

学位論文審査報告

濱口, 大

山本, 伸司

万田, 敦昌

谷本, 照己

<https://hdl.handle.net/2324/16645>

出版情報 : 九州大学大学院総合理工学報告. 23 (3), pp.319-327, 2001-12. 九州大学大学院総合理工学府

バージョン :

権利関係 :

学位論文審査報告

氏名(本籍) 濱口 大(大阪府)
学位記番号 総理工博甲375号
学位授与の日附 平成13年7月23日
学位論文題目 リン添加オーステナイトステンレス鋼におけるリン化合物およびボイド挙動に対する温度変動照射の影響

論文調査委員

(主査) 九州大学 教授 吉田 直 亮
(副査) " " 蔵 元 英 一
(副査) " " 木 下 智 見

論文内容の要旨

オーステナイトステンレス鋼は原子炉構造材として使用されており、また次期国際熱核融合炉 (ITER) における構造材の候補材料となっている材料である。しかし、原子炉や核融合炉における構造材料では、中性子照射による体積膨脹 (ボイドスエリング) が大きな問題となる。オーステナイトステンレス鋼では、リンの微量添加がボイドスエリングの抑制に効果的であり、特に照射下で形成されるリン化合物とマトリクスとの界面が原子空孔と格子間原子の再結合サイトとして機能する、いわゆる中性シンクとして作用しボイドスエリングを効果的に抑制することが知られている。一方、最近の研究により原子炉の起動および停止時等の温度変動を伴う照射における欠陥挙動は、従来の一定温度下での照射により得られた知見と大きく異なることが明らかとなってきている。温度変動照射では、点欠陥の易動度が大きく異なる温度領域間での温度変動において損傷組織への影響が大きくなる。特に点欠陥の易動度が小さく核形成速度の大きな低温から、易動度が大きく成長速度の大きな高温への温度変動では、その影響が顕著に現れる。本研究では、ボイドスエリング抑制に効果的であるとされるリン化合物の挙動に注目し、重イオン照射においてリン化合物の核形成速度の大きい低温から成長速度の大きい高温への温度変動照射を行い、一定温度照射における結果と比較、検討することにより、リンを添加したオーステナイトステンレス鋼におけるボイドスエリング抑制のメカニズムおよび欠陥挙動に対する温度変動照射の影響を解明した。第1章では、本論文の背景と目的および本論文の構成を述べた。

第2章では、本研究で行った実験方法について述べた。

第3章では、リンを単独添加したオーステナイトステンレス鋼モデル合金 (Fe-16Cr-17Ni-0.1P, 以降P単

独添加材とする) における一定温度照射および温度変動照射での欠陥挙動について議論した。一定温度照射の結果より、673K および773K ではリン化合物は形成されるが成長は遅い核形成温度領域であり、923K ではリン化合物が粒成長する温度領域である事が明らかとなった。温度変動照射ではこの2つの温度領域間の温度変動として、473K, 673K および773K で1dpaの予照射を行った後に923K で1~75dpaの追照射を行った。各温度変動照射は、温度の組み合わせとして低温予照射温度 (K) / 高温追照射温度 (K) と表記する。473K/923K 温度変動照射では、低温予照射時に高密度形成された微細な格子間原子型転位ループが昇温時にほぼ完全に消滅したため、高温追照射時の欠陥挙動に対する低温予照射の影響はみられなかった。この転位ループの回復挙動は、低温予照射時に格子間原子型転位ループの形成とともに蓄積されたと考えられる空孔型欠陥クラスターが昇温にともない分解し、昇温直後に一時的に空孔過剰状態が導入されたためと考えられる。一方、673K/923K および773K/923K 温度変動照射では、低温予照射が高温追照射での欠陥挙動に影響を及ぼし、高温一定温度照射に比べて非常に微細で高密度なリン化合物が形成された。この様なリン化合物は、低温予照射時に高密度形成された微細なリン化合物が高温への昇温時に残存し、それが核となり形成されたと考えられる。この様な微細かつ高密度のリン化合物は、照射量増加とともにその密度が大きく減少した。この密度減少はリン化合物のマトリクスへの再固溶と考えられる。特に673K/923K 温度変動照射ではリン化合物の再固溶が著しく、75dpaの追照射量でリン化合物は消滅し、その結果ボイドスエリングが非常に大きくなった。高温一定温度照射では、150dpaの高照射領域までリン化合物は安定でありボイドスエリングは強く抑制されることより、673K/923K 温度変動照射では一定温度照射に比べてボイド核形成の潜伏期間が大きく短縮されることが明らかとなった。このボイド核形成の潜伏期間の短縮は、リン化合物の再固溶に伴いリン化合物の中性シンクとしての作用が小さくなることにより形成された転位ループのバイアス効果と、リン化合物のシンク強度の著しい低下が原因と考えられる。一方、773K/923K 温度変動照射では673K/923K 温度変動照射時に比べてリン化合物の再固溶速度は小さく、75dpaの照射量においてもリン化合物は存在し、転位ループの形成はみられたもののボイドの形成は抑制された。以上の結果より、リンを添加したオーステナイトステンレス鋼では、ボイドスエリングを効果的に抑制するためには、中性シンクとして機能するリン化合物のシンク強度を高照射領域まで維持することが必要であり、そのためには照射下での形成と再固溶のバランスが保たれるよう

