マグネサイトのトポタクティックな熱分解

呉 基 東*・森川日出貴・岩井 津 一・赤 尾 勝**

(東京工業大学 工業材料研究所
* 釜山大学校工科大学 材料工学科
** 鹿教湯リハビリテーションセンター)

マグネサイトとその熱分解によって得られたペリクレスとの間の結晶学的方位関係を、高温ワイセンベルグ法及び常温プリセッション法によって決定した。ペリクレスは次の4種類の方位で晶出した。

- (1) $M[1\bar{2}0]/P[\bar{1}\bar{1}2]$, $M(001)/P(111)$
- (2) $M[1\bar{2}0]/P[111]$, $M(001)/P(\bar{1}\bar{1}2)$
- (3) $M[1\bar{2}0]/P[001]$, $M(001)/P(110)$
- (4) $M[1\bar{2}0]/P[110]$, $M(001)/P(001)$

方位関係 (1) のペリクレスは多く存在し、方位関係 (3), (4) のものはまれであった。方位関係 (2), (3) と多分 (4) のペリクレスは元のマグネサイトの c 軸に平行な3回軸が保持されるために、この3回軸で関係付けられる3種類の同価な個体から成り立っている。

マグネサイト仮像を保った無数のペリクレス粒子から成る熱分解生成物は、マグネサイト表面のペリクレスのエピタキシャルな核生成、それに引き続く結晶成長、反応境界面に適宜起こるエピタキシャルなペリクレス核生成とその結晶成長の繰り返しにより理解できる。

(1979年7月7日受付)

Topotactic Thermal Decomposition of Magnesite

Ki Dong OH*, Hideki MORIKAWA, Shin-ichi IWAI and Masaru AKAO**

(Research Laboratory of Engineering Materials, Tokyo Institute of Technology, Yokohama-shi 227)
* Material Engineering Department, Busan National University, Korea
** Kakeyu Rehabilitation Center, Chiisagata-gun 386-03

Crystallographic orientation relationships between the original magnesite and the developed periclase obtained by the thermal decomposition have been determined by high-temperature-Weissenberg and precession methods. The periclase crystals were formed in the following four orientations.

- (1) $M[1\bar{2}0]/P[\bar{1}\bar{1}2]$, $M(001)/P(111)$
- (2) $M[1\bar{2}0]/P[111]$, $M(001)/P(\bar{1}\bar{1}2)$
- (3) $M[1\bar{2}0]/P[001]$, $M(001)/P(110)$
- (4) $M[1\bar{2}0]/P[110]$, $M(001)/P(001)$

The orientation (1) was major, while the orientations (3) and (4) were minor. The periclase crystals formed with the orientations (2) and (3) presumably as well as (4) consisted of three kinds of equivalent individuals which were related by the three fold axis of the original magnesite.

One of the possible mechanism for the formation of magnesite pseudomorphs consisting of numerous orientated periclase crystals is as follows; The nuclei of periclase initially formed by epitaxial growth on the magnesite surface by means of vapour deposition or surface diffusion grow to orientated crystals. On repeating the occasional epitaxial formation of periclase nucleus at reaction boundary and its crystal growth, a magnesite crystal decomposes into an aggregate of orientated periclase crystals.

[Received July 7, 1979]

Key-words : Magnesite, Topotactic decomposition, Periclase, Epitaxial surface growth

1. 緒 言

二、三の研究者は単結晶X線法によって、カルサイト型炭酸塩とその熱分解生成物の間の結晶学的方位関係について研究した。野田ら¹⁾はカルサイトの [001] とカルシアの [111], [110], [100] が平行であり、これらの中で [111] が平行な場合が最も多いと報告した。また元のカルサイトの [001] とカルシアの [112] が平行である可能性についても言及した。Haul ら²⁾はドロマイトを 600°C に加熱すると単結晶的なはん点を与える方位性のカルサイトと一様なデバイ環を与える方位性のないペリクレーズに分解し、更に 800°C では方位性のあったカルサイトも方位性のないカルシアに分解すると報告した。Bernal ら³⁾は FeCO_3 とその熱分解生成物の FeO 及び Fe_3O_4 (ともに立方晶系) との間には、 FeCO_3 の 3 回軸と 2 回軸が保持される方位関係があると報告した。

