

氏名(本籍)	萩谷健治(茨城県)			
学位の種類	工学博士			
学位記番号	博甲第755号			
学位授与年月日	平成2年3月23日			
学位授与の要件	学位規則第5条第1項該当			
審査研究科	工学研究科			
学位論文題目	酸化アルミニウム、酸化鉄に見られる陽イオン分布のゆらぎの研究			
主査	筑波大学助教授	理学博士	大政	正明
副査	筑波大学教授	理学博士	星埜	禎男
副査	筑波大学教授	理学博士	浅野	肇
副査	筑波大学教授	理学博士	藤井	保彦
副査	高エネルギー物理学研究所助教授	理学博士	大隈	一政

### 論 文 要 旨

この研究は、結晶内で起きる化学反応に際しての原子配列の変化をX線回折法を用いて求め、化学反応の機構を明らかにするために行われた。

一般に結晶内の化学反応では原子間の結合が切れて生成物を生ずるために、母結晶中に点在する生成物の微結晶は皆異なった方位を持つ。したがって生成物のX線回折像は多結晶体と同じデバイーシェラー環を示す。反応の進行途中では出発物質のみならず生成物の結晶中にも欠陥が生じ、それらのX線回折像には欠陥による散漫散乱や衛星反射が観測されることが期待されるが、デバイーシェラー環を与える場合にはこれ等の散乱の三次元的な方向性が失われたり、強度が微弱なためにバックグラウンドに隠れて観測されない。それ故X線回折法による結晶内反応の機構の研究は殆ど行われていない。本研究は、トポタクティックな反応では生成物の微結晶の方位が出発物の結晶格子の三次元的な影響によりそろい、X線回折像ではあたかも単結晶から単結晶への反応と見られることに着目し、トポタキシーを示す反応を取り上げた。試料には材料科学的・地球科学的に重要な  $2\alpha\text{-AlOOH} \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$  と  $2\alpha\text{-FeOOH} \rightarrow \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$  (結晶構造の上から同じ機構) をとり上げた。上記反応ではAl, Fe両系共生成初期の生成物のX線回折像に衛星反射が見出されその解釈は未解決である。本研究ではX線回折像に現われるこれ等の現象を解析し、反応(脱水反応)の機構を明らかにすることを目的としている。

本研究ではまずAlの系につき、生成初期の衛星反射を示す試料を用い平均構造(主反射のみに依存)と衛星反射の解析を行った。その結果衛星反射の原因は、生成物中のAlの濃度分布にゆらぎ(変

調)が存在することによること、即ち生成物結晶(三方,  $a = 4.573$ ,  $c = 12.989\text{\AA}$ )の $c$ 方向の基本周期( $=12.989\text{\AA}$ )より長い周期(AI系では $c$ の約3倍)で、AI濃度が正弦波的に変化していることを明らかにした。AIの濃度は $\text{Al}_2\text{O}_3$ の理論値より低く、非化学量論的であり、平均で約84%、高い部分で約100%、低い部分では約65%である。Feの系については出発物、生成物共にAIの系と同構造であり、X線回折像で同様の現象(生成初期に衛星反射が出現する、周期は $c$ の約2.5倍)が観測されていることにより、AIの系と同様の解釈が成立すると考えられる。

著者は更に加熱温度を一定に保ったその場観察により衛星反射のプロファイルの時間変化をAIとFeの両系につき測定(前者は写真法、後者は計数管法)し、加熱時間が長くなるに従いプロファイルが拡がり散漫散乱に変化し、主反射に近付き、最後に主反射と重なることを観測した。この変化の特徴を要約すると、(1)プロファイルの極大が時間が長くなるに従い主反射に近付くこと、(2)強度が弱くなること、(3)半値幅が拡がることの3点である。このような変化の特徴を著者は、生成物の構造を層状構造の積層不整と見なすことにより、解析することができた。その結果、AI又はFeの濃度の正弦波的な分布(衛星反射に対応)が加熱時間が長くなると共にくずれ、周囲からのAI又はFeの供給により低濃度の部分の濃度が高くなると共に、周期性が局部的に乱れてくることが示された。

以上の結果を統一的に解釈することにより、脱水が以下に示すように進行することが明らかになった。

1. 出発物質の結晶中に生成物の微結晶が多数生成される。この生成物中の金属原子は生成物の $c$ 軸方向に濃度が正弦波的にゆらいでおり、平均の金属原子と酸素原子の比は出発物質のそれに等しい。
2. 生成物の微結晶は周囲から金属原子の供給を受け、平均の濃度が高くなり $\text{M}_2\text{O}_3$ (MはAI又はFe)の理論値に近くなる。この段階で出発物中の生成物の微結晶は増加していくが、一方で選択的に脱水が進行する部分が生じ、その部分は空隙となる。
3. 微結晶中の濃度のゆらぎが消滅し、生成物は化学量論的な組成を示す。この段階で脱水は完全に終了すると考えられる。

以上により著者は従来から不明であった衛星反射の原因を明らかにすると共に脱水の機構を明らかにすることができた。このことはまた、トポクティックな反応ではあるが結晶生成の際の核形成とバルクの成長の中間の現象を明らかにしたことに亦なる。

## 審 査 の 要 旨

この研究はX線回折法を駆使し、結晶内で起きる化学反応に際しての原子配列の変化を求め反応機構を明らかにしたもので、従来研究の行われていなかった分野に新しい道を開いた研究である。

よって、著者は工学博士の学位を受けるに十分な資格があるものとみとめる。