した。検鏡の直接倍率は 2000 倍である。

3 結果および考察

3.1 結晶子の大きさ

TiO_2 を 1 mol% 添加した系 (以下 M-T 系と呼ぶ) についての MgO 結晶子の平均粒径測定結果を図 1 に示す。温度の高いほど大きな値を示す以外にカ焼雰囲気の違いによる影響もまた顕著である。結晶子の大きさは真空中が最も小さく、乾燥空气中、アンモニアを含む空气中、炭酸ガス中、水蒸気中の順に大となる。

LiF を 1 mol% 添加した系 (以下 M-L 系と呼ぶ) の結果は図 2 のとおりである。500~700°C の範囲では雰囲気および温度の影響は M-T 系における場合とほぼ同様な傾向を示すが、800~900°C になると急激に MgO 結晶子が成長し X 線法による測定可能範囲を超える。ただし真空中カ焼物は他雰囲気カ焼物ほどには急激な成長を見せず、M-T 系より若干大きい程度にすぎない。真空中で MgO の成長が遅いことは前報の無添加の場合および M-T 系に一致するが、他の雰囲気中に比べて極端に差があるのは、添加した LiF が試料から気化しするために有効に作用しなくなるためと考えられる。これを確かめるために、塩基性炭酸マグネシウム中の MgO 分に対して LiF を 1:1 モルの比で混合したものについて熱天秤測定を真空中で行なった。この結果塩基性炭酸マグネシウムの熱分解が終了し、重量変化がみられなくなった後、約 700°C 付近から再びだらりと重量減少の続くことが

図 1 カ焼温度と結晶子の平均粒径との関係 (M-T 系)

—○—: 真空中, —●—: 乾燥空气中, —△—: アンモニアを含む空气中,
—▲—: 水蒸気中, —×—: 炭酸ガス中

図 2 カ焼温度と結晶子の平均粒径との関係 (M-L 系)

(符号は図 1 と同じ)

→印は結晶子が測定範囲を超えることを示す

見られた。この現象は LiF の気化によるものと思われる。上記の結果より M-L 系の真空中 800~900°C で MgO 結晶子の成長が顕著でない原因は添加した LiF が大部分気化しさに原因があると推論できるであろう。

つぎに前報の無添加 MgO 結晶子粒径測定結果と比較してみると、M-T 系ではほぼ同様な結果を示しており、M-L 系では 500~700°C の範囲においてはほぼ同様で、800~900°C の範囲においては真空中を除き急激な粒径成長を示し、大きな差異が見られる。真空中の場合でも無添加物系より成長は大であるが、その差異が小さい。

3.2 格子歪

M-T 系について格子歪は炭酸ガス雰囲気中、500~700°C のカ焼物にのみ認められ、800~900°C のカ焼物では認められない。それを図 3 に示す。ただし横軸はカ焼温度、縦軸は任意目盛で表示した格子歪の度合である。

M-L 系では実験を行なった範囲の全カ焼温度、雰囲気下について認められなかった。

前報の無添加物系においても格子歪はまったく認められなかった。熱分解過程において H_2O または CO_2 分子が格子から離れ、ばらばらになった Mg, O などのイオンが MgO としての正規の配列を完成する途中の時点で急冷された場合には格子歪が残存し、

図 3 M-T 系炭酸ガス中カ焼物の格子歪

7) B. D. Cullity, "Elements of X-Ray Diffraction", Addison-Wesley Publishing Company, Inc., U.S.A. (1956) p. 329.

再配列終了後に急冷された場合は格子歪は現われ無いと思われる。炭酸ガス中での M-T 系において、500~700°C 処理の MgO に認められた格子歪が、800~900°C で処理をした MgO では減少し消滅しているのは、この再配列の進む速度が低温では低いためと考えられる。一方 500~700°C のカ焼物の X 線粒径や後述の電子顕微鏡観察による粒子の形状（真空中を除く）等は格子歪の有無に関係なく非常によく似ている。Lewis 等⁸⁾は MgO, CaO を 2 時間摩砕した結果生じた格子歪が 1350°C で再加熱しますと完全に消滅すると報告している。また格子歪の消滅と再加熱温度の関係については久保ら⁹⁾が摩砕により格子歪のできた TiO₂ および ZnO を 200, 400, 600°C にて再加熱し歪の減少する過程を追っている。その結果によれば 200~400°C のような温度での加熱でも格子歪は減少するという。これらのことを考慮すると本実験において、試料保存のためカ焼物を急冷後ふたたび 200°C で加熱脱気し、アンプル詰めする操作により、たとえそれ以前に格子歪が存在したとしても減少したり消滅することが推測される。ゆえに格子歪の存在が認められなかった系においても、低温度での生成物には再加熱操作以前には存在していた可能性も考えられる。しかしながら 500~700°C の範囲での無添加、M-L 系の全実験および M-T 系の大部分の実験で認められなかった格子歪が、M-T 系の炭酸ガス雰囲気中でのみ認められる理由は明らかではない。炭酸ガスがかなり吸着していると考えられる場合、500°C 付近で生成物格子の再配列が真空中その他に比べて遅れることに関する別の実験事実もある¹⁰⁾が、特に TiO₂ の混入が、それを助長するのであるか否かはさらに検討を進める予定である。

