

過剰 MgO 域における MgO-TiO₂-Al₂O₃ 系の固体反応

土成昭弘・保木井利之・下林 修*・金岡千嘉男**

ハリマセラミック(株)生産技術部定形炉材開発室, 676 兵庫県高砂市荒井町新浜 1-3-1

*ハリマセラミック(株)連鑄技術課, 678-02 兵庫県赤穂市鷺和 1061

**金沢大学工学部物質化学工学科, 920 金沢市小立野 2-40-20

Solid Reaction in the MgO Excess Region of the System MgO-TiO₂-Al₂O₃

Akihiro TSUCHINARI, Toshiyuki HOKII, Osamu SHIMOBAYASHI* and Chikao KANAOKA**

*Production and Technical Control Department, Shaped Refractory Department Office, Harima Ceramic Co., Ltd., 1-3-1, Shinhama, Arai-cho, Takasago-shi, Hyogo 676***Continuous Casting Refractory Department, Harima Ceramic Co., Ltd., 1061, Tenwa, Ako-shi, Hyogo 678-02****Department of Chemistry and Chemical Engineering, Faculty Technology, Kanazawa University, 2-40-20, Kodatsuno, Kanazawa-shi, Ishikawa 920*

[Received November 29, 1991; Accepted March 27, 1992]

In a permeable MgO ceramic containing TiO₂ and Al₂O₃ as matrix MgO·Al₂O₃-2MgO·TiO₂ solid solutions were detected and no Al₂O₃·TiO₂ was observed. Therefore, the solid state reaction among MgO, TiO₂ and Al₂O₃ with excess MgO was studied at various firing temperatures. The formation mechanism of MgO·Al₂O₃-2MgO·TiO₂ solid solutions was studied from the results of interface reactions between MgO-TiO₂ and MgO-Al₂O₃. MgO·Al₂O₃-2MgO·TiO₂ solid solutions were detected at 1573-1673 K and increased with the firing temperature. 2MgO·TiO₂ was formed in the system MgO-TiO₂, but was not produced in the system MgO-TiO₂-Al₂O₃, because the amount of Mg diffusion at the interface of aggregate and matrix additives was not enough due to the large aggregate size of MgO. MgO·Al₂O₃ and 2MgO·TiO₂ formed at the interface between MgO-TiO₂ and MgO-Al₂O₃ decreased with the firing time at 1873 K. On the other hand, MgO·Al₂O₃-2MgO·TiO₂ solid solutions increased. Mg was recognized in the matrix without addition of MgO as a matrix. Al diffused in the layer of MgO-TiO₂, in opposition Ti diffused in the layer of MgO-Al₂O₃ by EPMA analysis. From the above results, the formation mechanism of a MgO·Al₂O₃-2MgO·TiO₂ solid solution was proposed; (1) Mg diffusion at the interface of MgO aggregate and matrix additives, (2) formation of MgO·TiO₂ and MgO·Al₂O₃, (3) formation of 2MgO·TiO₂ due to the reaction with MgO·TiO₂ and MgO, (4) reaction of the solid solution with MgO·Al₂O₃ and 2MgO·TiO₂. In the reactions between MgO-TiO₂ and MgO-Al₂O₃ the product layer of MgO·Al₂O₃-2MgO·TiO₂ solid solution increased as the firing time increased. The diffusion coefficient of Mg was about 4.8×10^{-7} (cm²/s), in a good agreement with that of Mg which was reported.

Key-words : MgO·Al₂O₃-2MgO·TiO₂ solid solution, Interface reaction, Mg²⁺ diffusion, Al³⁺ diffusion, Diffusion coefficient

1. 緒 言

MgO 質耐火物は溶鋼に対する耐食性, 耐浸透性には優

れているが, 熱衝撃抵抗性に劣る¹⁾. MgO 質の熱衝撃抵抗性を向上させる目的で ZrO₂·SiO₂ や ZrO₂ を添加する方法^{2),3)}などが報告されているが, 現実には使用されていない. そこで著者らは他の対策として低熱膨張性を示す Al₂O₃·TiO₂ が生成すれば熱衝撃抵抗性が向上するという考えから, マトリックスとして TiO₂ と Al₂O₃ を添加したマグネシウム質ポーラス耐火物の検討を行ってきた^{4)~6)}.

マトリックスとして TiO₂ と Al₂O₃ の含量は 8 wt% と一定だが, そのモル比を変えて行った既報の結果⁴⁾によれば, モル比約 1.0 で通気特性及び熱衝撃抵抗性が最も優れる結果が得られたが, 当初予想した Al₂O₃·TiO₂ は検出されず, MgO·Al₂O₃-2MgO·TiO₂ 系と考えられる固溶体が検出された.

