

ノート

か焼マグネシアの性状

早野 弘道，八丁直義*

Properties of Calcined Magnesia

Hiromichi HAYANO and Naoyoshi HATCHO*

* Central Customs Laboratory, Ministry of Finance,
531, Iwase, Matsudo - Shi, Chiba - Ken, 271 Japan

Magnesium carbonate was burned at the temperature from 500 to 900 with the interval 100 in air. These calcined magnesia with heat treatments was examined by means of X-ray diffraction and specific surface area analyzer.

The particle size of calcined magnesia increased with increasing temperature, and the decrease of the specific surface area observed with increase of temperature. It was found that calcined magnesia was not formed magnesium hydroxide, even in the case of exposing in air during 72 days, but was formed magnesium hydroxide by exposing in dessicator at relative humidity 90%.

Moreover the gain of weight of magnesium hydroxide decreased with raising temperature.

- Received. Sep. 7, 1981 -

1 緒 言

天然のマグネサイト等を 1,500 以上で焼成して得られるマグネシアクリンカーは、耐火材料あるいは、窯業用原料として広く用いられているが、900 以下で焼成したか焼マグネシアは、マグネシアセメントなどに用いられている。

か焼マグネシアは化学反応性に富んでおり、その原因について多くの研究^{1)~5)}がなされている。たとえば、富沢ら⁴⁾はか焼時の温度と雰囲気によってか焼マグネシアの粒径、吸着比表面積がどのように変わるか詳細に検討し、また、吳ら¹⁾は水熱合成によってマグ

ネサイトを合成し、さらにこれから得られたか焼マグネシアの焼結過程を電子線回折、走査電子顕微鏡などを用いて検討している。

最近、天然のマグネサイトをか焼したと称する物品の輸入があり、このものの性状を明らかにする必要があった。そこで、試薬炭酸マグネシウムを 500~900 の各種温度でか焼し、得られたか焼マグネシウムの X 線回折による粒子径の測定、比表面積の測定および水分の影響について基礎的な検討をした結果、いくつかの知見を得たので報告する。

* 大蔵省関税中央分析所 271 千葉県松戸市岩瀬 531

2 実験方法

2・1 試料とか焼条件

実験に用いた試料は、試薬炭酸マグネシウム(局方)である。なお、輸入品(Caustic calcined magnesite)は、粒子径と比表面積の測定のみ行った。か焼条件は、500, 600, 700, 800, 900 の各種温度に保った電気炉内で2時間加熱を行った。

2・2 X線回折

理学電機(株)D9 C型回折装置により、次の条件で測定した。

Cuk : 35kV, 20mA, div. slit : 1°, rec. slit : 0.15mm, time const. : 1sec, detect. : SC

なお、走査スピードとチャートスピードは、粒子径の測定の場合 1°/2/min., 10mm/min. で行い、それ以外の場合 4°/min., 20mm/min. で行った。

2・3 比表面積の測定

島津製作所(株)自動比表面積解析装置(モデル2,200)により吸着ガスとしてちっ素、溶剤として液体ちっ素を使用して測定した。

2・4 示差熱分析

理学電機(株)TG - DTA 高温装置により次の条件で測定した。

熱電対: Pt - Pt13% Rh, 標準: - Al₂O₃, 升温速度: 10 /min, 試料重量: 約 15mg, 感度: 50 μV

2・5 水分の影響

か焼マグネシアに及ぼす水分の影響がどのように異なるか経時的に次の3つの場合について検討した。

- 1) 実験室内(相対湿度 50%以下)に放置した場合
- 2) 高温デシケーター内(相対湿度 90%付近)に放置した場合
- 3) 試料に直接水を添加し、ペースト状にした後 105 で乾燥した場合

3 結果と考察

3・1 試薬炭酸マグネシウムのX線回折と熱分析

Fig. 1 に試料に用いた試薬炭酸マグネシウムのX線

回折図を示す。このものは Mg₄(OH)₂ · (CO₃)₃ · 3H₂O (JCPDS No. 25 - 513) の回折線のほかに弱い MgCO₃ (JCPDS No. 8 - 479) の回折線も認められる。