なりン化合物密度の最適化が重要である事が明らかとなった。さらに、低温から高温への温度変動、特にリン化合物の核形成温度領域と粒成長する温度領域をまたぐような温度変動照射はリン化合物の挙動に大きく影響し、温度条件によってはボイド核形成の潜伏期間が一定温度照射に比べて著しく短縮される事が明らかとなった。

第4章では、チタンとリンを複合添加したオーステナイトステンレス鋼モデル合金 (Fe-16Cr-17Ni-0.25Ti-0.1P, 以降 Ti・P 複合添加材とする) において P 単独添加材と同様の低温から高温への温度変動照射を行い、その欠陥挙動への影響を解明した。オーステナイトステンレス鋼におけるチタンとリンの複合添加はリン化合物の照射下安定性の向上につながる事が知られている。Ti・P 複合添加材では、P 単独添加材において低温予照射の影響が現れなかった 473K/923K 温度変動照射においても低温予照射が高温追照射での欠陥挙動に影響を及ぼし、その結果高温一定温度照射に比べてリン化合物が微細化、高密度化されることが明らかとなった。Ti・P 複合添加材では、低温予照射時に形成された格子間原子型転位ループの高温への昇温にともなう回復が P 単独添加材に比べて遅延され、その結果昇温直後にも転位ループが残存した。このような転位ループの回復の遅延は、オーバーサイズ原子である Ti と空孔との相互作用により、昇温にともなう空孔型欠陥クラスターの分解により導入された空孔の易動度が低下したためと考えられる。P 単独添加材においてボイドスエリング抑制効果が著しく損なわれた 673K/923K 温度変動照射では、Ti・P 複合添加材においても低温予照射の影響は高温追照射初期でのリン化合物の微細化、高密度化の形で現れた。しかし、Ti・P 複合添加材では、このようなリン化合物の微細化、高密度化が高温追照射における高照射領域まで維持され、その結果ボイドの形成は抑制され、さらに転位ループの形成も抑制されることが明らかとなった。これは、リン化合物の中性シンクとしての作用を実証するものである。このような Ti・P 複合添加材における温度変動照射下でのリン化合物の高い安定性は、その熱的安定性に起因するものと考えられる。673K 低温予照射後の 923K における照射後焼鈍試験では、昇温にともない残存した微細なリン化合物が 2 時間の焼鈍後も安定であり、その密度変化も小さかった。P 単独添加材における同様の照射後焼鈍試験では、約 10 分間の焼鈍でリン化合物は消滅したことより、Ti・P 複合添加材において温度変動照射下で形成されるリン化合物は、その熱的安定性が P 単独添加材に比べて非常に大きいことが明らかとなった。以上の結果より、リンを添加したオーステナイトステンレス鋼ではリン化合物の微細化、高密度化の維持が、ボイドスエリングを効果的に抑制するためには重

要である事が明らかとなった。また以上の結果は、チタンとリンの複合添加手法が、実機環境下においても析出物コントロールによる優れたボイドスエリング抑制能を発揮することを実証するものである。

第5章では、本研究で得られた知見をまとめて結論とした。

論文調査の要旨

オーステナイト系ステンレス鋼は軽水炉の構造材として使用され、また、核融合実験炉の構造材としても使用が予定されるなど、優れた原子力材料である。しかしながら、この材料では中性子照射環境下でボイドの発生に伴う体積膨張 (ボイドスエリング) が起こるため、種々の方法でその低減化が図られてきた。有効な方法として基本の合金組成はそのままにし微量のリンを添加する方法が提案されているが、実際の原子炉で使用すると予測値より高いスエリングを示すこと、また、高い照射量ではその効力が失われることなどが報告されており、抑制機構に対する理解は不十分で、更なる合金の改良も必要である。

ボイドなどの大きな欠陥は、中性子との衝突により作られる原子サイズの欠陥が熱活性化過程により移動・合体することによって形成されることから、現象は照射時の材料温度によって大きく変化する。従って、大きな温度変動が避けられない実際の炉環境で高い耐ボイドスエリング性を維持するためには、温度変動を考慮に入れた材料開発をする必要がある。

本論文では、オーステナイト系ステンレス鋼のモデル合金 (Fe-16Cr-17Ni) に微量のリンおよびチタンを添加した合金を作成し、リン添加およびチタン-リン複合添加によって形成されるリン化合物のボイド抑制効果とそれに及ぼす温度変動照射の影響を研究したもので以下の成果を得ている。

(1) Fe-16Cr-17Ni-0.1P 合金について一定温度での重イオン照射実験を行い、照射下でのリン化合物 (Fe₂P) の形成過程について調べている。その結果、このリン化合物は照射下でのみ顕著に形成されること、773K 以下では粒成長速度が遅い核形成温度領域であること、923K 以上で顕著な粒成長が起こりそれに伴ってボイド抑制効果が発現することを確認している。

(2) この知見に基づき、低温の核形成温度領域で短時間予照射した後、高温の粒成長温度領域で本照射を行う温度変動照射実験を行い、予照射が高温照射時におけるリン化合物の挙動やボイドスエリングに及ぼす影響を調べている。その結果、予照射/本照射の温度を 673K/923K および 773K/923K とした温度変動照射では、予照射により微細で高密度のリン化合物が形成されるものの、これらは高温での本照射により大きく成長

することなくむしろ再固溶すること,特に,673K/923K温度変動照射では再固溶が著しく,75dpaの本照射でリン化合物の消滅とポイドの発生が起こり,リン添加によるポイドスエリング抑制効果が照射温度の変動により早期に損なわれることを明らかにしている.