そこで, 本報告では, MgO 質ポーラス耐火物のように MgO が過剰雰囲気での MgO-TiO₂-Al₂O₃ 系固体反応に及ぼす焼成温度の影響について検討した. 更に MgO-TiO₂ 系と MgO-Al₂O₃ 系の成層固相反応により MgO-TiO₂-Al₂O₃ 系固溶体の生成機構について実験的に検討した.

2. 実験方法

2.1 原料及び試料の作製

骨材には焼結 MgO 粒子, マトリックス添加物には焼結 Al₂O₃ 及び工業用ルチル型 TiO₂ 粉末を用いた. これら原料の物理的, 化学的特性をそれぞれ表 1, 表 2 に示す. 既報⁴⁾ではマトリックス添加物の含量が 8 wt% と少なかったため, 生成物の挙動を明確に見ることができなかった. そこで本研究ではモル比は前報と同じく約 1.0 とし添加量を 15 wt% とした (TiO₂=6.6 wt%, Al₂O₃=8.4 wt% : 以下 MgO-TiO₂-Al₂O₃ 系とする).

また TiO₂, Al₂O₃ の単独効果を調べるため, TiO₂=6.6 wt%, Al₂O₃=8.4 wt% のみをマトリックスに用いた試料も作製した (以下, それぞれ MgO-TiO₂ 系, MgO-Al₂O₃ 系とする). なお MgO 骨材粒子径はいずれの径でも 0.5~1.0 mm のものを使用した.

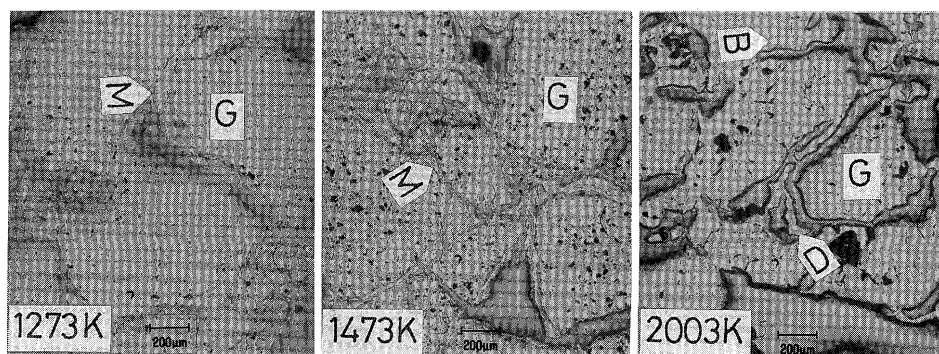
Table 1. Physical properties of aggregate and matrix.

		Aggregate		Matrix		
		MgO	TiO ₂	Al ₂ O ₃		
Apparent density(g/cm ³)		3.35	—	—		
Bulk density(g/cm ³)		3.25	—	—		
Apparent porosity (%)		3.0	—	—		
Size (μm)	Max.	1000	0.25	4.0		
	Mean	680	0.12	5		

Table 2. Chemical properties of aggregate and matrix.

		Aggregate		Matrix		
		MgO	TiO ₂	Al ₂ O ₃		
Chemical composition (wt%)	SiO ₂	0.22	0.84	0.18		
	TiO ₂	—	94.57	—		
	Al ₂ O ₃	0.09	3.11	99.07		
	Fe ₂ O ₃	0.05	0.02	0.02		
	CaO	0.39	0.03	0.14		
	MgO	99.21	0.02	0.02		
	Na ₂ O	—	0.05	0.54		
	K ₂ O	—	0.02	0.03		
	B ₂ O ₃	0.04	—	—		
	Igloss.	—	1.34	—		

これらの混合物に、水を添加し、フレットミルで15分間混練した。成形は98 MPaの成形圧で、40 mm φ×40 mmの円柱状に圧縮成形した。その後393 Kで16時間乾燥した。焼成温度（熱処理温度）は973~1873 Kの場合は電気炉、2003 Kではトンネルキルンで焼成した。いずれも炉中に試料を投入後昇温し、所定温度に達したのち6時間焼成した。また、MgO-TiO₂系とMgO-Al₂O₃系の混合物をあらかじめ混練しておき、まずMgO-TiO₂系を成形したのち、その上部にMgO-Al₂O₃系を更に成形することによって成層状の成形体を作製し、1873 Kに保たれた電気炉で、0.5、1.0、2.0及び4.0時間焼成（成層固相反応）した。

Fig. 1. Photomicrographs of specimens in the system MgO-TiO₂-Al₂O₃. (G: aggregate, M: matrix, B: bright glossy area, D: dark glossy area)

