

## 学位論文審査報告

越智, 玲恵

梁, 好晶

福田, 和代

早川, 正夫

他

<https://hdl.handle.net/2324/16686>

---

出版情報 : 九州大学大学院総合理工学報告. 25 (1), pp.25-46, 2003-06. Interdisciplinary Graduate School of Engineering Sciences, Kyushu University

バージョン :

権利関係 :

## 学位論文審査報告

氏名(本籍) 越智玲恵(愛媛県)  
 学位記番号 総理工博甲 第419号  
 学位授与の日附 平成14年12月20日  
 学位論文題目 絹フィブロイン水溶液の構造とダイナミクス

### 論文調査委員

(主査) 九州大学 教授 根本紀夫  
 (副査)       〃       〃 篠野嘉彦  
               〃       〃 高原淳

### 論文内容の要旨

合成繊維の乾式紡糸においては、紡糸時の溶媒は揮発性の高いものであることが要求され、また、紡糸時には加熱、加圧が不可欠であるとされる上に、モノマー重合時、紡糸時を通じて同じ溶媒を使用する乾式紡糸法は開発されていない。しかしながら、カイコは体内でフィブロイン分子を合成し、加圧または加熱の必要なくただカイコ自らの首振り運動のみにて水溶液からの乾式紡糸により繊維化を行っている。また、カイコの低エネルギー紡糸の鍵を担っているのは、*in vivo* おけるフィブロイン分子の存在状態であると考えられているが、フィブロイン分子の生合成から紡糸までのメカニズムは不明である。そこで本論文ではカイコの低エネルギー紡糸のメカニズムを解明することを目的としてその鍵を担っている、*in vivo* おける絹フィブロイン水溶液の構造とダイナミクスについて検討した。

第1章では、絹繊維の歴史、絹フィブロインに関する研究について総括し、本研究の背景、目的について述べた。

第2章では本研究を行うにあたって用いた主たる実験手法について述べた。

第3章では絹フィブロインの繊維化における絹糸腺M部の役割を解明することを目的として、M部各区(後部から順にMP, MM, MA区)から採取した絹フィブロイン水溶液についてレオロジー測定、光散乱測定を行いM部各区における絹フィブロイン水溶液の溶液構造の相違を考察した。絹フィブロイン水溶液は $1 \times 10^{-2}$ wt%付近の濃度域においても、フィブロインと糖たんぱく質P25が比率6:1でつくる複合体EUがさらに集合したクラスターを形成して存在しており、測定を行った全散乱角域(散乱ベクトル $q$ )において $\Gamma$ が $q^3$ に比例するモードが観測され、系全体にわたる構造が形成されていると考察できた。EUの並進拡散運動に相当するmedium modeの流体力学半径はMPからMAへ進むにつれてよりコンパクトに

なっており、MAではEUは異方性を持って多かれ少なかれ配列していると考えられた。貯蔵および損失弾性率 $G'$ 、 $G''$ また降伏応力 $\sigma_y$ は同程度の濃度において、MMに比べてMAの方が低くこれは $Ca^{2+}$ の減少および、 $K^+$ の増加によるものと考えられた。MM由来絹フィブロイン水溶液へCa塩を添加すると $G'$ 、 $G''$ 、 $\sigma_y$ が $Ca^{2+}$ 添加量に比例して増加したことから、EUを構成している絹フィブロイン分子中の $COO^-$ 基と $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$ などの2価の金属イオンとのイオン結合によって粘弾性網目が形成されていることが明らかとなった。MM区では $Ca^{2+}$ 濃度が最も高いことから絹フィブロインの貯蔵庫としての役割を、MAでは $Ca^{2+}$ と $K^+$ との置換を引き起こし、ネットワーク構造の架橋点を減少させ細いA部を通過し、最終的に紡糸に備えるために不可欠であると考えられた。

第4章においては繭から熱のおよび化学的処理により再生した絹フィブロインの純水溶液ならびに4つの金属イオンをそれぞれ単独で添加した添加塩溶液を調製し、溶液構造の再構成が可能かどうか、また、添加した金属イオンの効果について動的散乱測定、流動測定を行い検討した。動的散乱測定の結果、再生絹フィブロイン水溶液には3つの拡散モードが観測されたが、ネイティブ絹フィブロイン水溶液において観測されたような全測定 $q$ 域で観測された $\Gamma \sim q^3$ のモードは存在しなかった。よって再生絹フィブロイン水溶液は試料全体に広がる集合体を形成しないことがわかった。金属イオンの有無および添加した金属イオンの種類及び添加濃度の測定結果への影響は光散乱測定、レオロジー測定においても観測されず、流動測定においてただ濃度のみ依存して流動後の粘度が大きくなっているのが観測されただけであった。よってネイティブ絹フィブロイン水溶液中のEUは再生絹フィブロイン水溶液中の会合体とは異なり、P25と絹フィブロイン分子との特異的相互作用によって形成されており秩序ある構造を持っていると考えられ、このEUが金属イオンとの相互作用を可能にしていると推察された。

第5章では、第3章で希薄域における絹フィブロイン水溶液について動的および静的散乱およびレオロジー測定を行いその構造とダイナミクスについて考察した結果を踏まえ、より*in vivo*に近い高濃度域での絹フィブロイン水溶液の物性を調べることを目的として高濃度試料を調製し、レオロジー測定を行い検討した。絹フィブロイン水溶液は濃度が高くなるのにもない、その溶液構造を維持するためにより多くの金属イオンによる架橋点を必要とする。ネイティブ絹フィブロイン水溶液は低周波数側に擬平衡弾性率を持つ動的粘弾性を示した。タンパク質複合体(EU)を単位とし絹フィブロインの持つカルボキシル基と2価イオ

ンとのイオン結合によって網目を形成することがこの粘弾性挙動を生じさせていることを明らかにした。高濃度試料について測定した場合、中間角周波数域付近で観測された粘弾性挙動は他の EU に属する絹フィブロイン分子間のからみあいによって生じると考えられた。EU の構造は熱的に安定でなく、EU 構造が破壊され熱処理前と比較してより均一かつ強固なネットワーク構造へ不可逆変化することを熱レオロジー挙動から明らかにした。

第 6 章では、本研究の成果を総括した。

### 論文調査の要旨

絹繊維は風合い、しなやかさ、光沢など優れた機能性を持つカイコ由来の天然繊維であり、石油化学工業の発展に伴い開発された種々の合成繊維の最終目標とされているが、絹繊維を凌駕するものは依然として得られていない。この原因として、絹繊維の材料である繊維状たんぱく質絹フィブロインの分子構造・分子間相互作用が特異的であること、またカイコが体内の絹糸腺中で行っている一連の紡糸工程、特に絹糸腺後部における絹フィブロインの合成から中部への物質輸送・貯蔵、前部でゲル/ゾル転移後の液晶紡糸に到るまでの過程を支配する因子が不明であることが挙げられる。この紡糸工程は、現在の紡糸技術では達成されていないエネルギー消費を極度に抑えたエネルギーミニマム型の洗練された技術に基づいており、環境調和型社会の構築へ向けて新たな革新的技術を生み出すためにもカイコが行っている紡糸機構の分子論の立場からの解明が強く望まれている。

本研究はカイコ絹糸腺中の種々の部位から採取した未変性絹フィブロイン水溶液ならびに繭から熱的・化学的処理により再生した絹フィブロイン水溶液を試料とし、光散乱・粘弾性法を用いて溶液構造と分子運動の関係を明らかにすることにより、絹糸腺中の各部・区に存在する金属イオンの種類・濃度がカイコの紡糸機構の支配因子であることを解明したものである。本論文で得られた主な成果は以下のとおりである。

1. 絹糸腺後部から抽出したフィブロイン希薄水溶液の光散乱データを再解析し、フィブロインと糖たんぱく質 P25 が比率 6 : 1 でつくる複合体 EU が基本単位となりさらに大きな会合体を形成して後部水溶液中に存在していることを明らかにしている。
2. 絹糸腺中部の各区 (MP, MM, MA) からそれぞれ採取したフィブロイン水溶液について動的散乱測定を行い、散乱光強度の時間相関関数の減衰モード・減衰速度分布の解析に基づいて、MP 区から MA 区に進むにつれ EU のサイズが減少し MA 区では円筒状の異方性形態をとることを明らかにす

るとともに、0.1wt% の低濃度域においても系全体にわたる大きな溶液構造が形成されていることを立証している。さらに、これらすべての溶液は降伏応力  $\sigma_y$  を持つ擬塑性流動挙動および角周波数に依存しない擬平坦弾性率  $G_{plat}$  を持つ弾性ゲル的挙動を示すことから、溶液構造が力学的に弱い網目構造であることを実証している。

3.  $Ca^{2+}$  イオンの添加により  $\sigma_y$  および  $G_{plat}$  が単調増加すること、また  $Ca^{2+}$  イオン濃度が低く  $K^+$  イオン濃度が高い MA 区の  $\sigma_y$  がもっとも小さいというデータに基づき、フィブロイン鎖の末端に存在するアスパラギン酸およびグルタミン酸の  $COO^-$  基と 2 価の  $Ca^{2+}$  イオン間での分子間イオン結合が架橋点となり架橋寿命が有限な粘弾性網目を形成すると提唱している。
4. 繭から熱的・化学的処理により再生したフィブロイン純水溶液ならびに 4 つの金属イオンをそれぞれ単独に添加した添加塩溶液の光散乱・流動測定結果を未変性フィブロイン溶液結果と比較検討し、EU というフィブロイン独特の複合体が金属イオンとの相互作用を可能にしていることを明らかにしている。
5. より *in vivo* に近い高濃度領域において、MM 区からの未変性フィブロイン水溶液は低角周波数側・高角周波数側の 2 つの領域において擬平坦弾性率  $G_{plat}$  を持ち、前者はフィブロイン鎖の  $COO^-$  基と 2 価の  $Ca^{2+}$  イオン間での分子間イオン結合による網目に、後者は EU が重なり合うことにより生じるからみあい網目に帰属されることを明らかにしている。またこの網目の熱レオロジー挙動から、EU 構造が熱的に準安定であり、高温では EU 構造の破壊が生じ均一な網目構造へと不可逆的に変化することを見いだしている。

以上要するに本論文は、カイコ絹糸腺中の主として中部の各区から直接採取した未変性絹フィブロイン水溶液ならびに繭から熱的・化学的処理により再生した絹フィブロイン水溶液の構造とダイナミクスを光散乱・粘弾性手法を用いて系統的に調べ、溶液構造と分子運動の関係を明らかにするとともに、絹糸腺中の各部・区に存在する金属イオンの種類・濃度がカイコの紡糸機構の支配因子であることを解明したもので、生体高分子物性学および高分子繊維工学に寄与するところが大きい。よって、博士 (工学) の学位論文に値するものと認める。

氏名 (本籍) 梁 好 晶 (韓国)  
学位記番号 総理工博甲 第 42 号

学位授与の日附 平成15年2月4日  
学位論文題目 Preparation of carbon anodic materials with high graphitization degree for Li ion secondary battery  
(高黒鉛化度のリチウムイオン二次電池用炭素負極材の製造)

#### 論文調査委員

(主査) 九州大学 教授 持田 勲  
(副査) 〃 〃 山木 準一  
〃 〃 〃 山添 昇  
〃 〃 助教授 光来 要三

### 論文内容の要旨

リチウムイオン電池の放電容量、初期効率、充放電速度、サイクル安定性などの電池特性は負極材である炭素材料によって基本的には支配される。黒鉛化度、粒子の形と表面構造などが可逆容量や初期効率を決める主な因子であり、これらの構造因子は原料や製造方法によって決定される。従って、リチウムイオン電池の高性能化は負極炭素構造の最適化によって達成される。

本研究ではメソフェーズピッチ系炭素繊維、炭素ナノ繊維、無煙炭など特徴的な構造を持つ炭素材料について、負極特性、構造の相関および構造制御の視点から調べた。特に高放電容量を目指して高黒鉛化度の炭素材料製造とその構造制御を目的とした。

第1章では、リチウムイオン二次電池と負極材の歴史、研究状況を総括し、本研究の背景、目的、方法論を述べた。

第2章では、リチウムイオン二次電池用負極材料であるメソフェーズピッチ系炭素繊維の黒鉛化度向上を目的として、メソフェーズピッチの熱的構造変化を調べ、紡糸後のピッチ繊維のアニールによる黒鉛化度の向上を試みた。優れた積層性、高純度を持ち、リチウムイオン二次電池の優れた負極材の原料であるメソフェーズピッチは紡糸中剪断応力により芳香族メソジェンの積層が一部崩れることが観察される。このように低下した分子積層性はガラス転移温度以上の温度で固相アニールにより変形なく積層性を回復できることを見出した。分子構造および分子積層性が異なるナフタレン、メチルナフタレンおよびジメチルナフタレンメソフェーズピッチのガラス転移温度を測定し、ガラス転移温度と軟化点の間のアニールが有効であることを明らかにした。

