

工学研究機器センター報告第 49-50 号刊行にあたって

熊本大学工学部附属工学研究機器センター
センター長
町田 正人

工学研究機器センター報告第 49-50 号（合併号）をお届けいたします。

本報告は平成 28 年 4 月から平成 30 年 3 月の間に、工学研究機器センターの機器もしくは同センター内の機器室を使用して実施された研究の成果をまとめたものです。多くの利用者の皆様から寄せられた総数 10 件の優れた研究成果が盛り込まれた報告を発行することができました。ここに感謝申し上げます。

平成 28 年 4 月に発生した熊本地震によって、本センターも甚大な被害を受けました。幸い人的被害や火災発生はなく建物の被害も比較的軽度であったものの、8 台の大型機器が被災したため、5 台を更新、2 台を修理、1 台を廃棄しました。また、被災対応のためにセンターが保有する部屋の一部を貸し出しました。機器の更新には丸 1 年を費やしたため、本センターの平成 28 年度利用件数は、680 件と例年の約 6 割程度に留まりました。平成 29 年度に入ってようやく機器の稼働状況が回復しつつあります。利用者の皆様におかれましては、長らくご不便をおかけしたことをお詫び申し上げます。

今後も引き続き本センターの機器の充実を図る取り組みを推進するとともに、更新された機器については利用促進セミナーなどを通して、多くの教職員ならびに学生の方々に利用していただけるようにつとめております。今後なお一層、本センターの運営にご支援とご理解を賜るよう、宜しくお願い申し上げます。

【工学部 物質生命化学科】

- 49-50_1 アークプラズマ法による金属薄膜触媒の調製と性能評価
- 49-50_2 ソーラーIS プロセス用担持貴金属系 SO_3 分解触媒の開発
- 49-50_3 希土類イオン/ TiNbO_5 ナノシート層状体の作製とその発光特性
- 49-50_4 酸化ニッケル・酸化チタンナノシートを用いた pn 接合の光電気化学的応答性
- 49-50_5 微粒子を利用したグラファイト複合化ポリマーシートの熱伝導性制御

【工学部 情報電気電子工学科】

- 49-50_6 高速回転式ミスト化学気相成長法による高均一酸化亜鉛エピタキシャル薄膜の大気圧下形成

【工学部 機械システム工学科】

- 49-50_7 クリープ損傷指標としての FGHAZ における粒界長さのフラクタル次元の検討
- 49-50_8 硬質ゴム NBR の構成式および劣化による材料特性変化の検討

【工学部 社会環境工学科】

- 49-50_9 高炉スラグ細骨材の使用がコンクリートからのカルシウム溶脱に及ぼす影響

【理学部】

- 49-50_10 水酸化銅層状化合物を用いたナノシートの合成条件検討及び物性評価

アークプラズマ法による金属薄膜触媒の調製と性能評価

大学院自然科学研究科 博士前期課程 木村 智哉

大学院先端科学研究部 助教 日隈 聡士

大学院先端科学研究部 特任助教 芳田 嘉志

工学部技術部 技術系職員 佐藤 徹哉

大学院先端科学研究部 教授 町田 正人

1. 緒言 内燃機関から排出される NO_x の還元除去は重要であり、 O_2 共存下においては排ガス成分を利用した NO 選択還元が有効である。当研究室ではアークプラズマ法によって調製した Rh 薄膜触媒が CO-NO 反応に対して極めて高い触媒活性を発現することを報告しており、 NO に対する金属薄膜触媒の特異な反応性を利用した NO 選択還元触媒の開発が期待される。本研究では H_2 を還元剤に用いる NO 選択還元に対して有効な金属薄膜触媒の開発を目的とした。

2. 実験 Ru , Rh , Pd および Pt 地金をカソードに用いたアークプラズマガンを真空チャンバーに設置し、パルスアーク放電によって生じるプラズマを Fe-Cr-Al 合金箔(厚さ $51\ \mu\text{m}$)に照射した(M/SUS)。続いて空気中で $400\ ^\circ\text{C}$, $2\ \text{h}$ 焼成して試料表面を酸化した(MO_x/SUS)。キャラクタリゼーションには XRD , XPS 等を用いた。XPS 測定には Thermo 社製 K-alpha を用いた。比較として $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ を前駆体を用いて含浸法により $1\ \text{wt}\% \text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ を調製した。 $2 \times 30\ \text{mm}^2$ の短冊状試料を流通式反応装置に設置し、ガス流量 $100\ \text{mL min}^{-1}$, $0.080\% \text{NO}$, $0.250\% \text{H}_2$, $0.250\% \text{O}_2$, He balance の条件で活性評価を行った。

3. 結果と考察 種々の M/SUS および MO_x/SUS を用いて $\text{NO-H}_2\text{-O}_2$ 反応を行ったところ、 Pd/SUS および PdO/SUS が NO 還元活性を示した(Fig. 1)。特に PdO/SUS においては $200\ ^\circ\text{C}$ における NO 転化率が 80% 以上と高く、同温度における Pd/SUS よりも優れた触媒活性を示した。また粉体触媒の $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ と比較すると、反応開始には高い温度を必要とするものの、 $200\ ^\circ\text{C}$ 以上では NO 転化率、 N_2 収率ともに PdO/SUS が上回った。各試料の Pd 表面露出量から $150\ ^\circ\text{C}$ におけるターンオーバー頻度(TOF)を比較したところ、 PdO/SUS は $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ に比べて約 1590 倍と極めて高い TOF を示したことから、 NO 選択還元触媒として有用であると考えられる。

Pd/SUS および PdO/SUS の $\text{Pd}3d$ XPS スペクトルから、各触媒の表面 Pd はそれぞれ Pd , PdO の状態で存在することがわかる(Fig. 2a, b)。次に $300\ ^\circ\text{C}$ で $\text{NO-H}_2\text{-O}_2$ 反応を行った PdO/SUS を XPS 測定したところ、表面 PdO の多くが Pd に再還元されていることがわかった(Fig. 2c)。これは反応ガスに含まれる H_2 と表面 PdO による反応が進行したと考えられ、 $200\ ^\circ\text{C}$ 以上において温度上昇に伴い活性が低下した要因の一つと考えられる(Fig. 1)。以上の結果から、 Pd 薄膜触媒においては表面 Pd の酸化状態が活性に大きく影響し、 NO 選択還元においては表面 PdO の還元を抑制することで優れた触媒性能を持続できると結論した。

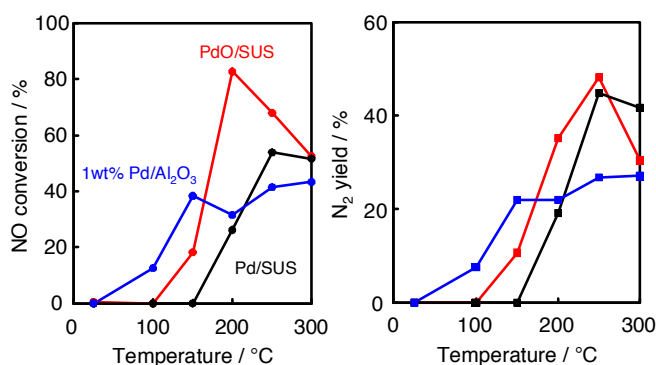


Fig. 1 Catalytic activity for $\text{NO-H}_2\text{-O}_2$ reaction over Pd/SUS , PdO/SUS , and $1\ \text{wt}\% \text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $0.080\% \text{NO}$, $0.250\% \text{H}_2$, $0.250\% \text{O}_2$, He balance .