(3)(2)の結果から,リン添加オーステナイト系ステンレス鋼における耐ポイドスエリング特性の強化のためには,照射下での Fe_2P 析出物の再固溶を抑制することが必要であると結論し,リン化合物の安定化効果が期待できるチタンを更に添加したFe-16Cr-17Ni-0.25Ti-0.1P合金について焼鈍実験や重イオン照射実験を行い以下の結果を得ている.すなわち,チタン-リン複合添加材においては,673K/923K温度変動照射条件においても,リン化合物は高照射領域まで再固溶することなく安定に維持され,ポイド抑制効果も持続することを明らかにしている.更に,焼鈍実験等から,チタン-リン複合添加材では, Fe_2P リン化合物は焼鈍のみによっても形成されることを示し,チタン添加による熱力学的な安定性の向上が Fe_2P 析出物のポイド抑制効果の持続に寄与していると結論している.

(4) Fe_2P リン化合物のポイド抑制機構について考察し以下の結論を得ている.すなわち, Fe_2P 析出物は,マトリックスとの界面歪が小さいため,原子空孔に対しても格子間原子に対しても同等のシンクとして働いていわゆる中性シンクとなり,空孔過剰状態をもたらさない.その結果,空孔が集合してできるポイドの発生や成長が大幅に抑制される.また,チタン-リン複合添加材では Fe_2P 格子内にチタン原子を取り込むことによって界面歪は更に小さくなり,より強いポイドスエリング抑制効果が発現する.

(5)本研究により,マトリックスとの界面ひずみが小さく熱的にも安定な析出物を照射下で形成することによって極めて有効にポイドスエリングを抑制できることが示されたが,この方法は他の合金系にも活用できるものであり,核融合炉材料開発の重要な指針である.

以上要するに,本論文はオーステナイト系ステンレス鋼を原子力材料として使用する場合,微量のリン添加によって微細な Fe_2P を析出させることがポイドスエリングの抑制に極めて有効であること,更にチタンを添加することによって実環境で避けられない大きな温度変動下でも抑制効果を維持できることを実験的に示し,そのメカニズムについても明らかにしたもので,核融合炉工学,材料工学に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られる.

氏名(本籍) 山本伸司(神奈川県)
学位記番号 総理工博乙313号
学位授与の日附 平成13年6月22日
学位論文題目 自動車排気ガス浄化用三元触媒システムの高性能化に関する研究

論文調査委員

(主査) 九州大学 教授 山添 昇
(副査) " " 阿部 弘
(副査) " " 持田 勲

論文内容の要旨

近年,自動車の環境への影響に対する関心が高まり,全世界的に自動車排ガス規制の強化が加速している.自動車用エンジンの環境への影響は大きく2種類あり,1つは光化学スモッグや酸性雨の原因となる炭化水素(HC)や窒素酸化物(NO_x)などの排気(エミッション)の問題であり,もう一つは二酸化炭素(CO_2)などによる地球温暖化の問題である.本研究は前者の問題解決に関するものである.これまで排気ガス中の有害成分の低減法として,空燃比を量論比近傍に制御し,三元触媒を用いることよりHC,CO及び NO_x を同時に除去する方法がなされてきたが,①低温における触媒活性(Light-off活性),②高温耐久性,③触媒性能が発揮される空燃比領域(ウインドウ・ゲイト)の拡大,④資源面からの貴金属の節約(低担持量化),といった問題があった.①から③に対しては貴金属使用量を増やすことで対応してきたが,これは④の社会的要請に全く反するものである.さらに,2003年以降の厳しい排気規制を克服するためには,貴金属担持量の増加だけではLight-off活性の向上やウインドウ・ゲイトの拡大にも限界があり,三元触媒及び浄化システムの高性能化が必要とされている.特に,エンジン始動直後に排出されるHC(コールドHC)は,三元触媒だけでは浄化することができないため,新たな対応策が求められている.著者は,このような状況に鑑み,三元触媒の高性能化を達成する新しい担持基材(担体)を提案してその有用性を実証するとともに,ゼオライトと三元触媒を組合せた新しいHC吸着型三元触媒システムを提案し,高効率でコールドHCを浄化することにはじめて成功した.本論文は,これらの成果をまとめたものである.

第1章では,まず自動車排ガスに対する排ガス規制の変遷と今後の規制動向,排ガス成分の特性,各国の排ガス規制値とその評価方法について概観し,次いで三元触媒による排ガス浄化メカニズム,各貴金属の浄化特性,自動車用触媒に求められる諸特性などについて概説した.

