

氏 名	小 西 昭 夫 こにし あき お
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	論 工 博 第 554 号
学位授与の日付	昭 和 47 年 9 月 25 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	酸化物 2 成分系の固相反応に関する研究

(主 査)
論文調査委員 教授 功刀雅長 教授 神野 博 教授 吉沢四郎

論 文 内 容 の 要 旨

この論文は、酸化物 2 成分系として $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$, $\text{SiO}_2\text{-CaO}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$, $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ および $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ 系をとりあげ、750~1700°C の温度範囲の固相反応について、X線解析、示差熱分析、電子顕微鏡観察などの手段により、その反応機構を究明した結果をまとめたものであって、本文は 6 章よりなっている。

第 1 章では、 $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ の 2 成分系の固相反応において生成する ZrSiO_4 について、この生成反応を促進させる添加物を見い出すために、 ZrO_2 と SiO_2 との等モル比混合物に各種の添加物を少量加え、900~1500°C の温度範囲で熱処理し、 CuO , PbO および CdO をそれぞれ添加した場合が、 ZrSiO_4 の生成反応を促進することを認めている。つぎに、その反応の機構として、何れの場合にもこれら金属酸化物の添加により、 SiO_2 の変態の転移が起り、転移の過程において、 SiO_2 と ZrO_2 との反応性が増大し、 ZrSiO_4 の生成が促進されることを確めている。

第 2 章では、 SiO_2 および GeO_2 の変態の転移について究明し、(1) 石英からクリストバライトへの転移については、石英から非晶質シリカを経て、クリストバライトへと転移すること、(2) GeO_2 では、添加物を加えない時には 1000°C で 28 時間加熱しても六方晶系から正方晶系への転移は起らないが、 Li_2CO_3 を添加すると、760°C 付近の温度から、上記の転移がはじまること、(3) Li_2CO_3 の添加によりゲルマン酸塩が生成し、六方晶系の GeO_2 の構造が乱れ、非晶質とみなされる中間相をへて正方晶系の GeO_2 への転移が促進されることなどを結論している。

第 3 章では、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 系の固相反応およびその生成物である Al_2TiO_5 の水素による還元反応について究明し、(1) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ とアナターゼ型の TiO_2 との混合物を、1400°C 以上に加熱すると Al_2TiO_5 の生成が認められること、(2) Al_2TiO_5 を水素の雰囲気中で 1500°C に加熱すると、まず Ti^{4+} が還元されて生成した Ti^{3+} が Al^{3+} と置換固溶し、さらに還元が強くなると、アノソバイトに近い構造にまで置換固溶が進むことなどを確めている。

第4章では、 $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2 \rightarrow 2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2 + \text{CaO}$ の熱分解反応に及ぼす少量の添加物の影響について究明している。その結果、(1) $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ に少量の各種添加物を加え、それぞれ 1200°C で加熱し、 B_2O_3 , Cr_2O_3 , CoO , CuO などは熱分解を促進すること、(2) つぎに、一酸化炭素の還元雰囲気中で同様の実験を行ない、熱分解を促進する添加物は、 MnO_2 , Cr_2O_3 , NiO , CoO , CuO などであることなどを認め、さらに添加物の種類によって $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ の熱分解の程度に差のある一因として、添加物の陽イオンが Si および Ca イオンに置換固溶し易く、かつ $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ を安定化するものが、 $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ の熱分解を促進するのであろうと推論している。

第5章では、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Cr}_2\text{O}_3$ 2成分系の固相反応の究明およびその焼結体の電気抵抗の測定を行ない、(1) この固相反応は 1000°C からはじまり、完全置換固溶体であること、(2) $1500\sim 1700^\circ\text{C}$ での焼結体の比抵抗値 ρ と温度 $T(^{\circ}\text{K})$ との関係は、 $\rho = \text{Ae}^{B/T}$ の式 (A , B は定数) で表わされることなどを認めている。

第6章では、 $\text{ZrO}_2\text{--TiO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZnO}$ などの固相反応について究明し、(1) $\text{ZrO}_2\text{--TiO}_2$ 系の固相反応は $\text{ZrO}_2\text{--SiO}_2$ 系のそれとよく類似していること、(2) この反応は拡散律速であり、その反応速度式は Jander の式で表わされること、(3) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZnO}$ 系の反応では、反応速度式は Jander の式、Ginstling らの式何れにも適合せず、その機構として Al_2O_3 粒子の表面の活性点において ZnO との反応が選択的に進行することなどを確めている。

論文審査の結果の要旨

この論文は、酸化物2成分系として $\text{ZrO}_2\text{--SiO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$, $\text{SiO}_2\text{--CaO}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Cr}_2\text{O}_3$, $\text{ZrO}_2\text{--TiO}_2$ 系などをとりあげ、高温の固相反応について、X線解析、示差熱分析、電子顕微鏡観察などによりその反応機構を究明し、各種の固相反応の特異性を明確にした研究であって、主な成果はつぎの通りである。

(1) ZrO_2 と SiO_2 の等モル比混合物に各種の添加物を少量加え $900\sim 1500^\circ\text{C}$ の温度範囲で熱処理してえられた焼結体において、 ZrSiO_4 の生成反応を促進させるためには CuO , PbO および CdO などが有効であり、その反応の機構として、何れの場合にも金属酸化物の添加により、 SiO_2 の変態の転移が起り、転移の過程において SiO_2 と ZrO_2 との反応性が増大して、 ZrSiO_4 の生成が促進することを確認している。

(2) SiO_2 および GeO_2 の変態の転移について、 SiO_2 では石英から非晶質シリカをへてクリストバライトへと転移すること、 GeO_2 では Li_2CO_3 の添加によりゲルマン酸塩が生成し、六方晶系の GeO_2 の構造不整が生じ、非晶質とみなされる中間相をへて正方晶系の GeO_2 への転移が促進されることを結論している。

(3) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$ 系の固相反応では、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ とアナターゼ型の TiO_2 との混合物を 1400°C 以上に加熱すると Al_2TiO_5 の生成が認められること、つぎに Al_2TiO_5 を水素の雰囲気中で 1500°C に加熱すると、 Ti^{4+} が還元されて生成する Ti^{3+} が Al^{3+} と置換固溶すること、さらに還元が強くなると、アノソバイトに近い構造にまで置換固溶が進むことなどを確めている。

(4) $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2 \rightarrow 2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2 + \text{CaO}$ の 1200°C における熱分解反応に及ぼす少量の添加物の影響につ

いて究明し、添加物の種類によって熱分解に大きな差があることを明らかにし、その一因として添加物の陽イオンが Si および Ca イオンに置換固溶し易く、 $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ を安定化するものが $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ の熱分解を促進するのであろうと推論している。

(5) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 系の固相反応は 1000°C からはじまり、完全置換固溶型であること、またこの種の焼結体の比抵抗値 ρ と温度 $T(^{\circ}\text{K})$ との関係は $\rho = A e^{B/T}$ の式 (A, B は定数) で表わされることを確めている。

(6) $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$ 系の固相反応は $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$ 系のそれとよく類似していること、この反応の速度式は Jander の式で表わされるが、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ 系の反応では、速度式は Jander の式、Ginstling の式何れにも適合せず、その機構として Al_2O_3 粒子の表面の活性点において ZnO との反応が選択的に進むことを確めている。

以上要するに、この論文は酸化物2成分系として $\text{ZrO}_2\text{-SiO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$, $\text{SiO}_2\text{-CaO}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 系などをとりあげ、その固相反応の機構を究明し、各種の固相反応の特異性を明確にしたものであり、その成果は学術上、工業上寄与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。