

## 学位論文審査報告

福島, 逸成

宮里, 義昭

大石, 朗

安藤, 正美

他

<https://doi.org/10.15017/17434>

---

出版情報 : 九州大学大学院総合理工学報告. 19 (1), pp.67-80, 1997-06-01. 九州大学大学院総合理工学  
研究科

バージョン :

権利関係 :



## 学位論文審査報告

氏名(本籍) 福島逸成(広島県)  
学位記番号 総理工博甲 第224号  
学位授与の日附 平成8年12月27日  
学位論文題目 九州地域における住宅の冷房用電力消費量に関する研究

### 論文調査委員

(主査) 九州大学 教授 渡邊 俊 行  
(副査) 〃 〃 片山 忠 久  
〃 〃 〃 中村 洋  
〃 〃 助教授 林 徹 夫

### 論文内容の要旨

近年、省エネルギー政策の一環として住宅の断熱気密化が進んでいる。住宅の断熱気密化は冬季の暖房負荷削減には効果的であるが、夏季の冷房負荷削減にも有効であろうか。断熱化によって、周壁や屋根からの貫流熱は少なくなるが、夏季は窓からの透過日射や機器などによる内部発熱が室内にこもりやすくなるため、冷房用エネルギー消費量が増加することも考えられる。とくに、家庭用ルームエアコンの普及は電力ピーク負荷の上昇に拍車をかけることになる。したがって、夏季蒸暑地における住宅の省エネルギー対策を考える場合、冷房機器の使用状況や冷房用電力消費量の実態を把握するとともに、地域の気象条件、建物の断熱気密性能、日除けや通風利用などの住まい方を考慮した総合的な検討が必要である。

また、地域のエネルギー需給計画においては、住宅をはじめとする各種建物のエネルギー消費原単位が必要となる。エネルギー消費原単位とは、電力、都市ガス、灯油などのエネルギー消費量を冷房用、暖房用、給湯用、照明用などの用途別に整理した値であり、これらの原単位を明らかにするためには、エネルギー種別ごとの用途別消費量を明らかにする必要がある。とくに、住まい方も使われ方も多様な住宅用電力消費量の用途別推定法の開発は重要な課題である。

本論文は、以上のような観点から、九州地域における住宅のエネルギー消費量を調査し、住宅の冷房用電力消費量を推定する新たな方法を提案して、全国8都市の冷房用電力消費量を比較するとともに、数値シミュレーションにより冷房用電力消費量への影響要因、すなわち地域の気象条件、建物の断熱気密性能、日除けや通風利用を含む住まい方について検討したものであり、全7章から構成される。

第1章は、序論であり、研究の背景と目的、関連する既往の研究と論文の構成について述べた。

第2章では、住宅設備の使われ方と住宅用電力消費量の現状について整理した。1992年に福岡の住宅(戸建て589戸、集合347戸)を対象に設備機器の使用状況に関する調査を行った。その結果、調査住戸の延べ床面積と家族数は、戸建て住宅が124m<sup>2</sup>/戸と4.5人/戸、集合住宅が73m<sup>2</sup>/戸と4.1人/戸であり、ルームエアコンはテレビや冷蔵庫などと並んで普及率が高いこと、エアコン保有住戸の平均保有台数は約2台/戸であること、エアコン使用時間は戸建て住宅より集合住宅のほうが長いこと、などを示した。また、8戸の住宅で夏季の電力消費量と在宅状況を調べた結果、19時から翌朝までの在宅率が高く、19時から21時の時間当たり電力消費量は昼間の約2倍となることを確認した。さらに、特定住戸で家電機器の電力消費量を実測した結果、エアコンの電力消費量は19時に最大となり、この時の全電力消費量の約30%を占めることを確認した。エアコンは外気温の高い昼間よりも家族が集まる夕方以降に多用される傾向がある。

第3章では、断熱住宅の夏季住まい方と冷房用電力消費量について考察した。まず、断熱住宅の普及状況を把握するため、住宅金融公庫の断熱割増融資を利用した住宅の戸数を調べた。1993年度の結果によれば、各都道府県の断熱住宅竣工率、すなわち全竣工戸数に対する断熱割増融資利用戸数の割合は、青森が最も高く38%、次いで北海道が25%、東京、神奈川、埼玉、千葉、大阪、広島、福岡が15~20%であること、福岡における断熱住宅の竣工戸数は西日本で最も多く、九州でも住宅の断熱化が進行していること、などを確認した。次に、福岡の断熱住宅21戸、在来住宅173戸について住まい方調査を行った。その結果、在来住宅では朝方と昼間の通風利用が多いこと、断熱住宅では全日冷房する住戸が多いこと、また断熱住宅4戸、在来住宅3戸の冷房用電力消費量を実測した結果、断熱住宅の冷房用電力消費量は在来住宅の約2倍であること、などがわかった。

第4章では、前章までの結果を踏まえ、新たに冷房用電力消費量の推定方法を提案した。現在、一般に用いられている手法は積算法と差引法である。積算法は機器の電力消費量を容量、使用時間、使用日数などから求め、それを用途別に積み重ねて算出する。したがって、機器の使用条件が与えられれば、「冷房用」、「暖房用」はもちろん、「照明用」も推定できる。一方、差引法は、「冷暖房用」と「非冷暖房用」しか推定できない。「非冷暖房用」は中間季(4, 5, 10, 11月)の電力消費量の最低値もしくは平均値とする。「冷暖房用」は各月の電力消費量から「非冷暖房用」を差し引いて求め、中間季は全て「非冷暖房用」とする。実測値に基づきこれら2つの方法を比較検討した

結果、積算法による「冷房用」の推定値は実測値より大きくなること、差引法では中間季の「冷暖房用」が得られないため、年間の「冷暖房用」の総量が少なくなるなど、などを明らかにした。これらの結果を基に積算法と差引法を組み合わせた併用法を提案した。

第5章では、前章で提案した併用法を全国8都市（札幌、仙台、新潟、東京、名古屋、京都、福岡、那覇）の調査データに適用し、各地の冷房用電力消費量を推定した。この調査は1992年に行われたものであり、全サンプル数は戸建て住宅421戸、集合住宅791戸である。推定の結果、福岡における戸建て住宅の年間冷房用電力消費量は331kWh/(年・戸)であり、札幌の約6倍、那覇の約1/3倍であること、福岡の月積算冷房用電力消費量の最大値は戸建て住宅が125kWh/(月・戸)、集合住宅が132kWh/(月・戸)であり、それぞれ当該月の全電力消費量の32%、39%を占めること、2次エネルギー換算による福岡の年間エネルギー消費量は、戸建て住宅が45GJ/(年・戸)、集合住宅が34GJ/(年・戸)であること、戸建て住宅の年間エネルギー消費量に占める「冷房用」の割合は3%、「暖房用」の割合は27%であること（1次エネルギー換算すれば、「冷房用」5%、「暖房用」23%）、などを明らかにした。

第6章では、数値シミュレーションにより冷房用電力消費量に影響する要因（地域の気象条件、断熱気密性能、住まい方など）について検討した。その結果、住宅の断熱気密化は全国的に夏季電力消費量の削減に有効であること、断熱気密住宅と在来住宅の住まい方が同じであれば、福岡では断熱気密住宅の8月冷房用電力消費量は在来住宅の約20%減、日射遮蔽を考慮すれば25%減となり、さらに通風を併用すれば約30%減となること、逆に現状に近い住まい方を想定すれば、断熱気密住宅の冷房用電力消費量は在来住宅の約10%増となること、などを明らかにした。つまり、住宅を断熱気密化しても住まい方によっては在来住宅より冷房用電力消費量は多くなる。九州地域における断熱気密住宅の冷房用電力消費量の削減には日除けの工夫や通風の利用が有効である。

第7章では、各章で得られた知見をまとめて総括とした。

### 論文調査の要旨

近年、わが国の民生用エネルギー消費は増加の一途を辿り、1995年度の最終エネルギー消費では民生部門が全体の26%を占め、民生部門の対前年度比は5%増となった。また、電力需要の季節間格差ならびに昼夜間格差も拡大傾向にあり、電力ピーク負荷上昇の一因が夏季昼間の家庭用ルームエアコンの多用にあるとい

われている。したがって、民生部門における省エネルギー政策は喫緊の課題であり、なかでも住宅の断熱気密化は暖房負荷削減のための特効薬とされている。しかし、断熱気密化による夏季の負荷削減効果は冬季ほど期待できず、冷房期間が長くなりがちな九州地域では家庭用ルームエアコンの普及による電力消費の増加を抑制するための住宅仕様や住まい方に関して有効かつ適切な対策が求められている。

一方、地域のエネルギー需給計画において、住宅をはじめとする各種建物のエネルギー消費原単位が必要となる。エネルギー消費原単位とは、電力、都市ガス、灯油などのエネルギー消費量を冷房用、暖房用、給湯用、照明用などの用途別に整理した値であり、これらの原単位を明らかにするためには、エネルギー種別ごとの用途を特定する必要がある。とくに、住まい方も使われ方も多様な住宅用電力消費量の用途別推定法の開発は重要な課題である。

