

第 39 号

平成 30 年 4 月 1 日

# 博士學位論文

内容の要旨及び審査結果の要旨

(平成 29 年度 後学期授与分)

金沢工業大学



## 目 次

### ◇博士

(学位記番号)	(学位の種類)	(氏名)	(論文題目)
博甲 第 113 号	博士(工学)	畑中 達郎	鉄筋コンクリート 内部の境界面の改良による防食方法の提案・・・・・・・・・・ 1
博甲 第 114 号	博士(工学)	坂井 繁太	非極性 InGaN 量子井戸発光デバイスの特性向上に関する研究・・・・・・・・・・ 7

## は し が き

本誌は、学位規則(昭和28年4月1日文部省令第9号)第8条の規定による公表を目的として、本学において博士の学位を授与した者の論文内容の要旨及び論文審査の結果の要旨を収録したものである。

氏名	はたなか たつろう 畑中 達郎	
学位の種類	博士（工学）	
学位記番号	博甲 第113号	
学位授与の日付	平成30年3月12日	
学位授与の要件	学位規則第4条第1項相当	
学位論文の題目	鉄筋コンクリート内部の境界面の改良による防食方法の提案	
論文審査委員	(主査) 教授 宮里 心一	教授 木村 定雄
	教授 山岸 邦彰	
	金沢大学	富山県立大学
	教授 深田 宰史	教授 伊藤 始

## 論文内容の要旨

日本においては、いずれの示方書においても、維持管理計画を策定し、それに基づき検査を行い、必要に応じて対策を実施することが重要であると述べられている。すなわち、理想の維持管理方法は示されている。ただし現実として、構造物は時間の経過で劣化する。この経年劣化する構造物は今後、さらに増加することが予想されている。示方書に示される理想の維持管理ができていれば、構造物の劣化が顕在化する前に適切な補修・補強がなされるはずである。しかしながら、現実として、劣化が顕在化した構造物に対して、補修・補強が間に合っていないことが確認できる。このような維持管理の理想と現実乖離が存在しており、コンクリート示方書において複数の課題が紹介されている。一つ目にブリーディングの影響により、鋼材下面のみが腐食する事例が述べられている。二つ目に断面修復により稀にマクロセル腐食が発生することが述べられている。鉄筋コンクリートに発生する腐食において、マクロセル腐食は急激に進行し、鉄筋断面の減少を生じ、部材の耐荷力低下やかぶりコンクリートのはく落を引き起こすため、抑制すべき腐食形態である。しかしながら、断面修復などで稀にマクロセル腐食が発生することは知られている。そのため、マクロセル腐食対策工法が開発、研究されているが、打継部を対象とした検証のための解析モデルは存在していない。また、鉄筋とコンクリート間の隙の厚さが発錆に影響を及ぼすことが指摘されており、硬化後の隙の厚さに着目した評価は実施されている。しかしながら、打設時に改良を試みた研究はない。そこで本研究では、界面を改良することによる鉄筋コンクリートの延命化技術の提案を目的とした。

第2章では、構造物の長寿命化を新設時から図る方法を検証した。試験は2段階に分けて行った。まず第1段階では、小型の梁の供試体(7×7×12 or 24cm)を用いて、提案した改良方法の効果を検証した。配合はブリーディング率に相違を設けた2水準(高い・低い)を設定した。改良方法として以下の五つを提案した。①鉄筋に直接軽微な振動を与える。②凝結中に鉄筋に振動を与える。③予め、鉄筋にセメントペーストを被覆する。④打設直後に通電し、コンクリート中のCa<sup>2+</sup>を鉄筋周囲に近づける。⑤打設直後に通電し、コンクリート中のCa<sup>2+</sup>を鉄筋周囲から遠ざける。供試体作製・養生後、塩害促進暴露を3ヶ月間に亘り行い、腐食電流を測定し、改良方法が鉄筋腐食に与える影響を検討した。また、ビッカース硬さ試験、透水試験およびSEM観察を行い、界面の状態を確認した。

次に第2段階では、第1段階の結果を踏まえ、高さが1mの大型柱の供試体(10×100×12 or 24cm)を用いて、ブリーディングが起りやすい柱で構成し、提案した改良方法がどのような影響を受けるのか検証した。改良方法として次の三つを提案した。①鉄筋に直接軽微な振動を与える。②予め、鉄筋にポリマーセメントモルタル(以下PCM)を被覆する。③予め、鉄筋に亜硝酸リチウム混入PCMを被覆する。試験体を作製・養生後、塩害促進暴露を3ヶ月間に亘り行い、腐食電流を測定し、改良方法が鉄筋腐食に与える影響を検討した。また、ビッカース硬さ試験およびデジタル顕微鏡にて、界面の状態を確認した。その結果、(1)鉄筋をPCMで被覆することによって耐食性を向上できた。特に、防錆剤を混入したPCMで被覆することによって、ブリーディング量の多いコンクリートにおいても耐食性を向上できた。(2)鉄筋に軽微な振動を直接与えることによって、鉄筋下面に生じたブリーディングを完全に除去できないことを確認した。

