

学位論文審査報告

眞下, 伸也

平, 栄蔵

徳久, 博昭

藤井, 寛之

他

<https://doi.org/10.15017/17469>

出版情報 : 九州大学大学院総合理工学報告. 20 (2), pp.183-265, 1998-09-01. 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) 眞下伸也(大阪府)
 学位記番号 総理工博乙第275号
 学位授与の日附 平成10年3月18日
 学位論文題目 高速鉄道トンネル内の波動に関する研究

論文調査委員

(主査) 九州大学 教授 松尾一泰
 (副査) 〃 〃 益田光治
 〃 〃 〃 永山邦仁

論文内容の要旨

1964年にわが国において東海道新幹線が開業したが、その際に列車が走行する時のトンネル内の気圧変動が課題となり、鉄道における空気力学的現象に関する研究はこの時から本格的に始まった。新幹線はその後、路線が拡大し、速度が向上していったが、それとともに空力現象による影響は大きく、かつ複雑になり、新たな課題も加わるようになった。現在では、鉄道のさらなる高速化のためには、これら空力的現象を解明し有効な対策をたてることが必要不可欠であると、世界的にも認識されている。

鉄道は本来、低公害でかつエネルギー効率が良い交通機関であるが、最近になって特にこれらの点が世界的に注目され、その高速化が検討されるようになった。著者の所属する西日本旅客鉄道株式会社(JR西日本)も、高速試験車両WIN350による350km/hまでの高速試験を行った後に500系新幹線車両を開発し、1997年から日本で初めての300km/hの営業運転を開始した。当社の保有する山陽新幹線区間にはトンネルが多いことから、列車がトンネル内を走行する時の空気力学的諸問題の解決に重点をおき、その対策の研究、開発のために新幹線トンネル内で圧力変動等の測定を数多く行った。これらの結果は、それぞれの測定目的にそって活用されてきたが、より広い範囲の用途に適用できる形態には加工されておらず、これらの測定結果を今後も有効に活用するためには、学術的見地において総合的にまとめることが望まれる。

そこで本論文では実際の新幹線トンネル内において実施されたトンネル内の圧力変動の測定結果を今後の研究に活用できるように、下記の三つのトンネル内の波動現象に焦点をあてて体系的にまとめ、理論解析や数値解析などの結果と比較し、考察を行った。

1. 列車先頭部のトンネル突入によってトンネル入口部に発生する圧縮波(トンネル入口圧縮波)。
2. 列車後尾部の突入によってトンネル入口部に発

生する膨張波。

3. トンネル入口に形成された圧縮波がトンネル内を伝ばする過程における圧縮波の減衰と変形。

本論文は6章より構成されており、各章の内容は以下の通りである。

第1章では本論文の背景として、高速列車における空力的現象について、研究の進展にそって解説した。さらに、本論文の全体的な構成について述べた。

第2章では、上記の三つの波動現象に関して従来公表されている研究結果を概説し、明らかになっている点と未解決の問題点について説明した。

第3章では、実際の新幹線トンネル内において入口圧縮波を測定し、その結果にもとづいて実際のトンネルにおける入口圧縮波の形成過程を調べ、従来の模型実験や数値解析の結果と比較した。さらに、入口圧縮波の主要なパラメータについてまとめ、車両の先頭部形状や列車断面積、トンネル入口付近の地形やトンネル内外の軌道構造などが入口圧縮波の波形に及ぼす影響を明らかにするとともに、従来的一次元理論による理論値や半実験式による値と比較し、考察を行った。

第4章では、列車が後尾部まで突入した後のトンネル内の波動を明らかにするため、トンネル内の流れの状態を、列車の後尾部の突入によって発生する膨張波まで含めてモデル化し、圧力変動を中心に解析した。その結果得られる圧力変動の解析解について、実際の新幹線トンネル内で測定された圧力変動の結果を用いて検証した。

第5章では、実際の新幹線トンネル内の複数の地点において、列車の突入によってトンネル入口で形成され、その後トンネル内を出口に向かって伝ばする圧縮波によって生じる圧力変動を測定し、その結果を用いてトンネル内を伝ばする過程における圧縮波の減衰と変形について調べ、トンネル内の軌道状態等による影響を明らかにした。またTVD法にもとづく一次元の数値解析を行い、その結果を実測結果と比較した。さらに、圧縮波波形の非線非効果と拡散効果を考慮した音響レイノルズ数を空力音響学にもとづいて導き、これを用いて実測結果を評価した。

第6章では、本論文で得られた結論を示すとともに、今後に残された研究課題について述べた。

論文調査の要旨

近年、新幹線列車の高速化がJR各社により積極的に進められている。またフランスやドイツなど諸外国における既設鉄道の高速度化や新たな高速鉄道建設計画のニュースもしばしば報じられている。鉄道の高速度化には様々な分野の研究や新しい技術開発が必要とされるが、列車速度の向上とともに、トンネル出口からの

微気圧波と呼ばれる強烈な衝撃音の発生やトンネル内における列車すれ違い時に車両が受ける圧力変動など、列車・トンネル系における圧力波に関連するさまざまな問題がクローズアップされてきており、その解決が重要な課題となっている。

本論文の著者が所属する西日本旅客鉄道株式会社は1992年に高速試験車両（WIN350）を製作し、1996年まで4年間にわたり最高時速350kmの高速試験を行った。その結果に基づき、同社は新しい新幹線車両（500系のぞみ）を開発し、日本で初めての時速300kmの営業運転を1997年より開始した。本論文の著者は上述のWIN350の開発と高速試験を担当した。本論文は、上述の高速試験で得られたデータの内、列車のトンネルへの突入に伴いトンネル内に形成される圧縮波と膨張波に焦点を絞り、考察と理論解析を行ったもので、本論文で得られている主な知見は以下のとおりである。

まず、列車が高速でトンネルに突入すると入口に圧縮波が形成されるが、その形成過程や形成された圧縮波の強さを実際の新幹線トンネルで測定している。その結果に基づき波動線図を作成し、入口における圧縮波の形成過程を明らかにしている。また、列車の先頭部形状、列車断面積及び列車速度が圧縮波の強さや波形に及ぼす影響を明らかにするとともに、トンネル入口付近の地形も圧縮波の波形に影響を与えることを指摘している。さらに、入口に形成される圧縮波の波形に関して従来提唱されている経験式を時速270km以上まで適用するには、式中の定数の値を変更すべきであると提案している。

つぎに、列車の後尾部がトンネルに突入するとトンネル入口に膨張波が形成されるが、その膨張波の強さを求めるためのトンネル内の流れモデルを提案し、膨張波による圧力変化の式を導出している。そして、この式による計算値は実際の新幹線トンネル内で得られた実測値と良く一致することを示している。

さらに、列車の突入によりトンネル入口に形成される圧縮波がトンネル内を出口に向かって伝ばする過程における圧縮波の減衰と波形の変形をトンネル内の複数の地点で測定するとともに、その現象に関する数値解析を行い、バラスト軌道トンネルとスラブ軌道トンネルにおける圧縮波の減衰の様子を明らかにしている。また、圧縮波波形の変形に関して考察し、音響レイノルズ数が大きければ波形は伝ばとともに急峻になり、小さければ緩やかになるが、その臨界値は約12であることを示している。

以上要するに、本論文は新幹線トンネルにおいて実測したデータに基づき、列車が高速でトンネルに突入するときに形成される圧縮波と膨張波の強さ、及び圧

縮波がトンネル入口から出口に向かって伝ばする過程における圧縮波の減衰や波形の変形に関して多くの重要な知見を得ており、圧縮性流体力学及び鉄道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

本論文について調査委員から、(1)バラスト軌道トンネルとスラブ軌道トンネルにおいて圧縮波の減衰が異なる物理的理由、(2)膨張波の強さを求める流れモデルで波動をすべて微小振幅波とした仮定の妥当性、(3)数値解析における壁面摩擦の見積もり方、(4)音響レイノルズ数の物理的意味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断した。



氏名(本籍) 平 栄 蔵 (宮崎県)
 学位記番号 総理工博乙第276号
 学位授与の日附 平成10年3月18日
 学位論文題目 太陽熱を利用した吸収式減湿乾燥
 および空調システムに関する研究
 論文調査委員

(主査) 九州大学 教授 小山 繁
 (副査) 〃 〃 片山 忠久
 〃 〃 藤井 丕夫
 〃 〃 福田 研二

論文内容の要旨

今日、化石燃料等の大量消費に起因した地球温暖化や酸性雨による森林破壊、オゾン層の破壊などの地球環境保全に関する諸問題を解決することが火急の課題となっており、再生可能で地球環境に優しい太陽熱の有効利用が見直されつつある。太陽熱は無尽蔵、ク

リーンであり、独立分散形のエネルギー源としての活用が期待されており、その利用技術開発のひとつとして住居環境改善を目的に吸収液を用いた減湿・空調システムの研究が従来より数多くなされている。しかしながら、それらのほとんどは、吸収液の濃縮再生を大気圧下で行っているために吸収液の濃縮再生に限界があり、また濃縮再生した吸収液を積極的に長期貯蔵するなどの配慮がなされておらず、減湿操作が必要な時に必要量の吸収液を減湿装置へ供給できないなど、より効率的に太陽熱を利用するための検討が不十分である。

以上の背景のもとに、本論文は、太陽熱集熱器、吸収液濃縮再生装置および吸収式減湿装置よりなる「太陽熱利用吸収式減湿乾燥・空調システム」に関して、システムの実現可能性を検証し、システムの基本設計および運用に関する指針を得る目的で行った①平板形および真空ガラス管形太陽熱集熱系の集熱実験と非定常伝熱計算、②減圧下での吸収液の濃縮再生実験と動特性解析、③吸収液を用いた湿り空気の減湿実験および④太陽熱集熱系と吸収液濃縮再生装置とをリンクした場合の吸収液濃縮再生システムに関する予測計算の成果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 章では、本研究の背景、目的および研究方法について述べるとともに、太陽熱利用吸収式減湿・空調システムに関連した従来の研究を総括し、本研究の必要性を示した。

第 2 章では、まず、集熱パネルとカバーガラスの間に対流抑制用フィルムを付設した平板形太陽熱集熱器を用いて、日射量、風速、気温が時間的に変化する場合の屋外集熱実験を行った。その実験結果を HWB モデルのパラメータで整理したところ、個々の集熱効率の値は最小自乗法により求めた直線関係式から $\pm 30\%$ に分散することがわかった。そして、より正確に集熱可能量を算定するためには集熱系全体の非定常伝熱計算を行う必要があることを指摘した。ついで、平板形集熱器全体の非定常伝熱計算を行い、夜間放熱実験の場合および日射量、気温などが時間的に変化する場合の集熱系出口温水温度の計算値と実測値とが良く一致することを示した。さらに、集熱器構成要素の熱容量、供給温水量などが集熱効率に及ぼす影響を示すとともに、太陽光透過フィルムの対流抑制効果、選択反射膜（ヒートミラー）処理したカバーガラスおよび対流抑制用フィルムの光学的保温効果を明らかにした。

第 3 章では、真空ガラス管形太陽熱集熱器の屋外集熱実験を行い、HWB モデルのパラメータを用いて集熱効率の整理を試みた。その結果、平板形集熱器の場合と同様に個々の集熱効率の値は直線関係式から \pm

20%に分散することがわかった。次に、赤外線ランプにより発生させた疑似日射を真空ガラス管形集熱器にステップ的および周期的に与えた場合の集熱実験および非定常伝熱計算を行い、両者が良く一致することを示した。そして、予測計算により、集熱器構成要素の熱容量、集熱器へ供給する温水流量などが集熱効率に及ぼす影響を明らかにするとともに、選択反射膜（ヒートミラー）やアルミニウムの薄膜を集熱器のガラス管に適用した場合の光学的保温効果を検討した。

第 4 章では、真空ガラス管形太陽熱集熱器 10 セットからなる太陽熱集熱装置および減圧下で吸収液（LiBr 水溶液）を濃縮再生する実験装置を試作し、高温熱源側の温度をほぼ一定とした場合および太陽熱集熱装置と濃縮再生装置とを連動した場合の LiBr 水溶液の濃縮特性を明らかにした。ついで、再生器および凝縮器の熱交換特性を温度効率で単純化し、かつ構成材料の熱容量を集中定数系として、動特性の予測計算を行い、計算値と実験値が良く一致することを示した。また、熱交換系の温度効率、再生器および凝縮器の熱容量、凝縮器の予備水の初期重量、再生器と凝縮器へ供給する温水と冷却水の流量および再生器へ供給する温水温度の時間的パターンが LiBr 水溶液の到達濃縮濃度に及ぼす影響を示し、吸収液濃縮再生装置の性能改善の指針を得た。

第 5 章では、減湿セクション環状部に直径 2 ～ 3 mm のポリエチレン（PE）球体を充填し、空気流により浮動させた場合および減湿セクション環状部に冷却用コイルを設置して吸収液および空気を冷却した場合の減湿実験を行い、それぞれの場合の空気と LiBr 水溶液の流動状態を観察するとともに、LiBr 水溶液の初期濃度 X_{si} 、空気流量 Q_g 、冷却水量 m_w などが湿り空気の減湿特性および LiBr 水溶液の水分吸収特性に及ぼす影響を明らかにした。また、減湿装置の減湿効率を向流方式熱交換器の温度効率の表示法に準じた簡易式で定義して、PE 球体を充填した場合（冷却なし）と冷却用コイルで空気および吸収液を冷却した場合の減湿効率を比較し、減湿セクション環状部を冷却すると減湿効率が大幅に改善されることを示した。

第 6 章では、太陽熱集熱系と吸収液濃縮再生装置とをリンクした太陽熱利用吸収液濃縮再生システムの性能予測計算を行い、集熱系受光面積、集熱系への温水供給量、温水タンク内の温水貯蔵量、熱交換系の温度効率、再生器および凝縮器の熱容量、再生器・凝縮器への温水および冷却水供給量、循環流体配管の保温厚みなどが LiBr 水溶液の到達濃縮濃度に及ぼす影響を示し、システムの性能改善の指針を得た。また、地域の气象台が公表している 1 時間ごとの気象データを用いることにより、長期の太陽熱利用量の予測が可能で

あることを示し、さらに、本システムの基本設計用として、LiBr 水溶液の到達濃縮濃度・重量および受光面積を算定するための簡易チャートを作成した。

第7章は、本論文の総括である。

論文調査の要旨

最近、地球温暖化、オゾン層破壊等の環境問題の顕在化に伴い、クリーンな太陽熱をエネルギー源として有効利用するための技術開発が再び盛んに行われつつある。そのひとつとして、住居環境の改善や農林水産物の加工への応用を目指した、臭化リチウム (LiBr) を水分吸収剤として用いる太陽熱利用吸収式減湿乾燥・空調システムが注目されている。しかしながら、このシステムに関する従来の研究の大部分は大気圧下で吸収液を再生する方式を取り扱っており、高い吸収液再生能力が期待される減圧方式についての研究は少なく、気象条件が変動する場合のシステム及びその構成要素の応答特性、再生された吸収液の減湿操作への利用方法等についての検討は十分ではない。

本論文は、太陽熱集熱装置、減圧方式吸収液 (LiBr 水溶液) 再生装置及び吸収式減湿装置からなる太陽熱利用吸収式減湿乾燥・空調システムに関して、システムの実現可能性の検証とシステムの基本設計及び運用に関する指針を得ることを試みたものであり、得られた成果は以下の5点に要約される。

(1) 著者はまず、集熱パネルとカバーガラス間に対流抑制用フィルムを付設した平板形太陽熱集熱器について屋外実験を行い、日射量、風速、気温が時間的に変動する場合の集熱効率の実験値は既往の定常モデルのパラメータでは良くまとめられないことを示している。ついで著者は、熱伝導、対流、放射が複雑に連成した平板形集熱器の伝熱機構をモデル化して、その非定常伝熱特性の予測計算を試みている。そして、実験との比較から予測計算の妥当性を示すと共に、集熱板熱容量及び供給温水流量が集熱効率に及ぼす影響は小さいこと、対流抑制用フィルムには最適挿入位置があること、カバーガラス及び対流抑制用フィルムに選択反射機能を付与し、集熱板に耐熱放射塗料を施した集熱器は、従来の選択吸収膜を施したものと同等の光学的保温効果があることなどを予測計算により見出している。

(2) 著者は次に、真空ガラス管形太陽熱集熱器についても屋外実験を行い、定常モデルによる集熱効率の評価の問題点を指摘し、赤外線ランプによる疑似日射をステップ的及び周期的に真空ガラス管形集熱器に与えた場合の非定常伝熱特性について実験と予測計算を行っている。そして、両者が良く一致することを確認すると共に、予測計算より集熱器構成要素の熱物性・

光学物性、温水流量などが集熱効率に及ぼす影響を定量的に明らかにしている。

(3) 著者はまた、減圧下で LiBr 水溶液を再生するプロセスに関して、再生器及び凝縮器の熱交換特性を温度効率で単純化し、かつ構成材料の熱容量を集中定数系とした物理モデルを用いて非定常特性の予測計算を試みている。そして、LiBr 水溶液再生装置に温度一定の高温熱源水を供給した場合及び再生装置と真空ガラス管形太陽熱集熱装置とを連動した場合の LiBr 水溶液再生特性の予測計算結果が実験結果と良く一致することを確かめると共に、予測計算により、再生器及び凝縮器の温度効率と熱容量、再生器内の初期の LiBr 水溶液濃度・質量、再生器と凝縮器へそれぞれ供給される熱源水流量等が LiBr 水溶液の到達濃縮濃度に及ぼす影響を明らかにしている。

(4) 著者はさらに、再生された LiBr 水溶液による湿り空気の前減湿プロセスに関して、減湿セクション環状部に直径 2～3 mm のポリエチレン球体を充填する方式 (球体充填法) 及び減湿セクション環状部に熱交換器を設置して吸収液及び空気を水により冷却する方式 (冷却法) の実験を行っている。そして、球体充填法については、球体充填高さを 10mm 程度とすると、LiBr 水溶液のチャネリングが抑制され、空気と LiBr 水溶液の流動状態が安定化すること、LiBr 水溶液の初期濃度が高く、空気流量が多いほど圧力損失は増加するが、LiBr 水溶液の単位体積当たりの水分吸収量は多くなることなどを見出している。一方、冷却法については、空気と LiBr 水溶液の流動状態は球体充填法に比してやや不安定であること、LiBr の流下方向に対する冷却水の流れ方向を向流式とするほうが並流式とするよりも水分吸収量が大きいことなどを明らかにしている。さらに、減湿方式の評価手法として熱交換器の温度効率と類似な減湿効率を導入し、向流式冷却法の減湿性能が球体充填法の約 2 倍であることを示している。

(5) 著者は最後に、太陽熱集熱装置と吸収液再生装置とを連結したシステム全体の性能予測計算モデルを構築し、集熱器受光面積、集熱器への温水供給流量、温水タンク内の水量、熱交換器の温度効率、再生器及び凝縮器の熱容量、配管の保温厚み等が LiBr 水溶液の到達濃縮濃度に及ぼす影響を明らかにしている。また、LiBr 水溶液の到達濃度・質量及び集熱器受光面積が算出できるシステムの基本設計用簡易チャートを提案している。

以上要するに、本論文は新しい太陽熱利用吸収式減湿乾燥・空調システムを提案し、その構成要素及びシステム全体の性能に及ぼす諸因子の影響を実験と予測計算の両面から明らかにすると共に、提案システムの

基本設計及び運用に関して多くの有用な知見を得ており、熱エネルギーシステム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

本論文に関して調査委員から、(1)本システムの住宅への適用可能性、(2)集熱器の屋外実験の精度、(3)集熱器の非定常伝熱特性の予測計算に用いた仮定の妥当性、(4)LiBr 水溶液による湿り空気の減湿特性の総合的評価法、(5)本システムの効率の評価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より多数の出席者があり、種々の質問がなされたが、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。熱力学、伝熱学、流体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、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) 徳久博昭(佐賀県)
学位記番号 総理工博甲第255号
学位授与の日附 平成10年3月27日
学位論文題目 高い電子輸送機能を有する有機薄膜材料の設計に関する研究

論文調査委員

(主査) 九州大学 教授 筒井哲夫
(副査) 〃 〃 根本紀夫
 〃 〃 森 章

論文内容の要旨

有機色素薄膜からなるエレクトロルミネッセンス(EL)素子が高性能を示すことが見いだされて以来、その実用化を目指した研究が活発に行われてきている。有機EL素子では、(1)有機薄膜への直流電圧印加による陽極からの正のチャージキャリア(正孔)、陰極からの負のチャージキャリア(電子)の注入、(2)注

入された正負のチャージキャリアの対向電極に向かった移動、(3)移動してきた正負のチャージキャリアの再結合と一重項励起子の生成、(4)一重項励起子からの光放出の4段階を経て、明るい発光が取り出される。有機色素薄膜におけるチャージキャリア輸送は有機EL素子の性能を支配する重要な機能であり、有機EL素子において更に高性能化を実現するためには、高いチャージキャリア輸送能力を持つ有機薄膜材料の構築が望まれている。

有機ELに利用するチャージキャリア輸送材料は、有機光導電材料を応用したものがほとんどである。これまでの有機光導電材料の研究は正孔輸送性材料に関するものが中心であったため、有機ELに用いる正孔輸送性材料の研究は大きく発展してきたのに対して、電子輸送性材料の研究開発は大きく遅れている。今後有機EL素子の性能を更に向上させるためには、特に高い電子輸送機能を持つ有機薄膜材料が必要とされている。

本研究では、有機EL素子における優れた電子輸送性材料であることが既に知られており、また複雑な合成経路を経ずに様々な置換基を導入できる利点を持つオキサジアゾール誘導体を基本構造に採用して、高い電子輸送機能を有する有機薄膜材料の設計を進めた。まず、現在有機EL素子において電子輸送性材料として用いられている材料の電子移動度をTime-of-Flight法を用いて測定した。次に、オキサジアゾール基本構造へ導入する置換基を変化させることによる電子移動度の変化を調べ、分子構造とチャージキャリア移動度の関係を議論した。一方、薄膜内に分子配向の秩序性を導入することにより、更なる電子移動度の向上を試みた。そして、適切な分子構造を選択し、薄膜内へ分子配向の秩序性を導入すれば、現在までに見いだされている電子輸送性材料の約100倍にも及ぶ電子移動度が実現できることが明らかとなった。

第1章では、チャージキャリア輸送材料の研究動向を紹介し、その中で電子輸送性材料の研究の位置づけと重要性を述べた。また、オキサジアゾール誘導体を選択して電子輸送性材料の設計を研究する意義についても述べた。

第2章では、現在有機EL素子において電子輸送性材料として用いられているアルミキノリノール錯体(Alq)及びオキサジアゾール誘導体(t-Bu-PBD)の電子移動度を測定した。そして、Alq、t-Bu-PBDは共に良好な電子輸送能力を有してはいるが、有機EL素子における正孔輸送性材料の代表例であるトリフェニルジアンミン誘導体の正孔輸送能力に比べると大きく劣っていることを明らかにした。

第3章では、オキサジアゾール誘導体のチャージキ

キャリア輸送特性に対する置換基の影響を調べた。まず、置換基を変えることでイオン化ポテンシャルや電子親和力を変化させた7種のオキサジアゾール誘導体のチャージキャリア輸送特性を調べた。さらに、置換基の π 共役系の広がり大きさが異なる3種のオキサジアゾール誘導体について、 π 共役系の広がり大きさが電子移動度に与える影響についても調べた。電子受容性基、もしくは電子供与性基で置換したオキサジアゾール誘導体は優れた電子輸送能力を発現するが、特に強い電子受容性基であるシアノフェニル基を導入して電子親和力を大きくしたオキサジアゾール誘導体や、逆にジエチルアミノフェニル基のような強い電子供与性基を導入したオキサジアゾール誘導体では電子輸送能力が減少もしくは消失することが分かった。また、 π 共役系の広がり大きな置換基を持つオキサジアゾール誘導体では、 π 共役系の広がり効果により隣接分子とのより大きな波動関数の重なりが生じ、電子移動度が大きくなることを明らかにした。

第4章では、オキサジアゾール誘導体を骨格とする液晶を利用して分子配向を制御した薄膜を作製し、高い電子輸送能力の発現を試みた。2,5-ヘキシルオキシピフェニルヘキシルオキシフェニルオキサジアゾール(HOBPHO-OXD)を合成し、層内秩序構造を持つスメクチック液晶相の形成を確認した。この相において、 $0.8 \times 10^{-3} \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ の非常に大きな電子移動度を得ることができた。また、HOBPHO-OXD液晶の薄膜を電子輸送性発光材料に用いた有機EL素子を作製し、直線偏光したEL発光を確認できた。高度な分子配向をもつ液晶を用いれば、高いチャージキャリア輸送能力が実現でき、実際に発光特性を制御した有機EL素子の作製に応用できることを実証した。

第5章では、第2章から4章までの成果をまとめ、より詳細な電子輸送性材料の設計指針を得るための残された課題にも言及した。

論文調査の要旨

有機色素薄膜を用いるエレクトロルミネッセンス(EL)素子は、次世代の高性能ディスプレイとして期待され、実用化を目指した研究が活発に行われている。有機ELに利用するチャージキャリア輸送性材料として、正孔輸送性材料に関しては多くの研究が報告されてきたが、電子輸送性材料の研究開発は大きく遅れている。本論文では、有機ELの電子輸送性材料として提案され、研究が行われてきているオキサジアゾール(OXD)誘導体を基本構造に選び、OXD誘導体に導入する置換基の分子構造と電子輸送特性の関係、および分子配向の秩序化による電子輸送機能の向上について系統的に研究している。本論文で得られた成果

は以下の通りである。

1. 現在有機EL素子に実際に用いられている数種の電子輸送性材料の電子移動度を飛行時間法を用いて測定し、その電子輸送能力はこれまで研究されてきた正孔輸送性材料の正孔輸送能力に比べると大きく劣っていることを示し、有機EL素子において低い印加電圧で高輝度発光を実現するためには、大きな電子移動度を持つ電子輸送性材料の実現が不可欠であることを指摘している。

2. OXD誘導体のチャージキャリア輸送特性に対する置換基の影響を明らかにしている。即ち、置換基を変えることでイオン化ポテンシャルや電子親和力を変化させた7種のOXD誘導体、および置換基の π 共役系の広がり大きさが異なる3種のOXD誘導体のチャージキャリア輸送特性を調べ、弱い電子受容性基、もしくは弱い電子供与性基で置換したOXD誘導体は優れた電子輸送機能を発現すること、また π 共役系の広がり大きな置換基を持つOXD誘導体では電子移動度が大きくなることを明らかにし、 π 共役系の広がり効果により隣接分子とのより大きな波動関数の重なりが重要であることを指摘している。

3. OXD誘導体を骨格とする液晶薄膜では、分子配向を制御することで高い電子輸送能力を実現できることを見出している。即ち、2,5-ヘキシルオキシピフェニルヘキシルオキシフェニルオキサジアゾール(HOBPHO-OXD)を合成し、層内秩序構造を持つスメクチック液晶相の形成を確認し、この相において、 $0.8 \times 10^{-3} \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ の有機薄膜としては非常に大きな電子移動度を実現している。

4. HOBPHO-OXD液晶の薄膜を電子輸送性発光材料として利用した有機EL素子において、直線偏光したEL発光を確認し、高度な分子配合をもつ液晶を用いれば、高いチャージキャリア輸送能力が実現でき、発光特性を制御した有機EL素子の作製が可能であることを実証している。

以上要するに、本論文は、OXD誘導体の分子構造とチャージキャリア輸送特性の関係を明らかにし、さらに同構造を骨格とする液晶を利用して薄膜内へ高度な分子配向をもたせれば電子移動度が向上することを示して、高い電子輸送機能を持つ有機薄膜材料の有用な設計指針を提示しており、材料化学および電子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。

最終試験の結果の要旨

本論文に関して調査委員から、(1)飛行時間法により評価した電子移動度の信頼性、(2)OXD誘導体を分子分散した高分子薄膜における電子移動度と分散濃

度との関係, (3) OXD 誘導体のチャージキャリア輸送機能に及ぼす電子親和力の影響, (4) 高電子移動度を示す液晶を目指した分子設計の指針, 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得られた. 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.

以上の結果より, 著者は試験に合格したものと認められた.

氏名(本籍) 藤井 寛之(広島県)
学位記番号 総理工博甲第256号
学位授与の日附 平成10年3月27日
学位論文題目 微細構造を制御した TiO₂ 複合半導体の合成と光触媒への応用
論文調査委員
(主査) 九州大学 教授 山 添 昇
(副査) 〃 〃 筒井 哲夫
〃 〃 〃 持田 勲
〃 〃 〃 助教授 江口 浩一

論文内容の要旨

地球上では種々のエネルギーが経済活動, 社会活動の基盤となっている. 全世界のエネルギー需要は今世紀半ば以降, 急速に増大しており, 2030年における全世界のエネルギー需要は現在の3倍にも達すると言われている. 現時点でのエネルギー源の主軸は原油や天然ガス, 石炭といった化石燃料であるが, これらの資源は永久に利用可能なわけではなく, むしろ枯渇が心配されている. 化石燃料に代わるエネルギーとして太陽, 地熱, 風力, 水力, 海洋, 原子力などが考えられるが, 中でも太陽エネルギーはクリーン且つ半永久的で, 地球上のあらゆる場所で普遍的に利用できるため注目されている. 太陽エネルギーの有効な利用法としては, 太陽熱発電や太陽光発電のような熱あるいは光エネルギーから電気エネルギーを生み出す研究が盛んに行われてきたが, 光エネルギーを付加価値の高い化学結合エネルギーに変換する研究も盛んに行われている. 後者の研究は自然界における植物の光合成反応を参考に, 人工的にそのシステムを構築する試みで, 植物が果たす役割を光触媒が果たしている. 光触媒による反応例としては水の分解や窒素の固定化, 炭酸ガスの固定化などが盛んであるが, 最近ではより身近な分野への応用を目指して水質処理, 大気処理, 防汚, 悪臭の分解, 殺菌などの研究も注目されている. 本研究では, TiO₂ 半導体の化学的安定性や近紫外光を吸収

して発現する光触媒活性に着目し, 微細構造を制御しつつ化合物半導体との複合化を行うことにより一層の高機能化を図るとともに, 身近な水質汚染物質として重要な界面活性剤の光分解挙動について基礎的な検討を行った. さらにナノサイズで高度に規則化した酸化物半導体を得る試みとして, 分子集合体を鋳型とした新規なメソ多孔質 TiO₂ の合成について検討した.

第一章では本研究を始めるに当たっての序論として, 光触媒の概要ならびに光の光分解反応を行うに当たって半導体光触媒に必要なとされる条件について概説した. つづいて, 現在までに報告されてきた光触媒反応の応用分野について簡単にまとめた. 最後に本研究の目的と概要について述べた.

第二章では, TiO₂ 光触媒への可視光応答性を付加する試みとして, TiO₂ よりも長波長の可視光を吸収する CdS との複合化を検討した. 現在までに TiO₂ の表面に CdS を担持した表面修飾型電極あるいは複合粒子が研究されてきたが, CdS は化学的安定性に劣り, 水中での照射によって酸化溶解するため, 光触媒として使用できる条件が限られていた. 本実験では TiO₂ を光触媒活性を持ち透明で化学的に安定な酸化物半導体マトリクスと考え, Sol-Gel 法によって TiO₂ マトリクスに CdS 微粒子を分散した CdS-TiO₂ 複合半導体を形成した. この複合半導体中には完全に TiO₂ で覆われた CdS と TiO₂ 表面に露出した CdS とが存在する. 熱処理を施していない CdS 微粒子分散 TiO₂ では, EDTA 水溶液からの光誘起的水素発生は一過的で, その量も微量であることから, 観測された水素発生は, CdS 単独の場合と同様に, TiO₂ マトリクス表面に露出した CdS 自身の光溶解に伴う化学量論的なものであると考えられた. TiO₂ マトリクス内部に分散した CdS は光溶解から保護されているが, TiO₂ マトリクスが非晶質であるため導電性に劣り, マトリクス内部の CdS で光励起された電子は TiO₂ 表面への移動が困難で水素発生反応に寄与できないと考えられる. そこで, TiO₂ マトリクスの導電性を改善するために空気中での熱処理による結晶化を試みた. 空気中250℃で熱処理した CdS 微粒子分散 TiO₂ では, TiO₂ マトリクスのアナターズ型への結晶化が進行し, 可視光照射下で触媒的な水素発生が観測された. CdS 微粒子を結晶性の TiO₂ に分散することによって CdS の優れた可視光応答性と TiO₂ の化学的安定性を両立した複合半導体光触媒を合成できた. 微構造制御によって複合半導体の最適化が可能であることを明らかにした.

第三章では, TiO₂ 光触媒の強力な酸化力に注目し, 水質汚染の原因物質の一つである界面活性剤の酸化分解を検討した. 自然環境において界面活性剤は微生物

によって生分解される。しかし、分解に長い月日を要したり、殺菌性や抗菌性のために生分解が困難なものがあるなど、問題点が多い。TiO₂ 光触媒による酸化分解では、検討したほとんど全ての界面活性剤が、数十時間の照射によって完全に CO₂ まで無機化された。光触媒による有機汚染物質の分解除去が有効であることが分かった。TiO₂ 光触媒に対して界面活性剤が過剰存在する場合、分解性は界面活性剤の構造やイオン性に依存せず、ほぼ等しくなった。また、アルキルトリメチルアンモニウムクロリドでは二段階の分解挙動が観測され、アルキル鎖の酸化分解がトリメチルアンモニウム基よりも優先的に分解することが示唆された。また反応系に臭化物イオンが存在すると TiO₂ の光触媒活性が徐々に低下し、反応基質の完全な無機化を阻害することを示した。

第四章では、酸化チタン半導体の微構造をナノオーダーで制御することを目的として、界面活性剤の自己組織機能を利用した TiO₂ の合成を試みた。界面活性剤存在下で Ti⁴⁺ イオンをアンモニア沈澱することによって、酸化チタンシートと二分子膜状に組織化した界面活性剤が 37.6Å の規制性を持って交互に積み重なった層状の有機無機複合体を合成できた。微構造の規則性は合成条件によって左右された。界面活性剤の二分子膜層と酸化チタンシートは静電的相互作用によって層状構造を形成すると考えられ、界面活性剤としては陰イオン性界面活性剤であるドデシルリン酸ナトリウムが有効であった。また、反応系の pH 値を 7 に調整したときに特に規則性の高い生成物が得られ、さらに 120℃ の水熱条件下での熟成によって規則性は向上した。層状酸化チタンから界面活性剤を除去する試みとして熱処理や有機溶媒による抽出を試みたが、界面活性剤の完全な除去は困難であった。しかし層状酸化チタンを蒸留水に懸濁して照射すると、120℃ で熟成した試料では構造制御するドデシルリン酸ナトリウムが酸化分解して CO₂ 発生が確認された。室温で合成した試料では CO₂ 発生が認められなかったことから、水熱条件下での熟成によって結晶化した厚さ 10Å 程度の酸化チタンシートが光触媒として機能し、界面活性剤を酸化分解していると考えられる。また、酸化チタンと同様の方法で層状構造を持つ酸化スズや酸化ジルコニウムの合成が可能であることが分かった。

第五章では以上の結論をまとめて総括とした。

論文調査の要旨

資源の枯渇や環境への負担が危惧されている化石燃料に代わり、光エネルギーを付加価値の高い化学結合エネルギーに変換する研究が盛んに行われている。その多くは自然界における植物の光合成反応を人工的に

構築する試みで、光触媒によって植物の役割を代替させている。光触媒による反応例としては水の分解や窒素の固定化、炭酸ガスの固定化などが盛んに研究されているが、最近ではより身近な分野への応用として、水質処理、大気処理、防汚、悪臭の分解、殺菌などの研究が飛躍的に発展している。本論文は、TiO₂ 半導体の光触媒活性に着目し、身近な水質汚染物質である界面活性剤の光分解に対するその活性を明らかにするとともに、CdS との複合化による応答波長域の拡大を提案実証し、さらにナノサイズの層状微細構造を持つ TiO₂ 半導体の合成法について基礎的な検討を加えたものである。本論文で得られた主な成果は次の通りである。

(1) TiO₂ 光触媒の強力な酸化力に着目して、水質汚染の重要な原因物質である種々の界面活性剤の光酸化分解を検討し、自然環境中での微生物による生分解が長い月日を要し、殺菌性や抗菌性を持つ界面活性剤の分解は困難となるなどの問題があるのに対し、TiO₂ 光触媒を利用すれば、多くの界面活性剤が短時間の照射によって CO₂ まで完全に分解され無機化されることを明らかにしている。

(2) アルキルトリメチルアンモニウム界面活性剤の酸化分解において、対イオンが塩素の場合、完全に無機化される過程で二段階の分解挙動を示すことを見だし、長鎖アルキル基の酸化分解がトリメチルアンモニウム基よりも優先的に進行することを明らかにしている。さらに、対イオンとして臭素を含む場合には分解速度が大幅に低下するとともに無機化が完結しないことを見だし、共存臭化物イオンが TiO₂ の光触媒活性を官能基選択的に阻害することを明らかにしている。

(3) TiO₂ 光触媒の光利用効率を向上する試みとして、TiO₂ よりも長波長の可視光を吸収する CdS との複合化を検討し、安定な可視光応答性の発現に有効な複合化法を明らかにしている。CdS は水中での照射によって酸化溶解するため、単独では光触媒として使用できないが、CdS 微粒子懸濁下ゾル-ゲル法により TiO₂ を合成すれば、CdS 微粒子を TiO₂ マトリクス内部に分散した複合体が得られ、CdS を酸化溶解から保護できることを明らかにするとともに、空気中での熱処理で TiO₂ を結晶化させれば、マトリクス内部の CdS の可視光励起による安定な光触媒機能が発現することを実証している。

(4) 界面活性剤ミセルの自己組織化機能を利用して微細構造を制御した TiO₂ 半導体の合成法を検討し、ナノオーダーの層状微細構造を持つ TiO₂ 複合体の合成に成功している。すなわちドデシルリン酸ナトリウム (C₁₂PO) 存在下室温で TiCl₄ 水溶液の pH を制御

することによって得た $C_{12}PO-TiO_2$ 複合体が、 TiO_2 シートと $C_{12}PO$ の二分子膜が交互に積層したナノサイズの層状構造を持つことを明らかにしている。積層周期が反応系の pH によって変化することや、中性条件での合成により X 線的に最も明瞭な層状構造を持つ生成物が得られること、さらに $120^\circ C$ での水熱処理によって積層構造が成長することを見いだしている。

(5) 水熱処理した後の層状 $C_{12}PO-TiO_2$ 複合体を蒸留水に懸濁して照射すると、層間の $C_{12}PO$ が酸化分解されて CO_2 が発生することを見だし、複合体中の TiO_2 シートを水熱条件下での熟成により層状構造を保ったまま結晶化させることによって、界面活性剤を分解する光触媒機能が発現することを明らかにしている。

以上要するに本論文は、 TiO_2 光触媒の新たな応用分野として環境汚染物質の一つである界面活性剤の分解除去機能を明らかにするとともに、その高機能化の一環として、可視光でも安定した光触媒機能を示す TiO_2-CdS 複合半導体を提案実証する一方で、ナノオーダーで微細構造を制御した層状 TiO_2 複合体を合成し、複合体中の厚さ数 \AA 程度の TiO_2 シートが光触媒活性を発現することを初めて明らかにしたものであり、光電気化学、触媒化学および無機材料化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。

最終試験の結果の要旨

本論文に関して調査委員から、(1)アルキルトリメチルアンモニウムの二段階分解挙動の機構、(2)臭化物イオンの光触媒活性抑制作用、(3)複合体中での CdS 微粒子の分散状態と界面の構造、(4) TiO_2-CdS 複合体における触媒的な水素発生の機構、(5)層状 $C_{12}PO-TiO_2$ 複合体の積層周期と反応系の pH の関係、などについて質問がなされたが、いずれも著者からの確な回答が得られた。

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。

以上の結果より、著者は試験に合格したものと認められた。

氏名(本籍) 川原 浩一(福岡県)
学位記番号 総理工博甲第257号
学位授与の日付 平成10年3月27日
学位論文題目 共有結合性物質の高温変形機構に関する研究

論文調査委員

(主査) 九州大学 教授 森 永 健 次
(副査) 〃 〃 阿 部 弘
 〃 〃 〃 根 本 實

論文内容の要旨

共有結合性物質は原子間の結合が非常に強固な共有結合を有していることに起因して、一般に融点が高いことや、高温強度に優れているといった特徴を有しており、高温構造材料として期待されている。また、強固な共有結合のために、熱膨張係数が小さく、熱伝導係数が大きいといったように耐熱衝撃性にも優れている。さらに、軽元素のみで構成されているものが多いことから、比強度の点でも有利である。ところが、原子間の結合力が非常に強いために、室温付近では転位の運動による塑性変形はほとんど不可能であり、構造材料としての信頼性に欠けるという欠点も持ち合わせている。しかしながら、転位の運動が熱活性化できるような高温であれば塑性変形も可能で、構造材料としての信頼性を向上させることができるものと考えられる。したがって、共有結合性物質の高温変形を理解することは重要である。本研究では、典型的な共有結合性物質であるシリコン(Si)と、高温構造材料として期待されている代表的な非酸化物セラミックスである炭化珪素(SiC)と窒化珪素(Si_3N_4)を選択し、これらの共有結合性物質の高温変形挙動を、特に転位の運動による結晶固有の塑性変形に注目し、転位の運動と微細組織の観点から検討を行った。

以上のような研究目的のもと、本論文は以下に示す6章から構成される。

第1章の序論では、本研究の背景と目的および論文構成について述べた。

第2章では、典型的な共有結合性物質であるシリコンの高温変形を行い、応力急変法を用いた変形機構の判別を行うとともに、透過電子顕微鏡による転位密度測定を行い、内部応力の発現機構について検討した。その結果、応力急変試験で生じた瞬間ひずみは弾性ひずみのみであることが知られ、変形は転位の熱活性化過程によるすべり運動によって律速されていることが明らかとなった。また、透過電子顕微鏡観察より、単一のすべり系に最大せん断応力が働くような圧縮方位であっても多重すべりが生じていることが明らかとなった。この結果は、Si中の転位が粘性的に運動していると考えられると理解できる。透過電子顕微鏡観察による転位密度測定の結果、変形応力の大部分を占めている内部応力の発現は、内部応力と転位密度の関係から、多重すべりの結果生じる異なるすべり系の転位間に形成された吸引型ジャンクションの破壊応力に起因して

いることが明らかとなった。さらに、内部応力と塑性ひずみの関係から加工硬化率を検討し、シリコンの加工硬化率は典型的な金属材料である純 Al の遷移クリープ段階での値と大差がないことも知られた。

第 3 章では、六方晶系の炭化珪素単結晶の高温変形挙動の圧縮方位依存性と、転位組織の変形温度による違いについて調べた。その結果、六方晶系の炭化珪素単結晶の高温変形挙動は著しい圧縮方位依存性を示すことが明らかになった。これは、六方晶系の炭化珪素単結晶中では主すべり系以外の 2 次すべり系の活動が困難であることに起因している。このことと対応して変形後の試料表面のすべり線観察や、透過電子顕微鏡による転位組織観察では、主すべり系以外の 2 次すべり系の活動は観察されなかった。また、主すべり系の活動が可能である場合には比較的低温でも塑性変形が可能であった。しかし、低温側 (1300K) と高温側 (1900K) での転位組織は著しく異なっており、高温側では部分転位対が観察されたのに対して、低温側では観察される転位の大部分が片方のみの部分転位であった。この転位組織の違いは、SiC の結晶構造に起因して生じる易動度の異なる 2 種類の部分転位の運動を考慮することによって説明できた。また、低温側では、塑性変形は可能であったが、易動度の大きな部分転位の優先運動によって高密度の積層欠陥が導入されることや、そのような片方の部分転位の周期的な運動によって多形変態が生じることが知られた。

第 4 章では、難焼結性材料である炭化珪素の焼結の際に用いられる焼結助剤が炭化珪素の高温変形挙動に及ぼす影響について検討するために、焼結助剤として B と C を添加した β -SiC と、助剤無添加 β -SiC の高温変形を行った。その結果、助剤無添加材と B + C 添加材の変形挙動は大きく異なっており、両者の応力-ひずみ曲線は、B + C 添加材では変形応力の振動が現れるのに対して、助剤無添加材では定常状態に至った。また、変形応力は助剤無添加材の方が著しく高かった。透過電子顕微鏡観察の結果、助剤無添加材ではせまい積層欠陥を挟んだ部分転位対が観察されたのに対して、B + C 添加材では部分転位の拡張幅が非常に広く、結晶粒一面に広がった積層欠陥が観察された。この結果は、助剤無添加材と B + C 添加材とでは積層欠陥エネルギーが異なっていることを示しており、焼結助剤として添加された B と C の影響であると考えられる。したがって、焼結助剤として添加された B と C は β -SiC の積層欠陥エネルギーを下げる効果があることが明らかとなった。また、積層欠陥エネルギーの大きさの違いと、易動度の異なる 2 種類の部分転位の運動によって、助剤無添加材と B + C 添加材では結晶そのものの塑性変形挙動が大きく異なることが明らかとなった。

第 5 章では、焼結体のような多結晶体であっても適用可能な透過電子顕微鏡によるすべり系の同定法を提案し、高温変形後の窒化珪素焼結体の透過電子顕微鏡観察を行い、高温変形中に活動しているすべり系の同定を行った。その結果、六方晶系の β -Si₃N₄ 中の主すべり系は $\{10\bar{1}0\}$ $[0001]$ 柱面すべり系であることが明らかとなった。この結果はこれまでの報告と一致しており、本研究で行った透過電子顕微鏡によるすべり系の同定法が妥当であることを示している。さらに、この主すべり系以外にも $\{10\bar{1}0\}$ $\langle\bar{2}10\rangle$ 柱面すべり系や、 $\{11\bar{2}1\}$ $\langle\bar{2}113\rangle$ 錐面すべり系といった 2 次すべり系が活動していたことも明らかとなった。また、観察されたすべり系と変形挙動とを比較した結果、 $\{11\bar{2}1\}$ $\langle\bar{2}113\rangle$ 錐面すべり系は、高温・低ひずみ速度の限られた変形条件で変形した試料中でのみ観察されたことが明らかとなった。しかしながら、 $\{11\bar{2}1\}$ $\langle\bar{2}113\rangle$ 錐面すべり系に属する転位の密度は非常に小さく、主すべり系に属する転位の密度のほぼ 1/100 程度であった。 $\{11\bar{2}1\}$ $\langle\bar{2}113\rangle$ 錐面すべり系の活動が観察された変形条件では、焼結助剤や不純物が結晶粒界に偏析した結果形成される粒界第 2 相が軟化することによって、活発な粒界すべりが生じている。したがって、このことは $\{11\bar{2}1\}$ $\langle\bar{2}113\rangle$ 錐面すべり系は、粒界すべりの結果生じる局所的な応力集中の緩和機構の 1 つとして働いている可能性が高いことを示している。

第 6 章では本研究で得られた結果を要約し、総括とした。

論文調査の要旨

共有結合性物質は、軽元素のみで構成されているものが多く比強度の点で有利であるばかりでなく、融点が高く、高温強度に優れ、高い耐熱衝撃性を有し、優れた高温構造材料として期待されている材料である。しかし、共有結合性物質の高温変形に関する研究は、金属材料に比べるとまだまだ少なく、高温における変形機構に関する基礎的知見を得ることは材料工学の観点から非常に重要である。

本研究は、典型的な共有結合性物質であるシリコン (Si) および高温構造材料として期待されている代表的な非酸化物セラミックスである炭化珪素 (SiC) と窒化珪素 (Si₃N₄) を選択し、これらの共有結合性物質の高温変形機構を、特に転位の運動による結晶固有の塑性変形に注目し、転位の運動と微細組織の関連を解明したものである。本論文で得られた知見は以下の通りである。

(1) 応力急変試験によって Si 中の転位の運動様式を調べ、Si 中の転位は粘性的に運動し、変形は転位のすべり運動に律速されていることを実験的に明らか

にしている。さらに透過電子顕微鏡を用いた変形後の転位組織観察から、単一のすべり系に最大せん断応力が働くような圧縮方位であっても多重すべりが生じていることを見出している。また内部応力と転位密度の関係から、変形応力の大部分を占める内部応力の発現機構は、多重すべりの結果形成された吸引型ジャンクションの破壊応力に起因していることを明確に示している。また、内部応力と塑性ひずみの関係から回復の効果を含まない純粋な加工硬化率を評価し、Si の加工硬化率は、同じ $\{111\}$ $\langle 1\bar{1}0 \rangle$ すべり系が働く純アルミニウムの加工硬化率と大差がないという興味ある結果を実験的に初めて立証している。

(2) 六方晶系の結晶構造を有する 6H-SiC 単結晶の高温変形では、その変形挙動は圧縮方位に著しく依存して変化することを見出し、変形挙動と活動すべり系との関係を系統的に明らかにしている。すなわち、主すべり系に属する転位の運動様式が変形温度によって異なること、その原因が転位芯構造と密接な関係があること、さらに、主すべり系による変形は比較的低温 (1300K) であっても可能であり、変形に伴い多形変態が生じることを明示している。