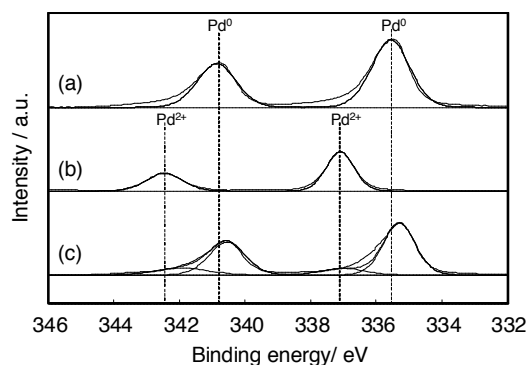


Fig. 2 $\text{Pd}\ 3d$ XPS spectra of (a) Pd/SUS and (b) PdO/SUS , and (c) PdO/SUS after $\text{NO-H}_2\text{-O}_2$ reaction at $300\ ^\circ\text{C}$.

ソーラーIS プロセス用担持貴金属系 SO₃ 分解触媒の開発

大学院自然科学研究科 博士前期課程 松川貴之
物質生命化学科 教授 町田正人

1. 緒言 太陽集高熱を利用する熱化学水素製造法（ソーラーIS プロセス）に必要となる 600 °C 付近の中温域で作動する SO₃ 分解触媒として、担持 Pt 触媒が有望であるといわれているが、長期的な反応に対する耐久性についてはまだ十分に検討されていない。本研究では Pt/TiO₂ の耐久性とその劣化要因について検討した。

2. 実験 種々の担体に Pt(NH₃)₂(NO₃)₂ 溶液を含浸担持し、500 °C×3 h 焼成して担持触媒を調製した(1.0 wt% Pt)。同様にし種々の貴金属を TiO₂ に担持した。キャラクタリゼーションには XRD、XPS、N₂ 吸着等を用いた。XPS 測定には Thermo 社製 K-alpha を用いた。SO₃ 分解に対する触媒活性および耐久性は流通式反応装置を用いて測定した(14%SO₃, 18%H₂O, N₂balance)。

3. 結果および考察 SO₃ 分解反応雰囲気中で硫酸塩を形成し難い酸化物を担体とした触媒の SO₃ 分解活性を比較したところ、anatase 型 TiO₂ を用いた触媒(Pt/TiO₂-A)は最も高活性を示した。これに対して rutile 型の TiO₂ に担持した Pt 触媒(Pt/TiO₂-R)の SO₃ 転化率は Pt/TiO₂-A に比べて 10 分の 1 以下であった(Table 1)。触媒表面の Pt の酸化状態を XPS で分析したところ、反応後の Pt/TiO₂-R では Pt²⁺や Pt⁴⁺が主であるのに対し、Pt/TiO₂-A では Pt⁰ が生成した(Fig. 1)。SO₃ 解離および生成物の脱離に有効な Pt⁰ の存在が Pt/TiO₂-A が高活性を示す要因であると推察される。N₂ 気流中や H₂O/N₂ 気流中で熱処理した場合と比較すると反応後の触媒ではいずれも比表面積および金属分散度が著しく低下していることから、SO₃ 分解反応雰囲気によって Pt のシンタリングが進行していると考えられる。Fig. 2 に anatase 型 TiO₂ に Pt、Pt-Ir、Pt-Pd を担持した触媒の反応温度 600 °C における SO₃ 分解活性（相対値）の経時変化を示す。Pt-Pd/TiO₂ は 600 時間で初期活性の 15%程度が劣化したのに対し、Pt/TiO₂ および Pt-Ir/TiO₂ では 1000 時間経過した時点でも初期活性の 95%以上を維持しており、きわめて高い安定性が実証された。耐久試験後の触媒を構造解析したところ比表面積の減少および Pt のシンタリングが主な劣化要因であると推察される。

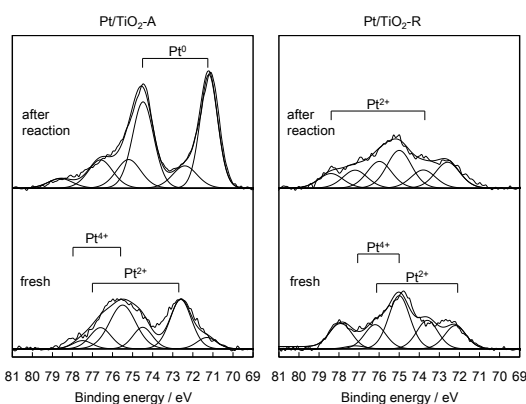


Fig. 1 Pt4f XPS for Pt/TiO₂-A and Pt/TiO₂-R before and after catalytic SO₃ decomposition at 600 °C and 650 °C.

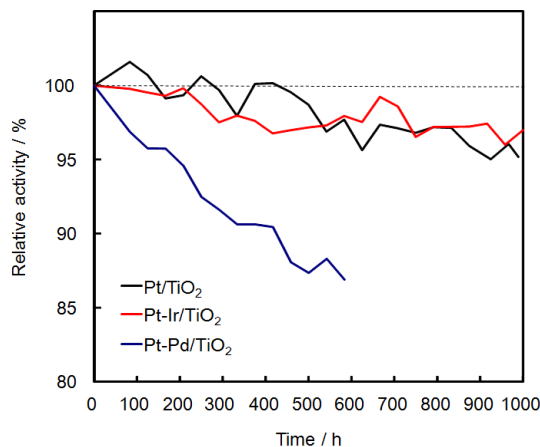


Fig. 2 Catalyst stability test at 600 °C for precious metals (1 wt% loading) supported on anatase TiO₂. WHSV=11 g-H₂SO₄ (g-cat)⁻¹ h⁻¹.

Table 1 Catalytic properties of Pt/TiO₂ catalysts after various treatments

	$S_{\text{BET}} / \text{m}^2\text{g}^{-1}$				$D_{\text{Pt}} / \%$				SO ₃ conv. /% (600 °C)
	fresh	N ₂ ^a	H ₂ O/ N ₂ ^b	SO ₃ / H ₂ O/N ₂ ^c	fresh	N ₂ ^a	H ₂ O/ N ₂ ^b	SO ₃ / H ₂ O/N ₂ ^c	
Pt/TiO ₂ (anatase)	90	69	28	36	12	4	0	0	25
Pt/TiO ₂ (rutile)	47	38	29	37	8	4	0	0	2

^a in 100% N₂, 600 °C 6 h, 650 °C 6 h. ^b in 18% H₂O/N₂, 600 °C 6 h, 650 °C 6 h. ^c in 14% SO₃, 18% H₂O/N₂, 600 °C 6 h, 650 °C 6 h.

