論 文

微量の CaO を添加した MgO-SiO₂ 系クリンカーの反応機構

兼安 彰*・島 敏史**

Reaction Mechanism of Magnesia Sinters with a Small Amount of CaO in the MgO-SiO₂ System

Akira KANEYASU*, Hiromi SHIMA**

Abstract: The mechanism of reaction in MgO-SiO₂ and MgO-SiO₂-CaO systems is investigated in this paper. The following two series of experiments have been practiced; 1) Mixture of MgO powder (99.9%) and quartz grains (99.99%, 150-300 μm), and 2) Mixture of MgO powder, quartz grains and additional 0.4% of CaO were heated at the temperatures between 1400°C and 1600°C.

In MgO-SiO₂ system, Mg²⁺ ion diffused into quartz grains to form reaction layers of forsterite and thin layers of enstatite when heated below 1500°C. When the sample was heated above the eutectic temperature (1543°C) of the system, forsterite was observed on both sides of quartz and sintered MgO. These facts suggest that the liquid, which is formed in between enstatite and quartz, penetrates through forsterite into sintered MgO. As the result, SiO₂ component removes from quartz and then gaps or pores are formed in quartz grains. Finally quartz grains are replaced the vacant pores.

In MgO-SiO₂-CaO system, forsterite was observed inside sintered MgO and an opening of gaps in quartz grains begins at a temperature as low as 1400°C. This suggests the liquid phase occurs at the temperature as low as 1400°C when the third component, CaO, is added. The phases supposed to be liquid in the reaction layers were analysed EP-MA. The fact that the analysed data roughly coincide with the composition of ternary eutectic liquid will strongly support the above assumption.

1. はじめに

代表的な塩基性耐火物原料の一つとして挙げられるマグネシアクリンカー(焼結体)は、ペリクレス多結晶体であり、その粒界面は主原料である水酸化マグネシウム製造時に混入する不純物やクリンカー製造時に添加する焼結助剤に起因する MgO-CaO-SiO₂-B₂O₃ 系のマトリックス鉱物及び約10 μm 程度の大きさの気孔から構成される。

マグネシアは耐スラグ溶損性に優れる反面、熱膨張率

が高く、スラグ浸透性がやや大きいために耐スポーリング性に問題がある。筆者らは、これを改良するため焼結体の微構造、特に気孔の大きさ並びに分布状態のコントロールを目的とした一連の実験を継続しており、このマグネシアクリンカーに焼結助剤としては通常使用しない粒径範囲である Al₂O₃ や SiO₂ 原料(粒径で100 μm 以上)を添加し1800°C以上の高温で焼結させた場合、焼結体内の添加物原料が空隙化することを報告した¹⁾。工業的に生成される水酸化マグネシウムには、通常不純物成分として CaO, SiO₂, Fe₂O₃, Al₂O₃ および B₂O₃ が各々微量介在する。これら不純物成分が焼結体の微構造に影響を及ぼすことは従来より知られているが、本研究のような特殊な微構造を生成する場合に関する報告はされていない。

今回、MgO 原料として純度99.9%、SiO₂ 原料として純度99.99%の高純度試料を使用し、MgO(90%)-SiO₂

1993年11月19日受理

* 宇部化学工業株式会社

Ube Chemical Industries Co., Ltd. 1985, Kogushi, Ube 755

** 山口大学工学部

Faculty of Engineering, Yamaguchi University, Tokiwadai, Ube 755

(10%)二成分系およびこれにCaOを0.4%添加したMgO-SiO₂-CaO三成分系材料の比較的低温度での焼結実験を実施した。本報告では1400°C~1600°Cで加熱した焼結体中のSiO₂粒子およびその周囲について顕微鏡観察およびEPMA分析等を行い、反応相生成機構およびSiO₂粒子の空隙化機構、並びにこれらの機構に及ぼすCaOの影響について検討した。