著者らはアルティナイト $[\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]^{4) \sim 6)}$ 、ネスクエオナイト $(\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O})^{7) \sim 9)}$ 、ハイドロマグネサイト $[\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]^{10) \sim 12)}$ 、マグネサイト $(\text{MgCO}_3)^{13) \sim 15)}$ 等の一連の炭酸マグネシウム塩の結晶構造や加熱変化の研究を行っている際に、水熱合成法によって大きさ 0.1 mm の透明な球形面体のマグネサイト単結晶¹³⁾を得た。この単結晶の熱分解反応によって晶出したペリクレーズを単結晶 X 線法で検討¹⁴⁾した結果、晶出したペリクレーズは高度の配向性を持っていることを報告した。本研究では、マグネサイトと熱分解で生じたペリクレーズとの方位関係を高温ワイセンベルグカメラ¹⁶⁾とプリセクションカメラを用いて研究し、その熱分解の機構を検討した。

2. 実 験

大きさ 0.1 mm の合成マグネサイト単結晶をアルミナセメントで石英ガラスのキャピラリーに接着し、回転軸がマグネサイトの $[1\bar{2}0]$ になるように高温ワイセンベルグカメラに取り付けた。まず常温で 0 層 $[1\bar{2}0]$ 軸ワイセンベルグ写真を撮影し、次に昇温速度 10°C/min で加熱し、測定点に達すると温度を一定に保ち、常温の場合と同じ振動範囲で 0 層の高温ワイセンベルグ写真を撮影した。測定は Ni フィルターで単色化した $\text{Cu K}\alpha$ 線を用い、700°C~800°C の範囲で行った。

高次層の高温ワイセンベルグ写真は非常に広がったペリクレーズの回折はん点を与えたので方位関係を調べるには有効でなかった。したがって、ワイセンベルグ写真の回転軸 $[1\bar{2}0]$ 方向の情報を得るために、高温ワイセンベルグ写真を撮影した後にゴニオメータヘッドをそのままの状態でプリセクションカメラに移し、同一の試料を用いて常温でプリセクション写真を撮影した。測定は Zr フィルターで単色化した $\text{Mo K}\alpha$ 線を用いた。

3. 実 験 結 果

3.1 振動写真

800°C に加熱したマグネサイトの $[1\bar{2}0]$ 軸の X 線振動写真¹⁵⁾には、ペリクレーズの 200 と 220 のデバイ環に沿った弧状のはん点が認められた。したがって、晶出したペリクレーズ結晶は高度の配向性を持っていることが明らかである。200 はん点が示す層線間隔は広がっているはん点から求めた 3.6~4.0 Å と、非常に広がっているはん点から求めた 2.4~2.5 Å と 5.8~8.0 Å の 3 種類である。[100] を回転軸とした場合には 200 は 0 層に現れ、[110] と [111] を回転軸とした場合には層線間隔はそれぞれ 3.0 Å と 3.7 Å が期待され、[112] の場合には 2.6 Å と 5.2 Å、[113] の場合には 2.3 Å と 7.0 Å が期待される。したがって 3.6~4.0 Å の層線間隔は [111] 回転軸と、2.4~2.5 Å と 5.8~8.0 Å の層線間隔は [113] 回転軸と一致し、可能な回転軸としてペリクレーズの [111] と [113] が考えられる。[112] 回転軸から期待される 200 はん点は振動写真には存在しないが、このことは [112] 回転軸の可能性を否定するものではない。また [100] や [110] 回転軸の可能性も同様に残っている。

3.2 ワイセンベルグ写真

図 1 に 800°C に加熱したマグネサイトの 0 層ワイセンベルグ写真を示す。この写真の回転軸は元のマグネサイ

Fig. 1. 0-layer Weissenberg photograph of periclase obtained by heating magnesite at 800°C in situ. Oscillation about $[1\bar{2}0]$ of the original magnesite.

Fig. 2. Reciprocal lattice points and their intensities of the developed periclase observed on the Weissenberg photograph of Fig. 1.

