



室蘭工業大学

学術資源アーカイブ

Muroran Institute of Technology Academic Resources Archive



室蘭工業大学研究報告. 理工編 第7巻第3号 全1冊

メタデータ	言語: eng 出版者: 室蘭工業大学 公開日: 2014-05-16 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: メールアドレス: 所属:
URL	http://hdl.handle.net/10258/2958

室 蘭 工 業 大 学

研 究 報 告

理 工 編

第 七 卷 第 三 号

昭 和 四 十 七 年 九 月

MEMOIRS
OF
THE MURORAN INSTITUTE OF TECHNOLOGY
Science and Engineering

VOL. 7, NO. 3
Sep., 1972

MURORAN HOKKAIDO
JAPAN

Editing Committee

Y. Kanamori	President	<i>Chairman of the Committee</i>
K. Okubo	Prof.	<i>Electrical Engineering</i>
F. Komatsu	Prof.	<i>Industrial Chemistry</i>
Y. Maeno	Prof.	<i>Mineral Development Engineering</i>
K. Matsuki	Prof.	<i>Civil Engineering</i>
M. Naito	Prof.	<i>Mechanical Engineering</i>
K. Igawa	Prof.	<i>Metallurgical Engineering</i>
Z. Sugita	Prof.	<i>Chemical Engineering</i>
H. Ichiba	Prof.	<i>Industrial Mechanical Engineering</i>
H. Kikuchi	Prof.	<i>Architectural Engineering</i>
S. Kitamura	Prof.	<i>Electronic Engineering</i>
S. Oide	Prof.	<i>Literature</i>
N. Mizoguchi	Lect.	<i>Science</i>
Y. Saeki	Prof.	<i>Physics</i> <i>(Evening Session)</i>
S. G. Nomachi	Prof.	<i>Chief Librarian</i>

All communications regarding the memoirs should be addressed to the chairman of the committee.

These publications are issued at irregular intervals. They consist of two parts, Science and Engineering and Cultural Science. When they amount to four numbers, they form one volume.

室蘭工業大学研究報告 第七卷 第三号

理 工 編

目 次

	頁
Outside-standing Subsidiary Observations on Mathematical Logic	Y. Kinokuniya 3 (1) 631
Conductometric Titration of Nickel (II) and Cobalt (II) Ions with 8-Hydroxyquinoline- 5-sulphonic Acid	T. Tachikawa 3 (11) 641
状態変数法による直流機の整流作用の解析	松 田 敏 彦 3 (15) 645
オートノーマスなオートマトンの 自己同型群と一様分解	熊 谷 幸 雄 3 (39) 669
赤外線吸収と電子線回折法による Si 陽極酸化膜の構造評価	大 竹 信 行 南 条 淳 二 野 村 滋 一 原 進 3 (49) 679
亜鉛単結晶電極の電極挙動	上 田 勇 治 神 山 義 孝 3 (63) 693
ニッケル電着薄膜の結晶構造	上 田 勇 治 午 角 祐 3 (73) 703
エチレン酸化における銀触媒の活性に 対するシンターリングの影響	加 納 久 雄 鈴 木 祥 史 菖 蒲 明 己 3 (83) 713
6-ナイロンとポリプロピレンとの ブレンド物の粘弾性挙動	小 松 藤 男 婦 山 明 俊 3 (89) 719
洞爺湖水利用の問題点	中 村 精 次 3 (109) 739
高密度ポリエチレン混合物の溶融粘度	東 海 林 幸 義 佐 藤 守 之 八 幡 壽 雄 小 松 藤 男 3 (131) 761
エチレン接触酸化反応における生成物質の反応阻害	葛 蒲 明 己 伊 東 塚 將 金 塚 良 次 加 納 高 久 雄 3 (137) 767
横型攪拌槽の攪拌所要動力 槽長および邪魔板の影響	安 藤 公 二 武 田 力 高 森 憲 村 守 俊 昭 3 (147) 777

横型攪拌槽の攪拌所要動力測定法	安藤 藤 公 二 高 畑 賢 二 園 松 平 優 雄 松	3 (155)	785
触媒充填層の伝熱特性	寺田 義 弘 秋吉 健 亮 向井 田 健 一 渡 辺 治 夫	3 (159)	789
The Manufacture of Ion-exchange Substance from Wood Charcoal	H. Yanai	3 (173)	803
Some Considerations on the Fluidized Carbonization of Coals	H. Yanai	3 (181)	811
ニッケル触媒によるオレフィン水素化反応中の 吸着量 (第1報) 定温における吸着量の圧力依存性	富士川 計 吉 篠 島 隆 志	3 (191)	821
地球化学的標準試料 JG-1 及び JB-1 の化学分析	白 幡 浩 志	3 (201)	831
3 径間連続桁式逆ローゼ橋の最適弦材分配率 に関する基礎的研究 (第1報) 試案の長径間橋梁に関する理論的研究	中 村 作 太 郎	3 (211)	841
Some Formulas Derived from Finite Integration	S. G. Nomachi K. G. Matsuoka	3 (225)	855
北海道河川の融雪出水の特性について	境 隆 雄 藤 間 聡	3 (229)	859
最適室内音響環境に関する研究 (I) 単位騒音のやかましさを評価法に関する研究動向 の考察と評価法の適用についての試案	泉 清 人	3 (241)	871
クランク室圧縮2サイクル機関の部分 負荷特性について (I)	林 重 信 沢 則 弘	3 (271)	901
直線翼列内の流れとその流線追跡について (第1報)	奥 田 教 海 一 場 久 美 堅 田 豊	3 (287)	917
静止流体中における等温回転円板上の層流境界層の研究 積分法による速度、温度分布の一計算	岸 浪 紘 機 斉 藤 図 戸 倉 郁 夫	3 (293)	923
ガソリン機関における HC 生成に関する研究	赤 木 盈 塚 原 実 吉 田 豊	3 (307)	937
教官学術研究発表集録 (昭 46. 4. 1~47. 3. 31)		3 (317)	947

Outside-standing Subsidiary Observations on Mathematical Logic

Yoshio Kinokuniya*

Abstract

Axiomatics and logical inferences stand on the basic universe of objects and possibly have changes as the constructive assumptions on the universe change. Epistemological study may particularly play an important role in such cases.

0. General Introduction

It seems that any logical subject which is raised in philosophy may not always be directly transferred to mathematical logic. In effect, ethical or theological subjects very often have this character and so it may be difficult to put them forward in any mathematical logic unless we modify them on some conditions to restrict them exactly.

If logic is taken on some scientific subject, it shall have its available field to be found in some total set U of scientific objects, say, a primitive universe of objects. So then our essential form of investigation shall naturally depend on the observational behavior toward the events given or defined in the universe. The events being defined in the universe are also naturally connected with a set theory in it. For purposes of mathematical development, predicates and relations may be interpreted as predicates of which loci are sets in U and relations between sets respectively. The logic which conforms to such views is called an *analytic logic*.

If any subject is to be reconstructed to fit in with the analytic logic, we will then have an observational work of testing the possibility of such a reconstruction.

There are some statements which have hitherto been considered as of static state, but, when practicality is emphasized, are forced some chrono-logical reconstructions and are shifted to be of historical genre. The following well-known prima-facie paradoxical statement may also be reconstructed as a historical one:

Epimenides the Cretan says "Nothing said by a Cretan is the case".

(0.1)

The discussion on this statement will be shown in Sect. 2.

The assignation of truth on events taken in this paper is either "true" or "false", because the empiricist set theory adopted here as the ground for analytic

* 紀國谷芳雄

logic is properly taken as of 2-valued system. In the empiricist set theory ordinals larger than the 3rd class are refrained from using unless with some special conditions. Besides, we have recently begun to refer to the following dogma.

Pragmatist Dogma. *A completely unfounded mere abstraction can give only a meaningless object.*

Under this dogma, for any bounded increase of sets in a euclidean space $(A_t) (t \in I) (t \leq \kappa. \Leftrightarrow. A_t \subseteq A_\kappa) (\forall t \in I) (A_t \subset B) (\tilde{m}B < \infty)$ (\tilde{m} meaning the a priori measure), if it is generally true that if

$$(\forall t \in I) (A_t \text{ is } \tilde{m}\text{-measurable})$$

and

$$A = \cup A_t,$$

then A is \tilde{m} -measurable and

$$\tilde{m}A = \sup \tilde{m}A_t, \quad (0.2)$$

then the following important result is directly concluded¹⁾:

There can exist no ordinal which may correspond to the continuum (in the empiricist pragmatism).

Traditionally, a euclidean space itself is the one accomplished by human considerations in line with the euclidean geometry and with the cartesian geometry, and moreover is thought to be connected with the general dynamics since more than twenty centuries ago. Therefore, if a set theory is posited to be applied in a euclidean space, it cannot only be composed by axioms simply arranged consistently, but each axiom of it must always be examined if it does not go counter to any traditional character expected in a euclidean space. Eventually, a theory of sets in a euclidean space cannot always, as hitherto taken, be equivalent to a one generated by a finite system of axioms, but it should be an observational course of study of the space whatever axioms are therefor chosen. Nuisances occurred in the classical set theory shall hence be considered as caused only by processes monopolized by the set theory, and therefore euclidean spaces themselves may have no ascription for them. The above-mentioned provisional proposition (0.2) in respect to the \tilde{m} -measure may also issue from such observational discussions, the detail of which will be shown in Sect. 6.

1. Analytic Predicate

To a set M in a universe U , the following predicate p may be defined to correspond:

$$\begin{aligned} x \in M. &\Leftrightarrow \cdot px; \quad x \notin M. \Leftrightarrow \cdot \sim px; \\ pU &\equiv \{x | x \in U. \& \cdot \vdash px^{*)}\} = M. \end{aligned}$$

*) $\vdash px$ renders "x satisfies p" or "px is true".

Such a predicate \mathbf{p} is an *analytic predicate* of the 1st species (standing) on U .

In two universes U_1, U_2 , two sets $M_1 \subseteq U_1, M_2 \subseteq U_2$ be respectively given, then if f is defined by

$$x \in M_1 \cdot \leftrightarrow \cdot f x \in M_2, \tag{1.1}$$

f may be considered as a mapping from M_1 onto M_2 , though it is, in our theory, called an *analytic predicate* of the 2nd species. In case of (1.1), we write

$$fM_1 = M_2$$

and always assume that

$$f\emptyset = \emptyset.$$

A predicate finitarily²⁾ composed by means of a finite number of analytic predicates is also called *analytic* on condition that it is meaningful. A definition of *meaningfulness* of an analytic predicate will be shown in Sect. 3. Incidentally, whether a given predicate is meaningless or not may not be decided without any observational examination.

If two predicates \mathbf{p} and \mathbf{q} are both possible (i.e., meaningful and their ranges are both non-void) and if

$$\mathbf{p}\mathbf{q} = \mathbf{q}\mathbf{p}, \tag{1.2}$$

then they are said to be (mutually) *homogenetic*. Homogenetic predicates may be considered to be of the same level, so that the relation (1.2) may be adopted as a definition of *equilevelness* of \mathbf{p} and \mathbf{q} .

2. Analytic Modality

For a statement \mathbf{p} describing a proposition, there may be referred to the following four modalities: (i) *It is possible that \mathbf{p}* ; (ii) *It is impossible that \mathbf{p}* ; (iii) *It is necessary that \mathbf{p}* ; (iv) *It is not necessary that \mathbf{p}* . If $\vdash \mathbf{p}$ (i.e., that \mathbf{p} is true) is proved under a certain *circumstance* (i.e., a set of conditions of the objects in the given universe), the circumstance is said to be *favorable* for \mathbf{p} . By

$$\vdash \mathbf{p}/\sigma$$

we mean that \mathbf{p} is true under the circumstance σ . Then, if Ω_+ is the collection of all favorable circumstances for \mathbf{p} , Ω_- the collection of all favorable circumstances for $\sim \mathbf{p}$, and if

$$\Omega = \Omega_+ \cup \Omega_-,$$

then we have

$$\begin{aligned} &(\forall \sigma \in \Omega_+)(\vdash \mathbf{p}/\sigma); \\ &(\forall \sigma \in \Omega_-)(\vdash \sim \mathbf{p}/\sigma); \end{aligned}$$

hence

$$(\forall \sigma \in \Omega) (\vdash p/\sigma \cdot \vee \cdot \vdash \sim p/\sigma).$$

Elements of Ω are called *p-circumstances*.

The above-stated four modalities are found to be equivalent to the following four relations respectively:

$$(i) \Omega_+ \neq \emptyset, \quad (ii) \Omega_+ = \emptyset, \quad (iii) \Omega_- = \emptyset, \quad (iv) \Omega_- \neq \emptyset.$$

If $\Omega \neq \emptyset$, p is said to be *meaningful*, and if $\Omega = \emptyset$, *meaningless*. Such being the conditions, the four modalities may also be thought as *analytic relations*.

If a special condition γ is to be emphasized in treating p , it may be done by only choosing circumstances which imply γ from Ω or taking $p \wedge \gamma$ instead of p . In such cases we are to examine whether p is under γ meaningful or not. The pragmatist meaningfulness (in regard to the pragmatist dogma) should also be examined, and to rule out this kind of meaningfulness is always requisite to have a course of empiricist pragmatism.

3. Historical Observation

When any observation of facts has been needed, its procedure has been taken as non-logical and according to its bearings called *synthetic* or *empirical*. If a proposition has been considered neither necessarily true nor necessarily false, it has been said to be *factual*³⁾. However, in our present theory, a factual event may be simply said to be a *possible event* if $\Omega_+ \neq \emptyset$. A proof of possibility of an event (or a proposition) e will be gained if an evidence or a (circumstance) σ is really found such that $\vdash e/\sigma$, or if it is concluded that there should exist at least one such evidence σ . This process of proof may also be said to be an observation, and such an observation shall also be a logical observation.

For example of an event in contact with observation we may refer to a historical statement. Incidentally, since historical events essentially refer to chronological objects, they are very often transferred to stochastics. By the way, on examining the logical treatment of the prima-facie paradox (0.1), a historical inspection is reasonably found to be possible, so in the following we show a sketch of it.

Let E render "Epimenides", and S "nothing said by a Cretan is the case". Then, (0.1) may be resolved into the following two events:

$$E \text{ is a Cretan ;} \tag{3.1}$$

and

$$E \text{ says } S. \tag{3.2}$$

So we may reconstrue it as $(0.1) = (3.1) \wedge (3.2)$.

About the statement (0.1), some classical logicians asserted that since, by (3.1), (3.2) itself refers to the objects of S , (0.1) is regarded as *self-referential*

and this relation should be the cause of the paradox of (0.1). However, such a mere assertion cannot be said to have exhausted the observational materials related to (0.1). In effect, in inspecting S itself, we find that :

$$S \text{ is false if there is at least one true Cretan utterance}^4); \quad (3.3)$$

or

$$S \text{ is up to now true if there, up to now, is no true Cretan utterance.} \quad (3.4)$$

In case of (3.3) it must be that E says a falsehood and in case of (3.4) it must be pending whether E says a falsehood or (0.1) gives a paradoxical evidence, because, in future, (0.1) will be transferred to the case of (3.3) as soon as there will emerge a true Cretan utterance. Thus our inquiry is related to the historical observation. Incidentally, that S is only pendingly possible may be considered to force an observation referring to the aristotelian concept of "*future contingency*"⁵⁾.

Ultimately, the observational content of (0.1) may be decided either such that

$$E \text{ said } S, \text{ but } S \text{ is false,} \quad (3.5)$$

or such that

$$(0.1) \text{ is a pending paradox unless any true Cretan utterance is found.} \quad (3.6)$$

Hence, it may be said that (0.1) has a construction of *historical dilemma* in pending between (3.5) and (3.6).

4. On 3-valued System

That logic might admit a third intermediate truth value in addition to the values of truth and falsehood, might be taken as already implied in the aristotelian notion of "*future contingency*". On the other hand, for the introduction of such a value, it may give a clear mark to define it to indicate a truth-status that is "*possible but not necessary*". Noting the value of such a status as I (truth as T and falsehood as F), the truth-table of the 3-valued system of Lukasiewicz is found as follows⁶⁾ :

p	T	I	F
$\sim p$	F	I	T.

Prima facie it seems that we may take an event of pending state to be assigned the value I. But, in this case, if we do not cease to consider that a proceeding of observation may cause a shift of evaluation, the fixed meaning of the value I may possibly vanish away.

If we take **I** as indicating no pending state, we will then naturally have both cases (i) and (iv) cited in Sect. 2, i. e.,

$$\Omega_+ \neq \emptyset. \ \& \ .\Omega_- \neq \emptyset$$

on condition that **I** is the truth-value of p . Then, if we restrict circumstances within Ω_+ we have p as of **T** and $\sim p$ as of **F**, and if within Ω_- p as of **F** and $\sim p$ as of **T**. Therefore in these relative cases, the calculus is sufficiently provided by the 2-valued systems. Thus, p and $\sim p$ should always have their ranges as complementary, so it would ipso facto be unnatural to assign the same value **I** to both of p and $\sim p$.

Such being the conditions, it will be rather rigorous if we assert only 2-valued system can generally refer to analytic logic. However, if logic is used on restriction that only some sort of physical phenomena is taken to make the primitive universe and **I** refers to a certain neutral state of phenomenon, where **T** refers to a certain positive state and **F** to a certain negative state, and no other value than **I**, **T**, **F** is taken possible, then the 3-valued system generated by **I**, **T** and **F** may be considered to be possible as a special system of inferences thereupon produced.

5. Euclidean Geometry

In history, the clarification of the relation between the euclidean geometry and the axiom of parallels made two geometries admitted as possible, though this problem might, in the early days (e. g., the days of G. Saccheri), possibly be regarded as a pending one, say a historical dilemma. On being broken the state of dilemma, there emerged the above bifurcation of geometry—that would be said to be a result of the outside-standing observation afterward made. However, it is reflected, in our view, that there is yet left another way of observation on epistemological standpoint.

After extending the conception of a space which firstly was comprehended in an a priori form of intuition to what has been idealized as a space which is everywhere homogeneous and spreads unboundedly, there should exist no contradiction between the space itself and the human sight which may be regarded as the original one of the idealization. In this meaning we call *a priori space* the above-stated idealized one. Not in mathematics but instead in epistemology, the conception of the a priori space shall precede the system of axioms. Thus, the euclidean system of axioms may eventually be said to be a sort of protocol of human results of the epistemological work tried to embody the spatial construction of the a priori space.

The euclidean system has been thought to be ipso facto correct, and almost all of the scientists have admitted both of the euclidean and non-euclidean geometries*).

*) In our view, if the problem of consistency of the euclidean system is asked, it shall be transferred to the discussion of theoretical noises in connection with historical improvements.

However, there is no definition of a "plane" in the euclidean plane geometry. It seems to refer to the axiom of parallels again. In this respect, we will here posit one epistemological (or physical) course of conjecturing to reach an assertion of the axiom.

For a given triangle $\triangle ABC$, let it be that $AB \perp BC$ and $BC = \infty$. Then the following epistemo-physical verdict will be found to be rightly implemental.

Postulate B (*Bird's Eye Conformity*). *To compare $\angle A$ and $\angle B$ of the above-stated triangle is equivalent to compare them on alternative conditions $BC=1$ and $AB=0$.*

An illative ground of this assertion may straightforwardly be obtained by the relation

$$1/\infty = 0.$$

If what is called a plane should be everywhere homogeneous and unboundedly spread with no bending, the bird's eye sight which today is possible for everyone to experience if he only embark in an observation balloon will directly convince him of the above conformity. Though a finite system of axioms gives us a space thereby generatable, it may then leave no room for incorporation with additional convictions approached through human direct intuition. Incidentally, the following remark due to J. Wallis may be considered to bear the same assertion as Postulate B: *if there is a geometry lacking the axiom of parallels, two configurations of different sizes must always be non-homologous in it.*

6. Subsidiary Observation on \tilde{m} -Measure

In the following we will proceed our discussion under the presupposition that our a priori space completely conform to the 3-dimensional euclidean geometry and if any theory of sets or measures on this space comes across a contradiction its cause must wholly be implied within the theory itself. When I. Kant presented the a priori form of space, it had not ipso facto to consist of points but to be only an extensive spread of the space, and after it was idealized and provided with homogeneity to establish the a priori space the first nextly requisite concept had to be the unit length and then the unit cube. That may be to say that in epistemology the concept of continuum itself precedes the other elements incorporated into the space. We may take the relations today considered to hold between points and the space (or, points and the continuum) as the results ultimately obtained through hands of Zenon, F. B. Cavalieri, G. Cantor, J. W. R. Dedekind etc. That the concept of \tilde{m} -measure may be thought to be essentially implied in the naive conception of the a priori space may now similarly induced as in the case of the notion of continuum.

In specification of \tilde{m} -measure, it must deservedly be taken into account that the \tilde{m} -value assigned to a geometric figure should coincide with the notion of size which is used by the spatial occupation of the figure. Promised such an

epistemological stipulation, the mathematical notion of \tilde{m} -measure shall be called a *priori measure*. Thus the theories of sets and \tilde{m} -measure are considered to be through some out-standing observations scrutinized. Therefore, if neglecting such mutual stipulations they were simply formalized and transferred to symbolic logic, there might be left important omissions.

For all the mentions in the above, if we are inquired "What shall then be actually confirmed?", we may not easily answer, because no structural confirmation may be gained without observing types of configuration, whereas such types must possibly exist infinitely variously. However, the following announcement shall yet deserve to be taken as a fundamental confirmation in the present course.

Postulate M₁ (*Size Conformity*). \tilde{m} -measure of a set must be proportional to the size of the set so that, for any bounded increase^{*)} (A_i) ($i \in I$), it must be destined^{**)} that for any positive real number ε

$$\tilde{m}(A - A_i) < \varepsilon$$

with

$$A = \cup A_i$$

if i is sufficiently large.

We yet put forward two more subsidiary assertions.

Postulate M₂ (*Null Measure Assertion*). Assume that

$$(\forall N \subset M)(N \text{ is } \tilde{m}\text{-measurable} \cdot \Rightarrow \cdot \tilde{m}N = 0),$$

then it must be that M itself is \tilde{m} -measurable and

$$\tilde{m}M = 0.$$

Postulate M₃ (*Measure Pragmatism*). If it is not destined that $\tilde{m}M \leq \alpha < \infty$, then there must be a set N such that $N \subset M$, N is \tilde{m} -measurable and $\tilde{m}N > \alpha$.

As the reasonable ground for illating Postulates M₂ and M₃, the pragmatist dogma may be very powerful^{***)}. Thus we find it well-provided to conclude pragmatistly that if in the bounded increase (A_i) all A_i are \tilde{m} -measurable then $A = \cup A_i$ is also \tilde{m} -measurable and

$$\tilde{m}A = \sup \tilde{m}A_i.$$

Then, as suggested in Sect. 0, we may conclude that *there can exist no ordinal which may correspond to the continuum*.

7. Epistemo-physical Characterization

Since C. Huyghens, physics has ceased to take any part of the cosmic space to be vacuum. Hence, if mathematics intends to hold on in concert with physics,

*) i. e., $i \leq \varepsilon \cdot \Leftrightarrow \cdot A_i \subseteq A_\varepsilon$, and $(\forall i \in I)(A_i \subset B)$ ($\tilde{m}B < \infty$).

***) "It is destined that $\tilde{m}C < \alpha$ " renders "If C is \tilde{m} -measurable, then $\tilde{m}C < \alpha$ ".

***) However, we shall not abuse this dogma, for instance, automatically to deny the notion of "any real number".

it may not deny the hypothetical structure that the a priori space is everywhere homogeneously filled with a quantitative matter. The huyghensian structure of the space may not originally be the one that regards the space to consist of points. However, a set theory in a euclidean space cannot be without the notion of point as element. So, we ultimately may not have any other way than to assume each point has its point-weight and $\tilde{m}A$ is understood to be the total sum of point-weights contained in a set A . Such an assumption will give an epistemo-physical characterization to the a priori space. Let this assumption be called the postulate of *physical conformity*.

However, the point-weight must, as it is, be measured as $=0$. So, in order to keep harmony, it should be posited as an infinitesimal quantity. Then, $\tilde{m}A$ will turn to be meaningless if its integral construction with respect to the point-weights is unsolved. Such being the conditions, to proceed on the ground of the physical conformity is found to be more annoying than to proceed on the ground of the size conformity. So then to mathematics it will only be a burden to concert with the huyghensian physics. However, we may here find an alleviate course in avoiding the direct work on the assertion that all results derived from the ground of the size conformity do not ipso facto contradict the physical conformity.

By the way, there is a case where can be induced a decision which is hesitated to make in pure mathematical bearings, by taking the standpoint of physical conformity. In effect, if a bounded set A (i. e., $A \subset M$. & $\tilde{m}M < \infty$) is not \tilde{m} -measurable, then there may be no other way than to consider it as having an oscillating weight. This should mean that A is in an indeterminate state—hence A should be taken as an indeterminate set.

Mathematical Seminar of the Muroran Inst. Tch. Hokkaido

(Received Apr. 13, 1972)

References

- 1) Kinokuniya, Y.: Mem. Muroran Inst. Tch. 7 (2), 599-604 (1971).
- 2) E. g., Kleene, S. C.: *Mathematical Logic* 195-200 (1966).
- 3) E. g., Carnap, R.: *Introduction to Symbolic Logic and its Applications* 18 (1957).
- 4) E. g., Rescher, N.: *Topics in Philosophical Logic* 14-17 (1968).
- 5) Ibid. 54.
- 6) Ibid. 65.



Conductometric Titration of Nickel (II) and Cobalt (II) Ions with 8-Hydroxyquinoline-5-sulphonic Acid*

Tetsuhei Tachikawa

Synopsis

Conductometric titration of nickel (II) and cobalt (II) ions with 8-hydroxyquinoline-5-sulphonic acid (H_2QS) was performed in the absence and presence of an excess amount of zephiramine (ZCl, tetradecyl-dimethyl-benzylammonium chloride) at pH 4~8.

The molar ratio of both cations to H_2QS was 1:2 at pH 4~8. On the other hand, in the presence of ZCl, this ratio was 1:3.

Introduction

The preparation, physical and chemical properties, and analytical application of 8-hydroxyquinoline-5-sulphonic acid (H_2QS) are described in the famous book by Hollingshead¹⁾. Recently, Bishop discussed the use of H_2QS as a complexing agent^{2~5)}.

The present work shows that conductometric titration of nickel and cobalt ions with H_2QS can be carried out in the range of pH 4~8 and in the absence and presence of an excess ZCl.

Experimental

Apparatus Conductance measurements were made by means of an Yanagimoto Conductivity Outfit Model MY-7. A conductivity cell having two platinized platinum electrodes, 20 mm apart, and a cell constant of 0.47 cm^{-1} , was used.

Reagents 0.001 M and 0.01 M standard nickel (II) and cobalt (II) solutions were prepared from reagent grade nickel nitrate and cobalt nitrate, respectively. The metal ion solutions were standardized against the standard EDTA solution with Murexide as the indicator. H_2QS solution was prepared by dissolving a weighed amount of H_2QS (Wako Pure Chemical Industries Ltd.) in 1 liter of deionized water. In the case of preparation of 0.01 M solution, because of the poor solubility, 2.252 g of this reagent was dissolved in 1 liter of 1% sodium hydroxide. Buffer solutions of pH 4, 5 and 6 were prepared by mixing the proper amounts of 0.2 M potassium biphthalate and 0.2 M sodium hydroxide. Buffer solutions of pH 7, 7.6 and 8 were similarly prepared from the adequate amounts of 0.2 M potassium dihydrogen phosphate and 0.2 M sodium hydroxide.

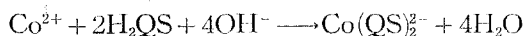
* Part of the dissertation presented by Tetsuhei Tachikawa to Hokkaido University, 1970.

0.01 M ZCl solution was prepared by dissolving 3.6805 g of Dotite Zephiramine (Dojindo Co.) in 1 liter of deionized water.

Results and Discussion

Fig. 1 shows the conductometric titration curves of the 20 ml solution containing cobalt ion in 2.5×10^{-4} M with 0.001 M H_2QS at pH 7, 7.6 and 8, respectively.

These curves consist of two straight lines. 'Rounding' in the vicinity of the intersection may be attributed to the partial dissociation of the produced complex. The fact that the conductance decreases in the course of the titration may be caused by the decrease in hydroxyl ion concentration due to the following reaction at pH about 8.



After the knick point, the conductance decreases more slowly and the titration reaction is considered as given by

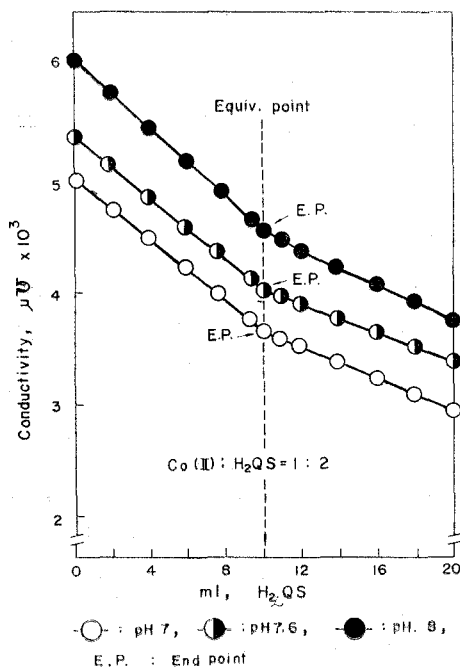


Fig. 1. Conductometric titration curves of the 20 ml solution containing cobalt (II) ion in 2.5×10^{-4} M with 0.001 M H_2QS aq. at pH 7, 7.6 and 8.

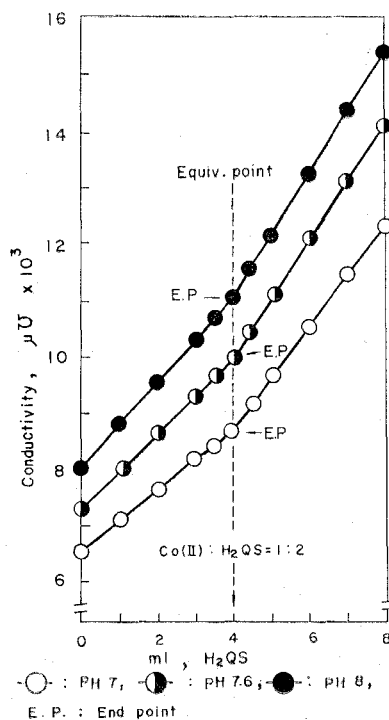


Fig. 2. Conductometric titration curves of the 20 ml solution containing cobalt (II) ion in 1×10^{-3} M with 0.01 M H_2QS in aqueous 1% NaOH solution at pH 7, 7.6 and 8.

The conductometric titration curves of the 20 ml solution containing cobalt ion in 1×10^{-3} M with 0.01 M H_2QS at pH 7, 7.6 and 8 are shown in Fig. 2.

The conductance increases as the titration proceeds. This is due to the addition of hydroxyl ion of high mobility contained in the titrant.

Figs. 1 and 2 indicate that there is a clear intersection of two straight lines at the point where the molar ratio of cobalt (II) to H_2QS is 1:2. Also in the titration of nickel solution with H_2QS , the similar result was obtained.

Fig. 3 shows the titration curves of a 20 ml portion of 1×10^{-3} M solution with 0.01 M H_2QS in the presence of excess ZCl (pH 6.2).

From Fig. 3, it can be recognized that at the intersection of two lines the molar ratio of the cations to H_2QS is 1:3. Kambara et al.⁶⁾ have studied spectrophotometrically the solvent extraction of the ternary complex composed of nickel (II), H_2QS and ZCl. They concluded that the composition of ternary complex is $Ni^{2+}(QS^{2-})(HQS^{-})(Z^{+})_3$.

It was found that 2.5×10^{-4} M to 1×10^{-3} M nickel (II) and cobalt (II) solutions can be titrated conductometrically with H_2QS at pH 4 to 8 in the presence of ZCl.

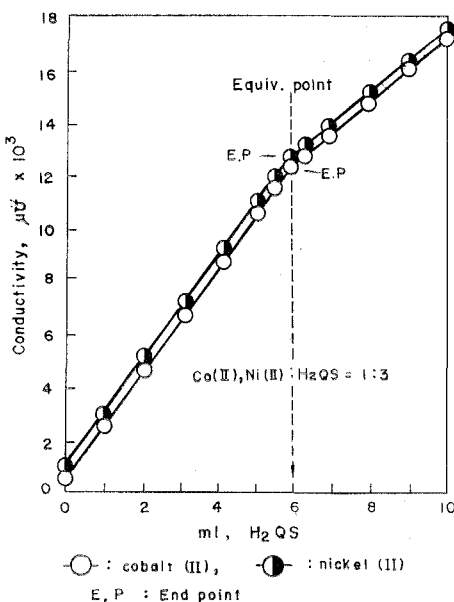


Fig. 3. Conductometric titration curves of 20 ml of 1×10^{-3} M solution of nickel (II) and cobalt (II) ions with 0.01 M H_2QS in aqueous 1% NaOH solution in the presence of zephiramine.

(Received May 20, 1972)

References

- 1) R. G. W. Hollingshead: "Oxine and its Derivatives", Vol. III, Butterworths Scientific Publication, London (1965), p. 822.
- 2) J. A. Bishop: *Anal. Chim. Acta*, **29**, 172 (1963).
- 3) J. A. Bishop: *ibid.*, **29**, 178 (1963).
- 4) J. A. Bishop: *ibid.*, **35**, 224 (1966).
- 5) J. A. Bishop: *ibid.*, **39**, 189 (1967).
- 6) T. Kambara, M. Sugawara and K. Hasebe: *Bunseki Kagaku*, **19**, 1239 (1970).



状態変数法による直流機の整流作用の解析

松 田 敏 彦

An Analysis of D-C Machine Commutation by State Variable Method

Toshihiko Matsuda

Abstract

This paper presents a method of analysis of d-c machine commutation by state variable method. The currents and voltages at the brush contacts are shown to be analytically determinable by solution of their state differential equations.

The analysis is applicable to the network of commutating coils with time-varying inductances and nonlinear bar-brush contact conductances, and is also applicable to both correct and maladjusted compole excitation, thus enabling the width of the sparkless zone to be determined.

With the aid of high-speed digital computers, the method is readily adaptable to design use.

I. 緒 言

直流機の整流作用の良否はほとんどその機械の死命を制するものである。整流作用の良否の判定を整流方程式を解くことにより明らかにする研究は、古くから多く行なわれて来ている^{1)~10)}。しかし、多くの理論はブラシの整流子片被ふく数 β が $\beta \leq 1$ の場合について、無火花条件式および無火花帯幅について解析を行なったものであった。これに対し、一般の場合の整流方程式を解いて整流されるコイルの電流変化を決定することは、計算の困難性のためほとんどなされていない。

近年電子計算機が自由に使用できるようになるとともに、実機の整流作用を詳細計算し設計に利用する研究が進められている^{11)~14)}。本報告は実機についての一般整流方程式を簡単なグラフ理論と状態変数法を適用して電子計算機の使用に適する形に導びき、その解から整流作用の良否を判定する方法を示すものである。この解析法は整流中のコイルのインダクタンスおよびブラシ接触抵抗の時変性、ブラシと整流子片接触の電圧—電流特性の非線形性などを算入しうるものである。

導びかれた整流方程式は、ブラシ接触抵抗を無視した Linville らの解析法の解を一特解として包含し、その特解に対して算定される整流起電力を一般の場合の最適整流起電力の近似値として与えて解かれる。この解をもとに、補極調整に対するブラシ後端と整流子片間の電圧

ピーク値から、補極の無火花調整範囲が算定され、設計時における整流良否の判定に利用できるものである。

II. 仮定と短絡電流回路網

1. 仮定

整流作用は電機子コイルの一部がブラシによりつぎつぎと短絡、開放されて短絡中のコイル電流が反転する過程である。この回路系は電機子巻線方式によってそれぞれ異なった性質を有し、かつ整流に影響する因子を実験的に決定することが困難であるため、その解析は極めて複雑、困難である。従って以下次のような仮定をおいて解析を進める。

- a) 二層重ね巻電機子の場合を扱う。重ね巻の場合は多極機でも二極機に等価である。大型機ではほとんど重ね巻が用いられる^{14),17)}。
- b) コイルインダクタンスはブラシのコイル短絡数が一定である小区間中一定であるとする。
- c) 整流電圧は整流状態に無関係である。すなわち、電機子反作用は整流状態に無関係であるとする。
- d) ライザー抵抗は無視する。
- e) 非整流中電機子コイルが整流中のコイルに作用する電圧は無視する。すなわち、非整流中電機子コイルのインダクタンスおよび抵抗を無視する。
- f) 整流子片間マイカの厚みは無視する。
- g) 補極の中心線を縦軸とした補極磁束分布は \cos 関数状に、主極漏れ磁束分布は \sinh 関数状に分布するものとする。
- h) 極間隔当りの整流子片数が整数の場合と $1/2$ の端数をもつ場合を取り扱う。整数の場合は同時に2個のコイルが短絡または開放し、大区間当りの小区間数が半減する。

2. 電機子短絡コイル回路網

従来多くの解析に際し、図-1の形状の短絡電流回路が取り扱われて来た。しかし、実機の短絡電流回路微分方程式を、回路網グラフの接続関係を基礎に導くためには、電源および集中定数回路素子により閉じた回路網に表わす必要がある。簡単のため、仮定 (a) から更に単重重ね巻2極機、ブラシの整流子片被ふく数

$\beta=1$ の発電機を考える。この場合電機子短絡電流回路は図-2の回路に書くことができる。図-1の回路で電機子内部回路電流を I として微分方程式を書くことは、電流値 I の定電流源が電機子内部回路に存在することを暗を含んでいる。

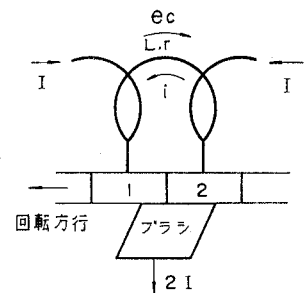


図-1 整流中のコイルの形成する回路
(従来使用されて来た回路図)

図-2について、整流起電力 e_1 および e_2 はほぼ等しい値をもつから、この起電力による電機子回路電流の重畳分は極めて小さく無視できるものとする。電圧源 E_s を正弦波起電力と仮定し、 R_1, R_2, r, L の Δ 形短絡回路部分を Y 形回路に Δ -Y 交換して電機子内部回路電流を計算すると次のようになる。

$$\dot{I}_a = \frac{\dot{E}_s - \dot{E}}{\dot{Z}_a + 4\dot{Z}_1 + \dot{Z}_2 + \dot{Z}_3} \quad (1)$$

- ここに、
- \dot{I}_a = 電機子内部回路電流
 - \dot{E}_s = 電機子巻線速度起電力
 - \dot{E} = 電機子端子電圧
 - $\dot{Z}_a = R_a + j\omega L_a$
 - $\dot{Z}_1 = R_1 R_2 / (R_1 + R_2 + r + j\omega L)$
 - $\dot{Z}_2 = (r R_1 + j\omega L R_1) / (R_1 + R_2 + r + j\omega L)$
 - $\dot{Z}_3 = (r R_2 + j\omega L R_2) / (R_1 + R_2 + r + j\omega L)$

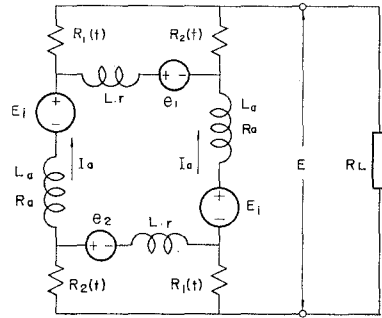


図-2 整流中のコイルと電機子回路
2極 重ね巻, $\beta=1$

である。式(1)において \dot{Z}_2, \dot{Z}_3 は \dot{Z}_a に比し小さく無視できる。 \dot{I}_a は \dot{Z}_1 の時変性により変動するが、その変動率は直流抵抗分のみによる計算で1~2%位と概算される。大型機の場合で、かつインダクタンス L および L_a の効果を加味すると変動率はより小さい値となり、これも無視できると考えられる。

以上の考察から短絡電流回路の電源としては、電機子内部回路に L_a と直列に

$$I_s = (E_s - E) / R_a \quad (2)$$

なる電流源を接続する。このことは電源変換により得られる回路の電流源に並列に存在する抵抗 R_a を省略することに当る。極数が2より多くブラシの整流子片被ふく数が1より大きい一般の場合も上記の近似が成立するとすると、一般の場合の短絡電流回路網は図-3で表わすことができる。図-3で記号を次のように定める。

(1) 短絡コイル番号は正極および負極性両ブラシにより最後に短絡されたコイルをそれぞれ No. 1, No. 2 とし、順次整流の進んだコイルへ3, 5, ..., $n-1$ および 4, 6, ..., n とする。また、No. 1, No. 2 に引き続いて短絡されるコイルをそれぞれ No. 2, No. 3, ... とする。

(2) 短絡コイルのインダクタンスを L_1, L_2, \dots, L_n 短絡コイル抵抗を r_1, r_2, \dots, r_n 短絡コイル電流を $i_{L1}, i_{L2}, \dots, i_{Ln}$ 各短絡コイルの整流起

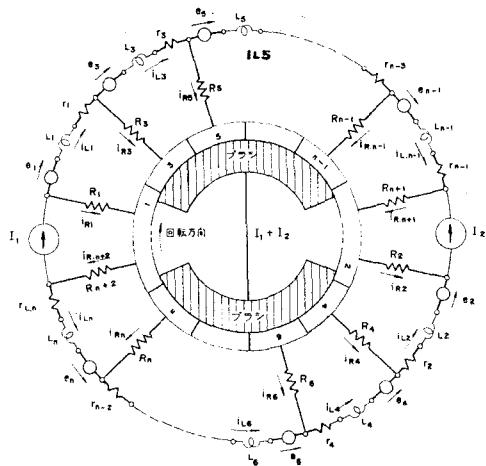


図-3 一般整流回路網

電力を e_1, e_2, \dots, e_n とする。

ブランチ短絡コイル数 n はブランチの整流子片被ふく数を $\beta = (\nu/2) + \delta$ (ν は整数, $0 \leq \delta \leq 0.5$) とすると表-1 で与えられる。

表-1 電機子巻線法と短絡コイル数 ($\beta = \frac{\nu}{2} + \delta$)

每極対当り スロット数 S_r/P	コイル短絡度 (スロット) Δ	スロット内横 並び導体数 u		每極対当り 整流子片数 K/P	同時に開路 する短絡 コイル数	正負ブランチ対のコイル短絡数	
		偶数	奇数			最多短絡数	最少短絡数
偶数	0	偶数	奇数	偶数	2	$2([\nu/2]+1)$	$2[\nu/2]$
奇数	1/2	偶数	偶数	偶数	2	$2([\nu/2]+1)$	$2[\nu/2]$
		奇数	奇数	奇数	1	$\nu+1$	ν

表中 ν は整数, $[\nu/2]$ は $\nu/2$ の整数部を与えるものとする。

図-3 において整流過程をみると、コイル No. 1 の整流開始からコイル No. n の整流終了までを小区間 ①, コイル No. n の整流終了からコイル No. 2 の整流開始までを小区間 ② と名付ける。以下順次小区間番号をつける。奇数番の小区間 ①, ③, … は区間の始めと終りにおいて、それぞれ接触開始および終了するコイル

が表-1 に示す個数ずつあり、特異小区間と呼ばれる。偶数番の小区間 ②, ④, … は短絡を開始または終了するコイルはなく正則小区間と呼ばれる¹⁴⁾。いまスロット内横並び導体数を u とすると、 u 個の正則小区間と u 個の特異小区間を交互に経過すると、すなわち、 $1/2$ スロットピッチ周期で総体の回路系は始めの状態に復帰する。これを大区間と呼ぶ。大区間中整流を終了する u 個のコイルが同

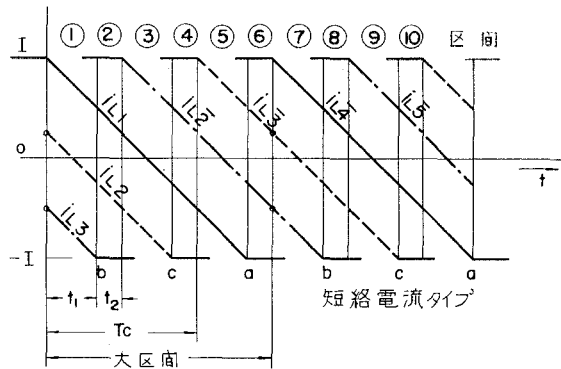


図-4 短絡電流タイプと整流小区間
($u=3, \beta=1.8, \Delta=1/2$)

一スロット内にあるように計算区間を選び、図-4 に示すように最初に整流されるコイルから、コイルタイプ a, b, c, \dots, u と名付け、それぞれの短絡電流を短絡電流タイプ $i_a, i_b, i_c, \dots, i_u$ と呼ぶ。

III. 整流状態方程式^{15), 16)}

回路論における状態変数法の基本は、1) Bryant による normal tree を求める。2) normal tree から状態変数ベクトルを木に属する容量の電圧(電荷)と補木に属する誘導素子の電流(磁

束) の組 $\mathbf{x} = [\mathbf{v}, \mathbf{i}_L]^T$ として選ぶ。3) \mathbf{x} について標準形の微分方程式 $\dot{\mathbf{x}} = f(\mathbf{x}, \mathbf{u})$ を導びくことを骨子としている。ここに、 \mathbf{u} は入力ベクトルである。

枝電圧および枝電流ベクトルを木枝路および補木枝路の素子の種類別に分割して、

$$\mathbf{V}_b(t) = \text{col} [\mathbf{V}_V, \mathbf{V}_C, \mathbf{V}_G, \mathbf{V}_T, \mathbf{V}_S, \mathbf{V}_R, \mathbf{V}_L, \mathbf{V}_I] \tag{3}$$

$$\mathbf{i}_b(t) = \text{col} [\mathbf{i}_V, \mathbf{i}_C, \mathbf{i}_G, \mathbf{i}_T, \mathbf{i}_S, \mathbf{i}_R, \mathbf{i}_L, \mathbf{i}_I] \tag{4}$$

と表わすと、キルヒホッフの電流則および電圧則方程式は次式のように書かれる。

$$\begin{bmatrix} \mathbf{i}_V(t) \\ \mathbf{i}_C(t) \\ \mathbf{i}_G(t) \\ \mathbf{i}_T(t) \end{bmatrix} = - \begin{bmatrix} \mathbf{F}_{VS} & \mathbf{F}_{VR} & \mathbf{F}_{VL} & \mathbf{F}_{VI} \\ \mathbf{F}_{CS} & \mathbf{F}_{CR} & \mathbf{F}_{CL} & \mathbf{F}_{CI} \\ \mathbf{0} & \mathbf{F}_{GR} & \mathbf{F}_{GL} & \mathbf{F}_{GI} \\ \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{F}_{TL} & \mathbf{F}_{TI} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{i}_S(t) \\ \mathbf{i}_R(t) \\ \mathbf{i}_L(t) \\ \mathbf{i}_I(t) \end{bmatrix} \tag{5}$$

$$\begin{bmatrix} \mathbf{V}_S(t) \\ \mathbf{V}_R(t) \\ \mathbf{V}_L(t) \\ \mathbf{V}_I(t) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \mathbf{F}_{VS}^T & \mathbf{F}_{CS}^T & \mathbf{0} & \mathbf{0} \\ \mathbf{F}_{VR}^T & \mathbf{F}_{CR}^T & \mathbf{F}_{GR}^T & \mathbf{0} \\ \mathbf{F}_{VL}^T & \mathbf{F}_{CL}^T & \mathbf{F}_{GL}^T & \mathbf{F}_{TL}^T \\ \mathbf{F}_{VI}^T & \mathbf{F}_{CI}^T & \mathbf{F}_{GI}^T & \mathbf{F}_{LI}^T \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{V}_V(t) \\ \mathbf{V}_C(t) \\ \mathbf{V}_G(t) \\ \mathbf{V}_T(t) \end{bmatrix} \tag{6}$$

この式(5)および(6)に回路網の枝路特性を代入し、状態変数以外の不要変数を代数的に消去して状態方程式が得られる。

1. 一般整流状態方程式

ブラシによる短絡コイル電流の時間変化を表わす微分方程式を整流状態方程式と呼ぶことにする。図-3に示したように、短絡電流回路は電源、抵抗およびインダクタンス素子からなり、整流子片間容量などすべての漂遊容量は無視して取り扱われる。従って静電容量素子は回路網中に含まれないが、一般的意味でC-基準木を取り回路網グラフを描くと図-5を得る。太線は木枝路を細線は補木枝路を表わす。

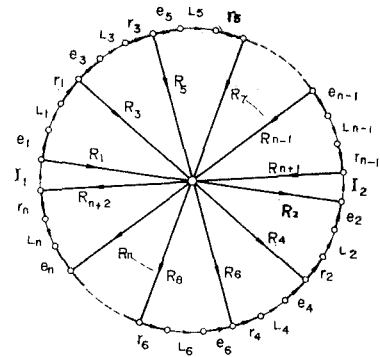


図-5 整流回路網グラフ

木枝路は電圧源および抵抗素子のみからなり、補木枝路は電流源およびインダクタンス素子のみからなるからカットセット行列の主要部は次式となる。

$$\mathbf{F} = \begin{bmatrix} \mathbf{F}_{VL} & \mathbf{0} \\ \mathbf{F}_{GL} & \mathbf{F}_{GI} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \mathbf{F}_{VL} & \mathbf{0} \\ \mathbf{F}_{RL} & \mathbf{L}_{RI} \\ \mathbf{F}_{rL} & \mathbf{0} \end{bmatrix} \tag{7}$$

ここに、 $\mathbf{F}_{GL} = [\mathbf{F}_{RL}, \mathbf{F}_{rL}]^T$ はブラシ-整流子片間接触抵抗 $R_j (j=1, 2, \dots, n+2)$ および短絡コイル抵抗 $r_j (j=1, 2, \dots, n)$ と短絡コイルインダクタンス $L_j (j=1, 2, \dots, n)$ との接続関係を表わす。また、 $\mathbf{F}_{GI} = [\mathbf{F}_{RI}, \mathbf{0}]^T$ は R_j および r_j と電流源 (非整流中電機子コイル) との接続関係を表わす。式(7)からキルヒホッフの電流則および電圧則方程式は次式となる。

$$\mathbf{Q}\mathbf{i}_b(t) = \begin{bmatrix} \mathbf{I} & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{F}_{VL} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{I} & \mathbf{0} & \mathbf{F}_{RL} & \mathbf{F}_{RI} \\ \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{I} & \mathbf{F}_{rL} & \mathbf{0} \end{bmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{i}_V(t) \\ \mathbf{i}_R(t) \\ \mathbf{i}_r(t) \\ \mathbf{i}_L(t) \\ \mathbf{i}_I(t) \end{pmatrix} = \mathbf{0} \quad (8)$$

$$\mathbf{B}\mathbf{V}_b(t) = \begin{bmatrix} -\mathbf{F}_{VL}^T & -\mathbf{F}_{RL}^T & -\mathbf{F}_{rL}^T & \mathbf{1} & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & -\mathbf{F}_{RI}^T & \mathbf{0} & \mathbf{0} & \mathbf{1} \end{bmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{V}_V(t) \\ \mathbf{V}_R(t) \\ \mathbf{V}_r(t) \\ \mathbf{V}_L(t) \\ \mathbf{V}_I(t) \end{pmatrix} = \mathbf{0} \quad (9)$$

ここに、 $\mathbf{i}_R(t)$: 整流子片電流ベクトル、 $\mathbf{i}_L(t)=\mathbf{i}_r(t)$: 短絡コイル電流ベクトル、 $\mathbf{V}_R(t)$: ブラシ-整流子片間接触電圧ベクトル、 $\mathbf{V}_r(t)$: 短絡コイル抵抗電圧ベクトルである。

各種素子の枝路電圧電流関係は次のようになる。

a) 抵抗枝路 線形性を仮定すると次式のように書かれる。

$$\begin{bmatrix} \mathbf{i}_R(t) \\ \mathbf{i}_r(t) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \mathbf{G}_R(t) & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathbf{G}_r \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \mathbf{V}_R(t) \\ \mathbf{V}_r(t) \end{bmatrix} \quad (10)$$

ここに、 \mathbf{G}_R は $(n+2)$ 次、 \mathbf{G}_r は n 次の対角行列である。 \mathbf{G}_R の要素は時変、非線形抵抗であるから短絡コイルの抵抗 \mathbf{G}_r とは分離して表示した。 \mathbf{G}_R の電圧電流関係は

$$\mathbf{V}_R(\mathbf{i}_R, t) = k [\mathbf{g}^{V^m}]_{n+2} \quad (11)$$

で与えられる⁴⁾。ここに k, m は定数、 \mathbf{g} はブラシと各整流子片との接触面電流密度ベクトル、 $[\mathbf{g}^{V^m}]_{n+2}$ は $g_j^{V^m}$ ($j=1, 2, \dots, n+2$)なる要素からなる $(n+2)$ 次の列ベクトルを表わすものとする。

b) インダクタンス枝路 短絡コイルインダクタンスはコイルと補極の相対位置により変る時間の関数であるが、簡単のために小区間中一定であるとする。インダクタンス行列は一般に特異小区間で $(n \times n)$ 次、正則小区間では表-1によってこれより一次または二次低い行列である。ここに、 n は短絡コイル数である。インダクタンス枝路電圧ベクトルを $\mathbf{V}_L(t)$ 、電流ベクトルを $\mathbf{i}_L(t)$ として、枝路電圧電流関係式は次式となる。

$$\mathbf{V}_L(t) = \mathbf{L}_L \frac{d}{dt} \mathbf{i}_L(t) \quad (12)$$

c) 電圧源枝路 補極空隙磁束および主極漏れ磁束により短絡コイルに誘起する起電力を電圧源素子により近似する。電圧源電圧ベクトルを \mathbf{V}_V 、電圧源電流ベクトルを \mathbf{i}_V で表わす。

d) 電流源枝路 II-2節で述べた通り非整流中電機子コイルのインダクタンスおよび抵抗を無視して、電機子内部回路電流は電流源により供給されると近似する。その電流源枝路電圧および電流を \mathbf{V}_I および \mathbf{i}_I とする。

以上の枝路電圧電流関係を式(9)および式(10)に代入し、不要変数を消去する。式(9)および式(12)から

$$\mathbf{V}_L(t) = \mathbf{L}_L \frac{d}{dt} \mathbf{i}_L(t) = \mathbf{F}_{VL}^T \mathbf{V}_V(t) + \mathbf{F}_{RL}^T \mathbf{V}_R(t) + \mathbf{F}_{rL}^T \mathbf{V}_r(t) \quad (13)$$

をうる。ブラシ—整流子片接触電圧電流関係式(11)において電流密度ベクトルを次式のように表わす。

$$\mathbf{g} = \mathcal{R}_R \mathbf{i}_R / A \quad (14)$$

$$\mathcal{R}_R \stackrel{A}{=} \text{diag} \left[\frac{\beta}{\tau}, \frac{\beta}{0.5+\tau}, \beta, \dots, \frac{\beta}{0.5+\delta-\tau}, \frac{\beta}{\delta-\tau} \right] \quad (15)$$

ただし、式(15)は極間隔当りの整流子片数が1/2の端数をもつ場合である。A: ブラシの全接触面積, $\tau = t/T_s$: 整流子片周期で正規化した時間, I_R : 整流子片電流ベクトルである。

ブラシ定格電流 $2I_f$ がブラシ全接触面に平等に分布して流れる場合の接触電圧は、 R_b を $2I_f$ に対するブラシ全面接触抵抗として

$$\mathbf{V}_b = 2R_b I_f = k \left(\frac{2I_f}{A} \right)^{\frac{1}{m}} \quad (16)$$

であるから式(11)は次のように書かれる。

$$\mathbf{V}_R(\mathbf{i}_R, t) = R_b (2I_f)^{1-\frac{1}{m}} \left[(\mathcal{R}_R \cdot \mathbf{i}_R)^{\frac{1}{m}} \right]_{n+2} \quad (17)$$

ただし、 $[(\mathcal{R}_R \cdot \mathbf{i}_R)^{1/m}]_{n+2}$ は式(15)によって

$$\left[(\mathcal{R}_R \cdot \mathbf{i}_R)^{\frac{1}{m}} \right]_{n+2} = \left[\left(\frac{\beta i_{R1}}{\tau} \right)^{\frac{1}{m}}, \left(\frac{\beta i_{R2}}{0.5+\tau} \right)^{\frac{1}{m}}, (\beta i_{R3})^{\frac{1}{m}}, \dots, \left(\frac{\beta i_{R,n+2}}{\delta-\tau} \right)^{\frac{1}{m}} \right]^T \quad (18)$$

である。式(8)と式(17)とから

$$\mathbf{V}_R(\mathbf{i}_R, t) = \beta (2I_f)^{1-\frac{1}{m}} \left[\left\{ \mathcal{R}_R (-\mathbf{F}_{RL} \mathbf{i}_L(t) - \mathbf{F}_{rL} \mathbf{i}_r) \right\}^{\frac{1}{m}} \right]_{n+2} \quad (19)$$

上式を式(13)に代入して

$$\begin{aligned} \mathbf{L}_L \frac{d\mathbf{i}_L(t)}{dt} &= \mathbf{F}_{VL}^T \mathbf{V}_V(t) + \mathbf{F}_{RL}^T (2I_f)^{1-\frac{1}{m}} R_b \left[\left\{ \mathcal{R}_R (-\mathbf{F}_{RL} \mathbf{i}_L(t) - \mathbf{F}_{rL} \mathbf{i}_r) \right\}^{\frac{1}{m}} \right]_{n+2} \\ &\quad - \mathbf{F}_{rL}^T \mathbf{G}_r^{-1} \mathbf{F}_{rL} \mathbf{i}_L(t) \end{aligned} \quad (20)$$

式(20)の諸量を次のように正規化する。 $\boldsymbol{\varkappa} = \mathbf{i}_L(t)/I_f$, $\boldsymbol{\xi} = \mathbf{i}_r/I_f$, $\tau = t/T_s$, $\mathcal{L}^{-1} = \lambda L_L^{-1}$, $\lambda =$ 実効インダクタンス, $\rho = R_b T / \lambda$, $\boldsymbol{\varepsilon} = \mathbf{V}_V(t)/V_b$, $\mathcal{R} = \text{diag} [\mathcal{R}_R, \mathcal{R}_r]$, $\mathcal{R}_r = \mathbf{G}_r^{-1}/R_b$ とおく。これらを式(20)に代入して

$$\begin{aligned} \frac{d\boldsymbol{\varkappa}}{d\tau} &= \frac{2}{\beta} \rho \mathcal{L}^{-1} \mathbf{F}_{VL}^T \boldsymbol{\varepsilon} + 2^{1-\frac{1}{m}} \frac{1}{\beta} \rho \mathcal{L}^{-1} \mathbf{F}_{RL}^T \left[\left\{ \mathcal{R}_R (-\mathbf{F}_{RL} \boldsymbol{\varkappa} - \mathbf{F}_{rL} \boldsymbol{\xi}) \right\}^{\frac{1}{m}} \right]_{n+2} \\ &\quad - \frac{1}{\beta} \rho \mathcal{L}^{-1} \mathbf{F}_{rL}^T \mathcal{R}_r \mathbf{F}_{rL} \boldsymbol{\varkappa} \end{aligned} \quad (21)$$

となる。式(21)は非線形ブラシ接触抵抗を含んだ整流状態方程式である。

ここで、ブラシ—整流子片接触抵抗が線形であると近似すると、 $m=1$ において

$$\begin{aligned} \frac{d\boldsymbol{x}}{d\tau} = & \frac{2}{\beta} \rho \mathcal{L}^{-1} \boldsymbol{F}_{VL}^T \boldsymbol{\varepsilon} - \frac{1}{\beta} \rho \mathcal{L}^{-1} [\boldsymbol{F}_{RL}^T, \boldsymbol{F}_{rL}^T] \begin{bmatrix} \mathcal{R}_R & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathcal{R}_r \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \boldsymbol{F}_{RL} \\ \boldsymbol{F}_{rL} \end{bmatrix} \boldsymbol{\varepsilon} \\ & - \frac{1}{\beta} \rho \mathcal{L}^{-1} \boldsymbol{F}_{RL}^T \mathcal{R}_R \boldsymbol{F}_{RI} \boldsymbol{\zeta} \end{aligned} \quad (22)$$

となる。上式は更に次のように書かれる。

$$\frac{d\boldsymbol{x}}{d\tau} = \frac{1}{\beta} \rho \mathcal{L}^{-1} \mathcal{H}_{LL} \boldsymbol{x} + \frac{1}{\beta} \rho \mathcal{L}^{-1} [\mathcal{H}_{VL}, \mathcal{H}_{LI}] \boldsymbol{u} \quad (23)$$

$$\text{ここに } \boldsymbol{u} \triangleq [\boldsymbol{\varepsilon}, \boldsymbol{\zeta}]^T \quad (24)$$

$$\mathcal{H}_{LL} \triangleq -[\boldsymbol{F}_{RL}^T, \boldsymbol{F}_{rL}^T] \begin{bmatrix} \mathcal{R}_R & \mathbf{0} \\ \mathbf{0} & \mathcal{R}_r \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \boldsymbol{F}_{RL} \\ \boldsymbol{F}_{rL} \end{bmatrix} = -\boldsymbol{F}_{GL}^T \mathcal{R} \boldsymbol{F}_{GL} \quad (25)$$

$$\mathcal{H}_{VL} \triangleq 2\boldsymbol{F}_{VL}^T \quad (26)$$

$$\mathcal{H}_{LI} \triangleq -\boldsymbol{F}_{RL}^T \mathcal{R}_R \boldsymbol{F}_{RI} \quad (27)$$

$$\mathcal{R}_R = \boldsymbol{G}_R^{-1}/R_b \quad (\text{線形の場合}) \quad (28)$$

式(21)および式(23)はそれぞれブラシ接触抵抗が非線形の場合および線形に近似した場合の整流状態方程式である。式中 β は時間を整流子片周期 T_c で正規化し、 $\rho = R_b T/\lambda$ としたために現われたものである。また $\rho = R_b T/\lambda = R_b T_c/\lambda$ は短絡回路の抵抗を R_b 、インダクタンスを λ なる一定値とした場合の整流周期 T で正規化した時定数である。 $\rho \cong 1$ なる条件が線形の場合の無火花条件である。次節に示すように $\rho > 1$ ならば整流終期における短絡電流変化率は有限となる。

