

Al₂O₃-MgO系

1. スピネルの結晶構造および特性

Al₂O₃-MgO系には、唯一の化合物：スピネルがある。始めに、スピネル (MgAl₂O₄) の結晶構造を説明する。

スピネル結晶は、図1に示されるように、酸素が立方最密充填の配列をとり、その中で4つの酸素原子に囲まれた四面体間隙に、Mgなど2価の金属イオンがその1/8を占め、更に6つの酸素原子に囲まれた八面体間隙に、Alなど3価の金属イオンがその1/4を占めている。これは「正スピネル」と呼ばれるものである。MgやAlの位置に様々な原子が置換し、スピネル構造を有するいろいろな組成の結晶がある。それらはスピネル族化合物と呼ばれる。例えば、耐火物に関連するものでは、FeCr₂O₄ (chromite), MgCr₂O₄ (magnesiochromite), FeAl₂O₄ (hercynite) などである。

しかしながら、「逆スピネル」と呼ばれる構造を有するものもある。それは、3価イオンの半分が四面体間隙を占め、残り半分が八面体間隙を占めるものであり、Fe₃O₄ (magnetite), FeMgFeO₄ (magnesioferrite), FeTiFeO₄ などがある。

図2(A)は、MgO-MgAl₂O₄系の、(B)は、MgAl₂O₄-Al₂O₃系の相平衡状態図である。{(A)図はmass%で、(B)図はmol%で表示されている}

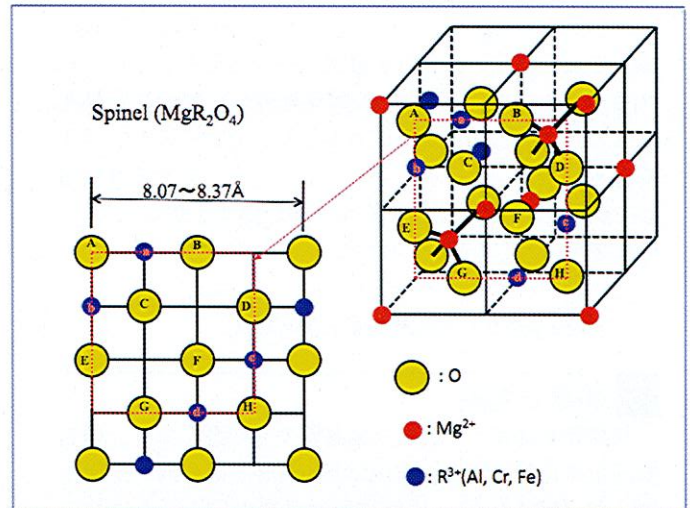
スピネルの化学組成式は、一般的にMgAl₂O₄と記されるが、図2の相図から読み取れるように、高温ではMgAl₂O₄にMgOが固溶するものとAl₂O₃が固溶するものがあり、広い組成範囲を取る。この固溶は、 $3Mg^{2+} \rightleftharpoons 2Al^{3+}$ の置換によって生じ、スピネルの結晶構造が保たれた結晶である。スピネルにMgOが固溶する場合には、2つのAl原子が3つのMg原子に置換することになるが、図1から読み取れるように、スピネル結晶構造には、イオンが入り得る空隙があり、この置換が可能である。図2の相図から見ると、最大固溶量は、共融温度 (MgO-MgAl₂O₄系では1995°C、MgAl₂O₄-Al₂O₃系では1975±5°C) で生じ、MgOが固溶する場合は、(A)図から (39 mass%MgO-61mass%Al₂O₃) の固溶体すなわち62MgO・38Al₂O₃ (Mg₃₁Al₃₈O₈₈) 組成の、Al₂O₃が固溶する場合は、(B)図から15MgO・85Al₂O₃すなわちMg₃Al₃₄O₈₄組成のスピネルとなる。

スピネルは、立方晶系であり、格子定数 (a=0.80831 nm), 密度 (3.58x10³kgm⁻³), 融点 (図1の状態図では2105±15°C, JANAFの熱力学データ表では2135°Cと

報告されており、確定していない)、膨張係数 (7.9±10⁻⁶ (25~1000°C)), 熱伝導率 (5.4Wm⁻¹K⁻¹(1200°C))、である。

他方、図2(A)の相図によれば、ペリクレス結晶へAl₂O₃が約1500°C以上で固溶しはじめ、1995°Cで最大固溶量となり、(83%MgO-17mass%Al₂O₃) すなわち (92% MgO-8mol%Al₂O₃) 組成の固溶体が形成される。この固溶体構造を図3に示す。MgOは、NaCl構造と同じで、立方晶系に属し、Al₂O₃との固溶体は、{3Mg²⁺→2Al³⁺+ (陽イオン空孔)} の置換によって形成され、上述のスピネルs.s.の構造とは異なる。

(A)



(B)