本研究は、以上のような観点から、福岡における家庭用エネルギー消費調査をもとに、電力消費量と住宅仕様や住まい方の関係について考察し、住宅の冷房用電力消費量の推定法に改良を加え、全国8都市の冷房用電力消費量を比較して九州地域の特徴を明らかにするとともに、数値シミュレーションにより気象条件や住宅仕様や住まい方の違いが冷房用電力消費量に及ぼす影響について検討したものであり、その成果は以下の5点に要約される。

(1) 1992年夏季に、福岡の戸建て住宅589戸、集合住宅347戸を対象に住宅設備機器の調査を行った結果、ルームエアコンの普及率は95%に達し、設置住戸当りのエアコン保有台数は2台以上であること、ルームエアコンの使用時間は集合住宅のほうが戸建て住宅より長いこと、などを明らかにしている。また、8戸の住宅の夏季電力消費量と在宅状況の調査では、19時から翌朝までの在宅率が高く、19時から21時の時間当たり電力消費量は昼間の約2倍となることを述べ、特定住戸の用途別電力消費量実測結果から、ルームエアコンの電力消費量が19時に最大となり、この時の全電力消費量の約30%を占めること、ルームエアコンは外気温の高い昼間より家族が集まる夕方以降に多用される傾向があること、などを確認している。

(2) 1993年度の住宅金融公庫断熱割増融資利用住戸の調査によれば、都道府県別の断熱住宅竣工率、すなわち全竣工戸数に対する断熱割増融資利用戸数の割合は、青森県が最も高く38%、次いで北海道が25%、東京都、神奈川県、埼玉県、千葉県、大阪府、広島県、福岡県が15~20%であること、福岡県における断熱住宅の竣工戸数は西日本では最も多く、九州地域でも住宅の断熱化が着実に進んでいることを明らかにしてい

る。また、福岡市内の断熱住宅21戸、在来住宅173戸を対象とした住まい方調査を行い、在来住宅では朝夕と昼間の通風利用が多いのに比べ、断熱住宅では全日冷房する傾向が強いことを示し、別途実施した実測結果から断熱住宅の冷房用電力消費量が在来住宅より大きくなることを裏付けている。

(3) 用途別電力消費量の推定法として、従来の積算法と差引法を比較した結果、換算法による「冷房用」の推定値は実測値より過大となること、差引法では中間季の「冷暖房用」が得られないため、年間の「冷暖房用」の総量が少なくなること、などの問題点を明らかにし、夏季および中間季の推定に改良効果の大きい併用法を提案している。

(4) 全国8都市(札幌、仙台、新潟、東京、名古屋、京都、福岡、那覇)の調査データに併用法を適用して各地の冷房用電力消費量を推定した結果、福岡の戸建て住宅の年間冷房用電力消費量は戸当り331kWhとなり、札幌の約6倍、那覇の1/3倍であること、福岡の戸当り月積算冷房用電力消費量の最大値は戸建て住宅が125kWh、集合住宅が132kWhであり、それぞれ当該月の全電力消費量の32%、39%を占めること、2次エネルギー換算による福岡の戸当り年間エネルギー消費量は、戸建て住宅が45GJ、集合住宅が34GJであること、このうち戸建て住宅は「冷房用」、「暖房用」の占める割合がそれぞれ3%、27%となること(ただし、1次エネルギー換算すれば、「冷房用」5%、「暖房用」23%となる)、などを明らかにしている。

(5) 数値シミュレーションにより冷房用電力消費量に影響する要因(地域の気象条件、断熱気密性能、住まい方など)について検討した結果、住宅の断熱気密化は全国的に夏季電力消費量の削減に有効であること、断熱気密住宅の住まい方が在来住宅と同じであれば、福岡では断熱気密住宅の8月冷房用電力消費量は在来住宅の約20%減、日射遮蔽を考慮すれば約25%減となり、日射遮蔽と通風を併用すれば約30%減となること、逆に断熱気密住宅でも全日冷房に近い住まい方をすれば、冷房用電力消費量は在来住宅より大きくなること、などを明らかにし、九州地域の住宅仕様として断熱気密化とともに日除けの工夫や通風の利用が欠かせないと述べている。

以上要するに、本論文は住宅のエネルギー消費量について、全電力消費量から冷房用電力消費量を推定する新たな方法を提案し、全国主要都市のアンケート調査や数値シミュレーションの結果をもとに、九州地域における住宅の冷房用電力消費量と気象条件、住宅仕様、住まい方の関係を明らかにしたもので、建築熱環境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。

## 最終試験の結果の要旨

本論文に関して調査委員から、(1) アンケート調査の内容と範囲、(2) 調査対象住戸の仕様および集合住宅の場合の住戸位置、(3) 住宅省エネルギー基準の新旧比較、(4) 用途別推定法の改良点とその効果、(5) 数値シミュレーションの設定条件、などについて質問がなされたが、いずれも著者から満足な回答が得られた。また、公聴会においては、学内外から多数の出席者があり、活発な質問がなされたが、著者の説明により質問者の理解が得られた。

以上の結果から、著者は試験に合格したものと認めた。

氏名(本籍) 宮里義昭(沖縄県)

学位記番号 総理工博乙 第252号

学位授与の日附 平成8年12月27日

学位論文題目 断面積一定の管内における擬似衝撃波に関する研究

論文調査委員

(主査) 九州大学 教授 松尾一泰

(副査) 〃 〃 益田光治

〃 〃 〃 速水洋

〃 〃 〃 西田迪雄

## 論文内容の要旨

一般に、管内の超音速流れが亜音速に減速される際に現われる垂直衝撃波は、壁面に沿って発達する境界層と干渉するが、干渉が強い場合、垂直衝撃波は管径の数倍から十数倍の距離にわたる一連の衝撃波群となる。このような一連の衝撃波群は、1個の垂直衝撃波と同等の役割を果たしている考えることができ、擬似衝撃波とよばれている。擬似衝撃波は、超音速ノズルや超音速エゼクタ、ジェットエンジンの空気取れ口、ターボ機械の翼間流路等に形成されるが、かなり複雑な構造であるため、最も単純な流路形状である断面積一定の管内の擬似衝撃波についても、不明な点が多く残っている。例えば時間平均的な擬似衝撃波による圧力上昇が垂直衝撃波による理論値より小さくなる原因を説明する十分よい解析モデルは提唱されていない。また管内に定在する擬似衝撃波は、その上流と下流の圧力を可能な限り一定に保った場合でも定在位置前後に振動することが知られているが、現在のところ擬似衝撃波の振動原因のみならず振動の様相についても十分明らかになっていない。

このような観点から、本論文は管内流れの最も基本となる断面積一定の管内における擬似衝撃波について、

時間的平均特性と振動特性を調べることを目的として研究を行ったもので、8章より構成されている。

第1章では、断面積一定の管内における擬似衝撃波に関する研究の必要性を述べるとともに本論文の内容について概説している。

第2章では、断面積一定の管内における擬似衝撃波に関する従来の研究結果を詳細に紹介している。まず擬似衝撃波の時間的平均特性に関して、従来の研究で解明された点と未解決になっている点を示している。また擬似衝撃波に関して従来提唱されている一次元解析モデルとその計算結果を示し、従来のモデルの問題点を明らかにしている。さらに擬似衝撃波の振動特性に関して、従来の研究で明らかになったことと不明な点について説明している。

第3章では、断面積一定の管内における擬似衝撃波について、擬似衝撃波直前の境界層を考慮して擬似衝撃波領域内部の壁面摩擦の影響を無視した一次元流れモデルを提唱し、そのモデルによる計算結果と従来の実験結果を比較している。このモデルで計算した擬似衝撃波前後の静圧比や全圧比と擬似衝撃波直後のマッハ数は、実験値とかなりよく一致する。また、擬似衝撃波による静圧上昇が垂直衝撃波による値より小さいことや擬似衝撃波による全圧損失が垂直衝撃波による値より大きくなるのは、擬似衝撃波直前の境界層がおもな理由であり、擬似衝撃波領域内部の壁面摩擦の影響はほとんど無視できることを示している。

第4章は、本研究で使用した実験装置と実験方法に関する記述である。本実験は、乾燥空気をを用いた間欠式の大気吹出し式超音速風洞により行った。ノズルには、スロート高さ15mm、出口高さ25mm、幅が32mmの二次元超音速ノズルを用いた。ノズル出口の設計マッハ数は約2.0であり、ノズルの直後には、幅が32mmで上下壁面の広がり半角がそれぞれ $0.4^\circ$ の傾きをもつ測定部を設けた。計測は、壁面上と流路中心軸上における静圧測定により行い、流れの可視化は、スパーク光源あるいは連続光源を用いてシュリーレン法により行った。

第5章では、擬似衝撃波の構造に及ぼす境界層の変化の影響を調べる手段として、擬似衝撃波が安定する領域の上下壁面の一部に微小突起を設けて境界層をわずかに変化させて行った実験結果について述べている。突起の位置が擬似衝撃波領域の内部にある場合には、擬似衝撃波の構造と壁面静圧分布は突起がないときとほとんど変わらない。これは、擬似衝撃波領域内部の壁面摩擦は擬似衝撃波の特性にほとんど影響を与えないことを示している。また突起が擬似衝撃波の先頭衝撃波を構成する前枝衝撃波の足元に位置する場合には、擬似衝撃波が連続した多数の斜め衝撃波から構成され