式(23)において整流回路内のすべての抵抗を無視し、 $\mathcal{H}_{LL} = \mathbf{0}$ 、 $\mathcal{H}_{LI} = \mathbf{0}$ とおいた式は次のように書かれる。

$$\frac{d\boldsymbol{x}}{d\tau} = \frac{1}{\beta} \rho \mathcal{L}^{-1} \mathcal{H}_{VL} \boldsymbol{\varepsilon} \quad (29)$$

また、 \boldsymbol{x} および $\boldsymbol{\varepsilon}$ を \boldsymbol{i}_L および \boldsymbol{V}_V におきもどすと

$$\frac{d\boldsymbol{i}_L(t)}{dt} = \boldsymbol{L}_L^{-1} \boldsymbol{V}_V(t) \quad (30)$$

となる。この式は Linville および Alger らが取り扱った基礎式である。このブラシ接触抵抗を無視した式は整流終期における短絡電流変化を検討するには無力である。しかし、式(30)において、いわゆる完全整流を与える整流起電力の値は、最適整流起電力の極めてよい近似値を与えることが計算例から知られる。

2. ブラシ—整流子片接触電圧および整流子片間電圧

ブラシと整流子片間の接触電圧がブラシ火花電圧、約 3 [V] を越すとブラシに火花を生ず

るといわれる。この電圧 V_R は正規化短絡コイル電流 \mathbf{x} が計算されると式 (19) から求められる。式 (19) において、例えばブラシ—子片 No. 1 間電圧は $V_{R1} - V_{R4} - V_{R5} \dots$ と縦続に連結して得られる。式 (19) から、 $v_R = V_R/V_b$ とおくと

$$v_R = 2^{-\frac{1}{m}} \left[\left\{ \mathcal{H}_R(-\mathbf{F}_{RL}\mathbf{x} - \mathbf{F}_{RI}\boldsymbol{\zeta}) \right\}^{\frac{1}{m}} \right]_{n+2} \quad (31)$$

$m=1$ とおくと

$$v_R = -\frac{1}{2} \mathcal{H}_R[\mathbf{F}_{RL}; \mathbf{F}_{RI}] \begin{bmatrix} \mathbf{x} \\ \boldsymbol{\zeta} \end{bmatrix} \quad (31')$$

をうる。ブラシ後端と整流子片との接触電圧の時間変化形は $\beta=1$ の場合とは異なり整流周期の間にもピークをもつ波形となる。しかし、 $\beta=1$ の場合と同様に整流終期の値が特に高い。この値が有限であって、かつブラシ火花電圧よりも低い値であるか否かに注目すれば十分である。

3. 整流終期における $di_L(t)/dt$ と実効インダクタンス

式 (23) の $d\mathbf{x}/d\tau$ を $\dot{\mathbf{x}}$ と書き整理すると

$$\mathbf{L}_L \dot{\mathbf{x}} = \frac{1}{\beta} R_b T \left[\mathcal{H}'_{LL}, \mathcal{H}'_{LI} \right] \begin{bmatrix} \mathbf{x} \\ \boldsymbol{\zeta} \end{bmatrix} + \frac{1}{\beta} R_b T \mathcal{H}_{VI} \varepsilon \quad (32)$$

となる。この式 (32) の $\tau \rightarrow \delta$ の極限值を求める。すなわち $\tau \rightarrow \delta$ において $\lim_{\tau \rightarrow \delta} \chi_n = -1$ とし、 $\lim_{\tau \rightarrow \delta} \dot{\mathbf{x}}$ を求める。そのためには $\tau \rightarrow \delta$ における $\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_{n-1}$ の値を知る必要がある。これらの値を $\chi_{1\delta}, \chi_{2\delta}, \dots, \chi_{n-1,\delta}$ とおいて、 $\dot{\chi}_{1\delta}, \dot{\chi}_{2\delta}, \dots, \dot{\chi}_{n\delta}$ を未知数とする連立方程式を解く。ただし、 $\dot{\chi}_{n\delta}$ は $\delta \rightarrow \tau$ の $\dot{\chi}_n$ の値である。

$$\mathbf{L}_L \dot{\chi}_{n\delta} = \frac{1}{\beta} R_b T \left\{ \left[\mathcal{H}'_{LL}, \mathcal{H}'_{LI} \right] \begin{bmatrix} \mathbf{x} \\ \boldsymbol{\zeta} \end{bmatrix} \right\}_{\tau \rightarrow \delta} + \frac{1}{\beta} R_b T \mathcal{H}_{VI} \varepsilon_{\delta} \quad (33)$$

ただし、 $[\varepsilon]_{\tau \rightarrow \delta} = \varepsilon_{\delta}$ とおいた。右辺第一項第 n 行に $0/0$ となる項があるので分母、分子を τ で微分すると $\dot{\chi}_{n\delta}$ の項を生ずる。これを左辺へ移項すると \mathbf{L}_L の n 行 n 列要素は $(L_{nn} - R_b T)$ となる。 $\dot{\chi}_{n\delta}$ の項を移項し去った右辺第一項を

$$\frac{1}{\beta} R_b T \left\{ \left[\mathcal{H}'_{LL}, \mathcal{H}'_{LI} \right] \begin{bmatrix} \mathbf{x} \\ \boldsymbol{\zeta} \end{bmatrix} \right\}_{\tau \rightarrow \delta}$$

と書き、左辺の $(L_{nn} - R_b T)$ の要素をもった \mathbf{L}_L 行列を \mathbf{L}'_L と書き表わすと、式 (33) は

$$\mathbf{L}'_L \dot{\chi}_{n\delta} = \frac{1}{\beta} R_b T \left\{ \left[\mathcal{H}'_{LL}, \mathcal{H}'_{LI} \right] \begin{bmatrix} \mathbf{x} \\ \boldsymbol{\zeta} \end{bmatrix} \right\}_{\tau \rightarrow \delta} + \frac{1}{\beta} R_b T \mathcal{H}_{VI} \varepsilon_{\delta} \quad (34)$$

となる。この式は $\dot{\chi}_{1\delta}, \dot{\chi}_{2\delta}, \dots, \dot{\chi}_{n\delta}$ を未知数にもつ n 元連立方程式である。これを $\dot{\chi}_{n\delta}$ について解くと、 $\dot{\chi}_{n\delta} = |\mathbf{A}|/|\mathbf{L}'_L|$ の形の解を得る。ここに $|\mathbf{A}|$ は \mathbf{L}'_L の第 n 列を式 (34) の右辺でおきかえた行列の行列式である。この $\dot{\chi}_{n\delta}$ が有限であるためには、 $\beta=1$ の場合にならって

$$|\mathbf{L}'_L| = \begin{vmatrix} L_{11} & L_{12} & \cdots & L_{1n} \\ L_{21} & L_{22} & \cdots & L_{2n} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ L_{n1} & L_{n2} & \cdots & L_{nn} - R_b T \end{vmatrix} < 0 \quad (35)$$

の条件が必要である¹⁹⁾。すなわち、式(35)を書きなおすと

$$\begin{vmatrix} L_{11} & L_{12} & \cdots & L_{1n} \\ L_{21} & L_{22} & \cdots & L_{2n} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ L_{n1} & L_{n2} & \cdots & L_{nn} \end{vmatrix} - R_b T \begin{vmatrix} L_{11} & L_{12} & \cdots & L_{1,n-1} \\ L_{21} & L_{22} & \cdots & L_{2,n-1} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ L_{n-1,1} & L_{n-1,2} & \cdots & L_{n-1,n-1} \end{vmatrix} < 0 \quad (36)$$

となる。上式を次のように書き表わす。

$$R_b T > \frac{|\mathbf{L}_L|}{|\mathbf{L}_L|_{(n,n)}} = \lambda \quad (37)$$

式(37)の λ は隣接する整流中コイルの制動効果を含めた整流終期における実効インダクタンスである。次に、同時に2個のコイルが整流を終える場合には式(35)は次式となる。

$$|\mathbf{L}'_L| = \begin{vmatrix} L_{11} & L_{12} & \cdots & L_{1,n-1} & L_{1n} \\ L_{21} & L_{22} & \cdots & L_{2,n-1} & L_{2n} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ L_{n-1,1} & L_{n-1,2} & \cdots & L_{n-1,n-1} - R_b T & L_{n-1,n} - R_b T \\ L_{n1} & L_{n2} & \cdots & L_{n,n-1} - R_b T & L_{nn} - R_b T \end{vmatrix} < 0 \quad (38)$$

式(38)から

$$|\mathbf{L}'_L| - R_b T \left[|\mathbf{L}'_L|_{(n-1,n-1)} + |\mathbf{L}'_L|_{(n-1,n)} + |\mathbf{L}'_L|_{(n,n-1)} + |\mathbf{L}'_L|_{(n,n)} \right] < 0 \quad (39)$$

ただし、 $|\mathbf{L}'_L|_{(n,n)}$ は、 \mathbf{L}'_L 行列から n 行、 n 列を除いた小行列式に $(-1)^{(n+n)}$ を乗じたものである。 λ の値は一般の場合、そのコイルの整流終期の自己インダクタンスに近い値である。

4. 数値解法

一般線形整流方程式の解析としては級数展開法を用いた乙武氏の報告がある¹⁴⁾。与えられた終期値を取る解は整流終期において常に正則な成分を含むこと、一般的正則整流の意味、無火花帯の計算法などが明らかにされている。前節で導びかれた標準形の整流状態方程式

$$\dot{\mathbf{x}} = \mathbf{A}(t)\mathbf{x}(t) + \mathbf{B}(t)\mathbf{u}(t) \quad (40)$$

を解析的に解くことは時変 \mathbf{A} 行列要素の特異性のため困難である²⁰⁾。ここでは本論文の目的を実機の整流の良否を定量的に算定する系統的手法を求める点におき、数値解析の要点を述べる。

(1) II-2節で述べたようにすべての短絡電流タイプは1/2スロットピッチ周期で始めの状態に復帰するので、計算は1/2スロットピッチ周期、すなわち一大区間間隔についてのみ実行する。各短絡電流タイプの全整流周期にわたる解は計算区間内の各短絡電流タイプについての解を継続に接続して得られる。

(2) 整流状態方程式は境界条件として未知初期値をもつ多点境界値問題となる。本文IV.

数値例の計算にはつぎの方法を用いた。計算区間の電流初期値と最終値が同一値であることに注目し、すべての未知初期値を仮定して積分を行ない、得られた終期値が仮定された初期値に等しいかどうかを比較する。この両者が所定の誤差以内に一致していなければ、計算で得られた終期値を初期値として計算を繰返し、両者が一致するまで行なうのである。計算の収斂時間は若干の予備計算による経験をもって初期値を仮定すると著しく短縮することができる。IV.の計算例の場合、仮定期初値の近似度がある程度以上悪くなると、近似度に関係なく計算繰返し回数7~8回、計算時間2~4分程度で一つの整流起電力値に対して、求めるすべての計算が終了した。

(3) 短絡回路のインダクタンスおよび整流起電力の計算。これらの計算については Alger¹²⁾ および Tustin^{21), 22)} らの報告がある。ここでは Alger らにより与えられた計算法を適用する。

インダクタンス行列はスロット漏れ磁束、端接続漏れ磁束および歯端漏れ磁束の補極磁極片を通らない部分による定値自己および相互インダクタンスと補極片に対するスロット位置の関数として計算される時間変化自己および相互インダクタンスの和で得られる。定値部は付録1.の式で計算される。同一スロット層内導体間のスロット漏れ磁束による相互インダクタンスは自己インダクタンスに等しいとする。

時間変化部は図-6に示す5種の補極空隙パーミアンスを付録2.の Roters の式¹²⁾により計算し、図-6の各コイル位置 $a, b, c, \dots, a', b', c', \dots$ についての合成パーミアンスを計算し(付録2.の計算式)、補極中心線から1/2スロットピッチ間隔位置のインダクタンス値が得られる。これから各小区間に対する平均インダクタンスが補間により求められる。各短絡電流タイプは電機子円周上に換算した整流子片ピッチだけ磁界中を変位した位置から整流を開始する故、それぞれについて補間計算を行ない求めねばならない。

補極空隙における補極磁束および主極漏れ磁束はそれぞれ \cos 関数状および \sinh 関数状に分布すると近似する¹²⁾。これらによる短絡コイル起電力は補極前端について、電動機動作の場合は同極性に、発電機動作の場合は逆極性に生ずる。主極漏れ磁束による誘起起電力は

$$e_l = A_2 \sinh(a'x) \tag{41}$$

で近似する。 x は補極中心線とスロット中心線との距離である。 A_2 および a' は $x_1 = w_f/2$ および $x_2 = w_f/2 + w_l/2$ を式(41)に代入して決定される¹²⁾。式(41)は次式となる。

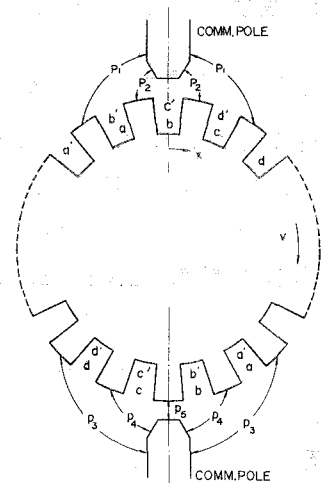


図-6 整流帯コイル位置とパーミアンス
($P=2, D=1/2$)

$$e_t = 2A_2 \cosh \frac{a' f_i}{2} \sinh a' \left(\frac{\pi D_r}{60} Nt + x_0 - \frac{f_i}{2} \right) \quad (42)$$

ここに、 $f_i = \pi D_r / (2S_r)$ 、 D_r : 電機子直径、 S_r : 電機子スロット数、 $x_0 = \beta \pi D_r / (2K)$: 補極中心線から整流開始スロット位置までの距離、 K : 整流子片数、 N : 回転数、 w_f : 補極片幅、 w_t : 電機子歯幅である。

つぎに、補極磁束による短絡コイル誘起起電力は次式で近似する。

$$e_c = A_1 \cos(\pi x / 2X), \quad 0 < x < X \quad (43)$$

ここに、 A_1 は補極磁束による電機子1導体当りの誘起起電力の最大値である。この起電力の平均値は(整流帯の全補極空隙磁束)/(整流周期)と定義される故、図-7に示すように X の値は \cos 関数状分布磁束が全磁束に等しくなるように決められる。よって e_c は次式で与えられる。

$$e_c = 2A_1 \cos \frac{\pi f_i}{4X} \cos \left(\frac{\pi D_r}{60} Nt + x_0 - \frac{f_i}{2} \right) \quad (44)$$

A_1 の値は式(30)で与えられる短絡電流の最終値が電機子内部回路電流($-I_f$)となる積分定数から求め、これを基準値として最適値を決定することができる。もちろん、Algerらの計算式におけるように A_1 の調整変化によって、短絡電流の終期値が電機子内部回路電流と異なる値を取ることはない。

(4) インダクタンス行列は特異小区間において n 次の正方行列、正則小区間においては特異小区間で整流を終えたコイル数だけ次数の低い正方行列である。この二つの行列を各小区間に対応して使い分けて計算を進める。ブラシ-整流子片接触抵抗は $\tau_a = \kappa(T_c/2)$ および $\tau_b = \tau_1 + \kappa(T_c/2)$ 、(τ_1 : 特異小区間幅、 $\kappa = 0, 1, \dots$)において無限大となるので、 τ_a および τ_b に十分近い値を取る区間 $[\tau_a + \epsilon, \tau_b - \epsilon]$ について計算する。

ϵ の値は整流終期におけるブラシ接触電圧値や短絡電流の di/dt 変化特性が判定できるように十分小さく取る必要がある。しかし、 $\epsilon = 10^{-3}$ 程度で十分である。接触抵抗時間変化のキザミ幅も整流終期に近づくほどこまかく取り、キザミ幅変更毎にマトリクス $\mathbf{A}(t)$ の計算を行なう。

(5) 計算機への入力データとしては、カットセット行列の主要部 \mathbf{F} 、電機子回路電流 \mathbf{i} 、インダクタンス行列 \mathbf{L}_L 、ブラシ全面接触抵抗 R_b 、整流子片周期 T_c 、ブラシの整流子片被ふく数 β および e_t, e_c の式に関する $a', A_2, D_r, S_r, N, K, x_0$ と整流起電力の最大値 $E_c = 2A_1 \cos(\pi f_i / 4X)$ 、短絡電流初期値 \mathcal{I}_0 などである。正規化された抵抗行列 \mathcal{R} は巻線法毎にプログラ

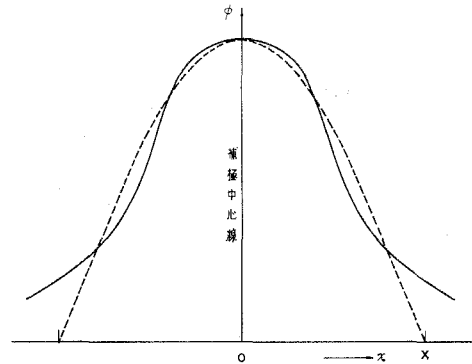


図-7 補極磁束分布と X

ム上で構成されねばならない。上記インダクタンス行列，短絡巻線起電力の決定は現在のところ方程式の求解計算からは分離して行なう必要がある。各巻線法についてのインダクタンスの計算，補極空隙磁界の算定などが統一的になされないからである。

(6) 整流状態方程式の数値解はルンゲ・クッタ・ジル法により求めた。使用する計算機システムが連立微分方程式のライブラリ・プログラムを有するならば，これを容易に適用できる。また式(40)の標準形に4次のルンゲ・クッタ法を適用した次の式も使用できる。

$$\begin{aligned}
 \boldsymbol{x}_{k+1} = & \left(\boldsymbol{I} + h\boldsymbol{A} + \frac{1}{2} h^2 \boldsymbol{A}^2 + \frac{1}{6} h^3 \boldsymbol{A}^3 + \frac{1}{24} h^4 \boldsymbol{A}^4 \right) \boldsymbol{x}_k \\
 & + \frac{1}{6} h \left(\boldsymbol{I} + h\boldsymbol{A} + \frac{1}{2} h^2 \boldsymbol{A}^2 + \frac{1}{2} h^3 \boldsymbol{A}^3 \right) \boldsymbol{B} \boldsymbol{u}_k \\
 & + \frac{2}{3} h \left(\boldsymbol{I} + \frac{1}{2} h\boldsymbol{A} + \frac{1}{8} h^2 \boldsymbol{A}^2 \right) \boldsymbol{B} \boldsymbol{u}_{k+1/2} + \frac{1}{6} h \boldsymbol{B} \boldsymbol{u}_{k+1} \\
 \boldsymbol{u}_{k+1/2} \stackrel{d}{=} & \boldsymbol{u} [t_0 + (k+1/2)h]
 \end{aligned} \tag{45}$$

IV. 数値列とその結果

1. 数値計算例

以上の方法を Linville および Alger らの計算例の直流機に適用し，結果の考察を行なった。供試機の定格は8極，1650 [kW]，600 [V]， $N=250/550$ [rpm]， $8I_f=2940$ [A] である。諸定数はつぎの通りである。

- 電機子直径 $D_r = 1.27$ [m]
- スロット数 $S_r = 132$
- $u = 2$ (単重重ね巻)
- 短節度 $J = 1/2$
- (スロットピッチ短節巻)
- $\beta = 2.8$
- 整流子片数 $K = 264$
- スロット幅 $w_b = 0.0132$ [m]
- 補極片幅 $w_f = 0.0286$ [m]
- 電機子歯幅 $w_t = 0.0170$ [m]
- 導体高さ $h_1 = 0.0165$ [m] (図-10)
- $h_2 = 0.0052$ [m]
- 導体厚さ $w_c = 0.0051$ [m] (図-10)
- 補極空隙長 $g_c = 0.0102$ [m]
- 電機子軸長 $l = 0.65$ [m]

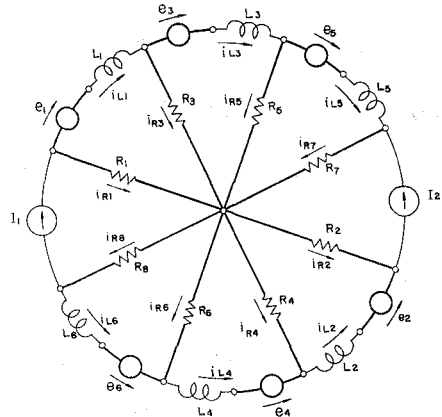


図-8 1650 kW，単重重ね巻電機子整流回路
 $\beta=2.8, u=2$
 1/2 スロットピッチ短節巻

1/2 スロットピッチ短節巻，每極対当り整流子片数は偶数であるので，表-1によりコイルタイプ a および b の2個のコイルが同時に短絡および開放される。大区間中の小区間数は2である。供試機について図-3の一般整流回路は図-8のように表わされる。正則小区間では L_5 および L_6 は整流を完了しており， $L_1 \sim L_4$ の短絡電流が変化を継続する。以下の数値計算は発電機動作の場合で，簡単のために図-8に示すように短絡コイルの抵抗を無視し，ブラシ接触抵抗は線形であるとして進める。 R_b の値はブラシ全電流 735 [A] が平等分布して流れた場合の電圧降下を 1.5 [V] として計算し，0.00204 [Ω] とした。

図-8において太線のように木をとり，各枝の電流および電圧降下の基準方向として矢印の方向づけをする。電流ベクトルは区間 ① において

$$i_L(t) = [i_{L1}(t), i_{L2}(t), i_{L3}(t), i_{L4}(t), i_{L5}(t), i_{L6}(t)]^T \quad (46)$$

の6次のベクトルである。カットセット行列の主要部は次のようになる。

$$F = \begin{bmatrix} F_{VL} & 0 \\ F_{GL} & F_{GI} \end{bmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ \hline 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 \\ -1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & -1 & 0 \end{pmatrix} \quad (47)$$

補極磁束および主極漏れ磁束により短絡回路に誘起する起電力の和は次式となる。

$$e_s(t) = 2A_1 \cos \frac{\pi f_i}{4X} \cos \frac{\pi}{2X} \left(\frac{\pi D_r}{60} N(t+kT_c) + x_0 - \frac{f_i}{2} \right) - 2A_2 \cosh \frac{a' f_i}{2} \sinh a' \left(\frac{\pi D_r}{60} N(t+kT_c) + x_0 - \frac{f_i}{2} \right) \quad (48)$$

式(48)を $V_b=1.5$ [V]， $T_c=0.000909$ [s] で正規化して次式をうる。

$$e_s(\tau) = (E_c/V_b) \cos [0.618(\tau+\phi) - 1.177] - (0.181/V_b) \sinh [1.267(\tau+\phi) - 2.412] \quad (48')$$

ここで τ ($0 \leq \tau \leq 1$ ， $i=1, 2, \dots, 6$ に対して $\phi=0, 1, 2, 1, 2, 3$)

上式を用いて入力ベクトル \mathbf{u} は電機子回路電流も $I_f=367.5$ [A] で正規化して

$$\mathbf{u}(\tau) = [\boldsymbol{\varepsilon} | \boldsymbol{\zeta}]^T = [e_1(\tau), e_2(\tau), e_3(\tau), e_4(\tau), e_5(\tau), e_6(\tau); 1, 1]^T \quad (49)$$

で与えられる。ここに， $E_c=0.609A_1$ ：補極磁束による誘起起電力の最大値， $T_c=0.909$ [ms]，

$x_0 = w_b/2 = \beta\pi D_r/2K = -0.00212$ [m], $X = 0.0384$ [m], $f_s = \pi D_r/2S_r = 0.0151$ [rad·m] である。
 また、 a' および A_2 は Alger らの文献の 図-9 と式 (6) から $a' = 83.9$, $A_2 = -0.075$ と与えられる。

インダクタンス行列 インダクタンスの時間変化部分は 図-6 に示す各コイル位置に対するパーミアンスから、補極中心線から $1/2$ スロットピッチ間隔位置の関数として付録 2. の式により計算される。図-6 および 図-9 に示すスロット位置およびコイルの記号により、位置の関数としてのインダクタンスを表-2 に示す。

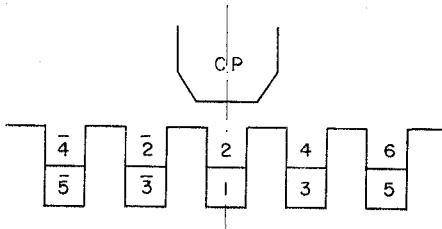


図-9 コイル相互位置の番号付け

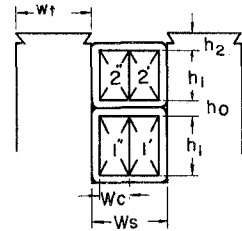


図-10 スロット断面図

表-2 スロット位置 x の関数としてのコイルインダクタンス

x	L_{11}	L_{12}	L_{13}	L_{14}	L_{15}	L_{16}	L_{17}	L_{18}	L_{19}
$-3(w_s + w_t)/2$	$L_{a'}$		$L_{a'a}$		$L_{a'b'}$		$L_{a'b}$		$L_{a'c'}$
$-(w_s + w_t)$	L_a	$L_{aa'}$	$L_{ab'}$		L_{ab}		$L_{ac'}$		L_{ac}
$-(w_s + w_t)/2$	$L_{b'}$	$L_{b'a}$	$L_{b'b}$	$L_{a'b'}$	$L_{b'c'}$		$L_{b'c}$		$L_{b'd'}$
0	L_b	$L_{bb'}$	$L_{bc'}$	L_{ab}	L_{bc}	L_{ab}	$L_{bd'}$		L_{ba}
$(w_s + w_t)/2$	$L_{c'}$	$L_{c'b}$	$L_{c'c}$	$L_{b'c'}$	$L_{c'a'}$	$L_{c'a}$	$L_{c'd}$	$L_{a'c'}$	
$(w_s + w_t)$	L_c	$L_{cc'}$	$L_{cd'}$	L_{bc}	L_{cd}	$L_{cb'}$		L_{ac}	
$3(w_s + w_t)/2$	$L_{a'}$	$L_{a'a}$	$L_{a'd}$	$L_{c'a'}$		$L_{a'b}$		$L_{b'd}$	
$2(w_s + w_t)$	L_a	$L_{aa'}$		L_{cd}		$L_{ac'}$		L_{bd}	

表-2 のインダクタンス値を次に示す。単位は [μ H] である。

$$\begin{aligned}
 L_a &= L_{a'} = 6.02 & L_{ab'} &= L_{ca'} = 5.56 & L_{ab} &= L_{c'a'} = 4.31 & L_{ac'} &= L_{bd'} = 2.59 & L_{ac} &= L_{b'd'} = 1.30 \\
 L_b &= L_{c'} = 21.17 & L_{bb'} &= L_{c'o} = 12.3 & L_{bc} &= L_{b'c'} = 3.27 & L_{b'c} &= 3.42 & L_{a'c'} &= L_{bd} = 0.97 \\
 L_c &= L_{b'} = 9.33 & L_{bc'} &= 18.2 & L_{ca} &= L_{a'b} = 2.45 & & & & \\
 L_{a'} &= L_{a'} = 3.39 & L_{aa'} &= L_{a'a} = 3.39 & & & & & &
 \end{aligned}$$

これらのインダクタンス値から各小区間におけるインダクタンスの平均値が線形補間により計算される。時間変化部インダクタンス行列を表-3, 表-4 に示す。

インダクタンス行列の定値部の要素は付録 1. の式により計算され次のようになる。

$$L_{11} = L_s + 2L_{st} + L_e = 5.137 \times 10^{-6} \quad [\text{H}] \quad (50)$$

$$L_{11'} = L_s + 2M_{st} + M_{c1} = 4.076 \times 10^{-6} \quad [\text{H}] \quad (51)$$

$$L_{12} = M_s + M_{tt} = 1.044 \times 10^{-6} \quad [\text{H}] \quad (52)$$

$$L_{13'} = M_{e1} = 1.063 \times 10^{-6} \quad [\text{H}] \quad (53)$$

$$L_{13} = M_{e2} = 0.530 \times 10^{-6} \quad [\text{H}] \quad (54)$$

$$L_{14} \doteq 0 \quad (55)$$

インダクタンス行列の定値部を表-5に示す。表-5の行列は特異小区間に対するものであるが、これから5, 6行および5, 6列を除いた行列が正則小区間に対する行列となる。表-3, 表-4, 表-5から短絡コイルインダクタンス行列 L_L は次のようになる。

特異小区間に対するインダクタンス行列 L_a は式(56), 正則小区間に対するインダクタンス行列 L_b は式(57)となる。

$$L_a = \begin{bmatrix} 5.987 & 1.884 & 1.363 & 1.884 & 0.830 & 0.190 \\ 1.884 & 6.947 & 2.624 & 5.886 & 2.620 & 0.820 \\ 1.433 & 2.624 & 6.907 & 2.624 & 5.846 & 1.884 \\ 1.884 & 5.886 & 2.624 & 6.947 & 2.624 & 1.353 \\ 0.900 & 2.624 & 5.846 & 2.624 & 6.907 & 1.884 \\ 0.190 & 0.780 & 1.444 & 1.313 & 1.444 & 5.977 \end{bmatrix} \quad [\mu\text{H}] \quad (56)$$

表-3 インダクタンス行列の時間変化部 (特異小区間の値) [単位 μH]

小区間	電流タイプ	短絡電流	i_{L1}	i_{L2}	i_{L3}	i_{L4}	i_{L5}	i_{L6}
①	a	i_{L1}	0.85	0.84	0.30	0.84	0.30	0.19
①	b	i_{L2}	0.84	1.81	1.58	1.81	1.58	0.29
③	b	i_{L3}	0.37	1.58	1.77	1.58	1.77	0.84
③	a	i_{L4}	0.84	1.81	1.58	1.81	1.58	0.29
⑤	a	i_{L5}	0.37	1.58	1.77	1.58	1.77	0.84
⑤	b	i_{L6}	0.19	0.25	0.40	0.25	0.40	0.84

表-4 インダクタンス行列の時間変化部 (正則小区間の値) [単位 μH]

小区間	電流タイプ	短絡電流	i_{L1}	i_{L2}	i_{L3}	i_{L4}
②	a	i_{L1}	1.32	1.20	0.29	1.20
②	b	i_{L2}	1.20	1.81	1.20	1.81
④	b	i_{L3}	0.31	1.20	1.27	1.20
④	a	i_{L4}	1.20	1.81	1.20	1.81

表-5 インダクタンス行列の定値部 (特異小区間および正則小区間) [単位 μH]

小区間		電流 タイプ	短絡電流	i_{L1}	i_{L2}	i_{L3}	i_{L4}	i_{L5}	i_{L6}
特異	正則								
①	②	a	i_{L1}	5.137	1.044	1.063	1.044	0.530	0
①	②	b	i_{L2}	1.044	5.137	1.044	4.076	1.044	0.530
③	④	b	i_{L3}	1.063	1.044	5.137	1.044	4.076	1.044
③	④	a	i_{L4}	1.044	4.076	1.044	5.137	1.044	1.063
⑤		a	i_{L5}	0.530	1.044	4.076	1.044	5.137	1.044
⑤		b	i_{L6}	0	0.530	1.044	1.063	1.044	5.137

$$L_b = \begin{bmatrix} 6.457 & 2.244 & 1.373 & 2.244 \\ 2.244 & 6.947 & 2.244 & 5.886 \\ 1.373 & 2.244 & 6.407 & 2.244 \\ 2.244 & 5.886 & 2.244 & 6.947 \end{bmatrix} \quad [\mu\text{H}] \quad (57)$$

整流の実効インダクタンス λ として $L_{a55}=6.907$ を用いると $\mathcal{L}_a^{-1}=\lambda L_a^{-1}$ および $\mathcal{L}_b^{-1}=\lambda L_b^{-1}$ は

$$\mathcal{L}_a^{-1} = \begin{bmatrix} 1.362 & -0.186 & -0.647 & -0.206 & 0.614 & 0.040 \\ -0.698 & 3.733 & 0.165 & -2.909 & -0.468 & 0.264 \\ -0.375 & -0.118 & 3.776 & -0.025 & -3.082 & -0.184 \\ 0.245 & -3.040 & -0.210 & 3.647 & 0.006 & -0.352 \\ 0.309 & -0.212 & -3.059 & 0.129 & 3.736 & -0.165 \\ 0.010 & 0.266 & -0.128 & -0.378 & -0.118 & 1.282 \end{bmatrix} \quad (58)$$

$$\mathcal{L}_b^{-1} = \begin{bmatrix} 1.231 & -0.193 & -0.129 & -0.193 \\ -0.193 & 3.592 & -0.195 & -2.918 \\ -0.129 & -0.195 & 1.242 & -0.195 \\ -0.193 & -2.918 & -0.195 & 3.592 \end{bmatrix} \quad (59)$$

$$\rho = \beta R_b T_c / \lambda = 0.752 \quad (60)$$

$$\mathcal{R}_a = \text{diag} \left[\frac{\beta}{\tau}, \frac{\beta}{\tau}, \beta, \beta, \beta, \beta, \frac{\beta}{0.8-\tau}, \frac{\beta}{0.8-\tau} \right] \quad (61)$$

$$\mathcal{R}_b = \text{diag} \left[\frac{\beta}{\tau}, \frac{\beta}{\tau}, \beta, \beta, \frac{\beta}{1.8-\tau}, \frac{\beta}{1.8-\tau} \right] \quad (62)$$

$$\mathcal{H}_{LL} = -\mathbf{F}_{RL}^T \mathcal{R}_a \mathbf{F}_{RL}$$

$$= \beta \begin{pmatrix} -(1+1/\tau) & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -(1+1/\tau) & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & -2 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & -2 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & -\left(1 + \frac{1}{0.8-\tau}\right) & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & -\left(1 + \frac{1}{0.8-\tau}\right) \end{pmatrix} \quad (63)$$

$$[\mathcal{H}_{VL} | \mathcal{H}_{LL}] = [2\mathbf{F}_{VL}^T | -\mathbf{F}_{kL}^T \mathcal{R}_a \mathbf{F}_{RL}]$$

$$= \begin{pmatrix} -2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \beta/\tau & 0 \\ 0 & -2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \beta/\tau \\ 0 & 0 & -2 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -2 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -2 & 0 & 0 & -\frac{\beta}{0.8-\tau} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -2 & -\frac{\beta}{0.8-\tau} & 0 \end{pmatrix} \quad (64)$$

以上の式(58)~式(64)と κ および \mathbf{u} により式(23)が構成される。

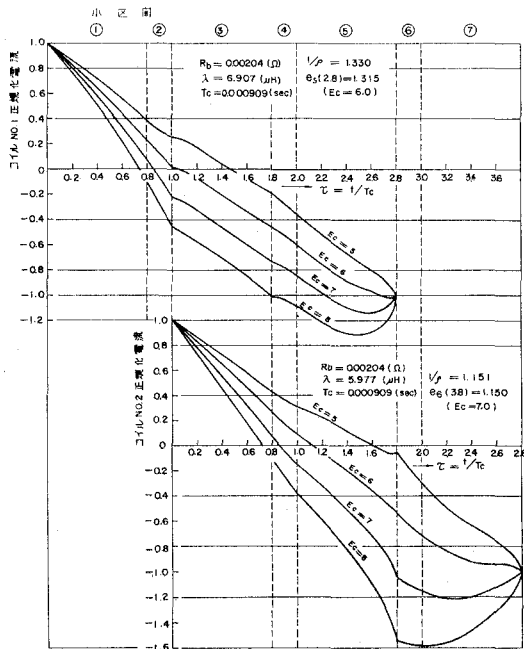


図-11 補極調整と短絡電流変化

2. 結果と考察

図-11~図-15に $R_b = 0.00204 (\Omega)$ とした場合のコイルタイプ a ($\lambda = 6.907 \times 10^{-6} [H]$, $1/\rho = 1.330$) およびコイルタイプ b ($\lambda = 5.977 \times 10^{-6} [H]$, $1/\rho = 1.151$) の短絡電流変化、整流子

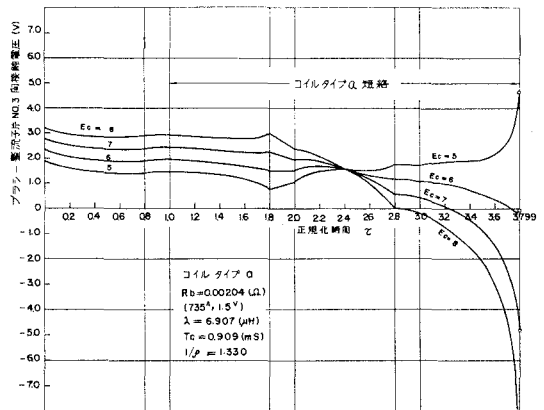


図-12 補極調整とブラシ整流子片間接触電圧

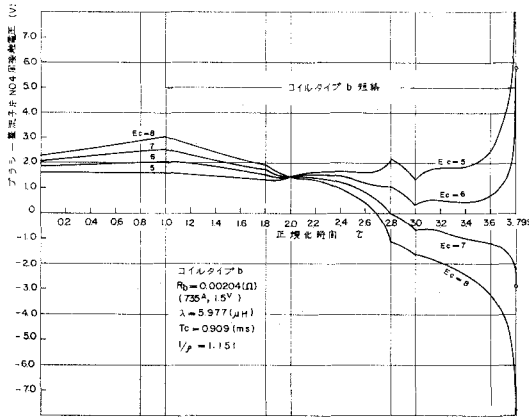


図-13 補極調整とブラシ整流子片間接触電圧

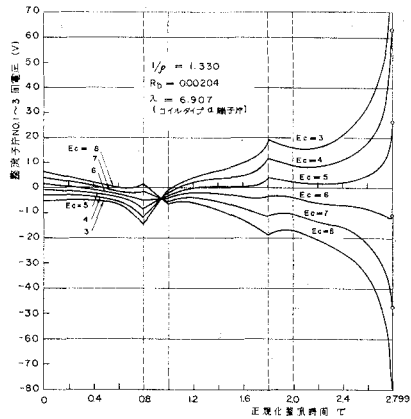


図-14 補極調整と整流子片間電圧

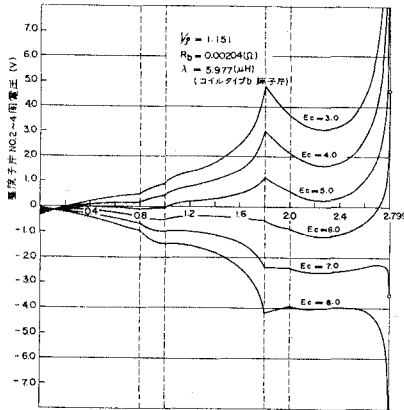


図-15 補極調整と整流子片間電圧

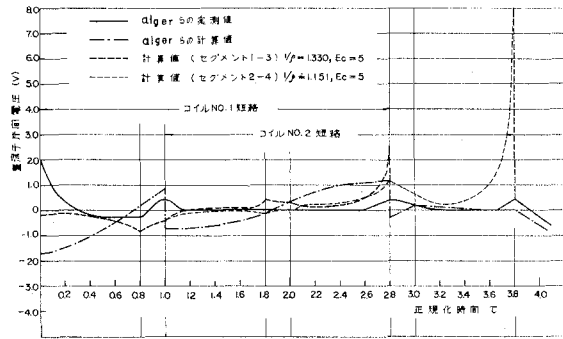


図-16 整流子片間電圧の計算値と実測値

片 No. 1 および No. 2 とブラシとの接触電圧およびコイル No. 1, No. 2 の整流子片間電圧を示す。Alger らの計算値と比較のため整流子片間電圧を図-16 に並記して示した。一点鎖線で記入した Alger らの計算曲線は $E_c = 6.217$ [V] により得られる。著者の計算法においても、 $E_c = 6.0$ [V] の整流曲線はほぼ直線整流に近く、 $E_c = 6$ [V] はブラシ接触抵抗を含めた場合においても補極調整の最適値に近い値であることが知られる。

図-16 の太い点線で記入したコイルタイプ a、 $E_c = 5.0$ [V] の曲線は整流終了時点で計算を打ち切っているが、Alger らの実測曲線と変化過程が良く一致している。Alger らの計算曲線との差はブラシ接触抵抗を算入したことによるものである。同図の細い点線で記入した曲線はコイルタイプ b ($E_c = 5.0$ [V]) の片間電圧曲線で、整流終りに約 12.5 [V] の電圧ピークが現われている。このコイルタイプ b においては図-15 から $E_c = 6.5$ [V] の整流起電力を必要とすることがわかる。以上のことはコイルタイプによって整流条件が異なることを示す。従って設計に当たっては各コイルタイプの方に偏しない最適条件を選ばなければならない。

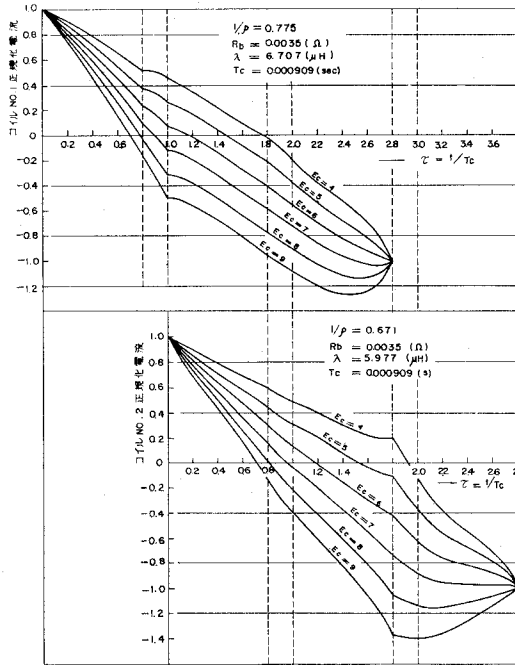


図-17 補極調整とコイル短絡電流

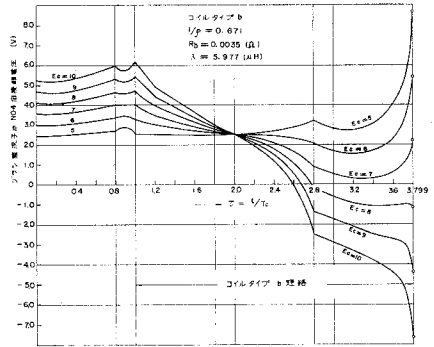


図-19 補極調整と整流子片間電圧

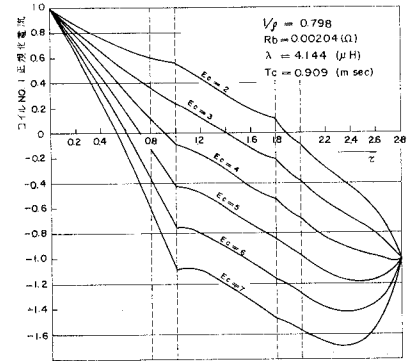


図-20 補極調整とコイル短絡電流

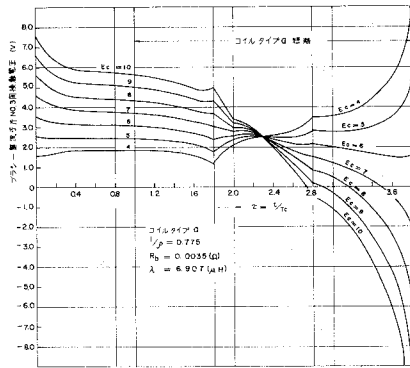


図-18 補極調整とブラシ整流子片間接触電圧

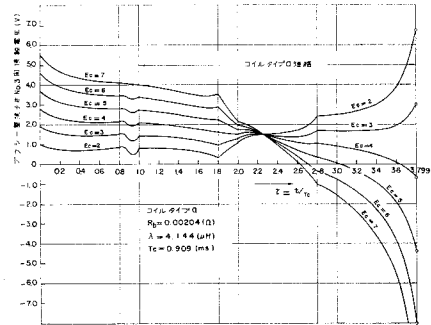


図-21 補極調整とブラシ整流子片間接触電圧

図-12～図-15のブラシ整流子片間接触電圧曲線および整流子片間電圧曲線によると、 $\beta \leq 1$ の場合⁸⁾とは異なり整流周期の小区間ごとに電圧ピークが現われるが、その値は整流終期のピーク値に比し小さな値である。結局 $\beta \leq 1$ の場合と同様整流終期の整流特性によって無火花の条件を検討することで十分であることがわかる。

以上の図-11～図-16の曲線の整流は供試機の定数と Alger らが採用した $V_b = 1.5$ [V] の条件を変更することなく、ブラシ接触抵抗を含む場合の計算を行なったものである。図中に記

したようにコイルタイプ a, b いずれに対しても $1/\rho > 1$ で、いわゆる無火花条件を満足していない場合である。ブラシ接触抵抗率を高める効果を検討するために $R_b = 0.0035 [\Omega]$ として計算した曲線を図-17~図-19に示す。この場合コイルタイプ a で $1/\rho = 0.775$ 、コイルタイプ b で $1/\rho = 0.671$ である。ブラシ接触抵抗の電流分流効果により極めて滑めらかな過不足の小さい電流変化が得られ、整流終期の di/dt の値も小さいことが知られる。従って図-18および図-19に見られるように、整流終期のブラシ後端—整流子片間電圧のピーク値も小さく、整流改善効果があることがわかる。しかし、 R_b の増大により平均接触電圧も高まり、 $E_c = 7 [\text{V}]$ 以上、 $\tau = 1.0$ 付近で接触電圧が $4 [\text{V}]$ を越えている。この点 R_b の増加による整流改善法は、ブラシ損失の増大もあり、限界があることがわかる。

図-20~図-21は $R_b = 0.00204 [\Omega]$ でインダクタンスの値を0.6倍に減じた場合の計算曲線である。 $1/\rho$ の値は図-17の R_b 増加の場合とほぼ同じ $1/\rho = 0.798$ である。 $E_c = 4.0 [\text{V}]$ でコイルタイプ a および b の両者において良好な整流がえられる。図-11の $E_c = 8.0 [\text{V}]$ に対応する図-20の曲線は、 $E_c = 5.3 [\text{V}]$ の曲線に当り、両者はほぼ同様の整流曲線となる。しかし、ブラシ接触電圧は図-12に対し図-21となり、ブラシ後端—整流子片間電圧のピーク値は著しく小さくなっている。設計上インダクタンスの値を小さくすることは困難であるが、 L を小さくすることが最も望ましい整流改善法であることがわかる。

ブラシの火花発生電圧はブラシ材質、整流子表面の状態等により異なるが、約 $3 [\text{V}]$ 前後であることが知られている。図-12および図-13のブラシ—整流子片接触電圧が $\pm 3 [\text{V}]$ の範囲におさまる E_c の値から無火花帯が知られる。その計算は次の順序でなされる。(1), 式(30)が完全整流を与える E_c を求める。(2), この E_c により式(23)の計算を行ない短絡電流曲線およびブラシ—整流子片接触電圧を計算する。(3), 接触電圧のピーク値がブラシ火花電圧より低い値になるよう E_c を調整して再計算を行なう。(4), 以上2度の計算結果から補間法により必要な E_c についての短絡電流曲線および接触電圧曲線がえられる。すなわち E_c の最適値および E_c 無火花調整範囲が知られる。

これらの計算により設計に有効な情報がえられ、コイルタイプの整流条件の差なども明確になるので、巻線方式の決定、補極の設計等の計算に利用できるものと考えられる。

V. 結 言

重ね巻電機子における一般整流方程式が簡単なグラフ理論と状態変数解析法を適用して、電子計算機による解析に適した形に導びくことができた。これによってコイルインダクタンスの時変性、ブラシ接触電圧電流特性の非線形性が計算の繁雑性をそれほど増すことなく算入できるようになった。また計算過程が組織的になった結果、補極調整効果、ブラシ接触面抵抗率の大小、すなわちブラシ特性の効果、巻線法、補極の形状の効果等の検討がかなり容易に

なった。

数値例からはブラシ—整流子片間接触電圧は $\beta = 1$ の場合と同様に整流終期の値に注目すればよいことが確認された。すなわち、整流の良否は整流終期の整流特性を検討することで十分である。また、各コイルタイプについての計算が同時に行なわれ、おのおのの整流の難易度が数値的に把握される。ブラシ接触抵抗の増加、およびコイルインダクタンスの減少の整流改善効果を検討し、インダクタンス減少法がより有効であることが確かめられた。

現在、ブラシ $V-I$ 特性の非線形性、短絡コイル抵抗などの整流特性におよぼす効果等について計算を進めており、引続きこれらを一括報告する予定である。

最後に、本研究は文部省国内研究員として北海道大学工学部において行なわれたもので、御指導いただいた、一般電気工学講座内藤正本教授に深く謝意を表します。また、有益なご助言をいただきました、北海道大学工学部電気工学科藤原一教授、田川遼三郎教授ならびに、国内留学のご便宜をいただきました本学電気工学科教官各位に謝意を表します。

なお、計算には北海道大学計算機センター、FACOM 230-60 を使用したことを付記する。

(昭和 47 年 5 月 20 日受理)

文 献

- 1) 安部三郎：電気学会雑誌，**60**，74 (1940).
- 2) 安部三郎：電学論，**1** (11)，304 (1940).
- 3) 林 邦雄：電気学会雑誌，**68**，203 (1948).
- 4) 一木利信：日立評論，**33** (3)，187 (1951).
- 5) 一木利信：日立評論，**33**，485 (1951).
- 6) 乙武・文地：電気学会雑誌，**79**，714 (1959).
- 7) 乙武・文地：電気学会雑誌，**79**，1192 (1959).
- 8) 林・内藤：電気学会雑誌，**79**，852 (1959).
- 9) 松田敏彦：室工大研報，**4** (2)，143 (1963).
- 10) 宮地邦夫：電気学会雑誌，**82**，807 (1962).
- 11) Linville, T. M., et al.: Trans. of AIEE, **71** (1), 326 (1952).
- 12) Alger, J. R. M., et al.: Trans. of AIEE, **76** (8), 399 (1957).
- 13) Tarkanyi, M., et al.: Proc. of IEE, **109** C (16), 488 (1962).
- 14) 乙武一吉：東芝レビュー，**16** (8)，1030 (1962).
- 15) 大附・渡辺：電子通信学会雑誌，**51** A (12)，463 (1968).
- 16) Dreyfus, L.: Die Stromwendung grosser Gleichstrom-maschinen (1929).
- 17) 執行岩根：電気機械設計論 (1951).
- 18) Kuh, E. S., et al.: Proc. of IEEE, **53** (7), 672 (1965).
- 19) 内藤正本：北海道大学学位論文 (1961).
- 20) 松本 忠：電子通信学会回路とシステム理論研資，**CT 69** (45)，(1970-01).
- 21) Tustin, A., et al.: Proc. of IEE, **109** C (16)，488 (1962).
- 22) Ward, H.: Proc. of IEE, **109** C (16)，475 (1962).
- 23) Langsdorf, A. S.: Principles of direct-current machines (1959).

付録 1. インダクタンス (定値部)

インダクタンスの計算式は従来数多く発表されているが、おもに Langsdorf の著書²³⁾による式を採用した。同一スロット層内にある導体のスロット漏れ磁束相互インダクタンスはスロット漏れ磁束自己インダクタンスに等しいものとした。

スロット漏れ磁束自己インダクタンス $L_s = \mu_0 z^2 l (5h_1/3 + h_0 + 2h_2)/w_s$ (図-10 参照)

歯端漏れ磁束自己インダクタンス $L_{tt} = 0.26\mu_0 z^2 l$

同上相互インダクタンス $M_{tt} = L_{tt}$

コイル端漏れ磁束自己インダクタンス $L_e = \frac{2.3\mu_0 z^2}{2\pi} \left(\log_{10} \frac{l_e}{d_0} - 0.5 \right) l_e$

l_e : コイル端の長さ [m]

d_0 : 導体と等しい面積の円の直径

同一スロット下層および上層導体間相互インダクタンス

$$M_s = \mu_0 z^2 l \left(\frac{h_1}{2w_s} + \frac{h_2}{w_s} \right)$$

コイル端相互インダクタンス (隣接) $M_{e1} = 2(2\pi P/K - 0.6)^2 l_e \approx L_e/2$

同上 (一つおいて隣り) $M_{e2} = 2(2\pi P/K - 0.6)^2 l_e \approx L_e/4$

なお、補極鉄心を通る漏れ磁束による歯端漏れ磁束自己および相互インダクタンスは時間変化部インダクタンスとして計算される。結局コイルインダクタンス定値部は図-9 および図-10 のコイル番号を用いて表わすと次のようになる。

自己インダクタンス $L_{11} = L_s + 2L_{tt} + L_e$

同一スロット層内隣接コイル間の M $L_{11'} = L_s + 2M_{tt} + M_{e1}$

同一スロット上層下層導体間の M $L_{12} = M_s + M_{tt}$

隣りのスロット同層、隣接コイル端間の M $L_{13'} = M_{e1}$

同上一つおいて隣りのコイル端間の M $L_{13} = M_{e2}$

隣りのスロット上下層導体間の M $L_{14} = 0$

付録 2. 補極空隙パーミアンス

コイルインダクタンスの時間変化部の計算は図-6 に示した電機子歯と、補極間の 5 種のパーミアンスよりなされる。パーミアンスの計算は Roters により与えられた次の近似式¹²⁾を用いた。

$$P_1 = \frac{1.3w_t \mu_0 l}{\sqrt{g_e^2 + \left(\frac{3}{2} w_s + 1.7w_t + \frac{w_f}{2} \right)^2}}$$

$$P_2 = \mu_0 l \left(0.52 + \frac{w_f - w_s}{2g_c} + \frac{1}{0.40 + \frac{2g_c}{2w_t + w_s - w_f}} \right)$$

$$P_3 = \frac{1.3w_t \mu_0 l}{\sqrt{g_c^2 + \left(2w_s + 2.2w_t - \frac{w_f}{2} \right)^2}}$$

$$P_4 = \frac{1.3w_t \mu_0 l}{\sqrt{g_c^2 + \left(w_s + 1.2w_t - \frac{w_f}{2} \right)^2}}$$

$$P_5 = \mu_0 l \left(1.04 + \frac{w_t}{g_c} \right)$$

図-6 に示した各コイルの位置についてインダクタンスの時間変化部は次に示す式によって計算される。

$\frac{L_a}{N^2}$	$\frac{P_1(P_2+2P_2)}{2(P_1+P_2)} + \frac{P_3(P_3+2P_4+P_5)}{2(P_3+P_4)+P_5}$	$\frac{L_{ba}}{N^2}$	$\frac{P_3(P_3+P_4)}{2(P_3+P_4)+P_5}$
$\frac{L_b}{N^2}$	$\frac{P_1+P_2}{2} + \frac{(P_3+P_4)(P_3+P_4+P_5)}{2(P_3+P_4)+P_5}$	$\frac{L_{aa'}}{N^2}$	$\frac{P_3(P_3+2P_4+P_5)}{2(P_3+P_4)+P_5}$
$\frac{L_c}{N^2}$	$\frac{P_1(P_1+2P_2)}{2(P_1+P_2)} + \frac{(P_3+P_4)(P_3+P_4+P_5)}{2(P_3+P_4)+P_5}$	$\frac{L_{ab'}}{N^2}$	$\frac{P_3(P_3+P_4+P_5)}{2P_3+P_4+P_5} + \frac{P_1(P_1+2P_2)}{2(P_1+P_2)}$
$\frac{L_d}{N^2}$	$\frac{P_3(P_3+2P_4+P_5)}{2(P_3+P_4)+P_5}$	$\frac{L_{bb'}}{N^2}$	$\frac{(P_3+P_4+P_5)(P_3+P_4)}{2(P_3+P_4)+P_5} + \frac{P_1(P_1+P_2)}{2P_1+P_2}$
$\frac{L_{ab}}{N^2}$	$\frac{P_1}{2} + \frac{P_3(P_3+P_4+P_5)}{2(P_3+P_4)+P_5}$	$\frac{L_{bc'}}{N^2}$	$\frac{P_1+P_2+P_3+P_4}{2}$
$\frac{L_{bc}}{N^2}$	$\frac{P_1}{2} + \frac{(P_3+P_4)^2}{2(P_3+P_4)+P_5}$	$\frac{L_{a'b}}{N^2}$	$\frac{P_3(P_3+P_4+P_5)}{2(P_3+P_4)+P_5}$
$\frac{L_{cd}}{N^2}$	$\frac{P_3(P_3+P_4+P_5)}{2(P_3+P_4)+P_5}$	$\frac{L_{a'c'}}{N^2}$	$\frac{P_1}{2} + \frac{P_3(P_3+P_4)}{2(P_3+P_4)+P_5}$
$\frac{L_{ca}}{N^2}$	$\frac{P_1^2}{2(P_1+P_2)} + \frac{P_3(P_3+P_4)}{2(P_3+P_4)+P_5}$	$\frac{L_{b'c}}{N^2}$	$\frac{P_1^2}{2(P_1+P_2)} + \frac{(P_3+P_4)^2}{2(P_3+P_4)+P_5}$

オートノーマスなオートマトンの 自己同型群と一様分解

熊谷 幸雄

On the Automorphism Group and the Uniform Decomposition of an Autonomous Automaton

Yukio Kumagai

Abstract

By R. J. Jump, it was shown that if an automaton has a non-trivial automorphism group, the automaton is uniformly decomposable, and is realizable by connecting iteratively in the sense that all of the component automata are isomorphic.

This condition is, however, restrictive, and in fact, half the number of the automorphism groups of the automaton are trivial.

Therefore, this note deals with the automorphism group associated with the form of a permutation group, and investigates the necessary and sufficient condition which gives a non-trivial automorphism group.

Moreover, this note presents a procedure which gives a non-trivial automorphism group for all the automata by the application of the state-splitting method.

