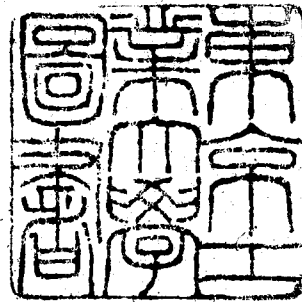


論文 / 著書情報
Article / Book Information

題目(和文)	マグネシアと酸化鉄間の高温固相反応に関する研究
Title(English)	
著者(和文)	井関孝善
Author(English)	Takayoshi ISEKI
出典(和文)	学位:工学博士, 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第234号, 授与年月日:1968年3月26日, 学位の種別:課程博士, 審査員:田賀井秀夫
Citation(English)	Degree:Doctor of Engineering, Conferring organization: , Report number:甲第234号, Conferred date:1968/3/26, Degree Type:Course doctor, Examiner:
学位種別(和文)	博士論文
Type(English)	Doctoral Thesis

博 士 論 文

マグネシアと酸化鉄間の高温固相反応に関する研究



指 導 教 官

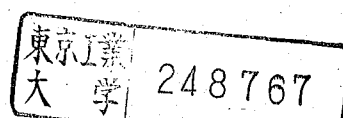
田 賀 井 秀 夫 教 授

岩 井 津 一 教 授

化学工学専攻

井 関 孝 善

1968年3月



目 次

1. 緒 論

- 1.1 耐火物の損耗と拡散 1
- 1.2 研究の目的 3
- 1.3 研究の方針 4
- 1.4 まとめ 6

2. マグネシア中への鉄イオンの拡散

- 2.1 まえがき 7
- 2.2 単結晶マグネシア中への鉄イオンの拡散 9
 - 空気中における実験
- 2.3 単結晶マグネシア中への鉄イオンの拡散 16
 - 還元雰囲気における実験
- 2.4 鉄イオンの拡散における単結晶マグネシアと多結晶 21
 - マグネシアの相違
- 2.5 まとめ 25

3. 単結晶マグネシアと酸化鉄の反応

- 3.1 まえがき 26
- 3.2 空気中における反応 26
- 3.3 還元雰囲気における反応 37
- 3.4 まとめ 44

4. 単結晶マグネシア中へのマンガン、クロムイオンの拡散

- 4.1 まえがき 47
- 4.2 拡散定数の測定 47
- 4.3 単結晶マグネシアと酸化マンガン、酸化クロムの反応 50
- 4.4 まとめ 53

5. マグネシア中への拡散に及ぼす他成分の影響	
5.1 まえがき	55
5.2 実験方法	55
5.3 実験結果及び考察	56
5.4 まとめ	59
6. 酸化鉄中へのマグネシウムイオンの拡散	
6.1 まえがき	62
6.2 Fe_2O_3 及び Fe_3O_4 の酸化還元	64
6.3 マグネシアと Fe_2O_3 及び Fe_3O_4 の反応	70
6.4 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 \leftrightarrow$ スピネル相変化における結晶学的方位関係	74
6.5 まとめ	80
7. マグネシアと酸化鉄の反応層の顕微鏡観察	
7.1 まえがき	84
7.2 直接透過電子顕微鏡観察	84
7.3 レプリカ法による電子顕微鏡観察	85
7.4 反射顕微鏡観察	89
7.5 まとめ	94
8. 塩基性耐火物中の成分の分布	
8.1	96
8.2 まとめ	103
9. 総括	105
文献	114
付記	119

1 緒論

1.1. 耐火物の損耗と拡散

耐火物が各種工業，たとえば製鉄，製鋼，非鉄金属の製煉，ガラス，セメント，陶磁器，その他各種の高温を必要とする工業の基盤をなしていることは言うまでもない。特にマグネシア質，ドロマイト質等の塩基性耐火物は製鋼用として，その優れた性能を発揮し，今日の製鋼業の繁栄を担っている。しかしながらこれら耐火物もなお少なからず損耗をし，多くの研究者が，その原因を追求し，より優れた性能，なかでも物理的，化学的に耐久力のある耐火物の製造をもくろんでいる。

耐火物の損耗の原因は，大きくわけて，耐火物の熱膨脹，熱伝導，機械的強さなどに関係する物理的損耗や化学的損耗があげられるが，^{1)*}細かく分けると，次のような事項が考えられよう。^{2,3)}

- イ. 熔損 — 熔融金属，熔滓，熔灰などが耐火物と反応して低熔融物質を生成し，これが熔融流失するとき，耐火物を伴い去る。
- ロ. ガス損傷 — 接触するガスが侵食し，化学変化を起して耐火物を侵食したり破壊したりする。
- ハ. 摩耗 — 装入物，気流，装入装置等の機械的摩擦によりすり減る。
- ニ. 熱的スポーリング — 耐火物を急熱，又は急冷したとき，表面と内部との熱膨脹の差による歪のため，表面がハク裂する。
- ホ. 機械的スポーリング — 温度の上昇に伴う熱膨脹などによつて，耐火物構造体の一部に大きな圧力がかかり，その応力によつて耐火物がハク裂する。
- ヘ. 構造的スポーリング — 加熱面に接触する熔滓，熔塵，ガス等が

* 文献は本論文の終りにまとめて記載する。

侵入滲透し、これらの熔媒と熱のために、加熱面付近に変質部ができ、この変質部が融液の多いために収縮してはがれたり、変質部と未変質部との熱膨脹差のためにはがれる。

ト. 永久収縮 — 耐火物が長時間加熱されたため収縮し、レンガの目地切れ、迫レンガの脱落等起す。

チ. 軟化損傷 — 加熱による圧縮強さの低下のため、耐火物が圧しつぶされ、炉壁の倒壊等起す。

リ. 可逆熱膨脹 — 耐火物が可逆熱膨脹を起すために、構造体に亀裂を主いたり、はらみ出したり、あるいはこわれたりする。

これらの損耗原因は、実際には単独でなく、いくつかの組合せである。しかしながら塩基性耐火物に関しては、とくに構造的スポーリングが重要な損耗原因である。この構造的スポーリングは、融液によって侵食される熔損と関係があつて、珪石レンガの様にスラグを吸収しても、生ずる融液の粘性が大きいので、深く侵入しえないとか、耐火物が緻密であつて融液が内部に侵入できない場合には構造的スポーリングは起らず、むしろ耐火物の表面における熔損が顕著となる。又、逆に融液が内部まで侵入するときは、耐火物と反応して構造的スポーリングを起す。例えば、1930年代より、製鋼用耐火物として使用されているクロムマグネシア質レンガの研究報告に見出すことができる。⁴⁾従来、クロム粒とマグネシア粒の結合は、それらに介在する不純物より生成する *Silicate Bond* によつていた。この *Silicate Bond*、例えば $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ はスラグ中の Fe_2O_3 と反応することにより、低融点化合物 $\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ を生成し、崩壊の原因となつた。最近では原料に純粋なものを使つて、不純物の量を数%以下におさえ、さらに高温焼成をすることにより、クロム粒とマグネシア粒を直接結合させる *Direct Bonding* の方法が関

発せられた。これによ、て融液の侵入が妨げられ、同時に低融点化合物も生じにくいので、従来の数倍もの耐食性を示している。これら *Direct Bond* の問題については、*Davies* ら⁵⁾ や長尾⁶⁾ らによ、て集録されている。

以上述べた耐火物損耗原因のうち、熔損と、構造的スポーリングは、その重要性からも、多くの研究者による報告がある。熔損については、例えば、*Cooper* ら⁷⁾ によ、て検討され、固体である耐火物が液体中へ溶解する液相関与の拡散として取扱われている。その概要は、侵食速度が、融液の性質によ、てどのように影響を受けるかをまとめたもので、

$$\text{溶解速度} = \frac{(\text{拡散定数})^a \times (\text{溶液の遠さ})^b \times (\text{濃度差})^c}{(\text{表面からの距離})^d \times (\text{運動粘度})^e}$$

のようになり、この関係から、粘度の低い液体にはよく溶解することになる。従、て塩基性スラッグのように一般に粘度の低いものでは、耐火物の損耗原因として熔損も大きな原因となる。熔損が主として液相関与の拡散を主体として取扱われたのに対し、構造的スポーリングの代表例であるクロム系耐火物に生ずるバーステング現象は、固相内の拡散を主として解析されている。宗宮⁸⁾ によれば、バーステング現象すなわちクロム系耐火物中のクロム鉄鉍が酸化鉄を吸収し、その結果、異常膨脹を起し破壊する現象は、スピネル族鉍物固溶体の生成に関係があり、固溶体生成の際におけるイオンの拡散係数の差に基づく *Kirkendall* 効果によるものである、と結論されている。

1.2. 研究の目的

耐火物の製造面からもまた使用面、とくにその損耗のメカニズムを考察する上からも拡散現象が重要な役割をしていることは、前節に例示したとおりである。由来、拡散は、耐火物の損耗以外に焼結、ガスによる

金属の腐食、固体の相転移、結晶析出、成長等の基礎過程や、その他クリープのような機械的性質にも関与するものである。さらには⁹⁾この拡散の研究によって、結晶中の格子欠陥、特に点欠陥の挙動に関する有用な情報が得られる。著者はかかる観点から拡散の現象を通じて耐火物とスラグ間の反応を調べ、損耗の機構を解明して、優れた耐火物の製造に役立つ基礎的な資料を得ることを本研究の目的としている。特に前述しのように、拡散の果たす役割の重要性に注目し、高温における固相間の化学反応のうち、主としてこの拡散現象を取扱う分野について、酸化マグネシウム（マグネシア）を対象として検討したものである。

1.3. 研究の方針

この研究の方針は、基礎的な資料を得るため、まず単純な酸化物2成分系、すなわち主として、マグネシアと酸化鉄の反応を二つの方向から追求し、さらに実際の系への応用を試みたものである。第一は、マグネシア中への陽イオンの拡散定数をX線マイクロアナライザーを用いて速度論的に検討し、第二として、マグネシアと酸化鉄の高温における反応を単結晶を中心としたX線回折法により、反応生成物の様相を検討したものである。具体的には各章を追ってまとめると次のようになる。

第1章「緒論」では、既往の研究をもとに耐火物の損耗と拡散について概説し、本研究の意義を述べ、研究の目的を明らかにし、その方針を述べる。

第2章「マグネシア中への鉄イオンの拡散」では、単結晶マグネシア中への鉄イオンの拡散定数を測定し、鉄イオンが酸素分圧によってその電荷を変ずることから、空気中と還元雰囲気の場合とを比較する。さらに単結晶マグネシアと、多結晶マグネシアとしてホットプレス焼結体と

の相違を検討する。

第3章「単結晶マグネシアと酸化鉄の反応」では、単結晶マグネシアと酸化鉄を、高温で反応させ、その反応生成物と母体マグネシアとの関係を単結晶X線回折により検討する。

第4章「単結晶マグネシア中へのマンガン、クロムイオンの拡散」では、鉄イオンの拡散と同様、X線マイクロアナライザーによって、単結晶マグネシア中へのマンガン、クロムイオンの拡散定数を測定し、さらに、マグネシアとそれぞれの酸化物との反応を単結晶X線回折により検討する。

第5章「マグネシア中への拡散に及ぼす他成分の影響」では、上記の陽イオンの拡散が単独のイオンの拡散であるので、より実際に近い2成分の拡散、すなわち拡散成分として $\text{SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\text{CaO-Fe}_2\text{O}_3$ の組合せでマグネシア中に拡散させ、これにより鉄イオン、カルシウムイオン等が単独で拡散する場合と、他のイオンが共存して拡散する場合とを比較する。

第6章「酸化鉄中へのマグネシウムイオンの拡散」、マグネシア中への鉄イオンの拡散に相對するもので、この章では、酸化鉄として単結晶 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ である鏡鉄鉱と同じく Fe_3O_4 である磁鉄鉱、ならびにホットプレス焼結体の酸化鉄に対するマグネシアの反応を、主として単結晶X線回折によって追求する。

第7章「マグネシアと酸化鉄の反応層の顕微鏡観察」では、以上の章において作成した試料につき、電子顕微鏡、反射顕微鏡等により観察し、反応生成物を検討する。

第8章「塩基性耐火物中の成分の分布」では、実際のマグネシアクリンカー、使用後煉瓦につきX線マイクロアナライザーによって各種成分

の分布を見にもので、これらの結果を前章までに求めてきた基礎的データと相関させて検討する。

第9章「総括」は結論であって、単結晶マグネシア中への各種イオンの拡散定数を一覧表にして、これがどのように耐火物に応用されるか、又その限界を述べる。さらに 固相反応における結晶構造の類似性から *Topotactic Reaction* の意義を説明し、総合総括を行う。

1.4 まとめ

本章は緒論で、研究を進めるに先立ち、既往の研究を吟味検討し、それらを総合して、耐火物のうける損耗の原因と拡散現象の連関を示し、本研究の意義、目的ならびに方針を述べた。すなわち、本研究は塩基性耐火物の化学的な損耗のメカニズムの解明と、優れに耐火物の製造に役立つ基礎的な資料を得ることを目的としており、特に高温における固相間の化学反応のうち、主として拡散現象を取扱う分野について、マグネシアを対象として検討しにものである。

2. マグネシア中への鉄イオンの拡散

2.1. まえがき

高温における耐火物とスラグの反応で、重要な役割をする拡散については、多くの研究報告がある。従来、多くの拡散定数の測定は、顕微鏡的方法、トレーサーとしての放射性同位元素を利用する方法、化学分析などにより行われてきた。マグネシア単結晶を用いた研究には、代表的なものとして次の報告がある。*Lindner* と *Parfitt*⁽¹⁰⁾ は、放射性同位元素、 Mg^{28} を用いてマグネシア単結晶中へのマグネシウムの自己拡散を、一方、*Oishi* と *Kingery*^(11,12) は、安定同位元素、 O^{18} を用いて酸素の自己拡散定数を測定した。また、*Zaplatynsky*⁽¹³⁾ は、拡散層の色の変化を顕微鏡により測定し、 Co^{+2} と Ni^{+2} の拡散を研究した。最近になって、*Wuensch* と *Vasilos*⁽¹⁴⁾ は、X線マイクロアナライザーとX線吸収法を用いて、 Fe^{+2} 、 Co^{+2} 、 Ni^{+2} の遷移金属イオンの拡散を測定した。さらに *Rigby* と *Cutler*⁽¹⁵⁾ も同様にして、鉄イオンの拡散を論じた。X線マイクロアナライザーは、1947年アメリカの *Hillier* により、つづいて、1949年フランスの *Castaing* らにより開発され、⁽¹⁶⁾ ここ数年来、わが国においても、日本電子、日立製作所、島津製作所、明石製作所などによって製作されている。X線マイクロアナライザーの出現は、拡散の研究に、一段と容易さと正確さを与えるようになった。この章では、このX線マイクロアナライザーの技術を用い、単結晶マグネシア中へ拡散した鉄イオンの濃度分布を求め、さらにその拡散定数を計算した。

さて、拡散に関する一次元についての *Fick* の第2法則(1)式は、もし拡散定数 D が一定であると仮定できるような場合には、簡単な解が得られる。^(17,18) 次の3種の境界条件による解について考えることにする。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad \text{--- (1)}$$

ここで C は拡散物質の濃度, t は時間, x は界面からの距離, D は拡散定数である。

第1は, きわめて薄い平面と見なされる拡散物質が, 拡散媒の表面, すなわち $x=0$ に置かれるもので, このとき, $t=0$, $x=0$ で, $C=C_i$, $t=0$, $x>0$ で $C=0$ である。これらの初期条件から, 拡散物質の量を M とすると (1) 式の解として (2) 式が得られる。

$$C = \frac{M}{\sqrt{\pi D t}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \quad \text{--- (2)}$$

この式から, x^2 に対して $\ln C$ をプロットすれば, その直線の傾き $1/(4Dt)$ より拡散定数 D を求めることができる。

第2は, 蒸気とか攪拌されている溶液に接しているような場合で, 拡散媒の表面における拡散物質の濃度は一定と考えられる。すなわち $t=0$, $x>0$ で $C=0$, $t>0$, $x=0$ で, $C=C_0=\text{const.}$ の条件のもとでは式(3)が解となる。

$$C = C_0 \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{\sqrt{4Dt}}\right) \quad \text{--- (3)}$$

ここで, 誤差函数 $\operatorname{erf}(u)$ と正規分布函数 $\Phi(u)$ の間には

$$\operatorname{erf}(u) = 2\Phi(\sqrt{2}u) - 1 \quad \text{--- (4)}$$

の関係があり, 補誤差函数 $\operatorname{erfc}(u)$ と $\operatorname{erf}(u)$ の間には

$$\operatorname{erfc}(u) = 1 - \operatorname{erf}(u) \quad \text{--- (5)}$$

の関係があるから, (3) 式は次のように変形される

$$\frac{1}{2} \frac{C}{C_0} = 1 - \Phi\left(\frac{x}{\sqrt{2Dt}}\right) \quad \text{--- (6)}$$

従って、縦軸に x の距離に至る (x) と目盛、に正規確率紙⁽¹³⁾上で、 x に対し c/c_0 をプロットすれば、その直線の傾き $1/\sqrt{2Dt}$ より拡散定数 D を求めることができる。

最後は、Wuensch 等⁽¹⁴⁾が *Butt joint couple* と呼んでいるもので、 $x=0$ において、 $x<0$ では $C=C_0$ 、 $x>0$ では $C=0$ の初期条件にあたるものである。この解は、

$$C = \frac{1}{2} C_0 \operatorname{erfc} \left(\frac{x}{\sqrt{2Dt}} \right) \quad \text{--- (7)}$$

となる。これも前解と同様、正規分布函数を用いると

$$\frac{C}{C_0} = 1 - \Phi \left(\frac{x}{\sqrt{2Dt}} \right) \quad \text{--- (8)}$$

と変形ができる。従って、正規確率紙上で、 x に対し C/C_0 をプロットすれば、その直線の傾き $1/\sqrt{2Dt}$ より D を求めることができる。

これらの3種の境界条件による、解すなわち濃度分布を模式的に図1に示す。

2.2. 単結晶マグネシア中への鉄イオンの拡散 — 空気中における実験

1) 実験方法

実験に用いたマグネシア単結晶は、米国 Norton 社製のもので、約 3mm 角の単結晶を実験に供した。その代表的な化学分析の結果は、表1のようなものである。

鉄イオンの拡散の実験では、次の2通りの方法により、単結晶マグネシアの表面に酸化鉄薄層を生成させた。(I)塩化第二鉄の飽和水溶液を単結晶マグネシアの (001) 劈開面上に滴下し、乾燥させた後、電気炉を用い約 1000°C 、空気中で1時間加熱した。この操作により塩化

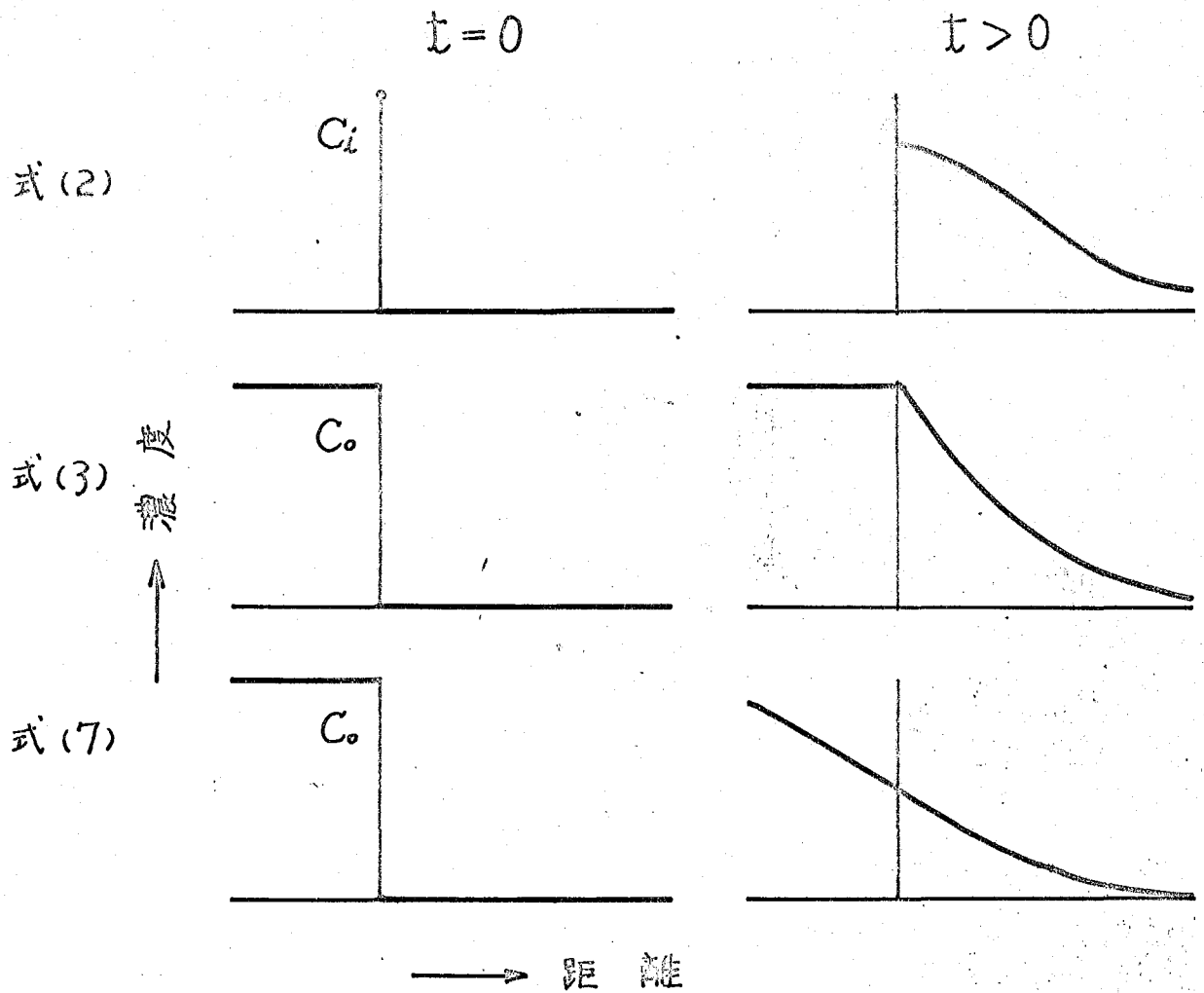


図 1. 境界条件による濃度分布の模式図

表 1. Norton 社 単結晶マグネシア化学分析値

化合物	含有量
MgO	99.7 %
Fe ₂ O ₃	0.05
SiO ₂	0.03
TiO ₂	0.03
CaO	0.04
Al ₂ O ₃	0.07

第二鉄は、図2aの粉末X線パターンより判明するように、酸化鉄 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ に変っていた。(II)金属鉄を単結晶マグネシアの一つの表面上に真空蒸着させ、 1000°C で1時間加熱した。図1bからわかるように、これも $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ に変化していた。これらの試料は表2に示された条件に従い、マグネシア粉末を敷いたアルミナルツボに入れ、空气中で、Pt 70Rと30の白金リボンを巻いた電気炉を用いて拡散反応を行わせた。測温及び温度制御にはPt R 6・30の熱電対を用い、電位差計によって測温をした。表2に示されている時間は、各温度での保持時間であって、昇温、降温などに要する時間は含まれていない。

以上の操作によってできた試料は、各温度水準ごとに2つずつ、酸化鉄層を生成させた面とおしを合わせ、この面に垂直な面が研磨されるように樹脂に埋めこんだ。以後、通常の反射顕微鏡試料作成と同様な研磨を行なった。すなわち、井400、600、800のSiC研磨紙を用い油摺りを行ない、最後にアルミナ粉末でバフ研磨をして仕上げ、X線マイクロアナライザーの試料とした。2つの単結晶の表面を合わせたことにより、酸化鉄層を生成させた面、すなわち $x=0$ とおく面のはじがだれるのを防ぐことができ、 $x=0$ 付近の濃度分布に与える誤差を少なくすることができた。X線マイクロアナライザーの線分析により、この試料の酸化鉄層付着面、(001)面に対し直角方向の鉄の濃度分布を求めた。X線マイクロアナライザーの操作条件は表3に示す通りであるが、鉄に相当する波長の他、同時に $\text{Mg K}\alpha$ の波長により線分析を行ない、単結晶マグネシアの表面の凹凸、 $x=0$ の確認などの参考データとした。なおX線マイクロアナライザーにより求められた $\text{Fe K}\alpha$ のX線強度は、Feの濃度(重量%)に比例するものとし、⁽⁶⁾ さらに表面における鉄の濃度は、 $1\text{wt}\%$ 以下であるので、*atomic %* とこれは比例が成立

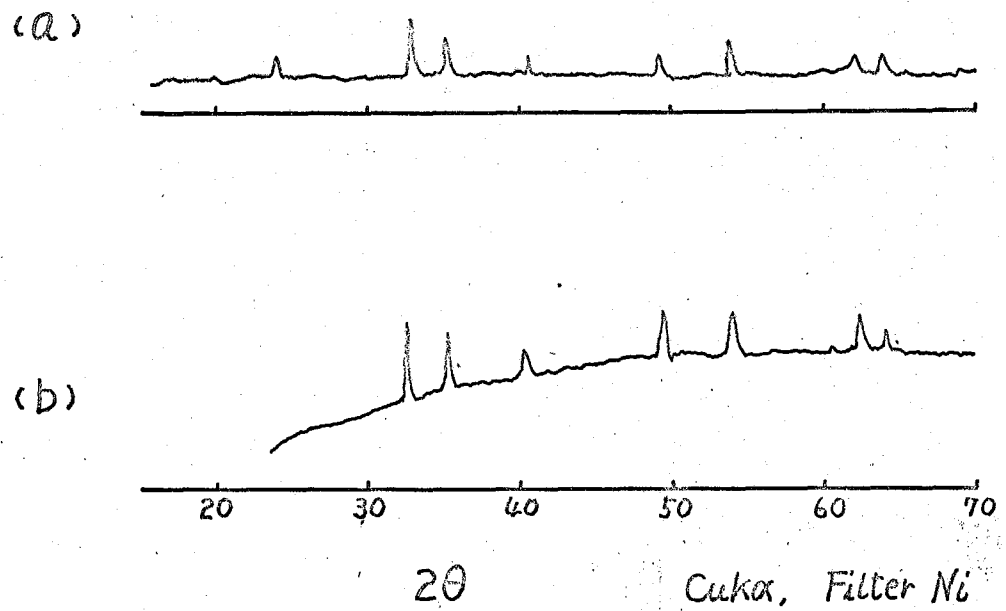


図 2. 粉末 X 線回折図 (a) 塩化オニ鉄 (b) 金属鉄
それぞれ 1000 °C で焼成したもの。

表 2. 鉄試料の加熱条件

塩化オニ鉄によるもの		金属鉄によるもの	
温 度	時 間	温 度	時 間
1310 °C	25 hrs.	1300 °C	20 hrs.
1400	20	1400	10
1490	8	1500	4
1600	4	1600	2
1690	2	1690	1

表 3. X線マイクロアナライザー測定条件

拡散鉄イオン源	塩化オニ鉄	金属鉄
加速電圧	30 kV	30 kV
試料電流	約 0.2 μ A	約 0.05 μ A
スキャンンスピード	96 μ /min	45 μ /min
記録紙送り	35 mm/min	40 mm/min
特性 X 線	FeK α , MgK α	FeK α , MgK α
X 線径	約 2 $\mu\phi$	約 2 $\mu\phi$

表 4. 単結晶 マグネシア 中への鉄イオンの拡散定数

拡散鉄イオン源	塩化オニ鉄	金属鉄
1300 °C		2.0×10^{-10} cm ² /sec
1310	4.1×10^{-10} cm ² /sec	
1400	1.0×10^{-9} .	5.3×10^{-10}
1490	2.6×10^{-9}	
1500		1.1×10^{-9}
1600	3.1×10^{-9}	2.5×10^{-9}
1690	8.6×10^{-9}	4.4×10^{-9}

しているとしに。これらは各々実際に補正計算をして、上記の仮定が満足していることが判明している。

2) 実験結果及び考察

この実験条件では、表面に酸化鉄薄層を作らせたので 2.1 まえがきの (2) 式の解に相当する。従って (2) 式を変形し

$$\log C = -\frac{0.1086}{D \pm} x^2 + \text{const.} \dots (9)$$

この式から、界面からの距離 x の 2 乗, x^2 に対し、縦軸に濃度 C の対数 $\log C$ をプロットした。この傾きから拡散定数 D を計算すると、表 4 に示されるようになつた。さらにこの拡散定数 D を、絶対温度 T の逆数 $1/T$ に対しプロットすると図 3 のごとき、いわゆる Arrhenius プロットが得られる。このプロットから単結晶マグネシア中への鉄イオンの拡散定数として、酸化鉄層を塩化第二鉄より生成させた場合

$D = 3.2 \times 10^{-4} \exp(-42,000/RT) \text{ cm}^2/\text{sec}$ 、金属鉄を真空蒸着した場合、 $D = 1.3 \times 10^{-3} \exp(-49,000/RT) \text{ cm}^2/\text{sec}$ となつた。拡散定数の温度依存性を示す活性化エネルギーは、それぞれ 42 kcal/mol 、

49 kcal/mol となつた。

Wuensch ら⁽¹⁴⁾ は、単結晶マグネシアに塩化鉄を用いて、 Fe^{+2} の拡散をさせた同様な実験から、この拡散定数として

$$D = 8.83 \times 10^{-5} \exp(-1.81 \text{ eV}/kT) \text{ あるいは } D = 8.83 \times 10^{-5} \exp(-41,500/RT)$$

を得ている。このデータと著者の実験データの比較は図 3 に示される。著者の塩化第二鉄の場合が一番大きく、大体その $1/2$ が金属鉄、さらに $1/2$ が Wuensch らの値となっている。マグネシアのよりイオン結晶中の陽イオンの拡散のメカニズムとしては、格子内に熱力学的平衡で存在する空格子点の位置に、隣接原子が移動する空格子点拡散 (Vacancy

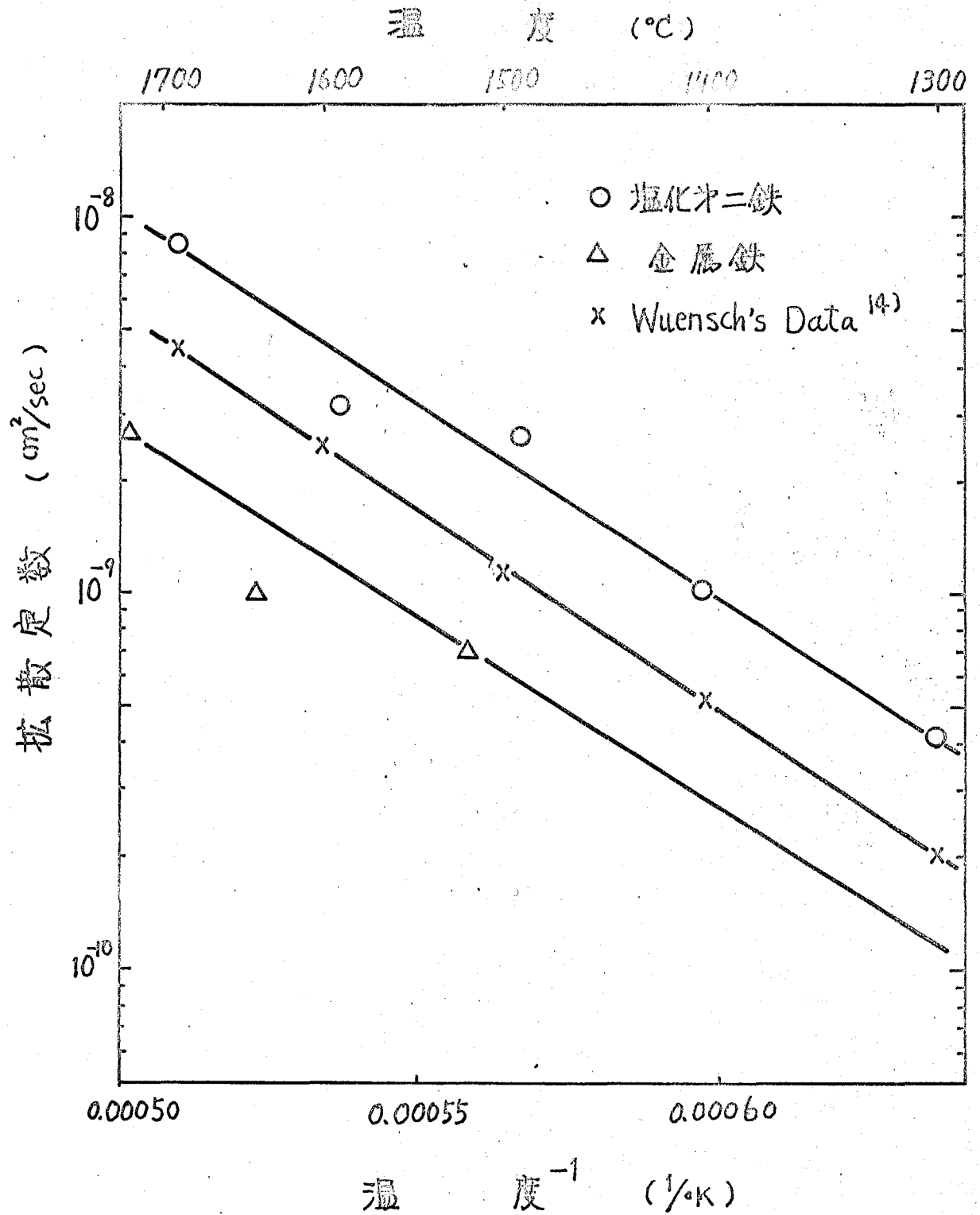


図3. 単結晶マクネシア中への鉄イオンの拡散定数

diffusion) が最も妥当と考えられる。²⁰⁾ (したがって拡散定数を比較する場合は、元の結晶のもつ欠陥濃度の相違なども考えなければならない。そこで文献値はさておき、この実験の結果をみると、酸化鉄層と生成させる方法、すなわち塩化第二鉄と金属鉄との場合で値が2倍ほど異なる。この原因は、塩化物が元のマグネシアと作用して表面に欠陥を多く生ぜしめるということよりも、境界条件が完全に2.1または(2)式にあてはまらない為と考える。すなわち、単結晶マグネシア上の金属鉄の厚さは、蒸発させる鉄の量から計算して 1μ 以下であるが、塩化鉄を蒸発させた場合は、酸化鉄がやや不均一になり、その厚さもは、きり目で見える程となる。従って塩化鉄を用いた場合、表面に極めて薄い拡散物質が塗られるという境界条件が完全に満足されず、ある程度(3)式の方に近くな、たと考えられる。その為表面から拡散物質がある程度補給され拡散物質の量が多くなるので、 $\log C$ と x^2 のプロットから求められた拡散定数が金属鉄の場合よりも大きくな、たものと考えられる。