MgO-SiO₂系に関する従来の研究として、速水ら(1966)の報告²⁾⁴⁾がある。彼らはSiO₂粉末(石英及びクリストバライト)と高純度MgO粉末を調合し、1100~1300°Cにおいて加熱した場合のフォーステライトの生成速度及び反応機構について考察している。本反応はMgイオンの拡散律速で進行し、また主反応生成物のフォーステライトとSiO₂との間に薄層のエンスタタイトが存在する。このエンスタタイトはフォーステライト成分のMgイオンがSiO₂部へ移動(拡散)して形成されるものと、Mgイオンが移動して欠損したフォーステライトがエンスタタイトに変化するものの2種類あり、エンスタタイトがSiO₂部及びフォーステライト部の両方で生成することを示した。しかしながら、これら従来の報告は上述のように1300°C以下での実験であり、液相の存在しない場合の反応であった。

これに対して本研究はより高温における焼結実験を行い、液相が介在する場合のマグネシア焼結体における気孔生成に至るまでの反応機構について検討したものである。

2. 実験供試料および実験方法

MgO原料は宇部化学工業(株)製高純度塩基性炭酸マグネシウム、Mg₃(OH)₂(CO₃)₂・nH₂O(灼熱基準でMgO純度99.9%)、SiO₂原料として日本電波工業(株)製水晶(SiO₂純度99.99%)及びCaO原料として(株)カルシード製超高純度カルシア(:CSQ, 灼熱基準でCaO純度99.9%)を用いた。走査型電子顕微鏡観察の結果、塩基性炭酸マグネシウムおよび高純度カルシアは微細結晶の凝集構造を示し、また人工水晶は単結晶に近い形状であった。ここでSiO₂原料は150~300 μmに粒度調整し、粉碎時の異物混入除去のため、塩酸溶液中で12時間以上煮沸した後、イオン交換水で洗浄、120°Cで一昼夜乾燥させたものを使用した。

Fig. 1に上記出発原料を使用した場合の実験方法の概要を示す。

本実験ではエタノールに均質分散させた塩基性炭酸マグネシウムと、必要によりCaO原料として酸化カルシウムをイオン交換水150 ml中に入れ水酸化カルシウム

Fig. 1 The flow chart of preparation of starting materials.

スラリーにしたものを添加し、均質混合後、乾燥器内で温度80°Cで乾燥させた。これら乾燥させた原料をシリコニット型電気炉で1000°Cで1時間仮焼し、純粋なMgO原料及び灼熱基準にてCaO含有量0.4%のMgO原料の二種類の仮焼物を生成した。これら仮焼物に、150~300 μmに整粒したSiO₂原料をMgO+CaO含有量に対して、内掛けで10重量%添加後、これを乳鉢内乾式混合し、成形圧力392 MPaで直径20 mm、高さ20 mmの円柱状成形物とした。前述の電気炉で常温から5°C/minで昇温し、1400°Cで30~1080分間、1500°Cで30~720分間、1550°Cおよび1600°Cで30分間保持し焼結させた(尚、以後試料の焼結温度及び加熱時間の記述は、1400°Cで360分間保持の試料は例えば“1400°C×360 min”と記す)。更に、これら試料は所定の加熱時間経過後、ただちに炉外に取り出し大気中で冷却した。

焼結体は中心部をダイヤモンドカッターで切り出し、これを樹脂に埋め込みダイヤモンドペーストにより研磨した。研磨片の特に添加したSiO₂原料及びその周囲の微構造及び元素分布について、反射顕微鏡およびEPMA分析(EDX及びWDX(日本電子(株)製JSM-T300及びJXA-8600MX))により、また鉱物組成をX線粉末回折法(X線ディフラクトメーター)により求めた。

Table 1 Mineral composition of sintered products in the MgO-SiO₂ and the MgO-SiO₂-CaO system.