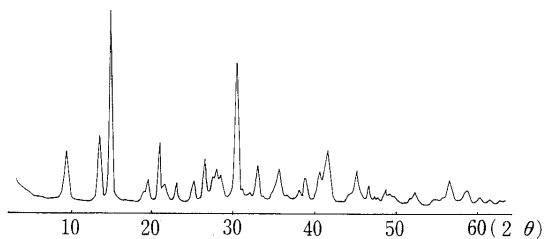


Fig. 1 X-ray diffraction pattern of magnesium carbonate

Fig. 2 に TG - DTA 曲線を示す。TG 曲線では 230 付近から 380 付近までに結晶水の離脱によると考えられる重量の減少、380 から 520 付近までに炭酸ガス及び水酸基の離脱によると考えられる重量の減少が認められる。DTA 曲線では、276 及び 438 で吸熱反応によるピークが認められる。これらのことから試薬炭酸マグネシウムを 500 以上で加熱すればか焼マグネシアが得られるものと考えられる。

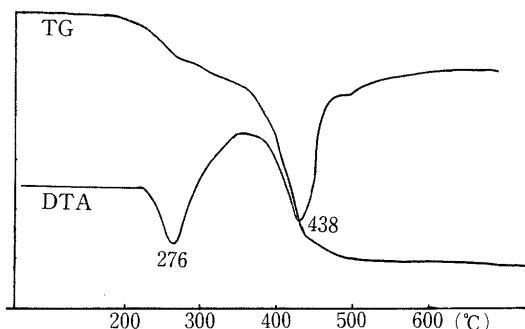


Fig. 2 DTA and TG curves of magnesium carbonate

3・2 か焼マグネシアのX線回折

Fig. 3 に 500 ~ 900 までの各種温度で処理したか焼マグネシアの X 線回折図を示す。これらは、いずれも MgO (JCPDS No. 4 - 832) の回折線を示しているが、

か焼温度の高いものほど全体に鋭く強い回折線を示し、より低温のものに比べて MgO の結晶成長が進んでいることを示唆している。

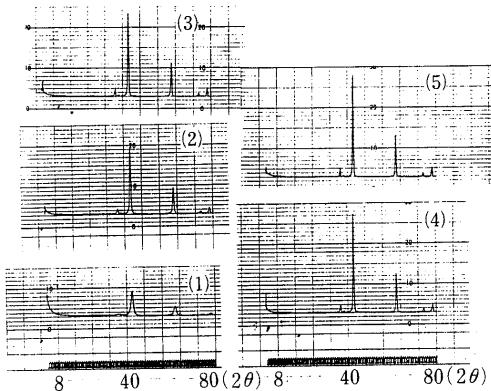


Fig. 3 X-ray diffraction patterns of calcined magnesia
(1)500 (2)600 (3)700 (4)800
(5)900

3・3 粒子径の測定

MgO (200) 面の回折線及び装置の影響を補正するため石英の (112) 面を用いて Debye Scherrer の式 $D_{hk\bar{l}} = K / \frac{1}{2} \cdot \text{Cos} \theta$ から粒子径の大きさを求めた。この式において K は主として測定物の形状に依存するパラメータであるが、この測定法によっても変わり、 θ が半値幅で表わされた場合、通常 $K = 0.9$ を用いることが多い。Scherrer は球状の場合、 $K = 0.89$ 、Patterson は立方体の場合、 $K = 1.1$ 、さらに Birks らは、これらの平均値として $K = 1.0$ を用いることを報告している。ここでは、粒子の形状が不明のため $K = 1.0$ を使用した。このほかには Cuk の波長 1.5405 \AA 、 $\frac{1}{2}D$ は回折線の半値幅 (rad)、 D は粒子径の大きさ (\AA) である。

この式から算出したか焼マグネシアの粒子径の大きさは、Table 1 のとおりである。粒子径の大きさは 500 でか焼した場合、 100 \AA 以下の微小な結晶であるが、温度が高くなるにつれて結晶の成長がみられ、900 でか焼した場合、 270 \AA 近くとなる。富沢ら⁴⁾によると粒子径の大きさは、か焼温度のほかにか焼雰囲気も影響を与えるとの報告もあるが、輸入か焼マグネシアは空気中でか焼されたものであり、測定した粒子

Table 1 Particle size of calcined magnesia calculated using (200) diffraction peak, with firing temperature.