2.3 単結晶マグネシア中への鉄イオンの拡散 — 還元雰囲気における実験

1) 酸素分圧の調節

マグネシアと酸化鉄の高温における反応は、広く知られているように、酸素分圧の影響が非常に大きい。前節においては空气中で実験を行な。ために、酸化鉄は図4から判明するように、*Hematite* Fe_2O_3 か *Magnetite* Fe_3O_4 として存在した。本実験では、これらよりも還元された *Wüstite* 組成が得られるような条件を選んだ。酸素分圧のコントロールは、 CO_2-CO , H_2-H_2O , CO_2-H_2 系混合ガス等種々の組合せにより可能であるが、本実験では、有毒でなく、安価な CO_2-H_2 系

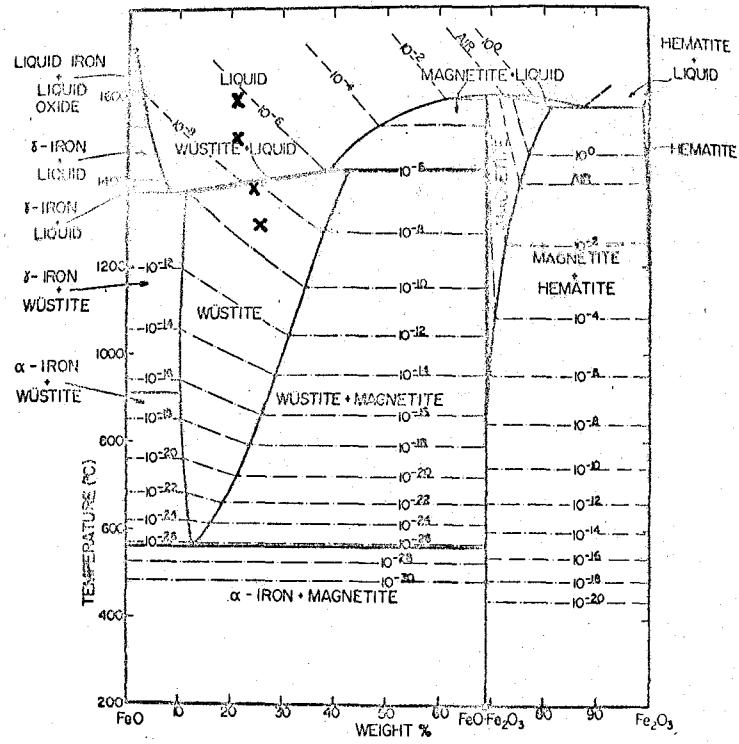


図4. $\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 系状態図²¹⁾

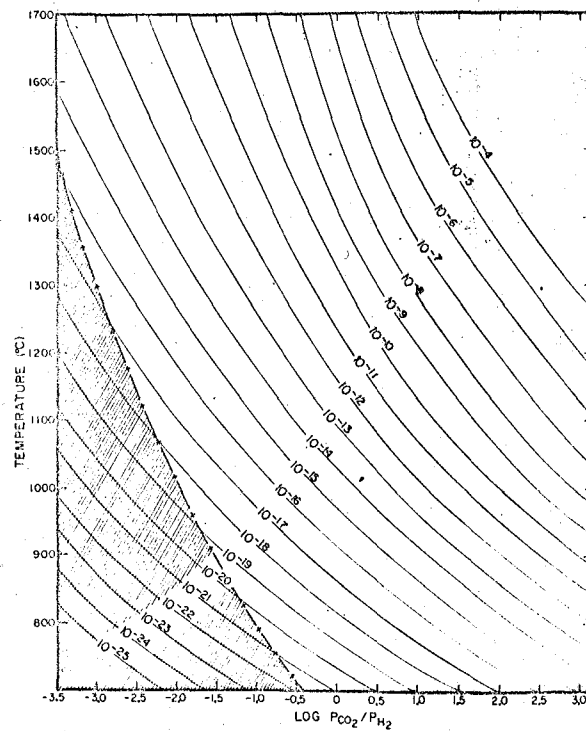


図5 1気圧下における CO_2/H_2 混合比と温度による
酸素分圧の変化²³⁾

混合ガスを用いた。 $2\text{CO}_2 = 2\text{CO} + \text{O}_2$, $2\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_2 + \text{O}_2$, またこの2式から出る $\text{CO}_2 + \text{H}_2 = \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ の各反応式の平衡定数が知られているので, CO_2 と H_2 の混合比がわかれば, 各温度での酸素分圧 P_{O_2} が求められる。²²⁾ この計算結果は *Muan* ら²³⁾ によって図5のように1枚のグラフにされている。実際には, 図6に示されるように一定比に混合された CO_2 と H_2 とを流量計, 乾燥筒を通し, 縦形の炉の下部より流すことになる。内径 2.2 cm の炉に対し, 各実験におけるガス流量は, 240 か又は, 300 cc/min に保った。

2) 実験方法

前節で述べたように, 酸化鉄薄層を生成させるのに塩化第二鉄からと, 金属鉄からとで拡散定数に差がみられたので, 金属鉄を蒸着する方法を採用した。以下, 実験方法は2.2空気中における実験と同じである。実験条件を表5に示す。

3) 実験結果及び考察

求められた拡散定数は表5に示され, さらに図7に *Arrhenius* プロットされている。この実験の雰囲気は図4中のX印で示されるようなものである。空気中におけるデータと比較すると, Fe^{+3} の多い空気中での拡散定数の方が大きい。すなわち, Fe^{+3} の多い空気中での拡散定数 D は, $1.3 \times 10^{-3} \exp(-49,000/RT) \text{ cm}^2/\text{sec}$ で, Fe^{+2} の多い還元雰囲気では, $4.5 \times 10^{-4} \exp(-50,000/RT) \text{ cm}^2/\text{sec}$ で, 数倍空気中での拡散速度の方が大きい。ここに拡散の活性化エネルギーは, 49 kcal/mol, 50 kcal/mol と両者ほとんど同じであり, 振動項 D_0 に差が見られる。その1つの原因は, イオン半径の差と考えられ, これが振動項に影響を与える。ちなみに Fe^{+2} のイオン半径は, 0.83 Å, Fe^{+3} は 0.67 Å で Fe^{+2} の方が大きく, この量の多い方が拡散しにくいと考えられる。Rizby

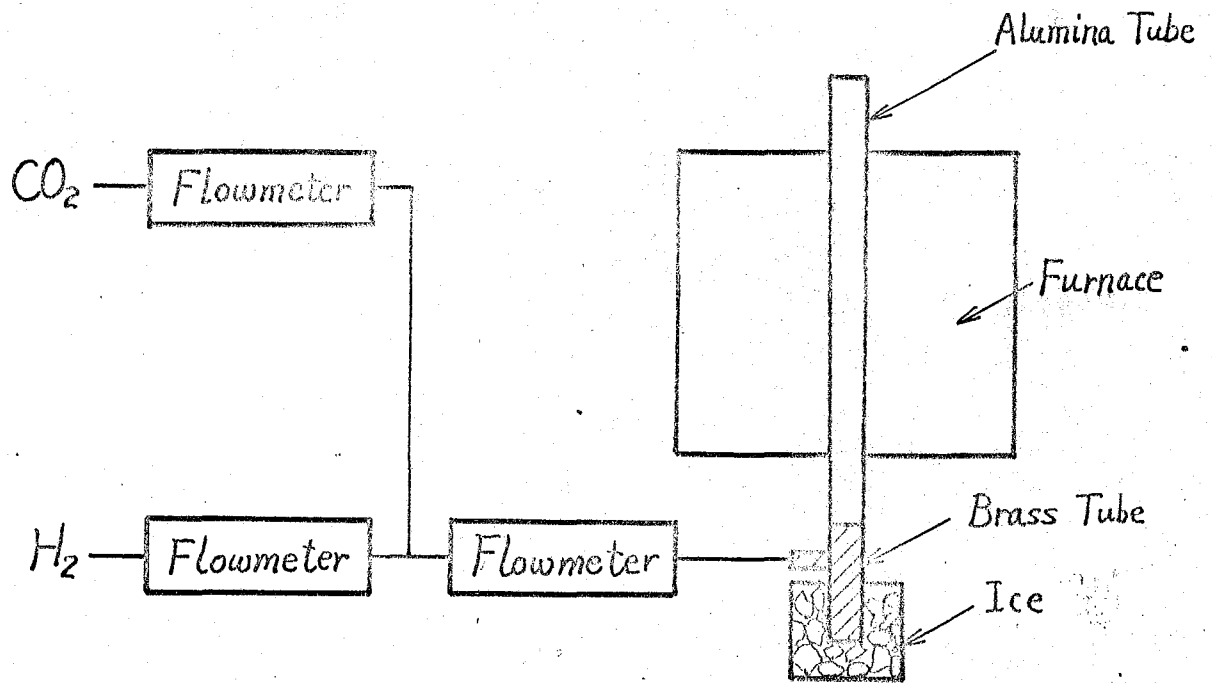


図6. 還元雰囲気炉のフローダイヤグラム

表5. 単結晶マグネシア中への鉄イオンの拡散定数

還元雰囲気における実験条件ならびに結果

温度 (°C)	CO ₂ /H ₂	酸素分圧 (atm)	時間 (hrs)	拡散定数 (cm ² /sec)
1300	3.01	10 ^{-9.0}	21	4.9 × 10 ⁻¹¹
1380	2.42	10 ^{-8.2}	9	1.2 × 10 ⁻¹⁰
1490	2.46	10 ^{-7.1}	4	2.3 × 10 ⁻¹⁰
1590	3.03	10 ^{-6.1}	2	7.2 × 10 ⁻¹⁰

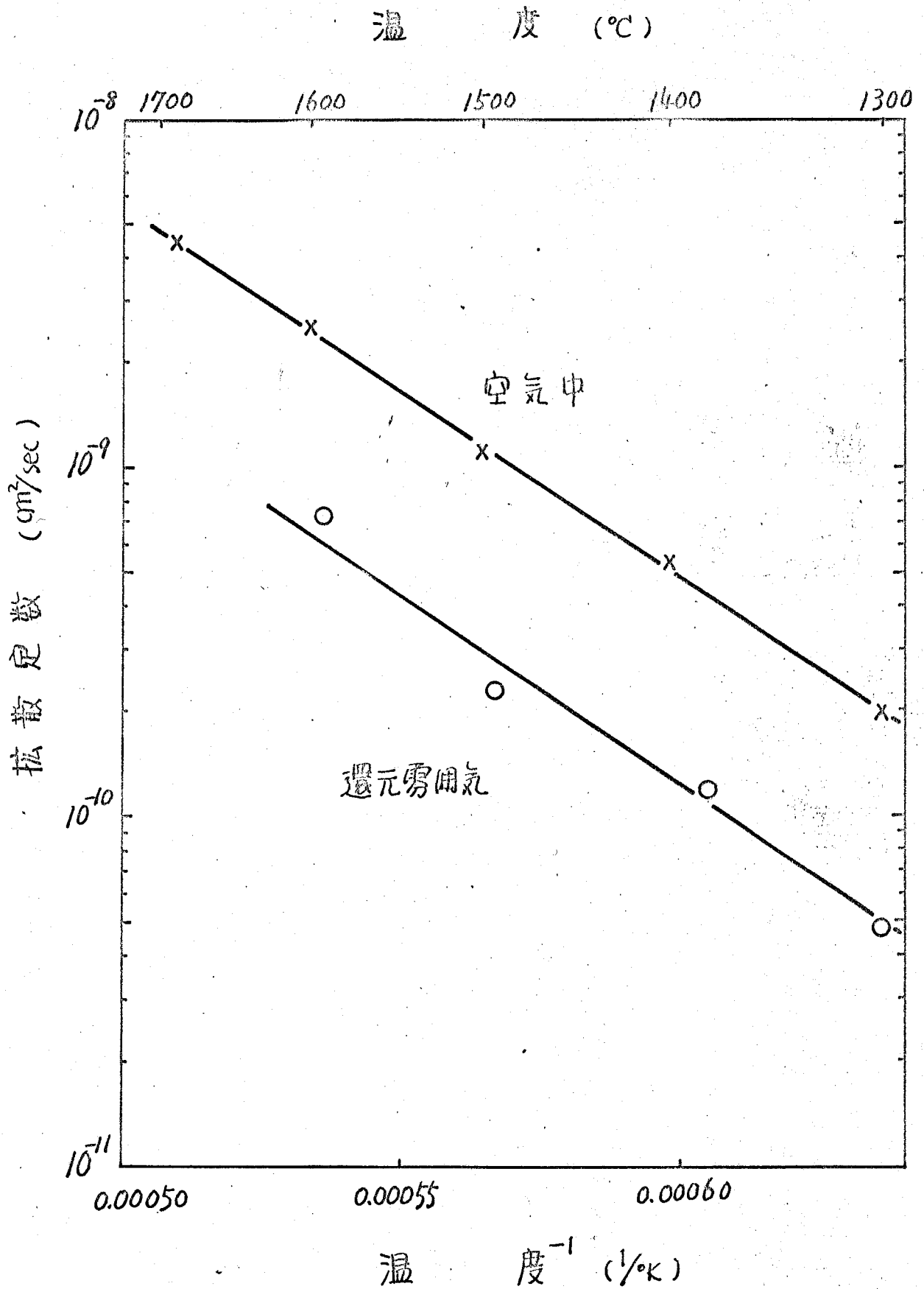


図 7. 単結晶マグネシア中への鉄イオンの拡散定数

ら¹⁵⁾は、 H_2-H_2O ガスを用いて酸素分圧をコントロールし、 $1090^\circ \sim 1315^\circ C$ での拡散定数を測定している。その結果によると、やはり拡散の活性化エネルギーは、 47.5 kcal/mol で Fe^{+3} と Fe^{+2} の比にはよらず、*Wüstite*中の Fe^{+3} の増加、すなわち欠陥が増すにつれて、拡散定数が大きくなると報告している。

2.4 鉄イオンの拡散における単結晶マグネシアと多結晶マグネシアの相違

1) 実験方法

実際面を考えると、耐火物は単結晶1個から成立はしておらず、単結晶の集合体、すなわち、多結晶体である。そこでより実際に近づけるために、単結晶マグネシアと多結晶マグネシアに関する鉄イオンの拡散を検討した。単結晶は従来のNorton社のもの、又、多結晶としては、特級試薬酸化マグネシウムを $1280^\circ C$ 、 300 kg/cm^2 で約3時間ホットプレスしたものである。この多結晶体の見掛け比重は3.44で、マグネシアの比重3.58の約96%である。またこの粒径については、レプリカ法による電子顕微鏡写真から、Fullman補正^{24,25)}をした値で約 3μ である。2.2, 2.3に準じて、これらから得た直方体の一面上に金属鉄を真空蒸着し、表6の条件で拡散反応を行わせた。

2) 実験結果及び考察

X線マイクロアナライザーにより求められた鉄の濃度分布図は、 $\log C$ と x^2 のプロットにおいて、きれいな直線にならず、やや上に凸の曲線になっていた。そこで傾きから求めるのは、誤差を招きやすいので、一応その平均ともいえるべき面積法により拡散定数を求めた。

すなわち、2.1まえがきの解

表 6 実験条件

空 気 中		還 元 雰 囲 気			
温 度 (°C)	時 間 (hrs)	温 度 (°C)	酸素分圧 (atm)	CO ₂ /H ₂	時 間 (hrs)
1310	21	1315	10 ^{-8.9}	3.03	20
1400	10	1415	10 ^{-8.5}	2.50	10
1500	4	1505	10 ^{-7.1}	2.48	4
1600	2	1620	10 ^{-6.0}	2.98	2

$$C = \frac{M}{\sqrt{\pi D t}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \dots \dots (2)$$

は、表面、 $x=0$ の濃度を C_s とすれば

$$D = \frac{1}{\pi t} \cdot \frac{M^2}{C_s^2} \dots \dots (10)$$

を得る。この式を用いると、X線マイクロアナライザーによって求めた拡散距離—濃度曲線を図積分し、全拡散量 M を求め、さらに、表面濃度 C_s を使って(10)式より拡散定数 D が求められる。本実験の結果は、図8に示される。

求められた拡散定数の値は、既述のように完全に境界条件を満足していないので、その絶対値を文献値と比較して云々するのは適当でない。しかしながら、この実験では、同時に金属鉄を蒸着しており、後のデータ整理も同一の面積法によっているので、この枠内で検討することはできる。図8で、単結晶マグネシア中への鉄イオンの拡散定数は、空気中のもの、還元雰囲気のもの、それぞれ2.2, 2.3で前に求められに値と殆んど同じである。これに対し多結晶体、ここではホットプレス焼結体中への鉄イオンの拡散は、空気中では単結晶のときとあまり変わらず、

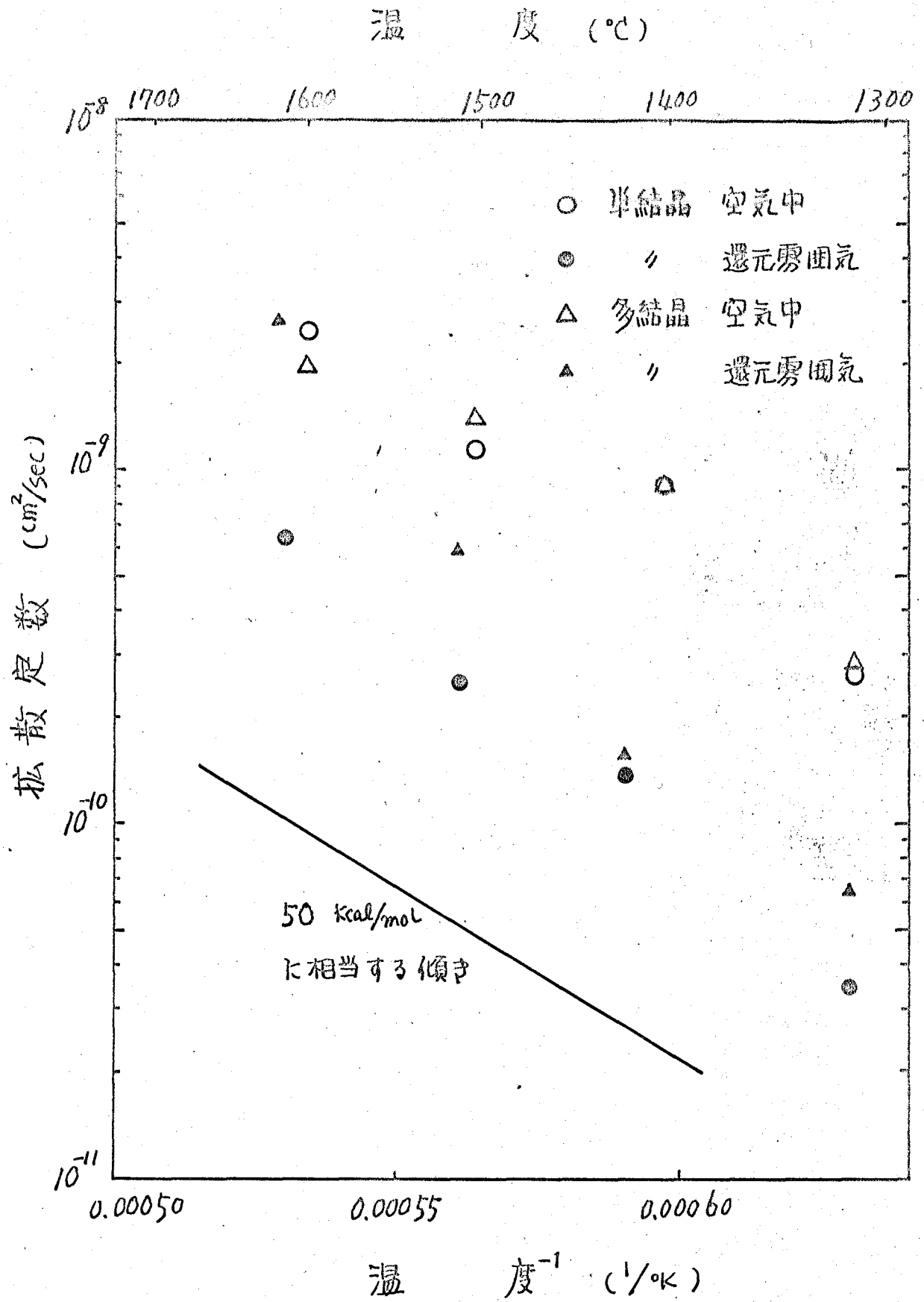


図 8. マグネシア中への鉄イオンの拡散定数

還元雰囲気において差を生じている。拡散定数でなく、よりわかりやすい拡散距離で例示すると、 1500°C 、空气中で、単結晶 144μ 、多結晶 168μ 位で、還元雰囲気では、それぞれ 72μ 、 102μ である。この実験で用いられに還元雰囲気では、図4からわかるように、*Wüstite* が 1500° 、 1600°C で液体となっている。この為多結晶の場合、結晶粒間を液相となり、酸化鉄が侵入拡散し、このような実験結果を示したと思われる。

単結晶の粒内を拡散する格子拡散と、結晶間を拡散する粒界拡散について、いくつか例を見ると、金属において、 W 中への Th の拡散では、多結晶中の拡散定数は、単結晶のものの約 1000 倍も大きい (*Langmuir* 1933)²⁶⁾。しかし同じ金属でも、 Cu 中の Zn の拡散には差が認められない (*Mehl* 1936)²⁶⁾。マグネシアについて、*Shelley, Rigby* と *Cutler*²⁷⁾ によれば、多結晶マグネシア中への鉄の拡散に、粒界拡散は顕著でないと報告し、*Wuensch* と *Vasilos*²⁸⁾ は二つの結晶の接合面を用い、 Ni^{2+} と Co^{2+} の粒界拡散を論じている。それによれば、粒界に存する不純物により異なるが、やや粒界拡散を認めている。粒界拡散が顕著であっても、本実験の塊結体のように約 3μ 位の単結晶粒では、*Wuensch* らの大きな結晶の組合せと異なり、粒内を通る格子拡散と区別できないと考えられる。

最後に、*Arrhenius* プロット図8から求められる、各々の条件に対する活性化エネルギーは、データのバラつきから詳しく検討しないが、空气中で 50 kcal/mol 、還元雰囲気では 58 kcal/mol 位である。この差は空孔拡散に影響する空孔の生成で、 Fe^{+3} の多い方が空孔を作りやすいので、活性化エネルギーが低いともいえるが、ここではデータのバラつきから確言はできない。

2.5 まとめ

マグネシアと酸化鉄の反応を解析する第一歩として、マグネシア中への鉄イオンの拡散定数を、X線マイクロアナライザーを用いて測定した。単結晶マグネシア中への鉄イオンの拡散定数は、酸化鉄薄層を金属鉄より得た場合、空气中で、 $D = 1.3 \times 10^{-3} \exp(-49,000/RT) \text{ cm}^2/\text{sec}$ 、還元雰囲気では、 $D = 4.5 \times 10^{-4} \exp(-50,000/RT) \text{ cm}^2/\text{sec}$ となった。さらに、多結晶体としてホットプレスをしたマグネシアを用い、マグネシア中への鉄イオンの拡散における単結晶、多結晶マグネシアの違い、雰囲気の違いをまとめて実験検討した。結局、単結晶と多結晶のマグネシアは、酸化鉄が液相となるような、温度、雰囲気で大きな差があらわれ、多結晶、還元雰囲気、 1500° 、 1600°C の様な組合せで、単結晶よりも多結晶中での方が拡散が早い。その他は単結晶、多結晶の相違よりも、雰囲気の方に影響され、 Fe^{3+} の多い空气中の方が Fe^{2+} の多い還元雰囲気よりも数倍拡散定数が多いことが判明した。

3. 単結晶マグネシアと酸化鉄の反応

3.1 まえびき

固相反応，とくに固体-固体間反応のメカニズムを解明しようとして *Tammann, Hedvall, Wagner* ら^(18, 29) 多くの人々が種々の系に関して報告している。マグネシアと酸化鉄の系では，主にフェライトとして興味をもたれ，研究もその方面で行われた。わが国では，山田，浜野，黒田⁽³⁰⁾ が，粉末を用いてこの系を研究し，顕微鏡観察，粉末X線回折などの結果から，マグネシア中を Fe^{+2} の形で拡散すると推定した。また，*Carter*⁽³¹⁾ は，マグネシア単結晶を用い，顕微鏡観察などから，このマグネシアと酸化鉄の反応は，剛い酸素格子中を陽イオンが拡散するものであると述べている。本章では，主として単結晶X線回折を用い，現象を追及するつもりである。その他に，反応生成物の化学分析，X線マイクロアナリシス等も行，た。

3.2 空気中における反応

1) 実験方法

試料は前章と同様，*Norton*社の単結晶マグネシアを使用した。酸化鉄層を生成させるのには， Fe_2O_3 の粉末をメチルアルコールで練り，単結晶マグネシアの(001)劈開面上に厚く塗布した。なお，表7中の乙試料は，他の試料が単結晶マグネシアの一つの面上にのみ酸化鉄層を生成させたのと異なり，全面に塗布した。これらの試料は，マグネシア粉末を敷いたアルミナルツボに入れられ，空気雰囲気，電気炉中で，表7のように加熱した。冷却条件として，空冷とは，所定の温度に保たれた電気炉から，すぐに空气中，室温に取り出して冷却することをいい，徐冷とは，所定の温度から $200^\circ\text{C}/\text{hr}$ の冷却速度で炉温を下げて冷却す

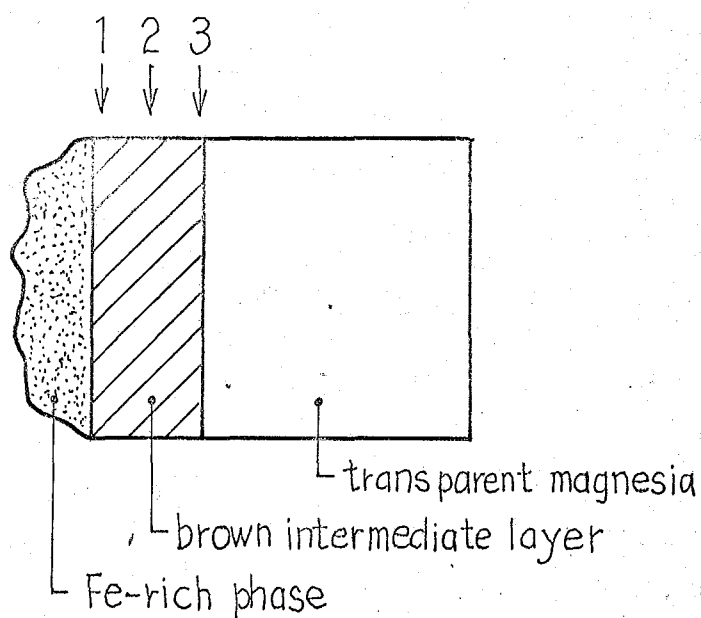


圖 9 X線供試試料模式圖

表 7 加 熱 条 件

試 料	溫 度	時 間	冷 却 条 件
A	1500 °C	15 hrs.	空 冷
B	1500	24	冷却速度 200°C/hr
F3	1300	25	空 冷
F4	1400	20	"
F5	1500	8	"
F6	1600	4	"
F7	1700	2	"
Z	1550	27	炉 冷

ることをいう。また、炉冷とは、所定の温度に所定の時間を保つ後、電源スイッチを切ったもので、上記の徐冷よりは、冷却が速い。

単結晶マグネシアと酸化鉄の反応による反応生成物の種類、それらの方位関係を知るために、上記試料を用いて、単結晶X線回折を行った。A、B試料については、冷却条件や、拡散層の部分による差異をみるため、約 500μ の拡散層の中、酸化鉄と接している表面、中頃および色の変り目の3箇所より、供試体を切り出した。これを図9に示す。表面ならびに中頃の試料は、黒褐色を呈し、強い磁性を示した。一方、最も内側の試料は、淡褐色で、X線回折の結果では、元のマグネシア単結晶と区別できなかった。振動写真(は、マグネシア単結晶の(001)劈開面に対し、左右 30° ずつ合計 60° 振動させ、ワイセンベルグ写真は、マグネシオフライトの0および1層を、 $0\sim 240^\circ$ の振動範囲で撮影した。これらの撮影には、カメラ半径 28.7 cm のカメラを用い、強度測定のため、フィルムを2枚重ねた多重フィルム法を適用した。上記の回折写真の強度はさらに、ナルミ商会製、光学的自動平衡型マイクロフォトメーターを用いて測定した。これらの回折写真の中、 1550°C で27時間加熱し、炉冷したB試料の例を示す。図10は、反応前の元のマグネシア単結晶の振動写真、図11は、B試料の振動写真、図12は、同試料の0層のワイセンベルグ写真、図13は、1層($\theta = 6^\circ 40'$)³²⁾のワイセンベルグ写真である。

上記のX線回折実験からは、鉄の2価と3価の状態の区別がつきにくいので、次のような方法によつて反応生成物を分析し、その中の鉄の酸化状態を知った。炭酸ガス雰囲気中で、約 $5\sim 10\text{ mg}$ の試料を熱塩酸に溶解し、メ、メジロリジルで発色させた後、 $540\text{ m}\mu$ の波長で比色定量した。さらに鉄の全量を知るために、チオグリコール酸ナトリウム

図10 X線振動写真, マグネシア
 $\text{FeK}\alpha$, 30 kV 10 mA, Filter Mn, 30分

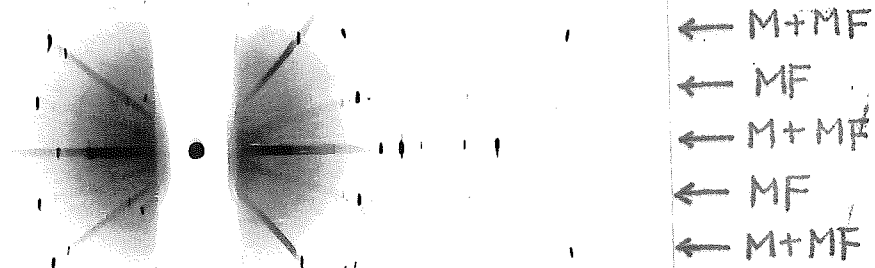


図11 X線振動写真, Z試料, (1,550°C 27時間 炉冷)
 0, 2層は, マグネシア (M) とマグネシオフェライト (MF) の反射を含み, 1層は MF の反射のみ。 $\text{FeK}\alpha$, 30 kV 10 mA, Filter Mn, 1時間

