

【平成23年1月-3月授与分】 博士学位論文内容の要旨 及び審査の結果の要旨

<https://hdl.handle.net/2324/20209>

出版情報：2011-10-07. 九州大学
バージョン：
権利関係：



氏名・(本籍・国籍)	すけなが そう へい 助 永 壮 平 (広島県)
学 位 の 種 類	博士 (工 学)
学 位 記 番 号	工博乙第1573号
学位授与の日付	平成23年2月28日
学位授与の要件	学位規則第4条第2項該当
学 位 論 文 題 目	アルミノシリケート融体の粘性と構造に関する研究
論 文 調 査 委 員	(主査) 教 授 中 島 邦 彦 (副査) 教 授 中 野 博 昭 教 授 金 子 賢 治 福岡工業大学 教 授 太 田 能 生

論 文 内 容 の 要 旨

アルミノシリケートは、ケイ酸塩中のケイ素の一部がアルミニウムで置換された化合物であり、地球上に鉱物として存在する他に、ガラス分野では高機能性材料として、また金属製錬分野では液体材料（スラグ）として重要な役割を担っている。アルミノシリケート系スラグを扱う金属精錬や廃棄物熔融処理では、炉内でのスラグの流れや耐火物へのスラグの浸透、スラグとメタルの分離といった高温現象を操業に合わせて制御することが求められる。これらの現象はスラグの物理的性質(粘度、密度、表面張力)によって支配されることが知られており、中でも粘度は密度や表面張力と比較して、温度や化学組成を反映して大幅に変化する物性値であるため特に重要であると言える。そのため、従来から2または3成分系の基本組成のスラグについて粘度測定は行われてきた。しかしながら、鉄鋼精錬や廃棄物熔融プロセスから排出されるスラグはCaO、SiO₂、Al₂O₃を主成分とし、アルカリ酸化物やアルカリ土類酸化物および酸化鉄を含む多成分系であり、4成分以上からなる多成分系の粘度データはほとんど報告されていない。したがって、CaO-SiO₂-Al₂O₃を主成分とした多成分系のスラグの粘度データの蓄積は、熔融スラグを扱う高温プロセスの効率化のために必須であると言える。

アルミノシリケート融体中でSiO₄⁴⁻とAlO₄⁵⁻が共重合するには、電気的中性を保つためAlO₄⁵⁻のマイナス電荷一つを塩基性酸化物が補償する必要がある。したがって、塩基性酸化物(R_xO)のモル分率がアルミナよりも高い場合(R_xO>Al₂O₃)では、Alは酸素四配位構造(AlO₄)をとり網目形成酸化物として挙動する。一方で、R_xO<Al₂O₃の組成範囲では、Alは酸素六配位(AlO₆)して網目修飾酸化物として挙動することが知られている。また、R_xO=Al₂O₃の組成では塩基性酸化物の陽イオンが全てAlO₄⁵⁻の電荷補償に使用されるため、化学量論的に非架橋酸素が存在しない完全重合構造をとる。また、最近ではアルミノシリケート融体中に酸素五配位構造構造(AlO₅)の存在が確認されているが、その粘度への影響は解明されていない。

アルミノシリケート融体の粘度は、アルミノシリケートアニオンの重合度が支配していると

考えられてきたが、重合度が一定の場合でも融体中に含まれる金属酸化物の種類により、粘度は異なることが報告されている。したがって、鉄鋼製錬で用いられるスラグの粘性挙動を解明し、粘度の高精度な推算を行うには、アルミノシリケート融体の粘度を支配する重合度以外の因子の解明が望まれている。

本論文は、アルミノシリケート融体の粘度および構造の関係を明らかにし、融体の構造情報に基づいた粘度推算を試みたものであり、6章から構成されている。

第1章では、アルミノシリケート融体の粘度のデータ蓄積の必要性について述べ、熔融スラグの粘度と構造に関する従来の知見を総括した。また、融体中の AlO_5 がアルミノシリケートアニオンの流動過程で生成する中間体であることに注目し、アルミノシリケート融体の粘性挙動がアルミノシリケートアニオンの重合度以外に AlO_5 量に依存する可能性を述べるとともに、本研究の目的を明らかにした。

第2章では、高温酸化物融体を対象とした粘度測定法、およびガラスを対象とした固体NMR測定手法を確立した。粘度測定には回転円筒法を採用した。これにより、幅広い粘度範囲を対象とした高精度な測定(測定誤差範囲 $\pm 3\%$ 以内)が可能であることを示した。また、固体NMR測定では、高磁場測定(16.4T)とMagic Angle Spinning(MAS)を組み合わせることにより、 ^{27}Al 核と ^{17}O 核を対象とした高分解能スペクトルが得られることを明らかにした。

