尖晶石の合成に關する研究 (第6報)

1700°C に於ける各種鑛化材の鑛化作用に就て

STUDIES ON SYNTHESIS OF SPINEL CRYSTALLINE, VI
For Mineralization of The Mineralizers at 1700°C Heating.

By Choji Noguchi

野 口 長 次

緒 言

尖晶石の合成に關して、第1報(本誌21, 54(622) 25~28) 第2報(本誌21, 54(624) 56~59), 第3報(本誌22, 55(629) 111~115), 第4報(本誌23, 56(631) 40~43)及び第5報(本誌 23, 56(632) 77~82)と報味した。特に第5報では 1535°C に加熱した結果より稍満足する鑛化材として Li, B 化合物の外に Ti, V 化合物が有効であることを述べ、又無添加物に比し「負の焼結作用」を呈するものとして第2屬第1亞屬の Ca, Sr 及び Ba 化合物に特に注意しなければならないことを報告した次第である。

本報に於いては 1700°C に、20分間加熱した結果に就き、主として顯微鏡試験結果を報告することにする。

鑛 化 材 の 種 類

使用したる鑛化材の種類は前報にも示した通りであるが、整理に便なるように試料番號に對する元素名を決定して置きこれを以て鑛化作用の主體をなすものと假定した。即 Li 化合物以下U化合物に至る迄の41元素に對し75種の元素及び化合物を選択した。

試 料 の 調 製

試料調製に使用した原料は化學用最純 MgCO_3 及 Al_2O_3 にして純度高きものである。分析結果は前報に示してある。 MgCO_3 は 1300°C, Al_2O_3 は 1400°C に煅焼して、尖晶石成分の分子比調合として微粉碎した。粉碎混合行程中に微量に混入する SiO_2 その他の不純分に對しては止むを得ないことにした。鑛化材の添加量は 0.03mol % とし試験體の大きさは小型ゼーゲル錐の大きさ、即ち乾燥試料に於て高さ、約 2.8~3.0cm の三角錐である。加熱には東工試式酸素アセチレン瓦斯爐を使用し、その溫度上昇速度は大體 800~900°C 以上に於て 10~15°C/min として上昇し、溫度の測定は補正済の北辰製光高溫度計によつた。試料の加熱最高溫度は 1700°C として、20分間保持した。

試 験 法

加熱試料の考察は主として偏光顯微鏡により結晶の形狀、大きさ、微構造等を觀察することとした。物理的、化學的及びX線試験等は必要なものについてだけ行うことにした。

鏡 檢 結 果 と そ の 考 察

尖晶石の結晶は等軸晶系に屬して、殆んど常に八面體結晶(第1圖)を示すことは既に第1報に示した通りである。そ

第 1 圖

れであるから尖晶石の結晶が最も完全に生成された場合は、八面體結晶の集合であり、その結晶の大きさも益々増大するものと思われる。従つて鑛化材が有効に働いたかどうかは八面體結晶の完全さと、その大きさとの兩觀點から考察せねばならない一般に結晶系の完全なものの程結晶の

大きさも大きく發達している傾向があるが、時々はそのような場合もかなり多い。この形が八面體以外の丸味を帯びた結晶として、しばしば觀察される場合の多いのは、一つは鑛化材の種類によつては晶癖に差を生ぜしめ、八面體の結晶が六面體の面、及び五角十二面體の面等をもつてくるようになることも考えられる。しかしそれよりも形狀を丸くする大きな原因はその結晶の間に觀察される他の結晶及び硝子質の影響によるものであると思われる。高溫度時に於いては一部熔融狀態の物質が結晶の間に生じて居つて、それが溫度の上昇と共に、一方に於いては結晶の發達を促がす作用が著しいと思われるが又ある時期に於いては尖晶石結晶を侵蝕したと思われる形狀を示すものもある。この後者の場合には硝子質の作用によつて結晶が丸味を帯びるようになる。實際に觀察を行つた結果では空隙及び硝子質の存在が相當多量に觀察される。1700°C 加熱以上のものについては特に著しい。このことは鑛化材の作用を考察する際に於いて硝子質及び氣化物質の作用が相當重要なことを暗示していると思われるが、この點については最後の報告で改めて總括的に論議することとして抄略する。