Heating time	MgO-SiO ₂ System				CaO-MgO-SiO ₂ System			
	Qz	Cris	Fors	Enst	Qz	Cris	Fors	Enst
1400°Cx 30min	+++++	+	+	N.D.	++++	++	-+	N.D.
120min	-++++	++	++	N.D.	+++	+++	++	N.D.
360min	-+++	+++	++	-	+++	+++	++	-
720min	+++	+++	-++	-	++	+++	-++	+
1080min	++	+++	++	+	-+	-+++	+++	+
1500°Cx 30min	+++	++	++	+	++	++	-+	-+
120min	++	++	+	-+	+	-++	-++	-+
360min	+	-++	++	-+	-	+++	+++	-+
720min	N.D.	+++	-++	++	-	++	-+++	-+
1550°Cx 30min	N.D.	-++	++	++	N.D.	++	++++	+++
1600°Cx 30min	N.D.	++	++++	+++	N.D.	+	+++++	-

Periclase is over-scaled in all samples.

Qz: Quartz, Cris: Cristobalite, Fors: Forsterite, Enst: Enstatite

Relative intensity: small - < + < - + < ++ < +++ < ++++ < +++++ large N.D.: not detected

3. 実験結果及び考察

3.1 鉱物組成

焼結体の X 線粉末回折測定は、特に主要鉱物であるペリクレーズ以外の鉱物確認を目的として行った。ペリクレーズ以外の鉱物相について、Table 1 にその結果を示す。

MgO-SiO₂ 二成分系実験において、焼結前の鉱物組成はペリクレーズ及び石英であったが、1400°C 以上にて加熱後には、石英の一部がクリストバライトに転移し、同時に MgO と SiO₂ の反応物であるフォルステライトの生成が認められた。加熱時間が長くなる場合並びに加熱温度が高くなる場合にはフォルステライトとクリストバライトが増加し、石英は減少する。また 1400°C × 360 min 以降においてエンスタタイトが認めら

れた。本実験範囲内では、石英は 1500°C × 720 min 以降において X 線粉末回折法では認められなかった。

MgO-SiO₂-CaO 三成分系実験において、加熱後の構成鉱物は前述二成分系の結果と同様にペリクレーズ、石英、クリストバライト、フォルステライト及びエンスタタイトであることが認められた。しかし CaO (0.4%) 添加により二成分系と比較してフォルステライトの生成、石英のクリストバライトへの転移が早い時期に生じた。これは後述のように、液相生成の有無に影響されるためと考えられる。

3.2 MgO-SiO₂ 二成分系の反応

本実験は、従来の研究と異なりマグネシア粉体中に少量の石英結晶粒子が点在する状態での反応に関する検討であり、また加熱温度が 1400°C ~ 1600°C と従来の研究より高い温度域での検討である。このため MgO と

Fig. 2 Reflected light photomicrographs of MgO sinters in the MgO-SiO₂ system.

C: cristobalite, RP: reaction phase, M: sintered MgO, P: pores or gaps, Pore space is filled by epoxy resin on the specimen of 1550°C for 30 min

SiO₂ の反応に関して従来の結果と若干の相違が認められた。

Fig. 2 に示す反射顕微鏡写真において、1500°C×360 min の加熱においてフォーステライト反応相は石英粒子表面部でリム状に生成しているが、1550°C×30 min で加熱した場合、フォーステライト反応相は石英粒子表面部のみならずそれと接する MgO 粉体側においても反応相が生成する。加熱温度1500°C以下でのフォーステライト反応相の形態と1550°C以上のフォーステライト反応相の形態とで明確な差が生じることが認められた。更に加熱温度1600°C×30 min 試料では、加熱温度1550°Cでのフォーステライト反応相生成傾向が更に進行しており、また石英粒子部の中心域が空隙化し、球状の閉気孔が存在しているのが認められた。

加熱温度1400°C及び1500°Cでは、すべての試料においてフォーステライト反応相は石英粒子表面部でリム状に生成しており、加熱温度が高い場合並びに加熱時間が長くなる場合において、石英粒子内部に向けてフォーステライト反応相の厚さが増しているのが認められた。

顕微鏡写真から測定したこのフォーステライト反応相厚さの二乗値(x^2 , cm²)と加熱時間(t , min)との関係を求め Fig. 3 に示す。

図より明白なように、従来の固相-固相反応と同様に本反応の反応速度は $x^2 = k \cdot t$ (k = 定数) の放物線則に従い、最小二乗法により求めた直線の傾き(反応速度定数) k は1400°C で 1.396×10^{-8} cm²/min, 1500°C では $4.326 \times$