はじめに

近年に於ける半導体集積技術 (Integrated Circuit Technology) の進歩は著しい。そこでは、最早、従来の複雑な回路技術は、単に、集積化した素子の組合せの問題にされてしまう傾向がみられる。この立場から、謂ゆる情報変換器としてのオートマトンも、同一の基本素子を直列または並列に接続するだけの簡単な方法で構成しようとする研究が行なわれるようになり、オートマトンの一様分解の問題がとり上げられるようになった。

さて、J. R. Jump は、オートマトンが自明でない自己同型群をもつならば、オートマトンはこの群によって一様に分解可能であり、しかも、全く同型な形をつなぐことにより、もとのオートマトンを実現することができることを示した¹⁾。

しかし、オートマトンが自明でない自己同型群をもつことは、実際には、条件として可成り厳しいものであり、事実、オートノーマスなオートマトンでも約半数は自明な自己同型群しか有しない。

それ故、本稿は、オートマトンの自己同型群を置換群の形で求めることに主眼を置き、オ

オートマトンが自明でない自己同型群をもつための必要十分条件を探がし、同時に、状態分割の手法²⁾を応用することにより、全てのオートマトンに対し自明でない自己同型群をもたせることのできることを示す。

本 論

定義 1 オートマトン A を 3 変数対 $A=(S, I, \delta)$ で定義する。

ここで S は有限個の状態集合とし $S=\{s_1, s_2, \dots, s_n\}$

I はオートマトンに対する入力記号集合

δ は $S \times I$ を S に写像する関数

である。

定義 2 オートマトン A が I としてただ 1 つの記号しか含まないとき、このオートマトンをオートノーマスなオートマトンと呼ぶ*。

定義 3 オートマトン A の状態集合 S から S への 1-1 写像 g で

$$g\delta(s, x) = \delta(gs, x) \quad \text{for } s \in S, x \in I$$

を満たすものをオートマトン A の自己同型写像と呼ぶ。

定理 1 (Fleck) 自己同型写像 g の集合は、積の演算のもとで群をなす⁽³⁾。

定義 4 定理 1 の群をオートマトン A の自己同型群と呼び、 $G(A)$ とかく。

定義 5 オートマトン A の状態集合 S から S への 1-1 写像をオートマトン A の置換群と呼び、これを $S(A)$ とかく。

定義 6 オートマトン A において

$$\delta(s_i, x) = s_j \quad \text{for } s_i, s_j \in S$$

としたとき、 s_j を s_i の successor と呼ぶ。

定義 7 successor の集合を E 、その S に対する補集合を N とする。

即ち、

$$E = \{s_j | \delta(s, x) = s_j \quad \text{for } s \in S\}$$

$$N = S - E$$

定理 2 $S(A)$ の元 g が、自己同型群 $G(A)$ の元であるならば、

$$gs \in E \quad \text{for } \forall s \in E \quad \text{或は} \quad gs \in N \quad \text{for } \forall s \in N$$

である。

証明 置換 g が $s_i \in E$ を $s_j \in N$ に写像する $G(A)$ の元であるならば、 $s_j \in N$ から $s_i \in E$ に

* 以下オートマトンというときはオートノーマスなオートマトンを指す。

写像するものが g の逆元として $G(A)$ に含まれる。また g が $s_i \in N$ を $s_j \in E$ に写像する $G(A)$ の元であるならば、 $s_j \in E$ から $s_i \in N$ に写像するものも g の逆元として $G(A)$ に含まれる。よって定理 1 の命題は、 $G(A)$ の元には E の元を N の元に写像するものが含まれていないことを示せば十分である。

今 g を $g\delta(s, x) \in N$ とする元とすると、全ての $s \in S$ に対して $\delta(s, x) \in E$ であるから、このときの g は、 E の元を N の元に写像するものである。

一方 g は S 上の 1-1 写像であるから

$$\delta(g s, x) \in E \quad \text{for all } s \in S.$$

E と N には共通な元が含まれない故、このような g である限り $g\delta(s, x) \neq \delta(g s, x)$ である。従って g は自己同型群の元にはなり得ない。

この定理の命題は、次のように言い換えてもよい。

系 1-1 オートマトンの自己同型群 $G(A)$ は、 E と N を保存する。

系 1-2 オートマトンの自己同型群 $G(A)$ の可遷類は、 E または N のいずれか一方に包含される。

定義 8 $E = \{s_1, s_2, \dots, s_l\}$, $N = \{s_{l+1}, \dots, s_2\}$ とする。

$s_i \in E$, $s, s' \in S$ に対して $s \mathfrak{R} s' \Leftrightarrow \delta(s, x) = \delta(s', x) = s_i$ として関係 \mathfrak{R} を定義すると、 \mathfrak{R} は同値関係となり S/\mathfrak{R} は同値類を作る。いまこれを $\{A_i\} \ i=1, 2, \dots, l$ とかくと、 $A_i = \{s \mid \delta(s, x) = s_i \text{ for } s \in S\}$ である。このとき、 A_i を successor を s_i とする同値類と呼ぶことにする。

定義 9 N と A_i との交わりを B_i とする。

即ち $N \cap A_i = B_i \quad \text{for } i = 1 \sim l$

補題 1 B_i は N を互いに共通部分のない高々 l 個の部分集合に分割する。

証明 $\forall A_i, A_j \subset \{A_i\}$ に対して

$$A_i \cap A_j = \emptyset \text{ for all } i, j.$$

故に $B_i \cap B_j = \emptyset \text{ for all } i, j.$

一方、 $\cup_{i=1}^l A_i = S$ であるから N の元は必ずどこかの A_i に含まれ、したがって $\cup B_i = N$ である。その時の添字 i の最大値は l である。

定義 10 $S-E$ の元は全て固定し E 上の元のみを置換する可遷群を G_E
 $S-N$ の元は全て固定し N 上の元のみを置換する可遷群を G_N
 $S-A_i$ の元は全て固定し A_i 上の元のみを置換する可遷群を G_{A_i}
 $S-B_i$ の元は全て固定し B_i 上の元のみを置換する可遷群を G_{B_i}

と定義する。

そのとき、まず N の構造を調べることによって次の定理を得る。

定理 3 G_{B_i} は自己同型群 $G(A)$ の部分群を作る。

証明 $G_{B_i} \in g$ とする。 $B_i \in s$ とすると明らかに $s \in A_i$ 。 よって $\delta(s, x) = s_i$ 。 g は B_i 上の置換であるから、 $gs \in B_i$ 。 つまり $gs \in A_i$ 、 故に $\delta(gs, x) = s_i$ 。

一方、 $s_i \in E$ であり、 g は E の元は全て固定する故、 $gs_i = s_i$ 。

従って $\delta(gs, x) = s_i = gs_i = g\delta(s, x)$ for $s \in B_i$

故に $g \in G(A)$

である。

系 3-1 $\prod_{i=1}^l G_{B_i}$ も自己同型群 $G(A)$ の部分群である。

証明 G_{B_i} は $i=1 \sim l$ について全て $G(A)$ に含まれる。 従ってそれらの積 $\prod_{i=1}^l G_{B_i}$ も $G(A)$ に含まれる。

定理 7 N が B_i による分割で、 2 個以上の元をもつ部分集合を少なくとも 1 つ有するならば、 オートマトン A は自明でない自己同型群 $G(A)$ をもつ。

証明 系 3-1 において、 B_i が全ての i について 1 個若しくは空な元からなっているとすると、 そのとき各 G_{B_i} は恒等的な置換元しか有しない。 よって明らか。

定理 3 によって、 我々は、 E の構造とは無関係にまず N の構造を調べることにより、 それが自明でない自己同型群を有する条件を知ることができた。 ここで、 無関係にしているのは、 定理 1 の結果からいえることである。

さて、 次に、 E の構造を調べてみることにする。 E の各元には、 これを successor とする同値類が一意に対応しており、 且つ、 その同値類には、 E の元と N の元が混在しているから、 まず之等を分離する必要がある。

定義 11 $A_i - B_i = A_i^E$ for $i=1 \sim l$ とする。

明らかに $A_i = B_i + A_i^E$, $\cup_{i=1}^l A_i^E = E$, $A_i^E \cap B_i = \phi$ for all i である。

定義 12 $s_i, s_j \in E$ に対して、 s_i を successor とする同値類を A_i , s_j を successor とする同値類を A_j とする。 このとき、 置換 $g; s_i \rightarrow s_j$ が、 A_i の全ての元を同時に A_j の全ての元に置換し、 または、 g が A_i の全ての元を A_j の全ての元に置換するとき、 同時にそれが s_i と s_j の置換 g をほどこすならば、 この置換 g を両立する置換と呼ぶ。

補題 2 置換 g が両立するためには、 同値類 A_i, A_j の濃度の等しいことが必要である。

証明 g は全ての元を 1-1 に対応させるものであるから、 g の定義域と値域は等しい個数をもたねばならない。 つまり A_i, A_j の濃度の等しいことが之等の置換を可能にする必要な条件となっている。

補題 2 の対偶をとることにより次のことは明らか。

補題 3 s_i, s_j を successor とする同値類を各に A_i, A_j とするとき、 若し A_i, A_j の濃度が異なるならば、 両立する置換 g を見いだすことはできない。

補題 4 両立する置換 g が、自己同型群 $G(A)$ の元であるならば、 g は G_E と G_N の積によって作られる置換群の部分群に属する。

証明 定理 2 により、自己同型群 $G(A)$ は E と N を不変に保つ。ところで定義 11 により $A_i = A_i^E + B_i$, $A_j = A_j^N + B_j$ であるから、両立する置換 g が自己同型群 $G(A)$ のものであるなら、 A_i^E , A_j^E と B_i , B_j の置換のみが許される。明らかにこれは $G_E \times G_N$ の部分群をつくる。

補題 2 と補題 4 より次のことがいえる。

補題 5 両立する置換 g が自己同型群 $G(A)$ の元となるためには、 A_i^E と A_j^E , 且つ B_i と B_j の濃度が、各々、等しいことが必要である。

また、補題 4 の証明の結果より次のことがいえる。

補題 6 両立する置換 g が自己同型群 $G(A)$ の元であるならば、 g は置換群 $(s_i s_j) \times (A_i^E A_j^E) \times (B_i B_j)$ の元である。ただしここで $(A_i^E A_j^E)$, $(B_i B_j)$ と各々集合 A_i^E , A_j^E , B_i , B_j に属する元の置換を表すものとする。

さて、以上の補題から、 E と $\{A_i\}$ の構造と、自己同型群 $G(A)$ の構造とを結びつける主要な定理が作り上げられる。

定理 5 置換群 $S(A)$ の元 g が、自己同型群 $G(A)$ の自明でない元となるための必要十分条件は、 g が $G_E \times G_N$ に属し、且つ、同値類の濃度を等しくする少なくとも 1 組の E の元 s_i, s_j が存在しそこで g が両立すること、である。

証明 まず $g \in G(A)$ とする。そのとき $g \in G_E \times G_N$ は補題 4 により明らか。

同値類の濃度が、全て異なるものとする、補題 3 より g を両立させることはできない。従って E の全ての元についての置換は許されないのでそのときの E についての $G(A)$ は自明なものだけとなる。

それ故、いま、同値類の濃度を等しくする 1 組の successor の元 s_i, s_j が存在するものとし、 g によって $s_i \rightarrow s_j$ とする。補題 5 を考慮に入れると、

$$g \in G(A)$$

であるから

$$\exists s_{ip} \in A_i^E | g s_i = g \delta(s_{ip}, x) = \delta(g s_{ip}, x).$$

$$\text{一方 } \exists s_{jp} \in A_j^E | g s_i = s_j = \delta(s_{jp}, x)$$

$$\text{故に } \delta(g s_{ip}, x) = \delta(s_{jp}, x).$$

s_{ip}, s_{jp} は、 A_i^E, A_j^E について任意でよいから、結局 g によって A_i^E の全ての元は A_j^E の全ての元に置換される。 B_i, B_j についても同様である。

逆に、 g によって、 $\forall s_{ip} \in A_i^E$ が $s_{jp} \in A_j^E$ に置換されたとすると、

$$\delta(g s_{ip}, x) = \delta(s_{jp}, x) = s_j.$$

一方 $g \in G(A)$ であるから, $\delta(g s_{ip}, x) = g \delta(s_{ip}, x) = g s_i$.

つまり $g s_i = s_j$. B_i, B_j についても同様である。

従って, 同時に s_i が s_j に置換され, g の両立することが示された。

今度は, 逆に, $g \in G_E \cdot G_N$, g が, 濃度の等しい同値類 A_i, A_j で successor s_i, s_j と両立するものとする。

そのとき, $\forall s_{ip} \in A_i^E$ に対して $\exists s_{jp} \in A_j^E \mid g s_{ip} = s_{jp}$.

故に $g \delta(s_{ip}, x) = g s_i = s_j = \delta(s_{jp}, x)$.

つまり $g \delta(s_{ip}, x) = \delta(s_{jp}, x) = \delta(g s_{ip}, x)$.

故に $g \in G(A)$ である。

定理 5 の結果より, 自己同型群 $G(A)$ には, 定義 12 で定義した両立する置換 g の性質が, 極めて重要な役割を演じていることが分かる。ところで, 定義 8 から明らかのように, 同値類 A_i の元は, また 1 つの successor となり, それは, また別の 1 つの同値類をつくってゆくから, 両立する置換 g が, 全体としてどのようなになるか, もう少し詳しく調べてみることにする。それ故, successor の集合 E に, また新しい次の同値関係を定義する。

定理 13 $\forall s_i, s_j \in E$ として $s_i \equiv s_j (\mathcal{R}_\alpha) \Leftrightarrow \#|A_i| = \#|A_j|$ for $i, j = 1 \sim l$.

ただし, $\#|x|$ は, 集合 x の濃度を示すものとする。

そのとき, E は successor の同値類の濃度を等しくする successor の同値類に分けられる。いま, これを $\{C_r\}$ とかく。

このとき, 次の定理が成立する。

定理 6 置換 g が, 両立し, 且つ, 自己同型群 $G(A)$ の元になりうるのは, 同値類 $\{C_r\}$ において, 2 個以上の元からなる同値類 C_r が少なくとも 1 つは存在して, その C_r に含まれる successor のみによって, それを successor とする同値類の E の成分が構成されているか, 巡回的になっている場合に限る。

証明 定理の前半は, 定理 5 より明らか。後半のみを問題にする。

2 個以上の元を含む同値類を C_{r1}, C_{r2}, \dots とし, その元, つまり, successor を各々 $\{s_i^{r1}\}, \{s_i^{r2}\}, \dots$, この元を successor とする同値類を $A_i^{r1}\}, \{A_i^{r2}\}, \dots$ E 成分を $\{A_i^{E(r1)}\}, \{A_i^{E(r2)}\}, \dots$ とする。いま, 両立する $G(A)$ の置換 g が存在するものとして, g は, $s_i^{r1}, s_j^{r1} \in C_{r1}, s_i^{r1} \in A_i^{E(r1)}, s_j^{r1} \in A_j^{E(r2)}$ の間を問題にしているものとする。そのとき, s_i^{r1}, s_j^{r1} が, C_{r1} の元ではなく, 他の $\{C_r\}$ の元, 例えば, C_{r2} の元であるとする, g が (s_i^{r1}, s_j^{r1}) と (s_i^{r1}, s_j^{r1}) の間で両立することは, C_2 の successor としての s_i^{r1}, s_j^{r1} と $s_i^{r2} \in A_i^{E(r2)}, s_j^{r2} \in A_j^{E(r2)}$ の間で両立することと等価である。従って, $\{A_i^{E(r1)}\}$ の成分のつくる元に, 他の C_r の元が含まれているとすると, 最初に問題とされる g は, C_r の元の対と, それを successor とする同値類の対に含まれる元の対の間を,

等価な問題として次々に移ってゆくことになる。ところが $\{C_r\}$ 或いは $\{A_i^{E(r)}\}$ は有限な個数しか含くまないから、この移り方は、それを等価な問題としなくなるか、或いは、或る同値類同志で周期的になるかのいずれかである。前者の場合には、選ばれる元の対が異なる C_r にまたがる場合であり、之れは不合理である。後者の場合、周期的になる同値類を C_{r_i}, C_{r_j} (一般性を失わずに $i < j, i \neq 1$ とできる) とすると、これは j 番目に選ばれた successor の対が C_{r_j} に属し、その successor を successor とする同値類から選んだ元の対が、 C_{r_i} の successor 対になっていることを示す。ところが C_{r_i} のその successor 対は、 $C_{r(i-1)}$ の同値類の successor でもあった。つまり C_{r_i} の元を successor 対とする 2 つの同値類 $\{A_i^j\} \{A_i^{(i-1)}\}$ が存在することになる。これは $\{A_i^j\}$ が全て異なる元によって構成されているという事実に矛盾する。よって不合理である。しかし、 $i=1$ として周期的になる、つまり巡回的になる場合には、この不合理は除去される。

次に、若干の特別な形のオートマンについて考察してみる。

置換群の元は、全て 2 項巡環または 3 項巡環の形で表現されるので、このような形の置換を自己同型群としてもつオートマトンの条件を調べてみる。

系 6-1 $s_i, s_j \in E$ について $g=(s_i, s_j)$ が唯一の自明でない自己同型群 $G(A)$ の元となるのは、 C_r が s_i, s_j を元としてもつ唯一の自明でない類であり、 $B_i=B_j=\phi, A_i^E, A_j^E$ に各々 s_i, s_j が 1 つずつ含まれている場合である。ここで自明な類とは、ただ 1 つの元からなる類をいう。

証明 定理 6 より 2 個の元 s_i, s_j よりなる唯一の C_r が存在し、かつこの元を successor とする同値類 A_i^E, A_j^E は、濃度が等しく、 C_r と同じ元であるから、 $g=(s_i, s_j)$ は、両立する置換であり、 $B_i=B_j=\phi$ であるから自己同型群 $G(A)$ の自明でない唯一の元である。

系 6-2 $s_i, s_j, s_k \in E$ について $g=(s_i, s_j, s_k)$ が唯一の自明でない自己同型群 $G(A)$ の元となるのは、 s_i, s_j, s_k が $\{C_r\}$ の同一の類 C_r に属し (他の類は自明な類)、 $B_i=B_j=B_k=\phi, A_i^E, A_j^E, A_k^E$ が、 s_i, s_j, s_k をこの順に巡環的に 1 つずつ含む場合である。

証明 例えば $A_i^E=\{s_k\}, A_j^E=\{s_i\}, A_k^E=\{s_j\}$ とすれば、これは、successor s_i, s_j, s_k の置換 $g=(s_i, s_j, s_k)$ と両立し、他の条件より自己同型群 $G(A)$ の元である。

定義 14 $N=\phi$ とするオートマトンを置換オートマトンと呼ぶ。

定理 7 置換オートマトンは、必ず自明でない自己同型群 $G(A)$ をもつ。

証明 $N=\phi$ であるから $B_i=\phi$ for all i . 故に、 $A_i^E=A_i$ for all i .

$\cup A_i^E = \cup A_i = S$, かつ A_i^E は互いに交わりをもたないから、 A_i^E は全ての i についてただ 1 つの元からなる。それ故 $\{C_r\}$ は、ただ 1 つの類 C_r からなりたち、 $C_r = S = \cup A_i^E$ である。故に、定理 6 より、必ず自明でない自己同型群が存在する。

注 系 6-2 で s_i, s_j, s_k が巡環的でない場合には、 $g=(s_i, s_j, s_k)$ は $G(A)$ の元とはならないが、定理 6 の条件は、全て満足しているので自明でない自己同型群が存在しなければならないが、この場合には、明らかに、2 項巡環の形の置換が、それになる。

定義 15 E を、ただ 1 つの元とするオートマトンをリセットオートマトンと呼ぶ。

定理 8 リセットオートマトンは、必ず自明でない自己同型群 $G(A)$ をもつ。

証明 E は、ただ 1 つの元であるから $\{A_i\}$ はただ 1 つの同値類 A_1 からなる。 S を n 個の元とすると、 N は $(n-1)$ 個の元を含み、 $A_1 \cap N = B_1$ とすると、 $A_1 = S$ であるから、 $B_1 = N$ となり、従って、定理 4 より、自明でない自己同型群 $G(A)$ が存在する。

置換オートマトンに関する定理 7 の結果から、次のことが明らかとなる。

定理 9 オートマトン A が自明な自己同型群 $G(A)$ しか有しないとすると、そのとき、オートマトン A は、 N を ϕ とはしない。

つまり、自明な自己同型群しかもたないオートマトンとすると、それらについて共通して言えることは、 N が、少なくとも 1 つの元を含むということである。さて、この性質を利用することにより、定理 10 の命題を証明することができる。

定義 16 オートマトン $A=(S, I, \delta)$ とオートマトン $A'=(S', I, \delta')$ とが、 $S \subset S'$ として、互いに等価であるとは、次の場合を言う。

$\forall s \in S, \forall s' \in S'$ に対して $\delta'(s', x) = \delta(s, x)$ for $x \in I$ として δ' をさだめるとき、 $f(s') = s$ とする S' から S 上への準同型写像 f が存在する場合。

定義 17 2 つのオートマトン $A=(S, I, \delta)$ と $A'=(S', I, \delta')$ において、 $S \subset S'$ とし、 $S \in S$ に対して S' の元 s'_1, s'_2, \dots, s'_n が、準同型写像 f のもとに対応するとき、 s は s'_1, s'_2, \dots, s'_n に状態分割されると言う。

定理 10 自明な自己同型群 $G(A)$ しかもたないオートマトンは、適当に状態分割することにより、自明でない自己同型群 $G(A)$ をもたせることができる。

証明 オートマトンを $A=(S, I, \delta)$ とし、自明な自己同型群 $G(A)$ しか有しないものとする。そのとき、定理 9 より、オートマトン A は、空でない N をもつ。いま、その元を、 $N = \{s_{l+1}, s_{l+2}, \dots, s_n\}$ とする。勿論、 N の元は、定理 4 の条件を満足せず、オートマトンとして定理 5 の条件も満足していないものとする。明らかに、 $S - N = \{s_1, s_2, \dots, s_l\}$ の元を successor とする同値類 $\{A_i\}$ と N の交わり $\{B_i\}$ は、 N の分割で、空かまたは単一の元よりなる。いま、それを、一般性を失うことなく $B_i = \{s_{l+j}\}$, $s_{l+j} \in N$ for $i=1 \sim l$, j は $1 \sim n$ の勝手な数とする。

そこで、オートマトン A' を、 $A'=(S', I, \delta')$ とし、 S', δ' を次のように定める。

$$\begin{aligned} S' &= \{s'_1, s'_2, \dots, s'_l, s'_{l+1}, s'_{l+1}, s'_{l+1}, \dots, s'_{l+1}, s'_{l+2}, s'_{l+2}, \dots, s'_{l+2}, \dots, s'_n, s'_n, \dots, s'_n\} \\ \delta'(s'_i, x) &= \delta(s_i, x) \quad \text{for } i = 1 \sim l, \\ \delta'(s'_{l+1}, x) &= \delta(s_{l+1}, x) \quad \text{for } i = 1 \sim n_{l+1}, \\ \delta'(s'_{l+2}, x) &= \delta(s_{l+2}, x) \quad \text{for } i = 1 \sim n_{l+2} \\ &\vdots \\ \delta'(s'_n, x) &= \delta(s_n, x) \quad \text{for } i = 1 \sim n_n. \end{aligned}$$

そのとき、準同型写像 f 、即ち

$$\begin{aligned} f(s_i^i) &= s_i && \text{for } i = 1 \sim l, \\ f(s_{i+1}^i) &= s_{i+1} && \text{for } i = 1 \sim n_{l+1}, \\ f(s_{i+2}^i) &= s_{i+2} && \text{for } i = 1 \sim n_{l+2} \\ &\vdots && \\ f(s_n^i) &= s_n && \text{for } i = 1 \sim n_n \end{aligned}$$

は、明らかに、 S' から S 上への準同型写像である。

つまり、オートマトン A と A' は、互いに等価であり、 S の元は S' の元に状態分割されている。

ところで、 j を $1 \sim n$ の勝手な数として、 $s_{i+j} \in B_i$ for $i=1 \sim l$ としているから、 $\delta(s_{i+j}, x) = s_i$ 。よって、オートマトン A' では、

$$\delta'(s_{i+j}^i, x) = \delta(s_{i+j}, x) = s_i = s_i^i \quad \text{for all, } i, l.$$

故に S' の元のうち、 $s_1^i, s_2^i, \dots, s_l^i$ は E の元に、残りは N の元に相当する。また、 $\{s_{i+j}^i\}$ $i=1 \sim n_{i+j}$ は、 s_i^i を successor とする同値類と N との交わり B_i に相当するが、明らかのように、これは、最早、単一の元ではない。

従って、定理 2 と定理 4 の結果より、オートマトン A' の自己同型群 $G(A')$ は、自明な自己同型群ではありえない。

あ と が き

オートマトンの自己同型群による一様分解の方法を、全てのオートマトンについて可能なものとするために、まず、オートノーマスなオートマトンについて、それが、非自明な自己同型群を有する条件につき、考察を加えた。

また、自明な自己同型群については、状態分割の手法を用いることにより、非自明な自己同型群を有する等価なオートマトンの構成できることを示した。

一般のオートマトンの自己同型群は、その、各々の入力記号で定義されるオートノーマスなオートマトンの自己同型群の全ての交わりの自己同型群によって、原理的には求められるが、その詳しい構造は、いまのところ、さだかでない。

また、状態分割の分割数には、多分に任意性があるが、これは、一様分解の可制御性に結びつけることもできるので、この方面からの検討も、残された問題である。

(昭和 47 年 5 月 20 日受理)

文 献

- 1) J. R. Jump: "A Note on the Iterative Decomposition of Finite Automata" Inf. & Cont. 15, p. 424-435, 1969.

- 2) A. Paz: "Whirl Decomposition of Stochastic System" IEEE Trans on Computers, p. 1208-1210, Oct. 1971.
- 3) A. C. Fleck: "On the Automorphism Group of an Automaton" J. ACM Vol. 12, No. 4, pp. 566-569, Oct. 1965.

赤外線吸収と電子線回折法による Si陽極酸化膜の構造評価

大竹信行・南条淳二
野村 滋・原 進一

Structural Evaluation of the Anodic Oxide Films on Si by IR Absorption Spectrum and Electron- Microscopic Diffraction Methods

Nobuyuki Otake, Junji Nanjyo, Shigeru Nomura
and Shinichi Hara

Abstract

Anodic oxide films on Si were formed by aqueous electrolyte ($0.3\text{ N-H}_3\text{BO}_2+\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\cdot\text{H}_2\text{O}$ and $\text{THFA}+0.04\text{ N-NH}_4\text{NO}_3$) and non-aqueous one ($\text{THFA}+0.04\text{ N-NH}_4\text{NO}_3$). For the Structural Evaluation of the films, the methods of IR Absorption Spectrum and Electron-Microscopic Diffraction were used and following results were obtained; (i) Behavior of S-shift curves varies with used electrolytes, (ii) Increasing of the water content in the non-aqueous electrolyte, Si-O non-symmetric stretching band transfers from 1030 cm^{-1} to the shorter wavelength, (iii) The oxide films formed with the aqueous electrolyte contain the water or OH in the films, (iv) Structures of the oxide films are amorphous.

I. ま え が き

熱酸化法によるシリコン酸化膜は、全体的に無定形であるが局所的に結晶化が進んでいるところが存在すると報告されている^{1),2)}。Si酸化膜がプレーナ構成やICの表面安定化に使用される時、この局所的な結晶粒界を通して気体分子の拡散などを起し安定性が害なわれるため、その結晶化の原因を追求し、防止することは非常に重要な事である。

陽極酸化法によるシリコン酸化膜は、その生成条件により膜の成長機構や表面状態などに大きな影響を与える³⁾。著者等は使用する電解液が含水性が無水性かによるシリコン酸化膜の構造の相異を、赤外線吸収特性と電子線回折によって検討してみたので報告する。

未だ中途段階であるが先輩諸兄のご批判を仰ぐ次第である。

II. 実験方法

1. 試料作製

陽極酸化膜は鏡面仕上げされた $2\sim 5\ \Omega\text{-cm}$ p型Siの(111)面上に生成させた。使用電解液

は、無水性のものはテトラヒドロフルフリルアルコール (THFA と略称する) に硝酸アンモニウムを 0.04 N 添加したものを、含水性のものは、無水性 THFA に 0.2~8.0 w/o の蒸留水を加えたものと、0.3 N 硼酸+硼砂である。含水量はカールフィッシャー滴定法で定量した。電解槽は前回報告³⁾ のものを一部改良して用いた。特に硼酸+硼砂の電解液を用いるとパッキング部に電解液が浸透し、その部分で非常に激しい反応が起り、ピンホールが集中的に発生するので、これを除去するためにパッキングの形状にそって熱酸化膜をあらかじめ形成しておく、その後 Si 表面に陽極酸化を行なった。これを TOM 法と略省する。使用電流密度は 3 mA/cm² で、THFA 電解液を使用した場合形成電圧が 500 V に達したら酸化を中止した。

2. 赤外線吸収

赤外線吸収は 2.5 μ ~25 μ の範囲にわたり透過法で測定し、そのピーク値、ピーク位置、半値幅および吸収帯の形から膜構造を解析してみた。厚み方向の構造は、酸化膜をステップエッチしながら測定した。エッチング液は緩衝 HF エッチ (Buffered HF etch) B₁ (NH₄F: 46% HF: H₂O=45 g: 70 cc: 680 cc) およびこれを脱イオン水で 20 倍にうすめた溶液 B₂ を用いた。使用した装置は柳本回折格子赤外分光光度計 ISG-25 型である。基準光束側に attenuator の代わりに鏡面仕上げされた Si ウェハを用いた。試料室および基準光束側の Si ウェハの断面積は 5×20 mm² である。

3. 電子線回折

回折は透過法で行なった。回折用検鏡試料は、Si 酸化膜が小さな機械的振動にも破損して回折ホルダーに納まる 2 m/m×3 m/m 角の薄膜を作製することは非常に困難である。Fig. 1 は薄膜作製に用いた装置である。作製手順は、先ず (b) に示す透明プラスチック板上にパラフィンを溶し塗布する。この上にシリコン酸化膜が形成された Si チップを乗せ固定する。これを (a) の研磨装置にセットしてエッチングを行なう。エッチング液の HF: HNO₃: CH₃COOH の体積比を適当に変化してエッチング速度を調整した。

THFA+硝酸アンモニウムの電解液を用いて生成した酸化膜に対しては水分の変化による構造変化の有無、硼酸+硼砂を用いて生成した酸化膜に対しては、酸化時間による構造変化の有無および TOM 法を用いることによる構造変化の有無を明らかににする。使用した電子顕微鏡は日立製作所の HU-125 型電子顕微鏡で、加速電圧は 75 kV, 100 kV で透過法による

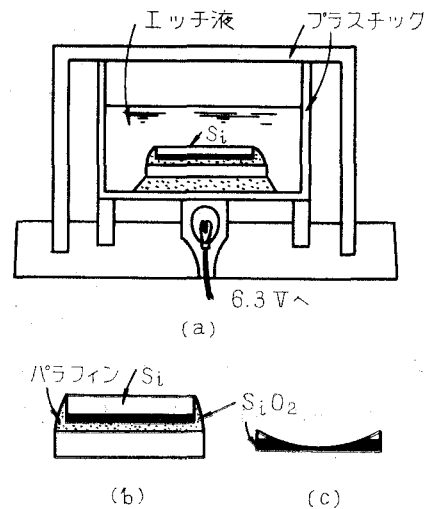


Fig. 1. 電子線回折用 SiO₂ 薄膜作製装置

制限視野回折を行なった。

III. 実験結果と考察

1. 赤外線吸収

1-1 吸収帯とその帰属

Si 酸化膜の基本的振動として 1100 cm^{-1} 付近の非対称伸縮振動、 800 cm^{-1} 付近の対称伸縮振動、 450 cm^{-1} 付近の変角振動および 3400 cm^{-1} 付近の OH による基礎的伸縮振動が上げられる⁴⁾。しかし、有機オキシラン熱分解による重合膜では、これらの他に種々の吸収帯を持ち⁵⁾、 $(\text{Si}_x\text{O}_y)_n$ では表わせない、いわば不純物による吸収を見ることができる。表-1 は著者らが生成した陽極酸化法による Si 酸化膜の吸収スペクトルをまとめたもので、W. A. Pliskin⁶⁾、および S. Yamazaki⁷⁾ 等の結果をもとに振動形をも挙げた。また、Fig. 2 は、表-1 の代表的なスペクトルを示してある。

THFA+H₂O では、含水量によって $1000\sim 1100\text{ cm}^{-1}$ 吸収帯ピーク値が変化する。その模様を Fig. 3 に示した。0.04 N NH₄NO₃+THFA に数 % (w/o) の蒸留水を加えて陽極酸化すると、 3400 cm^{-1} 付近、 950 cm^{-1} 付近および 1640 cm^{-1} 付近に新しい吸収帯が現われた。THFA (無水) による酸化膜の $1030\sim 1035\text{ cm}^{-1}$ 吸収帯は含水量の増加と共に高波数側へ移動し、6.5 w/o H₂O ではほぼ 1070 cm^{-1} に達し、それ以上変化しない傾向を示す。この移動は膜中に存在する水酸基によるものと考えられる。また、K. Sato 等は、ピーク位置のずれを Si 原子の dangling 結合に関係づけて、dangling 結合の数を \cdot で表わすと $\nu(\text{Si}) > \nu(\dot{\text{Si}}) > \nu(\dot{\text{Si}}) > \nu(\cdot\text{Si})$ なる不等式が成立することを報告している。この理論を借用すると、電解液中の含水量が増すと無水性電解液による酸化膜よりも dangling が少ないシリコン原子を含んでいることになる。

表-1 Si 陽極酸化膜の生成法の相異による吸収帯の差

波数 (cm^{-1})	熱酸化膜	THFA (無水)	THFA (含水)	硼酸・硼砂	帰属
3650	—	—	⇒ 3650	3650	Free-OH, Si-OH H ₂ O
3400	—	—	⇒ 3300~3500	3300~3500	OH...O, stretch 水素結合
1640	—	—	1640	1630	Free -OH, deformation
1450	—	—	1450*)	—	R-CH ₃ , CH bend
1200 (肩)	1170~1180	1130~1150	1130~1150	1160~1180	Si-O-Si stretch
1000~1100	1080	1030~1035	1070**)	1168~1076	Si-O-Si, stretch
950	—	—	⇒ 925~ 950	920~ 950	-Si 変角 -OH, -OH...O
800	800~ 810	800~ 815	800~ 810	790~ 800	Si-O-Si stretch
420~ 450	428~ 440	425~ 440	425~ 440	425~ 440	Si-O-Si bend

*) 膜厚が大きいとはっきり検出される。

***) 含水量が増すと THFA (無水) の $1030\sim 35\text{ cm}^{-1}$ から 1070 cm^{-1} へ向って移動する。

⇒ THFA (無水) では現われず、THFA (含水) で始めて現われる。

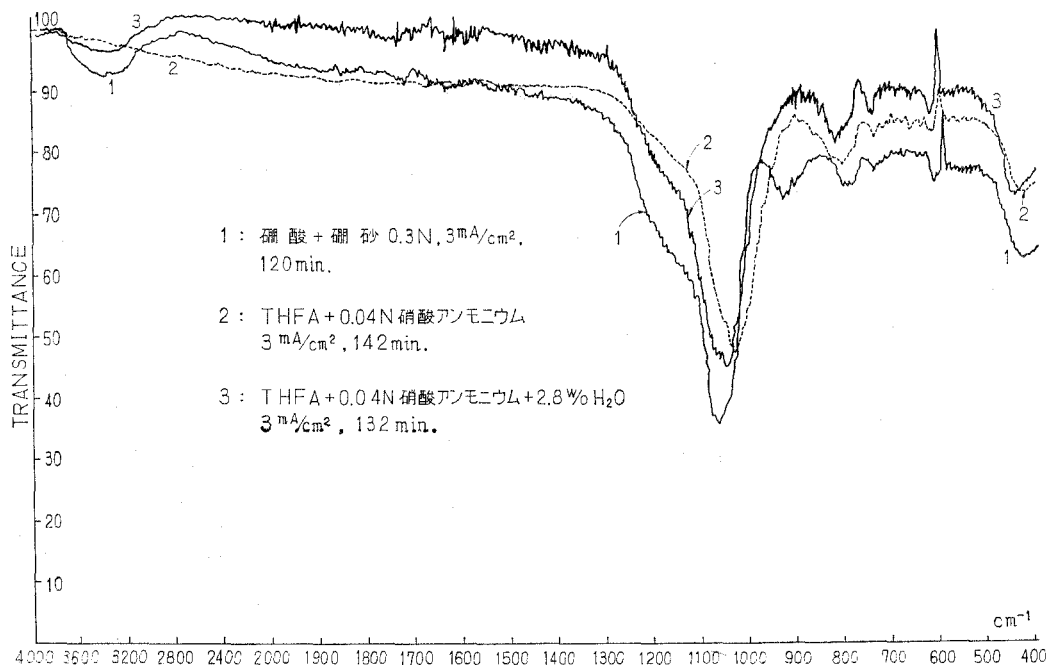


Fig. 2. 代表的な赤外呼吸特性

3400 cm⁻¹ の極めてブロードな吸収帯は、膜厚増大と共に吸収強度が増大し、150°C で数時間乾燥処理しても強度にわずかの減少のみみられるだけであった。この吸収帯は水酸基によるものであるが、膜表面に吸着した吸収種によるものとすれば、観測されただけの吸収強度を示すためには表面密度が極めて高くなければならず、恐らく Si 表面密度以上に達するであろう。以上のことを考慮すると、この吸収帯は膜表面に吸着した水によるものではなく、膜成長中に内部に入り込んだ水又は水酸基によるものと考えられる。

次に、950 cm⁻¹ 付近の吸収帯は、-OH 又は -OH...O (水素結合) の deformation vibration によると考えられるが、-SiH₃, -SiH₂- の変角振動もまたこの領域にある⁸⁾ので、両方とも存在するものと考えてのが妥当であろう。1640 cm⁻¹ 吸収帯は、3400 cm⁻¹ 吸収帯の強度がかなり強い時のみ、はっきりと現われるので、自由 -OH(H₂O) による変角振動と考えられる⁷⁾。この吸収

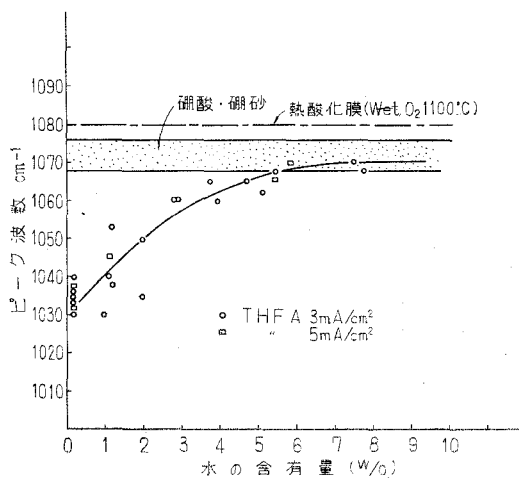


Fig. 3. THFA 中の含有量による Si-O 逆対称伸縮振動帯のピーク波数の変化

帯は、150°Cで乾燥処理(数時間)しても全く変化しないことから、膜内部へとり残された水によるものであろう。1450 cm⁻¹吸収帯は含水量 7.5~7.8 w/o THFA による酸化膜(290 min, 294 min)にのみはっきりと現われた。硼酸+硼砂には認められない。これは、-CH₃, -CH₂の変角振動によるものと考えられるが、炭素を含まない硼酸+硼砂によるより長時間酸化したもので比較する必要がある。

1-2 1000 cm⁻¹~1100 cm⁻¹の吸収帯

1000 cm⁻¹~1100 cm⁻¹の吸収帯の形は、酸化法によって異なる(Fig. 2 参照)。いずれも1200 cm⁻¹付近との重ね合わせとなっていると予想される。特に硼酸+硼砂では顕著である。

このことを、より定量的に考えるため、透過率を吸光度に変換したのが Fig. 4 である。

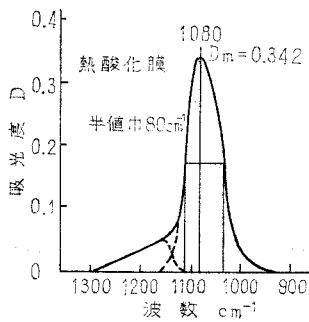


Fig. 4-1

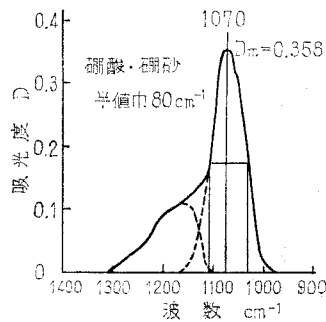


Fig. 4-2

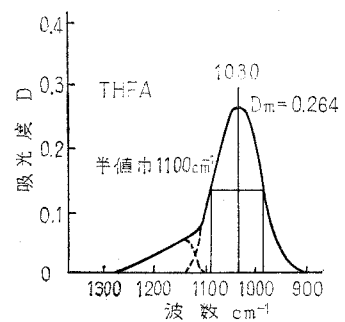


Fig. 4-3

吸光度は次式で定義される。

$$\text{吸光度} \quad D = -\log T \quad (1)$$

ここで、 T は透過率である。

吸光度には、加減性があるため⁹⁾、吸収帯が重なっても差を取ることによって吸収ピークを推定できる。

対称性のよい吸収帯は、Lorentz 曲線により、よく表わされる⁹⁾。

$$D = a^2/(\nu - \nu_0)^2 + b^2 \quad (2)$$

ここで、 ν_0 は吸収帯極大の波数、 a , b は定数である。吸収の最大値 D_m 、吸収帯の半値幅 $\Delta\nu$ 、吸収帯の面積 A は次の3式で表わされる。

$$D_m = a/b^2 \quad (3)$$

$$\Delta\nu = 2b \quad (4)$$

$$A = \pi a/b \quad (5)$$

Lorentz 曲線は、理論的には分子の周囲から与えられる影響は全く at random である場合に得られるものである⁹⁾。

Fig. 4-2 で、 1070 cm^{-1} 吸収帯は対称性よく描けるが、Fig. 4-3 では低周波側がしばみ、高周波側がふくらんだようになっていて対称性が良くない。熱酸化膜に対しても同様であるが、Fig. 4-3 と逆の傾向を示す。これらから、 1200 cm^{-1} 付近に対し次のことを仮定することによってうまく解釈できる。

Fig. 4-1 の熱酸化膜に対して、(i) 固有振動数 $1170\sim 1180\text{ cm}^{-1}$ および 1080 cm^{-1} の吸収種が極めて多量に存在する。(ii) 他にも種々の固有振動の吸収種が存在するが、 1030 cm^{-1} 付近の吸収種が多少多い。Fig. 4-2 の硼酸+硼砂による酸化膜に対して、(i) 固有振動数 $1160\sim 1180$ 及び 1070 cm^{-1} の吸収種が極めて多量に存在する。(ii) 他にも種々の固有振動数の吸収種がある。Fig. 4-3 に示す THFA+0.04 規定 NH_4NO_3 の電解液による酸化膜は、(i) 固有振動数 $1130\sim 1150\text{ cm}^{-1}$ と 1030 cm^{-1} の吸収種が極めて多量に存在する。(ii) 他に 1080 cm^{-1} 付近の吸収種が多少存在する。

以上のように、Fig. 4 の吸収帯は (i), (ii) の単なる重ね合わせであると解釈出来る。

SiO_2 が結晶化すると、 Si-O 逆対称伸縮振動帯の吸収ピーク波数は高周波側にあり、ほとんどが 1100 cm^{-1} 以上である⁴⁾。また、後述する電子線回折の結果 THFA による酸化膜に局部的結晶化が存在することが予想されるので、 $1140\sim 1170\text{ cm}^{-1}$ の吸収種は、局部的結晶化領域に存在するものと推察する。

1-3 酸化膜のステップエッチ

1-3-1 エッチング速度

膜厚は Fig. 7 を利用して推定した。エッチング液は、陽極酸化膜に対しては B_2 、熱酸化膜に対して B_1 を使用した。その結果を表-2 に示した。

P. F. Schmidt 等によれば、 0.2 NHF に対するエッチ速度は、水蒸気熱酸化膜 (1050°C) および KNO_2/THF 陽極酸化膜でそれぞれ $20\text{ \AA}/\text{min}$ および $190\text{ \AA}/\text{min}$ である。すなわち THFA 陽極酸化膜は約 10 倍のエッチ速度

を持つ、著者等の結果は、これにほぼ一致する。硼酸+硼砂のエッチ速度は THFA (無水) よりも約 3 倍大きく THFA (含水) よりも約 15 倍大きい。また、THFA (含水) 及び硼酸+硼砂の表面近くでのエッチ速度は、内部に比較すると大きな値を示す。特に THFA (含水) で顕著であった。P. F. Schmidt は、酸化膜中の H 濃度が増すとエッチ速度が増すと報告していることから判断すると、前回の報告³⁾に於いて、膜生成時間と共に膜中のプロトン濃度分布が高くなり、膜表面濃度が内部より高くなってやがて膜破壊を導き膜が歪み有孔性なると報告していたが、このことと合せて、膜表面層のエッチ速度が大きいことは妥当性がありそうである。

表-2 エッチ速度の比較

エッチ液 B_1	THFA (無水) $\sim 100\text{ \AA}/\text{min}$
	" (含水) $\sim 500\text{ \AA}/\text{min}$
	硼酸+硼砂 $\sim 1500\sim 1800\text{ \AA}/\text{min}$
エッチ液 B_2	THFA (無水) $\sim 4000\text{ \AA}/\text{min}$
	熱酸化膜 $\sim 400\sim 600\text{ \AA}/\text{min}$

1-3-2 陽極酸化膜の S-shift 曲線

陽極酸化膜に対して得られた代表的な S-shift 曲線を Fig. 5 に示し、その実測例を THFA +0.04 規定 NH_4NO_3 +5.5 w/o H_2O 電解液で生成した酸化膜について Fig. 6 に示す。

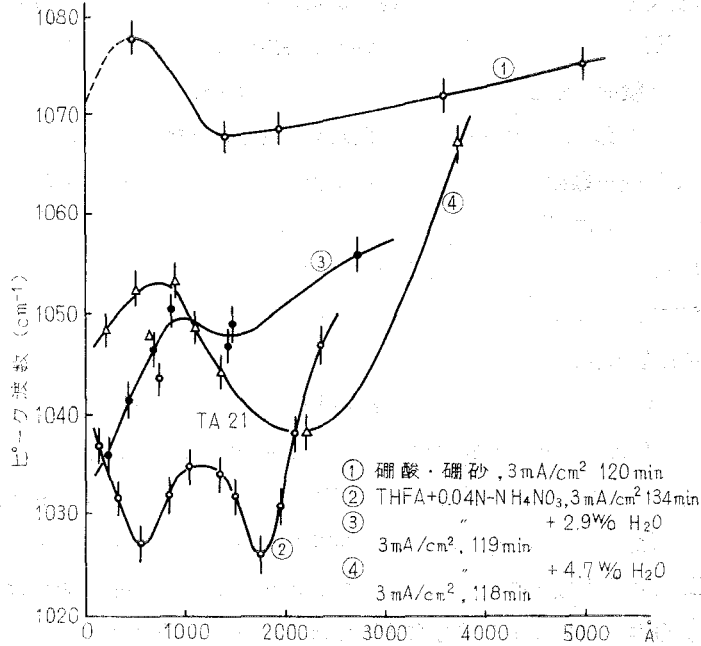


Fig. 5. 各電解液による酸化膜の S-shift 曲線

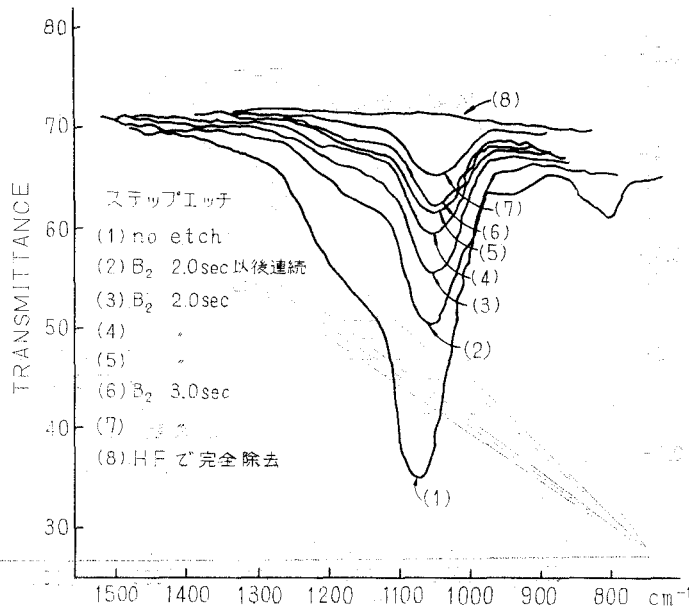


Fig. 6. THFA, 0.04 規定 NH_4NO_3 電解液で生成した酸化膜の S-shift 曲線

THFA の場合、膜厚が半分になると水酸基グループによる 3400 cm^{-1} 付近の吸収帯がほとんど消失していることから、水酸基は表面付近で高濃度であると考えられる。

硼酸+硼砂による S-shift 曲線は、すべて同じパターンを持ち、いずれも Si-SiO₂ 界面付近でピーク値が極大となり、界面の極く近傍で次第にピークは低周波側に移動する傾向を示している。一方、THFA による陽極酸化膜の S-shift 曲線では、3 通り位のパターンを持っている。E. Ritter¹⁰⁾ が実験的に示したところによると、SiO は 980 cm^{-1} 、Si₂O₃ は $1064\sim 1030\text{ cm}^{-1}$ 、SiO₂ は $1076\sim 1064$ に吸収ピークを持つ。すなわち、酸素含有量が増すほど高い波数ピークを持つ。したがって硼酸+硼砂の場合、Si-SiO₂ 界面から $500\sim 1000\text{ \AA}$ の領域は、ほぼ SiO₂ で占められ、それよりも表面に近いところは、より酸素含有量が少ないと考えられる。

THFA の場合は、膜が異なった相 (phase) に別れているように考えられる。表面近くで高波数側へ移動するのは、表面付近で高濃度の水酸基が存在するためと考えられる。

1-3-3 膜厚と吸光度の関係

Lambert の法則により、透過率 T は、 ℓ を膜厚として $T=e^{-a\ell}=1a^{-a\ell}$ で与えられるから、吸光度 D と a 、 ℓ の間は $D=a\cdot\ell$ が成立する。J. E. Deal¹³⁾ 等は、これを用いて熱酸化膜の $1000\sim 1100\text{ cm}^{-1}$ 吸収帯あるいは 800 cm^{-1} 吸収帯での a を求めている。 a は酸化膜固有の吸光係数であり、 D と ℓ は比例関係にあるので、赤外線を用いて D を求めると ℓ が解るのである。 a は、THFA (KNO₂) 陽極酸化膜の 1030 cm^{-1} で $0.95\sim 1.01\ \mu^{-1}$ 、熱酸化膜では約 $1.45\ \mu^{-1}$ と報告されている¹¹⁾。硼酸+硼砂による陽極酸化膜では $a=0.69\sim 0.76\ \mu^{-1}$ という値が著者等の実験結果より求められた。測定結果を Fig. 7 に示した。ただし、吸光度は基線法で求め、膜厚は、

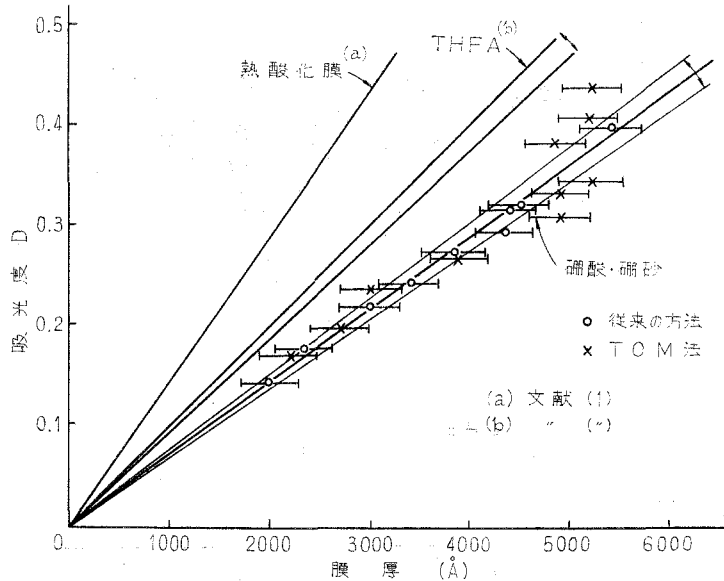


Fig. 7. 膜厚と吸光度の関係。

干渉微鏡で求めた、誤差は $\pm 300 \text{ \AA}$ である。

1-4 赤外線吸収による Si 酸化膜の構造に関する考察

Si 酸化膜は一般に非晶質系であるが、熱酸化膜は微量の結晶化領域を含むと云われている¹¹⁾。著者等が形成した酸化膜でも局所的な結晶化の存在を認めることができるが、大部分は規則性を全く含まない SiO_4 正四面体の三次元網から成っていると考えられる。

硼酸+硼砂および含水性 THFA による陽極酸化膜では、水酸基グループによる吸収が $3000 \sim 3700 \text{ cm}^{-1}$ 領域に現われている。

THFA では Si-O 逆対称伸縮振動帯は、含水量の増加と共に 1030 cm^{-1} から 1070 cm^{-1} へ移動し、以後変化しない傾向を示している。一方硼酸+硼砂は、80 w/o 以上の水を含むがピーク位置は 1070 cm^{-1} である。この帯域でのピーク波数、半値幅は膜の有効性、結合歪を示すと云われている⁶⁾。又酸素含有量の Si 含有量に対する比率によってピーク位置も変動する¹⁰⁾。(Fig. 8 参照) ピーク位置から、THFA (無水) は SiO よりもむしろ Si_2O_3 に近く、硼酸硼砂は SiO に近いと考えられる。しかし、THFA (含水) では、ピーク値が硼酸硼砂のものに近づき、遂には一致するので、O/Si 比だけがピーク値を決定すると結論づけることは出来ないと考えられる。膜中の水酸基もピーク値に影響を与えていると考えられる (Fig. 9)。

THFA (無水) では、Fig. 9(a) と (a) の結合が大部分で、他のものは極めて少ないであろう。

THFA (含水)、硼酸+硼砂では (c) と (d) の含有量が極めて多くある。ステップエッチの結果より、表面近くで -OH 濃度が高いことから、-OH の存在が極めて大きな影響を持っていることが推測される。このことは又、硼酸+硼砂のピーク値が 1070 cm^{-1} にあるのは、この水酸基によるものであると解釈できる。

$1000 \sim 1100 \text{ cm}^{-1}$ 吸収帯の半値幅は THFA が 110 cm^{-1} 、硼酸+硼砂が 80 cm^{-1} 、熱酸化膜

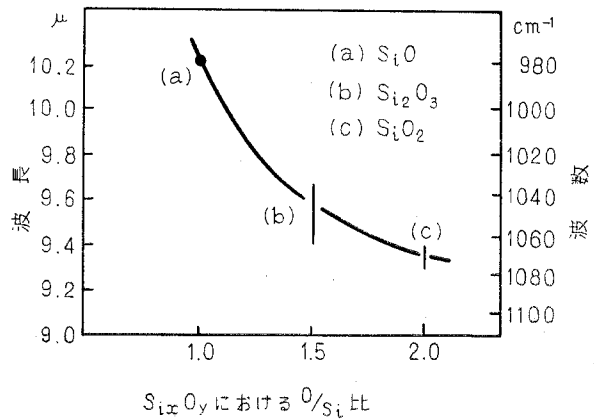


Fig. 8. Si_xO_y における O/Si 比とピーク波数との関係¹⁰⁾

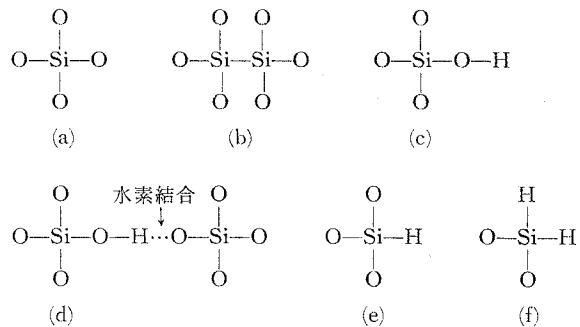


Fig. 9. 酸化膜中に存在する種々の結合

が 80 cm^{-1} である。吸光係数からは硼酸硼砂よりも THFA の方が膜はより密であると考えられる。これを考慮すると、陽極酸化膜は、ピーク値、半値幅からは必ずしも有孔性、結合歪と対応していると結論づけることはできない。硼酸+硼砂による膜のエッチ速度が THFA (無水) による膜より 10 倍大きいのは、水酸基の存在と、結合歪が原因と考えられる。水素の存在も結合歪を大きくするものと考えられる。

2. 電子線回折とその結果および考察

加速電圧 75 kV, 100 kV で透過法による制限視野回折で行なった。試料の酸化条件と結果を表-3 に示し、酸化膜の鏡像と回折パターンを写真-1~8 に示した。写真-7, 8 は、本研究以外の試料で、使用した電解液は THFA+2% NaNO_2 , 3 mA/cm^2 で、酸化時間はそれぞれ 10 min, 30 min である。

回折パターンは全てハローなリングで、電解液、水分、酸化時間等の相違による回折パターンの変化は認められない。写真上で明瞭でないが、フィルム上で 2~4 本の太いリングが認められ、特に写真-1 でそのリングが四本認められたので、面間隔を求め ASTM カードの二酸化 Si と比較したものを Fig. 10 に示した。この図から酸化膜の構造を判定するのは非常に難しいが、強いと言うなら α -クリストバライト或いは β -石英と思われる。顕微鏡による酸化膜の透過像を観ると、THFA で水分が少ないと均一で良質の膜を得るが、水分が多くなると次第に凹凸がついたり、穴があいたりする。水分が 2% 付近から無数の 0.1μ 位の穴や凹凸がつき

表-3 試料作製条件と回折パターン

(V: ハロー)

写 真	陽 極 酸 化 の 条 件				回 折 パター ン
	電 解 液	水 分 (w/o)	電 流 (mA/cm^2)	時 間 (min)	
	THFA+0.04 規定 $\text{NH}_4 \text{NO}_3$	0.19	5	72	V
	"	0.275	3	140	V
	"	0.30	3	106	V
	"	0.985	5	70	V
	"	1.0	3	180	V
	"	1.17	3	139	V
	"	1.94	3	148	V
	"	2.96	3	130	V
	"	3.96	3	120	V
	"	7.55	3	294	V
	硼 酸 + 硼 砂	—	3	60	V
	"	—	3	70	V
	"	—	3	70	V
	"	—	3	100	V

始め、それ以上水分を増加させても大きな変化はない。エッチングによって凹凸がつくということは、 0.1μ 位の大きさでエッチングされ易いところとされにくいところがあるということで、これは、酸化膜が 0.1μ 位の粒子に分かれていると考えるべきか、 0.1μ 位の距離で極部的に弱い所があると考えるべきか判然としないが、膜質が不均一になっていることは言える。写真-7と8は、これまで得られた多くの回折パターンで、かなり結晶化が進んだ構造のものとするべきか、又は薄膜作成時、エッチングによる反応熱により SiO_2 が結晶化したものか、あるいは、電子ビームの照射によって結晶化したものか明確ではないが、二つの写真で共通して云えることは、電解液が THFA に塩として 2% NaNO_2 を用い短時間の酸化を行なっていることと、膜の透過像が稿模様であることである。この点は、今後更に検討の余地がある。本回折で得られたパターンは全てハローなリングであり、膜構造はほとんど無定形と考えられるか、中にはいくらか結晶化していると考えられ、それは、 α -クリストバライトか又は、 β -石英と考えられる。

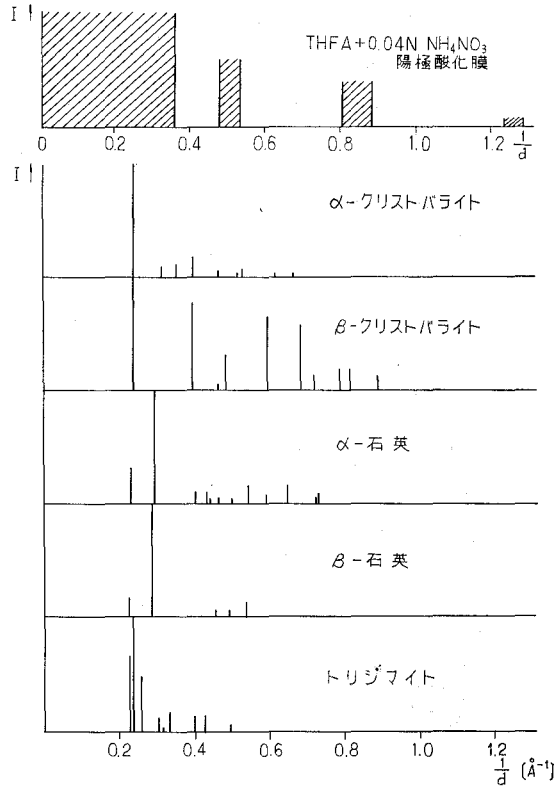


Fig. 10. 酸化膜と ASTM 値の面間隔 α の逆数の比較

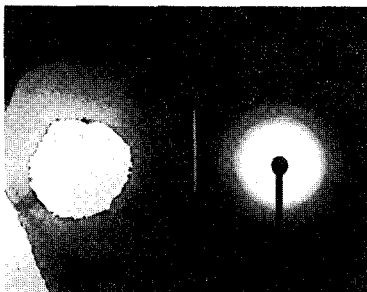


写真-1 THFA+0.04N-NH₄NO₃·0.19 w/o H₂O.
5 mA/cm², 72 min, 75 kV, I_p=60 mA, ×4300.

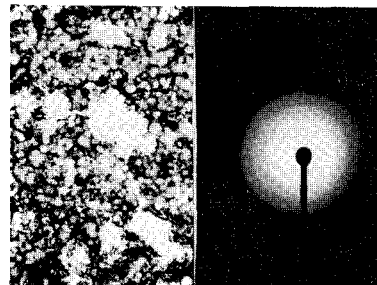
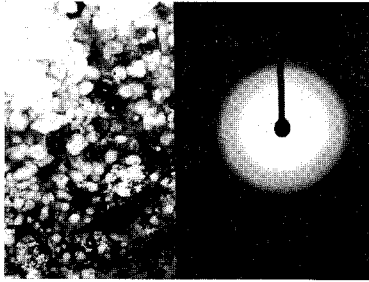
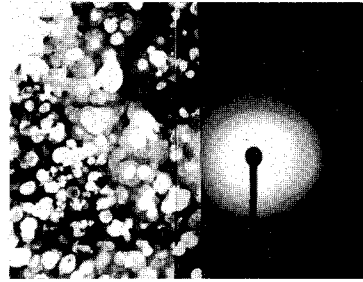


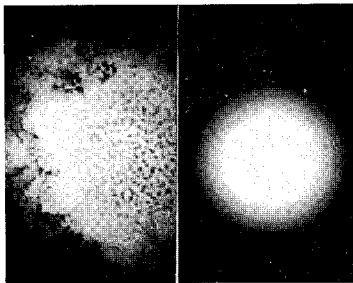
写真-2 THFA+0.04N-NH₄NO₃·1.9 w/o H₂O.
3 mA/cm², 148 min, 75 kV, I_p=110 mA, ×3200.



写真—3 THFA+0.04N-NH₄NO₃·
3.96 w/o H₂O.
3 mA/cm², 120 min, 75 kV,
×3200.



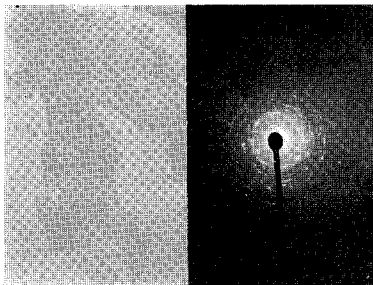
写真—4 THFA+0.04N-NH₄NO₃·
7.55 H₂O.
3 mA/cm², 75 kV, I_p=60 mA,
×4000.



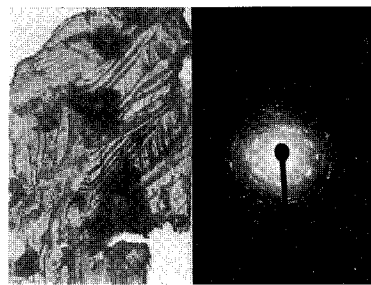
写真—5 硼酸+硼砂 (80 w/o H₂O)
3 mA/cm², 60 min, 75 kV, I_p=
85 mA, ×3500.



写真—6 硼酸+硼砂 (80 w/o H₂O)
3 mA/cm², 70 min, 100 kV, I_p=
85 mA, ×4200.



写真—7 THFA+2% NaNO₂.
3 mA/cm², 30 min, 75 kV, ×2000.



写真—8 THFA+2% NaNO₂.
3 mA/cm², 30 min, 75 kV, ×2000.