次に第3章では、ひび割れ部を対象にした既往のマクロセル腐食速度解析モデルに打継面の電気抵抗を入力値として加えて、打継部のマクロセル腐食を対象とした解析に適用できることを検証し、さらにマクロセル腐食対策工法の補修設計に利用できることを明らかにした。そのため、多量の塩化物イオンを含有する母材部、塩化物イオンを含有しない打継部を接合した供試体を作製した。母材部には二つの鉄筋要素を、一方打継部には一つの鉄筋要素を、かぶり20mmに埋設した。その後、3ヶ月間に亘り、塩害促進暴露を行った。暴露終了後、解析モデルに必要な入力値として、「アノード分極曲線」、「カソード分極曲線」、「分極抵抗」、および「モルタル電気抵抗と打継面抵抗」を計測し、提案する解析モデルを用いて、総腐食電流を算出した。その結果、本解析モデルは、打継面のマクロセル腐食を対象とした解析に適用できることが確認できた。

さらに第4章では、界面改良による延命化技術の実用方法の提案を行った。すなわち、

新設構造物に対して、北陸地方においては、ブリーディングを減少させるべくフライアッシュ (FA) コンクリートの活用を提案できた。また、海外工事においては、セメントペーストを配筋後に被覆することを提案できた。また、既設構造物に対して、マクロセル対策工法を対象にした解析シミュレーションの方法を提案できた。さらに打継面の電気抵抗値を用いて、マクロセル対策工法の材料開発時における解析モデルの活用方法を提案できた。以上のおお、鉄筋とコンクリート間の境界面、および断面修復後の母材と補修材間の境界面を改良することによる延命化方法を提案できた。

## 論文審査の結果の要旨

日本においては、社会基盤の老朽化が社会的問題となっており、鉄筋コンクリートの安全性の向上が求められている。ここで、道路や鉄道に対する示方書や、各種指針において、理想の維持管理方法が示されている。しかしながら先述のとおり、実構造物では経年劣化が進んでいる。このような維持管理の理想と現実の乖離に関して、土木学会コンクリート標準示方書において、幾つかの原因が紹介されている。その内の一つとして、セメントが水和反応を起こす前のフレッシュコンクリートにおいて、相対的に低密度な水や気泡がブリーディングして上昇すると、それらが滞留した鉄筋下面のみが硬化後に腐食し易い。この腐食は鉄筋とコンクリート間の隙が厚いほど進行することは指摘されているが、その隙の厚さを建設時に低減して防食する試みはほとんど検討されていない。また示方書に記述されている原因のうち二つ目として、多量の塩分を有するコンクリートをはつり除き、新たな材料で断面修復した後、希に母材コンクリートの打継目近傍で生じるマクロセル腐食が挙げられている。ただし、この再劣化は、現場での調査結果や実験室での試験結果で確認されているのみで、現象をシミュレーションするための解析モデルは構築されていない。もしコンピュータで補修効果を予測できれば、補修設計やその研究開発の合理化が進むと期待される。

以上の背景を踏まえて申請論文では、鉄筋コンクリート部材内部の二つの境界面に着目し、その改良により防食を試みる方法を提案している。ここで、上述の背景の前者に対しては、鉄筋表面とその周囲のコンクリートとの間の境界面に着目し、実験的に検討している。また後者に対しては、断面修復部における補修材と母材コンクリートとの間の打継面を境界面として着目し、解析的に検討している。さらに、実験結果や解析結果を踏まえて、北陸地方における現場への副産物の有効活用も鑑みた適用、東南アジア等の海外の建設現場への適用、マクロセル腐食対策工法による延命効果と対策費用を考慮した補修設計への適用を考案した。

申請論文は5章で構成されており、各章の研究内容および主な成果は次のとおりである。

第1章では、はじめに実構造物における経年劣化の実態と、示方書等に記される維持管理の理想の乖離を指摘している。その中で、前述の二つの境界面が注目すべき原因であることを整理している。次に、工学的に課題解決するに際して、鉄筋コンクリートの腐食やコンクリートのブリーディング関連する既往の文献等を整理している。その上で、申請論文の目的を明確に設定し、以降の第2章～第5章の構成で研究を推進する流れを述べている。