Fig. 3 Relationships between square of the width of reaction phase (forsterite) and heating time of MgO sinter in the MgO-SiO₂ system. (in case of MgO sinter heated in 1400°C and 1500°C)

x : the width of reaction phase (forsterite)

10^{-8} cm²/min であった。この反応速度定数は拡散係数に比例するものであり、本反応系において焼結温度が1500°C以下では石英結晶内へのMgイオンの拡散により反応が律速されることが判った。

加熱温度域1500°C~1600°Cの試料について、EPMA分析を行い、反応相周囲についてMg及びSiの元素分

Fig. 4 Mg and Si distribution of MgO sinters in the MgO-SiO₂ system.

(a) 1500°C for 360 min. (b) 1550°C for 30 min. Specimens of this figure are same as those in Fig. 2. C: cristobalite, RP: reaction phase (mainly forsterite), M: sintered MgO, P: pores or gaps

布を求めた。代表サンプルとして1500°C×360 min 試料と1550°C×30 min 試料の分析結果を Fig. 4 に示す。

前者の場合、石英結晶表面にリム状に生成される反応相(図中“RP”で示す)は、全体的にみてMg及びSi元素が共に均一な濃度で存在しているフォルステライト部分およびフォルステライト反応相と石英との間のフォルステライト相よりMgイオン濃度が低くSiイオン濃度が高いエンステタイトと考えられる薄層により構成される。これは当図では明確な識別は難しいが、線分析結果から確認される。

このことから1500°C以下の加熱温度域でのMgOとSiO₂の反応は、MgO粉体からのMgイオンの拡散により、石英結晶表面でフォルステライト相がまず形成する。反応の進行に伴い、石英結晶内のフォルステライト反応相が中心部に向かって成長するが、その際フォルステライト反応相の石英側においてMgイオンの供給が不足し、その結果エンスタタイトがフォルステライト反応相のフロント部に生ずると考えられる。このような状態で石英結晶内部まで反応は進行し、最終的には石英結晶全域がその形状を維持した状態でフォルステライト化する

と推察される。

一方、Fig. 2で示したように、加熱温度域1550°C以上の試料ではフォルステライト反応相は石英結晶内部以外にMgO粉体側の方向においても存在している。またMgO粉体側と石英結晶側のフォルステライト相間で広い間隙の存在が認められた。上記の加熱温度1500°C以下の試料においてもMgO粉体部とフォルステライト反応相の間でごく狭い間隙が存在し、それは温度及び加熱時間に関係なくほぼ一定であった。これは共存相間の熱膨張差により冷却時に生じたと思われるが、1550°C以上の試料中の間隙は石英結晶の消滅に伴い拡大しており全く別の機構によって生じたものと考えられる。

Fig. 4-bに見られるように1550°C×30 min 試料では、広い範囲に生成した空隙内に残存する石英結晶部の表面にはMgイオンとSiイオンの共存域(反応相)が認められ、更にその内側の石英結晶部はMgイオンが固溶しているのが確認された。

また空隙より外側のMgO側でも同様にMgイオンとSiイオンのリム状共存域(反応相)が存在した。この場合の微構造上の特徴、特にMgO側反応相の形態は液相

の存在下での反応によるものと推察される。

Fig. 2 で示した1600°C×30 min 試料の空隙周辺の反応相の微小領域の EPMA 定量分析を行い、その結果を Table 2 に示す。表中、スポット①および②は反応相中心部分であり、スポット③は MgO 粉体側に近い反応相部分である。スポット①及び②の定量分析値から計算した組成式は、スポット①部分 $(\text{MgO})_{0.462}(\text{SiO}_2)_{0.538}$ およびスポット②部分 $(\text{MgO})_{0.461}(\text{SiO}_2)_{0.539}$ の組成式で表わされ、エンスタタイト組成より少し SiO₂ 成分に富み、MgO-SiO₂ 系の共融点組成に近い組成を示した。また、スポット③の場合は $(\text{MgO})_{0.666}(\text{SiO}_2)_{0.334}$ で表され、フォルステライト組成に一致していた。