第3章では、第2章で固相アニールにより積層性を回復したメソフェーズピッチ系繊維から黒鉛繊維を製造した。その黒鉛繊維の黒鉛化度をX線回折とラマン分析によって測定し、電池容量、熱伝導率、機械的

物性を調べた。ピッチ繊維の積層を回復することによって、黒鉛化度を向上できることを見出した。アニールによりメチルナフタレンピッチ系黒鉛繊維の積層高さ(Lc002)は40nmから90nmに増加した。黒鉛化度の向上に伴い、黒鉛繊維の引っ張り強度は減少したが、電池放電容量、熱伝導率、弾性率を増加することができた。

第4章では、メソフェーズピッチ系炭素繊維の熱伝導率、弾性率はX線回折から求めた黒鉛化度のみに必ずしも対応しない。これらの物性を決める因子の一つとしてメソフェーズピッチおよびその繊維の自由体積の測定を試みた。高分子の研究に適用され始めている陽電子削減寿命法により、メソフェーズピッチ、ピッチ繊維、アニール繊維の自由体積を求めた。メソフェーズピッチの自由体積はナフタレン、メチルナフタレン、ジメチルナフタレンピッチの順に増加した。またメソフェーズピッチの自由体積は紡糸により極端に増加し、ピッチ繊維のアニールにより再び減少する。このようにメソフェーズピッチの種類や状態によって変化する自由体積をメソフェーズの分子構造および積層性と関係した。

第5章では、触媒CVD法によって製造した高黒鉛化度の炭素ナノ繊維(CNF)の充放電物性を調べた。CNFの構造は触媒や製造方法に支配され、プレートレット、フェーザ、チューブラの三種の構造を作り分けられる。Fe触媒を用いてCO/H<sub>2</sub>から低温で製造したCNFはプレートレット構造を示し、黒鉛に比肩する層間距離(d<sub>002</sub>)、0.3363nmを持ち、高い放電容量を示したが、黒鉛物質に比較して初期効率が低い。黒鉛化によりこのCNFはプレートレット構造を維持し、黒鉛化がX線回折でわずかに向上した。繊維殻では六方平面端にループが形成される。黒鉛化したCNFは367mAh/gの高い放電容量を示したが、殻ループの形成にも関わらず初期効率はあまり向上しなかった。

第6章では、四種類の無煙炭を選択し、焼成温度を変えながら、負極特性を調べた。1000~1150℃で処理したホンゲイ無煙炭はハードカーボンの特性である低電圧0-0.12Vで高い可逆容量を示した。1100℃で処理したホンゲイ無煙炭が370mAh/gの高い容量を示した。1600℃以上で黒鉛化が開始して、リチウムイオンの層間挿入が明瞭に起こった。1000~1150℃で処理した無煙炭が一番低い黒鉛化度を示し、TEMによって黒鉛クラスタ間にマイクロポアが観察された。このマイクロポアにリチウムイオンが充電され、ハードカーボンの負極特性を示す。無煙炭にはマイクロポアの存在以外に高収率、高密度、低酸素含有量を示すので、優れた負極材として今後の発展が期待できる。

第7章では、本研究の成果を総括した。

## 論文調査の要旨

リチウムイオン電池は携帯電子機器の電源として高く評価されているが、機器の要求に従って、電池の容量および充放電効率の増強が要求され続けている。電池性能は電池の負極炭素の特性に深く影響されることから、優れた特性の炭素材料の究明が続けられている。現時点では、黒鉛が負極材料の主流であるが、容量の限界が明白であることから、非晶質炭素も次の電極材料として研究の対象になっている。

本研究は現在負極として利用されているメソフェーズピッチ系黒鉛繊維の黒鉛化度向上の理論とその実証、次世代材料としてカーボンナノファイバー、無煙炭の電極特性を調べ、炭素構造と電極特性の関連および構造制御を考察している。以下に主な成果を述べる。

(1) メソフェーズピッチの芳香環積層が溶融紡糸によって低下することを見出し、紡糸条件において、積層回復が追従できないと考えてその改善を目指した。その結果メソフェーズピッチがガラス転移を有することを初めて見出し、軟化点より低く、ガラス転移温度より高い温度でアニール熱処理することにより、繊維形状、配向性を変えることなく、積層を回復することに成功している。

(2) (1)で達成した積層の回復により、不融性、炭化、黒鉛化のステップを経て、メソフェーズピッチ系炭素繊維の黒鉛化性向上に成功している。黒鉛化度の向上によりメソフェーズピッチ炭素繊維の電池容量、弾性率、熱伝導率の向上に成功している。

(3) メソフェーズピッチ中の自由体積を陽電子削減寿命法により初めて測定している。この自由体積は紡糸によって増大し、アニール処理によって減少することを認め、積層の変化と対応させて、メソフェーズピッチの高次構造を考察している。

(4) 触媒 CVD 法によって調製した炭素ナノ繊維が 600℃付近で形成されるにも拘らず、高い黒鉛化性を示すことを認め、リチウムイオン電池の負極材として高い容量を示すことを見出している。一方、炭素ナノ繊維は初期効率が低いことからその改善を試み、その原因が高表面積にあることを認め、他の炭素による被覆と成型により、初期効率が改善できることを示唆している。

(5) ホンゲイ無煙炭の高緻密度、非黒鉛構造に着目し、その電極特性を調べている。1000~1150℃の熱処理により、非黒鉛構造を反映する 0~0.12V 域での高い充放電容量を見出している。緻密度の高い材料であることから、優れた電極材料になる可能性を示している。

以上要するに、本論文はリチウムイオン電池負極用炭素の性能向上を目指し、メソフェーズピッチのアニールによる積層性改善とその炭素繊維の黒鉛化性向上に成功し、ナノ炭素繊維、無煙炭の新規な電池負極材料としての性能を初めて測定し、構造と性能の関連を明らかにしたもので、リチウムイオン電池負極に関する有機工業化学、炭素材料学、電気化学において価値ある成果であるので、博士（工学）の学位に値すると認められる。

氏名(本籍) 福田和代(鹿児島県)  
学位記番号 総理工博 第421号  
学位授与の日附 平成15年2月4日  
学位論文題目 沿岸都市域における局地風の特  
性に関する研究

### 論文調査委員

(主査) 九州大学 教授 経塚雄策  
(副査) 〃 〃 神野健二  
〃 〃 和方吉信  
〃 〃 松永信博

## 論文内容の要旨

都市空間の高温化現象、いわゆるヒートアイランド現象は世界各地で顕在化しており、深刻な環境問題の一つとなっている。この問題への対策として、人工排熱の削減や土地被覆の改善等が挙げられるが、局地風を積極的に利用する対策も提案されている。例えば、ヨーロッパの内陸都市においては、夜間冷気流を利用する試みがなされている。しかしながら、わが国の大都市の多くは沿岸域に発達しているため、局地風の動態は大きく異なり、その手法をわが国の都市大気熱環境改善にそのまま応用することは困難である。大気熱環境の改善を目的として、わが国でも気候図の作成、野外観測、数値実験などが精力的に試みられているが、それらの研究のほとんどは夏季に形成される海風に関するもので、他の季節における海風の特性や夜間における局地風のデータは不足しているのが現状である。また、観測データも地上付近のものに限られている。都市空間における大気熱環境の特性を明らかにする上では、局地風の季節変化と鉛直構造を詳細に調べることが必要である。本研究では、沿岸都市域における様々な局地風の特性を明らかにする目的で、福岡平野を対象領域として常時観測データの解析、ドップラーソーダを用いた野外観測、大気予報モデルを用いた三次元数値シミュレーションを行ない、福岡都市圏上空における局地風の特性とそれらの鉛直構造、および局地風

が大気境界層内の熱収支に及ぼす影響について明らかにした。本論文は、これらの成果をまとめたもので、6章より構成されている。

第1章では、研究の背景ならびに従来の研究について解説し、本研究の目的と論文の構成を述べた。

第2章では、長期気象データを用いて1945年以降の日最低気温と日平均気温の増加率はそれぞれ $4.0 \times 10^{-2} \text{ } ^\circ\text{C}/\text{年}$ 、 $2.5 \times 10^{-2} \text{ } ^\circ\text{C}/\text{年}$ であり、これらの値は都市化の影響の少ない地点と比べてそれぞれ、4倍、1.5倍であることを示した。また、常時気象観測データを用いて地上風の季節特性を調べ、年間を通して南東-北西を主軸にもつ局地風が卓越することを示した。気象要素と局地風出現日の関係について調べ、日照時間や気温日較差の増加とともに局地風の出現頻度が増加すること、高層風速が小さいほど局地風の出現頻度が高いことを明らかにした。

第3章では、福岡平野南東部において1999年春季から秋季にかけて行った観測結果に基づき、地上風の収束量から、海風フロントが約 $1.6 \text{ ms}^{-1}$ の速度をもって内陸へ侵入する様子を示した。海風の主流風向は高層風の風向にかかわらず北西から北北西寄りであり、海風フロント侵入による気温の低下は $0.3 \sim 2.7 \text{ } ^\circ\text{C}$ に達する。海風の平均水平風速は地上から上空に向かって増加し、高度約100mにおいて約 $5 \text{ ms}^{-1}$ の最大値をとり、その後単調に減少する。これらの平均水平風速分布を最大風速と風速が最大風速の $1/2$ となる高さを用いて規格化することにより、分布形が普遍的に表されることを示した。室内実験で得られた重力流の流速分布に対しても同じ規格化を用い、海風の分布と重力流の分布を比較した。両者はよく一致し、観測された海風が重力流的特徴を持つことを明らかにした。

第4章では、2000年夏季に福岡平野南東部において得られた夜間冷気流の観測結果について示した。ドップラーソーダのエコー強度分布から夜間冷気流の層厚は200~300mであること、風速の時間-高度断面図から主流水平風速は高度約100mにおいて $4 \text{ ms}^{-1}$ 以上の極大値をもつことが明らかとなった。夜間冷気流開始前の無風状態において、地表面から高度30mまでの範囲において $0.03 \sim 0.04 \text{ } ^\circ\text{C m}^{-1}$ の安定成層が形成されるが、夜間冷気流による風速の増加とともに、地表面付近の空気が混合されて高度30mまでの気温は一様化することを見出した。その際に風速の増加によって生じた顕熱・潜熱フラックスがそれぞれ正味放射量の2割ずつ地表面へ供給されること、正味放射量に対する地中伝導熱フラックスの配分は無風状態の約6割となることを示した。

第5章では、福岡平野における大気境界層内での熱収支に及ぼす局地風の効果を三次元大気予報モデルを

用いて定量的に調べた。計算対象を2000年夏季に行った観測日に設定し、夜間には平野部の地表面付近の気温低下が抑制されるという観測結果を計算により再現した。また、夜間冷気流によって地表面に約 $10 \text{ W m}^{-2}$ の顕熱フラックスが供給されていたことを明らかにした。さらに、海風の移流に伴う大気境界層内の冷却効果は、地表面による加熱効果の50%に達し、海風は福岡都市域のヒートアイランドの緩和に大きな役割を果たしていることを示した。

第6章では、以上の結果を総括し、福岡平野に形成される局地風は都市圏の大気熱環境において重要な役割を果たしていることを述べて、論文の結論とした。

## 論文調査の要旨

都市空間の高温化現象、いわゆるヒートアイランド現象は世界各地で顕在化しており、深刻な環境問題の一つとなっている。この問題への対策の一つとして局地風を積極的に利用する対策が提案されているが、都市域の大気熱環境に及ぼす局地風の役割を定性的かつ定量的に明らかにするためには局地風の流動特性を詳細に調べることが必要である。本研究は、福岡平野を対象領域として常時観測データの解析、ドップラーソーダを用いた野外観測、大気予報モデルを用いた三次元数値シミュレーションを行い、福岡都市域上空における局地風の特徴と鉛直構造および局地風の移流が大気境界層内の熱収支に及ぼす影響について明らかにしたものである。得られた結果は以下の通りである。

- (1) 福岡都市域における1945年以降の日最低気温と日平均気温の増加率はそれぞれ $4.0 \times 10^{-2} \text{ } ^\circ\text{C}/\text{年}$ 、 $2.5 \times 10^{-2} \text{ } ^\circ\text{C}/\text{年}$ であり、これらの値は都市化の影響の少ない地点と比べてそれぞれ、4倍、1.5倍であることを示した。また、常時気象観測データを用いて地上風の季節特性を調べ、年間を通して南東-北西を主軸にもつ局地風が卓越していることを示した。気象要素と局地風出現日数の関係について調べ、日照時間や気温日較差の増加とともに局地風の出現頻度が増加すること、高層風速が小さいほど局地風の出現頻度が高くなることを明らかにした。
- (2) 1999年春季から秋季にかけて福岡平野南東部において行った観測結果に基づき、海風フロントが約 $1.6 \text{ ms}^{-1}$ の速度をもって内陸へ侵入することを見出した。海風の主流風向は高層風の風向にかかわらず北西から北北西寄りであることを示した。また、海風フロント侵入による気温の低下は $0.3 \sim 2.7 \text{ } ^\circ\text{C}$ に達すること、海風の平均水平風速は地上から上空に向かって増加し、高度約100mにおいて約 $5 \text{ ms}^{-1}$ の最大値をとり、その後単調に減