3.3 格子定数

図 4 に M-T 系の格子定数を示す。雰囲気による差異はあまり大きくないが、カ焼温度が 500~600°C の場合、格子定数がかなり大きく、格子の膨張が認められる。

M-L 系については図 5 に示す。M-T 系と M-L 系とはほぼ同じ値を示し、両者の間にほとんど相違は見られない。

しかしながら前報の無添加物系に比較すれば 500~600°C 範囲

図 4 格子定数とカ焼温度の関係 (M-T 系)

(符号は図 1 に同じ)

点線は乾燥空气中無添加物 (前報)

8) D. Lewis, M. Lindley, *J. Am. Ceram. Soc.*, 47, 652 (1964).

9) 久保輝一郎, 加藤誠軌, 御手洗征明, 高橋淳吉, 大倉 研, 工化, 66, 318 (1963).

10) 橋本栄久, 富沢俊昭, 三友 護, 日本化学会第 19 年会講演.

図 5 格子定数とカ焼温度の関係 (M-L 系)

(符号は図 1 に同じ)

での格子の膨張の度合は全般的に小さいことに気付く。なお比較のために無添加物系乾燥空気中のものを点線で示し図中に加えた。本実験に用いた添加物は前述したように 1000°C 以上の高温において MgO の焼結を促進し結晶化過程に効果のあることが認められている。この事実より考えると添加物は 500°C 付近の低温範囲においても、Mg, O などのイオンが再配列するにあたって MgO としての正規の間隔におちつくことを助けているものと判断される。

3.4 比表面積

図 6 に M-T 系の BET 表面積を示す。結晶子の平均粒径の場合と同様にカ焼雰囲気による影響は明白である。すなわち比表面積は真空中で最も大きく、乾燥空气中、アンモニアを含む空气中、炭酸ガス中、水蒸気中の順に小となっている。

M-L 系については図 7 に示す。傾向は大体 M-T 系と類似している。しかしながら結晶子の平均粒径の場合と同様にカ焼温度が 700°C を超えると、真空中以外の各雰囲気下では急激に比表面積が小となり、また雰囲気による差異がはっきり認められなくなる。真空中については急激な比表面積の変化を示さず、X 線粒径

図 6 BET 表面積とカ焼温度の関係 (M-T 系)

(符号は図 1 と同じ)

図7 BET 表面積とカ焼温度の関係 (M-L 系)
(符号は図1と同じ)

の場合に符合する。

試料の BET 表面積については添加物の有無および添加物の種類により同じ MgO 粒子に対してでも異物が混入しているという状態の差による相違がありうる。したがって BET 表面積測定値を絶対値として異種の系間で比較するのは不適当と考えられる。しかしながら、ひとつの系内での温度、雰囲気の影響による変化の傾向と他の系の傾向につき相対的に比較することは可能であろう。この観点より前報の無添加物系と比較してみると M-T 系はほぼ同様な傾向を示す。一方 M-L 系では真空中および 500~700°C 範囲の他雰囲気については同様な傾向であるが、800~900°C で真空中以外の雰囲気中のものは急激に比表面積が小となり雰囲気による差異が目立たなくなるが、本結果もまた X 線粒径の測定結果からの結論と同様に真空中以外の雰囲気下においては 800~900°C の温度範囲でも LiF が MgO の生長に大きな影響をおよぼしていることは明白である。

3.5 粒子の状態

カ焼生成物粒子の状態は単結晶で形成されているか、または微結晶の凝集した状態の 2 種類が考えられる。X 線法により求めた結晶子の平均粒径を直径とする球形を仮定し、また比重としては 3.65¹¹⁾ を用い、MgO 1g 当りの表面積を計算し、これを S_x とする。またさきに求めた BET 表面積の値を S_B として S_B/S_x 比を求め、添加物、カ焼雰囲気、カ焼温度の違いによるカ焼物粒子の状態を比較するための尺度とした。すなわち S_B/S_x 値が 1 に近ければ粒子の状態は一次粒子 (単結晶) に近い性格をもつことを示し、 $S_B/S_x < 1$ であれば二次粒子 (微結晶が凝集して粒子を形成している) 的性格が強いことを示す。しかしながら前報と異なり本実験においては添加物が混在しており、そのために S_B 値は MgO 自体のほか混在する添加物粒子をも含めた比表面積を与えるものである。さらに厳密にいうと同一添加物でも処理条件により、その表面積への寄与は異なっているであろう。また S_x 値についても MgO の X 線粒径測定値と MgO の密度を用い計算したゆえに混在する添加物については考慮していない。しかしながら混在する添加物が S_B や S_x に寄与する大きさは、その混入量から推定して大勢を左右するほど大きいとも考えられない