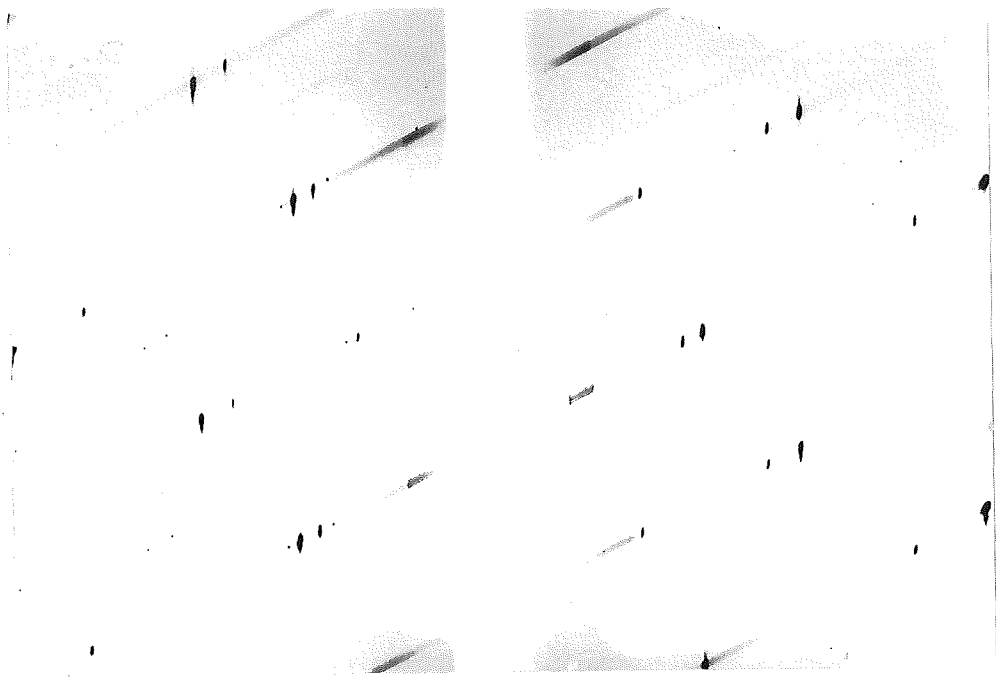


図12 ワイセンベルク写真, Z試料, (1550°C 27時間 炉冷)
0 layer, FeK α , 30kV 10mA, Filter Mn, 4時間

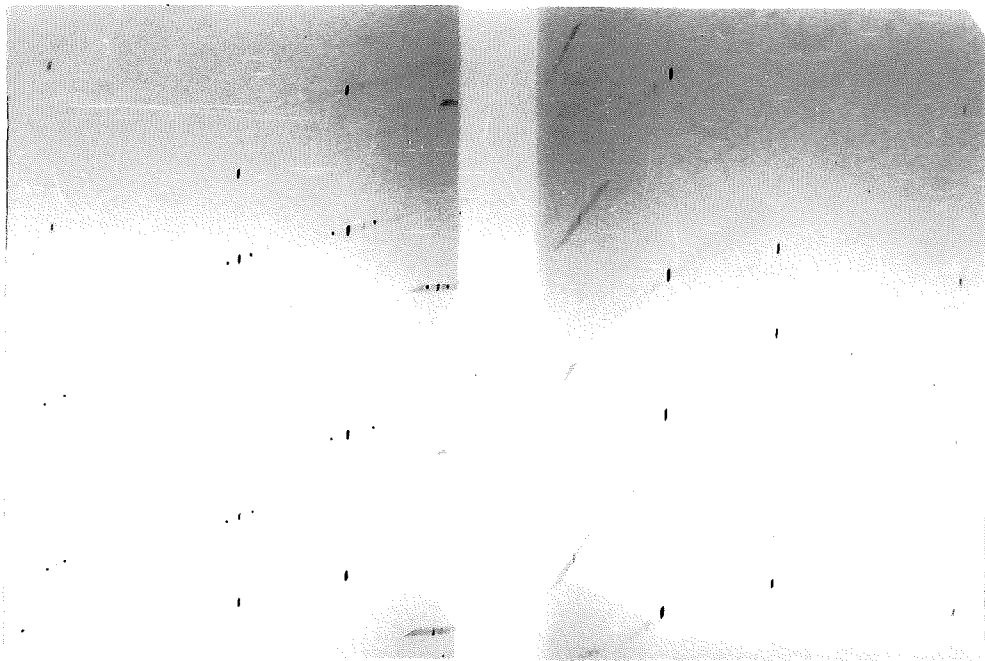


図13 ワイセンベルク写真, Z試料, (1550°C 27時間 炉冷)
1 layer, FeK α , 30kV 10mA, Filter Mn, 4時間

により還元し、同様に比色分析を行なった。各試料に対する分析結果を表8に示す。

F6, すなわち 1600°C で4時間焼成した試料は、これを界面に対して垂直に割ると図14のごとく、酸化鉄層と単結晶マグネシアが結合して剥離しなかった。そしてその界面には気孔が認められた。この試料を図14の図中、直線で示すAB間を、X線マイクロアナライザーでMg K α およびFe K α について線分析を行なったところ、図の上部のような濃度分布を得た。

2) 実験結果および考察

酸化鉄を塗布したマグネシア単結晶を、各温度で焼成すると、酸化鉄の拡散層は黒褐色に変色し、透光性を失うが、この境界はかなりはっきりしたものである。この黒褐色の部分には、小型磁石によく付く程の強磁性を呈していた。この試料の振動写真図10, 11からわかるように、元のマグネシアの格子定数 $4.21\text{\AA}$ の周期による層線の間に、格子定数 $8.4\text{\AA}$ の周期の新しい層線があらわれている。この化合物は、格子定数から立方晶系に属するマグネシオフェライトであり、A, B試料の境界部以外はこの試料にも生成しており、この反射はかなり強度が強く、粉末ではなく単結晶の反射を与える。A, B試料の外側の部分は、表面に粉末がついているために、 Fe_3O_4 あるいは MgFe_2O_4 と考えられる粉末パターンを与えるが、これは実験方法で述べたX線マイクロアナリシスの結果により、大部分 MgFe_2O_4 と考えられる。なお、元のマグネシア単結晶と酸化鉄層は、F6, F7以外は殆んどはなすことができたが、F6, F7の試料は両方が結合しており、剥離することはできず、むしろ拡散層の境界で剥離が生じた。

生成したマグネシオフェライトと元のマグネシア結晶との方位関係は特

表 8 鉄の化学分析値 — 空気中における実験

試料	温度	FeO	Fe ₂ O ₃
A	1500 °C (空冷)	12 wt%	88 wt%
B	1500 (冷却速度 200 °C/hr)	11	89
F3	1300	8	92
F4	1400	11	89
F5	1500	8	92
F6	1600	18	82
F7	1700	11	89

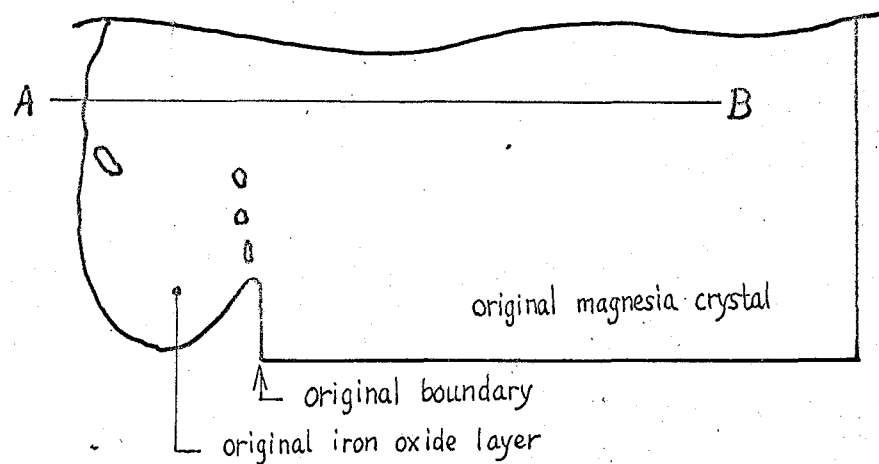
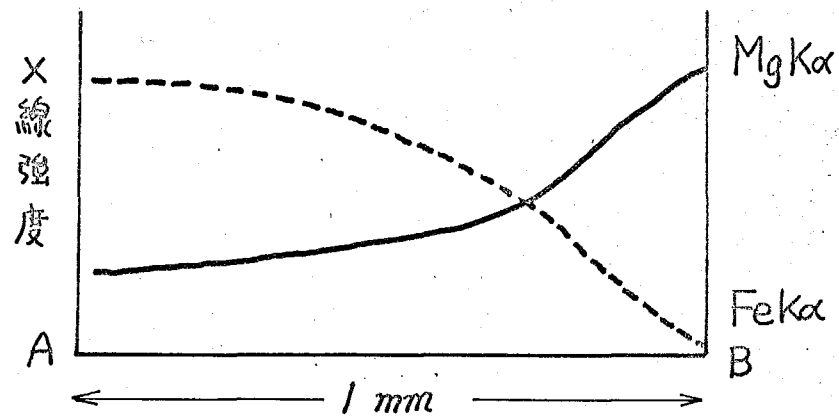


図14 F6 試料の鉄およびマグネシウムの濃度分布

常に規則正しいものである。すなわち、母体格子であるマグネシア(M)と析出相であるマグネシオフェライト(MF)の間には、 $(001)M // (001)MF$ 、 $(100)M // (100)MF$ の関係があり、互いに三次元的共軸関係を有しているので、それらの間には *Topotactic Reaction* が起るものと考えられる。Glasser 等³³⁾は、岩塩の上に銀を蒸着すると、下地に対して平行に成長した結晶が生成することを二次元的な *epitaxial reaction* といい、このような三次元的現象を *Topotactic Reaction* と名付けている。このことから、マグネシア単結晶と酸化鉄の反応は、マグネシア結晶中の酸素の格子は殆ど変形せず、陽イオンがその間を拡散すると推察できる。さらにこの陽イオン、すなわち鉄イオン、マグネシウムイオンは、相互拡散をすることが図14から確認される。

振動写真によつて、マグネシアと酸化鉄の主反応生成物は、マグネシオフェライトであることがわかった。しかし、これは格子定数のみから決定したため、どのようなマグネシオフェライトか判っていない。そこで、この節では、マグネシオフェライトについてさらに詳細に検討した。

マグネシオフェライトは、空間群 $Fd\bar{3}m$ のいわゆるスピネル構造の結晶で、図15に示されるような結晶構造をとる。このマグネシオフェライトについては、化学量論的ではないといわれているが、³⁴⁾ここでは、 $Mg^{+2}_{1-2\alpha} Fe^{+3}_{2\alpha} (Mg^{+2}_{2\alpha} Fe^{+3}_{2-2\alpha}) O_4^{-2}$ で表わせるものとする。(このパラメーターは通常 α で表わされるが、X線の波長と区別するため、 α としておく。) この α は、正スピネルと逆スピネルの割合を示すパラメーターで、すなわち、 $\alpha = 0$ の場合は、図15で示した4配位の位置 8a に全部 Mg^{+2} が入る正スピネル (Normal Spinel)、 $\alpha = 0.5$ の場合は、4配位の位置に Fe^{+3} が入り、 Mg^{+2} は残りの Fe^{+3} とともに6配位の位置 16d を占める逆スピネル (Inverse Spinel) を表す。^{36,37)} 正スピ

ネルとしては, $MgAl_2O_4$, $MnAl_2O_4$, $FeAl_2O_4$, $CoAl_2O_4$, $ZnAl_2O_4$, $BaFe_2O_4$, $CdFe_2O_4$ 等が, 逆スピネルとしては, $NiAl_2O_4$, Fe_3O_4 , $NiFe_2O_4$, $CuFe_2O_4$ 等が知られている。³⁸⁾ このスピネルの α の決定については, 通常, 磁気モーメントの影響があらわれる中性子回折^{39,40)} や飽和磁気測定^{36,41)} によっておこなわれており, X線回折³⁷⁾ を用いたものは少い。これらはいずれも粉末についての結果である。この方面では, 単結晶を作成しなければならないので, 単結晶についてはあまり研究されていない。

まず, 計算により, α の変化による反射強度を出し, 実測反射強度と比較することにより, α を決定した。ここで, 次のことを考えねばならない。マグネシオフェライトの格子定数 $8.4 \text{ \AA}$ は, マグネシアの格子定数 $4.21 \text{ \AA}$ の2倍と良く一致しており, 又, 同じ立方晶系に属するので, マグネシオフェライトの0, 2, 4等の偶数層の反射においては重なるものが多い。このため, マグネシオフェライトのみを考えると, マグネシオフェライトのみの奇子を示す奇数層の反射についてのみ考察した。反射強度の計算に際して必要な32eの位置を占める酸素のパラメーター u は, 原点を $\bar{4}3m$ にとったとき $u = 0.385$ とした。図15のように原点を $\bar{3}m$ にとったときは, $u = 0.26$ となる。8a, 16dの位置には, Mg^{+2} , Fe^{+3} が一定の割合で入るわけであるが, その配置は各々の位置の中では無秩序なものとした。例えば, $\alpha = 0.4$ のとき, 8a位置の原子散乱因子 f は, $f = 0.2f_{Mg} + 0.8f_{Fe}$ とした。これからさらに構造因子 F を計算した。⁴²⁾ これを実測値と比較するために, ローレンツ因子(L)及び偏光因子(P)による補正, $2LP$ はKaam, Coleの図表ならびにCochranの図表を用いて行い, 吸収, 消衰効果, 温度因子に対する補正は行わなかった。⁴³⁾

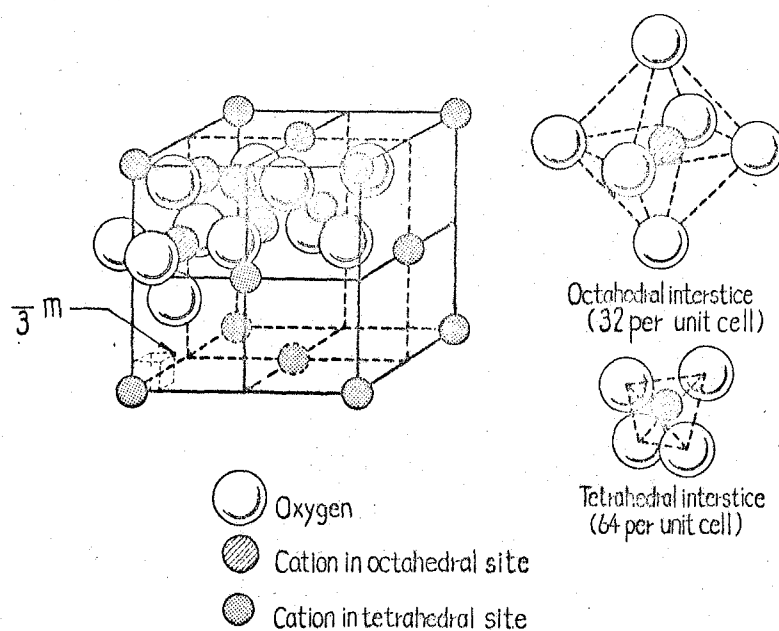


図15 スピネル構造³⁴⁾

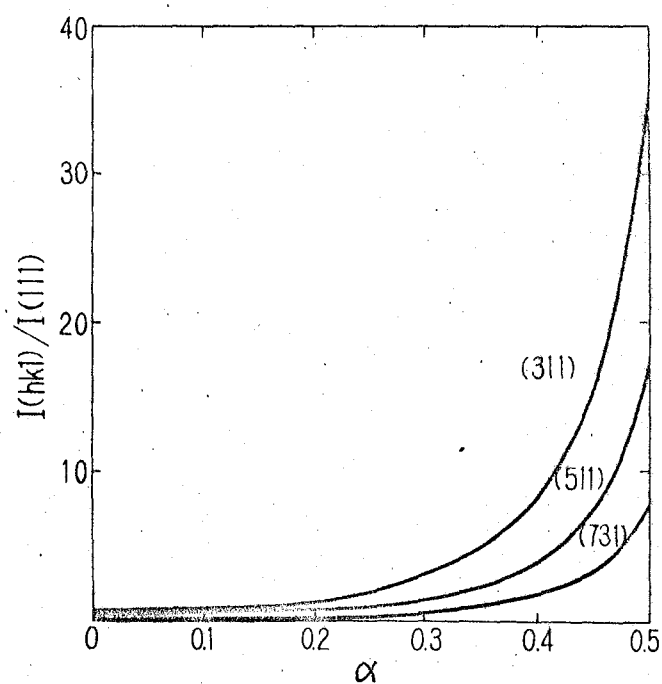
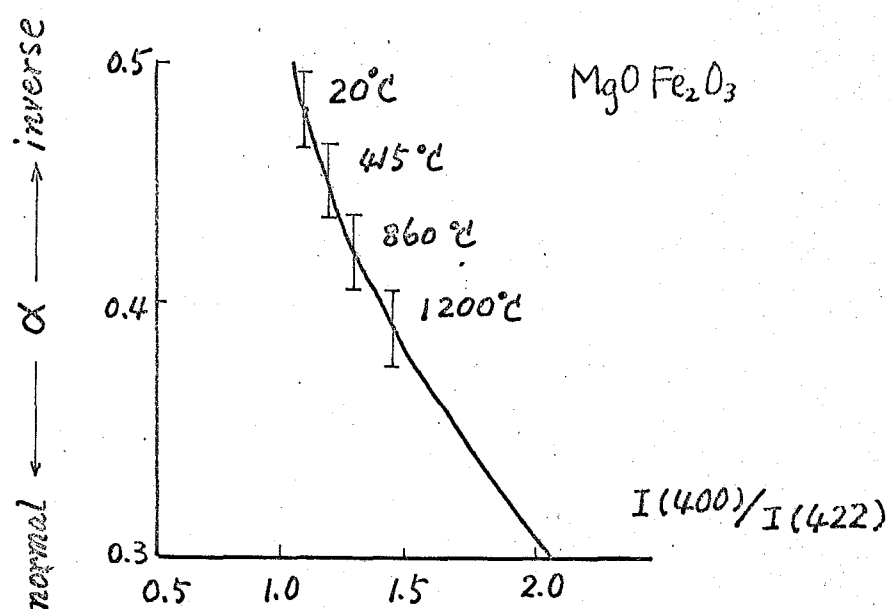


図16. α によるX線強度比 $I(hkl)/I(111)$ の変化(計算値)

表9 $MgFe_2O_4$ の α

試料	温度	α
A-1 (外側)	1500 °C (空冷)	0.39
A-2 (内側)	1500 (空冷)	0.39
B-1 (外側)	1500 (冷却速度 200 °C/hr)	0.45
B-2 (内側)	1500 (冷却速度 200 °C/hr)	0.41
F3	1300	0.36
F4	1400	0.39
F5	1500	0.38
F6	1600	0.40
F7	1700	0.40
Z	1550	0.40

図17. Bertaut's Data³⁷⁾ 粉末X線強度比— α

さて、 α 決定のためマグネシオフェライトの(111)面の反射強度 $I(111)$ に対する、 $I(311)$, $I(511)$, $I(731)$ の比を求め、図16のような曲線を作り、この強度比を実測の強度比と比較して、表9に示されるような α の結果を得た。この表からみると、大体 $\alpha=0.4$ の逆に近いスピネルとなっていることがわかり、試料作成の条件による相違はあまりみられない。これを正確に表せば、 $Mg_{0.2}Fe_{0.8}(Mg_{0.8}Fe_{1.2})O_4$ となる。1500°Cで焼成したA, B試料については、拡散層の部分による違いはあまりはきりせず、むしろ、Bertaut³⁷⁾が述べているように冷却の条件による方が大きいとみられる。Bertautは図17に示されるように急冷温度による α の相違について述べている。すなわち、高温においては、 α が小さく、低温になると α が大きくなり、逆スピネルに近づく。筆者の計算の仮定には、マグネシオフェライトは欠陥を持たないとしてきたが、Paladina³⁵⁾の述べるような酸素の欠陥は、相当なればこのX線強度には、検出することはできず、また、次頁の状態図からもわかるように、マグネシオフェライトは高温でかなり固溶域があり、組成にゆがみがある。しかしながら、結局 $MgFe_2O_4$ という化学式通りの化合物でないため、反射強度の計算も異なってくる。いずれにせよ、生成した物質は約 $\alpha=0.4$ のマグネシオフェライトに近いものであることがいえよう。

3.3 還元雰囲気における反応

1) 急冷法の検討

高温における反応を常温において観察しようとするれば、まず問題になるのは、その反応生成物をいかにして急冷するかということである。そこで、この単結晶マグネシアと酸化鉄の反応系のうち、とくに酸素分圧

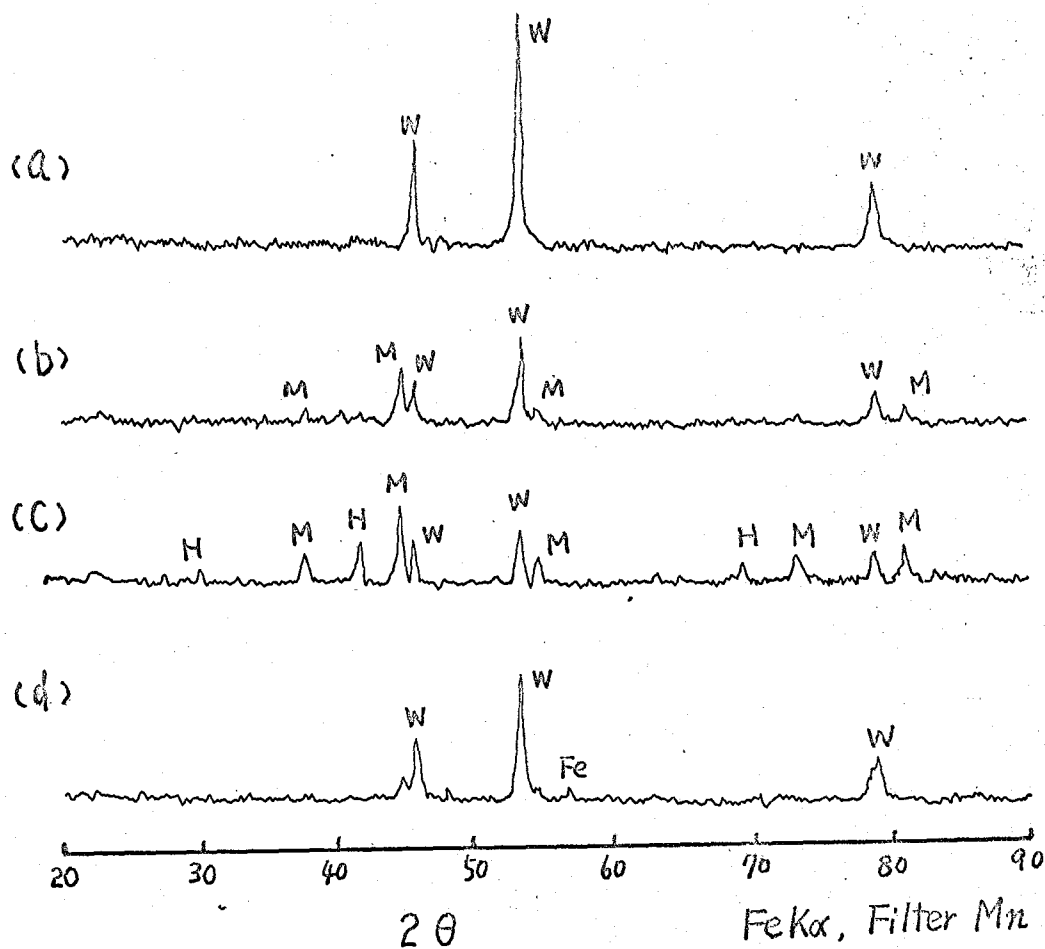
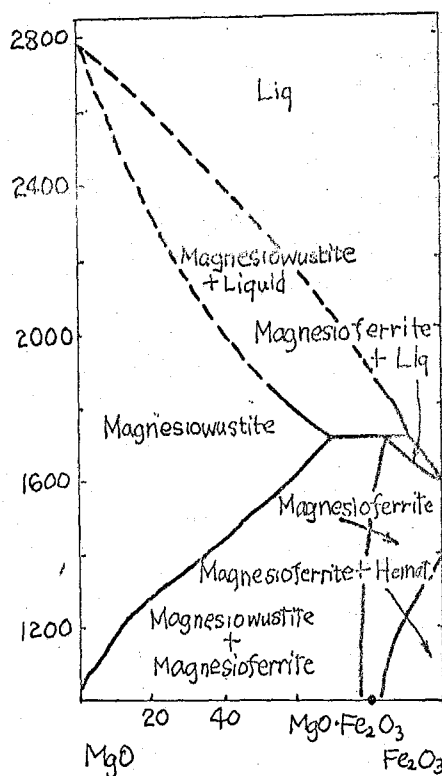
System $\text{MgO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$
in air

B. Phillips, S. Somiya

and A. Muan,

J. Am. Ceram. Soc.,

44[4]169 (1961)



W: Wüstite, M: Magnetite, H: Hematite, Fe: Iron metal

図18. 酸化鉄粉末X線回折図 1350°C, $P_{\text{O}_2} = 10^{-9}$ atm

の影響を受ける酸化鉄について急冷法を検討した。 1350°C , $\text{CO}_2/\text{H}_2=1/7$ すなわち $P_{\text{O}_2}=10^{-7}\text{atm}$ で約2時間保持した粉末 Fe_2O_3 と以下の方法で急冷し、その焼結物を粉末X線回折により検討した。その条件は、(a) 柱状材料^{44, 45)}の用いているアルミナ管の下部に接続し、氷で冷却されている真鍮管中へ試料を瞬時に落下させる方法、(b) 試料をアルミナ管の上部、低温部に待ていき、約3分後試料が約 400°C 以下になり、それから空气中に取出す方法、(c) ただちに試料を炉外に取出し、ブローアで強制冷却させる方法、である。これらの急冷操作により、すでに鉄酸化物の粉末X線回折図を、図18に示す。なお、比較のため炉冷しにしたもの(d)も示しておく。図4の状態図から、この 1350°C , $P_{\text{O}_2}=10^{-7}\text{atm}$ では、酸化鉄は *Wüstite* のみであり、図18の中でこれを満足するものは、(a)のみである。そこで急冷法としてこの(a)を採用することにした。

2) 実験方法

粉末 Fe_2O_3 試料中に単結晶のマグネシアを埋め、アルミナ坩堝を用いて、3.2 空气中における反応と同様、前述の2.3 単結晶マグネシア中への鉄イオンの拡散—還元雰囲気における実験の表3の条件で反応させた。このとき 1490° , 1590°C における試料はアルミナ坩堝が酸化鉄と激しく反応したので、白金箔で包んでからアルミナ坩堝に入れた。急冷させた後の試料は、どれも黒褐色でもとの酸化鉄とマグネシアとの境界面は明瞭でないが、酸化鉄の拡散した層と未反応のマグネシアとは、よりした境界を示していた。空气中で焼成した場合、この黒褐色部は強い磁性を呈していたが、本報の還元気流中の場合には、殆ど磁性を示していなかった。外部の酸化鉄は粉末X線回折により調べると、どの試料も *Wüstite* であった。この黒色部から約 $0.8 \times 0.3 \times 0.2$ (厚さ)

mmのX線供試試料を取り単結晶X線回折を行な, いた。その一例を図19に示す。図19は, 1380°C , $P_{\text{O}_2} = 10^{-22}\text{atm}$ のときの結果である。

さらに, 空气中における反応と同じく, Feの化学分析を行な, いたところ, 表10のようにな, いた。

3) 実験結果及び考察

反応前の単結晶マグネシアのみのX線振動写真図10と, 1380°C , $P_{\text{O}_2} = 10^{-22}\text{atm}$ のときの試料の写真図19を比較してみると, 1,3の奇数層にわずかに層線周期 $8.4\text{\AA}$ の反射があらわれている。3.2の空气中での実験においては, この反射は非常に強かった。比較のため図20に示しておく。これらの結果, この単結晶マグネシアと酸化鉄の反応においては, 主に *Magnesiowüstite* (MW) が生成しており, 1380° , 1490° , 1590° の試料には少量であるが, 格子定数 $8.4\text{\AA}$ の *Magnesiiferite* (MF) が生成していた。さらにこれらの間には, 空气中における反応と同じく, 元のマグネシアの反射と生成物のMW, MFの反射が軸を共通にしている。すなわち, $(001)_M // (001)_{MW, MF}$, $[100]_M // [100]_{MW, MF}$ なる共軸関係があり, 空气中で行なわれたときと同様, 高度の三次元的 *Topotactic* な酸素原子のあまり動かないでよいと考えられる反応が起きている。これらの結果を表11にまとめて示す。

マグネシア中に生成したMWは, 元のマグネシアの格子定数 $4.21\text{\AA}$ より約1~2%膨張している。この実験の条件下では酸化鉄は *Wüstite* として存在するが, マグネシアと反応すると 1380°C の試料からはMFを生じている。図21に示される 1160°C における $\text{MgO-FeO-Fe}_2\text{O}_3$ 系の状態図と比較すると, このことは次のように考えられる。MW域は

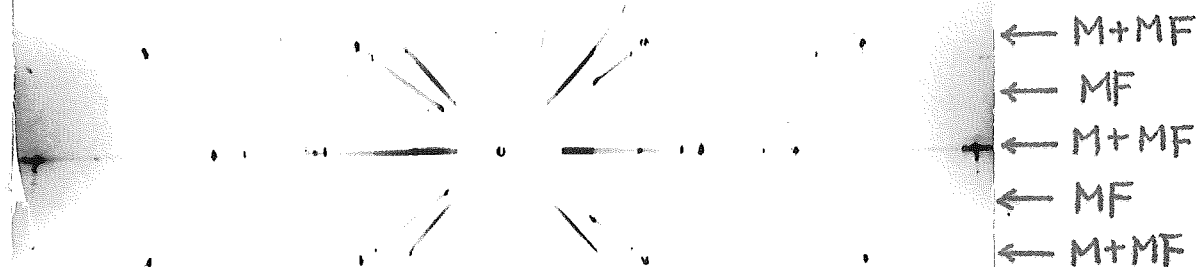


図19 X線振動写真, 1380°C , $P_{\text{O}_2} = 10^{-8.2} \text{ atm}$ 9時間急冷

MW: マグネオウスタイト, MF: マグネオフェライト, MFの反射は奇数層にわずかに現われている。 $\text{FeK}\alpha$, Filter Mn

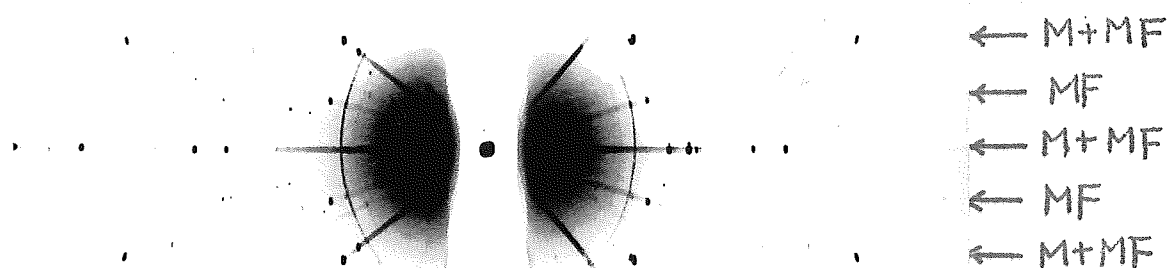


図20 X線振動写真, 1400°C , 空气中, 20時間

奇数層にはっきりMFの反射が出ている。粉末リングは、ノリの中に含まれていたNaClのもの。 $\text{FeK}\alpha$, Filter Mn.

