回想の工業無機化学

— 水・粉体・ガラス・リン酸塩 —

金 澤 孝 文*
Takafumi KANAZAWA

まえがき

私は、東京都立大学を平成元年度末に停年退職するにあたって、平成2年3月10日に、表題の退職記念講演を行った。当日は100枚以上のスライドと説明用パンフレットを用意したのであったが、本稿では個々のデータはすべてカットし、話の内容を整理簡略化して文章にした。また本誌掲載に際して、その日は述べなかったようなことも、若干補筆した。

在職中は、無機固体化学、粉体界面化学、無機材料化学、無機工業化学等の、かなりの広範囲を扱う無機系研究室を、主宰していた。総括して「工業無機化学」という言葉を使ったゆえんである。また「回想」とはいても、ここで本式の回想をしている余裕はなく、私の過去の研究の流れを、大急ぎで振り返ってみた程度にすぎない。

したがって、話題が粉体のことだけに止まらないため、本会誌の範囲から外れる事項も多いので、了承賜りたい。私の研究事項全体を1とすると、粉体関係の研究量は1/4～1/3程度かと思う。尤も、広い視点では、セラミックスも粉体であり、無機固体をやっている人間はすべて、粉体研究者に入ってしまうかも知れない。現に「粉体に関する討論会」の発表題目をみると、普通の有機・無機固体やセラミックス関係のものも、少なくないのである。

学会の講演ではないゆえ厳密性とまとまりとに欠けていること、研究の流れが決してスマートとはいえないから、後進の方への参考になりそうだとは思えぬこと、を付言しておきたい。あり来たりの大学教授のたどった軌跡の一例として、笑覧願えれば幸いである。

1. 私の研究室の歴史

表1は研究の時代区分を示す。昔の卒業研究や大学院の時代は、本郷の永井彰一郎先生の教室にいたので、私の研究室とは呼べないけれども、研究の流れの点から、一緒に扱う。都立大学時代は合計38年間であり、途中の昭和41年に別講座へ移動した。

表中に紛争期と記したのは、大学紛争が研究にかなりの打撃を与えた事実があり、私の研究の歴史中で最も不愉快な汚点となったことによる。また展開期をⅠ、Ⅱに分けたのは、その節目にメンバーの入れ替りがあり、仕事の内容の変化があったからである。

表2に職員であった共同研究者を着任順に示した。講座の定員は講師以上2名、助手3名の合計5名であった。しかし常時充足していた訳ではない。

粉体関係を長期間担当したのは、現在の近沢教授であるが、昭和60年度から独立し、目下粉体物性を内容とする研究室を担当している。

表3は研究室に在籍した学生数である。数値は延人数を示す。都立大は少数教育で知られているので、卒業生の数は非常に少ない。社会に出て活動している出身者の絶対数が少ないという意味では、短所にもなる。

表1 私の研究室の歴史—時代区分

研 究 室	時代区分	昭和年度
東京大学・永井研究室	卒研・大学院 (特別研究生)	22 - 26
無機工業化学講座	前半(助手)	27 - 32
	後半(講師・助教授)	32 - 40
	創設期 { 初期 紛争期	41 - 43 44
工業物理化学講座	展開期 { Ⅰ Ⅱ	45 - 51 52 - 58
	終結期	59 - 平1

平成2年6月26日受付

* (〒156 東京都世田谷区桜1-62-12) TEL 03-429-0555

表2 私の研究室の歴史－共同研究者

姓 名			期 間 (昭和)	分 担 分 野	現 在 所 属
カワ	ゾエ	ヒロ	41-59・5	ガラス	東工大・工材研
用	副	博			
カタ	ヤマ	ユキ	42	粉体	京大・農
片	山	幸			
モン	マ	ヒデ	42-51・7	アパタイト	科技厅・無機材研
門	間	英			
チカ	ザワ	マサ	43-59	粉体	都立大・工・材料物性工学講座
近	沢	正			
ウメ	ガキ	タカ	44-平1	リン酸塩	都立大・工・工業物理化学講座
梅	垣	高			
ナガ	イ	マサ	52-58	リン酸塩セラミックス	武蔵工大
永	井	正			
ヤマ	シタ	キミ	59-平1	リン酸塩セラミックス	都立大・工・工業物理化学講座
山	下	仁			
イノ	ウエ	ヒロ	62-平1・9	ガラス	東大・工
井	上	博			