2.2 組織観察及び分析方法

マトリックス部及びマトリックス部と骨材粒子との界面の組織観察は反射顕微鏡（Olympus社製、PME型）で、また元素及び結晶状態はEPMA（Tracor Northern社製、TN-422J型）とX線回折測定（マックスサイエンス製、MXP3型）により同定し、半定量分析を行った。

3. 実験結果

3.1 組織観察及びEPMA分析結果

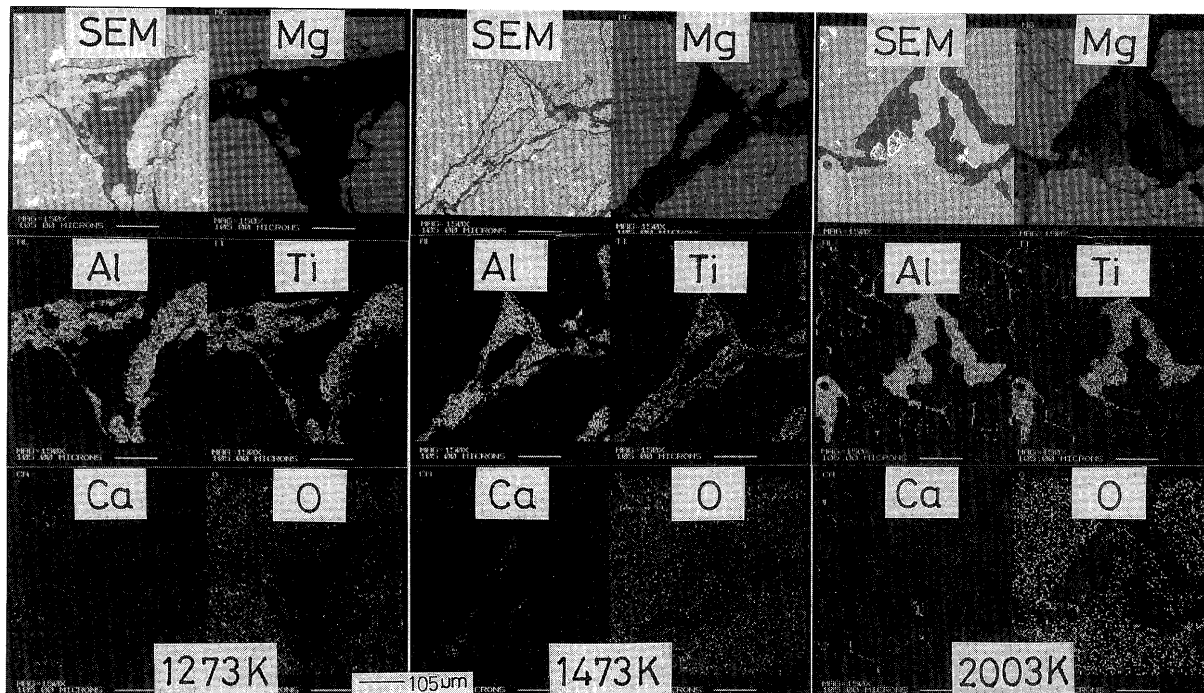
図1、図2にMgO-TiO₂-Al₂O₃系の反射顕微鏡による組織写真とEPMA分析写真を示す。図1において1273 K焼成では、マトリックス添加物は骨材粒子間のみ存在し、反応した痕跡はほとんどみられない。しかし1473 Kになるとマトリックス添加物は若干溶解しており、骨材粒子表面の一部と反応したような形跡が観察される。最も高い2003 Kでは、マトリックス添加物は完全に溶解しているとともに骨材粒子との反応も進行している。このため既報と同様に骨材粒子間、骨材粒子周辺及び粒内部には暗い光沢の部分が、また骨材粒界部には明るい光沢が観察される。このことはまた図2のEPMA分析写真でも明らかのように、焼成温度の低い1273 KではAl、Tiはマトリックス部にしか存在しないが、温度が1473、2003 Kと高くなるにつれ骨材粒子周辺、内部へと拡大している。またMgは低温では骨材部にしかなかったものが、高温になるとマトリックス部でも見られるようになっていく。なお同図にはO及び原料の不純物によるCaの分布状態も示した。

3.2 X線回折結果

表3~表5に、MgO-TiO₂-Al₂O₃系、MgO-TiO₂系及びMgO-Al₂O₃系のX線回折結果を示す。なお違いを明確にするため、MgOを除いて最大X線強度ピークのカウント数で示している。ただしAl₂O₃及びMgO·Al₂O₃については最大ピークの位置がそれぞれMgOの最大ピーク及び第2のピークと重複するので第2のピーク値を採用した。

3.2.1 MgO-TiO₂-Al₂O₃系の場合

表3に示すように、1273~1573 Kでは多くの鉱物が存

Fig. 2. EPMA analysis of specimens in the system MgO-TiO₂-Al₂O₃.Table 3. Results of the X-ray diffraction analysis in the system MgO-TiO₂-Al₂O₃.