希土類イオン/TiNbO₅ ナノシート層状体の作製とその発光特性

大学院自然科学教育部 教授 伊田進太郎

// 前期課程 磯京一郎

酸化チタンや酸化ニオブなど金属酸化物ナノシートは、希土類イオンをナノシートの層間に取り込みながら、容易に層状構造を形成する。層間の希土類イオンの発光はホスト層であるナノシートの種類や構造に強く影響を受け、Eu³⁺イオンの場合は、酸化チタン系のナノシートでは比較的強い発光が得られるが、酸化ニオブ系のナノシートではその発光は非常に弱くなる。また、いくつかの希土類/酸化物ナノシート層状体では、層間に取り込まれた希土類イオンの発光はフリーな希土類イオンの発光とは異なり、高温度下でその発光強度が増大や、スペクトルホールバーニング等が観察される。これはナノシート層間が希土類イオンに対して特殊な反応場を与えていることに起因する。このようなナノ空間は完全に外界と隔絶されているわけではなく、プロトンなどの低分子は拡散の効果によりナノ空間を出入りできると考えられるため、層間の希土類イオン原子レベルで環境は pH によって僅かに変化し、その結果その発光は pH 等の影響を受けやすいと考えられる。そこで、本研究では、TiNbO₅ ナノシートの層間に希土類イオンが挿入された層状体を作製し、層間希土類イオンの発光の pH 依存性を調査した。

TiNbO₅ ナノシートの層間に希土類イオンが挿入された層状体 (Eu_{0.05}Tb_{0.41}TiNb_{1.06}O_{5.34}) は Fig1. に示すような工程で作製した。作成したサンプルを軽水溶液中および重水溶液中で pH2,7,13 の条件下におき、そのときの発光スペクトルを蛍光分光光度計により測定し、さらに発光寿命測定も行った。

ナノシートの出発層状体である KTiNbO₅ は、XRD パターンから単層であることが確認された。この層状体を剥離してナノシートを合成したのち、LB(Langmuir-Blodgett)法によりシリコン基板に担持したところ、AFM 観察により厚さ 1nm 以下のナノシートが確認できた。結晶データベースよりその理論的な厚さは、0.46nm であり、この厚さは表面吸着水を考慮すると単層のナノシートに剥離されていることが分かった。合成した TiNbO₅ ナノシートは、コロイド溶液中で負の電荷をもっている。そのため適切に pH を調整した後、Eu³⁺ Tb³⁺ を含む水溶液と

混合すると、静電的な相互作用により直ちに TiNbO₅ ナノシート層間に希土類イオンを取り込みながら沈殿し、層状体を形成する。作成した層状体を pH2,pH7,pH13 の水溶液中に分散させ、紫外線(300nm)照射しスペクトルを測定したところ、低 pH から高 pH になるにつれ、テルビウムの 545nm 付近(⁵D₄→⁷F₆ 遷移)の発光強度がユウロピウムの 614nm 付近(⁵D₀→⁷F₂ 遷移)の発光強度が弱くなるため、緑色→黄色→赤色と発光色の変化がみられた。(Fig.2)この色の変化とともに二種の希土類イオンの発光寿命も変化し、低 pH 側でテルビウムの発光寿命が長くなり(1.5msec)、高 pH 側でユウロピウムの発光寿命が長くなった。(1.1msec)また、分散液を重水にした場合、発光寿命が軽水を用いたときより長くなり、低 pH 側のテルビウムの発光寿命(2.2msec) 高 pH 側でユウロピウムの発光寿命(2.4msec)となった。その理由としては、希土類イオンに水和した重水の O-D の振動が軽水の O-H の振動が遅く、発光に使われるエネルギーのロスが少ないためと考えられた。重水中と軽水中で測定した発光寿命の測定結果から、希土類イオンの第一配位圏の水和数計算をした。その結果、発光強度が強く出ている pH 条件では、水和数が少なく、強度が弱まっているときは、水和数が多いことが分かった。すなわち、pH によって希土類イオンの水和数は変化し、水和水の存在が発光の減衰を促したと考えられた。

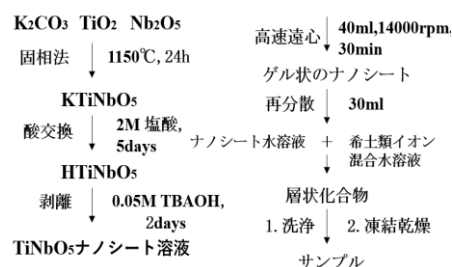


Fig1.Preparation process of Ln³⁺ /TiNbO₅ nanosheet with layered structure

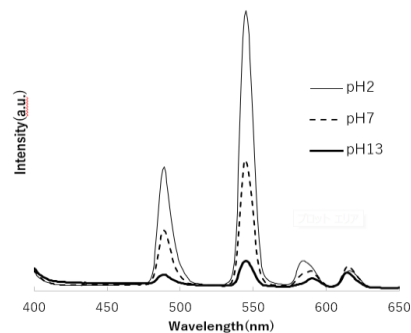


Fig2.Photoluminescence spectra for each pH(2,7,13)

酸化ニッケル・酸化チタンナノシートを用いた pn 接合の光電気化学的応答性

大学院自然科学研究科 教授 伊田進太郎

// 前期課程 栗屋恵介

p 型・n 型半導体のナノシートを組み合わせると数原子層からなる pn 接合を作ることができる。先行研究においては、酸化ニッケル(NiO)・カルシウムニオブ酸化物ナノシート($\text{Ca}_2\text{Nb}_3\text{O}_{10}$, CNO)から作製した pn 接合が光エネルギー変換素子として動作することが示され、十分に薄い系でも界面の電位勾配により電子・正孔間の再結合を防ぐことが示唆された。もし、1 nm 程度の厚みをもった系において pn 接合の効果が認められるならば、接合に伴う空間電荷層の形成には限界膜厚が存在しないことを証明することができる。このことを背景として本研究では、酸化ニッケル(NiO)・酸化チタン($\text{Ti}_{0.87}\text{O}_2$)を用いた極薄の pn 接合を作製し、その光電気化学特性を調べた。

酸化チタンは酸化モリブデンを用いたフラックス法にて作製した。まず TiO_2 , K_2CO_3 , Li_2CO_3 , MoO_3 をモル比で 1.73:1.67:0.13:1.27 となるよう混合し、1200 °C で 10 時間焼成して $\text{K}_{0.8}[\text{Ti}_{1.73}\text{Li}_{0.27}]\text{O}_4$ を得た。次いで、この粉末中の K^+ 及び Li^+ を H^+ で交換したのち、TBAOH(テトラブチルアンモニウムヒドロキシド)で剥離した。一方、酸化ニッケルの前駆体である水酸化ニッケルの層状体は $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, SDS(ドデシル硫酸ナトリウム), HMT(ヘキサメチレンテトラミン)の混合溶液を 120 °C で 1 日水熱処理して得た。ここにホルムアミドを加えて剥離し水酸化ニッケルナノシートとした。