る状態になり、このときの流路中心軸上の衝撃波による全圧損失はかなり減少する。

第6章では、擬似衝撃波の振動特性を流路中心軸上及び壁面上での静圧測定により実験的に詳細に調べた結果について記述している。流路中心軸上に沿う静圧変動の二乗平均値の分布は、擬似衝撃波を構成する各衝撃波の時間的平均位置でピークをもち、そのすぐ上流とすぐ下流の静圧変動は、間欠的な変動となる。また擬似衝撃波領域における壁面上と流路中心軸上の静圧の同時測定結果から、擬似衝撃波領域内の壁面上と流路中心軸上の静圧変動の相関関係を調べ、擬似衝撃波の振動と構造の関係を明らかにしている。

第7章では、擬似衝撃波の定在する領域の一部に多孔壁とキャビティを設けたパッシブコントロールを行った実験結果について述べている。擬似衝撃波を構成する先頭衝撃波の前枝衝撃波が多孔壁の上流端に位置するとき、擬似衝撃波はショックレス状態に近い流れとなり、このときの擬似衝撃波領域の圧力変動は、パッシブコントロールを行わないときと比べてかなり減少する。またパッシブコントロールにより擬似衝撃波の流れ方向の振動振幅は小さくなる。

第8章には、本論文の結論を示すとともに、今後の課題について言及している。

## 論文調査の要旨

擬似衝撃波とは、超音速ノズルや超音速ディフューザなどの流路内に形成される垂直衝撃波が壁面に沿って発達する境界層と干渉して生じる一連の衝撃波群のことをいう。衝撃波は流れ方向に急激な圧力上昇をもたらす。境界層の挙動は流れ方向の圧力分布に強く依存するから、この両者の干渉が起こる流れ場は極めて複雑である。このため、擬似衝撃波の特性については古くから多くの研究がなされてきた。その結果、擬似衝撃波による圧力上昇は垂直衝撃波による理論値より小さいことや、流路のある断面に定在する擬似衝撃波は、その上流と下流の圧力を可能な限り一定に保つても、定在位置の前後に振動することなどが知られている。しかし、擬似衝撃波前後の圧力比に及ぼすマッハ数及びレイノルズ数の影響や振動の原因など、まだよく分かっていない点も多く残されており、その解明が望まれている。

本論文は、管内流れの最も基本となる断面積一定の管内における擬似衝撃波について、圧力上昇や全圧損失などの時間平均的な特性、及び定在位置の前後に振動する特性に関して研究した結果をまとめたもので、以下の点を明らかにしている。

まず、擬似衝撃波上流の境界層を考慮に入れ、擬似衝撃波領域内部の壁面摩擦を無視した一次元流れモデ

ルを提唱し、そのモデルによる計算例を示して従来の実験結果と比較している。その結果によれば、擬似衝撃波前後の静圧比や全圧比と擬似衝撃波下流のマッハ数の計算値は実験値とかなり良く一致している。このことより、擬似衝撃波による静圧上昇が垂直衝撃波による理論値より小さいこと、及び擬似衝撃波による全圧損失が垂直衝撃波による理論値より大きくなる原因は、擬似衝撃波上流に境界層が存在することにあり、擬似衝撃波領域内部の壁面摩擦の影響は無視できると結論している。

また、擬似衝撃波が定在する領域の上下壁面の一部に、境界層厚さより薄い微小突起を設けて、擬似衝撃波内部の境界層を変化させた実験を行っている。その結果、擬似衝撃波の構造や壁面静圧分布などの特性は突起の影響をほとんど受けておらず、これは、擬似衝撃波領域内部の壁面摩擦を無視した上述の流れモデルが妥当であることを示している。

つぎに、本論文では、擬似衝撃波上流と下流の圧力を一定に保ち、擬似衝撃波領域の流路中心軸及び壁面における静圧の時間的変動を測定し、その結果をスペクトル解析することにより、擬似衝撃波の振動の様相を明らかにしている。本実験によれば、擬似衝撃波領域の流路中心軸上の静圧変動成分の二乗平均値は、擬似衝撃波を構成する各衝撃波の時間的平均位置でピークを示す。また、先頭衝撃波の足元の壁面静圧変動と流路中心軸上の静圧変動の相互相関係数は流れ方向に正負を繰り返す。これらの結果に基づき、擬似衝撃波の構造と振動の関係を明らかにしている。

さらに、擬似衝撃波が定在する領域の上下壁面の一部を多孔壁とし、その外側にキャビティを設けてパッシブコントロールを行い、擬似衝撃波の振動を低減する実験を行っている。その結果、擬似衝撃波領域の圧力変動はかなり減少し、擬似衝撃波の流れ方向の振動振幅も小さくなることを明らかにしている。

以上要するに、著者は本論文において、断面積一定の管内における擬似衝撃波に関する流れモデルを提唱し、計算値を従来の実験結果と比較してモデルの妥当性を示すとともに、擬似衝撃波の振動特性について多くの重要な知見を得ており、これらの成果は流動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られる。

### 試験の結果の要旨

本論文に関し調査委員から、(1) 流れモデルにおいて全温度を一定とした仮定の妥当性、(2) 境界層内速度分布の指数とマッハ数及びレイノルズ数の関係、(3) 擬似衝撃波において全圧損失が生じる物理的理由、(4) 擬似衝撃波の振動の原因などについて質問

がなされたが、著者の回答はいずれも的確であった。

また公聴会においては、学内外から多数の出席者があり、種々の質問がなされたが、いずれも著者の説明によって質問者の理解が得られた。以上の結果より、著者は試験に合格したものと認めた。

### 学力確認の結果の要旨

口頭により試問を行った。流体力学、気体力学、熱力学などに関して試問した結果、十分な学力があり、かつ研究者として自立して研究活動を行うのに必要な能力を有するものと認めた。外国語の学力に関しては、英語については本人が発表した英語論文からみて、また独語については本論文に関係のある独語論文の和訳を提出させて試問を行った結果から判断して、十分な学力を持つものと判定した。

氏名(本籍) 大石 朗(福岡県)  
 学位記番号 総理工博乙 第253号  
 学位授与の日附 平成8年12月27日  
 学位論文題目 高温超電導薄膜用基板材料の開発  
 論文調査委員  
 (主査) 九州大学 教授 森 永 健 次  
 (副査) 〃 〃 山 添 昇  
 〃 〃 〃 今 石 宣 之

### 論文内容の要旨

高温超電導体においては、成膜技術の進歩によって多くの問題点が解決されてきたが、成膜技術の向上のみでは十分な特性を有する高品質の  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  ( $\delta = 0 \sim 1$ , 以下 YBCO と略記) 薄膜、あるいはそれを用いた超電導素子を得るのは困難であった。本研究は、基板材料側で解決しなければならない問題点、あるいは基板材料側からのアプローチすべき問題点に着目し、これらを解決するために、既存の材料ではない新たな基板材料の開発を目的としている。

本研究において新たに開発した基板材料は、単結晶  $Y_2O_3$  と混晶材料  $La_{1-x}Nd_xGaO_3$  ( $X = 0 \sim 1$ ) の2つである。前者は低誘電率エピタキシャル基板、後者は高整合度エピタキシャル基板である。それぞれ、材料的な検討に留まらず、実際に単結晶の育成を行ない、実用的なサイズと結晶性を有する単結晶の育成が可能であることを示した。また、YBCO 薄膜を成長させてその諸特性を評価することにより、それぞれの基板材料が思惑どおりの特性を有し、超電導薄膜用基板材料として有効であることを明らかにした。以下、本研究で得られた知見を各章ごとに要約する。

第1章では、高温超電導体、とくに銅酸化物系超電

導体の構造と物性の関係, および成膜技術の現状と問題点について解説し, 従来の成膜技術を補完すべく基板材料の開発が必要であることを示した. 銅酸化物系超電導体の超電導特性には強い異方性が存在すること, とくにコヒーレント長が方位によっては単位胞よりも短いために, 素子設計上の制約となる. その本質的な問題の解決には界面安定性に優れた基板材料の開発, およびエピタキシャル薄膜の配向制御が必要である. また, 高周波素子に適用するには低誘電率の基板が必要である.

第2章では, 市販の超電導体用基板  $\text{SrTiO}_3$  と同等の結晶性を有する直径0.5インチの  $\text{Y}_2\text{O}_3$  大型単結晶が, ベルヌイ法により育成可能であることを示した. 少なくとも  $27\text{K}\sim 1,146\text{K}$  の温度範囲で  $\text{Y}_2\text{O}_3$  の結晶構造は常に立方晶であり相転移がないことから, 成膜温度と超電導発現温度の間の熱サイクルによる薄膜劣化の懸念がないことを示した. また, 誘電率は9以下であり, 従来の超電導体用の低誘電率基板である  $\text{MgO}$  よりもさらに優れること, 高周波素子への応用が期待できる.

第3章では, パルスレーザー蒸着法によって  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (001) 基板上に, 以下の方位関係を有する YBCO エピタキシャル膜を得ることができること, 配向性の異なる膜を作り分けることが可能なことを示した.