Firing temperature (K)		973	1073	1173	1273	1373	1473	1573	1673	1773	1873	2003
Periclase	MgO	※1	5*	5*	5*	5*	5*	5*	5*	5*	5*	5*
Corundum	Al ₂ O ₃		313	300	325	350	275	160	-	-	-	-
Rutile	TiO ₂		625	550	525	438	438	275	-	-	-	-
Magnesium titanate	MgO·TiO ₂		-	50	63	88	88	170	188	-	-	-
	MgO·2TiO ₂	※2	-	-	-	88	88	80	-	-	-	-
Spinel	MgO·Al ₂ O ₃		-	-	-	50	150	200	-	-	-	-
Solid solution (MgO·Al ₂ O ₃ -2MgO·TiO ₂)			-	-	-	-	-	-	525	713	875	938
Perovskite	CaO·TiO ₂		-	-	-	-	50	88	125	138	113	125

※1: Numeral shows the peak intensity of the X-ray, 5*>5>4>3>2>1.

※2: Count per second of the X-ray intensity.

Table 4. Results of the X-ray diffraction analysis in the system MgO-TiO₂.

Firing temperature (K)		973	1073	1173	1273	1373	1473	1573	1673	1773	1873	2003
Periclase	MgO	※1	5*	5*	5*	5*	5*	5*	5*	5*	5*	5*
Rutile	TiO ₂		625	513	575	425	538	575	50	-	-	-
Magnesium titanate	MgO·TiO ₂		63	75	100	113	175	388	55	-	-	-
	MgO·2TiO ₂	※2	-	-	-	175	220	100	-	-	-	-
	2MgO·TiO ₂		-	-	-	60	125	388	720	813	700	775
Perovskite	CaO·TiO ₂		-	-	-	-	50	100	125	195	125	125

※1: Numeral shows the peak intensity of the X-ray, 5*>5>4>3>2>1.

※2: Count per second of the X-ray intensity.

Table 5. Results of the X-ray diffraction analysis in the system MgO-Al₂O₃.

Firing temperature (K)		973	1073	1173	1273	1373	1473	1573	1673	1773	1873	2003
Periclase	MgO	※1	5*	5*	5*	5*	5*	5*	5*	5*	5*	5*
Corundum	Al ₂ O ₃	※2	375	450	413	400	375	423	313	-	-	-
Spinel	MgO·Al ₂ O ₃		-	-	-	75	138	185	300	400	413	425

※1: Numeral shows the peak intensity of the X-ray, 5*>5>4>3>2>1.

※2: Count per second of the X-ray intensity.

在し、複雑な組成になっているが1673 K 以上では MgO, CaO·TiO₂ 以外に MgO·Al₂O₃-2MgO·TiO₂ 系固溶体のみしか検出されていないのが特徴である。更に詳しくみてみ

ると、Al₂O₃ は1273 K までは変化はないがそれ以降減少し、1573 K では全く検出されていない。また TiO₂ は1073 K から徐々に減少しはじめ、1573 K では認められない。一方、MgO·TiO₂ 及び MgO·2TiO₂ はそれぞれ1073, 1273 K で生成しているが、それぞれ1673, 1573 K では検出されていない。また MgO·Al₂O₃ は1373 K で生成し、その生成量は焼成温度が高くなるにつれ増えるが1673 K になると認められない。1673 K になると MgO·Al₂O₃-2MgO·TiO₂ 系と考えられる固溶体が生成し、その生成量は焼成温度とともに多くなっている。以上の事実から、図2の1473 K で骨材粒子周辺に分布していた Mg, Al 及び Ti は MgO·TiO₂, MgO·2TiO₂ 及び MgO·Al₂O₃ の成分で、これらの生成物は混在していることが分かる。また2003 K 焼成で観察された明るい光沢の部分は CaO·TiO₂ であり、暗い光沢の部分は、MgO·Al₂O₃-2MgO·TiO₂ 系固溶体であると考えられる。しかし、いずれの焼成温度でも2MgO·TiO₂ は検出されていないが、暗い光沢の部分が MgO·Al₂O₃-2MgO·TiO₂ 系固溶体であることは、この鉱物の X 線回折パターンが図3に示すように MgO·Al₂O₃ と2MgO·TiO₂ の中間に存在すること、Al₂O₃·TiO₂-MgO·2TiO₂ 系固溶体（一例として Mg_{0.6}Al_{0.8}Ti_{1.6}O₅）とは異なる回折パターンを示すこと及び MgO·Al₂O₃ と2MgO·TiO₂ とは互いに任意の割合で固溶する⁷⁾ことから判断した。