(3) 焼結助剤を添加することなく HIP 焼結した β -SiC 焼結体と、焼結助剤として B と C を同時添加して常圧焼結した β -SiC 焼結体の高温変形挙動を比較し、両者の変形挙動は著しく異なっていることを明らかにしている。すなわち、B + C 添加材では動的再結晶に起因する変形応力の振動が現れるのに対して、助剤無添加材では応力振動が現れないこと、変形応力は助剤無添加材の方が著しく高いことを見出している。また変形後の転位組織の比較から、助剤無添加材ではせまい積層欠陥を挟んだ部分転位対が観察されるのに対して、B + C 添加材では部分転位の拡張幅が広く、結晶粒一面に広がった積層欠陥が観察されることを見出している。すなわち、焼結助剤として添加された B と C が、 β -SiC の積層欠陥エネルギーを下げる効果があること、助剤無添加材と B + C 添加材の高温変形挙動は、積層欠陥エネルギーの違いと、SiC 中の部分転位の運動様式の違いから説明できることを考察している。

(4) 透過電子顕微鏡を用いて六方晶系の結晶構造を有する β -Si₃N₄ の、高温変形中に活動しているすべり系を同定している。その結果、これまでに報告されている主すべり系以外に、 $\{10\bar{1}0\}$ $\langle 12\bar{1}0 \rangle$ 柱面すべり系や $\{11\bar{2}1\}$ $\langle 2\bar{1}13 \rangle$ 錐面すべり系が活動していることを初めて見出している。さらに、変形挙動と活動すべり系の比較を行い、六方晶材料の多結晶体の変形において重要な役割を果たす錐面すべり系は、粒界すべりの結果生じる局所的な応力集中の緩和機構の一つとし

て働いている可能性を示している。

以上要するに、本論文は共有結合性物質の高温における変形機構に関する基礎的知見を得るために、Si, SiC および Si₃N₄ について高温変形挙動と微細組織の関係を詳細に検討したもので、構造材料科学、セラミックス材料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。

最終試験の結果の要旨

本論文に関して調査委員から、(1) 単一すべり方位での変形で多重すべりが生じる理由、(2) SiC の変形に伴う多形変態の機構、(3) 部分転位の運動と積層欠陥エネルギーの関係、(4) Si₃N₄ の変形において錐面すべり系が活動しはじめる温度、(5) 共有結合性物質の高温変形が起こる温度、などについて質問がなされたが、いずれも著者によりの確な回答がなされた。

また、公聴会においては、学内外から多数の出席者があり、活発な質問が行われたが、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。

氏名 (本籍) 久保田 哲 行 (福岡県)
 学位記番号 総理工博甲第258号
 学位授与の日附 平成10年3月27日
 学位論文題目 ストキャスティックな磁場に起因するプラズマの輸送

論文調査委員

(主 査) 九州大学 教授 伊 藤 早 苗
 (副 査) 〃 〃 河 合 良 信
 〃 〃 沖 憲 典
 〃 〃 中 島 秀 紀

論文内容の要旨

制御熱核融合を実験するためには高温のプラズマを長時間閉じ込める事が必要とされる。プラズマの閉じ込め方式の一つにトカマク型装置を用いた磁場閉じ込め方式がある。トカマクプラズマの研究は世界的に行われており、最近大型トカマク装置 JT-60U (原研) や JET (欧州共同体) で臨界条件に近いプラズマを得ることに成功している。

しかし、臨界プラズマを得るためには、解決すべき問題が数多く残されている。その一つに異常輸送と呼ばれる現象があり、またプラズマの崩壊現象も存在する。これらは閉じ込め状態を厳しく制限しており、閉じ込め性能の改善の観点から物理的解明と制御が急務

である。

崩壊現象には、鋸歯状振動や ELMs (Edge Localized Modes) と呼ばれる現象がある。発生する場所には違いがあるが、両者ともプラズマの温度が加熱による上昇と原因不明の急速な降下を繰り返し、エネルギーを間欠的にプラズマ外部に放出する現象である。これらについては従来多くのモデル理論が提案されているが、崩壊の突発的発生を説明する事には未だ成功していなかった。

最近、上記の崩壊現象を説明する新たなモデルが提案された。崩壊現象は静電乱流状態から電磁乱流状態への遷移 (乱流-乱流遷移) に対応する、という理論である。電磁乱流状態とは磁場構造がストキャスティック (エルゴディック) になった状態を指し、静電乱流状態と比較してプラズマの閉じ込めを大きく劣化させる。

本研究では、ストキャスティック磁場構造におけるプラズマの異常輸送を考察する。また乱流-乱流遷移モデルを適用し、その静的理論を発展させ動的変動モデルと結びつける。そしてプラズマの崩壊の時空間構造変化を解析する。あわせて実験観測と比較することを目的とする。以下に、本論文の要旨を述べる。

第 1 章では、本研究における目的とその概要を述べた。

第 2 章では、崩壊を伴う鋸歯状振動と ELMs に関する従来の実験及びそのモデル理論を示し、比較研究を行った。その結果、従来の理論モデルでは、特に崩壊の突発的発生を説明することが困難であったことを示した。また、有望と考えられる乱流-乱流遷移モデル理論の概要を述べた。

第 3 章では静的なストキャスティック磁場構造中におけるプラズマの輸送解析を行った。ボルツマン方程式において、ストキャスティック磁場構造の効果を準線形近似を用いて導入することにより、輸送行列を新たに定式化した。輸送行列には自己無撞着な両極性電場の効果を陽に取り入れた。これらの定式化により、温度勾配や電場が粒子の流れを駆動するなどの熱電効果を表現することが始めて可能となった。さらに得られた輸送行列を用い、両極性電場を考慮して密度や温度及び電場の輸送方程式を解き、それらの空間構造を得た。ストキャスティック磁場構造中では温度は平坦化し、空間的に双曲線型の電場が発生することを示した。

第 4、5 章において、ヒステリシス特性を持つ乱流-乱流遷移モデルとストキャスティック磁場構造の動的発展過程を結びつけ、一次元熱輸送方程式に導入しプラズマの崩壊現象の解析を行った。

第 4 章では、プラズマ内部の鋸歯状振動現象につい

て解析した。ヒステリシス特性を持つ遷移モデルを熱伝導係数の変化として一次元熱輸送方程式に取り入れ数値解析を行い、温度分布の遷移に伴う変化や遷移発生場所の径方向への伝播などを求めた。その結果ストキャスティック磁場領域の急速な広域化が生じることを示し、それに伴い温度崩壊を伝播する現象 (雪崩現象) が存在することを新たに示した。また、崩壊の時間スケールは $10\mu\text{s}$ のオーダーである事、内部での電流分布はほとんど変化しないにも拘わらず温度が大規模に変化する事を示した。長時間の発展も解析し、温度が鋸歯状に振動する事を示した。これらの解析に基づき、この理論モデルは実験結果と矛盾せずその現象を定性的に説明できることを始めて示した。

第 5 章では、周辺プラズマの領域における ELMs (特に giant ELMs と呼ばれるもの) についての解析を行った。遷移モデルを第 4 章と同様に導入し、一次元熱輸送方程式を数値的に解き、温度分布の崩壊過程などを調べた。その結果、ストキャスティック磁場領域の急速な広がりに伴う温度崩壊の伝播 (雪崩現象) や温度崩壊時のエネルギーバーストの存在を明らかにした。また、このモデルでは温度変動が打ち消しあう場所 (ピボット・ポイント) が現れ、その位置が伝播する事を示した。解析結果は実験結果と対応することも示した。

第 4、5 章の解析結果から、従来までは全く別の理論モデルで研究されてきた二つの崩壊現象を統一的な遷移理論モデルで説明し得る事を明らかにした。

第 6 章では、本論文の総括および、今後に残された研究課題について述べた。

論文調査の要旨

制御熱核融合を実現させるためには、高温のプラズマを長時間しかも安定に閉じ込める事が必要とされる。プラズマ閉じ込めの研究は世界的に精力的に行われてきており、最近ではトカマク型装置を用いた磁場閉じ込め方式において、入力と核融合出力が釣り合う条件 (臨界条件) に近いプラズマを得るまでに至っている。しかし、異常輸送や崩壊現象と呼ばれる現象が閉じ込め状態を厳しく制限しているなど、臨界プラズマを得るためには解決すべき問題が数多く残されている。

崩壊現象には、加熱下でプラズマが温度上昇と急速な降下を繰り返しながらエネルギーを間欠的に放出する鋸歯状振動や ELMs (Edge Localized Modes) がある。これらについては従来多くのモデル理論が提案されてきているが、崩壊の突発性やそのタイムスケールを説明する事はできていない。プラズマ閉じ込め性能の改善の観点から、これらの現象の物理的解明とその制御が急務であり、高温プラズマ物理の重要な研究課

題である。

本論文では、プラズマの崩壊現象に伴う異常輸送を解明するために、ストキャスティックな磁場構造のもとでの輸送問題の理論的研究を行っている。まず、異常輸送量を輸送行列を用いて新たに定式化し、それを実際の崩壊現象に適用してプラズマの分布の変化を解析している。また、静的モデル理論と乱流遷移理論を結びつけ、動的変動モデル理論に拡張し崩壊現象のダイナミクスを解析するとともに、実験観測との比較研究も行い、以下の成果を得ている。

1) まず初めに、鋸歯状振動と ELMs の崩壊過程に関し従来のモデル理論と実験結果との比較研究を行い、大半のモデル理論では崩壊の突発性のタイムスケールを説明するのは困難であることを指摘している。

2) 静的でストキャスティックな磁場構造におけるプラズマの輸送について、ボルツマン方程式から出発して輸送行列を新たに定式化している。その行列要素に自己無撞着な両極性電場の効果を取り入れ、種々の熱電効果を表現することを初めて可能にしている。さらにプラズマの輸送方程式の定常解を求め、ストキャスティックな領域ではその温度分布が平坦化し、正の電場が発生することを明らかにしている。

3) 整った磁場構造からストキャスティックな磁場構造への動的発展過程として静電乱流から電磁乱流への遷移モデルを導入し、崩壊現象の解析を行っている。すなわち、遷移の持つヒステリシス特性を熱伝導係数の変化として取り入れ、一次元熱輸送方程式を数値的に解き、温度分布の急激な変化や遷移発生点の伝播などの結果を得ている。鋸歯状振動現象については、ストキャスティックな磁場領域の急速な広域化が生じ、温度崩壊が雪崩の様に伝播する現象が存在することを新たに示している。時間発展においては、10ms 位の周期で中心温度は鋸歯状に振動するが、温度崩壊の時間スケールは10 μ s のオーダーであり、突発的発生のタイムスケールを説明できることを示している。

4) 周辺プラズマの領域に現れる ELMs に対しても温度分布の崩壊過程などについて数値解析を行い、ストキャスティックな磁場領域の急速な広域化とそれに伴う温度崩壊の伝播（雪崩現象）を示すとともに、温度変動が現れない場所（ピボット・ポイント）が存在することや、その位置が伝播する事などを新たに見出ししている。また温度崩壊時には、プラズマの外へのエネルギーバーストが現れる事も示している。

5) 以上の理論解析と実験結果との比較研究を行い、遷移に基づいたモデル理論によりそれぞれの実験結果を矛盾なく説明できること、すなわち従来までは、全く別々のモデル理論が提案され、それに沿って研究されてきた二つの崩壊現象を、統一的な遷移モデル理論

で説明し得る事を明らかにしている。

以上要するに、本論文は高温プラズマのストキャスティックな磁場構造における異常輸送理論に遷移モデル理論を導入して崩壊現象の解析を行い、崩壊の突発的な発生や崩壊に伴う雪崩現象の存在を示すなど、高温プラズマ物理について重要な知見を得ているもので、核融合科学及びプラズマ物理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られる。

最終試験の要旨

本論文に関して調査委員から(1)ストキャスティックな磁場領域の広がり方とタイムスケールの詳細、(2) 具体的実験条件で予想される領域の幅や崩壊のタイムスケールの値、(3)ストキャスティックな磁場構造になる条件、(4)両極性電場の自己無撞着な決定の仕方、(5)遷移モデルの持つヒステリシス特性とプラズマがバーストとして排出するパワーとの物理的關係、(6)実験的に得られているバーストの不規則性とモデル解析との相違点、(7)数値解法のアプローチと解の安定性、などについて質問がなされたがいずれも著者により適切な回答があった。

公聴会においては学内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。

氏 名 (本籍) 盧 革 宇 (中国)
 学 位 記 番 号 総理工博甲第259号
 学位授与の日附 平成10年3月27日
 学位論文題目 Development of New-Type Electrochemical Gas Sensors Using Stabilized Zirconia Electrolyte and Oxide Electrodes
 (安定化ジルコニア電解質と酸化物電極を用いた新規電気化学式ガスセンサの開発)

論文調査委員

(主 査) 九州大学 教授 山 添 昇
 (副 査) 〃 〃 森 永 健 次
 〃 〃 〃 持 田 勲

論文内容の要旨

最近、地球環境問題が深刻化するなかで、燃焼排気

中の環境汚染ガスの検知の重要性が益々高まっている。従来、環境汚染ガスの測定に用いられている分析機器は、大型、高価であるとともに、操作が複雑でフィードバック制御に適していない。これに対して、全固体型ガスセンサは、小型かつ安価であり、環境汚染ガスのオンライン計測、フィードバック制御、あるいは多点計測に適している。特に、固体電解質と無機塩類補助相を組み合わせたセンサは、 NO_x などの含酸素ガスに優れた検知特性を示す。しかし、補助相材料の化学安定性や熱的安定性に問題があり、高温の燃焼排気中で使用できるものは得られていない。本研究は、現在最も信頼できる固体電解質である安定化ジルコニアを主材料として、これに金属酸化物を検知電極材料と組み合わせた新型電気化学デバイスを構築し、酸化物電極材料を適宜に選択すれば、燃焼排気中の代表的なガスである NO_x 、 CO 及び水素を高温で高感度、高選択的に検知することができることを明らかにしたものである。本論文はそれらの研究成果をまとめたもので、7章より構成されている。

第1章では、環境ガスセンシングの重要性と可能性、及びこれに用いられる固体電解質ガスセンサに関する既往の研究を概説し、本研究の目的と概要を述べた。

第2章では、安定化ジルコニアと単独酸化物電極を組み合わせて、(空気, Pt | 安定化ジルコニア | 酸化物電極, 被検ガス) なるセル構造の素子を構成し、高温での水素検知特性を検討した。様々の酸化物を用いた素子のなかで、 ZnO を用いたものが水素に対して、速やかで最も高い起電力応答を示すことや、起電力が水素濃度の対数に対して直線的に変化することを見出した。共存する CO 、 NO_x 、 CH_4 及び水蒸気に妨害されず、長期安定性も良好であった。空気及び検知ガス中の分極曲線の測定から、水素中の高い起電力が混成電位に由来することを明らかにした。すなわち、この素子は基本的に酸素濃度電池であるため、空気中では出力がないが、 H_2 が存在すると ZnO 検知電極上で O_2 の電気化学的還元及び H_2 の電気化学的酸化が同時に進行して、一種の局部電池が形成され、その結果、検知極の電位が両反応の速度が等しくなる電位すなわち混成電位によりもたらされることになる。

第3章では、二つの酸化物電極を用いた(被検ガス, 酸化物 I | 安定化ジルコニア | 酸化物 II, 被検ガス) なるセル構造の素子について、高温での CO 検知特性を検討した。一つの酸化物電極を用いた前章の素子は一般に CO より H_2 に高感度であり、 CO の選択的な検知は困難である。一方、水素感度が同程度で、 CO 感度が大きく異なる二つの酸化物電極を組み合わせて、上記の素子を構成すれば、 H_2 に対する応答が相殺され、 CO を選択的に検知することができるかと予想される。

この観点から、種々の酸化物電極の組み合わせを検討した結果、 CdO と SnO_2 の組み合わせが良好な CO への感度と選択性を示すことを見出した。さらに、この素子の起電力応答が両酸化物電極における混成電位の差として現れることを確認した。

第4章では、第2章の素子構造で NO_x (NO 及び NO_2) を選択的に検知するための酸化物電極材料を検討した。13種の単独酸化物について調べた結果、 WO_3 を用いた素子が $500\sim 600^\circ\text{C}$ の温度範囲で NO 及び NO_2 に対して最も高い起電力応答を示すことがわかった。起電力応答は NO あるいは NO_2 濃度の対数にほぼ比例し、検出下限界は 600°C においても NO については数十 ppm、 NO_2 については数 ppm であった。応答は非常に迅速であり、共存する H_2 、 CO 、 CH_4 、 CO_2 及び水蒸気の影響を受けないことがわかった。また、酸化物電極に集電体として付加した Pt (主にメッシュ) には、 NO あるいは NO_2 の平衡化を促進する触媒作用があり、起電力を低下させることがわかった。

第5章では、 NO_x センサ用電極材料の探索を複合酸化物に拡大した。その結果、ペロブスカイト型酸化物は有効でないが、スピネル型酸化物が有効であること、なかでも CdCr_2O_4 は優れた電極特性を示し、 $500\sim 600^\circ\text{C}$ の温度範囲で、 NO 及び NO_2 に対して、大きな起電力応答を示すことがわかった。また、 NO_x 検知機構が NO_x の電気化学的酸化あるいは還元起因する混成電位モデルで説明できることを示した。これをもとに、素子に参照極を追加して三極構造とし、検知極と対極の間に一定バイアスを印加した状態で、検知極-参照極間の電位差を出力として取り出す検知方式を提案し、この方式では、バイアス電圧によって NO と NO_2 の相対感度を変えることができ、たとえば、それを $+100\text{mV}$ に設定すれば、ほとんど NO のみを選択的に検知することができることを明らかにした。

第6章では、前章の素子を用いた電流検出型 NO センサの可能性について検討した。検知極-参照極(対極)間にバイアス電圧を印加したとき、検知極-対極間(参照極)に流れる電流が、温度、バイアス電圧、及び NO あるいは NO_2 濃度によって大きく異なり、 $500\sim 550^\circ\text{C}$ においてバイアス電圧を $+100\text{mV}$ に設定すれば、 NO に対する速やかな電流応答が現れる。一方、 NO_2 に対する電流応答はほとんど消失することを見出した。 NO に対する電流応答は NO 濃度に比例して増加した。また、検知極と対極がともに被検ガスに露出された平板状構造の素子とすれば、酸素濃度に影響されない選択的な NO 検知ができることを明らかにした。

第 7 章では、本論文の総括及び展望を述べた。

論文調査の要旨

最近、大気環境汚染問題が深刻化する中で、主な汚染源である燃焼プロセスのクリーン化が求められている。従来、自動車や固定燃焼炉については、安定化ジルコニアを用いた空燃比センサと三元触媒の組合せによって排ガス浄化がはかられてきたが、これではまだ不十分であり、さらに徹底的な浄化が必要とされている。そのためには高温燃焼排ガス中に含まれる環境汚染ガスのオンライン、リアルタイム計測を可能とする全固体型ガスセンサの開発が不可欠である。本研究は、このような状況に鑑み、高温燃焼排ガス中でも安定な材料である安定化ジルコニアを用いた新規電気化学式センサの可能性を検討し、従来の金属電極のかわりに金属酸化物電極を用いることによって、燃焼排ガス用高感度センサが構築できることをはじめて明らかにしたものである。本研究で得られた主な成果はつぎの通りである。

1) イットリア安定化ジルコニア (YSZ) と酸化物電極を組み合わせた電気化学セル (空気, Pt | YSZ | 酸化物電極, H₂-空気) の起電力を、一連の酸化物電極について調べ、ZnO を用いたセルが高温 (600℃) において水素に対して速やかで最も高い起電力応答を示すことや、起電力が水素濃度 (50–500ppm) の対数に比例することを見出している。さらに、空気中および被検ガス中での分極曲線の解析から、ZnO 電極で H₂ の電気化学的酸化反応と O₂ の電気化学的還元反応が併発することにより混成電位が発生し、これが起電力応答として現れることを明らかにしている。

2) 片側だけに酸化物電極を用いた上記構造のセルでは、一般に CO よりも H₂ が高感度で検知され、CO の選択的な検知が困難であることから、水素感度が同程度で、CO 感度が大きく異なる二つの酸化物電極を組み合わせたプローブ型セル (被検ガス, 酸化物電極 I | YSZ | 酸化物電極 II, 被検ガス) を提案し、このセルでは H₂ への応答が相殺され、CO への選択的応答が得られると推論している。そして CdO 電極と SnO₂ 電極の組合せによって、600℃で、CO (20–4000ppm) を高感度、高選択的に検知するセンサが構築できることを実証している。

3) 片側だけに酸化物電極を付したセル構造において、NO_x 検知に適した酸化物材料を探索し、単独酸化物では WO₃ が、複合酸化物では CdCr₂O₄ が、500–600℃の温度域で、低濃度 (数 ppm–200ppm) の NO および NO₂ を検知する優れた電極特性を示すことを見出している。さらに起電力応答は NO あるいは NO₂ の濃度の対数に比例するが、その向きは異な

ることや、分極曲線の解析から、これらの応答が NO や NO₂ の電気化学的酸化や還元が関与した混成電位機構によることを明らかにしている。

4) 上記セルの酸化物電極 (検知極) 側に参照極 (Pt) を追加して三極構造とし、検知極と対極 (Pt) の間に一定のバイアスを印加した状態で検知極間の電位差を出力として取り出す検知方式のセンサを提案し、この方式ではバイアス電圧によって NO と NO₂ の相対感度を変えることができ、たとえば +100mV のバイアス電圧では、NO のみを選択的に検知することができることを実証している。

5) 三極構造のセルにおいて、検知極–参照極間にバイアス電圧を印加し、検知極–対極間の電流を出力とする電流検出型 NO センサを提案し、バイアス電圧を 100mV に設定したとき、このセルが 550–600℃において 0–200ppm の NO を安定かつ速やかに検知する一方、NO₂ や他の共存ガスの感度は極めて小さく抑えられることを実証している。さらに、プローブ型セルにすれば共存酸素ガスの濃度変化による出力変動も抑止できることを明らかにしている。

以上要するに本論文は、燃焼排ガス中のガス成分の検知を目指して、安定化ジルコニア固体電解質と金属酸化物電極を組み合わせた新規電気化学式ガスセンサの可能性を追求し、高温で H₂, CO および NO_x を高感度高選択的に検知する全固体型ガスセンサを提案、実証したもので、センサ工学、電気化学及びセラミックス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

本論文に関して調査委員から、(1) 起電力型センサのガス検知機構、(2) 電流検出型センサの動作機構、(3) 安定化ジルコニアの種類とセンサの特性の関連、(4) 酸化物電極材料の探索の指針、(5) 酸化物電極の触媒活性の影響、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得られた。

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。

以上の結果より、著者は試験に合格したものと認めた。

氏名 (本籍) 光安秀美 (福岡県)

学位記番号 総理工博甲第260号

学位授与の日付 平成10年3月27日

学位論文題目 酸化物混合伝導体–イオン伝導体を用いたデバイスと界面における伝導機構の解析

論文調査委員

(主査) 九州大学 教授 山 添 昇
 (副査) 〃 〃 筒 井 哲 夫
 〃 〃 〃 山 木 準 一
 〃 〃 〃 助教授 江 口 浩 一

論文内容の要旨

高温固体酸化物燃料電池構成材料における電極材料・電解質材料のそれ自体の物性の向上は、燃料電池の発電特性の向上に大きく貢献してきた。しかし、接合体として作成されたセルは、セル作製あるいは発電下において、電極電解質界面における第3相の形成や電極の剥離による性能の劣化が問題になっている。この固体電解質・混合伝導体を接合した導電材料のバルク内部においては、電気的には界面抵抗・電極反応などのため界面近傍に大きな抵抗を持ち、構造的には固溶・第3相の形成などのために同じく界面近傍で大きく構造が変化するという共通の部分である。しかし、これら電気的・構造的界面による影響は複雑に絡みあっており、燃料電池セル全体の発電特性の向上のためには、それぞれの伝導機構を検討することが重要である。

本研究では、燃料電池の電極・電解質界面における伝導機構の解析として、イオン伝導に着目し電子ブロックの観点から界面における電気化学的挙動を、次にセル作製及び長期運転下において生じる第3相の形成に関わる界面における結晶構造学的挙動を解析した。

第1章では、高い酸素イオン伝導性をもつ酸化物伝導体の構造・機構について述べ、その伝導機構解析法について記述した。

第2章では、イオン伝導体—混合導電体界面における電子と酸化物イオンの移動を取り扱った。燃料電池・酸素センサーなどの電気化学デバイスでは、電極・電解質界面での電極反応による電子・イオンの電荷担体の交換や、電解質内部のイオン伝導の機構がセルの出力特性に大きく影響を与えている。混合導電体におけるイオン伝導度が高い場合にはその電子伝導はYSZや、純粋なイオン伝導体により有効にブロックされる。この挙動はSOFCにおいても混合導電体を用いようとする場合、十分な電圧を得るために重要である。2相からなる電解質を用い、一方の材料で低抵抗化を、もう一方で電子伝導をブロックするというアプローチにより、低温作動化が可能となる場合も有り得る。低温でジルコニアよりもイオン伝導性が高い電子・イオンの混合導電体を電解質として用いるため、還元雰囲気下でアノード側のみでの電子ブロックにより十分な開回路電圧が得られるため、困難な緻密薄膜コートが必要でないことを明らかにした。ブロッキン

グセルは混合導電体中のイオン導電率の測定にも用いられるが、2相間界面における電極反応によってこの方法には適用制限がある。LSCや還元状態のSDCなど十分に高いイオン導電率を有するものについてのみ交流でのイオン導電率の測定が可能なることを明らかにした。

第3章では、現在電解質と有望なジルコニアよりもさらにイオン伝導性が高いセリア系酸化物を電解質として用いた2相電解質を考え、これらの固相反応の解析を行った。X線回折からセリア—ジルコニア相間では1100℃以下の温度ではセリアとジルコニアの間に固相反応は起きず、1300℃以上の反応温度でセリア相のジルコニア相への固溶が進行し、1500℃以上の温度では固相反応が完結してセリア・ジルコニア固溶体のみが観察された。セリアとジルコニアの固相反応が進行している途中である1300℃における試料の透過電子顕微鏡観察から、焼成温度1300℃の試料では両者の界面が整合した状態で反応は進行し、セリア粒子との界面のジルコニア側に格子のひずみと欠陥が生じ、セリウムが拡散して固溶体を生成する様子が観察された。TEM観察よりも、実セルに近い条件で観察できるSEM観察は、セリア・ジルコニアのどちらとも反応しないPtをマーカーとして用い、マーカー法により界面近傍の固相反応観察を行った。組成分布が観察できる反射電子像から、マーカーを基準としたセリウムのジルコニア側への固溶が観察された。また元素分析を精度を高めるため、界面近傍のEDX点分析からもセリウムのジルコニア相への固溶過程が確認できた。また、調製時にリンゴ酸を加えて得たセリア粉末は同じ焼結条件でも緻密な試料で相対密度は94%以上であった。この試料を拡散対として熱処理した試料のSEM観察では、界面で密に接しているにもかかわらず、界面に沿ったセリア側に孔が生成しており、これはCeの優先的な固溶によって界面近傍のセリアの構造破壊によるKirkendall-voidを確認した。従って、高いイオン導電性をもつセリア系酸化物とジルコニアの組み合わせにおいて、1300℃以上で固相反応が生じ始め1500℃以上では急激に固相反応が進行すること、及びセリウムのジルコニア側への拡散により第3相を生じる固相反応が起こる。本研究では固相反応解析を重視したため用いたセリア系酸化物にはYをドーブしたものを用いているが、通常、特性の良い電解質として使用されるSmドーブのセリアはYドーブのセリアよりもかなり反応性が低く、1500℃においてもジルコニアとほとんど反応せず、このSDCとYSZとを組み合わせた2層電解質は1400℃付近の温度で作製可能である。このため800℃付近の低温でのイオン伝導性をジルコニアよりも優れたセリア電解質を用いた2層電

解質セルでの、セリア支持電解質・ジルコニア薄膜を接合する上での、温度条件などを明らかにした。

第 4 章では、固体酸化燃料電池構成材料の、電解質・ジルコニア (YSZ) と電極・ペロブスカイト型酸化物 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ (LSM) との界面における固相反応解析を行った。透過電子顕微鏡を用いた観察から、1300℃以下の低温においては、界面で近接する結晶性の高い粒子同士の結合は見られたが、LSM と YSZ との顕著な固相反応および第 3 相の形成は観察されなかった。一方、1500℃以上の温度で熱処理した試料の界面では、X線回折測定から1500℃で固相反応による第 3 相 ($\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ および SrZrO_3) の形成を示した。TEM 観察から界面近傍でアモルファス状の相の形成する反応が観察され、パイロクロア相とアモルファス相は1500℃で形成した。さらに高温では、界面近傍では LSM-YSZ 混合物のアモルファス相の形成が大部分であることを確認した。このように電極材料として有望なペロブスカイト型酸化物 LSM と YSZ との固相反応では、融点の低い LSM が溶けアモルファス状の反応相を形成し、ジルコニアとの固相反応により第 3 相の核が生じ、この核が成長して第 3 相となることを示した。従ってセル作製温度は LSM の融点よりも低く抑える必要があることを明らかにした。

第 5 章では、本研究を総括した。

論文調査の要旨

酸素イオン伝導体を用いた高温固体酸化燃料電池は高効率な将来の発電システムとして期待されている。すべての部分が酸化物材料で構成されるこのデバイスでは、必ず異種金属酸化物が接した界面が存在し、構成材料自身の性能とは別に、界面での電荷の移動の難易や、第三相の形成、剥離などが発電特性を左右する。したがって界面における電極反応や固相反応の解析が極めて重要である。本論文は、この観点から、高温固体酸化燃料電池の電解質/電極材料界面、および電解質層にセリアを複合した際に形成されるセリア/ジルコニア界面をとりあげ、電極反応過程や固相反応過程の基礎的かつ詳細な解析を行ったものである。本論文で得られた主な成果は次の通りである。

1) 還元雰囲気下で混合伝導性を示すセリア系酸化物と純イオン伝導性のイットリア安定化ジルコニア (YSZ) 薄膜を積層し電解質を 2 層構造とした燃料電池セルの発電性を調べ、開回路電圧値がセル両端の酸素分圧差から導かれる理論起電力値にほぼ等しいことを見出し、YSZ の役割がセリア系酸化物の還元の防止ではなく、電子伝導のブロックであることを明らかにしている。また YSZ よりもイオン伝導性が高い混合伝導体を YSZ と積層することにより、電解質層全

体としての抵抗を減少させ、発電特性を向上させることができることを実証している。

2) セリア-ジルコニア相間の反応性を X線回折によって調べ、固相反応は1100℃以下の温度では起こらず、1300℃以上で起こること、固相反応はセリウムがジルコニア相へ固溶する形で進行することを明らかにしている。

3) 焼成温度1300℃で固相反応が途中まで進行しているセリア粒子/YSZ 粒子の界面を TEM 観察によって調べ、界面反応の進行に伴って両者の格子面が整合することや、YSZ 粒子には格子のひずみや欠陥が生じる一方セリア粒子にはそれが見られないことを明らかにし、これからセリア成分が YSZ 格子へ拡散固溶することによって界面反応が進行すると推定している。さらにセリア/YSZ 拡散対の SEM 観察によって、セリア側に界面に沿ったボイドが生成していることを認め、それがセリウムの優先的な拡散固溶による Kirkendall-void であることを明らかにし、上記の推定を確認している。

4) 固体電解質燃料電池の電解質である YSZ とカソードであるペロブスカイト型酸化物 $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$ (LSM) の界面の安定性を X線回折によって調べ、1300℃では安定であるが、1500℃以上の温度では固相反応が進行し、第三相が形成されることを見出している。さらにこの界面の TEM 観察から1300℃では固相反応の痕跡は全く見られないが、1500℃においては界面に LSM や YSZ とは異なるアモルファス状の第三相が生成していることを見出し、これによって燃料電池セルの作製温度は1500℃以下にすべきであることを固体化学的見地から指摘している。

5) 混合伝導体中のイオン導電率測定に多く用いられている電子ブロッキング法、すなわち、混合伝導体ブロックの両端に純イオン伝導体 (YSZ) を圧着して電子伝導をブロックした状態で、混合伝導体上の 2 個のイオンプローブ間の電位差からイオン導電率を求める方法について詳細な実験的検討を加え、その適用基準を明確にしている。すなわち混合伝導体が Co 系ペロブスカイト型酸化物やセリア系酸化物のように YSZ に匹敵する高いイオン導電率をもつ場合は、直流での測定によってイオン導電率をほぼ正しく評価できることや、さらに交流インピーダンス法によれば、イオンプローブ-混合伝導体間の電極反応の影響を取り除くことができ正確なイオン導電率が測定できることを実証している。一方、LSM のようにイオン導電率が低い場合は電子ブロック材/混合伝導体の界面での電極反応による妨害が起こって、イオン導電率測定が事実上不可能になることを指摘している。

以上、要するに本論文は、高効率でクリーンな発電

システムとして期待されている固体酸化燃料電池について、異種金属酸化物の接合界面における電極反応や電気伝導、および拡散による固相反応の詳細な解析をおこない、燃料電池の長期運転化および低温作動化に資する多くの知見を明らかにしたものであり、電気化学、無機材料化学および固体化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。

最終試験の結果の要旨

本論文に関して調査委員から、(1) TEM による界面の化学組成の定量的評価の妥当性、(2) Ce の固溶に関する SEM 観察と TEM 観察の関連、(3) TEM 観察試料の作製法、(4) TEM 観察におけるアモルファス相の同定法、(5) 電子ブロック材/混合伝導体界面での漏れ電流の影響、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得られた。

また、公聴会において、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。

以上の結果より、著者は試験に合格したものと認められた。



氏名(本籍) 上原雅人(鹿児島県)
 学位記番号 総理工博甲第261号
 学位授与の日附 平成10年3月27日
 学位論文題目 構造材料の再結晶に及ぼす粒界の効果に関する研究

論文調査委員

(主査) 九州大学 教授 沖 憲 典
 (副査) " " 阿 部 弘
 " " 高 木 節 雄
 " " 助教授 中 島 英 治

論文内容の要旨

近年、構造材料の特性を向上させるために、再結晶による集合組織の制御が盛んに行われている。再結晶において、結晶粒界は核の生成サイトや粒生長の担い手(粒界移動)として重要な役割をもつ。粒界の性質は粒界構造によって異なることが知られているが、再結晶における粒界の挙動について粒界構造の観点から論じている研究は少なく、粒界の挙動と粒界構造の関係については不明な点が多い。本研究では、方位制御した種々の双結晶を用いて、再結晶核の生成や粒界移動挙動を調べるとともに分子動力学法により粒界構造を検討し、再結晶における粒界の挙動と粒界構造との

関係を考察した。

以上のような研究目的のもと、本論文は以下に示す8章から構成されている。

第1章の序論では、再結晶現象における粒界の挙動に関する研究の背景と問題点、本研究の目的および論文構成について述べた。

第2章では、本研究で行った実験方法と、粒界の性質を把握するための粒界構造の記述法(対応格子理論と構造ユニットモデル)について述べた。

第3章では、一次再結晶における粒界の影響を調べるために、Fe-3wt%Si 固溶体合金の2種類のねじり粒界(小角粒界と $\Sigma 9$ 対応粒界)を有する双結晶について圧縮試験を行った後再結晶を施し、2つの粒界の再結晶挙動を比較検討した。その結果、結晶粒界からの再結晶粒の生成はひずみ誘起粒界移動によって起きることが明らかとなった。また、その粒界移動速度は粒界によって大きく異なり、 $\Sigma 9$ 粒界は粒界易動度が大きいために優先的な再結晶粒の生成サイトになるが、小角粒界は粒界易動度が小さく、結晶粒内に比べて優先的な再結晶粒の生成サイトにはならないことが明らかとなった。

第4章では、固溶体合金における粒界移動と粒界構造の相関を調べるために、Fe-3wt%Si 固溶体合金の小傾角粒界の粒界移動速度を評価し、過去に報告されている $\Sigma 9$ 対応粒界や $\Sigma 51$ 粒界と比較検討した。その結果、小傾角粒界も他の粒界と同様に、1473~1623K では粒界拡散に律速され、1198~1248K では固溶原子である Si の拡散に律速されることが明らかとなった。また、小傾角粒界の粒界易動度は1473~1623K では $\Sigma 9$ 対応粒界の約 $1/8 \sim 1/7$ 、 $\Sigma 51$ 粒界の $1/15$ 程度であり、1198~1248K では $\Sigma 9$ 対応粒界の約 $1/3$ 、 $\Sigma 51$ 粒界の $1/2$ 程度であった。これは粒界拡散速度や固溶原子である Si との相互作用に起因すると考えられる。

第5章では、固溶体合金の粒界移動に及ぼす固溶原子の効果について調べるために、Si 濃度の異なる Fe-Si 固溶体合金の $\Sigma 9$ 対応粒界と小傾角粒界の移動速度を測定し、易動度に及ぼす Si 濃度の影響について比較検討した。その結果、粒界拡散の律速される1623Kにおいては $\Sigma 9$ 対応粒界と小傾角粒界のどちらも明瞭な Si 濃度依存性を示さず、粒界移動が Si の拡散に律速される1223Kにおいては $\Sigma 9$ 対応粒界と小傾角粒界のどちらも明瞭な Si 濃度依存性を示し、濃度が高いほど易動度は小さくなることが明らかとなった。明瞭な Si 濃度依存性を示した1223Kにおける小傾角粒界の易動度は Si 濃度の逆数に比例することが明らかとなった。また、 $\Sigma 9$ 対応粒界の粒界易動度における Si の影響は、濃度が低いときは小傾角粒界に比べて小さく粒界易動度は小傾角粒界よりも大きくなるが、

ある濃度以上になると Si に強く影響を受けて粒界易動度は小傾角粒界よりも小さくなることが明らかとなった。これは、第 4 章の結果を支持するものである。

第 6 章では、粒界移動速度の粒界面方位依存性を検討するために、Fe-3wt%Si 固溶体合金の $\Sigma 9$ 対応粒界と $\Sigma 5$ 対応粒界の様々な面方位をもつ粒界の移動速度を測定した。その結果、 $\Sigma 9$ 対応粒界は粒界移動速度の粒界面方位依存性を持たないが、 $\Sigma 5$ 対応粒界は粒界面が $\{210\}$ 面に近いほど移動速度は大きくなり $\{310\}$ 面に近いほど移動速度は小さくなるという強い粒界面方位依存性を持つことが明らかとなった。これは、 $\{210\}$ $\Sigma 5$ 対称傾角粒界と $\{310\}$ $\Sigma 5$ 対称傾角粒界の粒界易動度が著しく異なるためであり、両者の相違は粒界の芯への Si の粒界偏析量に影響されると推察される。

第 7 章では、分子動力学法によって純鉄の $\langle 110 \rangle$ 対称傾角粒界の粒界構造や粒界エネルギーを系統的に求め、粒界構造と粒界移動の関係を考察した。その結果、純鉄の $\langle 110 \rangle$ 対称傾角粒界の粒界構造は、 $\{110\}$ $\Sigma 1$ (単結晶)、 $\{111\}$ $\Sigma 3$ (傾角, 70.53°)、 $\{112\}$ $\Sigma 3$ (傾角, 109.57°)、 $\{001\}$ $\Sigma 1$ (単結晶) を基本粒界として、構造ユニットモデルを用いて記述できることが明らかとなった。このモデルを用いることにより様々な粒界の物性の評価が容易になると考えられる。また、小傾角粒界と $\Sigma 9$ 対応粒界について粒界構造を比較した結果、粒界移動が粒界拡散に律速される高温域で $\Sigma 9$ 対応粒界の粒界易動度が小傾角粒界より大きいのは、粒界芯における原子の密度が $\Sigma 9$ 対応粒界の方が小さく粒界拡散速度が大きくなるためであることが明らかとなった。また、粒界移動が Si 原子の拡散に律速される低温域での粒界易動度において、Si 濃度が低いとき小傾角粒界より $\Sigma 9$ 対応粒界の方が易動度が大きいのは、粒界周りのひずみ場が小傾角粒界より $\Sigma 9$ 対応粒界の方が小さいためであることが明らかとなった。

第 8 章では、本研究で得られた結果を要約し、総括とした。

論文調査の要旨

近年、構造材料の特性を向上させるために、再結晶による集合組織の制御が盛んに行われている。再結晶において、結晶粒界は核の生成サイトや粒生長の担い手 (粒界移動) として重要な役割をもつ。粒界の性質は粒界構造によって異なることが知られているが、再結晶に及ぼす粒界の効果について粒界構造の観点から論じている研究は少ない。ゆえに、粒界における再結晶核の生成や粒界の移動挙動と粒界構造の関係を詳細に明らかにすることは非常に重要である。

本研究は、方位制御した Fe-Si 固溶体合金の種々の双結晶を用いて、粒界における再結晶核の生成や粒界移動挙動を調べるとともに分子動力学法により粒界構造を検討し、再結晶に及ぼす粒界の効果と粒界構造との関係を考察したものである。本研究で得られた主な知見は以下の通りである。

1) 種々のねじり粒界を有する双結晶を用いて再結晶挙動を検討し、粒界からの再結晶核の生成はひずみ誘起粒界移動によって生じること、その粒界移動速度は粒界の種類によって大きく異なり、小角ねじり粒界の移動速度は非常に小さく、再結晶核の優先的な生成サイトにならないことを見出している。また、粒界による移動速度の相違の要因には、駆動力である粒界に蓄積されるひずみエネルギーと粒界の易動度が考えられるが、粒界の易動度の方が大きな効果をもつことを明らかにしている。

2) 固溶体合金の粒界移動機構は二種類に分類することができ、固溶原子である Si の拡散が追従できるような低速の粒界移動は Si の固有拡散に律速され、Si の拡散が追従できない高速の粒界移動は粒界拡散に律速されることを明らかにしている。さらに、小傾角粒界と $\Sigma 9$ 対応粒界の易動度の Si 濃度依存性を比較し、粒界の種類によって Si 原子との相互作用が異なることを指摘している。

3) 分子動力学法により純鉄の粒界構造を求め、粒界易動度は粒界の芯構造やその周りのひずみ場と関係があることを示している。すなわち、 $\Sigma 9$ 対応粒界は粒界芯における原子の密度が小さいために粒界拡散係数が大きくなること、また、小傾角粒界はその周りのひずみ場が大きく Si との相互作用が大きくなることを見出している。さらに、純鉄の $\langle 110 \rangle$ 対称傾角粒界の粒界構造や粒界エネルギーを系統的に評価し、純鉄の粒界構造はある基本粒界を構成する構造ユニットの組み合わせで記述できることを示し、このモデルで様々な粒界の形態的特徴を予測できることを実証している。

以上要するに、本論文は Fe-Si 固溶体合金の種々の双結晶を用いて、粒界における再結晶核の生成機構や粒界の移動機構を実験及び分子動力学法により系統的に解明し、粒界における再結晶核の生成や粒界移動挙動と粒界構造の関係を明らかにしたもので、材料組織学や計算材料科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。

最終試験の結果の要旨

本論文に関して調査委員から、(1) Fe-Si 固溶体合金の双結晶試料における転位のすべり系、(2) 粒界移動を律速する不純物の拡散形態、(3) 粒界易動度にお

ける粒界芯への不純物の偏析の影響, (4) 粒界構造の数値計算に用いた原子間ポテンシャルの特徴, などについて質問がなされたが, いずれも著者によりの確な回答がなされた。