表10 鉄の化学分析値 — 還元雰囲気

温 度	酸素分圧 P_{O_2}	FeO	Fe ₂ O ₃
1300 °C	$10^{-9.0}$ atm	67 wt%	33 wt%
1380	$10^{-8.2}$	55	45
1490	$10^{-7.1}$	57	43
1590	$10^{-6.1}$	70	30

表11 反応生成物

温 度 (°C)	生成物 , 格子定数 (Å)
1300	MW 4.27
1380	MW 4.25, MF 8.4
1490	MW 4.26, MF 8.4
1590	MW 4.27, MF 8.4

MW: Magnesio-wüstite

MF: Magnesio-ferrite

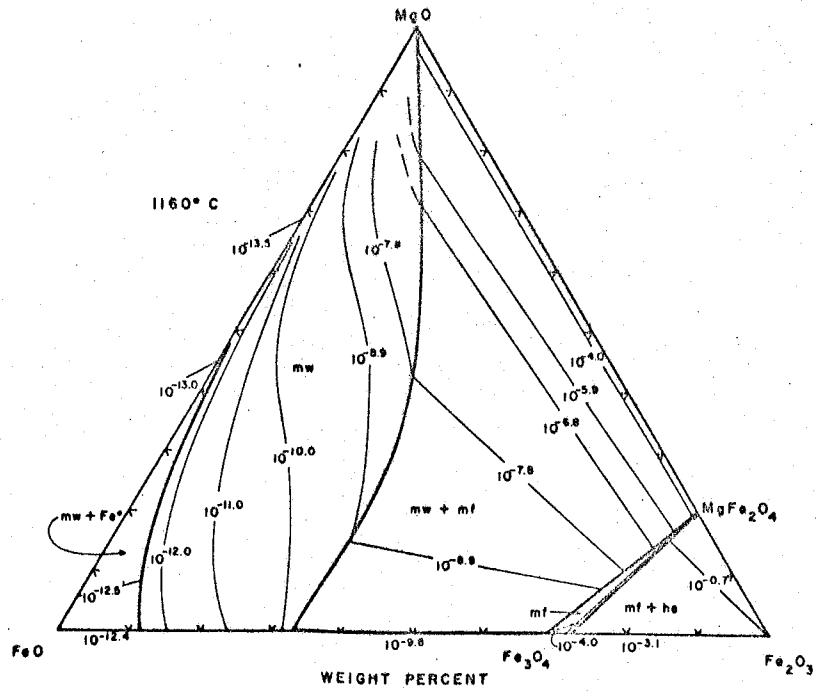


図21 1160°CにおけるMgO-FeO-Fe₂O₃系状態図^{44, 46)}
太線は相境界, 細線は等酸素分圧曲線(atm)

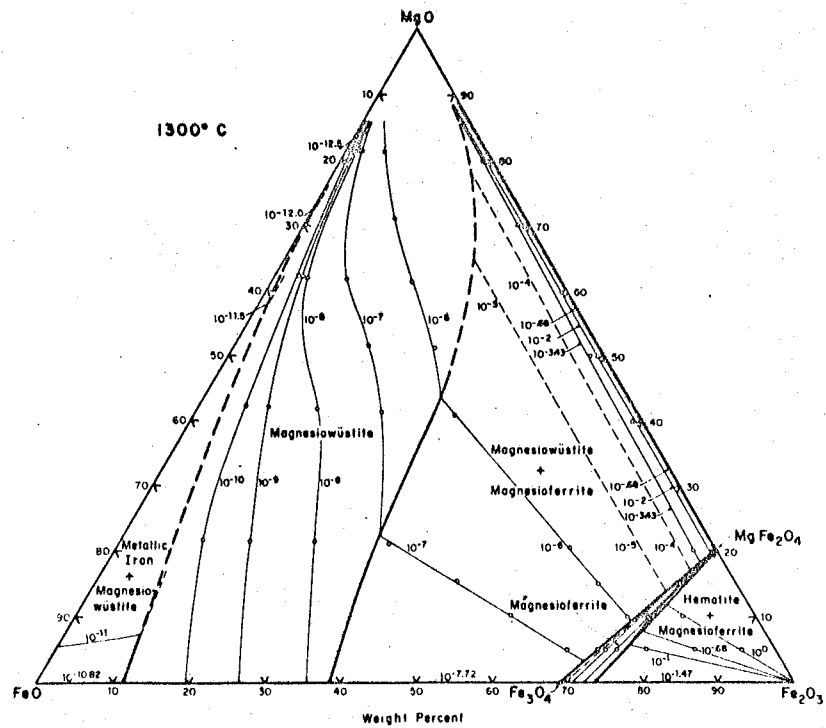


図22 1300°CにおけるMgO-FeO-Fe₂O₃系状態図⁴⁶⁾

高温になるにつれ、三角状態図の中心部まで入り込み、酸素の等圧線は FeO の極へ近づく。すなわち、低温での $P_{\text{O}_2} = 10^{-7.0} \text{ atm}$ の等圧線は中心の方にあるが、高温になるとこの等圧線は MgO-FeO 極を結ぶ辺の方に近づくということである。従って本実験で考えると、 1380°C で MF が少量生成していたということは、 $10^{-8.2} \text{ atm}$ の等圧線がスピネルと MW の共存域にぎりぎりに入ると考えられる。同様に $1490^\circ, 1590^\circ\text{C}$ では、それぞれ $10^{-7.1}, 10^{-6.1} \text{ atm}$ の等圧線がスピネルと MW の共存域に入っていると考えられる。しかし以上の考察は 1) で検討した急冷法が適当であれば正しいが、桂ら⁽⁴⁴⁾によれば、 MW の領域には前述の急冷法では急冷できず、スピネルが出てしまう部分が存在するので、図7などでみられた MF は冷却過程において主にスピネルである可能性もある。これらの反応を正しく見ようとすれば、やはり急冷操作の入らない高温における観察、ことに高温単結晶 X 線回折による研究が必要である。ただし、ごく最近 1300°C における $\text{MgO-FeO-Fe}_2\text{O}_3$ 系の等温状態図、図22が発表された。これによれば 1300°C $P_{\text{O}_2} = 10^{-7.0} \text{ atm}$ の等酸素分圧曲線は、*Magnesioaristite* 領域にのみあるので、*Magnesian ferrite* が生成しておらず、この実験による考察が正しか。にことを示している。

3.4 まとめ

単結晶マグネシアと酸化鉄の反応を、主として単結晶 X 線回折を用いて検討した。空気中における反応では、反応生成物はマグネシオフェライト (MF) であり、これとよとのマグネシア格子 (M) との間には $(001)\text{M} // (001)\text{MF}$, $\{100\}\text{M} // \{100\}\text{MF}$ の共軸関係があり、高度の三次元的 *Topotactic Reaction* が起こっていることがわかった。

一方、還元雰囲気では、マグネシオフェライトも生ずるが、 Fe^{+2} の方が多いため、これがマグネシアに固溶し、マグネシオウースタイト (MW) を多く生成していた。これらの結果は鉄の2価と3価の化学分析を、空气中と還元雰囲気とについて行なう表8, 10からもうなづける。

1300°C , $P_{\text{O}_2}=10^{-7.0}\text{atm}$ ではMW, 1380°C , $P_{\text{O}_2}=10^{-8.2}\text{atm}$ ではMWのほか少量のMFが生成しており, 1490°C , $P_{\text{O}_2}=10^{-8.1}\text{atm}$, 1590°C , $P_{\text{O}_2}=10^{-6.1}\text{atm}$ ではMWとMFが生成していた。これらのことから、単結晶マグネシアと酸化鉄の反応は、母体マグネシア中の酸素格子は殆ど変形せず、陽イオンがその間を拡散し、 Fe^{+2} が多いときは、マグネシオウースタイトを、 Fe^{+3} が多くなるとマグネシオフェライトを生成する。さらに図23に転載したLindnerら¹⁰⁾, Oishiら¹¹⁾のマグネシウムおよび酸素の単結晶マグネシア中での自己拡散係数値と、第2章で著者が求めた鉄の拡散定数値と比較すると、鉄、マグネシウムの陽イオンの拡散定数にくらべて、陰イオンである酸素はその値がずっと小さい。このことは、単結晶マグネシアと酸化鉄間の反応において、陽イオンが陰イオンよりも活発に移動する *cation migration* の考察が当を得ていると考えられる。

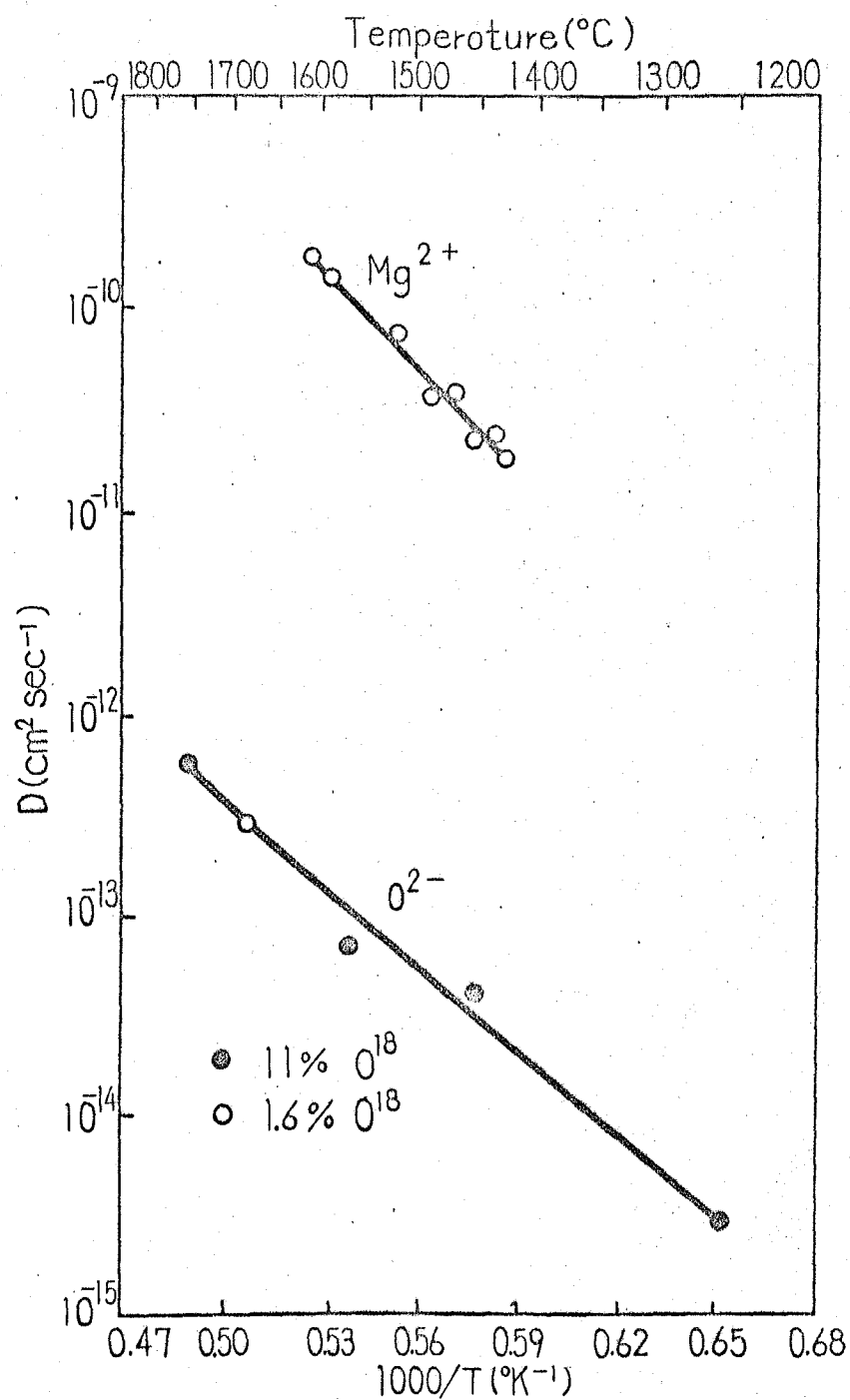


図23 単結晶マグネシア中の Mg^{2+} , O^{2-} の拡散定数¹¹⁾

4. 単結晶マグネシア中へのマンガン、クロムイオンの拡散

4.1 まえがき

前章までは、マグネシアに対し酸化鉄のみを組合せ、その反応を検討した。この章では、酸化マンガン、酸化クロムとの反応を取扱い、酸化鉄の場合の反応と比較する。酸化鉄との組合せと同じく、X線マイクロアナリシスによりそれぞれの陽イオンの拡散定数を測り、又、単結晶X線回折により反応生成物を検討した。

4.2 拡散定数の測定

1) 実験方法

単結晶マグネシア中へのマンガン、クロムイオンの拡散定数を求めるために、2.2 単結晶マグネシア中への鉄イオンの拡散と同様な方法によって試料を作製した。酸化マンガンと酸化クロムの薄い層を生成させるには、それぞれ硝酸マンガン、および無水クロム酸水溶液を用い、酸化鉄の場合の(I)の操作と同様に行った。1400°Cで1時間加熱した時、硝酸マンガンは Mn_2O_4 (Hausmannite)に、無水クロム酸は Cr_2O_3 に変った。この粉末X線パターンを図24に示す。拡散反応の加熱条件と得られた実験結果を表12に示す。

2) 実験結果及び考察

X線マイクロアナライザーによつて、単結晶マグネシア中に拡散したマンガンとクロムイオンの濃度勾配を測定し、 $\log C$ と x^2 のプロットより拡散定数を算出した。その結果は表12に示した。又この *arrhenius* プロットを図25に示した。拡散定数の温度依存性を示す活性化エネルギーをこの傾きから求めると、それぞれマンガンの場合、28 kcal/mol、クロムの場合 68 kcal/molを得た。拡散定数は、 $DMn = 4.1 \times 10^{-7} \exp$

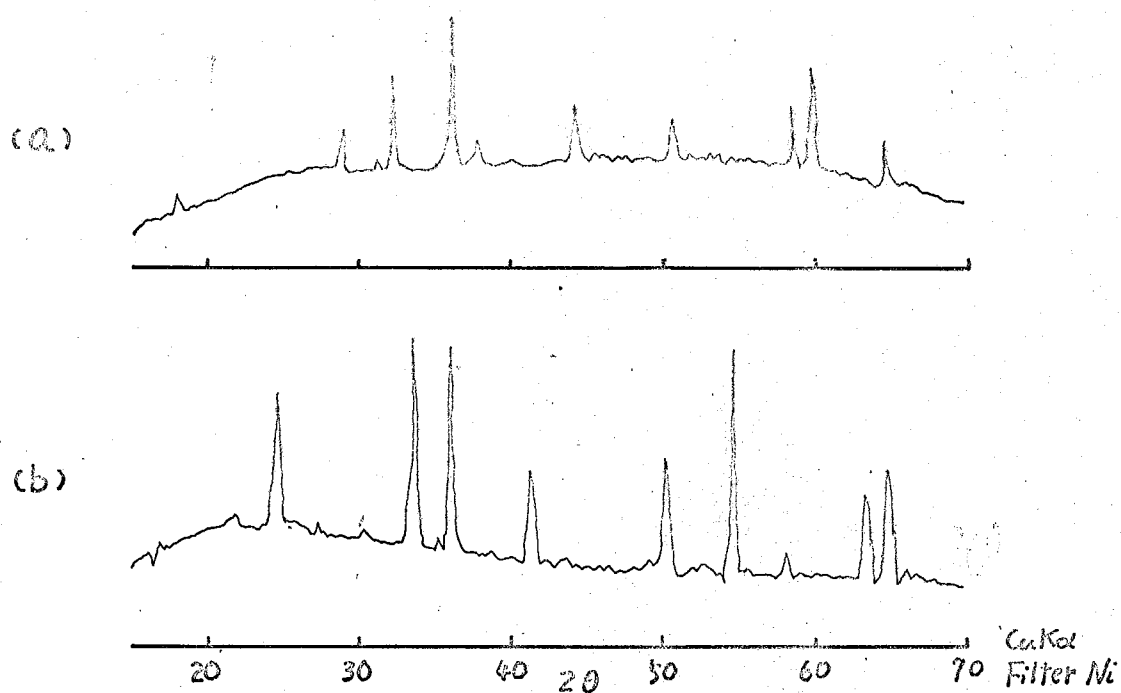


図24. 粉末X線回折図 (a) 硝酸マンガ、(b) 無水クロム酸
をそれぞれ1400℃で焼成したもの。

表12 単結晶マクネシア中へのマンガ、クロムイオンの拡散定数。

温 度	時 間	D: マンガンイオン	D: クロムイオン
1300 °C	25	$5.5 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{sec}$	$4.3 \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{sec}$
1400	20	失 敗	失 敗
1500	8	1.4×10^{-10}	3.4×10^{-12}
1600	4	2.1×10^{-10}	1.3×10^{-11}
1700	2	3.8×10^{-10}	3.8×10^{-11}

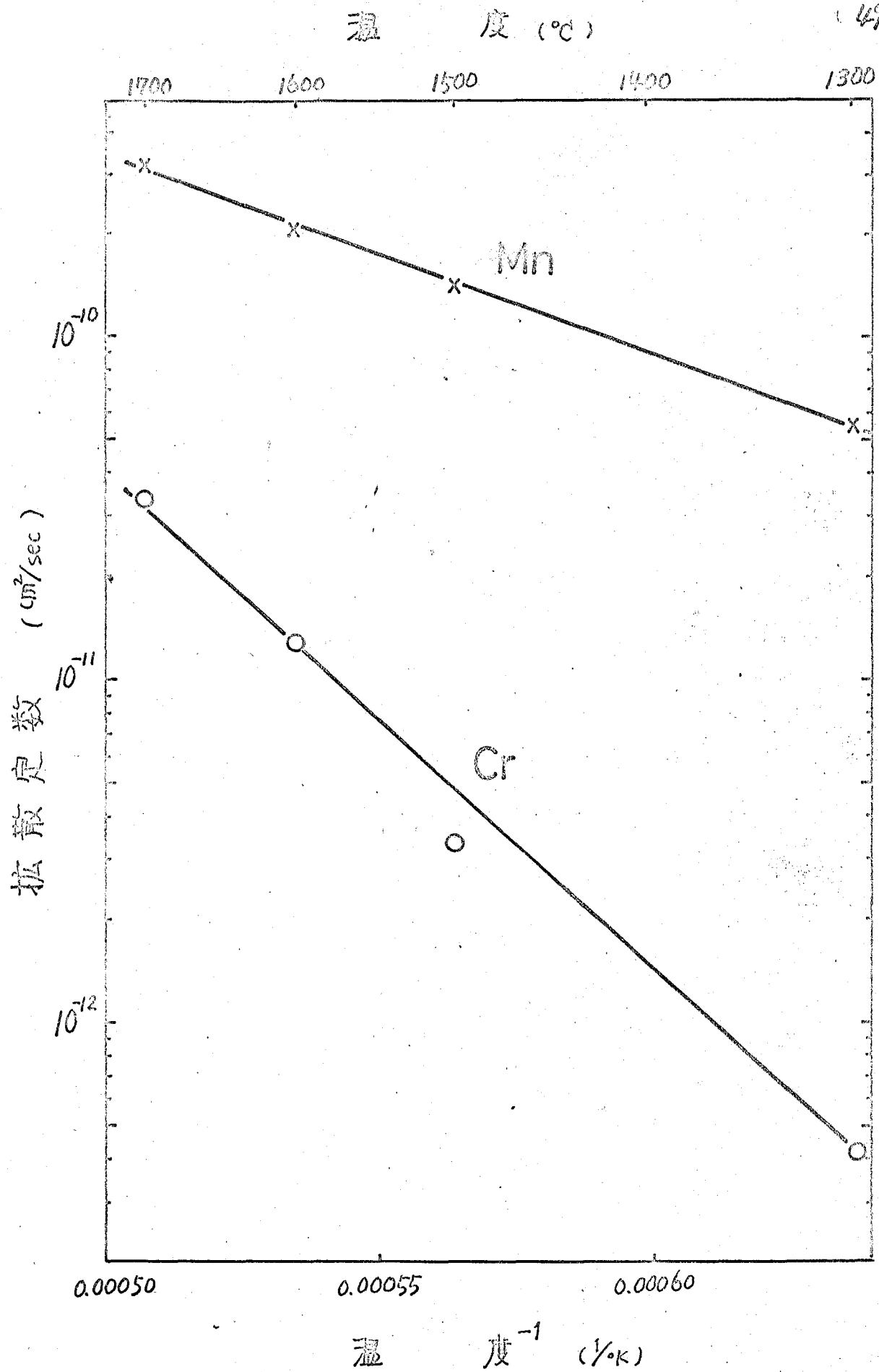


図25 単結晶マグネシア中へのマンガン、クロムイオンの拡散定数

$(-28,000/RT) \text{ cm}^2/\text{sec}$, $D_{\text{Cr}} = 9.8 \times 10^{-14} \exp(-68,000/RT) \text{ cm}^2/\text{sec}$ である。結局、単結晶マグネシアには鉄イオンが一番拡散しやすく、次にマンガンイオン、さらに、クロムイオンの順になり、鉄イオンとクロムイオンの拡散定数の比は100倍以上となる。

4.3 単結晶マグネシアと酸化マンガン、酸化クロムの反応

1) 実験方法

従前どおり、Norton社製単結晶マグネシア上に、 MnO_2 、 Cr_2O_3 をそれぞれメチルアルコールで練り厚く塗布した。これらの酸化物は実験温度では Mn_3O_4 、 Cr_2O_3 となっていると思われる。これらを電気炉を用い、空气中で、 1500°C . 32時間保持し放冷した。その結果、 MnO_2 を塗布したものは全体が黒褐色になり、 Cr_2O_3 を塗布したものは、黒褐色部が薄く生成していた。単結晶X線回折の供試試料をこの変色部から切り出し、(001)劈開面に対し、左右 $\pm 30^\circ$ 振らせて振動写真を撮った。図26に反応前のマグネシア結晶、図27に MnO_2 を塗布したものの、図28に Cr_2O_3 を塗布したもののX線振動写真を示す。

2) 実験結果及び考察

これらの振動写真から、前の酸化鉄の場合と同じく、反応前のマグネシアの $4.2 \text{ \AA}$ の層線の間にはスピネル化合物に相当する反射が認められた。 MnO_2 を塗布した場合は、その振動写真図27に見られるように、マグネシアの反射以外は極めて薄い。また、この写真は使用したX線が波長の短いMoの特性線である為、斑点がフルムの中心に細かくまとまっており、正確な格子定数は測定しにくい。わずかに見られる1層の反射より格子定数を算出すると $8.2 \text{ \AA}$ となる。図29の状態図上で、 1500°C では、 Mg-Mn スピネルすなわち MgO 、 Mn_2O_3 は少量しか存在

図26

X線振動写真

マグネシア

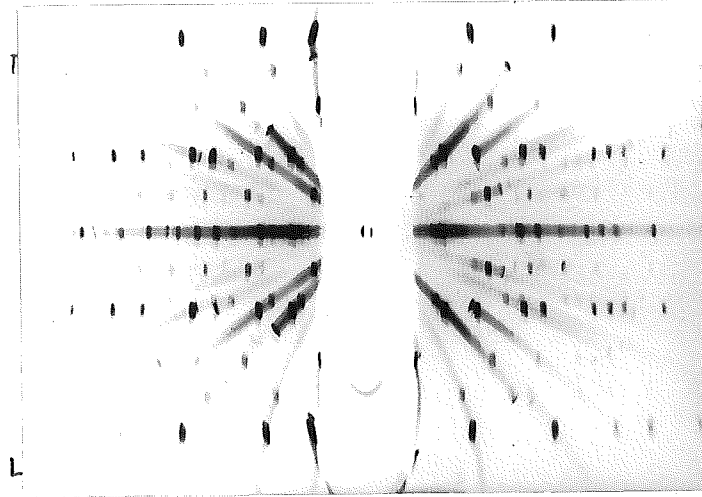
MoK α , Filter Zr

図27

X線振動写真

Mnを拡散させた
試料

偶数層はマグネシア(M)
とスピネル相(S)を含
む。オ1層にわずかに
スピネル相の反射が
現われている。

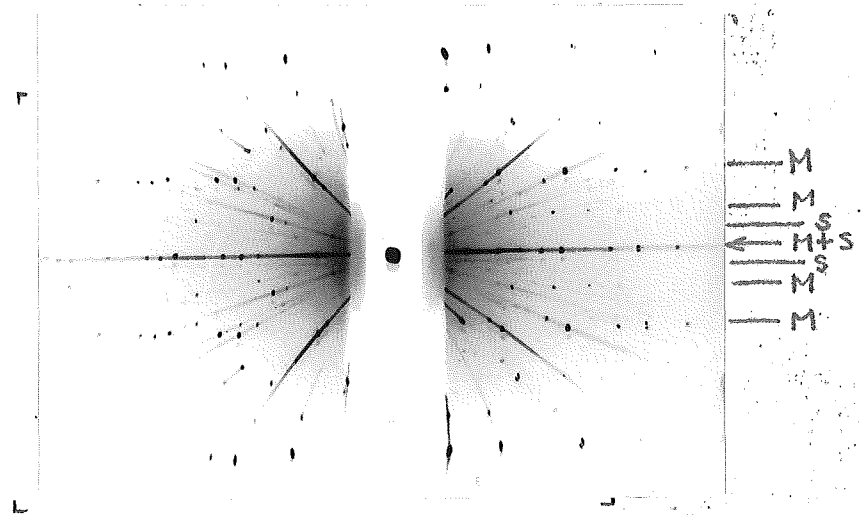
MoK α , Filter Zr

図28

X線振動写真

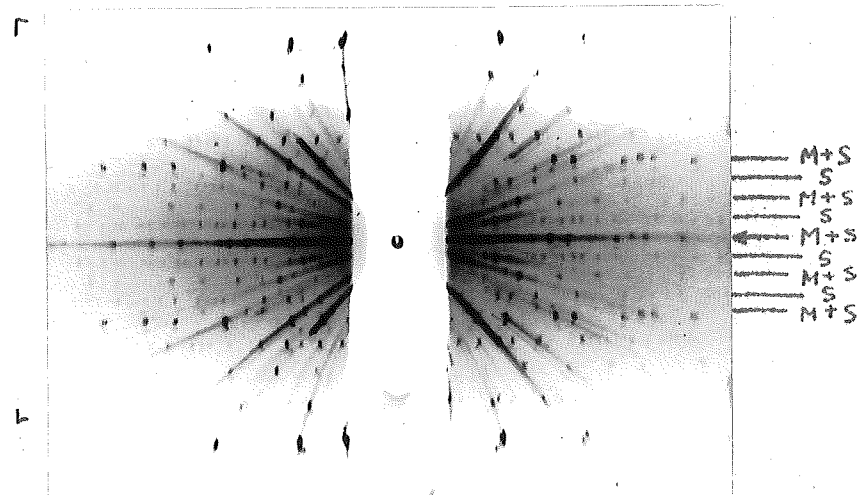
Crを拡散させた
試料MoK α , Filter Zr

图29 MgO-MnO系
状态图⁴⁷⁾

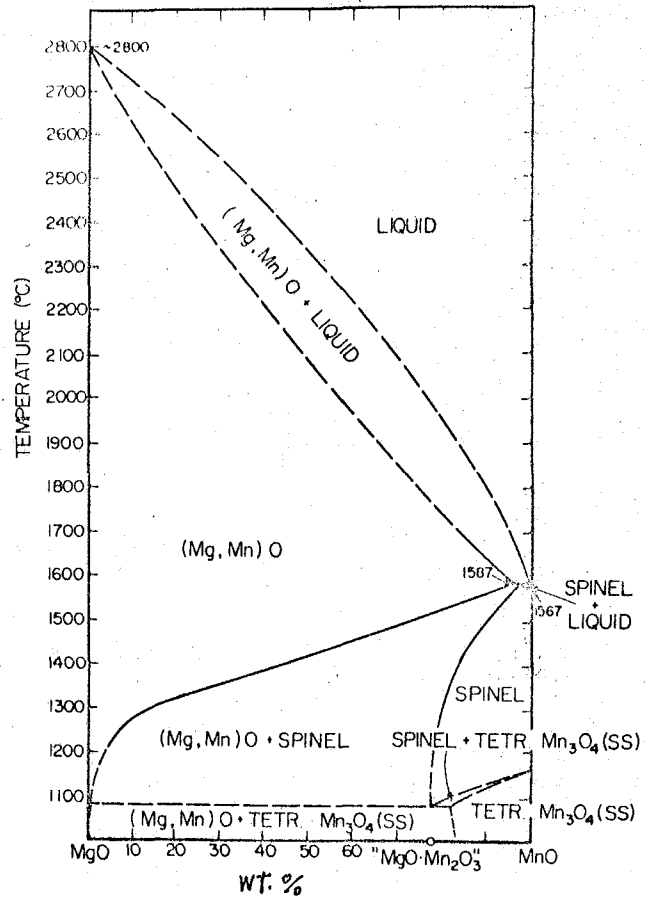
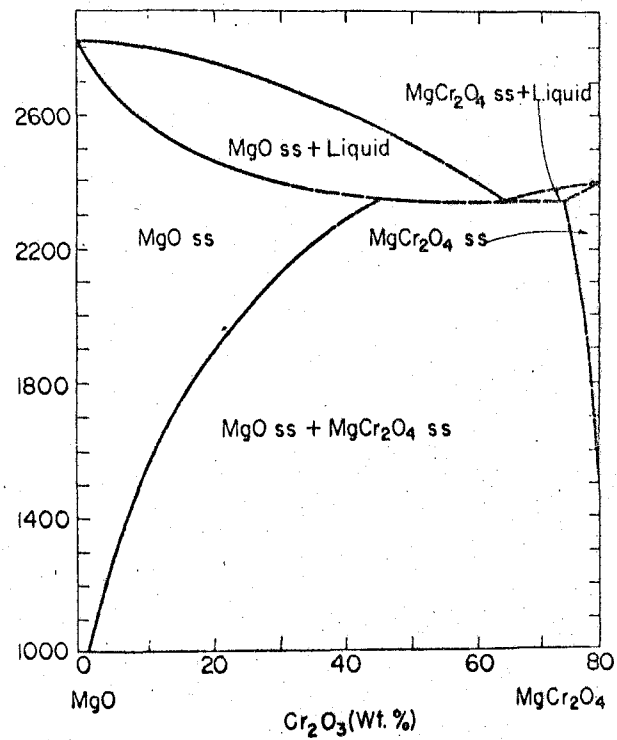


图30 MgO-Cr₂O₃系
状态图⁴⁸⁾



し得ないので、この場合、スピネル相は少く、 $(Mg \cdot Mn)O$ の固溶体が多量に生成しているものと考えられる。一方、 Cr_2O_3 との反応では、スピネル相 $MgO \cdot Cr_2O_3$ がかなり強くあらわれており、この格子定数は $8.3 \text{ \AA}$ である。これも状態図、図30と比較して一改をしていることがわかる。これらの反応生成物と元のマグネシア結晶の間には、酸化鉄の場合と同じく、 $(001)MgO // (001)(Mg-Mn)O$ 又は $MgO \cdot Cr_2O_3$

$$[100]MgO // [100](Mg-Mn)O \text{ 又は } MgO \cdot Cr_2O_3$$

の共軸関係がある。上記のことから、これらの陽イオンが単結晶マグネシア中に拡散する場合は、剛い酸素格子の中を陽イオンが動くと推察される。 $ZnAl_2O_4$ や $NiAl_2O_4$ の生成の際にみられるような $8n^{+2}$, M_2^{+2} , O^{2-} が拡散するというメカニズム⁴⁹⁾と異なり、ほとんど陽イオンのみが移動するものと思われる。

4.4 まとめ

この章では、単結晶マグネシアと酸化鉄の反応の解析を基にして、酸化鉄の代りに、酸化マンガン、酸化クロムを組合せた反応を検討した。単結晶マグネシア中へのマンガン、クロムの拡散定数は、それぞれ、 $D_{Mn} = 4.1 \times 10^{-7} \exp(-28,000/RT) \text{ cm}^2/\text{sec}$, $D_{Cr} = 9.8 \times 10^{-6} \exp(-68,000/RT) \text{ cm}^2/\text{sec}$ となった。鉄のデータと比較すると、単結晶マグネシア中には、鉄、マンガン、クロムイオンの順に拡散しやすく、拡散定数の上では、鉄はクロムに対して100倍以上も拡散しやすいことが判った。さらに、単結晶マグネシアと酸化マンガン、酸化クロムの反応は、 1500°C の一温度水準のみについて検討したが、その結果、酸化マンガンとマグネシアでは、 $(Mg-Mn)O$ 固溶体が生ずるとして生成し、酸化クロムとマグネシアでは、 $MgO \cdot Cr_2O_3$ が生成していた。これらの