第2章では,三元触媒としてこれまで未検討であ

ったPd単独触媒系を取り上げ、NO_x浄化性能の改善について検討した。担体が重要であるとの観点から、従来用いられて来たアルミナに各種遷移元素を添加し、それらを担体とした系の触媒活性を検討し、Ni添加系が優れていることを見出すとともに、さらに追求を重ねてNO_x浄化性能の極めて高いニッケルアルミネート担体を見出すことに成功した。さらに、ニッケルアルミネート担持PdのNO吸着特性を調べ、表面のNi²⁺サイトが酸化及び還元いずれの雰囲気下でもNO吸着点として有効に作用することを明らかにし、これが優れた触媒活性の発現につながっていることを指摘した。

第3章では、Pd-Rh系触媒に求められている高温耐久性の改善を目的として、Rhの高温変化に有効な担体について検討し、Ca-ZrO₂を見出した。Ca-ZrO₂担持Rhでは酸化-還元いずれの雰囲気でもRhが安定な低価数状態を維持するため、Rhの凝集を抑制することを明らかにした。また、還元剤過剰雰囲気下でのNO_x浄化性能の改善に、Ca-ZrO₂担持Rh上で生成するH₂が関与することを推定した。

第4章では、Pt-Rh系触媒に求められる高温域でのHC転化率の改善を目的として、Ptの高温活性を発現させる担体について検討し、W-ZrO₂を見出した。W-ZrO₂担持Ptでは酸素過剰雰囲気でもPt表面が低価数状態を維持し、アルカン類の接触酸化反応性を高めることを明らかにした。

第5章では、コールドスタート時における排ガス中のHC種を同定し、排気ガス中のHC組成に幅広く対応でき、吸着HCをなるべく放出しない、保持特性に優れたゼオライトの選択が重要であることを明らかにした。また、実際の車両について吸着・保持特性と脱離HCの浄化特性とを対比することにより、浄化成分の早期活性化を図れる触媒構造、浄化に適した貴金属触媒及び助触媒、脱離HCを効率良く浄化するハニカム構造などの効果についても明らかにした。さらに、吸着HC量の制御、浄化触媒の活性に要する時間の短縮、触媒の多段配置による浄化時間帯の延長について検討し、従来技術では成し得なかったコールドHCの著しい低減が本触媒では可能であることを示した。

第6章では、本論文を総括するとともに実用化の実績について述べた。

論文調査の要旨

近年環境問題への関心が高まるなかで、自動車排ガス規制が強化され、排ガス浄化触媒の性能向上がますます強く求められるようになった。従来、排ガス浄化法として、空燃比を量論比近傍に制御した燃焼排ガスをPt, Rh, Pdといった貴金属を組合わせ担持した

三元触媒に接触させ、排ガス中に含まれる炭化水素(HC)一酸化炭素(CO)および窒素酸化物(NO_x)を酸化あるいは還元除去する方法が主に用いられており、規制強化には主に貴金属担持量を増やして浄化能力を高めることで対応がなされてきた。しかし省資源低コスト化の観点からは、貴金属の使用量を抑え、かつPt, Rh, Pdをバランスよく用いた高性能三元触媒の開発が望まれている。さらに2003年以後に予定されている厳しい排出規制では、これまで対処困難であったエンジン始動直後に排出されるHC(コールドHC)の処理が不可欠であり、これには新たな触媒浄化システムの開発が必要となっている。本研究は、このような状況に鑑み、省資源、低コスト化に適した高性能三元触媒および、コールドHCを高効率に浄化するHC吸着型三元触媒システムの開発を目的に行われたものである。本論文で得られた主な成果は以下の通りである。

1. 貴金属としてPdのみを用いた三元触媒の開発に成功している。従来Pd単独触媒では、NO_x浄化能力に問題があったが、γ-アルミナ担体へのNiO添加により能力が改善されることを手がかりにして、新しい優れた担体であるニッケルアルミネートを見出し、その最適組成を明らかにしている。さらに、この担体を用いたPd触媒にセリアを添加すれば、耐久性も改善されることを明らかにしている。

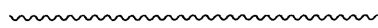
2. ニッケルアルミネート担体の性質を調べ、800℃までの昇温水素還元後でもNi²⁺が安定に存在することや、酸化性あるいは還元性いずれの雰囲気でもNOの吸着量が他の担体に比べて格段に多く、表面のNi²⁺サイトがNO吸着点として働くことなどを明らかにするとともに、このような担体の吸着特性が担持PdによるNO_x浄化能力を促進することを指摘している。

3. Pd-Rh系触媒に求められている高温でのNO_x浄化活性およびPt-Rh系触媒に求められている高温でのHC浄化活性の改善についても、それぞれCaO-ZrO₂系およびWO₃-ZrO₂系担体の複合系担体を見出し、所期の改善効果を実証している。また、これらの担体は、RhあるいはPtを高酸化状態に維持する作用があることを明らかにし、これが改善効果の発現につながっていることを指摘している。

4. コールドHC浄化のためのHC吸着型三元触媒システムの開発実用化にはじめて成功している。すなわち、低温排ガス中のHCを吸着媒に吸着させ、三元触媒が活性になる高温でそれを脱離させ酸化除去するシステムについて、排ガス中の多様なHC種の吸着・保持特性に優れた吸着媒の開発、触媒を速やかに昇温させる触媒/吸着媒の積層構造、脱離HCの浄化に適