第3章では、完全重合構造を有する $20\text{mol}\%\text{R}_x\text{O}-20\text{mol}\%\text{Al}_2\text{O}_3-60\text{mol}\%\text{SiO}_2$ ($\text{R}=\text{Li}, \text{Na}, \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}$)融体の粘度測定を行い、粘度に及ぼす電荷補償陽イオンの種類の影響を調査した。また、同系急冷ガラスの ^{27}Al MAS NMR測定から求めた AlO_5 量と粘度の関係を調査した。その結果、 $20\text{R}_x\text{O}-60\text{SiO}_2-20\text{Al}_2\text{O}_3$ ($\text{R}=\text{Li}, \text{Na}, \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}$) (mol%)融体の粘度はアルカリ酸化物系およびアルカリ土類酸化物系のいずれの系においても、 AlO_4^{5-} の電荷補償陽イオンのCationic Field Strength (CFS)が大きくなるにつれて低下することがわかった。また、融体を冷却して作製したガラスの ^{27}Al MAS NMR測定結果から、いずれの系においても低粘度を示した組成ほど、電荷補償陽イオンのCFSが大きく、 AlO_5 量が多いことが明らかになった。このことから、アルミノシリケート融体の粘度は、流動のし易さを表す AlO_5 量に依存しており、この量には AlO_4^{5-} の電荷補償陽イオンのCFSが関与していることが示された。

第4章では、 $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ ($\text{CaO}/\text{SiO}_2=0.67, 1.00$ or $1.22, \text{Al}_2\text{O}_3=20\text{mass}\%$)系に R_2O ($\text{R}=\text{Li}, \text{Na}, \text{K}$)を5~15mass%添加した四成分系融体の粘度測定を行った。また、同系ガラスの ^{17}O および ^{27}Al MAS NMR測定から、アルミノシリケートアニオンの重合度、 AlO_4^{5-} の電荷補償陽イオンの種類および AlO_5 量を推定した。その結果、 $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 融体の粘度は、 Li_2O および Na_2O の添加により低下し、 K_2O の添加により粘度が上昇するという特異な現象が観測された。また、 $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{R}_2\text{O}$ 系ガラスの ^{17}O MAS NMRスペクトルから、アルカリ酸化物添加によりガラス中の非架橋酸素濃度が上昇しており、 K_2O 添加による粘度上昇は重合度の上昇によるものではないことがわかった。さらに、同スペクトルからガラス中の AlO_4^{5-} がアルカリイオンにより優先的に電荷補償されていることが明らかになった。一方、同ガラスの ^{27}Al MAS NMRスペクトルはアルカリ酸化物添加によりガラス中の AlO_5 量が減少することを示しており、その序列は $\text{Li}>\text{Na}>\text{K}$ の順であることがわかった。以上のことから、 $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$ 融体に K_2O を添加することによる粘度上昇は、融体中の AlO_4^{5-} の電荷補償陽イオンが Ca^{2+} から K^+ に変化したため、 AlO_5 の生成が抑制されたためであると結論できた。

第5章では、第4章で測定した $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{R}_2\text{O}$ 系融体の粘度推算を試みた。その結果、

Nakamotoらの粘度推算モデルをCaO-SiO₂-Al₂O₃-R₂O系融体に適用した場合、Li₂O系では推算値が実測値と良好な一致を示したが、Na₂O系およびK₂O系では実測値との相違が大きく、特にK₂O添加による粘度上昇は再現できないことがわかった。そこで、CaO-SiO₂-Al₂O₃-R₂O系融体ではアルカリイオンが優先的にAlO₄⁵⁻の電荷を補償することをモデルに取り込むとともに、パラメータの再検討を行った結果、Na₂O系では推算精度が向上し、K₂O系においてはK₂O添加による粘度上昇を再現することができた。

第6章では、本研究の総括を行うとともに、今後の課題について言及した。

論文審査の結果の要旨

本論文は、アルミノシリケート系スラグの粘度と構造の関係を明らかにし、同系スラグの構造モデルを提案するとともに、同系スラグの粘度推算式を導出したもので、物質プロセス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。

なお、本論文について試験を行った結果、満足な回答を得られたので、試験に合格したものと認める。

氏名・(本籍・国籍)	ふじもと あきら 藤 本 昭 (長崎県)
学 位 の 種 類	博士 (工 学)
学 位 記 番 号	工博乙第1574号
学位授与の日付	平成23年3月24日
学位授与の要件	学位規則第4条第2項該当
学 位 論 文 題 目	搬送時間短縮が救急患者救命率に与える効果に関する研究
論 文 調 査 委 員	(主査) 教 授 角 知 憲 (副査) 准教授 外 井 哲 志 教 授 大 塚 久 哲