本研究では、焼もどしマルテンサイト鋼の強度や靱性を支配するバケットやブロックなどの組織構成単位や粒界炭化物に関する詳細な組織情報を得るための新しい観察手段として原子間力顕微鏡 (AFM) の適合性を検討した。最適な AFM 観察条件を探索し、微細で複雑な構造を有する中炭素鋼焼もどしマルテンサイト組織の定量評価方法を開発した。そして、遅れ破壊特性に優れた組織創製の指導原理を確立することを旨として、遅れ破壊特性に優劣のある焼もどしマルテンサイトの組織を比較・解析して、遅れ破壊特性に優れた理想組織像を明らかにした。

本論文は以下の7章から構成されている。

第1章では、遅れ破壊研究の問題点と中高炭素鋼の焼もどしマルテンサイト組織の実体すら明らかにされていない現状を説明した上で、本研究の目的を述べ、本論文の構成を説明した。

第2章では、1500MPa級の強度に熱処理したボルト用鋼 JIS-SCM440 (0.4C, 1Cr, 0.2Mo:mass%) の微細組織に対する光顕, SEM, TEM 並びに AFM による観察結果を比較し、AFM 組織像の特徴を明らかにした。鮮明な AFM 組織像は電解研磨面で得られ、旧  $\gamma$  粒界, バケット境界, ブロック境界, 微細析出物が明瞭に判別できた。その理由は、電解研磨速度が結晶相や表面方位に依存するために、微小な表面高低差が組織に対応して生じるためである。特に、中炭素鋼焼もどしマルテンサイト組織でブロックを容易に観察できたのは初めてであり、ブロック幅の平均値が  $0.5 \mu\text{m}$  であることを明らかにした。また、旧  $\gamma$  粒界上のセメンタイト密度は同一の粒界面上であっても粒界の場所によって違いがあり、粒界面方位によってセメンタイトの析出に違いの生じることを示した。

第3章では、遅れ破壊や焼もどし脆性等の粒界割れを起点とする破壊メカニズムと密接に関係する旧  $\gamma$  粒界上のセメンタイト組織を特定して、定量的に評価できる観察方法について述べた。開発のポイントは、電解研磨面と旧  $\gamma$  粒界を選択腐食した化学腐食面で同じ場所の AFM 像を取得することにより、全ての旧  $\gamma$  粒界の場所を電解研磨面上で特定できたことである。粒界セメンタイト粒子を粒内と区別して、その数とサイズを測定した結果、粒界上ではセメンタイト粒子の2割が長さ100nm以上の粗大粒子であることがわかった。また、旧  $\gamma$  粒内では6%しかセメンタイトに覆われていないのに対して、旧  $\gamma$  粒界上では50%もセメンタイトに被覆されていた。ブロック境界上でも40%がセメンタイトに覆われていた。焼もどしマルテンサイト組織の不均一性を定量的に示すことができた。

第4章では、焼もどしマルテンサイト組織と塑性変形の間接関係を、AFM 観察した結果について述べた。降

伏点近傍の塑性ひずみによって生じる局所的な変形集中を、変形前後の同じ場所で AFM 像を取得し、比較することで評価した。旧  $\gamma$  粒界近接で、幅  $1 \mu\text{m}$  以上の比較的大きなブロックに局所的な変形が集中し、 $5 - 40\text{nm}$  の表面段差が生じることを明らかにした。表面段差の大きさをブロック境界に転位が集積するモデルを用いて説明した。本手法は遅れ破壊や疲労の破壊起点となり得る最弱組織の特定に有効であることを示した。

第5章では、通信用ケーブルを支えているコンクリートポール中に使用されている PC 鋼棒 (0.36C, 1.63 Si, 0.72 Mn:mass%) に対する遅れ破壊試験と AFM 組織解析結果について述べた。高強度 PC 鋼棒は、遅れ破壊が問題となる実用鋼である。析出物組織と遅れ破壊特性の関係を評価するために、高周波誘導加熱による短時間焼入れ・短時間焼もどし処理と短時間焼入れ・長時間焼もどし処理を施した (同一強度に揃えた) PC 鋼棒を比較した。遅れ破壊特性の評価方法として、水素量を基準に遅れ破壊特性を評価する方法すなわち遅れ破壊しない最大水素量 (限界拡散性水素量) を用いた。

短時間焼もどし処理によって遅れ破壊特性が向上することを定量的に示し、旧  $\gamma$  粒界上と粒内のセメンタイト組織との関係を考察した。その結果、セメンタイト粒子の微細化によって、遅れ破壊特性が顕著に向上することを明らかにした。

第6章では、遅れ破壊特性に優れた改良オースフォーム処理 (加工熱処理の一つ) した JIS-SCM440 に対する AFM 組織解析結果について述べた。通常の長時間焼入れ・長時間焼もどし処理を施して同一強度に揃えた JIS-SCM440 と比較した。改良オースフォーム処理によって、旧  $\gamma$  粒界及び粒内のセメンタイト粒子とブロックが微細化することを定量的に明らかにした。また、粗大なブロックの消失によって、塑性開始点における局所的な塑性変形の集中が減少することを示した。これらの結果より、旧  $\gamma$  粒界上及び粒内セメンタイトとブロック組織の微細化が遅れ破壊特性の向上に重要な役割を果たすことを結論づけた。

第7章では、本研究の成果を総括し、今後の展望を述べた。

## 論文調査の要旨

焼もどしマルテンサイト鋼は、多くの機械構造用部材に使用される重要な鋼である。マルテンサイト組織を有する鋼を現状より更に高強度化して、自動車部品や建築用ボルトをはじめとする機械構造用部材の軽量化を図ろうとする社会的ニーズが高まっている。特に、引張強度が1500MPaを超える高強度マルテン



サイト鋼を実用化するためには、遅れ破壊や疲労特性に優れる組織を創製し、それら破壊現象を克服しなければならない。そのためには、まずは焼もどしマルテンサイト組織の実体を解明することが必要である。

マルテンサイト鋼の組織を形成するパケットやブロックは通常非常に微細であり、光学顕微鏡レベルの分解能では明瞭な領域として観察が困難となる。中高炭素鋼の場合、ブロックのサイズを明確に測定する適当な観察手段がなかったために、機械的性質とラスマルテンサイト組織構成単位の間を定量的に検討できていなかった。また、ラスマルテンサイト鋼における各種大角粒界は、焼もどし時の炭化物の優先析出サイトとなり、特に、旧 $\gamma$ 粒界は優先的な析出サイトとして働き、粒界炭化物の析出状態と焼もどし脆性や水素脆性との関係が指摘されている。しかしながら、粒界上の炭化物占有率などといった定量的な評価はこれまで行われていなかった。

本論文では、焼もどしラスマルテンサイト鋼の強度や靱性を支配する詳細な組織情報を得るための新しい観察手段として原子間力顕微鏡(AFM)の妥当性を検討している。最適な AFM 観察を実現するエッチング条件を探索し、微細で複雑な構造を有する中炭素鋼焼もどしマルテンサイト組織の定量的評価方法を開発し、遅れ破壊特性に優劣のある焼もどしマルテンサイトの組織を比較・解析して、遅れ破壊特性に優れる理想組織像を明らかにしている。

得られた主な成果は次のとおりである。

(1) 1500MPa 級の強度に熱処理したボルト用鋼 JIS-SCM440 (0.4C, 1Cr, 0.2Mo:mass%) の微細組織の鮮明 AFM 観察像を得るには電解研磨が適していることを見出している。AFM 観察より旧 $\gamma$ 粒界、パケット境界、ブロック境界、微細析出物などが明瞭に判別できることを実証している。特に、中炭素鋼焼もどしマルテンサイト組織でブロックを鮮明に観察したのは初めてであり、ブロック幅の平均値が $0.5\mu\text{m}$ であることを明らかにしている。また、旧 $\gamma$ 粒界上のセメンタイト密度は同一の粒界面上であっても粒界の場所によって違いがあり、これはセメンタイトの析出頻度が粒界面方位に依存するためであることを明らかにしている。

(2) 遅れ破壊や焼もどし脆性等の粒界割れを起点とする破壊メカニズムと密接に関係する旧 $\gamma$ 粒界上のセメンタイト組織を特定して、定量的に評価できる観察方法を開発している。すなわち、電解研磨面と旧 $\gamma$ 粒界を選択腐食した化学腐食面で同じ場所の AFM 像を取得することにより、全ての旧 $\gamma$ 粒界の場所を電解研磨面上で特定することに成功している。粒界セメンタイトを粒内と区別して、その数とサイズを測定し、①

粒界上ではセメンタイト粒子の20%が長さ100nm以上の粗大粒子であること、②旧 $\gamma$ 粒内では6%しかセメンタイトに覆われていないのに対して、旧 $\gamma$ 粒界上では50%もセメンタイトに被覆されていること、③ブロック境界上でも40%がセメンタイトに覆われていること、等を明らかにすることにより焼もどしマルテンサイト組織の不均一性を定量的に解析することに成功している。

(3) 通信用ケーブルを支えているコンクリートポール中に使用されている実用 PC 鋼棒 (0.36C, 1.63Si, 0.72Mn:mass%) に対する遅れ破壊特性とセメンタイト粒子の分布状態との関係を AFM 観察により定量的に明らかにしている。短時間焼もどし処理によって遅れ破壊特性が向上するのは、セメンタイト粒子の微細化によるものであることを結論している。

(4) 改良オースフォーム処理した遅れ破壊特性に優れる JIS-SCM440 に対する AFM 組織観察像を解析して、改良オースフォーム処理により旧 $\gamma$ 粒界及び粒内のセメンタイト粒子とブロックが微細化し、粗大ブロックが消失することを定量的に明らかにしている。これらの結果より、旧 $\gamma$ 粒界上及び粒内セメンタイトとブロック組織の微細化が遅れ破壊特性の向上に重要な役割を果たすことを結論している。

以上要するに、本論文は高強度マルテンサイト鋼の組織を定量的に評価できる原子間力顕微鏡観察方法を開発することにより、遅れ破壊特性に優れるマルテンサイト組織の特性を明らかにしたもので、鉄鋼材料工学上寄与する所が大きい。よって、本論文は博士(工学)の学位論文に値するものと認める。

氏名(本籍) 中村博文(長崎県)  
 学位記番号 総理工博甲 第423号  
 学位授与の日附 平成15年2月4日  
 学位論文題目 核融合炉プラズマ対向機器材料中のトリチウム透過挙動に関する研究  
 論文調査委員

(主査) 九州大学 教授 杉崎昌和  
 (副査) 〃 〃 西川正史  
 〃 〃 〃 出光一哉

## 論文内容の要旨

核融合炉を実用化する上で安全上最も重要なトリチウムの安全取扱において、炉を構成する材料からのトリチウム透過量の見積もりは最も重要な課題の1つである。

特にプラズマ状態のトリチウムは、通常のガス状態

で接した場合に比べて材料からの透過が飛躍的に増加することが予測される。核融合炉で予想されるトリチウム透過を評価するためには、使用される材料中の拡散係数等の物性値と核融合炉内のプラズマである低エネルギー高フラックスのトリチウム入射下における表面反応に関する知見が必要である。しかしながら、実験機器の制約等の理由により低エネルギー高フラックスにおけるプラズマ状態水素の表面反応に関しては、軽水素や重水素に関してすら困難であった。ましてや、放射性同位体であるトリチウムに関するデータに至ってはほぼ皆無であったため、トリチウムそのものの透過量を見積もることは不可能であった。

本研究では、これらの課題を解決するために、まず、核融合炉のプラズマ対向機器材料がさらされる環境に近い状態の低エネルギー高フラックスの純トリチウムイオンが注入可能な試験装置を計画・製作し、純トリチウムの材料中透過挙動が測定可能な環境を整えた。次に、本装置の性能確認、純トリチウムによる透過試験の実施可能性及び純トリチウム透過挙動の重水素透過挙動との同位体効果を検証するために、参照試料（ニッケル）による純トリチウム及び重水素のイオン注入による透過試験を実施し、整備した試験装置の性能確認を行った。以降、所定の性能が確認された装置を用いて、核融合炉プラズマ対向機器の中で最もトリチウムの負荷が大きいと考えられるダイバータの構成材料（タングステン、銅、ステンレス鋼）がさらされる環境に近い状態でのトリチウム及び重水素のイオン注入による透過挙動を測定し、その透過を支配する律速過程を同定することにより、低エネルギーイオン照射下における拡散挙動や表面再結合挙動を明らかにすると共に、タングステンに関しては、トリチウム-重水素間の材料内部における拡散挙動に関する同位体効果の考察を行った。最後に、以上の実験で得られた各材料に関する物性値を基に、実際のプラズマ環境におけるダイバータからのトリチウム透過量を評価した。