3.2.2 MgO-TiO₂ 系及び MgO-Al₂O₃ 系の場合

表4に示す MgO-TiO₂ 系と MgO-TiO₂-Al₂O₃ 系との大きな違いは1373 K 以上で2MgO·TiO₂ が検出されていることである。その生成量は焼成温度とともに増えている。MgO·TiO₂ 及び MgO·2TiO₂ に関しては表3と顕著な差

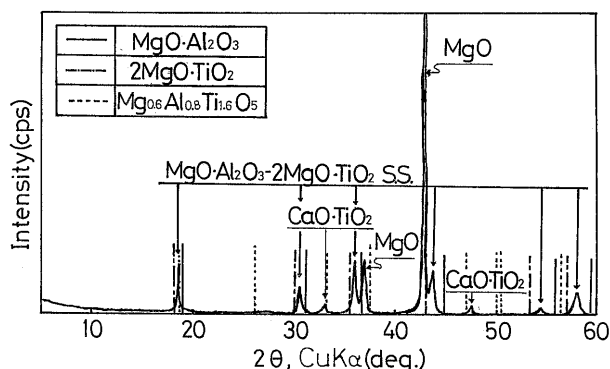


Fig. 3. X-ray powder diffraction pattern in the system MgO-TiO₂-Al₂O₃ fired at 2003 K.

はみられない。

表5のMgO-Al₂O₃系では、1273 Kまでは鉱物の変化は認められないが、1373 K以上になるとMgO·Al₂O₃が生成している。1673 K以上になると未反応のAl₂O₃は存在せず、その分MgO·Al₂O₃の生成量が多くなっている。

3.3 成層固相反応の実験結果

MgO-Al₂O₃系とMgO-TiO₂系の境界部を中心とした組織写真、EPMA分析写真及びEPMAによる線分析写真をそれぞれ図4～図6に示す。

3.3.1 組織観察及びEPMA分析結果

図4においてMgO-Al₂O₃系とMgO-TiO₂系の境界部の骨材粒子周辺及び骨材粒子同士の接触部には暗い光沢の部分(MM)が観察される。この光沢の部分の厚みは焼成時間が長いほど幾分大きくなっている。骨材粒界部にはフィルム状の光沢が観察される。4時間焼成のMgO-TiO₂系側には上述の光沢より若干明るい光沢(MT)の部分が観察される。

図5のEPMA分析写真によると、骨材粒子の周囲及びマトリックス部に、図2で観察されたようにマトリックスとして添加していないMgが低濃度で分布している。この領域は焼成時間が長いほど広がっている。境界部(BL)からMgO-TiO₂系側(M-T)には低濃度のAlが、逆にMgO-Al₂O₃系側(M-A)には低濃度のTiが分布しており、これらの分布している領域は焼成時間が長いほど広がっている。境界部の光沢の部分にはMg、Ti及びAlが、また4時間焼成のMgO-TiO₂系側の光沢の部分にはTi、Mg及び低濃度のAlが分布している。骨材粒界部のフィルム状の光沢の部分にはTiがみられる。

図6のEPMAによる線分析写真では、焼成時間によらずTiとAlの共存するところでMgが減少している。また焼成時間が長くなるにつれ、AlがMgO-TiO₂系側の領域まで、TiがMgO-Al₂O₃系側の領域まで分布しており、TiよりもAlの方が広く分布しているようにみえる。

3.3.2 X線回折結果

表6に境界部を中心とした各焼成時間に対するX線回折結果を示す。焼成時間が長くなるにつれ2MgO·TiO₂の生成量が減少している。MgO·Al₂O₃にはばらつきはみら

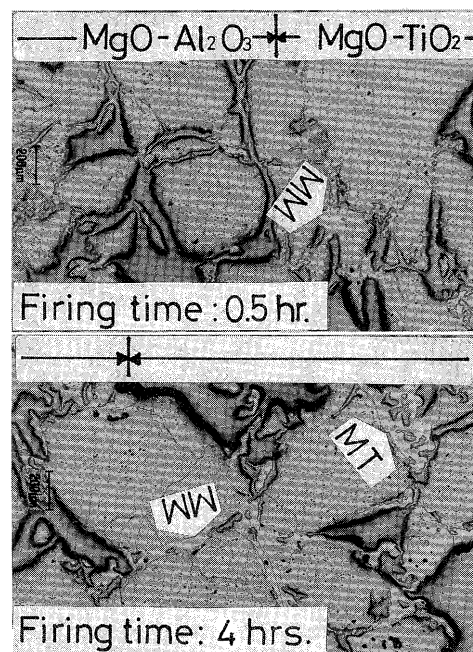


Fig. 4. Photomicrographs of specimens in the interface reaction at between MgO-TiO₂ and MgO-Al₂O₃ at 1873 K. (MM: MgO-Al₂O₃-2MgO·TiO₂ s. s., MT: 2MgO·TiO₂)