間には、酸化鉄と単結晶マグネシアの反応と同じく



の共軸関係があり、生成物は、剛いマグネシアの酸素格子中を陽イオンが動いて作られたことが判る。

5. マグネシア中への拡散に及ぼす他成分の影響

5.1 まえがき

マグネシア中への鉄、マンガン、クロムイオン、それぞれ単独イオンの拡散定数は、2章、4章で求められた。耐火物がスラグと反応する際、スラグは各種陽イオンを含有しているので、それらが共存した場合お互いどのように影響するかは、興味ある問題である。そこで、スラグとしてありふれている $\text{CaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 等の簡単な酸化物2成分系の化合物を作り、マグネシアに拡散させ、各陽イオンの単独の拡散の場合と比較した。

5.2 実験方法

スラグを作るために、試薬 CaCO_3 と Fe_2O_3 を当量ずつ、すなわち、1:1の比に混合し、 1200°C で2時間加熱した。 $\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$ の組合せは、同じく試薬 SiO_2 と Fe_2O_3 を混合し加熱した。同混合物は加熱後、粉末X線回折をしたところ、図3/1 のようになり、 $\text{CaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ の組合せでは、 $\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ が、 $\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$ では $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ と、少量のクリストバライトの反射と思われるピークが出ていた。

このスラグを、約3mm角の単結晶およびホットプレスした多結晶マグネシア直方体2個の間に、いわばサンドイッチ状にはさんだ。これを空气中、 1300° , 1400°C で24時間保持し冷却後、X線マイクロアナリシスを行った。注目陽イオンの濃度分布から拡散定数を求めるには、金属鉄を蒸着した場合と境界条件が違うので、2.1の(2)式のプロットができない。そこで表面濃度が一定で(3)式の解が成立するものとした。確率対応紙上で、距離 x に対し、濃度 $1/2 \cdot c/c_0$ をプロットすると、それらの点は直線上にのった。従って、表面濃度が一定という境界条件

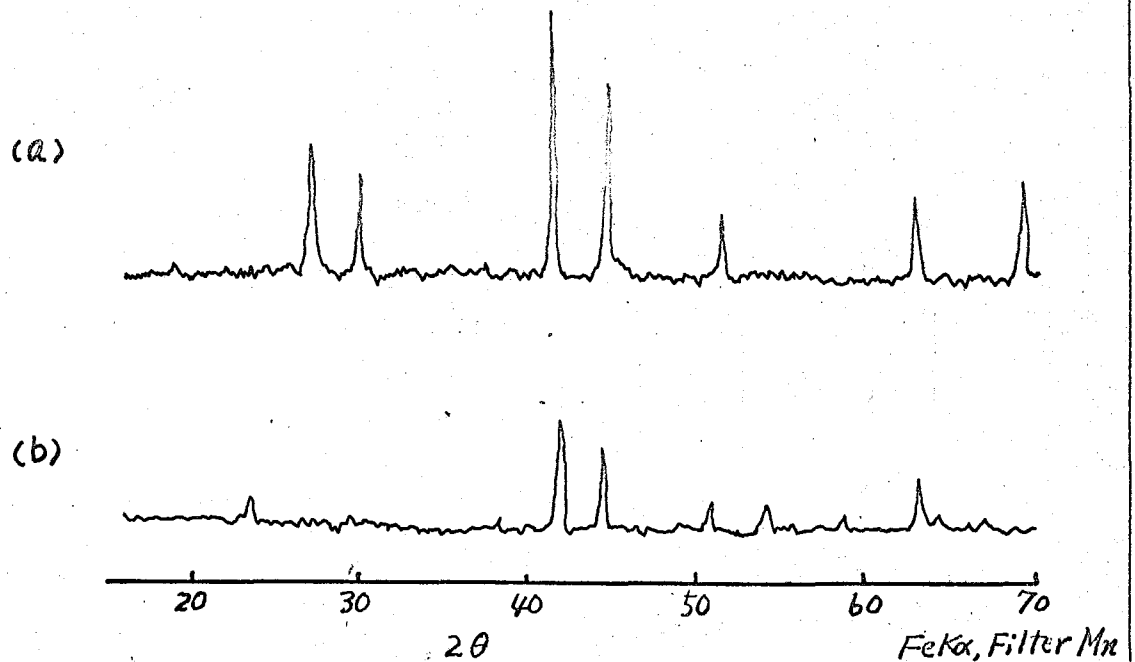


図31 粉末X線回折図 (a) $\text{SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 1:1 1200°C 2時間焼成
(b) $\text{CaCO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 1:1 1200°C 2時間焼成

のもとに解いた解

$$C = C_0 \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right] \quad \dots \dots \dots (3')$$

から、中に拡散した量を S 、表面濃度を C_0 として、あらわした式

$$D = \frac{\pi}{4t} \cdot \frac{S^2}{C_0^2} \quad \dots \dots \dots (11)$$

により、図積分して拡散定数を求めた。

5.3 実験結果及び考察

1) Fe イオンの拡散に及ぼす Ca, Si の影響

Fe_2O_3 単独の場合と、 $\text{CaO-Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の組合せのスラグとをマグネシアに拡散させ、鉄イオンの拡散が Ca, 又は Si と共存することによりどの様に影響されるか 表13, 14 にまとめた。

表13 鉄イオンの拡散

1300°C

拡散成分	拡散媒	拡散定数, $10^{10} \text{ cm}^2/\text{sec}$	拡散距離 μ
Fe_2O_3	単結晶	5.7	220
	多	10.6	310
$\text{SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$	単	6.2	220
	多	15.0	260
$\text{CaO-Fe}_2\text{O}_3$	単	15.5	300
	多	大	大

表14 鉄イオンの拡散

1400°C

拡散成分	拡散媒	拡散定数, $10^{10} \text{ cm}^2/\text{sec}$	拡散距離 μ
Fe_2O_3	単結晶	28	400
	多	47	910
$\text{SiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$	単	12.1	290
	多	32	370
$\text{CaO-Fe}_2\text{O}_3$	単	23	310
	多	大	大 (2000 μ)

表15 カルシウムイオンの拡散 1300°C

拡散成分	拡散媒	拡散定数, $10^{10} \frac{\text{cm}^2}{\text{sec}}$	拡散距離 μ
CaO	単結晶	—	—
	多	—	170
CaO-Fe ₂ O ₃	単	8.9	240
	多	大	大

表16 カルシウムイオンの拡散 1400°C

拡散成分	拡散媒	拡散定数, $10^{10} \frac{\text{cm}^2}{\text{sec}}$	拡散距離 μ
CaO	単結晶	0.1	50
	多	9.9	250
CaO-Fe ₂ O ₃	単	5.2	310
	多	大	大

また、拡散定数の他に拡散距離を列記した。 1300°C , 1400°C を通じ、多結晶体への拡散定数の方が単結晶マグネシアよりも約2倍位大きい。単結晶マグネシア中への鉄イオンの拡散定数は、 Ca , Si の共存によってもそれ程変、ていない。しかし、多結晶体では、 $\text{CaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ の組合せが他と大きく異、ており、約 $1\sim3\text{ mm}$ 拡散している。 $\text{CaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 系の状態図、次頁からわかるように、 $\text{CaO}:\text{Fe}_2\text{O}_3$, $1:1$ の組成は、 1300° , 1400°C とも液相とな、ており、液相にな、たスラグ成分が、マグネシア粒の間をぬ、てい、たものと思われる。 Si にあまり影響されないのは、状態図からわかるように、 1300° , 1400°C では、まだ、液相が生じていないためと思われる。別の実験で、 1500°C になると、 $\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$ のスラグも $\text{CaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ の場合と同じく液相にな、たと思われる反応が生じていた。

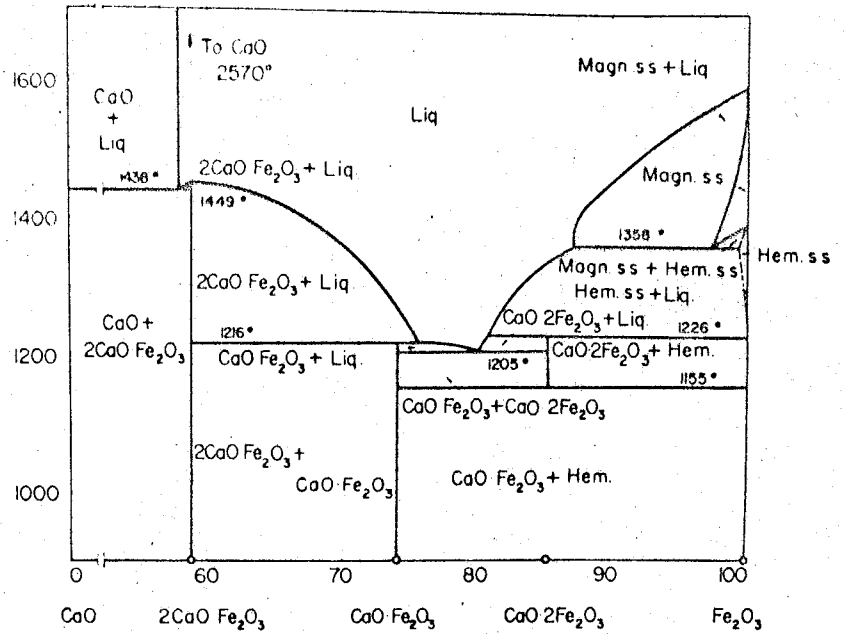
2) Ca イオンの拡散に及ぼす Fe の影響

CaO 単独の場合と前の $\text{CaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ の組合せから求めた Ca の拡散定数は、表15, 16のようにな、た。 Ca イオンの拡散は、単結晶マグネシアにおいても Fe_2O_3 の影響を受け、 1400°C のみしか比較できないが数十倍速くな、ている。又 単結晶と多結晶の差も同じく数十倍で、ている。 Ca イオンは、 Fe イオンよりも粒界拡散の効果が大きいと考、えられる。さらにこれは、 CaO の融点が非常に高いので、このような温度では、不純物、粒界拡散等の影響が格子内を拡散する格子拡散よりも大きいと考、えられる。⁵²⁾又 多結晶の場合 $\text{CaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ では液相ができるため激しく反応している。

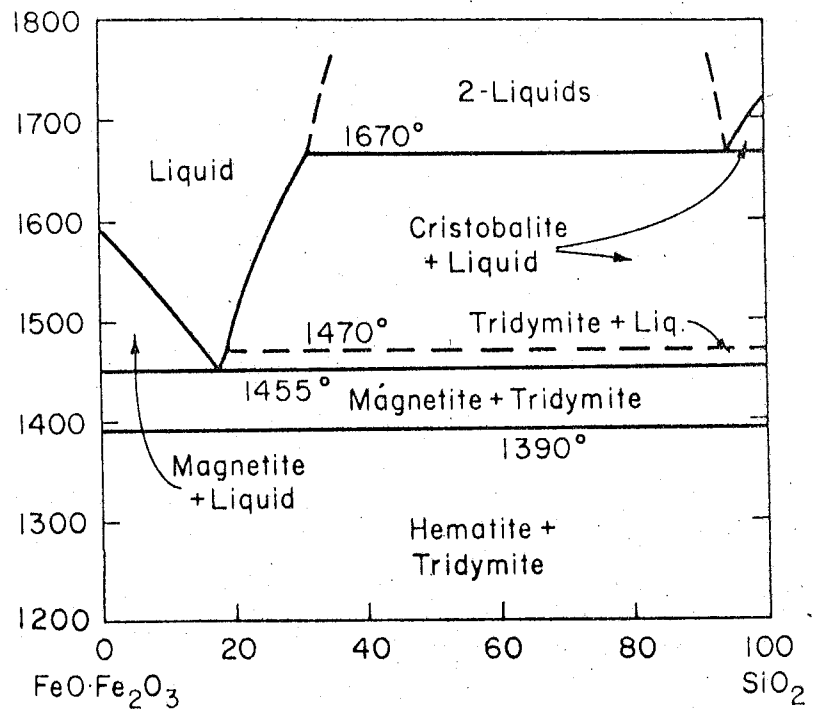
5.4 まとめ

マグネシアに $\text{CaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$ のスラグ組成をもつ成

CaO-Fe₂O₃ 系
状態図 50)



Fe₃O₄-SiO₂ 系
状態図 51)



分を拡散させ、 Fe_2O_3 、 CaO のみを拡散させた場合と比較し、鉄およびカルシウムイオンが他の元素の存在によってどのような影響を受けるかを調べる。鉄イオンの拡散は、多結晶中の方が約2倍位、単結晶マグネシア中よりも大きく、やや粒界拡散の影響があらわれている。 SiO_2 の影響はあまりなく、 $\text{CaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ では多結晶マグネシアのときに、液相が激しく反応していた。カルシウムイオンの拡散は、粒界拡散の影響も大きく、さらに他成分 Fe_2O_3 の共存にも大きく影響されている。とくに鉄イオンの場合と同じく多結晶マグネシア中への $\text{CaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ の拡散では、カルシウムイオンの拡散が単独の場合よりも数十倍大きい。結局、以上の実験では、スラグ成分が高温で液相になって粒間を侵透拡散するとき、又は、マグネシアとそのスラグ成分が液相を作るようなとき、マグネシアが多結晶体のようにすきまを持つと中まで侵入する。

6. 酸化鉄中へのマグネシウムイオンの拡散

6.1 まえがき

単結晶マグネシアと酸化鉄の反応を検討するため、第3章では、結晶の一つの面に酸化鉄を塗ったが、本章では単結晶マグネシアを酸化鉄中に埋めプレスし、この成形体を1500°C、空气中で24時間加熱した。冷却後、試料の断面を研磨し、X線マイクロアナライザーにより、鉄とマグネシウムの濃度分布を測定した。その結果を図32に示した。これによれば、鉄はマグネシアの方に拡散しているが、同じく、マグネシウムも酸化鉄側に拡散していることがわかる。この実験から、酸化鉄とマグネシアの反応は、鉄イオンとマグネシウムイオンの相互拡散によると考えるべきである。これを検討するため、まず、酸化鉄が高温で、酸素分圧によつて変化する $Fe_2O_3 \longleftrightarrow Fe_3O_4 \longleftrightarrow FeO$ の過程を解析し、次にマグネシアとの反応を検討することとした。この変化は、金属鉄の酸化及び鉄鉱石の還元に関係するので古くから研究され、我が国では、遠藤⁵³⁾によつて、結晶学的に詳細に報告されている。又、Edström⁵⁴⁾は、酸化鉄の還元を反応速度論的に広く研究している。

酸化鉄側にもマグネシウムイオンが拡散するから、この拡散定数は、マグネシア中への鉄イオンの拡散定数と同じく求められるわけである。しかしながら、この実験では、酸化鉄側に気孔が生じ、研磨面が平坦でないため、X線マイクロアナライザーを用いてこの中に拡散したマグネシウムの濃度分布を求めたが、正確に測定できなかった。この章では、酸化鉄中へのマグネシウムイオンの拡散を、拡散定数を求めて速度論的に言及することはできない。

おわりに、この章に関連する化合物を一覧表にまとめておく。

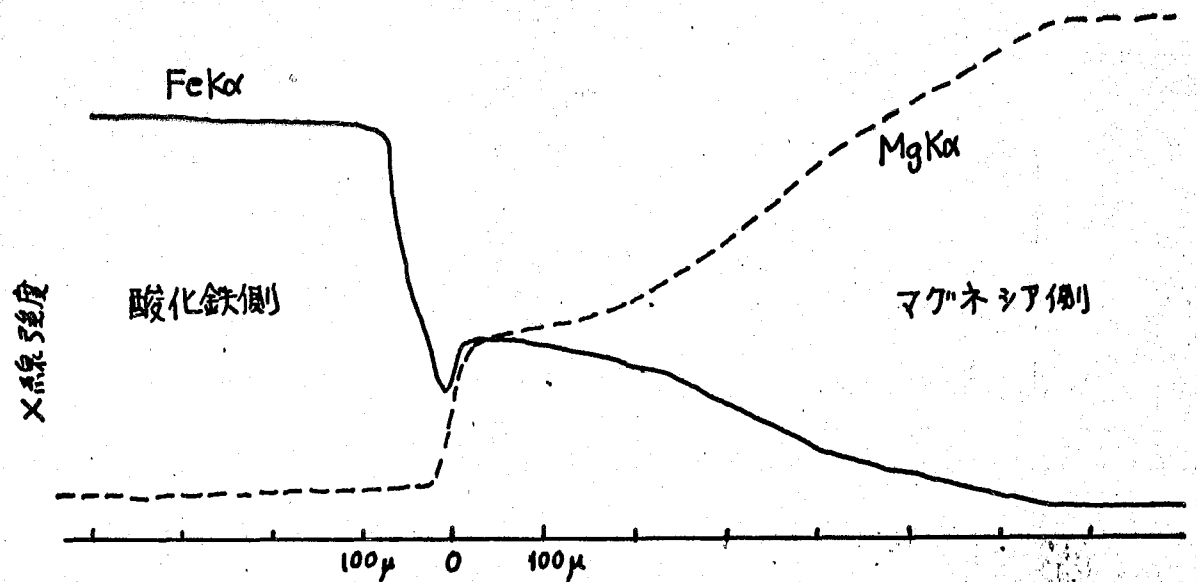


図32 鉄およびマグネシウムの濃度分布図

単結晶マグネシア + α - Fe_2O_3 1500℃ 24時間焼成

表17 関連鉱物一覧

鉱物名	Periclase	Hematite*	Magnetite	Magnesioferrite
化学式	MgO	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Fe_3O_4	MgFe_2O_4
結晶系	立方	菱面体	立方	立方
空間群	$Fm\bar{3}m$	$R\bar{3}c$	$Fd\bar{3}m$	$Fd\bar{3}m$
格子定数	$a_0 = 4.21 \text{ \AA}$	$a_0 = 5.42 \text{ \AA}$ $\alpha = 55^\circ 17'$	$a_0 = 8.40 \text{ \AA}$	$a_0 = 8.36 \text{ \AA}$
備考	マグネシア	鏡鉄鉱	磁鉄鉱	

* この章では、便宜上、六方晶系による表示を用いる。 $a_0 = 5.03 \text{ \AA}$, $c_0 = 13.73 \text{ \AA}$

6.2 Fe_2O_3 及び Fe_3O_4 の酸化還元

1) 実験方法

Fe_2O_3 と Fe_3O_4 は高温で、図33のような相関係にあり、空气中では、約 $1390^\circ C$ に変化点を持っている。すなわち、空气中では、 $1390^\circ C$ 以下では Fe_2O_3 が安定であり、 $1390^\circ C$ 以上では Fe_3O_4 が安定である。この変化は、酸化鉄とマグネシアの反応に大きな影響を与えると考えられるので、まず、単結晶の Fe_2O_3 と Fe_3O_4 を表18のように加熱し、冷却後の試料について、X線振動写真を取り、その変化を調べた。用いた単結晶は、いずれも天然のもので、 $\alpha-Fe_2O_3$ として岡山県忠庭郡川上村産のきれいな平板状の鏡鉄鉱、 Fe_3O_4 は北海道天塩国中川郡産の磁鉄鉱である。

2) 実験結果及び考察

各々、約 $1mm$ 位の単結晶を加熱した結果を、表18の右側にまとめた。 $1300^\circ C$ 、空气中では、状態図上 Fe_2O_3 が安定であるから、鏡鉄鉱には変化が見られない。磁鉄鉱は、大部分 $\alpha-Fe_2O_3$ に変化している。 $1400^\circ C$ 空气中では、状態図上 Fe_3O_4 が安定であることから予測されるように鏡鉄鉱はかなりくずれ、 $1400^\circ C$ 、24時間の加熱では未だ残っているが、その斑点はかなりデバイリングにそってのびており、 Fe_3O_4 への転化が認められる。さらに $1300^\circ C$ 、 CO_2 ガス中で加熱を行った。この条件では、 Fe_3O_4 が安定である。⁵⁶⁾ 鏡鉄鉱はこの条件がかなり還元性のため、完全に Fe_3O_4 に変化している。又、磁鉄鉱は安定な領域で加熱されているので変化がない。

鏡鉄鉱は平板結晶で、その面は (0001) 面である。従ってこの面に垂直な軸、 $[0001]$ 軸^{*}を回転軸とする振動写真を加熱の前後でとれば、

$\alpha-Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4$ への変化に伴う、この軸を中心とした結晶構

図33 Fe_3O_4 - Fe_2O_3 系
状態図 (55)

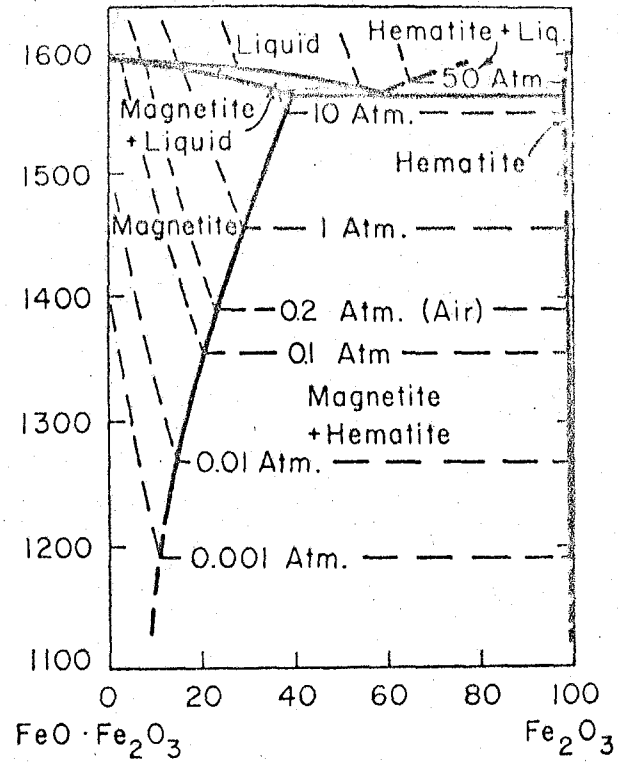


表18 酸化鉄の加熱条件及び結果

試料	温度	雰囲気	時間	冷却法	振動写真のパターン
鏡鉄鉱	1300 °C	空气中	24 hrs	急冷	α - Fe_2O_3 単結晶
"	"	"	"	徐	"
"	1400 °C	"	"	急	のびた α - Fe_2O_3 , Fe_3O_4 単結晶
"	"	"	"	徐	のびた α - Fe_2O_3 単結晶
"	1300 °C	CO_2 中	10	急	のびた Fe_3O_4 単結晶と粉末
磁鉄鉱	"	空气中	24	"	のびた α - Fe_2O_3 , Fe_3O_4 単結晶
"	"	CO_2 中	10	"	Fe_3O_4 単結晶

造の変化が判明する。図34は、反応前の鏡鉄鉱の $\{001\}$ 軸を回転軸とする振動写真である。この結晶を、 1300°C 、 CO_2 ガス中で10時間加熱すると、 Fe_3O_4 の方が安定であるため加熱後の振動写真図35に見られるように、元の鏡鉄鉱の反射は残っておらず、殆ど Fe_3O_4 の $\{111\}$ 軸のまわりの反射のみになっている。すなわち、このことは、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 中の酸素の密な面 (0001) 面が、スピネル構造をとる Fe_3O_4 中の酸素の密な面 (111) 面に移行することを示している。このとき図35からわかるように、ひとつひとつの斑点はデバイリングにやっけてかなりのびており、その結晶性は幾分わるくなっている。加熱前後の鏡鉄鉱の表面の反射顕微鏡写真、図36、37に示すように加熱により、小さな結晶が多く生成していることがわかる。従って菱面体晶系の $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ が立方晶系の Fe_3O_4 に変化する際には、酸素の密な面を中心として Fe_3O_4 となるが、結晶は細粒化し、その粒子はお互に小さな範囲ではあるが、わずかな傾きを有している。X線振動写真図34、35は以上の変化を物語っている。

磁鉄鉱が 1300°C 空气中で変化する場合も、酸素の密な面を中心に、鏡鉄鉱 $\rightarrow$ 磁鉄鉱と逆方向の変化が起きている。図38、39からわかるように、もとの磁鉄鉱の反射は少し残っているが、斑点はかなり伸びており、又、あらにに現われた $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の反射もかなり伸びている。図39は、磁鉄鉱の $\{001\}$ 軸を回転軸として写真であるので、生成した $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の $\{441\}$ という複雑な軸のまわりの反射がでているが、これは上記の関係から行列を用いて導き出せる。簡単に次節にて取扱う予定である。 Fe_2O_3 と Fe_3O_4 の変化は、それぞれの酸素の密な面を中心として行われたが、鉄のもう一種の酸化物 FeO との関係も同様であって、 FeO と Fe_3O_4 の変化は酸素格子がこわれず、 Fe イオンの

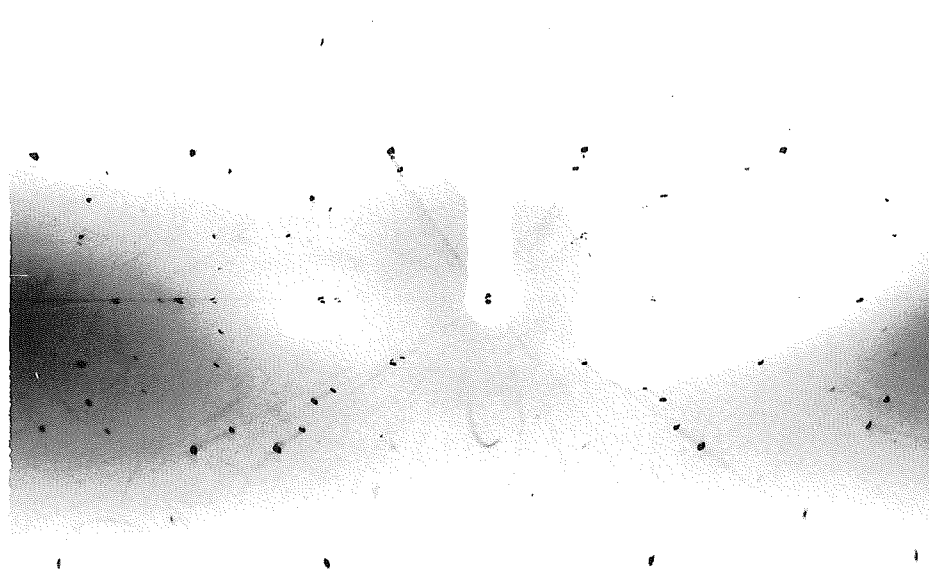


図34 X線振動写真, 鏡鉄鉱, $\text{FeK}\alpha$, Filter なし
回転軸 $[001]\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

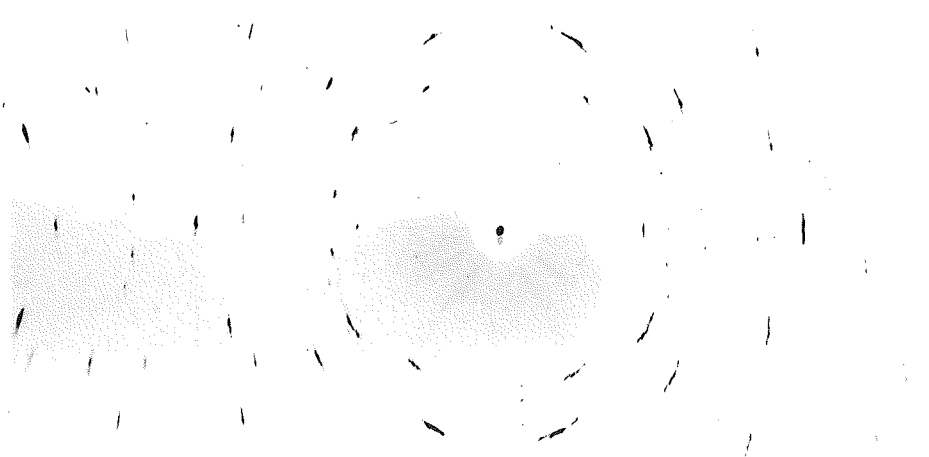


図35 X線振動写真, 鏡鉄鉱, 1300°C , CO_2 中, 10時間, 急冷
回転軸 $[001]\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. 反射はほとんど Fe_3O_4 の $[111]$ のもの.
 $\text{FeK}\alpha$. Filter Mn.

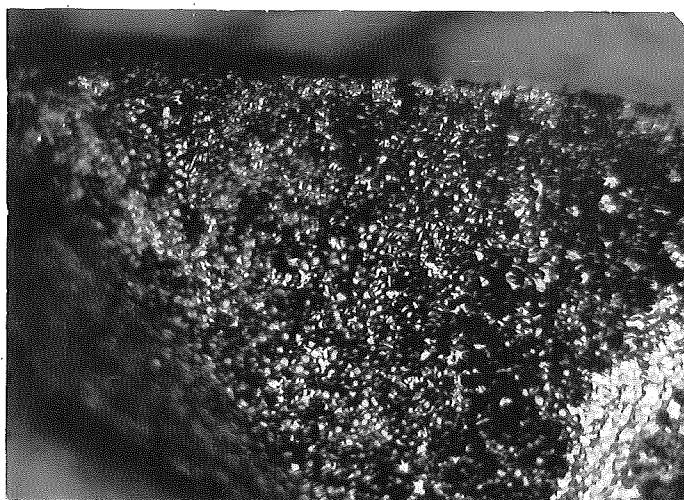
図36 反射顕微鏡写真
鍍鉄鉍加熱前の表面

x 84 100μ



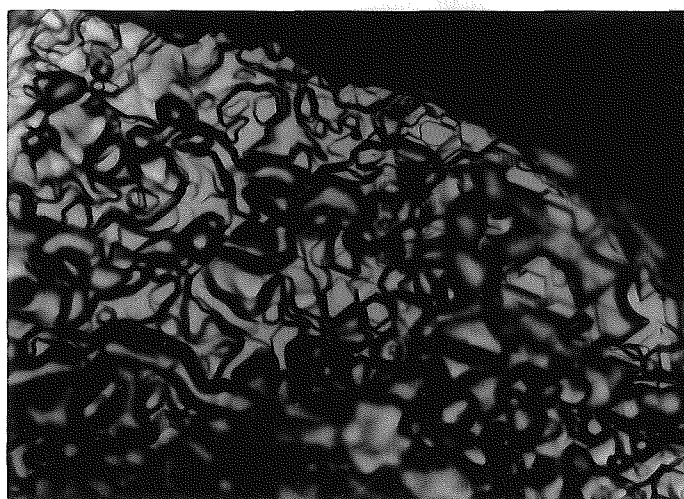
図37 反射顕微鏡写真
鍍鉄鉍加熱後の表面
1300°C, CO₂中, 10時間
(a)

x 84 100μ



(b)

x 280 50μ



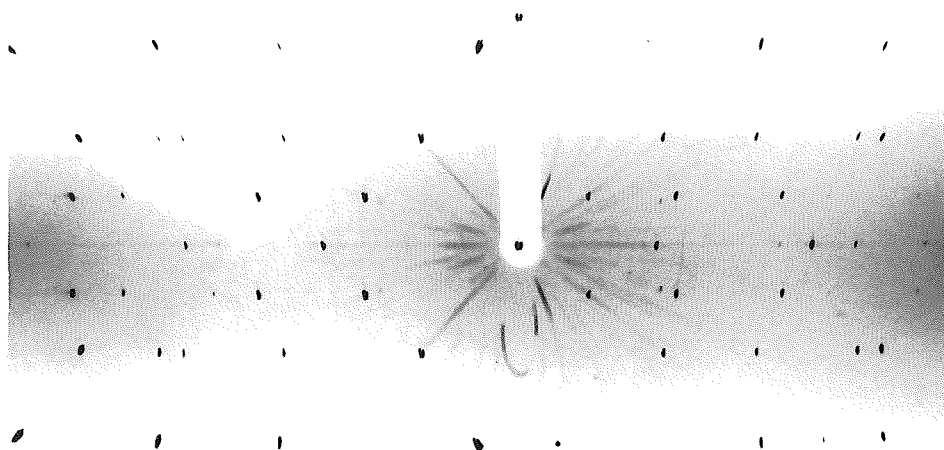


図38 X線振動写真 磁鉄鉱.