表3 私の研究室の歴史－学生院生在籍数

研究室	学 部	大学院(M)	大学院(D)	計
無 機	24	0	0	24
物 化	96 ^{a)}	35 ^{b)}	4	135
計	120	35	4	159

a) 1年あたり1～6名在籍

b) 1年あたり0～4名在籍

このほかに、研究生・研修員(会社派遣のもの)が数名と、私を主査とする論文博士取得者が7名いる。

2. 私の研究の経過

私は、学部3年次の卒研の際、酸・アルカリ・肥料・窯業の講座に入ったため、無機専攻となった。それ以来一貫して専門は不変である。

卒業したとき、テーマとして化学肥料関係を与えられた。敗戦直後の混乱期で、人びとは食料確保に追われており、食料増産のためには化学肥料が必要、ということで、当時重要な課題だったからである。

多くの仕事がいまひとつと生じたため、結果として窒素系統とリン系統との、2方面の実験に従事することになった。

窒素系統の課題は、窒素質肥料の吸湿性の問題であった。硝酸塩(KNO_3 以外)、アンモニウム塩、尿素などは、多くのものが吸湿性・潮解性である。さらに固結し易い。そこで、これらの防湿や防結が重要になる。手始めに吸湿性の測定比較に取りかかることになった。

リン系統の課題として、昭和25年ごろ、わが国で工業化された溶成リン肥(溶成苦土リン肥)を対象とし、製法改良や溶解性の解明の仕事を始めた。当時、川澄義明氏(後に鉄興社に入社)、安藤淳平氏(現中央大学

教授)らが講座内でリン肥の研究グループを形成して実験しており、私もそれに参加する形となった。

昭和27年に都立大に赴任したが、なにぶんにも開学3年目の新制大学のことであって、目ばしい研究施設はなく、また小世帯で、同一講座内に専門のちがう教授とその門下の人びとがおり、私1人で新しい研究を急速に展開させるのは、無理であった。毎年卒研生の1人か2人を相手にして、細々と実験を進めざるを得ない状況であるため、やはり溶成リン肥を対象にえらび、いろいろな側面から基礎的検討を加えることに決めたのであった。

私の意見では、この製品はかなりの多面性を有する。すなわち物質としては特異なガラス状態である。組成はアルカリ土類リン酸塩である。主原料がリン鉱石なので、要するにアパタイト加工品である。さらにクエン酸液可溶性すなわちク溶性である。

そこで、これらの4つの筋を基本線と定めて、ガラス構造解明、組成変化の影響、酸溶解の機構、製法改良、他物質配合時の性質、等々を手広く取り扱った。結果を旧制の学位論文にまとめて、山口悟郎先生に見て頂いた。昭和36年3月の旧制締切り期限に間に合わせるべく、超スピードで約900枚を書き上げたのであった。

窒素系統の仕事は、都立大にて、吸湿測定値のバラツキの検討、吸湿測定法の改良、潮解して垂れ流れる度合の測定の工夫等を、高度化成肥料をサンプルとし、リン酸塩の仕事の合間に行った。改良とは、多試料一定湿器法を一試料一定湿器法に変えたことである。また垂れ流れの測定では、簡単な装置を自作したが、手法があまり物理化学的でないためと、私の筆不精とから、つい口頭発表のままになってしまった。これらの

研究が、後年の水溶性粉体－水蒸気相互作用の検討につながることになる。

昭和41年から、工業物理化学という名の、何をやっても良さそうな講座の担当になった。専攻を変える必要はなかった。ただ研究手法に、その後物理化学的色彩が、徐々に濃くなっていった。とくに物理化学的な粉体界面化学を扱う吸着実験室が、現在の近沢教授の尽力で、きわめて小規模のものではあったが、出来上ったのである。全体の新しい研究室作りとスタッフ充足とに、ほぼ3年間を要した。

そして幾つかのテーマ路線ごとに、「教授－助手講師－学生」の指導ラインで、研究を同時並行させることにした。このようにして、粉体表面の吸着、ガラス、リン酸塩（アパタイト、アルカリ土類リン酸塩、リン酸塩セラミックス等）といった、各項目の研究パターンを、確立させることが出来たのであった。