第2章では、コンクリートと鉄筋の間を境界面として捉え、供用後の防食を図るべく建設時に実施する工法を実験的に提案している。試験は段階的に進めており、小型梁供試体(7×7×12cm)を用いて五つの候補工法に対する優劣を評価した上で、高さが1mの大型柱供試体を用いて最も効果の高い工法の効果を明らかにしている。各段階では、電氣的・化学的・物理的なアプローチで変化させた境界面の状態を、ビッカース硬さ、透水性および顕微鏡観察により確認した上で、腐食電流密度を評価している。その結果、①鉄筋に予めセメントペーストやポリマーセメントモルタルを被覆する方法、②ブリーディングの少ないコンクリートを用いる方法が、境界面の性状を良好にして鉄筋の耐食性を向上させることを明らかにしている。

第3章では、断面修復部の補修材と母材コンクリート間の打継面を境界面として捉え、補修効果を解析的に予測する方法を検討している。すなわち、ひび割れを有する鉄筋コンクリートを対象にした既往の腐食速度解析モデルを、断面修復部へ拡大適用できるように、打継面の電気抵抗を加味したシミュレーションモデルを提案している。そして、それを用いた解析値が、断面修復部を模擬した供試体を用いた実験での測定値と同等となることを明らかにしている。また、打継面にシラン系含侵材を塗布して母材コンクリートの含水率を低減することにより、補修後の電気回路の形成を困難にするマクロセル腐食対策工法にも、その解析モデルが適用できることを検証している。

第4章では、境界面の改良による防食技術の実用方法を提案している。すなわち、北陸地方の新設構造物に対して、ブリーディングを減少させるべくフライアッシュコンクリートの活用が有効であることを提案している。また、海外工事においては、計画通りに施工が進まず、コンクリートの打設前に配筋が腐食する場面において、モルタルやペーストを予め鉄筋に被覆することを提案している。さらに、既設構造物の断面修復工法による補修に際して、打継面の電気抵抗を増加させる塗布材料の費用と、補修後の延命期間の関係を、提案モデルによる解析でシミュレーションしながら補修設計する手順を提案している。

第5章では、第2章～第4章の結果を総括している。さらに、本研究で浮かび上がった課題を整理した上で、今後の展望を提示している。

申請論文の研究成果は、社会基盤の主要材料の一つである鉄筋コンクリートの長寿命化に資すると期待される。換言すれば、市民生活や経済活動に欠かせない土木構造物や建築物の安全と安心を高める技術である。したがって、我が国が直面する問題を、自身の現場調査で真摯に受け止めた後に、工学的な課題解決に取り組んだ、先進的かつ地に足の着いた時宜を得た研究である。なお、その研究を推進するに際しては、土木工学の専門基礎学

力に基づきつつ、電気、情報、化学などの広範な視点も含めて検討している。

ここで、申請論文は、2編の国内における査読付き論文（セメント・コンクリート論文集、材料）、1編のシンガポールにおける国際会議、および3編の国内における学科発表に基づいている。そして、それらの学術的レベルは、国内外の研究者や技術者等からも極めて高く評価されている。

以上を総じて、申請論文は博士（工学）の学位授与に十分な価値があるものと判断する。

氏名	<small>さかい しげた</small> <b>坂井 繁太</b>				
学位の種類	博士（工学）				
学位記番号	博甲 第114号				
学位授与の日付	平成30年3月12日				
学位授与の要件	学位規則第4条第1項相当				
学位論文の題目	<b>非極性 InGaN 量子井戸発光デバイスの特性向上に関する研究</b>				
論文審査委員	(主査) 教授	山口 敦史	教授	林 啓治	
		教授	井田 次郎	教授	上田 修
		東北大学			
		准教授	小島 一信		