本報に於いては生成結晶の檢略の形狀、大きさ、その生成割合及び他の結晶質物の存否等について觀察した結果につき報告する。

實 験 結 果

以上により得た結果は次のようである。なお試験番號と鑛

化材の種類は元素名により報告するが、それ等の元素及び化合物の内でも最も良結果を得たものについてである。

第 1 表 顕微鏡試験結果 ((1700°C, 20分間加熱保持)

試験 番號	主體添加 化合物の 元素名	結晶形状	直交ニコル	結晶の大 きさ(μ)	生成割合 (%)
1	Li 化合物	丸 形	他種鑛物認 め難し	6~10) 3~5)	70) 30)
2	Be "	八面體形	"	13~16) 6~12)	70) 30)
3	B "	丸 形	"	6~12) 3~5)	30) 70)
4	C "	"	"	6~10) 3~5)	30) 70)
5	F "	"	"	6~10) 3~5)	70) 30)
6	Na "	"	"	8~13) 6~7)	30) 70)
7	Mg "	"	"	6~10) 3~5)	70) 30)
8	Al "	八面體形	"	5~8) 3~4)	40) 60)
9	Si "	丸 形	結晶間隙に直消光 の結晶フォルスデ ライトと思われる ものを認む	6~10) 3~5)	30) 70)
10	P "	"	認め難し	6~10) 3~5)	30) 70)
11	S "	"	"	6~10) 3~5)	60) 40)
12	Cl "	丸形八面體 少しく混在	"	6~10) 5~5)	60) 40)
13	K "	丸 形	"	6~10) 3~5)	50) 50)
14	Ca "	丸 形	他種鑛物 認め難し	6~10) 3~5)	20) 80)
15	Ti "	八面體形	直消光、複屈折 高き結晶が尖晶石 の間隙に多く 生じている	16~20) 10~15) 6~9)	30) 40) 30)
16	V "	"	認め難し	6~10) 3~5)	70) 30)
17	Cr "	丸 形	"	6~10) 3~5)	35) 65)
18	Mn "	"	"	6~10) 3~5)	70) 30)
19	Fe "	"	"	10~13) 6~9)	30) 70)
20	Co "	"	全體青色を呈す	6~10) 3~5)	40) 60)
21	Ni "	"	認め難し	6~10) 3~5)	30) 70)
22	Cu "	八面體及 丸形混合	"	6~10) 3~5)	70) 30)
23	Zn "	八面體形	"	16~23) 1~15) 6~12)	10) 30) 60)
24	Br "	"	"	10~13) 6~9)	30) 70)
25	Rb "	丸 形	"	6~10) 3~5)	60) 40)
26	Sr "	"	"	6~10) 3~5)	20) 80)
27	Zr "	八面體形	"	6~12) 3~5)	70) 30)
28	Mo "	丸 形	"	10~13) 6~9)	30) 70)
29	Pd "	八面體形	他種鑛物 認め難し	6~10) 3~5)	60) 40)
30	Ag "	丸 形	"	6~10) 3~5)	40) 60)

31	Cd化合物	八面體形	他種鑛物 認め難し	10~13) 6~9)	40) 60)
32	Sn "	"	"	7~10) 3~5)	40) 60)
33	Sn "	丸 形	"	10~13) 6~9)	50) 50)
34	Ba "	"	"	6~10) 3~5)	20) 80)
35	Ce "	八面體形	"	10~13) 6~9)	50) 50)
36	W "	八面體形	"	16~23) 13~15) 6~12)	10) 20) 70)
37	Pt "	丸 形	"	6~10) 3~5)	60) 40)
38	Pb "	"	"	10~13) 6~9)	20) 70)
39	Bi "	"	"	10~13) 6~9)	60) 40)
40	Th "	八面體形	複屈折を示す 微結晶がある	10~13) 6~9)	30) 70)
41	U "	丸 形	"	10~13) 6~9)	20) 60)
42	未添加	"	認め難し	6~10) 3~5)	40) 60)