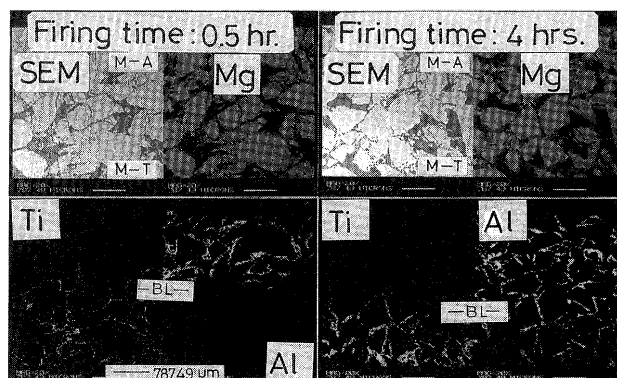


Fig. 5. EPMA analysis of specimens in the interface reaction between MgO-TiO₂ (M-T) and MgO-Al₂O₃ (M-A) at 1873 K.

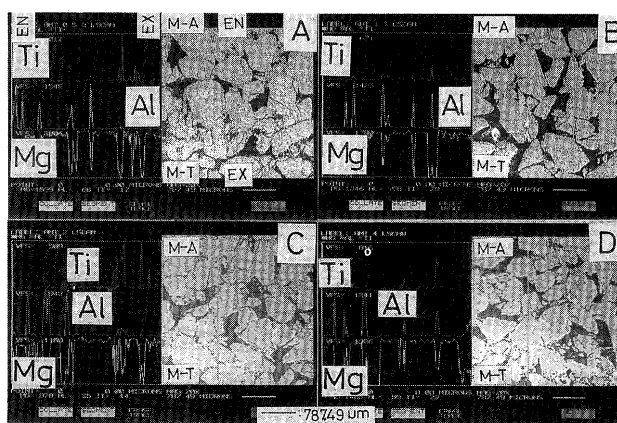


Fig. 6. EPMA linear analysis of specimens in the interface reaction between MgO-TiO₂ (M-T) and MgO-Al₂O₃ (M-A) at 1873 K. (Firing time: A=0.5, B=1, C=2, D=4 h)

Table 6. Results of the X-ray diffraction analysis in the interface reaction between MgO-TiO₂ and MgO-Al₂O₃ at 1873 K.

Firing time (hr.)		0.5	1	2	4
Periclase	MgO	×1	5*	5*	5*
Qandilite	2MgO·TiO ₂		175	138	100
Spinel	MgO·Al ₂ O ₃		163	175	138
Solid solution (MgO·Al ₂ O ₃ -2MgO·TiO ₂)		×2	100	125	125
Perovskite	CaO·TiO ₂		75	100	93

×1: Numeral shows the peak intensity of the X-ray, 5* > 5 > 4 > 3 > 2 > 1 > 0.

×2: Count per second of the X-ray.

れるが、全体的には焼成時間とともに減少する傾向がみられる。逆に、MgO·Al₂O₃-2MgO·TiO₂ 系固溶体は増加している。表6より、図4で観察された境界部の光沢の部分は MgO·Al₂O₃-2MgO·TiO₂ 系と考えられる固溶体、4時間焼成の MgO-TiO₂ 系側の光沢の部分は 2MgO·TiO₂ 及び骨材粒界部のフィルム状の部分は CaO·TiO₂ と考えられる。なお表3の1873 Kでは MgO·Al₂O₃ 及び 2MgO·TiO₂ は検出されていないことから、表6に示したこれらの生成物はそれぞれ MgO-Al₂O₃ 系、MgO-TiO₂ 系からの生成物である。

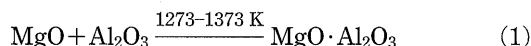
4. 考察

4.1 MgO·Al₂O₃-2MgO·TiO₂ 系固溶体の生成機構

組織写真、EPMA分析及びX線解析結果から過剰 MgO 域における MgO·Al₂O₃-2MgO·TiO₂ 系固溶体の生成機構を以下のように推定した。

(第1段階) : MgO·Al₂O₃ の生成

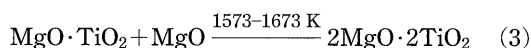
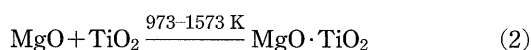
MgO·Al₂O₃ の生成は表3、表5より、



(1)式の反応はマトリックスとして添加した Al₂O₃ と MgO 骨材粒子との接触界面及び MgO·Al₂O₃ 生成物相を通して進行するものと考えられる。MgO と Al₂O₃ の反応は 3Mg²⁺、2Al³⁺ の相互拡散であるという報告もみられるが^{8),9)}、本実験では図2(1473 K)に示したように骨材粒内部への Al の拡散より Al₂O₃ への Mg の拡散量が多いことから主に Mg の一方拡散で反応が進行しているものと考えられる。