ナノシートの光電気化学特性を評価するため、Langmuir-Blodgett 法により単分子層を ITO 基盤上に担持した。Topography 像より、NiO と $\text{Ti}_{0.87}\text{O}_2$ が重なった領域の高さは約 1.4 nm であった。また、In-plane XRD($2\theta/\varphi$ 軸)からはそれぞれのナノシートに由来するピーク($\text{Ti}_{0.87}\text{O}_2$ の 200 面, NiO の 100 面)が得られ(Fig.1), さらに Out-of-plane XRD($2\theta/\theta$ 軸)で層間に由来するピークが見られなかったことから、1-3 層で担持されたことを確認した。Fig.2 に ITO 基板上の $\text{Ti}_{0.87}\text{O}_2 \cdot \text{NiO} \cdot \text{NiO}/\text{Ti}_{0.87}\text{O}_2 \cdot \text{Ti}_{0.87}\text{O}_2/\text{NiO}$ (上層/下層)の 0.5 M Na_2SO_4 + 0.1 M CH_3OH 中における UV 光に対する電流値の応答(I-E 曲線)を示した。2 種のナノシートを組み合わせたものについては、それぞれが単体で担持された場合と比べ、光酸化のオンセット電位が卑にシフトしていた。このことから、空間電荷層における電位勾配が UV 照射により生じた電荷の再結合を妨げ、より卑な電位でも十分な光酸化電流が観測されたものと考えられる。

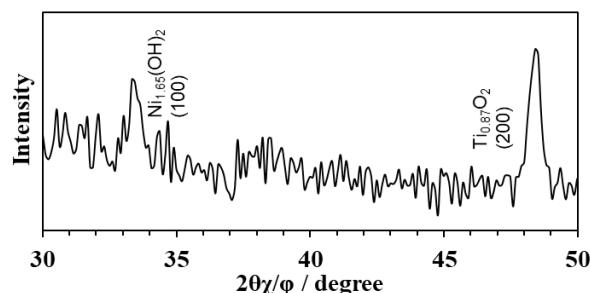


Fig.1 $\text{Ti}_{0.87}\text{O}_2/\text{NiO}/\text{ITO}$ の In-plane XRD パターン。

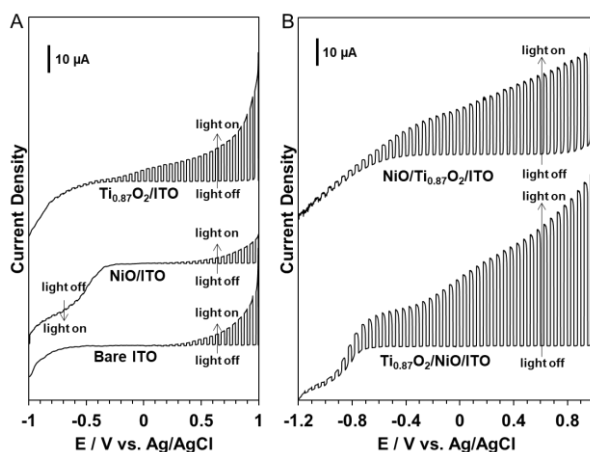


Fig.2 ITO 基板上に担持した各ナノシートの UV 光に対する光電気化学的応答性(I-E 曲線)。

微粒子を利用したグラファイト複合化ポリマーシートの熱伝導性制御

大学院先端科学研究部 准教授 高藤 誠
大学院自然科学研究科 大学院生 河本 直樹
大学院先端科学研究部 教授 伊原 博隆

近年、電子デバイスの高性能化、小型化や電気自動車の急速な発展に伴い、システムから発生する熱を効率的に放出、伝達するためのサーマルマネジメント技術において、高熱伝導材料の軽量化、フレキシブル化は重要な課題であり、熱伝導性フィラーを複合化させたポリマー複合材料への期待が高まっている。グラファイトは軽量かつ、柔軟性に富むことから、熱伝導フィラーとしての利用が拡大しているが、熱伝導の異方性が大きいため、利用する場合の制限も大きい。そこで本研究では、グラファイト複合化ポリマーシートにおける熱伝導の異方性制御（等方化、シート厚み方向の熱伝導性向上）を目的として、微粒子（配向促進粒子）を利用したグラファイトの配向制御について検討した。

グラファイトとして薄片化黒鉛（G-F25（平均径 25.4 μm ）、G-F16（平均径 16.2 μm ）、G-F5（平均径 4.5 μm ））を用い、またグラファイトの配向を促進、制御するための微粒子として架橋ポリスチレン粒子（PS（平均粒径 55 μm ））を用いた。トルエン中に薄片化黒鉛と架橋ポリスチレン粒子（PS）を分散させた後、バインダー材である非架橋ポリスチレン（S）を溶解させ混合分散液を作製した。溶媒を減圧留去し、得られた粉末を熱プレスし、厚さ約 1 mm のグラファイト複合化ポリマーシートを作製した。シート種々の配合比で作製したカーボン複合化ポリマーシートの厚み方向の熱伝導率（ λ_v ）をレーザーフラッシュ法熱物性測定装置（京

Table 1 Result of the thermal conductivity in vertical direction of the composite sheet

Graphite-polymer composite					λ_v (W/m K)	
Binder ^a (wt%)	Particle ^b (wt%)		Graphite ^c (wt%)			
S	75		0		25	0.66
	25		50		25	3.98
	15	PS	60	G-F25	25	4.60
	10		65		25	3.85
	5		70		25	1.40
S	15		60		25	4.60
	15	PS	50	G-F25	35	5.83
	15		40		45	3.91
S	15		50	G-F5	35	2.33
	15	PS	50	G-F16	35	4.04
	15		50	G-F25	35	5.83

^aS: Polystyrene, ^bPS: Crosslinked polystyrene (diameter = 55 μm), ^cG-F25: Natural graphite (25 μm), G-F16: Natural graphite (16 μm), G-F5: Natural graphite (5 μm), λ_v : Thermal conductivity in vertical direction.

