



Title	希土類オルトリン酸塩の合成と諸性質に関する研究
Author(s)	引地, 康夫
Citation	大阪大学, 1981, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/32909
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、大阪大学の博士論文についてをご参照ください。

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

氏 名・(本籍)	引 地 康 夫
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	第 5 1 4 9 号
学位授与の日付	昭和 56 年 1 月 30 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	希土類オルトリン酸塩の合成と諸性質に関する研究
論文審査委員	(主査) 教 授 塩 川 二 朗 (副査) 教 授 田 村 英 雄 教 授 小 泉 光 恵 教 授 岡 原 光 男 教 授 吉 川 彰 一 教 授 田 中 敏 夫 教 授 永 井 利 一

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、希土類オルトリン酸塩（以下、 RPO_4 とする）の種類、その合成条件、天然産モナズ石（主成分は単斜晶系 RPO_4 ）への Th^{4+} 固溶にともなう原子価の相殺方法、ならびに RPO_4 の諸性質に関する新知見を得る目的で行なったものであり、5章からなっている。

第1章緒論では、本研究の目的、意義、および内容の概略を述べている。

第2章では、 RPO_4 の合成実験を広範囲に行なって、以下の結果を得ている。すなわち、 RPO_4 には、モナズ石型単斜晶系 RPO_4 ($R = {}_{57}La \sim {}_{65}Tb$)、ゼノタイム型正方晶系 RPO_4 ($R = Y, {}_{66}Dy \sim {}_{71}Lu$)、ラブドフェン型六方晶系 $RPO_4 \cdot nH_2O$ ($R = {}_{57}La \sim {}_{65}Tb$, $n = 0.5 \sim 1$)、斜方晶系 $DyPO_4 \cdot 1.5H_2O$ 、ワインシェンカイト型単斜晶系 $RPO_4 \cdot 2H_2O$ ($R = Y, {}_{66}Dy \sim {}_{71}Lu$)、および非結晶リン酸塩、の6種類のあることを確認している。含水 RPO_4 を加熱すると、ラブドフェン型はモナズ石型に、ワインシェンカイト型はゼノタイム型に変わるが、ワインシェンカイト型 $DyPO_4$ のみは、一度、斜方晶系 $DyPO_4 \cdot 1.5H_2O$ となり、そののちにゼノタイム型 $DyPO_4$ に変わる。以上の RPO_4 について湿式沈殿合成法、乾式加熱合成法を試み、合成条件の詳細を明らかにしている。

第3章では、 Th^{4+} 含有モナズ石について検討し、原子価相殺を行なうことなしには多量の Th がモナズ石型 RPO_4 中に固溶しないことを実験で確認している。この原子価相殺方法については、従来不明であったが、天然モナズ石の化学組成からみて、 Th^{4+} と等量の SiO_4^{4-} がモナズ石型結晶格子内に入っている可能性、または $(Ca_{0.5} \cdot Th_{0.5})^{3+}$ となっている可能性、の2点を推測し、実験と考察とによって、その推測の正しいことを実証している。

第4章では、モナズ石型またはゼノタイム型の RPO_4 について、融点などの基礎的な性質を調べ、

以下の結果を得ている。 RPO_4 粉末 ($1\text{ }\mu\text{m}$ 以下の粒度) は易焼活性であって、 1500°C 、60分焼成によって、曲げ強度 $320 \sim 500\text{ kg/cm}^2$ 、圧縮強度 $2300 \sim 3000\text{ kg/cm}^2$ 、平均線膨張係数 ($\sim 900^\circ\text{C}$) $5 \sim 10 \times 10^{-6}$ 程度の性質をもつ焼結体を得ている。また、融点は 2000°C 前後 (たとえば LaPO_4 : $2072 \pm 20^\circ\text{C}$ 、 YPO_4 : $1995 \pm 20^\circ\text{C}$) であり、 RPO_4 がリン酸塩としては高い融点を有していることを明らかにしている。これらの RPO_4 粉末を空气中 $600 \sim 1900^\circ\text{C}$ の温度範囲において、耐熱性の酸化物と混ぜて加熱した結果、 SiO_2 とは反応しなかったが、 Al_2O_3 や CaO とは反応し、 RPO_4 は分解することを認めている。

第5章は、総括であり、本研究で得られた結果をまとめている。

論文の審査結果の要旨

本論文は、希土類オルトリン酸塩を結晶学的立場から分類するとともに、これらの合成条件を検討し、かつ、耐熱材料としての基本的諸性質を求めたもので、その主な成果は次の通りである。

- (1) 希土類オルトリン酸塩にはモナズ石型、ゼノタイム型、ラブドフェン型、斜方晶系、ワインシェンカイト型、非結晶リン酸塩の6種類があることを確認し、それぞれの相互関係を調べるとともに、希土類元素のイオン半径の各晶系への寄与を明らかにしている。
- (2) 従来、不明であったこれらの希土類オルトリン酸塩の合成条件を詳細に検討し、各種晶系の合成法を確立している。
- (3) 天然産モナズ石は、トリウムを含有しているが、この現象を綿密な実験結果を総合的に考察することによって究明し、原子価相殺の機構を提示している。
- (4) 希土類オルトリン酸塩の諸性質およびこれらの焼結体の機械的強度、反応性などを求め、耐熱材料としての特性を明らかにしている。

以上のように、本論文で得られた希土類オルトリン酸塩に関する新しい知見は、学術および応用の両面において、無機工業化学、材料化学の分野に貢献するところが多い。

よって、本論文は博士論文として価値あるものと認める。