(第2段階) : 2MgO·TiO₂ の生成

表3から MgO·TiO₂ が973 K以上で生成していること、MgO·TiO₂ は1573~1673 Kで認められなくなり、かわって MgO·Al₂O₃-2MgO·TiO₂ 系固溶体が生成していることから(2)及び(3)式の反応によって 2MgO·TiO₂ が生成しているものと考えられる。



しかしながら本実験ではいずれの焼成温度でも 2MgO·

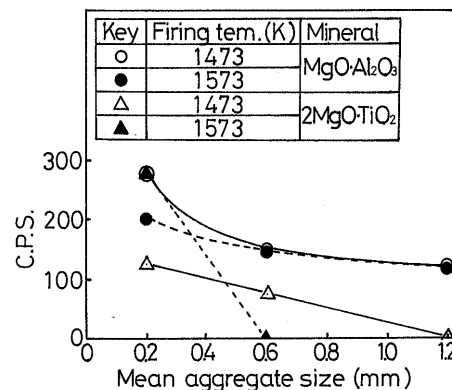


Fig. 7. Influence of mean aggregate size on the count per second (C.P.S) of the X-ray intensity for MgO·Al₂O₃ and 2MgO·TiO₂.

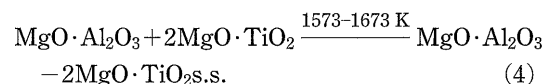
TiO₂ は検出されていないが、骨材粒子径を変えた著者らの実験によれば¹⁰⁾ 図7に示すように骨材粒子径が小さくなるにつれ 2MgO·TiO₂ が検出されていることから(3)式の反応は十分考えられる。したがって本実験で 2MgO·TiO₂ が検出されなかったのは骨材粒子径が比較的大きく、Mg の拡散量が少なかったためではないかと考えられる。

田中の報告¹¹⁾から推定すると(2)式の反応は MgO 及び TiO₂ 結晶内における自己拡散が盛んとなり、両者の結晶の接触界面においてまず無定形の反応皮膜を生じ、ついで MgO·TiO₂ の結晶を生ずる。以後両成分は MgO·TiO₂ の層を通して拡散することによって進行する。この場合、田中は Ti⁴⁺ よりも Mg²⁺ の方が拡散しやすいとしている。

既に述べたように Al よりも Mg の拡散量が多いことを考慮すると(3)式の反応も(2)式と同じように生成した MgO·TiO₂ と MgO 骨材粒子との接触界面及び 2MgO·TiO₂ の生成物相を通して、主に Mg の拡散によって進行するものと考えられる。

(第3段階) : MgO·Al₂O₃ と 2MgO·TiO₂ の固溶反応

表3より MgO·Al₂O₃ と 2MgO·TiO₂ の固溶反応は(4)式に従って進行するものと考えられる。



ここで(4)式の反応には以下の二つの機構が考えられる。一つは本実験では 2MgO·TiO₂ が検出されていないことから、先に生成した MgO·Al₂O₃ に(3)式で生成した 2MgO·TiO₂ が順次固溶していく考えと、図7に示したように MgO·Al₂O₃ と 2MgO·TiO₂ は1473~1573 Kで共存状態にあることから MgO·Al₂O₃ と 2MgO·TiO₂ が生成したのちそれらの接触界面及び生成物相を通して反応が進行する考え方である。いずれの場合も両者の接触面での拡散成分は Ti⁴⁺ と Al³⁺ が考えられるが、イオン半径の大きさは Ti⁴⁺ > Mg²⁺ > Al³⁺ で Al³⁺ はイオン半径の大きい陽イオンと置換されやすいと考えられること、及び図6から Ti⁴⁺ よりも Al³⁺ の方が拡散しやすいと推定されることから上記固溶反応は主に Al³⁺ の拡散によって進行するもの

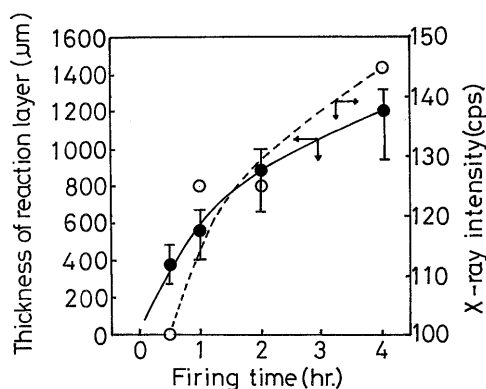


Fig. 8. Growth of reaction layer in the interface reaction between MgO-TiO_2 and $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ at 1873 K.