本論文は以下の9章から構成される。

1章では、核融合炉におけるトリチウム透過の位置づけ及びその問題点を指摘し、トリチウム透過に関する従来の研究の現状を総括すると共に、核融合炉において最もトリチウム透過問題が深刻となると想定されるプラズマ対向機器の特徴を踏まえてプラズマ対向機器からのトリチウム透過評価上の課題及びそれに向けた取り組み方法を記述した。

2章では、トリチウム透過に関わる水素輸送モデル、表面再結合モデル、拡散、溶解、再結合過程における同位体効果及びトラップ効果に関する理論的取扱及び実際の透過評価に用いられる数値解析による解析手法について記述した。

3章では、純トリチウムが使用可能なイオン注入透過試験装置の基本的な構造とトリチウムを使用するための対策を述べると共に、トリチウムを用いた実験に関する基本的な手順について述べた。

4章では、3章で整備した実験装置の性能の確認及びトリチウム実験の実施可能性を証明するための参照試料として実施したニッケル中の重水素及びトリチウムの透過挙動について記述し、純トリチウム透過試験の実施可能性を確認すると共に、数値解析を基に透過、拡散挙動等に関する同位体効果の測定可能性の確認を行った。

5章では、プラズマ対向機器の冷却配管及び真空容器の材料であるステンレス316L鋼中に打ち込まれた重水素のイオン注入透過挙動の実験結果について記述し、入射エネルギーの違いによる透過の律速過程の同定とその結果求められる低エネルギーイオン照射下における重水素の表面再結合係数について述べた。

6章では、プラズマ対向機器の冷却ブロックの候補材料である無酸素銅中の重水素のイオン注入透過挙動に関する試験結果について記述し、入射エネルギーや温度変動による透過の律速過程の変化を数値解析により検証し、その結果求められる低エネルギーイオン照射下における拡散挙動及び表面再結合挙動について述べた。

7章では、核融合炉プラズマ対向機器のダイバータアーマの候補材料であるタングステン中の重水素及びトリチウムのイオン注入透過挙動について記述し、トリチウム及び重水素の透過の律速過程に関する検証結果と数値解析により、タングステン内のトラップ効果に対する試料焼鈍の影響及び拡散係数の導出を行い、さらに透過・拡散挙動の同位体効果について検証した。

8章では、5～7章までの試験で得られた試験結果を基に実環境に近い条件におけるプラズマ対向機器であるダイバータカセットから冷却系へのトリチウム透過量を評価した。その結果、トリチウム透過の主要な経路がアーマ材ではなく、アーマ領域のスリット領域からの透過が支配的であることを示唆した。

9章では、本研究の結果得られた結論を記述した。

## 論文調査の要旨

核融合炉を実用化する上で重要なトリチウムの安全取扱において、炉を構成する材料からのトリチウム透過量の見積もりは最も重要な課題の1つである。特にプラズマ状態のトリチウムは、通常のガス状態に比べて対向壁材料からの透過が飛躍的に増加することが予測されており、数百 eV 程度のエネルギーを有するトリチウムイオンがプラズマ対向壁に入射した場合の表面反応挙動および壁材料内部での拡散挙動などを詳細

に理解しておく必要がある。しかしながら、従来から報告されて来たこれらに関する基礎データは非常に少なく、プラズマ対向機器の各種候補材料について確度の高い基礎データを数多く蓄積することが課題となっている。

本論文はこれらの課題を解決するために、まず、核融合炉のエッジプラズマを模擬した低エネルギー・高フラックスの純トリチウムイオンビームを生成可能な実験装置を製作している。さらに、この実験装置を用いて核融合炉プラズマ対向機器の中で最もトリチウムの入射量が大きいと考えられるダイバータの構成材料であるタングステン、銅、ステンレス鋼について、重水素およびトリチウムの拡散挙動や表面再結合挙動を明らかにした後、実際に想定されるプラズマ環境におけるダイバータからのトリチウム透過量を評価したものである。得られた主な成果は次の通りである。

(1) 著者は純トリチウムイオンビームを生成可能な加速電圧200eV-2 keV、最大イオンフラックス $1.0 \times 10^{19}$  ions/m<sup>2</sup>s、イオンビーム径25mmのイオン注入透過試験装置を製作し、装置の性能および安全性を確かめるため220TBqのトリチウムを使用して、ニッケル中のトリチウム透過実験を行っている。得られた透過挙動のデータを従来の報告値と比較して、装置が所定の性能を発揮すると同時に放射線障害防止法の観点からも安全に運転出来ることを実証している。

(2) プラズマ対向機器の冷却配管及び真空容器の候補材料であるステンレス316L鋼について、重水素のイオン注入透過挙動を調べ、低エネルギー・高フラックスでのイオン照射下においては入射側表面再結合係数が入射エネルギーに依存することを見出している。すなわち、入射エネルギーが大きくなると、表面再結合係数は小さくなり、入射エネルギーが数百 eV 変化すると、表面再結合係数は約2桁程度変化することを見出している。著者はこれらの結果に基づき、表面再結合係数に影響を与える諸因子の内、試料表面のイオン照射効果が非常に大きいことを指摘している。

(3) アーマタイトルの背後に設置される冷却ブロックの候補材料である無酸素銅について重水素のイオン注入透過挙動を調べ、入射側のバルク中の重水素の拡散が照射の無い場合に比較して約1桁程度大きくなる現象を見出している。

(4) プラズマ対向機器のダイバータタイトルの候補材料である粉末冶金タングステンについて、非焼鈍および真空焼鈍(1273K)試料を用いて重水素および純トリチウムイオン注入透過実験を行っている。その結果、非焼鈍タングステンには拡散素素に対するトラップエネルギー0.9eVの強いトラップサイトが40ppm存在することを見出している。また、真空焼鈍した試料に

対して得られた拡散係数を従来の報告値と比較した結果、最も大きな報告値からは数桁小さくなっていることが判明した。これは焼鈍試料にも未だ弱い拡散トラップサイトが存在するためであり、得られた拡散係数をトラップ効果を含む有効拡散係数として解釈すべきであると結論している。

(5) 最後に著者は上述の実験結果および従来の報告値を用いて、実際にITERなどで想定されているプラズマ対向機器材料、運転シナリオおよびダイバータ条件などに基づき、①タングステンアーマ領域、②CFCアーマ領域、③銅冷却ブロック領域、④ステンレス冷却管領域、等からのトリチウム透過量を評価して、トリチウム安全面からの設計条件について種々の重要な知見を見出している。

以上要するに、本論文は純トリチウムイオンビームを生成できるイオン透過実験装置を製作し、これを各種プラズマ対向機器材料中のトリチウム透過挙動の研究に応用するとともに、想定される設計条件下におけるプラズマ対向機器構成部分からのトリチウム透過量を評価したもので、核融合工学上寄与するところが大きい。よって、本論文は博士(工学)の学位論文に値するものと認める。

氏名(本籍) 木戸俊哉(茨城県)  
 学位記番号 総理工博甲 第424号  
 学位授与の日附 平成15年2月4日  
 学位論文題目 軽水炉におけるジルカロイ燃料被覆管の高燃焼度下腐食加速現象に関する研究

論文調査委員

(主査) 九州大学 教授 杉崎昌和  
 (副査) 〃 〃 蔵元英一  
 〃 〃 〃 松村晶

### 論文内容の要旨

近年、軽水炉燃料を高燃焼度まで使用する運用方法が指向されている。このような燃料の使用環境の変化により、ウラン燃料の被覆材であるジルカロイ、なかでも加圧水型炉(Pressurized Water Reactor, 以下PWR)におけるジルカロイ-4被覆管に、高燃焼度領域で腐食加速現象が現れることが明らかとなり、高燃焼度化を進める上での課題の一つとして指摘されている。

ジルカロイ-4被覆管の腐食加速現象が認識されるにつれて、その機構としていくつかの仮説が提案されてきているが、それらは単に可能性を指摘した定性的

な議論によるものが多く、実測データにより裏付けられたものは少ない。このため、経験範囲外の高燃焼度領域での被覆管腐食挙動に関して十分な評価を下すことができず、改良材料開発における妥当性評価や新たな環境条件下での挙動予測といった実用化への要求に十分答えられない状況となっている。

本研究では、このような課題を解決するために、定量的な議論により各々の仮説の妥当性を検討し、PWRにおけるジルカロイ被覆管の高燃焼度領域での腐食加速現象の機構を解明することを目的とした。これまでに腐食加速現象の機構としては、表面に形成される酸化膜の特性変化に起因した機構（酸化膜の熱伝導度の低下、酸化膜中へのリチウム濃縮）と母材金属の耐食性の変化に起因した機構（水素化物の蓄積、金属間化合物の照射に伴う組成・分布変化に起因した耐食性低下）が提案されている。そこで、まず酸化膜の特性に関して、照射下腐食試験による実験的検証により、酸化膜の性状変化に伴う熱伝導度低下は確認されないことを示し、また、炉内外での腐食試験により形成された酸化膜の分析から、酸化膜へのリチウム濃縮傾向は存在しないとの結論を導いた。その後、水素を添加したジルカロイ-4被覆管材の炉外腐食試験により水素濃度（水素化物）の増加による腐食加速現象の存在を明らかとし、その影響を定量化した。金属間化合物の変化に関しては文献調査により、PWRでの照射温度では加速機構としてほとんど働かないことを示した。以上の検討結果から、水素化物による腐食加速機構に基づく新たな腐食量評価モデルを検討・提案し、実際のPWRでのジルカロイ-4被覆管の腐食挙動と照らし合わせることで、モデルおよび機構の妥当性を評価した。その結果、水素化物による加速機構が高燃焼度での腐食加速現象に関する機構として支配的であることを確認した。最後に、ジルコニウム合金の特性と水素の関係については今後更に詳細な検討が必要であることを踏まえ、基礎技術として有望な水素吸収処理方法を開発した。

本論文は以下の7章から構成される。

1章では、軽水炉における燃料被覆管の腐食挙動に関する研究、特に照射下での加速現象について従来の研究の経緯と現在までに得られている知見をまとめ、高燃焼度領域での腐食加速機構に関する仮説を整理し、それらに対する本研究での取り組みを記述した。

2章では、燃料使用条件下での実効的な酸化膜の熱伝導度を評価するための試験炉における照射下腐食試験の方法とその結果を示し、腐食加速機構としての熱伝導度低下説について、実験的には酸化膜の熱伝導度に厚さ依存性は確認されないとの評価結果を述べた。

3章では、炉外での酸化膜へのリチウム取込み量評

価試験および実際のPWR燃料の外表面酸化膜分析の試験方法と結果を述べ、炉内外で形成された酸化膜へのリチウムの取込み量を求めると共に、腐食加速現象との関係を考察した。その結果、冷却材中のリチウムの取り込みは腐食加速にほとんど寄与しないとの結論に達した。

4章では、母材金属の変化に起因した機構として水素化物形成の影響を取り上げ、水素の腐食挙動への影響を評価するための炉外腐食試験方法およびその結果を示し、試験結果より得られた水素濃度と腐食加速係数の関係を述べると共に、同試験結果の妥当性も併せて検討した。

5章では、2～4章までの試験により得られた結果および残る仮説に関する文献調査結果をまとめ、高燃焼度領域での腐食加速機構として水素による加速機構を考慮した腐食量評価モデルを検討・開発した。このモデルを用いた予測の妥当性について検討した結果、水素による腐食加速が高燃焼度領域での腐食加速機構として最も支配的であるとの結論を導いた。

6章では、5章での検討により更なる研究の重要性が示唆された水素のジルコニウム合金特性への影響評価において、実験手法の基礎の一つになると考えられる新しい水素の添加方法を開発した結果を述べた。

7章では、本研究の結果得られた結論を記述した。

## 論文調査の要旨

近年、軽水炉燃料を高燃焼度まで使用する運用方法が計画されている。このような燃料の使用環境の変化により、ウラン燃料の被覆材であるジルカロイ、なかでも加圧水型炉（Pressurized Water Reactor, 以下PWR）におけるジルカロイ-4被覆管に、高燃焼度領域で腐食加速現象が現れることが明らかとなり、その機構解明および防止策の検討が高燃焼度化を進める上での課題の一つとなっている。