回転軸 $[001]_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$ FeK α , Filter Mn

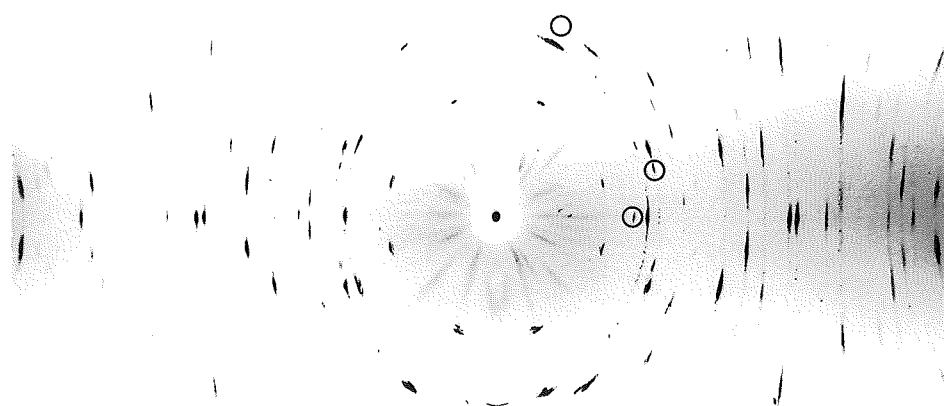


図39 X線振動写真. 磁鉄鉱, 1300°C 24時間 急冷

回転軸 $[001]_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$. ほとんど $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の $[44\bar{2}1]$ の反射.

○が $[001]_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$ の例. FeK α , Filter Mn

移動によると考えられる。⁵³⁾ これら酸素の密な面，菱面体晶系では， (0001) 面，立方晶系では， (111) 面の間隔は表19に計算したようになり，従って FeO ， Fe_3O_4 ， Fe_2O_3 の面の距離が 2.48, 2.43, 2.29 Å となり，酸化する様次第にこの層の間隔が収縮した値を示す。

6.3 マグネシアと Fe_2O_3 及び Fe_3O_4 の反応

1) 実験方法

鏡鉄鉱と磁鉄鉱の小結晶をマグネシア粉末に埋め，白金箔で包み，種々の条件で加熱した。 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ と Fe_3O_4 は酸素分圧，温度により変化する。これら酸化鉄とマグネシアを反応させるのには， $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ なり Fe_3O_4 が安定な条件のもとに反応させるのと，不安定な条件のとき反応させるのと2種の方法が考えられる。これら加熱条件を表20にまとめる。冷却後これらについて振動写真，プリセクション写真を撮り，反応生成物，又，母体結晶である酸化鉄と反応生成物の結晶学的方位関係を調べた。

2) 実験結果及び考察

鏡鉄鉱と磁鉄鉱をマグネシアと種々の条件下で加熱した結果は，加熱条件とともに表20にまとめてある。このうち， Fe_2O_3 が安定で Fe_3O_4 が不安定な 1300°C 空気中の条件と， Fe_2O_3 が不安定で Fe_3O_4 が安定な 1300°C CO_2 ガス中の2種の条件の場合の結果について陳述する。この2種の条件下の反応がわかれば，表20の中の他の条件は，鏡鉄鉱，磁鉄鉱が安定か不安定かを考えに入れれば上記のどちらかで類推できる。

図41は，鏡鉄鉱とマグネシアを 1300°C ，空気中で13時間加熱した試料についての振動写真で，もとの $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の $[001]$ 軸のまわ

表19 密充填酸素層間の距離

化合物	密充填面	面間距離	酸素層間の距離
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	(0001)	13.73 Å	$\frac{13.73}{6}$, 2.29 Å
Fe_3O_4	(111)	14.55	$\frac{14.55}{6}$, 2.43
FeO	(111)	7.46	$\frac{7.46}{3}$, 2.48

表20 酸化鉄+マグネシア加熱条件および結果

試料	温度	時間	雰囲気	冷却法	振動写真のパターン
鏡鉄鉱 + マグネシア	1300°C	1 ^{hr}	空気	急冷	のびた $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, スピネル単結晶, 細粒スピネル
	"	5	"	"	"
	"	13	"	"	"
	"	6	"	徐冷	のびた $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, スピネル単結晶
	"	10	CO_2	急冷	細粒スピネル
	1400	24	空気	"	細粒と粉末スピネル
	"	"	"	徐冷	細粒スピネル
磁鉄鉱 + マグネシア	1300	6	"	"	のびたスピネル, 少量 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 単結晶
	"	10	CO_2	急冷	スピネル単結晶, 少量粉末スピネル

りの反射の他に、スピネル相の $\{111\}$ 軸のまわりの反射をまじている。始めの表17からわかるように Fe_3O_4 も MgFe_2O_4 もスピネル構造をとり、格子定数も極めて近いので、このX線写真からどちらができていたのか区別することはできない。これを確認するために鏡鉄鉱と磁鉄鉱をマグネシア中に埋め、 1400°C 、24時間加熱した試料を、研磨し、X線マイクロアナライザーを用いて、鉄とマグネシウムの濃度分布を求めると図40のようになつた。

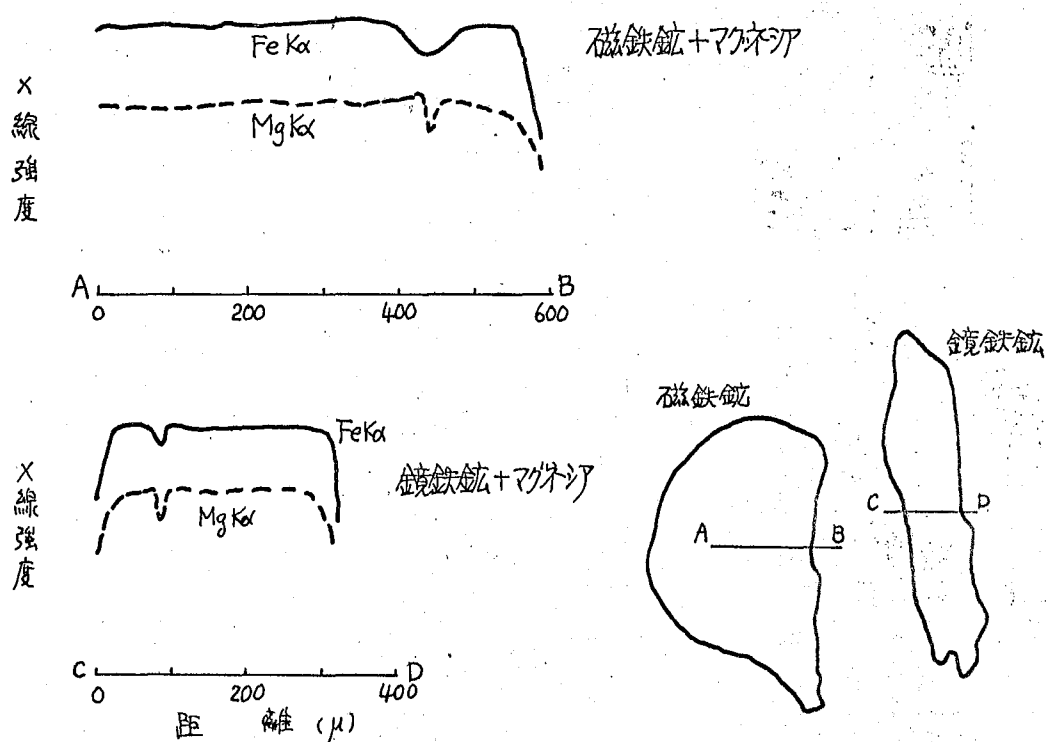


図40 酸化鉄+マグネシア 1400°C 24時間焼成物の鉄およびマグネシウムの濃度分布図

これより、元の酸化鉄結晶側にマグネシウムが拡散しており、また、鉄とマグネシウムの濃度比が一定であることから、ここに化合物ができていることがわかる。この実験の結果をあわせ考えると図40にあらわれていたスピネル相の反射は Fe_3O_4 の反射とマグネシオフェライトをも含んでいることが結論づけられる。この条件では、まだかなりの鏡鉄鉱

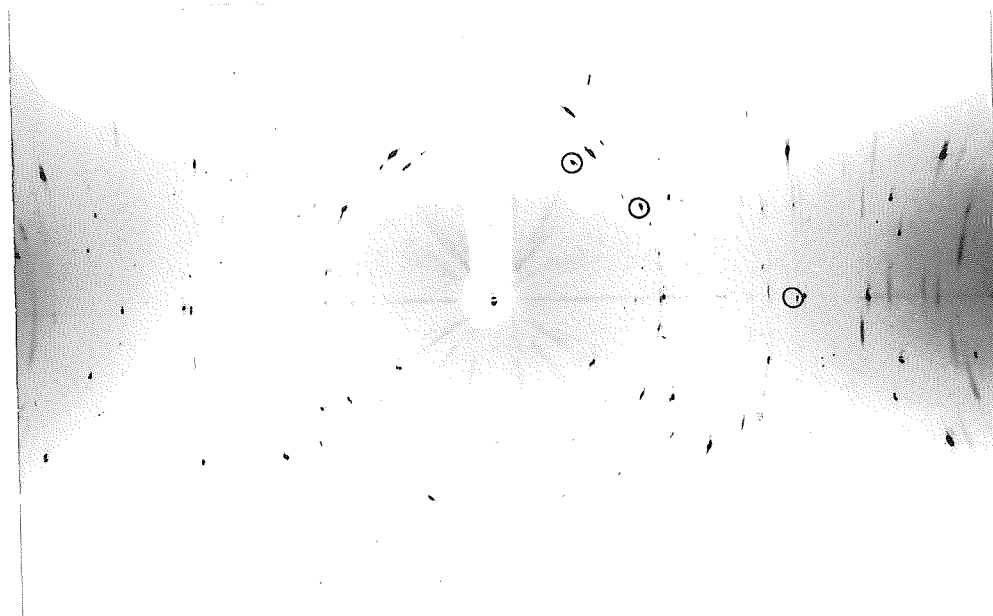


図41 X線振動写真 磁鉄鉱+マグネシア 1300°C. 13時間. 急冷
 回転軸 $[001]_{\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3}$ 元の $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の他 $[111]_{\text{スピネル}}$ の反射
 が出現 (例○) $\text{FeK}\alpha$, Filter Mn

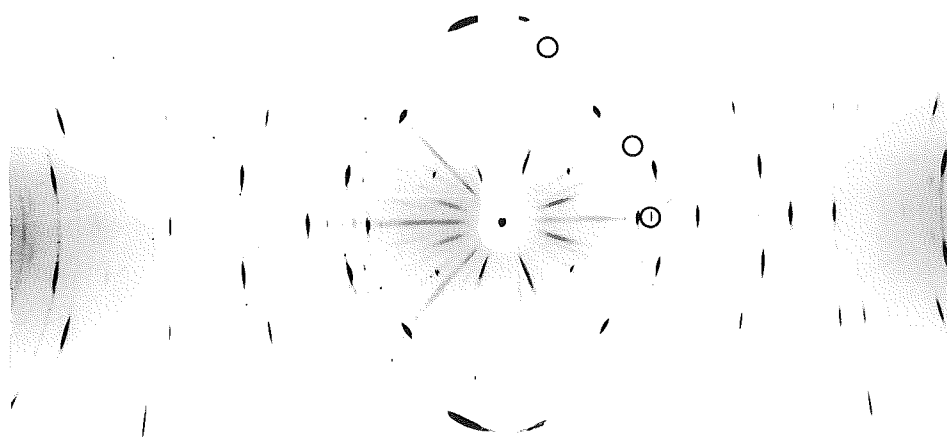


図42 X線振動写真 磁鉄鉱+マグネシア 1300°C. 6時間. 徐冷
 回転軸 $[001]_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$ 強い反射は $[001]_{\text{スピネル}}$, 一部弱い $[44]_{\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3}$
 の反射が認められる。(例○) $\text{FeK}\alpha$, Filter Mn

が残っており、完全にはマグネシオフェライトになっていない。両方の反射とも、それぞれデバイリングに沿って伸びており、結晶が細粒化していることを示している。磁鉄鉱とマグネシアを同様に 1300°C 空气中で加熱した試料のX線振動子真図42によれば、反応生成物は元の磁鉄鉱と同じスピネル相であるからこの反射がきわめて強く、さらに一部磁鉄鉱がこの温度で安定な Fe_2O_3 に変化している。どちらの反射も伸びており、単結晶ではなくなっている。これらの軸関係は $\text{Fe}_3\text{O}_4 \longleftrightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$ 変化と同じく、磁鉄鉱の $[001]$ 軸と Fe_2O_3 の $[44\bar{8}1]$ 軸が平行になっている。図43は、磁鉄鉱とマグネシアを Fe_2O_3 が不安定な 1300°C 、 CO_2 ガス中で加熱したもので、この条件では、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の反射は認められず、すべてかなり粉末化したスピネル相となっている。しかし、このスピネル相は単一の結晶ではなく、方位の違ったいくつもの結晶の集合したものである。一方、この条件で安定な磁鉄鉱をマグネシアと反応させたもの（図44）では、単結晶を示す写真で、斑点も乱れていない。これは、スピネル相からスピネル相への転換で、酸素が動かず、陽イオンの鉄とマグネシウムが移動した証拠といえよう。

6.4 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 \longleftrightarrow$ スピネル相変化における結晶学的方位関係

前節の研究でわかるように、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ が Fe_3O_4 に、また、マグネシウムが入った MgFe_2O_4 になるとき、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の (0001) 面が、 Fe_3O_4 かあるいは MgFe_2O_4 の (111) 面に移行するという関係を見出した。3.2の単結晶マグネシアと酸化鉄の反応で母体結晶のマグネシア(M)と生成物であるマグネシオフェライト(MF)の間には、 $(001)_M \parallel (001)_{MF}$ 及び $\{100\}_M \parallel \{100\}_{MF}$ の共軸関係があり、面及び軸の関係で規定している。従って、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 \longleftrightarrow$ スピネ

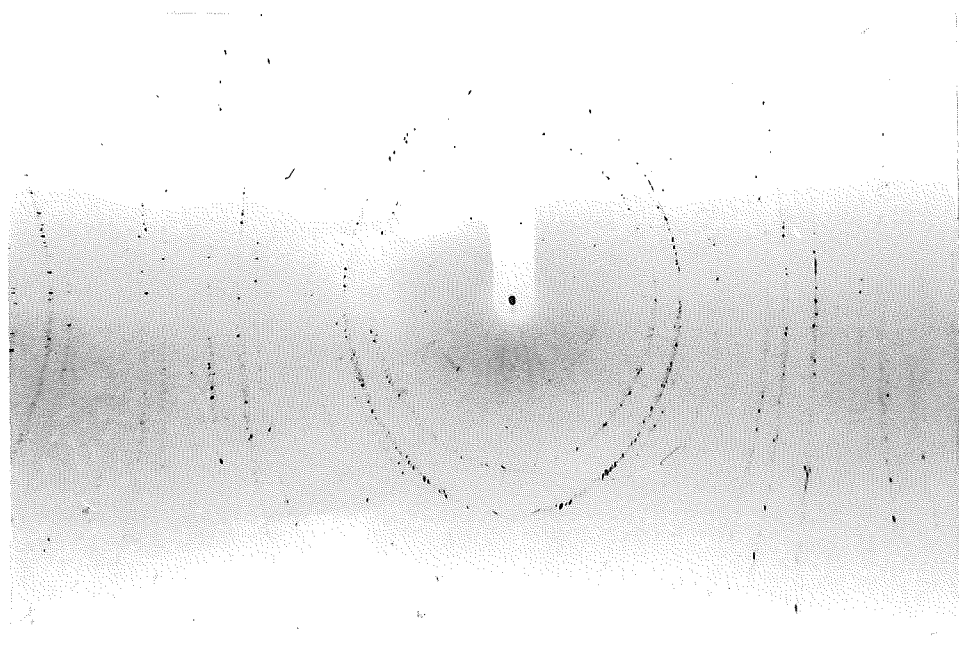


図43 X線振動写真 鏡鉄鉱+マグネシア 1300°C , CO_2 中, 10時間, 急冷
回転軸 $[0001]_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$, $\text{FeK}\alpha$, Filter Mn

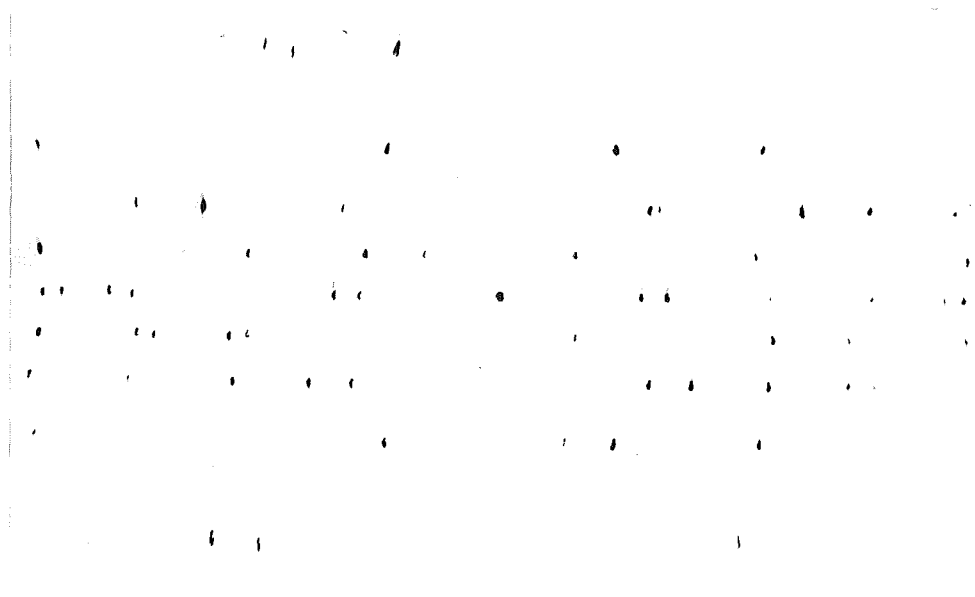


図44 X線振動写真 磁鉄鉱+マグネシア 1300°C , CO_2 中, 10時間, 急冷
回転軸 $[211]_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$, $\text{FeK}\alpha$, Filter Mn

ル相の変化の場合にも、 $(0001)\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 // (111)\text{スピネル}$ の面関係とその他に軸の関係を規定しなければならない。振動写真からこの関係を導くより、ラウエ、又はプリセクション写真でこれらが一目瞭然となるので、ここでは、プリセクション写真について考察し、軸関係を見出すこととする。

図45は、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の (0001) 面の0 layerの逆格子図で、また図46は、 Fe_3O_4 又は MgFe_2O_4 の (111) 面の0 layerの逆格子面である。 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 \longleftrightarrow \text{スピネル}$ 相の変化が完了していないで、両方の反射を残しているプリセクション写真を検討し、上記逆格子面がどのように組合さるかを見れば、軸関係がわかる。図47は、鏡鉄鉱を空气中で 1400°C 、24時間加熱したもので、振動写真では元の $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の斑点が強く残っていたものである。プリセクション写真上でも

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の斑点が強く、 30° 度ずれた内側に Fe_3O_4 の斑点がうすく見える。図48は、鏡鉄鉱にマグネシアを加え、空气中で 1300°C 、6時間加熱したもののプリセクション写真である。 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の反射がかなりくずれてはいるが、ほぼ六回対称を示しており、同じくスピネル相が 30° 度ずれて内側に生じている。この斑点からかなり結晶が小さくなっていることがわかる。さて軸関係は、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、スピネル相各々の反射が 30° 度ずれているので、図49のような関係になる。この上にさらに、どちらかの軸を 60° 度ずつ回転したものも同様な関係である。このうち $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の a 軸に注目し、 $[10\bar{1}0]\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 // [\bar{2}11]\text{スピネル}$ の軸関係を採用することとする。もちろんこの他 $[\bar{1}1\bar{1}0]\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 // [1\bar{1}0]\text{スピネル}$ 等で表現することもできる。 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 \longleftrightarrow \text{スピネル}$ 相の変化における結晶学的方位関係は $(0001)\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 // (111)\text{スピネル相}$
 $[10\bar{1}0]\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 // [\bar{2}11]\text{スピネル相}$ になる。

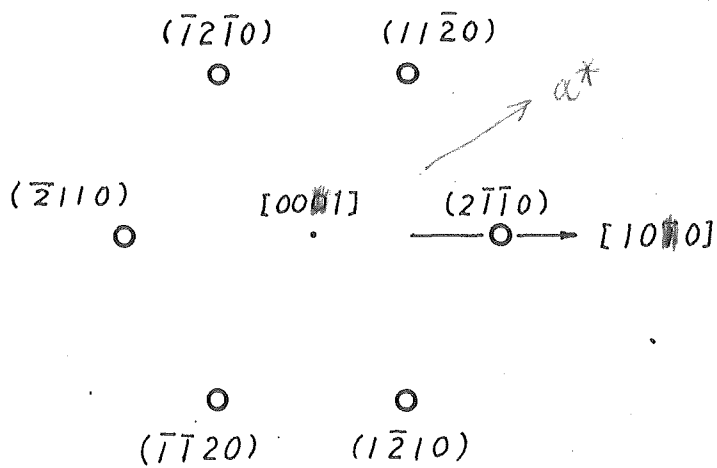


図45 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の (0001) 逆格子面
0 layer

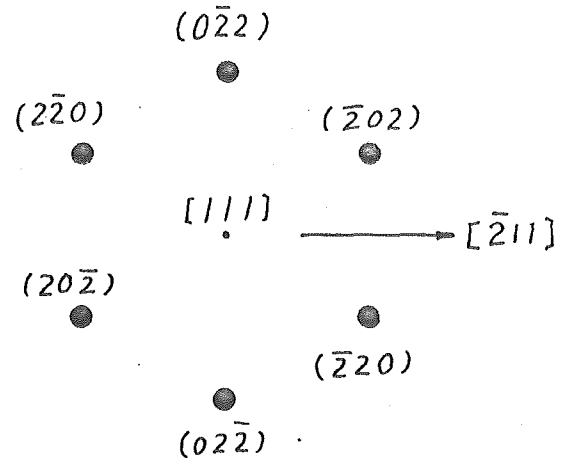


図46 Fe_3O_4 の (111) 逆格子面
0 layer

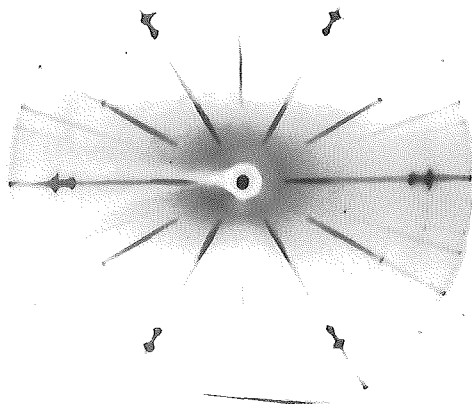


図47 フリセクション写真
鏡鉄鉱 1400°C, 24 hr, 空気中
(0001) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 0 layer
FeK α 30 kV-10 mA, filterなし, 2 hrs.
内側の反射は K β によるもの

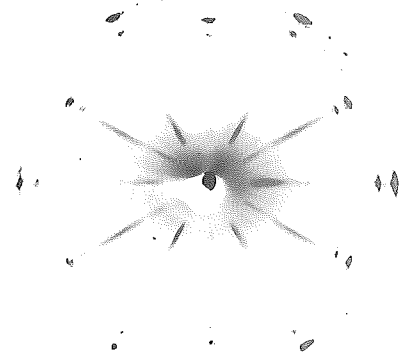


図48 フリセクション写真
鏡鉄鉱+マネツジ, 1300°C, 6 hrs.
空気中, (0001) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 0 layer
FeK α , 30 kV-10 mA, filterなし, 3 hrs.

以上述べた関係から, 6.2, 6.3に前述した, 磁鉄鉱の $[001]$ 軸を回転軸とした振動写真で, 磁鉄鉱が酸化した $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ は $[44\bar{8}1]$ 軸と
 いうような軸に関しての反射が出た理由を簡単に説明する。図49から
 六方晶系の軸ベクトルを a, b, c , 立方晶系の軸ベクトルを, A, B, C , とすると

$$a = \frac{5.03}{20.6}(\bar{2}A + B + C)$$

$$b = \frac{5.03}{20.6}(A + \bar{2}B + C) \quad \dots \dots (12)$$

$$c = \frac{13.73}{14.55}(A + B + C)$$

が得られる。ここに, 5.03, 20.6, 13.73, 14.55 は各々
 $[10\bar{1}0]\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $[\bar{2}11]$ スピネル相 $[0001]\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $[111]$ スピネル相の軸
 の長さである。この関係から, 行列を用いて計算すると⁵⁸⁾六方晶系に関
 する原子の位置のパラメーターを x, y, z , 立方晶系に関する原子
 の位置のパラメーターを X, Y, Z とすると

$$x = -1.36 X + 1.36 Z$$

$$y = -1.36 Y + 1.36 Z \quad \dots \dots (13)$$

$$z = 0.353 X + 0.353 Y + 0.353 Z$$

となる。ここで Fe_3O_4 の回転軸を $[001]$ とすると $X=0, Y=0, Z=1$ であるから, 六方晶系の $[x, y, \bar{x-y}, z]$ は
 $[1.36, 1.36, \bar{2}, 0.353]$ となる。これは $[4, 4, \bar{8}, 1.04]$
 となり, 簡単な整数比では $[4, 4, \bar{8}, 1]$ となる。この $[4, 4, \bar{8}, 1]$
 と $[4, 4, \bar{8}, 1.04]$ 軸の間の角度は, 計算すると約1度以下であり,
 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 \longleftrightarrow$ スピネル相変化のように, 多くの結晶が少しずつ角度を
 違えて集合しているようなものができるときには, この1度以下のずれ

は、問題にはならないと考えられる。振動写真に認められる約25月の周期は、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の [4, 4, 1] の周期 24.4年 とよい一致を示す。

最後に、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 \leftrightarrow$ スピネル相, $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{MgFe}_2\text{O}_4$ の反応における *Topotactic Reaction* について少し触れておく。

Shannon と Rossi⁵⁷⁾ は *Topotaxy* の定義の中で *Topotactic Reaction* の程度について説明を加えている。こゝ表2/ に写す。これによれば *Topotactic Reaction* にも高低があり、それは、対称、原子の移動、体積変化、活性化エネルギー、回折斑点等から区別される。この考えを、著者の実験に取り入れるならば、単結晶マグネシアに酸化鉄を反応させてマグネシオフェライトを生成させた場合、磁鉄鉱をその安定な条件下でマグネシアと反応させマグネシオフェライトを生成させた場合、いずれもこれらはX線写真上できちんとした単結晶の斑点から単結晶の斑点への移行であるから、Shannon らのいっている高度の *Topotactic Reaction* に属するものである。 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 \leftrightarrow$ スピネル相の変化においては、酸素の充填方式がやや変らねばならないので、X線写真の斑点がややくずれている。この場合は、やや低度の *Topotactic Reaction* が起きていることになる。

6.5 まとめ

マグネシアと酸化鉄の反応を考察するにめに、前章までと逆に酸化鉄中へのマグネシウムイオンの拡散について実験を行った。はじめに、酸化鉄は、温度、酸素分圧によって $\text{Fe}_2\text{O}_3 \leftrightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$ の変化をすることが知られているので、単結晶の $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (鏡鉄鉱) と Fe_3O_4 (磁鉄鉱) を用いて、酸化鉄の酸化還元を単結晶X線回折法により調べた。菱面体晶系の $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ から立方晶系の Fe_3O_4 への変化は、その酸素の密な

表21 CRITERIA USED IN INTERPRETING TOPOTACTICAL REACTIONS 59)

High degree	Criterion	Low degree
Displacive transformations	Type of reaction or transformation	Reconstructive transformations or thermal decompositions or dehydrations of some minerals
Retention of symmetry axes	Symmetry	New directions of symmetry not coinciding with the old
Small displacement--no primary bonds broken	Atomic displacement	Large displacement--rupture of primary bonds
Small amount of shrinkage ~less than 2 per cent	Volume change	Large shrinkage or expansion--more than 30 per cent
None, or very small	Activation energy	High activation energy necessary to break bonds
Single-crystal diffraction pattern from product of the reaction	Diffraction patterns	Polycrystalline diffraction pattern showing preferred orientation--the degree of preferred orientation denoting the degree of topotaxy

面を中心として起り、あまり酸素が動かなくて済むような変化が起っていることがわかった。これに対しマグネシアを加えて反応させる場合は、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Fe_3O_4 各々が安定な条件下の反応と、不安定な条件下での反応とはやや違っていることが判った。すなわち、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ にマグネシアを反応させる場合は、どちらも少し結晶が乱れ、小さな結晶が少しずつずれを持ち、生成している。また、 Fe_3O_4 にマグネシアを反応させる場合に、 Fe_3O_4 が安定なときは、 Fe_3O_4 と生成する MgFe_2O_4 が全く同じ結晶構造であるため、高度の *Topotactic Reaction* が起こり、 Fe_3O_4 が不安定なときは、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ に変化する為、結晶が細粒化する。これらの結晶学的方位関係は、 $(0001)\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 // (111)\text{スピネル}$, $[10\bar{1}0]\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 // [\bar{2}11]\text{スピネル}$ 相であることがわかり、この関係から、各々の酸化鉄の他の軸の関係を述べた。スピネルの (111) 面上に、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ が成長する様子は、図50にまとめられる。図50では、立方晶系の持つ8ヶの (111) 面のうち $+a, +b, +c$, で囲まれるものと $-a, +b, +c$, で囲まれる二つの (111) 面を示した。以上の考察を助けるため、酸素の充填にまきをおいて酸素原子の立方密充填、六方密充填の模型図を図51に掲げ、酸素原子の充填の類似性を示す。

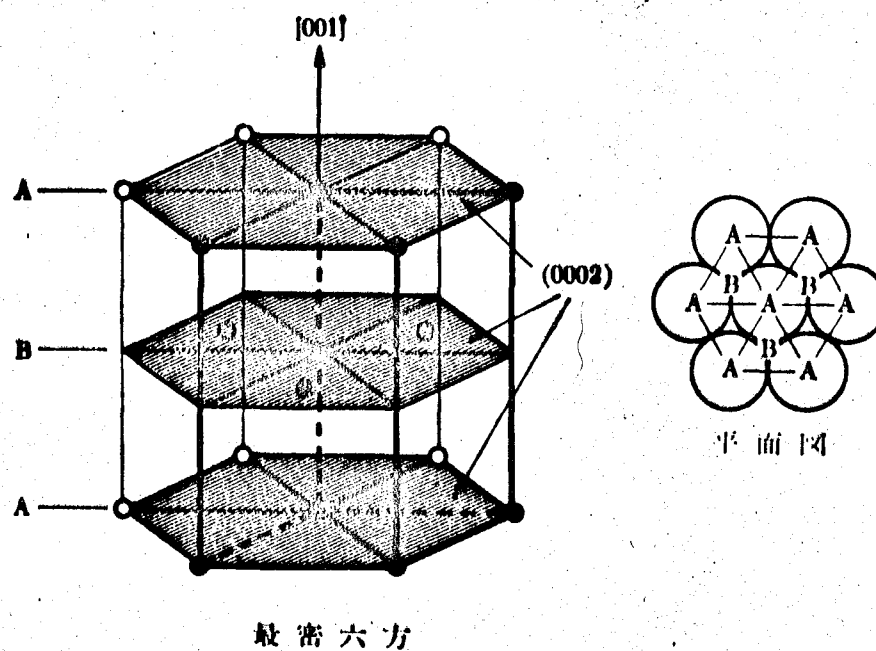
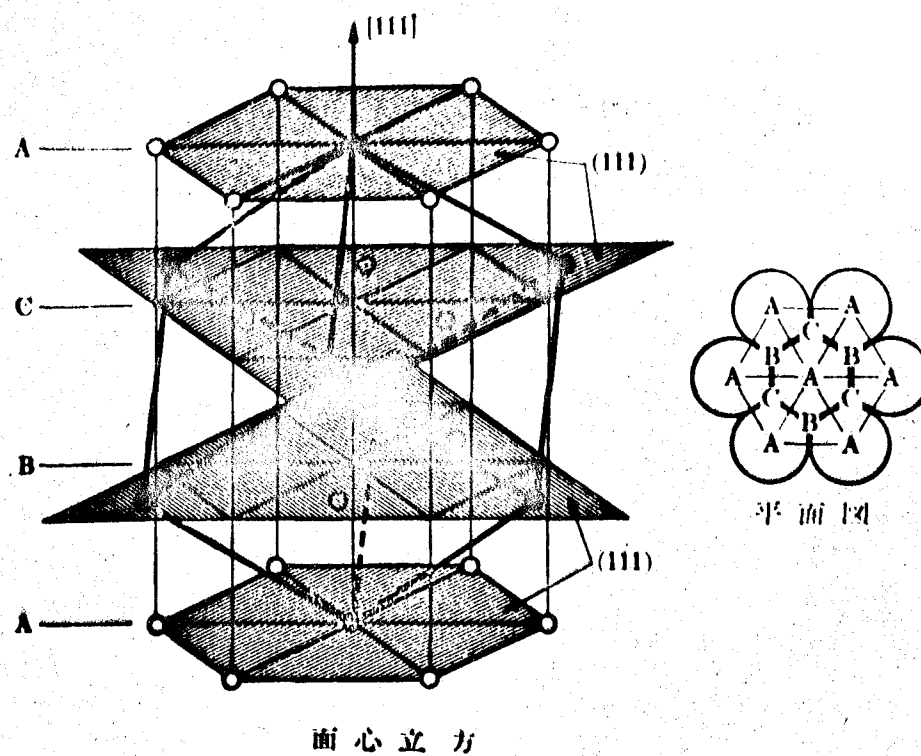