また, 公聴会においては, 学内外から多数の出席者があり, 活発な質問が行われたが, 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。

~~~~~

氏名(本籍) 藤井克彦(山口県)  
 学位記番号 総理工博甲第262号  
 学位授与の日附 平成10年3月27日  
 学位論文題目 バナジウムおよびニオブ中に溶解した水素同位体の電位勾配下における拡散および不純物効果に関する研究

論文調査委員

(主査) 九州大学 教授 杉崎昌和  
 (副査) 〃 〃 沖憲典  
 〃 〃 〃 本岡輝昭

### 論文内容の要旨

原子力工学の分野においては核分裂炉および核融合炉などの安全性評価および炉心材料の挙動解析の観点から金属材料中の水素同位体の拡散挙動の知見がしばしば重要となる場合があり, 各種金属中における水素同位体の拡散に関する実験データの蓄積およびそれらの原子論的機構解明が行われてきた。これらの研究を通して, 拡散機構の解明のためには濃度勾配を駆動力とする通常の拡散のデータ以外にも温度勾配や電位勾配を駆動力とする拡散のデータも不可欠であることが認識されるようになり, 現在では温度勾配および電位勾配下での拡散のデータが要求されるようになってきている。特に, 電位勾配下での拡散のデータは金属中における水素同位体と伝導電子との相互作用に関する知見を得るために不可欠のものであり, そのデータの蓄積が特に望まれている。

本研究はこれらの状況を踏まえて, 核融合炉材料として重要となるニオブおよびバナジウム金属中の水素同位体の電位勾配下での拡散をその同位体依存性に注目して調べるとともに, 特にバナジウム中に不純物として含まれるジルコニウムのトラップ効果を調べたものである。本論文は以下の5章から構成されている。

第1章では, V族金属(バナシウム, ニオブ, タンタル)中の水素同位体の電位勾配下での拡散(電界拡散と呼ばれる)および拡散係数に対する不純物効果に

関する従来の研究報告を紹介し, その問題点を指摘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, 電界拡散を特徴づける水素同位体の見かけの電荷である“有効電荷”を非平衡熱力学により定義した後, バナジウムおよびニオブ中の軽水素およびトリチウムについて測定した結果について述べた。本測定よりこれらの金属中では水素同位体の有効電荷に  $Z^*(T) > Z^*(H)$  という同位体依存性の傾向が見られ, この同位体依存性はニオブの場合にはあまり大きくないが, バナジウムの場合には顕著なものであることを明らかにした。また, 有効電荷の温度依存性の解析より, ニオブの場合には直接電荷は軽水素およびトリチウム共に0.6となり, バナジウムの場合には軽水素で1.2, トリチウムで0.6となることを明らかにした。

第3章では, バナジウム中に不純物として存在するジルコニウムの水素同位体の有効電荷に対する影響を実験的に調べた結果を述べた。種々の水素濃度における軽水素の有効電荷を測定した結果, 水素濃度が低くなるほど有効電荷が小さくなることを見出した。このような有効電荷の水素濃度依存性は試料中に不純物として含まれるジルコニウムによる拡散のトラップ効果を考慮することにより定性的に説明できるが, 単一種のトラップサイトモデルでは十分定量的に説明できないことを示した。これらの結果より, 本実験で測定された有効電荷の水素濃度依存性を説明するためには, 異なるトラップエネルギーを有する複数種のトラップサイトを考慮するか, もしくは有効電荷そのものに対する不純物効果を考慮しなければ説明できないことを指摘した。

第4章では, バナジウム中に不純物として含まれるジルコニウムの水素同位体の拡散に対するトラップ効果を実験的に調べるため, トリチウムのトレーサー拡散係数の水素濃度依存性を測定した結果を述べた。トレーサー拡散係数は水素濃度の減少と共に小さくなり, 不純物による拡散のトラップ効果が存在していることが確認できた。拡散係数のアレニウスプロットおよび拡散係数の水素濃度依存性の解析より, 実験に用いた試料中には異なるトラップエネルギーを持つ複数種のトラップサイトが存在しており, これらのトラップサイトのトラップエネルギーは0.36eVおよび0.15eVであることを明らかにした。また, これらのトラップサイトを形成しているものはジルコニウムおよびジルコニウムと酸素や窒素のような格子間不純物とが複合したものであることを結論した。

第5章では総括として本研究の成果をまとめた。

### 論文調査の要旨

原子力工学の分野においては, 核分裂炉や核融合炉

などの安全性評価および炉心材料の挙動解析の観点から、金属材料中の水素同位体の拡散挙動の知見が重要となり、各種金属中における水素同位体の拡散に関する実験データの蓄積およびそれらの理論的解析が行われてきた。これらの研究を通して、濃度勾配を駆動力とする通常の拡散のみならず温度勾配や電位勾配を駆動力とする拡散のデータも拡散機構の解明のために不可欠であることが認識され、現在では温度勾配および電位勾配下での拡散について実験的研究が要求されている。特に、電位勾配下での拡散のデータは金属中における水素同位体と伝導電子との相互作用に関する知見を得るために不可欠のものであり、その蓄積が望まれている。本研究はこれらの状況を踏まえて、核融合炉材料として重要視されているニオブおよびバナジウム金属中の水素同位体の電位勾配下での拡散をその同位体依存性に注目して調べるとともに、特にバナジウム中に不純物として含まれるジルコニウムのトラップ効果を明らかにしたものである。本研究で得られた主な成果は次の通りである。

1) 電位勾配下での拡散を特徴づける水素同位体の見かけの電荷である“有効電荷”をバナジウムおよびニオブ中の軽水素およびトリチウムについて測定し、これらの金属中では水素同位体の有効電荷に  $Z^*$  に  $Z^*(T) > Z^*(H)$  という共通の傾向があること、この同位体依存性はニオブの場合にはあまり大きくないが、バナジウムの場合には顕著であることを明らかにしている。有効電荷の温度依存性の解析より、ニオブの場合には直接電荷は軽水素およびトリチウムともに 0.6、バナジウムの場合には軽水素で 1.2、トリチウムで 0.6 となることを見出している。

2) 不純物として 0.33at% のジルコニウムを含むバナジウム試料中の軽水素の有効電荷が顕著な水素濃度依存性を示すことを明らかにしている。さらに、この水素濃度依存性を拡散のトラップ効果で説明することを試み、単一種のトラップサイトモデルでは定量的に説明できず、異なるトラップエネルギーを持つ複数種のトラップサイトを考慮するか、もしくは有効電荷そのものに対する不純物効果を考慮しなければならないことを指摘している。

3) 上記のジルコニウム不純物を含むバナジウム試料中のトリチウムのトレーサー拡散係数は水素濃度の減少とともに小さくなり、拡散係数のアレニウスプロットも顕著な水素濃度依存性を示すことを見出している。また、これらの水素濃度依存性を数値解析し、実験に用いた試料中には異なるトラップエネルギーを持つ複数種のトラップサイトが存在しており、トラップエネルギーは 0.36eV および 0.15eV であることを明らかにしている。さらに、このトラップサイトモデル

は有効電荷の水素濃度依存性と温度依存性を定量的に説明できることを示している。また、これらの 2 種類のトラップサイトの内、一つはジルコニウムによるものであり、他方はジルコニウムと主に格子間不純物である酸素もしくは窒素とが複合したものである可能性を指摘している。

以上要するに、本論文は核融合炉材料として重要なニオブおよびバナジウム金属中の水素同位体の電位勾配下での拡散をその同位体依存性に注目して調べるとともに、バナジウム中に不純物として含まれるジルコニウムによる水素の拡散に対するトラップ効果を明らかにしたものであり、原子炉材料学および金属材料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

本論文に関し調査委員から、(1) 有効電荷の実験誤差と同位体依存性の有意性、(2) ニオブおよびバナジウムの電気伝導の機構と摩擦電荷の正負との関係、(3) バナジウムで得られた直接電荷の同位体依存性の解釈、(4) 直接電荷が +1 を超える解析結果の解釈、(5) 不純物による水素のトラップ機構、等について質問が行われたが、いずれも著者からの回答は適切であった。

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。

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) 磯 部 兼 嗣 (宮崎県)  
 学 位 記 番 号 総理工博甲第 263 号  
 学位授与の日附 平成 10 年 3 月 27 日  
 学位論文題目 トリチウムマイクロオートラジオグラフィによるジルコニウム合金の水素吸収機構の研究

#### 論文調査委員

(主 査) 九州大学 教授 杉 崎 昌 和  
 (副 査) “ “ “ 森 永 健 次  
 “ “ “ “ 西 川 正 史

### 論文内容の要旨

近年、軽水炉燃料の高燃焼度化に伴い、燃料被覆管材料であるジルコニウム合金(ジルカロイと呼ばれる)が冷却水により酸化腐食を受ける際の水素吸収量を低減化することが求められている。ジルカロイの水

素吸収量は析出物 ( $Zr(Fe,Cr)_2$ ,  $Zr_2(Fe,Ni)$ ) の粒径が大きいほど増大することが知られているが、析出物が水素吸収特性に影響を与える機構は未だ解明されていない。

本研究は、三重水素（トリチウム）を用いたマイクロオートラジオグラフィによりジルカロイ中の水素の分布と微細組織との関係を調べ、水素吸収過程における析出物の役割を明らかにしようとするものであり、7章から構成されている。

第1章では、ジルカロイの水素吸収特性に関する従来の研究をまとめると共に、本研究の目的を述べた。

第2章では、トリチウムマイクロオートラジオグラフィの原理と特徴について述べると共に、トリチウムから放出される $\beta$ 線のジルカロイおよび酸化膜中の飛程から、トリチウムマイクロオートラジオグラフィで得られる空間分解能について評価した。

第3章では、軽水中であらかじめ厚さ約 $3\mu m$ の酸化膜を形成させたジルカロイ試料中に、陰極電解法により室温でトリチウムを導入し、その分布をマイクロオートラジオグラフィで観察した結果を述べた。酸化膜及びその付近の下地ジルカロイ中では、水素が析出物中に高濃度に集積していることを見出し、析出物が酸化膜母相であるジルコニアやジルカロイの母相であるジルコニウムに比べ著しく水素を吸収しやすい性質を持つことを明らかにした。酸化膜から約 $10\mu m$ 以上離れた下地ジルカロイ中では、析出物以外にも結晶粒界に水素が集積していることを見出した。水素が結晶粒界に集積しているのは、ジルコニウム水素化物 ( $ZrH_2$ ) が結晶粒界に優先的に形成されるためであることを指摘した。

第4章では、高温、高放射能濃度のトリチウム水を安全に取り扱う技術を確認し、高温のトリチウム水蒸気中で厚さ約 $2\mu m$ の酸化膜を形成させた試料についてマイクロオートラジオグラフィにより水素の分布を調べた結果を述べた。水素は酸化膜内部では析出物に高濃度に集積しているが、酸化膜表面では一様に分布していることを見出し、酸化膜表面での水素の溶解過程には析出物が影響を及ぼしていないことを指摘した。また、酸化膜表面と内部とで水素の分布の違いが見られたのは、酸化膜中に酸素ポテンシャル勾配が形成されており、酸素ポテンシャルが高い酸化膜表面では析出物が完全に酸化されているのに対し、酸素ポテンシャルが低い酸化膜内部では金属状態を保っているためであることを指摘した。さらに、下地ジルカロイ中では、水素が析出物と結晶粒界、特に粒界の三重点に集積していることを見出した。

第5章では、平均粒径 $0.6\mu m$ の析出物が存在する試料と、析出物がほとんど存在しない試料について、

酸化膜中の水素の深さ方向の濃度分布を2次イオン質量分析法により測定した結果を述べた。析出物が存在する試料では、析出物が存在しない試料に比べ酸化膜中の水素濃度が高くなっていることを見出し、この濃度差が析出物中に存在している水素の量に対応することを指摘した。また、酸化膜中に水素の濃度勾配が形成されていることを見出し、水素吸収が酸化膜中の水素の拡散過程によって律速されていることを指摘した。さらに、酸化膜中に形成されている水素の濃度勾配から水素の拡散係数を求め、析出物が存在する場合には、存在しない場合に比べ酸化膜中の水素の拡散係数が約1桁大きく見えることを明らかにした。

第6章では、第3章から第5章までに得られた結果から、ジルカロイの水素吸収過程における析出物の役割について議論した。酸化膜内部において析出物中に水素が高濃度に集積していること、析出物が存在する場合に酸化膜中の水素の拡散係数が大きく見えることから、酸化膜内部で金属状態を保っている析出物は、母相に比べ水素を高速で輸送する付加的輸送経路として働くことを指摘した。また、析出物の粒径が大きいほどジルカロイの水素吸収量が大きくなるのは、粒径が大きいほど析出物が中心部まで酸化されるのに要する時間が長くなり、より長時間析出物が水素の輸送経路として働き続けるためであると結論した。

第7章では、総括として本研究で得られた結果をまとめた。

## 論文調査の要旨

近年、軽水炉燃料の高燃焼度化に伴い、燃料被覆管材料であるジルコニウム合金（ジルカロイと呼ばれる）が冷却水により酸化腐食を受ける際の水素吸収量を低減化することが求められている。ジルカロイの水素吸収量は析出物 ( $Zr(Fe,Cr)_2$  および  $Zr_2(Fe,Ni)$ ) の粒径が大きいほど増大することが知られているが、析出物が水素吸収特性に影響を与える機構は未だ解明されていない。

本研究は、トリチウムマイクロオートラジオグラフィおよび二次イオン質量分析法によりジルカロイ中の水素の分布と微細組織との関係を調べ、水素吸収過程における析出物の役割を明らかにしたものであり、次の成果を得ている。

1) 軽水中で厚さ約 $3\mu m$ の酸化膜を形成させた後、陰極電解法により室温でトリチウムを導入したジルカロイ試料中の水素分布をマイクロオートラジオグラフで観察し、酸化膜および下地ジルコニア中では水素が析出物中に高濃度に集積していることを見出し、析出物が酸化膜母相であるジルカロイやジルカロイの母相であるジルコニウムに比べ著しく水素を吸収しやすい性

質を持つことを明らかにしている。また、下地ジルカロイ中では、析出物のみならず結晶粒界にも水素が集積していることを見出し、これはジルコニウム水素化合物 ( $ZrH_2$ ) が結晶粒界に優先的に形成されるためであると指摘している。

2) 673Kのトリチウム水蒸気中で厚さ  $2\mu\text{m}$  の酸化膜を形成させたジルカロイ試料中の水素分布をマイクロオトラジオグラフで観察し、水素は酸化膜表面では一様に分布しているが、酸化膜内部では析出物に高濃度で集積していることを見出している。この実験結果より、酸化膜表面での水素の溶解過程に析出物は影響していないこと、および酸化膜表面と内部とで水素の分布に違いが見られるのは、酸化膜表面では析出物が完全に酸化されているのに対し内部では金属状態を保っているためであること、を結論している。また、下地ジルカロイ中では水素が析出物と結晶粒界（特に粒界の三重点）に集積していることを見出し、この分布はトリチウムを陰極電解法で導入した場合と大差ないことを指摘している。

3) 平均粒径  $0.6\mu\text{m}$  の析出物が存在する試料および析出物がほとんど存在しない試料の表面に形成された酸化膜中の水素の深さ方向の濃度分布を二次イオン質量分析計により測定し、両試料中とも顕著な水素濃度勾配が形成されていることから水素吸収の律速過程は酸化膜中の水素の拡散であると指摘している。さらに、測定で得た濃度勾配から水素の拡散係数を求め、前者の場合には後者に比べ、約1桁大きい拡散係数が得られることを見出している。また、前者の試料では後者に比べ水素濃度が高くなっていることを見出し、この水素濃度の増加分は析出物中に集積している水素によるものであると結論している。

4) これらの結果を総合して、ジルカロイの水素吸収特性に析出物の存在および粒径分布が影響する機構を次のように結論している。すなわち、①酸化膜内部において析出物中に水素の高濃度で集積していること、および析出物が存在する場合に酸化膜中の水素の拡散係数が大きく見えることから、酸化膜内部で金属状態を保っている析出物は母相に比べ水素を高速で輸送する付加的輸送経路として働いている。②析出物の粒径が大きいほどジルカロイの水素吸収量が大きくなるのは、粒径が大きいほど析出物が中心部まで酸化されるのに要する時間が長くなり、より長時間析出物が水素の輸送経路として働き続けるためである。

以上要するに、本研究はトリチウムマイクロオトラジオグラフィーおよび二次イオン質量分析法を用いて、ジルコニウム合金が水により酸化腐食される際の析出物 ( $Zr(\text{Fe}, \text{Cr})_2$  および  $Zr_2(\text{Fe}, \text{Ni})$ ) の水素吸収促進機構を明らかにしたもので、原子炉材料学および金属

材料学上寄与するところが大きい。よって本論文は博士（工学）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)酸化膜中の水素分布と水素輸送の律速過程の関連(2)酸化膜の不定比性と水素分布の関係、(3)水素化合物の析出挙動と微細の組織との関連、(4)析出物が水素を吸収する機構、(5)ジルコニウム中の酸素の溶解度と水素の溶解度との関連、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、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最終試験に合格したものと認めた。

氏名(本籍) 濱邊秀典(福岡県)

学位記番号 総理工博甲第264号

学位授与の日附 平成10年3月27日

学位論文題目 クラスタ内光励起プロトン移動のダイナミックス

論文調査委員

(主査) 九州大学 教授 西村幸雄

(副査) 〃 〃 小川禎一郎

〃 〃 〃 村岡克紀

## 論文内容の要旨

### 【序論】

水素結合は、水などの溶媒中やDNAなどの生体内において広く存在し、その構造、物性、反応性に大きな影響を及ぼしている。また水素結合したプロトンが2個の重い原子間を移動するプロトン移動は、反応座標に沿った一次元のポテンシャルでは記述できない多次元の量子論的現象として注目されている。凝縮相における分子間水素結合構造やプロトン移動は興味深い。そこで本研究では、分子内プロトン移動を生じるトロポロン(TRN)を溶質分子として、さまざまな溶媒分子MとのTRN- $M_n$  ( $n=1-3$ ) クラスタを超音速ジョット中で生成させ、蛍光励起スペクトルと分散蛍光スペクトルを測定した。TRN- $M_n$  ( $n=1-3$ ) クラスタの分子間水素結合構造およびクラスタ内プロトン移動についての議論から、凝縮相におけるプロトン移動ダイナミックスを解明することが本研究の目的である。本論文は、以下の5つの章により構成されてい

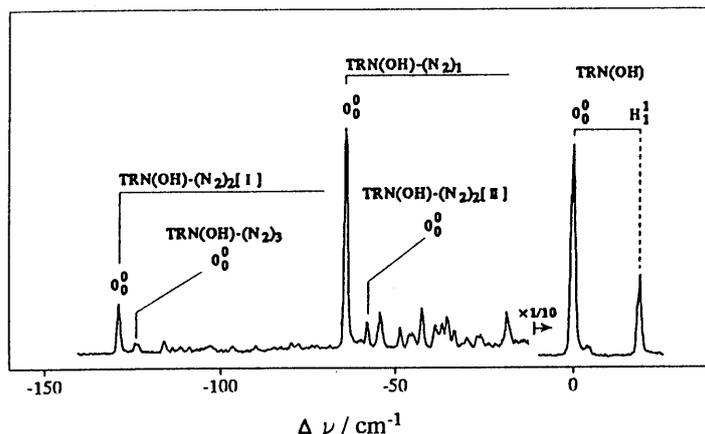


図 1 TRN-(N<sub>2</sub>)<sub>n</sub> (n=1,2) の蛍光励起スペクトル

る。第 1 章では、序論として本研究の目的と意義を述べた。第 2 章では、TRN-M<sub>n</sub> (n=1-3) ファンデルワールス (vdW) クラスターのトンネリング分裂幅の測定から、分子間相互作用がプロトン移動に及ぼす影響について考察した。第 3 章では、TRN-M<sub>n</sub> (n=1-3) 水素結合クラスターにおける水素結合ネットワーク構造について検討した。第 4 章では、分子内水素結合に関連する研究として、3-ヒドロキシトロポロン (3OHTr) の構造異性体について解析した。第 5 章では、総括として本研究をまとめた。

【実験】

試料である TRN および 3OHTr を He ガス中にシードし、パルスノズルから真空チャンバー中に噴出することで超音速分子線を得た。噴出した試料は XeCl エクシマーレーザー励起の色素レーザーで励起し、得られた蛍光を検出することで蛍光励起スペクトルと分散蛍光スペクトルを測定した。TRN-M<sub>n</sub> (n=1-3) クラスターは、溶媒 M をノズルハウジング中に導入して生成した。

【結果および考察】

A. トロポロンファンデルワールスクラスター

図 1 に、TRN-(N<sub>2</sub>)<sub>n</sub> (n=1,2) クラスターの蛍光励起スペクトルを示した。Δν=64cm<sup>-1</sup> に強く観測されるバンドを、TRN-(N<sub>2</sub>)<sub>1</sub> の 00 バンドに帰属した。また、TRN-(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub> においては、[I] および [II] の 2 つの構造異性体が存在することが明らかにされた。Lennard-Jones 6-12 ポテンシャル計算から、TRN-(N<sub>2</sub>)<sub>n</sub> (n=1,2) クラスターは図 2 に示すような安定構造であると推定した。TRN-(N<sub>2</sub>)<sub>n</sub> (n=1,2) クラスターのトンネリング分裂幅から、分子間相互作用がプロトン移動に及ぼす影響について検討した。TRN-(N<sub>2</sub>)<sub>1</sub> のトンネリング分裂幅は TRN の約半分減少し、TRN-(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub> ではトンネリング分裂は消失する。この原因は、プロトン移動モードと N<sub>2</sub> のねじれ振動

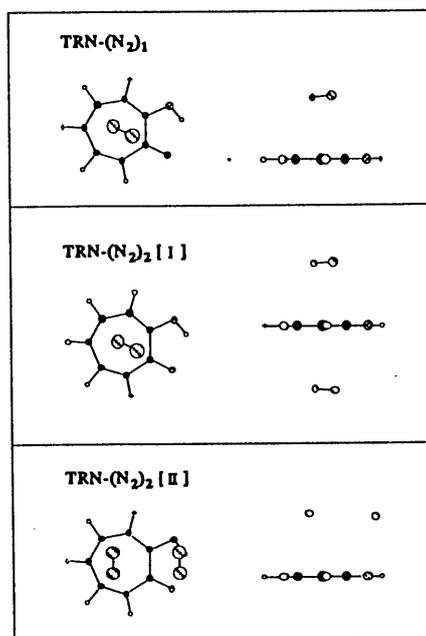


図 2 TRN-(N<sub>2</sub>)<sub>n</sub> (n=1,2) の安定構造

とのカップリングにより、プロトン移動の換算質量およびポテンシャル障壁が増加するためと考察した。同様に TRN-M<sub>n</sub> (M=CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>; n=1-3) vdW クラスターの安定構造とトンネリング分裂幅の変化の原因について議論した。

B. トロポロン水素結合クラスター

TRN-M<sub>n</sub> (M=H<sub>2</sub>O, CH<sub>3</sub>, OH, CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>; n=1-3) 水素結合クラスターの蛍光励起スペクトルと分散蛍光スペクトルを測定し、分子内および分子間振動数を決定した。測定された分子間振動数を ab initio 計算の結果と比較して、基底状態のクラスターの安定構造を推定した。図 3 に、ab initio 計算によって得られた TRN-(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> の Ring 構造および Hybrid 構造の分子間振動モードを示した。分散蛍光スペクトルの測定の結果、TRN-(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> では 38cm<sup>-1</sup> および 81cm<sup>-1</sup> の分子間振

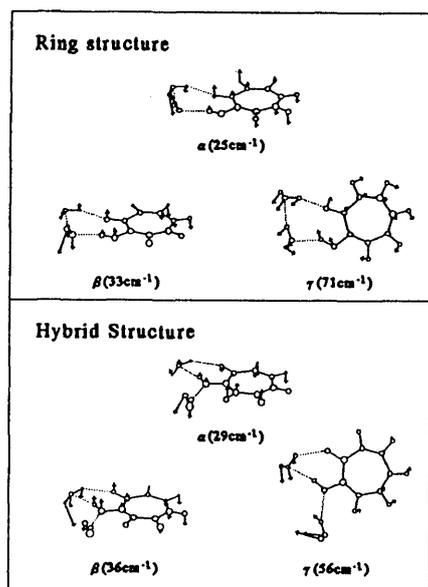


図 3 TRN-(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> の安定構造

動が観測された。これらの分子間振動数は Ring 構造の  $\beta$  および  $\gamma$  と良く一致していることから、TRN-(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> は Ring 構造であると推定した。同様に、TRN-Mn (M=H<sub>2</sub>O, CH<sub>3</sub>OH, CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>; n=1-3) 水素結合クラスターの分子間振動と安定構造について議論した。

#### C. 3-ヒドロキシトロポロンの構造異性体の解析

3OHTr においては、OH 基の配向による複数の構造異性体の存在が予想される。本研究では、ホールバーニング分光法を用いて 3OHTr の構造異性体の存在の有無について議論した。その結果、3OHTr において構造異性体は存在しないことが明らかにされた。また、3OHTr の蛍光励起スペクトルと分散蛍光スペクトルの測定から、分子内振動についての帰属を行った。

### 論文調査の要旨

水素結合は、化学・物理・生物現象において重要な役割を果たしている。水素結合を通して起きるプロトントンネリングは、反応座標に沿った一次元モデルでは記述できない量子論的現象として、実験・理論の両面から注目を集めている。凝縮相中におけるプロトントンネリングは、溶媒効果や生体内における化学反応を解明する上で重要であり、微視的な立場からプロトントンネリングに対する分子間相互作用を研究する必要性が強く指摘されている。

本研究は、典型的な分子内水素結合型分子であるトロポロン (TRN) と他の原子、分子 (溶媒: M) とのクラスター (TRN-Mn; n; 溶媒の会合数) を超音速ジェット中で生成させ、トロポロンの励起状態プロトントンネリングに対する分子間相互作用を孤立分子条

件下に明らかにしたものである。研究の主な成果は、次の通りである。

1. ファンデルワールスクラスター (M=Ar, Kr, Xe, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, N<sub>2</sub>, CO; n=1,2) の S<sub>1</sub>-S<sub>0</sub> 遷移の (0,0) バンドは、TRN の (0,0) バンドに比べてレッドシフトして観察されることを見出し、TRN と溶媒との分子間相互作用が第 1 電子励起状態において大きくなるためであると説明している。さらに、レッドシフトの大きさが溶媒分子の分極率の異方性の影響を受け、TRN と溶媒との間の分子間力の他に、溶媒の局所的な電荷分布や分子軌道の形を考慮する必要があることを提唱している。

2. Lennard-Jones (12,6) ポテンシャルを用いてファンデルワールスクラスター (n=1,2) の安定構造と安定化エネルギーを計算し、レッドシフトの大きさからクラスターの構造を決定している。その結果、TRN-(N<sub>2</sub>)<sub>2</sub> 及び TRN-(C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>)<sub>2</sub> クラスターでは、溶媒が TRN の分子面の等価な位置に上下に結合した構造 (両面構造) と、TRN の分子面の片側に 2 分子が結合した構造 (片面構造) が存在することを明らかにしている。

3. 希ガス原子とのクラスターの形成は、プロトントンネリングに対して大きな影響を与えないのに対して、炭化水素類、N<sub>2</sub>、CO とのクラスターにおいては、トンネリング分裂幅が TRN に比べて大きく減少することを明らかにしている。特に、N<sub>2</sub> とのクラスターでは TRN のトンネリング分裂幅の 50% に減少するという興味深い結果を得ている。これらの理由をクラスターの構造に基づいて考察している。その結果、溶媒分子の配向と配位数並びにクラスター内分子運動とトンネリング座標とのカップリングが、プロトントンネリングを決定する重要な因子であることを指摘している。

4. TRN の水酸基プロトンと分子間水素結合を形成する H<sub>2</sub>O, CH<sub>3</sub>OH, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO とのクラスター (n=1-3) との S<sub>1</sub>-S<sub>0</sub> 遷移は、TRN よりブルーシフトし、励起状態プロトントンネリングが阻害されることを見出している。クラスターについての ab initio 分子軌道計算と分子間振動の実験値と理論値の比較により、分子間水素結合クラスターの安定構造を推定し、プロトントンネリングが阻害される理由をクラスターの構造と関連づけて説明することに成功している。

5. 以上の結果に基づいて、トロポロンクラスターのプロトントンネリングが、(1) クラスター内における溶媒の配置と配位数、(2) 溶媒の分極率、(3) 分子間相互作用の大きさと異方性により、大きな影響を受けることを初めて明らかにしている。

以上要するに、本研究はトロポロンの励起状態プロ

トントンネリングに対する分子間相互作用に関して、超音速ジェットレーザー分光法を用いて微視的な立場から系統的に明らかにしたもので、分光学、光化学、物理化学に寄与するところが大きい。よって、本論文は、博士（工学）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) クラスタサイズの設定方法、(2) 分子間力とスペクトルシフトとの関係、(3) 分子間振動バンドの帰属、(4) クラスタとTRNのポテンシャルの差異、(5) *ab initio* 分子軌道計算法によるクラスタの構造決定の精度、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得られた。

公聴会においては、多数の出席者があり、活発な多くの質問がなされたが、著者の説明によりいずれも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られた。

氏名(本籍) 小林 繁(高知県)  
 学位記番号 総理工博甲第265号  
 学位授与の日附 平成10年3月27日  
 学位論文題目 配座柔軟性をもつ新規ビスフェノール配位子の合成研究

#### 論文調査委員

(主査) 九州大学 教授 金 政 修 司  
 (副査)       "       "       永 島 英 夫  
               "       "       "       筒 井 哲 夫

### 論文内容の要旨

複雑な3次元構造をもつ有機分子を精密に構築することのできる有用合成手法の開発は、現在の有機合成化学における緊急の研究課題である。特に、キラル分子は生命現象あるいは生体機能の発現に深く関わるが故に、エナンチオマー合成の研究は重要である。その中でも、高価な不斉源の触媒量使用を可能にする高い経済性と効率的反応の達成に必須の深い有機化学的洞察に対する魅力から、多くの有機化学者がエナンチオマー合成の究極に位置する触媒的エナンチオ選択的反応に魅了されている。このような背景に立てば、触媒的エナンチオ選択的反応の中核的役割を担うキラル触媒について、構造設計の新しい概念を提案することは大きな学術的意義をもつ。

著者は、以下の考えに基づいて、シクロペンタン環の隣接トランス位に2つの *o*-ヒドロキシフェニル基

を有する2,2'-ビスフェノール誘導体配位子構造に着目した。これは、軸不斉の2,2'-ビナフトールのもつ特徴的な  $C_2$  対称のキラル壁構造を維持しつつ、配位子に構造的柔軟性が付与されているため、種々のイオン半径をもつ金属イオンに対しても安全な金属錯体を形成することが期待される。さらに、錯体の金属イオン周りに広いキラル空間を確保でき、種々の立体的要請をもつ不斉反応の遷移状態構造に柔軟に対応できると予想できる。本論文は、このような新しい構造設計概念に基づく新しいキラル触媒の創製研究の成果をまとめたもので、全5章からなる。

第1章緒論では、各種触媒的不斉反応の報告事例を紹介して、本研究の背景、位置付け、目的、学術的意義を述べた。

第2章では、上記シクロペンタン環の1,3位を酸素原子で置換した1,3-ジオキソラン誘導体の合成と光学分割の結果をまとめた。*o*-置換ベンズアルデヒドの低原子価チタンによる還元カップリング反応、アセタール化して2,2-ジメチル-4,5-(1,3-ジオキソランジイル)-2,2'-ビスフェノールを得、(S)-*o*-メチルマンデル酸を用いるジアステレオマー法により光学分割を行ない、目的配位子の純粋なエナンチオマーを得ることができた。絶対立体化学の決定はX線結晶構造解析によった。この配位子を用いてのチタン錯体を調製する試みは、配位子が比較的容易にピナコール転位反応を起して分解するため不成功に終わったが、配位子自体がジエチル亜鉛とベンズアルデヒドとの不斉エチル化反応における触媒として働くことを見出した。エナンチオ選択性は中程度(31% ee)であったが、既知の2,2'-ビナフトールがほとんど反応加速を示さなかった事と対照的であり、この種の反応加速剤としての将来が期待される。

第3章では、ルイス酸に敏感な1,3-ジオキソラン環を安全なシクロペンタン骨格に置き換えた配位子の合成を達成するために、1,2-位に2つの *o*-ヒドロキシフェニル基をもつ1,2-ビス(*o*-ヒドロキシフェニル)シクロペンテンを構築し、その2重結合をトランス還元した後、数行程の官能基変換を経てトランス-1,2-ビス(*o*-ヒドロキシフェニル)シクロペンタン配位子を得る合成経路を検討した。まず、グルタル酸ジアリールエステル誘導体のルイス酸触媒下でのFries転位をおこなって、1,5-ジケトンである1,3-ビス(*o*-ヒドロキシベンゾイル)プロパンを得た。これは、低原子価チタンによる分子内還元カップリング反応によってシクロペンテンに誘導できたが、種々の還元反応条件下でのトランス選択的還元あるいは、プロトン酸-シランによる還元で立体選択的に生成するシクロペンタン誘導体のシス異性体を、トランス異性体に異性

化することが困難であったことから、この合成計画を大幅に変更せざるを得ないとの結論に至った。

第4章では、第3章の結果を受けて、1,2-トランス置換シクロペンタンの直接構築を目指した。すなわち、不飽和アミドのヨウ化サマリウムによるシン選択的還元カップリング反応でグルタルアミド誘導体を得、その Dieckmann 縮合によりトランスシクロペンタン骨格を構築する合成計画を検討した。N,N-ジメチル-*o*-ベンジルオキシケイ皮酸アミドのヨウ化サマリウムによる還元カップリング反応は、還元カップリング体であるジアミド生成の段階で止まらず、さらに Dieckmann 縮合反応まで反応が進行して、1,2-trans-2,3-trans-N,N-ジメチル-2,3-ビス(*o*-ベンジルオキシフェニル)-5-オキソ-1-シクロペンタンカルボキシアミドが良好な収率、高い立体選択性で生成することを見出した。その1位のアミド基を酢酸中で加水分解すると、そのまま脱炭酸してシクロペンタノン誘導体を与えるので、そのケトン基のメチレン基への還元、ベンジル保護基の接触還元による除去などの官能基変換を行って、目的とする trans-1,2-シクロペンタンジイル-2,2'-ビスフェノール配位子を合成することができた。これを *O*-メチルマンデン酸とのエステルジアステレオマーに誘導することにより、光学分割することに成功した。

第5章は本論文の総括であり、以上の結果の要約である。

## 論文調査の要旨

キラル分子は生命現象あるいは生体機能の発現に深く関わるが故に、これらの現象発現のメカニズムの解明研究およびキラル分子を利用する機能システム構築の研究などにおいて、エナンチオマー合成の必要性が益々高まっている。特に最近、有機合成反応の選択性の極限に挑むことから生み出される学術的意義と経済性の観点から、触媒のエナンチオ選択的反応が大きな関心を集めている。この反応の中核的役割を担うのはキラル触媒であり、その意味で、効率的キラル触媒構造設計の新しい概念を提案することは大きな学術的意義をもつ。本論文は、シクロペンタン環の隣接トランス位に2つの *o*-ヒドロキシフェニル基を有する2,2'-ビスフェノール誘導体配位子とその類縁体に関する合成化学的研究を展開した結果をまとめたもので、以下の重要な知見を得ている。

1. *o*-(*O*-置換ヒドロキシ)ベンズアルデヒドの低原子価チタンによる還元カップリング反応で生成する1,2-ジオールの異性体混合物のアセトンによるアセタール化、還元的脱保護、異性体分離、分割剤として(S)-*O*-メチルマンデル酸を用いるジアステレオマー

法による光学分割を経て、2,2-ジメチル-4,5-(1,3-ジオキソランジイル)-2,2'-ビスフェノール配位子を純粋なエナンチオマーとして得る効率的な合成法を開発することに成功している。この配位子の絶対配置は、X線結晶構造解析によって決定している。

2. この配位子を用いてチタン錯体触媒を調製する試みは、配位子骨格に含まれるアセタール基が比較的容易にルイス酸触媒ピナコール転位反応を起して分解するため不成功に終わった。ルイス酸性の比較的低い金属イオンを用いる触媒調製は今後の課題として残されたが、配位子自体がジエチル亜鉛とベンズアルデヒドとの不斉エチル化反応における加速剤として働くことを見出している。エナンチオ選択性は中程度であったものの、既知の2,2'-ピナフトールがほとんど反応加速を示さなかった事と対照的であり、この種の反応加速剤としての将来が期待される。

3. 上記ジオキソラン複素環のルイス酸による不安定性を解消する目的で、トランス-1,2-ビス(*o*-ヒドロキシフェニル)シクロペンタン配位子の誘導体合成を検討している。その結果、グルタン酸ジ(*p*-メチルフェニル)エステルのルイス酸触媒下での Fries 転位によって、1,5-ジケトンである1,3-ビス(2-ヒドロキシ-5-メチルベンゾイル)プロパンを合成し、低原子価チタンによる分子内還元カップリング反応によって1,2-ビス(*o*-ヒドロキシフェニル)シクロペンテンに導いた。これは、不飽和結合を Birch 還元することにより、低い立体選択性ながら、目的のキラル配位子に誘導することに成功している。一方、前述のシクロペンテン誘導体をルイス酸/シランでシス還元した後、強塩基で安定なトランス配置にエピ化することで目的配位子に誘導することができることを示した。

4. 不飽和アミドのヨウ化サマリウムによるシン選択的還元カップリング反応を利用する配位子合成法を検討している。その結果、N,N-ジメチルクロトン酸アミド(あるいはケイ皮酸アミド)のヨウ化サマリウムによる還元カップリング反応は、還元カップリング体であるジアミド生成の段階で止まらず、さらに Dieckmann 縮合反応まで反応が進行して、1,2-trans-2,3-trans-N,N-ジメチル-2,3-ジメチル(あるいはジフェニル)-5-オキソ-1-シクロペンタンカルボキシアミドが良好な収率、高い立体選択性で生成することを初めて見出した。

5. この新規反応を利用して、トランス-1,2-ビス(*o*-ヒドロキシフェニル)シクロペンタン配位子の効率的合成を達成している。まず、上記の還元カップリング反応で合成した1,2-trans-2,3-trans-N,N-ジメチル-2,3-ビス(*o*-ベンジルオキシフェニル)-5-オキソ-1-シクロペンタンカルボキシアミドの1位のアミド

基を酢酸中で加水分解した後、脱炭酸してシクロペンタノン誘導体に導き、ケトン基のメチレン基への還元、ベンジル保護基の接触還元による除去などの官能基変換を行って、trans-1,2-シクロペンタンジイル-2,2'-ビスフェノール配位子を合成することに成功した。これを O-メチルマンデル酸とのエステルジアステレオマーに誘導することにより、光学分割できる。

以上要するに、著者は本研究において、その金属錯体が柔軟な 9 員環状不斉空間を構築すると期待できる新しい C<sub>2</sub> 対称性の trans-1,2-シクロペンタンジイル-2,2'-ビスフェノール配位子およびその酸素誘導体である 2,2-ジメチル-4,5-(1,3-ジオキソランジイル)-2,2'-ビスフェノール配位子の効率的合成法を確立した。これらの成果は、有機合成化学、不斉合成化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られる。

### 最終試験の結果の要旨

本論文に関し調査委員から、(1)2,2-ジメチル-4,5-(1,3-ジオキソランジイル)-2,2'-ビスフェノールのルイス酸触媒ピコナール転位反応の機構、(2)上記配位子の光学分割と絶対構造の関係、(3)不飽和オキサゾイジノン基質とシクロペンタジエンとの Diels-Alder 反応の触媒による加速の原理、(4)ヨウ化サマリウムによる還元カップリング反応の立体選択性発現の機構、(5)2,3-ジフェニル-5-オキソ-1-シクロペンタンカルボキシアミドの立体配座と NMR における結合定数の関係、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、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られた。

氏名(本籍) 蓮尾東海(福岡県)  
 学位記番号 総理工博甲第266号  
 学位授与の日付 平成10年3月27日  
 学位論文題目 Design of NiMo Catalyst Supported on Carbon Black with Recovery Function for Highly Efficient Coal Liquefaction Process  
 回収機能を有するカーボンブラック担持 NiMo 触媒による石炭液化プロセスの高度化)

### 論文調査委員

(主査) 九州大学 教授 持田 勲  
 (副査) 〃 〃 西村 幸雄  
 〃 〃 〃 諸岡 成治

### 論文内容の要旨

オイルショックを契機として、石炭液化技術は世界各国において研究開発が活発に進められてきたが、原油価格の安定と共に、石油代替エネルギーの開発への社会的関心が薄らいでいる感がある。しかし、長期的な視点に立って、我が国を含めた世界中のエネルギー需要を考えると、非化石燃料の何れもが今後の導入見通しの不透明な現状では、石油代替として他の化石燃料、特に埋蔵量の多い石炭に依存せざるを得ないと予想される。

現在の石炭液化プロセスより得られる液体燃料は、現行原油価格に比べ割高で、また、品質も劣悪であるなど多くの問題を抱えている、これらの問題解決の方策の一つとして、液化触媒の開発が強く期待される。

現行の石炭液化プロセスで使用される触媒は鉄系触媒、及びアルミナ担持 Ni(CO)Mo 触媒が主流である。しかし、現行の鉄系触媒は安価ではあるが、活性が低いため石炭に対し 1~4% 使用し、かつ回収最利用が困難なためその廃棄量、及びコストが問題である。一方、アルミナ担持触媒は、活性は高いが高価で、又、担体が酸点を有するため石炭中に含有される無機鉱物の沈着、プレアスファルテン等の重質成分の強吸着によるコークの堆積が起り、被毒により触媒活性が低下する。従って、次世代の石炭液化触媒を設計するに当たっては、(1)高水素化・水素化分解活性(2)石炭中の硫黄や窒素等を除去する脱ヘテロ化能(3)石炭中の灰分、金属及びコーキングによる活性劣化を受けない耐金属、耐コーキング能(4)種々の石炭中夾雑物からの分離回収能等の機能が求められている。その分離能として、強磁性担体を用いる磁気分離、浮水性担体を用いる比重差分離などが考えられる。

本研究では、比重差分離型触媒の設計を目的とし、中空シェル状の高表面積、低比重の超微粒カーボンブラック; Ketjen Black を触媒担体を選択し、Ni, Mo 触媒の高分散担持法、ならびに反応系の分散法の検討による高活性の達成を究明すると共に、高オイル収率を目的とした反応条件の最適化を探索した。

以下に本論文の要旨を示す。

第 1 章では、本研究の意義・目的・及び本論文の概要を記す。

第 2 章では石炭液化反応において重要な機能である水素化活性の向上を目指し、活性金属 Ni, Mo を選択し、その担持法、担持量、活性金属塩種の選択等の触

媒調製条件の最適化を行い、ニッケル塩に  $\text{Ni}(\text{OAc})_2$ 、モリブデン塩に  $\text{MoO}_2\text{-AA}$  を用い、メタノール中で逐次含浸担持したときに最も高い水素化活性を有する触媒が調製できることを見出した。その触媒は低温低圧の比較的緩和な反応条件下でも触媒機能を発現し、市販アルミナ触媒に比べ 4 倍の高い水素化活性を有することを明らかにした。

第 3 章では、高水素化活性を示す Ketjen Black 担持 Ni,Mo 触媒 (NiMo/KB 触媒) を用いて、比較的穏和な条件での石炭液化反応における反応温度、反応水素圧力、昇温速度、反応時間、添加触媒量の影響を調べると共に、触媒回収、再使用の可能性について検討した。高い水素化活性を有する NiMo/KB 触媒は、 $440^\circ\text{C}-60\text{min}/13\text{MPa}$  の比較的穏和な反応条件下でのワイオミング炭の液化において、市販の硫化鉄触媒や  $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  触媒に比較して、約 10wt% 高いオイル収率を与えることを見出した。また、NiMo/KB 触媒は溶媒中に分散させることにより液化後残渣中から分離回収が可能で、回収後も高い液化活性を維持していることが再使用可能であることを示した。

第 4 章では、より一層の液化収率の向上、重質成分の低減を目的とし、二段反応 (低温水素化処理/高温水素化分解) を試み、その反応条件の最適化を行った。低温水素化/高温水素化分解からなる二段液化反応は、ガス収率、及びアスファルテン以下の重質成分収率を減少し、オイル収率をさらに向上させることに有効であり、NiMo/KB 触媒を用いたヤルーン炭の二段液化反応二段液化反応では約 75wt% の最高オイル収率を与えた。二段液化反応においては、第一段の低温で芳香環を十分に水素化し、第二段の高温反応において重質成分の解重合を促進するとともに、ガス生成、および重質化反応を抑制できると推察した。

第 5 章では液化溶媒添加量の低減の可能性を探り、無溶媒液化において生成するガス、及びオイル成分の分析を行うことにより、炭種によるオイル、ガス生成物の差異について調べた。高い活性を有する NiMo/KB 触媒は、無溶媒の条件下でも高オイル収率を達成し、低温水素化を組み合わせることにより約 60wt% (South Banko Coal の時最大 67wt%) 以上のオイル収率が得られた。これは、従来の液化触媒の主な役割が水素供与性溶剤の再水素化であるのに対し、NiMo/KB 触媒は石炭分子への直接的な水素供与が可能で、その強い核水素化能力により、高温での水素化分解反応を促進していると推測した。NiMo/KB 触媒を用いる新規な高効率石炭液化プロセスは、生産コストを大幅に削減できることを明らかにした。

第 6 章では本論文を総括した。

## 論文調査の要旨

現行石炭液化においては、触媒回収再利用が困難なことから、鉄鉱石、合成パイライト等が使用されている。これらの触媒は安価ではあるが活性が低く、そのため相当量の使用が必要であり、液収率は限定するばかりか、廃棄処分の問題も生じている。そこで高活性でかつ回収再利用可能な触媒の考案が強く期待されている。本研究では、中空微粒カーボンブラックを担体とした複合金属硫化物触媒を開発し、その水素化および液化触媒能、この触媒を使用した液化プロセスの合理化、触媒の回収再利用を明らかにしている。

本研究では得られた成果は以下の通りである。

1. 活性金属塩種の選択カーボンブラックへの担持法、担持量等の触媒調整条件の最適化を検討し、ニッケル塩に酢酸ニッケル、モリブデン塩にアセチルアセトナト  $\text{MoO}_2$  を用い、メタノール中で逐次含浸担持したときに最も高い水素化活性を有する触媒が調製できることを見出している。その触媒は比較的緩和な反応条件下でも触媒機能を発現し、市販アルミナ触媒に比べ 4 倍の高い水素化活性を有することを明らかにしている。
2. 高水素化活性を示すケッチェンブラック担持 NiMo 触媒 (NiMo/KB 触媒) を用いて、比較的緩和な条件での石炭液化反応に及ぼす反応温度、反応水素圧力、昇温速度、反応時間、添加触媒量の影響を調べると共に、触媒回収、再使用の可能性について検討し、高い水素化活性を有する NiMo/KB 触媒は、 $440^\circ\text{C}-60\text{min}/13\text{MPa}$  の比較的緩和な反応条件下でのワイオミング炭の液化において、市販の硫化鉄触媒や  $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  触媒に比較して、約 10wt% 高いオイル収率を与えることを見出している。使用後 NiMo/KB 触媒を溶媒中に分散させることにより、液化残渣中から分離回収が可能で、回収後も高い液化活性を維持していることを確認し、再使用可能であることを見出している。
3. より一層の液化収率の向上、重質成分の低減を目的とし、NiMo/KB 触媒を用いる二段反応の条件の最適化を試みている。低温水素化/高温水素化分解からなる二段液化反応は、ガス収率、及びアスファルテン等の重質成分収率を減少し、オイル収率をさらに向上させることに有効であり、ヤルーン炭の二段液化反応では約 75wt% の最高オイル収率を得ている。二段液化反応においては、第一段の低温で芳香環を十分に水素化し、第二段の高温反応において重質成分の解重合を促進するとともに、ガス生成、および重質化反応を抑制できると推察している。
4. 液化溶媒添加量の低減の可能性を探り、無溶媒

液化において生成するガス、及びオイル成分を分析し、炭種によるオイル、ガス生成物の差異について調べ、高い活性を有する NiMo/KB 触媒は、無溶媒の条件下でも低温水素化を組み合わせるにより、約60wt%以上のオイル収率が得られることを示している。これは、NiMo/KB 触媒が石炭分子を直接的に水素化可能で、その強い芳香核水素化能力により、高温での水素化分解反応を促進しているためと推測している。さらに無溶媒液化で生成した石炭由来の生成ガス及びオイルの構造を解析し、液化機構を議論している。これにより、NiMo/KB 触媒を用いる新規な高効率石炭液化プロセスは、生産コストを大幅に削減できることを明らかにしている。

第6章では、本論文を総括した。

以上要するに、本研究は、微粒中空カーボンブラックにニッケル、モリブデン等の複合金属硫化物を担持した回収機能を有する新規石炭液化触媒を開発し、その高い水素化ならびに液化活性により高い液化油収率を得、特に二段液化法において優れたオイル収率および無溶媒条件での液化などを達成することにより、次世代石炭液化触媒候補を提示したもので、有機工業化学、石炭工業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

本論文に関して調査委員から(1)カーボンブラックの構造と硫化物の相互作用、(2)高活性発現の機構、(3)二段液化における触媒の役割、(4)本触媒の回収再利用法、(5)ニッケルモリブデン以外の硫化物触媒の可能性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得られた。また公聴会において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発問者の理解が得られた。

以上の結果から、著者に試験に合格したものと認めた。

氏名(本籍) 岸野正裕(福岡県)  
 学位記番号 総理工博甲第267号  
 学位授与の日附 平成10年3月27日  
 学位論文題目 Hydrogen Transferring Liquefaction of Subbituminous Coals to Achieve Complete Conversion  
 水素移動液化による亜瀝青炭の完全液化の試み)

論文調査委員

(主査) 九州大学 教授 持田 勲  
 (副査) 〃 〃 西村 幸雄  
 〃 〃 〃 諸岡 成治

### 論文内容の要旨

現在の瀝青炭液化生成物中には大きく2つの液化困難な成分がある。第1は、現行の石炭液化残渣中に存在するヘキサン不溶-ベンゼン可溶成分であるアスファルテンと呼ばれる成分である。これは、石炭基準で15~20%副成する。第2は、顕微鏡下で観察される石炭中のマセラル微細組織成分中、イナート微細組織と呼ばれる成分である。これらの液化困難な成分を液化できる条件を探索し、液収率を向上することは、液化コストの削減上、重要なアプローチである。この液化を達成するためには、これらの成分の構造を明らかにし、液化を困難にしている構造要因を明らかにし、それらを克服する条件あるいは取り除く方法を探索することが必要である。

本研究では、石炭の液化条件の最適化と生成物に対する石炭の構造の影響、液化油中のアスファルテンの留出への水素化分解転換および石炭中のイナート成分の液化反応性とその向上を計る前処理について検討した。

本論文は、これらの研究の成果をまとめたもので全6章からなる。

以下に、本論文の要旨を示す。

第1章では、石炭液化の現在の研究開発の動向と本論文の概要を記す。

第2章では、部分水素化芳香族化合物を水素供与性溶剤として用い、高温短接触時間水素移動液化条件における瀝青炭の液化反応性を調べ、水素供与性濃度との関連付け議論した。これより、石炭化度の低い三池炭は1~2環の小さな芳香環がメチレン鎖で結合した構造を有しており、高温短接触時間条件が適していた。一方、石炭化度の高い大夕張炭は、2~3環の芳香環がアリル-アリル結合により結合した構造を有しており、低温での環水素化と分解反応の進行による軽質化条件が適していた。また、これらの最適条件も反応系内の供与性水素濃度が低下するに伴い、急激に水素化と逆の炭化反応が進行することが明らかにされた。

第3章では、日本の瀝青炭液化プラントで大量に生成する減圧蒸留残渣中、約50%を占めるアスファルテン成分の固体NMRを利用する修正Brown & Ladner平均分子構造解析を実施し、分子量が約500、基本単位環が1~3環で、これらがほぼフェニル結合で連結されるか、または環化縮合した構造を有していることを明らかにした。また、ナフテン構造を多少有し、メチル基は平均分子構造中に3つ有していた。これらの成分を液化成分とするため、水素化触媒存在下、接触水素化分解を実施した。450℃-60min-15MPaの条件で、プレアスファルテン成分は、ほとんど0%に、ア

スファルテン成分は、1/3まで減少させることができた。これは、石炭基準では約5%に相当する。残存するこの1/3のアスファルテン成分を、同様の構造解析を実施し、分子量は約480で多少小さくなっているが、基本単位環は、3～5環と大きくなり、これらが環化縮合した構造を有していた。また、脱ナフテン及び脱メチル化が進み、水素化分解反応を反映した構造を有していた。芳香族性指数が大変高い構造をしているため、これ以上の液化反応が進行が困難な構造であると推定した。

第4章では、3種の亜瀝青炭の水素供与性溶剤の濃度の異なる条件下での水素移動液化反応を実施した。Wabamun炭には、易液化成分と非液化成分が共存しておりは、比較的低い水素供与性濃度および反応温度で、易液化反応成分は容易に液化されるのに対して、フジニットはその形状を残したまま液化されずに残存する非液化残存成分である。しかし、Wandoan炭及びIndiana V炭では、非液化成分は大変少ないが、水素供与性濃度及び反応温度の上昇とともに液化の進む難液化成分が多量に存在していた。組織成分中、ピトリニット成分は、容易に液化される。一方、ウルミニット成分は、その含有成分に由来する蛍光反射率が高いため、イナート成分に分類されていることが、液化されることを明らかにした。さらに、フジニットはどの石炭でも残存しており、これは真のイナートである。

第5章では、石炭酸前処理及び微粉碎を施し、上述した微細組織成分高含有石炭での液化反応性を調べた。これより、難液化成分では酸前処理効果があるが、非液化成分には酸前処理効果がほとんどない。難液化成分は、セミフジニット成分とフジニット成分の1部で、酸前処理の影響を強く受け、液化反応性は向上する。非液化成分は、前述とほぼ同様フジニットの残分とミクリニット成分である。フジニット成分の液化反応性は、石炭毎に異なっていた。

第6章では、本論文の各章の概要を述べ、本論文の総括を述べた。

## 論文調査の要旨

石炭液化は、石油供給が緊縮すると予想される2010年頃迄の商業化を目指して、大型パイロットによる研究が進められているが、そこで生産される液化油のコストの一層の削減が求められている。コスト削減のアプローチとして、石炭の完全液化による液化油収率の向上、残渣処理の簡素化などがあげられる。

本研究では、石炭組織中の液化が困難な成分の判定とその活性化、部分水素化芳香族化合物を溶剤とする高温短接触時間条件での石炭種の反応性と最適条件探索、現行液化プロセスで生成する残渣油の構造と改質

反応の設計を通して、石炭の完全液化達成のための方策を検討している。本研究の主な成果は以下の通りである。

1. 石炭化度の異なる3種の石炭の部分水素化芳香族化合物を水素供与剤とする液化反応を調べ、石炭化度で規定できる構造と最適液化条件の相関を究明している。その結果、三池炭は1～2環の小さな芳香族がメチレン鎖で結合した構造を有しており、高温短接触時間条件において最大のオイル収率を与え、石炭化度の高い大夕張炭は、2～3環の芳香族がアリル-アリル結合により結合した構造を有しており、低温での環水素化と分解反応の進行による軽質化条件が適していることを明らかにしている。反応系内の供与性水素濃度が低下するに伴い、急激にレトグレシブ反応が進行し、液収率が低下することから、反応時間制御の重要性を指摘している。

2. 瀝青炭液化大型パイロットプラントで大量に生成する減圧蒸留残渣中、約50%を占めるアスファルテン成分を固体NMRを用いて改良Brown & Ladner法により、平均分子構造を解析し、分子量約600、1～3芳香環からなる基本単位環がフェニル結合で連結され、3個のメチル基と少数のナフテン環を随伴する構造を提案している。これらの平均構造をもつアスファルテン成分をオイルに変換するため、水素化触媒存在下、450℃-60min-15MPaの条件で接触水素化分解を実施し、アスファルテン成分を1/3まで減少させることに成功している。さらに、残存するアスファルテン成分に対して同様の構造解析を実施し、分子量は約580、基本単位環数が、3～5環に増大し、脱ナフテン及び脱メチル化が進み、芳香族性指数が上昇していることを見出している。このようなアスファルテン成分の軽質化には、芳香環の水素化開環が必須であることを示している。

3. 3種の亜瀝青炭と水素供与溶剤濃度を変えて液化し、これら石炭中の組織成分の液化前後の形態からその反応性を検討している。Wabamun炭には、易液化成分と非液化成分が共存しており、比較的低い水素供与性溶媒濃度および反応温度で、易液化反応成分は容易に液化されるのに対して、非液化成分であるフジニット成分はその形状を残したまま液化されずに残存することを見出している。一方、Wandoan炭及びIndiana V炭では、非液化成分は少ないが、水素供与性溶媒濃度の低下及び反応温度の上昇とともにレトグレシブ反応により難液化成分が多量に生成することを示している。ウルミニット成分は、蛍光反射率が高いため、イナート成分に分類されるが液化可能であり、一方フジニット成分はどの石炭でも残存し、真のイナート成分であることを見出している。

4. 亜瀝青炭に酸前処理及び微粉碎を施し、液化反応性の向上を検討している。難液化成分であるセミフジニット成分とフジニット成分の一部で、酸前処理のみにより液化反応性が向上するが、フジニットの残部とミクリニット成分の液化反応性は向上しないことを認めている。微粉碎のみによっても、これらの成分の液化反応性はかなり向上するが、微粉碎と酸前処理を併用すると液化反応性が低下することを認め、微粉碎後に酸洗浄する際の酸化劣化が原因であると推定している。こうした酸前処理による液化反応性の増加は組織成分中の分子間結合の解放の結果であり、微粉化による液化反応性の増加は水素供与溶剤との接触状態の向上の結果であると考察している。

以上要するに本研究は、水素移動液化における石炭の構造と最適条件の相関、水素供与能とリトグレシブ反応の進行との関係、留出油に転換しがたいアスファルテン成分の構造解明、石炭中の低反応性組織成分の同定とその改質前処理法を示し、石炭完全液化達成の方策を提示しており、有機工業化学、石炭工学に寄与するところが大きい。よって本研究は博士(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)改良 Brown & Ladner 法の信頼性と有用性、(2)石炭化度と構造、および構造と液化最適条件の関係に対する化学的証明、(3)低反応性アスファルテン成分の生成機構、(4)イナート成分の構造、(5)酸洗浄による石炭構造の変化、などについて質問がなされたが、いずれも著者からの確な回答が得られた。また公聴会において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。

以上の結果から、著者に試験に合格したものと認めた。

氏名(本籍) 川上宏子(鹿児島県)  
 学位記番号 総理工博甲第268号  
 学位授与の日附 平成10年3月27日  
 学位論文題目 置換トロポノイドと9,10-ジシアノアントラセンの光反応及びアズレンキノンの光2量化反応に関する研究

#### 論文調査委員

(主査) 九州大学 教授 森 章  
 (副査) 〃 〃 又賀 駿太郎  
 〃 〃 〃 筒井 哲夫

### 論文内容の要旨

非ベンゼン系不飽和7員環共役化合物のトロポノイドの光化学は1865年のコルヒチンの研究に始まり、1960年代に入って活発に研究された。その反応様式は多様で、置換基の種類によって大きく異なり、Woodward-Hoffmann 則の実験的な裏付けとなった貴重なデータを提供した。その後、代表的なトロポノイドであるトロポノ(1)や2-メトキシトロポノを酸性条件下で照射すると、中性条件下とは異なる生成物が得られることが報告された。さらに、1を電子受容性の増感剤である9,10-ジシアノアントラセン(DCA)存在下で照射すると、DCAから1へのエネルギー移動過程が関与した生成物のほかに、DCAと1のエキサイプレックス形成後に1からDCAへの電子移動が関わった生成物が得られることが明らかにされた。本論文では、このような背景を踏まえて、トロポノイドの電子状態を変化させるために種々の置換基を導入して、DCAとの光反応性を評価した結果と新しいトロポノイドであるアズレンキノンの光化学的な挙動を調べた成果をまとめた。

本論文は5章から構成され、第1章は緒論で、本研究の背景、目的及び意義について記述し、本研究で解決しようとする課題について述べた。

第2章では、DCAへの電子移動が母体の1よりも起こしやすくなると考えられる電子供与基を持つ3種のジメトキシトロポノ(2,5-ジメトキシ体(2)、2,7-ジメトキシ体(3)、2,3-ジメトキシ体(4))を選び、それらの光反応について述べた。その結果、2は反応せず、3からは明確な生成物が得られなかった。4からは3種の原子価異性体である1,7-ジメトキシビシクロ[3.2.0]ヘプタ-3,6-ジエン-2-オン(5)、4,5-ジメトキシ体(6)、および6,7-ジメトキシ体(7)が得られ、メトキシ基の位置によって反応性が異なった。4からの生成物分布は反応溶媒や照射波長及びDCAの有無によって異なることを明らかにした。原子価異性体7は5を改めて照射すると得られることから、5から光化学的にケテン中間体になり、このケテン中間体から熱的なCope転位で進むと30年以上も信じられていたが、このCope転位機構は間違いで、ケテン中間体から[1s,3a]機構で進むことを証明した。

第3章では、電子吸引性のプロモ原子が置換した2-プロモトロポノ(8)および2,7-ジプロモトロポノ(9)とDCAを反応させると、反応溶媒によってイオン性中間体やラジカル種の関与する置換反応が観測でき、母体1と異なる反応性を示すことを見いだした。極性溶媒中ではトロポノイドとDCAのエキサイプレックスから電子移動が起きて生成したトロポノイドカ

チオンラジカル種と DCA アニオンラジカル種が結合してイオン性中間体になり、この中間体へ共存する水やアルコールが付加して生成物を与えることを確認した。8 や 9 から DCA への電子移動は 5 - 6 kcal/mol と吸熱的であるが、後続する置換反応が不可逆なので、エネルギー的には不利であるが、電子移動は起こると解釈した。9 と DCA の反応に非極性溶媒のベンゼンを用いると、ピラジカル中間体を經由してトリプロモシクロヘキセン構造を持つ生成物 10 が得られた。この 10 のトリプロモシクロヘキセン部が溶媒に用いたベンゼンから導かれることを重ベンゼンを用いて証明した。また、重ベンゼンを用いた場合、イオン性中間体が関与した生成物も得られ、軽ベンゼンとは異なる結果を示すなどの新見解が得られた。

第 4 章では、反応性に関して全く知られていないトロポノン環とシクロペンテノン環を持つ新規トロポノイドであるアズレンキノンの光反応を検討した。3-プロモ-1,5-アズレンキノン体からは head-to-head 型の 2 量体のみが得られたが、3-メトキシ-1,5-アズレンキノンからは複数の生成物が得られたり、1,7-アズレンキノン体が光化学的に不活性であるなど、置換基や官能基の位置により反応性が異なることが判明した。一般に、ベンゾキノンで代表されるキノン類は種々のオレフィンやアセチレン類と光反応することが知られているが、アズレンキノンの場合は、アセチレン類との付加反応は起こりにくく、キノンの性質よりはよりトロポノンの性質に近いと結論した。

第 5 章では、以上の結論をまとめて総括した。

## 論文調査の要旨

一般に光化学反応では、ある官能基を選択的に励起できるため、通常の熱反応とは異なる選択律で反応が進行する。また、増感剤と呼ばれる一種の光触媒を用いると、励起された増感剤と基質の間でエネルギーの授受が起こり、直接励起と異なる光反応が可能になり得るなど、直接励起することが不可能な分子の活性化法として使われる。トロポノイドの光化学はコルヒチンの研究に端を発し、1960年代に本格的に研究された。その反応様式は多様で、置換基の種類や反応メディアによって大きく異なることが知られている。さらに、代表的なトロポノイドであるトロポノン(1)存在下で電子受容性の増感剤である 9,10-ジシアノアントラセン(DCA)に照射すると、DCA から 1 へのエネルギー移動過程が関与した生成物のほかに、DCA と 1 のエキサイプレックス形成後に 1 から DCA への電子移動が関わった生成物が得られることが明らかにされている。このような背景を踏まえて、本論文では電子状態を変化させるために種々の置換基が導入されたト

ロポノイドが選ばれ、これらと DCA との光反応生成物やそれらの生成機構と新しいトロポノイドであるアズレンキノンの光化学的な挙動について展開された研究結果をまとめたもので、次に示すような興味ある知見を得ている。

1) 電子供与基を導入した 3 種のジメトキシトロポノン(2,5-ジメトキシ体(2)、2,7-ジメトキシ体(3)、2,3-ジメトキシ体(4))の光反応性が調べられ、2 は反応しないこと、3 からは明確な生成物が得られないこと、4 からは 3 種の原子価異性体である 1,7-ジメトキシビシクロ[3.2.0]ヘプタ-3,6-ジエン-2-オン(5)、4,5-ジメトキシ体(6)、および 6,7-ジメトキシ体(7)が得られ、メトキシ基の位置によって反応性が異なることを明らかにしている。また、4 からの生成物分布は反応溶媒や照射波長及び DCA の有無によって異なることも示されている。

2) 原子価異性体 7 は 5 を改めて照射すると得られる。この種の原子価異性化反応の機構は従来ケテン中間体からの Cope 転位で説明されていたが、この生成機構では 7 から 5 の反応結果を説明できない。そこで、5 から光化学的に導かれるケテン中間体から [1s,3a]シグマトロピー機構で進む新しい機構を提唱している。

3) 電子供与基と電子吸引基を同一分子に持つプロモメトキシトロポノンからは原子価異性体やこれらの 2 次生成物が得られることを明らかにしている。

4) 電子吸引性のプロモ原子が置換した 2-プロモトロポノン(8)および 2,7-ジプロモトロポノン(9)と DCA は母体 1 と異なる反応性を示すことを見出ししている。即ち、極性溶媒中ではトロポノイドと DCA のエキサイプレックスから電子移動が起きて生成したトロポノイドカチオンラジカル種と DCA アニオンラジカル種が結合してイオン性中間体になり、この中間体へ共存する水やアルコールが付加して生成物を与えることを実証している。このとき、8 や 9 から DCA への電子移動は 5 - 6 kcal/mol と吸熱的であることを電気化学的測定から明らかにしている。しかしながら、後続する置換反応が不可逆なので、熱力学的には不利な吸熱過程ではあるが、電子移動は起こると解釈している。

5) 非極性溶媒のベンゼン中の反応では、ピラジカル中間体を經由してトリプロモシクロヘキセン体 10 を得ている。この 10 のトリプロモシクロヘキセン部が溶媒に用いたベンゼンから導かれることを重水素化ベンゼンを用いて証明している。また、重水素化ベンゼンを用いた場合、イオン性中間体が関与した生成物も得られ、ベンゼンとは異なる結果を示すなどの新見解を得ている。

6) トロポノン環とシクロペンテノン環を持つ新規ト

ロボノイドであるアズレンキノンの光反応性を明らかにしている。即ち、3-ブromo-1,5-アズレンキノン体からは head-to-head 型の 2 量体のみが得られているが、3-メトキシ-1,5-アズレンキノンからは複数の生成物が得られたり、1,7-アズレンキノン体が光化学的に不活性であるなど、置換基の種類やカルボニル基の位置により反応性が異なることを明らかにしている。これらの結果から、アズレンキノンは光化学的に見ると、キノンの性質よりはむしろよりトロポンの性質に近いと結論している。

以上要するに、本研究ではメトキシおよびジメトキシトロポンの原子価異性化反応に対する新機構の提唱や新規アズレンキノン類の光反応性の解明ならびに増感剤や反応溶媒が基質と反応するなどのトロポノイドの新しい光反応について明らかにしたもので、有機合成化学、有機構造化学、有機光化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。

### 最終試験の結果の要旨

本論文に関して調査委員会から 1) DCA とジプロモトロポンの光反応機構、2) 重水素化ベンゼンとベンゼン中における反応性や生成物分布の違い、3) アズレンキノン類の光反応に対する溶媒効果や置換基効果、4) 3-メトキシアズレンキノンから得られる 2 量体の構造決定、5) 電子吸引性のプロモ原子をトロポン環に導入した理由、6) ジメトキシトロポンのメトキシ基の位置による反応性の差、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、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。

氏名(本籍) 李 峰 (中国)  
 学位記番号 総理工博甲第269号  
 学位授与の日附 平成10年3月27日  
 学位論文題目 Synthesis and Biological Activities of 9-Deoxycotylenol Derivatives  
 (9-デオキシコチレノール誘導体の合成とその植物生理活性)

#### 論文調査委員

(主査) 九州大学 教授 森 章  
 (副査) 〃 〃 金 政 修 司  
 〃 〃 〃 桑 野 栄 一

### 論文内容の要旨

微生物由来のジテルペン配糖体コチレニン及びフシコクシンは強力な植物ホルモン様活性を有する天然有機化合物として注目を集め、特に植物生理学においては植物ホルモンの作用機序解明のための重要なツールとして利用されてきた。更に最近、フシコクシン結合タンパクが、従来哺乳動物の脳タンパクとして同定されていた14-3-3タンパク類に属することが明らかにされるとともに、このタンパク群が細胞内信号伝達に深く関わっていることが解明されつつあることに加え、分子細胞生物学における緊急かつ重要な問題を解き明かすツールとしての価値を再認識されている。