ジルカロイ-4被覆管の腐食加速現象が認識されるにつれて、その機構としていくつかの仮説が提案されてきているが、それらは単に可能性を指摘した定性的な議論によるものが多く、実測データにより裏付けられたものは非常に少ない。このため、経験範囲外の高燃焼度領域での被覆管腐食挙動に関して十分な信頼性ある評価を下すことができず、被覆管材料の改良開発における妥当性評価や新たな環境条件下での挙動予測といった実用化への要求に十分答えられないのが現状である。

本論文はこのような課題を解決するために、従来提案されてきた種々の定性的な仮説の妥当性を定量的に検討し、PWRにおけるジルカロイ被覆管の高燃焼度領域での腐食加速現象の機構を解明したものである。

得られた主な成果は次の通りである。

(1) 著者はハルデン炉において照射下腐食試験を行い、燃料使用条件下での実効的な酸化膜の熱伝導度を測定し、酸化膜の熱伝導度は厚さ依存性を持たないことを確認している。この結果に基づき、酸化腐食の加速因子の1つとして提案されている「酸化膜の熱伝導度が酸化膜の厚みとともに低下するため、被覆管温度が高燃焼度になると上昇し、酸化が促進される」とする仮説は妥当でないことを結論している。

(2) 著者は実機冷却水を模擬した炉外腐食試験を行い、酸化膜中へのリチウムおよびホウ素の取り込みは殆どないことを実証している。さらに、実際のPWR環境下で生成した酸化膜中のリチウム濃度を分析して、20ppm程度であることを確認している。これらの結果より、酸化腐食の加速因子の1つとして従来考えられている「酸化膜中へリチウムが濃縮されることにより酸化膜の緻密性に変化が生じ、酸化速度が異常に促進する」という仮説は妥当でないことを結論している。

(3) 予め種々の濃度の水素を吸収させたジルカロイ-4の炉外酸化実験を行い、初期水素濃度が200-400ppmの領域で明確に酸化腐食速度が上昇し、この加速開始時の水素濃度は酸化温度に大きく依存することを見出している。さらに、加速領域における腐食加速係数を初期水素量および酸化温度の関数として定式化している。

(4) 上記(1)-(3)の結果より酸化腐食の高燃焼度領域での加速現象はジルカロイ中に水素化物が形成されるためであると結論している。さらに、実機条件下ではジルカロイ被覆管内部に温度勾配が形成され、水素の拡散がこの温度勾配により低温側に駆動されるため、水素濃度は必ずしも被覆管内部で均一にはならないことを考慮して、酸化膜厚さを炉運転温度および燃焼度の関数として評価する計算機コードの開発に成功している。

(5) ジルコニウム合金の特性と水素の関係については今後更に詳細な検討が必要であることを踏まえ、ジルコニウム合金中の表面近傍の狭い領域に高濃度で水素を吸収させる処理技術を開発しており、この技術は今後ジルコニウム合金関係の基礎技術として非常に有用なものである。

以上要するに、本論文は発電用軽水炉において使用されているジルカロイ燃料被覆管の高燃焼度領域における腐食加速現象の機構を解明すると同時にその加速係数を予測する解析手法を開発したもので、原子炉材料学上寄与する所が大きい。よって、本論文は博士(工学)の学位論文に値するものと認める。

氏名(本籍) 大村 高弘(東京都)  
 学位記番号 総理工博甲 第425号  
 学位授与の日附 平成15年2月24日  
 学位論文題目 広い温度範囲における各種熱伝導率測定法の比較と断熱材の熱伝導率および比熱測定に関する研究

論文調査委員

(主査) 九州大学 助教授 富村 寿夫  
 (副査) 〃 教授 藤井 丕夫  
 (副査) 〃 〃 高崎 講二  
 (副査) 〃 〃 大田 治彦

### 論文内容の要旨

近年、地球温暖化の問題が世界的な規模で顕在化し、その問題に対処するための方策の一つとして機器や施設などの断熱性の向上が重要視されている。そして、従来にも増して、より高性能な断熱材の開発が望まれるようになってきている。それら断熱材の性能評価指標の一つとして熱伝導率が挙げられるが、その値をいかに低減させることができるかが新しい断熱材の開発における主要課題であり、その開発を支援する意味においても、各種断熱材の熱伝導率を正確に把握することが非常に重要となっている。

しかしながら、断熱材は、極低温から超高温といった広い温度範囲や真空下といった過酷な環境で使用されるため、熱伝導率の測定方法もそれらの条件に応じて多種多様であり、測定手法間や装置間で生じる誤差が大きな問題となっている。また、標準物質となる材料が統一的に存在していないことも問題の一つであり、上述の測定手法間の違いや装置間の差を補正できない状況を招いている。さらに、断熱材の中には繊維や粒子などの材料によって構成されているものも多く、これらは熱的な異方性を有している。そのため、その断熱特性は使用現場での施工方法や設置の仕方に大きく依存し、単に断熱材の厚さ方向の熱伝導率を表示しただけでは、断熱材の性能を十分に把握できないのが現状である。

これらの状況を踏まえ、本研究では、各種測定法の適用による断熱材の熱伝導率測定が統一的に可能な装置を開発することにより測定手法間の差異を明らかにするとともに、熱伝導率に及ぼす断熱材の熱的異方性や嵩密度などの内部構造の影響を明らかにすることを目的とした。また、これまで測定困難であった温度領域および真空条件下のような特殊な環境下での熱伝導率の測定を実施し、将来のデータベース構築に向けた基礎データを集積するとともに、各種断熱材の平均比熱に関しても新たな測定値を集積した。

本論文は、それらをまとめたものであり、以下の7

章から構成されている。

第1章は序論であり、本研究の背景と従来の研究の概説、および本論文の意義と目的について述べた。

第2章では、開発した装置の測定原理、構造、測定誤差の評価について述べた。本研究において開発した装置は、熱伝導率測定に関しては測定温度範囲別に4台、比熱測定用には1台である。各装置に関して、JISや他の研究者による誤差推定法、さらに独自の推定方法により、測定精度を明らかにした。これらの装置を使用することで、 $-170^{\circ}\text{C}$ ～室温の範囲で非定常熱線法、周期加熱法およびホットディスク法による熱伝導率測定結果の比較が可能となった。さらに、 $100\sim 1300^{\circ}\text{C}$ の温度範囲では、GHP法、非定常熱線法および周期加熱法による比較が可能となった。

第3章では、 $-170\sim 1300^{\circ}\text{C}$ の温度範囲で、GHP法、非定常熱線法、周期加熱法およびホットディスク法による、同一試験体を用いた熱伝導率の測定を行い、各方法に基づく結果を比較・検討した。その結果、同一試験体を同一環境下で測定する限り、これら4つの測定手法間にほとんど差異がないことを実測により確認した。

第4章では、第3章の結果に基づき、熱的異方性を有する断熱材の面内方向の熱伝導率推定方法を提案した。面内は熱的に等方的であるが、厚さ方向には完全に異方性を有する断熱材に非定常熱線法を適用した場合、測定される熱伝導率 $\lambda_{\text{e}}$ は仮想的な等方性材料の熱伝導率と等価であるというモデルに基づき、面内方向の熱伝導率 $\lambda_{\text{t}}$ と厚さ方向の熱伝導率 $\lambda_{\text{z}}$ の相乗平均値が $\lambda_{\text{e}}$ に等しいという簡便な関係式を理論的に導いた。そして、アルミナシリカブランケット、ロックウール、アルミナシリカボードを用いた測定により確認したところ、推定結果は測定結果とほぼ10%以内で一致し、提案した推定方法の妥当性が検証された。

第5章では、大気圧下と真空下で測定した繊維質断熱材の熱伝導率を比較・検討した。まず、真空下でのロックウールの熱伝導率測定結果に基づき繊維の配向性について検討し、配向性が繊維を介した伝導伝熱に大きな影響を及ぼすことを明確にした。また、アルミナシリカ繊維質断熱材の場合について、真空度と熱伝導率の関係を実測に基づいて明らかにするとともに、熱伝導率がある真空度で急激に変化するメカニズムを、空気の平均自由行程と繊維間距離を考慮した独自の物理モデルを用いて説明できることを示した。以上の知見に加え、繊維質断熱材の嵩密度 $\rho$ と熱伝導率 $\lambda$ の関係が、大気圧下で測定した熱伝導率から空気の熱伝導率 $\lambda_{\text{air}}$ を差し引いた値を用いて得られることも示した。さらに、ロックウールの場合には、その熱伝導率 $\lambda$ が繊維を介した伝導伝熱項、繊維空間を介したふく

射伝熱項および繊維間に存在する空気を介しての伝導伝熱項の単純和として表されることを示し、広い嵩密度範囲においてGHP法による測定結果と良い一致を得た。また、嵩密度が異なる4種類の試験体を用いて、周期加熱法により真空下での熱伝導率を直接測定した場合についても同様の結果が得られ、提案式が他の研究者らによる結果と一致することを示した。なお、従来の手法の一つである、実験データに最小自乗法を適用して各項の係数を決定する方法では、本提案式ほどの予測精度が得られないことを示した。

第6章では、新たに開発した簡易投下法を用いて得られた各種断熱材の平均比熱の測定結果を示し、さらに断熱材の真比熱を得るための新しい方法を提案した。また、Sharpらが提案している平均比熱の予測式とも比較・検討を行い、両者の一致を示した。真比熱に関しては、測定されたエンタルピーの近似式を微分する従来の方法とは別に、平均比熱とその増分の2項の和で表される式を用いることにより、簡易測定により得られた平均比熱とその近似式から真比熱が得られることを示した。さらに、ここで提案した方法を用いることにより、近似式の関数形にほぼ無関係に真比熱を求められることを明らかにした。また、代表的な6種類の断熱材について平均比熱の測定結果を示すとともに、それらの真比熱と平均比熱の差が10%以下であることを示した。さらに、ガラスの平均比熱に関して提案されたSharp-Gintherの式が、ロックウール、アルミナシリカ繊維質断熱材、けい酸カルシウム保温材および $\text{SiO}_2$ 系ガラスなどの断熱材に関する平均比熱の予測式としても適用可能であることを示した。

第7章は総括であり、以上の研究成果を取りまとめたものである。

## 論文調査の要旨

機器や施設などの断熱性向上のため、高性能な断熱材の開発が望まれている。そのような断熱材の性能評価指標の一つとして熱伝導率がある。この値をいかに低減できるかが新しい断熱材の開発における主要課題であり、その開発を支援する意味においても、各種断熱材の熱伝導率を正確に把握することが非常に重要である。しかし、断熱材の使用環境は広い温度領域あるいは真空下といった過酷な条件下であったりするため、熱伝導率の測定方法もそれらの条件に応じて多種多様に存在し、測定手法間の違いや測定装置間で生じる差異が大きな問題となっている。この問題に加え、標準物質となる材料が統一的に存在していないこともあり、上述の測定手法間の違いや測定装置間の差異を補正できない状況を招いている。さらに、断熱材の中には繊維や粒子などによって構成されるものも多く、これら

は熱的な異方性を有している。そのため、その断熱特性は現場での施工方法や設置の仕方に大きく依存し、単に断熱材の厚さ方向の熱伝導率を表示しただけでは断熱材の性能を十分に把握できないのが現状である。

これらの状況を踏まえ、本論文は、各種測定手法に基づく断熱材の熱伝導率測定が統一的に適用可能な装置を開発し測定手法間の差異を明らかにすること、また熱伝導率に及ぼす断熱材の熱的な異方性や嵩密度などの内部構造の影響を明らかにすることを目的に行ったものである。さらに、これまで測定困難であった温度領域および真空条件下のような特殊環境下での熱伝導率測定を実施し、将来のデータベース構築に向けた系統的な基礎データを集積するとともに、各種断熱材の平均比熱に関して新たな測定値を集積した。本論文で得られた主な知見は以下のとおりである。

1. 新たに開発した熱伝導率測定および比熱測定のための各装置に関し、JISなどに基づく誤差推定法や独自の推定法により、測定精度を明らかにしている。そして、これらの装置を使用することで、 $-200^{\circ}\text{C}$ 近い低温域での非定常熱線法、周期加熱法およびホットディスク法による熱伝導率測定の比較を可能にするとともに、 $1000^{\circ}\text{C}$ を超える高温域では、保護熱板法、非定常熱線法および周期加熱法による比較を可能にしている。
2. 広い温度範囲で、保護熱板法、非定常熱線法、周期加熱法およびホットディスク法による断熱材の熱伝導率測定を行い、各測定手法に基づく結果を比較・検討している。その結果、同一試験体を同一環境下で測定する限り、それらの測定結果は $\pm 10\%$ 以内で一致することを実測により確認している。
3. 異方性断熱材の面内方向の熱伝導率推定方法を提案している。仮想的な等方性材料を導入したモデルに基づき、面内方向の熱伝導率と厚さ方向の熱伝導率の相乗平均値が非定常熱線法により測定される熱伝導率に等しいという簡便な関係式を理論的に導いている。そして、各種異方性断熱材を用いた測定結果との比較により、提案した推定方法の妥当性を検証している。
4. 大気圧下と真空下で測定した繊維質断熱材の熱伝導率について比較・検討している。まず、真空下での熱伝導率に及ぼす繊維の配向性の影響を明確し、真空度と熱伝導率の関係を実測値に基づいて明らかにしている。次に、熱伝導率がある真空度で急激に変化するメカニズムを、空気平均自由行程と繊維間距離を考慮した独自の物理モデルにより説明できること、また真空下における嵩密度と熱伝導率の関係は大気圧下で測定した熱伝導