- (i)  $a$  軸配向 YBCO 膜;  $[100]$  YBCO //  $[001]$   $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  
 $[001]$  YBCO //  $[110]$   $\text{Y}_2\text{O}_3$
- (ii)  $c$  軸配向 YBCO 膜;  $[001]$  YBCO //  $[001]$   $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  
 $[100]$  YBCO //  $[110]$   $\text{Y}_2\text{O}_3$

また, このことによって, 積層接合型ジョセフソン接合, および粒界接合型ジョセフソン接合のいずれも作製可能であることを明らかにした. YBCO 薄膜と  $\text{Y}_2\text{O}_3$  基板との界面は非常に急峻であることから, 化学的に安定な界面が得られることを確認した. また,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (001) 基板上に成膜した YBCO は優れた超電導特性を有すること, すなわち YBCO の抵抗温度曲線は, 常電導域では典型的な金属的挙動を示し, 超電導遷移幅が  $1.2\text{K}$  と鋭いことを確認した.

第4章では, 混晶材料  $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{GaO}_3$  ( $X=0\sim 1$ ) が全率固溶体型であり, 任意の格子定数を設定できることを示した. また, 端物質  $\text{LaGaO}_3$  の欠点である相転移温度 ( $422\text{K}$ ) は  $X$  の増加とともに高温側にシフトすること,  $X=0.76$  以上では相転移が存在しないことを示した. なかでも, 混晶材料  $\text{La}_{0.66}\text{Nd}_{0.34}\text{GaO}_3$  は, 結晶の対称性が良好であり,  $a$  軸配向 YBCO 膜との格子整合性が優れ, 構造相転移温度は成膜温度域以上であること, 混晶材料  $\text{La}_{0.15}\text{Nd}_{0.85}\text{GaO}_3$  は,  $c$  軸配向 YBCO 膜に対する格子不整合がゼロであり, 構造相転移がない. さらに, 混晶材料  $\text{La}_{0.66}\text{Nd}_{0.34}\text{GaO}_3$  と

$\text{La}_{0.15}\text{Nd}_{0.85}\text{GaO}_3$  については, 実際にチョクラルスキー法によって直径  $1/2$  インチクラスの単結晶育成を行ない,  $X$  線回折の半価幅が  $0.010^\circ$  の優れた結晶性を有する結晶が得られる.

第5章では, パルスレーザー蒸着法によって  $\text{La}_{0.15}\text{Nd}_{0.85}\text{GaO}_3$  (110) 基板上に成長させた YBCO 膜は  $c$  軸配向でエピタキシャル成長しており, 基板と同じ面内パラメータをもつこと, YBCO 薄膜についての  $X$  線回折の半価幅  $0.010^\circ$  は従来の  $c$  軸配向膜の中で最も優れていることを示した. 高周波スパッタ法によって  $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{GaO}_3$  (110) 基板上に成長させた YBCO 膜は,  $a$  軸配向でエピタキシャル成長しており, 基板の混晶組成  $X$  を制御することによって YBCO 膜の格子歪みの制御が自由にできる. また, 膜厚が大きい場合も, エピタキシャル成長が維持された状態で成膜されることを確認した.

最後に, 第6章では, 第2章から第5章の結果をまとめている.

以上, 本研究で得られた知見を各章ごとにまとめた. 第2章, および第3章で得られた知見は,  $\text{Y}_2\text{O}_3$  単結晶基板が  $\text{MgO}$  と  $\text{SrTiO}_3$  の長所を兼ね備える低誘電率エピタキシャル基板として適用できることを示している. また, 第4章, および第5章で得られた知見は, 近い将来に必要となる半導体と同程度, あるいはそれ以上に厳密な格子定数制御を要する成膜技術の研究に混晶材料  $\text{La}_{1-x}\text{Nd}_x\text{GaO}_3$  が適用できることを示すものである. また, それぞれの新基板材料を用いた超電導薄膜の成膜において, いずれも薄膜の配向性を制御可能なこと, すなわち素子化の際の自由度が大きいことが示されている.

## 論文調査の要旨

基板材料は薄膜を作製する際にはなくてはならない重要な材料である. 高温超電導体においても例外ではなく, 基板材料なくして薄膜を成長させることはできない. 高温超電導体の発見以来, その成膜技術は急速な発展を続けてきたが, 十分な特性を有する高品質の  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$  ( $d=0\sim 1$ , 以下 YBCO と略記) 薄膜, あるいはそれを用いた超電導素子の達成には, 成膜技術の向上のみではなく基板材料の研究開発も必要である. 本論文は基板材料側で解決しなければならない問題点, あるいは基板材料側から考慮すべき成膜技術の問題点に着目し, これらを解決するために, 新たな2種類の基板材料の開発に成功したものである. 本論文で得られた主な成果は以下の通りである.

1. 高融点を持つ  $\text{Y}_2\text{O}_3$  の単結晶育成にベルヌイ法を適用することによって成功している. この  $\text{Y}_2\text{O}_3$  単結晶材料は, 既存の  $\text{MgO}$  基板,  $\text{SrTiO}_3$  基板の長所を

兼ねた YBCO 用の低誘電率エピタキシャル基板としての特性を有することを明らかにしている。

2. YBCO の成膜条件を適切に選ぶことにより、開発した  $Y_2O_3$  (001) 基板上に  $a$  軸配向、および  $c$  軸配向エピタキシャル膜を作り分け得ること、良好な基板/薄膜界面と優れた超電導特性を示す薄膜が得られることを確認し、積層型ジョセフソン接合、人工境界型ジョセフソン接合の創製に成功している。

3. さらに、YBCO と基板の格子整合性に注目した基板材料として混晶材料  $La_{1-x}Nd_xGaO_3$  を提案している。この混晶材料の格子定数は混晶比  $X$  に対して直線的に変化する Vegard 則に従うこと、すなわち、 $LaGaO_3-NdGaO_3$  は全率固溶体型であることを明らかにしている。

4. この混晶材料基板の格子定数はある範囲内で自由に設計でき、この基板により任意の格子定数を持つ薄膜の作製が可能なこと、超電導素子形成のために理想的な薄膜成長形態である Frank-van der Merwe 型のエピタキシャル膜が得られる可能性があることを示している。さらに、この混晶材料は厳密な格子定数制御を必要とする薄膜の創製に利用できることを明らかにしている。

5. 混晶材料  $La_{1-x}Nd_xGaO_3$  の大型単結晶の育成をチョクラルスキー法によって実現している。とくに、混晶材料  $La_{0.15}Nd_{0.85}GaO_3$  は、YBCO の  $c$  軸配向膜の格子定数と完全に一致し、これによって結晶性の優れた  $c$  軸配向膜を得ることに成功している。

以上、本論文の成果は、材料工学的に裏付けされた知見を基に新基板材料の選択を行い、その新素材の結晶育成を実現するとともに、高温超電導体薄膜素子の創製に成功したものである。すなわち本論文は、既存の  $MgO$  基板と  $SrTiO_3$  基板の長所を科ね備える低誘電率エピタキシャル基板として  $Y_2O_3$  単結晶材が適用できること、また、その  $Y_2O_3$  単結晶材がベルヌイ法によって育成できること、さらに、近い将来に必要な厳密な格子定数制御を要する YBCO の成膜技術の研究に混晶材料  $La_{1-x}Nd_xGaO_3$  が適用できること、実際にチョクラルスキー法によって直径 1/2 インチクラスの混晶材料  $La_{1-x}Nd_xGaO_3$  の単結晶育成ができることを明示したものであり、新規の基板材料の開発にとどまらず、超電導薄膜用基板材料の設計指針を与えたもので、高温超電導体の成膜技術に関する超電導材料工学、電子材料工学、結晶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。

### 最終試験の結果の要旨

本論文に関し調査委員から、(1) YBCO 薄膜の配

向制御の原理、(2) YBCO と  $Y_2O_3$  との界面の化学的安定性、(3) 高周波素子における基板の誘電率の影響、(4) エピタキシャル薄膜の格子パラメータの解析手法、(5) YBCO 薄膜の基板面内配向の有無、などについての質問がなされたが、いずれも著者からの確かな回答がなされた。

また、公聴会においては、学内外より多数の出席者があり活発な質問がなされたが、いずれも著者の説明によって質問者の理解が得られた。

以上の結果により、著者は試験に合格したものと認めた。

### 学力確認の結果の要旨

口頭により試験を行った。無機結晶工学、界面化学、融体プロセス工学などに関して試問した結果、十分な学力があり、かつ研究者として自立して研究活動を行うに必要な能力を持つものと認めた。

外国語の学力に関しては、本論文に関係のある独語論文の和訳を提出させ試問した結果及び本人が発表した英語論文から判断して、十分な学力をもつものと判断した。

氏名(本籍) 安藤正美(大分県)  
 学位記番号 総理工博乙 第254号  
 学位授与の日附 平成9年2月7日  
 学位論文題目 半導体酸化物感応膜を用いた硫化水素及びアンモニアセンサの開発  
 論文調査委員  
 (主査) 九州大学 教授 山添 昇  
 (副査) 〃 〃 森 永 健 次  
 〃 〃 〃 加藤 昭 夫