以上のような背景を踏まえ、本論文ではコチレニン類の共通のアグリコンであり、同様の活性を有するフシコカン型ジテルペノイド、コチレノールに着目した。コチレノールは5-8-5員3環性骨格を有し、中央の8員環にはトランスグリコール(8 $\beta$ ,9 $\alpha$ )が存在する。そこで、これまでに報告されている構造活性相関を詳細に解析し、グリコール部のうち9 $\alpha$ 水酸基は生理活性に重要ではないという作業仮説を導いた。本論文はこの作業仮説に基づいた9-デオキシコチレノール誘導体の合成とその生理活性評価、及び周辺領域の研究推進に貢献しうる機能化誘導体の創製に対して指針を与えるべく展開された研究結果をまとめたもので、以下の重要な知見を得ている。

本論文は7章から構成され、第1章は序論で、本研究の背景、目的及び意義について記述し、本研究で解決しようとする課題について述べた。

第2章では、既知のコチレノールの全合成と同様に、骨格中のA環部及びC環部に相当する2つのイリドイドを縮合することを合成戦略とし、A環部エポキシアルデヒドをリモネンオキシドから得る効率的な合成法を開発した。また、A環部とC環部の二塩化クロムを用いたカップリング反応には、前者のエポキシアルデヒドの還元的脱酸素化反応を併発するという問題があったが、後者アリルクロリド誘導体を低温(-20℃)下、長時間かけて前処理することで望む縮合生成物の収率を飛躍的に向上させることに成功した。これらの結果は従来反応活性種としてしか存在し得ないと考えられていたアリルクロム種が低温下には蓄積し得ることを初めて明確に示し、有機合成化学的に極めて重要な新知見である。

第3章では、標的骨格中に存在するC1-C2二重結合と3 $\alpha$ 水酸基を2,3-エポキシ-1-メシレート体の溶解金属還元によって導入し、引き続き分子内エン反応によって効率良く8員環を形成し、3環性骨格を構築した。

第 4 章では、 $8\alpha$  水酸基を酸化還元によってエピ化することに成功し、本研究で標的として設定した 9-デオキシコチレノール及びその誘導体の全合成を達成した。著者が全合成に成功した化合物は、① 9-デオキシコチレノール、② 9-デオキシ-15-ヒドロキシコチレノール及びその 15-メトキシメチルエーテル体、③ 9-デオキシ-19-ヒドロキシコチレノール及びその 19-メトキシメチルエーテル体、④ 9-デオキシ-19-ヒドロキシコチレノールをリード化合物とする数種の官能化誘導体である。また、合成した  $8\alpha$ -ヒドロキシ体、8-オキソ体、及び  $8\beta$ -ヒドロキシ体の  $^1\text{H}$  NMR スペクトルを NOE 測定を含めて詳細に検討し、 $8\beta$ -ヒドロキシ体の 8 員環部が、活性発現に不可欠な立体配座をとることを明らかにした。

第 5 章では、前章で合成した 9-デオキシ-15-ヒドロキシコチレノール及び 9-デオキシ-19-ヒドロキシコチレノールの X 線結晶構造解析によって 8 員環部のコンホメーションを明らかにするとともに、19 位水酸基へ蛍光性物質を導入した。

第 6 章では、前章までに全合成した誘導体の生理活性をレタス種子の発芽試験を行うことで評価し、9-デオキシコチレノールが強い発芽誘導活性を保持することを確認し、本研究遂行に対して掲げた作業仮説が正当であったことを自ら明確に示した。この活性評価から 15-ヒドロキシ体よりも 19-ヒドロキシ体の活性が強いという興味ある知見を得るとともに、19 位に  $\omega$ -アミノヘキサン酸残基を結合した誘導体も活性を保持することを明らかにし、19 位への官能化による機能化誘導体創製への可能性を示した。

第 7 章では、以上の結論をまとめて総括した。

## 論文調査の要旨

生理活性を持つ化合物は医薬・農薬への応用といった直接的な利用だけでなく、生体機能を解明するために重要な役割を担うことが要求される。そうした観点に立てば、さらに合目的に官能基化された誘導体の方が天然有機化合物そのものより利用価値が高いとも評価できる。微生物の代謝産物であるジテルペン配糖体コチレニン及びフシコクシンは強力な植物ホルモン様活性を有する天然有機化合物であり、特に植物生理学において植物ホルモンの作用機序解明のための重要なツールとして利用されてきた。最近、フラコクシン結合タンパクが、従来哺乳動物の脳タンパクとして同定されていた 14-3-3 タンパク類に属することが明らかにされた。これに伴って、このタンパク群が細胞内信号伝達に深く関わっていることが解明されようとしていることに加え、分子細胞生物学における緊急かつ重要な問題を解き明かすツールとしての価値が再認識され

つつある。

以上のような背景を踏まえ、本論文では標的化合物としてコチレニン類の共通のアグリコンであり、同様の活性を有するフシコクシン型ジテルペノイドのコチレノールが選ばれ、これまでに報告されている構造活性相関が詳細に解析され、グリコール部のうち  $8\beta$  水酸基が生理活性に重要であるという作業仮説が立てられた。本論文はこの作業仮説に基づいて、9-デオキシコチレノール誘導体の合成とその生理活性評価、及び周辺領域の研究推進に貢献しうる機能化誘導体の創製に対して指針を与えるべく展開された研究結果をまとめられたもので、以下の重要な知見を得ている。

1) 標的化合物中の A 環部及び C 環部を相当する 2 つのイリドイドから得ることを合成戦略とし、A 環部のエポキシアルデヒドをリモネンオキシドから得る効率的な合成法を開発している。次に、二塩化クロムを用いて A 環部と C 環部をカップリングさせているが、A 環部のエポキシアルデヒドの還元的脱酸素化反応を併発するという問題が生じた。しかしながら、C 環部の塩化アリル誘導体を低温 ( $-20^\circ\text{C}$ ) 下、長時間かけて前処理することで望む縮合生成物の収率を飛躍的に向上させることに成功し、この問題点を解決している。これらの結果は従来反応活性種としてしか存在し得ないと考えられていたアリルクロム種が低温下には蓄積し得ることを初めて明確に示し、有機合成化学的に極めて重要な新知見を提供している。

2) 標的化合物中に存在する C1-C2 二重結合と  $3\alpha$  水酸基を 2,3-エポキシ-1-メシレート体の溶解金属還元で導入し、引き続き分子内エン反応によって効率良く 8 員環を形成し、3 環性骨格を導いている。

3)  $8\alpha$  水酸基の立体化学を酸化還元によって  $8\beta$  に反転することに成功し、本研究で標的として設定した 9-デオキシコチレノール及びその誘導体の全合成を達成している。著者が全合成に成功した化合物は、① 9-デオキシコチレノール、② 9-デオキシ-15-ヒドロキシコチレノール及びその 15-メトキシメチルエーテル体、③ 9-デオキシ-19-ヒドロキシコチレノール及びその 19-メトキシメチルエーテル体、④ 9-デオキシ-19-ヒドロキシコチレノールをリード化合物とする数種の官能化誘導体である。

4) 合成した  $8\alpha$ -ヒドロキシ体、8-オキソ体、及び  $8\beta$ -ヒドロキシ体の  $^1\text{H}$  NMR スペクトルを NOE 測定を含めて詳細に検討し、 $8\beta$ -ヒドロキシ体の 8 員環部が活性発現に不可欠な立体配座をとることを明らかにしている。

5) 全合成した誘導体の生理活性をレタス種子の発芽試験を行うことで評価し、9-デオキシコチレノール

が強い発芽誘導活性を保持することを確認することによって、本研究遂行に対して掲げた作業仮説が正当であったことを自ら明確に示している。

6) 活性評価から15-ヒドロキシ体よりも19-ヒドロキシ体の活性が強いことを証明している。

7) 9-デオキシ-15-ヒドロキシコチレノール及び9-デオキシ-19-ヒドロキシコチレノールのX線結晶構造解析によって8員環部のコンホメーションを明らかにするとともに、19位水酸基へ蛍光性物質や $\omega$ -アミノヘキサン酸残基を持つ誘導体も合成している。そのうち、後者が活性を保持することを明らかにし、19位への官能化による機能化誘導体創製への可能性を指摘している。

以上要するに、本論文はコチレノールの9 $\alpha$ 水酸基は活性発現に重要でないことを幾つかの誘導体を合成することで、直接的に証明し、本来天然物が置換基を持たない19位への官能化が活性発現を妨げないことをも明らかにしている。合成研究遂行中に見出したアリルクロム種の蓄積法、フシコカン骨格の効率的構築法は有機合成化学、さらに、一連の9-デオキシコチレノール誘導体に対する活性評価は、今後周辺分野からの要請が確実に高まると予想される機能化誘導体の創製に対して重要な指針を与えたもので、有機合成化学、天然有機化学、植物生理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。

### 最終試験の結果の要旨

本論文に関して調査委員会から1) 19-ヒドロキシ体と15-ヒドロキシ体の生理活性の差の解釈、2) 19位の脱保護の際、生成するアルデヒド体の生成機構、3) 19位の置換基としてシクロヘキシル基などの環状置換基を用いる可能性、4) 蛍光性誘導体が不活性な理由、5) 8位のカルボニル基の還元に対する15および19位水酸基の影響、6) エン反応の遷移状態、7) MOM基脱保護の副生成物であるエーテル体の活性試験、8) フシコシンは植物毒素か生長活性物質か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、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。



氏名(本籍) 吉村 信次(長崎県)

学位記番号 総理工博甲第270号

学位授与の日附 平成10年3月27日

学位論文題目 負イオンプラズマ中におけるイオン波の伝播特性に関する研究

論文調査委員

(主査) 九州大学 教授 河合 良信

(副査) 〃 〃 伊藤 智之

〃 〃 〃 村岡 克紀

### 論文内容の要旨

電離層プラズマ、核融合プラズマ、プロセスプラズマ等において負イオンが存在することが知られている。また、宇宙空間に存在しているプラズマの多くは負に帯電した微粒子を含んでいる。このことから、負イオンプラズマの研究が近年プラズマ物理の重要な課題となっている。プラズマは集団的な振る舞いを行う電氣的に中性な荷電粒子群として定義されるが、その集団的振る舞いの多くは波動という形で現れる。従って負イオンプラズマ中の波動を研究することは、その基本的性質を調べる上で非常に重要である。

無磁場で無限様なプラズマを考える場合、基本的な波動として静電波である電子プラズマ波とイオン音波が存在する。そのうち低周波の基本モードであるイオン音波は電子の熱的圧力を復元力としているため、電子が移動度の小さな負イオンに置き換えられた場合、その伝播特性に大きな変化が生じることが予想される。事実、D'Angeloらによって負イオンプラズマ中のイオン音波が位相速度の異なる二つの伝播モード(fast mode, slow mode)に分かれることが示されている。しかし、これまでに行われた実験ではfast modeのみが伝播するという報告がほとんどであり、slow modeの同時伝播の報告は非常に少ない。fast modeとslow modeの同時伝播に対する理論的説明は現在までなされていないため、その解明が必要である。また、実験室プラズマにおける波動実験では波動励起に交流電圧を用いるため、同時に荷電粒子を周期的に加速し、それによる密度変調が擬似的な波として観測されることが知られている。この擬似波には、位相速度が励起周波数の1/3乗に比例して増加するfree-streamingと位相速度が励起電圧の1/2乗に比例して増加するバーストの二つが存在する。電子温度がイオン温度と同程度のプラズマや励起周波数がイオンプラズマ周波数を超える場合には、これら擬似波および高次モードの影響が考えられる。しかし、これまで負イオンプラズマ中の擬似波に関する研究は全く行われていないため、その影響を調べるのが重要である。

本研究では、Arプラズマ中にSF<sub>6</sub>ガスを導入する

ことによって生成される負イオンプラズマを対象として、まず実験室で励起されるイオン波の分散関係を詳細に調べることで擬似波の効果を明らかにし、さらに波のポテンシャルの数値計算を行うことにより fast mode と slow mode の同時伝播問題を解決することを目的としている。以下に各章の概要を示す。

第 1 章では、序論として実験室プラズマにおけるイオン波励起に伴う擬似波および負イオンプラズマ中のイオン波に関する研究の現在に至る進展を要約し、未解決な点を指摘することにより本研究の意義を述べる。

第 2 章では、本研究で対象とする電子・ $\text{Ar}^+$ ・ $\text{SF}_6$  の三成分からなる負イオンプラズマ中のイオン音波の分散関係およびランダウ減衰率に関する計算結果を述べる。巨視的なプラズマ現象の研究には、取り扱いの容易さから流体方程式が用いられる。しかし、流体論では粒子の速度空間における分布の情報が平均化されてしまうため、ランダウ減衰等を扱うことができない。ランダウ減衰について調べるためにはブラソフ方程式を用いて運動論的に取り扱う必要がある。本章では、運動論を用いて負イオンプラズマ中のイオン音波の分散関係を導出し、fast mode および slow mode の二つの伝播モードの存在を確認した。次に、それぞれのモードのランダウ減衰率を計算し、その結果 slow mode の減衰率が fast mode より常に大きいことを明らかにした。

第 3 章では、負イオンプラズマ中のイオン波の分散関係について負イオンダブルプラズマ (D.P.) 装置を用いて実験的に調べた結果を述べる。負イオン D.P. 装置は、磁気フィルターを用いて低電子温度を実現し、そこに 0.1eV 以下での電子付着断面積の大きな  $\text{SF}_6$  ガスを導入することにより負イオンプラズマの効率的な生成を可能としたものである。従って電子温度とイオン温度との比は小さくなり、励起周波数が高い場合には free-streaming の影響が考えられるが、これまで実験によってその影響は観測されていない。本実験では、D.P. 法によって励起したイオン波を負イオンプラズマ中に伝播させて干渉波形を測定することによって分散関係を調べ、前章で導いたイオン音波の分散式と比較した。その結果、低周波数において伝播する波は fast mode であるが周波数を増加させると支配的なモードが free-streaming へと変化することを見いだした。slow mode の伝播は観測されなかったが、負イオンプラズマ中において free-streaming を観測した初めての実験である。

第 4 章では、負イオンプラズマ中におけるバーストを D.P. 装置を用いて実験的に調べた結果を述べる。バーストは、前章で観測した free-streaming と同様に擬似波の一種であるが、位相速度が励起電圧の  $1/2$

乗に比例して増加するという特徴をもつ。これまでは実験室プラズマにおけるイオン波励起実験の解釈を複雑にするだけの副産物と考えられてきたバーストであるが、プラズマ診断への応用という興味深い可能性が残されている。バーストはシース中に存在するイオンの励起電圧による弾き出しであるため、イオン種はもちろんシースに関する情報も持っていると考えられる。負イオンの存在によりシースに何らかの変化が生じるならば、それはバーストの形状や速度に反映される筈である。本実験では、D.P. 装置中に挿入したグリッドに負の電圧パルスを加えることによりバーストを励起し、time-of-flight 法によってその速度を測定した。その結果、 $\text{SF}_6$  ガスの導入によりバーストの数の増加が見いだされた。イオン種の増加を仮定した場合、バーストを構成する粒子として  $\text{Ar}^+$ ・ $\text{SF}_6^+$ ・ $\text{SF}_6^+$  という三種の正イオンが考えられる。また、Alexeff らによって提案された多重擬似波の仮定を用いてシース幅の変化を評価した結果、負イオンの効果によるシース幅の増加が見いだされた。本研究は、バーストに対する負イオンの効果を観測した初めての実験である。

第 5 章では、負イオンプラズマ中における fast mode と slow mode の同時伝播問題を解決するために、運動論的分散式および波のポテンシャルの数値計算を行い、実験と比較した。過去の波動伝播実験において、その結果の解釈は  $\omega$  を複素数とし  $\kappa$  を実数と考えた初期値問題の least damped 解によってなされてきた。しかし、実際のイオン波伝播実験では周波数  $\omega$  が実数で、空間的ランダウ減衰を表す複素数の  $\kappa$  が期待される。 $\kappa$  を複素数とした運動論的分散式の数値計算の結果、slow mode の減衰率は fast mode より依然として大きい。空間的励起効率と同程度かそれ以上となることが明らかになった。fast mode と slow mode の同時伝播を観測している実験パラメータを用いて波のポテンシャルを計算した結果、励起源近くでは両モードが干渉するが、励起源から離れるに従って支配的なモードは fast mode となる。また、slow mode の励起にはイオンの流れが重要であることが明らかとなった。本研究は、負イオンプラズマ中における fast mode と slow mode の同時伝播の妥当性を初めて説明した。

第 6 章において、以上の結果を総括し今後の課題を述べる。

## 論文調査の要旨

最近、負イオンプラズマ中の波動現象がプラズマ物理のトピックスになっている。無磁場で無限様な負イオンプラズマ中には最も基本的な静電波としてイオン波が存在する。通常、イオン波の励起はプラズマ中

にメッシュグリッド（または短針）を挿入し、これに高周波電圧を印加する外部励起法により行われている。この場合、メッシュグリッドを通過するイオンが速度変調を受けるために free-streaming が存在する。また、イオン波の外部励起には、伝播速度が印加する高周波電圧の1/2乗に比例するイオンバーストの励起が伴うことがある。しかしながら、これらのいわゆる擬似波は殆どのイオン波伝播実験で無視されている。

これまでのイオン波伝播実験では、励起されたイオン波の同定は波数  $k$  を実数、角振動数  $\omega$  を複素数として導かれる分散関係により行われている。しかしながら、分散関係を満たす解は多数存在する（高次モード）が、これらは考慮されてこなかった。また、イオン波の空間的伝播を扱う場合（ $k$  を複素数、 $\omega$  を実数）には波動ポテンシャルは解析的に求められないことが知られている。

本論文は、ダブルプラズマ装置を用いて、Ar と SF<sub>6</sub> 混合ガスにより負イオンプラズマを生成し、負イオンプラズマ中のイオン波について実験および数値計算を行い、free-streaming の観測に初めて成功するとともに、イオン波の励起および伝播特性を総合的に研究したもので、以下の成果を得ている。

1) 運動論により負イオンプラズマ中のイオン波の分散関係を導出し、(i) fast mode および slow mode の二つの伝播モードが存在すること、(ii) slow mode のランダウ減衰率が fast mode に比べて非常に大きいこと、(iii) fast mode のランダウ減衰率は負イオン濃度の増加とともに急激に減少するが、slow mode のランダウ減衰率は負イオン濃度に殆ど依存しないことを指摘している。

2) 磁気フィルターを用いて約0.1eV の低電子温度プラズマを生成し、free-streaming の影響が大きくなる条件を実現することにより free-streaming の励起に成功している。すなわち、励起された波動は低周波数領域 ( $\omega/\omega_{pi} < 0.4$ , ここで  $\omega_{pi}$  はイオンプラズマ振動数) では fast mode の分散関係と良く一致するが、周波数が高くなるに従い fast mode の分散関係からずれ始め、位相速度が周波数の1/3乗に比例する free-streaming の分散関係と良く一致することを見出している。

3) メッシュグリッドに負の電圧パルスを印加することによりイオンバーストを励起し、飛行法によりイオンバーストの速度を測定している。この結果、(i) Ar ガスのみの場合はイオンバーストの速度は印加パルス電圧の1/2乗に比例すること、(ii) SF<sub>6</sub> ガスを導入すると、Ar<sup>+</sup> の他に SF<sub>6</sub><sup>+</sup>, SF<sub>5</sub><sup>+</sup> に対応するイオンバーストが励起されること、(iii) イオン波は fast mode のみが観測され、slow mode は観測されなかつ

たことを示している。

4) 負イオンプラズマ中のイオン波の励起および空間的伝播を詳しく調べるために、イオン波の波動ポテンシャルを直接数値計算している。この結果、slow mode の励起にはイオンの流れが不可欠であることを明らかにしている。すなわち、(i) イオン音波速度の20%のイオンの流れが存在すると slow mode の励起効率が fast mode のそれと同程度になること、(ii) ランダウ減衰率がイオンの流れの速度とともに小さくなることから slow mode の観測が可能となることを明らかにしている。

5) 次に、fast mode と slow mode の励起効率が同程度となるパラメータ領域でイオン波の空間的伝播を数値計算し、励起源付近では両モードが干渉するが、励起源から離れるに従い支配的モードは fast mode となることを示している。

以上要するに、本論文は負イオンプラズマ中におけるイオン波の伝播特性について実験および数値計算を行い、これまで困難とされてきた free-streaming の励起に初めて成功するとともに、負イオンプラズマ中のイオン波の励起および空間的伝播特性を明らかにしており、プラズマ物理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と認められる。

### 最終試験の結果の要旨

本論文に関して調査委員から、1. 負イオンプラズマの実現方法、2. 負イオンプラズマ中のイオン波の減衰の物理的機構、3. free-streaming の物理的モデル、4. バーストの励起法、5. fast mode と slow mode の同時励起条件、等について質問がなされたが、いずれも著者により適切な回答があった。

公聴会においては多数の出席者があり、多くの質問がなされたが、著者の説明によっていずれも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) 大窪 秀明 (鹿児島県)  
 学位記番号 総理工博甲第271号  
 学位授与の日付 平成10年3月27日  
 学位論文題目 黒鉛における重水素の挙動の反跳  
 粒子検出法による研究

論文調査委員

(主査) 九州大学 教授 蔵 元 英 一  
 (副査) " " 吉 田 直 亮  
 " " 持 田 勲  
 " " 助 教 授 佃 昇

## 論文内容の要旨

黒鉛材料はその高い耐熱性と炭素原子ゆへの低原子番号などの理由から、高い熱負荷を受ける大型トカマクプラズマ実験装置のプラズマ対向材料として使用され、プラズマ閉じ込めに非常に良い結果を与えてきた。しかし黒鉛中の水素同位体の吸収、保持、放出挙動、すなわち水素リサイクリング過程の基礎的側面は必ずしも明らかにされたとは言えない状態である。この機構を明らかにするためには、最も単結晶に近い高配向性熱分解黒鉛 (HOPG: Highly Oriented Pyrolytic Graphite) を用いて研究を進めるのが有利であり、これまでも主として basal 面を中心に研究が行われてきた。しかしこれだけでは不十分であり、basal 面に垂直な edge 面をも含めた総合的な視野に立って水素同位体の挙動に関する知見を得る必要がある。edge 面は化学的に非常に活性であると共に、原子の幾何学的配列が basal 面とは全く異なるため、水素同位体の保持・放出の挙動は当然異なると考えられ、基礎データの収集が急務である。HOPG に関して得られたデータと等方性黒鉛の結果との比較を通して、より包括的な理解が得られると考えられる。

本研究は、低エネルギー水素イオンを照射した HOPG、等方性黒鉛中の水素保持、放出に関する知見を得るために反跳粒子検出法 (ERD: Elastic Recoil Detection) を用いた。この他に X 線回折法、ラマン散乱測定法、陽電子消滅測定法なども並行して活用し、多角的な知見を得ることに努めた。反跳粒子検出法により水素濃度の深さ分布を検出できる。この研究から得られた実験結果は、ダイバータ材として黒鉛を使用する場合の重要なデータベースとなることが期待される。本論文は全 6 章から構成されている。

第 1 章では、今日までに報告された多くの黒鉛材料の照射損傷に関する報告を整理した。特に、黒鉛の照射損傷、あるいはマクロ組織変化を、結晶構造変化として系統的に理解するために、HOPG の中性子照射、イオン照射損傷に分けてその特徴について述べた。このように本研究の以前の研究を踏まえた上で、等方性黒鉛に水素イオン照射した場合に、HOPG の basal 面とは全く異なった挙動を示す水素原子に着目し、その原因を明らかにするために HOPG を試料として用いて水素移動の機構を明らかにすることを本研究の目的とした。

第 2 章では、本研究で用いた試料の基本的パラメータと作製方法を述べている。試料は等方性黒鉛と結晶子の大きさの異なる 4 種類の HOPG を用いた。その試料の結晶学的なパラメータについて X 線回折を用いた解析結果を述べた。X 線回折の解析結果より、用い

た HOPG は単結晶黒鉛の格子定数と良く一致した。また試料作製方法では、従来は edge 面の処理は研磨によって行っていたが、酸素雰囲気中で表面を腐食処理したものを使用した。

第 3 章では、反跳粒子検出法を用いた実験について述べた。タンデム加速器から 3MeV で加速された  ${}^4\text{He}^{2+}$  ビームはアパーチャーを通過して直径 1 mm に絞られ入射角  $\alpha=16^\circ$  で試料に達する。 ${}^4\text{He}^{2+}$  ビームによって前方散乱された反跳重水素原子は、試料表面からの角度  $\beta=14^\circ$  に位置する半導体検出器 (SSBD) で測定された。反跳粒子エネルギーから深さに変換するための電子阻止能の理論的計算方法は、Lindhard-Firsov の理論と Bethe の理論をイオン速度に応じて使い分けた。この際、反跳重水素原子の物質中の原子との 2 重衝突は無視している。次に実験結果として、重水素イオン照射した試料の水素の深さ分布は、HOPG の basal 面に垂直に照射した場合は、TRIM-code の計算値に近い分布であることを確かめた。そのときの水素の濃度は炭素原子との比に換算して  $D/C=0.8$  程度であった。等方性黒鉛試料の水素はピーク濃度で  $D/C=0.4$  程度であり、HOPG の basal 面よりも深いところまで広がって分布していることを明らかにした。このことから水素は basal 面を突き抜けて移動できないことが判明した。さらに basal 面に垂直な edge 面に照射した際の水素の分布は、等方性黒鉛よりもさらに広がって存在した。従来のモデルでは黒鉛中の水素の移動は、気孔や結晶粒界を通るとされていたが、本研究結果から、水素は basal 面と basal 面の層間の移動も可能なことを示した。また、照射量に対する水素蓄積量の測定結果からも、等方性黒鉛中の水素の蓄積は、HOPG の edge 面によく似た振舞いであった。照射角度を変えた実験から、edge 面の大きな水素の移動はチャネリングのよるものではないことを確認した。また、HOPG の中では結晶子のサイズが減少するほど、水素蓄積量の増加が見られた。次に室温から 1000°C まで等時焼鈍を行なった。その結果、HOPG の basal, edge, 等方性黒鉛は共に (1) 200°C, (2) 400°C, (3) 900°C 付近で 3 つの顕著な水素の放出ステージが確認された。この放出ステージには、基本的には結晶子の境界領域および照射導入欠陥が、重要な役割を果たしていると考えられる。さらに水素照射によらず、700°C, 5hr の水素中焼鈍により、edge 面から水素照射とほぼ同量の水素が侵入することが明らかになった。

第 4 章では、ラマン散乱を用いた実験について述べた。第 3 章の実験を受けて、黒鉛の欠陥に敏感なラマン散乱測定を行なった。その結果、HOPG の basal, edge 面と等方性黒鉛は共に照射量の増加とともに非

晶質化しており、edge面に照射した水素は、basal面と同じように照射領域で欠陥を形成していることが確認された。

第5章では、陽電子を用いた実験について述べた。水素は欠陥と結合し蓄積するため、その黒鉛の欠陥の挙動を明らかにするため陽電子消滅寿命測定を行なった。また寿命測定の結果を十分議論するために、Puska-Nieminenの方法を用いて寿命の計算機シミュレーションも行なった。陽電子寿命測定結果をシミュレーション結果も考慮しながら述べている。電子線照射したHOPGを2500℃まで焼鈍し寿命を測定してみると、その寿命は1200℃を境に大きく2つに分けられた。室温から1200℃までは、格子間原子が空孔との再結合を逃れて、層間に蓄積した格子間原子型ループの成長と思われる寿命の伸びを示した。1200℃付近では空孔と格子間原子型ループとの結合によって若干寿命は下がるものの、1200℃以上になると空孔集合体を形成し寿命は2500℃まで穏やかに伸びることが判明した。これらの欠陥の挙動は第3章の水素蓄積挙動と密接に関連する。

第6章では、以上の研究をまとめて総括した。

### 論文調査の要旨

黒鉛材料はその高い耐熱性と低原子番号などの理由から、高い熱負荷を受ける核融合実験装置のプラズマ対向材料として使用され、プラズマ閉じ込めに非常に良い結果を与えてきた。しかし黒鉛中の水素同位体の吸収、保持、放出挙動、すなわち水素リサイクリング過程の基礎的側面は必ずしも明らかにされたとは言えない状態である。本論文ではこの基礎過程を明らかにすることを主目的としている。対象とする黒鉛材料としては、単結晶に近い高配向性熱分解黒鉛(HOPG: Highly Oriented Pyrolytic Graphite)を中心とし、等方性黒鉛における結果と比較して総合的解釈を得ることを試みている。具体的研究方法としては、低エネルギー重水素イオン照射後、反跳粒子検出法(ERD: Elastic Recoil Detection)を用いて重水素濃度の深さ分布を求めることを中心に進めている。この他にHOPGの結晶性の評価および結晶子の大きさに関する情報を得るためにX線回折法、ラマン散乱測定法などを用いている。また陽電子消滅角相関測定法から電子状態に関する情報を、また陽電子消滅寿命測定法から、照射導入欠陥に関する情報を引き出し、以下に述べるようないくつかの価値ある成果が得られている。

1. 重水素照射実験の前に、HOPGの水素中、700℃で5hr焼鈍した後ERD実験を行った。その結果、水素はbasal面からは試料中に侵入しないが、それに垂直なedge面からは容易に侵入し、表面から

700nmのERD法の検出限界の深さでもD/C(重水素の原子数/炭素の原子数)=0.05の値を保持していることを観察している。

2. HOPGのbasal面およびedge面に8keVD<sub>2</sub><sup>+</sup>照射を行い、重水素の深さ分布をERD法により測定した。その結果次のようなことが明らかになった。basal面照射の場合には、重水素はTRIMコードによる計算の欠陥分布にほぼ一致する分布(ピーク位置60nm, レンジ100nm)を示している。つまり重水素はbasal面上の欠陥領域に捕獲されて存在し、ピーク位置においてD/C=0.8に達した。これに対し、edge面照射の場合には、重水素は60nm付近に緩やかなピークを持つものの(D/C=0.1)、欠陥分布の領域をはるかに超えて検出限度の700nm以上にも存在している。これがチャンネリング現象によるものでないことを証明するために、edge面への斜め照射も行い同様の結果が得られることを確かめている。

3. 照射欠陥が存在しない領域で重水素が保持される理由をさらに調べるために、結晶子の大きさの異なる4種類のHOPG試料に対してもedge面に同様の照射を行い、その後ERD法により重水素の深さ分布を測定した。結晶子の大きさはラマン散乱法により測定した。保持された重水素量は結晶子のサイズにほぼ反比例している結果が得られ、重水素が結晶子の境界領域に捕獲されていることを示している。

4. 等方性黒鉛に対しても同様の照射を行い、重水素の深さ分布の測定を行った。その結果HOPGのbasal面照射とedge面照射の中間の結果が得られた。すなわち60nm付近に顕著なピークを持ちD/C=0.4に達するが、重水素の分布はさらに奥まで広がっている。

5. HOPG(basal面, edge面)および等方性黒鉛に対して8keVD<sub>2</sub><sup>+</sup>照射を行った後ERD法による等時焼鈍実験を行った。その結果300℃, 600℃, 900℃付近に重水素の放出ステージが存在することを示した。しかし、HOPGのedge面照射で照射量が少ない場合には900℃のステージのみが現れた。放出による重水素濃度の減少は深さ方面の全体にわたって一様であった。

6. HOPGをP<sub>2</sub>//c-axis(basal面が両カウンターを結ぶ水平面に平行)の条件下で陽電子消滅角相関測定を行うと、マトリックス中のπ電子の挙動を反映する対称な2つのピークを持つ角相関曲線が得られた。したがって非照射試料における陽電子寿命210psecはマトリックスにおける寿命であることを示した。また照射試料においてこのピークが消失する傾向が見られることから、陽電子を捕獲している欠陥サイトでは電子構造が著しく変化していることを明らかにしている。

7. 低温電子線照射された HOPG に対して陽電子消滅寿命測定法による等時焼鈍実験, および陽電子の寿命計算を行い, 比較検討した. 2500℃までの焼鈍実験の結果は1200℃を境にして大きく2つの領域に分かれる. 総合的に判断して低温側では格子間原子集合体の成長, 高温側では空孔集合体と格子間原子集合体の両方が関与する過程に対応しているとの解釈を提案している. これらの情報から, 重水素の捕獲サイトの一つとしての照射欠陥の性質を明らかにしている.

以上, 要するに本論文は, HOPG 等の黒鉛材料における重水素の挙動について, ERD 法を中心に, 陽電子消滅測定法, ラマン散乱測定法, X線回折法, 計算機シミュレーションなどを総合的に駆使して, 結晶構造の異方性, 照射欠陥, 構造欠陥と重水素の拡散, 蓄積, 放出の関連を明らかにしたものであり, 材料物性学, 核融合理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)重水素が欠陥に捕獲される時の形態およびその結合の性質, (2)重水素の黒鉛中での拡散挙動, (3)ERD 法による検出深さ限度と実際の重水素の侵入深さ, (4)結晶子の境界などの黒鉛の構造欠陥の性質, (5)ラマン散乱測定法による結晶子のサイズ決定の原理, (6)陽電子寿命計算における陽電子波動関数の決定と寿命の関係, (7)黒鉛中の原子空孔, 格子間原子およびその集合体の構造などについて質問がなされたが, いずれも著者から適切な回答がなされた.

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最終試験に合格したものと認めた.

氏名 (本籍) 迫田 達也 (鹿児島県)  
 学位記番号 総理工博甲第272号  
 学位授与の日附 平成10年3月27日  
 学位論文題目 磁気中性線放電における粒子挙動  
 とプラズマ生成条件に関する研究  
 論文調査委員  
 (主査) 九州大学 教授 村岡 克紀  
 (副査) 〃 〃 植田 清隆  
 〃 〃 〃 西村 幸雄

### 論文内容の要旨

プラズマプロセスは, 半導体デバイスの高機能化,

高集積化のための重要な技術である. そこでは, 最小線幅0.1 $\mu\text{m}$ の超微細加工技術が要求される. また, 1枚のウェハーから多数の大規模集積デバイスを作製するために, 8インチから12, 16インチへとウェハーの大口径化が急速に進められている. それらに対応するために, 広い面積にわたって一様にプロセスを行うことのできるプラズマ源が求められている.

上記の要求に応え得る新しいプラズマ源として, 1994年に磁気中性線放電 (NLD; Neutral Loop Discharge) プラズマが提案された. 同放電では, まず真空容器の周りに配置した3つの電磁コイルにより, その内部に磁界強度ゼロの磁気中性線 (NL) を形成する. この NL に沿って高周波電界を印加し, 放電プラズマを発生させる. NLD プラズマでは, 電磁コイルの電流値やその配置により, 基板に対しての NL の形成位置や形状を任意に変えることができる. そのため, プラズマの大口径化や, NL の動的制御を介しての大面積にわたる一様プロセスなどへの応用が期待されている. NLD プラズマに関してその原理の提案以来, 理論的な解析と, 実験による研究が報告されている. しかし, 理論と実験の対応の系統的な検討は行われていない. NLD プラズマの高度な利用技術の確立をはかるには, 実験結果と理論との比較をもとに, NLD プラズマの物理的特性を明らかにすることが是非必要である.

本研究では, まずイオンやラジカルの生成過程を支配する NL 周りの電子挙動に着目し, それを特徴づける電子温度・密度の分布をレーザートムソン散乱法を用いて測定した. 次に, それらの結果とレーザー誘起蛍光法による励起原子密度の測定結果を基にした解析を初めて行い, 高エネルギー成分も含めた電子速度分布関数とプラズマの励起・電離過程を考察した. さらに様々な放電条件下でのこのような結果を理論的な予測と対比することにより, 電子挙動と NLD プラズマ生成のための条件について検討を行った.

本論文は, これらの研究結果をまとめたものであり, 5章より構成される.

第1章は序論であり, 低気圧ガス中の放電により生成される非平衡プラズマを用いたプラズマプロセスの現状と, NLD プラズマが提案された背景について述べた. さらに, NLD プラズマにおける電子挙動の解明の重要性を述べるとともに, 本研究の意義と要約について述べた.

第2章では, 本研究で設計, 製作した NLD プラズマ発生装置, プラズマのパラメータの計測に用いたレーザートムソン散乱法とレーザー誘起蛍光法の原理および実験方法についてまとめた. さらに, レーザー誘起蛍光法と組み合わせた発光分光法による NLD プ

ラズマの観測方法について説明した。これにより、広い放電条件下で NLD プラズマを有効に生成するための評価基準を検討できることを述べた。

第3章では、レーザートムソン散乱法による測定結果について述べた。まず、レーザートムソン散乱による測定精度を検討し、典型的なプラズマ条件下で電子温度は±10%、電子密度は±15%の精度で測定できることを示した。次に、NL 半径を変えたときの電子温度、電子密度の空間分布の変化を観測した。それにより、NLD プラズマで達成される電子温度の値は1~2.5eV 程度、電子密度は $10^{17}$ ~ $10^{18}$ m<sup>-3</sup>程度であることを示した。また、磁界強度や高周波電界強度の変化による電子温度・密度の空間分布測定の結果、電子温度のピークは常に NL 上に現われるが、電子密度のピークは NL よりも半径方向内側に位置することを明らかにした。

第4章では、まずレーザ誘起蛍光法で励起原子密度を測定した結果を示した。それらと電子温度、電子密度の測定データをもとに、衝突放射モデルを用いて解析し、NLD プラズマ中の電子速度分布関数について、マクスウェル分布から外れるような高エネルギー成分が存在しないことを示した。この結果より、トムソン散乱計測により得られた電子温度を用いてプラズマ内の励起・電離分布を評価でき、NL 上での電子の加熱が NLD プラズマの生成に本質的役割を果たしていることを示した。さらに、磁界強度、電界強度、周波数、ガス圧等の条件を広範に変えて NLD プラズマを生成し、発光分光法でプラズマ生成領域の変化を観測した。その結果、それらは理論的に予測されるパラメータ依存性で説明できることを明らかにした。これにより、プラズマ生成部が局在化される度合は、磁界強度、電界強度、周波数の値から決定される換算電界によって制御されることを示した。また、NLD プラズマ生成のための換算電界の下限値と、動作ガス圧の設定上限を示した。

第5章は総括であり、本研究で得られた成果をまとめるとともに将来への展望を述べた。

### 論文調査の要旨

1970年代より半導体等の作成プロセスにグロー放電プラズマが広く用いられている。ところが、IC のますますの高集積化に伴い、プラズマの高密度化、大面積化、一様化への要求は一段と厳しさを増している。それに対応するために、近年電子サイクロトロン共鳴プラズマ、高周波誘導プラズマ、ヘリコン波プラズマ等が開発され、一部はプロセスへ導入され始めている。しかしそれぞれに限界を抱えており、新しい原理に基づくプラズマ生成法の開発の必要性が痛感されてきた。

本研究は、1994年に提案された磁気中性線 (magnetic neutral loop, NL) に沿って高周波 (RF) 電界を印加して、任意サイズの円環状プラズマを生成する磁気中性線放電 (NL discharge, NLD) について初の系統的研究を行い、その発展の礎を築いたものである。

得られた結果を列挙すれば、以下の通りである。

1) NDL プラズマについて、レーザートムソン散乱法を適用して電子温度と電子密度の分布を初めてあいまさなく求めている。その結果、電子温度は1.3~2.3eVの範囲にあり常に NL 上でピーク値をとること、電子密度は $(1-7) \times 10^{17}$ m<sup>-3</sup>の範囲にありそのピーク位置は NL より半径の内側になることを見出し、後者の原因として軸方向の粒子バランスの効果を示唆している。

2) レーザートムソン散乱法ではエネルギー分布関数の中で電子が大部分を占めるバルク部の計測しかできない。ところが、NLD ではカオス的な電子加熱過程を通じて高エネルギー電子生成の可能性がある。そこでバルク部より高いエネルギーにある電子のエネルギー分布関数を推定する方法として、準安定準位の中性粒子密度をレーザ誘起蛍光法で計測して、その結果を衝突放射モデルにより評価する方法の有効性を初めて示している。

3) 同法を用いて各種 NLD 放電条件下での電子エネルギー分布関数を評価した結果、20eV 以上の電子もバルク部の電子温度から外挿した分布から外れないことを示し、NLD での熱化が十分起っていることを明らかにしている。

4) NLD の形成条件を探るため、理論的に提唱されてきた無次元電界強度  $F_0$  ( $\equiv E_0/L\omega B_0$ , ここで  $E_0$ : RF 電界強度,  $B_0$ : ECR を満たす磁界強度,  $L$ : 磁界強度が0から  $B_0$  になるまでの長さ) を用いてレーザ誘起蛍光法およびプラズマ放射光に関する実験データ整理を行っている。その結果、 $F_0$  の値が0.2以下では NLD 効果のない高周波誘導放電プラズマと質的に同等になるが、 $F_0$  が0.2以上では徐々に NLD 効果が現れ2以上まで続くことを初めて明らかにしている。

以上要するに、本研究は磁気中性線放電における粒子挙動とプラズマ生成条件についてレーザ計測法とプラズマ放射計測法を併用して初めて系統的な研究を行い優れた成果を挙げていると評価され、プラズマ理工学、レーザ計測学に寄与するところが大きい。よって本論文は博士 (工学) に値すると認める。

### 最終試験の結果の要旨

本論文に関し調査委員から、1. NLD 装置の設計方針、2. 高周波として13.56MHzが適当である理由、3. 磁界分布の計算方法、4. NL と基板位置の関係、

5. レーザー計測法の特徴, 6. 他のプロセスプラズマと NLD プラズマとの比較, などについて質問がなされたが, いずれも著者より適切な回答があった。

公聴会においては学内外より多数の出席者があり, 多くの質問が行われたが, 著者の説明によっていずれも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) 堀 司 (神奈川県)  
 学位記番号 総理工博甲第273号  
 学位授与の日附 平成10年3月27日  
 学位論文題目 高周波誘導結合型プラズマ中の電子挙動のレーザー散乱法による研究

#### 論文調査委員

(主査) 九州大学 教授 村岡 克紀  
 (副査)       〃       〃 笹田 一郎  
               〃       〃 小川 禎一郎

### 論文内容の要旨

プラズマを用いた各種材料の生成, 加工技術は, プラズマの非平衡性, 微細加工の可能性などの利点から様々な分野で応用されている。しかしながら, プラズマ内部の物理化学過程には多数のパラメータが複雑に関与するため, その制御のための系統的な立場からのアプローチが困難である。したがってプラズマを生産技術として応用する際には, プラズマ内部には立ち入らず, 生成又は加工された材料を評価することでプラズマ生成の最適条件の発見に努める実用的研究が先行してきた。しかし, プラズマプロセス技術の応用分野の拡大, 高度化に伴い, 目的のプロセスに適したプラズマを得るためにプラズマ内部に立ち入った詳細な理解とその知見によるプラズマの制御が求められている。そのためにはまず, 電子温度, 密度などプラズマの基本的な量を精度よく測定し, それらの量がどのように決定されているのかを明らかにする必要がある。本研究の目標は, 電子の諸量を計測してそれらの決定機構を探り, それを通じてプラズマ中の電子挙動を明らかにすることである。

そのため, レーザー散乱法による誘導結合型プラズマ (Inductively Coupled Plasma, ICP) の電子温度 (または電子エネルギー分布関数), 密度, 及び中性原子密度の精密な測定により, プラズマ中の電子挙動とそれに関連した物理化学過程について考察した。電子挙動を明らかにするために用いたレーザートムソン

散乱法はプラズマに擾乱を与えず, 高い空間分解能で電子温度 (または電子エネルギー分布関数), 密度計測を行えるという優れた特徴を持ち, それを本研究において駆使した。また, プラズマ生成により影響を受ける中性粒子密度測定には, レーザーレイリー散乱法を用い, プラズマ研究におけるその有効性を初めて示した。レーザー散乱法によって得られたこれらの定量的な情報をもとに, その決定要因について検討した。

本論文はこれらの研究をまとめたものであり, 5章より構成される。

第1章は序論であり, プラズマプロセスの現状とそこで求められているプラズマプロセスの高度化のために必要な研究について述べた。また, 本研究で対象とする ICP の特徴を述べた。

第2章では, 本研究で用いたレーザー散乱計測の原理について述べた。また, 特にレーザー散乱法を適用するために設計した ICP 発生装置について記述した。

第3章では, レーザー散乱法によって得られた電子温度, 密度, 中性原子密度の測定結果について述べた。ここでは, これら諸量の放電パラメータ依存性と空間分布の計測を行った。特に, 放電条件によっては中性原子密度がプラズマ中で大きく減少することを示した。これは, プラズマ内部のその場 (in situ) 計測として初めてのものである。これらの計測結果と, 現象をモデル化した計算による値とを比較することで, 測定された量がプラズマ中でどのように決定されているかを明らかにした。すなわち, 電子温度, 密度は, 入力エネルギーとプラズマ中で失われるエネルギーとのバランスから決定されており, プラズマ中の中性原子密度減少は, そのエネルギーが増加することに起因していることを指摘した。

第4章では, より詳細な電子挙動を解明するために, ICP 中の電子エネルギー分布関数を測定した結果について述べた。そこでは, ガス圧力, 入力電力を変化させ, またパルス変調を加えるなど, さまざまの放電条件でのトムソン散乱スペクトルを測定して電子エネルギー分布関数の特性を調べた。その結果, 電子密度が低いプラズマ条件では, 電子エネルギー分布関数が非マクスウェル分布になることを定量的に初めて明らかにした。更に, 電子エネルギー分布関数の決定機構を調べるために, 外部磁界を印加しての測定も行った。これらの測定結果より, 電子エネルギー分布関数の形成を電子同士の相互作用と電子のプラズマ中での挙動と関連付けて検討した。その結果, 非マクスウェルエネルギー分布は電子の自己衝突時間 (soft collision time) が加熱時間の代表値 (ここでは高周波周期の1/2をとった) よりかなり大きくなる場合に生ずることを指摘した。さらにその時間変化は電子間のエネルギー

ギー交換と、両極性拡散で説明されることを明らかにした。他方、外部から磁界を印加した場合、電子エネルギー分布関数に変化が現われるという計測結果を示し、これにより電子エネルギー分布の制御の可能性を示した。

第5章は総括であり、本研究で得られた成果をまとめるとともに将来の展望を述べている。

### 論文調査の要旨

グロー放電の応用が照明光源、気体レーザー励起、プラズマディスプレイ、プロセスプラズマ等へ広まるにつれ、放電形成や維持機構の研究が急速な進展をみせている。グロー放電では、放電電力はまず電子エネルギーとして吸収されるので、電子挙動の把握が不可欠である。しかし、電子密度、温度ないしはエネルギー分布関数をあいまいさなく、しかもプラズマを乱さずに計測する手法がなく、この面での研究が進んでこなかった。ところが、最近数年間でレーザー散乱法によるグロー放電研究が大きく進展してきた。本研究は、レーザー散乱法を高周波誘導結合型のグロー放電プラズマで形成されるプラズマに適用して新しい実験事実を示すとともに、その結果について優れた解釈を与えている。

得られた成果を列挙すれば、以下の通りである。

1) 高周波誘導結合型プラズマについて、初めてレーザー散乱法を適用している。その結果、電子密度および温度の各放電条件下における空間分布をあいまいさなく得ている。つぎに、それらの値の決定機構について簡単なエネルギーバランス方程式によって大要を把握できることを示している。

2) トムソン散乱とレーリ散乱を組み合わせれば、プラズマ内部の中性粒子密度を求めることができることを利用して、各放電条件下のその空間分布を求めている。そして中性粒子のプラズマ点火による減少は、プラズマによる中性粒子の加熱効果により説明できることを示している。

3) 各放電条件下での電子のエネルギー分布関数を求めており、低い電子密度条件下ではそれがマックスウェル分布から外れることを見出している。また、その外れの原因が電子間のエネルギー緩和時間が加熱時間に比して大きい場合に生ずることを定量的に示している。これはグロー放電プラズマでの電子エネルギー分布関数に関して信頼性の高い測定結果を基にした初めての系統的な研究である。

4) 電子挙動を決める時間スケールを明らかにするため、非マックスウェル分布が生ずる条件下で、放電電力をオフにした後の電子エネルギー分布関数の変化を測定している。その結果、その変化には二つの特性

時間があることを示している。その一つは高エネルギー部が低エネルギー部に緩和してマックスウェル分布に近づく数マイクロ秒、他はマックスウェル分布化した電子群の密度が全体として減衰する数10マイクロ秒である。前者は電子間のエネルギー交換時間により、また後者は荷電粒子の両極性拡散による特性時間により説明できることを示している。またこれらの結果から、13.56MHzの高周波の周期内には電子エネルギー分布関数は変化しないとの観測結果も説明できることを初めて示している。

以上要するに、本研究はレーザー散乱法によるグロー放電プラズマ中の電子と中性粒子の挙動、特に電子エネルギー分布関数の非マックスウェル分布について初めて信頼性のある測定を行いかつ詳しい検討を行ったものとして優れた成果を挙げていると評価され、プラズマ工学、レーザー計測学に寄与するところが大きい。よって本論文は博士(工学)に値すると認める。

### 最終試験の結果の要旨

本論文に関し調査委員から、1. 電子密度、温度の三次元構造、2. デコンボリューション操作の一般性、3. 高周波電力ケーブルの損失、4. エンドプレート

の材質と役割、5. 異常表皮効果、などについて質問がなされたが、いずれも著者より適切な回答があった。

公聴会においては学内外より多数の出席者があり、多くの質問が行われたが、著者の説明によっていずれも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

氏名(本籍) 高 大 為 (中国)  
 学位記番号 総理工博甲第274号  
 学位授与の日付 平成10年3月27日  
 学位論文題目 電子サイクロトロン共鳴プラズマスパッタを用いたシリコン酸化膜と酸窒化膜の低温形成に関する研究  
 Studies of deposition of high-quality silicon oxide and oxynitride films at low temperature using sputtering-type electron cyclotron resonance plasma

### 論文調査委員

(主 査) 九州大学 教授 村 岡 克 紀  
 (副 査) 〃 〃 笹 田 一 郎  
 〃 〃 〃 黒 木 幸 介

## 論文内容の要旨

シリコン半導体デバイスにおける絶縁膜として、Si 酸化膜、Si 酸窒化膜は極めて重要な役割を果たしている。その用途は、ゲート絶縁膜、トンネル絶縁膜、DRAM におけるキャパシター絶縁膜、層間絶縁膜、保護膜等である。しかしながら、現在用いられている熱酸化膜及び高温化学蒸着 (chemical vapor deposition: CVD) 膜は、基板中の不純物の再分布、ウエハの大口径化に伴うウエハ温度のばらつき、熱ひずみによる反り、絶縁破壊欠陥密度の増大などの問題を抱えており、デバイスの高集積化に伴う寸法縮小の要求を満足することは難しい。このような高温処理に伴う諸問題を解決し、将来の ULSI デバイスを実現するには、全てのプロセスを 500℃ 以下の温度で行う“完全低温プロセス技術”の確立が重要となる。

本研究では、高活性なプラズマの生成が容易にできる電子サイクロトロン共鳴 (electron cyclotron resonance: ECR) プラズマと Si ターゲットからのスパッタリングを組み合わせた ECR スパッタ法を用いて、高品質な Si 酸化膜及び酸窒化膜を形成する技術を確認することを目指している。

本論文は、これらの研究結果をまとめたものであり、6 章より構成される。

第 1 章は序論であり、本研究の背景、目的及び意義について記述し、本研究で解決しようとする課題を提示した。

第 2 章では、ECR プラズマの原理と本研究で用いた分岐結合型 ECR スパッタ装置の説明をした。また、分子振動による赤外光の吸収から膜の物理的性質を探る FTIR (Fourier transform infrared spectroscopy) の測定原理、膜の屈折率と厚さを測定するエリプソメーターの測定原理について述べた。膜の電気的特性の評価については、高周波 C-V 法による界面準位と固定電荷の測定原理と方法、中性トラップを調べるための固定電流注入法、及び絶縁特性の測定方法について述べた。

第 3 章では、ECR スパッタ法を用いて、層間絶縁膜を目的とした高品質なシリコン酸化膜の低温形成に成功したことについて述べた。層間絶縁膜として用いられる絶縁膜は、以下のことが要求される。1) 低温形成、2) 高い絶縁破壊特性、3) 高速成膜などである。このような要求を満足するために、プラズマ条件の最適化を行った。得られた最適条件は、マイクロ波パワー：700W、RF パワー：700W、Ar ガス流量：8 sccm、O<sub>2</sub> ガス流量：5.3sccm、真空度：0.08Pa である。これにより、130℃の低温で成膜速度 23nm/min、絶縁破壊電界 10MV/cm を有する Si 酸化膜を形成す

る技術を確認した。

第 4 章では、10nm 以下の極薄ゲート用 Si 酸化膜の形成手法の確認を目的として、スパッター前のプラズマ酸化とそれに続くスパッタ成膜とを組み合わせる方法を考案した。スパッターの初期過程では、酸素プラズマがシリコン基板に直接照射されるために、電氣的・構造的に質の悪い酸化膜が短時間で成長してしまう。このため、10nm 以下の酸化膜をスパッターで形成しようとした時、絶縁特性が著しく低下する。これを防ぐプロセス技術として、低温でのプラズマ酸化に着目した。酸素流量を低減し、Ar 流量を増加させてプラズマ照射することにより、高品質な酸化膜が 130℃の低温でも成長することを見出した。この手法とスパッター成膜とを組み合わせ、更に界面準位を低減させるための 450℃アニールにより、9 nm の Si 酸化膜に対して絶縁破壊電界 9 MV/cm、界面準位密度  $5 \times 10^{10} \text{cm}^{-2} \text{eV}^{-1}$  以下、固定電荷密度  $1 \times 10^{11} \text{cm}^{-2}$  以下の機能を有する良い絶縁膜形成手法が確立した。

第 5 章では、130℃の低温で高品質な Si 酸窒化膜ができることを述べた。酸素と窒素の流量比をパラメータとし、堆積した膜の絶縁破壊電界、エッチングレート、屈折率と赤外線吸収特性について議論した。最適条件で成膜した酸窒化膜は屈折率 1.5~1.6、赤外線吸収ピーク  $955 \sim 1035 \text{cm}^{-1}$  で、12~13MV/cm の高い絶縁耐圧が得られた。このことは、酸窒化膜が熱酸化膜よりもすぐれた絶縁破壊特性とチャージトラップ特性をもつことを示している。これらの特性の改善は膜の堆積の過程において、適度に窒素原子が Si 原子と結合し、部分的に O-Si-N のアモルファスなネットワークの構成が可能になったためであると解釈できる。

第 6 章は総括であり、本研究で得られた成果をまとめるとともに、将来の研究展望について述べた。

## 論文調査の要旨

現在までの半導体の高集積化には、エッチングと呼ばれる微細加工技術と薄膜堆積技術の進歩が大きく寄与している。前者には当初化学溶液を用いたウェット法が用いられたが、1980 年前後からプラズマを用いたドライプロセスが主流に置き換わった。他方、後者については熱分解による化学蒸着堆積 (pyrolytic chemical vapour deposition, 熱 CVD) やプラズマ中の化学分解による蒸着堆積 (plasma-enhanced CVD, プラズマ CVD) が用いられてきた。特にアルミニウム配線層間の絶縁には、より低温プロセスが望ましいこともあってプラズマ CVD 法が採用されてきた。ところが、ここで用いられるガスはシラン (SiH<sub>4</sub>) のように水素を含むので、分解物の堆積時に薄膜に水素が取り込まれ、絶縁性能劣化をもたらすという問題がある。

そこで、(1)低温で、(2)水素を含有しない、(3)しかもプロセス時間を短縮するために堆積速度が速い、の3者を満す薄膜形成法が求められてきた。

本研究は、プラズマを用いたスパッタリング法がその可能性を有することに着目し、実際に電子サイクロトロン共鳴 (electron cyclotron resonance, ECR) プラズマを用いたスパッタの最適化によりそのような薄膜堆積が実行できることを、薄膜の電気的・化学的特性と堆積速度の両面から検証したものである。

得られた成果を列挙すれば、以下の通りである。

1) 層間絶縁膜としての数10nm厚のシリコン酸化膜の薄膜形成条件を探索し、ECRプラズマの作動ガスとしてのアルゴンと酸素の混合比が薄膜性能に最も大きな影響を持つことを見出している。最適プロセス条件 (マイクロ波パワー700W, ターゲットへの高周波パワー700W, アルゴンガス流量8 sccm, 酸素ガス流量5.3sccm, 圧力0.08Pa, 基板温度130℃) で、23nm/minという高速成膜速度と10MV/cmの高い絶縁破壊電界を持つ薄膜が得られている。

2) ゲート絶縁膜としても応用可能なシリコン酸化膜として10nm以下の高性能な極薄膜の形成に成功している。この場合にはスパッター成膜初期に形成される数nmのプラズマ酸化層が膜の大きな割合を占めるため、薄膜性能を劣化させることを明らかにしている。薄膜形成初期には酸素流量を絞ってプラズマ酸化層の形成を2nm以下に抑えるとともに、シリコン酸化膜堆積後に450℃のアニールを行うと界面準位の少ない高性能膜を形成できることを示している。得られた9nm厚の極薄膜性能は、絶縁破壊電界9MV/cm, 界面準位密度 $5 \times 10^{10} \text{cm}^{-2} \text{eV}^{-1}$ 以下, 固体電荷密度 $1 \times 10^{11} \text{cm}^{-2}$ 以下である。

3) 100万回以上の高いくり返し読み出し書き込みが可能なゲート絶縁膜を求めて、シリコン酸化膜の形成条件を探索している。その結果、ECRプラズマの酸素と窒素の流量比を最適化することにより電気的特性の良い膜形成が可能であることを示している。その結果、最適条件で成膜した酸化膜は屈折率1.5程度で、絶縁耐圧12~13MV/cmという熱酸化膜より優れた特性を持つ薄膜が形成されることを示している。これらの特性の改善は、薄膜の堆積過程において適度に窒素原子がシリコン原子と結合してO-Si-Nのネットワークを構成するためであることを、赤外線吸収ピーク値より解釈している。

以上要するに、本研究は電子サイクロトロン共鳴プラズマを用いたスパッタリングを初めてシリコン酸化膜および酸化窒素膜の堆積に適用して高品質薄膜の形成が可能であることを示したものととして優れた成果を挙げていると評価され、プラズマ理工学、半導体工学に寄与

するところが大きい。よって本論文は博士 (工学) に値すると認める。

### 最終試験の結果の要旨

本論文に関し調査委員から、1. ゲート酸化膜の厚さ10nm以下の要請の根拠、2. プラズマによるシリコン基板への酸化膜形成防止の方法、3. シリコン酸化窒素膜のストレスの絶対値、4. アニール温度とその効果、などについて質問がなされたが、いずれも著者より適切な回答があった。

公聴会においては学内外より多数の出席者があり、多くの質問が行われたが、著者の説明によっていずれも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) Wolfgang Cronrath (米国)

学位記番号 総理工博甲第275号

学位授与の日付 平成10年3月27日

学位論文題目 レーザー計測法とコンピュータシミュレーションを用いた電子サイクロトロン共鳴プラズマの挙動に関する研究

A Study of Plasma Behavior in an Electron Cyclotron Resonance Plasma by Laser-aided Diagnostic Experiments and Computer Simulation

論文調査委員

(主査) 九州大学 教授 村岡克紀

(副査) 〃 〃 植田清隆

〃 〃 〃 岡田龍雄

### 論文内容の要旨

グロー放電プラズマを利用したプラズマ応用はすでに工業的に広く用いられている。その中で、最近の半導体デバイスの急速な発展に伴うプラズマプロセスに対する要求に応えるためには、プラズマの生成および維持機構の基礎的な理解に基づくプラズマの最適化が必要であると考えられる。種々のプラズマプロセスにおいて、電子サイクロトロン共鳴 (Electron Cyclotron Resonance, ECR) プラズマはすでに大きな役割を果たしている。本研究の目的は、ECRプラズマのパラメータの値及びその空間構造を支配する機構について、物理的および化学的な理解を得ることである。ここでは取り上げるプラズマの挙動を三つの部分、す

なわち電界で緊密にその運動が関連し合う電子とイオン、および中性粒子の挙動にわけてそれぞれについて考察するとともに、お互いの間の関連を明らかにすることによって全体像を明らかにすることに努めた。

本研究を遂行するにあたり、次のようなアプローチ法をとった。まず、様々な放電条件下での電子、イオン、中性粒子の空間構造について、レーザー分光法を駆使しての測定を行った。次に、測定時と同様の放電条件で計算機シミュレーションを行った。この両者の結果を比較検討することでプラズマパラメータの決定機構を考察した。また、その結果を用いて、要求されるプラズマパラメータを得るための方針を考察した。

本論文は7章から構成される。

第1章は序論であり、本研究の背景、目的及び意義について記述した。また本研究で解決しようとする課題への研究のアプローチ法について述べた。

第2章には、本論文で用いた測定方法、実験装置、及び計算機シミュレーションの概要を記述した。ここではECRプラズマの特徴を述べ、本研究で用いた計測法であるトムソン散乱法、レイリー散乱法、レーザー吸収法、及びレーザー誘起蛍光法の原理について記述した。さらに一般に使われるプラズマシミュレーション技法を述べるとともに、本研究で用いたシミュレーションの特徴を示した。

第3章では、ECRプラズマ中の電子挙動について述べた。第一に電子サイクロトロン共鳴領域の位置が異なる二つの放電条件で電子温度、密度の空間分布をトムソン散乱計測法により測定した。次に計算機シミュレーションにより得られた様々なプラズマの情報をを用いて電子温度と密度の空間分布の決定機構を検討した。その結果、電界の半径方向成分が電子温度の空間分布の決定に重要な役割を果たすことを明らかにした。すなわち、この電界がイオンを半径方向に駆動することを通じて電子密度の空間分布を支配している。さらに計算機シミュレーションの結果から、プラズマの電離度が数パーセントを超えると、電子—中性粒子衝突に加えてクーロン衝突がプラズマに顕著な影響を与えることを明らかにした。

第4章では、イオン挙動を決定している要因を探るために、様々な磁場配位におけるイオン速度分布関数 (Ion Velocity Distribution Function, IVDF) の測定値とシミュレーションによる計算結果を比較して、以下のことを明らかにした。発散形およびミラー形磁場形状ではECR領域 (ソース部) における電離レートが大きく、基板付近における高速イオン密度が増大する。他方ソース部の磁場が一様な分布の場合には、基板位置で高速イオンがほとんど観測されない。これらの結果から、プラズマポテンシャルと電離レートの軸

方向分布が基板でのIVDFを決定していることを明らかにした。

第5章では、トムソン散乱法とレイリー散乱法を組み合わせて行った中性粒子密度計測を、初めてアルゴンECRプラズマに適用した結果を示した。この測定法では、プラズマに擾乱を与えずに中性粒子密度の局所値を測定することができる。この測定結果より、プラズマの作用によって中性粒子密度がプラズマが生成される前に比べて $(33 \pm 4)\%$ に減少することを示した。また、準安定状態にある原子からの散乱光は中性粒子密度計測に影響する可能性があるため、準安定状態にある原子密度も測定した。この計測はレーザー吸収法によって行い、準安定状態にある原子からの散乱光は上記の中性粒子密度測定結果が10%程度の過大評価であることを示した。さらに計算機シミュレーションにより得られた結果との比較により、ECRプラズマにおける中性粒子密度分布を決定する次の二つの要因を特定した。第一の要因は圧力勾配を誘起するイオン—中性粒子衝突、第二のものはソース部における電子—中性粒子衝突と下流部におけるイオン—中性粒子衝突による中性原子の加熱である。

第6章では、上述の3つの成果よりプラズマの挙動を支配する機構の全体像に関する考察結果を述べた。また、実験とシミュレーションの相互補完的な研究へのアプローチについて記述した。すなわち、実験的な研究と計算機シミュレーションによる研究が別個に行われる場合、それぞれの研究が解明できる領域は原理的に制限されるのに対して、両者を融合させ相補的なアプローチがなされることにより、これらの限界が克服されうることを本研究結果が示している。

第7章では本論文を総括するとともに、今後の展望を述べた。

## 論文調査の要旨

電子サイクロトロン共鳴 (electron cyclotron resonance, ECR) プラズマでは、マイクロ波を電子サイクロトロン共鳴条件を満たす磁界配位の中に導入し、電子加熱を通じての励起や電離によりプラズマを生成する。もともと高温プラズマの追加熱法として開発されたものであるが、1980年代に入って高度化が求められた半導体などの材料プロセス用の高密度プラズマ生成へ適用されて成功し、広く用いられるようになった。しかしそこでのプラズマ生成、維持過程には極めて多くの物理化学過程が複雑に関与するため一貫した取扱いが困難で、試行錯誤的な製造現場の開発が先行してきた。ところが、広面積で一様なプロセスを異方性をもって短時間で行なうためにプラズマへの要求が高度化するにつれて、従来の手法の限界が認識され、より

系統的な研究を求める気運が高まってきている。

本論文ではそのようなニーズに対して、レーザー計測法による測定結果をコンピュータシミュレーションを援用して解釈することにより従来になかったアプローチ法を提示するとともに、有用な結果を得ている。得られた成果を列挙すれば、以下の通りである。

1) レーザートムソン散乱法による電子温度、電子密度計測法という結果の解釈にあいまいさのない方法を用いて、ECR プラズマ内の空間構造を種々の条件下で詳しく計測する事に成功している。

2) ECR プラズマの空間構造の決定要因を探るため、他機関で開発されたモンテカルロシミュレーションコードに本研究に必要な改良を加えて適用している。その結果、半径方向電界の存在が特に半径方向電子密度分布決定の支配的要因であることを明らかにしている。

3) トムソン散乱とレーリー散乱を組み合わせて用いれば、プラズマ内部の中性粒子密度を求めることができることを初めて示している。ここでは、レーリー散乱断面積が極めて大きい準安定状態にある粒子密度をレーザー吸収法で求めることにより補正する必要があることを明らかにしている。

4) ECR プラズマ生成後、プラズマ中の中性粒子密度は生成前のそれより30%以上減少していることを明らかにしている。この原因について上述のコンピュータシミュレーションを援用して検討し、中性粒子がイオンと中性粒子間の衝突によりはき出し効果を受けること及び電子と中性粒子間の衝突による加熱効果を受けることが支配的要因であることの結論を得ている。

5) ECR プラズマ中のイオンの運動をドップラー効果を利用したレーザー蛍光法により計測している。その結果、ECR のための磁界配位によりプロセス用基板位置での速度分布関数が大きな影響を受け、大別して一山または二山分布になることを示している。その結果をコンピュータシミュレーションを適用して解釈し、電離領域の分布状況により決定されること、すなわちイオンフラックスに基板位置周辺での電離イオンが主たる寄与をするかまたはそれに加えて ECR 部でのイオンも関与するかで異なることを明らかにしている。

以上要するに、本研究は電子サイクロトロン共鳴プラズマの生成、維持過程、および空間構造についてレーザー計測法による測定結果をコンピュータシミュレーションを用いて解釈して優れた成果を挙げていると評価され、プラズマ理工学、レーザー計測学に寄与するところが大きい。よって本論文は博士(学術)に値すると認める。

最終試験の結果の要旨

本論文に関し調査委員から、1. シミュレーションにおけるパワーデポジション分布の意味づけ、2. プラズマの生成による磁界強度およびその分布への影響、3. レーリー散乱による中性粒子測定法、4. 準安定状態にある原子の役割、5. 磁界分布変化による電子サイクロトロン共鳴領域の変化などについて質問がなされたが、いずれも著者より適切な回答があった。

公聴会においては学内外より多数の出席者があり、多くの質問が行われたが著者の説明によっていずれも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られた。