率から空気の熱伝導率を差し引くことにより得られることを示している。さらに、大気圧下における熱伝導率は、繊維を介した伝導伝熱項、繊維空間を介したふく射伝熱項および繊維間に存在する空気を介しての伝導伝熱項の単純和として表されるところの簡便な整理式を提案し、広い嵩密度範囲において測定結果と良好な一致を得ている。また、整理式の係数を最小自乗法により単純に決定する従来の方法では、本提案式はどの予測結果が得られないことを示している。

5. 投下法を適用した簡単な比熱測定装置を開発し、各種断熱材の平均比熱が高精度に測定可能であることを示している。また、断熱材の平均比熱から真比熱を得るための新しい方法を提案している。さらに、ガラスの平均比熱に対する従来の Sharp-Ginther の式について、これまで不明であった各種断熱材の平均比熱の予測精度に関する検証を行い、断熱材に対しても従来の式が適用可能であることを明らかにしている。

以上要するに、本論文は、各種熱伝導率測定法を適用して広い温度範囲における断熱材の熱伝導率を測定し、異方性断熱材の熱伝導率推定法および嵩密度と熱伝導率の間の簡便な整理式を提案するとともに、これまで困難であった高温域での各種断熱材の平均比熱を精度良く測定することに成功したもので、熱工学上寄与するところが大きい。よって本論文は博士（工学）の学位論文に値すると認める。

氏名(本籍) 兩宮正臣(東京都)  
 学位記番号 総理工博甲 第426号  
 学位授与の日附 平成15年2月24日  
 学位論文題目 水素化精製触媒の反応中堆積物による活性劣化に関する研究

論文調査委員

(主査) 九州大学 教授 持田 勲  
 (副査)           〃           〃 永島 英夫  
                   〃           〃 寺岡 靖剛  
                   〃           〃 助教授 光来 要三

### 論文内容の要旨

1960年以降、我々の生活レベルの向上とともに一般家庭に自動車普及し、自動車用燃料の消費量が増大した。さらに、1970年代に入ると、物流形態が海上および鉄道輸送からトラックによる陸上輸送へと移り変わり輸送用燃料として軽油の消費量が年々増加してきた。1973年燃料油消費量に占めるガソリン、灯油および軽

油消費量の割合いわゆる白油化率は34.1%であったのに対し、2000年では68.8%と倍以上の値となった。特に、輸送用燃料としての軽油の消費量は20世紀後半の約30年間で3倍になった。このように、20世紀後半は石油燃料が重油から軽油およびガソリンへと移り変わる、いわゆる燃料の白油化が急速に進行した。

このような白油化の流れに対応するため石油産業界においては原油から白油生産の際に、連産される重質油から軽油およびガソリンを生産する分解技術の開発に研究を集中してきた。その結果、重質油の熱分解、接触分解、さらに水素化分解などの技術が目覚ましい進歩を遂げてきた。

また、近年環境保護の観点から、燃料油に関する規制の強化が進められている。例えば、軽油では1997年には軽油中の硫黄濃度を2000ppmから500ppm以下に低減するといった、いわゆる深度脱硫軽油への切り替えが行われ、2004年より軽油中の硫黄分は50ppmに引き下げられる。さらに、今後この規制値を15ppmへ低下するための議論が行われている。ガソリンにおいても蒸気圧および硫黄分に対する規制の強化が進められている。

こうした、白油化傾向および環境規制が強まる中、クリーン白油の必要量を確保するため、分解軽油の超深度脱硫および接触分解前処理装置における精製度を向上する必要性が高まっている。今後より一層、触媒の使用条件は過酷なものとなるであろう。今後の触媒の開発においては、活性の向上だけでなく、過酷な運転条件下での耐性を高めることが重要である。

こうした社会的要望を踏まえて、本研究では留出油処理時における活性劣化を定量化すると共に、劣化原因および機構を明らかにし、耐性の高い触媒を開発する指針を設定することを目的とする。

本論文は、水素化精製触媒上に堆積した炭素質の触媒上での形態、構造および物性から堆積機構を解明するとともに、堆積した炭素質が活性劣化に与える影響をまとめたものであり、以下の6章よりなっている。

第1章は序論であり、本研究の背景を述べるとともに、本研究の意義と要約を述べた。

第2章では、超臨界クロマトグラム分析により廃触媒上の吸着物質の同定および実験室において減圧蒸留軽油(VGO)の処理に使用した触媒の透過型電子顕微鏡(TEM)観察による活性金属および炭素質の形態について述べた。廃触媒の超臨界クロマトグラム分析により触媒表面に吸着した低分子炭化水素が徐々に高分子量化し多環芳香族を生成し、触媒上に炭素質として堆積する過程を明らかにした。TEM観察より、触媒上の炭素質はアルミナ担体上に直接堆積しており、一部の炭素質は黒鉛化が進行していることを明らかに

した。また、触媒上の活性金属の凝集は黒鉛化した炭素質により制約されている可能性を見出した。

第3章では、使用済み触媒上に堆積した炭素質をラマン分析することにより、そのバルク構造および生成機構を解明した。触媒床上段の触媒上に堆積した炭素質は縮合環構造が未発達であり、粒子内部と外周部で炭化度に違いがあること、炭素質の炭化度は触媒床下部になるに従って高くなることを見出した。これら炭化度の違いは、水素化反応の進行によって炭素質形成の主原料であるアスファルテンの構造が変化したためであることを見出した。また、触媒上の炭素質の炭化度より触媒表面温度を推測することができる可能性があることを示した。

第4章では、重質油水素化精製商業装置より採取した使用済み触媒の組成および物性と脱硫活性を調査することにより、商業実装置における触媒の活性劣化挙動を解析し劣化原因について述べた。コーク堆積量は触媒層深度に比例して増加するが、メタル堆積量は深度の浅い触媒層入口で最も多く、触媒層深度に対して指数関数的な分布していることを明らかにした。細孔内の拡散性をピレンの吸着挙動より解析した結果、細孔内の拡散性は触媒上に堆積した炭素質の真比重と負の相関を持つことを見出した。また、各廃触媒の残存脱硫活性は細孔内の拡散性と正の相関を持つことを見出した。

第5章では、触媒上に堆積した重金属およびコーク(炭素質)の活性阻害効果について述べた。

重金属およびコーク(炭素質)が堆積した触媒、重金属のみが堆積した触媒、コークのみが堆積した触媒および新触媒のジベンゾチオフェン(DBT)、インドール(ID)、ナフタレン(NAP)等のモデル化合物に対する反応性を検討した。触媒上にコークのみが堆積した触媒では水素化活性が著しく低下していること、重金属のみが堆積した触媒では水素化および分解活性とも低下していることを見出し、コークおよびメタル堆積が脱硫活性に与える効果を解明した。

第6章は総括で、以上の研究成果を取りまとめたものである。

## 論文調査の要旨

ガソリンの硫黄分を10ppm以下への低減を近年中に達成することがすでに決定されている。そのなかで、ガソリン製造の有力ルートのひとつの接触分解のフィードである減圧軽油の硫黄分を低減することが要求達成のために期待されている。減圧軽油の水素化脱硫においては、深度脱硫と長寿命を達成できる触媒の開発が鍵である。活性劣化は、長時間の連続運転を不可能にすることから、工業触媒としての適否を決める



と言っても過言ではない。しかるに、活性劣化が多様な因子によって影響され、かつ、その判定に長時間を要するため、系統的研究は少ない。

本研究は、減圧軽油の水素化脱硫に供した触媒を経時的に採集し、その活性金属硫化物の結晶化、バナジウム等の金属および炭素の堆積の状況を解析し、活性劣化と対応させて、その作用機構を明らかにしたもので、今後の触媒の長寿命化達成の指針を示している。

本研究の主な成果は、以下の通りである。

- (1) 廃触媒を透過電子顕微鏡観察することによって、炭素質は担体アルミナ上に堆積していることを見出している。活性金属硫化物上には炭素質の析出は認められず、析出炭素がむしろその凝集を抑制していることを明らかにしている。
- (2) 一連の廃触媒から抽出された有機物を超臨界クロマトグラフにより分析し、減圧軽油中の成分が吸着して、触媒上で徐々に縮合、芳香族化し、炭素質に変換される過程を示している。
- (3) 廃触媒上に堆積した炭素質を、ラマン散乱分光によって解析、その黒鉛化の進行を定量している。黒鉛化の程度は、廃触媒粒子の内部と外周、あるいは触媒床の上、下部で異なることを見出している。このことから、触媒床上部では減圧軽油中の重質成分が炭素質を与えるため、触媒粒子内への拡散は遅く、主に外周に堆積する。そこでは触媒床の温度は設定より上昇せず、炭化の進行は遅い。一方、触媒床低部では低分子量炭化水素が触媒粒子内に拡散して、内部でも炭化が進む。反応熱の蓄積により、触媒床低部では高温になることから、炭化が進むためと解釈している。触媒床の温度を推定でき、かつ生成炭素質の特性を明らかにしている。
- (4) 減圧軽油の商業水素化脱硫装置から採取した廃触媒のバナジウム、ニッケル金属の堆積度を調べ、金属堆積が触媒床上部、触媒外周で大きいことを見出し、減圧軽油中の重質成分が触媒と接触した時点で、これら金属を析出する機構を呈示している。
- (5) 触媒上に堆積した炭素質が、触媒粒中へのピレンの拡散吸着を妨害することを認め、脱硫活性の低下と関連付けている。この拡散妨害は炭素質の密度と相関しており、触媒床上部に堆積した密度の低い炭素質の妨害が大きいと推論している。
- (6) 触媒床の各位置からとり出した廃触媒およびそれを後処理することによって、金属および炭素質、金属のみの堆積した触媒を調製し、ジベンゾチオフェン、インドール、ナフタレンの脱硫、水素化に対する各々の毒効果を明らかにしている。その結果から、炭素質は水素化および水素化脱硫を、

金属堆積は水素化、水素化脱硫ならびに直接脱硫を、さらに両者の堆積は複合して阻害を拡大することを明らかにしている。

以上要するに、本論文は減圧蒸留軽油の水素化脱硫触媒の活性劣化要因として、活性金属硫化物の結晶化、バナジウム、ニッケル等の金属、および炭素の堆積に注目し、長時間運転における経時変化を追跡することによって、触媒の水素化、分解、および脱硫に対する活性の低下および基質の拡散阻害の機構を解明したもので、触媒化学、石油化学、炭素工学に寄与するところが大きい。よって博士（工学）の学位に値すると認める。

氏名(本籍) 児玉真史(広島県)  
 学位記番号 総理工博甲 第427号  
 学位授与の日附 平成15年2月24日  
 学位論文題目 過栄養海域の干潟における水質変動に関する研究

論文調査委員

(主査) 九州大学 教授 松永信博  
 (副査) 〃 〃 小松利光  
 〃 〃 柳哲雄

論文内容の要旨

近年、下水道施設の普及や排水規制の強化により沿岸海域への流入負荷量は低減しているものの、依然として閉鎖性海域は富栄養状態にある。富栄養化が進行し、過栄養状態となったいくつかの海域では、赤潮による漁業被害や生物環境の悪化など多くの社会問題を引き起こしている。干潟は周辺海域の水質を浄化する機能を有していることが知られており、干潟1km<sup>2</sup>当たりの浄化能力は25万人規模の下水処理場に匹敵するとも言われている。しかしながら、埋立てやウオーターフロント開発により干潟は消失の一途を辿っている。このような現状において、干潟の持つ水質浄化機能を定量的に明らかにすることは、干潟の再生・創生を試みる上で極めて重要である。本研究では、過栄養状態に置かれた干潟の水質浄化機能を定量化することを目的として、博多湾の和白干潟を対象に干潟域の物質循環の中でも特に、干潟底泥-海水間の物質交換に着目した観測、解析、実験を行った。本論文の構成と得られた結果は、以下の通りである。

第1章では、本研究の背景および従来の研究を解説し、本研究の目的と論文構成について述べた。

第2章では、和白干潟周辺海域の現状と干潟の特性について調べた。その結果、周辺海域の強い閉鎖性に

よって、干潟は過栄養の状態に置かれていることが明らかとなった。また、海域への流入負荷量は年間を通してほぼ一定であるにもかかわらず、水質の季節変動は著しく、干潟における物質循環がその変動に強く影響していることが示唆された。和白干潟のマクロベントスの種構成は他の干潟と比べて単純であり、このことは周辺海域が過栄養状態にあることに起因していることを示した。