IV. 結 論

陽極酸化膜の構造評価を赤外線スペクトルと電子線回折で行なった。先ず、赤外吸収スペクトルによって、次の結果を得た。

先ず (i) 無水性電解液による酸化膜は水酸基グループの吸収が現われず、含水性 THFA および硼酸硼砂で生成された酸化膜は、膜中に存在すると考えられる水又は OH の吸収が現

われる。又、THFA 溶液中の含水量が多いほどエッチング速度が大きい結果を示す。

(ii) Si-O-Si 逆対称伸縮振動帯において THFA では吸収ピークが含水量の増加にともない高波数側へ移動し、硼酸硼砂の 1070 cm^{-1} と同じ値に達し、それ以上含水量が増しても変化しない。なおこの原因は、膜表面で高濃度分布している水酸基の存在によるものと考えられる。

(iii) S-shift 曲線から硼酸+硼砂の場合 Si-SiO₂ 界面付近はほぼ SiO₂ で占められ、表面付近はより酸素含有量が少なくなっていると考えられ、THFA では膜が異なった phase に別れているように考えられる。しかし、各電解液によって生成された酸化膜の全ての S-shift 曲線が膜表面で再び高波数側へ shift しているのは、膜表面に存在している OH 基に原因していると考えられる。以上、(ii)、(iii) から 1100 cm^{-1} 付近のピーク波数は O/Si 比だけでなく、膜中の OH 基濃度を考慮に入れて決定しなければならないと考える。 $1000\sim 1100\text{ cm}^{-1}$ の吸収帯の吸収係数は硼酸硼砂で $0.69\sim 0.76\text{ cm}^{-1}$ であり、THFA、熱酸化膜のものよりもかなり小さい。以上、酸化膜中の OH グループは赤外線吸収特性に大きな影響を示すので酸化膜中の OH 分布をより詳細に調べることにより陽極酸化生成のメカニズムを考察する大きな助けとなるであろう。

次に電子線回折の結果、膜構造は全体的に無定形であり局所的に結晶化の進んだと考えられるパターンを得たが、SiO₂ の薄膜作製は非常に困難で先ず膜作製技術を完全にしてからより微細な部分の回折パターンを得なければならず現段階ではまだ結論は出せない。

(昭 47. 5. 20 受理)

文 献

- 1) S. W. Ing: J. Electrochem. Soc., **109**, p. 221 (1962).
- 2) M. M. Atalla et al: BSTJ, **38**, p. 749 (1959).
- 3) 井上・南条・野村・原: 室工大研報 (理工編), **7** (1), p. 37.
- 4) 半導研究振興会編: 半導体研究 3. “トランジスタと IC のパッシベーション”, 産報, p. 40 (1967).
- 5) J. Kleler: J. Electrochem. Soc., **112** (5), p. 503 (1965).
- 6) W. A. Pliskin et al: J. Electrochem. Soc., **112** (10), p. 1013 (1965).
- 7) S. Yamazaki et al: Surface science, **7**, p. 68 (1967).
- 8) 島内武彦他編: 赤外線吸収スペクトル. 一理論と応用一, 化学の領域増刊 45 号, p. 128, 南江堂.
- 9) 日本化学会編: 実験化学講座 続 10. “赤外線吸収スペクトル”, p. 306, 丸善.
- 10) K. Sato and M. Shibata: J. Phys. Soc. Japan., **21** (6), p. 1088 (1966).
- 11) P. F. Schmidt and M. J. Rand: Solid State Comm. **4**, p. 169 (1966).
- 12) P. F. Schmidt et al: J. Electrochem. Soc., **118** (2), p. 325 (1971).
- 13) J. E. Deal et al: ibid, **115** (3), p. 326 (1968).



亜鉛単結晶電極の電極挙動

上田 勇治・神山 義孝

The Electrode Behavior of Zinc Single Crystal

Yuji Ueda and Yoshitaka Koyama

Abstract

There are remarkable differences in the electrode behavior between the metals having large exchange current densities, such as zinc and the metals having low exchange current densities, such as nickel and iron. We carried out to obtain the information of the anodic and cathodic behavior on the main crystal planes of zinc single crystal. The solution used was 0.5 M in ZnCl_2 and 0.1 M in HCl.

From the current-potential plots for the initial stages of the dissolution and deposition overvoltages on the crystal planes of different orientation were found to be in the order $(0001) > (11\bar{2}0), (10\bar{1}0)$.

The morphological aspects of the cathodic deposition by microscope observation at the constant current densities was affected by the changes in the current densities and temperature.

1. はじめに

一般に亜鉛のような低融点金属は大きな交換電流密度をもち、ニッケル、鉄などのような交換電流密度の小さな高融点金属とは、液相界面における電気化学的挙動に著しい差異を生ずると云われている^{1),2)}。しかし、その過程を詳細に検討するためには、電極表面の均一性、すなわち格子欠陥の少ない結晶方位の揃った格子面であることが望ましいが、従来、亜鉛電極に関する研究は多結晶体を用いたものがほとんどであり、単結晶体を用いたものは極めて少ない³⁾。したがって、ここでは Bridgeman 法により作成した亜鉛単結晶について、その主要面である (0001) , $(11\bar{2}0)$, $(10\bar{1}0)$ 面を切出し、その結晶面の違いにより、アノード・カソード分極特性にいかなる違いを生ずるか、また、交換電流密度の大きな金属とはどのような差違を生ずるかについて調べるため電位-電流曲線を測定した。同時にカソード分極時における亜鉛電析形態の結晶学的特徴を検討するため光学顕微鏡を用いて行なった。

2. 試料の準備と実験方法

2.1 亜鉛単結晶の作成

単結晶の作成は、一般的な方法である Bridgeman 法によった。まず、市販の純度 99.9%

の亜鉛を硬質ガラス（パイレックス）に封入し、ガラス内の真空度を 10^{-3} mm/Hg に保ち封じた。これを、Fig. 1 のような温度勾配をもち設定温度 450°C に保った電気炉中を一定速度 3.6 cm/hr で降下させ結晶化させた。このようにして長さ 6 cm 太さ 1 cm 程度の棒状の単結晶を作り、これを適当に切断し、表面の加工層部を充分に除去するため Cr_2O_3 100 g/l, H_2SO_4 2 g/l の化学研摩液に浸漬し、顕微鏡埋込み樹脂で被覆し試料とした。

2.2 試料結晶の方位決定

作成した亜鉛単結晶の方位決定は、X線背面ラウエ法と腐食像の光学的観察との両者によった。X線回折は、ターゲットとしてタングステン管球を用い、管電圧 30 kV 電流 20 mA で $1\sim 2$ 時間露出させた。試料とフィルムとの間隔はすべて 3 cm 一定とした。その回折写真は Fig. 2 であり、これをグレニガー図表を用い方位判定を行なった。特にフィルターは使用しなかった。

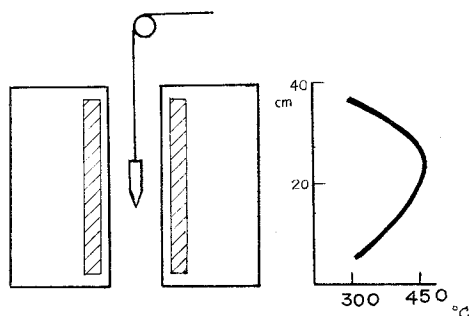
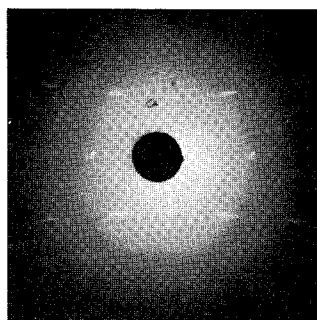
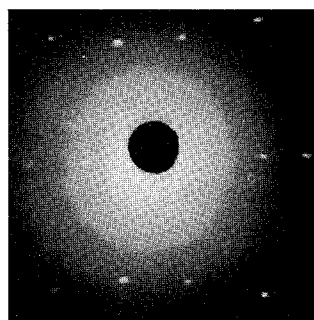


Fig. 1. Gradient of temperature in furnace.



(a) (1120)



(b) (10 $\bar{1}$ 0)

Fig. 2. Laue photograph of zinc single crystal.

2.3 電解槽および電解液

電解槽は 500 cc の広口ビンを用い、これに、不活性ガスである窒素を導入し溶存酸素と置換することにより酸素除去用のコックを取り付けた。ゴム栓は水酸ナトリウム液で煮沸し塩酸で処理し使用した。対極には白金線を使用し、これをガラスフィルターで覆い用いた。

使用した電解液は不純物の混入防止と系をできるだけ単純化させるため、 ZnCl_2 0.5 Mol, HCl 0.1 Mol とした。水はイオン交換樹脂と通し $500 \times 10^4 \Omega$ cm 以上としたものを更に蒸溜し使用した。

2.4 測定法

i) 電位-電流曲線：分極特性の測定は、ポテンシオスタットを用い、定電位法により測定した。カソード分極の測定においては、試料面への電析の影響を除去するため、一点測定する毎に、試料の表面を化学研磨し、電析物を溶解させ電位を測定した。

ii) 単極電位の時間的变化：100 Vの直流電源に一定の高抵抗をシリーズに接続し、定電流法により電位変化を調べた。

iii) 溶液抵抗の測定：上記の電流通過時の電位の測定値には、試料と照合電極間の溶液抵抗Rによる電圧降下としてRIが含まれている。よってこの抵抗分を除いて考察したいため、50 Hzの矩形パルスを用い電圧の立上り、立下りより抵抗分を測定した。これを Fig. 3 に示した。

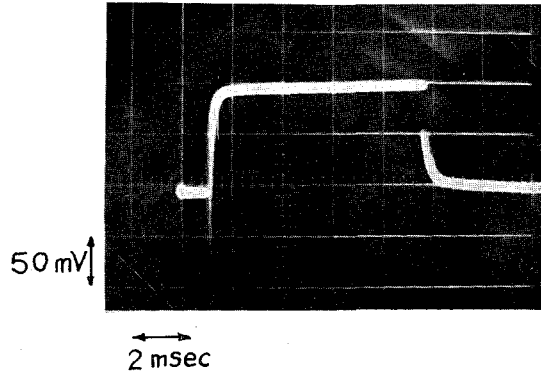


Fig. 3. Oscillographic recording of potential dependence on time at 4 mA/cm².

3. 実験結果および考察

3.1 アノード・カソード分極特性

i) 酸素溶存中における分極特性の温度依存性

電解液に酸素の溶存している普通の状態での分極特性をまず最初に検討した。Fig. 4には、(0001)面を用い、電解液温度を0°C、20°C、60°Cと変化させて測定した結果を示した。この測定から低電流密度の方、すなわち20 mA/cm²以下の分極特性で電位-電流関係はある程度指数関数的であり、いく分活性化段階による律速過程が支配的でないと思われるが、この実験結果からのみではそれを確実に断定することはむずかしい。温度を増加させた場合は、電位-電流の関係は同様な傾向で変化し、一定電位でより電流を増加させる傾向を示し予想と一致する。

ii) 酸素溶存中における分極特性の結晶面の変化

分極時の特性が結晶面の影響を受けるということは、少なくともこの過程の律速段階が抵抗律速あるいは濃度拡散にあるのではなく、活性化あるいは、結晶化(カソード)の過程にあるということになる。もし活性化の段階が支配的であるとするならば、各結晶面の差異は電子の仕事関数に違いを生じさせるから、電位-電流曲線にも当然違いを生ずるであろうと考え実験を行なった。亜鉛はhcp構造をとるため、その主要なclosed packな面は(0001)、(11 $\bar{2}$ 0)、(10 $\bar{1}$ 0)であり、面密度もこの順であるが、Fig. 5に示すように(0001)面とは僅かに差異があ

るようにも見受けられるが、実験においてはバラツキが多く再現性の乏しいものであった。したがって、下記のように、不活性ガスである窒素を導入することにより溶存酸素と置換し、液中の酸化過程の影響をできるだけ微少にするよう試みた。

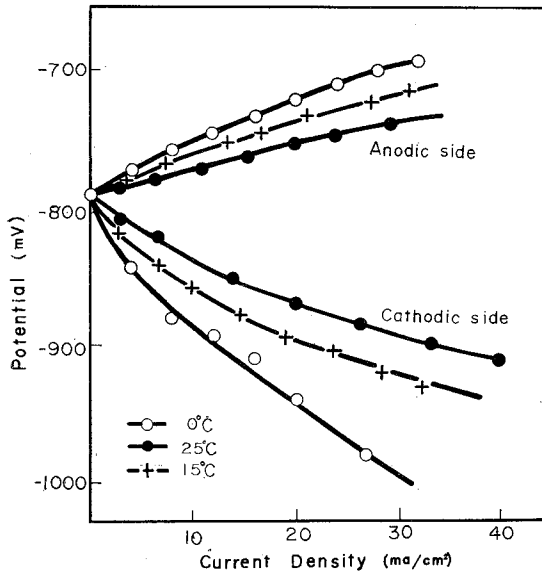


Fig. 4. Anodic and cathodic quasi-steady overvoltages on zinc single crystal under different temperature in the air; crystal plane (0001).

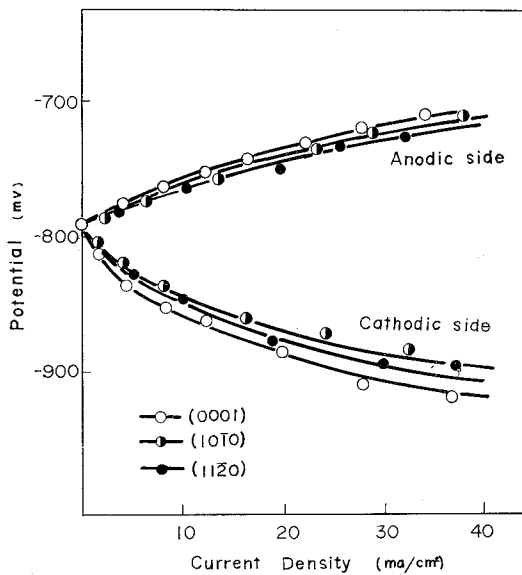


Fig. 5. Anodic and cathodic quasi-steady overvoltage on differently oriented planes of zinc single crystal in the air at 15°C.

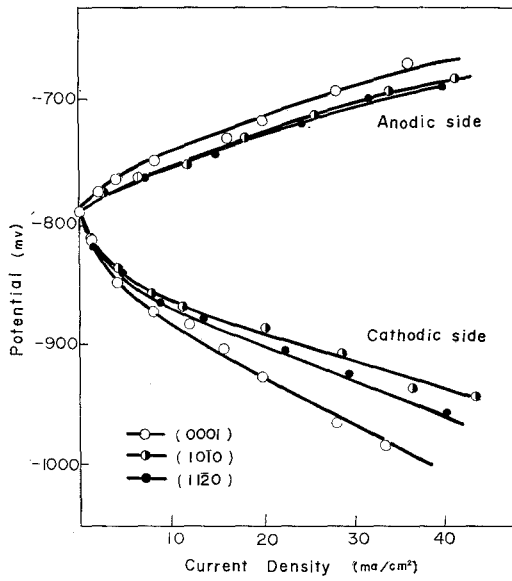


Fig. 6.
Anodic and cathodic quasisteady overvoltages on different planes of zinc single crystal in an atmosphere of nitrogen at 0°C.

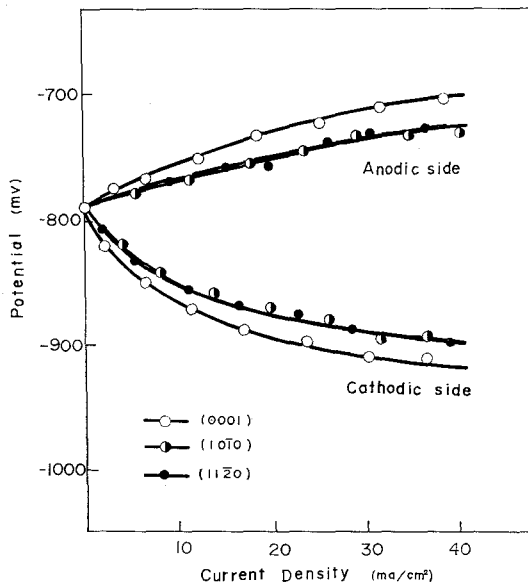


Fig. 7.
Anodic and cathodic quasi-steady overvoltages on different planes of zinc single crystal in an atmosphere of nitrogen at 20°C.

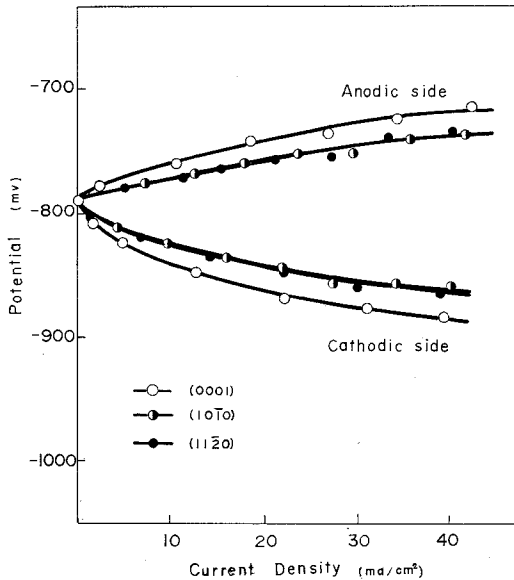


Fig. 8. Anodic and cathodic quasi-steady overvoltages on different planes of zinc single crystal in an atmosphere of nitrogen at 60°C.

iii) 窒素雰囲気中における分極特性の結晶面依存性

Fig. 6~Fig. 8 には溶存酸素を窒素ガスで置換した系での結晶面の差異による分極特性を各温度で示した。この系では、すべての場合に、前述の酸素溶存中の結果より明瞭に結晶面の差異を観測し得た。一定電流密度のもとで、hcp 構造の最稠密面 (0001) 面で過電圧の絶対値が最も大きく、(11 $\bar{2}$ 0) 面および (10 $\bar{1}$ 0) ではほとんど差異がない結果を得た。温度の高い方の実験においては、アノード・カソード特性はかなり対称性のある結果が見られた。窒素雰囲気の実験は、かなり再現性のよい値を示した。

3.2 電位の時間変化

分極電位の時間的変化を定電流条件のもとで測定した。試料の表面状態は分極により時間的に変化し、通過電流密度の値を変化させていることも予想され⁹⁾、たとえば、表面積がアノード分極時にはエッチピット、カソード分極には、ピラミッド結晶などの成長により実際の電流密度がこれよりも小さいものであることもあり得るわけでその経時変化の様子を Fig. 9 に示した。しかし、表面積の変化を考慮すると、電流密度は減少することになるから、電位はカソード測では増加、アノード測では減少の傾向を示すべきであるが、この結果は逆の傾向で、このように考えることはできず、むしろ、時間の経過とともに試片の表面状態がより不活性に

になったとでも考えた方が理解しやすいのではないかと思う。先程の分極特性の測定値は、この時間経過のある程度経った安定した部分の測定値を示したものであった。結晶面による差異は特に顕著に見られなかった。

3.3 溶液抵抗の測定

測定電位には溶液抵抗による抵抗過電圧 V が含まれている筈であり、電流通過時には RI で与えられるから $V-I$ は直線の関係が得られる筈である。これを Fig. 10 に示した。これはパルスの減衰部より求めた値であり、勾配から R の値を求めると $R=10 \Omega$ 位の数値になる。

3.4 カソード分極時の表面状態の観察

i) (0001) 結晶面における場合

実験は電流密度を $1 \text{ mA/cm}^2 \sim 100 \text{ mA/cm}^2$ と変化させた場合と温度を 0°C , 40°C との二通りの場合について溶存酸素中で行なった。この時、膜厚は $1000 \text{ \AA} \sim 1 \mu$ に相当する通過電気量で行なった。Fig. 11 (a) は下地基板の (0001) 面の影響を強く受けた (0001) 面特有の晶壁と階段的生長の様子を示している。ここで、電流密度を増加すると (c) に示す如く晶壁が小さく、乱れてくる傾向を示す。温度を増加した場合もやはり同様の傾向を示し、これは (b), (d) に示した。

ii) $(10\bar{1}0)$ 結晶面における場合

$(10\bar{1}0)$ 面への電析の状態も、やはり下地基板の影響を強く受け Fig. 12 に示すような晶壁と ridge 構造⁵⁾ の状態のものが見られた。電流密度、温度を変化させた場合やはり晶壁が乱れてくる傾向を示した。

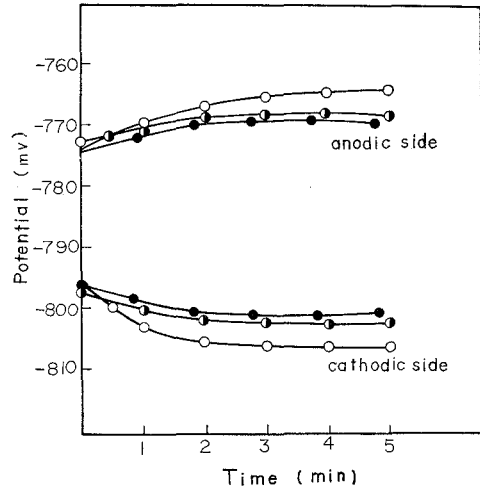


Fig. 9. Change of overvoltage with time at 4 mA/cm^2 ; crystal plane (0001).

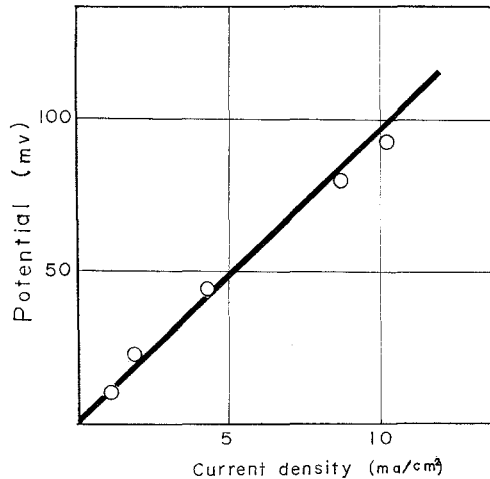
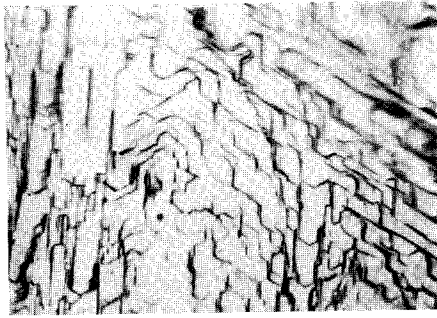
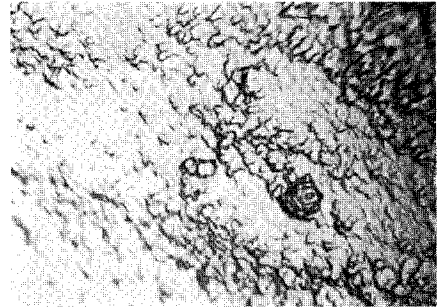
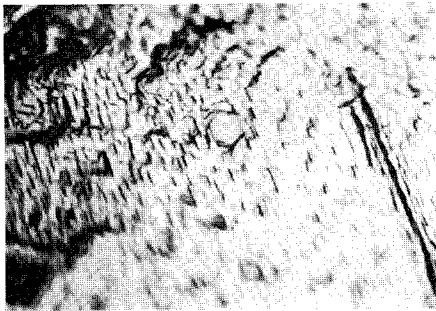
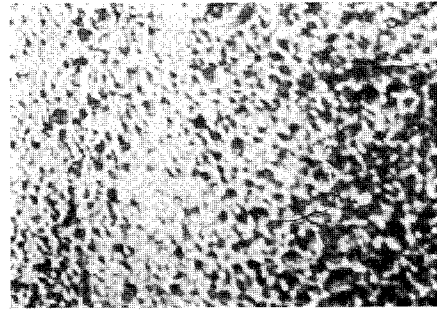
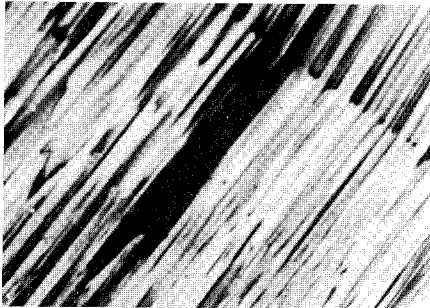
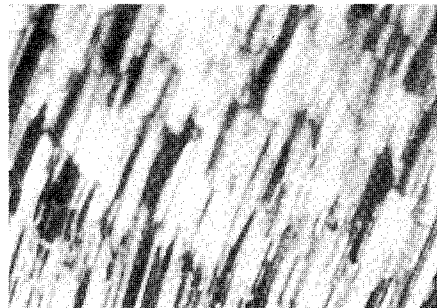
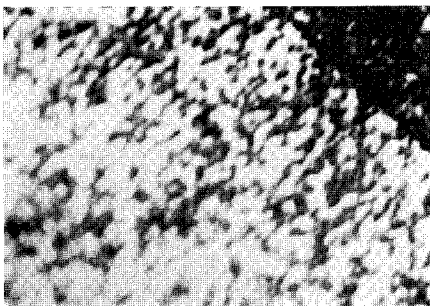
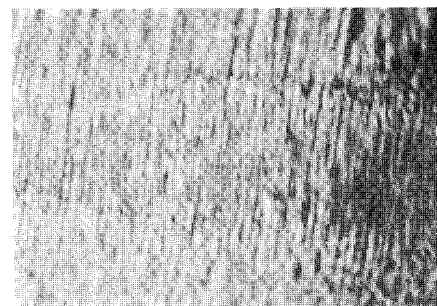


Fig. 10. Resistance polarization plotted as function of current density.

(a) 5 mA/cm², 0°C(b) 5 mA/cm², 40°C(c) 20 mA/cm², 0°C(d) 20 mA/cm², 40°C**Fig. 11.** Morphological aspects of electrodeposits on (0001) surface ($\times 600$).(a) 5 mA/cm², 0°C(b) 5 mA/cm², 40°C(c) 20 mA/cm², 0°C(d) 20 mA/cm², 40°C**Fig. 12.** Morphological aspects of electrodeposits on (10 $\bar{1}$ 0) surface ($\times 600$).

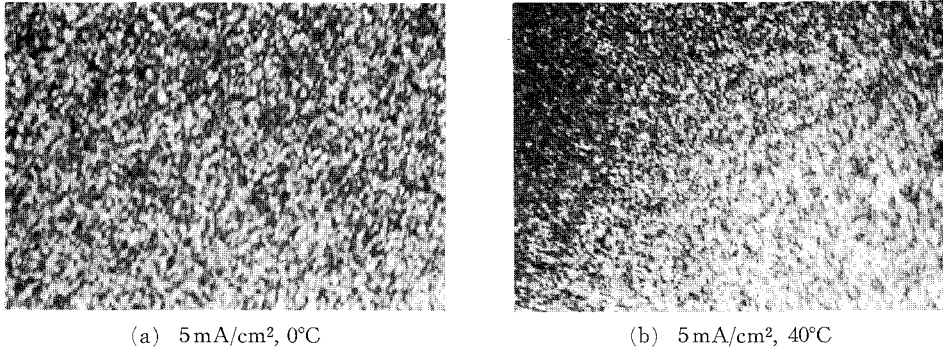


Fig. 13. Morphological aspects of electrodeposits on (1120) surface ($\times 600$).

iii) $(1\bar{2}10)$ 結晶面における場合

この結晶面は対称性のよくない closed pack 面なので、このような電析構造を示すものと思われる。この場合は電流密度を変化させても同様な形状を示した。以上の実験はすべて溶存酸素中で行なったが窒素置換の結果も同様の状態であった。

4. 結 言

低融点金属である亜鉛の単結晶に関して、アノード・カソード分極特性を測定し、その溶液界面での反応の律速過程および結晶面による依存性、カソード分極時の顕微鏡観察などを行なった。

この溶液の場合、カソード・アノード分極時の測定において結晶面による差異を認め得た。すなわち、亜鉛の最稠密面 (0001) が一定電流密度で最も過電圧が高く、 (1210) 、 $(10\bar{1}0)$ では殆んど差は見られなかった。この傾向は各温度で同様であった。

結晶面の差異により電位—電流曲線に違いを生じたことは、拡散および抵抗律速ではなく、ある程度活性化の過程が律速段階になっているものと思われる。

カソードでの電析状態は、低融点金属の特徴である低電流密度での核発生のようなものを見ることは難かしく⁹⁾、電析面は電析時の通過電流密度や温度の影響をかなり敏感に受けて析出する様子が観察された。

(昭 47. 5. 20 受理)

文 献

- 1) E. H. Lyon, Jr.: F. Electrochem. Soc. **101**, 410 (1954).
- 2) R. Piontelli, G. Poli, G. Serravalle.: "Transaction of the Symposium on Electrode processes p. 67 (1961) E. Yeagered Wiley, New York.
- 3) J. M. Keen and J. P. G. Farr: J. Electrochem Soc., **109**, 668 (1962).
- 4) A. Damjanovic, T. H. V. Setty and J. O'M Bockris: J. Electrochem. Soc., **113**, 429 (1966).
- 5) S. CBarnes, G. G. Sotorey and H. J. Pick: Electrochim Acta **2**, 165 (1960).
- 6) Y. Ueda: Japan J. Appl. Phys. **8**, 1269 (1969).



ニッケル電着薄膜の結晶構造

上田 勇治・午角 劭

Structure of Nickel Films Electrodeposited on Copper Single Crystal

Yuji Ueda and Thikara Gokaku

Abstract

Reflection and transmission method of electron diffraction was used to study the film structure of nickel electrodeposited from the sulphate bath on electropolished (100), (110) and (111) planes of copper single crystal. Electrodeposition was carried out under varying condition of deposit thickness and current density at the constant temperature.

Twin structure in the films was observed on the (110) planes in agreement with previous report, but in the present experiments, the single crystal growth of the films were observed at the larger current density, and observed on (100), (111) planes of copper.

1. ま え が き

一般に、電着薄膜の結晶成長は素地金属面の結晶学的性質に強く支配される。しかしながら、従来、電着膜に関する研究は、多結晶基板を用いたものが多く、これは薄膜生成に関する微視的現象を知る上には不適當なことが多く、素地金属面の均一な条件、すなわち格子欠陥のできるだけ少ない単結晶面が必要とされる。したがって、我々は回転降下 Bridgeman 法によって作成した銅単結晶を用いてニッケルを電析させ、その薄膜の結晶構造を調べた。

従来、Cochrane ら¹⁾の研究によると (110) 銅単結晶面にニッケル電着膜を充分小さい低電流密度で析出させ、 0.3 mA/cm^2 では無方位配列、 0.025 mA/cm^2 では単結晶膜を生成し、 60 \AA 以上の膜厚では (111) 面の反復双晶構造の異常斑点、双晶層の存在を予想するストリーキングの発生を電子線回折の実験から言及している。著者らの実験によると、(110) 面上の析出においては (111) 面の双晶構造の異常斑点と見做される同様の結果を得るがエピタキシャル性の得られる電流密度は 0.3 mA/cm^2 でも見られ、彼らよりも高い電流密度で析出させた場合でも単結晶性を示す明瞭な Laue spots を観測した。また未だ殆んど報告のない²⁾ (100), (111) 結晶面に関しても反射法電子線回折にて明瞭な回折点を得、素地金属と一定の関係を有する方位配列を認め得た。また素地金属である銅の影響を除去するため銅を溶解させ³⁾、ニッケル薄膜のみを取り出し、透過法電子線回折によりその構造を観測した。

2. 試料の作成と実験方法

2.1 銅単結晶の作製

銅単結晶は概略図 Fig. 1 に示したような Bridgeman 法を改良した方法によって作成した。まず、電気炉 (シリコニット発熱体) の温度を約 1150°C 一定に保ち、この中に図に示した如くの磁製管を導入し、これを拡散ポンプを使用することにより 10^{-4} torr の真空度に保った。次にこの管中を試料の銅を含入した炭素ルツボを降下速度 2.1 cm/hr 一定炭速度で回転させながら落下させ結晶化させた。使用した銅は純度 99.999% の市販電解銅を用い、一本につき約 90 g 位の大きさのものを作成した。

2.2 表面処理

このようにして作成した銅単結晶を出来るだけ歪の入らぬように切断し、これを機械的に研磨した後、 H_2SO_4 , HNO_3 , HCl , H_2O の化学研磨液で数 mm 程度溶解させ、次に、 H_2PO_4 50% の電解液中で定電位法により電解研磨をほどこし、X 線回折判定のための試料とした。

2.2 試料結晶面の判定と X 線回折

結晶面の判定は試料が厚く大きいため、背面反射ラウエ法を用いることにした。したがって、連続 X 線が必要となるため、ターゲットとしてタングステン管球を用いた。使用した管電圧、管電流は 30 kV, 20 mA で 1~2 時間露出させた。また短波長の X 線入射により、Cu 試料から放射される CuK 蛍光 X 線によるためフィルム面へのかぶりの強度を減少させるため⁴⁾、フィルムの前面に家庭用アルミ箔を数枚置きフィルター代りに使用した。試料とフィルムとの間隔はすべて 3 cm 一定に保った。使用した試料の X 線回折写真は Fig. 2 に示した。

2.4 ニッケル電着液

ニッケル電着液は添加物の影響と最小限にするため、極めて初歩的、単純な組成のものを使用した。これを Table 1 に記した。電流密度は $0.1\sim 10\text{ mA/cm}^2$ であった。電着を行なう前

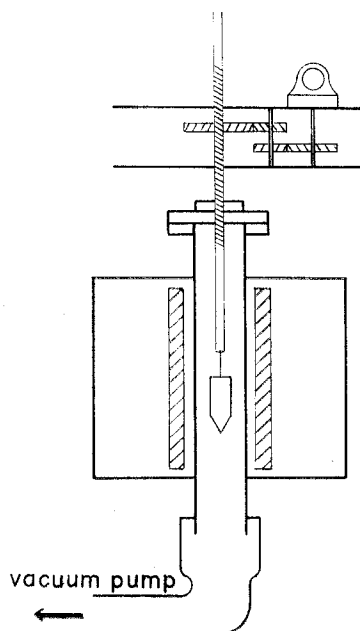


Fig. 1. Furnace used for copper single crystal growth.

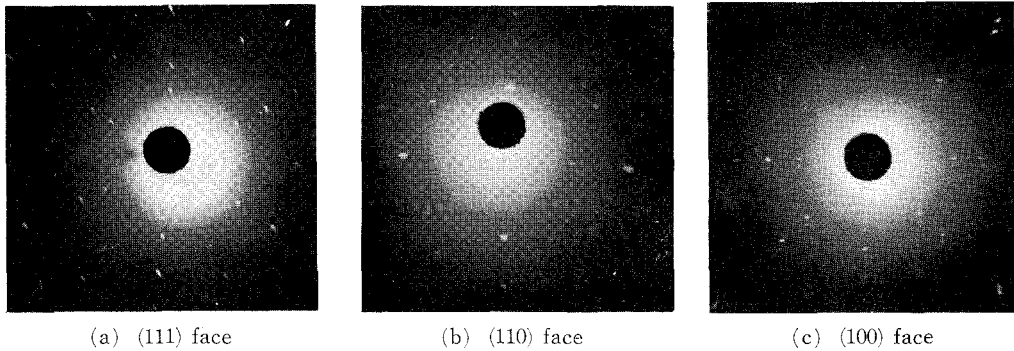


Fig. 2. Laue photograph of copper single crystal.

に NaOH 5% 溶液で電解脱脂を行なったが、前電解は特に行なわなかった。対極としては白金極を用い、溶存酸素中で攪拌を行わずに実験した。ここで記した膜厚は電気量からの換算であり、実際の膜厚はこれより低いものと推定される。

2.5 電子線回折

電子線は物質との相互作用が強く、電子による散乱能(回折波振幅/入射波振幅)が X 線と比較するとき

10^4 倍も大きいため、薄膜の構造を調べるには最適であり、反射法回折及び透過法にて行なった。電子線回折装置はカメラ長さが約 208 mm, 加速電圧 50 kV で使用した。また、格子定数の測定のため金箔の回折像を同時に測定し比較補正した。電子線の入射方向に関しては、素地基板の銅単結晶の方位について記すことにした。

原子面の間隔の計算法に関しては、カメラ長さを L 回折像の中心から回折点までの距離を R としたとき $R = L \tan 2\theta$ の関係と Bragg の式 $n\lambda = 2d \sin \theta$ を使って求まる $d = n\lambda L/R$ により d を算出した。

3. 実験結果と考察

3.1 銅 (100) 面への電析

X 線回折で判定した銅 (100) 単結晶面に対する電子回折像は Fig. 3 (a) に示した如くであり、(100) 面を特徴づける斑点が見受けられ、また、表面の平滑性を示すと思われる線も観察された。同時に、Fig. 3 (b) に示したように菊地線も見られた。したがって、使用した単結晶はかなり格子欠陥の少ないものと思われる。

Fig. 4 はこの結晶面に電流密度 $0.1 \sim 10 \text{ mA/cm}^2$ でニッケルを電析させたもので、電子線の入射方向は $\langle 110 \rangle$ からである。a) では素地基板銅の (100) 面と同様のラウエ斑点が観測され

Table 1. Condition of electro-deposition

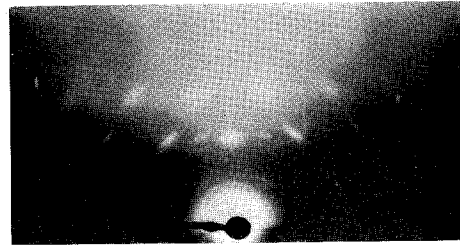
	Condition
NiSO ₄ ·7 H ₂ O	140 g/l
NaCl	3 g/l
H ₃ BO ₃	6 g/l
Current density	0.1~10 mA/cm ²
Temperature	0~70°C

明らかに素地金属の影響を受けた方位配列をとることがわかる。我々の実験によると、電流密度 10 mA/cm^2 位までは方位配列を示し、 10 mA/cm^2 位まで電流密度を増加させていくと多結晶性を示す ring が現われ始めてくるようである。

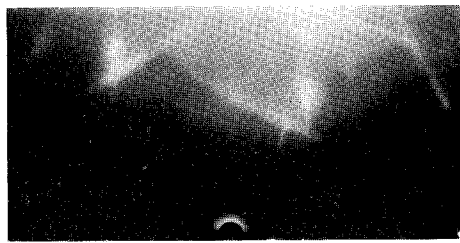
また、膜厚に関しては 1000 \AA (5 mA/cm^2 以上の場合) より厚くなるにつれて多結晶してくる傾向がある。低電流密度 0.1 mA/cm^2 以下では電着されにくく、電子回折像も 1000 \AA ではラウエ斑点がランダム化してくる。これを (c) に示した。

従来 (100) 単結晶面に対するニッケル電着の研究は Finch²⁾ の実験があり、彼らは 2 mA/cm^2 の電着条件のもとで実験を行っており、この電流密度では我々と同様の結果を示している。

既に知られているように、銅の格子間隔は $a=3.60 \text{ \AA}$ 、ニッケルでは f.c.c 構造の場合 $a=3.52 \text{ \AA}$ であるが、この反射電子線回折の実験から求めた値はニッケルに近い値を示した。透過法の回折写真は Fig. 5 に示した。

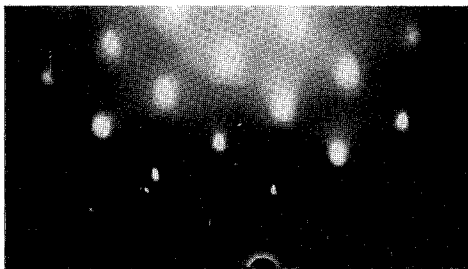
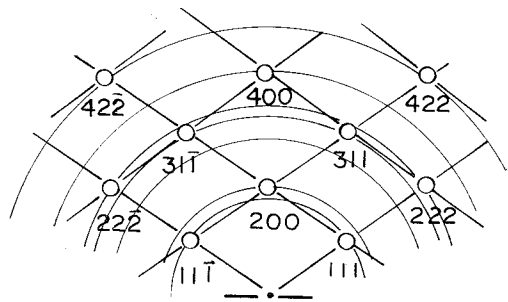


(a)

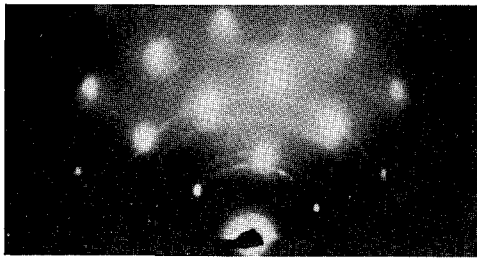


(b)

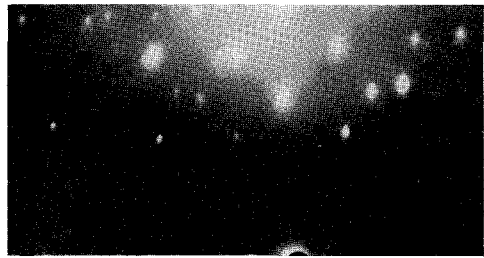
Fig. 3. Reflection electron-diffraction patterns of electrolytically-polished copper substrate single-crystal.

(a) 1 mA/cm^2 , 300 \AA 

(a') Schematic representation of (100) face diffraction pattern. Incident direction of electron beam is $\langle 110 \rangle$



(b) 10 mA/cm², 300 Å



(c) 0.1 mA/cm², 1000 Å

Fig. 4. Reflection electron-diffraction patterns of nickel films electrodeposited on (100) planes.

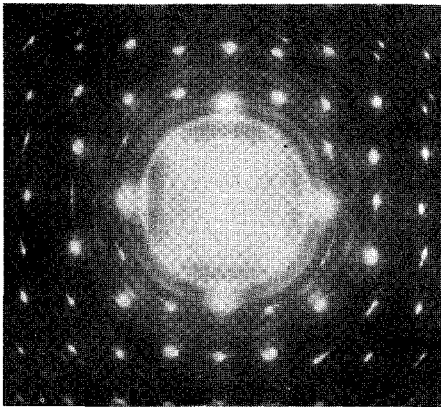
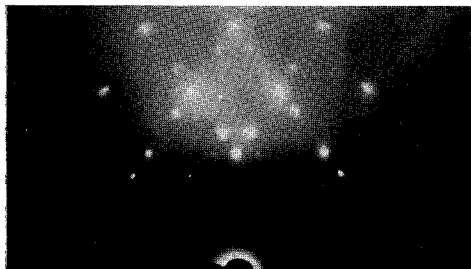


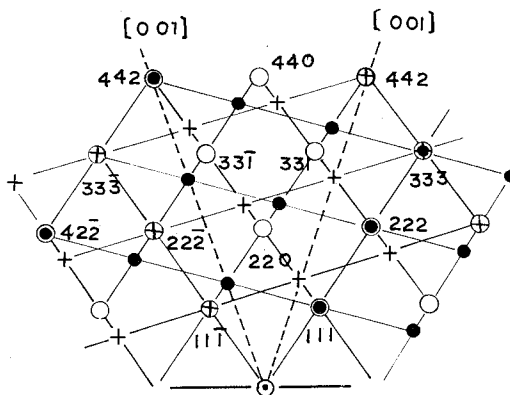
Fig. 5. Transmission electron-diffraction patterns of nickel electrodeposited film detached from (100) plane of copper.

3.2 (110) 面への電析

この結晶面への電着は、電流密度が 0.5 mA/cm²、膜厚が 300 Å のところでのみ Fig. 6 (a) に示したように単結晶性のあるスポットが観測され、これより電流密度を増加させたり、膜厚を増加させたものについては、多結晶化のリングパターンがあまり強くはないが現われてくる傾向を示した。この様子は Fig. 6 (b), (c) に示した。Fig. 6 (a) に観察される回折パターンは (a') に示したように、ニッケル面心立方格子の (110) 面に [1 $\bar{1}$ 0] 方向から電子線を入射させたときに得られる図形 (○印) を基とし、(001) 面に [1 $\bar{1}$ 0] 方向から電子線を入射させて得られる図形 (●および+印) を重複させ、基底 (○印) の (11 $\bar{1}$) 面と (+印) の ($\bar{1}$ 11) 面とを一致させ、さらに (○印) の (111) 面と ●印の (11 $\bar{1}$) 面とを一致させたようなものである。したがって、基底結晶の一部が二つの軸 [11 $\bar{1}$] [111] の囲りにそれぞれ (11 $\bar{1}$) (111) 面内で 180° 回転した像が得られることになり、原点から左右に 70°32' 傾斜した位置に発生することになる。また、この図には、各回折点を結ぶストリーキングの存在も認められこれは、反復双晶による異常原子配列が電子線を散乱する効果⁰⁾、あるいは、結晶の屈折効果⁰⁾などで説明づけられる。(110) 面への (111)



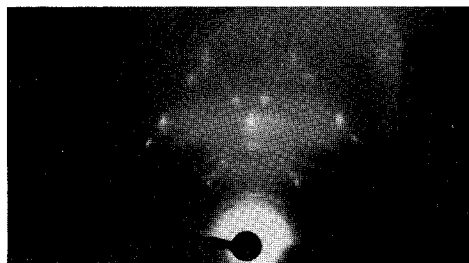
(a) Twin structure 0.5 mA/cm² 300 Å



(a') The explanation of (a)



(b) 0.5 mA/cm², 1 μ



(c) 5 mA/cm², 300 Å

Fig. 6. Reflection electron-diffraction patterns of nickel films electrodeposited on (110) planes.

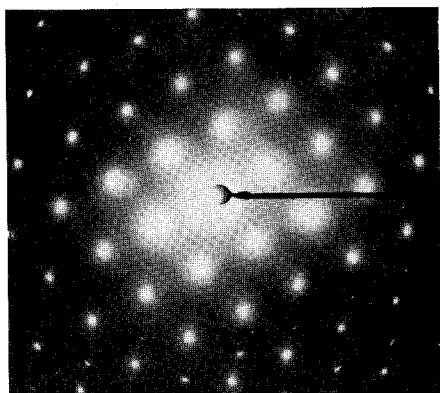


Fig. 7. Transmission electron-diffraction patterns of nickel electrodeposited film detached from (110) plane of copper.

面双晶の発生は従来 Cochrane らの報告によると 0.025 mA/cm^2 でおこり 0.3 mA/cm^2 では無方位配列となっているがこの点では我々の結果とは異なった。透過法の結果は Fig. 7 に示した。これも (110) の特徴を示す代表的スポットを観測した。この場合双晶スポットは見られなかった。

3.3 (111) 面への電析

この結晶面への電析状態は、他の結晶面への電着と比較して、エピタキシャルしにくく、多結晶性のリングパターンが多く見られた。傾向としては、電流密度の小さい方が単結晶しやすいようで 0.1 mA/cm^2 , 300 \AA で Fig. 8 (a) に示すような斑点が生じた。これは $\langle 110 \rangle$ 方向から電子線を入射させた場合の図である。他の結晶面ではこの程度の電流密度で電着が行ないにくかったがこの結晶面では容易になし得た。(b) は電流密度 5 mA/cm^2 のときのものであるが、このようにスポットに二つづつ重なり合っているのが見られた。これは (111) 面に (110) 面からの反射像を重ね合せることにより説明づけることができる。(c) は電流密度 0.1 mA/cm^2

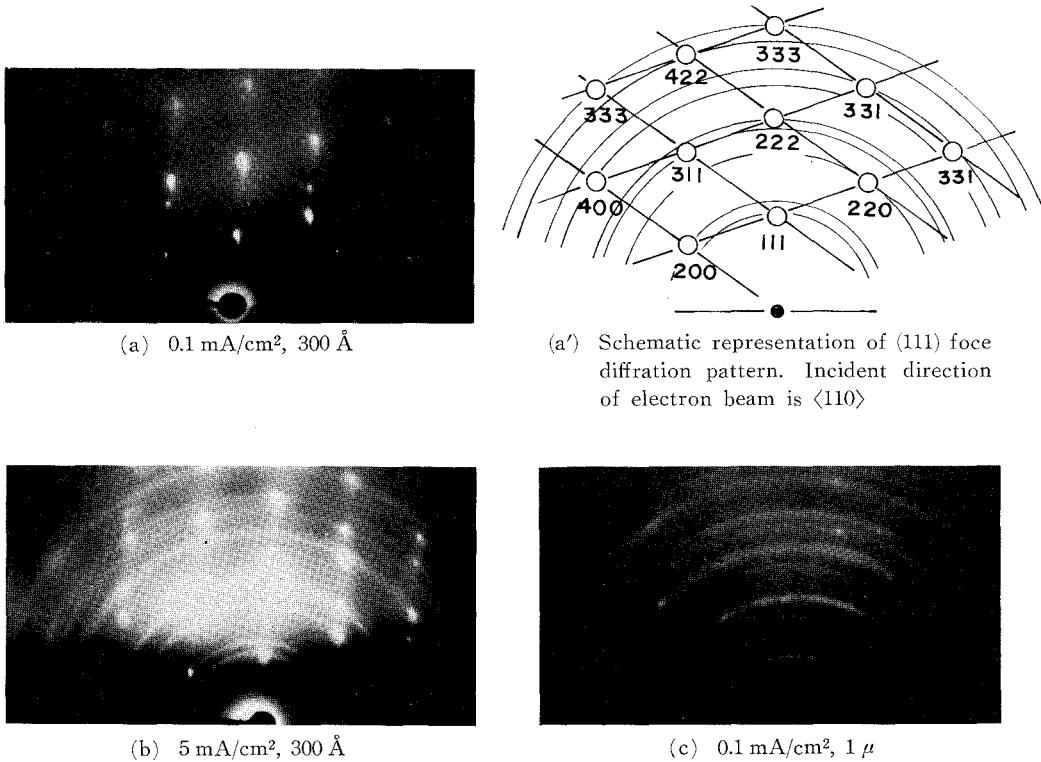


Fig. 8. Reflection electron-diffraction patterns of nickel films electro-deposited on (111) planes.

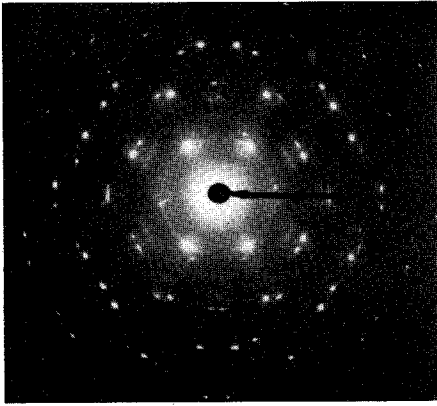


Fig. 9. Transmission electron-diffraction patterns of nickel electrodeposited film detached from (111) planes of copper.

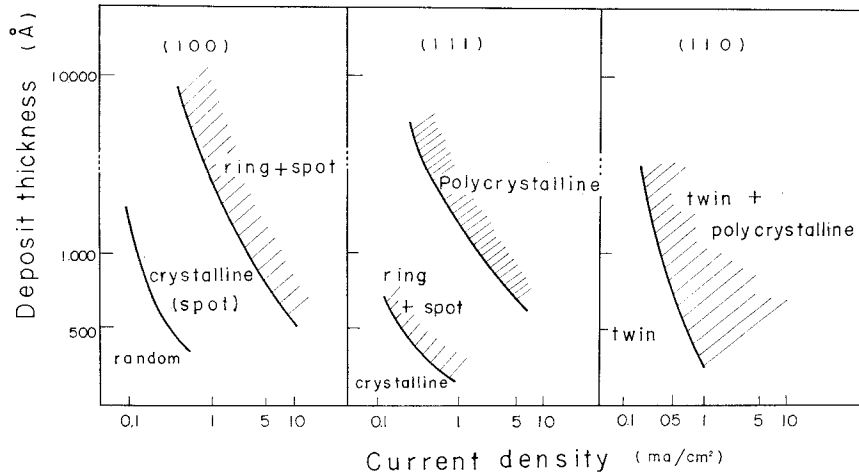


Fig. 10. Crystallization of nickel thin film.

のものであるが、厚さが増し 10000 Å 位にもなると、このように、ring のみが生じ、結晶が完全に多結晶化してきたものと推定される。Fig. 9 に (111) 面ニッケル膜の透過写真を示した。

以上の結果を要約すると、ニッケル電着膜のエピタキシャル性は電流密度および膜厚に依存し Fig. 10 に示した如くなる。この時の浴温度は 50°C 一定に保った。

4. 結 言

銅単結晶面へニッケル膜を電着法によって成長させた場合の、エピタキシャル性の得られる領域を、電流密度、膜厚との関連において調べた。しかし、その機構と結果の理論的裏付けに関しては、さらに数多くの実験と検討が必要である。電子線回折の実験においては、ここに示した他に、種々の複雑なパターンのものも見られたが、その解釈について現在検討中なので別の機会に述べることにする。

(昭和47年5月20日受理)

文 献

- 1) W. Cochrane: Proc. Phys. Soc., 728, 48 (1936).
- 2) Finch and Sun: Frans. Farad. Soc., 852, 32 (1936).
- 3) S. Ogawa, J. Mizuno, D. Watanabe and F. E. Fujita: J. Phys. Soc. Japan 999, 9 (1957).
- 4) B. D. Cullity: *Elements of X-Ray diffraction* Addison-Wesley Publishing Company Inc., U.S.A.

The first part of the document discusses the importance of maintaining accurate records of all transactions. It emphasizes that every entry should be supported by a valid receipt or invoice. This ensures transparency and allows for easy verification of the data.

In the second section, the author outlines the various methods used to collect and analyze the data. This includes both primary and secondary data collection techniques. The primary data was gathered through direct observation and interviews, while secondary data was obtained from existing reports and databases.

The third section provides a detailed description of the data analysis process. This involves identifying trends, patterns, and anomalies within the dataset. Statistical tools and software were used to facilitate this process, ensuring that the results are both accurate and reliable.

Finally, the document concludes with a summary of the findings and their implications. It highlights the key insights gained from the study and offers recommendations for future research and practice. The author notes that while the current study provides valuable information, there are still several areas that require further investigation.

The data collected over the course of the study shows a clear upward trend in the number of transactions. This is particularly evident in the latter half of the period, where there was a significant increase in volume. This growth can be attributed to several factors, including improved infrastructure and increased consumer confidence.

One of the most interesting findings was the discovery of a seasonal pattern in the data. There was a noticeable dip in activity during the winter months, followed by a sharp increase in the spring. This suggests that external factors, such as weather and economic conditions, can have a significant impact on the data being tracked.

The analysis also revealed that the majority of transactions were made using digital payment methods. This indicates a strong preference for convenience and security among consumers. However, it is important to note that cash transactions still represent a significant portion of the total volume, particularly in certain regions.

In conclusion, the study has provided a comprehensive overview of the data and its implications. The findings suggest that there is a strong potential for continued growth and innovation in the field. By staying attuned to market trends and consumer behavior, organizations can better position themselves for success in the future.

エチレン酸化における銀触媒の活性に対する シンターリングの影響

加納久雄・鈴木祥史・菖蒲明己

The Effect of Sintering on the Activity of a Silver Catalyst for Ethylene Oxidation

Hisao Kanō, Shōshi Suzuki and Akimi Ayame

Abstract

The effect of sintering on the catalytic activity of silver was studied experimentally. A decrease in the activity of a freshly prepared silver catalyst was observed during first 50-100 hours of the reaction. This is attributable partly to the sintering of the catalyst at reaction temperatures.

A gradual decrease in the specific surface area of the catalyst was observed for periods up to about 15 hours when it was heated at 250°C, but no further decrease was observed in continued heating.

The formation of some deposits on the surface of the catalyst may also be responsible for the decrease in the activity of the silver catalyst. That the decrease in the catalytic activity was as well observed for a catalyst treated at 250°C over a period of 26 hours as a fresh one, can only be interpreted in terms of the formation of the deposits on the catalyst surface.