~~~~~

氏名(本籍) 櫻谷賢士(和歌山県)

学位記番号 総理工博甲第276号

学位授与の日附 平成10年3月27日

学位論文題目 超音速ノズルからの適正膨張噴流に関する研究

論文調査委員

(主査) 九州大学 教授 松尾一泰

(副査) " " 益田光治

" " " 西田迪雄

論文内容の要旨

超音速噴流は、航空宇宙工学分野をはじめ工業上さまざまなところで利用されている。例えば、高温物質の性質を調べるために試験物資を安定に空中浮揚させる ALFR (Aerodynamic Levitation Flow Reactor) 装置では、乱れのない超音速層流噴流が用いられている。また、発電所などのボイラの伝熱表面に付着したすすなどを除煤するためスツブローでは、除煤性能を高めるため超音速噴流が用いられ、この噴流は乱流噴流である。上述の ALFR の空中浮揚能力やスツブローの除煤能力は、噴流が物体に衝突するとき物体が受ける圧力(ピトー衝撃圧)が大きいほど高い。したがってこれらの機器における超音速噴流は、そのピトー衝撃圧が軸方向に減衰しないように、噴流中に衝撃波が存在しない適正膨張噴流であることが望ましい。また、これらの機器では構造上の制約や製作の簡易さから、超音速噴流を噴出するノズルには出口で有限の広がり角をもつノズルが使用されることが多い。

一般にノズル内の流れが等エントロピー流れで、ノズル出口で一様な速度分布をもつ適正膨張超音速噴流は、周辺流体の影響が流れ方向に徐々に進行して中心部に達するまでポテンシャル流れを維持する。この中

心部のポテンシャル流れの領域（ポテンシャルコアとよばれる）が長いほど、噴流のピトー衝撃圧は下流まで大きい。ポテンシャルコアの長さはノズル出口マッハ数やレイノルズ数に依存すると考えられ、実験的にも理論的にも十分にはわかっていない。また、これまでの適正膨張超音速噴流に関する研究は、ノズル出口で一様な速度分布をもつものがほとんどで、出口で広がり角をもつノズルからの超音速噴流の構造については、実験的にも理論的にも不明な点が多い。

このような観点から、本研究では適正膨張超音速層流噴流と適正膨張超音速乱流噴流について、それぞれ低密度風洞と大気吹出し式の実験装置を用いて実験を行った。また、噴流構造に関する理論解析と TVD 法による数値解析を行った。本論文はこれらの研究をまとめたもので、6 章から構成されている。

第 1 章では超音速噴流の概要を述べるとともに本研究の背景と目的について概説した。

第 2 章では適正膨張超音速噴流に関する従来の研究を詳細に述べた。まず適正膨張層流噴流に関して、従来の研究で解明された点と未解決になっている点について述べ、次に層流から乱流への遷移に関する従来の研究について説明した。さらに適正膨張乱流噴流に関して従来提唱されている理論解析法による結果と実験結果を示し、問題点を明らかにした。また、超音速噴流に関する従来の数値解析結果についても概説し、問題点を指摘した。

第 3 章では適正膨張超音速層流噴流の構造について低密度風洞を用いた実験結果と微小じょう乱法による理論解析結果について記述した。実験ではピトー管による噴流中心軸と半径方向のピトー衝撃圧分布、およびマッハ数分布を求め、その結果を理論解析結果と比較検討した。その結果、噴流中心軸上のポテンシャルコアの長さは、ノズル出口直径を代表長さとするレイノルズ数のみで整理でき、両者は比例関係にあることを示した。また、本研究で提唱する理論解析は、噴流中心軸と半径方向のピトー衝撃圧分布およびマッハ数分布の本実験値と定量的に良く一致することを示した。

第 4 章では大気吹出し式の実験装置を用い、ノズル形状の異なる超音速ノズルからの適正膨張超音速乱流噴流の構造について、シュリーレン法による流れ場の可視化とピトー管による圧力測定を行った結果について記述した。可視化結果によれば、出口で広がり角をもつノズルの場合には、ノズルを一次元理論による適正膨張圧力比で作動しても、噴流中に衝撃波や膨張波が発生する。また、噴流せん断層の広がり角は、ノズル出口から下流に行くとき直線的に増加し、せん断層の広がり角は出口マッハ数の増加に伴い減少する。さらに本章では、ノズル内の流れが等エントロピー流れで出

口で広がり角をもたないノズルからの、適正膨張超音速乱流噴流に関する従来の実験および本実験結果から、噴流せん断層の広がり角やポテンシャルコアの長さを定量的に予測できる実験式を提唱した。

第 5 章では層流および乱流噴流について行った TVD 法による数値計算結果について述べた。本計算において基礎方程式には軸対称圧縮性ナビエ-ストークス方程式を用いている。そして、本数値計算結果を第 3 章と第 4 章の実験結果と比較検討し、本計算スキームが適正膨張超音速噴流に対して妥当であることを示した。また、本計算結果より、低レイノルズ数（2000 以下）のポテンシャルコアの長さは、主にレイノルズ数に依存し、高レイノルズ数（ 10^5 以上）のポテンシャルコアの長さは、主にノズル出口マッハ数に依存することを明らかにした。

第 6 章では本研究により得られた結論を示すとともに、今後の課題について言及した。

論文調査の要旨

超音速ノズルから噴出される超音速噴流は、作動形態によって過膨張噴流、適正膨張噴流及び不足膨張噴流に大別される。適正膨張噴流は、ノズル出口における流れの静圧が噴流を取りまく雰囲気圧力、すなわち背圧に等しい状態で噴出され、噴流中に衝撃波や膨張波を伴わない理想的噴流形態である。このためスリーブプロワなどの超音速噴流を利用する工業機器は適正膨張状態で運転することが望ましいが、噴流が層流の場合と乱流の場合の相違、あるいは噴流のポテンシャルコアの長さやノズル出口マッハ数やレイノルズ数の関係、噴流のピトー衝撃圧の流れ方向分布など、適正膨張超音速噴流に関して不明な点が多く残されている。また、それまでの適正膨張超音速噴流に関する研究は、ノズル出口で一様な速度分布をもつものがほとんどであるが上述の工業機器では構造上の制約からノズル出口で有限の広がり角をもつノズルが使用されることが多く、このようなノズルからの噴流構造についてはほとんど分かっておらず、その解明が望まれている。

本論文は適正膨張超音速層流噴流と乱流噴流について、それぞれに適した実験装置を用いて実験的に研究するとともに、噴流構造に関する理論解析と数値解析を行った結果をとりまとめたもので、本研究で得られている主な知見は以下のとおりである。

まず、ノズル出口で一様な速度分布をもつ適正膨張超音速層流噴流の構造について微小じょう乱法により解析し、ポテンシャルコアの長さやノズル出口直径の比は、ノズル出口直径を代表長さとするレイノルズ数のみで整理でき、両者は比例関係にあることを明らかにしている。また、ノズル中心軸に沿う噴流のピトー

衝撃圧分布とレイノルズ数の関係を示し、ピトー衝撃圧の減衰はレイノルズ数が小さいほど顕著であると指摘している。さらに、噴流中心軸と半径方向のマッハ数及びピトー衝撃圧の分布を実験的に求め、実験値が上述の解析結果とよく一致することを示し、理論解析結果の検証を行っている。

つぎに、適正膨張超音速乱流噴流については、ノズル出口で一様な平行流れとなるノズルと出口で広がり角をもつノズルについて実験を行い、後者のノズルの場合の適正膨張噴流は不足膨張噴流と同様のセル構造となることを示し、噴流構造に対するノズル出口広がり角の影響を明らかにしている。また、本実験結果及び従来の実験結果を参考にして、乱流噴流のポテンシャルコアの長さとのノズル出口直径の比とノズル出口マッハ数の関係を示す実験式を提唱している。この式によればポテンシャルコアの長さはノズル出口マッハ数の増加とともに直線的に増加するが、マッハ数が一定の場合、レイノルズ数の増加とともに減少し、一定値に漸近する。なお、乱流噴流に関し乱流項を含む軸対称圧縮性ナビエ-ストークス方程式を差分法で数値解析し、噴流中心軸に沿うピトー衝撃圧分布の計算結果が本実験結果とよく一致することを示している。さらに、上述の数値解析において、適正膨張超音速噴流が層流から乱流へ遷移する過程を詳細に求め、レイノルズ数が 2×10^3 より小さい範囲では層流で、 10^5 以上では乱流であると結論し、その中間の範囲におけるポテンシャルコアの長さとのレイノルズ数の関係を明らかにしている。

以上要するに、本論文は適正膨張超音速層流噴流と乱流噴流の構造、及び層流噴流から乱流噴流への遷移について実験と理論の両面より研究し、多くの重要な知見を得ており、圧縮性流体力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。

最終試験の結果の要旨

本論文に関し調査委員から、(1)噴流のポテンシャルコアの長さを実験的に求める方法、(2)噴流の層流から乱流への遷移の物理的機構、(3)噴流のよどみ点温度が噴流構造に及ぼす影響、(4)数値計算における流れの乱れの評価法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り質問者の理解が得られた。

以上の結果より、著者は最終試験に合格したものと認めた。

氏名(本籍) 結城和久(福岡県)
 学位記番号 総理工博甲第277号
 学位授与の日附 平成10年3月27日
 学位論文題目 希薄気体中粒子に働く熱泳動の解析とその応用

論文調査委員

(主査) 九州大学 教授 清水昭比古
 (副査) 〃 〃 益田光治
 〃 〃 〃 今石宣之

論文内容の要旨

温度勾配をもつ気体中に置かれた固体粒子が、低温側の気体分子よりも高温側の気体分子から大きな運動量を受けて低温側へ移動する現象を熱泳動と呼ぶ。これは気体の希薄化に伴う代表的な現象で、粒子に働く熱泳動力の大きさは、粒子まわりの気体の希薄度すなわちクヌッセン数に強く依存する。熱泳動は、1870年にTyndallによって確認されて以来多くの理論的研究がなされてきたにも拘わらず、熱泳動力あるいは熱泳動速度に関し、全ての希薄度領域で使用できる一般的な理論式はない。さらに、実験的にも数値的にも研究が行われていない希薄度領域が存在する。

例えば固気混相流を冷却媒体として用いる場合、高温の固気混相流が低温の壁面上を流れる熱交換器内では、温度境界層内にある粒子が熱泳動によって主流から壁方向に移動する結果、壁面上に粒子が付着・堆積して伝熱抵抗が増大し、著しい場合には管路の閉塞を生ずる。このように、熱泳動現象は粉粒体を扱う多くの工業装置内でしばしばトラブルの原因となる厄介者であるが、視点を変えればこれは、真空掃除機などが利用できない希薄気体中で微細な固体粒子を吸引する貴重なダスト回収機構であるとも考えられる。

本論文は、通常は工業装置に対してネガティブに作用する熱泳動現象を、核融合炉真空容器内に付着・堆積する放射化エロージョンダストの回収法として積極的に利用する、という構想に基づき、上述の希薄度の未知領域を中心に、異なる温度に保持された2枚の平行平板内に置かれた微細な固体粒子の熱泳動現象を数値的及び実験的に明らかにし、実際のダスト回収実験と併せて、上記放射化ダスト回収構想の実現可能性を検証する。

第1章では、熱泳動が気体の希薄化効果による現象であり、これを評価するには分子運動論的な解析が必要であることを説明した。第2章では熱泳動に関する従来の研究を概観し、無限空間温度勾配系での熱泳動に関しては、熱泳動力とその詳細な物理機構がほぼ全希薄度領域に対して解明されているにも拘わらず、平行平板間領域のような有限空間温度勾配系では中間希

薄度領域の熱泳動現象が未だ不明であることを指摘した。

第 3 章前半では、1, 2 章を受けて熱泳動解析の基礎となる気体分子運動論、更に気体分子系の数値シミュレーションで最も有効とされている直接シミュレーションモンテカルロ法 (DSMC 法) の理論的背景とその実行手順について簡単に説明した。第 3 章後半では DSMC 法の演習を兼ね、これを流れ場へ適用することを目的に、希薄系 Benard 対流の渦特性及び渦形成に対する希薄度の影響を評価した。この結果、希薄系の Benard 対流は、流体的に解析される場合と同様に、レイリー数の増加にともない発達するが、希薄化するすなわちクヌッセン数が大きくなると、レイリー数の大きさに関係なく渦形成が困難となることを示した。

第 4 章では、2 章で指摘した未知希薄度領域に対する熱泳動を DSMC 法を用いて数値的に解析した。計算では、粒子の大きさに対するクヌッセン数を自由分子領域に設定し、粒子に対する入射側、反対側分子の速度分布関数は互いに独立である、と仮定した。さらに、通常の DSMC 計算の取り扱いでは解析が不可能である熱泳動現象に対し、粒子をセル境界に配置することで温度勾配場を与え、分離係数を調節することで粒子まわりの非平衡場を再現させた。この結果、熱泳動力が自由分子領域及び連続領域の 2 つの希薄極限状態で理論式と非常に良い一致を示した。これは DSMC 計算の妥当性を示唆する結果であると考えられる。さらに、希薄度中間領域の熱泳動力は、希薄化するすなわちクヌッセン数が大きくなるにともない単調減少するということを明らかにした。これは粒子の大きさが問題となる熱泳動とは全く逆の特性である。

第 5 章では、4 章の数値計算で用いた仮定の妥当性、及び DSMC 法による熱泳動力解析の有効性を裏付けるために、実験により中間希薄度領域の熱泳動力測定を行った。異なる温度を持つ 2 つの鉛直平板間に粒子を落下させ、それが熱泳動により低温側へ移動する軌跡をビデオカメラとストロボで撮影し、それを画像処理して熱泳動力を算出した。数値計算同様、熱泳動力は希薄化にともない減少し、更に実験値が数値計算結果よりやや大きい、その傾向が非常に良い一致を示した。すなわち、DSMC 法を用いた本熱泳動力解析コードは、粒子クヌッセン数が自由分子領域にあれば、有限空間系の如何なる希薄度領域に対しても有効であると考えられる。

第 6 章では、熱泳動現象の工学的応用を目的に、核融合炉内で発生する放射化エロージョンダストの回収法として熱泳動を利用するシステムを提案し、その回収能力に関する実験的検証を行った。回収効率を加熱面上に配置した実験粒子量と熱泳動によって冷却面に

付着した粒子量から評価した。その結果、振動等によってダストに作用する付着力の影響を弱め、さらに温度勾配を十分に上げることにより、炉内圧力状態でのダスト回収が原理的には可能であることを示した。

第 7 章では、本論文で得られた知見に関するまとめである。

論文調査の要旨

熱泳動とは、温度勾配の中に置かれた固体粒子が高温度側気体分子からより大きな運動量を受けて低温側へ移動する現象で、固気混相流等を利用する多くの工業装置で伝熱性能の低下や管路閉塞をもたらす厄介なものである。一方、核融合炉内では、スパッタリングやプラズマディスラプションによって、プラズマ対向機器表面材料の破砕片を中心とした放射化エロージョンダストが多量に発生する。現在、様々な回収方法が提案・検討されているが、炉内作業環境の制約などからその方針は未だ確定していない。本研究は、対象となる体系が高真空状態にあることに着目し、通常は厄介なものである熱泳動現象をこのダスト回収方法として積極的に利用することを提案し、実験と数値解析の両面からその実現可能性を検証したもので、以下に示す成果を得ている。

1) 熱泳動の解析手法を確立するための準備段階として、直接シミュレーションモンテカルロ法 (DSMC 法) を、希薄気体系に生ずる Benard 対流の渦特性及び渦形成過程の解析に適用して、希薄度の影響を評価している。Benard 対流は一般にレイリー数の増加にともない生起するが、著者は、希薄化するすなわちクヌッセン数が大きくなるとレイリー数の大きさによらず渦形成が困難となることを示している。この結果は Navier-Stokes 方程式を用いた連続体レベルの解析では得られないものである。

2) ダスト回収の基本原理は温度の異なる平行平板の間に置かれた固体粒子に働く熱泳動力であり、この体系では、とくにダスト回収上問題となる希薄度の中間領域の熱泳動力がこれまで不明であった。著者は、この未知領域の熱泳動力評価に DSMC 法を適用し、希薄化の進行、すなわち有限空間系を特徴づけるクヌッセン数の増加に伴って熱泳動力が減少するという結論を得ている。その際著者は、従来の DSMC 計算の取り扱い法では粒子まわりの非平衡場の再現が困難であったことを指摘し、粒子をセル境界に配置しタイムステップの分離係数を調節する、などの工夫を行って粒子まわりの非平衡場を再現することに成功している。さらに、完全自由分子領域及び連続領域の二つの極限系の計算結果が既存の理論解と非常に良く一致することをもって計算の有効性を確認している。