MgO-SiO₂ 二成分系平衡状態図⁵⁾において、出発原料の MgO 90%-SiO₂ 10% の二成分系の組成点は、1400°C~1600°Cの温度域ではペリクレーズとフォルステライトが安定に存在する領域である。しかし、本実験では比較的粒径の大きな SiO₂ 原料を添加したため、SiO₂ 結晶付近は局所的、非平衡的に SiO₂ 成分に富む領域となり、高 SiO₂ 域の鉱物であるエンスタタイトが生成すると思われ、エンスタタイトとクリストバライト間の共融点(1543°C)を越える温度域では、液相が生成すると考えられる。

石英結晶内部のフォルステライト相と SiO₂ 成分との

Table 2 The results of EPMA analysis of the reaction phase in MgO sinter heated at 1600°C for 30 min.. Specimens of this figure are same as those in Fig. 2.

	MgO	SiO ₂
Spot ①	36.59	63.41
Spot ②	36.44	63.56
Spot ③	57.25	42.75

(wt%)

反応によるエンスタタイト領域でひとたび液相が生ずると、その液相はフォルステライト相を介して MgO 粉体部に移動し、はじめて MgO 粉体部でフォルステライト反応相を生成すると推察される。このため石英結晶部は SiO₂ 成分が液相として MgO 粉体側へと移動するため欠損し空隙が生じ、反応の進行に伴い SiO₂ 成分の MgO 粉体部への移動が進む傍ら空隙が拡大し、最終的には石英結晶部が空隙化するものと思われる。

3.3 MgO-SiO₂-CaO 系の反応

本三成分系は前述の MgO-SiO₂ 二成分系に0.4%の CaO を添加した場合の反応機構を観察したものである。

Fig. 5 に示す反射顕微鏡写真において、加熱条件 1400°C×720 min では石英結晶内部では外側よりクリス

Fig. 5 Reflected light photomicrographs of MgO sinters in the MgO-SiO₂-CaO system.

Q: quartz, C: cristobalite, RP: reaction phase, M: sintered MgO, P: pores or gaps, Pore space is filled by epoxy resin on the specimen of 1500°C×360 min

Fig. 6 Mg, Si and Ca distribution of MgO sinters in the MgO-SiO₂-CaO system.
 (a) 1500°C for 360 min. (b) 1550°C for 30 min. Specimens of this figure are same as those in Fig. 5.

トバライトへの転移相が認められるがフォルステライト反応相は反射顕微鏡的には認められず、MgO 粉体側において薄いフォルステライト反応相が観察された。1500°C×360 min 試料のように、加熱温度及び時間が長くなると MgO 粉体側のフォルステライト反応相が成長し、同時に石英結晶表面のフォルステライト反応相がより明確に認められた。

また、石英結晶側と MgO 粉体側のフォルステライト反応相間に MgO-SiO₂ 二成分系において1550°C以上で見られた拡大された間隙が認められた。このように、CaO を微量添加した本三成分系では、CaO を無添加に較べ150°C程度低い加熱温度である1400°Cにおいて、すでに液相生成に起因すると考えられる MgO 粉体側への反応相の生成現象が生ずることが判った。

前述二成分系と同様に本反応系における1400°Cおよび1500°Cでのフォルステライト反応相厚さの二乗値(x^2)と加熱時間(t)との関係を調べた。本三成分系では低温度域から液相介在により反応相が MgO 粉体側に成長するが、その反応速度も上記 MgO-SiO₂ 二成分系と同様に放物線則に従うことが判った。しかしながら、これら MgO-SiO₂ 二成分系と MgO-SiO₂-CaO 系の反応速度は前者が石英結晶内の固相拡散、後者が生成した液相の粒界経路により生成した反応相と考えられることから、両者を比較するためには更なる検討が必要である。

加熱温度域1400°C~1600°Cの試料について、EPMA 分析を行い、反応相周囲について Mg イオン、Si イオン

及び Ca イオンの分布状態を観察した。これら分析した試料の内、代表試料として1500°C×360 min 試料および1550°C×30 min 試料の EPMA 分析結果を Fig. 6 に示す。