### 論文内容の要旨

近年居住空間の快適化のために、居住空間に存在する悪臭を除去するための種々の脱臭機器が開発されている。これらの機器の高機能化、高付加価値化のために、自動制御用においてセンサが要望されている。本研究は、居住空間で発生する悪臭の典型的なガス成分である  $H_2S$  及び  $NH_3$  を人間の嗅覚と同等以上の能力で検知する実用的な半導体ガスセンサを開発することを目標に行われたものである。特に、目的にかなう高感度化が、いかにして達成されるかを  $SnO_2$  系及び  $WO_3$  系感応膜について微細構造、膜厚、素子構造の面から検討することによって、2種類の  $H_2S$  センサ及び1種類の  $NH_3$  センサの開発に成功した。

本論文は、これらの成果をまとめたもので全7章から構成される。

第1章では、半導体酸化物を用いたガスセンサの研究動向及び  $\text{H}_2\text{S}$  と  $\text{NH}_3$  センサに関する既往の研究を概説し、本研究の意義、目的を述べた。

第2章では、高感度  $\text{H}_2\text{S}$  センサの開発指針を得るために、まず厚膜素子を用いて各種半導体酸化物の  $\text{H}_2\text{S}$  に対するガス検知特性を調べた。その結果、一般にガス感度は素子温度が低いほど高く、素子温度の上昇とともに低下する一方、応答速度は素子温度が高いほど速く、素子温度の低下とともに遅くなった。このような傾向から、 $\text{H}_2\text{S}$  センサ開発の方向性として、 $200^\circ\text{C}$ 程度 of 低温側でガス感度が高くなることに着目して低温側での応答性を改良する方向（低温型材料）と  $400^\circ\text{C}$ 程度 of 高温側で応答性が良好となることに着目して高温側でのガス感度を向上させる方向（高温型材料）があることを指摘した。さらに、低温型材料の応答性に関して、スパッタリング法により作製した膜厚  $20\sim 500\text{ nm}$  の  $\text{SnO}_2$  薄膜の  $\text{H}_2\text{S}$  に対するガス検知特性を調べた。その結果、薄膜化によりガス感度は非常に高くなるが、応答性の改良には効果がなく、応答性を高めるには膜の多孔質化が必要であることが明らかになった。

第3章では、 $\text{SnO}_2$  膜の多孔質化のために、水熱合成により得た  $\text{SnO}_2$  ゼルを用いてアルミナ基板上に  $\text{SnO}_2$  薄膜を作製する製膜法を検討した。本方法で作製した薄膜 ( $0.6\ \mu\text{m}$ ) の中の  $\text{SnO}_2$  粒子径と細孔径は、焼成温度の上昇にしたがって増加し、 $700^\circ\text{C}$  焼成では平均粒子径が  $20\text{ nm}$ 、平均細孔径が  $21\text{ nm}$  に達した。ガス感度を空気中及びガス中での素子抵抗の比で表したとき、 $700^\circ\text{C}$  焼成薄膜は、 $5\text{ ppm}$   $\text{H}_2\text{S}$  に対して、 $200^\circ\text{C}$  で約  $550$  の高い感度を示し、かつ、すばやい応答一回復特性を示すことがわかった。本素子のこのような良好な応答性は、膜中にマイクロ細孔が含まれず、均一な大きさのメソ細孔を通しての Knudsen 拡散が支配的になるためと考察した。さらに、発熱体を基板に設置した実用センサを試作して、センサ特性を評価し、本センサが低濃度の  $\text{H}_2\text{S}$  の検知が可能で、S系ガスに高い選択性があり、温湿度依存性や長期安定性等にも優れたセンサ特性を示すことを確認した。

第4章では、上記の考察を確かめるためにアルミナ基板上に作製した3種類の  $\text{SnO}_2$  膜、すなわち、厚膜印刷法で作製した厚膜、スパッタリング法で作製したスパッタ薄膜、ゾルゲル法で作製したゾル基薄膜について、膜の微細構造と  $\text{H}_2\text{S}$  に対するセンサ応答との関係を検討した。その結果、センサの応答性が膜の細孔構造に強く依存することがわかった。厚膜とスパッタ薄膜では、膜中に微細なマイクロ細孔が存在するために素子温度  $200^\circ\text{C}$  では非常に緩慢な応答を示すのに対し、ゾル基薄膜では細孔径  $10\sim 20\text{ nm}$  のメソ細孔だ

けが存在するために、ガス拡散が促進され良好な応答特性を示す。さらに、ゾル基薄膜でも  $\text{H}_2\text{S}$  濃度が小さくなれば応答速度が小さくなるが、これはメソ細孔内のガス拡散抵抗の影響によるものであることを明らかにした。

第5章では、高温型材料による  $\text{H}_2\text{S}$  センサの開発を試み、Au を  $0.5\text{ mass}\%$  添加した  $\text{WO}_3$  素子が  $300^\circ\text{C}$  において、低濃度の  $\text{H}_2\text{S}$  に対して高いガス感度及び良好な応答性を示すことを見いだした。本素子は  $10\text{ ppb}$  の  $\text{H}_2\text{S}$  に対してガス感度  $1.7$  をもち、また、 $\text{H}_2\text{S}$  濃度  $10\sim 1000\text{ ppb}$  の範囲で  $\text{H}_2\text{S}$  濃度の対数とガス感度の対数の間に直接関係が成立することを示した。

第6章では、高感度  $\text{NH}_3$  センサの開発を目的として、アルミナ基板上にガラスフリットを混合した Au 添加  $\text{WO}_3$  の厚膜を作製し、 $\text{NH}_3$  ガス検知特性に及ぼす膜厚、Au 添加量、動作温度の影響を検討した。最大ガス感度 ( $K_m$ ) が膜厚の増加や Au 添加量の増加にしたがって高くなる一方、最大ガス感度を示す動作温度 ( $T_m$ ) は膜厚の増加や Au 添加量の増加にしたがって低くなることを明らかにした。これをもとに、各因子を最適化したものとして Au 添加量  $4.0\text{ mass}\%$ 、膜厚  $250\ \mu\text{m}$ 、動作温度  $450^\circ\text{C}$  の  $\text{NH}_3$  センサを開発するとともに、本センサが1日1回の加熱クリーニングを行うことによって、ガス感度、応答性、耐湿度性、長期安定性等に優れた特性を示すことを確認した。

第7章では、本研究で得られた結果を総括した。

## 論文調査の要旨

近年居住環境や大気環境との関連で、ppm (100分の1) あるいはそれ以下の低濃度ガスの検知が重要になって来ている。従来ガスセンサが主な対象として来たのは、保安上問題となる比較的高濃度の可燃性ガスや有毒ガスであり、このような低濃度ガスの検知は克服すべき多くの問題をかかえているのが現状である。本研究は、居住空間に設置される脱臭機器の自動制御のために最近要望が強くなっているにおいセンサ開発の一環として、居住空間で発生する代表的な悪臭成分である  $\text{H}_2\text{S}$  および  $\text{NH}_3$  を人の嗅覚と同等以上の能力で検知する実用的な半導体ガスセンサの開発を目標として、センサ材料やセンサ設計法に関する検討を行ったものである。本研究で得られた主な成果は以下の通りである。

1. 種々の酸化物半導体をスクリーン印刷して得た厚膜素子について、 $\text{H}_2\text{S}$  検知特性の温度依存性を検討し、高感度  $\text{H}_2\text{S}$  センサを得るには、 $200^\circ\text{C}$  程度の低温側ではガス感度 (空気中の被検ガス中での素子抵抗比) が高くなることに着目して低温側での応答速度を改善する方向 (低温型センサ) と、 $400^\circ\text{C}$  程度の高温

側での応答速度が大きくなることに着目して高温側での感度を改善する方向（高温型センサ）、の二つの開発方向があることを指摘している。

2. 低温型 H<sub>2</sub>S センサに関して、スパッタリング法 SnO<sub>2</sub> 薄膜（膜厚20～500 nm）のガス検知特性を検討し、薄膜化はガス感度の向上に極めて有効であるが、応答速度の改善にはつながらないことを明らかにするとともに、この改善には膜の多孔質化が必要であることを推論している。これをもとに、水熱合成により得た SnO<sub>2</sub> ゴル溶液から SnO<sub>2</sub> 薄膜を得る新しい成膜法（ゾル法）を独自に考察し、この方法による SnO<sub>2</sub> 薄膜（膜厚0.6 μm）を700℃で焼成すれば、H<sub>2</sub>S に対する高い感度と応答速度が得られることを見出している。さらに、ゾル法薄膜を用いた実用センサを試作してセンサ特性を評価し、それが動作温度200℃で20 ppb 以上の H<sub>2</sub>S を十分な感度と応答速度で検知する能力をもつとともに、湿度依存性や長期安定性等にも優れていることを実証している。

3. SnO<sub>2</sub> 感応膜の細孔構造を調べ、ゾル法薄膜（700℃焼成）では、平均細孔径が21 nm の均質なメソポアが発達しており、これが H<sub>2</sub>S 分子の感応膜内への拡散を容易にしているのに対して、スクリーン印刷法厚膜やスパッタリング法薄膜では、細孔径3 nm 以下のマイクロポアが多量に存在し、これが H<sub>2</sub>S 分子の拡散についてはセンサ応答を緩慢にしていることを明らかにしている。