したハニカム形状、一時的な酸素不足を補う助触媒物質、などの一連の課題を検討克服し、従来技術では成し得なかったコールド HC の高効率浄化システムを実現している。

以上要するに本論文は、通常走行中の自動車排ガスの浄化について、新しい担体を見出すことによって、省資源、低コスト化に適合した高性能三元触媒を開発するとともに、エンジン始動後のコールド HC 浄化について、浄化能力に優れた HC 吸着型浄化システムの開発にはじめて成功し、排ガス浄化触媒および触媒システムについて新しい設計指針を提示したものであり、触媒化学および環境工学に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) 万田 敦 昌(茨城県)
 学位記番号 総理工博乙314号
 学位授与の日附 平成13年7月23日
 学位論文題目 Water Exchange Processes between the Kuroshio and Shelf Waters in the East China Sea
 (東シナ海における黒潮水と陸棚水の混合過程)

論文調査委員

(主査) 九州大学 教授 柳 哲 雄
 (副査) " " 経 塚 雄 策
 (副査) " " 林 徹 夫
 (副査) " 助教授 磯 辺 篤 彦

論文内容の要旨

陸棚域と外洋域の間の物質輸送は、地球規模の物質循環、なかでも地球温暖化に関わる炭素循環に大きな役割を果たしていると考えられている。東シナ海は $1.24 \times 10^6 \text{ km}^2$ という広い面積の陸棚域を有する、東アジアに位置する縁辺海である。東シナ海は、その南部の海域において太平洋と接し、また北東部の海域において日本海と接している。これらの海域における海水交換過程は、東シナ海と太平洋、および東シナ海と日本海との間の物質輸送を担う重要な物理過程である。したがって、東シナ海と太平洋、および東シナ海と日本海との間の物質輸送過程を明らかにするためには、まずこれらの海域における海水交換過程を明らかにする必要がある。このような観点から、東シナ海南部と北東部における海水交換を担う物理過程を解明すべく、現地観測、人工衛星のデータ解析、およびデータ同化を用いた研究を行った。以下にこの論文の概略を述べ

る。

第1章では、この研究の背景を説明した後に、本研究に関連した既往の研究結果を紹介している。

第2章では、東シナ海南部において黒潮水と陸棚水の活発な混合が起こっている黒潮前線周辺の水塊構造と流動構造の時空間的変動について議論を行った。ADCP (acoustic Doppler current profiler) と CTD (conductivity-temperature-depth profiler) を用いた集中観測を行った結果、黒潮水と陸棚水の混合によって形成された水塊(以降混合水と称する)が $\sigma_t=24.0$ の等密度線に沿って陸棚縁から陸棚斜面上へと貫入していることが示された。また、この貫入は等深線に直交する強い流れによって引き起こされていることが明らかになった。調和解析によって、観測された流速場を潮流成分と残差流成分に分離した結果、この等深線に直交する強い流れは、潮流ではなく残差流によって引き起こされていることが明らかになった。一方、陸棚縁周辺において、 $\sigma_t=23.0, 24.0$ の等密度線付近に、周囲の水塊から孤立した状態で存在する混合水が観測された。孤立した混合水が観測された地点では、等深線に直交する方向の流速成分ではなく、等深線に沿う方向の流速成分が卓越していた。このことから、孤立した混合水は、観測測線よりも黒潮の上流部において陸棚上から切り離された混合水が、等深線に沿う方向の流れによって輸送されてきたものではないかと推察される。

第3章では、東シナ海南部の陸棚縁周辺において、黒潮前線渦と呼ばれる黒潮前線上に生じる擾乱に伴って発生する、陸棚斜面水の湧昇とその陸棚への底層貫入過程について議論を行った。この過程は、陸棚斜面水に豊富に含まれる栄養塩の陸棚への輸送過程を考える上で非常に重要である。海洋における鉛直流速の測定は現状では非常に困難であることから、上述のADCPとCTDの集中観測で得られたデータを数値モデルに同化させることにより、陸棚斜面水の湧昇を引き起こす鉛直流の流速を計算した。その結果、黒潮前線渦の通過に伴い、陸棚縁から陸棚に向かう方向の水平流を伴う、 $10^{-2} \text{ cm s}^{-1}$ ($30\text{-}50 \text{ md}^{-1}$) のオーダーの強い鉛直流が発生していることが明らかになった。同化によって得られた流速場を元に、粒子追跡法によって湧昇した陸棚斜面水の行方を調べた。その結果、湾流(Gulf Stream)における前線渦とは異なり、黒潮前線渦によって湧昇した陸棚斜面水は海面近くの有光層まで達することはほとんどなく、陸棚の底層付近を移動していくことが明らかになった。

第4章では、東シナ海北東部に位置する対馬海峡周辺の海水交換について議論を行った。対馬海峡は東シナ海と日本海を結ぶ海峡であり、対馬海峡周辺の海水

交換過程は東シナ海と日本海との間の物質輸送を考える上で重要である。そこで対馬海峡周辺の海水交換過程の長期的なモニタリングを目的として、対馬海峡周辺の三つの離島（福江島、沖ノ島、蓋井島）において水温・塩分の定置観測を行った。対馬海峡の南西部に位置する福江島において、春季に10～20日周期の水温変動が観測された。定置観測が行われた期間と同期間の衛星赤外面像を比較することにより、この水温変動は、黒潮水と陸棚水との中間の水温を持つ、混合暖水塊によって引き起こされていることが明らかになった。この水温変動は対馬海峡内部に位置する沖ノ島と蓋井島における水温変動と相関がないことから、混合暖水塊はその水塊特性を維持したまま対馬海峡に流入することは困難であると推察された。また、福江島において、夏季に5～6日周期の水温変動が観測された。この水温変動は塩分の変動とは逆相関となっていた。また、この水温変動は沖ノ島の水温変動と非常に高い相関を持っていた。以上の2つの結果から、東シナ海陸棚水起源の高温・低塩の水塊が福江島における水温・塩分の数日周期の変動をもたらしていること、この水塊が対馬海峡へと流入していることが推察された。