## 論文内容の要旨

窒化物半導体を利用した発光デバイスは、白色 LED やブルーレイ用半導体レーザなど、日常生活に広く普及している。InGaN 系発光デバイスにおいては、従来の c 面と異なる面方位の GaN 基板の上に作製した InGaN 量子井戸を発光デバイスの活性層に用いることで、素子の特性をより良くできることが分かっており、このような非極性 InGaN 量子井戸発光デバイスの開発が現在盛んに行われている。非極性 InGaN 量子井戸構造においては、活性層に異方性格子歪みが導入されるため、これにより量子井戸面内に光学異方性が出現する。そのため、この構造においては、素子構造設計において光学偏光特性をよく考慮する必要がある。しかしながら、InGaN においては、格子歪みに伴うバンドエネルギーのシフト量を決定する、変形ポテンシャルと呼ばれる材料定数がよく分かっておらず、光学偏光特性の正確な予測や、デバイスの構造設計などがきちんと行えない状況にある。そこで本研究では、過去の実験的報告を利用して InGaN の変形ポテンシャルを決定する新手法を考案し、その手法を用いて、実際に InGaN の変形ポテンシャルを決定した。そして、決定した変形ポテンシャルを使用して非極性 InGaN 量子井戸レーザの素子特性を理論計算し、緑色半導体レーザの低コスト、高性能化に向け新規素子構造を提案した。この提案構造においては、従来の非極性 InGaN 量子井戸レーザで半導体レーザの共振器ミラーを歩留まりよく作製できなかった問題や、レーザ発振に光学利得を最大限利用できていなかった問題を克服可能であり、この構造を用いることで素子特性を飛躍的に向上できる可能性がある。

本学位論文は全5章から構成されている。各章の題目は以下の通りである。

- ・第1章：序論
- ・第2章：InGaNにおける材料定数の決定
- ・第3章：非極性 InGaN 量子井戸レーザの素子特性制御
- ・第4章：Double peak 発光問題の物理的起源の解明
- ・第5章：結論

各章の概要を以下に述べる。

第1章では、本研究を遂行するに至る学術的背景として、窒化物半導体発光デバイスの現状を説明した。また、本研究の主な対象である非極性 InGaN 量子井戸発光デバイスを紹介し、このデバイスの開発における課題を挙げた。その後、本研究の動機と目的を述べ、本論文の概要を示した。

第2章では、InGaN の変形ポテンシャルの決定を行い、電子状態及び光学特性を理論的に調べた。ここではまず、光学偏光実験より求まる価電子帯分裂エネルギーの実験値を  $k \cdot p$  摂動理論に基いて解析することで材料定数を正確に決定する手法を提案した。そして、過去に報告された全ての価電子帯分裂エネルギーの実験値を文献調査により収集し、それらに矛盾の無いように、本手法に基いて変形ポテンシャルを決定した。さらに、決定したパラメータを使用して非極性 InGaN 量子井戸における電子状態や光学特性を理論計算した結果を示した。本章の最後では、本手法により材料定数を決定する際に重要となる価電子帯分裂エネルギーを、より直接的に測定する手法を理論的、実験的に検討した。

第3章では、非極性 InGaN 量子井戸緑色半導体レーザの素子特性向上に向けた検討を行った。本章前半では、第2章で決定した材料定数を利用して、任意の面方位の GaN 基板上の InGaN 量子井戸における光学利得特性（光学利得、しきいキャリア密度）を計算した。そして、現在の主流より大幅に低角な面方位の GaN 基板上 InGaN 量子井戸が、へき開共振器ミラーを用いた低コストかつ高性能な緑色半導体レーザの実現に有望な構造であることを示した。本章の後半では、前半で決定した量子井戸構造を有する半導体レーザの素子特性向上に向け、導波路構造の理論検討を行った。前半で提示した素子構造においては、材料の複屈折性の効果により、導波路において Extraordinary/Ordinary モードでの光の伝搬が許容されており、これが原因で光学利得をレーザ発振に利用しきれていない問題があった。ここでは、導波路に利用する材料や構造を変更することで、この問題を解決できないかを調べた。そして、従来よりも高屈折率差の導波路構造を利用することで、光学利得の増強が可能であることを明らかにした。

第4章では、 $m$  面と呼ばれる非極性面 GaN 基板上の InGaN 量子井戸において、しばしば

観測されるダブルピーク発光の物理的起源を調べた。ダブルピーク発光は、活性層内に拡張欠陥や In 組成の相分離が存在する場合に発現するのが一般的であるが、この構造では、これらが存在しない場合であっても発現することが報告されていた。そこで本章では、ダブルピーク発光の物理的起源が電子状態にあると考え、これの発現機構を説明可能な理論モデルを構築した。そして本理論モデルより、In 組成揺らぎにより形成される「緩やかな状態密度の裾引き」と、キャリアの占有確率を決定する「フェルミ分布関数」の微妙なバランスにより、キャリアがエネルギー的に分離して分布し、これが原因でダブルピーク発光が発現し得ることが明らかになった。本章の最後では、本理論モデルに基づいて、PL スペクトルの温度変化や In 組成依存性の実験結果を解析し、提案モデルの妥当性を示した。