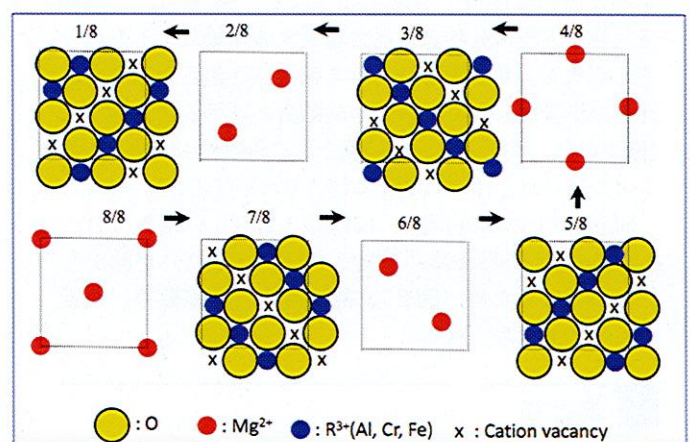


図1 正スピネルの結晶構造 {(A): 立体図形、(B): 単位胞を八等分して元素の位置を示し、順次重ね合わせることで単位胞となる}

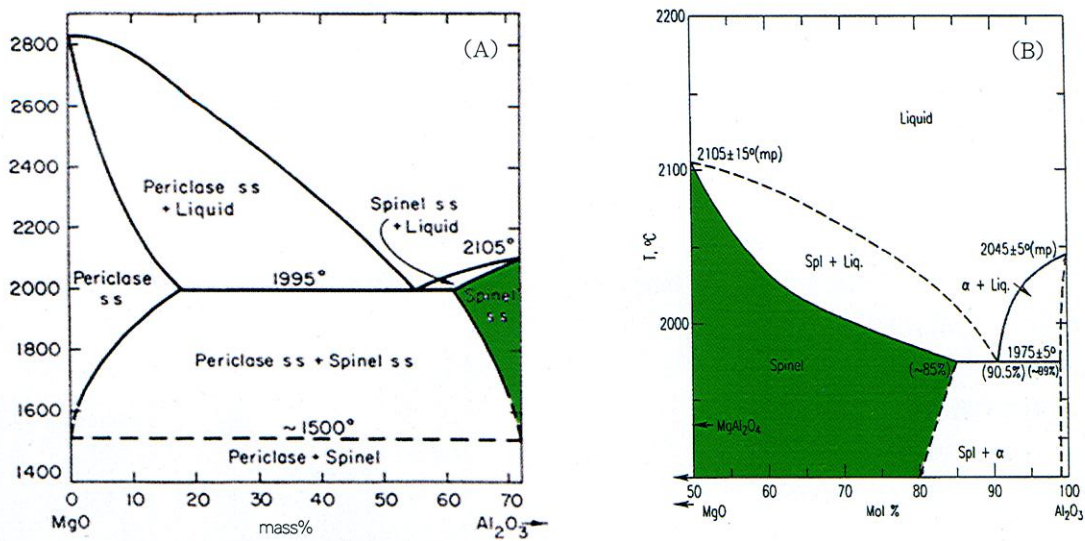


図2 Al₂O₃-MgO系相平衡状態図 {(A) : MgO-MgAl₂O₄系¹⁾}, (B) : MgAl₂O₄-Al₂O₃系²⁾}

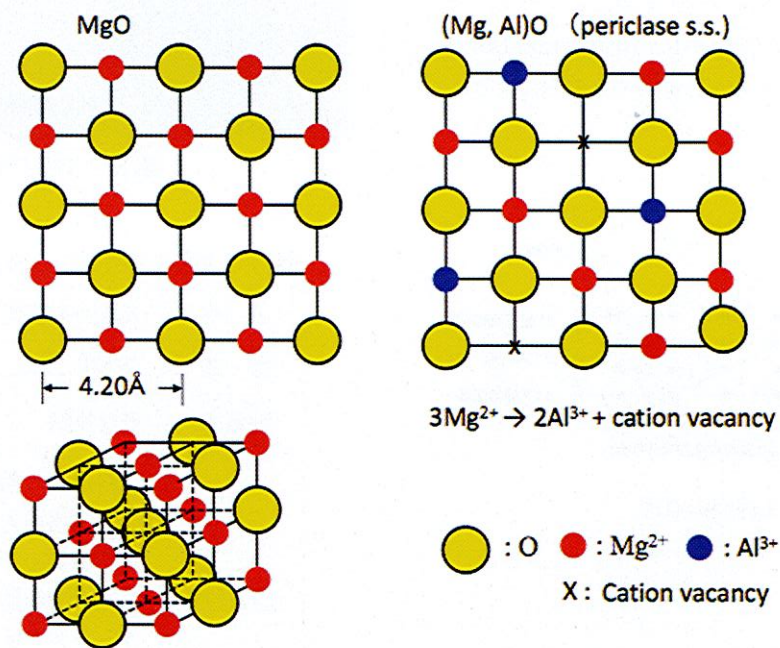


図3 Al₂O₃が固溶したMgOの結晶構造

2. スピネル質耐火物

スピネルを主体として、MgOに富むマグネシアースピネル質れんがから、Al₂O₃に富むアルミナースピネル質れんがまで、MgO/Al₂O₃比の広い範囲の耐火物が製造されている。

一般的に、スピネル質れんがは、耐スポーリング性、高温強度、耐スラグ侵食性に優れる。マグネシアースピネル質れんがは、セメントロータリキルン内張り用として主要な耐火物となっている。

文献

- 1) Phase Diagrams for Ceramists Vol. I p.110, Fig.259 (1964)
- 2) ibid. Vol. XIII、p.95 Fig. 1036 (2001)

(研究所所長 山口 明良)