氏　名	高　橋　秀　典（たかはし　ひでのり）
学位(専攻分野)	博　士　(学　術)
学位記番号	博　甲　第　219　号
学位授与の日付	平成12年3月24日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
研究科・専攻	工芸科学研究科　材料科学専攻
学位論文題目	**鉄を含むセラミックス焼結体中の固相一気相反応に関する基礎的研究**
審査委員	(主査) 教　授　石田信伍 教　授　今村成一郎　　教　授　西田俊彦

論文内容の要旨

本論文は、鉄を含むセラミックス焼結体中に生成した黒芯及び異常膨張についての生成機構についての基礎研究についてまとめたものであり、7章からなっている。

第1章では本論文の研究目的とその位置づけを示す序論が述べられている。

第2章では下水道汚泥焼却灰から作製したリサイクルレンガの焼成過程で発生した黒芯の生成機構を焼却灰中の酸化鉄の挙動から追求した。下水道汚泥を原料とする赤レンガ製造過程において発生した黒芯中の酸化鉄は主としてFeOとして存在しており、黒芯の色は、FeOなどの還元された酸化鉄による呈色であることが明らかとなり、黒芯の形成は、焼却灰中の残留炭素の存在による、Fe_2O_3のFeOへの還元反応によるものであることが明らかになった。

第3章は、下水道汚泥焼却灰を原料とした成形体を種々の酸素分圧下で焼成し、試料内部に生成する黒色部の生成機構を鉄の化学状態を調べることによって明らかにすることを目的とした。黒芯部分中の鉄の状態は拡散反射スペクトル、ESR測定からFeOまたはFe_3O_4の状態にあり、赤色部分中の鉄の化学状態は主としてFe_2O_3として存在していると推定した。酸素分圧P_{O_2}が0.3kPa以下の低酸素分圧では、焼却灰中の残留炭素が高温まで酸化されずに残ったため黒芯が生成した。

第4章では下水道汚泥焼却灰を原料とする焼結煉瓦が異常膨張する機構を解明するために、焼成工程中で発生する二酸化炭素の質量分析計による連続測定と化学分析による焼結体中の［Fe^{2+}/全Feイオン］比から、残留炭素の酸化に炉内雰囲気中の酸素分圧と酸化鉄の還元反応が与える現象を実験的に追究した。雰囲気中の酸素分圧を1.0kPaから0.1kPaまで低下させると、焼却灰成形体の焼成試料の嵩密度は低下する傾向が見られた。これは、試料内部に多数の気孔や空洞が生じ、異常膨張したためであった。酸素分圧を低下させるほど、試料中の全鉄量に対するFe^{2+}の割合が増加した。これは、酸素分圧が低いほど高温まで内部に炭素が残留し、その炭素がガス化して酸化鉄が還元されたためと推測した。質量分析により測定したCO_2発生挙動の結果から、残留炭素がブーダール反応を経由して酸化鉄を還元し、CO_2を発生する反応が推測され、この反応は異常膨張機構にも深く関係すると考えた。

第5章では低酸素分圧雰囲気下で焼成した赤土粘土の加熱中のガスの発生と色調の変化の研究結果を述べた。酸素分圧P_{O_2}＝0.1kPaのとき試料の色は焼成温度の上昇に伴って赤色から黒色へ変化した。この結果は焼成温度の上昇に伴って試料中のFe_2O_3がFe_3O_4, FeOなどに還元されたことを示唆した。1150℃より高い温度で焼成した試料の嵩密度は試料内部で発生した気体のために低くなった。質量分析計による測定から、試料内部に含まれていた気体は、Fe_2O_3から遊離した酸素であることが判明した。