定数を用いることにより、フルード数の影響を整理できることを示した。

第 3 章では、BWR 領域不安定性について並列沸騰流路系を応用した“サブコアモデル”を提案した。このモデルでは、炉心の核的要素の領域依存性をボイド反応度がサブコア間で相互に影響を与え合うことによってサブコアが結合するという形で表した。2 サブコア体系について安定判別を行い、同位相および逆位相の二個の不安定振動モードの安定境界をヤコブ数一相変化数平面上に示した。また、その二個のモードの安定性によって異なる領域が存在すること、核・熱結合を考慮しない場合では同位相モードの不安定領域は現れないことなどを示した。さらに、第 2 章と同様に不安定性に影響を与える因子を検討し、フルード数は逆位相モードよりも同位相モードの不安定性に対して影響を与えること、および結合係数は逆位相モードの不安定性に対して影響を与えることを示した。3 および 4 サブコア体系について、サブコア間の結合の程度が、振動モードに及ぼす影響を調べ、結合の強いサブコア同士が同位相振動し、結合の弱いサブコアと逆位相振動するモードより不安定になることを示した。

第 4 章では、第 3 章で提案したサブコアモデルのサブコア間結合効果をサブコア間での中性子の移動という形で表し、領域依存性の本来の要因である中性子拡散という実際の現象により近づけた“多点炉近似モデル”を提案した。そして、不安定振動モードに影響を与える因子を検討し、第 3 章で得られた結果と定性的に一致する結果を得た。

第 5 章では、核・熱フィードバックを模擬できる並列流路実験装置を用いて、並列 2 流路系における実験を行った。核・熱フィードバックのない場合の実験では、2 流路が逆位相で振動する不安定現象が観測され、その安定境界を見出すことができた。これらの不安定は低クォリティ域で生じ、加熱入力を増すと安定化する不安定であった。この不安定現象について、解析と実験による安定境界の比較を行った。また核・熱フィードバックを組み込んだ実験による核・熱結合不安定現象の模擬では、測定されたボイド率、実効増倍率および加熱量の時間変化から、“ボイド率減少 実効増倍率増加 加熱量増加 ボイド率増加”の、一連のボイド反応度フィードバックループの実現が確認された。

第 6 章では、本論文の総括を述べた。

論文調査の要旨

沸騰水型原子炉 (BWR) において、核特性と熱流動特性とが結合して炉心が不安定になる、流量や中性子束などが振動する現象は核・熱結合不安定と呼ばれ、

BWR の開発当初からその存在は認識されていた。また、原子炉の設計においても考慮に入れられていたが、発生機構や発生条件など詳細な研究はなされてきたとはいいがたい状況にあった。しかし、1983年、カオルソ炉 (イタリア) において核・熱結合不安定の一形態としての領域不安定が、また1988年、ラサール炉 (米国) において炉心不安定が発生するに及び、この核・熱結合不安定性についての詳細な研究の必要性が高まった。そこで本研究では、周波数領域法に基づいたいくつかの線型解析モデルを新たに提案し、これを用いて核・熱結合不安定の発生機構や発生条件、不安定振動モードなどについて詳細な解析を行い、かつ同モデルに基づいて核・熱特性を結合される実験装置を製作し実験を行っている。本研究で得られた主な成果は以下の通りである。

まず、炉心諸特性が空間的に同位相で振動する炉心不安定性について調べるため、炉心全体を核的に一点炉として近似し、単一流路系とみなす線型解析モデルを新たに提案し、これを用いて安定境界を求め、不安定発生機構を明らかにしている。特に、系の伝達関数をブロック線図で表現したとき、これが熱流動ならびに核特性に関する 2 個のフィードバックループから構成されており、それらが同等な役割を果たしていることを明らかにしている。すなわち、熱流動特性および核特性がそれぞれ独自に不安定になる条件が系全体の不安定発生条件に大きく影響しており、特にフルード数ならびに燃料棒時定数が安定境界に大きな役割を果たすパラメータであることを示している。

次に、炉心の部分領域が互いに逆位相に振動するいわゆる領域不安定性について調べるためサブコアモデルと呼ぶ新たなモデルを提案し、これに基づき安定境界や振動モードを求めている。サブコアモデルは、炉心を半径方向にていくつかの部分領域 (サブコアと称する) に分割し、それぞれが核的には一点炉、熱流動的には一流路として表にした並列流路モデルであり、サブコア間の核的結合係数は距離に応じて小さくなると仮定している。これにより、2 サブコア体系の場合領域不安定と炉心不安定の 2 モードが存在し、とりわけ炉心不安定モードが核・熱結合の影響を受け、より不安定になること、また核的結合が小さくなるほど領域不安定モードがより不安定になること等を見出している。また、サブコアの数が増えた場合、核的に結合が強いいくつかのサブコアが同位相で、結合が弱いいくつかのサブコアに対して逆位相で振動する興味深い結果も得ている。

更に、サブコアモデルよりもはるかに定式化が困難であるが、各サブコア相互間での中性子の移動の影響を組み込んだ多点炉近似モデルの構築に取り組み、これ

に成功している。そして、これを用いて解析を行いサブコアモデルの場合と同様な結果を得、また核・熱結合特性を多点炉近似モデルに基づき模擬した並列流路実験装置を製作し、実験を行いその結果を解析と比較し良好な一致を得ている。

以上要するに、本論文は、BWRにおける核・熱結合不安定性について新たに提案した線型解析モデルに基づく解析ならびに実験を行い、BWRの設計に有用な多くの知見を示しており、原子力工学および伝熱流動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

本論文に関して調査委員から、(1)結合係数における中性子移動距離との関連、(2)サブコアモデルの実炉との対応、(3)サブコアモデルと多点炉近似モデルとの関係、(4)燃料棒時定数の意味、などについて質問がなされたが、いずれも著者からの的確な回答が得られた。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。

以上の結果から、著者は試験に合格したものと認められた。

氏名(本籍) 尹正虎(朝鮮)
 学位記番号 総理工博甲第279号
 学位授与の日附 平成10年3月27日
 学位論文題目 パルスジェット点火による希薄混合気の燃料
 論文調査委員
 (主査) 九州大学 教授 小野 信 輔
 (副査) 〃 〃 松尾 一 泰
 〃 〃 〃 城戸 裕 之
 〃 〃 〃 助教授 村瀬 英 一

論文内容の要旨

火花点火式往復動内燃機関は、将来においても自動車用機関の中で大きな位置を占めるものと思われる。そのためエネルギーの有効利用、および地球規模の環境問題の立場から、希薄混合気の燃焼改善を目的とした研究が行われてきた。それらのうちパルスジェット点火は、広範な領域において初期火炎を形成することが可能であるため、希薄混合気の安定した点火、燃焼の促進、並びに燃焼制御に有効と考えられる点火、燃焼方式である。しかしながら、現在までの研究の多くが定性的な記述にとどまっており、基本的な性質、ま

たそれらを総合的に、かつ定量的に判断したものはほとんどなく、パルスジェット点火を実機に適用するためには解明すべき課題が山積している。

そこで本論文では、パルスジェット点火の基本的特性を明らかにすることを目的として、天然ガスの主成分であるメタンを燃料とした希薄混合気の燃焼を取り扱う基礎実験を行い、実用化のための基本的部分の解明を行った。

そこでまず、実際のエンジンに近い燃焼場で各種因子の影響を基礎的に把握するため、小型の急速圧縮装置を用いて高温・高圧場における燃焼実験を行い、パルスジェット点火の燃焼促進効果を検討した。

次に、初期火炎域の形成にジェットが果たす化学的役割を調べるため、ラジカルの発光、蛍光計測を行い、ジェット内にあるラジカルの分布や、ジェットの活性寿命などの考察を行った。

第1章は緒論で、本研究の目的について述べるとともに、パルスジェット点火の特徴と、この点火方式に関する従来の研究についてまとめ、本研究の方針を明確にした。

第2章前半では、試作した急速圧縮装置、およびパルスジェットイグナイタについて述べた。急速圧縮装置はカムを利用したコンパクトなものである。また本研究で行った燃焼圧力の測定、熱発生率の計算、シェリーレン写真撮影法による燃焼過程の観察、および混合気の作成方法について述べた。

第2章後半では、パルスジェット点火の燃焼に影響を及ぼす因子として、キャビティ充てん混合気の噴射圧、噴射期間、当量比の設定についての検討を行った。またパルスジェット点火の燃焼状態を、通常点火栓を用いた点火方式と比較することにより、パルスジェット点火の燃焼促進効果を検討した。さらにキャビティ容器、オリフィス直径、過濃混合気噴射圧の影響を調べ、定容燃焼容器を用いた大気圧・室温状態における燃焼実験から得られた結果との比較を行った。それらの結果、パルスジェット点火は通常点火栓を用いた点火より、希薄可燃域拡大の効果と燃焼促進効果があることを明らかにした。また、パルスジェットイグナイタのキャビティ容積とオリフィス直径は、共に大きい方が燃焼促進効果が大きいことを明らかにした。

第3章前半では、ラジカル発光計測に用いた実験装置、および本章以降で用いたパルスジェットイグナイタの構造について述べた。

第3章後半では、初期火炎域の形成にジェットが果たす化学的役割を調べるため、炭化水素系燃料の燃焼で重要な役割を果たしている各種ラジカルの発光計測を行い、パルスジェットの点火機構を調べた。また比較の基準とラジカル存在域の基礎的な理解を得るため、

通常の伝ば火炎からのラジカル発光計測を行った。それらの結果、パルスジェット点火では、オリフィスから噴出したジェットは一旦その活性度が低下した後、燃焼が行われることを明らかにした。またキャビティに充てんする混合気が過濃なほど、ジェット内に OH ラジカルが多く存在することを明らかにした。また、扁平円筒状の燃焼容器内を伝ばする火炎にも、閉端管を伝ばする際に生じるチューリップ火炎に似た現象が起きることを明らかにした。

第 4 章では、平面レーザー誘起蛍光法を用いて空気中、および混合気中に噴出するジェット内にある OH ラジカルを計測した。まず、本章で用いたパルス YAG レーザ、色素レーザーについて述べた後、ジェット内にある OH ラジカルの 2 次元分布や OH ラジカルの活性寿命、さらに混合気の燃焼開始時間などについて検討を行った。それらの結果、パルスジェット点火では、キャビティに充てんする混合気が過濃なほど、ジェット内に OH ラジカルを含む不完全燃焼生成物が多く存在し、初期の燃焼割合が増加することを明らかにした。またジェットは、オリフィス噴出直後から燃焼室にある希薄混合気を巻き込み燃焼を活発に行い、その後活性度の増加が止まり、同様の反応が持続する期間が存在することを明らかにした。

第 5 章では結論で、本研究で明らかになったことを要約して述べた。

論文調査の要旨

自動車用火花点火機関の高効率化のため、希薄燃焼を行わせる方式の実用化が進められはじめている。しかしながら、希薄燃焼は失火確率の増加と火炎速度の低下のため高度の制御技術が必要とされ、点火燃焼の安定化のために解決すべき課題は多い。

この論文では希薄安定燃焼実現のための新しい点火方式として小副室から噴出する火炎ジェットを用いる方法を提案しており、その実用化のために解決しなければならない問題を調べるために、様々な角度からその点火特性を調べている。とくに、基礎的試験では通常、圧力温度ともあまり高くない定容容器試験が普通であるが、特別に試作した単圧縮装置を用いて、実際のエンジン燃焼室の作動気体の状態に近い条件で試験を行って、多くの有用な知見を得ている。

著者はまず、回転部を持たない試作急速圧縮装置を用いて、点火方式の違いによる燃焼特性の変化を火炎挙動の光学的観測と熱発生率の計測を行って詳細に検討している。その結果、主燃焼室と燃料濃度の異なる混合気が点火小室に充填されるパルスジェット点火の燃焼促進効果が、高温ガス流の噴出という流体力学的攪乱効果に加えて、高運動量によるジェットの到達範

囲の拡大、ラジカル等の反応関与物質の生成による化学的效果が加わり、点火性能を格段に向上させていることを明らかにしている。とくに、初期燃焼の促進効果が、点火時期の制御性を大幅に増加させると同時に、点火性能上問題となる希薄点火限界を拡大する効果が大きいことを明らかにしている。

ついで著者は、パルスジェット点火の化学的效果を明らかにするため、火炎噴流域及び火炎域における各種ラジカルの分布とその時間変化を光学フィルターを用いた発光強度計測によって行っている。発火の時期と火炎広がり観測から、パルスジェットの点火が活性ラジカルを広範囲にすばやく分布させることによって活性持続期間内に火炎域形成を促進していることを明らかにしている。

また、レーザー誘起蛍光法を用いて、炭化水素燃焼反応時に多量に介在する OH ラジカルの挙動を観測して、ジェット噴出直後から発火燃焼に至る過渡的現象の解明を行っている。OH ラジカルの分布とその活性寿命を調べることによって、それらが関係する燃焼開始の時間空間的特性並びに点火源構造との関係を明らかにしている。その結果を適用した試験によって、点火小室の混合気濃度が高いほど、活性基量が増加することと、その有効量の残存期間が長くなるため有利な点火特性となることを立証している。

以上要するに、本論文は、希薄安定燃焼を実現するためにパルスジェット点火方式を適用するための基礎試験として実機状態に近い条件下で行った研究をまとめたもので、パルスジェット点火の機構と燃焼促進効果を明らかにして、実用化のための有用な指針を与えており、内燃機関工学、燃焼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。

最終試験の結果の要旨

本論文に関し調査委員から、(1)ラジカルの発光と、レーザー誘起蛍光の情報の違い、(2)既燃焼域におけるラジカル発光の意味、(3)パルスジェット燃焼時の火炎伝播速度、(4)点火方式による希薄可燃限界の変化の理由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、公聴会においては多数の出席者があり、種々の質問がなされたが、いずれに対しても著者の説明は適切であった。以上の結果より著者は最終試験に合格したものと認めた。



氏名(本籍) 宣 奇 武 (中国)
 学位記番号 総理工博甲第280号
 学位授与の日附 平成10年3月27日
 学位論文題目 多点・時間差点火方式によるエンジン内燃焼制御に関する研究

論文調査委員

(主査) 九州大学 教授 小野 信 輔
 (副査) " " 松尾 一 泰
 " " 城戸 裕 之

論文内容の要旨

CO₂, NO_x の排出低減は内燃機関の必須課題として多角的な研究が行われてきている。前者については希薄燃焼による高効率化も一つのアプローチとして多くの研究がある。圧縮比が決まっている内燃機関では、等容燃焼のオットーサイクルが最も効率が低い。最高圧力が制限される場合は、圧縮比が高くとれる等圧燃焼のディーゼルサイクルが最も効率は高くなる。NO_x の生成は燃焼温度、過量の酸素の存在と直接関係しているため、最高燃焼温度を制限する場合は等温燃焼がNO_x の生成を抑える最も有利な手段である。

火花点火機関では、このほかノッキングや失火などの問題があり、自発火遅れ時間内に火炎が混合気中を伝播する必要がある。また、NO_x の生成は高温持続時間も問題となる。本研究は、これらの観点から火花点火機関において、複数の火炎の形成制御を行うことによってエンジン燃焼室での熱発生を制御し、時々刻々変化するシリンダ容積内の熱的状态を最適化する方策について検討したものである。

第一章では、スワールの燃焼への影響を概説すると同時にNO_x 生成制御の現状を述べ、スワール場と関連して流動、点火、燃焼、NO_x 抑制について従来の研究を概説し、上述の観点からの本研究の具体的な目的を述べた。

第二章では、多点・時間差点火方式による分離火炎の形成制御が実現可能かどうかについて遠心加速度的作用する剛体渦場を形成できる基礎試験装置を用いて検討した。基礎試験装置は実際エンジンと類似の運転状況で、燃焼室内スワールに対して点火電極が静止した位置に設けられた。その結果、希薄燃焼火炎は電極に保たされることなく、点火後、点火電極から離脱分離し、遠心加速度による半径方向対流運動も加わって、燃焼室の中心に移動する。1点多重点火の場合、未燃混合気を残さず燃焼を早く終了させるには、それぞれの相対スワール速度に対して適当な間欠点火時間間隔を選ばなければならないが、ある程度長い時間の間に数回点火すれば、一定の点火条件で広い範囲の相対スワール強度に対応できることが分かった。遠心加速度

が火炎伝播に及ぼす影響を調べてきたが、偏心多重点火の場合、間欠点火回数、点火間隔、相対スワール速度を変化させることにより、火炎の対流運動と火炎伝播速度の関係で多重火炎の形成時期を制御すれば、多様な燃焼制御が可能なることを明らかにした。

第三章では、本研究のために、開発した最高点火周波数10KHz、4回間欠点火できる多点・時間差点火システムとその動作特性、燃焼過程を詳細に観測するための光学系と観測同期の方法、単燃焼試験機関用に開発した排気採集用弁とその動作について述べた。また、排気中のNO_x の計測方法や燃焼過程の圧力を計測するA/D変換システムなどについて述べた。

第四章では、第二章で検討した結論を生かして、実機における多点・時間差点火方式により高効率、低NO_x の燃焼制御について述べた。ここでは、研究は1点多重点火と2点点火の2つの部分に分けて検討した。

研究の前半として、高スワール速度、希薄混合気の中で1点火電極の間欠点火により複数の火炎を形成させ、それぞれの火炎の形成時期を制御することにより、燃焼室内の火炎の分布と合体時期を制御し、燃焼過程の熱発生制御を実現した。実験機関の点火時期変更による性能比較実験の結果、第一点火時期を遅らせて多重火炎の形成により、燃焼過程の平均有効圧力の低下を抑えながら、NO_x の排出を低減できることが分かった。エンジンの回転速度を変えた場合の1点多重点火による火炎形成分布の相似性について検討した。エンジンの回転数の変化によってスワール比が変わらず、燃焼期間が変化しなければ、多重点火による火炎分離には相似性が見られる。すなわち、回転速度が違っていても、間欠点火間隔を同じにすれば、類似な火炎分布形成となることを明らかにした。混合気が濃くなれば、スワールによる火炎分離の間隔が同じでも火炎面の近づき速度が速くなり、火炎塊間の合体は早くなって、後発火炎による熱発生改善の効果は薄れ、1点多重点火の制御範囲は狭くなることが分かった。さらに、間欠点火の回数を変えて実験で検討し、点火時期を大幅に遅らせて、なるべく数多くの火炎塊を作り、それぞれの火炎塊が十分に成長できるように適当に火炎塊の分布を制御すれば、燃焼期間は短縮され、点火時期を遅らせることによる平均有効圧力の低下を抑え、NO_x の生成を低減するのに有効であることを指摘した。

1点多重点火による火炎分離が難しい場合の方策として、研究の後半では、燃焼室中である距離に離して2つの点火電極を偏心に配置し、その点火時間差の制御によって燃焼過程の熱発生を制御する範囲について調べた。エンジンの回転速度、スワール速度と混合気濃度を変えて、2点点火を行った結果、物理的炎分

りが可能なため、混合気の濃度やスワール速度などの外部条件に直接は関係せず、また、2 点火電極はそれぞれの点火時期が制御できるので、火炎分布制御の自由度は大幅に増加することが分かった。さらに、2 点間欠点火による火炎分離は形成した二つの火炎塊が合体する時の大きさの角度から見ると、1 点多重点火より良い火炎塊分布を作ることができ、燃焼促進の効果が相対的に良く、1 点多重点火に比べて制御性は優れ、高効率、低 NO_x 燃焼ができることを示した。

第五章は総括であり、本研究で得られた成果をまとめるとともに将来への展望を述べている。

論文調査の要旨

高効率化による炭酸ガス排出低減及び窒素酸化物の排出低減については、内燃機関性能改善の必須課題として多角的研究が行われている。内燃機関サイクルでは動作ガスの圧縮後に燃焼を行わせるが、機関耐久性からくる最高圧力制限、窒素酸化物や熱耐久性からくる最高温度の制限、火花点火機関のノッキング回避からくる圧縮比の制限、等の様々な制約がある。その中で、使用燃料に適した燃焼サイクルが採用されるが、内燃機関の燃焼ではピストンの動きによる燃焼室容積の変化と有限速度の燃焼に対してピストン仕事の最適化を図ることが必要である。とくに自動車用内燃機関では様々な負荷状態に対する最適化が求められる。

従来の子混合火花点火機関では点火する時期を変化させて様々な運転状態に対して最適化を図ってきたが一度点火した火炎の広がり混合気の状態任せであり、その制御は点火前の混合気形成と流動に対して行われていた。

本論文は、従来は行われていなかった、点火後の燃焼制御を実現するために実施した基礎研究の結果をまとめたものである。様々な要求に対処可能な燃焼制御方式の一つである、火炎の燃焼速度に合わせて燃焼室内に多数の火炎塊を点在させる方法を提案し、要求される燃焼過程に近づける可能性について検討して以下の点を明らかにしている。

著者はまず、時間差点火方式による分離火炎の形成制御実現のために、遠心加速度が作用する剛体渦場を形成できる回転円筒型の基礎試験装置を用いて偏心多重点火による検討を行っている。その結果、スワール運動による火炎塊の対流を利用した点火電極からの火炎の離脱が希薄混合気について実現できることを確認し、間欠点火回数、点火時間差、スワール速度を変化させることによって、火炎の対流運動と火炎伝播速度の関係で多重火炎の形成時期を制御すれば、多様な燃焼制御が可能なことを明らかにしている。

つぎに著者は、単筒実験機関を用いて、 NO_x 低減

のための燃焼制御を中心に実機適用のための研究を行っている。

まず、スワール比が大きく火炎分離が比較的容易な場合について、1 点火栓による多重点火を用いた制御方式の検討を行っている。その結果、多重点火による後発複数火炎塊列の形成で燃焼促進を図ることによって、初点火時期遅延による NO_x 低減手法が、効率の低下を抑えて可能となることを明らかにしている。また、機関の回転速度、混合気濃度に対する検討を行って種々の負荷状態に対する制御指針を与えている。しかし、この方式は高速機関や、加速時の高濃度運転に対して火炎分離の限界があることを指摘している。

ついで、このような場合にも対応可能な多重点火方式について 2 点時間差点火によってその制御性の検討を行っている。物理的な点火位置分離のため、燃焼速度やスワール速度等によらず火炎分離が可能で、しかも、複数火炎のそれぞれの形成時期の独立制御によって、火炎分布制御の自由度が増加することを明らかにしている。構造は複雑になるものの、1 点火栓による多重点火によるものより制御性に優れ、良好な火炎分布が実現できるため高効率、低 NO_x 燃焼が実現できることを明らかにしている。また、火炎分離機構の理論的検討を行って点火栓の配置と点火時期制御の関連を明らかにして実機適用のための指針を与えている。

以上要するに、本論文は、スワール流における複数火炎の挙動を明らかにすると同時に、多重火炎の形成制御によって火花点火機関の仕事過程を制御する方策について検討し、効率の低下を抑えて低 NO_x 燃焼が可能なこと明らかにしたもので、内燃機関工学、燃焼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。

最終試験の結果の要旨

本論文に関し調査委員から、(1)エンジンの燃焼性能に関わる制御パラメータの数とそれらの重要度、(2)目標とするエンジンサイクル達成のための熱発生率の形、(3)エンジン燃焼室における燃焼速度を支配する因子、(4) NO_x 生成と当量比の関係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、公聴会においては多数の出席者があり、種々の質問がなされたが、いずれに対しても著者の説明は適切であった。以上の結果より著者は最終試験に合格したものと認めた。



氏名(本籍) 石橋 晃(大分県)
 学位記番号 総理工博甲第281号
 学位授与の日附 平成10年3月27日
 学位論文題目 二成分非共沸混合冷媒の水平管内凝縮に関する研究

論文調査委員

(主査) 九州大学 教授 小山 繁
 (副査) 〃 〃 本田 博司
 〃 〃 伊藤 猛宏

論文内容の要旨

冷凍・空調システムの作動媒体としてこれまで広く利用されてきたCFCおよびHCFC系フロン冷媒は、近年、成層圏オゾン層の破壊に関与した物質であることが明らかとなり、現在、それらを代替冷媒に置き換えるための技術開発が進められている。特に、HFC系冷媒および自然系冷媒等の代替冷媒の組み合わせからなる混合冷媒を用いたシステムの技術開発の必要性は更に大きくなっている。したがって、混合冷媒の相変化伝熱(沸騰・凝縮)特性を解明し、その予測方法を確立することは、システムの性能に決定的に影響を及ぼす熱交換器を合理的に設計する上で極めて重要な研究課題である。

本論文は、水平に設置された平滑管内および溝付管内における二成分非共沸混合冷媒の凝縮特性を予測するための一般的方法を提案し、その妥当性を検証すると共に、この予測計算法を用いて、局所の熱・物質伝達特性を明らかにすること、および最近注目されているHC系混合冷媒を用いた凝縮器の性能評価を行うことを主な目的として、研究を行った結果をまとめたものであり、6章から構成されている。

第1章では、まず、純冷媒の管内凝縮に関して、平滑管では主に、蒸気相の熱伝達、気液界面のせん断力についての理論解析を行っているもの、溝付管については局所熱伝達係数の実験式を提案しているものについて、従来の研究を概説した。次に、混合冷媒の平滑管内および溝付管内凝縮に関しては、主に実験的研究及び解析モデルを提案しているものについて、最近の現状を明らかにした。さらに本論文の意義と目的を示した。

第2章では、まず、二成分非共沸混合冷媒の水平管内凝縮の局所熱・物質伝達特性を予測するための物理モデルを提案した。その際、気液界面で蒸気と液は相平衡である、蒸気バルクは飽和で、液バルクは過冷である、蒸気コアの対流熱伝達は無視できる等の若干の仮定を置いた。次に、これらの仮定のもとに導出される管軸方向の運動量収支、エネルギー収支および低沸点成分蒸気・液の質量収支に関する基礎式を示した。さ

らに、予測計算法における計算手順を詳細に示した。

第3章では混合冷媒 HFC134a/HCFC123 および HCFC22/CFC114 の水平平滑管内凝縮に関する局所熱・物質伝達特性について検討した。まず、管軸方向の温度分布、平衡クオリティ、熱流束分布に関する予測計算結果を実験結果と比較し、両者はいずれの混合冷媒の場合も、冷媒質量速度 $G_r \cong 120 \sim 300 \text{ kg}/(\text{m}^2\text{s})$ において、良く一致することを示した。次に、蒸気バルク質量分率 y_{vb} と気液界面における蒸気の質量分率 y_{vi} の差異は凝縮の進行と共に小さくなること、蒸気側の拡散流束は流れ方向に減少するが、液膜側の拡散流束は流れ方向に増加すること、および低沸点成分の凝縮量と全凝縮量の比は凝縮開始点で気液界面における液の質量分率 y_{li} と一致し、凝縮の進行とともに気液界面における蒸気の質量分率 y_{vi} に近づくことを示した。このことより、二成分非共沸混合冷媒の管内凝縮における物質伝達特性は、凝縮開始直後では蒸気側の拡散により支配され、凝縮の進行と共に蒸気側の拡散律速から、液膜側の拡散律速へと移行することを明らかにした。さらに、伝熱低下率 $(T_{vb} - T_i) / (T_{vb} - T_{wi})$ は凝縮が進行するにつれて減少し、凝縮終了点付近で0に漸近することから、二成分非共沸混合冷媒の凝縮熱伝達特性は、凝縮の進行と共に、蒸気コアおよび液膜の物質拡散の影響が徐々に小さくなり、液膜熱伝達支配に移行していくことを明らかにした。

第4章では混合冷媒 HFC134a/HCFC123 の水平溝付管内凝縮に関する局所熱・物質伝達特性について考察した。まず、管軸方向の熱流束分布の予測計算結果は、いずれのバルク質量分率の場合も、冷媒質量速度 $G_r \cong 120 \sim 300 \text{ kg}/(\text{m}^2\text{s})$ において、実験値と良く一致すること、および局所の液膜熱伝達係数の予測計算値は平滑管の約2倍の値をとることを示した。次に、溝付管の予測計算結果より気液界面の蒸気と蒸気バルクの質量分率の差 $(y_{vi} - y_{vb})$ の値は、平滑管の結果と比べてほとんど変わらないこと、低沸点成分の凝縮量と全凝縮量の比の値は平滑管の結果と比べて大きな違いはないこと、および伝熱低下率 $(T_{vb} - T_i) / (T_{vb} - T_{wi})$ は平滑管よりも大きく、溝付管の物質伝達促進効果は液膜の熱伝達促進効果ほど大きくないことを示した。

第5章では、まず、混合冷媒 Propane/n-Butane および Propane/i-Butane の向流式管内凝縮器に関して冷媒質量速度(全伝熱量)、冷却水質量速度を変化させた場合の凝縮特性の予測計算を行い、管軸方向の温度分布、クオリティ、熱流束分布に関する予測計算結果を示し、混合冷媒 Propane/n-Butane および Propane/i-Butane の場合、蒸気バルクと気液界面の温度差 $(T_{vb} - T_i)$ の値は凝縮が進行するにつれて小さくな

ることを明らかにした。次に、混合冷媒 Propane/n-Butane および Propane/i-Butane の全静圧変化 ΔP_T 、熱通過係数 K_m 、冷媒の平均熱伝達係数 α_{rm} を算出し、HCFC22 の予測計算結果と比較して、向流式管内凝縮器としての性能評価を行った。そして、Propane/n-Butane と Propane/i-Butane の ΔP_T の差異は y_{vbo} が同一の場合ほとんど無く、両者の値は $y_{vbo} = 0.35\text{kg/kg}$ 以上では HCFC22 より低い値をとることを示した。また、Propane/i-Butane の K_m は $y_{vbo} = 0.55 \sim 0.85\text{kg/kg}$ を除けば HCFC22 よりも大きいこと、および Propane/i-Butane の K_m はほぼ全ての y_{vbo} で HCFC22 よりも大きいことを示した。さらに、Propane/n-Butane の α_{rm} は、 $y_{vbo} = 0.55 \sim 0.85\text{kg/kg}$ の範囲で HCFC22 の α_{rm} よりも低い値となること、および Propane/i-Butane の α_{rm} はほぼ全ての y_{vbo} で HCFC22 の α_{rm} よりも大きいことを示した。第 6 章は、本論文の総括である。

論文調査の要旨

今日、成層圏のオゾン層破壊の防止を目指して、HFC 系冷媒、自然系冷媒等の代替冷媒やその混合物を空調・冷凍システムの作動媒体として使用するための技術開発が急務となっている。特に代替冷媒及びその混合物の相変化伝熱特性の解明はシステムの構成要素である熱交換器の合理的設計を行う上で不可欠である。しかしながら、非共沸混合冷媒の水平管内凝縮に関しては、平均熱伝達特性を取り扱った実験的研究は多くなされているが、局所の熱及び物質伝達特性については未だ不明な点が多く、凝縮特性を予測するための一般的な方法は確立されていない。

本論文は、二成分非共沸混合冷媒が水平な平滑管内及び内面螺旋溝付管内で凝縮する際の局所熱・物質伝達特性の予測計算法を提案し、その妥当性を検証すると共に、本予測計算法を用いて平滑管及び溝付管内の局所熱・物質伝達特性の解明、並びに自然系混合冷媒 Propane/n-Butane 及び Propane/i-Butane の向流式管内熱交換器内での凝縮特性の予測を試みたものである。本論文で得られた成果は以下の 4 点に要約される。

1) 著者はまず、二成分非共沸混合冷媒の水平管内凝縮に関して、混合冷媒の液膜熱伝達特性は純冷媒の場合と同じである。液膜の物質伝達係数は十分に大きい、蒸気コアの対流熱伝達は無視できる、蒸気コアの物質伝達係数と気液界面せん断力との間には Chilton-Colburn のアナロジーが成り立つ等の仮定を置いて、局所熱・物質伝達特性を予測するための方法を提案している。そして、著者は、この方法を用いて混合冷媒 HFC134a/HCFC123 及び HCFC22/CFC114 の水平平滑管内凝縮の予測計算を試み、平衡クオリテ

ィ及び熱流束の管軸方向分布に関する予測計算結果が実験結果と良く一致することを示している。

2) 著者は次に、混合冷媒 HFC134a/HCFC123 及び HCFC22/CFC114 の水平平滑管内凝縮に関する予測計算結果より、蒸気側の拡散流束は流れ方向に減少するが、液膜側の拡散流束は流れの方向に増加すること、低沸点成分の凝縮質量流束と全凝縮質量流束の比は凝縮開始点で気液界面における低沸点成分の液質量分率と一致し、凝縮の進行とともに気液界面における低沸点成分の蒸気質量分率に近づくこと、伝熱低下率（蒸気バルクと壁面との温度差に対する蒸気コア内温度降下の割合）は凝縮の進行とともに減少し、凝縮終了点近傍で 0 に漸近することなどを見出している。ついで、著者は、二成分非共沸混合冷媒の管内凝縮における物質伝達特性は凝縮開始点直後では蒸気側の物質拡散により支配され、凝縮終了点近傍では液膜側の物質拡散により支配されること及び凝縮伝熱特性は凝縮終了点近傍では液膜の熱伝達によって支配されることを明らかにしている。

3) 著者はまた、混合冷媒 HFC134a/HCFC123 の水平螺旋溝付管内凝縮についても予測計算を試み、平衡クオリティ及び熱流束の管軸方向分布の予測計算結果が実験結果と良く一致することを確認している。ついで、著者は、溝付管における気液界面蒸気と蒸気バルクの低沸点成分質量分率の差及び低沸点成分凝縮質量流束と全凝縮質量流束の比は平滑管の場合とほとんど変わらないこと、溝付管の伝熱低下率は平滑管よりも大きいこと、溝付管における蒸気コアの物質伝達促進効果は液膜の熱伝達促進効果ほど大きくないことなどを見出している。

4) 著者はさらに、純冷媒 HCFC22 とその代替冷媒として有力視されている二成分非共沸混合冷媒 Propane/n-Butane 及び Propane/i-Butane の向流式管内熱交換器内での凝縮特性を予測計算し、混合冷媒組成比、全伝熱量及び冷却水質量速度が出入口圧力差、平均熱通過係数及び冷媒の平均熱伝達係数に及ぼす影響を明らかにすると共に、HCFC22 の代替冷媒として混合冷媒 Propane/n-Butane 及び Propane/i-Butane が使用できることを伝熱学的観点から示している。

以上要するに、本論文は二成分非共沸混合冷媒の水平管内凝縮特性の予測計算法を提案し、その妥当性を実験結果との比較により示すと共に、局所熱・物質伝達特性に関する多くの有用な知見を得たものであり、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ものと認められる。

最終試験の結果の要旨

本論文に関して調査委員から、(1)液膜内物質伝達

に関する仮定, (2)混合物の熱力学的及び輸送的性質の取り扱い, (3)蒸気コア及び液膜内の物質伝達特性, (4)溝付管の伝熱促進効果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, 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られた。



氏名(本籍) 大原 順一 (広島県)
 学位記番号 総理工博甲第282号
 学位授与の日附 平成10年3月27日
 学位論文題目 流下液膜式プレートフィン蒸発器内での純冷媒 HCFC123 および混合冷媒 HFC134a/HCFC123 の伝熱特性に関する研究

論文調査委員

(主査) 九州大学 教授 小山 繁
 (副査) 〃 〃 本田 博司
 〃 〃 〃 藤田 恭伸

論文内容の要旨

産業革命以降のエネルギーの大量消費を伴う人類の活発な産業活動の結果, 現在, 温暖化, オゾン層破壊, 酸性雨などの環境問題が深刻化している。また, エネルギー消費も相変わらず増加しており, エネルギー資源枯渇の問題も顕在化している。このような状況の中, エネルギー消費の増大を伴わず, かつ, 環境への負荷を低減できる新しいエネルギー有効利用技術の開発が急務となっている。

近年, 省エネルギーの観点から, 経済的な理由により利用されることが少なかった比較的低い温度レベルで大量に発生する工場排熱や都市排熱などの低温熱源の回収を目的とした, 蒸気圧縮式および吸収式ヒートポンプシステムの性能向上に関する研究が盛んに行われている。また, 環境問題の観点から, オゾン層破壊に関与しない新規作動媒体を用いた蒸気圧縮式ヒートポンプシステムの研究も盛んに行われている。さらに, これらのシステムの性能向上を目指して, 内面螺旋溝付管などの伝熱促進管や, プレート型やプレートフィン型などのコンパクト熱交換器に関する研究が盛んに行われている。これらのうち, プレートフィン熱交換器はヒートポンプシステム用の高性能熱交換器として注目されており, 特にそれを, 上方より冷媒液を供給する流下液膜式蒸発器として用いる場合は, 下方より

冷媒液を供給する場合と比較して, 熱伝達に不利な液深による飽和温度の上昇が無く, 小流量でも乾燥伝熱面の発生を抑え, 沸騰が生じない小温度差でも高い蒸発熱伝達特性が得られるなどの利点が期待できる。しかし, このような利点が期待できるにも拘わらず, 流下液膜式プレートフィン蒸発器に関する研究はほとんどなされていない。

本論文は, 以下のことに関連して, 鉛直に設置された流下液膜式プレートフィン蒸発器内の熱伝達特性と流動特性の解明を目的として, 純冷媒 HCFC123 および混合冷媒 HFC134a/HCFC123 を試験流体として用い実験的研究を行ったものであり, 7章で構成されている。

第1章では, 序論として本研究の背景, 意義および目的について述べるとともに, プレートフィン蒸発器および流下液膜蒸発に関する従来の研究を総括し, 本研究の必要性を示した。

第2章では, まず, 本研究に用いた流下液膜式プレートフィン蒸発器(冷媒流路断面積190mm×6.35mm)の実験装置の構造, 温度, 圧力, 流量および加熱量の測定方法と精度, ならびに実験手順について説明した。なお, 装置はポンプによる強制循環ループで, 蒸発器での冷媒の加熱は独立に制御できる10枚のシート状電気ヒータでなされる。

第3章では, まず, プレートフィン蒸発器の幅員方向に冷媒液を均一に分配するために, 試作した4種類のディストリビュータの液分配特性に関する試験を行い, 4種類のディストリビュータのうち主管断面積が大きく細孔の加工精度が最も高いType Dの液分配特性が最も均一であることを示した。次に, 鉛直平板およびフィン付鉛直面上での水および水/エタノール混合液の観察ならびに液流量測定を行い, フィンの有無および液表面張力の大きさによる流動特性の違いについて考察した。これらの実験結果より, 流下液膜式プレートフィンの蒸発器に用いるディストリビュータの設計指針を示した。

第4章では, 流下液膜式プレートフィン蒸発器内で蒸発している純冷媒 HCFC123 の流動観察を行った。二相域の基本的な流動様式は, (a) 滑らかな液膜流(plane flow), (b) 波状液膜流(wavy flow), (c) 噴霧流(mist flow)の三種類に分類でき, 更に, (a) および (b) の流動様式において1) ドライパッチがある場合と無い場合, 2) フィン下端から液の流れがドリッピングする場合としない場合に細別された。流動様式は, 質量速度の大きさによって異なり, 質量速度 $G = 28, 40 \text{ kg}/(\text{m}^2\text{s})$ と小さい場合には, 熱流束の大小にかかわらずフィン平坦部にドライパッチが生じて蒸発が進むにつれドライパッチが大きくなること, お

よび、質量速度 $G = 55, 70 \text{kg}/(\text{m}^2\text{s})$ と大きい場合には、蒸発が進むにつれ流動様式は、波状液膜流、ドリッピングを伴う液膜流、噴霧流へと遷移することを明らかにした。以上の流動観察より冷媒の気相および液相の見かけ速度を座標軸とした流動様式地図を作成した。

第 5 章では、まず、流下液膜式プレートフィン蒸発器内での純冷媒 HCFC123 の伝熱特性と流動特性の関連性について考察し、質量速度が $G = 28 \text{kg}/(\text{m}^2\text{s})$ と小さい場合には、熱流束の大小にかかわらずフィン平坦部にドライパッチが生じ蒸発が進むにつれドライパッチが大きくなり、これに伴い熱伝達係数は低下していくこと、および、質量速度が $G \geq 55 \text{kg}/(\text{m}^2\text{s})$ と大きい場合には、蒸発が進むにつれドリッピング、噴霧流といった流動様式が現れて気相中の液滴の飛散が促進され、このため熱伝達係数はドライアウトが生じる直前まで下流に行くほど高くなることを示した。次に、Wright の鉛直管内下降流蒸発の熱伝達相関式を参考に純冷媒 HCFC123 の実験結果を整理したところ、実験データは質量速度別に良くまとめられた。また、藤田らの水平管群流下液膜蒸発の熱伝達相関式、Fagerholm らの鉛直管外流下液膜蒸発の熱伝達相関式および Dilao の鉛直平滑管内下降流凝縮に関する自由・強制共存対流の熱伝達相関式と本実験結果を比較した結果、いずれの式も定性的に傾向が一致しており、 $G \geq 55 \text{kg}/(\text{m}^2\text{s})$ の実験データは、これらの式の約 10 倍で良く一致し、 $G \leq 40 \text{kg}/(\text{m}^2\text{s})$ の実験データは、熱流束が大きくなるほどいずれの式とも傾向が異なることを示した。さらに、本実験データを $\pm 30\%$ の偏差でまとめられる熱伝達相関式を作成した。

第 6 章では、流下液膜式プレートフィン蒸発器内での混合冷媒の熱伝達特性に関する基礎データを得るために行った混合冷媒 HFC134a/HCFC123 を用いた実験の結果について考察し、全体的に混合冷媒の熱伝達係数が純冷媒の熱伝達係数より低く、冷媒質量速度が $G \geq 55 \text{kg}/(\text{m}^2\text{s})$ と大きい場合にはクオリティが $x \geq 0.3$ で HFC134a の組成比 ω_b が大きいほど熱伝達係数 α が低くなることを示した。また、第 5 章で求めた純冷媒 HCFC123 の熱伝達相関式による計算値と、混合冷媒 HFC134a/HCFC123 の実験値とを比較した結果、いずれの場合も蒸発器入口の上流域を除く中・下流域で実験値が計算値より小さくなることを示した。以上のことより、混合冷媒では気液界面における拡散抵抗が熱伝達の低下の原因となることを考察した。

第 7 章は、本論文の総括である。

論文調査の要旨

近年、地球環境の保全及びエネルギー消費の低減を

目指して、従来型より一段と高性能な熱エネルギー変換システム（動力・発電システム、ヒートポンプ・冷凍システムなど）を開発することが緊急な課題となっているが、その際、システムの構成要素である熱交換器のより一層の高性能化が必要不可欠である。この点に関して、プレートフィン熱交換器はコンパクトで高性能な熱交換器として注目されているが、それを蒸発器として使用する場合の伝熱に関する研究は主としてプール沸騰方式について多くなされており、液深による飽和温度の上昇が無い、沸騰が生じない小温度差でも高い蒸発熱伝達特性が得られる等の利点が考えられる流下液膜方式についての研究はほとんどなされていない。

本論文は、鉛直に設置された流下液膜式プレートフィン蒸発器内での純冷媒 HCFC123 及び混合冷媒 HFC134a/HCFC123 の熱伝達特性と流動特性の解明を実験的に試みた研究であり、得られた成果は以下の 4 点に要約される。

1) 著者はまず、4 種類の試作ディストリビュータの液分配特性に関する実験を行い、プレートフィン蒸発器の幅員方向に冷媒液を均一に分配するためには、主管断面積を大きくし、高い加工精度で細孔を製作することが重要であることを指摘している。ついで、著者は、鉛直平板及びフィン付鉛直平板上での水及び水/エタノール混合液の流下実験を行い、フィンの有無及び液表面張力の大きさによる流動特性の違い、細孔から噴出される液のフィン付流路内での拡がり角などについて検討している。

2) 著者は次に、前面より流動観察が可能で、裏面より電気ヒータにより分割加熱される流下液膜式プレートフィン蒸発実験装置（冷媒流路断面積：190mm × 6.35mm、高さ：1180mm）を製作し、その内部で蒸発する純冷媒 HCFC123 の流動観察を行っている。そして基本的流動様式は、(a) 滑らかな液膜流、(b) 波状液膜流、(c) 噴霧流の三種類に分類でき、更に、(a) 及び (b) の流動様式はドライパッチの有無及びフィン下端からの液のドリッピングの有無によって細別できることを見出している。ついで、著者は、質量速度が小さい場合には熱流束の大小に依らずフィン平坦部にドライパッチが生じて蒸発が進むとともにその面積が大きくなること、質量速度が大きい場合には蒸発が進むにつれて流動様式が波状液膜流、ドリッピングを伴う液膜流、噴霧流へと遷移すること等、流動様式に及ぼす質量速度の影響を明らかにし、冷媒の気相及び液相の見かけ速度を座標軸とした流動様式地図を提案している。

3) 著者はまた、流下液膜式プレートフィン蒸発器内での純冷媒 HCFC123 の流動特性と熱伝達特性との

関係を明らかにしている。すなわち、質量速度が小さい場合には熱流束の大小にかかわらず蒸発器入口部からフィン平坦部にドライパッチが出現し、蒸発の進行と共にその面積が拡大し、これに伴い熱伝達係数は低下していくこと、質量速度が大きい場合には蒸発が進むにつれてドリッピング、噴霧流と流動様式は遷移し、それに対応して熱伝達係数はドライアウトが生じる直前まで下流に行くほど高くなることなどを見出している。ついで、著者は、熱伝達係数の実験値を Wright の鉛直管内下降流の蒸発熱伝達相関式、藤田らの水平管群流下液膜蒸発の熱伝達相関式、Fagerholm らの鉛直管外流下液膜蒸発の熱伝達相関式及び Dilao の鉛直管内下降流凝縮の熱伝達相関式と比較し、流下液膜式プレートフィン蒸発器の熱伝達特性の優位性を示すと共に、著者の実験データを±30%以内の偏差でまとめられる熱伝達相関式を提案している。

4) 著者はさらに、流下液膜式プレートフィン蒸発器内での混合冷媒 HFC134a/HCFC123 の熱伝達特性に関する実験を低沸点成分 HFC134a の質量分率が 0~16% の範囲で行い、その結果と純冷媒の熱伝達相関式とを比較し、冷媒質量速度と低沸点成分質量分率が熱伝達係数に及ぼす影響を定量的に明らかにしている。

以上、要するに、本論文は流下液膜式プレートフィン蒸発器内での純冷媒 HCFC123 の流動特性と伝熱特性を明らかにすると共に、冷媒液の均一分配方法及び混合冷媒 HFC134a/HCFC123 の蒸発熱伝達特性について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。

最終試験の結果の要旨

本論文に関して調査委員から、(1)ディストリビュータの設計方法、(2)細孔からの噴出液のフィン付流路内での拡がり、(3)流動様式と質量速度の関係、(4)熱伝達予測式中の基準熱伝達係数の解釈、(5)混合冷媒の熱伝達係数に及ぼす質量速度の影響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、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) 桑木賢也(広島県)
学位記番号 総理工博甲第283号
学位授与の日附 平成10年3月27日

学位論文題目 縦型円筒容器内の気液二相流解析
論文調査委員

(主査) 九州大学 教授 尾添 紘之
(副査) 〃 〃 本田 博司
〃 〃 〃 小森 悟

論文内容の要旨

本論文では、気液二相流に関して、多くの工業プロセスで取り扱われる円筒容器を解析対象とした。解析モデルとしては、水道水を満たした円筒容器の底面中央領域より、圧縮された空気を多孔質体を通して吹き込んだ場合の流動である。数値解析と実験の両方を行うことにより、数値解析モデルの比較あるいは高精度な解析を検討した。その上で円筒容器内の三次元的な流動の構造の解明を試みた。

第一章では、本研究の目的を述べるとともに、種々の気液二相流の数値解析方法と、気液二相流に関する既往の研究について数値解析を行ったものを中心にまとめた。

第二章では、二次元の気液二相流に対して、これまで解析例の少ない、多次元問題における二流体モデルへの高次風上差分法の適用を試みた。数値解析モデルとして、分散流モデルと一般的に用いられる一圧力モデルを用い、比較を行った。また、高次風上差分法として4種類のものを用い、これらの比較を併せて行った。その結果、格子間隔の粗い場合、二つのモデルはいずれも収束解を得ることができ、その差は小さいものであったが、いずれも主流渦が可視化写真より小さかった。一方、格子間隔が密な場合、分散流モデルでは解が得られ、主流渦の大きさも可視化写真のそれに近いものとなったのに対して、一圧力モデルでは発散し、解は得られなかった。このことから、高次風上差分法を用いる場合、十分な格子数が必要であり、そのためは、より安定と考えられる分散流モデルが有効であることが分かった。また、4種類の差分法の中では、QUICK法が、粗い格子においても比較的、実験に近い結果を与えている。このことから、分散流モデルにQUICK法を適用したものが本解析に有効であると考えられる。