第3章では、現地観測によって水質の空間分布特性とその季節変化を調べた。その結果、クロロフィルa濃度は夏季に非常に高い値をとり汀線から沖に向かって増加すること、ならびに栄養塩の夏季における空間分布はフロント部分で高濃度となり沖に向かって減少することが明らかとなった。また、ボックスモデル解析によって、各季節における一潮汐間の物質収支を評価し、窒素・リンの形態別現存量の季節変化とその変動要因について検討した。溶存態無機リン(DIP)に対する溶存態無機窒素(DIN)の比は5月から12月にかけて大きく変化し、夏季に最も小さい値をとることが明らかとなった。いずれの季節においても、日中は底生微細藻類や植物プランクトンによる一次生産が支配的であるため、溶存酸素(DO)とクロロフィルaは増加し、DINとDIPは消失する。逆に夜間では基本的にDOおよびクロロフィルaは消失し、栄養塩が生成される。窒素・リンの形態別現存量の季節変化に対しては、干潟の影響が大きいことが明らかとなった。特に夏季には、干潟自身が直上水の貧酸素化に寄与すると同時に、制限栄養塩であるリンを放出することが明らかとなった。このことから、和白干潟の水質浄化機能は著しく低下していることが示された。

第4章では、DOとクロロフィルa濃度を再現する一次元モデルを用いて数値解析を行い、底生微細藻類と植物プランクトンによる一次生産量およびその制限因子の空間分布について調べた。夏季の一次生産量に対しては、タイダルプリズムのフロント部分では底生微細藻類の寄与が大きく、沖側では植物プランクトンの寄与が大きいことが示された。一方冬季の場合、全体にわたって底生微細藻類の生産が支配的である。植物プランクトンの生産については、夏季には日射、栄養塩、水温のいずれの因子による制限も小さく、その生産量は現存量によって決定されることが明らかとなった。冬季にはどの因子とも制限が強く、リンによる制限も従来から指摘されている様に比較的強いことが示された。夏季において、底生微細藻類に対する栄養塩と水温の制限は小さいものの、植物プランクトンによる遮光のために沖に向かって一次生産量は低下することが示された。冬季には植物プランクトン濃度が低いため遮光効果は小さく、比較的一様に生産が行わ

れることが明らかとなった。数値解析から見積もられた栄養塩の必要量と現地観測によって得られたタイダルプリズム内の栄養塩の減少量を比較した結果、水中の栄養塩に加え、底泥由来の栄養塩の多くが底生微細藻類に利用されていることが明らかとなった。

第5章では、底泥およびホソウミニナによる酸素消費速度と栄養塩溶出速度の室内実験を行い、実験結果と現地観測結果を比較した。実験結果から、酸素消費速度および栄養塩溶出速度は水温の上昇に伴って増加することが明らかとなった。酸素消費については底泥の寄与の方が大きく、アンモニア態窒素についてはホソウミニナによる排泄が大きく影響することが示された。しかしながら、実験によって評価された底泥生態系による酸素消費速度および栄養塩の溶出速度は、現場の水理条件が十分再現されていないことから、現地観測結果の30~50%と低く見積もられることを指摘した。

第6章では以上の結果を総括し、本論文の結論とした。

## 論文調査の要旨

近年、下水道施設の普及や排水規制の強化により沿岸海域への流入負荷量は低減しているものの、依然として閉鎖性海域は富栄養状態にある。富栄養化が進行し過栄養状態となった海域では、赤潮による漁業被害や生物環境の悪化など多くの社会問題を引き起こしている。その原因の一つとして、埋立てやウォーターフロント開発による干潟の消失が挙げられる。このような現状において、干潟がもつ水質浄化機能を定量的に明らかにし、干潟の再生・創生を試みることは、閉鎖性海域の環境を保全する上で有効な手段である。本研究では、博多湾奥に位置する和白干潟を対象として底泥-海水間の物質交換に関する観測、解析、実験が行われており、過栄養状態にある干潟の水質浄化機能の定量化が試みられている。得られた結果は、以下の通りである。

- (1) 和白干潟周辺海域の現状と干潟の特性について調べた結果、周辺海域の強い閉鎖性によって干潟は過栄養の状態に置かれていることが明らかとなった。また、海域への流入負荷量は年間を通してほぼ一定であるにもかかわらず、水質の季節変動は著しく、干潟における物質循環がその変動に強く影響していることが示された。さらに、和白干潟のマクロベントスの種構成は他の干潟と比べて単純であり、このことは周辺海域が過栄養状態にあることに起因していることを指摘した。
- (2) 現地観測によって水質の空間分布特性とその季節変化を調べた結果、夏季にはクロロフィルa濃

度は非常に高い値をとり汀線から沖に向かって増加すること、また、栄養塩の空間分布はフロント部分で高濃度となり沖に向かって減少することを見出した。窒素・リンの形態別現存量の季節変化に対しては、干潟の影響が大きいことを示した。特に夏季には、干潟自身が直上水の貧酸素化に寄与すると同時に、制限栄養塩であるリンを放出することから、和白干潟の水質浄化機能は著しく低下することを指摘した。

- (3) ボックスモデル解析によって、各季節における一潮汐間の物質収支を評価し、窒素・リンの形態別現存量の季節変化とその変動要因について検討した。その結果、溶存態無機窒素(DIN)の溶存態無機リン(DIP)に対する比は5月から12月にかけて大きく変化し、夏季に最も小さい値をとることが明らかとなった。いずれの季節においても、日中は底生微細藻類や植物プランクトンによる一次生産が支配的であるため、溶存酸素(DO)とクロロフィルaは増加しDINとDIPは消失することを、逆に夜間では、基本的にDOおよびクロロフィルaは消失し栄養塩が生成されることを明らかにした。
- (4) DOとクロロフィルa濃度を再現する一次元モデルを用いて数値解析を行い、底生微細藻類と植物プランクトンによる一次生産量およびその制限因子の空間分布について調べた。その結果、夏季の一次生産量に対しては、タイダルプリズムのフロント部分では底生微細藻類の寄与が大きく、沖側では植物プランクトンの寄与が大きいことを示した。一方、冬季の場合は全体にわたって底生微細藻類の生産が支配的となることを示した。植物プランクトンの生産に対しては、夏季には日射、栄養塩、水温のいずれの因子による制限も小さく、その生産量は現存量によって決定されることを見出した。冬季にはどの因子とも制限が強く、リンによる制限も比較的強いことを示した。夏季における底生微細藻類に対しては、栄養塩と水温の制限は小さいものの、植物プランクトンによる遮光のために沖に向かって一次生産量は低下することを、冬季には植物プランクトン濃度が低いため遮光効果は小さく、比較的一様に生産が行われることを明らかにした。数値解析から見積もられた栄養塩の必要量と現地観測によって得られたタイダルプリズム内の栄養塩の減少量を比較した結果、水中の栄養塩に加え、底泥由来の栄養塩の多くが底生微細藻類に利用されていることを示した。
- (5) 底泥およびホソウミニナによる酸素消費速度と栄養塩溶出速度の室内実験を行い、実験結果と現

地観測結果を比較した。その結果、酸素消費速度および栄養塩溶出速度は水温の上昇に伴って増加することを見出した。酸素消費については底泥の寄与の方が大きく、アンモニア態窒素についてはホソウミニナによる排泄が大きく影響することを示した。しかしながら、実験によって評価された底泥生態系における酸素消費速度および栄養塩の溶出速度は、現場の水理条件が十分再現されていないことから、現地観測結果の30~50%と低く見積もられることを指摘した。

以上の結果を総括すれば、本論文は博多湾奥部に位置する和白干潟を対象に研究を行い、干潟域の物質循環の中でも最も重要な干潟底泥-海水間の物質交換について解明したもので、海岸工学および環境水理学上寄与するところが大きい。よって本論文は博士(工学)の学位論文に値するものと認める。

氏名(本籍) 荒牧 寿弘(熊本県)  
 学位記番号 総理工博乙 第329号  
 学位授与の日附 平成14年12月20日  
 学位論文題目 石炭液化大型パイロットプラントにおける閉塞性固形物に関する研究  
 論文調査委員  
 (主査) 九州大学 教授 持田 勲  
 (副査) 〃 〃 今石 宣之  
 〃 〃 阿部 弘  
 〃 〃 助教授 光来 要三

### 論文内容の要旨

石炭液化パイロットプラント(PP)における一部のプラント機器や配管などにおいて、堆積物や付着物などの蓄積固形物が確認された。これらの固形物が成長すると塔槽類や配管径を狭隘化し、有効容積が縮小するため、部分的な容量不足につながりプラント全体の機能が低下する。また、圧損が拡大しプラント連続運転のための操作性を困難にすることなどが懸念される。

本研究では、PPにおける長期運転達成に重大な影響をおよぼすと考えられる液化反応塔内における蓄積固形物、高温分離器周辺の堆積固形物および減圧蒸留塔加熱炉内の加熱管における付着固形物などに焦点をあて、PP各部位から直接採取した固形物の元素分析や光学的顕微鏡およびSEM-EDXなどによる表面解析を通して形態や組成を明らかにした。また、原料石炭中の鉱物組成と液化反応塔内における蓄積固形物との形態や組成を比較検討し、成因と堆積機構について

考察した。さらに、固形物や付着物の生成・成長を抑制する方法を提案するもので、全6章よりなる。

第1章では、本研究の背景、目的、課題とアプローチについて述べた。

第2章においてはPP運転初期から顕在化した高温分離器底部堆積固形物について調査し、固形物の形態と由来を明らかにした。

高温分離器底部堆積固形物、LDV下流配管内堆積固形物は、灰組成、揮発分、H/Cなどから、原料石炭と液化触媒の混合物に重質油分が含浸した組成物と考えられ、さらに顕微鏡観察の結果から、ピッチ状物質からなるマトリックス中に原粒径に近い石炭組織を有する粒子や種々の鉱物形態の造粒物などが分散していることを明らかにした。これらの堆積固形物は、部分的に光学的異方性組織の展開が認められたことから、ピッチ留分の低温、長時間炭化により形成されることが判った。

堆積固形物は、比較的大きな石炭組織形態の粒子や反応性が小さいイナート質、石炭中の鉱物質や触媒が液化反応塔などで凝集、造粒成長した高比重物質、これらの粒子を核とし、その外周にさらに鉱物質が凝集、造粒現象で成長した高比重物質、さらには反応塔に付着した固形物が一部剥離したものなど種々の粒子から構成されていることを明らかにした。

第3章においては減圧蒸留塔加熱炉過加熱管内に生じた付着物の形態と由来を調査し、コーキングのメカニズムと防止対策を考察した。

加熱管付着物は、揮発分、H/CとCとの関係、灰分組成および光学的異方性組織から、液化残渣に近い組成に由来するコークスであり、炭化段階は半成コークスレベルであると推定された。

加熱炉の加熱管内における実際の流動状態は不均質流に近く、付着物の生成機構は次のように推定される。①鉱物を含む液化油が高温度の加熱管上部管壁に付着すると、軽質分の蒸発飛散により付着物は急速に炭化が進み多孔質化するため、比較的軽質な留分まで滞留し易くなり、複雑な光学的異方性組織を呈する。②このような機構により、スキン温度や運転期間の長さに応じて一定の厚さのコークスが生成する。③付着コークスが一定の厚さに成長するとその断熱効果により、加熱管芯側のコークス先端部の温度が低下し、その後の層厚方向の炭素析出は著しく低下する。

減圧蒸留塔加熱炉内の加熱管においては、スラリー中の軽質分が蒸発して二相流となり、高温度の気相側に付着固形物が形成される。コーキング防止対策としては、加熱炉出口近くの加熱管上部における境膜温度を一定値以下にすることや加熱炉を通過する流体から軽質分を事前に除去し、加熱管内での蒸発を少なくす

ることなどが有効であろう。

第4章においては液化反応塔下流の高温分離器やレットダウンバルブ下流配管における堆積固形物を堆積方向に調査し、粗粒子の形態変化から生成機構を明らかにした。

液化反応塔内において、原料石炭の分解による有機物の低分子化、石炭鉱物や液化触媒の天然パイライトに由来する無機物の微粒子化や溶解が進行し、液化油中に分散・流動する過程で鉱物組成が再凝集・再融着し、過度に成長した固形粒子は流出することができずに塔内に蓄積する。無機物の形態変化や塔内流動現象に伴う比重分離と凝集・融着などを経て、安定なシリカを核とし、Fe, Ca, MgおよびAlなどの炭酸塩などがその周囲に析出、粗大化してCore-Shell構造を形成する。一方、液化反応塔下流部位に堆積する固形物は、最上流の液化反応塔内において過度に成長することなく、一定の粒子径以下のため塔外へ流出する粒子である。液化反応塔での固形粒子の生成・成長を抑制することが下流部位における堆積防止の直接的な対策になる。過度に成長した固形粒子は、定期的に塔底部から抜き取ることが塔内における蓄積防止、下流部位における堆積防止に有効である。