論文内容の要旨

現在の道路整備は交通量を主な説明変数とする走行時間短縮と走行経費削減、交通事故減少の三便益および建設費と維持修繕費の二費用による費用便益分析によって事業評価を行っており、道路事業評価は経済性を重視したものになっている。しかし、公共事業は国民の安全安心や地域格差の是正など、公共の福祉のために行うものであり、道路整備効果はこの三便益以外にもある。救急患者輸送の迅速化もこの観点から考察することができる。

疾患によっては救急患者への早い適切な医療処置が予後を改善する。すなわち、道路整備による搬送時間短縮は救急患者の予後を改善する。しかし、これを客観的なデータで裏付けた関係式で説明しているものは医学分野を含めて見当たらない。そこで九州の高次救急医療施設で救急診療に携わる医師グループと共同研究に着手し、二つの観点から調査分析を進めた。結果、必要な関係式を導き出すことに成功し、道路整備による搬送時間短縮から救命患者数を推計できるようになった。この数値は道路整備による救急医療改善効果という費用対効果分析の一効果項目として事業評価に追加ができる。また、推計救命患者数からは命の値段を適切に決めることで費用便益分析の新たな便益として、検討する可能性が生まれた。公共事業を経済性のみではなく新たな社会指標で評価する一歩を踏み出した。

第一の観点とは救急患者の搬送時間と生存率との関係である。急性かつ致死性の疾患である急性心筋梗塞（AMI）と脳梗塞（CI）、大動脈解離（AD）、多発外傷（MT）について、片側5%検定で有意となる精度の搬送時間と生存率との関係式を明らかにした。関係式があれば病院につながる現道と新設道路を使う救急患者のそれぞれの搬送時間から向上する生存率を推計できる。

第二の観点とは人口と救急患者発生数の関係である。救急患者発生数が少ないMTを除くAMIとCI、ADについて長崎地

域救急事務引継書データから片側5%検定で有意となる精度の高齢化率と1万人あたり救急患者発生数との関係式を明らかにした。救命患者数の推計には現道や新設道路を使って病院に来る救急患者数が必要である。関係するゾーンは想定できその人口は技術的方法で推定できる。関係式があれば高齢化率から人口1万人あたりの疾患別救急患者発生数と発生数そのものも推計できる。

本論文は10章で構成し、その主な内容は以下のとおりである。

第1章は序論である。本研究の背景と目的を述べ、既往の研究や調査事例を整理し、さらに本論文の内容を概説している。

第2章では、疾患別救急患者の搬送時間や生存率の関連で研究を展開する背景となった救急医療の現状と将来および地域救急医療現場で体制改善に先進的に取り組む長崎救急医療協議会の調査データ分析から救急患者の搬送時間と生存率の関係を追究する可能性を見出したことを述べている。

第3章では、九州沖縄地方の地域中核的病院に救急車で搬送された救急患者の診療録データから4疾患の重症度やタイプ別の搬送時間と生存率の関係式を得たことを述べている。

第4章では、搬送時間短縮から救急医療改善効果を推計する方法があり、①都市部と地方部とでは救急患者平均搬送時間格差がある。道路整備は都市水準圏域を拡大する。この拡大圏域人口と都市水準搬送時間を支える1人あたりの救急医療施設都市集積経費をかけることで道路整備の救急医療改善効果が推計できる方法がある。②4疾患別救急患者の重症度やタイプ別の搬送時間と生存率の関係式を汎用性が高く操作性が良い疾患別の関係式に統合した。両式を使い人口1万人が病院に1分近付く場合の4疾患別救命患者数を推計比較し、統合式利用の妥当性の確認をした。③11年間の救急事務引継書データから高齢化率と人口1万人あたり疾患別救急患者発生数との関係式を得た。高齢化率が判れば将来の疾患別救急患者発生数も推計できる。事業評価検討期間は50年であり、基準年救命患者数を50倍した数に比べ、関係式を使った救急患者発生数は約1.2倍になる、ことなどを述べている。

第5章では、地域モデルで道路整備による搬送時間短縮から救急医療改善効果としての救命患者数推計方法を具体的に示し、各地のデータを使えばどの道路でも救命患者数を推計できるようにした。また、疾患別の平均発症年齢も判ることから年齢で区分した人の命の値段を決めることができれば、現在の道路の費用便益分析にも新たな提案ができる。そして手法の評価などを述べている。

第6章は前章までのとりまとめを行い、本研究のような異分野間の連携協力の重要点と課題を整理し、研究への公益団体の関わり方と成果の活用分野を拡大するべき研究の展開の方向を述べている。