第三章では、本解析において液相として用いている水道水の汚れを考慮し、自由表面における液相の境界条件に関する検討を行った。境界条件として、スリップ条件と nonslip 条件を課した二つの場合の数値解析を行い、可視化実験結果およびレーザードップラー流速計による測定結果との比較を行った。その結果、上側表面側壁付近において、可視化写真に見られる二次渦が、スリップ条件を用いたものでは見られなかったのに対して、nonslip 条件では得ることが

できた。また、その付近の詳細な解析の結果、ノンスリップ条件とした場合、二次渦の領域について実験結果と良い一致が得られた。さらに三次元解析から、実験で得られるような高周波変動がノンスリップ条件のとき得られた。このことから、水道水を用いた本解析条件においては、ノンスリップ条件が厳密ではないものの、有効であると考えられる。

第四章では、三次元解析を行い、一般的に知られている気泡プルームの揺動現象の流動の解析を試みた。数値解析には、液相運動方程式の移流項に高次風上差分法の内、QUICK法（一部 Kawamura-Kuwahara 法）を適用し、数値粘性の影響を極力除去することにより、揺動現象を高精度にシミュレートできるようにした。まず時間平均した数値解析結果と実験との比較および速度変動の大きさから、数値解析がほぼ妥当であることを確認した。その際、揚力係数 C_L に関する検討を行い、 $C_L = 0.2$ のとき実験値に近い結果を与えることを示した。また、鉛直方向速度の半径分布が、中心付近で周りより値が小さくなる凹型分布となった。この分布から、上昇流が、中心軸を通る半径方向に振動するものと、中心軸周りで周方向に振動する二つの振動パターンを考え、数値解析結果の詳細な検討において、この二つの振動パターンを見いだした。更に、実験で得られる速度変動を、非定常数値解析により得られた流動パターンにより説明を行った。

第五章では、四章のアスペクト比： $A = 2.5$ に対して、水深の浅い $A = 1.0$ の場合の解析を行った。これは、 $A = 2.5$ の場合と比較して、流動構造がより単純で、その詳細な解明には好都合と考えたことによる。数値解析には、二章の結果から分散流モデル、四章の結果から液表面をノンスリップ条件とした。まず、二次元解析により格子数の影響を調べた。その結果、粗い格子の場合、主流渦の大きさが可視化写真のそれより小さくなった。これは、二章の結果と同様な傾向であった。一方、格子数 96×80 以上のとき、主流渦の大きさはほぼ一定であることから、格子数として 96×80 程度必要であることが分かった。しかしながら、主流渦の下側の流れが、可視化写真では斜めに下降するのに対して、計算では中心方向に水平なものであった。これは、三次元計算の結果から、三次元的な流れ、つまり周方向の流れが生じ、その流れが下降流を生じているためと思われた。水深の浅い場合、気泡プルームの揺動性は小さく、流れは二次元軸対称に近いと考えられがちである。しかし、解析の結果、液相の流れは複雑で三次元的なものであった。その中で、数値解析により得られた流線から、気泡運動により生じる中心付近の上昇流の周りに、二つの鉛直方向に軸をもつら旋流れが存在すると予測された。このようなら旋流れ

は従来報告されたことがないものと思われる。このら旋流れは、その数や位置は時間とともに変化していた。今後、このら旋流れは実験的にその存在が検証される必要がある。このような流動構造が、気泡プルームの揺動現象に影響を与えているものと思われ、更に深いあるいは大きい容器内の揺動現象の解明の手がかりになるものと期待される。

第六章では、第二章から第五章までの研究により得られた知見をもとに、その総括を行なった。

論文調査の要旨

気液二相流は、管内の強制対流沸騰、化学工場での気泡塔、鉄鋼の溶鉄攪拌、液体の電気分解、発酵槽内の気泡発生、活性汚泥等の気泡吹き込みによる浄化操作等々、多くの工学的問題においてみられる現象である。しかし、気泡径の分布、非定常性、気泡と液の干渉、気泡相互の干渉等々、理論的取り扱いが困難な点が多く、単相流に比較してその挙動の解明やモデル化が著しく遅れている。本研究は、縦型円筒容器内に水を満たし、底面中央より空気泡を送入した時の気液接触操作を想定した気液二相流を対象として、数値解析と実験の両面より気相および液相の流動特性について種々の検討を試みたものである。

まず著者は、直径 160mm のアクリル製円筒容器内で水深 200mm の底部中央より空気泡を吹き込んだ系を対象として、これを円筒軸対称二次元流と仮定した。この気液二相流に対して二流体モデルのうち、一圧力モデルと分散流モデルをとり上げ、かつ気液の運動方程式の慣性項に対していくつかの高次風上差分近似を用い、数値解析をしている。円筒鉛直断面の半分の領域に対する差分格子数が、半径方向 \times 高さ方向 $= 24 \times 60$ の場合、両モデルとも収束解を与え、4種類の風上差分法間の違いは小さかったが、格子数が、 96×150 の場合、一圧力モデルでは収束解が得られなかった。また、実験から得られた可視化写真との比較により、収束解を与えた分散流モデルのうち、円筒容器上部に形成される主流渦の大きさを比較的忠実に与える風上差分法は、QUICK 法であることを見出ししている。

次に著者は、実験に用いた水道水の汚れに注目し、液相表面の境界条件を摩擦無しと摩擦有りとした二つの場合について検討している。すなわち、まず容器全域での流動形態の可視化写真ならびに液相表面が容器壁に接する近傍の流速分布（レーザー Doppler 流速計による測定）を実験により求めている。さらにこれと同じ条件における気液二相流の数値解析を、液相表面を摩擦無しと摩擦有りとした二つの場合について行い、実験で求めた結果と比較することにより、液相表面に摩擦有りとした数値解析結果が、実験結果と良好

な一致を示すことを見い出している。

次に著者は、型筒容器内の気液二相流について、一般的な三次元非定常の分散流モデル式を導出し、液表面は摩擦有りとして、数値解析を行っている。差分格子数は半径方向×周方向×高さ方向=24×36×60としている。その結果、気泡に伴って上昇する液相の最大上昇流速の出現位置は、半径方向、周方向に揺動を繰り返すという数値解を得ている。一方、実験によって得られた高さ170mmの位置での半径方向の流速分布の時間平均測定値は、円筒中心では上昇流速がその周囲より少し小さい凹型分布を呈していた。そこで揺動を呈している液相の数値解析結果を13.1秒にわたって平均した値を求めたところ、同様に凹型分布を示すことがわかった。また、揚力係数の値を0.1, 0.2, 0.5の3種類について計算を行い、0.2の場合が測定流速分布と最も良く一致することを見い出している。

さらに著者は、水槽半径と液深が共に80mmの場合を取り上げ、同様な三次元解析を行っている。その結果、二次元解析では得られない主流渦下の斜め下降流が三次元非定常解析では得られることを見出し、斜め下降流は周方向流れの発達に伴って発生することを見い出している。また三次元解析で得られた流速分布に基づいて多数の仮想的流体粒子の軌跡を描くことにより、円筒容器中央の気泡上昇流の外部に、高さ方向に軸をもつ二本のらせん渦流れが出現することを見い出している。このような流れの存在については従来報告例が無く、今後、より詳細な実験的検証が必要であるとしている。

以上のように、著者は型筒容器内の気液二相流の数値解析と実験から、種々の新しい知見を得ており、熱エネルギーシステム工学上寄与するところが大きく、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)二次元気泡流の実験装置を作製しなかった理由、(2)レーザードップラー流速計の測定値の処理方法、(3)液相流動の可視化の方法、(4)気泡の上昇速度への水の汚れの影響、(5)気泡レイノルズ数の分布状況、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。

以上の結果により著者は試験に合格したものと認めた。

氏名(本籍) Rapepun Kansuntisukmongkol
(タイ王国)

学位記番号 総理工博甲第284号

学位授与の日付 平成10年3月27日

学位論文題目 Transient characteristics of combustion of premixed gas inside a refractory tube

論文調査委員

(主査) 九州大学 教授 尾添 紘之

(副査) 〃 〃 本田 博司

〃 〃 〃 小野 信輔

〃 〃 〃 城戸 裕之

論文内容の要旨

食料問題、人口問題、エネルギー問題が、二十一世紀の最大三問題になるであろうと言われる。現代の社会生活においては、エネルギーは便利な生活や仕事の能率向上などを支えながらも、その一方でCO₂やNO_xなどの大気汚染問題を引き起こす。エネルギー使用量は増える一方で、エネルギー資源の枯渇は深刻な問題になりつつある。解決策は、新しいエネルギー源の開発、省エネルギー技術、有効なエネルギー使用方法の改善などであろう。本論文では、化学工業や高温工業から自動車のエンジンや家庭内まで幅広く使用されている燃焼をテーマとして、「耐火性管内における予混合ガス燃焼の過渡特性」に注目し、実験と数値解析の両面から、この燃焼特性の解明を試みた。

第一章では、本研究の目的を述べるとともに、これまで実験や数値計算やその応用などの面から耐火性管内における予混合ガス燃焼について行われた研究および報告を中心にまとめた。

第二章では、耐火性管内における非定常および定常状態における燃焼の数値計算モデル式を導いて計算を行い、実験結果と比較し、プログラムの信頼性を確認した。このことから、火炎面の位置は上流近くあるいは下流近くのどちらかに存在することがわかった。さらに、火炎面の位置に対する予混合ガスの質量流速、当量比、管壁の熱伝導率および管長などの燃焼パラメータの影響を調べた。その結果、予混合ガスの質量流速が増加すると、上流火炎面も下流火炎面も共に管の中央方向に移動する。予混合ガスの質量流速が臨界値を超えると炎が存在し得なくなる。当量比の減少によって、上流火炎面も下流火炎面も共に管の中央方向に移動する。当量比が臨界値より小さくなると炎は存在し得ない。管壁の熱伝導率の影響は当量比の影響と似ていた。管壁の熱伝導率の減少によって、上流火炎面も下流火炎面も共に管の中央方向に移動する。管壁の熱伝導率が臨界値より小さくなると炎は存在し得な

い、管長については管は長くしても、上流火炎面はあまり移動しないが、下流火炎面は出口の方向に移動する。但し、管長に依存せず、下流火炎面の位置から出口までの距離はほぼ同じである。これは入口および出口への熱損失を一定にして、エネルギーバランスを保たなければならないからである。要するに火炎面の位置は、より近い出入口までの距離によって、決定されることが考えられる。

第三章では、耐火性管内における非定常予混合ガス燃焼の数値計算を試みた。初期壁温分布から目標定常の壁温分布へステップ的に変化させ、予混合ガス温度と燃料量の二式のみを過渡的に解いてみた。結果として、予混合ガス温度とプロパンガスの質量分率分布は目標解まで移動することに成功した。管壁の温度分布は火炎面の位置に大きな影響を与えることが考えられる。さらに、初期条件と目標条件を逆転させ、計算を行った。その結果、火炎面上流方向への移動速度は、下流方向へのそれよりも約100倍速いことがわかった。さらに、実際と同じように初期定常状態から出発して、目標状態の質量流速と入口壁温を変え、陽解法で計算を試みた。結果として、壁温、ガス温度および燃料質量分率分布の移動は大変遅かった。これは壁の熱容量が非常に大きいからであると考えられる。また、管壁の一部を短時間で加熱すると仮定して、非定常燃焼計算を試み、目標解まで移動することに成功した。このことから、壁を加熱することによって、火炎面を制御できる可能性があることが考えられる。

第四章では、耐火性管内における予混合燃焼の実験装置を製作し、様々な実験を行った。実験を行う前に予熱プロセスが必要で、予熱なしでは炎が燃焼管内に安定して存在できないことが明らかになった。まず始めに、実験の再現性を検討してから、火炎面が複数の位置でも存在できることを実験で確かめた。結果として、予熱段階の管壁温度分布の違いによって、同じ実験条件でも火炎面は上流あるいは下流部分に存在することが明らかになった。さらに、上流および下流火炎面の位置に対する予混合ガスの質量流速、空気質量流速および管長などの燃焼パラメータの影響も実験的に調べた。予混合ガスと空気の質量速度が増加すると、上流および下流火炎面ともに管の中央方向に移動した。管の長さを250mmから350mmまで長くして、同じ条件で、実験を行い、管長が250mmの場合の結果と比較した。結果として、上流火炎面はあまり移動しなかったが、下流火炎面は出口方向に約95mm移動した。つまり、下流火炎面の位置から出口までの距離はほぼ同じであった。これらの実験結果は前の計算結果と定性的に一致した。

第五章では、耐火性管内における予混合ガス燃焼の

応用面を研究した。並行流と対向流の二種類の二重管式熱交換器を燃焼管の出口に取り付けて、水の質量流速を変えながら、熱交換器の入口と出口におけるガス温度と水の温度を測り、実験を行った。また、両方の数値解析も試みた。まずガスと水との交換エネルギーからモデル式を導き、実験と同じ条件で計算を行った結果として、実験と数値計算の結果がほぼ一致し、並行流より対向流の二重管式熱交換器の方が熱効率が良いということを実験および数値計算により確認した。さらに、熱交換器の効率を改善するため、金網を熱交換器の燃焼ガスの出口に詰め、並行流と対向流の場合の実験を行い、それぞれ金網なしの以前の実験結果と比較した。その結果、金網によって、並行流と対向流の両方の熱交換器の効率が約10%向上することがわかった。

第六章では、第二章から第五章までの研究により得られた知見をもとに、その総括を行った。

論文調査の要旨

化石燃料は、今後まだ当分我々が必要とする熱源の主要部分を占める状況にあり、燃焼効率の向上とか、低質燃料の使用、排気ガス中の NO_x 低減など、解決すべき問題は多岐にわたっている。本研究はこれに関連して、「耐火性管内における予混合ガス燃焼の過渡特性」に注目して、実験と解析の両面から、解明を進めている。

まず著者は、真つすぐな耐火性管内で、予混合ガスの燃焼が持続する現象の非定常モデル式(管軸方向一次元近似)を導入している。すなわち、押し出し流れを仮定して、放射伝熱を含む管壁の熱収支式、予混合ガスの熱収支式、燃料(プロパンガス)の収支式をたてている。まず定常状態の解をルンゲ・クッタ・ギル法で求め、入口における壁温および管壁端からの放熱に寄与する熱伝達率の値の組み合わせに依存して、耐火性管の入口近くあるいは出口近くにおいて、火炎面が安定に存在することを明らかにしている。ついで、これらの火炎面の位置におよぼす、ガス質量流量、管壁の熱伝導率、当量比、管長のそれぞれの影響を詳細に検討し、燃焼が継続するための条件を見い出している。すなわち、ガス質量流量はある臨界値以下である必要があり、管壁の熱伝導率と当量比にはある下限の値がある。また管長を長くしていった時、上流火炎面の安定位置はほとんど動かないのに対し、下流火炎面は管出口までの距離がほぼ同じ値に保たれるような位置で安定になることを見い出している。また、これらの理由として、本燃焼現象に特有なエネルギーバランスに応じて安定な火炎面の位置が決定されると述べている。

次に著者は、燃焼の非定常過程の数値解析を差分近似法により行っている。すなわち、種々のパラメータの組み合わせ毎に安定に存在する火炎面の位置と壁温分布が既にわかっていることを利用して、壁温がある分布から別の分布に過渡的に変化したときの、ガス温度分布、当量比の過渡変化を解析している。試みた7種類の組み合わせ全てについて安定に過渡解析が出来ることを見い出している。特に火炎面の上流方向への移動速度が下流方向へのそれより約100倍も早いことを見い出している。また、壁温自体の非定常変化の解析も試みているが、壁の大きな熱容量のため変化が極めて緩慢であることを見い出している。さらに、人為的高温壁温分布や発熱を与えることによっても火炎面の位置移動計算が可能なることを見出し、火炎面位置制御の可能性を示唆している。

さらに著者は、これらの計算結果の検証をめざして、セラミック製の燃焼管を用いた実験装置を作製し、種々の燃焼実験を行っている。その結果、安定な耐火性管内燃焼を実現するためには、管路の十分な予熱が必要なことを見い出している。また上流側あるいは下流側の特定の位置で安定な火炎面が存在すること、ガス質量流量の増加により火炎面が管の中央方向に移動すること、管長を長くすると下流火炎面は長くなっただけ出口へ移動すること等、上記数値解析結果を少なくとも定性的に保証する種々の実験結果を得ている。

最後に著者は、この実験装置により発生する燃焼熱の回収装置として、二重管式熱交換器を作製し、内管内を高温排ガス、内管外側を向流あるいは並流に冷水を流した実験を行うと共に、本熱交換器の軸方向一次元温度分布解析モデルを提案している。その結果、6種類の実験データについて管出入口のガスおよび水の温度の値がほぼ予測できること、向流のほうが並流より常に効率がよいこと、また排ガス出口に金網シールドで施すことにより、約10%の効率アップにつながることを見い出している。

以上、本研究は耐火性管内における予混合ガス燃焼の過渡特性を種々明らかにしており、熱エネルギーシステム工学上寄与するところが大きく、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)管内における火炎の構造、(2)反応式中で管壁温度を使用する理由、(3)火炎が管内で保持される理由、(4)物性値算出式の適用範囲、(5)ガス温度分布と管壁温度分布の関係、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。

以上の結果により著者は試験に合格したものと認めた。

氏名(本籍) 曹奎常(韓国)
 学位記番号 総理工博甲第285号
 学位授与の日附 平成10年3月27日
 学位論文題目 回転水中紡糸法による金属細線の製造プロセスに関する研究
 論文調査委員
 (主査) 九州大学 教授 本田博司
 (副査) 〃 〃 今石宣之
 〃 〃 森永健次

論文内容の要旨

回転水中紡糸法は、回転するドラムの内側に遠心力により水の層を形成させ、熔融金属ジェットを回転水層中に噴射し、急冷凝固させてアモルファス合金や微細結晶質の連続細線を製造する方法である。この方法では、冷却媒体として液体を用いるために、円形断面を有する高品位の連続細線の製造が可能である。しかし、そのプロセスが細い径の熔融金属ジェットの水中での急冷凝固現象であるために、金属ジェットの挙動の正確な観察や温度の測定は非常に困難であり、細線の特性に最も影響を及ぼす冷却速度(凝固速度)や細線の形態を決定する細線まわりの流動特性はまだ十分明らかではない。そのため、製造可能なアモルファス金属細線の合金組成および線径はかなり限られている。この限界を拡大するためには、熔融金属ジェットと周囲水の流動特性および熔融金属ジェットの冷却特性を明らかにし、製線条件が細線の形状や材質に及ぼす影響を明らかにすることが必要である。

本研究では、低融点のPb、Znおよび磁性材料として使用されているFeSi_{7.5}B₁₅(at%)合金を用いて細線の製造実験を行い、製線条件が金属細線の形態に及ぼす影響を調べた。さらに、水中での熔融金属ジェットの温度変化から冷却速度を推定し、製線条件が冷却速度および細線の微細構造に及ぼす影響を調べた。

本論文はこれらの研究をまとめたものであり、6章より構成される。

第1章では、研究の背景と目的およびその概要を述べた。

第2章では、本研究で使用した実験装置、試料および実験方法について述べた。また、得られた細線の評価方法と撮影方法についても述べた。

第 3 章では、低融点の Pb, Zn および $\text{FeSi}_{7.5}\text{B}_{15}$ (at%) 合金を用いた製造実験を行い、製線条件が金属細線の形態に及ぼす影響を調べるとともに、細線の形状決定過程について検討を行った。その結果、金属の種類によらずジェット回転水に対する入射角が小さい方が連続線が得られやすいこと、Pb および Zn の場合、ジェットが水中に入射した直後に水流による逆方向のせん断力を受け、表面が変形したまま凝固するために細線の表面にリップルが形成されやすいこと、また、 $\text{FeSi}_{7.5}\text{B}_{15}$ の場合にはリップルは形成されないが、数珠状になりやすいこと、その原因は凝固開始が Pb や Zn に比べて遅れるために相対速度が減少し、水流によるせん断力は減少するが、液体ジェットに生じる擾乱は発達するためであることを明らかにした。その他、Pb および Zn の場合、入射した直後に水流による動圧を受けながら凝固するために偏平な断面の細線が得られるが、 $\text{FeSi}_{7.5}\text{B}_{15}$ の場合には熔融ジェットの軌跡が水流方向に近づいた位置で凝固するために、製線条件にかかわらず円形断面に細線が得られることを明らかにした。

第 4 章では、Pb および $\text{FeSi}_{7.5}\text{B}_{15}$ (at%) 合金について水中でのジェットの軌跡に及ぼす製線条件の影響を調べるとともに、ジェットの運動に関する数値解析によって軌跡を予測し、実験結果との比較を行った。その結果、 $\text{FeSi}_{7.5}\text{B}_{15}$ および入射角 $\phi = 30^\circ$ の Pb ジェットの軌跡は解析による計算結果と比較的よく一致すが、 $\phi = 60^\circ$ の Pb の場合には、実際のジェットの軌跡の方が計算結果よりもかなり浅くなることを明らかにし、その理由は Pb 細線の偏平率が大きく、しかも細線の表面にリップルが形成されるため、水流による抗力がかなり大きくなるのが原因であると推測した。

第 5 章では、水中での熔融金属ジェットの温度変化から冷却速度を推定するとともに、製線条件が冷却速度および細線の微細構造に及ぼす影響について検討を行った。この結果、撮影された $\text{FeSi}_{7.5}\text{B}_{15}$ 熔融金属の輝度と温度は良好な相関を示し、1100~1470K の領域では熔融金属ジェットの輝度分布からジェット表面の温度分布を推定することが可能であること、表面温度の変化から求めた平均冷却速度は、ノズル径 0.25mm で水温 $T_w \approx 10^\circ\text{C}$ の場合 $6 \times 10^4 \sim 9 \times 10^4 \text{K/s}$ の程度であることを明らかにした。また、得られた細線の非晶質度は結晶化熱量 ΔH によって評価することができることを指摘し、 ΔH 値はジェットとドラムの速度比 v_j/v_d が減少するにつれて増加し、X線回折で非晶質特質のハローパターンを示す $v_j/v_d \leq 1.0$ の領域ではほぼ一定値をとることを明らかにした。更に、得られた細線の形状と結晶化熱量 ΔH の変化および細線断面の SEM 観察結果から、水中で

のジェットの座屈による細線形状の変化がその後のジェットの冷却速度および凝固組織に影響を与えるものと推測した。更に、水中でのジェットの冷却速度に及ぼす水温の影響を調べ、平均冷却速度は $T_w \approx 30^\circ\text{C}$ の場合 $6 \times 10^4 \text{K/s}$ 程度で、 $T_w \approx 50^\circ\text{C}$ では $4 \times 10^4 \text{K/s}$ 程度であることを明らかにした。また、 $v_j/v_d < 1.0$ の条件で得られた細線は T_w にかかわらず非晶質状態であるが、 $v_j/v_d > 1.0$ では v_j が大きくなるにつれて結晶化が進むこと、その程度は T_w が高いほど顕著になり、 $T_w \approx 50^\circ\text{C}$ の $v_j/v_d > 1.1$ ではほとんど結晶化された細線しか得られないことを明らかにした。

第 6 章は本論文の総括であり、本研究で得られた主要結果を要約した。

論文調査の要旨

回転水中紡糸法は、回転ドラムの内側に形成された水層中に小口径のノズルを通して熔融金属のジェットを噴射し、急冷凝固させてアモルファス合金や微細結晶合金の連続細線を製造する方法であり、優れた機械的性質、磁氣的性質を有する金属細線の製造技術として実用化されている。この製造プロセスは直径が 0.1~0.3mm 程度の熔融金属ジェットの回転水層中での急冷凝固現象であるため、その温度、速度等の諸量の測定は困難である。そのため、製造された細線の性質や形態に重要な影響をおよぼす冷却速度や流動特性の解明は極めて不十分であり、現在の製造技術は経験的なノウハウに依存している。

本論文は、回転水中紡糸プロセスにおける熔融金属ジェットの熱流動特性の解明と、ジェットの冷却特性と細線の材質との関係の解明をめざして一連の実験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) 低融点の Pb, Zn と高融点の $\text{FeSi}_{7.5}\text{B}_{15}$ (at%) 合金を用いて細線の製造実験を行い、ジェット噴射速度、ドラム回転速度等の製線条件が細線の形状に及ぼす影響を調べるとともに、モデル解析にもとづいて細線の形状決定過程について考察している。そして、

(i) 金属の種類によらず、ジェットの回転水に対する入射角が小さいほど連続細線が得られやすい。また、連続細線はジェット速度 v_j がドラム速度 v_d よりいくぶん高い条件で得られる。(ii) Pb, Zn の場合、ジェットが水中に入射した直後に、水流による動圧とせん断力を受けて表面が変形したまま凝固するため、細線の断面は偏平となり、また表面にリップルが形成されやすい。(iii) $\text{FeSi}_{7.5}\text{B}_{15}$ の場合、凝固開始が Pb や Zn に比べて遅れるためにジェットの軌跡は水流方向に近づき、また相対速度が減少する。その結果細線断面は円形となる。また、水流によるせん断力が減少す

るためにリップルは生じないが、入射後にジェットに生じる攪乱が発達し、数珠状になりやすいなどの事実を明らかにしている。

2) Pb および $\text{FeSi}_{7.5}\text{B}_{15}$ (at%) 合金について水中でのジェットの軌跡に及ぼす製線条件の影響を調べるとともに、ジェットの運動の数値解析を行って軌跡を予測し、実験結果と比較している。そして、(i) $\text{FeSi}_{7.5}\text{B}_{15}$ および入射角 $\phi = 30^\circ$ の Pb のジェットの軌跡は数値解析とかなりよく一致する。(ii) $\phi = 60^\circ$ の Pb のジェットの場合には、断面の偏平率が大きく、また表面にリップルが形成されるため、水流による抵抗が増大し、実際の軌跡は数値解析よりもかなり浅くなるなどの事実を明らかにしている。

3) 水中での $\text{FeSi}_{7.5}\text{B}_{15}$ (at%) の熔融金属ジェットの温度変化から冷却速度を推定するとともに、製線条件が冷却速度および細線の微細組織構造に及ぼす影響について検討している。そして、(i) 1100~1470 K の領域では、熔融金属ジェットの輝度分布から温度分布を推定することができる。この間の冷却速度は、水温 $T_w \approx 10^\circ\text{C}$ の場合には $6 \times 10^4 \sim 9 \times 10^4 \text{K/s}$ 、 $T_w \approx 30^\circ\text{C}$ の場合には $6 \times 10^4 \text{K/s}$ 程度、また $T_w \approx 50^\circ\text{C}$ の場合には $4 \times 10^4 \text{K/s}$ 程度である。(ii) 得られた細線の非晶質度は結晶化熱量 ΔH によって評価できる。 ΔH の値は速度比 v_j/v_d の減少につれて増大し、 $v_j/v_d < 1.0$ ではほぼ一定値を示す。そして、この領域では X 線回折で非晶質特有のハローパターンが得られる。

(iii) 走査型電子顕微鏡観察による断面の微細組織構造と結晶化熱量および X 線回折パターンの間には密接な相関があるなどの事実を明らかにしている。

以上要するに、本論文は回転水中紡糸プロセスにおける熔融金属ジェットの熱流動特性を明らかにするとともに、冷却特性と細線の材質との関係に関する有用な知見を得たものであり、熱工学、金属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。

最終試験の結果の要旨

本論文に関して調査委員から、(1) ジェット速度とドラム速度の比が非晶質度に影響をおよぼす理由、(2) 水温によって冷却速度が変化する理由、(3) 熔融金属の粘性係数と製造された細線の形状との関係、(4) 他の金属の細線および極細線製造の可能性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。

以上の結果により、著者は試験に合格したものと認

めた。

氏名(本籍) 内田 裕 (神奈川県)
 学位記番号 総理工博甲第286号
 学位授与の日付 平成10年3月27日
 学位論文題目 現場および衛星観測データによる
 黒潮の流量変動に関する研究
 論文調査委員
 (主査) 九州大学 教授 今脇 資郎
 (副査) 〃 〃 竹松 正樹
 〃 〃 〃 速水 洋

論文内容の要旨

本論文では、いまだ長期にわたる正確な計測がなされていない日本南岸での黒潮の流量とその変動を評価するために、現場海洋観測データと衛星海面高度計データを基にして、以下に示す研究を行った。はじめに、係留流速計による流速観測と船舶による密度場観測のデータを組み合わせ、地衡流近似を用いて黒潮の流速場を推定した。通常は、密度場観測データから流速場を求める際に無流面を仮定しているが、ここでは、係留流速観測による測定値を準拠流速とすることにより、黒潮の絶対的な地衡流速分布を求め、黒潮の地衡流量を正しく評価した。次に、衛星海面高度計データから海面力学高度の水平分布の時系列を求めた。その際、ジオイドの精度が不足しているため絶対的な高度分布を精度良く求めることができないという問題点を、現場海洋観測データと衛星海面高度計データを組み合わせることによって解決した。また、この海面力学高度の水平分布から求めた海面での地衡流速を、漂流ブイの軌跡から求めた表層流速と比較し、地衡流近似の妥当性を調べた。最後に、上記の現場海洋観測データの解析によって得た、黒潮の流量と黒潮を挟む海面力学高度の差の関係式を用いて、衛星海面高度計データから黒潮の流量に関する時系列データを得た。特に、黒潮の各深さにおける単位深さ当りの流量が、海面での流量に比例して時間変化していることを見出し、その関係を用いて、衛星海面高度計データから黒潮の流量の時間変化を長期にわたってモニターする手法を示したのは特筆に値する。

本論文はこれらの研究をまとめたものであり、5章より構成される。

第1章では、本研究の目的を述べるとともに、黒潮の流量の評価に関連する既往の研究を概観した。

第2章では、現場海洋観測データを基にして黒潮の流量を推定した。係留流速計の測定値を準拠流速とし

て、密度場観測データから地衡流計算を行うことにより、黒潮の絶対的な地衡流速分布を求め、黒潮の地衡流量を正しく評価した。ここでは、黒潮に相当する東向流の1000m以浅の流量を求めた。13回の観測結果によると、黒潮の流量は、34~91Sv (1Svは $10^6 \text{ m}^3 \text{ sec}^{-1}$)の範囲で大きく変化していた。また、黒潮の流量が黒潮を挟む海面力学高度の差と非常に高い相関をもつことが分った。このことは、黒潮の各深さにおける単位深さ当りの流量が、海面での流量に比例して時間変化しているという事実を反映している。流量が海面力学高度の差と高い相関をもつことは、黒潮を横断する海面力学高度の水平分布を求めることによって、黒潮の流量を推定できることを示している。

第3章では、衛星海面高度計データを基にして、海面力学高度の水平分布の時系列を求めた。衛星海面高度計が計測する海面高度には、海洋の運動に伴う海面力学高度とジオイドの空間分布が含まれる。現在知られているジオイドは、海面力学高度を求めるためには精度が不十分である。しかし、ジオイドは時間的に変化しないので、海面力学高度の時間変動成分については、衛星海面高度計の測定精度と同じ精度で求めることができる。そこで、まず、第2章の現場海洋観測によって得られた海面での地衡流速分布から、沿岸の潮位計データを基準にして海面力学高度の、その観測時の水平分布を求め、それから、衛星海面高度計によって得られた海面力学高度の時間変動成分を差し引くことで、海面力学高度の時間平均成分の水平分布を推定した。さらに、この海面力学高度の時間平均成分に、衛星海面高度計による時間変動成分を加えることで、海面力学高度の10日毎の水平分布を求めた。また、この海面力学高度の各時刻での水平分布から海面での地衡流速を求め、漂流ブイの軌跡から求めた黒潮の表層流速と比較した。両者は良く一致しており、黒潮の表層において、測定精度の範囲内で地衡流近似が成立していることが分った。

第4章では、衛星海面高度計データを基にして、黒潮の流量変動を推定した。まず、第3章で得られた、衛星海面温度計による海面力学高度の10日毎の水平分布から、黒潮を挟む海面力学高度の差の時系列データを求めた。次に、第2章で得られた、黒潮の流量と黒潮を挟む海面力学高度の差の関係式を用いて、この時系列データから、四国沖の黒潮の1000m以浅の流量の時間変化を推定した。黒潮の流量は3年間(1992—1995年)で非常に大きく変動している。その平均値は63Sv、標準偏差は13Svである。この黒潮の流量変動の一部は、黒潮の沖合に黒潮と一体となって定常的に存在している高気圧性渦の強弱や、黒潮の沖合を通過する低気圧性および高気圧性の擾乱の影響によるもの

である。そこで、これらの影響を除去するため、黒潮の沖合の局所的な循環域である黒潮再循環流域についても、黒潮の場合と同様にして1000m以浅の流量を求め、黒潮の流量から差し引くことで、測線を通過する正味の黒潮の流量を推定した。通過流としての黒潮の流量は局所的な循環の影響が除去され変動の振幅は小さくなった。その平均値は45Sv、標準偏差は10Svである。北太平洋の北緯30度付近の海上の風応力の分布から簡単な線形理論によって求めた黒潮の流量には明瞭な季節変動が見られるが、ここで推定した黒潮や通過流としての黒潮の流量には、明瞭な季節変動は見られなかった。

第5章は総括であり、本研究で得られた成果をまとめるとともに将来への展望を述べている。

論文調査の要旨

日本の南岸を流れている黒潮は、北太平洋の亜熱帯循環の西岸境界流として極めて重要な働きをしている。特に、海洋は大気とともにグローバルな熱の極向き輸送に大きく貢献していると考えられているので、黒潮が熱輸送に果たしている役割を明らかにすることは、地球の気候変動を解明する上で緊急の課題である。これまでの黒潮に関する多くの研究は、水温・塩分場の観測データから深層の流れが弱いと仮定して求めた地衡流に基づいており、結果が相対的であった。海中での流れを実測するには特別な技術が必要であり、特に強流である黒潮の中での流れの長期連続測定は、これまで断片的にしか行われていない。そこで、日本南岸での黒潮と黒潮再循環流の流量と熱流量を測定することを目指して、四国沖に黒潮を横断する測線が設けられ集中した観測が実施された。測線に沿って流速計を多数設置して流れの長期連続測定を行うとともに、観測船によって水温と塩分に関する測線観測を頻繁に行い、両者のデータを組み合わせて、流量と熱流量を評価しようとした。

本論文は、これらの現場観測によって得られたデータを基にして、日本南岸での黒潮の流量を正しく評価し、得られた結果を衛星海面高度計データと組み合わせて、黒潮の流量変化を明らかにしたもので、以下の成果を得ている。

1) 係留流速計による流速観測と船舶による密度場観測のデータを組み合わせ、係留流速計による測定値を準拠流速として地衡流計算を行い、黒潮の絶対的な地衡流速の断面分布を求め、黒潮の流量を精度よく評価している。

2) 黒潮の各深さにおける単位深さ当りの流量が、海面での流量に比例して時間変化しているということを示し、このことから、黒潮の流量が黒潮を挟む海面

力学高度の差と非常に高い相関をもつことを見出している。

3) 現場海洋観測によって評価した海面での絶対的な地衡流速の水平分布から海面力学高度を求め、衛星海面高度計による海面力学高度の時間変動成分と組み合わせることで、海面力学高度の水平分布の時系列を精度よく求めている。

4) そのようにして求めた衛星海面高度計による海面力学高度の水平分布から海面での地衡流速を求め、漂流ブイの軌跡から求めた黒潮の表層流速と比較し、黒潮の表層流速が地衡流平衡に近いことを示している。

5) 黒潮を挟む海面力学高度の差と黒潮の流量の関係をを用いることで、衛星海面高度計データから四国沖の黒潮の1000m以浅の流量の時間変化を推定できることを示し、東向流としての黒潮の流量が3年間に非常に大きく時間変化していることを見出している。

6) 西岸境界流としての黒潮の正味の流量を推定するために、黒潮の沖合に黒潮と一体となって定常的に存在している高気圧性渦の強弱や、黒潮の沖合を通過する低気圧性および高気圧性の擾乱の影響を除去して、通過流としての黒潮の流量の時間変化を求め、それが上記の東向流としての黒潮の流量の時間変化に比べてかなり小さいことを示している。

7) この通過流としての黒潮の流量には明瞭な季節変化が見られず、1年を通じてその変化が小さいことを見出した。この結果は、既往の簡単な線形理論によっては説明はできず、今後の極めて興味深い研究テーマであることを示している。

以上要するに、本論文は、日本南岸での黒潮の流量を現場観測データを基にして精度よく求め、衛星海面高度計データを併用することによって黒潮の流量に関する長期間の時系列を得て、その変動特性を明らかにしており、海洋物理学に寄与するところが大きい。よって本論文は博士(理学)に値するものと認められる。

最終試験の結果の要旨

本論文に関し調査委員から、(1)黒潮の流量の年周期変化に見られる二つのピークは上流域でのそれと一致するのか、(2)黒潮の深層の流量はどの程度か、(3)黒潮の流量の変化と定常蛇行の発生とは関係があったのか、(4)黒潮の実測された流量の変化が線型理論で期待される流量の変化では説明できない理由として何が考えられるか、(5)規格化された黒潮の単位深さ当りの流量の鉛直分布が時間的に一定であるのは黒潮特有の現象なのかそれとも普遍的なものなのか、などの質問がなされたが、いずれも著者により的確な回答がなされた。

また、公聴会において、学内外からの多数の出席者

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、著者は最終試験に合格したものと認めた。

氏名(本籍) 姜 錫 在 (大韓民国)
 学位記番号 総理工博甲第287号
 学位授与の日附 平成10年3月27日
 学位論文題目 東アジアにおける大気汚染物質の挙動に関する数値解析的研究

論文調査委員

(主査) 九州大学 教授 大屋 裕 二
 (副査) 〃 〃 経塚 雄 策
 〃 〃 〃 片山 忠 久
 〃 〃 助教授 辰野 正 和
 〃 京都大学 教授 植田 洋 匡

論文内容の要旨

東アジアは、現在様々な大気汚染問題が台頭しており、世界の注目を浴びている。なかでも、汚染物質の長距離輸送による国家間越境移動の大気汚染問題は大きな焦点となっている。本研究の主な対象地域となっている中国、韓国、日本は、東シナ海と日本海を挟んで位置し、約30個所に及ぶ人口100万以上の大都市がこの地域に密集している。したがって、これらの大都市からの大気汚染物質はこの地域特有の偏西風や季節風、あるいは様々な局地風に乗って国境を越え、長距離輸送されることが多い。ほとんどの大都市が密集している中国の東部沿岸地域は、これからも著しい経済発展が予想されるため、隣接している韓国と日本への汚染物質の長距離輸送の問題は避けられない状況になっている。したがって日本や韓国をはじめとする東アジア全地域の大気質を調べるためには中国からの大気汚染物質の影響を考慮に入れなければならない。

また、この地域では降水の汚染濃度(硫酸、硝酸イオン濃度)も世界最高レベルとなっており、酸性雨による生態系などへの被害が強く懸念される時点に来ている。したがって、酸性雨の先駆物質である窒素、硫酸化物の年中挙動やその濃度分布を調べることは非常に重要な問題である。

さらに、東アジアは対流圏のオゾンやダストの濃度が世界で最も高い地域であり、その高濃度域は東アジアと西太平洋を覆っていると報告されている。対流圏高濃度オゾンの起源に対しては、人間の活動によって排出された大気汚染物質が大気中で化学反応してオゾンを作り出すという人為起源と、成層圏に高濃度で存

在しているオゾンが大気循環に伴って降下するという自然起源とが知られている。しかし、両起源のメカニズムや対流圏高濃度オゾンへ及ぼす両起源の寄与率などは依然明らかになっていない状況である。現時点では、こういう深刻な大気汚染問題に対する体系的な研究は、まだ緒についたばかりである。

本研究では、東アジア地域での大気質や長距離輸送の現状を体系的に調べるため、広域大気環境の数値予測モデルの適用可能性を検討した。具体的には、東アジア大気質数値モデルを用いて、大気汚染物質の長距離輸送の現状を調べるために数値計算を行った。次に1993年の1年間を対象に窒素酸化物と硫黄酸化物の挙動やその濃度分布を数値解析した。最後に対流圏オゾンの濃度分布やその挙動を数値計算した。計算の結果を観測値と比較し、モデルの妥当性の検証を行った。本論文は、これらの研究結果をまとめたものであり、7章より構成される。

1章は序論であり、東アジアでの大気質に関する現状や問題点、および従来の研究を要約した。そして、本研究の意義や目的などを述べた。

2章では、東アジアの地理や気候的な特徴、エネルギー消費量とそれによる窒素、硫黄酸化物の排出量の現状などを述べた。

3章では、本研究に用いた数値モデルの構成、支配方程式、計算のアルゴリズムとスキームなどを述べた。また、実際の計算における計算条件、計算領域、入力データなどに対して説明した。

4章では、大陸からの汚染物質の長距離輸送の現実とその影響を調べるために、西日本で黄砂が飛来した期間（1993年3月31日～4月3日）を対象に大気汚染物質の拡散シミュレーションを行い、以下の結果を得た。NO、NO₂の場合は、局地的な汚染状況となり、大気汚染物質の発生地域に高濃度が現れている。しかし、SO₂や二次汚染物質（NITRATE（硝酸塩）、SULFATE（硫黄塩）、オゾン）の場合は、広い地域にかけて高濃度域が広がっている。すなわち、中国東部沿岸地域、韓国の南、そして西日本、北西太平洋にかけて帯状の高濃度汚染ベルトが鮮明に形成されていることが明らかになった。とくに、オゾンの場合は、中国から長距離輸送され、西日本に到着した時点で、すでに日本の環境基準である60ppbを越えていることが分かった。実際の観測によると黄砂飛来期間中のSPM（浮遊粒子状物質）高濃度時にはオゾン濃度も高くなっていると報告されているが計算結果はこの事実とよく合う。

5章では、一年間を通じて季節による窒素・硫黄酸化物（NO、NO₂、NITRATE、SO₂、SULFATE）の挙動を本数値モデルで計算した。数値計算に必要とする

気象データは、6時間ごとのECMWF（European Center for Medium-range Weather Forecasts）データを用いた。季節の代表データを求めるために、3月～5月を春、6月～8月を夏、9月～11月を秋、12月～2月を冬とし、それぞれ3ヶ月間の同一時刻でのデータの平均値を求め、それをその時刻での代表値とした。計算結果から、春にSO₂と二次汚染物質が韓国の南、西日本、そして北西太平洋にかけて形成されていることが分かった。また、どの季節でも汚染物質は西から東の方向に輸送されており、これは風の方向とも一致している。NOの地表濃度は、冬と秋の方が他の季節よりもっと高くなっている。NITRATEとSULFATEの場合は、地表より1.5km上空で高濃度となっているが、これらの物質は光化学反応によって生成される量が多いということから日射量の強い夏、春秋、冬の順に最高濃度を表わしている。しかし、SO₂の場合は、季節による特徴はほとんど見られず、季節による高濃度域やパターンが互いに似ており、地表と1.5km上空でほぼ同じ高濃度域や値を示していた。したがって、この地域での酸性雨への影響が懸念される結果となった。

6章は、最近東アジアで問題になっている対流圏オゾンの挙動を本数値モデルで計算し、得られた結果をまとめたものである。気象データは5章での求め方と同様に行った。ただし、鉛直高さを対流圏界面まで拡張した。また、成層圏からのオゾンの降加量をモデルに入れて数値計算を行った。さらに、対流圏内の各場所におけるオゾンの挙動を定量的に調べるために計算領域を8個の地域に分けた。鉛直方向にも地表から対流圏界面までを6個の高度区間に分け、それぞれの地域のそれぞれの高度区間に対しオゾンの収支に関係する項目のうち、光化学反応、成層圏からの降下、移流プロセスなどによるオゾン変化量やフラックスを計算した。まず、オゾン濃度の分布は、下層（0～3km）で高い値を示しているが、中層（3～9km）では濃度が減少していく。しかし、高層では、再び濃度が増加する。高緯度地域や大陸で濃度は高くなっており、高層での濃度変化も激しい。しかし、海上では、高度による濃度の変化が緩やかである。成層圏オゾンの単位面積当たりの降下量は、季節的には秋と冬に大きく、地域的には韓国、日本、西太平洋と言った北西太平洋地域で強い降下が見られる。この量は、化学反応や移流によるオゾン変化量に匹敵するほどで、対流圏オゾンの濃度や挙動に大きく影響することが考えられる。大陸の西側と計算領域の北の方には所々強い降下が散在している。また、成層圏オゾンの対流圏への降下量の最大値は、冬に最大であり、春、秋、夏の順に大きい。春には降下量の最大値は大きいですが、その領

域が局在することによって単位面積当たりのオゾン降下量は小さいと考えられる。各セル内の化学反応によるオゾンの変化量は、ほとんどの季節に対して負（-）の値となっているが、高層（9.0km以上）では正（+）に変わる。すなわち、対流圏の底部では、消滅の方が対流圏の高層では生成の方が強く働くことを意味する。これは、高層では光化学反応が低層より活発に働くことに起因すると思われる。移流によるオゾン変化量は、対流圏の低層では南北方向の移流による変化量が、高層では鉛直方向の移流によるオゾン変化量が最も大きい。これは、計算領域の南北方向の濃度、風の変化が東西方向のそれより激しいことであり、また高層では成層圏とのオゾン交換が多いことに起因すると考えられる。中国東部地域、韓国、日本での移流によるオゾン変化量を調べた結果、大陸からのオゾン輸送は下層（0～3 km）で主に行われること、また季節的には冬に大陸からのオゾン輸送量が一番大きいことが分かった。

7章は本研究の総括であり、本研究で得られた結果をまとめた。

論文調査の要旨

東アジアは、現在様々な大気汚染問題が顕在化しており、世界の注目を浴びている。なかでも、汚染物質の長距離輸送による国家間越境移動の大気汚染問題は大きな焦点となっている。中国、韓国、日本の人口100万以上の大都市が密集している東アジアは、これらの大都市からの大気汚染物質がこの地域特有の偏西風や季節風、あるいは様々な局地風に乗って国境を越え、長距離輸送されることが多い。また、この地域では降水の汚染濃度（硫酸、硝酸イオン濃度）も世界最高レベルとなっており、酸性雨による生態系などへの被害が強く懸念される時点にきている。したがって、酸性雨の先駆物質である窒素、硫黄酸化物の年中挙動やその濃度分布を調べることは非常に重要な問題である。さらに、東アジアは対流圏のオゾンやダストの濃度が世界で最も高い地域であり、その高濃度域は東アジアと西太平洋を覆っていると報告されている。しかし、東アジアにおける様々な大気汚染問題に対する研究は、その深刻さに比べると未だ十分な研究が行われていないのが現状である。

本論文は、上記の大気汚染物質の長距離輸送、窒素・硫黄酸化物の挙動、対流圏高濃度オゾンの現状を調べるために、大気汚染物質の移流・拡散・沈着のオイラー型広域数値予測モデルを用いてシミュレーションを行った研究をまとめたものである。計算結果を観測値と比較し数値予測モデルの妥当性の検証を行い、様々な定量的解析を通して上記の大気汚染問題の実体

を把握、メカニズムの解明を試みている。本研究で得られた主な成果は次の通りである。

1. 大陸からの汚染物質の長距離輸送の現状とその影響を調べるために、西日本で黄砂が飛来した期間を対象に数値シミュレーションを行っている。その結果、NOとNO₂が局地的な汚染状況となっているのに対し、SO₂や二次汚染物質（NITRATE（硝酸塩）、SULFATE（硫黄塩）、オゾン）の場合は、広い地域にかけて高濃度域が広がっていることを示した。特にオゾンの場合は、中国から西日本に長距離輸送されることを明らかにしている。実際の観測によると黄砂飛来期間中のSPM（浮遊粒子状物質）の高濃度時にはオゾン濃度も高くなっていると報告されており、計算結果はこの事実とよ合致する。

2. 季節による窒素・硫黄酸化物の挙動に対しては、次のようなことを明らかにしている。

1) NOの地表面濃度は、冬と秋の方が他の季節よりも高くなっている。

2) SO₂の場合は、季節による差異はほとんど見られず、いずれの季節でも高濃度となっており、東アジア地域での酸性雨への影響が強く懸念される。

3) NITRATEとSULFATEの場合は、光化学反応によって生成される量が多いということから、各季節の最高濃度は冬、秋、春、夏の順に大きくなり、日射量と強い関係がある。

3. 最近東アジアで問題になっている対流圏オゾンの挙動の計算結果から、以下のような成果を得ている。

1) 対流圏オゾン濃度の分布は、下層（0～3 km）で高いが、中層（3～9 km）では高度にしたがって減少していく。しかし、高層（9～15 km）では、再び濃度が増加する。高緯度地域や大陸で濃度は高くなっており、高層での濃度変化も激しい。

2) 成層圏オゾンの対流圏への降下量は、韓国、日本、西太平洋といった北西太平洋地域で強く、これらの地域での単位面積当たりの降下量の最高値は、冬と春に非常に大きく、秋と夏にはその約半分となる。しかし、東アジア全体でオゾン降下量の季節別平均値を評価すると、一般に秋と冬が大きく、春と夏には小さい。