4. 高温型 H<sub>2</sub>S センサに関して、スクリーン印刷法 WO<sub>3</sub> 系厚膜素子（膜厚20 μm）のセンサ特性を検討し、WO<sub>3</sub> だけではガス感度が小さいが、Au 微粒子の分散によりガス感度が増大することを見出すとともに、これをもとに0.5 mass% の Au を添加した素子が300℃において10～1000 ppb の H<sub>2</sub>S を検知する良好な特性を示すことを明らかにしている。

5. NH<sub>3</sub> センサの開発に関して、WO<sub>3</sub> にガラスフリットを混合すれば、膜厚を大きくしてもスクリーン印刷法によって良質な膜が得られることを見出すとともに、Au 添加量および膜厚の増大とともに NH<sub>3</sub> 感度が高くなることを明らかにしている。さらに各因子を最適化したものとして、Au 添加量4.0 mass%、膜厚250 μm、動作温度450℃ で0.1 ppm 以上の NH<sub>3</sub> を検知する実用 NH<sub>3</sub> センサの開発に成功している。

以上要するに、本論文は、H<sub>2</sub>S および NH<sub>3</sub> の検知を例として人の嗅覚に匹敵するにおいセンサの開発に挑戦し、センサ材料の選択と細孔構造や膜厚の制御によって実用レベルの高感度センサが得られることを実証するとともに、これを通じて半導体ガスセンサの設計に関する多くの重要な指針を明らかにしたものであり、環境工学、センサ工学、セラミック材料工学に寄

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る。

### 試験の結果の要旨

本論文に関し調査委員から、（1）H<sub>2</sub>S や NH<sub>3</sub> の検知機構、（2）ゾル法 SnO<sub>2</sub> 薄膜の性状と細孔分布がシャープになる理由、（3）Au 添加 WO<sub>3</sub> 厚膜素子の NH<sub>3</sub> 感度が膜厚とともに大きくなる理由、（4）Au 添加により H<sub>2</sub>S や NH<sub>3</sub> 感度が向上する理由、などについて質問がなされたが、いずれも著者からの確かな回答がなされた。

また公聴会においては、学内外から多数の出席者があり、種々の質問がなされたが、いずれも著者の説明によって質問者の理解が得られた。以上の結果より、著者は試験に合格したものと認める。

### 学力確認の結果の要旨

口頭により試問を行った。物理化学、固体化学、半導体工学などに関して試問した結果、十分な学力があり、かつ研究者として自立して研究活動を行うのに必要な能力を有するものと認めた。外国語の学力に関しては、英語については本人が発表した英語論文から見て、また独語については本論文に関係のある独語論文の和訳を提出させて試問を行った結果から判断して、十分な学力を持つものと判断した。

氏名(本籍) 王 進 軍 (中国)  
 学位記番号 総理工博乙 第255号  
 学位授与の日附 平成9年2月7日  
 学位論文題目 Total Synthesis of Spirocyclic Sesquiterpenoids via Photocyclo-additions

#### 論文調査委員

(主 査) 九州大学 教授 森 章  
 (副 査) 〃 〃 田代昌士  
 〃 〃 〃 今石宣之

### 論文内容に要旨

天然には唯一の炭素が2つの環の構成成分となっているスピロ環といわれる環系をもつ化合物が多数知られている。特に、骨格の多様性に富むセスキテルペノイドにおいて著しい。このようなスピロ環系化合物は生合成過程に骨格の転位が含まれるので、その全合成研究には大きな意義がある。(Figure. 1)。このようなスピロ環状セスキテルペノイドの中、スピロ[5.4]デカン骨格をもつスピロベチパン誘導体やスピロ[5.5]ウンデカン骨格をもつカミグラン誘導体は最

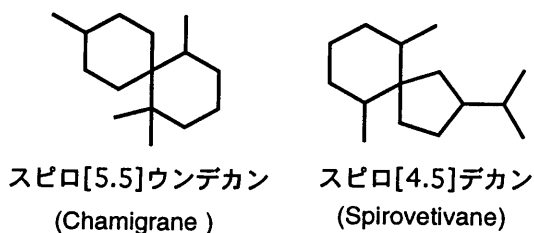


Figure 1

近, 高等植物のみならず, 海藻や放線菌などの微生物からも単離され, 生理活性の面からも注目されている。

一方, 天然物の全合成研究に光環状付加を用いる事が, 試みられているが, 多くは, 光環状付加の特性として, 歪みを持った, 四員環の形成に利用され, それ以外の環系への応用例は極めて少ない。筆者はエノール化した  $\beta$ -ジケトン誘導体の2,4-ジオキソペンタン酸メチルが種々のオレフィンと位置選択的, 立体選択的に光環状付加を起こす事を利用し, そのセミ環状オレフィンとのプロト付加体のレトロアルドール反応を制御して, 原環系に六員環を, レトロベンジン酸転位を利用して五員環をスピロ型に縮合させて, スピロ[5.4]デカン骨格及びスピロ[5.5]ウンデカン骨格を形成させ, スピロベチバン及びカミグラン構造をもつ天然物の効果的な合成法を確立した。(Scheme 1)。本論文はこれらの知見を以下の通り6章にまとめたものである。

第1章では緒論として本研究の背景と目的について述べた。

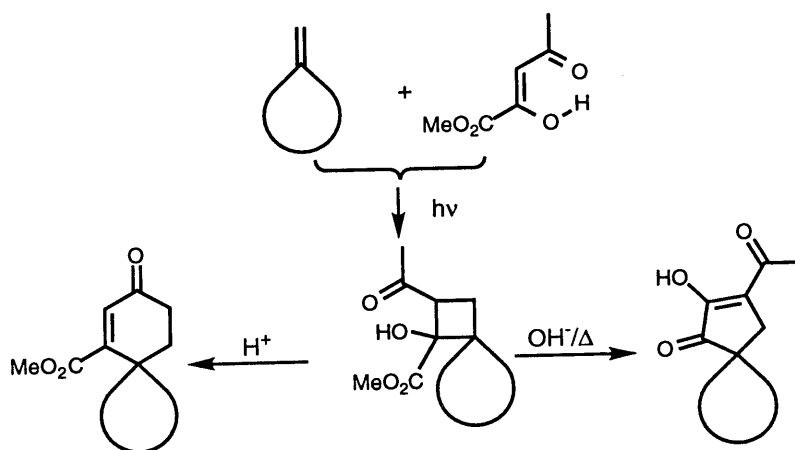
第2章では, 2,4-ジオキソペンタン酸メチルとテルピノレンとの光環状付加反応について, 詳細な検討を行った。その結果, テルピノレンの2つのC=C結合中, 四置換二重結合と優先的に反応することを見出した。従来, 四置換二重結合は立体障害が大きく, 且つ, アリル位の水素が活性なため, [2+2]型の環状付加反応の実施成功例は極めて限られていた。さらに,

この場合には, 全置換二重結合における電子の分極の低下を反映して, 可能な4種の生成物総ての生成を確認した。また, 反応条件を制御することにより, これら総ての異性体をプロト付加体の形で単離同定することに成功した。プロト付加体は立体歪みの大きな四員環と反応性の高い $\beta$ -ヒドロキシケトンの存在により単離は困難とされてきた。さらに, 単離した $\beta$ -ヒドロキシケトンから改めて, レトロアルドール反応とレトロベンジン酸転位を独立に起させる条件を見出した。これにより, 後続の章で述べる全合成の難点が克服された。

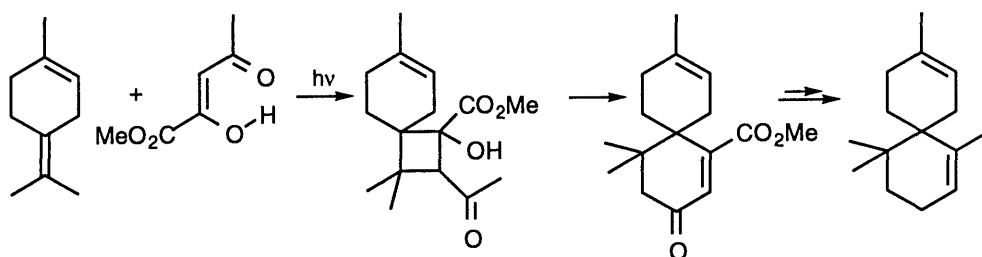
第3章では前章で述べた, プロト環状付加物の主成分を用いるレトロアルドール反応, 引き続いて, 六員環への閉環によるカミグラン骨格の形成とともに2,4-ジオキソペンタン酸メチルと2,6-ジメチルメチレンシクロヘキセンとの光環状付加物からレトロベンジン酸転位を経るベチスピラン骨格の形成について述べた。これらの骨格は総て, 天然物への誘導に必要な炭素置換基と官能基変換に必要な手掛かりを備えており, 官能基修飾だけで, 目的を達成する事が出来ると考えられる。種々の分光学的測定によって適切な前駆体の立体化学を解析することが出来た。