第5章においては液化反応塔内蓄積固形粒子と原料石炭中鉱物組成を比較検討し、液化過程における原料石炭中鉱物組成や粒子形状の変化を考察した。また、液化反応塔内蓄積粗粒子の特徴である微小シリカの構造と生成機構に着目し、高分解能SEMによって一次構成粒子の組成や凝集状況を解析した。さらに、強酸によりShell部分を分解し、Core部のみを収集してその組成や形態を調査した。

液化反応塔における無機物の中でも、シリカは安定であるため液化反応過程で分解、溶解が進まず、特に粗粒シリカは液化反応塔内に留まりやすい。無機物の形態変化や塔内流動現象に伴う比重分離と凝集・融着などを経て、シリカを核とし、Fe, Ca, MgおよびAlなどの炭酸塩などがその周囲に析出、粗大化してCore-Shell構造を形成する。

PP液化反応塔内蓄積粗粒子の特徴である微小シリカは、石炭中のシロキ酸タイプのSiから生成されたものと元来石炭中に存在していた粗粒のカオリナイトの分解に由来するものが混在する。また、微小CaOは還元雰囲気での高反応性かつ低融点であることが粒徑粗大のトリガーになると考えた。

第6章に本研究の成果を総括した。

## 論文調査の要旨

我国の瀝青炭液化技術開発プロジェクトは、3カ年に亘る石炭150t/日の大型プラントの運転研究をもつ

て終了した。この間、液化油の取率や品質等の成績に加えて、長期連続運転におけるプラント機器や配管等の操作性能についても研究された。石炭液化においては、鉱物類を含む石炭のスラリー輸送のため、磨耗や腐食に加えて固形物の堆積・成長による反応器・配管の狭隘化による圧損増加、有効容積の減少、さらに閉塞による運転停止、全系の清掃等の莫大な損害を与えることが懸念されている。

本研究では、大型プラント運転において、液化反応塔内の蓄積固形物、高温分離器底部の堆積固形物、レットダウンバルブ下流配管堆積物、減圧蒸留塔の加熱管内の付着固形物を直接採取して、組成、形態を詳細に解析し、原料炭中の鉱物組成あるいは上流位置での固形物と比較して、その成因および堆積あるいは付着機構を考案し、その生成・堆積・付着・成長を抑制する方法を提案した結果をまとめたものである。その主な成果は以下の通りである。

- 1) 高温分離器底部およびレットダウンバルブ下流配管に堆積した固形物を採取し、灰組成、揮発分量、および元素分析法から、鉱物を含む原料石炭粒子と液化触媒の混合物を生成した液化油中の重質成分が粘結剤となって、反応器および管壁上で堆積滞留したと推論している。長時間の滞留により重質油分は低温でも炭化し、部分的に光学的異方性組織を展開したと説明している。構成粒子の一部は層状成長の様相を示し、上流での堆積・層状成長した粒子が剥離し、下流に流出し、堆積していることも見出している。
- 2) 減圧蒸留塔の加熱管内の付着物を採取し、液化残渣油成分が管壁に付着堆積し、液化してコークス化したことを明らかにしている。付着が管上部壁に偏在していることを認めている。液化油は管内下部を流通しているが、軽質分が飛散して、管の上壁に重質分を残し、蒸発する。管の上壁に滞留した重質分は、加熱されて多孔質コークスとなる。この多孔質コークスに軽質分が捕捉されて炭化し、コークス量の増加が加速される機構を提案している。この機構に従って、生成油からの軽質分の除去、および加熱管上部の温度制御により、管上部でのコークス化進行を抑制することで閉塞の防止に成功している。
- 3) 液化反応塔下流の高温分離器およびレットダウンバルブ下流配管壁の堆積物を堆積方向に沿って詳細に観察して、その形態の変化を液化反応塔内の固形分の生成サイクルと相関させている。液化反応塔における流動から一定寸法以下の固形物が下流に流出し、そのうち一定以上の比重をもつ粒子が堆積している。これらの粒子の多くは、シリカを核として Fe, Ca, Mg の炭酸塩およびアルミナ微粒子が層状堆積

して成長していることを認め、生成機構を提案している。

- 4) 3基の液化反応塔が連続した大型液化プラントにおいて、固形物は上流の第一塔に主として蓄積し、下流の二塔での堆積は少ない。第一塔では粗粒から堆積し、順次細粒の堆積も開始するが、堆積の増加により圧損が増大して、堆積物の一部細粒が流出する。この細粒が下流で堆積する。従って、第一塔から堆積固形物を逐次排出できれば、塔底の堆積が防止できるのみならず、下流での堆積も抑制できる。塔底から堆積物連続排出操作の連続運転における重要性を指摘している。
- 5) 液化反応塔内の蓄積粒子を採集し、原料石炭中の鉱物組成と比較検討し、粗粒シリカが、層状成長する固形物の核となっていることを認めている。Fe, Ca, Mg が液化系内で溶解解、炭酸化再析出し、その後シリカ核上へ層状堆積して、固形物の粒径を拡大する機構を提案している。微小シリカが凝集して、シリカ核となっている例も認めている。シロキサンあるいはカオリナイトから微小シリカが生成する機構は、筆者の新規な提案であり、石炭転換反応において、種々の障害となる微小シリカの生成に対する有用な見解である。

以上要するに、本論文は石炭液化プロセスにおける無機物および炭素質の堆積付着の実態を解明し、その生成、成長機構を明らかにするとともに、その対策を提案したもので、石炭液化に関する有機工業化学、石炭化学、化学工学において、価値ある成果であるので、博士（工学）の学位に値すると認められる。

氏名(本籍) 尾 島 康 夫 (福岡県)  
 学位記番号 総理工博乙 第330号  
 学位授与の日附 平成15年2月24日  
 学位論文題目 次世代銅製錬法に関する研究  
 論文調査委員

(主 査) 九州大学 助教授 武 部 博 倫  
 (副 査) 〃 〃 〃 教授 友 清 芳 二  
 〃 〃 〃 〃 山 添 昇  
 〃 〃 〃 〃 福 島 久 哲

### 論文内容の要旨

近年、欧米および中国、韓国等において、電気銅生産量で30万トン/年を超える大型の銅製錬所が多く出現し、生産性が飛躍的に向上すると共に、コスト競争力をつけており、銅事業は世界的な大競争時代に突入している。さらに、世界的に環境問題に関する関心が

高まっており環境規制が厳しくなる中で、環境に優しく効率の良い、新しい銅製錬プロセスの開発が求められている。現在世界で稼動している銅製錬プロセスの殆どは、PS 転炉法を主体としたバッチプロセスである。今後の銅製錬所の大型化、新鋭化に対しては連続銅転炉プロセスが対応するため、本研究は、既に商用化されているバッチ式或いは連続式プロセスよりも、環境に優しくしかも効率の良い新しい銅製錬プロセスの開発を目指したものである。本論文は、以下の6章から構成されている。

第1章では、新しい銅製錬プロセス開発のコンセプトを決定するために、現在世界で稼動している銅製錬プロセスの調査結果を机上で検討した。検討の結果、転炉工程の90%には、バッチ操業であるPS 転炉法が用いられており、環境面および生産性において改善の余地があることがわかった。一方、連続転炉法の中には、すでに商業化されているプロセスがあるものの、種々の問題点を抱えていることがわかった。これらの課題を基に、新しい連続銅転炉プロセスの開発を行い、さらに熔錬炉と転炉を併せた新しい銅製錬プロセスの商業化の可能性について試験を行うことに決定した。

第2章では、ルツボ規模での基礎調査試験を行った。スラグ-白鉄（しらかわ）-粗銅の3相共存およびスラグ-粗銅の2相が共存する酸素ポテンシャルの高い条件下で、スラグ中へのCuのロスを少なく粗銅中のS品位を低くするためのスラグ系の選定を行った。新しいスラグ系としてFeO-CaO-SiO<sub>2</sub> (FCS) 系スラグを採用し、スラグ中の銅品位と粗銅中のS品位を低くするための製錬条件が確認され、新しい連続転炉工程のスラグ系としてFCS系スラグの可能性を見出した。

第3章では、マット装入量250Kg/hのミニプラント試験設備を設置し、試験を行った。反応炉は、バスメルティング方式の浸漬・トップランス型吹錬炉である。ミニプラント試験では、FCS系スラグを用い、連続操業の可能性は確認できたものの、産出物品位の変動、スラグの発泡、高い熔体温度およびスラグと粗銅の分離性で問題点が生じており、これらを改善するために、次に中規模試験へと移行し、実操業適応の可能性を調査した。

第4章では、既存の乾式パイロット試験炉を改造して、マット装入量1000Kg/h規模の中規模試験を実施した。試験炉は、ミニプラント試験の結果を踏まえて反応ゾーンと静置ゾーンを併せもった、世界初の新型構造の反応炉とした。FeO<sub>x</sub>-CaO系(FC)系スラグに少量のSiO<sub>2</sub>を含有したFCs系スラグを新たに発見し、スラグ性状が大きく改善され、良好な操業が得られることが見出された。このスラグの発見と製錬条件

の最適化により、産出物の品位を安定にすることや熔体温度を従来より約80℃低い、1230～1240℃に下げることが可能なことを確認し、既存の商業化されている連続銅転炉法よりも良い条件で安定した連続転炉操業を行うことを確認できた？

第5章では、開発した新プロセスの解析を行い、実機設計のための課題を検討した。

第6章の結論では、本論文の内容と開発した新しいプロセスの特長を総括した。

## 論文調査の要旨

近年、欧米および中国、韓国等において、電気銅生産量で30万トン/年を超える大型銅製錬所が多く建設され、生産性が飛躍的に向上すると共にコスト競争力をつけており、銅事業は世界的な大競争時代に突入している。さらに世界的に環境規制が厳しくなる中で、環境調和型の新しい銅製錬プロセスの開発が求められている。本論文は、既に商用化されているバッチ式或いは連続式プロセスよりも、高効率で環境に優しい銅製錬プロセスの開発を目指したものである。

著者は、現在世界で稼動している銅製錬プロセスを調査し、転炉工程の90%にはバッチ操業であるPS 転炉法が用いられており、生産性および環境面において改善の余地がある一方で、従来の連続転炉法では粗銅中S品位、省力化、環境面などで問題点があることを明らかにしている。本調査を基に、新しい連続銅転炉プロセスの開発を行い、さらに熔錬炉と転炉を併せた新しい銅製錬プロセスの商業化の可能性について試験を行うことに決定している。

まずルツボ規模での基礎的な試験として、スラグ-白鉄（しらかわ）-粗銅の3相共存およびスラグ-粗銅の2相が共存する、酸素ポテンシャルの高い条件下で、スラグ中の銅品位と粗銅中のS品位を低くするための製錬条件を確認し、連続転炉工程の新しいスラグとしてFeO-CaO-SiO<sub>2</sub> (FCS) 系スラグの可能性を見出している。

次にマット装入量250kg/hのミニプラント試験を行っている、反応炉は、バスメルティング方式の浸漬・トップランス型吹錬炉である。ミニプラント試験では、FCS系スラグを用い、連続操業の可能性は確認できたものの、産出物品位の変動、スラグの発泡、高い熔体温度およびスラグと粗銅の分離性で問題点が生じている。

さらにミニプラント試験での問題点を解決するために、マット装入量1000kg/h規模の中規模試験を、既存の乾式パイロット試験炉を改造して実施している。試験炉としては、ミニプラント試験の結果を踏まえて反応ゾーンと静置ゾーンを併せもった、世界初の新型

構造の反応炉を提案している。FeOx-CaO (FC) 系スラグに少量の SiO<sub>2</sub>を含有した FCs 系スラグを新たに発見し、スラグ性状が大きく改善され、良好な操業が得られることを見出している。このスラグの発見と製錬条件の最適化により、産出物の品位を安定にすることや熔体温度を従来より約80℃低い、1230~1240℃に下げることが可能なことを見出し、既存の商業化されている連続銅転炉法よりも良い条件で、安定した連続転炉操業を行うことを確認している。さらに、開発

した新プロセスの解析を行い、実機設計のための課題を検討している。

以上要するに、本論文は、新しい銅製錬プロセスの開発に関して、操業の重要要因である新しいスラグ系を見出すとともに、効率の良い新型反応炉を開発し、パイロット試験で実証したものであり、金属化学上また金属生産工学上寄与するところが大きい。

よって本論文は博士（工学）の学位論文に値するものと認める。