3) 各高度区間での化学反応によるオゾンの変化量は、対流圏の底部で消滅の方が、対流圏の高層では生成の方が強く働く。

4) 中国東部地域、韓国、日本での移流によるオゾン変化量を調べた結果、大陸からのオゾン輸送は下層（0～3 km）で主に行われ、また季節的には冬に一番大きい。

以上要するに、本論文は東アジアでの大気汚染物質の長距離輸送、窒素・硫黄酸化物の挙動、対流圏高濃

度オゾンの実態とそのメカニズムの解明に大きな貢献をしており、これらの成果は大気環境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)モデルの化学反応プロセスの妥当性、(2)気象入力データ、特に乱流拡散係数の精度が汚染物質の濃度分布に及ぼす影響、(3)モデルの改良点と特徴、(4)数値計算上の問題点、(5)日本における酸性雨の現状とこれからの展望、(6)気象入力データの計算、精度、入力時間ステップの詳細、(7)初期・境界条件の作成方法、(8)化学反応モデルの成層圏への適用の問題点、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、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最終試験に合格したものと認められた。

氏名(本籍) 清水 史 幸 (福岡県)
 学位記番号 総理工博甲第288号
 学位授与の日附 平成10年3月27日
 学位論文題目 大型 EB 炉による高纯净度材料及び高融点金属材料の溶製に関する研究

論文調査委員

(主 査) 九州大学 教授 森 永 健 次
 (副 査) " " 沖 憲 典
 " " 森 克 巳

論文内容の要旨

電子ビーム (Electron Beam) は、1950年代に工業用の金属溶解用エネルギー源として登場し、1990年代になって電子ビーム溶解 (Electron Beam Melting) プロセスが金属材料にとっての新世代プロセスとなってきた。EB プロセスは、高電圧で加速された電子が材料に衝突し、その運動エネルギーが熱エネルギーに変換することで材料を溶解する方法であり、本プロセスの有意性としては次の2点が挙げられる。

①電子ビーム溶解プロセスは炉材を使用せず、かつ水冷式の銅製ハース (cold hearth) を用いることにより、高密度非金属介在物 (LDI)、低密度非金属介在物 (LDI) 等を沈降かつ浮上分離させて非常に高纯净な金属材料を得ることが出来る。

②電子ビームは非常に高い温度を発生させることが出来、揮発性不純物の蒸発精製と高融点金属材料の大型インゴット casting が可能である。溶製プロセスにおいて材料中に混入する非金属介在物は疲労破壊の起点となることが知られており、非金属介在物除去は重要な課題である。しかしながら、大型 EB-CHR プロセス技術を工業的に広範囲で使用するための系統的研究例は皆無である。本論文はジェットエンジン材料中での疲労破壊源となる非金属介在物除去、および大型かつ高純度インゴット casting プロセスを構築したものである。以下に各章の概略を示す。

第1章及び第2章では、電子ビーム溶解法の原理と電子ビームドリップメルト (EB/DM) プロセス及び電子ビームコールドハース (EB-CHR) プロセスの概要、研究及び応用例について述べた。

第3章では、真空誘導炉 (VIM) を用いて casting した Ni 基合金材料 (Incone1718) を供試電極として EB-CHR プロセスにて非金属介在物の除去試験を行ない、VIM 材中の非金属介在物の量、大きさと比較することにより EB-CHR プロセスの有意性を確認し、高纯净度化について浮上分離可能な非金属介在物のサイズを推定した。さらに、材料中非金属介在物の評価方法として有効な電子ビームボタンメルト (EB/BM) 法を用いて、供試材中の低密度非金属介在物 (LDI) を完全にボタン表面へ浮上させ、頂上中央部 (Raft 部) での低密度非金属介在物 (LDI) の分解、凝集及び揮発を最小限に抑えるための最適条件を定めた。同 EB/BM 法によって EB-CHR プロセスが低密度非金属介在物を 1 オーダー低減できることを確認した。

また、 $10^{-6} \sim 10^{-3}$ mbar と高真空雰囲気である EB-CHR プロセスにおいては合金成分の内、Cr, Al 成分等の蒸気圧の高い合金成分の制御は、Incone1 718 中の合金元素の挙動に Langmuir 式が成立すると仮定し、各合金元素の Ni との蒸気圧比 (P_i/P_{Ni}) に対する各合金元素の蒸発速度 (V_i) を測定した。Incone1 718 中の各合金元素の蒸発ロス速度は Ni との蒸気圧比と良い正の相関が見られ、EB-CHR プロセスにおいても各合金元素の蒸気圧、原子量、溶湯温度及び活量を考慮することにより合金元素の蒸発挙動の制御を可能とした。

第4章では、Ti-6Al-4V 合金の EB-CHR プロセスでのリサイクル技術において、材料欠陥の起因源となる高密度不純物 (HDI)、窒素 rich 相 (α) の除去技術について検討した。供試電極中に材料欠陥として WC 及び TiN を添加し、EB-CHR プロセスでの溶解後に水冷ハース内に残留凝固したスカルの X線透過像より添加 WC 系のバイトチップが確認され、比重の大きな WC 系のバイトチップが水冷ハース内の溶湯

中で沈降分離されることが確認できた。更に、前述スカルから供試電極が溶落される部位からサンプルを切り出し、W及びN成分の特性X線分析を行なった結果、スカルの低部にはW及びN成分が粒状に検出され、材料欠陥として供試電極中に添加したWC及びTiNが水冷ハース内の溶湯中固液界面に沈降分離していることが確認でき、非金属介在物フリーの高精浄度材料を開発することができた。また、EB-CHRプロセスにおけるTi-6Al-4V合金の内、蒸気圧の高いAl合金成分の制御について検討した。Al成分の蒸発速度は一次反応速度式によるものと仮定し、鑄造速度に対するAl収率の理論曲線を算出し、EB-CHRプロセスによる鑄造インゴット中のAl品位分析結果から求めたAl収率の実測値と鑄造速度の関係を調査した結果、理論値と良好な一致が得られた。EB-CHRプロセスにおけるTi-6Al-4V合金中Al成分の制御は供試電極Al品位、鑄造速度及び溶湯温度によって決定されることを明らかにした。

第5章では、電子ビーム溶解プロセスにおけるNb, Mo, Ta及びW中の不純物ガス及び不純物金属成分の揮発精製挙動について研究するために揮発精製試験を実施し、Mo, Ta及びWについてはスクラップ材を供試料としてEB-CHR溶解プロセスにおけるリサイクル技術を確立するために、最適な溶解電極の作製方法、溶解鑄造条件を検討した。脱酸素のしやすさの目安である蒸発パラメータRを用いて、R値と本EB-CHRプロセスにおける溶解鑄造試験で得られたNb, Mo, Ta及びW鑄造インゴット中のO品位の関係を調べた結果、R値の増加に伴ってインゴット中のO品位は顕著に減少する傾向にあり、本試験結果もR値で整理することが出来た。しかし、窒素、炭素成分の顕著な精製効果は得られなかった。Nb, Mo, Ta及びW-不純物金属元素2元素での各不純物金属元素の揮発除去のしやすさはNb, Mo, Ta及びWとの蒸気圧及び蒸発速度の比(P_i/P_M 及び V_i/V_M)にて整理した。不純物金属元素の揮発除去性は標準蒸気圧差に加え、溶解温度が効くために、W, Ta中の不純物金属元素はNb, Mo中のものに比して容易に揮発除去がなされることが理解でき、実験結果との良い一致が見られた。また、溶接性に優れ、耐腐食性材料であるNb-1%Zr合金中のZr成分のEB-CHRプロセスにおける制御を確立するために、気-液界面での蒸発挙動、液相内拡散挙動及び固-液界面での分配挙動について検討した。Zr成分収率はZr成分の気-液界面での蒸発挙動と固-液界面での分配挙動をモデル化した場合の理論Zr成分収率と良い一致を示すことが明らかとなった。

さらに、不純物ガス及び不純物金属成分の揮発精製

挙動を明らかにするには溶湯温度の把握が不可欠であるが、Nb, Mo, Ta及びW等の高融点系金属の溶湯温度は2,741K以上と高温のため熱電対による測温は不可能であるため、光高温計を用いた測温方法を検討した。光高温計を用いて放射率を0.15として測定したNb及びMoの溶湯表面温度と溶湯表面からの蒸発による重量減少量よりLangmuir式を用いて算出したNb及びMoの溶湯表面温度は良い一致を示しており、光高温計を用いて測温する場合の放射率は0.15が最も適することを明らかにした。

論文調査の要旨

高温構造合金材料の疲労破壊の原因が材料中に含まれる非金属介在物であることが判明して以来、真空溶解法や電子ビーム(EB)溶解法などの生産レベルでの溶解法が検討されてきた。特に、EB炉と水冷式銅製ハース(Cold Hearth)の組合せによる精製溶解法(EB-CHR法)が注目を集めたが、その操業条件及び非金属介在物残量の評価方法は未確立であった。本研究は世界に先駆けて水冷式銅製ハースを持つ大型EB(2000kW)精製炉を建設し、大型EB-CHRプロセスを開発して、代表的なジェットエンジン材料であるNi基合金材料(Inconel 718)、Ti-6Al-4V合金の高精浄化ならびにW, Moなどの高融点材料の高純度大型ターゲットの溶製条件を確立したものであり、以下の結論を得ている。

1) 小型EB炉を用いて低密度非金属介在物の残存量を評価する手法を確立している。この評価法は電子ビームボタンメルト(EB/BM)法としてASTMの基準評価法に採用されている。

2) 300~600kWのEB出力と 10^{-4} ~ 10^{-6} Paの炉内圧力、鑄造速度 $200\sim 500\text{kg}\cdot\text{h}^{-1}$ の操業条件により溶製した数トンのInconel 718合金およびTi-6Al-4V合金インゴットには、従来の真空溶解法によるものよりも一桁以上低い非金属介在物しか残留しておらず、EB-CHR法がこれらの高精浄化プロセスとして有効であることを実証している。

3) 残留する非金属介在物は、炭化物、窒化物が主体の高密度非金属介在物(HDI)と酸化物が主体の低密度非金属介在物(LDI)に分類できることを明らかにし、HDIの沈降速度およびLDIの浮上速度とCHにおける合金融体の滞留時間等の最適操業条件を確立している。

4) 本EB-CHR法における合金成分の蒸発量を検討し、合金成分の調製条件を確立している。すなわち、Inconel 718合金では、Cr, Al等の合金元素(i)の蒸発速度(V_i)と、主体元素であるNiの蒸気圧の比(P_i/P_{Ni})との間にLangmuirの式が成立すること、

また Ti-6Al-4V 合金では高い蒸気圧を示す Al の蒸発速度が一次反応速度式で整理できることを見出し、それぞれの合金成分の調製に成功している。

5) EB-CHR 法を Nb, Mo, Ta および W の溶製に適用し、従来の粉末焼結法で得られたターゲット材に比べて高純度で信頼性の高い大型ターゲット材の開発に成功している。すなわち、これらの金属中の不純物ガスと不純物金属成分の揮発精製挙動を系統的に調べ、正確な温度把握が重要であること、窒素、炭素成分には顕著な精製効果がないことを明らかにしている。さらに光高温計による測温技術および原料の選択基準をも明確に提示している。

以上要するに本論文は、大型 EB 炉を建設し、溶製プロセスを確立して、非金属介在物の少ない高純度ジェットエンジン材料および高融点金属材料の高純度大型ターゲットの開発に成功したもので、構造材料学、融体物理化学、金属材料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) 非金属介在物と疲労破壊の関係、(2) 合金成分の蒸発速度の分類、(3) 原料、特にスクラップ材の性状と溶製条件、(4) 本法により製造された材料の疲労破壊の結果、(5) 電子ビーム法と真空溶解法のコスト差、等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。

氏 名 (本籍) 江 頭 港 (佐賀県)
 学 位 記 番 号 総理工博甲第289号
 学位授与の日附 平成10年4月24日
 学位論文題目 The Carbonization and Structural Analysis of Fullerene Related Materials
 (フラーレン類縁物質の炭化および構造解析)

論文調査委員

(主 査) 九州大学 教授 持 田 勲
 (副 査) 〃 〃 永 島 英 夫
 〃 〃 〃 蔵 元 英 一

論文内容の要旨

サッカーボール型炭素分子 C₆₀ に代表される球殻状

炭素クラスター、フラーレン類は、1985年 Kroto らによって開発されて以来、多くの物質科学の研究者の関心を集めてきた。フラーレン類の構造は、12個の5員環を含む湾曲した sp² 炭素ネットワークとして定義される。この特異な構造から、高い電子供与性および電子吸引力を示すなど特異な反応性を示している。アルカリ金属をドーブした電荷移動結晶の高温超伝導性などの興味深い物性も見出されている。

フラーレン類の生成法として、現在グラファイト電極のアーク放電による方法が広く用いられているが、その際炭素質スートが大量に副生する。フラーレン類の収率の低さと分類の困難さが、その安価な大量合金を妨げている。

本論文は、フラーレン類の熱処理による構造変化を追跡してアーク放電内での逐次反応を理解し、最終的に生成する炭素材の構造的新規性を追求して、新規炭素材としての可能性を検討することを目的とした。また、フラーレン類の収率向上への方策を視野に入れて、アーク放電時に生成する各種炭素質の構造相関を解明し、これらの炭素質の生成経路について考察した。さらにピッチのマトリクス中でのフラーレンの熱反応性およびピッチの炭化性に与える影響を調べ、炭化反応制御の可能性を追求した。以下に各章の概略を示す。

第1章では、フラーレン類の諸物性、およびフラーレンとその類縁体に関する研究の最近の動向について概説し、本研究の目的を述べた。

第2章では、C₆₀ および C₇₀ から主になるフラーレンスートのトルエン可溶分 (Fs-TS) の炭化および黒鉛化を行い、構造変化を観察した。C₆₀ は800℃程度で昇華する性質を示すが、不活性雰囲気下、常圧で250℃以上での熱処理により15%程度のトルエン不溶の成分の生成が見られ、1000℃まで熱処理した場合に20%程度残存炭素質が得られた。フラーレンからこの炭素質へ転換する反応は、C₆₀ より C₇₀ などの高次フラーレンの反応性が高く、また雰囲気ガスの流量を減少させることにより収率が增大することから、昇華との競争反応であることを示唆した。Fs-TS を1000℃まで熱処理した時に生成する炭素質はアモルファスな構造をとっており、さらに2400℃で熱処理したものは、2~3層の湾曲した turbostratic 積層を持っていた。この構造がフラーレンスートを溶媒で抽出した後の残存スート、およびその黒鉛化後の構造に類似していることから、アーク放電時に、生成した C₆₀ などのフラーレン類が熱的に重合してスートを生成する機構を提案した。

第3章では、第2章での結果で得られた、フラーレン類の炭化反応が昇華の競争反応であるという知見を元に、Fs-TS をディスク状に成型し、かつ昇華を抑

制するためにT字型の炉の底部に成型体を置いて炭化を試みた。この方法により、900℃処理後において、94%もの高収率で炭素体が得られた。Fs-TSのディスクの形状および寸法は炭化、および黒鉛化後においてもほとんど変化せず、非膨張・非収縮性の炭化反応が進化する炭素材として応用が期待できる。炭化および黒鉛化後の嵩密度は、それぞれ1.5および1.2g/cm³であり、特に黒鉛化後の炭素体は強度と密度が目され、応用の観点から興味深い。

第4章では、Fs-TSディスクの炭化、および黒鉛化過程における構造変化をX線回折、ラマンスペクトルなどの分析装置を用いて追跡した。フラレーン類は、熱処理温度800℃において分子の骨格構造が崩壊し、それとともに結晶構造も変化し、アモルファス構造の炭素となった。1200℃付近で5員環が完全に消失し、それから1800℃程度まで積層が発達する。1800℃以上でturbostratic構造が観測され、黒鉛化温度で10~25nmの微小球となり、その外壁は2~3層の炭素面が認められた。Fs-TS中のフラレーンは10~25nm微結晶からなっているが、この微結晶が黒鉛化後の微小球に対応している。

第5章では、アノードに生成する種々の炭素体を分離し、各成分について構造解析を行った。アーク放電によって生成するスート(フラレーンスート;Fs)は、抽出によりC₆₀、C₇₀などのフラレーンから成るトルエン可溶分(TS;10%)、巨大フラレーン(C₇₀~C₄₀₀)から成るトルエン不溶キノリン可溶分(TIQS;約1%)、およびキノリン不溶分(QI)に分画することができる。Fs-QIはさらに比重分離により比重1.6g/cm³の炭素質成分と2.2g/cm³の黒鉛質(15%;アノードの破片と考えられる)に分離できた。Fs-QIの軽質成分は径20~150nmの炭素質超微粒子であり、フラレーン類似の5員環を含む成分(30%)と6員環のみから成る成分(45%)の2種の炭素ネットワークを含んでいた。

第6章では、フラレーンスート中のトリエン不溶分(Fs-TI)を成型し、熱処理を施すことによって炭素体を調製し、構造解析および物性の測定を行った。成型はFs-TIをアセトン中で分散させ黒鉛質を除去することで初めて可能になる。熱処理温度900℃でアモルファス炭素に、1800℃以上で球状turbostratic構造を持つ炭素体に変化した。Fs-TI微粒子は数十μmの2次的な集合を形成しており、フリーの微粒子がパイプンダーとなってディスク形状を保持しているが、黒鉛化後は微粒子は粒界が融着して強固に結合した。2400℃処理後は1.6g/cm³の小さい嵩密度、比較的大きな表面積に加え、口径20Åの細孔など、興味深い特性を有している。

第7章では、フラレーン(Fs-TS)をナフタレンから合成した等方性ピッチに混合し、共炭化した。フラレーンの添加により炭化時のピッチの膨張が抑えられ、その効果は添加量10%のとき最も顕著であった。炭化収率はフラレーン含量が30%までの場合急激に向上し、炭化後の光学組織はフラレーン30%以上で大きく変化した。ピッチ中へのフラレーンの溶解が30%で飽和に達すると思われる。溶解したフラレーンは10~20nm程度のクラスターとしてピッチ中に分散し、400℃で分解し、ピッチの脱水素反応を促進して炭化を進めると推測した。

第8章では、本論文を要約し、結論を述べた。

論文調査の要旨

フラレーン類は炭素原子のみからなる特異な球状分子であり、有機化学における最も興味深い分子として数多くの研究が進められている。その合成法は、アーク放電等ほぼ確立しているが、多量のスートが副生するため収率が低い。一方、フラレーンの熱反応により、5員環からなる構造からどのように6員環黒鉛体が生成するかも興味深い。

本研究では、代表的なフラレーンであるC₆₀、C₇₀およびスートの熱反応、炭化・黒鉛化反応における構造変化を追跡し、その逐次的変化を明らかにすると同時に、中空微小球の集合からなる特異な多孔体難黒鉛化性炭素が生成することを見出している。本研究の主な成果は以下の通りである。

1. グラファイトのアーク放電によって生成するフラレーンスートは、主にC₆₀、C₇₀から成るトルエン可溶分(Fs-TS)と不溶分(Fs-TI)に分別することができ、Fs-TIをさらにトルエン不溶キノリン可溶分(Fs-TIQS)、キノリン不溶分(Fs-QI)と電極由来の黒鉛質に分離することに成功した。各成分の構造解析により、これら成分間の転換が逐次的であることを証明している。

2. Fs-TSを800℃以上で熱処理することにより、フラレーン骨格中の5員環が崩壊し、ヘキサゴナル平面の乱雑な集合からなるアモルファス炭素に構造変化を起こす。この反応はフラレーンの昇華と競争反応であるが、成型および炭化法の改善により、収率を94%まで向上させ、さらに黒鉛化処理により、中空のturbostratic積層をもつ低密度炭素体へと交換することを見出している。

3. Fs-TIQSはフラレーンと同様の骨格をもつ巨大フラレーンであり、Fs-QIはフラレーン類似の骨格構造を含むアモルファス炭素超微粒子である。Fs-TIは黒鉛質を分類することにより成型可能であり、炭化・黒鉛化により粒子が融着し高強度成型体を得てい

る。この炭素は黒鉛化後に低比重、高表面積、および 20Å に特異な細孔分布を有する炭素体となり、応用が期待できる。

4. F_s -TS と F_s -TI, F_s -QI の構造, 黒鉛化性の類似性から, アーク放電時の逐次反応が示唆され, 系の放熱, 冷却を促進することにより, フラーレン収率の増加が期待できる。

5. フラーレンと合成等方性ピッチを共炭化した場合, フラーレンは 400°C 程度の低温で骨格が崩壊する一方, ピッチの脱水素反応を促進し, 炭化収率を向上させるとともに, 合成ピッチ単独で生成する大きな光学的異方性組織が, 添加量に対応して微小モザイク組織, さらに等方性組織へ制御できることを見出し, 新しい構造の炭素の高収率調製法として提案している。

以上要するに本研究は, フラーレン C_{60} , C_{70} およびスートの熱反応, 炭化・黒鉛化反応性を調べ, 5 員環を開裂し, 6 員環からなるアモルファス炭素, ついで中空微小球炭素に高収率で転換することを見出し, この特異な多孔性炭素の利用, ならびに C_{60} 収率を向上させる方策, および合成ピッチの炭化性修飾法を提案したもので, 有機工業化学, 炭素工学に寄与するところが大きい。よって本研究は博士 (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) フラーレンスートと黒鉛の分離の原理, (2) 5 員環の開裂の確認法, (3) C_{60} の昇華と熱分解の競争と炭素収率の関係, (4) 中空炭素球および 20Å の細孔の生成機構, (5) スートの高い酸化反応性, 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得られた。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。

以上の結果から, 著者に試験に合格したものと認めた。

氏名 (本籍) 鄭 完 永 (韓国)
 学位記番号 総理工博乙第 277 号
 学位授与の日付 平成 10 年 5 月 12 日
 学位論文題目 Design and Fabrication of Micro Gas Sensors with a Metal Oxide Sensing Layer
 (金属酸化物感応膜を用いたマイクロガスセンサの設計と作製)

論文調査委員

(主 査) 九州大学 教授 山 添 昇
 (副 査) 〃 〃 森 永 健 次
 〃 〃 持 田 勲

論文内容の要旨

近年の半導体技術の進歩により, 光, 音, 歪みといった物理量を検出する物理センサは集積化され, マイクロデバイスとして用いられている。これに対し, ガス, 匂いなどを検出するガスセンサでは, 感応部が金属酸化物の焼結体であり, また素子の加熱も必要であることから, 素子サイズや消費電力が大きく, マイクロガスセンサへの期待は大きい。さらにマイクロガスセンサは, 小型化や省電力化に有利なばかりでなく, センサ信号処理回路をガスセンサ周辺に集積回路化することによりセンサシステムを低コスト化できる特徴がある。しかし, マイクロガスセンサの実用化のためには, 低消費電力型の素子設計, 感応膜の均一性, ウエットプロセスによる感応膜作製及びその導入可能な素子構造などの解決しなければならない多くの課題が残されている。本研究は, マイクロガスセンサの設計と作製に関して, 有限要素法を用いて感応膜及びその周辺部分について精密な熱解析を行い, 最適なセンサ構造を設計することにより, 消費電力及び熱的安定性を向上できること, さらにスピコート法を用いることにより均一な感応薄膜が得られ, この感応膜作製法がマイクロガスセンサの作製工程に導入できることを明らかにしたものである。本論文はこれらの研究成果をまとめたもので, 7 章より構成されている。

第 1 章では, マイクロガスセンサの重要性と可能性, 及びこれに用いられるセンサ素子やセンサアレイに関するこれまでの研究を概説し, その問題点及び本研究の目的と概要を述べた。

第 2 章では, 有限要素法のソフトウェアの一つである ANSYS を用いて, ダイヤフラムに形成するヒーター及び感応膜の配置や構造についてシミュレーションを行い, マイクロガスセンサに最適な素子構造を検討した。 $300\mu\text{m} \times 300\mu\text{m}$ の感応膜を有する積層型では低電力動作が可能となることや, $260\mu\text{m} \times 260\mu\text{m}$ の感応膜を有する平面型では消費電力がわずかに多いものの均一な温度分布が得られ, また素子作製工程が簡素化できるとともにスピコート法による感応膜作製がマイクロガスセンサの作製工程に導入できることを提案した。

第 3 章では, 積層型のマイクロガスセンサについて, 白金及びポリシリコンを用いたヒーター特性をシミュレーションにより比較し, さらに熱蒸着法により作製した多孔質の酸化スズを感応膜とするマイクロガスセ

ンサのガス検知特性を検討した。ポリシリコンをヒーターとして用いた場合には、感応膜全体を均一に加熱できるが、ポリシリコンからの放熱が大きく、消費電力は大きくなる。一方、白金をヒーターとして用いた場合は、膜内の温度分布でポリシリコンの約1.5倍の温度勾配を生じるが、消費電力は小さいことが予測された。この観点から、白金ヒーターと多孔質酸化スズ感応膜を組み合わせた積層型マイクロガスセンサを試作した結果、200℃で消費電力が43mWの高感度なC₄H₁₀センサが得られ、低電力型マイクロガスセンサとして積層型が有望であることを確認した。

第4章では、作製が容易で温度の均一性に優れた平面型のマイクロガスセンサについて、感応膜をスピコート法により作製し、ガス検知特性を調べるとともにスピコート法のマイクロガスセンサ作製工程への適用性を検討した。感応膜は、酸化スズ及びアンチモンをドーブした酸化スズゾル溶液を平面型基板上にスピコートし、600℃で30分熱処理を施すことにより作製した。スピコート法により得られた感応膜は均一性を有し、膜厚制御も容易であり、このセンサ素子はCO選択性に優れ、良好な応答特性を有することがわかった。さらに感応膜の構造観察とガス検知特性からスピコート法が平面型マイクロガスセンサの作製工程に導入できることを明らかにした。

第5章では、被検ガスの多様化を考慮し、酸化インジウムからなる感応膜の作製とそのガス検知特性を検討した。またこれらの検討に際しては、感応膜をアルミナ基板上に作製し、新規なスピコート溶液の特性を評価した。スピコート溶液には、水酸化インジウムを酢酸水溶液に溶解した後、粘度調製のためにカルボキシメチルセルロースアンモニウム塩を加えた水溶液を用いた。アルミナ基板上の感応膜は、均一な酸化インジウム微粒子から構成されており、膜厚制御も容易であった。さらにこの酸化インジウム感応膜を用いたセンサは、CO、H₂、C₃H₈に高い感度を示すことがわかった。

第6章では、前章の酸化インジウム感応膜をシリコン基板上に形成し、平面型マイクロガスセンサの可能性を検討した。白金/チタニウム電極を設けたシリコン基板上に酸化インジウム感応膜を作製し、センサ特性を検討したところ、アルミナ基板の場合と比べ若干感度は低くなるものの、CO、H₂、C₃H₈に対して比較的良好な応答特性が得られた。また作製した薄膜の長期安定性について検討した結果、約1週間安定に作動することを確かめた。このことから、酸化インジウム感応膜も平面型マイクロガスセンサに適用できることを確認した。

第7章では、本論文の総括及び展望を述べた。

論文調査の要旨

最近、半導体加工技術により、酸化物半導体ガスセンサをシリコンチップ上に集積化したマイクロガスセンサの試みが盛んに行われはじめている。これは、マイクロガスセンサが、センサの小型化、小電力化に有利であるばかりでなく、センサ信号処理回路を一体化したセンサシステムの構築を可能にするからである。しかし、光や圧力といった物理量を検知した物理センサに較べて、ガスセンサのマイクロ化では、ガス感応膜を高温（通常200～450℃）に加熱する必要がある、金属酸化物微粒子集合体からなる感応膜のガス感度を高温でも安定に維持する必要がある、などの新しい要素が加わるため、解決すべき多くの課題が残されているのが現状である。本研究は、マイクロガスセンサの詳細な熱解析を行うことによって、感応膜内の温度の均一性、消費電力、および作製工程数という観点からのセンサの最適構造を明らかにするとともに、スピコート法による湿式法感応膜を導入できる構造を明らかにしたものである。本論文はそれらの研究結果をまとめたもので、主な成果は以下の通りである。

1) 従来提案されている積層型マイクロガスセンサ、すなわちシリコンチップ上の中央部を異方性エッチングにより薄層（ダイヤフラム）とした後、その上に、ヒーター、絶縁膜、電極および感応膜を順次積層したセンサについて、伝導、対流、輻射による熱移動を考慮した有限要素法による熱解析を行い、消費電力と感応膜の到達温度、感応膜内の温度分布、感応膜の寸法やヒーター材質の影響などを予測することにはじめて成功している。これによって、ヒーター直上に感応膜を設けたこの構造は、小電力化に適しているが、感応膜の中央部で温度が高く、端部で低くなるような温度分布を生じ、その傾向は、感応膜寸法が大きいほど大きくなることなどを定量的に指摘している。

2) シミュレーション結果をもとに、白金ヒーターを用いて小電力型マイクロガスセンサを提案するとともに、感応膜として金属スズの熱蒸着および高温酸化によって得た酸化スズ膜（300μm×300μm）にさらに少量のPtをスパッタリングにより添加した系を用いた積層型デバイスが、実際に消費電力43mW（温度200℃）で良好な特性のブタンセンサとして作動することを明らかにし、小電力型センサを実証している。

3) ダイヤフラム面の中央部に感応膜（および電極）、その周囲にヒーターを配置した平面型マイクロガスセンサを提案し、この構造では積層型に較べて消費電力は大きくなるものの、感応膜内の温度分布を小さくすることができることを熱解析によって示すとともに、作製工程数を大幅に低減でき、かつ、湿式法に

よる感応膜作製にも容易に適応できることを指摘している。

4) 上記で提案した平面型マイクロガスセンサを実証するため、酸化スズ系感応膜を例として、ゾル溶液からのスピコート製膜法および感応膜の加工法を検討し、スピコート条件により膜厚70~300nmの均質な感応膜が容易に得られること、およびリフトオフ法によるパターニングとHI溶液によるエッチングを組み合わせれば、精度2 μ mで感応膜の加工ができることを明らかにしている。また、実際に半導体プロセスで平面型マイクロガスセンサを試作し、アンチモンをドーブした酸化スズを感応膜に用いたデバイスが、COに対して優れた感度と選択性を示すことを見出し

ている。

5) 平面型マイクロガスセンサに導入する新しい感応膜材料として、酸化インジウム膜の湿式作製法および膜のガス検知特性を検討している。その結果、水酸化インジウムを酢酸水溶液に溶解し、カルボキシメチルセルロースアンモニウムを添加した溶液をスピコートし、焼成(600 $^{\circ}$ C)する方法によって、アルミナ基板上でももちろんシリコン基板上でも均質な酸化インジウム膜が得られること、得られた膜がCO、H₂、C₃H₈に良好な検知特性を示すことを見出し、これらによって湿式法酸化インジウム膜もマイクロガスセンサに容易に導入できることを明らかにしている。

以上要するに、本論文は、酸化物半導体マイクロガスセンサに関して、従来の積層型デバイスに加えて作製工程数が少なく湿式法感応膜を付加することができる新しい平面型デバイスを提案し、熱解析によって両者の性質や特性を明らかにするとともに半導体工程に組み込んでそれぞれのデバイスを試作できることを実証したもので、センサ工学、セラミックス工学、電子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

本論文に関して調査委員から、1) 有限要素法による要素の大きさの定め方、2) シミュレーションによる消費電力と実測値との差異の理由、3) シリコン基板とアルミナ基板でガス検知特性が異なる理由、4) マイクロガスセンサがまだ実用化されてない理由、5) 乾式法による感応膜が安定性に欠ける理由、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。

確認認識の結果の要旨

口頭により試験を行った。固体化学、応用物理学、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、本論文に関係した独語論文の和訳を提出させ試問した結果および本人が発表した論文の英語および試問の結果から判断して、十分な学力を持つものと判断した。

氏名(本籍) 山田 貞二(長崎県)

学位記番号 総理工博乙第278号

学位授与の日附 平成10年6月8日

学位論文題目 自動車排ガス浄化用三元触媒の高機能化に関する研究

論文調査委員

(主査) 九州大学 教授 山 添 昇

(副査) 〃 〃 持 田 勲

〃 〃 〃 若 林 勝 彦

〃 〃 〃 助 教 授 江 口 浩 一

論文内容の要旨

1970年代から顕在化した光化学スモッグなどの環境汚染の防止対策として、自動車排気ガス浄化のための貴金属系自動車排ガス触媒が開発され、浄化技術は飛躍的に進歩した。しかしながら、未だに1981年の三元触媒の実用化以後もさらなる浄化性能改良の要求が続き、特に1990年の11月、大気汚染浄化法の改定(米国、カリフォルニア州)を機に、自動車排気ガスの規制は一段と強化され、その動きはヨーロッパ・日本を含めた全世界的な拡がりを見せている。本研究はこのような状況のもとで、自動車排気ガス用三元触媒の浄化機能を向上させることを目的として行われ、主触媒成分である貴金属(Pt, RhおよびPd)の浄化能力を増大させる助触媒系を開発するとともに、それらを用いた三元触媒の調製法を明らかにすることによって、この目的を達成したものである。本論文は、その研究成果をまとめたもので、以下の7章から成っている。

第1章では、本論文の意義を明確にするため、規制強化される排ガス成分の特性、先進国における排ガス規制値とその評価方法、排気ガス浄化のメカニズムとその使用環境、更に既往の貴金属系触媒の基本特性について述べた。

第2章では、近年の三元触媒の中で、空燃比の変動を緩和する酵素貯蔵物質として用いられているCeO₂

の吸着特性を調査し、500℃付近の表面被覆酸素種のみが触媒反応に関与することを確認した。また、貴金属を CeO_2 上に担持することにより、この表面酸素種はスピルオーバー現象により低温側にシフトする事を見出した。一方、熱処理により可逆的な表面酸素量は著しく低下するが、貴金属を担持することによりその量は増大し、その相互作用は $\text{Rh} > \text{Pd} > \text{Pt}$ の順であることが判った。

第3章では、Pt/Rh 触媒中の CeO_2 の被毒劣化に関し、エンジン加速試験後の触媒キャラクタリゼーションを行い、劣化メカニズムを検討した。Pb や P の被毒に関しては、 CeO_2 への影響は少なく、Pb 被毒形態は、 PbSO_4 等の貴金属上への付着によるガス吸着阻害であり、P 被毒形態は $\beta\text{-Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ などのガラス化によるガス拡散阻害による性能低下であり、これらは従来の Pt/Rh/ Al_2O_3 触媒の劣化と同様であった。一方、三元触媒中の CeO_2 は、Sulfur によって最も影響を受け、 CeO_2 の格子中にトラップされた Sulfur が表面被覆酸素種の機能を阻害し、性能が急激に低下することが確認された。但し、Sulfur による CeO_2 の被毒は一時的であり、高温還元雰囲気にて H_2S として Sulfur を放出して性能が回復することが見出された。

第4章では、Pt/Rh/ CeO_2 / Al_2O_3 系触媒の熱劣化形態について検討し、その要因は貴金属と CeO_2 の結晶化およびそれに伴う酸素貯蔵能の低下であることを見出した。これらを基に、その熱劣化防止対策を検討し、Ba + Zr 助触媒成分の同時添加が CeO_2 の結晶化抑制に最も有効であることを見出した。また、この防止技術は、Pd/Rh 触媒でも有効であり、Ba + Zr もしくは Sr + Zr の添加が効果的であった。更に、Ba, Zr の触媒中での役割を調査し、素材自身として耐熱性に優れた 10%Zr/ CeO_2 と 10%Ce/ ZrO_2 を見出した。これらは、Zr の CeO_2 中への固溶による格子欠陥の生成、もしくは Ce/Zr 複合酸化物の形成に伴う Ce-Zr O_2 担体間の強い相互作用により新規な耐熱性のある表面被覆酸素種を生成し、高温耐久後の触媒性能改良に非常に大きな効果を発揮した。

第5章では、規制強化に適合する触媒を開発する目的で、コールドスタート時の HC 種を同定し、HC 低減対策として触媒系の Pd を有効に使うことが最も効果的であることを見出した。また、CO/ NO_x 浄化活性を犠牲にすることなく、HC 活性を向上させるためには、2層化したトリメタル触媒が Light-off 性能の改善に有効であり、この触媒をエンジン直下に使用することにより、触媒では到達困難と言われた LEV (Low Emission Vehicle) 帰省を満足するシステムの完成に貢献した。引き続き、更に厳しい ULEV (Ultra LEV) 用触媒を検討し、低温時の Pd 上への HC 吸着および

放出挙動特性に低温 Light-off 活性を組み合わせたシステムが、ULEV 適合のポテンシャルを持つことを見出した。

第6章では、設計検証型の材料開発として、 H_2S 生成抑制に有効な材料候補を熱力学的計算によって7種選抜した。更に、この中の GeO_2 が可能性のある成分であることを実験で検証し、三元触媒性能に及ぼす影響も少ない事を確認した。また、この手法が比較的反応経路が明確な系では、展開可能なことも、 NO_x 吸蔵触媒の開発の中で確認した。

第7章では以上の結果をまとめ、本研究の総括を行うと共にこれらの実用化の実績をまとめた。

論文調査の要旨

貴金属系三元触媒を用いた自動車排ガス浄化は、環境汚染防止対策の有効な手段として、1970年代半ばから実用化された。その後、自動車排ガス規制は段階的に強化され、特に近年、一段と厳しい規制値が導入設定されたが、それを技術的に支えたのは三元触媒の改良・進歩であったといっても過言ではない。本研究は、1990年代の規制を満たす三元触媒の開発を目的として行われたもので、従来の触媒系が持つ問題点、とくに熱劣化現象を定量的に評価、解明するとともに、それを基礎として熱劣化を防止する新しい助触媒系を見出すことによって、当初の目的を達成している。本論文で得られた主な成果は以下の通りである。

1) 三元触媒中に酸素貯蔵物質として添加されている CeO_2 の酸素貯蔵、供給能力について水素を還元剤とする昇温還元法 (TPR) を用いて詳細に調べ、反応性酸素には約500℃で反応するもの (表面酸素と推定される) と、800℃以上で反応するもの (バルク酸素と推定される) の2種類があることを明らかにするとともに、反応温度から考えて前者のみが排ガス浄化触媒反応に寄与することを指摘している。さらに、貴金属担持により CeO_2 の表面酸素種の反応温度が低温側にシフトし、そのシフト幅が貴金属種に大きく依存することを明らかにするとともに、このような活性化がスピルオーバー効果によるものと推定している。

2) 従来の Pt/Rh/ CeO_2 / Al_2O_3 系触媒の劣化について、被毒劣化および熱劣化という2つの観点から調べ、特に熱劣化が重要であることを指摘している。そして、熱劣化触媒の形状等の評価結果をもとに、熱劣化が CeO_2 の結晶化に伴う表面積の減少による酸素供給能力の低下に起因する事を明らかにしている。さらに熱劣化防止対策として ZrO_2 および BaO の2成分の助触媒の同時添加が CeO_2 の結晶化ならびに貴金属成分のシタリング抑制に極めて有効である事を見出し、高温熱処理後の自動車排ガス浄化性能を著しく向

上させることに成功している。

3) CeO_2 の結晶化とそれに伴う熱劣化に対する ZrO_2 の抑制効果について詳細に検討し、特に優れた抑制効果が現れる 2 つの組成域が存在することを見出すとともに、X 線回折分析をもとに CeO_2 および ZrO_2 の一方が他方に固溶することにより抑制効果が発現することを明らかにしている。また、これら 2 成分の複合化は単に高温における熱劣化を防止するだけでなく、2 成分間の強い相互作用により表面酸素の反応性を増大させ、触媒の排ガス浄化特性を向上させることを明らかにしている。

4) 自動車排ガス中の未燃炭化水素の放出が特にコールドスタート時に高いことを明らかにするとともに、これを効率的に浄化する方法として、炭化水素除去に特に高活性な Pd をこれまで用いられてきた Pt/Rh と組み合わせて用いる 2 層化トリメタル触媒 (内層: Pd, 外層: Pt/Rh) を提案試作し、 CO/NO_x の浄化性能を低下させることなく、炭化水素浄化活性を著しく改良できることを実証している。

以上要するに本研究は、貴金属系自動車排ガス浄化触媒に添加される CeO_2 の酸素貯蔵、供給能力を定量的に評価する方法を明らかにすることにより、触媒の熱劣化が CeO_2 の結晶化に起因することを突き止めるとともに、 CeO_2 の結晶化を抑制する新たな添加剤を見出し、高い機能と耐久性を持つ実用触媒の開発に成功したもので、触媒化学および材料化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業績と認める。

最終試験の結果の要旨

本論文に関し調査委員から、(1) CeO_2 上の表面被覆酸素種の挙動および貴金属との相互作用、(2) CeO_2 - ZrO_2 複合酸化物の組成比とその物性及び浄化特性との関係、(3) 自動車触媒の熱劣化機構及び支持体の熱安定性との関係、(4) 2 層化トリメタル触媒の調製方法、(5) H_2S 生成及び放出に関する反応機構、などについて質問がなされたが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。触媒化学、無機材料化学、材料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、十分な学力を持つものと判断した。

氏 名 (本籍) 凌 立 成 (Ling Licheng)
(中国)

学 位 記 番 号 総理工博乙第 279 号

学位授与の日附 平成 10 年 6 月 8 日

学 位 論 文 題 目 Preparation and Application of
Some High Performance Carbon
Materials

論 文 調 査 委 員

(主 査) 九州大学 教 授 持 田 勲

(副 査) 〃 〃 西 村 幸 雄

〃 〃 〃 諸 岡 成 治

論文内容の要旨

現代工業社会において、より高い機能の炭素材料が常に要求され、その幾つかはすでに工業化されている。炭素繊維、メソカーボンマイクロビース、活性炭素球体及び活性炭素繊維が、それらの高機能性炭素材料の例である。それらの高機能性の追求と同時に、価格の低減も求め続けられている。本研究では、高機能性炭素材料の性能発見に対する材料および調製段階における重要因子を明らかにするために、その原料選択、調製炭化反応、その応用における炭素の構造と反応性あるいは物性機能の間の相関を究明し、上記の課題を科学的に解明することを試みた。

本論文は、これらの研究の成果をまとめたもので全 8 章よりなる。

以下に本論文の要旨を示す。

第 1 章; 高機能炭素材料の概要、それらの形状及び特性、将来の展望をまとめ、本研究の背景を述べた。

第 2 章; 2 種の重質残油より調製したピッチの軽質成分の構造と物性を解析した。VPO 測定によって、2 種類のピッチの平均分子量は約 500 a.m.u. であることを確認し、さらにテンデム型質量分析により、1~2 個のメチル置換基を有する 2~3 環の芳香族単位が 1~2 個結合した分子量 300~800 のオリゴマーを主成分とすることを明らかにした。このような芳香族オリゴマーは、炭素繊維等高機能性炭素材料の前駆体/メソフェーズピッチの調製に適している。

第 3 章; 紡糸、不融化、炭化、黒鉛化における支配因子を最適化することによりナフタレンメソフェーズピッチより高機能性炭素繊維の調製を試みた。支配因

子中、紡糸温度、不融化条件の最適化が重要であることを見出し、紡糸温度310℃～315℃、不融化昇温速度0.5℃/min、不融化最終温度260—270℃の最適化した条件で、引張強度4 GPa、ヤング率750GPaを有する炭素繊維が調製できた。高い紡糸温度でオニオン組織を有する炭素繊維を調製できたが、低温度で紡糸すれば、ラジアル組織が出現し、強度が低下する。不融化最終温度は低すぎれば、炭化中に繊維の融着変形し、高すぎれば、酸化過剰となり、いずれも強度を低下させる。

第4章；メソカーボンマイクロビーズを、種々の量の1次PIを含有するコールタールピッチより調製した。PI含有量及び反応条件は、マイクロビーズの収率、及び直径に影響を与えることを見出した。PIは、メソフェーズ球晶間の合体を妨げ、単一球晶収率の向上に貢献するが、球晶形成に対して核発生サイトの役割をはたしている証拠は認められなかった。最適なPI量(3.7wt%)及び反応条件(480℃, 3時間)で球晶を調製することによって、25wt%に達するメソカーボンマイクロビーズの収率を得た。そのとき、球晶の直径は20～30 μm に分布していた。得られたMCMBから、KOHを用いた賦活を適用して表面積3,000 m^2/g 以上を有する活性メソカーボンマイクロビーズが調製できた。

第5章；不融化ピッチからKOHを用いた賦活の最適条件下(不融化したピッチ粒子サイズ：40—65 μm 、活性化温度と時間：900℃, 1時間, KOH/ピッチ：4/1), 3650 m^2/g の表面積を有するスーパー活性炭粒を調製することに成功した。ピッチの粒径ならびに賦活条件が調製したスーパー活性炭の特性に強く影響することを見出した。さらにスーパー活性炭の表面化学、組織及び吸脱着特性を調べ、賦活条件との相関を明らかにした。

第6章；コールタールピッチに硫黄を添加して造粒し、不融化、炭化、賦活により直径0.65～1.0mm、BET表面積約1,000 m^2/g の球状活性炭を調製することは成功した。調製の鍵は、原料ピッチに硫黄を添加することにより、直径1.0mmの球の不融化が短時間で達成できた。5wt%硫黄を添加して、2℃/minの昇温速度で、270℃保持時間なしの条件で不融化が可能となり、硫黄を添加していない時の昇温速度0.5℃/min、最終温度300℃20時間保持に相当する不融化が達成できた。酸素の共存下、ピッチ球内に分散した硫黄が脱水素反応、芳香環結合を促進することを認めた。硫黄は賦活時に揮発し、細孔分布に影響することを見出した。

第7章；活性炭素繊維の新しい応用として、 H_2O 及び O_2 存在下、燃焼ガスからの SO_2 の連続除去を試

みた。表面積約1,000 m^2/g のセルロース系活性炭素繊維は、同程度の表面積を有するポリアクリロニトリル及びピッチ系活性炭素繊維より、高い活性を示した。セルロース系活性炭素繊維の高い活性は、昇温分解分析において認められる多量のCO離脱に関連していると考えられる。活性炭素繊維の SO_2 除去活性は反応温度の上昇とともに著しく低下し、活性炭素繊維上への水分凝縮が定常的脱硫反応の重要な因子であることを明らかにした。

第8章；本論文の結論を簡略に述べた。

論文調査の要旨

現代工業社会において、優れた機能の炭素材料が要求され、高機能性を持つ炭素繊維、メソカーボンマイクロビーズ、活性炭素球体、活性炭素繊維がすでに上市されている。しかし実用性の拡大のためにコスト低減、性能の向上が常に求められている。本研究は、これらの高機能性炭素材料の原料、調製法および性能における構造、反応性、物性間の相関を究明し、実用性を高める方策を提案したものである。その主な成果は、以下の通りである。

1. ピッチ系炭素繊維の原料残油及びそれを熱処理して調製したピッチの軽質成分を蒸気圧測定、タンダム型質量分析器により詳細に解析し、メチル置換基を有する2～3環の芳香族が1～2個結合した分子量300～800のオリゴマーを主成分とすることを明らかにしている。さらに、これらの原料からメソフェーズピッチを調製し、その軽質成分を同様に解析することにより、メソフェーズピッチ生成の過程を化学構造の変化によって記述し、メソフェーズピッチ原料としての適否を判断する基準を示している。

2. ナフタレンを原料としたメソフェーズピッチから高機能性炭素繊維を製造する際、紡糸温度、不融化条件の最適化が重要であることを見出し、その最適化を実行すると同時に、これらの条件が生成する炭素繊維の構造に与えた影響を明らかにし、高機能性発現と関連づけることに成功している。

3. コールタールからメソカーボンマイクロビーズを調製する際に共存するピリジン不溶分量が影響することから、その存在量の最適化を検討し、高収率のメソカーボンマイクロビーズ調製法を確立している。こうして調製したメソカーボンマイクロビーズから球状の高表面積活性炭を製造することに成功している。

4. 不融化したピッチ粒子からKOHを用いた賦活により、表面積3600 m^2/g を越える高表面積活性炭粒子を調製することを試み、粒径ならびに賦活条件が与える影響を精査し、高性能吸着剤の製造に成功している。

5. コールタールピッチと元素硫黄を混合して造粒し、直径約1.0mmの炭素粒を調製、炭化、賦活により表面積約1,000m²/gの球状活性炭の製造に成功している。不融化反応時に、硫黄は揮発しながら脱水素反応を進めると同時に、細孔を形成し、1.0mmの粒子の不融化が促進させられたもので、工業上価値のある発明である。硫黄とピッチの反応を調べ、硫黄が脱水素、芳香環縮合を促進していることを発生ガスならびに不融化物の構造解析を通して明らかにしている。

以上要するに本論文は、炭素繊維、メソカーボンマイクロビーズ、高機能性炭素材料、高表面積粒状活性炭等の低価格製造、高機能実現を目指して原料ピッチの選択、調製、炭化条件の最適化、不融化促進の工夫を試みて、実証したと同時に、この調製、機能発現の過程において構造、反応性、物性相関を究明したもので、有機工業化学、炭素工学に寄与するところが大きい。よって本研究は博士（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

本論文について調査委員から1) 原料ピッチのキャ

ラクタリゼーションの考え方、2) ピッチの不融化の化学と拡散速度の影響、3) ピッチの加熱中の硫黄の挙動と不融化促進の機構、4) メソフェーズピッチの紡糸による構造制御の機構、5) KOH 賦活における高表面積発現の機構などについて試問されたが、著者の回答はいずれも的確であった。また、公聴会において学内外より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。以上の結果から、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。工業物理化学、有機工業化学、炭素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みて、また日本語については本論文に関係のある日本語論文の理解度につい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。