I. 緒 論

あらたに調製した銀触媒上でエチレンの空気酸化を行なうと反応活性の経時的変化が見られ、定常活性をあらわすまでに通常 30 時間程度、触媒によっては 100 時間におよぶ反応継続(定常化)を必要とし、また反応条件を変えた時、相当する定常活性を示すまでに同様に経時的変化が見られることが知られている¹⁾。この事実はいかなる原因によるのであろうか、また反応機構とどのように関連しているのであろうか。さらにまたエチレン酸化の工業反応速度論においていかなる意義をもつてあろうか。

銀触媒上のエチレン酸化の反応初期における経時変化の原因として、つぎのふたつが考えられる。

(1) 還元温度と反応温度とのちがいが、すなわち反応温度よりも低い温度で還元された触媒が 200~300°C の反応温度で使用されるために起こるシンターリング(たとえば、われわれは Ag_2O の水素還元を 50~55°C で実施している)*。

* 表面積の測定では Ag_2O の還元を完全に行なうため、また還元容器から吸着容器への秤取・充填の際空气中から吸着する酸素を完全に脱離させるため、50~55°C で還元した触媒をさらに 150°C で 1 hr 還元処理を行なった (II 参照)。

(2) 反応中間体, 反応生成物, あるいはそれらが変化して生成した物質が触媒表面に沈着することによる活性表面の減少。

新調製触媒における初期の活性の経時変化が仮りにシンターリングのみに起因するものであるならば, 反応温度であらかじめ十分加熱処理を行なってシンターした触媒を反応に使用すれば新触媒に見られるような活性の経時変化が観察されない筈である。これに対して触媒表面沈着物の生成が初期活性変化の原因であるとすれば, あらかじめシンターリングを受けた触媒についても同様の経時変化が観察される筈である。

本研究の目的は新調製銀触媒のエチレン酸化反応の初期に見られる活性の経時的低下に対するシンターリングの寄与を実験的に明かにすることにある。この場合シンターリングは触媒の比表面積の減少を結果するものと考え, 表面積の減少によってシンターリングの効果を表わすこととした。

II. 実験方法

II-1 触媒の調製法

AgNO_3 と KOH (いずれも特級試薬) の水溶液を混合して Ag_2O を沈澱させ, 十分水洗を行なって乾燥した後, その 1 wt% の K_2SO_4 を水溶液として Ag_2O に混合し, 乾燥した。これを $50\sim 55^\circ\text{C}$ で水素を流しながら 50 hr 還元処理を行なった。

II-2 反応活性の測定法

エチレンの酸化反応は上記の触媒 0.5 g により, エチレン 3, 空気 97 vol% 混合ガス流速 2 ℓ/hr , 反応温度 250°C の流通系で行ない, 触媒活性の経時変化を追跡した。

原料ガスおよび生成ガスの分析はガスクロマトグラフィーによった。カラムはポラパック Q を充填した長さ 4 m, 内径 3.5 mm ステンレス管で, 温度は 100°C とした。キャリアー (水素) 流速 20 ml/min を用いた。

II-3 触媒表面積の測定法

著者の 1 人は以前還元銀の比表面積を BET 法 (-183°C における N_2 吸着) によって測定したところ, 約 $2.7 \text{ m}^2/\text{g}$ であった²⁾。本研究において使用した触媒は II-1 で述べたように助触媒として K_2SO_4 を含むが, その比表面積は銀単独の場合と大差がないと予想される。このような小表面積を精度よく測定するために今回は Bliznakov ら³⁾ の装置を改変した 図-1 に示すような装置を使用した。

あらかじめ別の BET 装置 (定容法による液体窒素温度での N_2 吸着) によって比表面積を測定した α -アルミナ (Al -isopropoxide を 1300°C で 1 hr 焼成して製したもので, 比表面積は $3.870 \text{ m}^2/\text{g}$ であった) の重量を種々変えて Bliznakov らの方法で P_0 に対する ΔP_0 および ΔP の関係を測定し検量線を作成した。 ΔP_0 は吸着容器にガラス玉を充填して測定した。ある任意量

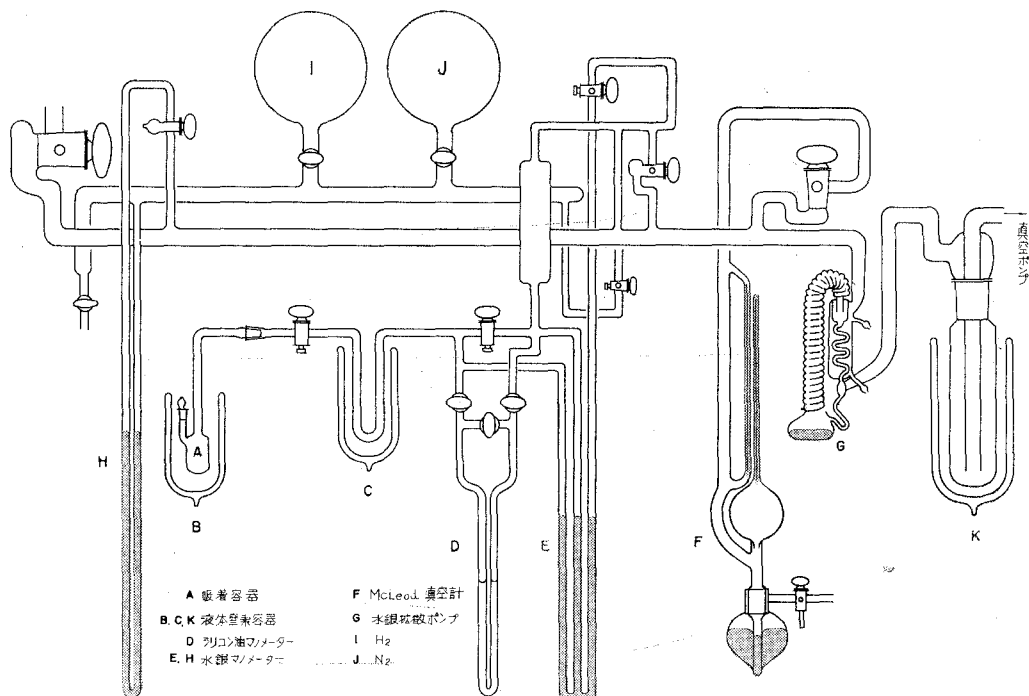


図-1 表面積測定装置

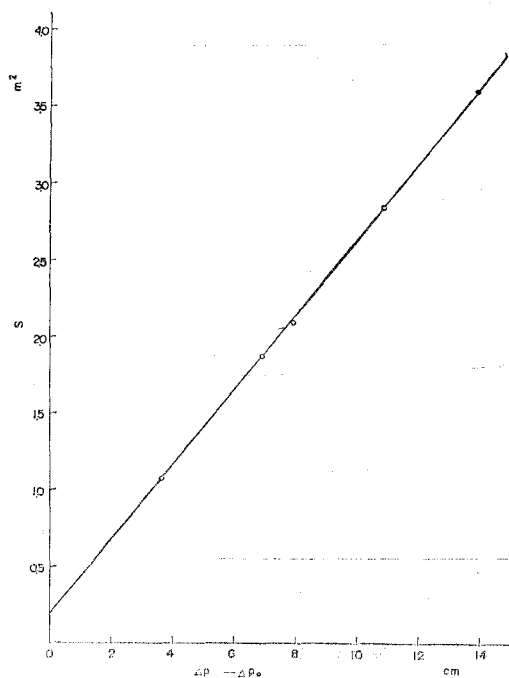


図-2 表面積 S と $\Delta P - \Delta P_0$ の関係 (検量線)

のアルミナについての測定から求めた ΔP 対 P_0 の関係と、アルミナと同容積のガラス玉についての測定から求めた ΔP_0 対 P_0 の関係から、 $\Delta P - \Delta P_0$ が少なくとも $P_0 = 30 - 90$ Torr の範囲では P_0 に無関係に一定であった。試料の重量から表面積 S が既知なる故、 S 対 $(\Delta P - \Delta P_0)$ の関係を画くことができる。図-2 に示すようにこの関係 (検量線) は直線となった。

III. 結果と考察

新調製触媒を真空 (10^{-5} Torr) 中、 250°C で加熱すると図-3 に示すように比表面積は加熱時間と共に減少するが、 $15 \sim 20$ hr 以上になると変化が見られなくなる。一方、熱処理前および熱処理後の触媒活性を測定した結果をそれぞれ図-4 および図-5 に示す。加熱

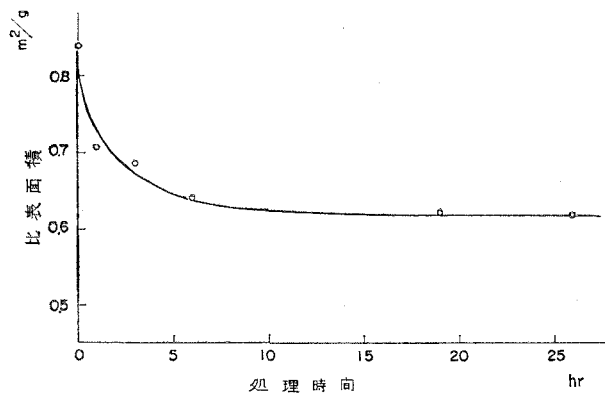


図-3 250°C, 真空中 (10^{-5} Torr) 加熱処理による比表面積の変化

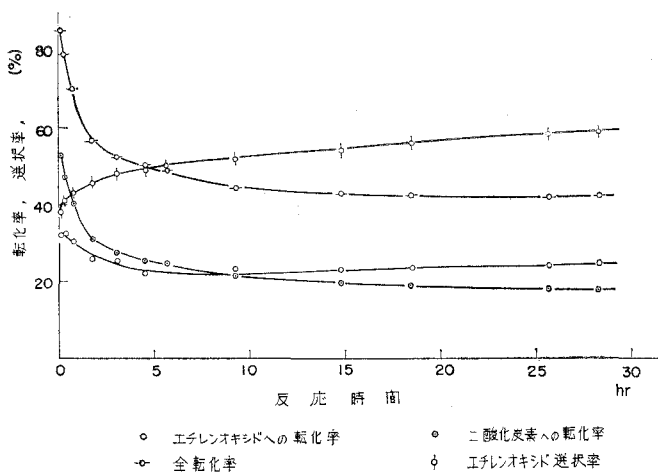


図-4 加熱処理前の触媒活性の経時変化

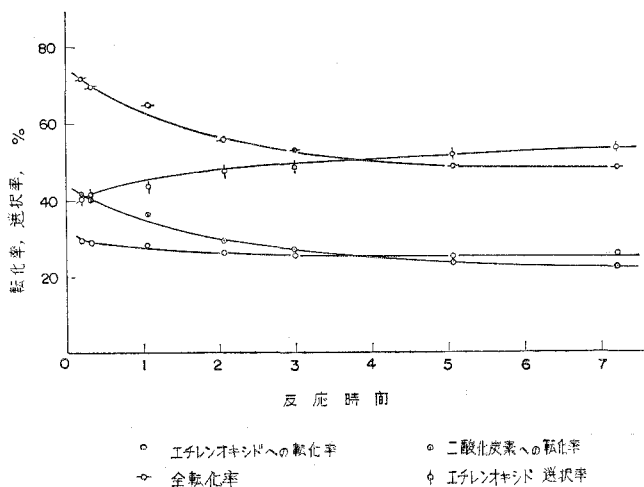


図-5 真空 (10^{-5} Torr) 中 250°C, 26 hr 加熱処理後の触媒活性の経時変化

処理前後における比表面積の減少率は26.4%であった。また加熱処理前後における初期活性の低下率は13.6%であった。ここで初期活性は反応時間に対する全転化率の曲線を0 hrに外挿して求めた。活性低下率が表面積の減少率に比較して小さいことは、活性表面の減少の割合が全表面積の減少の割合よりも小さいことを意味するものと思われる。いずれにしても加熱処理による表面積の減少が活性低下の原因のひとつであることが明かである。一方、図-3および4から活性は加熱処理前の触媒の場合ばかりでなく、加熱処理後の触媒においても経時的低下を示している。加熱処理を行なった触媒において初期活性に対する定常活性の低下率は約28%である。図-3の結果を参照すると、26 hrの加熱処理を行なった触媒を同じ温度で反応に使用した場合顕著な表面積の低下はないと考えられる故、28%の活性低下があること、しかもその大部分が初めの3 hr程度の反応時間内に起きるという事実は、活性低下の原因を表面積の減少以外の原因、すなわち緒論で述べた触媒表面沈着物の生成に帰しなければならない。

表面沈着物の挙動に関して現在われわれは別に研究を進めて、その起源、生成条件、エチレン酸化およびエチレンオキシドの酸化におよぼす影響などに関してすでにかんがりの知見を得ているが⁴⁾、これらについては別途発表する予定である。

以上の結果を要約するとつぎのとおりである。

新調製銀触媒のエチレン酸化初期活性における経時的变化の原因の一部はシンターリングによる表面積の低下、したがって活性表面の減少に帰せられ、他は表面沈着物によって活性座が被覆されることに帰せられる。シンターリングは、たとえば250°Cでは約15~20 hr反応を継続することによって完了し、表面積が一定となる。しかし表面沈着物量は反応条件の複雑な関数であり、エチレン酸化の機構において重要な役割を演じていると考えられるので、反応速度論的とり扱いにあたって詳細な検討が必要と思われる。

表面積測定装置の構成と操作に関しブルガリア科学アカデミー Bliznakov 教授の御助言をたまわったことに謝意を表する。〔第30回触媒討論会(1972)で発表〕

(昭和47年5月15日受理)

文 献

- 1) 加納久雄・金塚高次：室工大研報, **1**, 691 (1954).
菖蒲明己・金塚高次・馬場 弘・谷口 允・加納久雄：同上, **6**, 1 (1967).
Orzechowski, A., Mac Cormack, K. E.: *Can. J. Chem.*, **32**, 388 (1954).
- 2) 加納久雄：学位論文, 100頁 (1960).
- 3) Bliznakov, G. M., Bakardjiev, I. V., Gocheva, E. M.: *J. Cat.* **18**, 260 (1970).
- 4) 菖蒲明己・吉田 忠・加納久雄：第30回触媒討論会 (1972).
菖蒲明己・加納久雄・金塚高次：日本化学会第24年会講演予稿集 I, 423 (1971).
菖蒲明己・沼辺明博・金塚高次・加納久雄：日本化学会第26年会講演予稿集 I, 1 (1972).

6-ナイロンとポリプロピレンとの ブレンド物の粘弾性挙動

小松 藤男・梶山 明俊

Viscoelastic Behavior of Blends of Polypropylene and 6-Nylon

Fujio Komatsu and Akitoshi Kaeriyama

Abstract

The authors have researched viscoelastic behavior for blends of polypropylene (P.P) and 6-Nylon(6N) on account of reproduction and utilization of the disposals of polar and nonpolar polymeric materials by blending.

Polypropylene-maleate (MAH-P.P) has been synthesized from polypropylene and maleic acid anhydride for blending with these materials.

The investigation of rheological properties for blends of P.P, 6-N and MAH-P.P was carried out, using the compression creep method of the parallel plate plastometer.

The results have shown that blends in case of (1:1:1) weight ratio of three components were near homogeneous dispersion state, and not so brittle as each component, in comparison with brittle blends of two components, 6-N and P.P without MAH-P.P, and that MAH-P.P and 6-N were reacted, and MAH-P.P and P.P were mutually dissolved.

Secondly, they have been able to make the synthesized master curves of various blends and each component about modulus of elasticity-temperature-time (sec), and it was very effective to use these curves for melts reproduction of the disposals for polymers.

1. 緒 言

最近の著しい石油化学の進歩から、高分子材料もポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリアミド、ポリ塩化ビニール、ポリカーボネート等、種々の非極性並びに極性材料として多量に生産され、現今では、装置材料、機械材料並びに一般家庭用品にまで普及されている状況にある。又、それと平行して、その廃棄物としての処理に困難を来たしている現況でもある。

さて、著者等が特に注目したのは、一般に廃棄物として放棄されるプラスチック又は生産過程で投棄される工業製品(規格外)のプラスチックの中、非極性物質と極性物質との混合系のものについての再生利用化にあった。一般に非極性同志のブレンド化は、溶解度パラメーターが類似する点から容易であり、又極性同志のブレンド化では、化学反応を伴い、少々、容易と考えられ、之等については、多数の論文が報告されている。併しながら、非極性材料と極

性材料とのブレンド化は、甚だ容易ではなく、色々と試みはなされているが、現実に沿った方法は甚だ少ない。本研究の目的は、非極性材料の代表的なものとしてポリプロピレンを、又、極性材料として6-ナイロンを選び、ポリプロピレンよりは極性的であり、且、6-ナイロンとは若干、化学反応を生ずる様な物質としてポリプロピレン-マレート(変性ポリプロピレンと云う)を新たに合成して、両者の間に介在させることによりブレンド化を試み、両者の持っている物性と比較し、余り低下させることなく、且、剝離されず、構造材料として再生利用化することである。そのために、本実験では、ブレンド化並びに圧縮クリープ試験が行なわれた。

既にこの研究に関連して、ポリプロピレンの改質研究すなわち、 ZnF_2 (5%)を用いて6-ナイロン(10%)とブレンド化し、引張強度、伸び、耐アーク性、染色性を向上させる研究¹⁾或いは、耐摩耗性材料として用いられるためのナイロンとポリエチレンの成形時のブレンド化²⁾が最近行なわれつつある。又、本研究に直接関連して、井手等³⁾が変性ポリプロピレン(変性P.P)(1.15モル%マレート)を6-ナイロンとポリプロピレンに用い、その分散状態をM.I(メルトインデックス)の値から追究されているのみである。

従って、本研究では、著者等は変性ポリプロピレンを混入しない場合の単なる機械的混合物の分散状態と、変性ポリプロピレン(0.1モル%マレート)を混入した際の相溶化並びに化学反応を伴う様な分散状態並びにそれらの力学的挙動特に圧縮クリープの点からの粘弾性挙動を究明した。

2. 変性ポリプロピレンの合成

2-1 試料

ポリプロピレンは住友化学K.K.製のペレット状のもの(S101)で分子量 16×10^4 であり、これを著者等は、こまかく粉碎し30メッシュ程度のものを実験に使用した。又、無水マレイン酸、過酸化ベンゾイル、アセトン、キシレンは特級品のものが使用された。

2-2 ポリプロピレン(P.P)への無水マレイン酸(MAH)導入実験方法

窒素流通下で、セパラブル三口フラスコ中にキシレン250ml及び前記の粉碎したP.Pを10gと無水マレイン酸10gを投入し、常温で30分程度攪拌を行ない、試料の分散を均一にした後に、マントルヒーターにより $120^\circ C$ までフラスコ内を昇温せしめ、P.Pが完全に透明になって、キシレン中に溶解した後、開始剤として過酸化ベンゾイル0.1gを入れ、反応を続ける。約3時間~4時間の後に反応を完了せしめ、反応溶液中の温度が $80^\circ C$ 程度に下がるまで放置し、その後反応物中の未反応無水マレイン酸を除去するため、これらアセトン中にかきまぜながら流し込む。それを吸引濾過し、固状の反応物を分離させる。又、さらにこれをアセトンでよく洗い、濾過を繰り返す。この反応物を室温乃至 $40^\circ C$ 程度で乾燥し、2,3日経過したものを変性P.Pとして使用した。

2-3 合成装置

実際に使用した反応装置は、図1の通りである。使用される窒素ガスの不純物を取り除くためにピロガロール、濃硫酸、塩化カルシウムが用いられ、温度の調整はスライダックによった。

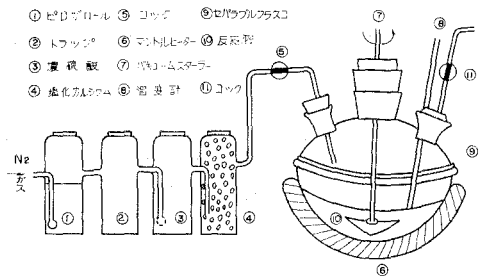


図1 合成装置

2-4 合成実験の結果と考察

(A) P.P と MAH との反応の確認

前述の合成実験によって、P.PにMAHが導入されているかを確認するため、反応物を成型機を用いたり、又は熔融させて、厚さ0.3~0.5 mm程度の膜を作り、赤外スペクトルの測定結果は、図2に示される。これを未変性P.Pの赤外吸収スペクトルの図3と比較すると、変性P.Pの特徴ピークとして、1770 cm^{-1} 、1785 cm^{-1} 、1860 cm^{-1} に酸無水物によるMAH特性ピークが認められた。もし、未反応のMAHモノマーが存在するならば、C=Cの吸収である1660 cm^{-1} にピークが現われる筈であるが、図2から分かるように、1660 cm^{-1} 附近での吸収は認められない。つまり、未反応物のMAHはアセトン洗滌で十分に除去されていると考えてよい。

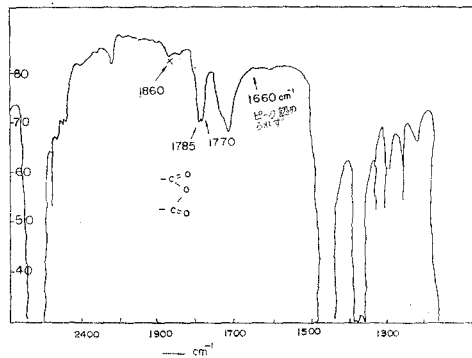


図2 変性P.Pの赤外吸収スペクトル

従って、どの程度のMAH量が導入されているかは、図4の如き赤外吸収スペクトルの、1785 cm^{-1} と840 cm^{-1} ピークとの吸光比と反応MAH(mol%)との関係が直線上に乗るといふ検量線図から、MAH量を算出し、ここでは0.1 mol%の含有量が示された。

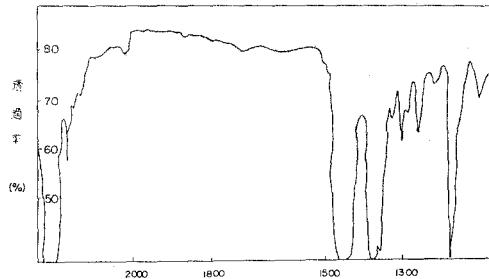


図3 P.Pの赤外吸収スペクトル

以上の測定からP.PにMAHを導入することが明らかになった。

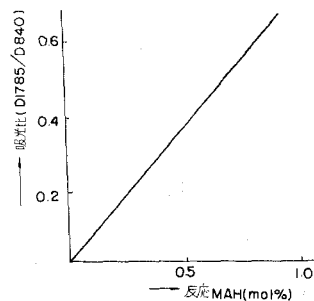


図4 反応MAHと吸光比との検量線 (D 1785/D 840)

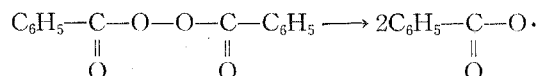
(B) 変性ポリプロピレンへの反応機構

変性P.Pに至る反応過程は開始剤が用い

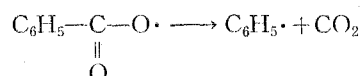
られた時，次の様に考察される。

(i) 開始剤の分解機構

過酸化ベンゾイルは 50~80°C において，65~93% の範囲で分解が次のように起る。

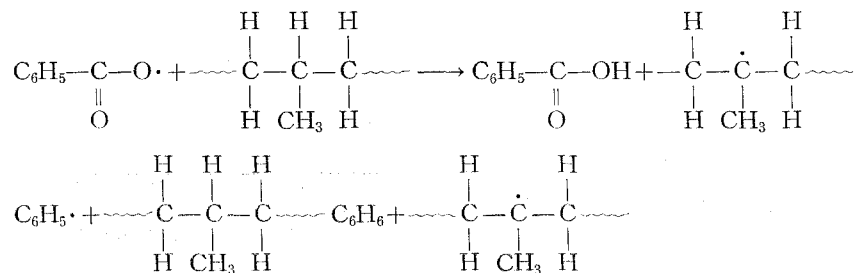


80°C 以上では，



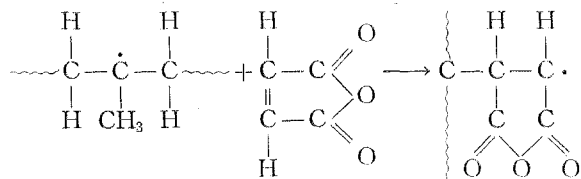
(ii) 開始機構

上記の分解で生じたベンゾイルオキシラジカルあるいは，フェニールラジカルが P.P の第 3 級水素を引き抜き，P.P ラジカルを生成する。



(iii) 成長機構

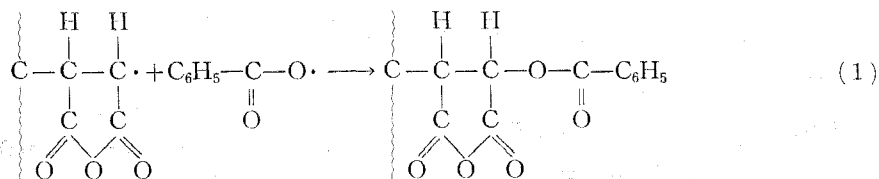
第 3 級水素を引き抜かれた P.P ラジカルに MAH が反応し成長して行く。

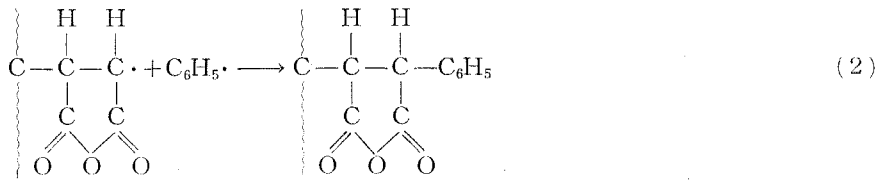


しかし，MAH の単独重合は普通の条件下では困難であり，1 分子の MAH が反応した形がとられると考えられる。

(iv) 停止機構

停止反応は一応，種々の素反応が考えられているが，井手等は次のような停止反応を力説している。





彼等は、この構造体を確認するため、反応ポリマーの赤外吸収スペクトルから、 700 cm^{-1} 、 720 cm^{-1} 附近にその吸収を認め、フェニル基に基くものとして、吸光比と MAH 反応量との関係をプロットし、MAH 反応量に比例して吸光比が増加するのを認めている。すなわち、P.P-MAH ラジカルは過酸化ベンゾイルの分解によって生ずる一次ラジカルと反応して停止すると考えられる。

著者等も反応物の赤外吸収スペクトルを調べた結果、 700 cm^{-1} 、 720 cm^{-1} 附近にピークを認め、又、反応条件からして、(2)の反応が大部分を占めるものと考察した。

3. 変性 P.P を媒介としない P.P と 6-N とのブレンド化

3-1 ポリマーブレンドと機械的分裂

ポリマーブレンドを有効に行なう方法の一つとして、ブレンドする素材ポリマーと共通なセグメントを有するポリマーの添加があげられるが、ブレンド素材は各種各様で、それぞれに適合するコポリマーを用意することは不可能である。ブレンドプロセスは多くの機械的な処理を含むので、プロセス中において相互結合体の生成も十分に期待される。これをメカノケミカル反応⁴⁾といわれ、この反応の方法として、固体ポリマーの場合、ロール、スクリー、パンバリーミキサー、ニーダーによる練り上げ、パイロミル、ボールミルなどでの擦りつぶし、細口押し又は射出、摩擦、膨潤などがある。

ここでは、粉砕機による擦りつぶしを行なった。著者等は媒介物を入れない 6-N と P.P とのブレンドを行ない、1 回目は粒状のまま混合し成型機にかけ、溶融状態での混合を図ったが、これは不成功に終わった。次いで、粉砕を行なった P.P がポリ容器の側壁に着き易く、活性化され易いことに着目し、6-N と P.P の粉末を同量とって成形を行なった。前回に比較し、使用出来るものが出来たので、次に、粉砕機中で混合、粉砕を同時に行なって成形し、更にこの操作を繰り返し行ない、6-N:P.P の配分比を 2:1、1:2 にして成形を行なった。これら 4 種類のブレンド物はいずれも縞模様を有し、不均一分散は肉眼的にも観察され、試料の作製のため切断の際、切片を中心に白濁を生じ、ホモポリマーの如く、平滑な面を得ることが出来なかった。

3-2 密度

表 1 の試料の成形条件の下で、得られた試料片の密度を表 2 に示す。記号 p は重量をマイクロメーターの測定により得た体積で割った見掛け密度で、記号 Q は p に示した 6-N, P.P,

表1 試料の成形条件

名 称	配 合 比		射出圧 (kg/cm ²)	射出温度 (°C)	金型温度 (°C)	圧滞留時間 (sec)	冷却時間 (sec)
	6-N	P.P					
H	50	50	800	220	55~60	5	30
I	50	50	800	220	55~60	5	30
J	33	67	800	214	55~60	5	30
K	67	33	800	220	55~60	5	30
6-N	100	0	800	220	55~60	5	30
P.P	0	100	800	166	45~50	5	30

表2 密 度

名 称	<i>P</i>	<i>Q</i>	<i>R</i>	<i>S</i>	<i>X</i>	<i>Y</i>	<i>Z</i>
	見掛け密度	見掛け値 計 算	浮沈法密度	浮沈法 計 算 値	<i>R/P</i>	<i>S/R</i>	<i>Q/P</i>
6-N	1.097	—	1.132	—	1.032	—	—
P.P	0.875	—	0.905	—	1.034	—	—
変性 P.P	0.884	—	0.917	—	1.037	—	—
H	0.954	0.987	0.980	1.019	1.027	1.040	1.038
I	0.949	0.987	0.974	1.019	1.025	1.045	1.040
J	0.940	0.935	0.971	0.981	1.033	1.010	1.014
K	0.971	1.025	0.991	1.056	1.021	1.066	1.055

変性 P.P の値を用い、配合比から計算によって求めた値である。記号 *R* は浮沈法から得た値で、記号 *S* は *R* に示した 6-N, P.P, 変性 P.P の値を用い、配分比から計算によって求めた値である。記号 *X* は、浮沈法による密度と見掛け密度との比で、記号 *Y* は浮沈法による密度をもとにした計算値と浮沈法による密度との比である。又、*Z* は見掛け密度をもとにした計算値と見掛け密度との比である。なお実測値はいずれも平均密度である。

表2から、ブレンド H, I, K における *Y, Z* の値が大きく、理想的分散状態からのずれが大きいことがわかる。J は不均一分散 H, I, K と理想分散状態の中間にあり、僅か乍ら期待が持たれる値といえよう。この表に示された値は、すべて圧縮クリープ試験後の試料から得たものである。

ブレンドポリマーの密度はブレンドによる容積変化がない場合、混合の容積分率に比例する。このことは表2の結果から判断される。すなわち、混和性に欠けるブレンド系の比容積は単純な平均値以上に増大するので、密度とブレンド組成との関係図は、単独ポリ

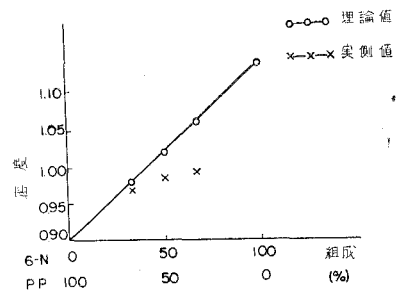


図5 6-N, P.P. ブレンドポリマーの密度と組成との関係

マーの値を結ぶ直線よりも下方に弯曲する。Kuleznev⁵⁾はポリスチレンとポリメタアクリル酸メチルとをロールブレンドしたフィルムについてこの関係を求めている。著者等は、6-N, P.Pブレンド H, J, K の密度と組成との関係を図5に示した。

図5から、6-Nの組成割合が増加するにつれて理論値からのずれが大きくなっていることがわかる。この事は、6-NとP.Pとの成型時点で温度における流動性の差から、ブレンド物に占める6-Nの割合が低下したことによると思われる。

3-3 変性P.Pを媒介としないブレンドポリマーの弾性率について

著者等は、変性P.Pを媒介としないブレンドポリマー4種を作成し、試験試料とした。この中で、HとIとは共に6-N:P.P=1:1(重量比)であるが、Iは粉碎機に三度かけた後、粉末を成型機にかけたものである(約1時間半)。Jは6-N:P.P=1:2, Kは2:1の組成である。これらの試料を三連式パラレルプレートプラストメータにかけて弾性率を測定した結果を図6に示すと、理想的には、弾性率は、K, H, I, Jと順次低下する筈であるが、予想に反し、40°C以下では、H, J, Kの弾性率はほぼ同じ値を示し、Iは可なり小さくなっている。50°C~90°CではJ, K, H, Iの順に、弾性率は減少し、90°C以上では何れも6-N, P.Pの持つ弾性率以下となり、よくブレンドしていない結果が明瞭に示されている。この点は密度の点で触れた様に、実測値と期待値(密度)との差がKでは5~6%, H, Iでは4%である点と相関関係があり、混和性は余り良くないことがわかった。

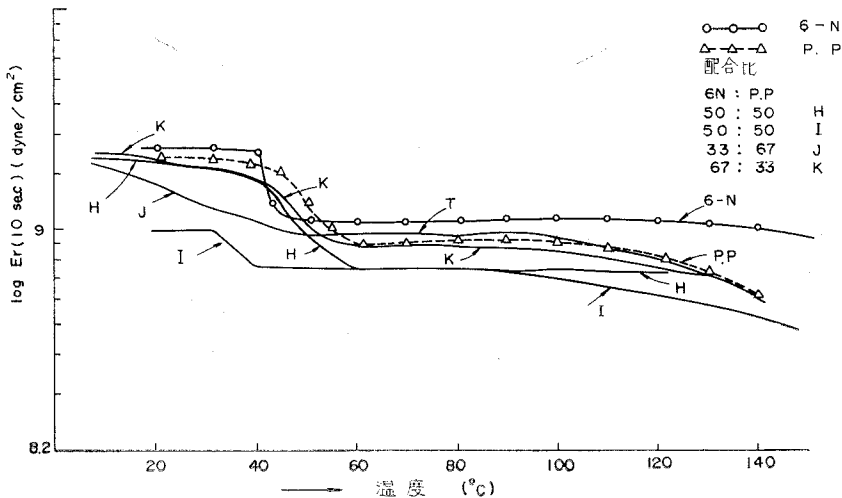


図6 6-N, P.P各ブレンドの弾性率と温度

4. 変性 P.P を媒介とした P.P と 6-N のブレンド化

4-1 ブレンド方法

著者等は合成された変性 P.P, 6-N 及び P.P 粉碎機により粉碎し, 同じ粒度 (30 メッシュ以上) に揃えた後, 各種重量配合比に合わせて混合する。混合したものを射出成型機中に投入し円柱状に成形した。成形温度は 180~210°C の間であり, 種々の配合比のものはすべて, この温度で成形された。その成形条件と密度は表 3 に示される。

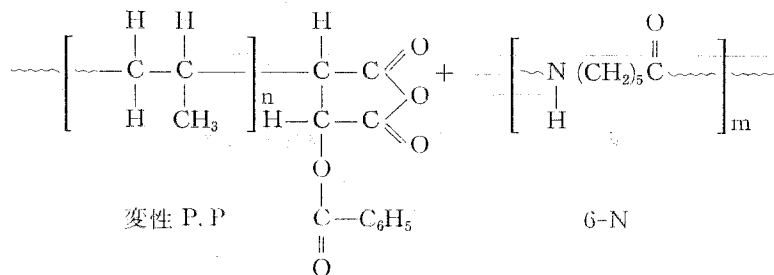
表 3 成形条件と密度との関係

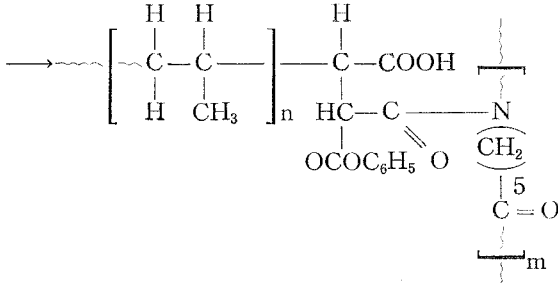
試料	成形温度 (°C)	密度 (実測値)	密度 (計算値)	条件
6-N	230	1.097	—	成形圧 40 kg/cm 圧滞留時間 5 sec 金型温度 55~60°C 冷却時間 30 sec
P.P	165	0.874	—	
変性 P.P	155	0.884	—	
6-N:P.P:変性 P.P				
1 : 1 : 1	190~200	0.946	0.941	
2 : 2 : 1	190~200	0.951	0.965	
4 : 4 : 1	190~200	0.954	0.974	
8 : 8 : 1	190~200	0.962	0.980	
1 : 0 : 1	190~200	0.971	0.991	
8 : 1 : 1	215~220	1.039	1.053	
1 : 8 : 1	180	0.887	0.897	

ブレンド物におけるそれぞれのホモポリマーの重量比に合わせてブレンド物の密度を間接的に計算したものと, 直接測定によって得られたものとを比較して, 計算値と実測値とは, 総じて一致していると云えよう。これは, とりもなおさず, ほぼよく混合が行なわれているという結果と考察される。特に 1:1:1 重量比の場合が特に効果的ブレンド比として観察される。

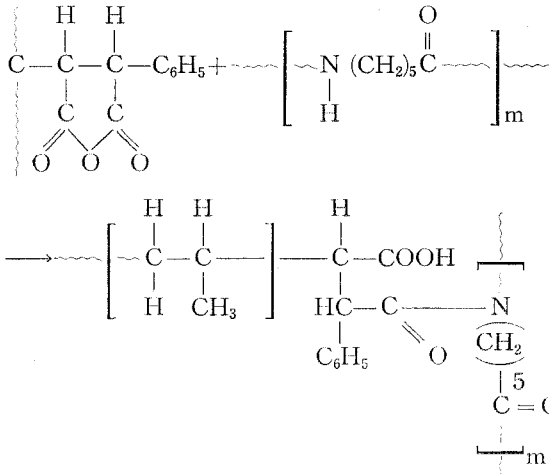
4-2 ブレンド状態

前述した如く, ブレンド物を得ることに成功したが, このブレンド物が, どのような内部状態であるのかを考察すると, まず成型機中で熔融反応が起っていると考えられ, 変性 P.P 中の MAH 側鎖と 6-N 分子の末端アミノ基との間に起る反応である。すなわち





又は,



又、P.P と 6-N のような溶解度指数の異なるポリマーのブレンドで機械的方法による均一な混合状態をつくることは困難であるが、変性 P.P を使用せず、6-N : P.P = 1 : 1 の重量比の配合のものの射出成膜をつくったが、明らかに剝離状態になるが、円柱状のものでは、必ずしも剝離状態ではなく、外側により透明な P.P を、中心に糸状の 6-N が不透明の状態で凝固するのが明らかにわかる様なブレンド物を得た。すなわち、円柱状成形では、一応、不均一ではあるが、機械的方法のみでブレンド物を得ることが出来た。併し、より均一なブレンド物を得ようとする場合、変性 P.P 媒介体が必要である。換言すれば、P.P と変性 P.P とは相溶性を持ち、その変性 P.P と 6-N とのブレンド物が均一な状態で得られることになる。この事は機械的混合と高分子反応によるものとが混在している状態であるといえる。

5. ブレンド物の粘弾性挙動

章 4. で得られた種々の配合比 (重量) による均一分散のブレンド物が、どのような挙動を示すかは工学的に興味のあるものであり、著者等は、比較的融点の P.P が 6-N とのブレンドによって高温側の挙動がどのように変化するか注目し乍ら、P.P の改質を目的として圧縮クリープの実験を行なった。

5-1 実 験

実験方法および装置は、章3.で行なわれたものと同様である。又、試料は表3の条件で成形したものが使用された。圧縮クリープの実験での測定範囲は、25 kg 荷重下、30~150°Cの温度範囲及び測定時間は $10^4 \sim 10^5$ secの範囲である。

5-2 結果と考察

(A) 粘弾性の挙動の領域について

著者等は、ブレンド物を検討する前に、6-N, P.P, 変性 P.P に対する単独成分の挙動を究明した。図7は $\log Er(10 \text{ sec})$ と $\log Er(10^4 \text{ sec})$ を温度に対してプロットしたものである。P.P 及び変性 P.P はほぼ同じ挙動を示し、6-N はガラス状領域、転移領域、ゴム平坦領域、及びゴム流動領域の初期の各領域を示している。図7から解かる様に、変性 P.P と P.P は溶融点に近接するにつれて、多少の相違を示し、変性 P.P の Er (弾性率) は、P.P よりも小さくなる傾向にあり、この点は融点の測定の場合に、変性 P.P が P.P よりも数度低いことから一致している。又低温側では、変性 P.P と P.P とはほとんどその挙動は変わらない。又、この両者は6-Nと比較すると、低温側では、かなり大きな相違を示し、6-N に比し、変性 P.P 及

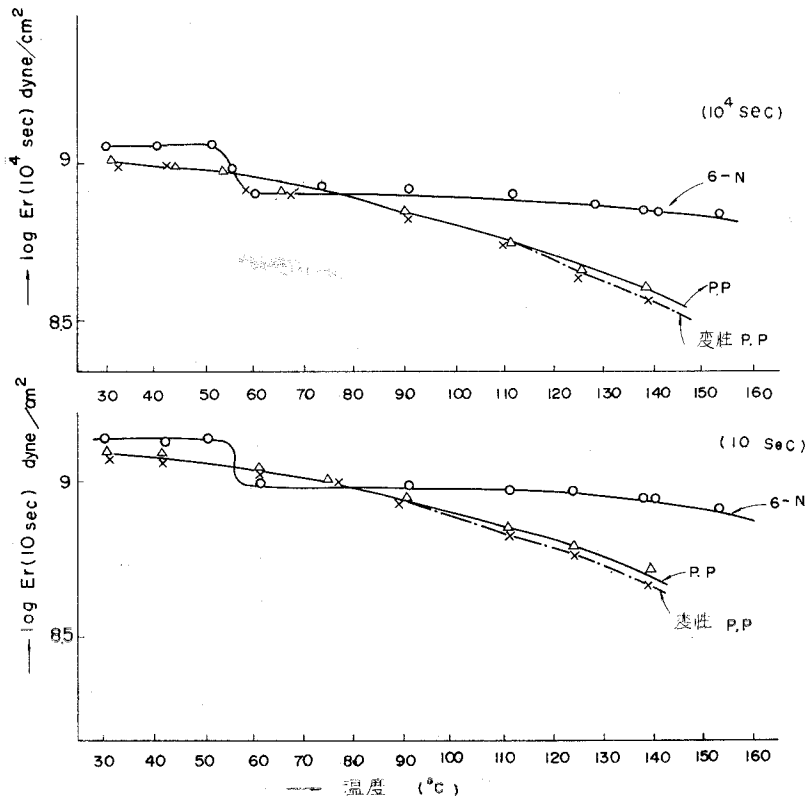


図7 6-N, P.P 変性 P.P の $\log Er(10, 10^4 \text{ sec})$ と温度との関係

び P.P の弾性率は小さい。高温側では一層明確に、弾性率の相違がみられる。即ち、6-N は、 $100^{\circ}\sim 150^{\circ}\text{C}$ ではゴム状流動領域の初期であり、変性 P.P.、及び P.P はゴム状流動領域の後半にあたるため、明確な差がみられると考察されうる。従って配合比による明確なる違いは低温側よりは高温側に一層よく認められる点に注目し、又、変性 P.P と P.P とは同じ挙動を示すので之を一群の物質と見做し、之に添加する 6-N の含有量 (重量) の増加に注目し乍ら、二つの物質のブレンド物として考え、検討を行なった。

(B) 6-N の含有量 (重量) 増加について

供試した 6-N の含有量 (重量) % は 5 種類である。

まず 130°C における 10^4 sec の弾性率を各々のポリマーについて表 4 に示し、6-N の含有量 % に応じて弾性率の変化を観察すれば、6-N の影響は大であることがわかる。又、6-N の弾性率を 7.6×10^8 dyne/cm² とし、P.P の弾性率を 4.0×10^8 dyne/cm² として配合比に応じて弾性率を計算した時の値と実測値とを比較したが、僅少のずれがあることがわかった。

(C) 変性 P.P と 6-N とのブレンド物 (1:1) について

著者等は図 8 に 6-N と変性 P.P との配合比 (重量) が 1:1 のものの温度と $\log Er (10^4 \text{sec})$ との関係を示した。図 8 から解かるように、この配合比でのブレンド物は 55°C のガラス転移温度を持ち、ゴム状平坦領域と考えられる部分は、6-N、及び変性 P.P のそれよりも低い弾性率を有している事実は、新に化学的結合をしたものと考えられる。 $110^{\circ}\text{C}\sim 115^{\circ}\text{C}$ 程度まで、この領域が続き、 $120^{\circ}\text{C}\sim 130^{\circ}\text{C}$ に至って急に弾性率の低下が見られ、変性 P.P の弾性率へと近づく。又、図 8 に、この配合比に応じた弾性率を算出し、プロットしたものを点線で示す。

表 4 種々の 6-N 含有量ブレンド物の 130°C , 10^4 sec での Er

6-N 含有量 %	130°C , 10^4 sec の Er	計算値 Er
100	7.6×10^8 dyne/cm ²	—
40	6.7×10^8 dyne/cm ²	5.4×10^8
33	6.5×10^8 dyne/cm ²	5.2×10^8
10	3.8×10^8 dyne/cm ²	4.4×10^8
0	4.0×10^8 dyne/cm ²	—

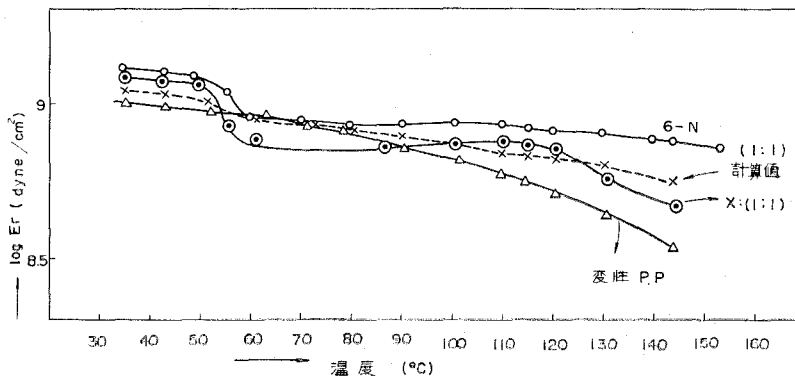


図 8 変性 P.P と 6-N ブレンド物 (1:1) の $\log Er (10^4 \text{sec})$ と温度との関係

この計算値と比較すると、非常に異なった挙動が低温側で示され、高温側では、計算値に近接するが、より変性 P.P に近い値が示される。また、低温側では、ブレンド内の 6-N 挙動に大きく影響を受ける傾向があり、明らかに転移領域を有し、又、50°C 以下ポリプロピレンのガラス転移点 (約 -18°C) 以上でナイロンの挙動に一致する傾向が示される。

(D) 変性 P.P:P.P:6-N (1:1:1) のブレンド物について

図 9 に、1:1:1 のブレンド物の温度に対する $\log Er(10^4 \text{ sec})$ との関係を示した弾性率—温度曲線が示される。この配合比における弾性率曲線は 6-N、P.P 及び変性 P.P の一群の弾性率曲線の間を通過している。図 9 から、60°C 以上 100°C 附近までは弾性率が単独成分よりも多少低く、一定値を持つ。併し、100°C 以上の温度に対しては、変性 P.P、P.P の影響が現われ、図 8 と同様な挙動を示す。この配合比のブレンド物の算術平均により求めた弾性率を点線で示すと、この計算値は 100°C 以上 150°C までの範囲では実測値に近いことが示された。

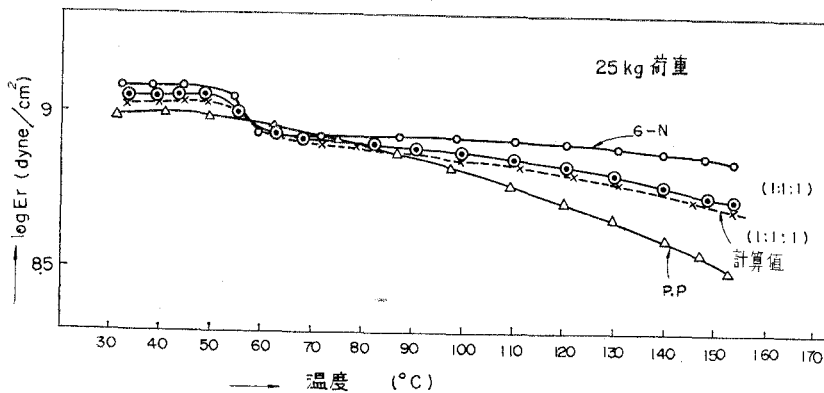


図 9 P.P, 変性 P.P, 6-N のブレンド物 (1:1:1) の $\log Er(10^4 \text{ sec})$ と温度との関係

(E) 変性 P.P と 6-N との比を一定にした場合の P.P 含有量増加に対する挙動について

P.P のブレンド物に対する割合を 0%, 33.3%, 80%, 100% と増加させた時の $\log Er(10^4 \text{ sec})$ —温度曲線が図 10 に示される。図 10 から明らかなように、配合比の差が力学的挙動に影響を及ぼしていることがわかった。6-N:P.P:変性 P.P が 1:1:1 の場合はガラス転移領域を有しているが、1:8:1 のブレンド比の場合には、変性 P.P や、P.P と同じ力学的挙動を示すと考えることが出来、ガラス転移領域は非常に緩やかな曲線として現われて来る。即ち、この場合は、6-N の含有量は 10% であって、この割合では 6-N の特徴ある力学的挙動を示さぬようになり、ブレンド化の理論—海—島理論⁹⁾における海に相当する部分が一群の P.P に当てはまり、6-N が島の領域に相当することとなり、従って、当然、力学的挙動の主体は海領域である P.P 領域に代表されることとなる。6-N 含有量 % が 33.3% では、 Er は計算値に近いブレ

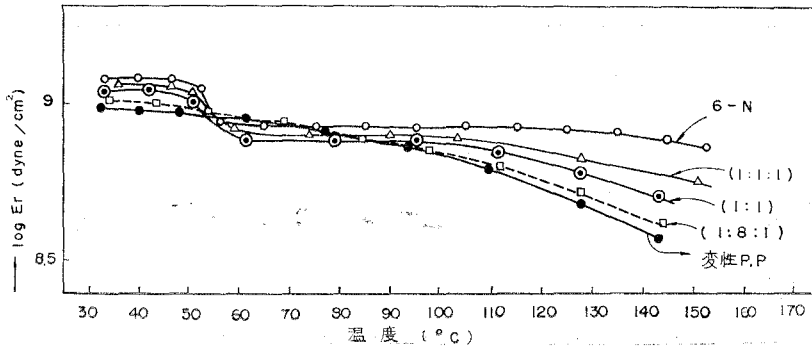


図 10 P.P.の含有量増加に対する $\log Er(10^4 \text{ sec})$ —温度曲線

下化が起き、且、低温部では 6-N の影響の方が大きい結果を示し含有量 6-N が化学結合体として P.P. に対し島より海の領域に入った挙動と考察される。

(F) 6-N の含有量増加に対する挙動について

6-N のブレンド物に対する割合を増加させた場合の $\log Er(10^4 \text{ sec})$ —温度曲線は図 11 に示される。図 11 から 6-N:P.P.:変性 P.P. が 8:1:1 の配合比を持つブレンド物についての弾性率—温度曲線では、 T_g (ガラス転移点) 以下の温度で、6-N とほとんど同じ挙動であり、約 60°C 以上では、多少低い弾性率を示し、1:1:1 のブレンド物よりも大きい弾性率を示し、ここでも 6-N の影響が大きいことがわかる。すなわち、6-N と変性 P.P. との結合体並びに P.P. は島領域となり、6-N が全く海領域を示すに外ならない。従って 6-N 単独体に近い力学的挙動を示すことは明らかである。

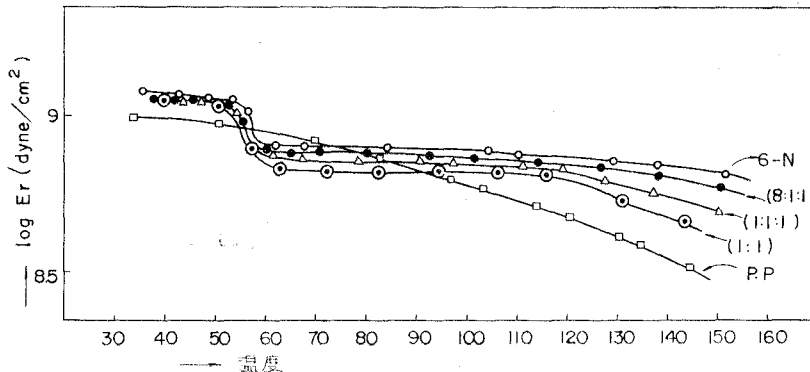


図 11 6-N 含有量増加に対する $\log Er(10^4 \text{ sec})$ —温度曲線

(G) ブレンド物における変性ポリプロピレンの含有量の増加に対する挙動について

著者等は 6-N と P.P. を一定にしておき、変性 P.P. の含有量を増大させたとき、ブレンド物の挙動を究明した。図 12 は Er —温度曲線であり、変性 P.P. % の変化による 4 本の曲線で

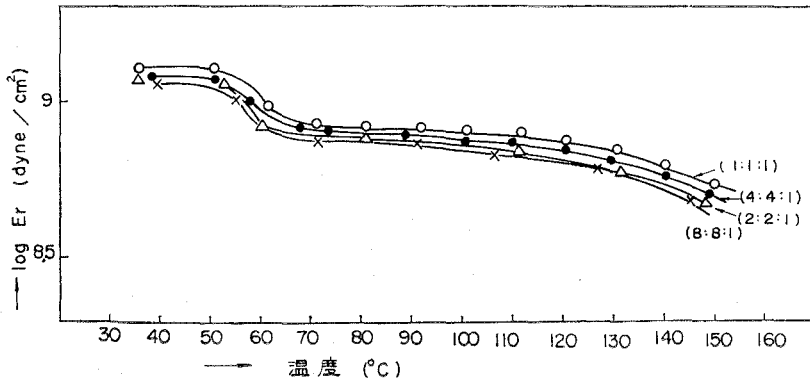


図 12 変性 P.P. の増加における $\log Er(10^4 \text{sec})$ —温度曲線

は、いずれも同じ様相を呈するが、変性 P.P. の含有 % がそれぞれ、比較的近い混合比のため物性的に余り変らない。6-N と P.P. との同じ割合のものに対する変性 P.P. の 32~5% 含有の場合は、変性 P.P. の影響は顕著に現われない。この関係は、6-N と P.P. との間に接着剤としての変性 P.P. の役割と見るのが妥当と考えられ、その接着層は薄い方が工学的意味において有効ではあるが、ある層までは同一効果を持ち、その層の厚さに相当する限界が変性 P.P. 含有 % が 33% 程度であり、層の厚さの増大は、接着層の力学的効果が現出し、工学的経済的には適当ではなくなるし、又変性 P.P. の効果よりも、P.P. としての効果に移動する事となる。更に含有量の増大は P.P. を海領域とする力学的挙動となり、意味がなくなると考察される。

(H) 6-N, 変性 P.P., P.P. ブレンド物 (1:1:1); 変性 P.P.; P.P.; 6-N; 並びに種々のブレンド体の温度—時間に関する弾性率のマスター曲線 (合成曲線) について

種々の温度における一定荷重の圧縮クリープの結果から、著者等は、変性 P.P., P.P., 6-N, ブレンド物 (1:1:1) 及び種々の配合ブレンド物に対するマスター曲線の作成を試みた。総じて重なり合いは良い。図 13, 図 14, 図 15 に、 $\log Er - \log t(\text{sec})$ 曲線群が示されているが、これらの曲線群は、基準温度での $\log t - \log Er$ 曲線を中心にして、それぞれの曲線を平行移動することにより、マスター曲線を作成出来た。図 16, 図 17, 図 18 に示される。又、6-N 及び種々のブレンド体のマスター曲線についても得られ、図 19, 図 20 にまとめて示した。平行移

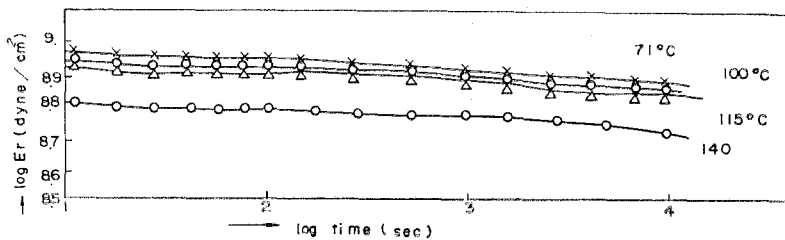


図 13 6-N, P.P., 変性 P.P. ブレンド物 (1:1:1) の $\log Er - \log \text{time}(\text{sec})$

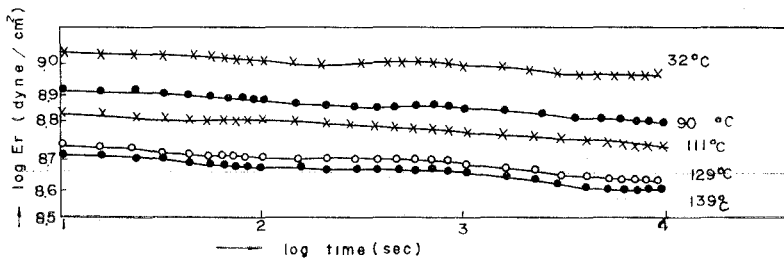


図 14 P.P の $\log E_r$ — \log time (sec)

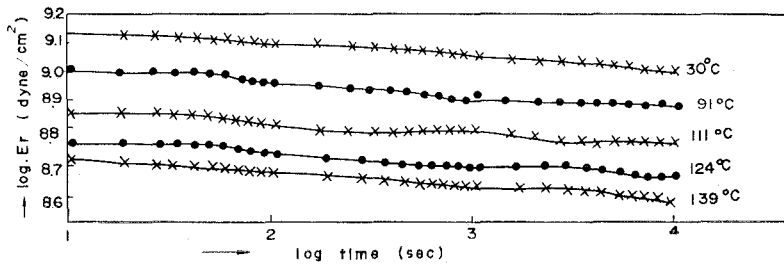


図 15 変性 P.P の $\log E_r$ — \log time (sec)

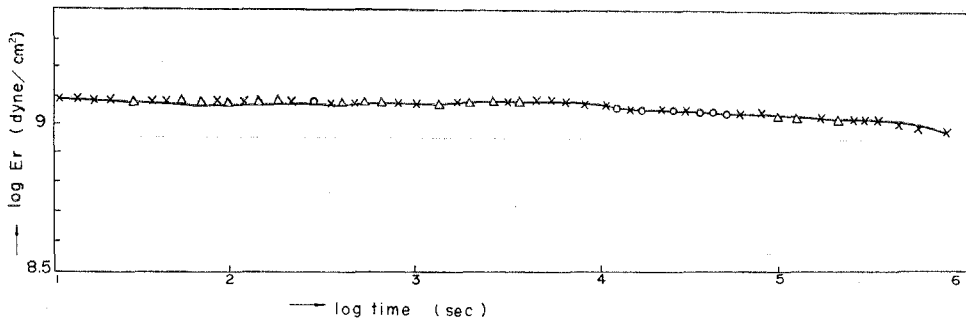


図 16 ブレンド物 (1:1:1) の 71°C 基準, 25 kg 荷重下の E_r 合成曲線

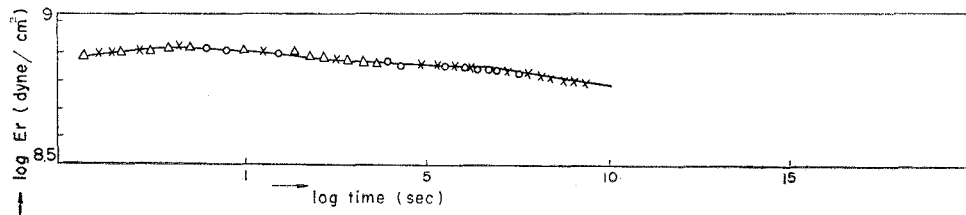


図 17 P.P の 90°C 基準 25 kg 荷重下の E_r 合成曲線

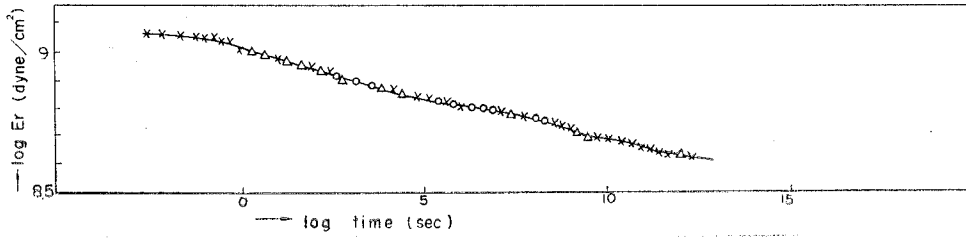


図 18 変性 P.P の 91°C 基準 25 kg 荷重下の E_r の合成曲線

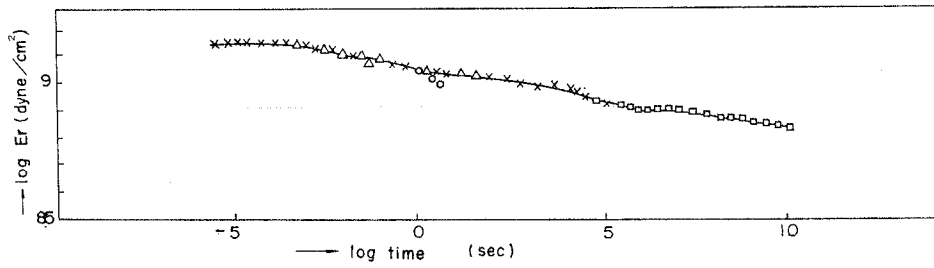


図 19 6-N の 80°C 基準, 30 kg 荷重下の E_r の合成曲線

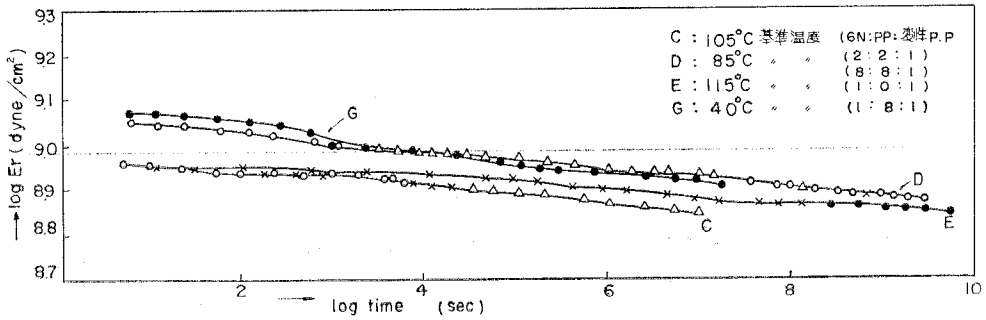


図 20 三組成ブレンド体の各基準温度, 25 kg 荷重下の E_r の合成曲線

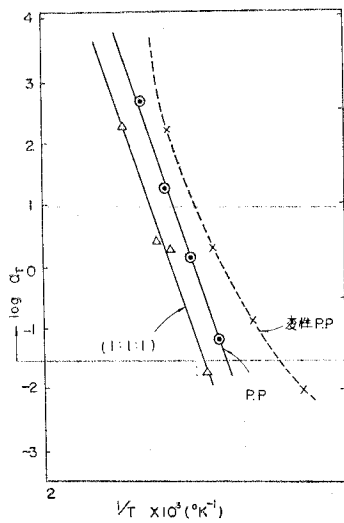


図 21 変性 P.P., P.P., 1:1:1 ブレンド体のソフトファクタ a_r と $1/T$ との関係

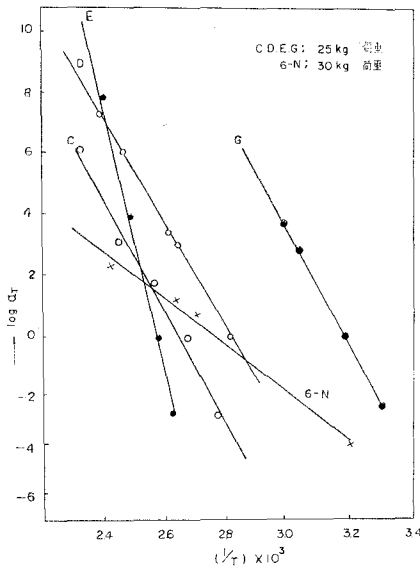


図 22 ブレンド体並びに6-Nのシフトファクタと $1/T$ との関係

動するシフトファクタを絶対温度に対してプロットして直線的関係が得られるが、図 21, 図 22 に示され、又これから、活性化エネルギーが求められた。表 5 に示される。

表 5 見かけの活性化エネルギー

種 類	荷 重 (W・kg)	活性化エネルギー (ΔH_a) (kcal)
6-N	10	5.8
	30	10.4
	60	12.0
P. P	25	70
6-N:P.P:変性 P.P		
(1 : 1 : 1)	25	70
(2 : 2 : 1)	25	83.2
(8 : 8 : 1)	25	78.2
(1 : 0 : 1)	25	290.8
(1 : 8 : 1)	25	82.4

5-3 ま と め

6-N がブレンド物内に存在する場合、特に、約 30% 以上の含有率を示すとき、そのブレンド物は、6-N 単独の挙動と同じ転移領域を示す。このことは、ブレンド物に存在している 6-N が、充分 6-N の特徴的挙動を示すのに充分な大きさで存在しているといえる。又、6-N を P.P 及び変性 P.P に混合ブレンドすることにより、ゴム流動の出現する温度を P.P や変性 P.P の単独組成よりも 20~30°C 高温側に移動させることが出来た。又、ブレンド物がそれぞれの単独成分よりも弾性率がゴム平坦領域において低く、且つその領域が広く、又、その領域の左右では、その中間値を示しているという事実は、6-N と変性 P.P の化学的結合によるものと言えよう。さらに、これらのブレンド物及び単独成分の力学的挙動を究明する上に、これらの結果を一纏めにするために行なった温度に関するマスターカーブは有効に利用されうると考える。

6. ブレンド物の粘度測定

6-1 装置及び試料

装置は粘弾性の挙動の測定の場合と同様平行板可塑度計が用いられた。試料は射出成型機により、高さ 1 cm の円柱を、0.1 cm の高さに切断して使用された。

6-2 測定原理

平行板プラストメーターによって求める粘度の一般的理論の取扱いは⁷⁾ Herschel-Balkley

の式に従って行なわれる。すなわち

$$D = \frac{1}{\eta^*} (\tau - f)^n$$

D : ずれ速度, τ : ずれ応力, f : 降伏値, η^* : 粘性抵抗に関する定数, n : 構造粘度指数

上式においてニュートン流動と仮定し $n=1$ とすることにより,

$$D = \frac{1}{\eta} (\tau - f)$$

測定にあたって次のような仮定をした。

(イ) 試料は非圧縮性, (ロ) 「圧力は円板の軸において最も大きく, 半径の増加と共に減少し, 平行板の半径 R の端において圧力は 0 となる。 (ハ) R は h (h : Sample の高さ) より遙かに大きい (約 10 倍以上)。 (ニ) 垂直方向のすべての位置において圧力は一定, (ホ) 平行板に接する面で試料は常に静止してずれない。

以上の条件を満足するとき, Dienes⁸⁾により, 高さ h と粘度 η との関係は次式で示される。

$$F = -(3\eta V^2/2\pi h^5) \cdot dh/dt \quad (1)$$

W : kg (荷重), h : (高さ) 試料, η : 粘性

$$1/h^4 = (8\pi F/3\eta V^2) t + C \quad (2)$$

V : 試料の体積, F : $W \cdot \text{kg}$ 荷重を dyne に換算

$$\begin{aligned} m &= (8\pi F/3V^2) \cdot 1/\eta \\ &= (8.21W \times 10^6/V^2) \cdot 1/\eta \end{aligned} \quad (3)$$

上述のごとく, 時間に対して $1/h^4$ (cm^{-4}) をプロットし, その傾き m から粘度を求める。この方法は, 無縁型の方法であり, 有縁型の方法は別の解析によらねばならない。

6-3 結果及び考察

この実験での荷重はすべて 4 kg である。

上述の方法により, 縦軸を $1/h^4$ (cm^{-4}), 横軸に時間をとって, 時間- $1/h^4$ 曲線を求め, その直線の傾きから, 粘度を算出し, 粘度を温度の逆数に対してプロットしたのが図 23, 図 24, 図 25 である。図 23 は, 6-N の重量を増加させたブレンド物に関する粘度- $1/T$ の曲線である。

図 23 からわかるように, 6-N の量が増加すると, 同温度に対して, より一層高い粘度を得る。このことは, かなりよく特徴を示していることがわかる。又, 6-N の含有量の異なる場合は, η の T (温度) に対する変化は含有量の異なる場合に比較して小さくなる。

図 24 は変性 P.P の含有量を増大させた時の粘度- $1/T$ の曲線である。

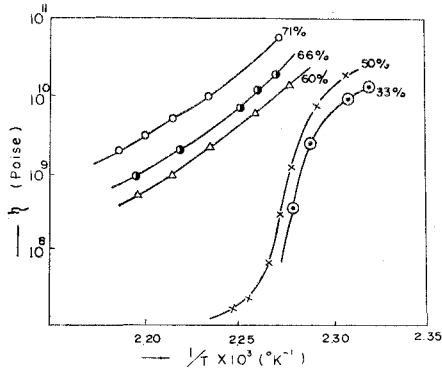


図 23 変性 P.P., P.P の重量一定における 6-N の増加の影響 (η と $1/T$ との関係)

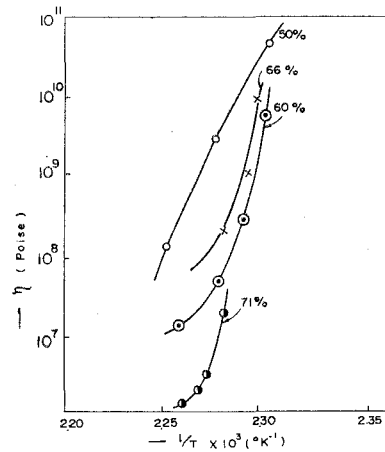


図 24 P.P., 6-N の重量一定における変性 P.P. の増加の影響 (η と $1/T$ との関係)

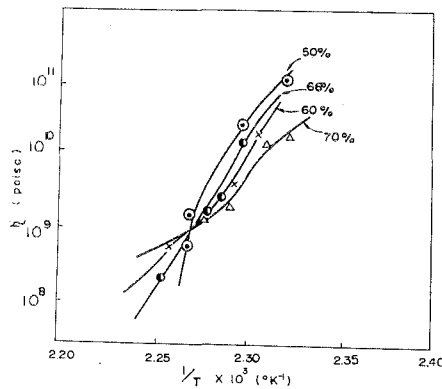


図 25 MAH 変性 P.P., 6-N の重量一定における P.P. の増加の影響 (η と $1/T$ との関係)

図 24 から、同温度に対して、変性 P.P. の含有量が増加するにつれて逆に粘度は低くなる傾向にある。化学的結合による影響が、この混合体では流動領域にあらわれていると考えられる。図 25 は P.P. を増加させたブレンド物に関する粘度- $1/T$ の曲線である。

図 25 から、P.P. の含有量がブレンド物内で 50~70% 程度であれば、多少低下する傾向にあるだけで、差程大きな相違は見られない。これらのことから、6-N の増加がブレンド物の粘度への影響が非常に大きいことがわかった。

7. 結 語

6-N と P.P. との混合において、無水マレイン酸による変性 P.P. を媒介物とすることにより、媒介されない場合に起きる剝離の現象を防止し、一方は変性 P.P. と 6-N との化学的結合

を、他方は P.P と変性 P.P の相溶化により、均一なブレンド物を得ることが出来た。そのブレンド物の粘弾性及び粘性の測定から、ブレンド物の挙動を知り、6-N の含有量が大きな影響を持ち、低温側 ($-15\sim 50^{\circ}\text{C}$) において高弾性率を維持し、又高温 ($100\sim 150^{\circ}\text{C}$) では、弾性率低下を防止すること並びに更に高温の流動領域では変性 P.P の含有量が大きな影響を持ち、粘性率を低下させ、流動性を増すことにより、ポリプロピレンの改質に一役を行なうことが出来た。又、種々のブレンド体並びに単独成分についての弾性率の温度時間換算則の成立により合成曲線をつくる事が出来、今後非極性高分子並びに極性高分子材料のブレンドによる熔融再生利用化に大いに利用されると考える。

最後に、この実験に助力された伊藤潤、今村仁詩、村山昭夫工学士に感謝の意を表す。

昭和 46 年 8 月 7 日、日本化学会北海道支部、日本分析化学会北海道支部共催講演発表

(昭和 47 年 5 月 17 日受理)

文 献

- 1) イタリア・スニア・ビスコサ: Brit. p. 1,153,937 (1969).
- 2) 井手・釜田・長谷川: 高分子化, **25**, 107 (1968).
- 3) 井手: 第 44 年次大会, 日本化学会講演予稿集, 2341 頁 (1970).
- 4) 後藤邦夫: ポリマーブレンド, p. 63, 日刊工業新聞社 (1971).
- 5) 後藤邦夫: ポリマーブレンド, p. 30, 日刊工業新聞社 (1971).
- 6) 後藤邦夫: ポリマーブレンド, p. 25, 日刊工業新聞社 (1971).
- 7) G. J. Dienes and H. F. Klemm: J. Applied phys. **17**, 458 (1946).
- 8) G. J. Dienes and H. F. Klemm: J. Applied phys. **17**, 458 (1946).