以上のように 1700°C, 20分間加熱保持した試料の顕微鏡試験結果に就いて考察すれば、結晶形状は大體八面體結晶型八面體と丸形結晶の混合型及丸形結晶型の3種に大別し得る。なお結晶生長の大きさの測定に就ては、八面體結晶型は四邊形断面の長徑を、丸形結晶型に就てはその直徑より得たものであるが、1530°C, 30分間加熱保持の場合に比して皆相當の發達を示している。是等の結果より特に興味ある事實として考察されたことは鑛化材の種類により結晶の大きさ及び形状等に相當の差違の存することである。即ち大なる結晶の周圍に微結晶が密集していること、部分的に結晶の大きさに差のあること等が觀察される。この原因に就ては不溶性鑛化材に於てはその混合程度と粒子の大きさ、可溶性鑛化材に於ては乾燥中又は焼結中の再結晶等が尖晶石結晶の生長を單一に、若くは部分的に發達させるのではないと思われる。勿論これらの問題に關しては反應速度の問題として改めて考究せねばならぬと思う。次に正八面體結晶型、八面體+丸形結晶型及び丸形結晶型等の結晶形状に對する各種鑛化材の影響に就ても興味深きものを感じるがそれらに就てはなお今後の研究に俟たねばならぬであらう。次にそれらの代表的寫眞を掲げることとする。

實 驗 結 果 の 總 括

1700°C, 20分間加熱による尖晶石 (MgO·Al₂O₃) の合成に就いて主として顕微鏡試験結果に就き總括すれば次のようである。

(1) 結晶形状と鑛化材との關係

結晶形状に及ぼす鑛化材に就いては3種類に大別することが出来る。

(i) 八面體結晶型を生成した鑛化材 八面體結晶の生成に特有の鑛化作用を示したものは次の13種類である。(試験番號の順序により示す。)

第 2 阿
顯 微 鏡 寫 眞 (試料は 0.03 mol% 添加したもの, 平行ニコル)

(i) No (Li)×350

(ii) No.3(B)×350

(iii) No.9(Si)×350

(iv) No 10(P)×350

(ix) No 13(K)×350

(x) No.14(Ca)×350

(xi) No.34(Ba)×350

(xii) No.42(未添加)×350

(v) No.15(Ti)×350

(vi) No.16(V)×350

(vii) No.23(Zn)×350

(viii) No.36(W)×350

Be, Al, Ti, V, Zn, Br, Zr, Pd, Cd, Sn, Ce,
W, Th

これ等の内 Zn 化合物及 W 化合物は比較的有效である。
特に Zn 化合物に就ては $\text{ZnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (亜鉛尖晶石) の生成
と共に興味ある事實である。

(ii) 八面體, 丸形結晶の混合型を生成した鑛化材 八面體
と丸形結晶との混合結晶を示したものは 2 種類である。

Cl, Cu 化合物である。

(iii) 丸形結晶を生成した鑛化材 八面體結晶を殆んど生
成せずに丸形結晶を示したもので結晶面の發達に影響少いも
のである。即ち次の 26 種類である。

Li, B, C, F, Na, Mg, Si, P, S, K, Ca, Cr,
Mn, Fe, Co, Ni, Rb, Sr, Mo, Ag, Sb, Ba,
Pt, Pb, Bi, U. なお未添加物は丸型に属する。

以上結果の通り鑛化材 (元素及化合物) の種類により, 尖
晶石の結晶形狀に及ぼす影響に就いて, 大體 3 種に區別し得
ることができる。即ち (i) に属する正型鑛化材とも稱する

Be 化合物以下の 12 種類は極めてよく尖晶石八面體の結晶面
發達を助長することが見出された。特に Zn 及び W 化合物
が最も有效である。又 (ii) に属する Cl 及び Cu 化合物は中
性型鑛化材とでも稱す可きであろうがこれは本實驗の 1700°
C, 20 分間加熱反應に於て現れた事實である。このことは
(i) の化合物に比し稍反應速度が緩慢なるか又は後から浸蝕
をうけたものとも思考されるが確實なることはなお今後の研
究に俟たねばならぬであろう。次に (iii) に属する Li 化
合物以下 25 種類は本温度の加熱反應に於いては充分八面體結晶
面を發達し得ない結果を示した。特に 1535°C 以下の加熱温
度に良結果の燒結作用を示した Li, B, Si 及び P 等の化
合物が 1700°C に於ては尖晶石の結晶形狀が八面體に發達し
ていない事實は眞に興味がある。

(2) 直交ニコルによる觀察結果

直交ニコルによる觀察結果に就いては大體次のような化
合物を考慮した。即ちコランダム ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ フォ
ルステライト ($2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$) 等の外 $\text{RO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{MgO} \cdot \text{R}_2\text{O}_3$

化合物群である。而し大部分は鑛化材として量の少き爲か、豫想した程のことも無く又餘りに微結晶の爲か確認するに至らなかつたとも考えられる。但し次の4種類には明に他種化合物を認めた。