Sample NO.	Heating temp. (°C)	Particle size (Å)
1	500	68
2	600	158
3	700	190
4	800	237
5	900	271
Imported goods (Caustic calcined magnesite)		316

径が 300 付近であることを考慮すると 1,000 付近でか焼したものと推定される。

3・4 か焼温度と比表面積

Fig. 4 にか焼温度と BET 法による比表面積との関係を示す。500 でか焼した場合の比表面積は $150 \text{ m}^2/\text{g}$ と高い値を示すが、900 では $26 \text{ m}^2/\text{g}$ と小さい値になりか焼温度が高くなるにつれて比表面積が減少する。この理由として、高温の場合は低温の場合に比べて粉体粒子の凝集状態が密となり、多孔質構造が少なくな

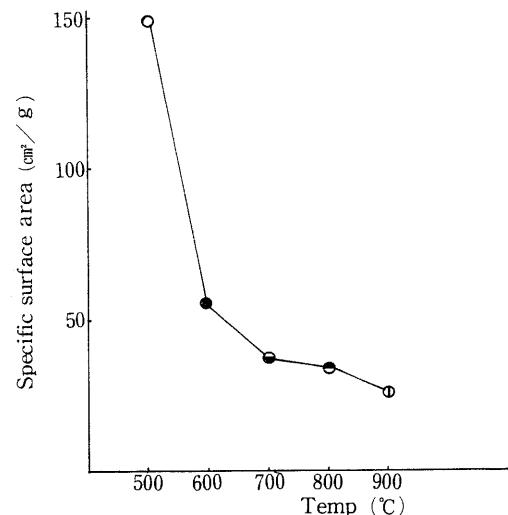


Fig. 4 Relationship between the specific surface area and the firing temperature of calcined magnesia.

○500°C ●600°C ◇700°C ◆800°C
⊖ 900°C

るためと考えられる。同時に測定した輸入か焼マグネシアの比表面積は $17\text{m}^2/\text{g}$ で、900℃でか焼したものよりやや低い値を示していることから 1,000℃付近でか焼したものと推定される。粒子径の大きさと比表面積の関係を比較すると粒子径の小さいものほど比表面積が大きい傾向を示した。

3・5 室内に放置した場合の水分の影響

か焼マグネシアは、化学反応性に富んでおり空気中の水蒸気などの影響を受けやすいとされている。

Fig. 5 はか焼マグネシアを室内に放置し、空気中の水蒸気の影響による経時変化を重量増加率で示したものである。水蒸気による重量増加率の大きさは、か焼温度 $600 > 700 > 800 > 900$ ℃の順で温度の低いものほど大きい。また、放置後 7 日以上経過すると各か焼マグ

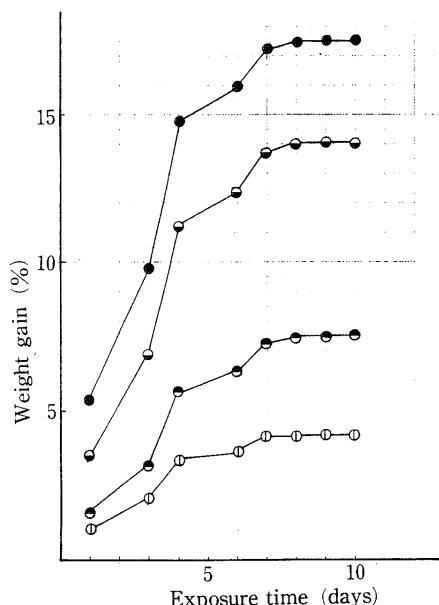


Fig. 5 Weight gain of calcined magnesia
Atmosphere : Laboratory room

● 600°C ○ 700°C ■ 800°C □ 900°C

ネシアの重量増加率はほぼ一定の値となる。すなわち 600℃のものは約 17%, 700℃のものは約 14%, 800℃のものは約 7%, 900℃のものは約 4%で重量増加率が一定となるか焼温度の高いものほど水蒸気にに対する抵抗性がある。