水溶性粉体の吸着を始めた動機は、吸湿性を調べているうちに、吸湿初期過程としての水蒸気吸着が非常に重要であることに、気付いたからである。最初期には高度化成肥料を対象にしていたが、このような混合物では複雑過ぎて、問題解決が難しそうにみえた。そこで、組成構造の簡単な、食塩などのハロゲン化アルカリを試料とすることで、吸着構造を解明することが出来るのではないかと考えた。すなわち水蒸気吸着等温線の傾向を、結晶格子データから合理的に説明しうようになった。さらに水蒸気相対圧を変えて行くと、表面積・X線回折ピーク強度・表面電導度などの表面特性が、どのように変化し、それをどのように説明するかを、研究した。これらの結果が、後に近沢教授の学位論文となったのである。

粉体側のほうは、さらに展開して、金属酸化物(Fe_2O_3 など)、多孔質ガラス、強誘電体粉末(BaTiO_3)等に応じた。吸着ガスのほうも、有機溶媒ガスの吸着やいわゆる2段吸着まで試みた。固体表面上や表面細孔内の水膜の構造物性の異常性を確かめたのも、その頃である。

現在は、多孔材料の表面改質とか、リン酸塩粉体の触媒性能などを研究中であり、近沢教授の研究室が、粉体のテーマを引継いで実験を進めている。

ガラスの研究のほうは、 $\text{CaO-MgO-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ 系の特殊なリン肥ガラスから出発し、その構成要素である $\text{CaO-P}_2\text{O}_5$ 系、 $\text{MgO-P}_2\text{O}_5$ 系のリン酸塩ガラスの物性、結晶化等を、詳しく取り扱った。その後さらに、各種酸素酸塩ガラスのミクロなイオン配置構造や電子構造のような基礎的な面に進んだ。

アパタイトの方面は、水酸アパタイト・フッ素アパタイトの合成あるいは分解、水酸アパタイトの焼結、固溶体アパタイト等を研究した。さらに内容的にはアパタイト→アルカリ土類リン酸塩→そのガラス化物

というように展開し、これらをおのおのセラミックス化した機能性リン酸塩セラミックスの創製、へと進むことになった。たとえば希土類含有固溶アパタイト固体電解質の作製、アパタイト薄膜の調製、水酸アパタイト- ZrO_2 コンポジットの製造等のテーマに、現在は従事している。また $\text{Na}_2\text{O-R}_2\text{O}_3$ ($\text{R} = \text{希土類}$)- $\text{P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ 系の結晶質、ガラス質、ガラスセラミックス質のものを造り、すぐれた導電性を有することを発見している。

アパタイトその他のリン酸塩が、将来有望な材質となるだろうと見通して、今から20年ほど前に「Phosphate Science」の必要性を提唱したことがある。その後多くの同好者の助力を得て、「無機リン化学討論会」を定着させ、また「無機リン化学研究会」を設立した。さらに昭和60年には『無機リン化学』を、1988年末には『Inorganic Phosphate Materials』を、おのおの刊行して、この方面の、以前からあった要望を、多少とも満たすことができた、と考えている。

来る1991年7月には、国際シンポジウム「無機リン酸塩材料」(International Symposium on Inorganic Phosphate Materials '91 Tokyo)を、八王子の都立大新キャンパス内で開催する予定で、目下梅垣高士教授らが実務の中心となって、準備中である。

リン酸塩粉体には、顔料、吸着剤、触媒、蛍光体、アパタイトセメント(私の研究室での $\alpha\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ の水和現象の発見から出発して門関英毅博士が開発したもの)などの、重要な材料が少なくないのである。粉体科学とリン酸塩化学との接点は、今後一層拡大強化されるであろう。

私の研究においては、初期の化学肥料の問題から出発し、肥料塩の吸湿性→粉体表面の吸着、リン肥→ガラス・リン酸塩・セラミックスのように、実用から基礎へと進んだ。基礎研究→製品開発の、会社などの研究スタイルとは反対のコースである。結果としてそうだったので、どちらが良いとは簡単にいえぬ。その人の置かれた環境の点もあろうし、講座を主宰する教授の哲学とか性格の問題でもあるし、また人による適不適のこともあるだろう。現在の私としては、企業ではやれそうもない永遠の課題を大学で扱うのが適切だろう、と考えている。

3. 私の研究の流れの系統図

前節で書き流した内容をまとめて、図1にごく大ざっぱな研究のフローを示す。もっと詳しく書けば、模造紙1枚くらいの大きさになる。

上方が昔，下方が最近，を表わす。線でつないだものは、内容の関連ないし発展を示す。水平位置の相互関係は意味がなく，同じ位置が同一時期の研究という訳ではない。リン酸塩セラミックスとしてある部分は、その上部が基礎で，下部が具体化した結果，というほどの意味である。本来は全部にわたり具体的に説明するべきであるけれども，多量の紙面を要し煩雑にもなるので，それは省略する。