都電子工業、LFA-502）を用いて測定した結果を Table 1 にまとめた。G-F25 を 25 wt%配合した場合、PS 未添加では λ_v が 0.66 W/m K であったのに対し、PS を添加した複合シートでは、いずれも λ_v の向上が確認された。PS を 60 wt%添加した場合、 λ_v はもっとも大きくなり（ $\lambda_v=4.60$ W/m K）、約 7 倍に増幅するが、60 wt%を超えると低下することが確認された。複合シート断面の走査型電子顕微鏡観察から、PS を添加しない場合、G-F25 はポリマーマトリックス中に分散し、面方向に配向していることが確認された (Fig. 1, right)。一方、PS を添加した場合、G-F25 はバインダー（S）相に分散し、連続構造を形成していることが確認された (Fig. 1, left)。G-F25 分散相が熱伝導パスとなり、厚み方向の λ_v が向上したと考えられる。過剰量の配向促進粒子（70 wt%）を加えた場合、 λ_v が低下したが、これは複合シート内部に空隙が生じたためであると推定される。また、Table 1 に示したとおり、G-F25 の配合比やサイズ、サイズ比も λ_v に大きく影響することが明らかとなった。なお、本研究の成果は特許として出願済み（特願 2017-237378）である。

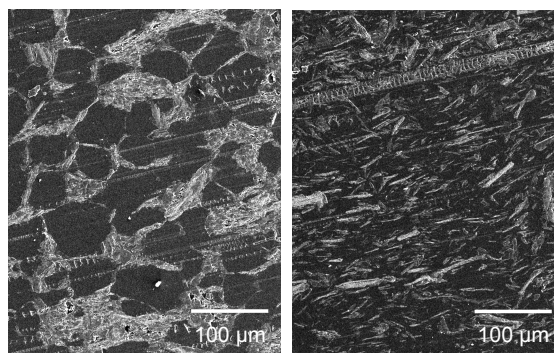


Fig. 1 SEM images of composite sheet. S/PS/G-F25 = 15:50:35 (left), 75:0:25 (right).

高速回転式ミスト化学気相成長法による 高均一酸化亜鉛エピタキシャル薄膜の大気圧下形成

情報電気電子工学専攻 博士前期課程 田之上 博信

情報電気電子工学専攻 博士前期課程 谷口 卓矢

情報電気電子工学専攻 博士前期課程 中村 昭平

機械システム工学専攻 准教授 吉川 浩行

機械システム工学専攻 准教授 宗像 瑞恵

熊本県産業技術センター 研究主幹 永岡 昭二

情報電気電子工学専攻 教授 中村 有水

【1、研究の背景】 現行の青色発光ダイオード（LED）は、有機金属化学気相成長法（MOCVD）による窒化ガリウムの結晶成長を基に作製されており、高性能な LED であるが高価なのが難点である。この LED は、材料としてはガリウムの他に、枯渇が懸念されているインジウムも用いられ、これらは高価な希少金属である。また、MOCVD は、高価で危険な有機金属ガスを用いており真空装置も必要なため、装置価格やランニングコストも高価となる。そこで、我々は、低コスト LED の作製を目指して、作製法として水溶液を原料として、大気圧で成膜可能なミスト化学気相成長法（ミスト CVD）を用い、豊富に存在し低コストな材料である酸化亜鉛（ZnO）を基に、研究を推進している。

【2、研究の目的】 既に我々は、基板上でミスト流路が高さ方向に狭いファインチャネル方式ミスト CVD を用いて、ZnO の単結晶化に成功しているが、その工業化には基板面内の膜厚や膜質を均一化する必要が有る。そこで、流体力学の研究者に相談したところ、高速回転による均一化の可能性が示唆されたため、ミスト CVD では、世界初の高速回転式装置を開発することとなった。以下に、その研究成果を示す。

【3、研究結果と考察】 通常のファインチャネル方式ミスト CVD では、基板面に対して平行方向にミストを流すため、基板面内でミストに温度勾配が生じ、膜厚も不均一となる。これに対して、高速回転式装置ミスト CVD では、基板を上側に設置し、基板の下側からミストを垂直方向に流す構造とした（図1）。これにより、低速回転時は均一化の効果は少ないが、高速回転時（1000rpm）は、流体力学的な効果により、2インチ基板上にて、±2%以内の高均一な膜厚分布を有する ZnO 単結晶薄膜の形成が示された（図2）。また、X線回折（ θ -2 θ 法、 ϕ スキャン、ロッキングカーブ）やフォトルミネッセンスにおいて、結晶品質を評価したところ、高均一である事が示された（図3）。

【4、まとめ】 大気圧で成膜可能なミスト CVD において、膜厚や膜質を均一化できる高速回転式ミスト CVD 装置を開発し、最適条件において形成した ZnO 薄膜の評価を行ったところ、膜厚・膜質とも高均一である事が示された。なお、本研究成果は、既に特許として成立しており、関連の結果は幾つかの論文にも記載されている。また、ごく最近では、本成果はミスト CVD 関連の研究者からも注目されている。

【謝辞】 工研センターでは、技術部の佐藤徹哉氏を始めとする多くの方々に、X線回折測定や電子顕微鏡による表面観察などで大変お世話になり、研究の推進に多大なる貢献をして頂き、深く感謝している次第である。

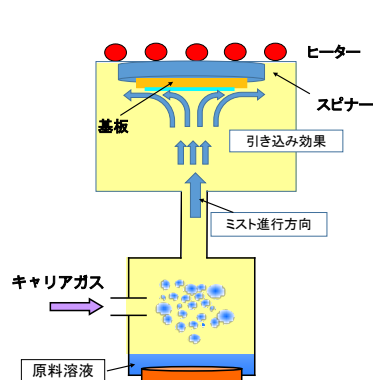


図1 高速回転式ミスト CVD 装置

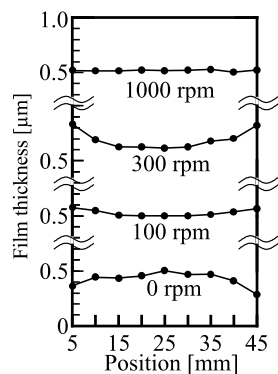


図2 膜厚分布の高均一化
1000rpmでは±2%以内

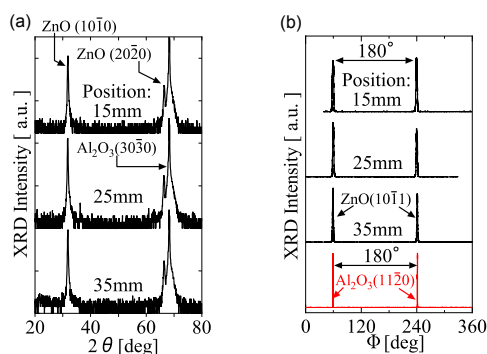


図3 X線回折測定による結晶品質の高均一化
(a) θ -2 θ 法、(b) ϕ スキャン

クリープ損傷指標としての FGHAZ における

粒界長さのフラクタル次元の検討

—工学研究機器センター SEM 使用についての報告—

先端科学研究部 准教授 川島扶美子

自然科学研究科 前期課程 益満敦士

大戸克起

渡邊佳

機械システム工学科 学部学生 西村竜哉

先端科学研究部 教授 藤原和人

クリープ損傷は火力発電所などで停電や死傷につながる事故を引き起こす可能性があり、損傷の大きさを判断する検査方法が必要とされている。損傷が生じる部位(FGHAZ)の金属結晶は平均結晶粒径が数ミクロンと小さく、粒界形状も複雑に入り組んでいる。が、損傷が大きくなるにつれ粒径は大きくなり、粒界形状は直線に近い単純な形状になる。平均結晶粒径は一般的に損傷判断基準として使用されている。本研究では、粒界形状の複雑さをフラクタル次元として数値化し、これを損傷の大きさの判断基準として用いることが可能か検討した。