第4章は前章および前々章で合成法を確立したレトロアルドール誘導体のクライゼン型の縮合によって得られる官能化されたスピロ[5.5]ウンデカン誘導体から $\alpha$ -カミグレン及び $\alpha$ -カミグレノンへの誘導を述べた。筆者の方法はその過程に六員環上のメトキシカルボニル基の還元を含んでおり, 最近, 種々の海藻から得られている, ハロゲン含有酸素化誘導体の合成に適している。(Scheme 2)

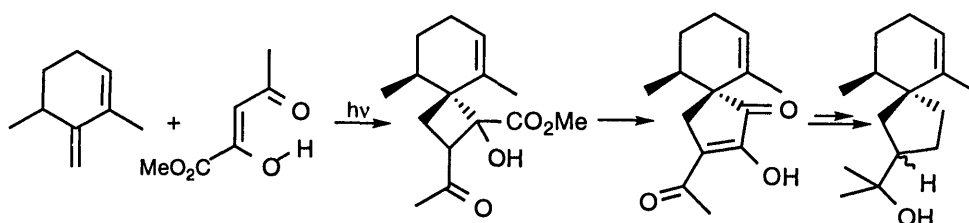
第5章ではスピロ[4.5]デカン誘導体に属するヒネソールおよびそのジアステレオマーであるアガロスピロールの全合成を述べた。ヒネソールは $\beta$ -ベチバン類に包含される代表的な萜香成分で, その構造研究の



Scheme 1



Scheme 2



Scheme 3

過程で、 $\beta$ -ベチボンと関連付けられた。その後  $\beta$ -ベチボンの構造そのものが修正された事より合成による構造の確定の試みが、数多くなされてきた。然し、立体異性体のアガロスピロールとの分離が困難で、異性体を含まない全合成はなされていない。筆者は結晶のフェニルウレタン誘導体を分別再結晶することによって、確実に両異性体を分離識別して全合成を達成した。

#### (Scheme 3)

以上の結果は本研究の全合成法が効果的で、五員環や六員環を含むスピロ環状化合物を標的とする多段階合成のスタートに光化学反応が有効であることを示し、この反応の有用性を拡張することができた。

第6章は2章から5章までの総括である。

### 論文調査の要旨

一つの炭素を共有して環を二つ形成している系はスピロ環系と呼ばれ、天然にはこの環系をもつ化合物が多く存在している。特に、骨格の多様性に富むセスキテルペノイドにおいてこの傾向が著しい。このような四級炭素をもつスピロ環系を構築することは困難とされており、従って、有効な合成法を確立することは重要な研究課題の一つであり、スピロ環系化合物は格好の合成標的になっている。このようなスピロ環状セスキテルペノイドの中で、スピロ [4.5] デカン骨格をもつスピロベチバン誘導体やスピロ [5.5] ウンデカン骨格をもつカミグラン誘導体は最近、高等植物のみならず、海藻や放線菌などの微生物からも単離され、生理活性の面からも注目されている。一方、天然有機化合物の全合成に光環状付加反応が用いられているが、多くの例は歪みを持った四員環形成に利用され、それ以外の環系への応用例は極めて少ない。本論文ではエ

ノール化した  $\beta$ -ジケトン誘導体の2,4-ジオキソペンタン酸メチル (MAP) が種々のオレフィンと位置選択的、立体選択的に光環状付加反応することを利用して、スピロ型に縮合したスピロ [4.5] デカン骨格及びスピロ [5.5] ウンデカン骨格を形成し、スピロベチバン及びカミグラン構造をもつ天然物の効果的な合成法を確立したもので、以下に得られた成果を示した。

1) MAP と環外四置換二重結合と環内三置換二重結合をもつテルピノレンの光付加反応で、三置換 C=C 結合で反応した生成物やラジカル中間体が関与した生成物と共に、四置換 C=C 結合で反応した四種のシクロブタノール体を単離し、それらがスピロ [3.5] ノナン骨格を有していることを明らかにした。

2) 得られたシクロブタノール体を塩基で処理すると、レトロベンジル酸転移生成物を、また、酸条件下ではレトロアルドール体に導びけることを明らかにした。

3) MAP とテルピノレンの光付加体を天然物に導くために、種々の条件下で環化反応を検討した。その結果、シクロブタノール体を酸処理して得られたレトロアルドール体からビスシクロ [3.3.1] ノナジエン体に導き、反応機構を明らかにした。

4) このレトロアルドール体をメタノール中、NaOMe で処理すると、 $\alpha$ -カミグレンと同じ骨格を持つスピロ [5.5] ウンデカン体が得られた。

5) MAP とテルピノレンの光付加体から得られた1-メトキシカルボニル-5,9,9-トリメチルスピロ [5.5] ウンデカ-1,8-ジエン-3-オンから C-3 位のカルボニル基の保護、C-1 位のエステル基の LAH 還元、保護基の除去、C-1 位のヒドロキシメチル基のアセチル化、アセトキシメチル基から亜鉛によるメチル基へ

の還元などを経て、 $\alpha$ -カミグレン-3-オンの全合成を達成した。

6)  $\alpha$ -カミグレン-3-オンの C-3 位のカルボニル基をウルファーキッシュナー還元やチオアセタール化後のバーチ還元で除去し、 $\alpha$ -カミグレンに導いた。

7) MAP と 1,5-ジメチル-6-メチレンシクロヘキセンの光付加体からレトロベンジル酸転移でスピロ前駆体、3-アセチル-6,10-ジメチル-2-ヒドロキシスピロ [4.5] デカ-2,6-ジエン-1-オンを得、この化合物から共通合成中間体の 6,10-ジメチル-2-アセチルスピロ [4.5] デカ-2,6-ジエンに導き、続いて、共役二重結合を還元し、アセチル基にメチル基の導入した後、フェニルイソシアナートでフェニルウレタン誘導体に導いてから硝酸銀担持シリカゲルクロマトで分離した後に LAH 還元してヒネソールやアガロスピロールの全合成を達成した。

以上要するに、本論文は MAP とオレフィンの光反応生成物のアルドール縮合でスピロ [5.5] ウンデカン系を構築し、レトロベンジル酸転移でスピロ [4.5] デカン系に導き、二つのことなるスピロ環系セスキテルペノイドの全合成を達成したもので、有機合成化学、有機光化学、有機工業化学上、価値ある業績である。

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。

### 試験の結果の要旨

本論文に関して調査委員会から、1) 2,4-ジオキソペンタン酸メチルとテルピノレンの光付加反応の反応機構、特に生成物の選択的生成の理由、2) シクロブタノール体から得られるレトロアルドール体の反応性、特に酸処理でビシクロ [3.3.1] ノナジエン体へ、塩基処理でスピロ [5.5] ウンデカン体に変換する理由、3) 塩基処理の時のナトリウムイオンの役割、4) 他の合成例との比較、5) 本法の特徴、6) レトロベンジル酸転移でシクロブタン環のどちらの C-C 結合が転移するか、7) レトロベンジル酸転移の熱転移の反応機構等について質問がなされたが、著者の回答はいずれも的確であった。また、公聴会においては、学内外から多数の出席者があり、活発な質問がなされたが、著者の説明により質問者の理解が得られた。以上の結果から、著者は試験に合格したものと認める。

### 学力確認の結果の要旨

口頭により試問を行った。有機工業化学、有機合成化学、有機光化学などについて、試問を行った結果、十分な学力を有し、研究者として自立して研究活動を行うに必要な能力を持つものと認めた。外国語の能力に関しては、本人の発表した英語論文からみて、また、

独語については本論文に関係のある独語論文の和訳を提出させ、試問を行った結果、十分な学力を持つものと判定した。

氏名(本籍) 山城 光 (沖縄県)  
学位記番号 総理工博乙 第256号  
学位授与の日附 平成9年2月7日  
学位論文題目 高温細線の浸漬急速冷却に関する研究

### 論文調査委員

(主査) 九州大学 教授 本田 博 司  
(副査) 〃 〃 小山 繁  
〃 〃 伊藤 猛 宏  
〃 〃 助教授 高松 洋

### 論文内容の要旨

熔融金属ジェットを回転ドラムの液層内に噴射し急冷凝固させる回転液中紡糸法により、優れた機械的、磁氣的性質を有するアモルファス合金や微細結晶構造の金属細線が製造されている。しかし、製造過程における金属ジェットの温度測定が困難なことから、その流動伝熱特性は十分には解明されていない。また、この製造法により得られるアモルファス細線の直径および金属組成は限られており、それらの幅を広げるために製造過程における伝熱促進技術の開発が望まれている。紡糸過程における金属ジェットは、温度降下に伴って膜沸騰、遷移沸騰、核沸騰の三領域を経過して冷却されると考えられる。したがって、現象の理解のためには高温物体の浸漬急速冷却過程における伝熱特性を解明する必要がある。高温物体の浸漬急速冷却に関しては、従来より鋼・ガラスの熱処理技術や蒸気爆発現象の解明、原子炉の冷却安全性の確保などの観点から多数の研究が行われてきた。しかし、その大部分は比較的大きな直径の球や円筒を伝熱面に用いた研究であり、細線に関する知見はほとんど報告されていない。そこで、本研究では高温に加熱した水平白金細線を過冷液中に落下させる浸漬急速冷却実験を行い、その伝熱特性を明らかにするとともに、現象を理解するための理論解析を行った。また、浸漬急速冷却過程の伝熱促進を目的として塩類水溶液を冷却液に用いる方法と超音波を照射する方法について実験的に検討した。本論文は、これらの知見をまとめたものであり、7章で構成されている。