か焼マグネシアの重量増加の原因が水蒸気の吸着によるものかあるいは Mg(OH)_2 の生成によるものかを検討するため経時的に X 線回折を測定した。

その結果、Fig. 6 に示すようにか焼マグネシアを室内に 72 日間放置しても MgO の回折線が認められるのみで Mg(OH)_2 による回折線は認められなかった。

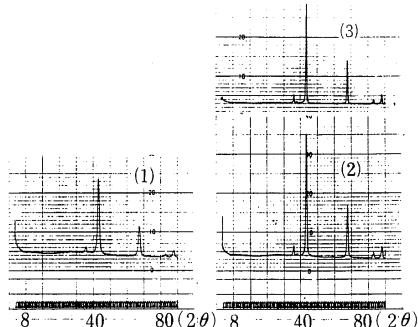


Fig. 6 X-ray diffraction patterns of calcined magnesia
Exposure time to the air (under the relative humidity 50%) : 72 days
(1) 500°C (2) 700°C (3) 900°C

重量増加率は、か焼マグネシアの空気中の水蒸気にに対する反応性を示す化学的な尺度と考えられるが、湿度の低い場合（相対湿度 50%以下）か焼マグネシアの表面に水蒸気の吸着が起るのみで Mg(OH)_2 の生成にはさらに高い湿度等が必要になるものと考えられる。

3・6 高温デシケーター内に放置した場合の水分の影響

Fig. 7 はか焼マグネシアを高温デシケーター（相対湿度 90%付近）内に放置して水分による経時変化を重量増加率で示したものである。室内に放置した場合に比べ、湿分が高いため重量増加率は著しく大きくなり、放置後 8 日目頃ではほぼ一定の値となる。一方、経時に X 線回折図を測定したところ、Fig. 8 に示すように MgO の回折線と Mg(OH)_2 の回折線の両方がみられた。 MgO の (200) 面と Mg(OH)_2 の (001) 面との回折線を用いて、これらの相対面積強度比から Mg(OH)_2 の生成率を求めた結果を Fig. 9 に示した。すなわち、放置後一日目で Mg(OH)_2 の生成はかなり起こ

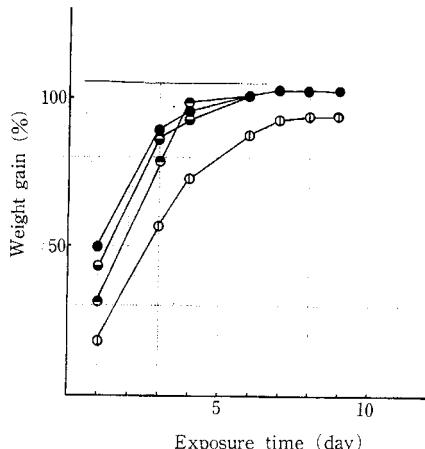


Fig. 7 Weight gain of calcined magnesia
Atomosphere : Relative humidity about 90%
●600°C ●700°C ■800°C □900°C

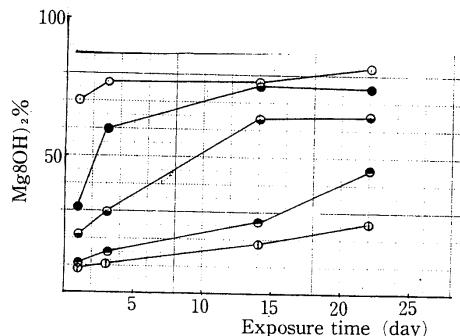


Fig. 9 Relationship between the relative ratio of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ to calcined magnesia and the exposure time calculated using the MgO (200) and $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (001)
○500°C ●600°C ■700°C □800°C
△900°C

マグネシアの場合、放置後 22 日目でも $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の生成率は一定とならず増加する傾向にある。