第 5 章では、各章のまとめを示し、本学位論文を総括した。

## 論文審査の結果の要旨

窒素を含む化合物半導体である窒化物半導体材料は、白色 LED（照明用）、青色 LED（フルカラーディスプレイ用、イルミネーション用など）、緑色 LED（交通信号用、フルカラーディスプレイ用）、青紫色半導体レーザ（ブルーレイ光ディスク用）、青色半導体レーザ（プロジェクタ用）などの発光デバイスに用いられ、日常生活に広く普及している。しかしながら、今もなお、材料のポテンシャルを完全に生かし切れている状態ではなく、上記のデバイスのさらなる特性向上や、開発途上である紫外線 LED（殺菌用）や緑色半導体レーザ（プロジェクタ用）の研究開発が世界中で活発に行われている。もともと窒化物半導体発光デバイスは、紫色～青色で発光する InGaN 量子井戸発光層から開発がスタートしたが、InGaN の In と Ga の組成比率を変えることにより、発光する波長領域を徐々に拡大してきている。しかしながら、単純に組成比率を変えるだけでは緑色領域で発光効率などの素子特性がかなり悪くなってしまうことが知られている。これはグリーンギャップ問題と呼ばれ、業界内で大きな問題となっている。このグリーンギャップ問題を解決するための手法として、従来の結晶面方位（c 面）とは異なる面方位（非極性面方位と呼ぶ）に InGaN 量子井戸発光デバイスを作製することが提案されている。

申請論文は、この非極性 InGaN 量子井戸発光デバイスの特性向上を大きな目的としている。そして、量子力学によって支配される半導体物性理論、及び、Maxwell 方程式によって支配される電気磁気学に基づいて、緑色半導体レーザの高性能化、及び、可視光 LED の高出力化を行うための理論解析と素子構造提案を行っている。

申請論文は 5 章で構成されており、各章の内容は次に示すとおりである。

第 1 章では、研究を遂行するに至る学術的背景として、窒化物半導体発光デバイスの現状について説明されている。また、本論文における研究対象である非極性 InGaN 量子井戸発光デバイスを紹介し、このデバイスの開発における課題が挙げられている。

第 2 章では、理論解析において重要なパラメータであるにもかかわらず正しい値がわかっていない InGaN の変形ポテンシャルについて、光学偏光実験の過去の報告値からその値を決定する新しい手法を提案し、実際に変形ポテンシャルの値を決定している。また、それらの値を使って、 $k \cdot p$  摂動と呼ばれる電子状態の理論計算手法を用い、緑色半導体レー

ザの光学利得特性を計算し、その結果に基づいて低コスト・高性能な緑色半導体レーザの新しいデバイス構造を提案している。

第3章では、第2章で理論提案した緑色半導体レーザデバイス構造において新たに発生する導波路に関わる問題を解決するための導波路構造を提案し、Maxwell 方程式を用いた導波路計算を行い、提案した構造が定量的な観点からも有効であることを確認している。

第4章では、可視光 LED の高出力化のために用いられる m 面（非極性面の1種）基板上 InGaN 量子井戸において、発光ピークが2つに分裂して特性が悪くなってしまう「ダブルピーク問題」に着目し、その起源を固体物理学的な考察から予測し、新しい理論モデルを構築している。そして、この理論モデルに基づいて実際に発光スペクトルの理論計算を行い、その結果が過去に報告されている様々な発光スペクトルの実験結果とすべて一致することを述べ、理論モデルの妥当性を示している。

第5章では、各章の結果をまとめ、総括を行っている。

申請論文に記載されている研究成果は、半導体物性理論をはじめとする物理学を深く洞察するとともに、実験手法やデバイスの製造工程などの実学のことも理解している者にしか生み出すことのできないものであり、ほぼ純粋に理論の研究でありながら、実際のデバイスへの応用のことを常に念頭に置かれたものとなっている。このため、学会や業界内での注目度も高く、今後、本申請論文の研究成果が、窒化物半導体デバイスの高性能化・低コスト化・新機能化等に繋がっていく可能性が極めて高いと考えられる。

申請論文の研究成果は、査読付き英語論文3件に公開され、国際会議6件（口頭発表4件、ポスター発表2件）にて発表されている。上記の各国際学会においては、口頭発表での採択の確率は3割程度であり、申請論文の研究成果が学会において高い評価を得ていることが客観的に示される。また、申請者の博士後期課程2年までの研究成果に基づいた研究提案により、日本学術振興会の特別研究員(DC2)に採択されたことも、申請論文の研究成果の評価の高さを裏付けるものである。

よって、本論文は博士（工学）の学位に十分値すると判断する。