第5章は、全体をまとめてこの研究の結論とした。

論文調査の要旨

陸棚域と外洋域の間の物質輸送は、地球規模の物質循環、なかでも地球温暖化に関わる炭素循環に大きな役割を果たしていると考えられている。東シナ海は $1.24 \times 10^6 \text{ km}^2$ という広い面積の陸棚域を有する、東アジアに位置する縁辺海である。東シナ海は、その南部の海域において太平洋と接し、また北東部の海域において日本海と接している。これらの海域における海水交換過程は、東シナ海と太平洋、および東シナ海と日本海との間の物質輸送を担う重要な物理過程である。したがって、東シナ海と太平洋、および東シナ海と日本海との間の物質輸送過程を明らかにするためには、まずこれらの海域における海水交換過程を明らかにする必要がある。このような観点から、東シナ海南部と北東部における海水交換を担う物理過程を解明すべく、現地観測、人工衛星のデータ解析、および診断モデルを用いた数値実験を行った。以下にこの論文の概略を述べる。

第1章では、この研究の背景を説明した後に、本研究に関連した既往の研究結果を紹介している。

第2章では、東シナ海南部において黒潮水と陸棚水の活発な混合が起こっている黒潮前線周辺の水塊構造と流動構造の時空間的変動について議論を行っている。ADCP (acoustic Doppler current profiler) とCTD (conductivity-temperature-depth) を用いた集中観測を

行った結果、黒潮水と陸棚水の混合によって形成された水塊（以降混合水と称する）が 1024.0 kg/m^3 の等密度線に沿って陸棚縁から陸棚斜面上へと貫入していることが示された。調和解析によって、観測された流速場を潮流成分と残差流成分に分離した結果、この等深線に直交する貫入は、潮流ではなく残差流によって引き起こされていることが明らかになった。一方、陸棚縁周辺において、 1023.0 、 1024.0 kg/m^3 の等密度面付近に、周囲の水塊から孤立した状態で存在する混合水が観測された。孤立した混合水が観測された地点では、等深線に直交する方向の流速成分ではなく、等深線に沿う方向の流速成分が卓越していた。このことから、孤立した混合水は、観測測線よりも黒潮の上流部において陸棚上から切り離された混合水が、等深線に沿う方向の流れによって輸送されてきたものではないかと推察される。

第3章では、東シナ海南部の陸棚縁周辺において、黒潮前線渦と呼ばれる黒潮前線上に生じる擾乱に伴って発生する、陸棚斜面水の湧昇とその陸棚への底層貫入過程について議論を行っている。この過程は、陸棚斜面水に豊富に含まれる栄養塩の陸棚への輸送過程を考える上で非常に重要である。海洋における鉛直流速の測定は現状では非常に困難であることから、上述のADCPとCTDの集中観測で得られたデータを数値モデルに同化させることにより、陸棚斜面水の湧昇を引き起こす鉛直流速を計算した。その結果、黒潮前線渦の通過に伴い、陸棚縁から陸棚に向かう方向の水平流を伴う、 $10^{-2} \text{ cm s}^{-1}$ のオーダーの強い鉛直流が発生していることが明らかになった。同化によって得られた流速場を元に、粒子追跡法によって湧昇した陸棚斜面水の行方を調べた。その結果、湾流 (Gulf Stream) における前線渦とは異なり、黒潮前線渦によって湧昇した陸棚斜面水は海面近くの有光層まで達することはほとんどなく、陸棚の底層付近を移動していくことが明らかになった。

第4章では、東シナ海北東部に位置する対馬海峡周辺の海水交換について議論を行っている。対馬海峡は東シナ海と日本海を結ぶ海峡であり、対馬海峡周辺の海水交換過程は東シナ海と日本海との間の物質輸送を考える上で重要である。そこで対馬海峡周辺の海水交換過程の長期的なモニタリングを目的として、対馬海峡周辺の三つの離島（福江島、沖ノ島、蓋井島）において水温・塩分の定置観測を行った。対馬海峡の南西部に位置する福江島において、春季に10～20日周期の水温変動が観測された。定置観測が行われた期間と同期間の衛星赤外面像を比較することにより、この水温変動は、黒潮水と陸棚水との中間の水温を持つ、混合暖水塊によって引き起こされていることが明らかにな

った。この水温変動は対馬海峡内部に位置する沖ノ島と蓋井島における水温変動と相関がないことから、混合暖水塊はその水塊特性を維持したまま対馬海峡に流入することは困難であると推察された。また、福江島において、夏季に5～6日周期の水温変動が観測された。この水温変動は塩分の変動とは逆相関となっていた。また、この水温変動は沖ノ島の水温変動と非常に高い相関を持っていた。以上の二つの結果から、黒潮起源ではなく東シナ海陸棚水起源の高温・低塩の水塊が福江島における水温・塩分の数日周期の変動をもたらしていること、この水塊が対馬海峡へと流入していることが推察された。

