

氏 名	速 水 諒 三 はや み りょう ぞう
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	論 工 博 第 478 号
学位授与の日付	昭 和 47 年 1 月 24 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 2 項 該 当
学 位 論 文 題 目	MgO-SiO₂ 系の固相反応に関する研究

論文調査委員 (主 査)
教 授 田 代 仁 教 授 功 刀 雅 長 教 授 神 野 博

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は MgO-SiO₂ 系の固相反応の機構に関して研究した成果をまとめたもので、緒言と 5 章の本論および総括よりなっている。

緒言では本研究の背景と目的が述べられている。

第 1 章ではサーペンチンからフォルステライトが生成する機構を調べた結果をまとめている。まずサーペンチンを加熱しフォルステライト結晶を析出させる場合に、加熱によるサーペンチンの脱水速度が小さいほどフォルステライト結晶の析出速度が大きいことを確め、その理由は、脱水速度が大きい場合には、サーペンチン結晶中のプロトンが隣り合った水酸基と結合して水を生成し、これが結晶外に逃散する際に結晶中の酸素の配列を乱すのに対して、脱水速度が小さい場合には、プロトンが結晶中の酸素の配列を乱すことなく結晶粒界などの特定部分まで拡散しそこで水酸基と反応するために、脱水サーペンチン中の酸素の配列の秩序は残存し、フォルステライトの結晶析出が容易となるためであると説明している。またサーペンチン中のほとんどすべての Mg²⁺ イオンがフォルステライトの形成に関与することを確め、サーペンチンが脱水する際にはフォルステライト組成の無定形相の領域とシリカ組成の無定形相の領域とが形成されることを骨子とする反応機構を提案している。なお脱水サーペンチンを 600°C から 800°C の間で 50°C おきに段階的に昇温すると、温度を上昇するごとに新たにいくらかのフォルステライトが短時間に析出するが、温度が一定である間は時間を延長してもその量はほとんど増大しないことから、再結晶化の活性化エネルギーは 80 から 95 k cal/mol の範囲に分布すると推定している。

第 2 章ではマグネシアとシリカの反応機構を粉末混合物および接触反応カップルを用いて調べ、反応は拡散律速で MgO 成分が SiO₂ 側へ侵入することによって進行すること、反応の拡散エネルギーは約 80 k cal/mol であること、および主反応生成物であるフォルステライトと未反応のシリカの間にエンスタタイトの薄い層が生成することを確め、反応は MgO/2MgO · SiO₂/MgO · SiO₂/SiO₂ の相系列を保ちながら進行することを明らかにしている。

第3章ではマグネシアとエンスタタイトの反応機構を粉末混合物および接触反応カップルを用いて調べ、反応は拡散律速で MgO 成分がエンスタタイト側へ侵入することによって進行すること、反応の活性化エネルギーは $100\text{--}110\text{ k cal/mol}$ であることを確め、またこの反応速度定数がマグネシアとシリカの反応速度定数にくらべて数倍大きいのは、後者の反応の際に生成するフォルステライトとシリカの間にエンスタタイト層が生成するためであると説明している。

第4章ではフォルステライトとシリカとの反応機構を粉末混合物を用いて調べ、反応界面においてエンスタタイトがフォルステライト側にもシリカ側にも生成することを確め、その理由はフォルステライト中の MgO 成分がシリカ側に拡散しエンスタタイトを生成すると同時に、 MgO 成分を失ったフォルステライトもエンスタタイトに変るためと説明している。また反応速度定数はマグネシアとシリカ二成分系よりなる系の諸反応のうちでは最も小さく、その活性化エネルギーは $100\text{--}120\text{ k cal/mol}$ であることを確めている。

第5章ではマグネシアとシリカの気相反応機構について調べ、マグネシアとシリカを空隙を介した状態で加熱する場合、マグネシア表面上に運ばれるシリカの量はシリカ表面上に運ばれるマグネシアの量より多いことを確め、これより気相を介しての反応は上記の固相反応では重要な役割を演じていないと推論している。

総括では、上記の各章で得られた結論をとりまとめ、その成果を明らかにしている。

論文審査の結果の要旨

MgO-SiO_2 の固相反応の機構については従来からかなり多数の研究があるが、なお不明の点が多い。著者はこの系の反応の中より、均一系の反応としてはサーペンチンから珪酸マグネシウムが生成する反応を、不均一系の反応としてはマグネシアとシリカの反応、マグネシアとエンスタタイトの反応、およびフォルステライトとシリカの反応をとり上げ、これらの反応によって生成する物質をX線分析で定量することによって、反応量と反応温度および時間との関係を求め、また必要な場合は接触反応カップルを用い、異種物質の反応面附近の反応物の生成状態を光学顕微鏡およびエレクトロンマイクロプローブなどによって詳細に調べ、反応機構の解明に努めた。この論文はその結果をまとめたもので、主な成果は次の通りである。

(1) サーペンチンを加熱した時におこる脱水反応および脱水によって生成した無定形相のフォルステライト結晶への変化に関して、脱水が緩慢であれば結晶化は急速に進行することを見出し、脱水が緩慢であれば脱水後もサーペンチン構造の乱され方が少ないために、サーペンチンと構造の類似したフォルステライト結晶が加熱によって生成し易いと説明した。また脱水サーペンチンを $650\text{--}850^\circ\text{C}$ 間で段階的に 50°C ごとに昇温する場合、各温度で始めはフォルステライト結晶が急速に析出するが、その析出量は短時間でほとんど一定値に達し、その量を増加するには昇温が必要なことを確め、脱水無定形サーペンチンからフォルステライト結晶が析出する反応の活性化エネルギーは上記の温度範囲で 80 から 95 k cal/mol の範囲に分布すると推定した。

なおサーペンチンを加熱する場合、 1000°C 以上でフォルステライトのみが生成し、しかもその量はサ

ーペンチン中の Mg^{2+} イオンのすべてがフォルステライトの生成に関与すると考えた場合の値に近いことを確め、加熱の始めにサーペンチン結晶中では Mg^{2+} および Si^{4+} イオンとプロトンの位置の交換が起こり、次にフォルステライトとシリカが析出するとの新しい反応機構を提案した。

(2) マグネシアとシリカの反応では、 MgO 成分がシリカ側へ拡散侵入し、フォルステライトとエンスタタイトが生成し、反応はマグネシア/フォルステライト/エンスタタイト/シリカの相系列を保ちながら進行すること、マグネシアとエンスタタイトの反応では、 MgO 成分がエンスタタイト側へ侵入し、フォルステライトが生成すること、およびフォルステライトとシリカの反応では、フォルステライト中の一部の MgO 成分がシリカと反応しエンスタタイトが生成すると同時に、 MgO 成分を失ったフォルステライトがエンスタタイトに変ることを明らかにした。また上記反応の中でフォルステライトとシリカの反応についてはなお今後の検討を必要とするが、他の反応は少なくとも MgO の拡散により律速されること、およびマグネシアとエンスタタイトの反応の速度定数はフォルステライトとシリカの反応の速度定数より大きいことを確めた。

(3) マグネシアとシリカの結晶を空气中で離して加熱する場合、シリカ表面上に運ばれるマグネシアの量よりマグネシア表面上に運ばれるシリカの量が多いことを見出し、これより粉末を使用する固相反応で気相を介しての反応は重要な役割を演じていないことを確めた。

以上要するに、本論文は MgO-SiO_2 系の固相反応に関して、反応速度の定量的測定および反応界面状態の観察を行い、固相反応機構の解明に必要な新しい知見を提供するものであって、学術上、工業上貢献するところが少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として価値あるものと認める。