これらのフローを、自分で満足に感じているのではない。今となって振り返ると、ここの所をもっと充分に進めるべきであった、などの反省の先立つところも多い。

また、この全体を同一人物が扱わねばならぬ必然性があったのか、という意味においては、あるとはいい難

であろう。私の場合は、偶然の要素が多いのである。ただ次のことはいえる。私は講座担当の方針のひとつとして、研究室のメンバー全員が同じテーマに取り付くことには賛成でなく、私以外の4名にはおのおの別の仕事をして貰っていた、ということがある。そのため、いろいろのテーマに広く関与し得た利益と、逆に勢力が分散させられたという欠点とが、双方考えられた。

4. 私の研究した個々の項目

今までの記述(第2節と図1)とかなり重複するけれども、研究した事項を、項目だけ列挙しておきたい。

成果の程度の差，印刷発表の有無は，無視した。一項目に要した研究時間は非常にマチマチである。流れに入らなかった研究も，終りの方に項目を挙げた。

A-I リン酸塩の研究—アパタイト

水酸アパタイト(HAp)の合成と焼結

フッ素アパタイト (FAP) の合成, 分解反応

塩素アパタイト(CAp)の合成

図1 研究の流れの系統図

ハロゲン固溶アパタイトの合成と焼結体
 カチオン固溶アパタイトセラミックス
 非化学量論組成HAp
 HApの酸溶解速度
 リン鉱石と性状
 A-II リン酸塩の研究-アルカリ土類リン酸塩
 非晶質リン酸カルシウム(ACP)の調製, 物性, 熱変化
 リン酸カルシウム(TCP)の水和
 リン酸カルシウム-酸液系の溶解性
 オルトリン酸マグネシウム(TMP)の合成, 物性, 熱安定性
 $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の加熱時粉体表面物性
 $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ の加熱時粉体表面物性
 $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 粉体の性状と焼結
 縮合リン酸マグネシウムの組成と熱変化
 リン酸水素塩の脱水縮合時の overcondensation
 縮合リン酸塩コアセルベートの合成と物性
 A-III リン酸塩の研究-リン酸塩セラミックス
 溶成苦土リン肥
 $\text{CaO}-\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ 系溶融物
 MgO のリン酸塩bond
 $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3-\text{Na}_3\text{Y}_2(\text{PO}_4)_3$ 系のイオン導電性
 Y固溶アパタイトセラミックス
 $\text{HAp}-\text{ZrO}_2$ 系セラミックス
 リン酸カルシウム薄膜 (スパッタリング, 電気泳動, コンスタントコンポジション法)
 $\text{Na}_2\text{O}-\text{R}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ ($\text{R} = \text{希土類}$) セラミックス
 $\text{Na}_2\text{O}-\text{R}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ ガラスセラミックス
 B ガラスの研究
 アルカリ土類リン酸塩ガラスの物性
 アルカリ土類ケイリン酸塩ガラスの物性
 高酸素型 $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ (溶成苦土リン肥) ガラス
 $\text{Na}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ 系のガラス化と冷却速度
 $\text{MgO}-\text{P}_2\text{O}_5$ ガラスのリン酸異常現象
 $\text{MgO}-\text{P}_2\text{O}_5$ ガラスの結晶化
 酸素酸塩ガラスの微視的不均質構造
 酸素酸塩ガラスの分光学的検討-E SR等
 ホウ酸異常現象の解釈
 P_2O_5 系ガラスの分子軌道法的研究
 P_2O_5 系ガラスのMDシミュレーション構造モデル
 $\text{Na}_2\text{O}-\text{R}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ ($\text{R} = \text{希土類}$) ガラス
 $\text{Na}_2\text{O}-\text{R}_2\text{O}_3-\text{P}_2\text{O}_5-\text{SiO}_2$ ガラスセラミックス