第5章は、全体をまとめてこの研究の結論としている。

以上本論文は詳細な現地観測結果の解析、衛星画像解析、現地観測データに基づく数値実験により、東シナ海における陸棚水と黒潮水の交換に関する素過程を明らかにしたものであり、海洋学に寄与するところが大きい。よって本論文は、博士(理学)の学位論文に値するものと認める。



氏名(本籍) 谷本照己(広島県)
 学位記番号 総理工博甲乙315号
 学位授与の日附 平成13年7月23日
 学位論文題目 瀬戸内海の内湾域における懸濁物質の輸送機構および窒素、リンの収支・循環に関する研究

論文調査委員

(主査) 九州大学 教授 柳 哲 雄
 (副査) " " 松 野 健
 (副査) " " 楠 田 哲 也

論文内容の要旨

我国の代表的な閉鎖性海域である瀬戸内海は、富栄養化に伴う水質、底質汚濁が著しく進行し、法的規制の施行により危機的状況からは脱したものの、依然として赤潮や貧酸素水塊の発生など、慢性的な水質悪化が続いている。富栄養化は、海域への栄養塩類の過剰な負荷によって引き起こされる。そのため、富栄養化した海域の慢性的な水質汚濁を改善し、健全な水質管理計画を立案するためには、まず、陸域からの流入や海中での生成、沈降、分解を通して海域内の物質の分布や循環速度に深く関わり合っている懸濁物質の広域的な分布、挙動および沈降特性を把握し、その上で物質の形態変化や海域特性を考慮した物質収支・循環特性を明らかにする必要がある。そこで、本研究では、

現地観測を中心に上記課題について研究を行った。成果の概要は以下の通りである。

1. 1979年から4年間の瀬戸内海全域を対象とした懸濁物質の広域的な分布調査および大阪湾を対象とした1988年から1997年にかけての懸濁物質や窒素、リンの現存量調査から、夏季には瀬戸内海のほぼ全域の海底近くに数メートルの厚さで懸濁物質濃度の非常に高い層が認められ、懸濁物質の全現存量の約25%がこの海底高濁度層内に含まれることを明らかにした。また、大阪湾における懸濁物質の現存量の経年変化によれば、懸濁態有機物濃度は冬季より夏季において顕著に高いという季節変化を繰り返しながら、ここ数年減少する傾向にあった。しかし、湾奥部の水質は依然として環境基準の第IV類型にあり、今後も重点的に改善努力をする必要があることがわかった。

2. 瀬戸内海の広い海域にわたって存在する海底高濁度層の実態を明らかにするため、広島湾奥部海域に位置する江田内湾において、高濁度層の形成と消滅過程について調べた。海底高濁度層は、表層の懸濁態有機物濃度が増加しはじめる初春から形成され、秋季において表層の懸濁態有機物濃度が低くなるとともに次第に減少しており、海底高濁度層の形成、消滅は表層における懸濁態有機物濃度の季節的な変化とよく一致していることを明らかにした。このことから、海底高濁度層は春季以降の表層における基礎生産に由来する沈降物によって形成され、基礎生産の衰退とともに底層への物質の供給量が減少するにつれて高濁度層も消滅すると考えられる。

3. 物質の鉛直輸送量や物質循環速度を決定する最も重要な因子の1つである懸濁粒子の沈降速度を *in situ* 測定手法により実測した。大阪湾と江田内湾における粒径と沈降速度の関係は、ストークス則からずれていた。また、秋季から冬季における粒子の沈降速度は初夏における同一粒径の沈降速度と比較して3～4倍程度大きい。さらに、大阪湾と江田内湾の比較では、大阪湾における沈降速度は江田内湾のそれより10倍程度大きい値であった。このような、沈降速度と粒径関係のストークス則からのずれ、および沈降特性の違いは、粒子の見かけの密度が異なることが原因であった。

4. 大阪湾における物質の輸送特性を明らかにするため、大阪湾奥部の検査断面と友ヶ島水道における流動・物質濃度の実測を行い、物質輸送量を算定した。その結果、大阪湾奥の検査断面では、湾奥部の有機物含量の高い粒子が東岸泉南沖の表層部を通過して湾中央部へ輸送されていることがわかった。また、ADCP流動観測により初めて明らかにした友ヶ島水道の詳細な流動構造から求めた物質輸送は、主に海水フラックスの大きい中央部から淡路島側の海域で行われていること

がわかった。

5. 大阪湾の夏季と冬季における溶存・懸濁態の窒素とリンの収支・循環を解明するため、海域特性に応じて区分したボックスモデルを用いて物質形態別に解析した。その結果、表層で栄養塩が消費されて懸濁態の有機物が生成され、中層と底層へ輸送された懸濁態有機物は分解を受けて溶存態の栄養物質へと移行し、海水中へ回帰していること、夏季には中層の栄養塩が再び表層に輸送されて基礎生産に利用される循環が認められ、その輸送量は河川からの負荷量に対して溶存態無機窒素で約3倍、溶存態無機リンでは約4倍に相当すること、および大阪湾の堆積物からの溶存態無機窒素とリンの溶出量は、河川からの負荷量に対して夏季と冬季の平均でそれぞれ約35と約70%に相当することが明らかになった。