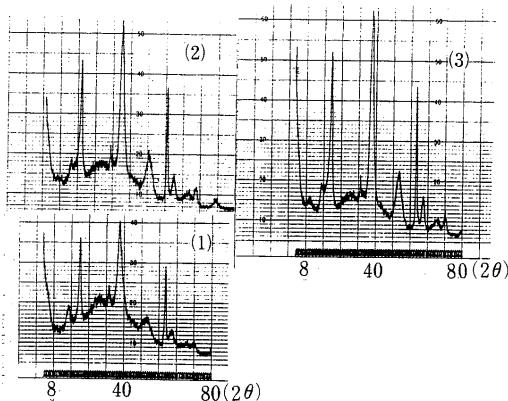


Fig. 8 X-ray diffraction patterns of calcined magnesia
Atomosphere : Relative humidity about 90%, Times : 46days
(1)500 (2)700 (3)900

っておりその生成率はか焼温度の低いものほど多い。
 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の生成率が一定となるのはか焼温度によって異なり 500 の場合放置後 3 日目で約 80% となり 600 及び 700 の場合、放置後 2 週間目でそれぞれ約 75%、約 65% となる。しかし、800 及び 900 のか焼マグ

3・7 水の影響

水分が多量に存在すると水和が起こりやすいことからか焼マグネシアに水を添加し、ペース状にした後、乾燥して X 線回折図を測定したのが Fig. 10 である。

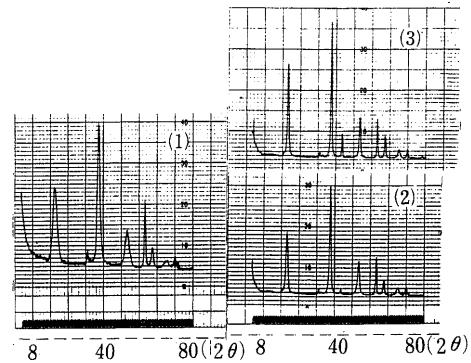


Fig. 10 X-ray diffraction patterns of calcined magnesia
Hydration condition : After added water, pasted and 105°C dried.
(1)500 (2)700 (3)900

いずれも $Mg(OH)_2$ による回折線が顕著であるが、700 及び 900 のか焼マグネシアでは弱い MgO の回折線も認められ、水に対する抵抗性を示している。これら $Mg(OH)_2$ による回折線は、高温デシケーター内で得られた $Mg(OH)_2$ による回折線に比べシャープで強い回折線となっている。このことは、か焼マグネシアに十分な水が存在する場合、粉化と表面積の増加が促進され $Mg(OH)_2$ の結晶生長も短時間で行われるものと推察される。

4 要 約

試薬炭酸マグネシウムを空気中で 500 ~ 900 の間で加熱し、生成したか焼マグネシウムについて X 線回折法、BET 法による比表面積の測定を行った。か焼マグネシアの粒子径は、温度が高くなるにつれて結晶の生

長が進むため大きくなるが、比表面積は温度が高くなるにつれて粉体粒子の凝集状態が密となり、多孔質構造が少なくなるため小さくなるものと考えられる。

か焼マグネシアに及ぼす水分の影響を検討したところ、室内（相対湿度 50%以下）に放置した場合、空気中の水蒸気の吸着による重量増加がみられるのみで 72 日間放置しても $Mg(OH)_2$ の生成はみられなかった。また、高温デシケーター（相対湿度 90%付近）に放置した場合、水分の吸着による重量増加と $Mg(OH)_2$ の生成とがみられた。

$Mg(OH)_2$ の生成はか焼温度の低いものほど多く、500, 600, 700 におけるか焼マグネシアの $Mg(OH)_2$ の生成率はほぼ 2 週間で一定となった。か焼マグネシアに直接水を添加した場合、粉化と表面積の増加が促進され水和が容易に起ることが認められた。

文 献

- 1) 吳基東, 森川日出貴, 岩井津一, 青木透希 : 窯協., 82, 442, (1974)
- 2) 高宮陽一, 松野望, 田賀井秀夫 : 窯協, 82, 298, (1974)
- 3) 伊藤朋恭, 徳田種樹 : 日化., 2, 248, (1974)
- 4) 富沢俊昭, 橋本栄久, 茂木今朝吉 : 工化., 69, 2263, (1966)
- 5) 浜野健也 : 窯協, 74, 144, (1966)