図51 酸素原子の面心立方および六方密充填の模式図⁶⁰⁾

7. マグネシアと酸化鉄の反応層の顕微鏡観察

7.1 まえがき

単結晶マグネシアと酸化鉄の反応は、生成物のマグネシオウースタイト、又は、マグネシオフィライトが元のマグネシアと良く似た結晶構造を有するため、X線振動写真上では、単結晶から単結晶のパターンへの移行である。第3章で述べたように、その反応生成物であるマグネシオフィライトと元のマグネシアは、お互いに三次元的方位関係を保ち、二つの相として存在することがわかった。次にこのマグネシオフィライトは、どの位の大きさで、反応した結晶中にどのような組織をして分布しているか考察してみる。マグネシオフィライトの出ているX線回折写真上で、その斑点があまりぼけていないことから、その大きさは 0.1μ 以上であろうと推定することはできる。これに関する現象については、多くの報告があるが、まとめたものとして、Gahnの報告がある。⁶¹⁾ この報告は、マグネシアとマグネシオフィライトの原子の配列よりどのような面を接して存在し得るか理論と実際を述べたものである。

著者は、以上の目的のために、直接透過およびレプリカ法による電子顕微鏡、反射顕微鏡等により反応層の観察を行った。

7.2 直接透過電子顕微鏡観察

Washburn, Groves, Kelly, Williamson⁶²⁾ は、マグネシアの中の転位をみるのに、細い穴から H_3PO_4 を吹きつけて、薄いマグネシアの平板結晶に穴をあけ、その穴のまわりに薄いクサビを作り、そこを電子顕微鏡で観察している。著者もこれにならい、上の噴流システムで結晶に穴をあけようとしたが、結晶も小さいためか、なかなかうまくいかなかった。さらに NaCl についてであるが Yagi と Honjo⁶³⁾

が電子顕微鏡中で、強い電子線を急激にあてて、新しい薄い場所を作った。マグネシアにこれを利用しようとしたが、これ又、うまくいかなかった。そこで、結晶を軽く砕いて、その破片の中で、偶然得に薄い箇所、例えばクサビ状のようなところを探すことにした。かなりこの方法で電子線の透過する場所を見つけることができた。ただし、図52のように、単結晶マグネシアを観察していると、電子線照射により熱伝導及び電気伝導性がわるいにか、格子状になり、その様子が変化してしまう。それにともない図53のような単結晶の電子線回折パターンも、デバイリングにそって乱れはじめ、終りには粉末のリングになってしまう。一方、単結晶マグネシアに酸化鉄をぬり空气中 1480°C で100時間加熱した試料の破片には、偶然図54のように、よく見ると下の方に、マグネシアの格子状になった中にさらに、十字字のような形をしたものがあった。これは図55の回折パターンからマグネシオフェライトであることがわかる。この様な例は、わずか一例しかなく、なので、さらに次のレプリカ法により検討を試みる。

7.3 レプリカ法による電子顕微鏡観察

前節の偶然を待つ方法は、なかなか難しいので、エッチングによって、マグネシアとマグネシオフェライトの溶解度の差により、高低をつけ、それをレプリカによって写しとる方法によって、約5mm角のNorton社、単結晶マグネシアを試薬 Fe_2O_3 粉末中に埋め、表22のような条件で加熱処理を行った。ここで急冷及び徐冷は、3.3の方式に従ったものである。表22で作られた試料の反応層の劈開面、または樹脂にうめこんだ後、ダイヤモンドペーストで研磨した面をHClで1分間エッチングした。エッチングはHCl 30秒, 1分, 3分, H_2SO_4 , H_3PO_4

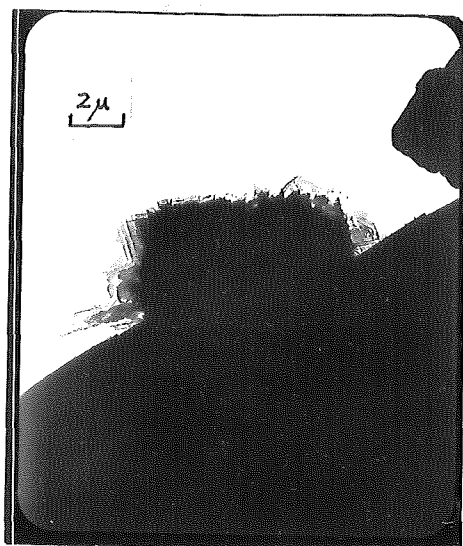


図52 透過切片による電子
顕微鏡写真

マグネシア $\times 2800$
 ~~$\times 6000$~~

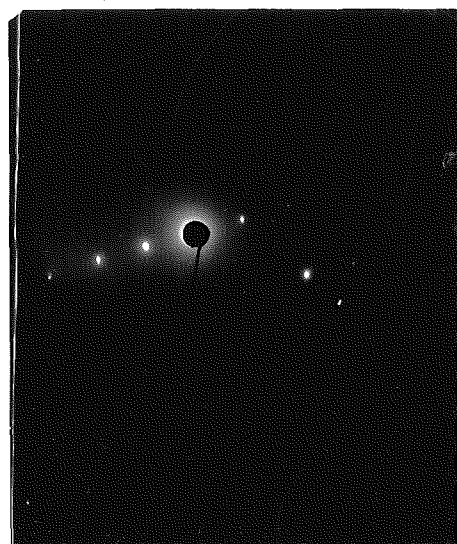


図53 左の電子線回折図

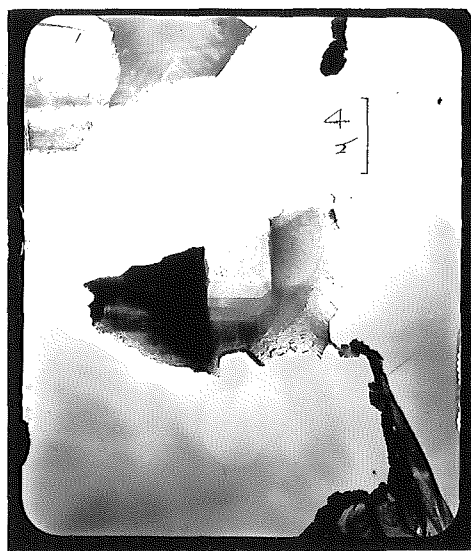


図54 透過切片による電子
顕微鏡写真

マグネシア + 酸化鉄
1480°C, 空气中, 100時間
 $\times 2500$

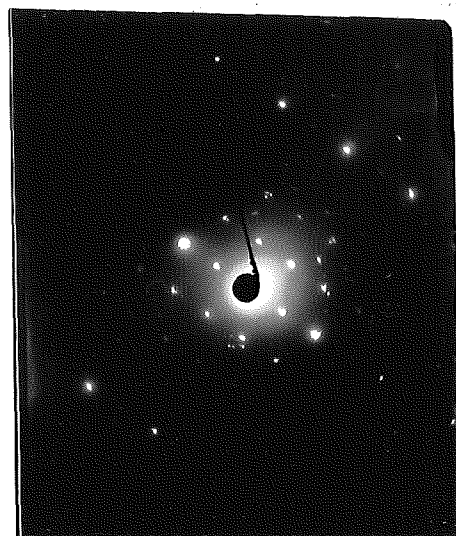


図55 左の電子線回折図

表 22 試料作成条件

温 度	雰 囲 気	時 間	冷却条件
1280 °C	空 気	24 hrs	急 冷
1300	"	"	徐
1400	"	8	急
"	"	"	徐
1500	"	"	急
"	"	"	徐
1600	"	4	急
"	"	4	徐
1480	$P_{O_2} = 10^{-12}$ atm	8	急

1分等を用いたがどれも大きな差異を与えなかった。この処理後、レプリカをとり電子顕微鏡観察を行なった。

空气中で加熱し、さらに急冷したものには、 $0.1 \sim 0.2 \mu$ 程度の中の細い格子、または樹枝状のマグネシオフェライトが析出していた。一方、徐冷したものには、 $0.5 \sim 数 \mu$ の同様な析出相が認められた。これらの写真のうち、1400°C、8時間の空气中における試料について、その写真を図56, 57に示す。還元雰囲気下での試料については、未変化のマグネシアとはほとんど同じで、マグネシオフェライトの析出相は検出できなかった。

単結晶マグネシアに酸化鉄を拡散させると、マグネシオフェライトが析出したが、4.3で判明した様に、単結晶マグネシアに酸化マンガンも拡散させた場合にも、スピネル相 $MgO \cdot Mn_2O_3$ の生成が認められた。

図56 レプリカ法による電子顕微鏡

写真

マグネシア+酸化鉄

1400℃ 8時間 急冷

析出相は MgFe_2O_4

$\times 4000$ 2.5μ



図57 レプリカ法による電子顕微鏡

写真

マグネシア+酸化鉄

1400℃ 8時間 徐冷

析出相は MgFe_2O_4

$\times 2000$ 5μ



図58 レプリカ法による電子顕微鏡

写真

マグネシア+酸化マンガン

1500℃ 32時間

析出相は Mg-Mn スピネル

$\times 4000$ 5μ



単結晶マグネシアに MnO_2 を塗り、空气中、 $1500^{\circ}C$ で32時間加熱した試料について、その界面に近い劈開面のレプリカをとってみると、図58のようになり、析出相の量は酸化鉄の場合に較べて少ないが、非常に整然とし、劈開面に垂直な面にそって析出している。単結晶マグネシア中へのマンガンの拡散定数は、鉄イオンの拡散定数より小さいから、多量のマンガンイオンが中に入ることができず、それだけ析出相も少ないと考えられる。

7.4 反射顕微鏡観察

1) マグネシア側

前節の電子顕微鏡写真に見られるように冷却条件によつては、 1μ 位の析出相があらわれることがわかった。電子顕微鏡は、その高倍率が細部の観察に適しているが、全体的な把握には不適である。 1μ 以上になるとくると光学の反射顕微鏡でも見えるので、前節の表22に示した種々の試料につき観察を行った。これらのうち $1600^{\circ}C$ 、空气中、4時間加熱、徐冷し、(001)面を研磨、エッチングした試料の写真を図59、60に示す。 $1300^{\circ} \sim 1500^{\circ}C$ までの急冷した試料の研磨面では、殆んど析出相を認めなかった。1600°Cの急冷試料では、極く少量見える程度であった。徐冷したものは、どれも十文字状の析出相、いわゆる、樹枝状晶を析出していた。これら析出相はマグネシオフェライトであるが、その量、分布等は温度によりやや異なり、温度が高いほど、鉄も内部まで拡散するので、内部まで析出相が認められ、酸化鉄との反応面から内に入る程、その樹枝状晶のやが細く、その数も減少している。

マグネシアとマグネシオフェライトはその結晶構造が良く似ていると述べてきたが、このような析出相と母相の格子の間にきわめて相似の関

図59 反射顕微鏡写真

単結晶マグネシア + 酸化鉄

1600°C 4時間 徐冷

黒い部分が樹脂で、マグネシアの表面と接している。

×120 100 μ

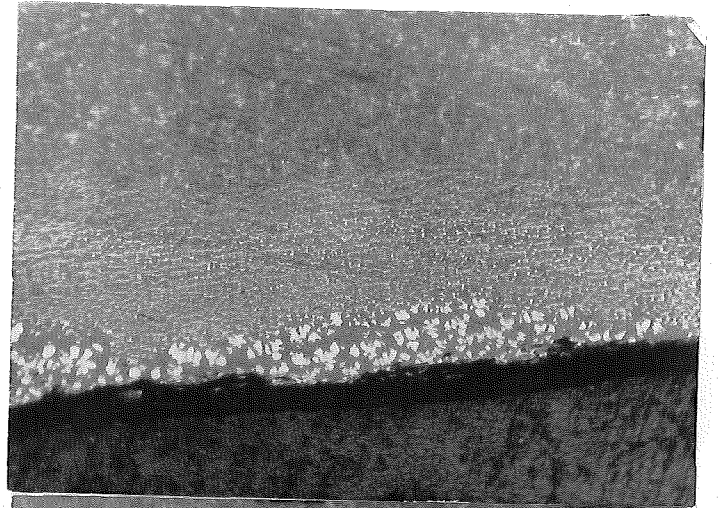
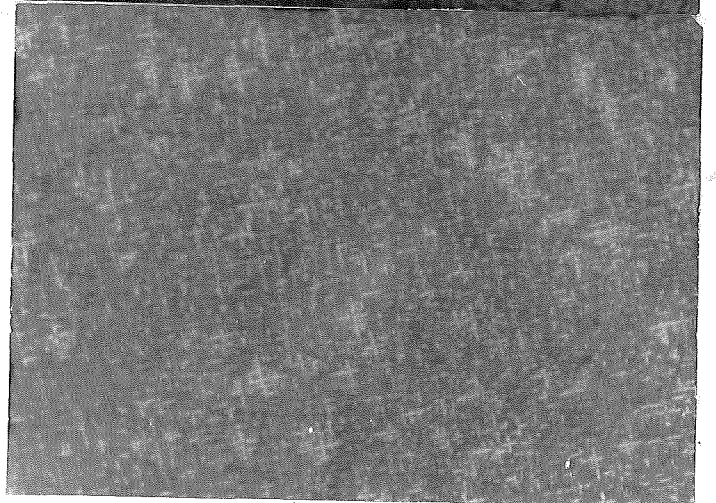


図60 反射顕微鏡写真

上記試料の内部の拡大図

×600 20 μ



係があるようなとき、*Widmanstätten* 組織という、母結晶粒中の特定の数方向にのみ析出粒が並んで生ずる組織ができる。⁶⁴⁾ この実験の析出相も *Widmanstätten* 組織といえるが、*McCollister* と *Van Vlack*⁶⁵⁾ は、多結晶のマグネシアからマグネシオウースタイトを作り、これを空气中で熱処理し、この組織の変化を検討している。徐冷した場合、マグネシオウースタイトから最初粒界においてマグネシオフェライトを析出し、次に、粒中でマグネシオフェライトの *Widmanstätten* 析出とする。一定温度における熱処理は、長くなると粒中のマグネシオフェライトを球体化すると述べている。著者の実験でも、急冷、徐冷等で析出相の量、組織が異なっていた。図60のような樹枝状晶はどのような形をとっているのであろうか。面心立方においては、樹枝状結晶軸は最稠密軸 $[110]$ ではなく、樹枝状結晶面が最稠密面 (111) で、いく

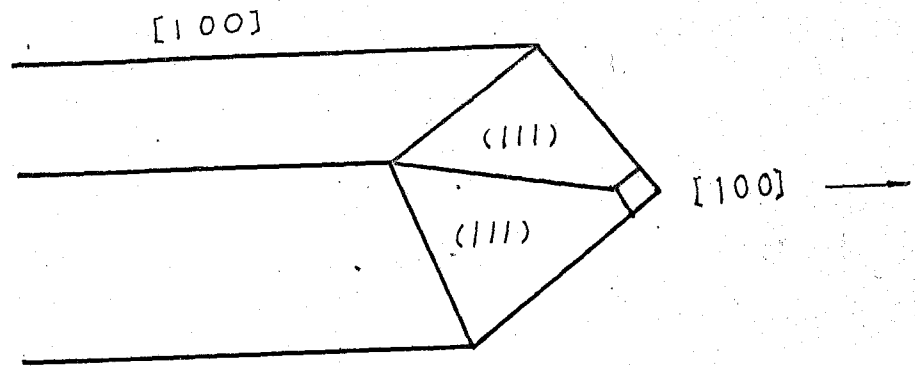


圖61 樹枝狀結晶 (Dendrite) 說明圖⁶⁷⁾

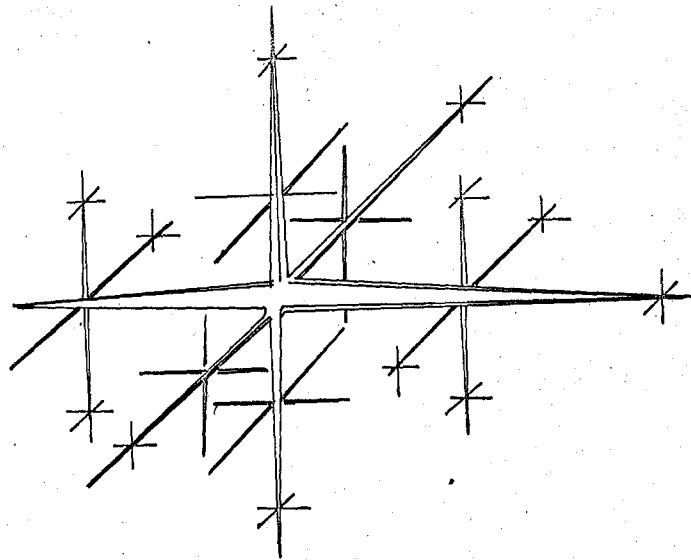


圖62 樹枝狀結晶說明圖⁶⁸⁾

つかの同様な最稠密面でできるピラミッドの軸が樹枝状結晶軸となる。したがってこれは $[100]$ 軸となる。⁶⁶⁾ これを絵にすると図61のような軸関係となる。結局図60にあらわれている十字状の析出相は図62のような組織をもっていると思われる。第3章で、単結晶マグネシアに酸化鉄を反応させたとき、X線回折より、単結晶のマグネシオフェライトが生成していることが判ったが、これは図62のような析出相、又鉄の濃度の高いところでは、この成長したものが一定の方向にそろっている為、全体として単結晶のパターンを子えたものと思われる。

2) 酸化鉄側

1150°Cで、粉末 α - Fe_2O_3 をホットプレスした焼結体に粉末のマグネシアを塗布し、1300°C、空气中で50時間加熱した。この試料を研磨し、検鏡したところ、数 μ の反応層ができており、さらに、この中に樹枝状晶が析出していた。この部分のX線振動写真をとると、粒状のスピネル(マグネシオフェライト)と α - Fe_2O_3 の反射があらわれていた。同様な実験を1300°C、空气中、24時間、1400°C、空气中24時間の条件で行い、冷却法は急冷と徐冷にわけて行った。図63、64に、1400°Cの場合の反射顕微鏡写真を示す。これらの組織は、X線回折が全体的なものなので、各鉱物の反射率の違いで区別し、反射率表、表23を参考にして検鏡を行った。図63、64に示したように、マグネシオフェライトの中に縞状に反射率の大きな α - Fe_2O_3 相が析出しており、冷却条件によってその組織を異にしている。急冷の場合の方が細く形もするどい。高温で過剰に鉄を固溶していたマグネシオフェライトが冷却されたために、 α - Fe_2O_3 を析出したと考えられる。この組織も *Widmanstätten* 組織であり、これと良く似た現象は MgAl_2O_4 から析出した *Widmanstätten* 組織の α - Al_2O_3 (菱面体晶) が、その

図63 反射顕微鏡写真

 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 焼結体+マグネシア

1400°C 24時間 急冷

黒い部分は穴。明るい

部分は $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

x280

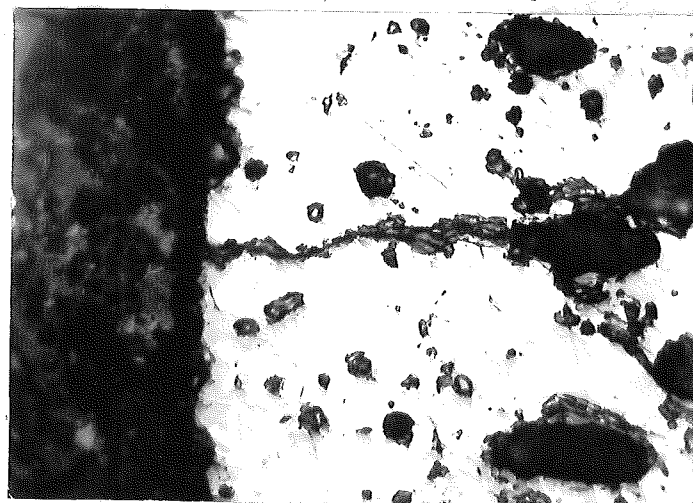
50 μ 

図64 反射顕微鏡写真

 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 焼結体+マグネシア

1400°C 24時間 徐冷

x280

50 μ 表23 反射率表⁶⁹⁾ $\lambda = 589.3 \text{ m}\mu$

化学式	鉱物名	反射率 %
Fe	Eisen	59
Fe_2O_3	Hämatit	24 ~ 27.5
Fe_3O_4	Magnetit	21
FeO	Wüstit	19
$\text{MgO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	Magnesiumfernit	16
MgO	Periklas	7.25

(0001)面とスピネルの(111)面を一致して析出することが報告されている。⁷⁰⁾これは、第6章の著者の実験による酸化鉄とマグネシアの反応における菱面体晶系 $\longleftrightarrow$ 立方晶系の变化と類似したものである。

7.5 まとめ

単結晶マグネシアと酸化鉄の反応において、X線振動写真上では、反応生成物は単結晶パターンのマグネシオフェライトであった。又、単結晶酸化鉄とマグネシアの反応も、この例よりは、X線写真の斑点も乱れてはいたが、単結晶から単結晶に近い変化であった。これらの反応生成物が、母相のマグネシアなり、酸化鉄中にどのような組織で、どのような大きさを持ち、分布しているのかを調べた。このために、単結晶マグネシア中の反応層を砕き、電子顕微鏡の視野の中で、偶然、くさび状のような薄いところをみつける電子顕微鏡による直接透過法、この方法では、適当な試料を見出すことが困難であったので、反応層を研磨し、そのレプリカによる電子顕微鏡観察を行った。これらの写真においては、格子状が樹枝状のマグネシオフェライトの析出相が認められ、急冷した場合はその一つの枝の中が $0.1 \sim 0.2 \mu$ 程度で、徐冷した場合は $0.5 \sim$ 数 μ であった。徐冷したものについては、反射顕微鏡でも検討し、電子顕微鏡の観察と矛盾しないことをみた。単結晶マグネシア中でマグネシオフェライトができる場合は、一定の方向に非常に整って結晶が生成析出しているので、全体として、X線的に単結晶パターンを示したものと結論される。さらに酸化鉄にマグネシアを反応させた場合は、高温で鉄を過剰に固溶していたマグネシオフェライトが冷却過程において、 α - Fe_2O_3 を析出しており、この場合に観察された組織も、X線的結論と同じく、マグネシオフェライトの(111)面と α - Fe_2O_3 の(0001)面

が一致していると結論される。

8. 塩基性耐火物中の成分の分布

8.1 塩基性耐火物ことにマグネシアについては、数多くの研究報告があり、なかでも、マグネシアクリンカーに関しては、産学協同による研究がなされ、「特殊塩基性耐火物の研究」として出版されている。⁷⁾ 中には、マグネシアクリンカーの分析法、試験方法、性質、その他について詳述されているが、これらの中で対象とされているマグネシアクリンカーの純度は、最高値で 95 ~ 96 % じまりのものである。最近、製鋼方面や耐火物製造関係からの要求と海水マグネシアクリンカー製造技術の向上により 98 % 位のもので製造されるようになった。これら高純度の原料を使用することにより、より耐久性のある煉瓦の製造や、また、いわゆる *Direct Bond* の煉瓦の製造が実現した。この 1960 年代の耐火物、製鋼業界におけるトピックスである *Direct Bond* を理解する為には、まず、従来のものの性質を把握する必要がある。

従来のものの一例として、米国カイザー社の海水マグネシアクリンカーを取り上げ検討をした。このクリンカーの化学成分は表 24 に示される通りで、マグネシアの純度は 93 % であり、残りの 7 % が不純物として存在する。この不純物は、クリンカーの性質を劣下させるものもあるが、表 24 の構成鉱物に示すように、ペリクレーズ粒とペリクレーズ粒を結びつける、フォルステライト $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ 、モンテセライト $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ 等とな、て存在する。これらの他にマグネシオフェライト $\text{MgO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 等があげられる。以上の様子は、このクリンカーの薄片を顕鏡することによりはっきり確認できる。図 65, 66 はそれぞれカイザー社マグネシアクリンカーの開放ニコル、クロスニコル下の顕微鏡写真である。この図からわかるように 50 μ 位のペリクレーズの間をフォルステライト、モンテセライト等の異方性の物質が埋め、ペリクレーズ粒

表24 カイザー社クリンカー⁷²⁾

化学組成			構成鉱物
MgO	93	%	MgO
SiO ₂	5		2MgO·SiO ₂
Al ₂ O ₃	0.2		CaO·MgO·SiO ₂
Fe ₂ O ₃	0.4		
CaO	0.8		

図65 偏光顕微鏡写真

カイザー社マグネシア

クリンカー

オーソニコル

100μ

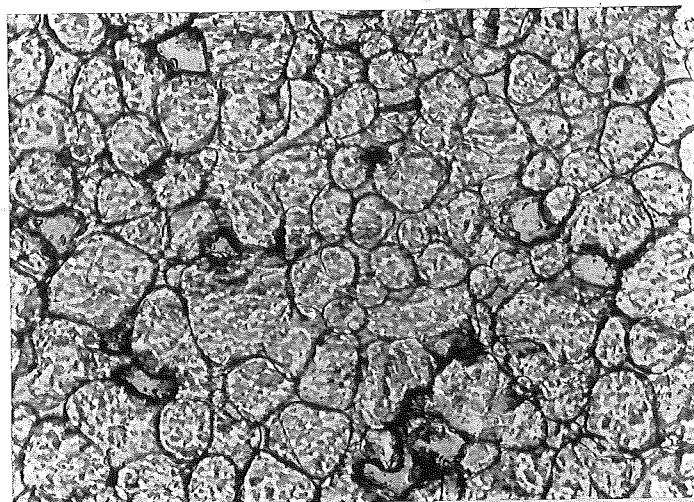
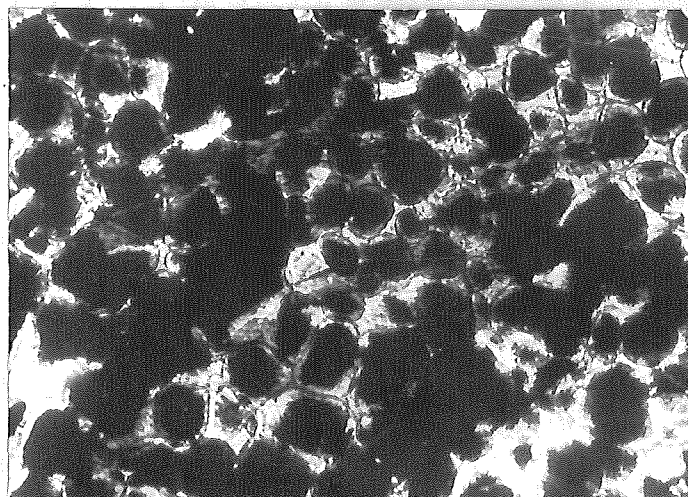


図66 偏光顕微鏡写真

上記試料のフロスニコル

100μ



を結合している。これらのことをよりはっきりさせる為にX線マイクロアナライザーにより、マグネシアクリンカーの研磨試料の電子線走査像を撮った。図67は、その電子線走査像で白い点が特性X線の検出箇所であり、その元素の存在を示す。SiはMgOの粒界をうずめており、他の実験からSiはCaと一緒に存在することが多い。さらにFe, Alは共存しMgOとスピネルを作っているものと思われる。

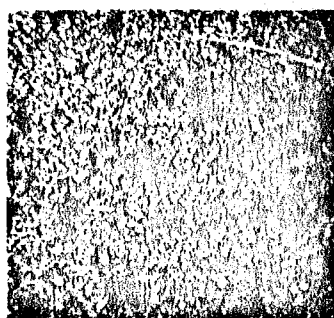
従来のクリンカー、煉瓦のように、ペリクレーズ粒等を珪酸塩化合物が周囲の粒と粒を結合させているのを珪酸塩ボンドというのに対し、これら化合物が介在することなしに直接に結合しているものを *Direct Bond* と呼んでいる。第1章緒論で述べたように、この *Direct Bond* については、Davies⁵⁾ 長尾⁶⁾ らによっても集録されているが、Hayhurst と Laming⁷⁾ は、1962年の講演において次のように経緯を説明している。Rigby と Richardson (1957) は、平炉天井に使われ、2205回も持ったクロムマグネシア煉瓦を使用後調査したところ、表面の方はCaO, SiO₂等が少く、ペリクレーズ、マグネタイト、マグネシオフェライト固溶体等からなる密な組織となっており、レンガの断面による変形速度を測定すると、表面のものは0.12%/hrで、3~4インチ後方のところでは、0.4%/hrと表面部分の機械的性質がすぐれていることが判った。このような使用後煉瓦の検討から始まり、Laming (1958) は、高温においてクロムマグネシア煉瓦の体積安定の性質を調べ、シリカの少ない程その性質が良い。又、組織的には、1600°C位からクロム粒とペリクレーズが直接結合を始め、*Direct Bond* なるものは、マグネシオフェライトとクロムスピネルの固溶体であろうと推定している。それ以後、この *Direct Bond* 組織を有した煉瓦は優秀な性質を示すことが判明したので、この煉瓦の製造法へと研究が進み、高純度で高温



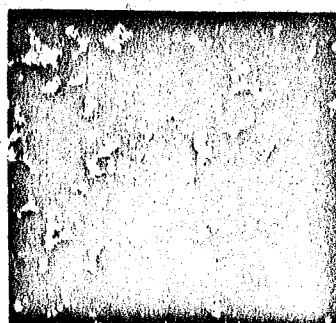
反射顕微鏡像

100 μ

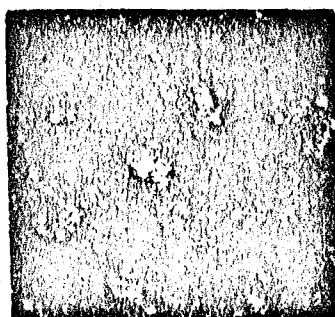
Mg



Si



Fe



Al

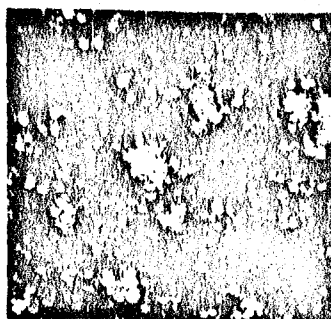


図67 X線マイクロアナライザーによる電子線走査像
カイザー社マグネシアクリンカー

焼成が必要である為, Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 等を加え, できるだけ低温でも作ることができるよう研究されている。

簡単に経緯を述べにが, ここでわかるように *Direct Bond* の呼称を用いる場合, クロムマグネシア, アルミナの焼結体等において, おおの, ペリクレーズ粒間, コランダム粒間における *Direct Bond* が考えられる。しかし, 従来の研究報告に従えば, クロム粒とペリクレーズ粒の間にシリケートボンドのようなものを介さない結合があることをいうようであり, ここでも 大庭, 杉田, 島田²⁹⁾ のような「高温でクロマイト/ペリクレーズが相互反応の過程を経て直接結合している状態」を考える。

平炉天井に使われたマグクロ煉瓦の稼働面付近の薄片の顕微鏡写真を図 68, 69 に示す。左上の大きな粒がクロム鉄鉱で, やや丸みをおびた黒褐色の粒がペリクレーズ粒で白い部分は珪酸塩鉱物と思われる。図 65 66 は, マグネシアクリンカーの例であるが, ペリクレーズ粒間に珪酸塩鉱物が存在している。図 68, 69 では, これらの珪酸塩が一個所に集り, クロム鉄鉱粒とペリクレーズの間にあまり珪酸塩が存在していない。稼働面付近で高温にさらされ, SiO_2 , CaO は, 低融点化合物を作, 別のところに集ま, たものと考えられる。これらの *Direct Bond* の様子を X 線マイクロアナライザーを用いて調べた。クロム鉄鉱は, トランスバール産, マグネシアは, カイザー社のマグネシアクリンカーを用い, 1800°C で 1 時間焼成した試料である。このものの電子線走査像を図 70 に示す。不純物として存在した Si は, クロム鉄鉱とペリクレーズとの接触面にはあまり関与せず, むしろ Fe が全面に分布, この両粒の接触に役割を果たしていると考えられる。