トの $[1\bar{2}0]$ と一致し、元のマグネサイトの a^* 軸と c^* 軸は図1中に矢印で示した。図1には、ペリクレースの 111, 200, 220, 311, 222, 420, 422 のはん点が認められた。強度の弱い 400, 331 のはん点は認められなかった。なお、図1中の弱い粉末線はアルミナセメントによるものである。ワイセンベルグ写真上に認められたペリクレースのはん点を、元のマグネサイトの a^* 軸と c^* 軸を座標軸とする逆格子面書き換え、図2に示した。

3.3 プリセッション写真

$[1\bar{2}0]$ 軸のワイセンベルグ写真では、マグネサイト構造中の酸素原子の最密充てん面 (001) に平行な逆格子面は観測できない。この逆格子面をみるために、同一の試料を使って常温で0層プリセッション写真を撮影し、図3に示した。写真には、200, 220, 222 のはん点が6回対称の位置に認められる。これは元のマグネサイトの3回軸が晶出したペリクレースに受けつがれることを意味している。

3.4 結晶学的方位関係

振動写真から得られた一部の共軸関係とワイセンベルグ及びプリセッション写真上の各はん点の位置と数から

Fig. 3. 0-level precession photograph of the same periclase crystal as used for the Weissenberg photograph of Fig. 1. Note the existence of six-fold axis along the original c axis of magnesite.

次のような方位関係を得た。

- (1) $M[1\bar{2}0]//P[\bar{1}\bar{1}2]$, $M(001)//P(111)$
- (2) $M[1\bar{2}0]//P[111]$, $M(001)//P(\bar{1}\bar{1}2)$
- (3) $M[1\bar{2}0]//P[001]$, $M(001)//P(110)$

図4-1, 2, 3にそれぞれ方位関係(1), (2), (3)の指数付けを示した。方位関係(1)は、野田ら¹⁾がカルサイトについて最も多く存在すると報告した方位関係に含まれ、Bernal ら²⁾が FeCO_3 について報告したものと同一である。図3のプリセッション写真に認められる6回対称を示す強い 220 反射はこの方位関係によるものである。方位関係(2)に基づく 222 反射も、図3のプリセッション写真上で6回対称の位置に認められることから、元のマグネサイトの3回軸により同価な3種類の方位の

Fig. 4-1. Reciprocal lattice points of periclase due to the orientation (1).

Fig. 4-2. Reciprocal lattice points of periclase due to the orientation (2). Equivalent reciprocal points produced by the persistence of three-fold axis of magnesite are marked by the shaded circles.

Fig. 4-3. Reciprocal lattice points of periclase due to the orientation (3). Equivalent reciprocal points produced by the persistence of three-fold axis of magnesite are marked by the shaded circles.

異なるペリクレス結晶（以下、擬似双晶という）が生成したことが明らかである。言い換えればペリクレスの $[112]$ を3回軸として対称操作を行った時に生じる逆格子点も観測されるようになる。この擬似双晶によるペリクレスの回折はん点は図1のワイセンベルグ写真上では以下の位置に認められる。すなわち $[\bar{1}\bar{1}2]$ に垂直で、振動写真の回転軸 $[111]$ と 121.5° 傾いた方向に $[1\bar{3}1]$ 又は $[\bar{3}1\bar{1}]$ があるので、ペリクレスの回折はん点が広がっていることを考慮に入れると、これらの軸を回転軸としたペリクレスの0層写真も重なってワイセンベルグ写真上に撮影されねばならない。擬似双晶により新しく現れる逆格子点は220のみであり、 $[\bar{1}\bar{1}2]$ 軸と 73° 傾いた方向に存在し、図4-2中に陰をつけた丸印で示した。方位関係(3)のペリクレスも同様にペリクレスの $[110]$ 軸を3回軸とする擬似双晶が存在する。プリセッション写真上では6回対称の位置に200が認められることに相当する。すなわち $[110]$ に垂直で、振動写真の回転軸 $[001]$ と 125.3° 傾いた方向に $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ 又は $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$ があるので近似的にはこれらの軸を回転軸としたペリクレスの回折はん点、図4-2の黒丸の逆格子点を 90° 回転した逆格子点が重なって現れる。プリセッション写真上の弱い200の強度からこの方位関係(3)を保って晶出するペリクレスの量は少ないことが明らかになった。

以上の3組の方位関係によりワイセンベルグとプリセッション写真上に認められた大部分の回折はん点は説明された。マグネサイト c^* 軸付近に認められる極めて広がった200回折はん点（図2では c^* 軸から 8° 離れた2個のはん点として図示）のみが残される。野田ら¹⁹はカルサイトの c 軸とカルシアの $[100]$ が平行であると報告しているので、この200は、

