

氏名（本籍）	おお	つか	よし	ろう	郎（茨城県）
学位の種類	理	学	博	士	
学位記番号	博	甲	第	73	号
学位授与年月日	昭和	55	年	3	月
学位授与の要件	学位規則第5条第1項該当				
審査研究科	地球科学研究科 地質学専攻				
学位論文題目	Syntheses of the Oxides in the System FeO—MnO—TiO ₂ under the Controlled Oxygen Fugacity (酸素分圧制御下におけるFeO—MnO—TiO ₂ 系酸化物の合成)				
主査	筑波大学教授	理学博士	鈴木	淑	夫
副査	筑波大学教授	理学博士	藤井	隆	
副査	筑波大学教授	理学博士	佐藤	正	
副査	筑波大学教授	理学博士	長島	弘	三
副査	筑波大学助教授	理学博士	梶原	良	道

論 文 の 要 旨

本研究は、鉱物の安定関係を定める重要な要因の一つである酸素分圧に着目し、FeO—MnO—TiO₂系の鉱物について合成実験を試み、これらの鉱物の生成領域を求めたものである。

本研究は次の3つの実験から構成されている。

- (1) 酸素分圧を制御した水熱法によるアナターゼ (TiO₂) の合成
- (2) アナターゼ—ルチル相転移に及ぼす不純物効果の検討
- (3) 酸素分圧を制御したフラックス法によるイルメナイト (FeTiO₃)、パイロフアナイト (MnTiO₃) の合成

(1)の実験では、酸素分圧を制御した水熱条件下（溶媒として10%KF+2.5%K₂HPO₄水溶液、固体酸素緩衝剤としてFe₃O₄—Fe₂O₃およびNi—NiO系を使用）で合成を行い、TiO₂多形相（特にルチル、アナターゼ）の安定性と化学組成の微量な差との関係を検討した。上記の条件下で、440～530°Cの温度範囲、10⁻²⁵～10⁻⁷atm.の酸素分圧範囲でアナターゼの合成を試みた結果、アナターゼの生成領域は温度に強く依存し、酸素分圧の影響はほとんど認められなかった。

しかし、溶媒として2.5%K₂HPO₄水溶液を使用した水熱条件下で、アナターゼからルチルへの転移速度を検討した結果、酸素分圧の低下による転移速度の増加が認められ、従来の常圧下での実験例

と同様の結果が得られた。

(2)の実験では、アナターゼ——ルチル相転移機構の検討のために、 MO_6 八面体を含む酸化物を不純物として添加し、常圧下での加熱実験を行い、速度論的考察を試みた。転移の抑制剤として作用する不純物(WO_3 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5)は、従来ルチルの晶相変化剤として報告されているもので、その間には密接な関係が認められた。

転移の活性化エネルギーは、純粋なアナターゼで 50 ± 5 Kcal/mol, H_3PO_4 で安定化したものは 35 ± 5 Kcal/mol, 転移の抑制剤として顕著な効果の認められた WO_3 を添加したアナターゼでは 125 ± 5 Kcal/molであった。純粋なアナターゼの転移の活性化エネルギーは従来報告されたものの約 1/2 であるが、これは従来の研究では出発物質に安定化されたアナターゼを使用しているためであって、今回の値は妥当なものである。

(3)の実験では、イルメナイト、およびこれと固溶体をつくるパイロファナイトについて単結晶育成を行い、酸素分圧の影響を検討した。この実験ではフラックス法を用いて、 $10^{-18} \sim 10^{-17}$ atm.の範囲の酸素分圧下で行なった。種々の酸素分圧下で合成されたイルメナイトの格子定数は、高酸素分圧下のものほど小さな値を示す。これは Fe^{3+} イオンの存在に由来するものである。

パイロファナイトの合成においては、合成時の酸素分圧に対応して色の変化が顕著に表われ、結晶中の $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ 値が変化していることが推測される。この格子定数変化はイルメナイトの場合と同様に、高酸素分圧化で合成されたものほど小さい値を示す傾向が認められた。

以上の実験結果から、 TiO_2 多形相の安定領域においては、酸素分圧の影響はあまり認められず、不純物の添加による影響が大であることが判った。また、イルメナイトおよびパイロファナイトの合成では、生成時の酸素分圧に対応して、それぞれ $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 値および $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ 値が変化する。すなわち、 $\text{Fe}-\text{O}$ 系および $\text{Mn}-\text{O}$ 系の二成分系に対して、 $\text{Fe}-\text{Ti}-\text{O}$ 系および $\text{Mn}-\text{Ti}-\text{O}$ 系では、それぞれ Fe^{2+} および Mn^{2+} の単独相の安定領域が異なっていることが判った。

審 査 の 要 旨

鉱物の合成を行ないその安定条件を決めることは重要な研究の一つである。特に遷移元素化合物では不定比性などが問題となることがあるため、雰囲気制御など複雑な条件の下での合成研究が必要となる。

本研究は一連の $\text{FeO}-\text{MnO}-\text{TiO}_2$ 系酸化物をとりあげ酸素分圧を制御しながら合成し、その安定範囲の決定を行ったもので、技術的な困難さを考えれば非常に貴重な結果が得られている。

さらに不純物を添加した実験を行い、多形相の安定性、相転移、活性化エネルギーなどの諸性質は、不純物の化学種に深い関係があることが明らかとなった。

取扱った鉱物のうちイルメナイトは天然の各種火成岩中に副成分として含まれ、岩石生成時の温度、酸素分圧条件を推定するのに有用な鉱物であり、さらにこれと固溶体をつくるパイロファナイ

トなどについて貴重な結果が得られている。

これら一連の酸化物の研究は、雰囲気制御および不純物添加による微妙な結晶化学的な変化について新しい知見を加えるもので、鉱物学および材料科学の点からも評価できる研究である。

よって、著者は理学博士の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。