前章までに得られた実験結果から以上の現象を考察すれば, 次のとお

りである。クロム鉄鉱は、スピネル $MgAl_2O_4$ 、クロマイト $FeCr_2O_4$ 、
ピクロクロマイト $MgCr_2O_4$ 、マグネタイト Fe_3O_4 等のスピネル固溶
体と考えられる。単結晶マグネシアと酸化鉄の反応では、生成物がマグ

図68 偏光顕微鏡写真

使用後マグドロ煉瓦（平炉天井）
左上の大きな粒がクロム鉄鉱粒、
より茶色の丸みを帯びたものが
ペリクレーース粒。

×100 100μ

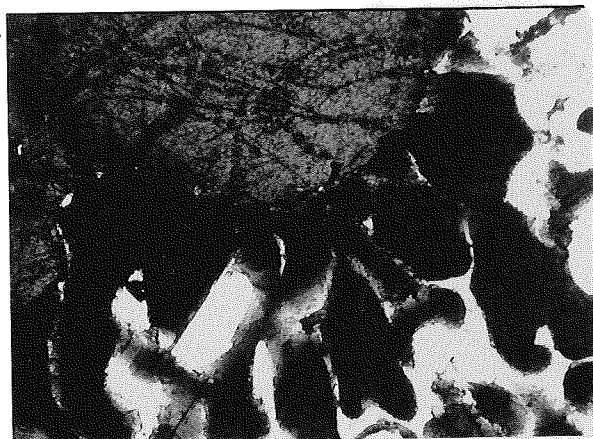


図69 偏光顕微鏡写真

上記試料のクロスニコル

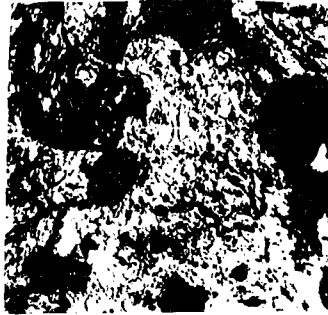
×100 100μ



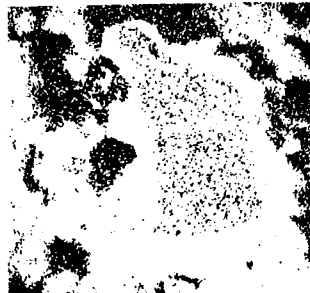
ネシアと良く似にスピネル構造をとるマグネシオフェライトであるので、
非常に整然と反応が起り、酸素格子がくずれないと思われる反応であ
る。又、磁鉄鉱中にマグネシウムイオンが拡散していく場合も、磁鉄鉱
が安定な条件下では、全く同様に酸素格子がくずれないで反応が生じる

反射顕微鏡像

100 μ

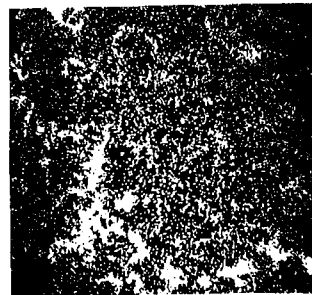


Mg



Cr

Fe



Si

図70 X線マイクロアナライザーによる電子線走査像

トランスバール産クロム鉄鉾十カイザーマグネシアク

リンカー 1800°C 1時間焼成

ことが判明した。これらの高度な三次元的 *Topotactic Reaction* が、クロム鉄鉍粒とペリクレーズ粒の間にも起きにと思われる。図68の顕微鏡写真においてもペリクレーズ粒等には、ある程度一定の方向の成長が認められる。一方、マグネシア中への陽イオンの拡散で、鉄イオンの拡散定数が他のマンガン、クロムイオン、又はカルシウムイオン等と比べて非常に大きいことが判った。X線マイクロアナライザーによっても、鉄は、クロム鉄鉍、ペリクレーズ粒とも全面に拡散していた。このようなことから、拡散速度の大きい鉄が *Direct Bond* に重要な役割を果たしていると思われる。*Direct Bond* は、クロム鉄鉍粒とペリクレーズ粒が接触することにより、主として、クロム粒中の鉄イオンがペリクレーズ中に拡散していき、鉄イオンが過剰になるとペリクレーズは、固溶体のマグネシオウースタイトからマグネシオフィライトになる等の過程を経て、クロム鉄鉍粒とペリクレーズ粒間の結合となると考えられる。この反応は、拡散が支配的になった *Topotactic Reaction* であるから、温度が 100°C 上昇すると陽イオンの拡散は大体2倍位速くなるので、温度による影響が大きく、煉瓦の製造においても、 1600°C 以上の高温が必要となってくる。

8.2 まとめ

この章では、現在、塩基性耐火物で重要な *Direct Bond* を中心として、著者の実験結果を基にして見解^解を述べた。まず、従来の珪酸塩ボンドのカイザー社クリンカーに対する考察を行い、次に *Direct Bond* の実例として、平炉天井に使用したマグネシアクロム質煉瓦の稼働面付近の試料について考察を加えた。それらの実験結果から、クロム鉄鉍粒とペリクレーズ粒は各々結晶構造が良く似ていることから、単結晶マグ

ネシアと酸化鉄，磁鉄鉱とマグネシアの反応でマグネシオフェライトができることと同様，高度な三次元的 *Topotactic Reaction* によって接合すると考えられた。さらに，X線マイクロアナライザーによる電子線走査像，顕微鏡観察等から，鉄イオンが全面に拡散しており，鉄イオンの拡散定数が，他のイオンに比べて大きいので，これがこの *Direct Bond* に大きな役割を果たすものであると考えられる。

9. 総 括

拡散現象の究明は、耐火物の製造面、使用面、ことにその損耗のメカニズムを考察する上に重要かつ不可欠である。本研究は、かかる観点から拡散の現象を通じて、耐火物とスラグ間の反応を調べ、損耗のメカニズムの解明と、優れた耐火物の製造に役立つ基礎的な資料を得る目的で行われたものである。著者は、この論文において大きく分けて二つの方向から、マグネシアを対象としてその研究を進めた。

第一は、マグネシア中への各種の陽イオンの拡散定数を、X線マイクロアナライザーを用いて求め、各陽イオンの拡散の速さを比較した。本研究によつて求められた、空気中での鉄、マンガン、クロムイオンの単結晶マグネシア中への拡散定数の他、最近の文献より、陽イオンとしてマグネシウム、カルシウム、ニッケル、コバルト、亜鉛、ベリリウム、陰イオンとして酸素の値を表25、図71にまとめて示す。拡散は陽イオンの電荷、イオン半径、分極率等によって支配されるであろうと推察されるから、これら各種陽イオンの拡散定数、及びその温度依存性を示す活性化エネルギーの間には何らかの相関関係が存在するものと考えられるが、著者の行った実験の範囲では一義的な関係を見出すことができなかった。*Wuensch*ら¹⁴⁾は、 Fe^{+2} 、 Co^{+2} 、 Ni^{+2} 、 Mg^{+2} の拡散の活性化エネルギーは、これら陽イオンの、イオン半径/イオン分極率 (*ionic polarizability*) により指数函数的に増大し、 D_0 もイオン半径の3乗に指数函数的に比例しているとした。しかし、同じく *Wuensch* と *Vasilos*¹⁶⁾ は、 Zn^{+2} は上記の範例に入らないと述べている。著者は、各種イオンの性質とその拡散定数との間に一義的な関係を見出すことができないのは、その関係の有無よりも、実験値のバラつきにあると考える。第2章で単結晶マグネシア中への鉄イオンの拡散定数を求めるのに、鉄イオン

表25 単結晶マグネシア中への各種イオンの拡散定数

拡散イオン	拡散定数 cm^2/sec	実験者
Mg	$2.49 \times 10^{-1} \exp(-79000/RT)$	Lindner and Parfitt ¹⁰⁾
Cr	$9.8 \times 10^{-4} \exp(-68000/RT)$	本研究
Fe	$1.3 \times 10^{-3} \exp(-49000/RT)$	本研究, 空気中のもの
Ca	$2.95 \times 10^{-5} \exp(-49000/RT)$	Rungis and Mortlock ⁷⁵⁾
Ni	$1.80 \times 10^{-5} \exp(-48300/RT)$	Wuensch and Vasilos ¹⁴⁾
Co	$5.78 \times 10^{-5} \exp(-47400/RT)$	"
Zn	$1.48 \times 10^{-5} \exp(-42500/RT)$	Wuensch and Vasilos ⁷⁶⁾
Be	$1.41 \times 10^{-5} \exp(-36800/RT)$	Harding and Mortlock ⁷⁷⁾
Mn	$4.1 \times 10^{-7} \exp(-28000/RT)$	本研究
O	$2.5 \times 10^{-6} \exp(-62400/RT)$	Oishi and Kingery ¹¹⁾

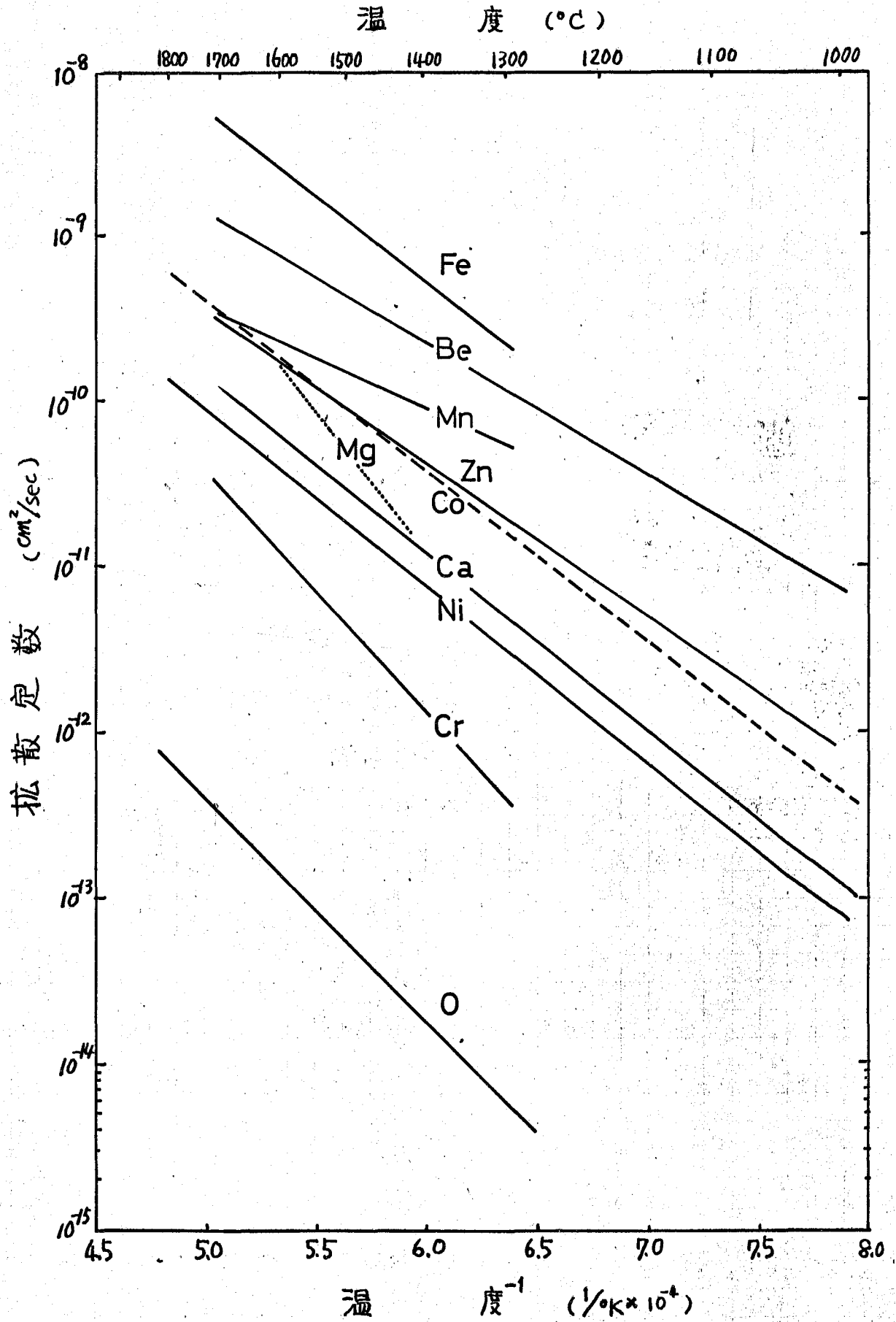


図71 単結晶マグネシア中への各種イオンの拡散定数

源として塩化第二鉄からのものと、金属鉄からのものとで約2倍値が違っている。これらの事実からも、拡散定数を Fick の第2法則 (1) 式より求める場合は、境界条件が完全に満足するような実験方法をまず見出すことが重要と考えられる。Azároff⁷⁸⁾ は、拡散における結晶構造の役割という論文の中で、彼の推論が正しいかはどうかは、将来の実験待ちであり、さらに、正確な拡散データが得られなければ結論できないと述べている。

単結晶マグネシア中への各種陽イオンの拡散定数とそれぞれの陽イオンの性質との一義的な関係は見出せなかったが、この一覧表は決して役に立たないわけではない。例えば、Calrod unit と呼ばれる電気ストーブの電熱線の例である。これは、Ni, Cr, Fe, Mn 等を含む金属の管の中にマグネシアで絶縁したニクロム線が入った電熱線である。高温でこの電熱線が使用されることにより、劣化してくる場合にどの金属がその原因をなすか等は、拡散定数の値から推測することができる。⁷⁹⁾ さらに第8章で述べたように、塩基性耐火物中のクロム鉄鉍粒とペリクレーズ粒の Direct Bond には拡散係数の大きな鉄が重要な役割を果たしていることが判明している。

拡散は、実際面で、さらに複雑な様相を呈し、これまで述べてきた濃度の高い方から低い方への拡散のみでなく、温度勾配、応力勾配の拡散も考えなければならなくなる。Havranek と Davie⁸⁰⁾ は、実際のマグクロ煉瓦を使って温度勾配下の拡散を検討し、CaO, SiO₂ 等が低融点化合物を作り稼働面で熔けて、煉瓦内の低温部へ移動し、それが内部で沈積している様子をまとめている。さらに、この温度勾配により、物質の移動に伴う、空孔の移動について鈴木⁸¹⁾ が推論を行っている。

Direct Bond の例をとれば、Jackson ら²⁶⁾ が、ペリクレーズ粒の

場合には鉄イオンが大きな役割を果たすが、 Cr_2O_3 を添加した場合と、 Fe_2O_3 を添加した場合では *Direct Bond* の量が異なり、 Cr_2O_3 添加の方が、その *Direct Bond* の量を増大する効果が大きい。このような例になると、融液の表面張力等も考慮しなければならないので、単に拡散のみで議論するわけにはいかない。

第二の方向は、単結晶X線回折法を用いて、マグネシアと酸化鉄の高温固相反応を検討した。単結晶マグネシア中に鉄イオンが拡散して、マグネシオフェライトを作る場合及び磁鉄鉱とマグネシアが磁鉄鉱の安定な条件下で反応し、マグネシオフェライトを作る場合には、反応の前後の結晶構造に大きな変化がないため、整然と反応が起こる。又この場合陰イオンの酸素原子の格子はくずれることなく、その間をマグネシウム、鉄イオンが相互拡散することにより反応生成物ができる。この場合には、高度な三次元的 *Topotactic Reaction* が起きているわけである。鏡鉄鉱 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ と磁鉄鉱 Fe_3O_4 の変化は、前者の酸素原子は六方密充填をとり、後者のものは立方密充填をとる。このような場合でも、酸素原子があまり動かなくてすむような前者に比べると、やや低度の *Topotactic Reaction* が認められた。以上の結果から、固相反応を考察するには、出発物質と、反応生成物の結晶構造がいかに重要な役割をするかがよくわかる。*Direct Bond* の場合も、クロム鉄鉱がスピネル構造をとり、ペリクレーズ粒と構造が類似しているため結合したものと考えられる。Tagai, Eisner, Mori, Yasuda⁸²⁾ はマグネシアをホットプレスした焼結体に関して、焼結体中のマグネシア粒に一定の配向性が生じ、この配向性は、マグネシアを作る前の水酸化マグネシウムの持っていた性質に起因すると述べている。この場合も、六方晶系の水酸化マグネシウムは、その酸素格子がバラバラにならない

で立方晶系のマグネシアになるという *Topotactic Reaction* が起るとされている。そこで、外形も保持されるから、マグネシアに元の水酸化マグネシウムの性質が伝えられたわけである。

最後にこの論文の各章を追ひ、得られた結果を概括する。

第1章「緒論」研究を進めるに先立ち、既往の研究を吟味検討し、それらを総合して、耐火物のうける損耗の原因と拡散現象との関連性を示し、本研究の意義、目的、ならびに方針を述べた。

第2章「マグネシア中への鉄イオンの拡散」マグネシアと酸化鉄の反応を解析する第一歩として、マグネシア中への鉄イオンの拡散定数を、X線マイクロアナライザーを用いて測定した。単結晶マグネシア中への鉄イオンの拡散定数は、結晶の表面に金属鉄を蒸着して拡散させた場合、 $1300 \sim 1600^{\circ}\text{C}$ 、空气中で、 $D = 1.3 \times 10^{-3} \exp(-49,000/RT) \text{ cm}^2/\text{sec}$ 還元雰囲気では $D = 4.5 \times 10^{-4} \exp(-50,000/RT) \text{ cm}^2/\text{sec}$ となった。さらに、多結晶体としてホットプレスしたマグネシア焼結体を用い、マグネシア中への鉄イオンの拡散における拡散媒が単結晶であるか、多結晶であるかの違いと、雰囲気の影響をまとめて検討した。結局、単結晶と多結晶マグネシアとの差は、酸化鉄が液相となるような温度、雰囲気下で現われ、雰囲気の影響では、 Fe^{2+} の方が多い空气中での拡散定数が、 Fe^{3+} の多い還元雰囲気下の拡散定数より大きいことがわかった。

第3章「単結晶マグネシアと酸化鉄の反応」急冷した試料について、主に単結晶X線回折法を用いて解析した。この反応によって、 MgO と FeO の固溶体であるマグネシオウースタイト、及びスピネル構造を有するマグネシオフェライトが生成し、それらの割合は、温度と雰囲気により異った値を示した。元のマグネシアと反応生成物の結晶学的方位関

係から、両者の結晶構造、特に酸素イオンの充填が酷似しているため、酸素格子がくずれることなく、陽イオンの相互拡散によって反応が進むことが判った。

第4章「単結晶マグネシア中へのマンガン、クロムイオンの拡散」第2,3章と同様にして、拡散定数ならびにX線回折法による検討を行った。拡散定数は、マンガン、クロムイオン、それぞれ

$$D_{Mn} = 4.1 \times 10^{-7} \exp(-28,000/RT), \text{cm}^2/\text{sec}$$

$$D_{Cr} = 9.8 \times 10^{-4} \exp(-68,000/RT), \text{cm}^2/\text{sec}$$

となった。マグネシアと酸化マンガン、酸化クロムの反応生成物は、酸化鉄との反応と同じく、スピネル相を生じており、マグネシアと生成物との方位関係は同じである。

第5章「マグネシア中への拡散に及ぼす他成分の影響」マグネシアに $\text{CaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 系、 $\text{SiO}_2-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 系のスラグ成分を拡散させ、 Fe_2O_3 、 CaO 単独の場合の鉄イオン、カルシウムイオンの拡散速度との相違を検討した。鉄イオンの拡散は、スラグ成分が液相になると考えられる場合以外では単独成分の拡散とあまり差がなかった。カルシウムイオンの拡散は、 CaO 単独の場合でも、単結晶中より多結晶マグネシア中の拡散定数の方が大きかった。さらに $\text{CaO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ 系のスラグでは、この実験条件下で液相になるため、多結晶マグネシアとは激しく反応していた。

第6章「酸化鉄中へのマグネシウムイオンの拡散」酸化鉄として単結晶である、鏡鉄鉱と磁鉄鉱を用い、まずそれら酸化鉄のみの高温における変化を、さらに、マグネシアを加えた場合の反応を、主として単結晶X線回折法を用いて調べた。鏡鉄鉱が磁鉄鉱に変化する場合、及び、鏡鉄鉱がマグネシアと反応してマグネシオフェライトになる場合、いずれも酸素原子が六方密充填をする $\alpha-\text{Fe}_2\text{O}_3$ から立方密充填をするスピネ

ル相への変化である。この場合、酸素は充填形式が違ってもかわらず、少しずつ移動することによりその配列を大きく乱さないで済むことがわかった。一方、磁鉄鉱が安定な条件下でマグネシアと反応してマグネシオフェライトが生成する場合は、全く結晶構造が似ているため、ほとんど酸素格子のくずれない高度な三次元的 *Topotactic Reaction* によることがわかった。

第7章「マグネシアと酸化鉄の反応層の顕微鏡観察」マグネシアと酸化鉄の反応した試料を、直接透過およびレプリカ法による電子顕微鏡、反射顕微鏡等により観察した。マグネシア側には、マグネシオウースタイトから析出したマグネシオフェライトの、逆に酸化鉄側には、マグネシオフェライトから析出した $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ の樹枝状晶の析出がみられた。これらの形、大きさ、量は、温度、雰囲気、冷却条件によって異なるが、いずれもその析出の仕方は、X線回折より求めた結晶学的方位関係と矛盾しないことを確認した。

第8章「塩基性耐火物中の成分の分布」現在、クロムマグネシア質耐火物に関し話題となっている *Direct Bond* を中心として、実際の耐火物において起る現象を、本研究によって得られた知見を適用して考察した。クロム煉瓦中のクロム鉄鉱とペリクレーズ粒は、従来、 SiO_2 、 CaO 等の含有量が多かったので、珪酸塩化合物を作って結合していたが、高温で焼成されれば、クロム鉄鉱とペリクレーズの結晶構造が似ているため、拡散速度の大きな鉄イオンの拡散を介して、三次元的

Topotactic Reaction により *Direct* に結合し得るものと考えた。

第9章「総括」本研究で求めた単結晶マグネシア中への陽イオンの拡散定数を文献値とともにまとめ、耐火物にいかに応用すべきであるか、又固相反応における結晶構造の類似性からくる *Topotactic Reaction*

の意義を説明し、加えて各章の総合総括を行った。

文 献

1. W.Gilbert, Ref. Jour., 39(9) 396-397 (1963)
2. 耐火煉瓦技術会, 耐火物と築炉 前編, pp.29-48 (1960)
3. 若林明, "耐火物の損傷とその原因," pp.1360-1364 in
窯業工学ハンドブック, 窯業協会編, 技報堂 (1966)
4. G.R.Rigby, Ref.Jour., 38(9) 320-323 (1962)
5. B.Davies and F.H.Walther, J.Am.Ceram.Soc., 47(3)
116-122 (1964)
6. 長尾石広, 品川技報, NO.11 1-13 (1965)
7. A.R.Cooper, Jr, and W.D.Kingery, "Corrosion of Refractories by Liquid Slags and Glasses," pp.85-92 in
Kinetics of High Temperature Processes, W.D.Kingery, Ed.,
Tech.Press, Massachusetts (1959)
8. 宗宮重行, 窯業協会誌, 73(11) 235-244, (12) 245-253(1965)
9. 平野賢一, 窯業協会誌, 74(7) 215-225 (1966)
10. R.Lindner and G.D.Parfitt, J.Chem.Phys., 26 182-185(1957)
11. Y.Oishi and W.D.Kingery, J.Chem.Phys., 33 905-906 (1960)
12. Y.Oishi and W.D.Kingery, J.Chem.Phys., 34 688 (1961)
13. I.Zaplatynsky, J.Am.Ceram. Soc., 45(1) 28-31 (1962)
14. B.J.Wuensch and T.Vasilos, J.Chem.Phys., 36 2917-2922
(1962)
15. E.B.Rigby and I.B.Cutler, J.Am. Ceram. Soc., 48(2)95-99
(1965)
16. L.S.Birks, Electron Probe Microanalysis, Interscience
Pub., New York/London (1963)
17. J.Crank, The Mathematics of Diffusion, Clarendon Press,
Oxford (1964)
18. W.Jost, Diffusion in Solids, Liquids, Gases, Academic

Press, New York (1960)

19. 東京工業大学統計工学研究会, "統計工学ハンドブック", p.215,
技報堂 (1954)
20. 国富信彦, "金属の拡散," p.239-264 in 転位論の金属学への
応用, 日本金属学会, 金属結晶分科会編, 丸善 (1957)
21. A.Muan and E.F.Osborn, Phase Equilibria among Oxides in
Steelmaking, p.28 Addison-Wesley, Massachusetts (1965)
22. L.S.Darken and R.W.Gurry, J.Am.Chem.Soc., 67(8)
1398-1412 (1945)
23. 21), p.50
24. R.L.Fullman, Trans. AIME, 197 447-452 (1953)
25. B.Jackson, W.F.Ford and J.White, Trans. Brit. Ceram. Soc.,
62 577-601 (1963)
26. W.Seith, Diffusion in Metallen, 橋口隆吉訳,
金属に於ける拡散, pp.153-164, 丸善 (1943)
27. R.Shelley, E.B.Rigby and I.B.Cutler, J.Am. Ceram.Soc.,
45(6) 302-303 (1962)
28. B.J.Wuensch and T.Vasilos, J.Am.Ceram.Soc., 49(8)
433-436 (1966)
29. 小松和蔵, "固体反応," pp.359-377 in 粉体, 久保, 水渡,
中川, 早川編, 丸善 (1962)
30. 山田久夫, 浜野健也, 黒田泰弘, 窯業協会誌 70(12) 335-343
(1962)
31. R.E.Carter, J.Am.Ceram.Soc., 44(3) 116-120 (1961)
32. 足永丙一, "X線測角器の使用" pp.27-56 in X線結晶学(下)
仁田勇監修, 丸善 (1963)
33. L.S.Dent Glasser, F.P.Glasser and H.F.W.Taylor, Quarterly
Rev., 16 343-360 (1962)
34. W.D.Kingery, Introduction to Ceramics, p.116,
John Wiley, New York/London (1960) 一部訂正
35. A.E.Paladino, J.Am. Ceram. Soc., 43(4) 183-191 (1960)
36. E.W.Gorter, Nature, 165 798-800 (1950)

37. E.F.Bertaut, J.Phys. Radium, 12 252-255 (1951)
38. 桐山良一, 桐山秀子, 構造無機化学 I, p.146, 共立出版 (1964)
39. G.E.Bacon, and F.F.Roberts, Acta Cryst., 6 57-62 (1953)
40. L.M.Corliss and J.M.Hastings, Phys. Rev., 90
1013-1018 (1953)
41. C.J.Kriessman and S.E.Harrison, Phys. Rev., 103
857-860 (1956)
42. 小林幸友, "構造因子, フーリエ級数求和の計算," pp.221-248
in 32)
43. 斎藤喜彦, "反射強度の実測値より構造因子の求め方" pp.151-168
in 32)
44. T.Katsura and S.Kimura, Bull.Chem.Soc. Japan, 38(10)
1664-1670 (1965)
45. P.Grieveson and E.T.Turkdogan, Trans. AIME, 230
1609-1614 (1964)
46. D.H.Speidel, J.Am.Ceram. Soc., 50 (5) 243-248 (1967)
47. p.85 in 21)
48. E.M.Levin, C.R.Robbins and H.F.McMurdie, Phase Diagrams
for Ceramists, p.111, Am.Ceram.Soc., Ohio (1964)
49. R.Lindner and Å.Åkerström, Z.Physik.Chem.(Frankfurt),
6 162-177 (1956)
50. p.49 in 48)
51. p.61 in 48)
52. A.J.Dekker, Solid State Physics, 橋口隆吉, 神山雅英 訳,
固体物理, pp.173-199, コロナ社 (1962)
53. 遠藤勝治郎, 金属の研究, 12 235-246 (1935)
日本金属学会誌, 1 271-279, 305-309 (1937)
54. J.O.Edström, J.Iron Steel Inst., 175 289-304 (1953)
55. p.39 in 48)
56. L.S.Darken and R.W.Gurry, J.Am. Chem.Soc., 68(5)

798-816 (1946)

57. R.F.Mehl and E.L.McCandless, Nature, 137 702 (1936)
58. 柿木二郎, "パラメーターおよび面指数の変換," pp.99-104
in X線結晶学 (上), 仁田勇監修, 丸善 (1962)
59. R.D.Shannon and R.C.Rossi, Nature, 202 1000-1001 (1964)
60. B.D.Cullity, Elements of X-ray Diffraction,
松村源太郎訳, X線回折要論, p.46 アグネ社 (1963)
61. J.Gahn, Tonind.-Ztg., 84 215-219 (1960)
62. J.Washburn, G.W.Groves, A.Kelly and G.K.Williamson,
Phil. Mag., 5 991-99 (1960)
63. K.Yagi and G.Honjo, J.Phys. Soc. Japan, 19(10) 1892-1905
(1964)
64. 笛木和雄, "固相における相転移および再結晶," pp.324-331
in 物性工学講座 化学物理, オーム社 (1967)
65. H.McCollister and L.H.Van Vlack, Am.Ceram.Soc. Bull.,
44(11) 915-916 (1965)
66. 加藤範夫, "樹枝状の結晶の生長," pp.285-291 in 物性物理学講座
結晶物理学, 共立出版 (1958)
67. B.Chalmers, Principle of Solidification, p.119,
John Wiley, New York (1964)
68. 美馬源次郎, 金属組織学, p.93, 朝倉書店 (1960)
69. H.Scheidl and R.Mitsche, Radex Rundschau, 596-607 (1967)
70. H.Saalfeld and H.Jagodzenski, Z.Kristallogr., 109
87-109 (1957)
71. 日本学術振興会, 特殊塩基性耐火物第124委員会編, 特殊塩基性耐
火物の研究 (1965)
72. 和田亀吉, 大庭宏, 杉田清, p.128-136 并 in 71)
73. A.A.Hayhurst and J.Laming, Ref.Jour., 39(3) 80-97 (1963)
74. 大庭宏, 杉田清, 島田康平, 耐火物, 18 10-22 (1966)
75. J.Rungis and A.J.Mortlock, Phil.Mag., 14 821-827 (1966)

76. B.J.Wuensch and T.Vasilos, J.Chem.Phys., 42 4113-4115 (1965)
77. B.C.Harding and A.J.Mortlock, J.Chem.Phys., 45 2699-2700 (1966)
78. L.V.Azároff, J.Appl. Phys., 32 1658-1662, 1663-1665(1961)
79. Louis Navias, private communication, Dec.(1965)
80. P.H.Havranek and B.Davies, Am.Ceram.Soc.Bull., 46(5) 534-538 (1967)
81. 鈴木弘茂, 耐火物, 19(1) 29-35 (1967)
82. H.Tagai, T.Zisner, T.Mori and E.Yasuda, J.Am.Ceram.Soc., 50(10) 550-551 (1967)

付 記

本研究は、著者が東京工業大学大学院理工学研究科に在学中、同学工業材料研究所無機焼成材料部門において、昭和38年4月より昭和43年3月の5ヶ年にわたり、行われしものである。

本研究の実施にあたり、直接御指導を賜わった本学工業材料研究所所長田賀井秀夫先生、同所教授岩井津一先生、ならびに助教授近藤連一先生、助教授浜野健也先生、助教授宗宮重行先生、同学原子炉工学研究所助教授鈴木弘茂先生に厚く御礼申し上げます。

X線回折に関して同学物理学科助教授高木ミエ先生、化学分析に関して、同学無機材料工学科助教授加藤誠執先生、同助教授小坂文子先生、また酸素分圧調節に関して、同学理学部助教授桂敬先生から貴重な御助言を賜わった。X線マイクロアナライザー測定については、島津製作所、日本電子、日立製作所、ならびに本学金属工学科教授長崎久弥先生、同教授染野檀先生をはじめとする研究室の方々、電子顕微鏡の使用については、銑興社中央研究所、明石製作所より多大の御助力をいただいた。東京大学助教授正田萬五郎先生には、鏡鉄鉱と磁鉄鉱の御提供をお願いした。また、本学無機材料工学科、工業材料研究所の皆様、とくに、田賀井研究室ならびに岩井研究室の各位には直接お世話になった。

なお、研究費の一部は、旭硝子工業技術奨励会、文部省科学研究費、学術振興会特殊塩基性耐火物第124委員会より御援助いただいた。

本論文の筆を擱くにあたり、これらに対し心から感謝の意を表します。