(4) $M[\bar{1}20]/P[110]$, $M(001)/P(001)$

の方位関係に属すると推察される。200以外の回折はん点が認められないので、この方位関係を保って晶出するペリクレスは極めて少ない。また方位関係(2)、(3)に認められた擬似双晶の存在は強度が弱いために明らかでない。

以上の4種類の方位関係を保って晶出するペリクレスの外に、元のマグネサイトと方位関係を全く保たないで晶出するペリクレスも存在することは振動写真のデバイスに沿った粉末線からも明らかである。

4. 考 察

マグネサイトとその加熱分解生成物のペリクレスとの間には共軸関係が存在することが明らかになった。これらの共軸関係はダイアスポアとその加熱分解生成物のコランダムとの間の共軸関係¹⁷⁾のように単結晶から単結晶的双晶へ変化する互いの軸の間の不一致が極めて小

いものではない。本研究で明らかになった4種類の方位関係のうち、(1)は熱分解反応中も酸素原子のパッキングが保持される不均一反応機構¹⁸⁾で説明されるものである。ペリクレスの晶出には、マグネシウム原子はペリクレスを作るように、炭素原子は炭酸ガスを作って放出されるように互いに拡散して原子の再配列が行われる際に、理想的でなかった酸素原子パッキングが規則正しいものになると同時に c 軸方向の六方密充てんが立方密充てんになることが必要である。方位関係(2)の場合には酸素原子のパッキング面がマグネサイトとペリクレスで 19° 傾斜しており、単純に不均一反応機構で説明されるものではない。方位関係(3)、(4)は晶出されるペリクレスの量は少ないが、酸素原子のパッキングだけを基本とした反応機構では理解できない。

ダイアスポアからコランダムの晶出は1種類の方位関係を保って反応が起こり、放出される酸素原子の割合はダイアスポア中の酸素原子の1/4と低い。ダイアスポア仮像は外見上密であり、ところどころに孔が観察される。一方マグネサイトからペリクレスの晶出は4種類の方位関係を保って反応が起こり、放出される酸素原子の割合は2/3と高い。マグネサイト仮像は無数の粒状のペリクレスから構成されている。ペリクレスがマグネサイト構造中の酸素原子のパッキングを保って晶出するならば理想的には1種類の方位関係しか存在せず、その仮像は粒状の集合体ではなく、無数の孔や割れ目のあるスポンジ状であろう。したがってマグネサイトの熱分解については不均一反応機構と類似した別の反応機構を考える必要がある。熱分解生成物が元の化合物の表面にエピタキシャルに成長する¹⁹⁾と言う考えがある。この場合には陽イオンも陰イオンも元の位置から移動して別の位置で再配列することが不均一反応機構と異なっている。このエピタキシャル表面成長を仮定すればマグネサイトの分解反応はある程度説明できる。すなわち、マグネサイト表面に気相又は表面拡散で運ばれた原子がマグネサイトとある方位関係を保ってエピタキシャルに結晶化し、ペリクレスの結晶核が生成する。熱分解反応がマグネサイト表面から内部に進行するにしたがい、ペリクレスの結晶核は気相又は表面拡散で運ばれた原子により次第に成長し、炭酸ガスはペリクレス粒子間を通して放出される。更に反応が進むとマグネサイトの表面と結晶成長するペリクレスの距離が大きくなるために、最初の段階と同様にマグネサイトの表面にエピタキシャルに結晶核が生成する部分も生じるようになり、これが成長することにより無数の粒子から構成された、多孔質の、元のマグネサイトの仮像を保った、しかも共軸関係を保ったペリクレスの生成が可能であると思われる。この際、酸素原子のパッキング面が 19° 傾斜している方位関係(2)の結晶核もマグネサイト表面の状態によ

つては生成され、成長する。この可能性は、酸素原子のパッキングが保持される不均一反応機構の場合よりも酸素原子も移動するエピタキシャル表面成長機構の方がはるかに大きいと思われる。