洞爺湖水利用の問題点

中村精次

Geochemical Investigation of the Toya Caldera Lake Water

Seiji Nakamura

Department of Industrial Chemistry

Abstract

Geochemical investigation has made clear that social and especially industrial carelessness caused the environmental disruption in the water mass of the Toya caldera lake. Naturally homogeneous chemical properties of water mass have been locally marked with concentration of nitrogen compounds from the sewage. Sulfur compounds discharged from mines bitterly acidified the water mass and lowered pH values of entire water mass to 5.2. Not only chemical conditions are declined, but also ecological states are losing the balance in this caldera lake. Utilization of the lake water for any purposes should be planed under the severe considerations to maintain the ecological balance.

I. 緒言

洞爺湖周辺水利総合開発が進められる場合、1日につき水道水が約10万ton、工業用水が15万ton、農業用水が45万tonの供給が洞爺湖に依存される。洞爺湖は面積70.05km²、最大深度179mで湖水の総量は82億tonと算定される。湖への1日あたりの涵養水量は洞爺発電所より平均95万ton、河川水が平均85万tonである。この涵養水は虻田・壮瞥両発電所において利用され水位は一定範囲内に保たれている。

洞爺湖の水質調査をおこなった結果、湖水の汚染度は進展し、そのまま放置すればいずれ死の湖となろう。洞爺湖の環境保全をするためには、汚染源としての鉱山排水、農薬を混入した長流川の湖への直接導入と温泉街からの下水および温泉排水の流入をまず除去しなければならない。広域利水計画によって、あらたに河川を流域変更し汚水を流し込むことは、湖を富栄養化せしめ、湖水の老化現象を一層急速に進めるものである。現在湖水は以上の原因により汚染され、飲料水として使用するには末期の段階でこれ以上の湖水の汚染は許されない。発電用水、工業用水、農業用水の導入によって起る洞爺湖水の破壊を守るためには室蘭近傍の水源を日高方面の河川に求めることが必要である。洞爺湖水の化学成分と水温、汚染物質による湖水への影響および将来の水需要量からみた洞爺湖水利用上の問題点について検討した。

II. 各種用水の現状と将来の需要量について

II-1 上水道の現状と将来の需要量について

室蘭市の鉄工業、化学工業の発展と地域開発による人口増加にともない、将来水道水、工業用水が不足される。室蘭市の将来人口は室蘭市都市建設審議会が答申した市の総合基本計画にもとづけば Table 1 に示したように昭和 60 年度には約 280,000 人と推定される。

Table 1. 室蘭市の将来人口

昭和 50 年	229,000 人
昭和 55 年	261,000
昭和 60 年	280,000

この人口増加にともない水道水の不足が問題になるが、現在の水道状況は次のようになっている。現在の取水源を Table 2 に示したが 1 日約 78,000 ton の水が各河川から取水されている。

Table 2. 取水されている水源

水 源	取 水 量
ちまいべつ水源	9,800 ton/day
ちまいべつ補助水源	1,500
べととり水源	7,000
気仙水源	3,000
鷺別水源	1,800
富岸、米馬水源	7,000
千歳水源	48,000
計	78,100 ton/day

このように各水源から取水された水は Table 3 に示した各浄水場で浄化され、水道水として各家庭に給水されている。

Table 3. 浄化処理能力

ちまいべつ浄水場	16,500 ton/day
知利別浄水場	26,320
千歳浄水場	25,500
計	68,320 ton/day

現在の給水人口は約 170,000 人で、1 人当り 1 日 350 ℓ とすると 1 日最大給水量は 59,000 ton であるが現状の人口の動態からは昭和 48 年度までは現在の施設能力で給水は十分可能で

あると考えられる。しかし将来の人口増加と1人あたり水使用量の増大にともなう水道水の不足は大きな問題になるが、室蘭市が昭和60年度を目標とした水道計画をTable 4に示した。昭和60年度を水道普及率100%とし、給水量を1日1人あたり520*l*とし、給水人口を280,000人とするとTable 5に示すように1日の最大給水量は165,600 tonになるが、取水量にすると182,000 tonが必要となる。このうち既存水源では84,000 tonしか給水できないので差引き約100,000 tonの新しい水資源を開発しなければならない。

Table 4. 水道計画(給水人口と水道普及率)

年 度	50 年 度	55 年 度	60 年 度
水 道 普 及 率	97%	99%	100%
給 水 人 口	222,000 人	258,000 人	280,000 人
1 日 人 1 当 り の 最 大 給 水 量	420 <i>l</i>	470 <i>l</i>	520 <i>l</i>

Table 5. 既存水量と計画取水量および給水量

既 存 水 量	計 画 取 水 量	計 画 給 水 量	水 量 不 足 分
84,000 ton/day	182,000 ton/day	165,600 ton/day	98,000 ton/day

II-2 工業用水の現状と将来の需要について

工業用水として使用されている水は淡水、回収水、海水などでその使用量をTable 6に示したが、この使用先は新日鉄、日本製鋼所の2社で約94%を占めている。

Table 6. 工業用水の現状(昭和41年度現在)

淡水(河川水, 地下水, 上水道)	158,502 ton/day
回収水(淡水)	200,151
海 水	1,106,133
計	1,464,785 ton/day

将来の工業用水の需要見通しについてみると、その需要量は405,604 ton/dayで既存施設より158,500 ton/day、道営室蘭地区工業用水道より100,000 ton/dayの給水を受けることができる。鉄工業・化学工業の発展にともない、昭和60年度には新たに150,000 ton/dayの工業用水を必要とする。したがって上水道、工業用水を合わせて約250,000 ton/dayの水資源を開発し確保しなければならない。

II-3 農業用水について

農業用水については大滝ダムと三の原ダムを2基建設し、このダムより取水して夏の間は壮瞥地域に1日192,000 ton、洞爺高台地域に1日341,000 ton給水する計画がなされている。また冬期間は発電用水として使用される。伊達地域には1日450,000 tonの農業用水が必要と

されているが、この水量については洞爺湖から取水し灌漑用水として使用される計画がたてられている。

III. 水資源の開発方法

水道水、工業用水、農業用水の水資源を開発するために次の4つの方法が考えられる。

1. 未開発河川の利用
2. ダムの建設
3. 地下水の利用
4. 洞爺湖水の利用

などがあげられる。

III-1 未開発河川の利用

胆振地区では殆どの河川がすでに開発されているため、現在取水している以上の大量の水資源を求めることはまず不可能である。また日高方面の静内川、新冠川、鶴川などの河川水を導水することを一つの方法として十分検討してみる必要がある。

III-2 ダムの建設

ダムの建設についてはまず第一に考えなければならないことは地震による災害である。水利総合開発計画によると、大滝と三の原に2基のダムを建設する計画がなされているが、この地域は火山活動と地震による災害の誘発を考慮すべき地域である。

III-3 地下水の利用

工業用水として地下水の利用が考えられるが室蘭から苫小牧にわたり発達する温泉胚胎層との関連、さらに揚水のためにおこる地盤沈下などの考慮をしなければならぬ。

III-4 洞爺湖水の利用

昭和60年度までに水道水、工業用水の必要量を取水し、確保するためには洞爺湖水を有効利用することが最も重要な意味をもつものである。

IV. 洞爺湖について

IV-1 洞爺湖の現状

洞爺湖は面積70.05 km²、平常水位は海拔83 m、最大深度179 m、平均深度117 mで湖水の総量は82億 tonと算定される。湖への涵養水量は季節により異なるが洞爺発電所よりのものが1日約950,000 ton、河川水の流入量は幌別川、洞爺川、桂浦川などから1日約850,000 ton流入する。この水は虻田発電所および壮瞥発電所において放出され水位は一定範囲内に維持されている。かりに涵養水なしとして約950,000 tonの水が消費されたとしてもおよそ9,000日分の水に相当することになる。このように発電用水が洞爺湖の全水量のバランスを支配している

ことがわかる。さて発電用水を除外して考えると洞爺湖の利用水深は2.5 mであるが、かりに利用水深1 mとした場合に取水できる水量は約73,000,000 tonであり、1日300,000 tonの水を取水した場合、他からの供給がなくても約250日分ある。

IV-2 洞爺湖の水質について

著者は洞爺湖で水温と化学成分の水平分布および垂直分布の調査をおこなった。平面的には150地点から試料を採取し、そのうち40地点では表面から湖底まで1 mおき、または5 mおきの試料を採取し化学成分の分析をおこなった。また湖水の季節別の変化および年変化について調査した。

Fig. 1は1967年8月1日から3日までの間に水温測定および試料採取地点を示したものである。試料採取位置の決定には磁石(方針)と分度器を用い見通し線法を用いた。観測地点を決定するために地図上に1 cm間隔に東西南北に線を入れ、緯度a~vまでと経度A~Sまでの記号をつけた。たとえば漫頭島はk₈₀, F₅₀のように位置を表示した。

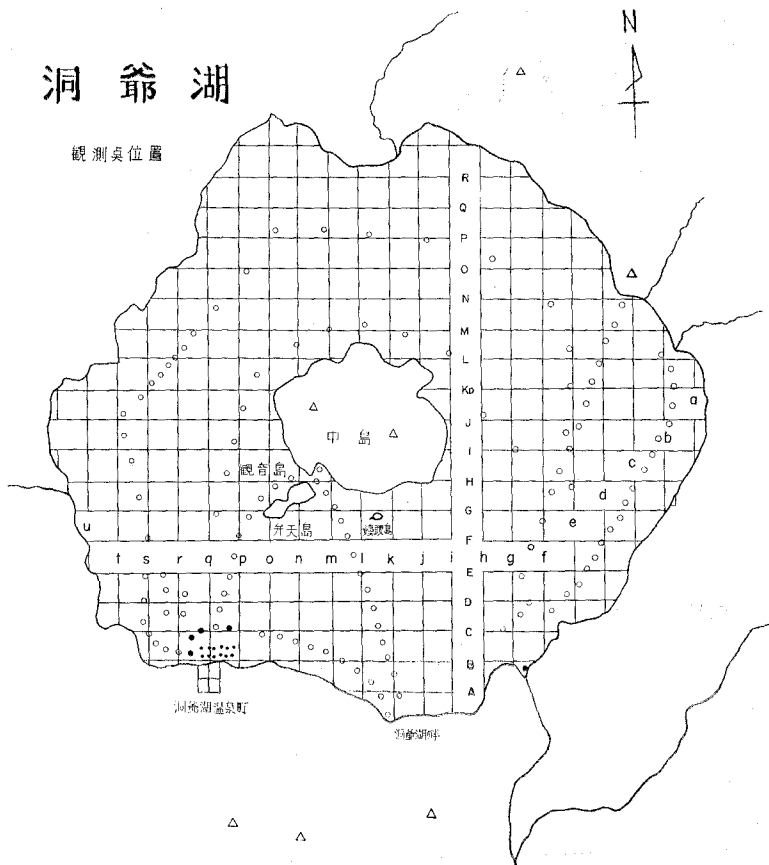


Fig. 1. 試料採取地点

Fig. 2 には Na^+ の濃度分布を示した。試料採取は表面水はカッセロールで、深部水は転倒式採水器を用い汲みあげた。分析法は日立蛍光光度計 FPF-2 型を使用し干渉フィルター $589 \text{ m}\mu$ を用いた。光電方式はセシウム光電管 (50 E-S) で燃料は酸素 1.1 kg/cm^2 、プロパンガス 0.16 kg/cm^2 で測定した。検量線は最高濃度のものを 20 ppm とし順にうすいスタンダードシリーズを調製しておき、実験のつど作成した。 Na^+ の水平分布は全湖的に水平方向にも垂直方

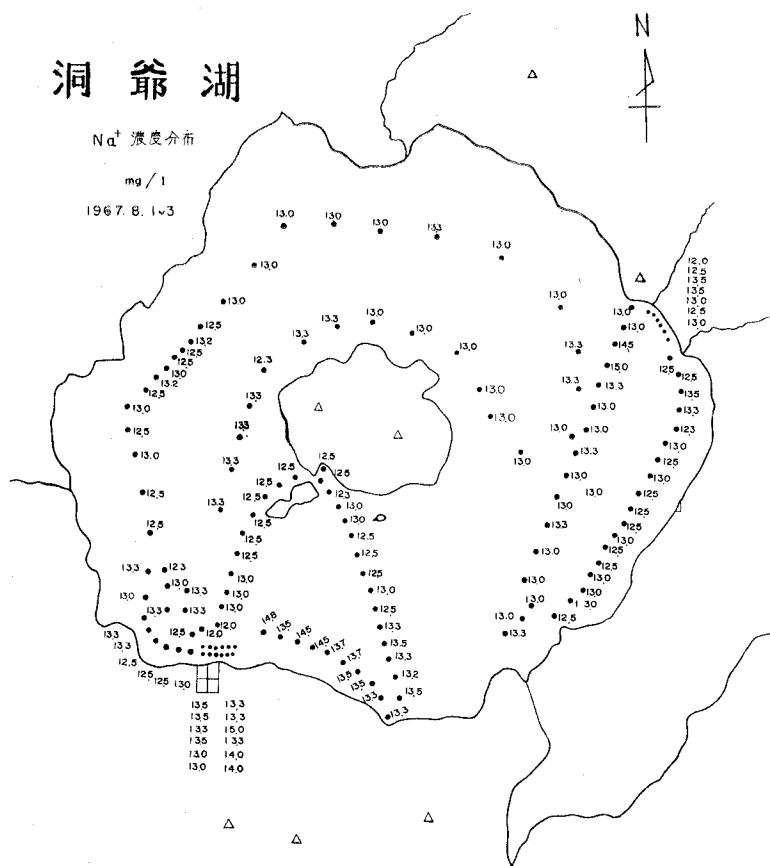


Fig. 2. Na^+ の濃度分布 mg/l (1967.8.1~3)

Table 7. 温泉水および洞爺発電所放流水中の化学成分濃度 (mg/l)

	Na^+	K^+	Ca^{++}	Mg^{++}	Cl^-	SO_4^{--}	流入量
湖 翠 荘	129	70	262	27.8	216	544	7,800 ton/day
青 湖 荘	685	43	151	26.7	101	539	
電 鉄 の 湯	407	31	49	15.1	391	360	
第 一 ホ テ ル	123	69	260	33.5	206	567	
洞爺発電所放流水	9	2.4	11.3	0.65	14.5	66	950,000 ton/day

向にも均一で 12~13 mg/l の間で分布しているが温泉街の沖合がわずかに濃度が高く都市汚染の影響を示している。すなわち温泉水中の Na^+ 濃度は湖翠荘 120 mg/l, 青湖荘 685 mg/l, 電鉄の湯 407 mg/l, 第一ホテル 123 mg/l のように濃度が高く, また湖に流入する温泉水の量は 1 日約 7,800 ton でこの影響をわずかに受けているものと思われる。これらの温泉水は洞爺発電所から放流された水と, 河川水によって希釈され湖水は全体として均一に分布しているものと思われる。なお温泉水と洞爺発電所からの放流水中の化学成分を Table 7 に示した。

K^+ の濃度分布を Fig. 3 に示した。日立炎光光度計 FPF-2 型を使用し干渉フィルターは 786 m μ のものを用いて測定した。 K^+ の検量線は最高濃度のものを 10.00 ppm になるように実験のつど作製した。

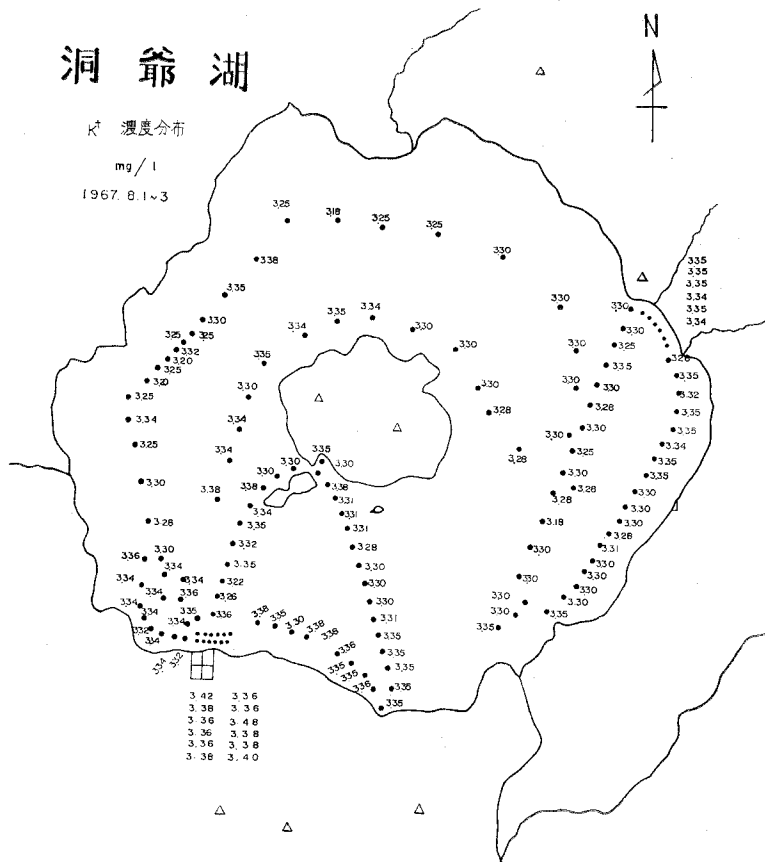


Fig. 3. K^+ の濃度分布 mg/l (1967. 8. 1~3)

K^+ の水平, および後述の垂直分布は 3.2~3.4 mg/l で均一に分布しているが, Na^+ と同じように温泉沖が Table 7 の温泉水中の K^+ の影響を受けてわずかに濃度が高いように見受けられるが湖水全体からみると均一に分布していると言ってよい。

Ca^{++} の濃度分布を Fig. 4 に示した。分析方法は EDTA による滴定法を用いた。滴定には試料 25 ml を採取し 10% KCN 1 ml, トリエタノールアミン 1 ml, 8N, KOH 2 ml を加え, ドータイト N, N 希釈粉末を指示薬として用い 1/100 Mol EDTA で滴定した。 Ca^{++} の水平分布及び後述の垂直分布は全体的に 9.5~10 mg/l で地域的には発電所沖がわずかに濃度が高いようにみうけられる。



Fig. 4. Ca^{++} の濃度分布 mg/l (1967. 8. 1~3)

Fig. 5 には Mg^{++} の濃度分布を示した。分析方法は、日本ジャーレルアッシュ AA-1 型原子吸光分析器を使用した。 Mg^{++} の測定条件はホローカソードランプ電流 10 mA, 波長 2,853 Å, 水素 0.6 kg/cm², 圧縮空気 0.7 kg/cm², 光電管電圧 420 Volt, チャートスピード 4 cm/min で測定した。検量線は最高濃度のものを 5.00 mg/l とし, スタンダードシリーズを調製し実験のつど作製した。 Mg^{++} の水平分布は Fig. 5 に示したように湖水全体からみると Mg^{++} も均一に分布していて 1.2~1.5 mg/l である。地域的には温泉街の沖合および仲洞爺鉱山の排水口の沖合

が多少濃度が高い。温泉街沖の Mg^{++} 濃度については Table 7 に示した温泉水中の Mg^{++} による影響が現われているものと思われる。

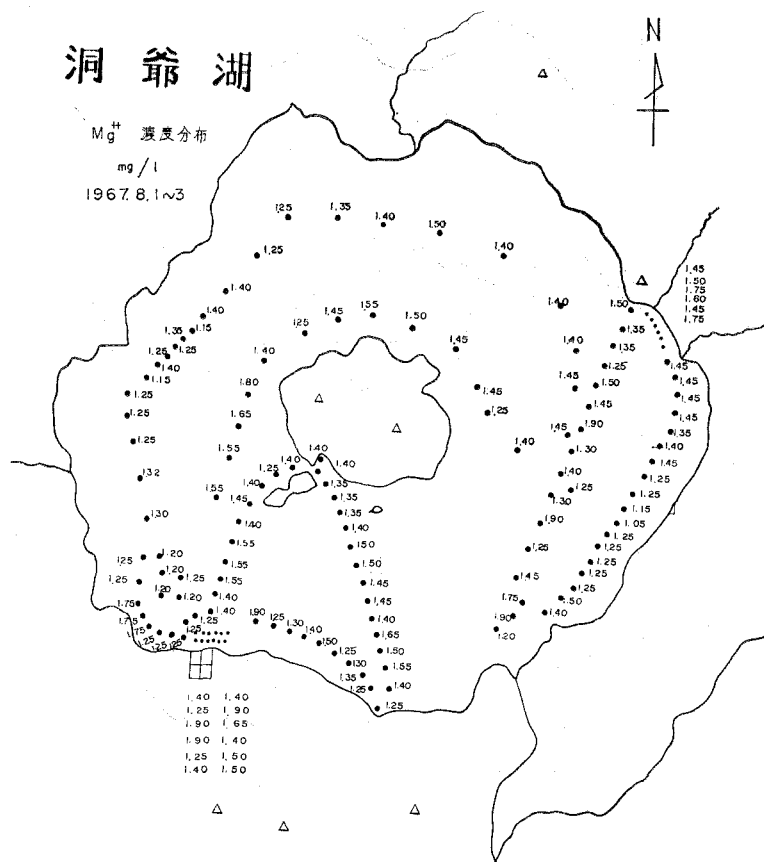
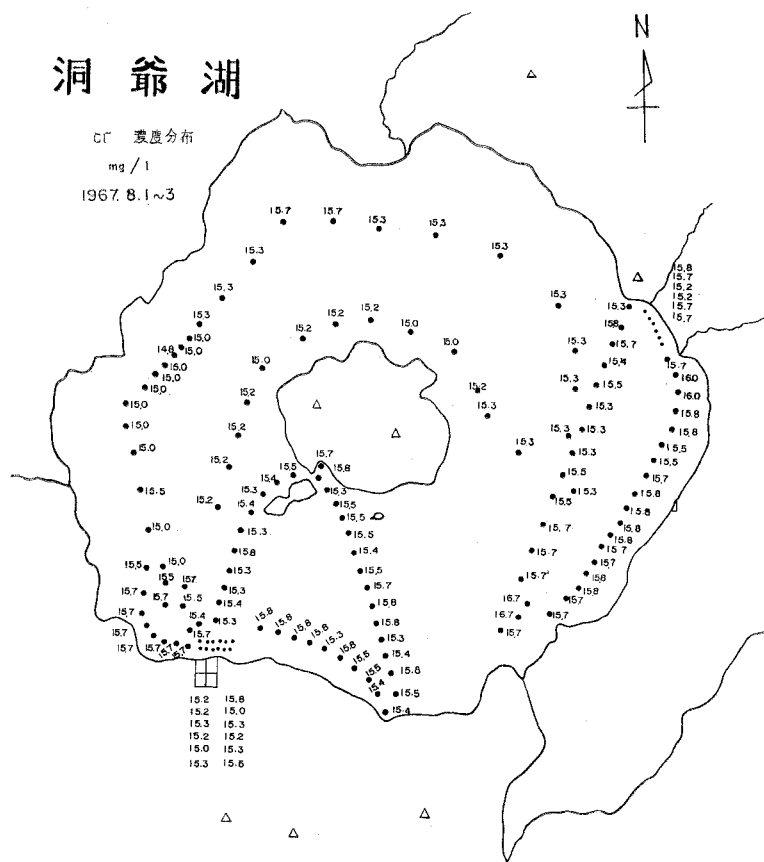


Fig. 5 Mg^{++} 濃度分布 mg/l (1967.8.1~3)

Cl^- の濃度分布を Fig. 6 に示した。分析方法は日立パーキンエルマー分光光度計を使用し、比色法により濃度を求めた。試料 25.0 ml を採取し、1% $Hg(SCN)_2$ デオキサン溶液を加え数分間放置後、8% 鉄明ばん溶液 2.0 ml を加え暗室中に 30 分間静置する。波長 $460 m\mu$ で吸光度を測定し、石英製の 5.00 cm の長吸収セルを使用した。 Cl^- の水平分布は湖水全体として 15 mg/l 台で均一的であるが部分的にみて温泉沖と発電所沖が多少濃度が高く、一方向洞爺沖が濃度が低いように思われる。



SO₄²⁻ の濃度分布を Fig. 7 に示した。硫酸イオンの分析方法はクロラニール酸バリウムを用いる比色法で測定した。日立パーキンエルマー分光光度計に附属装置として 5 cm の長吸収セルを用いた。分析操作は試料 25.0 ml を採取し、フタル酸水素カリウム (10.16 g/l) 10.0 ml を加え pH 4.0 とした後、クロラニール酸バリウム 50.0 mg を正確に秤取して加え時々攪拌しながら 1 時間静置する。エチルアルコール 5.0 ml を加えた後、東洋濾紙 No. 5C で濾過し、波長 530 mμ で吸光度を測定した。SO₄²⁻ の濃度分布は 30 ~ 35 mg/l の濃度範囲内で均一に分布しているが、地域的にみると温泉街沖、発電所沖、仲洞爺鉱山沖が他の地域に比較し濃度が高い。温泉街沖は Table 7 に示した温泉水中の硫酸イオンの影響によるものであり、また発電所沖、仲洞爺鉱山沖は鉱山排水中に含まれる SO₄²⁻ 濃度が 1,350 mg/l によって影響を直接うけているものである。一般の化学成分は湖水全体からみると平面的には均一な水であることがわかる。しかし温泉街沖、発電所沖、仲洞爺鉱山沖などで多少の化学成分の濃度差が現われている。

Fig. 7. SO₄²⁻ の濃度分布 mg/l (1967.8.1~3)

IV-3 深度別による化学成分の濃度分布

Fig. 8には表面から湖底までの化学成分の濃度分布測定例を示した。Na⁺, K⁺, Ca⁺⁺, Mg⁺⁺, Cl⁻, SiO₂に関しては垂直的にも均一に分布している。しかし硫酸イオンについてみると10m層で濃度が高くなっているが、これと平行してpHの分布も10m層で酸性側にかたよっていることがわかる。これは硫酸イオンの水平分布と同じように鉱山排水からくるもので、硫酸イオンを多量に含んだ酸性水(pH 3.5)の流入によるものである。夏の間は湖水の表面水が暖いため深層部との混合が起らないために表面水だけが汚染される。

しかし冬期になると水温は、上下を通じて4°Cとなり上下層の混合が容易となり化学成分の均一化がおこなわれる。なお表面水の観測では汚染地域となった温泉街沖、洞爺発電所沖、向洞爺沖、虻田発電所沖の4地点ではFig. 8に示したものと同一傾向を示した。以上記したことから洞爺湖の水は一般の化学成分からみると、水平的にも垂直的にも均質な水であることがわかる。

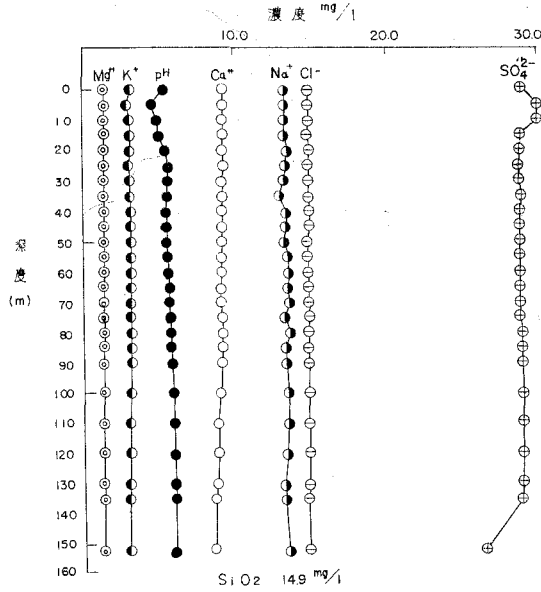


Fig 8. 化学成分の垂直分布 mg/l

IV-4 洞爺湖の水温について

水温分布の例、夏季測定例を Fig. 9 に示した。1967年8月1日～3日にかけて測定した水温分布を示したもので、測定深度は表面から30 cmの位置である。測定方法は、東邦電探製 ECT-5 型サーミスタ温度計を使用した。湖水の表面水温は気温の変化により多少左右されるが、23～25°Cで全湖的に一定である。

IV-5 表面水温の日変化

水温の日変化については Fig. 10 に示した。1968年9月に滝ノ上湖岸で測定したもので気温と水温の関係を現わしたものである。気温は10時頃から急に上昇し、13時には最高気温を示す。日中は24.5°C前後で15時をすぎると急に気温はさがる。一方水温は10時頃から上昇をはじめ、日中も徐々に水温があがり13時前後には最も水温が高くなるが、全般的に水温の平均温度は21°C±1°C前後である。この気温と水温の比をとってみると13時から15時頃までが一定になる。このような時間帯に水温測定をおこなうのが好ましい条件である。水温測定中に気温の上昇により水温が高くなるが、湖水の表面水温は太陽の輻射熱と空冷により大きく左右されているものと考えられる。Fig. 9 の水温の違いはこの影響を受けているものであろう。

IV-6 水温の垂直分布

地域的にみた水温の垂直分布を Fig. 11 に示した。温泉街沖、洞爺発電所沖、向洞爺沖、虻田発電所沖の4地点で測定したもので、表水層、水温躍層、深水層の3つの層の位置に地域



Fig. 9. 温度分布 (深度 0.3 m) (1967. 8. 1~3)

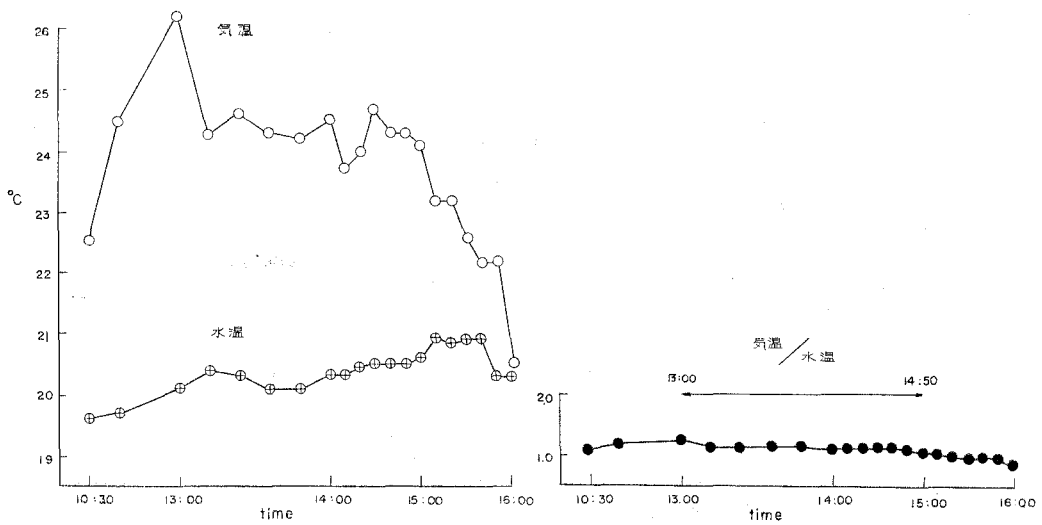


Fig. 10. 表面水温の日変化 (1968. 9)

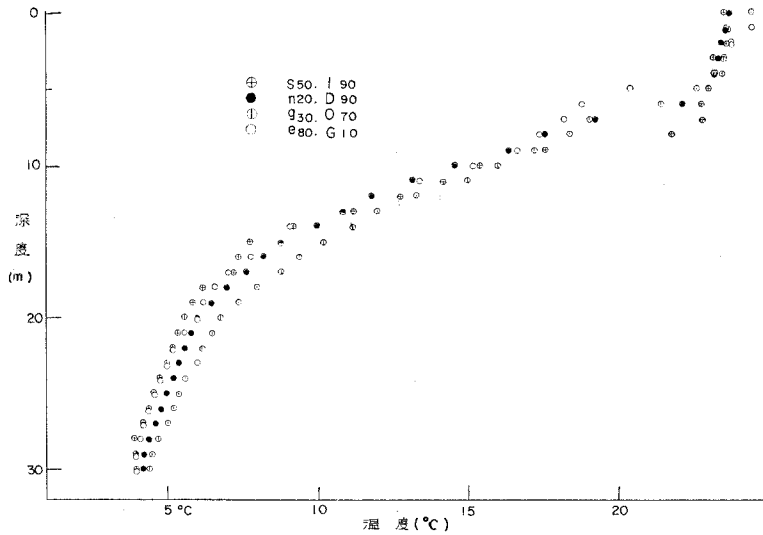


Fig. 11. 水温の垂直分布

差がなく、殆んど同じ深度で一致している。深度0~5 mまでが表水層、6~17 mまでが水温が急激に変化している水温躍層、18 m以深は水温が4°Cに一定になる深水層である。このように夏の水温は三層にわかれている、夏に流れこむ汚水は表水層および水温躍層と混合し、この二層が最も汚染される。しかし冬期には上下層を通じ一定となり水温躍層は消滅してしまう。

Fig. 12には水温の垂直分布を季節別に示したもので、12月、2月、4月の気温の低い季節には表面水は冷却され、4°C近くになった水は下の層に落ちこむことになる。冬期間は上下の水の混合がおこなわれ、上下層間に水温の変化はみられない。この時期に汚水が湖に入ると、湖全体が汚染されることになる。夏の間は輻射熱で表面水は暖められるが、それも最大20 m層までで、30 m層になると夏冬を通じ水温の変らない状態になる。

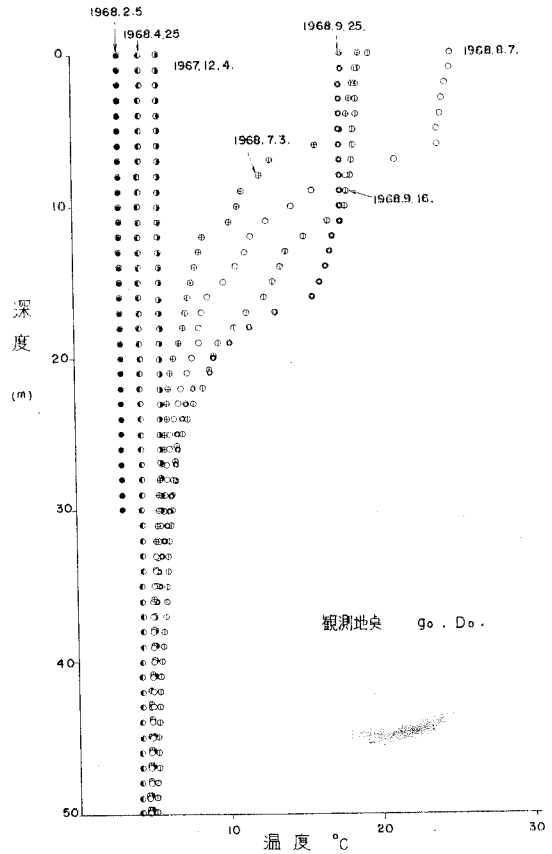


Fig. 12. 水温の季節別変化

V. 洞爺湖水の汚染源について

V-1 鉱山排水による汚染

洞爺湖の汚染は人為的な要因が主で、湖水の酸性化が日鉄鉱業仲洞爺鉱山の鉱業排水と日鉄鉱業徳舜管鉱山および北海道硫黄幌別鉱業所の鉱山排水によっておこっている。この酸性の鉱山排水を混入した長流川の水を洞爺発電所を通して大量に流される影響が大きい。Fig. 13には昭和42年に測定したpH分布を示したが、pH 6.6~7.2の間であった。Fig. 14には重炭酸の濃度を示したが1.20~1.28 mg/lの間で含まれ、pH分布と同じ挙動を示していた。鉱山排水による汚染の影響はTable 8に示したpHの年変化によってもわかるように、pHは年々低くなり重炭酸の量も殆んどなくなり、湖水は流入した酸性水を中和しうるアルカリの量を失いすでに緩衝能力が限界にきていることがわかる。昭和30年にはpH 7.1であったものが、昭和46年11月には湖水全体がpH 5.2~5.5までさがり、湖水の酸性化は現在急速に進んでいる。

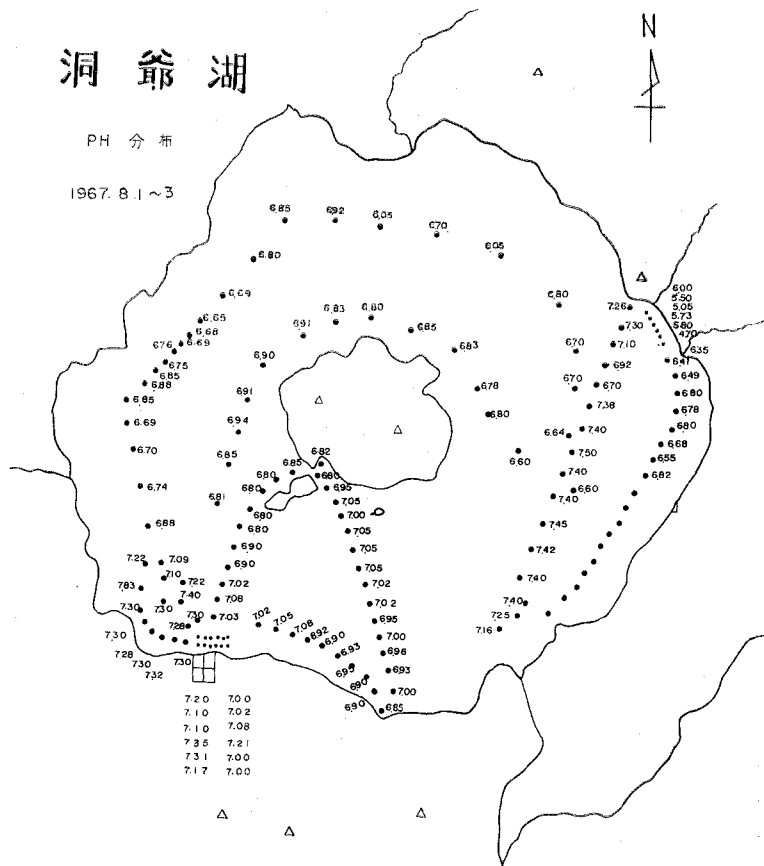


Fig. 13. pH 分布 (1967. 8.1~3)



Fig. 14. HCO₃⁻ 濃度分布 mg/l (1967. 8. 1~3)

Table 8. pH の年変化

観測年月日	調査地点	pH	調査機関
昭和 30. 10. 13		7.1	北大理 太 泰
昭和 35. 7. 20	湖 心 部	6.5	"
昭和 40. 6. 19		6.6	道 河 川 課
昭和 41. 6. 13	数 地 点	6.6~6.8	北大工 後 藤
昭和 41. 7. 13	"	6.6	"
昭和 42. 7. 18	向 洞 爺	6.3~6.5	"
昭和 42. 8. 1~3	全 域	6.6~7.2	室 工 大
昭和 43. 6. 4	"	5.9~6.4	"
昭和 45. 8. 21	"	5.4~5.9	"
昭和 45. 9. 9	"	5.2~5.9	"
昭和 46. 11.	"	5.2~5.5	"

V-2 澱粉工場の処理排水による汚染

澱粉工場から出る汚染として多量の有機物を含有する排水があげられる。馬鈴薯処理の年
当り俵数を Table 9 に示した。

Table 9. 馬鈴薯処理俵数

	馬鈴薯処理俵数	澱粉生産量
現 在	21,000 俵	210 ton
将 来	734,1000 俵	7,340 ton
計	755,1000 俵	7,550 ton

馬鈴薯処理排水は現在湖に放流されている。しかしなお将来貫気別川を流域変更して、洞
爺湖に水を流すことになると、その上流にある澱粉工場の処理排水も加わり8月中旬から10月
中旬にかけて、合計7,551,000 俵分の処理排水が湖に流れこむことになる。この排水は密度が高

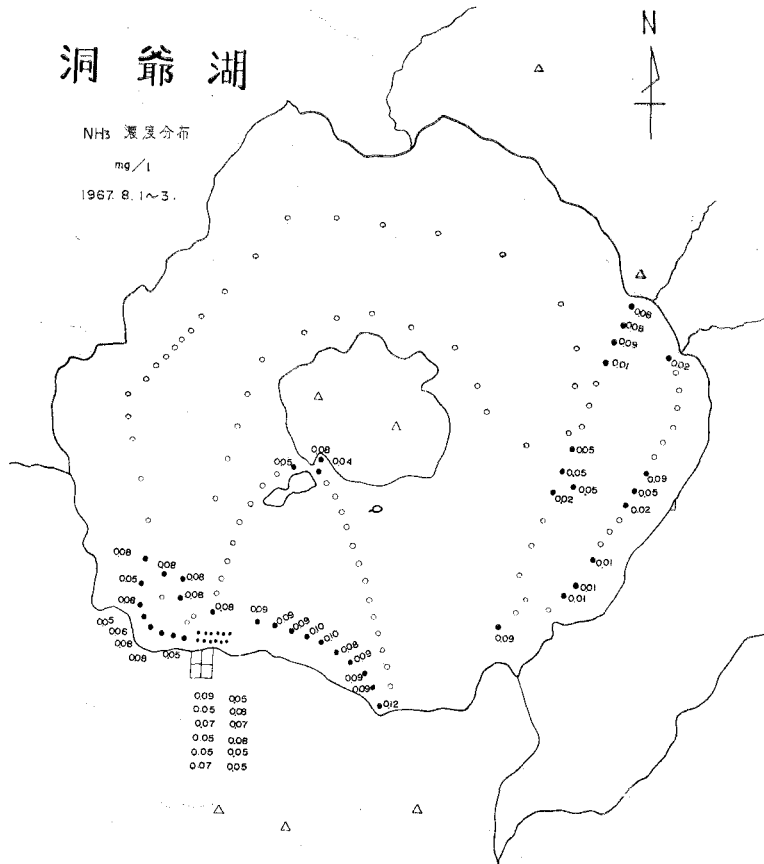


Fig. 15. NH₃ 濃度分布 mg/l (1967. 8. 1~3)

いために湖水の深層部に入りこむことになり、深層部から湖水の破壊が起ることになる。有機物が分解する際に多量の酸素を消費し湖棲生物に影響する。湖は富栄養湖と化して湖水の老化現象は急速に進むものと思われる。鉱山排水の酸性水の流入による影響をうけて現在ヒメマスなどは減少し悪影響をうけていることは明らかであり、現在貫気別川には魚は棲息していないという。

V-3 都市汚染

人間の生活圏からの汚染としての尺度にアンモニアがあげられる。昭和42年8月に測定したアンモニアの濃度分布を Fig. 15 に示したが、湖水全体からみるとアンモニアは検出されない。しかし温泉街の沖合が濃度が高く、温泉街からでる温泉排水と下水の流入による汚染であることを示している。

昭和45年9月に測定した無機窒素化合物の濃度分布を Fig. 16, 17, 18 に示した。

Fig. 16 は亜硝酸態窒素の水平分布を示したが、やはり温泉街の沖合が他の地域より多量



Fig. 16. 亜硝酸態窒素濃度の分布 mg/l (1970. 9)

に検出され、 $0.1\sim 0.8\text{ mg/l}$ 、垂直分布では $0.1\sim 0.4\text{ mg/l}$ であり人為的な汚染があることがわかった。

Fig. 17 には硝酸態窒素の水平分布を示したが濃度は $0.07\sim 0.19\text{ mg/l}$ 、垂直分布では $0.12\sim 0.22\text{ mg/l}$ である。



Fig. 17. 硝酸態窒素の濃度分布 mg/l (1970. 9)

Fig. 18 にはアンモニアの濃度分布を示した。一般的に人為的影響を受けていない湖ではアンモニア濃度は低いが、洞爺湖の場合、平面的にも $0.1\sim 0.27\text{ mg/l}$ 、垂直的には $0.06\sim 0.3\text{ mg/l}$ におよんでいる。Fig. 15 と Fig. 18 のアンモニアの濃度分布を比較してもわかるように、昭和42年8月には $0.01\sim 0.08\text{ mg/l}$ であったものが、昭和45年9月には $0.10\sim 0.28\text{ mg/l}$ に増加し、都市の規模、観光客の増加にともない過去3年間に約5~10倍に汚染が進行していることがわかる。

温泉排水および下水は現在のところたれ流し状態になっているので、地方自治体は1日も早く汚水処理施設を完備しなければならない。



Fig. 18. アンモニアの濃度分布 mg/l (1970. 9)

V-4 農薬による汚染

湖水を農業水として使用した場合には、農薬によって汚染された水が再び湖に入ることになる。この汚染された水を水道水として利用した場合、当然人体への影響を考えなければならない。除草剤、殺虫剤などの農薬が含まれる可能性は十分あり、特に飲料水として使用する場合は農薬被害の発生しないように十分注意しなければならない。

V-5 湖水の濁りについて

Fig. 19 には湖水の濁りを深度別に示したもので縦軸には吸光度 % で、横軸には波長 $m\mu$ で表わしたものである。この濁りは 10 cm の石英製長吸収セルに試料を入れ 400~500 $m\mu$ の特定の波長の光を 5 $m\mu$ おきに通し、それが空気に対してどれほどの光を吸収したか吸光度で示したものである。比較のための純水には蒸留水を使用した。

表面水の濁りは少ないが、20 m, 40 m 層の水は表面水と比較すると多少濁りが多い。10 m 層の水は光の吸収が大きく汚染された層である。この 10 m 層の水は水温躍層の位置にあたるが水温からしても、水の濁りからしても不安定な層であることがわかる。

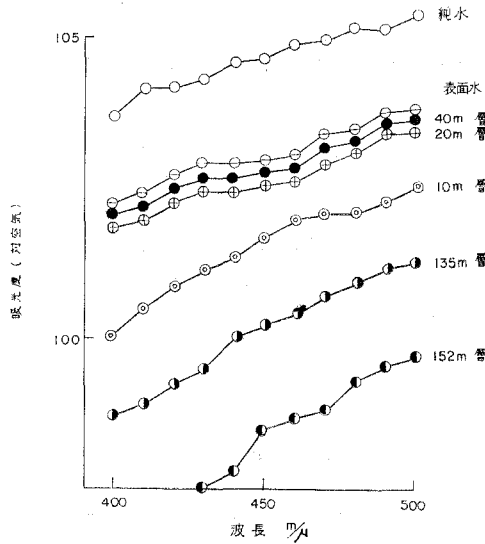


Fig. 19. 水の濁り

湖底に近い 135 m と 152 m 層の水は特に汚染がひどく、湖水中に浮遊している微細な粒子が沈降しつつある現象を現わしている。152 m 層ではヘドロ状の沈澱物が堆積しつつある可能性も十分考えられる。

VI. 湖水利用上の問題点

室蘭市を中心とする広域利水計画と環境保全、それに湖水の化学的現状などを十分考慮した上で洞爺湖水を水道水、工業用水、農業用水として利用するならば次の点に注意しなければならない。

VI-1 水道水について

飲料水は保健あるいは風味の点からして、ある程度無機質を含むもので夏には冷たい水が好まれる。湖水の水質は水道水として使用するためにはこれ以上の汚染は許されない。深度 50~100 m 層の水温 4~5°C の都市排水、鉾山排水、農業などにより汚染されない層から取水することが望ましい。きれいなことを必要としない水は洞爺湖以外から導水することが望ましい。したがって水は用途に応じて、水道水と雑用水の 2 本の水道管を設けることも必要かと思われる。

VI-2 工業用水

工業用水として湖水を利用する場合、清涼飲料、食品加工用水、製水、水電解用水などの原料水としてのみ使用することである。湖水を冷却水などに大量に使用することは環境の破壊を招く原因になるので海水を利用すべきである。汽罐水として使用する場合はケイ酸が 15 ppm 前後含まれているので脱ケイ酸処理をして使わなければならない。

VI-3 農 業 用 水

農業用水は溶解成分を含み肥料分に富んだ水がよいとされている。洞爺湖水を農業用水として、夏の間1日450,000 tonもの多量の水を汲みとる計画は環境の破壊を招くおそれがある。農業用水の水質は他の用途にくらべ重要なものではないので、他の河川から直接導入することである。

一度汚染された湖をもとの姿にもどすには、莫大な費用と年月を要するものであろうし、死んだ湖は再びもどらぬかもしれない。この経費と年月を洞爺湖への導入水の浄化施設に転換することにより、良質の水を洞爺湖に導入し、貯水し厳重な水位調整のもとに利用することが自然環境の保護にとって最も必要なことであり、これを強く望むものである。

VII. 謝 辞

この研究をおこなうにあたり御指導、御助言を賜った室蘭工業大学、室住正世教授に心から感謝申し上げます。試料採取に御協力下さった工業化学科助手、安孫子勤氏、ならびに菅弘司氏（現室蘭市役所勤務）、水上正勝氏（現函館工専講師）、白浜武四郎氏（現横浜市役所勤務）に深く感謝致します。

（昭和47年5月20日受理）

〔日本鉱業会北海道支部、室蘭工業大学開発技術研究会共催研究発表会において報告（昭和46年10月）〕

参 考 文 献

- 湖沼学. 吉村信吉, 三省堂, 昭和17年10月31日発行.
- 陸水. 山本莊毅編, 共立出版, 昭和45年4月5日発行.
- 室蘭地区水資源開発調査報告. 昭和43年, 厚生省.
- 洞爺湖周辺水利総合開発計画. 昭和43年9月.
- 室蘭市の水道. 室蘭市水道部.
- 洞爺湖の酸性化. 後藤克己・四ツ柳隆夫・種村藤吉・渡辺寛人, 水処理技術, Vol. 10, No. 7, 1969.
- 温泉の化学的研究. 太秦康光・那須義和・瀬尾淑子, 日本化学雑誌第80巻第9号 (1959)

高密度ポリエチレン混合物の溶融粘度

東海林幸義・佐藤守之
八幡寿雄・小松藤男

Viscosity of Blending of High Density Polyethylene Melts

Yukiyoshi Shoji, Moriyuki Sato, Toshio Yahata
and Fujio Komatsu

Abstract

In order to study the mechanically dispersed effects of the blending of high density polyethylene, the apparent viscosity η_a has been measured by means of the capillary type rheometer at temperatures 140~180°C, and the tensile tests have been carried in an Instron testing machine at room temperature.

The results are as follows.

- 1) $\log \eta_a$ vs. $\log f(\dot{\gamma})$ curves ($f(\dot{\gamma})$ =shearing-rate) for the blends at the different temperatures can be superposed according to the temperature-time superposition principle without correction of density.
- 2) Master curves also are constructed with respect to compounding ratio by shifting $\log \eta_a$ vs. $\log f(\dot{\gamma})$ curves for the blends having different ratio.
- 3) The compounding ratio dependence curves of η_{0a} (η_{0a} =zero shearing viscosity) showed curvature at 30~40% compounding ratio, and similar results appeared in stress-strain curves.