前者の元素分析結果より、Mg イオンは石英結晶の空隙側表面では断続的な薄層でしか認められないが、MgO 粉体側ではフォルステライト反応相と思えるかなりの厚さの濃度の異なる領域が認められた。また、本図では明白に識別出来ないが、MgO 側領域内では若干濃度の低い部分が斑点状に均等に分布していた。

Si イオンは、MgO 粉体側では主としてフォルステライト反応相と思える、より高い濃度で均一に分布する領域と、更にその周辺に薄い濃度分布の領域が認められた。

また石英結晶表面部にも反応相と同じ濃度で分布している薄層が認められた。MgO 粉体中に均一に混合した Ca イオンは、間隙を挟んで分布する MgO 粉体側及び石英結晶表面側のフォルステライト反応相と思える部分に濃縮していた。特に、石英粒子と MgO の間に生じた間隙の周囲に Ca イオン濃度の高い部分が特徴的に認められた。

Fig. 5 および Fig. 6-b に見られるように、加熱温度1550°C以上では上述の間隙がより広く成長し、石英結晶部分は消失し球状の閉気孔が生成した。この気孔を取り巻くように広範囲の反応相が観察される。元素分布図より、Mg および Si イオンはこの反応相領域内で高濃度部分と低濃度部分の2相で分布しているのが認められ

Fig. 7 The results of EPMA analysis of the reaction phase in MgO sinter heated at 1550°C for 30 min.. The figure shows a magnified central portion of the reaction phase shown in Fig. 5 and 6. Arrows in the figure show the analysed points.

る。Ca イオンは、Si イオンの高濃度分布域で不連続的に濃集分布していた。

1550°C×360 min 試料の反応相内部の微小領域 6 箇所の EPMA 定量分析の結果を Fig. 7 に示す。スポット①および②は、特に CaO 含有量の高い領域であり、分析値より計算した組成式は $(\text{MgO})_{0.172-0.190}(\text{SiO}_2)_{0.554-0.562}(\text{CaO})_{0.273-0.249}$ で表される。同様に算出したスポット③および④の組成式は、 $(\text{MgO})_{0.661-0.660}(\text{SiO}_2)_{0.338-0.339}(\text{CaO})_{0.0012-0.0007}$ であり、スポット⑤および⑥の組成式は $(\text{MgO})_{0.458-0.423}(\text{SiO}_2)_{0.540-0.570}(\text{CaO})_{0.0026-0.0068}$ で表される。

これらスポット①②および⑤⑥は Fig. 8 に示す MgO-SiO₂-CaO 三成分系平衡状態図⁶⁾における 1550°C の液相領域内に位置し、本焼結体の高温域では液相で存在したと考えられる。更に、スポット①および②の組成は当三成分系の最も融点の低い領域(ダイオプサイド付近)の組成を示し本反応により生じた液相組成であろうと思われる。これに対して⑤および⑥は SiO₂(クリストバライト)-フォルステライト二成分系の共融点に近い相で試料冷却時に最初優先的に析出分離した相であろうと推察される。また、スポット③および④は CaO が微量固溶されたフォルステライトである。

以上の結果から、MgO-SiO₂-CaO 三成分系の反応において、MgO 粉体に均一に分布する Ca イオンは低温域では組成の平均化のために石英結晶中に Mg イオンと共に拡散し、石英結晶部と MgO 粉体部の接触域での Ca イオンと Mg イオン濃度が向上する。加熱温度の上昇に伴い MgO-SiO₂-CaO 三成分系の液相が生成した後、この液相が MgO 粉体側へ粒界に沿って移動する。本三成分系では石英結晶部への Ca イオンと Mg イオンの拡散と一定濃度で生ずる液相の MgO 粉体側への移動が同

Fig. 8 Analysed data shown in Fig. 7 are plotted in the isothermal phase diagram of the MgO-SiO₂-CaO system at 1550°C⁶⁾. Numbers in this figure correspond to those in Fig. 7.