このような海域内での形態変化を通しての懸濁態有機物と栄養塩の循環や堆積物からの栄養塩の溶出が、陸域からの流入負荷の削減努力にも関わらず水質環境が早急に改善されないことの大きな要因の1つと考えられる。

論文調査の要旨

我々の国の代表的な閉鎖性海域である瀬戸内海は、富栄養化に伴う水質、底質汚濁が著しく進行し、法的規制の施行により危機的状況からは脱したものの、依然として赤潮や貧酸素水塊の発生など、慢性的な水質悪化が続いている。富栄養化は、海域への栄養塩類の過剰な負荷によって引き起こされる。そのため、富栄養化した海域の慢性的な水質汚濁を改善し、健全な水質管理計画を立案するためには、まず、陸域からの流入や海中での生成、沈降、分解を通して海域内の物質の分布や循環速度に深く関わり合っている懸濁物質の広域的な分布、挙動および沈降特性を把握し、その上で物質の形態変化や海域特性を考慮した物質収支・循環特性を明らかにする必要がある。

そこで、本研究では、現地観測を中心に上記課題について研究を行っている。成果の概要は以下の通りである。

1. 1979年から4年間の瀬戸内海全域を対象にした懸濁物質の広域的な分布調査および大阪湾を対象とした1988年から1997年にかけての懸濁物質や窒素、リンの現存量調査から、夏季には瀬戸内海のほぼ全域の海底近くに数メートルの厚さで懸濁物質濃度の非常に高い層が認められ、懸濁物質の全現存量の約25%がこの海底高濁度層内に含まれることを明らかにした。また、大阪湾における懸濁物質の現存量の経年変化によれば、懸濁態有機物濃度は冬季より夏季において顕著に高いという季節変化を繰り返しながら、ここ数年減少する

傾向にあった。しかし、湾奥部の水質は依然として環境基準の第IV類型にあり、今後も重点的に改善努力をする必要があることがわかった

2. 瀬戸内海の広い海域にわたって存在する海底高濁度層の実態を明らかにするため、広島湾奥部海域に位置する江田内湾において、高濁度層の形成と消滅過程について調べた。海底高濁度層は、表層の懸濁態有機物濃度が増加しはじめる初春から形成され、秋季において表層の懸濁態有機物濃度が低くなるとともに次第に減少しており、海底高濁度層の形成、消滅は表層における懸濁態有機物濃度の季節的な変化とよく一致していることを明らかにした。このことから、海底高濁度層は春季以降の表層における基礎生産に由来する沈降物によって形成され、基礎生産の衰退とともに底層への物質の供給量が減少するにつれて高濁度層も消滅すると考えられる。

3. 物質の鉛直輸送量や物質循環速度を決定する最も重要な因子の1つである懸濁粒子の沈降速度を *in situ* 測定手法により実測した。大阪湾と江田内湾における粒径と沈降速度の関係では、ストークス則からずれていた。また、秋季から冬季における粒子の沈降速度は初夏における同一粒径の沈降速度と比較して3~4倍程度大きい。さらに、大阪湾と江田内湾の比較では、大阪湾における沈降速度は江田内湾のそれより10倍程度大きい値であった。このような、沈降速度と粒径間のずれ、および沈降特性の違いは、粒子の見かけの密度が異なることが原因であった。

4. 大阪湾における物質の輸送特性を明らかにするため、大阪湾奥部の検査断面と友ヶ島水道における流動・物質濃度の実測を行い、物質輸送量を算定した。その結果、大阪湾の検査断面では、湾奥部の有機物含量の高い粒子が東岸泉南沖の表層部を通過して湾中央部へ輸送されていることがわかった。また、ADCP流動観測により初めて明らかにした友ヶ島水道の詳細な流動構造から求めた物質輸送は、主に流量の大きい中央部から淡路島側の海域で行われていることがわかった。

5. 大阪湾の夏季と冬季における溶存・懸濁態の窒素とリンの収支・循環を解明するため、海域特性に応じて区分したボックスモデルを用いて物質形態別に同時に解析した。その結果、表層で栄養塩が消費されて懸濁態の有機物が生成され、中層と底層へ輸送された懸濁態有機物は分解を受けて溶存態の栄養物質へと移行し、海水中へ回帰していること、夏季では中層の栄養塩が再び表層に輸送されて基礎生産に利用される循環が認められ、その輸送量は河川からの負荷量に対して溶存態無機窒素で約3倍、溶存態無機リンでは約4倍に相当すること、および大阪湾の堆積物からの溶存態無機窒素とリンの溶出量は、河川からの負荷量に対

して夏季と冬季の平均でそれぞれ約35と約70%に相当することが明らかになった。

以上、本論文は現地観測とボックスモデル解析により、瀬戸内海の海底高濁度層の実態と生成・消滅機構、

懸濁粒子の沈降速度、大阪湾における窒素とリンの収支・循環を定量的に明らかにしたものであり、海洋学に寄与するところが大きい。よって本論文は、博士（理学）の学位論文に値するものと認める。