I. 緒 言

ポリマーの改質に関する研究は、学問的・工業的立場から古くからなされてきており、ブレンドによる方法も有効な手段として、多くの研究がある。

二成分混合物の性質は、両成分のそれに依存するが、両成分の親和性により、その依存の度合は異なるとされている。親和性の少ない成分間、すなわち溶解度指数 (S.P) の差の大きい成分間の混合では、混合物は一般に不均一になる Microheterogeneous 系となり、S.P の差の小さい成分間では、均一になる Homogeneous 系となる。混合物の性質を解明するために、前者には一方の成分中に他方の成分が不連続に分散している、いわゆる直列混合モデル、または一方の成分が応力方向に連続している、いわゆる並列混合モデル¹⁾ を考えた理論が提唱され、後者には相互作用パラメーターを考慮した二宮ら²⁾ の理論がある。S.P の類似した二成分混合物の性質は、一般に混合の割合とほぼ直線関係にあるとされ、分子量に差のある同種ポリマー間の混合もこれに相当する³⁾。しかしこの様な混合系においても分散が十分に行なわれていない

場合は、必ずしも Homogeneous 系とはならず、特に結晶性高分子の場合は、境界面における物性の差、結晶化の阻害等による影響が大であると考えられる。

以上の見地から、本報告では結晶化度の高い高密度ポリエチレンをモデルに選び、混合物の熔融粘度を測定することにより混合物の性質と混合の割合との関係を調べ、合わせて引張試験を行なって、分散状態による混合物の物性特性も調べた。

II. 実験および方法

1. 試料

Melt Index 値が、それぞれ 4.6, 0.2 の Hizex 1,000 (PE 1) および Hizex 5,000 (PE 5) (三井石油化学社製) で粒子径 $30\sim 140\ \mu$ の大きさ* のものを試料に選び、一定重量比で両者を円筒容器中で約 10 分間、振とう混合させ、粉末状のまま、熔融粘度測定に用いた。引張試験に用いた試料は、熱プレスを用い、粉末状態混合物を表-1 の条件で、厚さ約 1 mm のシートに成形し、後処理ののち、平行部分長さ 20 mm, 幅 5 mm を有する 3 号形ダンベルに打抜いて試料とした。

表-1 成型条件

プレス温度	$150\pm 3^{\circ}\text{C}$	プレス圧	$50\ \text{kg}/\text{cm}^2$
余熱時間	1分45秒	加圧時間	2分
冷却方法	水冷プレス (圧力 $50\sim 60\ \text{kg}/\text{cm}^2$) で約 3 分間冷却		
後処理	60°C で 1 時間加熱ののち、150 時間室温で放冷		

2. 装置および実験方法

熔融粘度の測定は、自製の空気圧を利用した押出型毛管粘度計 (図-1) を用いた。操作は約 1 g の試料を、シリンダー③に入れ、5 分間所定の温度で余熱熔融させたのち、プランジャー①に加圧頭⑩を通して所定の圧力をかけ、試料をノズル⑧ ($0.1\ \phi\times 10\ \text{mm}$) から押出させる。コンプレッサーのゲージ圧から計算された押出圧、および加圧頭に連結された差動トランスの読みから計算された押出量から、Maron⁴⁾ の解析方法により、みかけの熔融粘度 (η_a) を求めた。尚この際、管長補正は

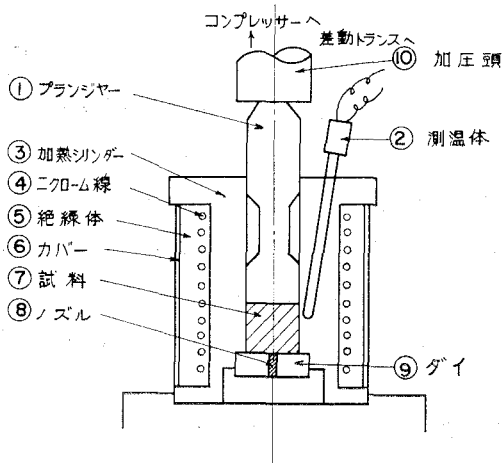


図-1 毛管粘度計の試料装てん部

* 顕微鏡観測によって測定した。

行なわなかった。

引張試験は、島津オートグラフ P 100 型 (島津製作所) を用い、チャック間隔 70 mm, 引張速度 200 mm/min 温度 $18 \pm 2^\circ\text{C}$ で行ない、降伏点強度, 伸び, モジュラスの計算は, 試験片の平行部分 20 mm を原長に行なわれた。

III. 結果および考察

著者らは、ポリエチレン 2 種 PE 1, PE 5, およびそれらを重量比で, 4:6 に混合したものについて, 各温度で測定した, ずりせん断速度 $f(\text{Sm})$ とみかけの溶融粘度 η_a との関係を, 図-2, 3, 4, に両対数目盛で示した。 $\log f(\text{Sm}) - \log \eta_a$ 曲線は, 低いずりせん断速度ではほぼ一定の値に近ずき, 外挿することによって, 零せん断粘度を求めることが出来た。また, 温度によって系統的に変化して起こることから, 温度-時間換算則の通用が可能と思われる。事実基準温度 180°C で各温度における曲線を傾き -1 の直線に沿って移動すると一本の合成曲線が, 得られた。これを図-5 に示した。この時の移動係数 a_T は $a_T = \eta_{a0} T_0 \rho_0 / \eta_a T \rho$ (ρ_0, ρ は, 温度 T_0, T のときの密度で, 添字 0 は基準を表わす) において, $\rho/\rho_0 = 1$ として計算した結果とよく一致し

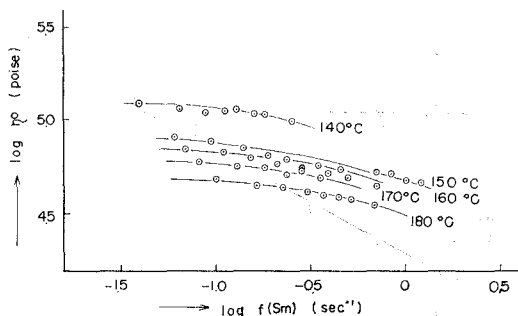


図-2 PE 1 のずりせん断速度-みかけの粘度曲線の温度変化

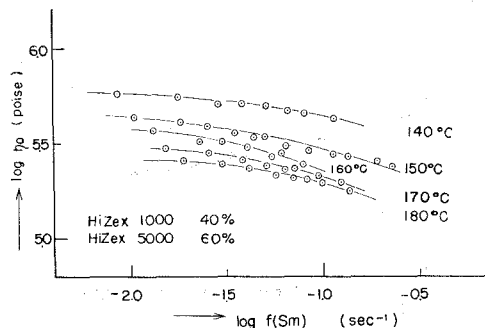


図-4 ずりせん断速度-溶融粘度曲線の温度変化

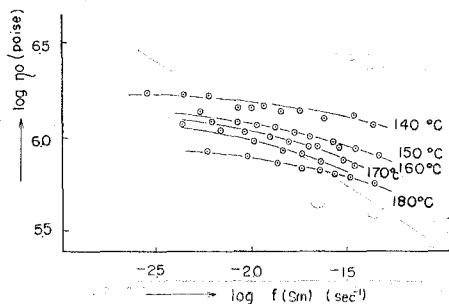


図-3 PE 5 のずりせん断速度-みかけの粘度曲線の温度変化

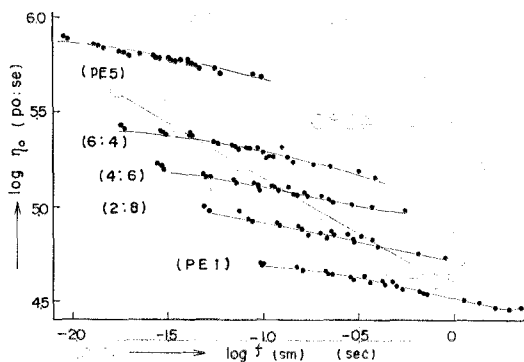


図-5 PE 1, PE 5 混合物の合成曲線
基準温度 (180°C)

ている。

小野木ら³⁾によると、分子量差の小さい混合物の粘弾性と混合組成との間には、時間-温度換算則に類似した重ね合せが、可能である。それによると、混合比の異なる試料の $\log \eta' - \log \omega$ 曲線 (η' , ω は動的粘性率, 周波数をあらわす) は, こう配 -1 の直線に沿って移動させることによって, 一本の合成曲線に重ね合わせる事が可能であり, このときの移動係数を a_M とすれば, a_M は任意の混合組成をもつ混合物の動的粘性率 η' および, 基準組成をもつ混合物の η' との比に等しいとされる。この関係を PE 1, PE 5 および混合物の $\log \eta_{0a} - \log f(\text{Sm})$ 曲線に適用すると 図-6 の結果が得られ, 換算が可能なが認められた。

また, 各温度で得られた混合物の零せん断粘度と混合比の関係を, 図 7~10 に示した。これらの結果と, 同種ポリマー間の混合系についての二宮らの理論式, 式 (1)²⁾

$$\eta_M = \eta_1^{W_1} \eta_2^{W_2} D [1 + (N_{21} - 1) W_2 / N_{21}^2] \tag{1}$$

ただし, $D = \lambda_1^{W_1} \lambda_2^{W_2}$, $N_{21} = \lambda_2 \eta_2 / \lambda_1 \eta_1$ で表わされ, W は重量分率, η は溶融粘度, λ は相互作用パラメーターを表わし, 添字 1, 2, M は, それぞれ低分子量成分, 高分子量成分, 混合物を意味する。

において, $D=1$, $N_{21}=1$ と仮定した小野木らの式³⁾

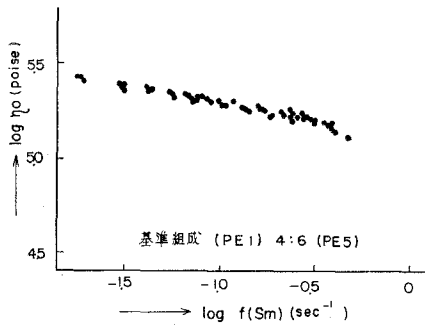


図-6 a_M による混合物の $\log f(\text{Sm}) - \log \eta_0$ の合成曲線 (180°C)

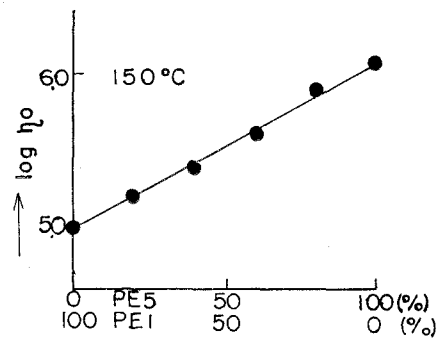


図-8 混合比-零せん断粘度

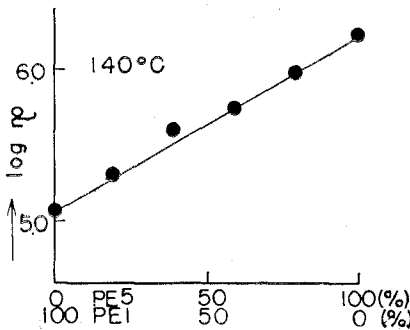


図-7 混合比-零せん断粘度曲線

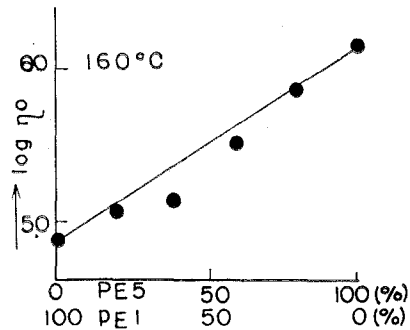


図-9 混合比-零せん断粘度

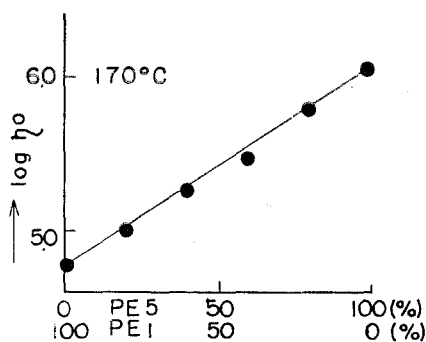


図-10 混合比一零せん断粘度

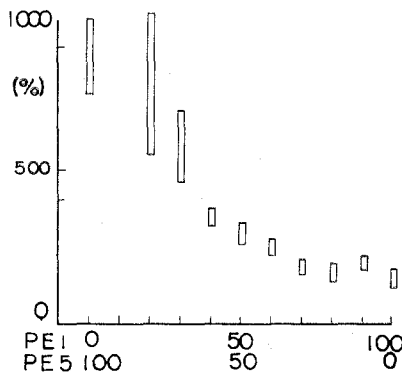


図-12 混合物の混合比と切断伸び率

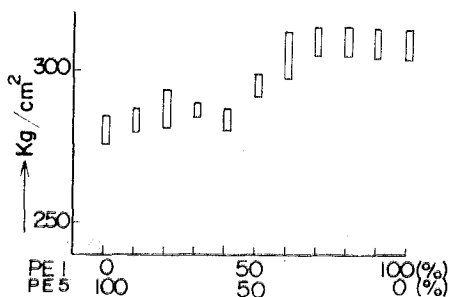


図-11 混合物の混合比と降伏点強度

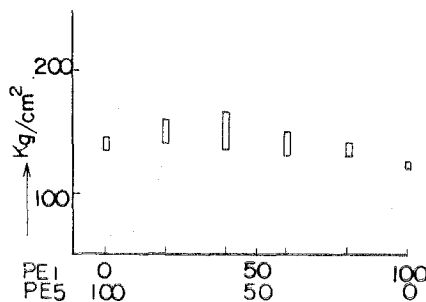


図-13 混合物の混合比と200%モジュラス

$$\log \eta_M = W_1 \log \eta_1 + W_2 \log \eta_2 \quad (2)$$

を用いて計算した結果とを比較すると、混合比30~40%附近でわずかではあるが、一致しなくなる。

この様に30~40%附近で変曲を示す傾向は、引張試験から得られた、降伏点強度、伸び、200%モジュラスにもみとめられた(図-11, 12, 13)。

この様に、30~40%附近で変曲を起るのは、Microheterogeneous系の混合にみられる現象であり、Homogeneous系混合と考えられる高密度ポリエチレン間の混合物にみとめられたことは、工業的に興味あることと思われる。この様な現象は、一方の成分中に他方の成分が不連続に分散している、直列混合モデルを考えた場合は、連続相、不連続相の逆転が起る故と解釈されているが、比較的高い結晶化度を有する高密度ポリエチレンの混合においては、その他に結晶化の障害⁵⁾、粒子状分散による界面間の作用等の原因が考えられる。

IV. 結 語

著者らは、Homogeneous系混合をすると思われる高密度ポリエチレン2種の混合物について、それぞれのみかけの熔融粘度を測定した。その結果

1) ずりせん断速度とみかけの溶融粘度との間には、いずれの混合比においても、温度—時間換算則の適用が可能であった。

2) 混合物のみかけの粘度と混合比の間には、温度時間換算則と類似の換算が可能であり、そのときの移動係数 a_M は、次式で示された。

$$a_M = \eta_{0M}/\eta_{0M0}$$

(但し η_{0M} , η_{0M0} は、それぞれ、任意混合比および基準混合比の零せん断粘度)

3) 混合物の零せん断粘度と混合比との曲線は、30~40% で変曲を示し、同一混合物の降伏点強度、伸び、200% モジュラスにおいても同様な傾向がみとめられた。このことは、混合が比較的大きい粒径で行なわれた場合は必ずしも均一混合系とはならないことを意味するものと思われる。

本研究では、粒子の界面における作用、結晶化度の測定を行なわなかったが、これらを調べることにより、より多くの知見が得られるのが期待される。

終りに、引張試験に協力をいただいた天野和春君および全般にわたって協力いただいた荒井雅行君に感謝の意を表する。

昭和46年8月7日 日本化学会北海道支部 } 共催 大会で講演発表
日本分析化学会北海道支部

(昭47. 5. 20受理)

文 献

- 1) 白木・関本： 工化, **65**, 444 (1962).
- 2) K. Ninomiya: J. ColloidSci., **14**, 49 (1959), **17**, 759 (1962).
- 3) Horio, M., T. Fujii, and S. Onogi: J. Phys chem., **68**, 778 (1964).
小野木重治・植木至朗・加藤秀雄： 材料, **15**, 109 (昭41).
- 4) Krieger, I. M. and S. H. Maron: J. Appl. Phys., **23**, 105 (1952).
- 5) 堀野恒雄・岩見悦司： 工化, **73**, 358 (1970).

エチレン接触酸化反応における 生成物質の反応阻害

菖蒲明己・伊東良将
金塚高次・加納久雄

Retardation of Reaction Products on Catalytic Oxidation of Ethylene

Akimi Ayame, Yoshimasa Ito, Takatsugu Kanazuka
and Hisao Kano

Abstract

The retardation of the reaction products on the catalytic oxidation of ethylene and the adsorption of oxygen, ethylene, ethylene oxide, carbon dioxide and water were studied by means of the pulse technique at 160–280°C.

The magnitude of the retardation was in order of ethylene oxide ≫ carbon dioxide ≫ water, and the lower the temperature, the larger was the extent of the retardation in each case.

Oxygen and water were adsorbed both on a deoxygenated and an oxygenated catalysts, but they were adsorbed more strongly on the latter one.

Although carbon dioxide was adsorbed only on the oxygenated catalyst, the two types of the adsorbed species were found on it as was the case with oxygen. Ethylene oxide was adsorbed on the deoxygenated one.

From these results, it is assumed that the rates of the ethylene oxidation over the silver catalysts are retarded by the adsorption of carbon dioxide, water and ethylene oxide. For anomalous behavior of ethylene oxide in the retardation there are two possible explanations.

I. 緒 言

エチレン酸化反応の速度式について今日まで多数の報告があり、反応機構に関しても多くの論議がなされてきた^{1)~3)}。しかしながら相互の一致点に欠けるところが少なくなく、特に銀触媒表面上の各種気体の挙動についての知見不足は否定できない。また速度式の中に生成ガスの吸着による阻害項を考慮した報告もあるが^{4)~7)}、反応阻害効果と吸着を同時に測定し対比させた報告は見当たらない。そこで著者らはこの反応の最適温度近傍に焦点を定め、エチレンオキド (以下 E_2O と略記)、炭酸ガス、水の反応阻害効果を測定し比較した。

更にこれ等生成ガスと酸素、エチレンの銀触媒上への吸着を定性的に調べ、反応阻害率 (効果) と吸着の関係を検討した。

II. 実 験

実験は通常のパルス法で行なった¹⁰⁾。即ち、脱酸素塔(活性化銅)を経て乾燥塔(シリカゲル)を出たキャリアーガス(H₂)は二方に分かれ、一方は直接検出器の参照側へ、もう一方は反応管を経て分離カラム、検出器試料側へ入るようにガスクロマトグラフを改良した。分離カラムとしてはエチレン、炭酸ガス分析用に活性炭を充填した6 mmφ×60 cmのカラム、E₁O分析用にジオクチルフタレート¹¹⁾を充填した6 mmφ×200 cmのカラムを用いた。キャリアー流速は25 ml/minで、分離カラムおよび検出器温度は100±0.2°Cであった。

一方吸着測定の場合は上記分離カラムの代りに、内径4 mmφ、長さ600 cmのステンレス管に触媒を充填したカラム(反応管に相当)を用いた。この時のキャリアー流速は10.4 ml/minであった。ステンレス管は酸洗、加熱処理(500°C)し、エチレン酸化反応に不活性であることを確認した。反応管はガスクロマトグラフの外部で反応炉にて加熱した。

触媒は硝酸銀水溶液から調製したAg₂Oを60°Cで30時間水素還元した粉末触媒(反応阻害率測定の場合)0.45 gを用いた。吸着測定の場合は30~60メッシュのケイ砂250 gを担体とし12.0 gのAg₂Oを既報¹¹⁾の方法で付着させ、水素還元した触媒の全量を用いた*)。いずれの場合も反応管に充填後再び300°Cで3~5時間水素還元した。

H₂はCanadian Helium Co.の製品(99.998%)を上記のように精製して用い、空気、窒素、酸素、エチレン、水素および炭酸ガスは市販製品をそのまま用いた。E₁Oは日本曹達KKの製品を2回気化凝集させ精製して用いた。

III. 実験結果と考察

III-1 生成物質添加による反応阻害率

ステンレス反応管(内径4 mmφ×10 cm)に銀粉末触媒0.45 gを充填し、300°Cで3時間水素還元した後、直ちにH₂置換した。この還元処理は各温度水準における測定前に毎行なった。測定温度は180~280°Cの範囲で行ない、反応ガス中のエチレン濃度は2.2~3.0%**で残りは空気である。添加気体は炭酸ガス(2.7~20%)、水(2.6%)、E₁O(0.17~0.39%)でそれぞれ単独で添加した。1パルスの試料量は4.0 mlである。

反応阻害率は次式で定義した。

$$\text{反応阻害率} = 1.0 - \frac{(E_2 - E_2')/E_2}{(E_1 - E_1')/E_1} \quad (1)$$

ここで、E₁およびE₁'は生成物質無添加時の反応ガスおよび生成ガス中のエチレン濃度、

*) B.E.T. 表面積は粉末触媒で0.62 m²/g、ケイ砂担持触媒は0.03 m²/g以下であった。

**) 体積百分率である。(以下同様)

E_2 および E_2' は生成物質添加時の反応ガス, 生成ガス中のエチレン濃度である。

尚, この触媒はパルス反応法に於いても経時的変化が起きたので, 各測定温度にて繰り返えし反応ガス (生成物質無添加) パルスを送り活性の安定化をはかった。

一定濃度のエチレンと空気からなる反応ガスに添加ガスを加えると必然的に酸素およびエチレンの濃度が減少する (酸素源として空気を用いたため)。そこで最初に反応ガスに窒素を添加して酸素濃度減少に伴う反応率の減少を測定した。その結果を図-1 に示した*)。

添加率が7% (酸素濃度は約2% 減少) 以上では酸素濃度変化の影響を無視できない。

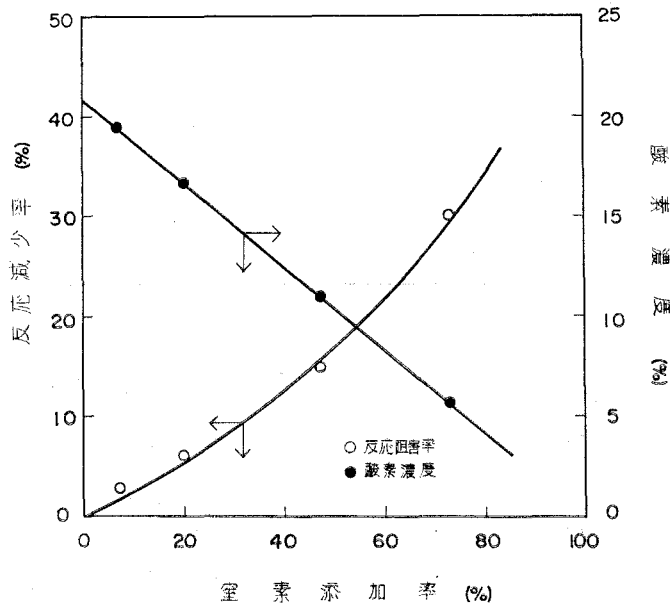


図-1 窒素添加による反応阻害 (180°C) と酸素濃度減少 (エチレン濃度 2.42%)

表-1 水の添加による反応阻害 (A: 前歴のある触媒, B: 新しい触媒)

温 度 (°C)	A. (C ₂ H ₄ 2.68%, H ₂ O 2.6%)			B. (C ₂ H ₄ 2.42%, H ₂ O 2.6%)		
	無添加時の 未反応 C ₂ H ₄	水添加時の 未反応 C ₂ H ₄	反応阻害率 (%)	無添加時の 未反応 C ₂ H ₄	水添加時の 未反応 C ₂ H ₄	反応阻害率 (%)
180	2.05	2.13	12.7	—	—	—
200	1.46	1.60	11.5	1.54	1.66	13.6
220	0.93	1.04	6.28	0.92	1.11	8.67
240	0.48	0.61	5.91	0.54	0.65	5.86
260	0.21	0.28	2.84	0.24	0.28	1.84
280	0.10	0.13	1.16	0.11	0.13	0.86

*) 180°C で測定した理由はガス組成の影響が低温域の方に大きく現われることにあった。

一方、従来の結果からエチレン濃度減少による影響は2~3%の範囲内では無視できることがわかっている。

次に炭酸ガス添加による反応阻害率を図-2に示した。添加量は2.7~20%であるので酸素濃度減少に伴う補正が必要である。図-1の結果から180°Cの反応阻害率曲線を補正すると図-2の点線のようになる。この結果、酸素濃度減少による効果は炭酸ガス添加効果に比べあまり大きくない。即ち炭酸ガスの反応阻害効果はかなり大きいことが指摘される。

表-1は水を添加した時の結果を示している。水2.6%添加に伴う酸素濃度減少は0.54%で無視できる。従ってこの結果は水添加による反応阻害効果を示す。表-1のAは図-2の測定を終えたあとの媒触、Bは新しく調製した触媒を用いて測定した結果である。

両者の結果には差異はなく、予想より小さい阻害率を示した。

図-3はE₂Oを添加した時の結果である。E₂Oは極めて大きい阻害効果を示したので、添加量を小さくして測定した。図-3によれば前二者に比べ添加量が小さいにもかかわらず著るしく大きい反応阻害率を示していることがわかる。

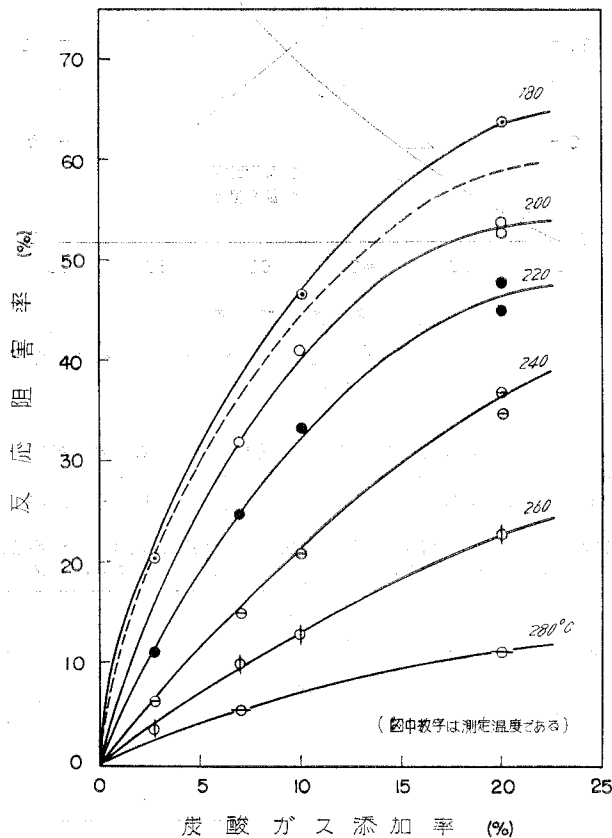


図-2 炭酸ガス添加による反応阻害(エチレン濃度2.62%)

ここで 200°C における 2 点の測定を終えたあとの触媒活性はその測定前の活性に比し約 20% 低かった。この現象は E_tO による触媒被毒であり、 E_tO が不可逆的に触媒上に吸着するためであると考えられる¹²⁾。これについては別途研究中である。しかし、パルス法の場合(本実験)では反応ガス(生成物質無添加)を繰り返えし注入反応させると徐々に回復した。更にこの触媒に前述の 300°C における水素還元を行なうと活性はほぼもとの状態に復した。一方、炭酸ガス、水の場合は測定前後の活性に変化はなかった。

以上の結果より反応阻害率対温度をプロットしたのが図-4 である。阻害効果の差異は一層明らかで、水<炭酸ガス<< E_tO の順に大きい。この結果は Kurilenko ら¹³⁾ が循環系反応器でえた動力学データの解析から導いた結果と一致する。

水の阻害効果が小さいことは流通反応器で同様の測定をした図-5 の結果からも示される。この時の炭酸ガス 4.3% 添加時の反応阻害率は 19.6% であり、同濃度時の流通反応器で得られた反応阻害率においてもやはり水の方が小さい値を示した。

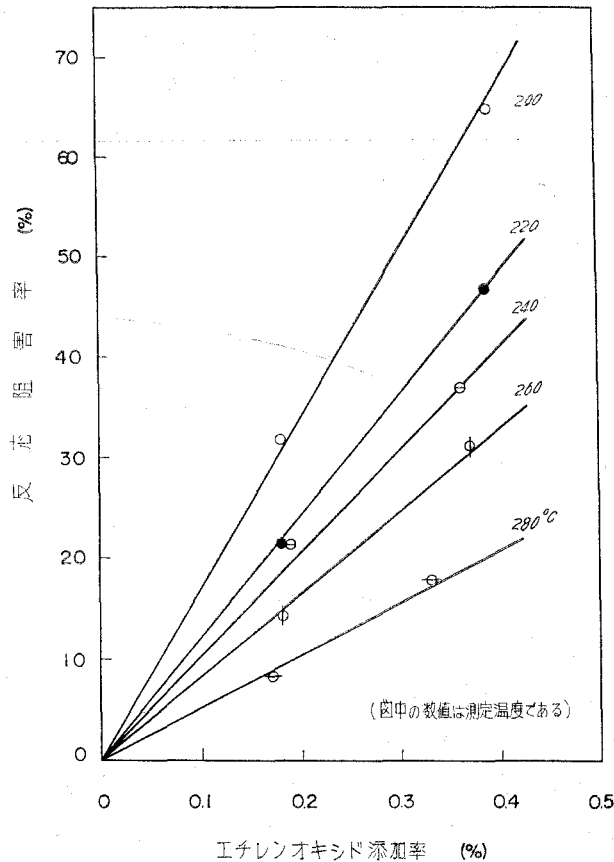


図-3 エチレンオキシド添加による反応阻害
(エチレン濃度 2.31%)

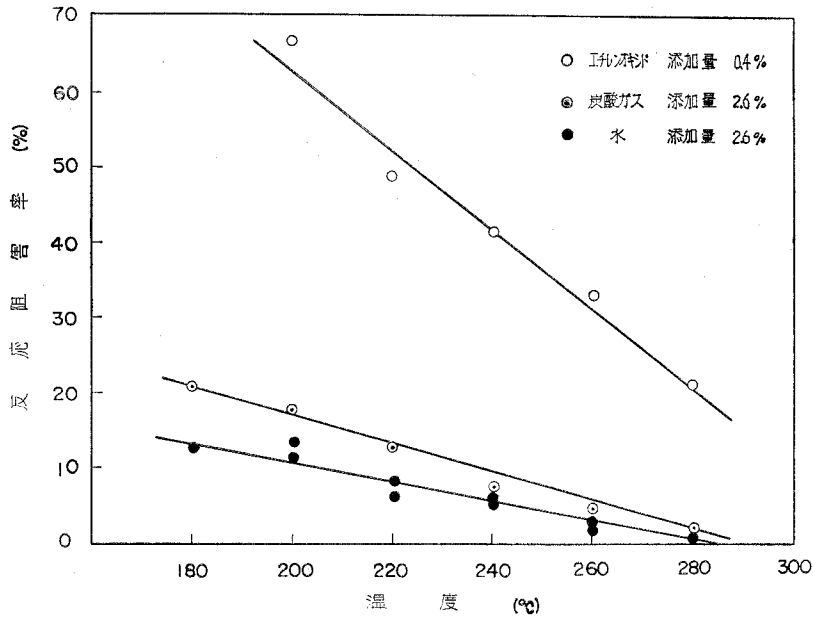


図-4 反応阻害率と温度の関係

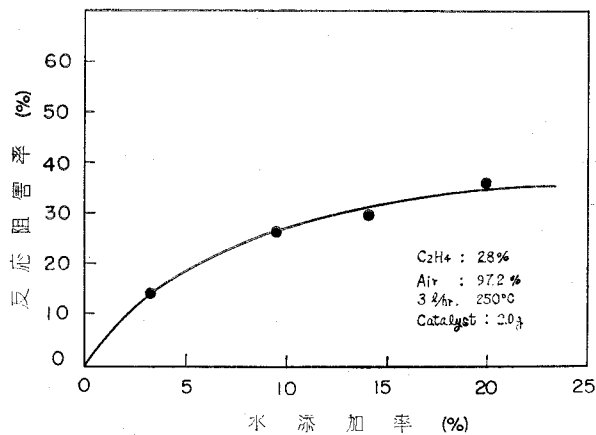


図-5 流通系における水の反応阻害

III-2 各種気体の吸着測定

酸洗，加熱処理したステンレスカラム（内径 4 mmφ×600 cm）にケイ砂担持銀触媒（261 g）を充填し，ガスクロマトグラフ外部の反応炉内にセットした。キャリアー流速は 10.4 ml/min であった。試料注入量は 0.77 ml とし，ガラス製サンプラーロックを用いた。試料は表-1 に記載した 6 種である。水の場合は 50°C の水分飽和器に H₂ を流し，これをガラスサンプラーに導いた。測定は 160, 240, 280°C で行ない，一試料につき 2~3 回測定してその平均値（保持時間）を採用した。ここで還元性銀触媒，酸化性銀触媒とは次のようなものである。

還元性銀触媒——300°Cで3時間水素還元した触媒である。酸素、E₁Oの吸着の場合は各測定温度毎にこの水素処理を行なった。

酸化性銀触媒——各測定温度において充分酸素を注入し不可逆的に吸着する酸素を銀触媒表面上に吸着残留させた触媒である。

吸着測定結果を表-2に示した。銀触媒には吸着しない窒素の各条件(温度、触媒の状態)下における保持時間(t_R^0)を基準とし、他の気体は保持時間比(T_R)で表わした。

$$T_R = \frac{t_R}{t_R^0}$$

但し t_R は窒素以外の気体の保持時間である。

酸化性銀触媒と還元性銀触媒とで t_R^0 の値が若干異なっているがその理由は明らかではない。しかし両者の t_R^0 の比は 160, 240, 280°C でそれぞれ 1.007, 1.008, 1.010 となり差は 1% 以下である。また T_R が 1.00 に比べ ±1% 以下の場合には実験誤差と考えられ、吸着しないものとみなした。

表-2 定性的吸着測定における保持時間

保持時間	気体	160°C		240°C		280°C	
		還元性触媒	酸化性触媒	還元性触媒	酸化性触媒	還元性触媒	酸化性触媒
t_R^0 (sec)	N ₂	237.0	238.8	205.8	207.6	192.0	193.8
T_R (= t_R/t_R^0)	C ₂ H ₄	1.004	—	1.002	—	0.998	—
	O ₂	— (1.192)	1.001 2.265	1.002 1.060	1.004 1.523	1.003 1.081	0.998 1.269
	C ₂ H ₄ O	1.035	—	1.010	—	1.002	—
	CO ₂	1.008	1.003 1.615	1.028	1.002 1.485	1.033	0.995 1.075
	H ₂ O	1.360	1.930	1.306	1.768	1.222	1.470

担体については別途測定した結果、水、E₁O以外の気体の保持時間比は 0.997~1.007 の値であった。水は 160, 240, 280°C でそれぞれ 1.207, 1.124, 1.186 であった。これはケイ砂の吸水性による影響と考えられる。また E₁O は付着性があるためわずかに保持時間の遅れ (1.024, 1.018, 1.031) を示した。よってこれらについては表-2中の T_R とこの値との比較により吸着の有無を判断した。

還元性銀触媒の場合 T_R の大きい気体は還元性銀触媒に吸着すると考えられる。

酸素、水は明らかに吸着する。酸素の場合、160°C の $T_R=1.192$ のピークは酸素パルスを

20 数回注入して始めて現われたものである。しかしこの時でも $T_R=1.000$ にピークは現われなかった。この初回から 20 数回注入した酸素は触媒上に不可逆的に吸着残留したものと考えられる¹⁴⁾。240°C の $T_R=1.060$, 280°C の $T_R=1.081$ のピークはテーリングがはげしく、その面積は $T_R=1.000$ 附近のピークに比べ著しく大であった。テーリングの大きい理由は強く吸着した酸素の一部が徐々に脱離してきたことにあると思われる。この 2 つのピークが共に酸素であることはモレキュラシーブ 5 A カラムで確認した。酸素吸着測定で得られた代表的なクロマトグラムを 図-6 に示した。

水の T_R はケイ砂のみの時に比べ大きく、非常に長いテーリングを伴っていた。注入量を小さくしても同じであった。E₁O の場合は高温度程 T_R は 1 に近づいたが長いテーリングがみられた。240°C での流出ガスを分析した結果から注入量の約 60% がエチレンに変化していた。これは E₁O が還元銀上に酸素を足として吸着し、脱着の際に酸素原子は銀上に捕捉された結果と考えられる。一方、エチレン、炭酸ガスのピークは対称性をもつきれいなクロマトグラムであった。 T_R の値も実験誤差範囲にあって吸着しないと判断される。故に上記の E₁O は還元銀上に吸着することは疑いない。

酸化性銀触媒の場合 酸素のクロマトグラムは 図-6 と同様で 2 つのピークが現われ、高温度程 T_R の大きい方のピーク面積は大きくなった。更にこのピークの T_R が高温度程小さくなるのは酸素の吸着力が小さくなることに対応すると考えられる。

炭酸ガスのクロマトグラムは還元性銀触媒の場合とは異なり 2 つのピークが現われた^{*)}。

$T_R=1.00$ 附近のピークは高温度程大きく、280°C での $T_R=1.075$ のピークは極端に小であった。

またクロマトグラム (160°C の場合) の全面積は注入量全部が流出した時の面積に比し明らかに小であった。このことから流出しない炭酸ガス即ち不可逆的に吸着残留する炭酸ガスの存在が示唆される。

水の場合は、単一ピークで長いテーリングを伴い、注入量を変えてもこの傾向は変らなかった。

エチレン、E₁O に関しては吸着酸素と反応するので測定できない。E₁O は還元性銀触媒に吸着する故に、酸素の吸着していない吸着活性座があればそこに吸着することが考えられる。

以上の結果、水および酸素は還元性銀触媒、酸化性銀触媒双方に吸着し、炭酸ガスは酸化性銀触媒のみに吸着し、E₁O は還元性銀触媒に吸着することが明らかとなった。前報¹²⁾において、銀触媒上で E₁O の酸化反応を行なうとエチレン酸化反応に対する活性が消滅する事実を報告したが、この場合は E₁O と酸素の競走吸着であるから E₁O の酸化反応によって還元された酸素吸着活性座に E₁O が吸着し被毒が進行して行くものと考えられる。

*) 2 つのピークが共に炭酸ガスであることは活性炭分離カラムで確認した。

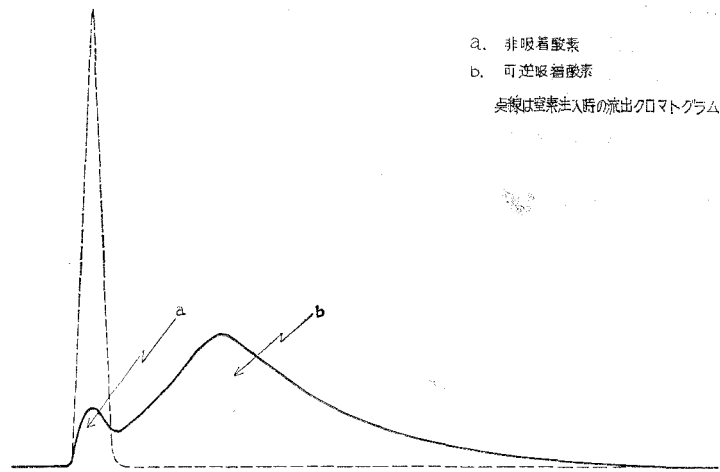


図-6 酸化性銀触媒上における酸素注入時の流出クロマトグラム (240°C)

ここでエチレン酸化反応に対する反応阻害作用を考えてみる。炭酸ガスは上記の結果から吸着酸素原子と結合して CO_3^- あるいは $\text{Ag}_2\text{CO}_3^{15), 16)}$ を形成して酸素吸着能を減少させることにある。水は双方に吸着するので直接吸着活性座上に吸着する場合と吸着酸素との結合により OH^- を形成する可能性が考えられ、いずれの場合もエチレン酸化反応を阻害する。

一方 Et_2O の反応阻害作用は単なる酸素吸着活性座への吸着以外に前報¹²⁾ で指摘した被毒作用と Et_2O の吸着酸素との反応で吸着酸素が消費されることによる影響が考えられる。本実験の結果から、これらの作用の中でどれが主要な反応阻害作用であるかは不明であるが、異常に大きな反応阻害率からみてこれら三者は同時に触媒表面上で起きているものと考えられる。

[昭和43年8月日本化学会北海道支部大会にて講演] (昭和47年5月20日受理)

引用文献

- 1) G. H. Twigg: Proc. Roy. Soc. (London), **A188**, 92 (1946).
- 2) A. Orzechowsky and K. E. MacCormack: Can. J. Chem., **32**, 388 (1954).
- 3) L. Y. Margolis: "Advances in Catalysis", vol. 14, Acad. Press., New York, p. 429 (1963).
鹿川修一・河野健一・二田穂積・清山哲郎: 工化, **74**, 819 (1971).
- 4) A. I. Kurilenok, N. V. Kul'kova, L. P. Baranova and M. I. Temkim: Kinetika i Kataliz, **3**, 208 (1962).
- 5) 小林晴夫・荒井 深・小林正義・三上純司・星隈徹夫: 工化, **69**, 597 (1966).
- 6) L. G. Nault, O. W. Bolme and L. N. Johanson: I & EC, Proc. Des. & Dev., **1**, 285 (1962).
- 7) 平佐勝義・平山利治: 工化, **69**, 36-55 (1966).
- 8) 加納久雄・金塚高次: 工化, **61**, 1157 (1958).
- 9) E. Echigoya and G. L. Osberg: Can. J. Chem. Eng., **38**, 108 (1960).
- 10) 村上雄一: 触媒, **12**, 1 (1970).
- 11) 加納久雄・葛蒲明己: 室工大研報, **4**, 871 (1964).
- 12) 葛蒲明己・加納久雄・金塚高次: 室工大研報, **7**, 55 (1970).

- 13) A. I. Kurilenko, N. V. Kul'kova, N. A. Rybakova and M. I. Temkin: *Zh. Fiz. Khimii*, **32**, 797 (1958), **32**, 1043 (1958).
- 14) 佐藤教男・瀬尾真浩: *電気化学*, **38**, 649 (1970).
安盛岩雄・田積隆義・笹本 忠: *触媒*, **10**, 174 p (1968).
葛蒲明己・伊東良将・金塚高次・加納久雄: 未発表.
- 15) J. A. Allen and P. H. Scaife: *Aust. J. Chem.*, **19**, 715 (1966).
- 16) J. Mikami, S. Satoh and H. Kobayashi: *J. Catalysis*, **18**, 265 (1970).

横型攪拌槽の攪拌所要動力

— 槽長および邪魔板の影響 —

安藤公二・武田 力
高森憲雄・村守俊昭

The Power Consumption by a Stirred Impeller in a Horizontal Stirred Vessel

— Effects of the Baffle Plate and the Length of the Vessel —

Koji Ando, Tutomu Takeda, Norio Takamori
and Toshiaki Muramori

Abstract

Studies were made on the power consumption and the change of the flow behavior in a horizontal stirred vessel. The experiments were performed with three apparatus similar in geometrical conditions and three apparatus different in the length of the vessel.

The following results were obtained

- 1) No Baffle Condition: The relation between the Power no. and the Froude no. with different length of the vessel almost agreed in state A_1 , which is the most adaptable state for practical absorbing operation. The range of state A_1 increased as the length of the vessel increased.
- 2) Baffled Condition: The relation between Power no. and Froude no. with the baffled vessel agreed with the relation obtained for the no baffle vessel in state A_1 . When the Froude no. became larger than the value corresponding to A_1 - A_2 transition point the correlation obtained with the no baffle vessel in state A_1 was kept as it was in the baffled condition.

I. 緒 論

筆者らは、幾何学的に相似な横型攪拌槽内の流動状態と攪拌動力との関係を実験的に追跡して、フルード数によって規定される動力数が、槽内の流動状態によって異なる挙動を示すことを明らかにした¹⁾。すなわち、フルード数と動力数との関係を区別するそれぞれの関数関係に対応する流動状態として定義した A, B 状態のうち、モデル的に図-2 に示した流動状態 A は、羽根回転数が比較的小さい場合に現われ、槽内液は攪拌羽根によって押し上げられ、飛散し、微細な液滴と気泡を発生する。攪拌羽根の回転数が大きくなると、槽壁内側に円筒状の液膜を形成し、同図 B に示すようないわゆる中空状態となる。同一回転数でも液量率、すなわち槽内容積に対する液量が大きくなれば、B 状態をとりやすい。動力数とフルード数との関係は、A, B 状態それぞれ異なっている。

邪魔板を含まぬ横型攪拌槽内の気・液間物質移動に関する筆者らの研究結果は^{2),3)}, 気・液接触面積が大きく、かつ流動状態が安定している A 状態のうちでも、総括吸収容量係数がフルード数にほぼ比例して増大する A₁ 状態を保持することが、ガス吸収操作の実用上安定な操作であることを示している。しかしながら、邪魔板を伴わぬ場合には、高回転に及ぶ範囲、すなわち、大きなフルード数の範囲では、総括吸収容量係数は、最大値をとったのち、フルード数の増加に従って減少する A₂ 状態に移る。以上の知見を生かし、フルード数の大きい範囲まで総括吸収容量係数の増加をはかるべく、攪拌槽内壁に邪魔板をとりつけ、転移点の消去を試み、総括吸収容量係数とフルード数との関係が、高いフルード数においても、ガス吸収操作に適当な A₁ 状態での関係を保つことを示した⁴⁾。

横型攪拌槽の装置特性に関する既往の報告は^{5)~11)}, 邪魔板をとりつけぬ場合について行なわれている。本報は、邪魔板条件下における幾何学的に相似な横型攪拌槽の攪拌所要動力を測定し、邪魔板を含まぬ前報¹⁾の結果との比較検討を行ない、攪拌動力とフルード数との関係もまた、邪魔板のない場合の A₁ 状態での関係が、高いフルード数の範囲まで延長されることを示している。さらに、槽長と槽径の比の異なる槽について、流動状態の変化点および攪拌所要動力を測定し、相似横型攪拌槽についての既往の結果との比較を行なった。

II. 実験装置および実験方法

実験装置の概要を図-1に示した。攪拌槽は、槽長 L [cm] と槽径 D_t [cm] の比 L/D_t [-] = 2 の幾何学的に相似な透明アクリル製円筒形容器 3 種 ($D_t=10.6, 15.0, 18.4$ cm) および $D_t=15.0$ cm の L/D_t の異なる容器 3 種 ($L/D_t=1.0, 2.0, 2.7$), 合計 6 種を用いた。邪魔板は図-1のごとく、左右に 4 枚づつ取り付けられている。 L/D_t が変化しても、邪魔板と攪拌羽根との間隙 (図中の W_s/D_t) は一定である。槽中心水平軸中央に 2, 4, 8 および 16 枚羽根の平羽根タービンを取り付けた。装置の各部寸法を同図に示している。

実験方法は前報¹⁾と同じである。すなわち、攪拌液には、水および水飴を稀釈したものをを用い、攪拌動力の測定は、攪拌軸にかかる振りモーメントをねじりばねのねじり角度によって検出する市販のトルク計によっている。また、槽とトルク計の間にはずみ車を取り付け、時間的なトルクの変動¹²⁾を小さくした。

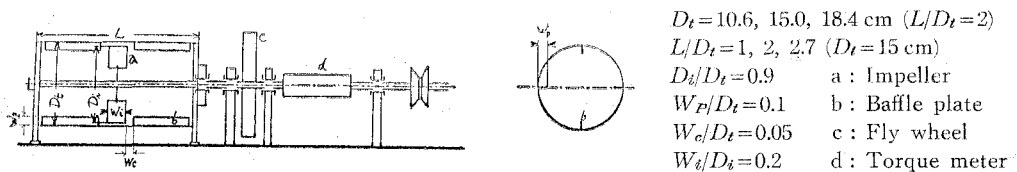


図-1 実験装置

III. 実験結果

III.1 動力数におよぼす邪魔板の影響

図-2に、動力数 N_p [-] と槽内流動状態を規定するフルード数 N_{Fr} [-] の関係を、槽内壁に邪魔板のある場合とない場合とについて例示した。図中、実線で示したのは邪魔板のある場合のデータであり、破線および点線は、同一装置についての邪魔板のない場合における A₁、B 状態でのデータにそれぞれ対応している。邪魔板のない場合の動力数とフルード数との関係は、すでに前報で詳述したが、レイノルズ数の影響は無視され、槽内流動状態ごとに異なっている。すなわち、4枚羽根では、同図より明らかなごとく、次式で表わされる¹⁾。

$$N_p \propto N_{Fr}^\alpha \quad (1)$$

$\alpha \doteq -0.5$: A₁ 状態

$\alpha \doteq -1.2$: A₂ 状態

$\alpha \doteq 0$: B 状態

邪魔板条件での動力数とフルード数との関係は、邪魔板のない場合に A₁ 状態を示すフルード数に対応する範囲では、邪魔板の有無によらず、ほぼ同じ相関を示している。そして、これより大きなフルード数においては、邪魔板のある場合の動力数の測定値は、邪魔板のない場合の A₁ 状態の動力数とフルード数との相関の延長上にあり、フルード数が大きくなるにしたがい、動力数の変化率すなわち(1)式の α が 0 に近づく傾向を示している。また A₂ および B 状態は、現われない。

同図は、水あめの水溶液を用いた異なる粘度 μ [g/cm·sec] の攪拌液および異なる槽径の攪拌槽に関するデータを含んでいるが、ほとんど同一の相関によって表わされている。したがって、邪魔板のない場合と同様、邪魔板のある場合も、動力数におよぼすレイノルズ数の影響は無視し得るものと考えられる。

III.2 動力数におよぼす槽長の影響

III.2.A 邪魔板なしの場合—A₁・A₂ 転移におよぼす L/D_t の影響

図-3は、邪魔板のない L/D_t の異なる槽について、動力数 N_p とフルード数 N_{Fr} の関係を示している。図には、ガス吸収装置として適当な操作範囲と考えられる²⁾ A 状態 (A₁ および A₂ 状態) のデータについてのみ示した。おのおのの相関線の横軸の最大値で、槽内流動状態は、

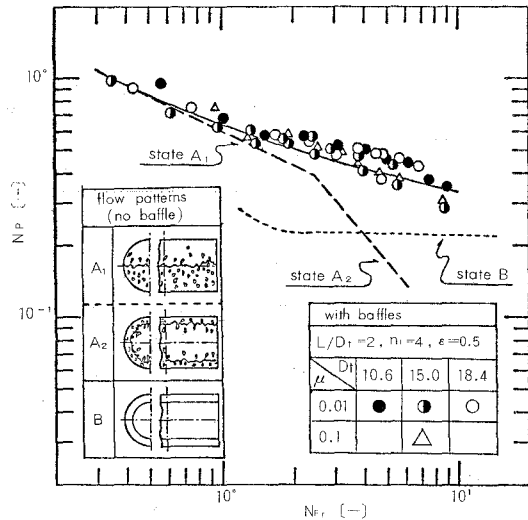


図-2 動力数 N_p とフルード数 N_{Fr} との関係におよぼす邪魔板の影響

A から B 状態へ転移した。図から明らかなごとく、 A_1 状態における動力数とフルード数との関係は、槽長比 L/D_t が異なっても、ほぼ同一の相関関係として現われている。 L/D_t が大きくなると、 A_1 から A_2 状態への転移に対応する動力数とフルード数との相関関係の変化点におけるフルード数 $N_{Fr,c}$ が大きく現われている。液量率 $\epsilon[-]$ が異なっても ($\epsilon=0.3\sim 0.7$) 同様の傾向が得られた。したがって、ガス吸収率のよい²⁾ A_1 状態で横型攪拌槽が操作されると仮定すれば、 L/D_t の影響は、その操作条件の上限を規定する $A_1 \cdot A_2$ 転移点への影響として代表される。

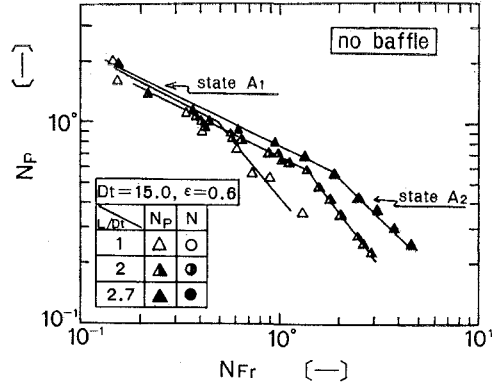


図-3 動力数 N_p とフルード数 N_{Fr} との関係におよぼす槽長比 L/D_t の影響 (邪魔板なし)

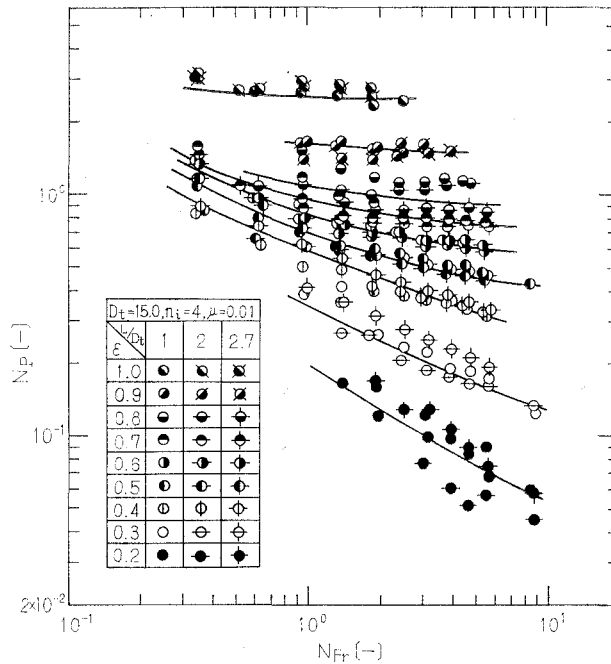


図-4 動力数 N_p とフルード数 N_{Fr} との関係におよぼす攪拌槽長 L/D_t の影響

III. 2. B 邪魔板条件の場合

前節 III. 2. A で詳述したごとく、槽長比 L/D_t が異なっても、邪魔板のない場合の A_1 状態における動力数とフルード数との関係は、同一の相関によって表わされる。また、邪魔板条件における動力数とフルード数との関係は、前章 III. 1 に示したごとく、邪魔板のない場合の

A₁ 状態の関係と低フルード数に於いては等しく、高フルード数では A₁ 状態の関係が延長される。したがって、邪魔板条件においては、L/D_t が異なっても、動力数とフルード数とは同一の相関として表わされることが推測される。図-4 に例示した実測の結果は、推測どおり、L/D_t が異なってもほぼ同一の相関関係を示している。

III.3 動力数におよぼす液量率の影響 (邪魔板条件)

液量率 ε が異なる場合について、邪魔板条件での動力数とフルード数との関係を 図-5 に示した。ε > 0.5 では、邪魔板のない場合には明瞭に現われていた A₁・A₂ 転移に対応する動力数の変化率 α の -0.5 から -1.2 への減少は、図-2, 4 同様各液量率とも現われず、邪魔板なしの場合の各液量率における A₁ 状態での動力数とフルード数との関係およびその延長が現われている。また、図-2 同様、攪拌液の粘度および槽径の影響は、各液量率とも現われていない。

フルード数が一定の場合の動力数と液量率との関係を 図-6 に示した。同一フルード数における動力数は、液量率の増加とともに増大しているが、その関係は単純ではない。前報¹⁾では、邪魔板のない相似横型攪拌槽についての動力数とフルード数との関係におよぼす液量率の影響を、A₁・A₂ 転移点におよぼす液量率の影響と同等とみなして、その実験結果を整理し得ることを示した。相似横型攪拌槽の A₁・A₂ 転移点と液量率、フルード数、動力数相互の関係は、次式で示される¹⁾。

$$N_p \propto \varepsilon^2, \quad N_{Fr} \propto \varepsilon^{-3.3} \quad (2)$$

邪魔板条件の場合の異なる液量率について、N_p/ε² と N_{Fr}・ε^{3.3} との実験的相関を試みたのが

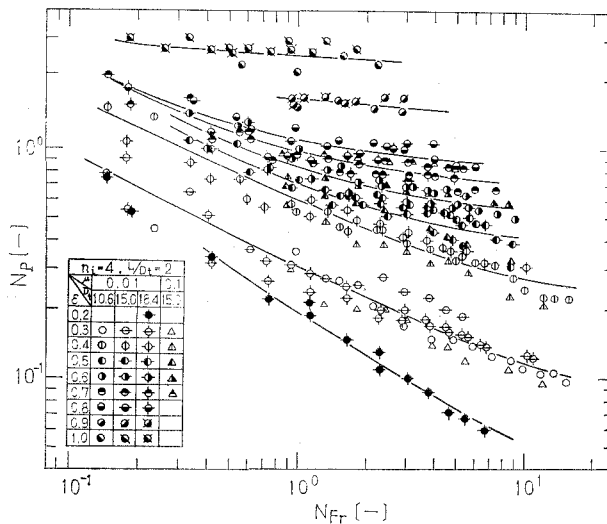


図-5 異なる液量率 ε における動力数 N_p とフルード数 N_{Fr} との関係

図-7である。装置規模の影響は直接には現われず、広い液量率にわたって良好な相関が現われている。動力数と液量率の関係は、図-6のごとく単純ではないため、液量率のすべての範囲にわたって、単純な関数形によって動力数とフルード数との関係を表わすことは困難であるが、図示の相関は、ガス吸収装置としての実用の液量率の範囲⁴⁾を十分に含んでいる。同図の相関は、 $L/D_t=2$ の相似槽のデータについてのみ示しているが、前述 III. 2. Bの結果を考慮すれば、異なる L/D_t ($L/D_t=1\sim 2.7$)についてのデータも含むものと考えられる。図中点線は、前報⁴⁾すなわち邪魔板のない場合の同様の相関である。同図での関係もまた、邪魔板条件での測定値は、邪魔板なしの場合の A_1 状態での関係と対応し、フルード数の増加にしたがい、動力数の変化率 α が0に近づく傾向を示している。

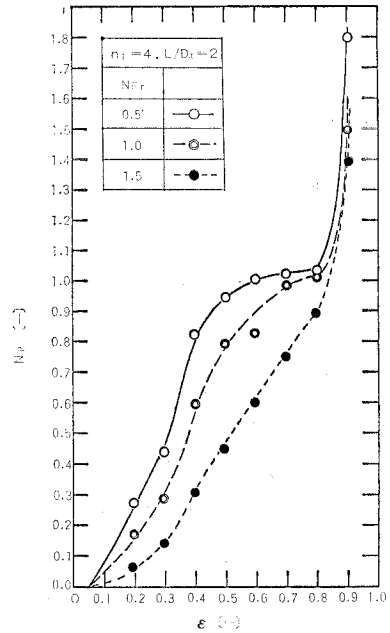


図-6 動力数 N_p におよぼす液量率 ϵ の影響 (邪魔板条件)

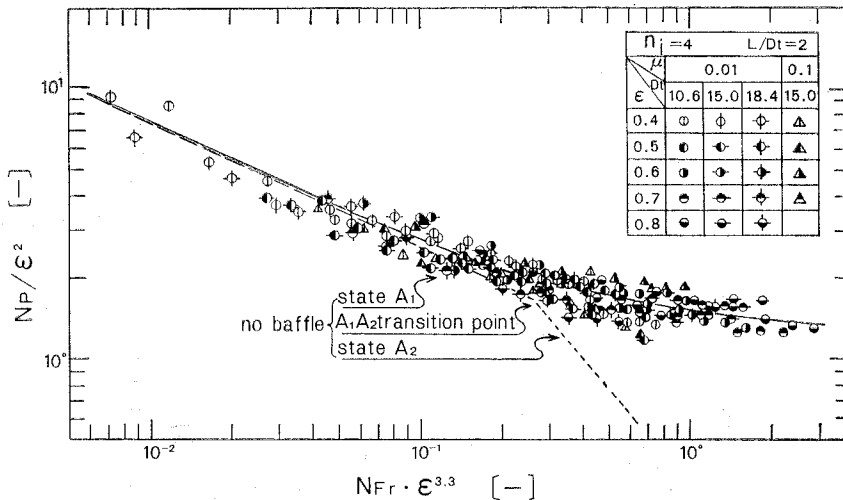


図-7 動力数 N_p , フルード数 N_{Fr} , および液量率 ϵ 間の実験的相関 (4枚羽根)

III. 4 動力数におよぼす攪拌羽根数 n_1 の影響 (邪魔板条件)

2, 8 および 16 枚羽根についても、前節 4 枚羽根の場合と同様、異なる液量率について、 N_p/ϵ^2 と $N_{Fr} \cdot \epsilon^{3.3}$ との実験的相関を試み、図-8に示した。同図点線は、図-7で得られた4枚羽根に関する同様の相関である。8枚および16枚羽根に関しては、異なる装置規模についての

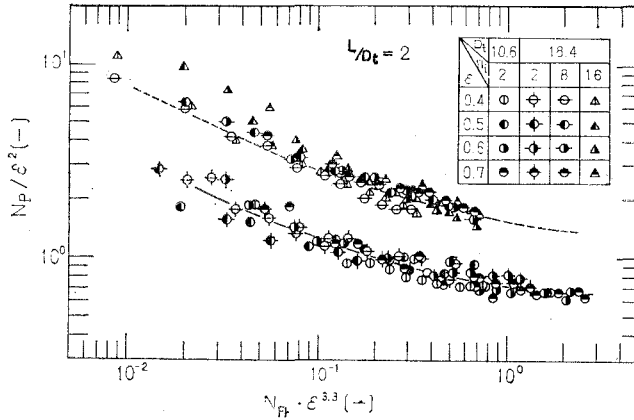


図-8 動力数 N_p 、フルード数 N_{Fr} および液量率 ϵ 間の実験的相関 (2, 8 および 16 枚羽根)

データは示されていないが、2, 8, 16 枚羽根共、液量率の影響は直接には表われず、4 枚羽根と同様の相関で実験データを整理し得ることがわかる。実線で示した 2 枚羽根のデータは、4 枚羽根の相関のほぼ 1/2 の値を示している。8 枚および 16 枚羽根に関しては、図中に相関線としては示さなかったが、その測定値のプロットは、フルード数の小さい範囲では、4 枚羽根の相関線よりわずかに大きく、フルード数が大きくなると、4 枚羽根とほぼ等しい位置にある。同図に示された液量率の範囲 ($\epsilon = 0.4 \sim 0.7$) は、4 枚羽根の場合同様、ガス吸収装置としての実用の液量率の範囲を含んでいる。

IV. 結 論

槽直径 $D_t = 10.6 \sim 18.4$ の幾何学的相似槽および槽長 L と槽径の異なる横型攪拌槽 ($L/D_t = 1.0, 2.0, 2.7$) の槽内液流動状態の変化点および攪拌所要動力を測定し、邪魔板の影響について検討し、下記結果を得た。

1) 邪魔板のない場合の動力数とフルード数との関係は、 A_1 状態では、 L/D_t が異なっても同一の相関として表わされる。そして、 L/D_t が増加するにしたがい、高いフルード数まで A_1 状態が保持される。

2) 邪魔板条件における所要動力とフルード数との関係は、 L/D_t が異なっても同一の相関関係として表わされ、邪魔板のない場合に A_1 状態を示すフルード数に対応する範囲では、邪魔板なしの場合の関係とほとんど一致し、また、それより高いフルード数では、 A_1 状態の関係が延長されながら、フルード数が高くなるにしたがい、動力数の変化率 α が 0 に近づく傾向を示す。

異なる液量率 ($\epsilon = 0.4 \sim 0.8$)、羽根数 ($n_i = 2 \sim 16$)、槽長比 ($L/D_t = 1.0 \sim 2.7$) を含め、邪魔板を含めぬ場合と同様つぎのように表わすことが出来る。

$$N_P/\varepsilon^2 = f(N_{K_r} \cdot \varepsilon^{3.3})$$

終りに本研究に際し御指導をいただいた北海道大学工学部遠藤一夫教授ならびに有意義な御助言をいただいた本学杉田治八郎教授に感謝の意を表する。

〔化学工学協会第36年会（東京，1971年4月）および第37年会（名古屋，1972年4月）にて一部研究発表〕

（昭和47年4月26日受理）

文 献

- 1) 安藤公二・原 弘・遠藤一夫： 化学工学, **35**, 466 (1971).
- 2) 安藤公二・原 弘・遠藤一夫： 化学工学, **35**, 1361 (1971).
- 3) 安藤公二・八柳正弘・内藤憲良・田保英明： 室工大研報 (理工編), **7** (2), 483 (1971).
- 4) 安藤公二・田保英明・遠藤一夫： Journal of Chemical Engineering of Japan, **5**, 193 (1972).
- 5) Ganz. S. N.: Zh. Prik. Khim., **30**, 1311 (1957), etc.
- 6) 内山 久： 化学工学, **25**, 561 (1961).
- 7) 村田芳治： 化学工学, **31**, 1194 (1967).
- 8) 美坂康有： 北海道大学学位論文 (1967).
- 9) 玉木康夫・伊藤四郎： 化学工学協会第2回秋季大会講演要旨集, C 102 (1968).
- 10) 玉木康夫・原田英二・堀 利夫・伊藤四郎： 化学関係学会協会連合東北地方大会 (化学工学部門) 講演要旨集, 13 (1971).
- 11) 玉木康夫・伊藤四郎： 化学工学協会第37年会講演要旨集, G 104 (1972).
- 12) 安藤公二・高畑賢二・園 優雄・松平幹雄： 室工大研報 (理工編), **7** (3), 785 (1972).

横型攪拌槽の攪拌所要動力測定法

安藤公二・高畑賢二
園 優雄・松平幹雄

The Method of Measuring Power Consumption by Stirred Impeller in the Horizontal Stirred Vessel

Koji Ando, Kenji Takahata, Sunao Sono
and Mikio Matudaira

Abstract

It is found that a torsion dynamometer applies to the measuring power consumption in horizontal stirred vessel and that a turn-table dynamometer is unsuitable.