ので、同一の系についてカ焼雰囲気および温度の差異による粒子の状態を相対的に評価する尺度として、この S_B/S_x 比を用いることは差支えないと考えられる。また異種の系間についても粒子の状態の差異を比較できると思われる。

図 8 に M-T 系の S_B/S_x とカ焼温度の関係を示す。図から明らかにように粒子の状態は二次粒子の性格を示しており、その上 500~900°C においてその状態はあまり差異を示していない。

図 9 に M-L 系について示す。500~700°C カ焼物においては二次粒子の性格をもっているが、800~900°C では各雰囲気とも粒子の状態は一次粒子の方向に移行し、特に乾燥空気、アンモニアを含む空気、炭酸ガス、水蒸気中では急激に一次粒子の状態になる。これは凝集していた微結晶が融着し結晶化が進み単一の結晶に近づくためと思われる。しかしながら真空中のものは二次粒子の性格が若干弱まる程度である。なお X 線粒径測定限界を超えたものについては S_x は計算できないのでプロットは省略したが、水蒸気中の 800°C の場合については比較のために仮に粒径を 3000 Å として計算してプロットし点線で結び図中表示した。

上記の粒子の状態を無添加物系と比較してみると M-T 系ではカ焼温度にあまり関係なくその状態がほぼ同じである点、M-L 系

図8 S_B/S_x とカ焼温度の関係 (M-T 系)
(符号は図1と同じ)

図9 S_B/S_x とカ焼温度の関係 (M-L 系)
(符号は図1と同じ)

11) 日本化学会編, “化学便覧, 基礎編 1”, 丸善 (1966) p. 78.

では 800~900°C で急激に一次粒子的状態に近づく点が特色である。ただし M-L 系の真空中の場合は無添加物系真空雰囲気の場合とほぼ同じ結果である。

3.6 電子顕微鏡による観察

電子顕微鏡による形状観察の結果をまず M-T 系について述べると、真空中を除いた各雰囲気において、500°C カ焼ですでに非常に微細ではあるが、個々に独立した粒子が連って群を形成していることが認められる。無添加物系ではこの様な状態は炭酸ガス雰囲気中カ焼物においてのみ観察されたのであって、その他の雰囲気中ではより高温での生成物においてのみ認められたものである。真空中カ焼物は氷砂糖状の塊状状態を示し、900°C カ焼物まで同様な状態が続いており、無添加物系と同じである。各粒子の大きさは無添加物系とほぼ同じ大きさであるが、水蒸気雰囲気の 900°C カ焼物ではやや小さい。

つぎに M-L 系の粒子の形状状態は M-T 系の場合と同様な傾向を示す。粒径についても 500~700°C の範囲では無添加物系および M-T 系と大差はないが、800~900°C のカ焼物になると急激に大きくなり、MgO の単結晶と思われる立方体が出現する。しかし粒径には大きさの不揃いが目立ち、特に炭酸ガス中と水蒸気中が甚しい。図 10, 11 に一例を示す。

カ焼生成物の性状におよぼす添加物の影響を概観すると M-T 系では巨視的には無添加物系と大きな差異はないが、細かい点では多少の違いが認められる。すなわち 500~600°C のカ焼範囲において、格子の膨張程度が小であり、電子顕微鏡によると無添加物系では炭酸ガス中でのみ 500°C から観察され、真空中を除くその他の雰囲気中ではより高温になってはじめて認められた状態（個々独立した球状粒子群よりなる状態）が添加物系では真空中以外のいずれの雰囲気下でもすでに 500°C から観察される等の諸点が異なる。以上の点から TiO₂ は本実験の温度範囲において MgO の性状に影響をおよぼすことは認められるが、その程度は小さい。

M-L 系については 500~600°C のカ焼範囲において無添加物系に比べ格子膨張が小さい点、X 線粒径がわずかに大きい点、500°C における電子顕微鏡による粒子形状が M-T 系と同じ点等についてわずかに相違する程度であるが、800~900°C になると X 線粒径の急激な成長、BET 表面積の急減、粒子の状態が一次粒子に近づくことなど、大きな差異が認められる。ただし真空中に関しては無添加物系の場合とほとんど違いが認められない。し

図 10 電子顕微鏡写真の一例 (M-T 系)

図 11 電子顕微鏡写真の一例 (M-L 系)

たがって LiF の影響は 500~700°C では小さいが、800~900°C になると真空中を除き非常に顕著である。

(昭和 41 年 4 月、日本化学会第 19 年会一部発表)

終りに本研究に御協力戴いた現花王石鹼(株)の後藤卓也氏、現大阪セメント(株)の山寺俊次氏、データ処理を手伝って戴いた当研究室原 史郎君ならびに千葉大学工学部電子計算機室の諸氏に感謝する次第である。