第６章では、カオリナイトにFe_2O_3を添加して還元焼成すると石英固溶体が生成するが、この石英固溶体生成の機構を熱力学的に考察した。反応機構を以下のように推定した。950℃以上でメタカオリンの相分離の結果生成したスピネル相とアモルファス相の両者内のアルミナとFe_2O_3が反応し、ヘルシナイトを生成させた。アモルファス相からのアルミナの引き出しにより、その中のAl量を減少させた。FeOの鉱化作用により、シリカリッチなアモルファス相からの石英固溶体の生成が起こった。一方、ヘルシナイトの生成のためにアルミナを失ったスピネル相はムライトを生成させた。

第７章では、総括として各章毎の要約及び今後の研究課題について述べた。

論文審査の結果の要旨

粘土質に含まれる鉄は焼成中、雰囲気ガス、媒体中の残留炭素及び加熱時媒体から生成したアルミナに富む相などと反応し、焼成体の色調を様々に変化させ、また、それを異常膨張させたりする。これら鉄の関与した現象については推定が行われるものの、実証的な研究はほとんどなされていなかった。本論文で扱った対象は、下水道汚泥焼却灰、赤土粘土及び意図的にFe_2O_3を添加したジョージアカオリンの３つで、いずれもFe_2O_3として５～10wt%の酸化鉄を含んでいる。これらを制御された酸素分圧下で加熱し、この過程中発生してくるガスの質量分析計による連続測定、焼成試料中の鉄の化学状態分析、生成結晶相の測定及び熱力学計算などから鉄の関与した現象を微視的立場から説明したものである。本研究の主な成果としては以下の３点が挙げられよう。

(1) 汚泥焼却灰からのリサイクルレンガの製造の際しばしば認められる黒芯生成を伴うレンガの異常膨張は残留炭素がブーダール反応を経由して酸化鉄を還元し、CO_2を急激に発生した結果であることを示した。

(2) 赤土粘土を0.1kPaという低酸素分圧下で加熱していくとFe_2O_3単味の場合よりかなり低い温度から酸素の放出が起きた。これはFeOとAl_2O_3のスピネルであるヘルシナイト、$FeAl_2O_4$の生成を考えれば説明できることを示した。

(3) 還元状態のFeOはAl_2O_3との反応性が高く、950℃という低い温度で粘土と反応し、ヘルシナイトがまず生成し、次いでムライトと石英固溶体が生成する。この固相反応のメカニズムを明確な形で提示した。

審査委員会は、本論文は推測に頼る部分がかなりあるものの一定の成果を挙げており、価値ある内容を含んでいると判断した。研究成果は複数の論文誌に発表している。論文リストを以下に示す。

公表論文リスト

第２章　高橋秀典、浅田信二、高橋史郎、石田信伍、竹内信行、若松　盈
“下水道汚泥の焼却灰を焼結した赤煉瓦の黒芯の生成機構”
材料，Vol. 46, No. 7, pp. 834～838（1997）

第３章　高橋秀典、高橋史郎、石田信伍、竹内信行、若松　盈
“下水道汚泥焼却灰の焼結体の色調に及ぼす焼成雰囲気の影響”
材料，Vol. 47, No. 6, pp. 545～549（1998）

第４章　竹内信行、高橋秀典、石田信伍、高橋史郎、若松　盈
“下水道汚泥焼却灰を原料とする焼結レンガの異常膨張に及ぼす炉内雰囲気の影響”
J. Ceram. Soc. Jpn., Vol. 107, No. 6, pp. 551～554 (1999)

第５章　H. Takahashi, N. Takeuchi, S. Ishida, M. Wakamatsu
“Oxygen Evolution and Chemical State Changes of Iron during Firing of Red Clay Bodies at Low Oxygen Pressure”, J. Ceram. Soc. Jpn., Vol. 108, No. 8 (2000)

第６章　N. Takeuchi, H. Takahashi, S. Ishida, F. Horiie, M. Wakamatsu
“Mechanistic Study of Solid State Reaction between Kaolinite and Ferrous Oxide at High Temperatures”, J. Ceram. Soc. Jpn., submitted.（2000年１月）