クリープ損傷が異なる複数の試験片の金属組織写真を光学顕微鏡と走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて撮影し(Fig.1)、画面を升目にわけ粒界を含む升目を数えることでフラクタル次元を求めた(Fig.2)。SEM は工学研究機器センターの JSM-6390LV を用いた。結果を Fig.3 に示す。SEM で計測したフラクタル次元は平均結晶粒径と良い相関を持つことから、クリープ損傷指標として使用できると判断した。なお光学顕微鏡での計測結果が不正確な原因は、光学顕微鏡では粒界と粒界に発生したボイド・析出物・炭化物との判別が難しいためである。

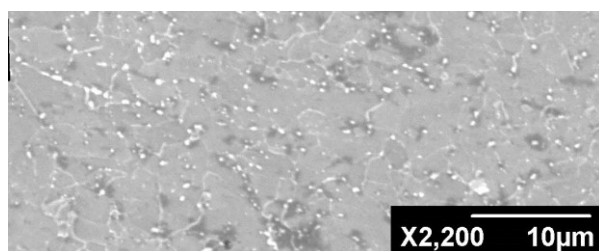


Fig.1 損傷部位金属組織の SEM 写真

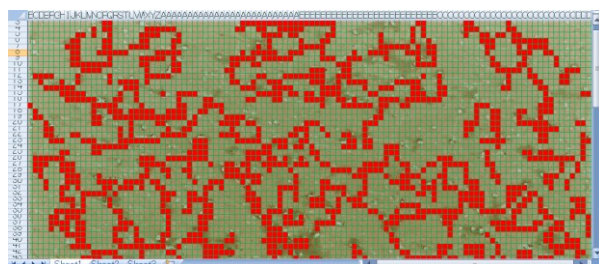


Fig.2 フラクタル次元の計測

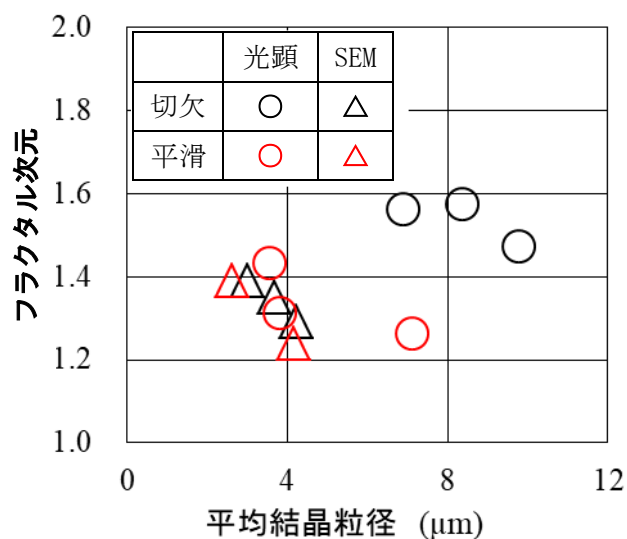


Fig.3 平均結晶粒径とフラクタル次元の関係

硬質ゴム NBR の構成式および劣化による材料特性変化の検討

—工学研究機器センター XRF 使用についての報告—

自然科学研究科 前期課程 海野千佳
機械システム工学科 学部学生 大力一弘
坪山英樹
先端科学研究部 准教授 川島扶美子
教授 藤原和人

ゴムは産業界における重要な材料であるが、金属に比較し変形挙動の研究が十分ではなく、また、容易に劣化する。そこで硬質ゴム NBR について、改良 VBO モデルにより応力ひずみ挙動を表わすこと、劣化による材料特性の変化を得ること、および、これらを利用して劣化後の NBR の応力ひずみ特性を表わすことを検討した。また、劣化と環境温度の関係および劣化による化学変化を検討した。

本研究では NBR 試験片を 60℃、70℃、80℃の精製水中に最長 7 カ月暴露する劣化試験を行った。劣化試験中には定期的に材料特性試験を行うとともに、蛍光 X 線分析(XRF)およびフーリエ変換赤外線分光分析(FT-IR)により化学的成分を計測した。なお XRF には工学研究機器センター所有のリガク社製 ZSX PrimusII を用いた。

Fig.1 に材料特性であるヤング率の変化を示す。約 10 週間で劣化による変化が飽和した。Fig.2 は劣化後の NBR の圧縮応力ひずみ特性を改良 VBO モデルにより再現解析した結果である。解析結果は実験結果とよく一致し、モデルと材料特性が適切である事がわかる。XRF の結果、劣化による原子数の変化が最も大きかった元素は酸素および窒素であった。これらを Fig.3, Fig.4 に示す。試料中の炭素原子の数を 1000 とした場合の相対的な原子数で表わした。XRF と FT-IR の結果から、劣化により何らかの化学変化が生じたものと考えられ、今後も検討を継続する。