(i) Si 化合物添加のものに対しては $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ (ii) Ti 化合物に対しては $\text{TiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 又は $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{TiO}_2$ と推察されるもの又は (iii) Th 及 (iv) U 化合物添加のものに就いては何の化合物が判然としないものを見出した。屈折率は何れも相當に高いようである。この點は更に改めて後に検討することにする。

(3) 結晶生長と生成割合との關係

結晶生長と生成割合との關係は大體同一試料に就いて觀察した場合、大小結晶が混在して居り、殆んど均一な結晶による組織構造を示さないことである。又大型結晶の生成割合にある限度があり多くは少量である。これらの原因に就いては次の點を考慮すべきであろう。

(i) 試料調製時に於ける MgO と Al_2O_3 及び鑛化材との混合割合の影響。特に鑛化材の均一なる分布に就いて考慮せねばならぬ。但し可溶性鑛化材に就いては温度の上昇と共に再結晶の問題を考慮せねばならぬであろう。又瓦斯體に就いては MgO と Al_2O_3 の粒子の大きさ及び分布が必ずしも均一でない以上は鑛化材としての瓦斯體の通過又は集積し易いところがその時の條件により發達してその附近の結晶を生長せしめるのではあるまいかと思考される。

(ii) 鑛化材の添加量の影響。即ち合成反應を促進させる場合に於ける鑛化材の量の問題である。鑛化材としての理想は可及的微量にして然かも結晶生長(結晶面の發達を含む)に有效なることである。量の問題は結局廣義の意味に於いて、濃度の問題となつてくるが本報に於ては $0.03\text{mol}\%$ の添加量の上に就いて試験したのでその詳細に就いては更に追求せねばならぬと考える。

(iii) 加熱温度と反應速度の影響。合成反應促進に關しては温度と持続時間の問題は重要な項目である。特に本研究の様な固體反應の場合に於ては鑛化材中の原子又はイオンの運動によつて MgO 及び Al_2O_3 の原子若しくは分子に對し原子若しくは分子振動或は攪亂を與へて反應の機會を多くして化合或は再結晶を促進せしめやうとするのであるが、その實際機構については液體反應の場合と異つて、十分に検討され

て居ないやうである。既に(1)項に示したように、結晶生長及び構造等に對し、均一なる組織を與へるための一手段としては更に本加熱温度を持続させる必要があることは明なることであろう。

(iv) 硝子質物の結晶生長への影響。このことについては「鏡檢結果とその考察」の項に於いて概略を論じておいたが尖晶石結晶の生長に對して硝子質物が、かなり深い影響のあることが觀察される。 1535°C の加熱温度では硝子質物の存在は非常に確認し難かつたのであるが、 1700°C の加熱温度ではその存在をかなり明瞭に認めることができる。この事實は尖晶石の結晶生長と密接な關係があることが考えられる。その一つは結晶の集合化生長を容易にする問題でありその二は生成硝子質成分の代學的、物理的性質に關する問題である。即ち或る温度に於いて尖晶石結晶(その他の結晶も存在する場合があるが)と硝子質物とが共存し得る時期があると思われるが、この際八面體結晶を發達させるように作用する硝子質物は物理的にも又化學的にも微結晶の集合化作用を容易ならしめるように働くものであり、八面體以外の結晶系を與へるものは、鑛化材の種類には非常な影響のあること勿論であるが、硝子質物より考えた場合は物理的にも、化學的にも不安定性のある成分を有するものであつて、一度生長した結晶を侵蝕することになり、若くは集合化作用の出來ないようにするのではないかと思われる。但しこの問題に關しては後の報告で總括することにする。

要 旨

(1) 本報に於ては尖晶石($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$)の合成試験として MgO 及び Al_2O_3 の分子比調合物を造り、これに75種類の元素及び化合物を鑛化材として $0.03\text{mol}\%$ 添加し、 1700°C 、20分間加熱保持したる試料に對し主として顯微鏡的觀察により、結晶形狀、大きさ及び微構造等を報告した。

(2) 結晶形狀と鑛化材との關係に就いては、これを3種類に大別した。即ち(i)八面體結晶型を生成したもの、(ii)八面體、丸形結晶混合型を生成したもの及び(iii)丸形結晶型を生成したものである。

(3) 平行ニコルによる觀察結果を報告し寫眞の一部を掲載した。

(4) 結晶生長と生成割合との關係につき考察をして報告した。(商工省東京工業試験所) (昭23 9. 27 受附)