微量元素含有フリット
 多孔質 SiO_2 ガラスの表面物性
 C ク溶性の研究
 ク溶性測定条件
 リン肥のクエン酸溶解機構
 アルカリ土類-クエン酸系可溶性錯体
 リン酸塩-クエン酸系の溶解性
 リン酸塩-クエン酸系の電気伝導度
 D 粉体表面および粉体-水蒸気相互作用の研究
 塩化物粉体の吸湿過程
 ハロゲンアルカリ (RX) の吸湿過程の表面物性変化
 RXの水蒸気吸着
 $\text{NaCl}-\text{K}_2\text{SO}_4$ 混合系の吸着水による反応
 RXへの水蒸気-有機ガス2段吸着
 吸着水による粉体付着力の発生
 NaCl , 尿素のマイクロ固結
 表面水膜の物性異常
 多孔質ガラスの表面物性, 表面水酸基
 セラミックスの表面機能に及ぼす水分の作用
 肥料塩の吸湿性, 吸湿性測定, 潮解性測定
 肥料塩の水蒸気吸着, 吸湿ポテンシャル
 E 流れに入らない研究
 卒業研究(食塩, 酸化鉄混合物の水熱反応)
 CaC_2 の窒化に対する添加物の影響
 都市, 産業廃棄物の物性と利用
 { ゴミ焼却灰
 下水污泥焼成灰
 F, P含有スラッジ

5. 結びおよび補言

これらの研究から, 私の体得した事実の幾つかを, 箇条書きに示す。

- ①水の関与する事象がきわめて多い。
 - ②粉体表面には特異現象が見られる。
 - ③ガラスの研究題材は無限にある。
 - ④リン酸塩は未来の材料, 機能の宝庫である。
 - ⑤無機物-有機酸錯体現象の例は多い。
 - ⑥都市・工場廃棄物は無機質資源となる。
 - ⑦研究には時期というものがある。
- 次に二, 三の補足を書く。

①のことであるが, 多種の無機固体をやっていた体験によると, 多くの場合必ず「水」というものが顔を出すのである。万物の問題は「水」に帰着する, といっても, あながち過言にはならない。また粉体-水分

系の研究は、新しい機能性製品を発明したりする派手なタイプの仕事でなく、地味でかつ厄介である。この方面に積極的に従事する優秀な人材が出ることを、強く期待したい。

⑦は廃棄物利用の研究を少しやった経験からのものである。昭和36年から数年間、これらに片手間的に従事していたが、データやアイデアが全く問題にならずに、ただ報告書を提出しただけにとどまってしまった。現在なら、この問題は切実化しているから、幾らかは興味の対象になるであろう。

超伝導セラミックス等のように、流行テーマに皆が飛び付くのは、補助金を得るのに必要の面もあるだろうが、できれば、逆に自分の方から流行を作り出すくらいの方が望ましい。それも時代に少しだけ先んじている程度が良く、あまり早すぎるのは、悪くはないにしても、要するに損である。研究とは違うが、私の旧著『工業鉱物化学』はほとんど売れなかった。時期をさらに15年くらい遅くして、「セラミックス」と看板を塗り変えて出したならば、他の人の本と同様に、売れたかも知れない、と残念に思ったものである。しかし学者である者が、そんな世俗的なことで、損とか残

念とか思ったりしてはいけないのかも知れない。

今でこそリン酸塩材料が流行問題化してきて、従事する人の層も厚くなってきたが、昔私がリン酸塩をやっていた当初は、リン酸塩などは時代遅れの代表である、などといった理由から、悪くいう人ばかりで、有形無形の圧迫が大きかった。試験研究の僅かな分担金を貰うことさえ、妨害を受けたのである。ある先生はテーマの転換を、私に勧めたほどである。ところが、私は気分転換の容易に出来ない性格だったので、これらの圧力に応じなかった。今となっては、そのことを後悔はしていない。

吸湿系統、リン酸塩系統ともに、誰の支持も受けずに細々と1人で仕事をしていた若い頃から比べると、有能な共同研究者たちの手によって、研究の質と量は格段に向上し、昔の面影はほとんどなくなったことは、欣快といわねばならない。

長期にわたるこれらの、とくに後半期の、研究を実施することが出来たのは、数名の共同研究者と各年度の学生、院生の努力の結果による。全部の名をいちいち挙げられないので、これらの各位にこの場所を借りて謝意を表したい。

★ 四分法の原稿を募集中!!

会誌がお手もとに届くと、まず「四分法」という方が多いようです
この人気ある四分法に気軽にご投稿されませんか……………
長さは575字以内で内容はできるかぎり粉に関連したものが望ましいのですが、
限定はいたしません。写真付の原稿も受付けます。ご投稿を心よりお待ちしております。