第1章では、研究の背景と本研究に関連した従来の研究について記述し、それらを踏まえて本論文の意義と目的を説明した。

第2章では、本研究に用いた実験装置と実験方法の

詳細について述べ、次いで直径  $d=0.5\text{mm}$  および  $0.3\text{mm}$  の水平白金細線を初期温度  $T_{w0}=600\sim 1400^\circ\text{C}$  に通電加熱した後、過冷度  $\Delta T_{\text{sub}}=50\sim 100\text{K}$  の水中に速度  $u=1.5\sim 0.1\text{m/s}$  で落下させる急速冷却実験を行い、その伝熱特性および過渡沸騰様相を調べた。そして、冷却曲線より求めた過渡沸騰曲線は、定常沸騰における膜沸騰、遷移沸騰、核沸騰と類似の特徴を示す領域に分けられること、線径が小さい場合、過冷度が比較的小さい場合、および落下速度が小さい場合には、冷却開始直後の白金線後流部に蒸気シートが形成され、比較的低い熱流束を示すこと、白金線後流部に蒸気シートが形成されない領域の膜沸騰熱流束は、二相境界層理論による茂地らの解析および Epstein-Hauser の半経験式よりも高く、白金線後流部に蒸気シートが形成される領域の膜沸騰熱流束は二相境界層理論による解析より30～40%低いこと等を示した。

第3章では、浸漬急冷過程における固液接触を矩形状の交番電圧を用いた電気抵抗法により測定し、第2章で得られた結果を固液接触の観点から再考察した。また、冷却速度に及ぼす影響が最も大きい極小熱流束点について実験結果を基に検討し、多くの場合、細線の過渡沸騰曲線には高過熱度域の M1点と比較的低過熱度域の M2点の2つの極小熱流束点が認められること、M1点よりも高い過熱度域 ( $\Delta T_{\text{sat}} > \Delta T_{\text{sat},M1}$ ) では固液接触がほとんど認められず、M1点で顕著な固液接触が始まること、M1点における過熱度  $\Delta T_{\text{sat},M1}$  は過冷度  $\Delta T_{\text{sat}}$  とともに増加し、落下速度が小さいほど  $\Delta T_{\text{sat},M1}$  も小さいこと、M2点における過熱度は白金線直径、過冷度および落下速度にかかわらずほぼ一定となること等を示した。

第4章では、上述の M1点の現象を理解することを目的として、水平円筒まわりの過冷膜沸騰の線形安定性に関する理論解析を行った。そして、水平円筒まわりに形成させる蒸気膜には伝熱条件に応じて不安定となる限界の蒸気膜厚さが存在すること、理論解析により得られた限界蒸気膜厚さは、本実験により得られた極小熱流束点 (M1点) とほぼ一致しており、細線の浸漬急速冷却過程における極小熱流束点は蒸気膜の流体力学的安定限界で説明できること等を示した。

第5章では、塩化カルシウム水溶液を冷却液に用いた急冷実験を行い、その伝熱促進効果について調べた。そして、水の場合と同様に、過渡沸騰曲線には M1点および M2点の2つの極小熱流束点が存在し、M1点よりも高い加熱度域では比較的低い熱流束を示すこと、濃度の増加とともに M2点の温度が上昇し、M2点後の過熱度域で3～4倍の促進効果が得られるものの、M1点よりも高い過熱度域では塩化カルシウムの効果はほとんど認められないこと等を述べた。

第6章では、細線の浸漬急冷過程に超音波を照射し、過渡沸騰特性および極小熱流束点に及ぼす高周波入力、超音波周波数の影響と伝熱促進効果を調べた。そして、超音波の照射により固液接触開始点 (M1点) は高温側にずれるが、一定の高周波入力以上では変化が小さくなること、 $\Delta T_{\text{sat}} < \Delta T_{\text{sat},M1}$  では超音波による促進効果が顕著に認められるが、固液接触が生じていない  $\Delta T_{\text{sat}} > \Delta T_{\text{sat},M1}$  の熱伝達は超音波の影響をほとんど受けないこと、固液接触開始後 ( $\Delta T_{\text{sat}} < \Delta T_{\text{sat},M1}$ ) の熱伝達は音場の影響を強く受け、音圧変動が大きい腹部では高い値を、音圧変動が小さい節部では低い値を示すこと、超音波による促進効果は音圧と密接な関係があり、キャビテーション強度との相関は認められないこと、 $\nu=24\text{kHz}$  と  $44\text{kHz}$  の場合を比較すると、前者の方が、格段に伝熱促進効果が大きく、過冷度の増加につれて伝熱促進効果も増大すること等を述べた。

第7章では、本論文の総括を示した。

## 論文調査の要旨

優れた機械的性質、磁氣的性質を有するアモルファス合金細線の製造法として、熔融金属のジェットを回転ドラム内に形成した液層中に噴射し、急冷凝固させる回転液中紡糸法が開発されている。しかし、現在生産されている細線の材質および直径の範囲は冷却速度によって制限されており、大幅な冷却速度の増大を可能にする高温域の伝熱促進技術の開発が求められている。高温物体の浸漬急速冷却過程は、鋼の熱処理や蒸気爆発現象、原子炉の緊急冷却などとも密接な関係がある。特に膜沸騰蒸気膜の崩壊に伴う固液接触開始の機構については多くの研究がなされているが、いまだに不明な点が多い。

本論文は、細線の浸漬急速冷却過程の伝熱特性の解明と、高温域の伝熱促進技術の開発をめざして一連の実験的研究および理論的研究を行ったものである。本論文で得られた成果は以下の3点に要約される。

(1) 直径  $0.3$  および  $0.5\text{mm}$  の水平白金細線を  $600\sim 1400^\circ\text{C}$  に加熱した後、過冷度  $20\sim 100\text{K}$  の水およびエタノール中に速度  $0.1\sim 1.5\text{m/s}$  で落下させる急速冷却実験を行い、過渡伝熱特性および沸騰様相を調べている。著者は供試白金細線の形状を端部効果を受けないように工夫することにより、再現性のある冷却曲線の測定に初めて成功している。そして、過渡沸騰曲線は定常沸騰の場合と異なって2つの極小熱流束点を有することを見出している。さらに、矩形状の交番電圧を用いて電気抵抗法による固液接触の同時測定を行い、高温側の極小熱流束点 (M1点) より高温域では膜沸騰が起っており、この点で固液接触を開始することを明らかにしている。

(2) 固液接触開始の機構を解明することを目的として、水平円柱まわりの過冷膜沸騰における蒸気膜の線型安定性解析を行っている。従来の解析とは異なり、液側には慣性力支配の、また蒸気膜には粘性力支配の運動方程式を適用し、両相の圧力の解を気液界面における力の釣合の式に代入した結果、伝熱条件に応じて蒸気膜が不安定となる限界厚さが存在することを見出している。その値は M1点における平均蒸気膜厚さより小さめではあるが、両者の比は実験条件によらずとまっており、固液接触の開始が著者の理論によって説明できることを示している。

(3) 回転液中紡糸法において重要な高温域の伝熱促進を目的として、塩化カルシウム水溶液を冷却液に用いた実験および超音波印加の影響に関する実験を行っている。そして、塩化カルシウムの濃度の増大にともなって低温側の極小熱流束点 (M2点) が高温側に移動し、M2点より低温域で 3 ~ 4 倍の伝熱促進率が得られるが、M1点は変化しないこと、超音波印加によって膜沸騰蒸気膜は不安定化され、M1点が高温側に移動して M1点より低温部での伝熱が促進されること、超音波による伝熱促進効果は音圧に強く依存し、周波数とも密接な関係があるが、キャビテーション強度には依存しないことなどを見出している。

以上要するに、本論文は高温細線の浸漬急速冷却過程の伝熱特性に及ぼす諸因子の影響および膜沸騰蒸気

膜の崩壊機構を明らかにするとともに、高温域の伝熱促進法に関する有用な知見を得たものであり、熱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。

### 最終試験結果の要旨

本論文に関して調査委員から、(1) 本研究における高温、高速のスケール、(2) 測定された冷却曲線から熱流束を求める方法、(3) 冷却曲線と沸騰曲線の対応関係、(4) 気液界面擾乱の物理的解釈、(5) 塩化カルシウム水溶液および超音波印加による伝熱促進の機構などについて質問がなされたが、いずれも著者から満足な回答が得られた。

また、公聴会においては多数の出席者があり、種々の質問がなされたが、いずれも著者の説明によって質問者の理解が得られた。

### 学力確認の結果の要旨

口頭により試問を行った。熱力学、伝熱工学、流体工学などに関して質問した結果、十分な学力があり、かつ研究者として自立した研究活動を行うのに必要な能力を有するものと認めた。英語については本人が発表した英語論文からみて、また独語については本論文に関係のある独語論文の和訳を提出させて試問を行った結果から判断して、十分な学力を持つものと判断した。