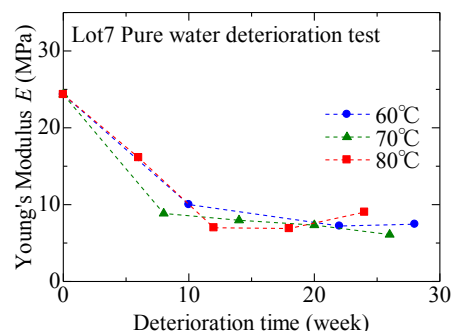


Fig.1 ヤング率の劣化

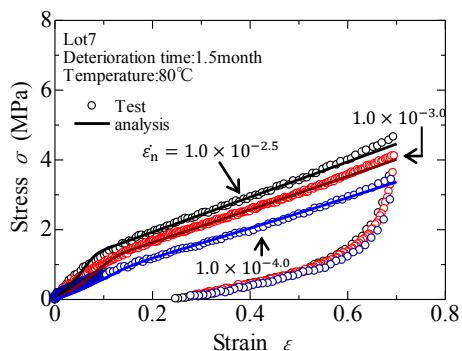


Fig.2 劣化 NBR の解析結果

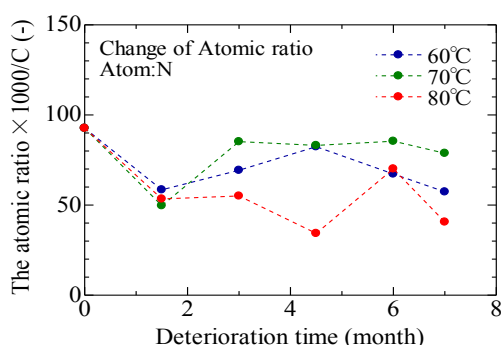


Fig.3 劣化による窒素量の変化

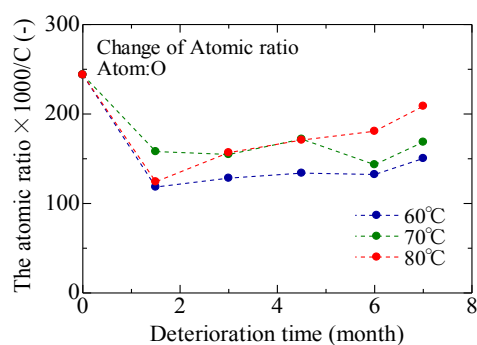


Fig.4 劣化による酸素量の変化

高炉スラグ細骨材の使用がコンクリートからのカルシウム溶脱に及ぼす影響

先端科学研究部（工学系） 准教授 尾上 幸造

1. 目的

コンクリートに軟水や純水が接触すると、細孔溶液中のカルシウムイオン（以下、Ca）が外部に移動する。このCaなどの各種成分が周囲の水に溶解することにより組織が粗となる劣化現象は「溶脱」と呼ばれる。溶脱の速度は極めて遅く、通常の構造物では問題視されることは少ない。しかし、ダムや上下水道、放射性廃棄物の処分施設など、長期間水と接する構造物においては、Ca溶脱によるコンクリートの耐久性を評価・予測する必要がある¹⁾。一方、近年、コンクリート構造物の長寿命化に寄与できる材料として高炉水砕スラグ細骨材（BFS）が注目されている。BFSは、潜在水硬性を有し、アルカリ環境下で水和反応するため、コンクリート用骨材として用いると、通常の天然骨材を用いた場合よりも耐凍害性や耐疲労性が向上するとされている。しかし、Ca溶脱に関する知見はほとんど見当たらない。

本研究では、BFSの有無がコンクリートからのCa溶脱に及ぼす影響について調べるため、大即¹⁾の研究を参考に電氣的促進試験を実施した。具体的には、拡散試験と電氣的促進試験を組み合わせる拡散換算期間を算定するとともに、EPMAによる面分析を行った。

2. 実験概要

材料として、普通ポルトランドセメント（密度：3.15 g/cm³）、BFS（表乾密度：2.78 g/cm³、吸水率：0.21%、粗粒率：2.13）、比較用の天然川砂（表乾密度：2.57 g/cm³、吸水率：3.4%、粗粒率：2.49）、および砕石 2005（表乾密度：3.00 g/cm³、吸水率：0.61%）を用いた。コンクリートの水セメント比は35%の1水準とし、単位水量は170 kg/m³、細骨材率は42%とした。以下、細骨材にBFSを用いた配合をB35、天然川砂を用いた配合をN35と呼ぶ。

コンクリートを10×10×40 cmの鋼製型枠に打ち込み、角柱を作製した。脱型後、20±1℃の実験室内で6週間の水中養生を行い、その後、角柱の中心部から10×10×1.5 cmのコンクリート片を切り出して供試体とした。図-1に電氣的促進装置の概要を示す。外部液としてイオン交換水を用いた。また、暴露面以外はエポキシ樹脂で被覆した。電氣的促進試験においては、文献¹⁾を参考に、試験期間を通じて電流密度が10 A/m²となるよう設定した。

図-2に拡散換算期間の概要を示す。拡散換算期間とは、電氣的促進試験による期間を実際の拡散現象での期間に換算したもので、Ca溶脱量を元に算定することができる。

実験では、拡散試験および促進試験後の外部液を1000 mlに定容し、100 ml程度の試料を採取した。マイクロピペットを用いて溶液中の微量元素を分析するための専用濾紙に試料を0.2 ml滴下し、乾燥炉を用いて60℃で1時間程度乾

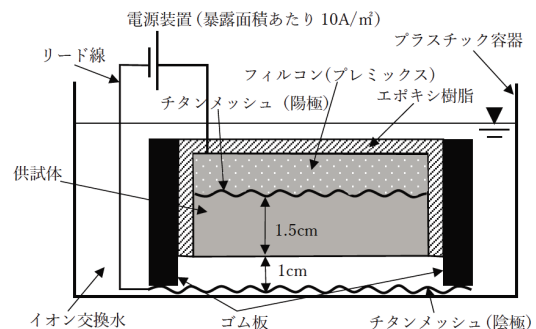


図-1 電氣的促進試験装置の概要

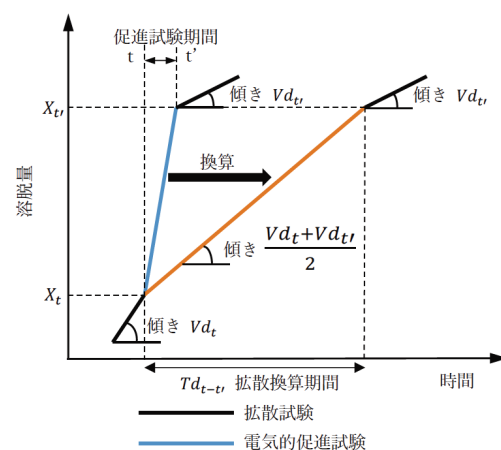


図-2 拡散換算期間の概要

燥させた。その後、蛍光 X 線分析装置により、Ca 濃度を測定した。所定の促進試験期間が終了した供試体の中心から 10×0.5×1.5 cm 程度の試験片を切り出し、EPMA による面分析を実施した。

3. 結果および考察

電極間電圧の経時変化の結果より、電氣的促進試験中、B35、N35 ともに通電が進むにつれて大きくなることが分かった。電極間電圧が上昇した理由として、コンクリート中のイオン濃度の減少が考えられる。また、B35 の方が促進試験終了時の電極間電圧が大きいことが観察された。したがって、BFS を使用した B35 の方が、イオン濃度は減少しやすい傾向にあると考えられた。

B35 の供試体の拡散換算期間は通電 23 日間に対して 5.4 年と推定され、促進倍率は 86 倍であった。N35 の供試体の拡散換算期間は、通電 23 日間に対して 6.9 年と推定され、促進倍率は 109 倍であった。同じ通電時間であったが、N35 の方が B35 より拡散換算期間が長くなった。

図-3、4 に EPMA による Ca 濃度分布を示す。図中最下部が暴露面である。B35、N35 ともに暴露面からの「ある深さ」を境に色が変わっており、Ca の溶脱は供試体全体から溶脱するのではなく、暴露面から徐々に溶脱していくことが分かる。

次に、溶脱後の Ca 分布が BFS の有無によって変化するかどうかについて考察する。BFS は元来カルシウム分が多いことから、N35 において細骨材（天然川砂）と予想される黒い部分が B35 ではあまり見られない。また、溶脱層と健全層の境目が、N35 では段階的なものに対して、B35 では明瞭である。これが BFS の影響であるかどうかは定かではないが、B35 の方が、同程度の Ca 溶脱量に対する溶脱深さは浅くなった。

Ca 溶脱深さは B35 で 4.55 mm、N35 で 7.09 mm と測定された。Ca 溶脱深さは時間の平方根の関数で予測可能であると報告²⁾されている。その知見に基づき、100 年後の Ca 溶脱深さを推定すると、B35 では 19.6 mm、N35 では 27.7 mm となり、B35 の方が溶脱深さは浅くなるという結果を得た。今後、より詳細なデータの蓄積が必要であるが、BFS を用いた場合でも、コンクリートからの Ca 溶脱は問題とはならないことが予想される。