5. 総 括

マグネサイト単結晶とその加熱分解により生じたペリクレスとの共軸関係を高温ワイセンベルグカメラとプリセッションカメラを用いて検討し、次の結果を得た。

(1) 本文中に示した4種類の方位関係が明らかにされた。晶出したマグネシアの量は方位関係(1)が最も多く、(3)、(4)は少なかった。

(2) 方位関係(2)、(3)、(4)のペリクレスは元のマグネサイトのc軸に平行な3回軸が分解反応を通して保存されるために3種類の方位の異なる結晶から成り立っている。

(3) 最も多い方位関係(1)のペリクレスの晶出だけについては酸素原子のパッキングが反応中を通して保存される不均一反応機構で説明できる現象であるが、4種類もの方位関係が存在するマグネサイトの熱分解全体を説明できない。本研究では多種類の方位関係の存在をも説明できるように不均一反応機構を変形し、エピタキシャル表面成長による核生成を導入し、熱分解反応の解積を試みた。

文 献

1) 野田稲吉, 桑原辰雄, 窯協, 52, 142-45 (1944)。

- 2) R.A.W. Haul and H. Wilsdorf, *Acta Cryst.*, **5**, 250-55 (1952).
- 3) J.D. Bernal, D.R. Dasgupta and A.L. Mackay, *Clay Minerals Bull.*, **4**, 15-30 (1959).
- 4) S. Iwai, H. Aoki, T. Shimamune and H. Morikawa, *Am. Mineral.*, **55**, 1055-58 (1970).
- 5) S. Iwai, H. Tagai and H. Aoki, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **384**, 191-92 (1971).
- 6) M. Akao and S. Iwai, *Acta Cryst.*, **B 33**, 3951-53 (1977).
- 7) 岩井津一, 室谷 寛, 森川日出貴, 青木秀希, 窯協, **77**, 411-17 (1969).
- 8) K. Oh, M. Akao, H. Morikawa and S. Iwai, *Bull. Tokyo Inst. Tech.*, **120**, 29-34 (1974).
- 9) S. Iwai, Y. Sotome, H. Aoki and H. Morikawa, *Am. Mineral.*, **56**, 628-29 (1971).
- 10) M. Akao, F. Marumo and S. Iwai, *Acta Cryst.*, **B 30**, 2670-72 (1974).
- 11) M. Akao and S. Iwai, *Acta Cryst.*, **B 33**, 1273-75 (1977).
- 12) M. Akao and S. Iwai, *Report of the Res. Lab. Eng. Mat., Tokyo Inst. Tech.*, **4**, 29-41 (1979).
- 13) K. Oh, H. Morikawa, S. Iwai and H. Aoki, *Am. Mineral.*, **58**, 339-40 (1973).
- 14) K. Oh, H. Morikawa, S. Iwai and H. Aoki, *Am. Mineral.*, **58**, 1029-33 (1973).
- 15) 呉 基東, 森川日出貴, 岩井津一, 青木秀希, 窯協, **82**, 442-46 (1974).
- 16) S. Iwai, H. Tagai, M. Kato and T. Shimamune, *Bull. Tokyo Inst. Tech.*, **103**, 105-10 (1971).
- 17) S. Iwai, H. Yamamoto, H. Morikawa and M. Isobe, *Mineral. J.*, **7**, 137-58 (1973).
- 18) M.C. Ball and H.F.W. Taylor, *Mineral. Mag.*, **32**, 754-66 (1961).
- 19) H.F.W. Taylor, 私信 (1979).

論文・Paper

テトラカルシウムアルミノフェライト-セッコウ系の エトリンガイト生成期における水和反応速度と鉄の挙動

福原 実・後藤 誠史・浅賀 喜与志・大門 正機

近藤 連一・小野 吉雄*

(東京工業大学 工学部 無機材料工学科)
(* 小野田セメント(株) 中央研究所)

テトラカルシウムアルミノフェライト, $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, のセッコウ存在下でのエトリンガイト生成期における反応機構の考察を行った。

水和生成物は, Fe をわずかに含むエトリンガイト及びゲル状の黒色の粒子であった。この黒色の粒子は Fe 成分に富んでおり, 未反応 $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ と外形が非常に似ていることにより, 未反応 $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ より Ca 成分及び, Al 成分が溶出して生成したものと考えられる。

反応機構の解析はコンダクションカロリメーターを用いた熱測定の結果より行った。その結果 $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ の元の場所に生成している水和反応物層中の拡散がエトリンガイト生成反応の律速段階であることが判明した。

(1979年10月4日受付)