と考えられる。

以上のことから、マトリックスとして TiO_2 と Al_2O_3 を添加した MgO 質耐火物では MgO と Al_2O_3 及び MgO と TiO_2 との反応が優先しておこるため $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$ が生成しなかったものと考えられる。

4.2 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - 2\text{MgO} \cdot \text{TiO}_2$ 系固溶体の生成反応速度

図8は図4の境界部の組織写真3枚から $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - 2\text{MgO} \cdot \text{TiO}_2$ 系固溶体の生成反応層厚みを各3個測定し、焼成時間に対してプロットしたものである。また同図には表6に示した $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - 2\text{MgO} \cdot \text{TiO}_2$ 系固溶体の X 線強度値もプロットした。図より反応層厚みは焼成時間とともに増加し、 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - 2\text{MgO} \cdot \text{TiO}_2$ 系固溶体の X 線強度値とほぼ対応していることが分かる。

本実験の固溶反応は Mg の拡散律速と考えられることから、図8よりその拡散係数を求めるとほぼ $4.8 \times 10^{-7} \text{ (cm}^2/\text{s)}$ となり、この値は報告されている値¹²⁾ とオーダ一的にほぼ良い一致を示している。

5. 結 言

マトリックスとして TiO_2 と Al_2O_3 を添加した MgO 質耐火物において、当初予想した $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{TiO}_2$ は検出されず、 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - 2\text{MgO} \cdot \text{TiO}_2$ 系と考えられる固溶体が検出された。そこで MgO 過剰雰囲気における $\text{MgO-TiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 系の固体反応について検討し、以下の結論を得た。

(1) $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - 2\text{MgO} \cdot \text{TiO}_2$ 系固溶体は1573~1673 K で生成し、焼成温度が高くなるにつれその生成量は増

加した。

(2) $2\text{MgO} \cdot \text{TiO}_2$ は MgO-TiO_2 系では検出されたが、 $\text{MgO-TiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$ 系では検出されなかった。これは MgO 骨材粒子径が比較的大きく、 Mg の拡散量が少なかったためと考えられた。

(3) MgO-TiO_2 系と $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ 系の成層固相反応から、これらの境界部の $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ と $2\text{MgO} \cdot \text{TiO}_2$ の生成量は焼成時間とともに減少し、逆に $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - 2\text{MgO} \cdot \text{TiO}_2$ 系固溶体の生成量は増加した。

- (4) $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 - 2\text{MgO} \cdot \text{TiO}_2$ 系固溶体の生成機構は、
- (i) MgO 骨材とマトリックス添加物との接触界面での Mg の拡散、
 - (ii) Mg の拡散による $\text{MgO} \cdot \text{TiO}_2$ の生成と $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ の生成、
 - (iii) $\text{MgO} \cdot \text{TiO}_2$ と MgO の反応による $2\text{MgO} \cdot \text{TiO}_2$ の生成、
 - (iv) Al の拡散による $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ と $2\text{MgO} \cdot \text{TiO}_2$ との固溶反応、

に基づいているものと推定した。

(5) 成層固相反応から Mg の拡散係数として $4.8 \times 10^{-7} \text{ (cm}^2/\text{s)}$ を得た。この値は報告されている Mg の拡散係数とオーダ一的に良い一致を示した。

文 献

- 1) R. W. Davidge and G. Tappin, *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, **66**, 405-22 (1967).
- 2) 林 雄一郎, 鶴川 茂, 耐火物, **41**, 605 (1989).
- 3) 岡本 貴, 伊熊泰郎, 嶋岡光孝, 白鳥 司, 小松和蔵, セラミックス論文誌, **97**, 812-17 (1989).
- 4) 土成昭弘, 保木井利之, 平木外二, 金岡千嘉男, セラミックス論文誌, **98**, 1191-99 (1990).
- 5) 土成昭弘, 保木井利之, 下林 修, 金岡千嘉男, セラミックス論文誌, **99**, 561-66 (1991).
- 6) 土成昭弘, 保木井利之, 下林 修, 金岡千嘉男, *J. Ceram. Soc. Japan*, **100**, 203-07 (1992).
- 7) "Phase Diagrams for Ceramists", Fig. 714, The Am. Ceram. Soc., Inc. (1964) p. 247.
- 8) 日本化学会編. "固体の関与する無機反応", 化学総説, No. 9 (1975) p. 109.
- 9) 山口悟郎, 中野みつ子, 内村良治, 窯協, **79**, 139-45 (1971).
- 10) 土成昭弘, 保木井利之, 金岡千嘉男, "耐火物" に投稿中 (1992).
- 11) 田中泰夫, 日化, **60**, 949-57 (1939).
- 12) 山口悟郎, 白須賀公平, 宗片睦夫, 窯協, **79**, 64-69 (1971).