謝辞： Ca 濃度分析および面分析に際し、熊本大学工学部技術部の佐藤徹哉氏、津志田雅之氏、および元・同技術部の渡辺裕太氏の支援を受け、工学研究機器センターの XRF および EPMA を使用させて頂きました。コンクリートの切断や促進試験の実施に際しては、同技術部の戸田善統氏、瀧崎ありさ氏の支援を受けました。実験実施および結果の整理は、熊本大学工学部社会環境工学科を 2018 年に卒業した中満成君が担当しました。ここに記して謝意を表します。

参考文献

- 1) 大即信明, 皆川浩, 宮里心一, 西田孝弘: 100 年にわたるコンクリートのカルシウム溶出による変質の予測に関する実験的研究, 土木学会論文集 No. 676/V-51, pp. 41-49, 2001
- 2) 人見尚, 竹田宣典, 入矢桂史郎: 放射性廃棄物処分場コンクリートの長期溶脱予測に関する研究, 大林組技術研究所報, No. 71, pp. 1-6, 2007

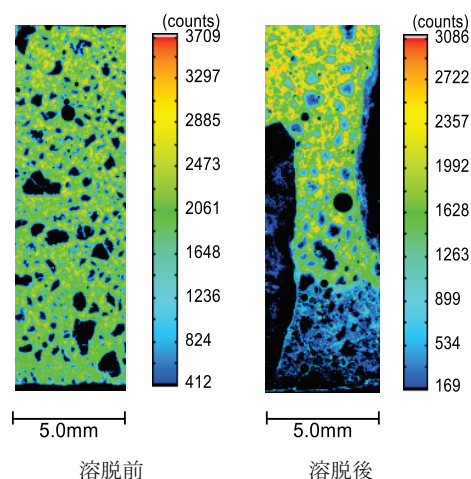


図-3 Ca 濃度分布 (B35)

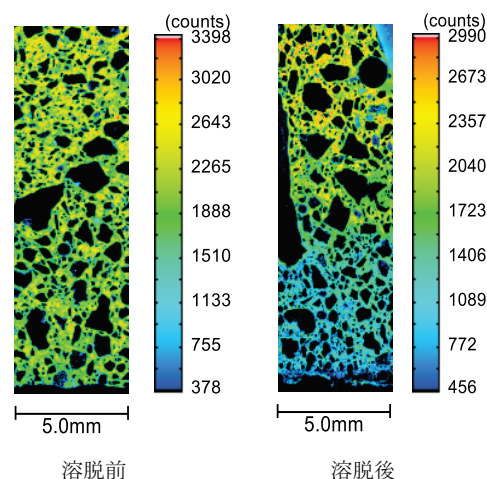


図-4 Ca 濃度分布 (N35)

水酸化銅層状化合物を用いたナノシートの 合成条件検討及び物性評価

大学院自然科学研究科 前期課程 森田 亮佑

大学院先端科学研究部 助教 船津 麻美

1. 研究背景

銅系化合物は超伝導体や p 型半導体などの特性をもつ物質であり、リチウムイオン電池やガスセンサーなどの分野で注目されている。ナノシートはナノレベルの厚みに由来した機能発現や増強、極限的に大きな表面積に基づいた高い反応性を示す二次元材料である。これまで銅系層状化合物の合成は行われてきたが銅系ナノシートの報告例は極めて少ない。そこでこの銅系ナノシートに注目した。一般的にナノシートは層状化合物を剥離することで得られ、剥離に関する因子は多数存在し、ナノシートを合成するためにその条件出しが重要となる。本研究では、水酸化銅層状化合物を用いてナノシートを合成するための剥離条件の検討を行った。

2. 実験

水酸化銅層状化合物は数種類の溶液合成法により合成し、硝酸銅、ドデシル硫酸ナトリウム(SDS)、ヘキサメチレンテトラミン (HMT) により合成し、走査型電子顕微鏡 (SEM)、X 線回折 (XRD : Smart Lab) 等により結晶構造を確認した。更に、ナノシートの剥離条件は溶媒や温度、攪拌時間などから検討し、構造は、原子間力顕微鏡 (AFM)、透過型電子顕微鏡 (TEM : JEM-2100PLUS, Tecnai F20) 等を用い評価した。

3. 結果と考察

“層状化合物の剥離は層間距離の拡大が無限にまで進行した究極の姿と考えることができる”と言われており、このことを剥離と呼んでいる。そのため出発材料である層状化合物の結晶構造を維持しナノシート化するためには、①不純物が少なく結晶性が高い層状化合物を合成すること、②層状化合物からナノシートへ剥離する際の条件を検討することが課題である。そのため、まず層状化合物を数種類の合成法から検討した。Fig. 1 では得られた層状化合物の分析結果の一例を示した。Fig. 1 (a)の XRD 結果より指数付けできることから、Fig. 1 (b)のような結晶構造をもつ $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ であると同定した。加えて SEM 結果より、幅 200~500nm の結晶であることも観察できた (Fig. 1 (b))。次にナノシートへの剥離条件を検討した。剥離には溶媒や温度、攪拌時間など様々な因子が関わっているが、本研究では溶媒種について特に検討した。得られたナノシートコロイド溶液の状態確認、薄膜化したサンプルの AFM などの分析よりナノシート構造の有無の確認、更に、TEM によりナノシートの結晶構造を確定した。

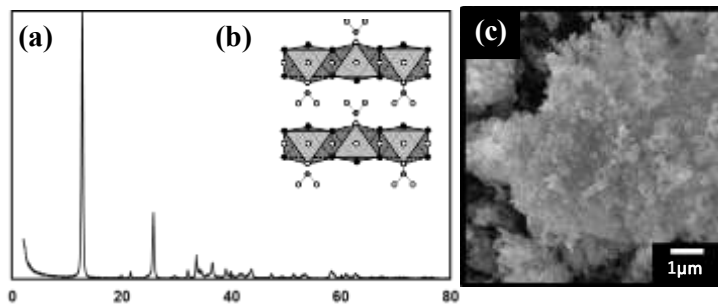


Fig. 1 合成した層状化合物 (a) XRD結果 (b) 結晶構造 (c) SEM結果

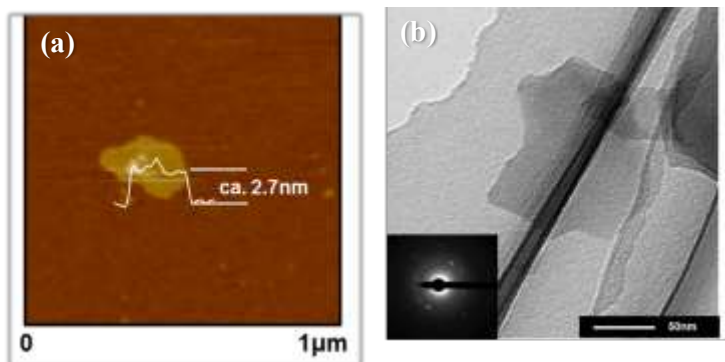


Fig. 2 得られたナノシート観察像 (a) AFM 像、(b) TEM像