時に進行し、上述のような MgO 粉体部でのフォルステライト相生成域の拡大と、同時に Si イオンの MgO 側への供給による石英結晶部の消失を生じ最終的には空孔が生成すると考えられる。このように、CaO 添加量が 0.4% と微量であっても分散している CaO が反応部への移動により、顕著な三成分系の液相生成による反応を生ずる。そのため、二成分系より低い温度域で、SiO₂ 結晶部が欠損し、空隙は広がり、空隙化が始まる。更に温度上昇に伴い液相生成量が増加し、空隙化が急激に進行するものと思われる。

4. ま と め

マグネシア焼結体の耐スポーリング性を改善するため、その微構造制御、特に焼結体内部の気孔径をコントロールをする必要がある。本報告は MgO-SiO_2 二成分系および $\text{MgO-SiO}_2\text{-CaO}$ 三成分系の反応について、 $1400^\circ\text{C}\sim 1600^\circ\text{C}$ での焼結実験を行い、反応相の生成機構および添加原料である石英結晶部の空隙生成機構について検討した。

(1) MgO-SiO_2 二成分系の場合

加熱温度 1400°C 及び 1500°C における MgO と SiO_2 の反応は、石英結晶表面に Mg イオンが体積拡散することによりフォルステライト相を生成する。この生成したフォルステライト相は石英結晶内部の SiO_2 (クリストバライト) と反応して、フォルステライト-クリストバライト界面でエンスタタイトを生成する。このような形態で反応が進行し、最終的には石英結晶全域がフォルステライトとなり、添加した石英結晶の形状を維持したフォルステライト相が存在するものと考えられる。

しかしながら、今回の実験加熱温度 1550°C 以上のよう、エンスタタイトとクリストバライト間の共融点(1543°C)を越える温度域で反応させた場合には液相が生成し、フォルステライト相を介してその液相が MgO 粉体側に移動し、そこでフォルステライト相を生成する。このため石英結晶部は SiO_2 成分が MgO-SiO_2 系液相として MgO 粉体側に移動するため欠損し空隙化するものと考えられる。

(2) $\text{MgO-SiO}_2\text{-CaO}$ 三成分系の場合

本三成分系では加熱温度 1400°C ですでに MgO 粉体側

に液相介在による形態である反応相の生成が認められた。これは 0.4% と微量の CaO の添加にも係わらず、 MgO-SiO_2 二成分系と比べ低温度で $\text{MgO-SiO}_2\text{-CaO}$ 系液相が生成するためであることが明らかとなった。この液相が MgO 粉体側へ移動しフォルステライト反応相の生成域が拡大する。同時に石英結晶部の Si イオンが三成分系の液相として MgO 粉体側へ容易に移行するため欠損し、 MgO 粉体と石英結晶の接触部分に空隙が生じた。

最終的にはこの石英結晶部が空隙化するため、原料である石英結晶の粒径を選定することにより焼結体内部の気孔径の制御が可能であり、微量の CaO が MgO-SiO_2 系の反応を促進することが明白となった。

文 献

- 1) 兼安 彰, 新松 智, 大崎博右(1989): 焼結マグネシアの微構造コントロールに関する検討. 耐火物, **41**, 629.
- 2) Bridley G. W. and Hayami, R. (1965): Kinetics and mechanism of formation of forsterite (Mg_2SiO_4) by solid state reaction of MgO and SiO_2 . *Phil. Mag.*, **10**, 505-514.
- 3) 速水諒三(1967): フォルステライトと SiO_2 の固相反応によるエンスタタイトの生成速度と機構. 窯業協会誌, **75**, 43-347.
- 4) 速水諒三, 小倉 透(1967): マグネシアとエンスタタイトの固相反応によるフォルステライトの生成速度と機構. 窯業協会誌, **75**, 215-220.
- 5) Reser, M. K. (Ed) (1964): The system of MgO-SiO_2 (Fig. 266). *Phase Diagrams for Ceramists*, The American Ceramic Society, 112.
- 6) Reser, M. K. (Ed) (1964): The system of CaO-MgO-SiO_2 (Fig. 598). *Phase Diagrams for Ceramists*, The American Ceramic Society, 210.