I. 緒 言

縦型攪拌槽の攪拌動力に関する研究は、均一系、異相系ともに、かなり古くから行なわれており、その測定法に関しては、永田ら¹⁾の詳細な研究が報告されている。しかし、横型攪拌槽の攪拌所要動力に関しては、少数の研究が公報^{2),3)}されるにとどまり、縦型攪拌槽の攪拌動力測定法に関する知見をそのまま準用しうるか否か明らかでない。

筆者^{4)~8)}らは、さきに、横型攪拌槽内の流動状態が、攪拌羽根基準のフルード数および液量率によって、図-3にモデル的にえがいた2つのパターンA, Bに大別されることを示し、種類の装置特性と操作条件との関係は、流動状態によって異なることを報告した。

本報では、縦型攪拌槽の攪拌動力測定法として常用されている振り動力計法とターンテーブル法との2つの測定法を横型攪拌槽に準用して、その攪拌動力を測定し、槽内の流動状態がガス吸収に適した⁶⁾状態(A状態)におけるターンテーブル法の測定値は、真の攪拌動力を示さず、横型攪拌槽の攪拌動力測定法としては、振り動力計法が適当であることを示している。

II. 測定法および実験装置

実験装置の概要を図-1に示した。攪拌槽は、前報⁷⁾と幾何学的に相似な透明アクリル製の円筒形容器3種(槽径 $D_t=10.6, 15.0, 18.4$ cm)を用い、中心水平軸中央に、2枚および4枚羽根の平羽根タービンを取り付けた。使用攪拌液は、水および水飴水溶液である。

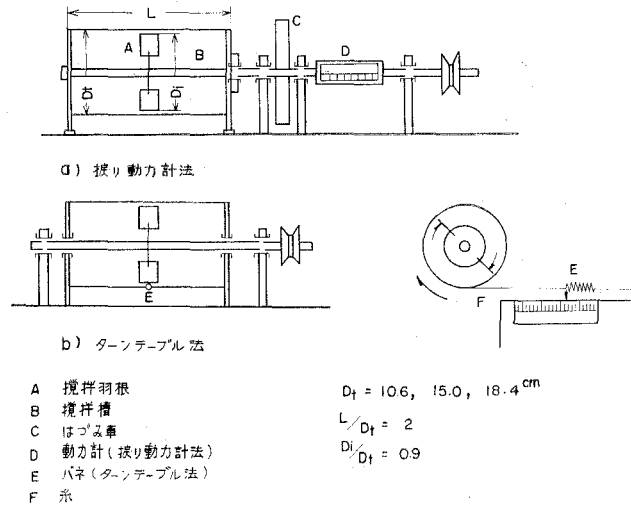


図-1 実験装置

II.1 振り動力計法

攪拌軸にかかる振りモーメントを測定するもので、これには、駆動軸と攪拌軸とを一旦切り離してスプリングで結ぶ方法と、軸そのものの振りを測定する方法とがある¹⁾。本報では、前者の方法である市販の山崎式トルクメーターを用い、そのずれ角度をストロボで直接読み取った。用いた実験装置の概要を図-1のa)に示した。この場合、縦型と異なり、槽軸受部、特にシール部での摩擦が測定値に加算される。したがって、槽内液量率 $\varepsilon (\equiv V_L/V_0, V_L: \text{攪拌液体積}, V_0: \text{槽容積})$ が零でのトルクを測定し、種々の実験条件下で測定したトルクより差引いて、真のトルクとした。液量率 $\varepsilon=0$ での所要動力を測定する場合、液が槽に入っている時の状態と異ならぬように、槽内側軸受部に水をかけながら測定した。 $\varepsilon=0$ でのトルクは、グランドパッキング部の締め具合、攪拌羽根の回転速度、装置規模等に影響されるが、本実験の範囲では、槽径 $D_2=15.0 \text{ cm}$ の場合で $4000 \pm 200 \text{ G-cm}$ 程度であった。したがって、この場合、攪拌トルクが 1000 G-cm 以上である本実験の範囲では、攪拌トルクに対するその変動値は小さいが、攪拌トルクがより小さい場合、たとえば、回転速度の小さい場合には、 $\varepsilon=0$ でのトルクの変動が実験精度におよぼす影響を、無視し得なくなる。さらに、横型攪拌槽の場合は、縦型と異なり、羽根にかかる抵抗がその位置によって異なり、攪拌動力が時間的に変動する。そのため、トルクメーターの指示値が振動し、その振動の程度は、羽根数の少ない2枚羽根の場合に特に著しい。したがって、本実験では、トルクメーターと槽との間に、図-1に示したように、はずみ車を取りつけ、攪拌トルクの平均値を測定した。玉置ら^{2),3)}は、本実験と同種の装置について、シール部のグランドパッキング部よりも攪拌羽根側の攪拌軸にストレインゲージを取りつけ、 $\varepsilon=0$ のトルクを小さくすることを試みているが、トルクの時間的変動については言及していない。

II.2 ターンテーブル法

回転台の上に縦型攪拌槽をのせて、この槽の内壁が液の流れによる摩擦によって受けるトルクを測定する方法である¹⁾。図-1のb)に、この方法を横型攪拌槽に準用して、本実験に使用した装置の概要を示した。槽自体を軸と同心で回転できるようにベアリングで受けて、この槽が受けるトルクをバネで測定した(縦型攪拌槽のようなターンテーブルを本実験では用いていないので、ターンテーブル法という表現は必ずしも適当ではないが、本報では、この方法を、ターンテーブル法と以下略称する)。バネは、図示のごとく、槽中央部に取りつけた。軸受部の摩擦の影響を考慮して、所定の操作条件で、バネの伸びが定常状態に達した後、槽を羽根の回転方向にわずかに回転させ、再び槽が静止した時のバネの伸びを測定し、逆方向に槽を回転させた時の測定値との平均値を求めた。本測定法の場合は、はずみ車をつけなかったが、槽の自重のため、バネの伸びは時間的にほぼ一定値を示した。

III. 実験結果

両測定法で測定した攪拌動力測定結果の1例を図-2に示した。図中まる印は振り動力計法、三角印はターンテーブル法での測定値を示し、槽内流動状態との対応を明示するため、B状態での測定値を黒ぬりにしている。図より明らかなごとく、攪拌動力と回転数との関係は、A, B状態ごとに異なった相関を示している。そして、B状態では、両測定法での測定値は一致しているが、A状態では、同一操作条件での攪拌動力測定値は、振り動力計法による値の方がターンテーブル法の値より大きい。この原因は、

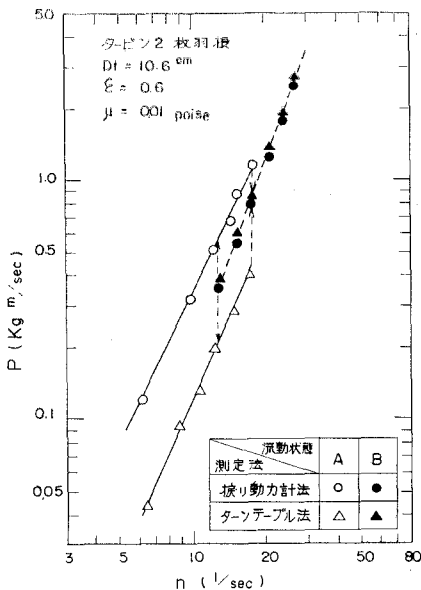


図-2 両測定法による攪拌動力 P と攪拌羽根の回転数 n との関係

図-3に示したように、槽内流動状態がA型、即ち中空でない状態では、槽内液体の重心は槽中心よりずれるため、槽内壁には、液重心のずれによるトルクと液体の流れによるトルクとが作用している。槽の回転しようとするトルクを測定するターンテーブル法では、上記両トルクの和(両トルクの方法は逆

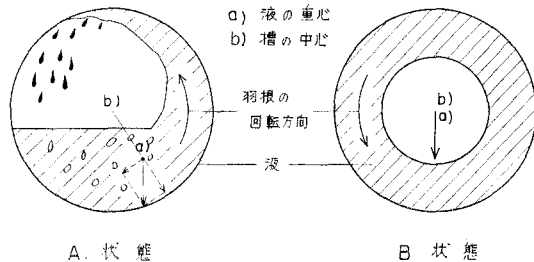


図-3 槽内液の流動状態

である)を測定することとなる。したがって、ターンテーブル法は、A状態では、攪拌動力測定法として適当でない。また、B状態即ち中空状態では、液体の重心は槽の中心にあるため、両測定法の測定値は一致し、両測定法とも正しい攪拌動力を示していると考えられる。槽の大きさ ($D_t = 10.6 \sim 18.4$ cm), 流量率 ($\epsilon = 0.3 \sim 0.7$), 攪拌液の粘度 ($\mu = 0.01 \sim 0.24$ ポイズ) が異なっても、同様の傾向が得られた。

IV. 結 言

縦型攪拌槽の攪拌動力測定法として常用されている振り動力計法とターンテーブル法を準用して、横型攪拌槽の攪拌動力を測定し、槽内流動状態がA状態の場合には、ターンテーブル法は正しい攪拌動力を示さず、横型攪拌槽の攪拌動力測定法としては、振り動力計法が適当であることを示した。

終りに本研究に際し御指導をいただいた北海道大学工学部遠藤一夫教授ならびに有意義な討論をいただいた本学原弘助教授に感謝の意を表する。

〔化学工学協会第1回秋期大会(大阪, 1967年10月)にて一部研究発表〕

(昭和47年4月26日受理)

文 献

- 1) 永田進治・横山藤平: 化学工学, **20**, 271 (1956).
- 2) 玉木康夫・伊藤四郎: 化学工学協会第2回秋季大会講演要旨集, C 102 (1968).
- 3) 玉木康夫・伊藤四郎: 化学工学協会第37年会講演要旨集, G 104 (1972).
- 4) 安藤公二・原 弘・遠藤一夫: 化学工学, **35**, 466 (1971).
- 5) 安藤公二・原 弘・遠藤一夫: 化学工学, **35**, 806 (1971).
- 6) 安藤公二・原 弘・遠藤一夫: 化学工学, **35**, 1361 (1971).
- 7) 安藤公二・八柳正弘・内藤憲良・田保英明: 室工大研報, **7** (2), 483 (1971).
- 8) 安藤公二・田保英明・遠藤一夫: Journal of Chemical Engineering of Japan, **5**, 193 (1972).

触媒充填層の伝熱特性

寺田義弘・秋吉 亮
向井田健一・渡辺治夫

Studies on the Heat Transfer Characteristics in Catalyst Packed Bed

Yoshihiro Terada, Makoto Akiyoshi, Kenichi Mukaida
and Haruo Watanabe

Abstract

Variation of temperature distributions in a fixed bed catalytic reactor on a hydrogenation of benzene were investigated.

Results obtained were as follows:

- 1) In a conventional fixed bed reactor packed with Nickel-Silica alumina pelleted catalyst (27.3 wt % Ni contained), it was found that an observed temperature distributions in the bed almost coincided with a calculated one using Yagi-Kunii's relationships for heat transfer coefficient and Smith's finite difference equation.
- 2) An observed temperature difference between catalyst pellet and fluid had good agreement with Yoshida-Hougen's one.
- 3) As in Fig. 13, using several combinations of this catalyst with inactive packings such as Raschig ring, unusual shift of the temperature distributions were observed.
- 4) In order to remove the exothermic reaction heat, a catalyst was made consisting with Nickel deposited on a silica precipitated chemically on Aluminium wire surface. Temperature in the bed was evenly distributed because of good thermal conductivity of this new catalyst.

1. 緒 言

固体触媒による気相接触反応は、石油化学その他の化学工業プロセスにおいて重要な役割を果している。これらの反応プロセスを工業化する場合、反応速度、熱収支、物質収支および触媒特性等の基礎的反應操作条件のデータを知ることが重要であり、これ等のデータをもとに反応特性に応じた合理的なプロセス、反応条件の決定、反応装置の型式と材質の選定および反応器設計を行なうことができる。

気相接触触媒反応を工業的に行なう場合、触媒充填層内にかなりの温度分布が生起するため、触媒充填反応器設計のため充填層内の伝熱特性を知ることが必要になる。

本報では、シリカ・アルミナ・ニッケル触媒によるベンゼンの水素化反応をとりあげ、触媒物性値、反応速度式、熱および物質移動、流体混合、圧力損失、有効熱伝導度、壁部伝熱係数

などの基礎データを算出し、合わせて触媒充填層内の温度分布および触媒そのものの温度を測定した結果を計算値と比較検討して触媒反応器設計のための基礎的知見を得ることを目的とした。

2. 実験装置

2-1 フロー・ダイアグラム

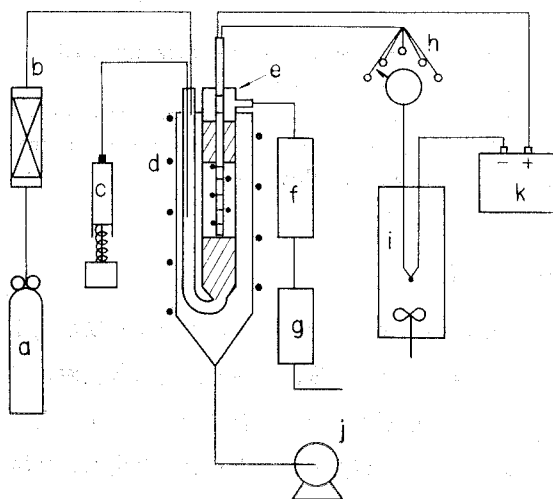
実験装置の概要を Fig. 1 に示す。水素ガスは、脱酸素塔で微量の酸素を、またモレキュラシーブ、シリカゲル充填塔で脱水される。ベンゼン（関東化学製特級）は、定速モータで注射器によって予熱管を通り反応管に導かれる。反応管の加熱浴には流動層を用い、熱媒体には M-S アルミナ粒子を用いた。反応生成物は、リービッヒ冷却器を通り氷点に冷却されたトラップに導かれ残留ガスとベンゼン、シクロヘキサンに分離される。ベンゼン、シクロヘキサンは、ガスクロマトグラフィーにて充填剤 D.O.P を用いて分析を行なった。

2-2 反応管

積分型反応管は内径 2.25 cm, 3.55 cm, 長さ 42 cm のガラス製である。

触媒充填層内の温度は 0.32φ mm の絶縁被膜処理を行なった銅-コンスタンタン熱電対にて測定した。熱電対は Fig. 2 に示した様な構造を持っており、管軸方向に 6 点、半径方向に 9 点の計 15 点で測定できる。測定された層内温度は、全てガス温度であって触媒自体の温度ではない。

そこで、触媒にドリルで 2φ mm の孔をあけて熱電対の先端を埋め込んで触媒そのものの温度を測定した。触媒充



- | | |
|--------------------------------|------------------------|
| a: H ₂ Gas cylinder | g: Ice trap |
| b: Gas purifier | h: Rotary switch |
| c: Feeder | i: Isothermal air bath |
| d: Electric heater | j: Air pump |
| e: Reactor tube | k: Recorder |
| f: Water trap | |

Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus

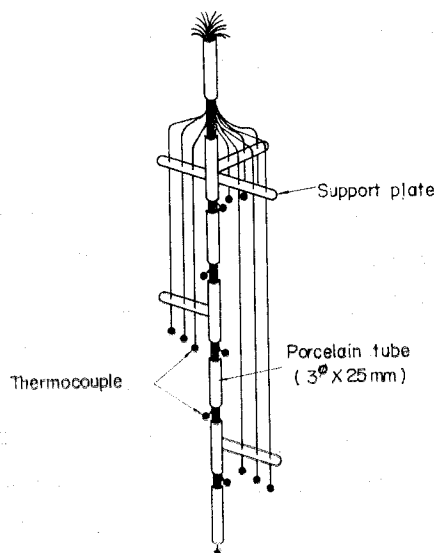


Fig. 2. Detail of themodetector

填層内の温度は、標準恒温槽内の熱電対と反応管内の熱電対の示度による温度差を電位差として記録計に記録される。管軸方向、半径方向の温度は多点切替えスイッチによって各点毎に記録できる。

2-3 触媒調製

水沢化学製のアルミナおよびシリカヒドロゲルをボールミルに入れ、硝酸ニッケル水溶液を加えて混練し脱水後湿式成型したものを使用触媒とし、風乾後3時間300°Cで焼成し、反応時の水素流量中250°Cで3時間還元して試料とした。作成触媒のNi含量は、23.7 wt%であり、粒径 $2\phi \times 2$ および $4.1\phi \times 4.1$ mmの2種類である。

3. 実験方法

反応管の底部から15 cmの高さにランヒリングを充填して、これを予熱層としその上にガラスウールをつめ、触媒支持スクリーンとしてステンレス網を用いた。触媒充填方法は、不規則充填であるが、空隙率を出来るだけ一定にするためにバイブレーターを用い、振動させながら充填した。触媒層高は、9~15 cmまでの範囲内で変化させた。

反応は、流動浴温を所定の温度に設定して30~40分間安定化させた後に開始される。反応開始後20分程度で定常状態に達するので試料採取を20分以後10分間隔で2回トラップから注射器を用いて採取し、それら2個の試料の分析値の平均をもって転化率を計算した。温度測定は、反応開始後25~35分の10分間に2回以上測定してその平均をとった。

反応率が高く、したがって層内に大きな温度分布が形成されている場合には、標準恒温槽の温度を上昇させて出来るだけ測定可能な電位差内で測定できるように調節する。流動浴温度は、 $\pm 1^\circ\text{C}$ で制御できるので層内温度測定時の浴温を変動のないように合わせて調節しなければならない。

4. 実験結果と考察

4-1 反応速度式の解析

一般に、水素化反応では水素の吸着が反応の律速段階とされており、反応速度は水素濃度項に大きく依存する。越後谷ら⁵⁾は、反応速度を水素分圧に1次とし流通法の基礎式を用いて反応速度式を提出しており、本研究においては水素とベンゼンのモル比を使用して同様な仮定のもとに速度式を導くことが出来る。

$$r_c = K_c C_H = K_H \frac{a-3x}{1+a-3x} \quad (a = F_H/F_B \text{ モル比}) \quad (1)$$

流通法の基礎式は

$$\frac{W}{F} = y_0 \int_0^x \frac{dx}{r_c} \quad \left(y_0 = \frac{F_B}{F_B + F_H} = \frac{1}{a+1} \right) \quad (2)$$

式(2)を積分し、式(1)を代入すれば

$$K_H = \frac{F}{W} \left[\frac{1}{a+1} x + \frac{1}{3(a+1)} \ln \frac{1}{1 - \frac{3}{a} x} \right] \quad (3)$$

Fig. 3に転化率に対する反応温度の影響を示した。ベンゼンの水素化反応は180°C前後で最大になり、前後では減少している。越後谷ら⁵⁾が指摘している様に、水素とベンゼンのモル比 a が10以上の場合には、近似的に $K_H(W/F) \approx x/a$ となるのが本研究においても確認されており、したがってベンゼンに対する水素モル比の大きい場合には、0次反応として整理出来る。

4-2 外部拡散抵抗の影響

反応ガスの質量速度が小さい場合、触媒粒子表面の境膜が抵抗となってその境膜拡散が全反応を支配する。この境膜拡散の影響を調べるために反応温度、原料ガス組成を一定にしてガス流速のみを変化させた場合の転化率を測定した。その結果を Fig. 4に示した。 Re_p が2以上では境膜拡散の影響は現われていない。この条件下に吉田・Hougenら¹⁾の方法によって流体ガスと触媒表面の分圧降下を求めると1%以下であることが認められた。実験は、この流速 ($Re_p=2$) 以上の条件下で行なった。

触媒充填層内の圧力損失については、Kozeny-Carmanの式によって求められる。

$$\Delta P = \frac{180}{g_c} \frac{u L_0 u}{(\phi_s \cdot dp)^2} \frac{(1-\epsilon)^2}{\epsilon^3} \quad (4)$$

4-3 充填層内の流体混合

装置内で流体はある程度の混合作用を受けつつ流れている。この混合作用が平均流と直角方向に起これば器壁に向う拡散流束と濃度分布とが影響を受けるわけで、充

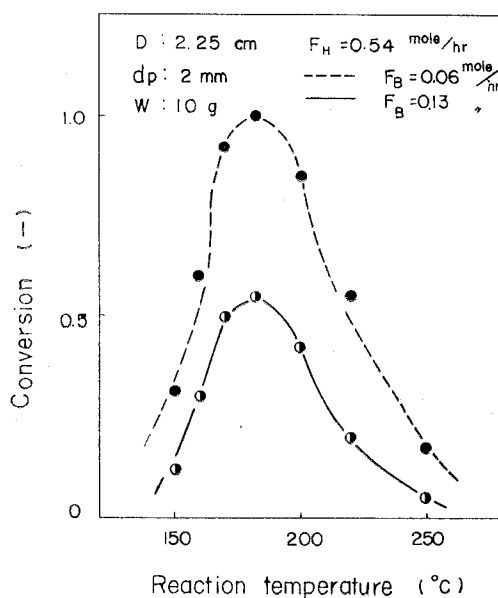


Fig. 3. Effect of temperature on Conversion

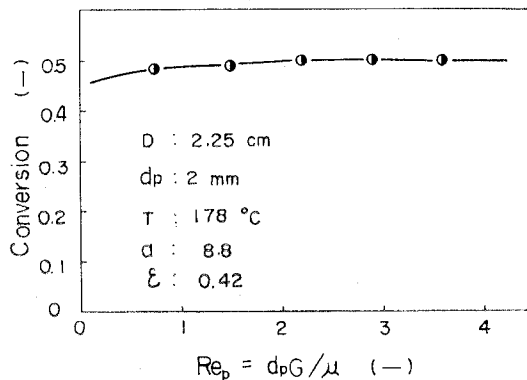


Fig. 4. Examination of external diffusion resistance

充填層内での半径方向の熱および物質の拡散はこの現象に密接に関係している。工業反応装置内の流体混合は、物質移動に関する軸方向ペクレ数 $Pe_t (=d_p u/D_t)$ と管長 L 、粒径 d_p による (L/d_p) との積の逆数によって D_t/ud_p なる無次元数で表現される。この値は、0 (押し出し流れ) から ∞ (逆混合) までの値をとる。通常の実験条件下で流体が気体の場合には、 D_t/ud_p の値は 0.5~0.8 の間にありほぼ一定であるので、管型流通式不均一系触媒反応において d_p/L の値を 0.05 ($D_t/ud_p \approx 0.03$) 以下、あるいはペクレ数が 2 以上の条件で実験を行なうことが必要となる。

4-4 充填層内の伝熱特性値

触媒を反応管に充填した系についての有効熱伝導度 K_e 、壁部伝熱係数 h_w 、軸方向有効熱伝導度 K_{ez} の値は、それぞれ流れによらない機構と流れによる機構の和として国井・Smith²⁾、矢木・国井³⁾ の方法によって次の様にまとめられた。

$$\left. \begin{aligned} \frac{K_e}{K} &= 0.76 + 0.11 Re Pr, & \frac{d_p h_w}{K_g} &= 1.97 + 0.05 Re Pr \\ \frac{K_{ez}}{K_g} &= 0.76 + 0.80 Re Pr & (K_g: \text{Thermal conductivity of gas}) \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

4-5 触媒充填反応器内の温度分布

触媒充填反応器内の温度分布を測定するにあたり、外部境膜拡散抵抗のない、圧力損失の小さく充填層内流体が *plug flow* であると近似できる条件下でベンゼンの水素化反応を行なわせた。触媒充填層内の軸方向および半径方向の温度分布の一例を Fig. 5 に示した。触媒層軸方向の温度分布は、層入口 ($L/L_0=0$) から少し入った層高位置 ($L/L_0=0.3\sim 0.4$) において最高温度 (*hot spot*) を示し、層出口 ($L/L_0=1.0$) に向って次第に減少して行く。また半径方向の分布については、中心軸 ($r/r_0=0$) で最高温度を示し管内壁部 ($r/r_0=1.0$) で最も低くなる。

触媒充填層内の温度分布の測定法として、保護管を用いたサーミスターによるか、熱電対を用いる方法がある。しかし、前者を用いるとき充填層内にかなりの温度分布が形成されている場合には保護管自体が温度分布を持つことになり、真の温度を測定できない。このことはベンゼンの水素化反応を、ア

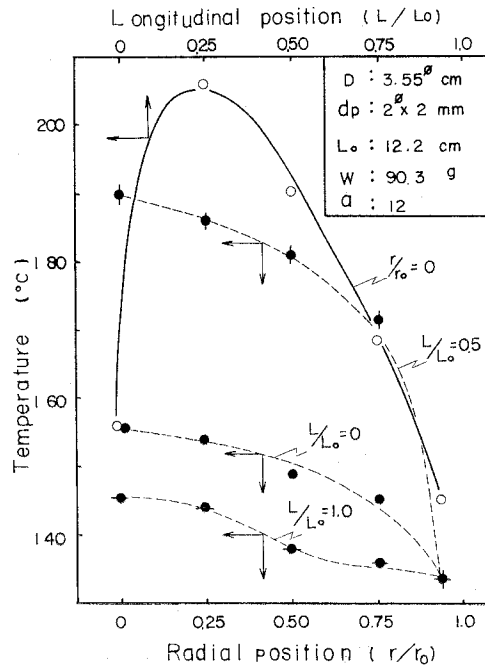


Fig. 5. Temperature distribution in packed bed

ルミナ担体ニッケル触媒で行なわれた時の軸方向温度分布測定値が、銅-コンスタンタン熱電対による測定値より $5\sim 6^\circ\text{C}$ 小さい値を示すことからわかる。保護管を用いる測定の欠点として以上の他に、測定地点の温度にサーミスターが平衡温度を示すのに時間がかかりすぎることもある。以上のような点から、反応温度条件内 ($100\sim 250^\circ\text{C}$) に適合した銅-コン熱電対を用いて温度を測定することとした。

触媒充填層内の温度分布の特性をみるために、次の様な因子による影響を調べた。

- | | |
|-----------------------|-----------------------|
| (1) 転化率変化による温度分布 | (4) 管径変化による温度分布 |
| (2) 流量 (流速) 変化による温度分布 | (5) 触媒層高変化による温度分布 |
| (3) 粒径変化による温度分布 | (6) 触媒粒子-流体間の温度差と温度分布 |

4.5-1 転化率変化

操作条件の一定な条件下での転化率変化による温度分布を Fig. 6 に示した。

一定な操作条件下では、転化率の減少にともなって層内温度が低下し、形成される温度分布は低温域に降下して行く。この傾向は、軸方向のみならず半径方向の温度分布についてもみられた。また、転化率の高低による各々の温度分布曲線には相似性が成立しており、転化率が非常に小さい場合を除けばほぼ同形曲線で表わすことができた。

以上の知見から、転化率の変動は温度分布曲線形を直接変える因子ではなく、発熱量にだけ関係しており熱移動、物質移動のメカニズムを変えるものではないことが判った。

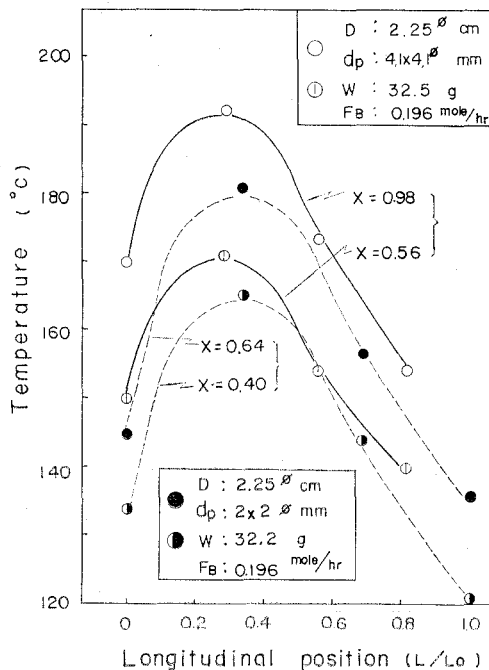


Fig. 6. Effect of conversion

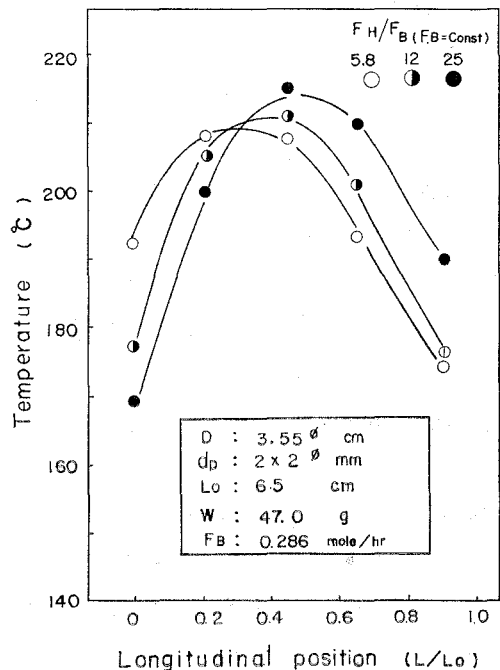


Fig. 7. Effect of flow rate

4.5-2 流量 (流速) 変化

フィード・ガス中のベンゼン濃度を固定して水素濃度を変えた場合の流量変化による温度分布を Fig. 7 に示した。

水素流量が増大するにつれて層入口濃度は低下し、hot spot および層出口温度の上昇をみた。このことは、水素流量の増加にともなって流体の除熱効果が増大することにより、層入口温度が低下するものと思われ、同時に hot spot および層出口温度の上昇は、流量増加によって層入口での生成物濃度の低下が引き起こされ、このため層出口方向で反応がより進行することに基づくものと考察される。

一方、水素濃度を固定してベンゼン濃度を変えた場合についても同様な結果が得られ、流量変化による顕著な影響があることが判った。

4.5-3 粒径変化

粒径による影響をみるために管径 D を2種類変えることとした。粒径変化の影響をみることは、充填層内の空隙率変化による影響をみることと同一なことであり、その結果を Fig. 8 に示した。粒径が2 mm, 4.1 mm の触媒については、明瞭な差異はなく、ただ粒径の大なる程入口・出口温度が上昇することが確められた。このことは空隙率の大きいもの程、温度分布曲線はゆるいカーブを描くことを示しており、熱移動の点から考察すれば4.5-6で述べる粒子一流体間の温度差によってその理由付けをすることができよう。つまり、粒径の増大(空隙率の増大)に伴い粒子一流体間の温度差が大きくなり、流体ガス温度は次第に平均化された温度となってガス温度測定による温度分布曲線

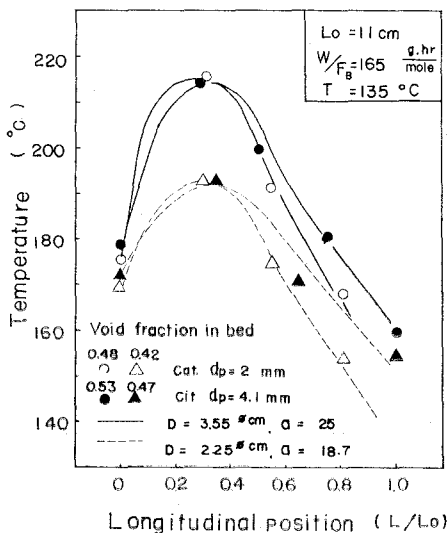


Fig. 8. Effect of particle diameter

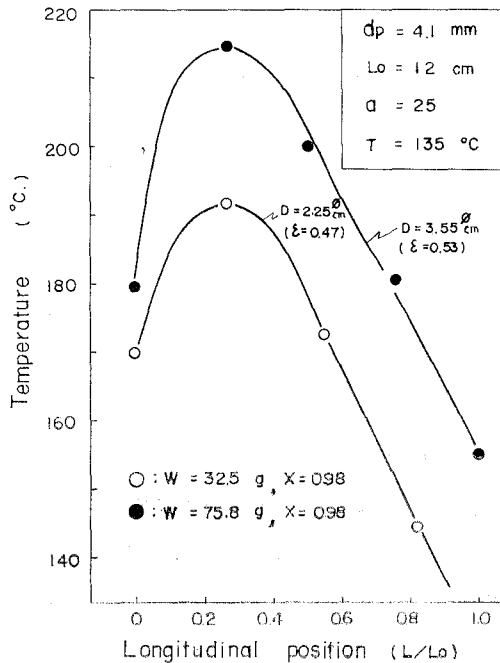


Fig. 9. Effect of reactor diameter

は直線に近い形をとることになろう。粒径が大きくなるに従って触媒そのものの内部に大きな温度分布が形成され、ガス温度の温度分布は消滅させられる。

4.5-4 管径変化

空隙率は粒径を変化させることによってだけでなく、逆に粒径を一定にして管径を変えることによって変化させることができる。この結果を **Fig. 9** に示した。結果は、*hot spot* の出現位置に変化はなく、反応管径の大きい程最高温度および層出口、入口温度が高くなることを示しており、管壁を通しての熱移動の難易に起因することが判った。管径の小さい方が壁部伝熱係数が大きいので、管壁を通してより冷却され形成される温度分布は、低温側へずれて形成されるものと考察できる。

4.5-5 層高変化

触媒量 W に対し原料ガス流量 F を一定にした場合、層高変化(触媒量変化)による温度分布についての結果を **Fig. 10** に示した。レイノルズ数 Re_p が 10 以下では、層高の低い程高温域に温度分布が形成されることが観察され W/F を一定にただけでは形成される温度分布は一定にならない。しかし、 $Re_p \gg 10$ の高流速において各層高での *hot spot* が重なり、温度分布が互に近似することを確かめた。

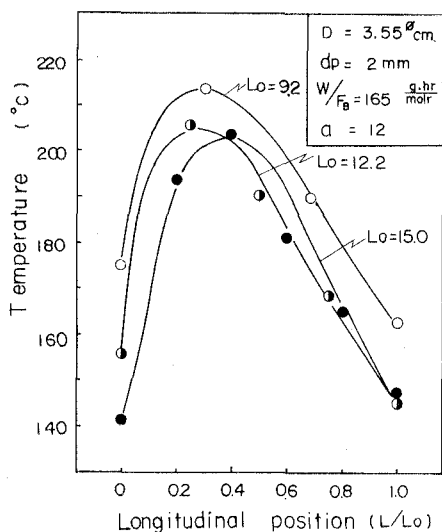


Fig. 10. Effect of packed bed depth

4.5-6 触媒粒子と流体間の温度差

触媒粒子と流体間の温度差の有無は単に層の真の温度を知るために必要なことではなく、温度差の存在による触媒作用の変化、例えば触媒有効係数、半融 (*sintering*) による触

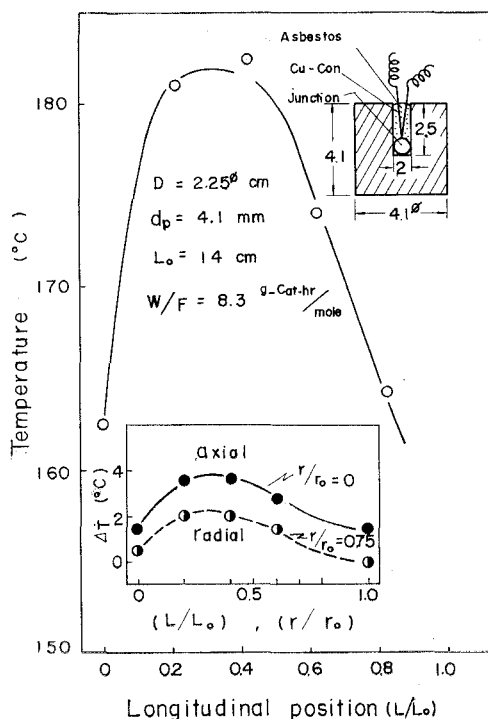


Fig. 11. Temperature difference between catalyst particle and fluid

媒劣化等による触媒反応機構そのものへの影響、設計のための反応器の安定性の問題として重要なことである。したがって、触媒反応器内の特性を知るうに粒子と流体間の温度差の有無、および温度差の度合を確かめることが必要である。

Fig. 11 に触媒粒子と流体間の温度差 ΔT を触媒に熱電対の先端を埋め込んで測定した結果を示した。この時のガス温による温度分布を比較のために同時に示した。温度差 ΔT は、ガス温による温度分布に比例して層高位置 (L/L_0) が 0.2~0.4 の触媒において最大になることが観察された。この傾向は、層高を変化させても変らなかった。粒子と流体間の温度差は、 W/F 一定の条件下では流速の大きい程、つまり層高の大きいもの程小さく明らかに流体による除熱効果の影響を受けていることが判った。また粒径の大きいもの程温度差は大きく、4.1 mm の触媒は 2 mm の触媒の 2~3 倍大きな温度差を示した。吉田・Hougen ら¹⁾ による方法を用いてこの条件下での温度差を推算すると、実測温度差の平均値と良い一致を示すことが判った。また、本実験条件内では温度差は高々 4.0°C であったので、触媒と流体間の温度差を無視できることを確かめた。

4-6 有限差分法による計算⁴⁾

充填層内の熱収支式は、有効熱伝導度 K_e および流体比熱 C_p が層内で一定であると仮定できる場合、次のような偏微分形で表現される (半径方向をも考慮された基礎式)。

$$-GC_p \left(\frac{\partial t}{\partial L} \right) + K_e \left(\frac{1}{r} \frac{\partial t}{\partial r} + \frac{\partial^2 t}{\partial r^2} \right) = 0 \quad (6)$$

同様に、物質収支式は転化率 x を使用して表現される。

$$-u \left(\frac{\partial x}{\partial L} \right) + D_e \left(\frac{1}{r} \frac{\partial x}{\partial r} + \frac{\partial^2 x}{\partial r^2} \right) = 0 \quad (7)$$

固体触媒反応装置では、これら式 (6), (7) に反応によって生成あるいは消失するエネルギー項および物質項をつけ加えねばならない。これらをつけ加えて整理すれば、

熱収支式 (温度分布式)

$$\frac{\partial t}{\partial L} = \frac{K_e}{GC_p} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial t}{\partial r} + \frac{\partial^2 t}{\partial r^2} \right) - \frac{(\Delta H) \rho_B r_c}{GC_p} \quad (8)$$

物質収支式 (濃度分布式)

$$\frac{\partial x}{\partial L} = \frac{D_e}{u} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial x}{\partial r} + \frac{\partial^2 x}{\partial r^2} \right) - \frac{M_{av} \rho_B r_c}{G y_0} \quad (9)$$

触媒充填層の設計基礎式 (8), (9) を用いるにあたり次の条件のもとに差分変換する。

仮 定

- 1) 流体は *plug flow* である。
- 2) 粒子一流体間の温度差は無視できる。
- 3) 反応中のモル数変化は無視できる。
- 4) 層内の圧力変化は無視できる。
- 5) 触媒および流体の物性は一定である。

境界条件

- 1) 管中心軸 $r=0$: $\partial t/\partial r = \partial x/\partial r = 0$
- 2) 管 壁 $r=r_0$: $\partial x/\partial r = 0$, $-K_e \partial t/\partial r = h_w(t-t_w)$
- 3) 管 入 口 $L=0$: $x=0$, $t=t_0$

変 換

- 1) 半径を n 等分する: $r = n\Delta r$
- 2) 層高を k 等分する: $L = k\Delta L$
- 3) 半径方向の温度変化: $\Delta_r t = t_{n+1,k} - t_{n,k}$
- 4) 管軸方向の温度変化: $\Delta_L t = t_{n,k+1} - t_{n,k}$
- 5) 半径方向の2階差分: $\Delta_r^2 t = (t_{n+1,k} - t_{n,k}) - (t_{n,k} - t_{n-1,k})$

これ等の関係を用いて差分形に整理すると各々の式は次式で表現される。

$$t_{n,k+1} = t_{n,k} + \frac{\Delta L K_e}{(\Delta r)^2 G C_p} \left[\frac{1}{n} (t_{n+1,k} - t_{n,k}) + (t_{n+1,k} - 2t_{n,k} + t_{n-1,k}) \right] - \frac{(\Delta H) \rho_B \Delta L r_c}{G C_p} \quad (10)$$

$$x_{n,k+1} = x_{n,k} + \frac{\Delta L D_e}{(\Delta r)^2 u} \left[\frac{1}{n} (x_{n+1,k} - x_{n,k}) + (x_{n+1,k} - 2x_{n,k} + x_{n-1,k}) \right] + \frac{M_{av} \rho_B \Delta L r_c}{G y_0} \quad (11)$$

式(4), (10), (11)を用いて層内の温度分布を求めることができる。Table 1 に用いたデータを示した。比熱 C_p は水素比熱に近似し、反応速度定数は微分反応法で求め、温度の関数として

$$\ln K_B = -\frac{16,600}{RT} + \frac{12.6}{R} \quad (12)$$

と表現できた。

これらのデータを用いて、実測温度分布と比較したところ計算値は、実測温度分布と良い一致を示すことが判った。その結果を Fig. 12 に示した。分割数は軸方向に 40、半径方向に 3 の計 120 個のセルによって計算を進めた。実測結果は、触媒層入口付近で反応熱の影響を受けて急激な温度上昇を示しており、層内温度分布を推定するにあたり特に注意しなければならない。このような反応熱による影響は、低流速において特に著しく、流れによらない熱移動が流れによる熱移動の数倍も大きく寄与することは式(5)の有効熱伝導度式からも判ることである。また温度分布の特性として層高変化の項で考察される様に、操作条件を一定としても温

Table 1. Data used in calculation

t_w	[°C]	178
G	[kg/m ² ·hr]	78
r_c	[mole/g·cat·hr]	2.39×10^{-3}
L_0	[m]	0.155
ρ_B	[kg/m ³]	877
K_e	[kcal/m ² ·hr·°C]	0.226
h_w	[kcal/m ² ·hr·°C]	260
ΔH	[kcal/g·mole]	52.4
D_e	[m ² /hr]	0.072
u	[m/hr]	180

度分布は同一とならないことから熱移動に関しては *scale up* しにくいことが理解される。この点で、基礎式そのものを解くだけでは実測温度分布を精度よく推定することはむずかしく、境界条件とくに触媒層入口付近の半径方向をも含めた過渡的温度分布の移行を考慮する必要がある事が、本研究によって明らかにされた。

4-7 触媒充填反応器の安定性

発熱反応を工業的にこなう場合、層内温度ができるだけ均一であることが望まれる。時に併発反応等、転化率および選択率がある狭い温度域で限定される場合には反応熱を種種の操作で調整しなければならない。その様な操作例として、1) 転化率の低いところで操作する、2) 反応器自体に良伝熱性材料を用いる、3) 触媒層を全体的にあるいは局部的に金属粒子などで希釈して除熱又は熱を分散させる方法等がある。しかし、1), 2) の方法は実際上限界のある条件であって余り発展性を期待できない。3) の方法は触媒劣化防止の点でも、

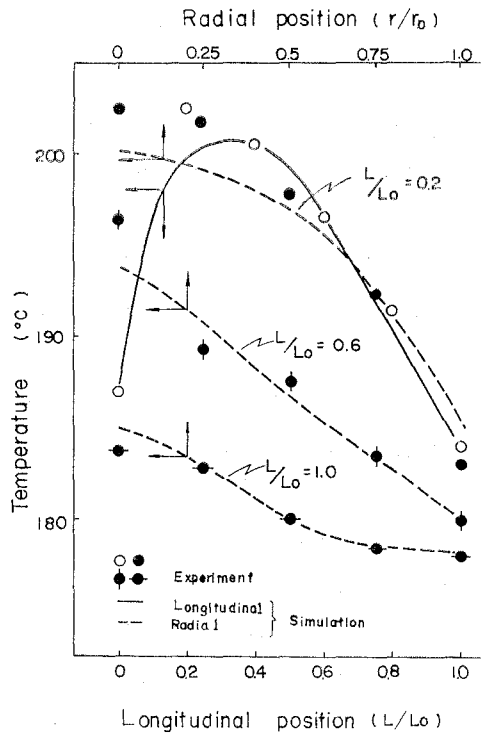


Fig. 12. Comparison of experimental and calculated temperature distribution

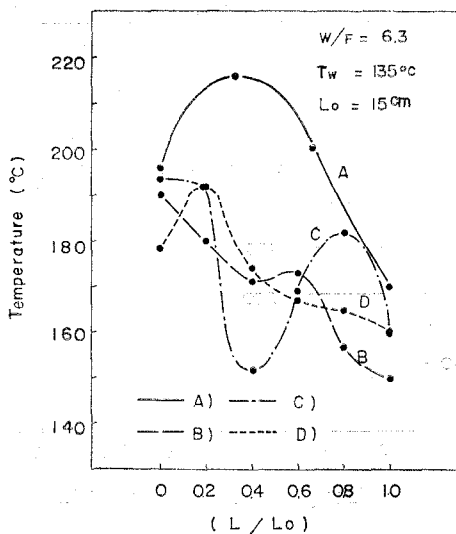


Fig. 13. Temperature distribution for different packing method

除熱効果を加減できることなどの点で有効な方法であると思われる。

本研究では、希釈粒子にランヒリング ($3.15\phi \times 3.5$ mm) を用い、触媒粒径 4.1 mm のものについて層高、 W/F 一定の条件で充填方法を種々変えた場合の温度分布を調べた。その結果を **Fig. 13** に示した。図中の D) 型反応器では、触媒層高位置 (L/L_0) 0~0.8 をランヒリング 1 個に対し触媒 1 個の割合に希釈したにもかかわらず、*hot spot* が出現しており、層出口付近の触媒は殆んど反応していないことを示した。B), C), D) 型いずれをとっても全く希釈しない A) 型反応器の温度分布よりも 20°C も低くなっており、希釈による効果をみる事が出来る。除熱効果が最も現われているのは B) 型 (多段型) 反応器であり、熱分散効果が最も良好なものは D) 型反応器であることが実験結果から認められた。D) 型反応器で最も層内温度差が小さいと認められたので、この特性に着目して触媒粒径を小さくし、希釈粒子の代りに細い金属棒を用いて触媒層にさし込むことによっても同様の特性を期待できよう。触媒粒径 0.105~0.177 mm のアルミ担体ニッケル触媒層 ($1.8\phi \times 5$ cm) にアルミニウム金属棒 ($0.5\phi \times 50$ mm) を差し込んで、そのアルミ棒本数と温度分布の変化過程を調べた。アルミ棒は、ランダムに触媒層に差し込まれているが、偏りのないように挿入している。その結果を **Fig. 14** に示した。測定は、中心軸方向の温度分布のみに関して行なった。結果は、全触媒量に対してアルミ棒体積が 10% 以上で層内温度分布は均一になることを示しており、明らかにアルミ棒による反応熱分散効果が大きく現われることが認められた。この際の熱分散は、触媒粒子およびアルミ棒の接触面を通しての伝導伝熱によるものであると考えられるので、触媒粒径の大きい場合又はアルミ棒径の大きい場合には、均一な熱分散を得るための必要アルミ棒体積は増加することになる。このことは、D) 型反応器から得られる結果からも支持されよう。このような知見から、触媒そのものに熱分散作用を持たせた金属芯付線状触媒を本研究室で開発した。この触媒は、金属芯として鉄、アルミ線を用いたもので、 $70\sim 90^\circ\text{C}$ ケイ酸ナトリウム溶液中にて加水分解反応を行なわせ、金属芯上に化成したシリカ・アルミナ被膜に合浸法により Pd, Ni, Pt 等を分散担持して製造される。金属芯付線状触媒は反応時において、数百本の束

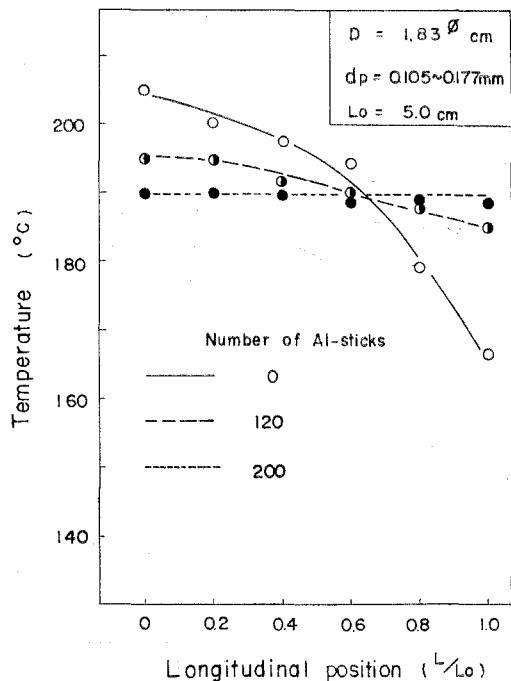


Fig. 14. Effect of Al-stick

として反応管内に挿入される。この時の温度分布は期待された通り均一分散された。従来のシリカ・アルミナ系の低熱伝導度触媒に対し、線状触媒を用いることにより良伝熱性触媒を製造できることが確められた。

5. 結 言

触媒充填層内の温度分布を知るにあたり、矢木・国井らの方法による層内伝熱特性値の推算値は、実際の伝熱特性を説明し得ることが確められた。触媒粒子—流体間の温度差推算のための吉田・Hougen の式、温度分布の解法としての有限差分法の信頼性を検討したところ、実測値と良い一致を示しいずれも工学的精度の点から十分信頼性のある式であることが確かめられた。

触媒充填層内の温度分布を減少させるための有効な方法として不活性粒子を用いた希釈型反応器が最適であることが判った。その応用の一つとして、触媒の形状構造およびその製造法に独特の工夫のされた金属芯付線状触媒は、高熱伝導性触媒として層内の温度分布をなくすることが確認され、触媒の具備条件に一つの示唆を与えるものであると考えられる。

(昭和 47 年 5 月 20 日受理)

Nomenclature

a :	Molecular ratio ($=F_H/F_B$)	
d_p :	Catalyst particle diameter	[m]
D :	Reactor diameter	[m]
De :	Effective diffusivity	[m ² /hr]
D_l :	Longitudinal dispersion coefficient	[m ² /hr]
F :	Total feed rate	[g-mole/hr]
F_H, F_B :	Feed rate of Hydrogene, Benzene	[g-mole/hr]
G :	Mass velocity of feed gas	[kg/m ² ·hr]
ΔH :	Heat of reaction	[kcal/g-mole]
h_w :	Heat-transfer coefficient at reactor-wall	[kcal/m ² ·hr·°C]
k_e :	Effective thermal conductivity	[kcal/m ² ·hr·°C]
L :	Longitudinal distance measured from entrance	[m]
L_0 :	Catalyst bed depth	[m]
r :	Radial distance measured from center	[m]
r_0 :	Radius of Reactor	[m]
r_c :	Catalytic rate of reaction	[mole/g-cat·hr]
t_g :	Temperature of feed gas	[°C]
t_w :	Temperature of reactor-wall	[°C]
u :	Linear velocity	[m/hr]
W :	Weight of catalyst	[g]
x :	Conversion	[—]

y_0 : Mole-fraction in feed stream [-]

μ : Viscosity

ε : Porosity

Reference

- 1) F. Yoshida, D. Ramaswami and O. A. Hougen: A. I. Ch. E. Journal, **8**, 5 (1962).
- 2) D. Kunii and J.M. Smith: A. I. Ch. E. Journal, **6**, 97 (1960).
- 3) S. Yagi and D. Kunii: A. I. Ch. E. Journal, **13**, 273 (1957).
- 4) J. M. Smith: Chemical Engineering Kinetics, N. Y. (1956), McGraw-Hill
- 5) 越後谷・豊田・森川: 化学工学, **32**, 364 (1968).

The Manufacture of Ion-exchange Substance from Wood Charcoal^{3),4)}

Hiroshi Yanai

Abstract

Since the operating conditions in an industrial practice are becoming more and more severe, the marked tendency to require both the higher resistance to attack by chemical reagents and the higher thermal stability for an ion-exchange substances are seen over a wide range of industrial applications. In order to serve the present purpose the ion-exchange substance from wood charcoal has been presented. This present investigation was undertaken to discuss the conditions of preparing the cation exchanger from charcoal by treating with sulfuric acid.

1. Introduction

In recent years, since the major chemical engineering use of ion-exchange operations is in a manner supplementary or complementary to other unit operations, operating conditions become more and more severe. Consequently a marked tendency to require the higher exchange capacity, the thermal stability and on the other hand being highly resistant to the action of chemical reagents, are seen over a wide range of applications. The present inorganic exchangers, in exchange capacity, the present resinous exchangers in both thermal stability and the resistance to the chemical reagents, are not always meet these requirement.

This present investigation was undertaken to discuss the conditions of preparing the ion-exchange substance from charcoal and some properties of this product^{1),2)}.

2. The manufacture of ion-exchange substance from wood charcoals by treatment with sulfuric acid

In order to elucidate the conditions of preparing the ion-exchange substance from charcoal, the crushed charcoal was sulfonated with conc. sulfuric acid at 100, 150 and 210°C, and the exchange capacity of the products have been measured. The results show that charcoals can be converted into cation exchangers by sulfonation. Sulfonic acid groups are introduced and additional carboxylic acid groups are formed by oxidation³⁾⁻⁵⁾.

2-1 Properties of wood charcoal

The property of materials used is given in Table 1.

The experimental procedure of each item in Table 1 is as follows. A cylindrical piece of charcoal is divided into four parts at the center and a square of 1 cm³ is cut from a part as a test piece. Water content is estimated by drying

Table 1. The property of material used

Raw wood	Degree of carbonization	Apparent density		Water content %	Adsorbed water (in air) %	Adsorbed water (in water) %
		a	b			
Oak	bright color	1.21	0.65	2.52	1.42	7.76
Quercus glandulifera	"	0.88	0.49	10.45	11.34	40.21
" (Iwate)	black color	0.66	0.36	10.63	10.63	67.41
Sophora japonica	1 "	0.59	0.35	8.60	8.69	52.87
Quercus serrata	1 "	0.52	0.44	7.79	8.35	55.11
" glandulifera	1 "	0.46	0.36	10.53	10.46	109.98
Chestnut	1 "	0.40	0.24	9.65	10.63	32.50
White birch	1 "	0.38	0.22	9.54	9.62	103.16
Acacia	2 "	0.37	0.25	6.14	9.32	104.19
Oak	1 "	—	0.33	7.47	—	—
"	2 "	0.54	0.33	5.76	7.47	61.03
"	3 "	0.51	0.31	7.36	8.41	116.45
Bamboo	1 "	—	0.20	7.55	—	—
Bamboo grass	1 "	—	0.23	6.09	—	—
Maple (Acer)	1 "	—	0.32	8.03	—	—

this sample at 105°C until constant weight is reached. The amount of adsorbed moisture is measured by keeping this dried sample for 24 hours within a desiccator which is maintaining at relative humidity of 100%. The amount of adsorbed water is possible to estimate by immersing this dried sample in the water for 24 hours. The apparent density (a) for a square sample described above, the apparent density (b) for the granules of 10–20 mesh, are estimated respectively.

2-2 Experimental method

Place 10 g of the crushed charcoal and 40 ml of conc. H₂SO₄ in a 100 ml flask which is kept a constant temperature within a thermostat, while maintaining in this manner at a certain temperature ($\pm 2^\circ\text{C}$) for a given hour. The carbon suspension should be kept thoroughly stirred while it is being reacted. Thoroughly wash the resulting product with the desalted water. Then this product is placed in a tube (15 by 250 mm) and a 0.1 per cent solution of NaOH may be introduced onto this carbon bed excessively. After the excess NaOH is washed from the bed, the large amount of 4% HCl solution may be passed through. Again wash the resulting exchange substance of H-type with the desalted water thoroughly until Cl ion in the supernatant liquid does not detect.

2-2-1 The salt-splitting capacity

The presence of the $-\text{SO}_3\text{H}$ group imparts the property to an exchanger of splitting a NaCl solution with formation of HCl. A measure of the amount of HCl formed by a given amount of exchanger would therefore be a measurement of its theoretical capacity and of the number of $-\text{SO}_3\text{H}$ groups.

About 5 g of the weighed sample is placed in a tube. The volume is

determined on the tube, approximately 400 ml of 4% NaCl solution is then introduced onto the bed and allowed to flow downward at a rate of SV 3-4. The effluent is collected and titrated with the 0.1N NaOH solution using methyl red-methylene blue mixed indicator. The exchanger is then regenerated with 4% HCl solution and the procedure repeated until the NaCl value checks. The salt-splitting capacity is calculated from the titer either on a weight basis or volume basis.

2-2-2 The total exchange capacity

A measure of the amount of NaOH consumed by a given amount of exchanger would be a measurement of its theoretical capacity and of the number of $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$ and $-\text{OH}$ groups.

Place 100 ml of 0.1N NaOH solution in a flask, add about 1.2 g of a weighed sample being tested. Stir it sometimes and allow it to stand for above 48 hours. Remove 20 ml of the supernatant liquid with a pipette and titrate with the 0.1N HCl using methyl red indicator. The total exchange capacity is calculated from the titer either on a weight basis or volume basis.

2-2-3 The weak-acid exchange capacity

It is calculated from the difference between the total exchange capacity and the salt-splitting capacity.

A) Exchange capacity based on COOH group

In addition to $-\text{SO}_3\text{H}$ groups, this cation exchanger have $-\text{COOH}$ and $-\text{OH}$ groups. Although these may not split NaCl, they will split a salt of a weaker acid. Exchange capacity based on $-\text{COOH}$ group is estimated on careful comparison for the following two methods.

A-1 Acetate value by means of batch operation

After the NaCl value of the exchanger has been determined, the excess NaCl may be washed from the carbon and dried. Place 100 ml of 0.5N $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ in a flask and add about 0.5 g of a weighed sample being tested. Stir it sometimes and allow it to stand for 24 hours. Remove 20 ml of the supernatant liquid with a pipette and titrate with 0.1N NaOH using phenolphthalein indicator.

A-2 Phosphate value by means of percolation operation

After the NaCl value has been determined, the excess NaCl may be washed with the desalted water and a 2 per cent solution of $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ introduced onto the bed at the rate of 1 drop per sec. The effluent is titrated in 50 ml portions to a phenolphthalein endpoint. The total volume of NaOH is used in determining the phosphate value.

$-\text{COOH}$ group of Amberlite IRC-50 and $-\text{COOH}$ group of the sample C are estimated by means of the two procedures respectively as given in Table 4. Since agreement between these quantities is reasonable, phosphate value by means of percolation operation is adopted in this experiments.

Table 2. Comparison of measuring procedure of exchange capacity due to COOH group

Sample	Procedure	Liquor	Wt. (g)	Exchange capacity (meq/g)
C	Batch	Ca(CH ₃ COO) ₂	0.5	2.3
	Percolation	Na ₂ HPO ₄	3.0	2.18
Amberlite IRC-50	Batch	Ca(CH ₃ COO) ₂	0.5	5.0
	Percolation	Na ₂ HPO ₄	0.5	4.8
			3.0	5.0

B) *Exchange capacity based on OH group*

In addition to the NaCl and Na₂HPO₄ values, a third value may be obtained which is due to the weak phenolic hydroxyl group. For this procedure a measured volume of sodium phenolate is passed over the sample being tested and titrated with acid to a phenolphthalein end point. A blank is run on an equal volume of sodium phenolate and the difference in titration is used in determining the phenolate value. However, since this titration did not show the clear end point, place 80 ml of the filtrate in a beaker and titrated with 0.1N HCl using the procedure of the conductimetric titration.

2-3 **Result and its consideration**

2-3-1 **Exchange capacity due to sorts of wood charcoal**

The carbonized material is crushed to the range of 10-24 mesh and this granule is treated with conc. H₂SO₄ at 210°C for 3 hours. The results are shown in Table 3.

Table 3. Exchange capacity of exchanger produced from charcoal

Name of wood	Degree of carbonization	Salt splitting (meq/g)	Weak-acid (meq/g)	Total (meq/g)
Oak	Bright color	0.07	0.13	0.20
Quercus glandulifera	"	0.23	0.25	0.58
" (Iwate)	Black color	0.75	1.55	2.30
Sophora japonica	1 "	0.76	1.55	2.31
Quercus serrata	1 "	0.55	1.53	2.08
Quercus glandulifera	1 "	0.96	1.62	2.58
Chestnut	1 "	0.58	1.74	2.32
White birch	1 "	0.85	1.46	2.31
Acacia	2 "	0.70	3.08	3.78
Oak	1 "	0.93	1.52	2.45
"	2 "	0.98	1.90	2.88
"	3 "	1.08	4.37	5.45
Bamboo	1 "	0.51	1.92	2.43
Bamboo grass	1 "	0.60	1.55	2.15
Maple (Acer)	1 "	0.78	1.91	2.69

Both the salt-splitting capacity and the weak acid exchange capacity are estimated to be the smaller value for the charcoal carbonized at the higher temperature, so-called white charcoals. Assuming that the degree of carbonization is the same, it is found that there is the difference of exchange capacity due to the sorts for the charcoal carbonized at the lower temperature, so-called black charcoals. Namely, relatively speaking the charcoal of bamboo, chestnut, quercus serrata and bamboo grass is inferior to that of quercus glandulifera and oak in exchange capacity. In general, provided that the degree of carbonization is the same, in proportion to the adsorbed amount of water, it may be sulfonated more easily. Significant effects of the degree of carbonization on the exchange capacity are noticed for the same sort of wood. For example, in a case of the charcoal of oak corresponding to the degree of carbonization 1, 2 and 3 that is shown in Table 3, in spite of the fact that the salt-splitting capacity is approximately the same, the weak acid exchange capacity is reversely proportional to the degree of carbonization. Treating the granule of the lower degree of carbonization with conc. H_2SO_4 , the liquor becomes dark as tars. Therefore in practice, the degree of carbonization should be selected according to the purpose.

The size of the crystallites is influenced by the temperature of carbonization and, to some extent, by the composition and structure of the raw material. During pyrolysis, the original organic substance may be split into fragments which regroup to form the thermostable aromatic structure existing in the hexagon. It is also possible that suitable nuclei initiate a transformation in which the hexagonal lattice grows gradually at the expense of the original substance. The transformation is seldom complete and residual hydrocarbon chains and rings remain. The so-called white charcoal is the more thermostable and the less reactive crystallite. Accordingly the exchange capacity of resulting products is extremely low. On the basis of these data, it seem reasonable to assume that

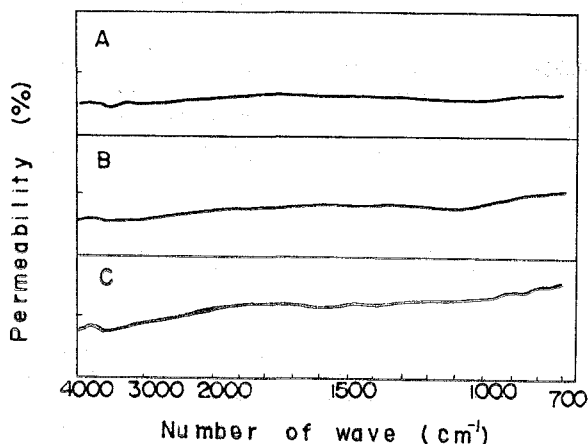


Fig. 1. Infrared absorption spectrum of charcoal
A: Oak (white) B: Bamboo C: Maple

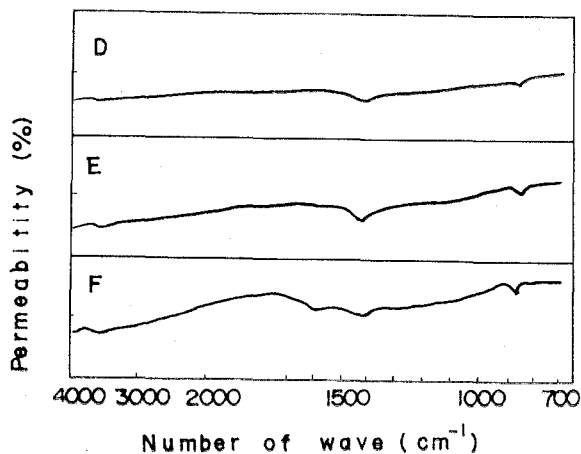


Fig. 2. Infrared absorption spectrum of charcoal

D: Oak (black-1) E: Oak (black-2) F: Oak (black-3)

the resulting aromatic hydrocarbons are sulfonated and residual hydrocarbon chains are oxidized. Qualitatively speaking, according to the infrared absorption spectrum of charcoal as given in Fig. 1 and 2, charcoals having the absorption spectrum near 7.3 and 11.75μ that are supposed to show the structure described above are more reactive and these observations are in good agreement regarding to the degree of carbonization.

2-3-2 The size and the exchange capacity

Relation between the size and the exchange capacity is given in Table 4 for the charcoal of maple.

No significant effects of the size on the exchange capacity are noticed at the temperature of 100 – 150°C for the size above 24 mesh, however the effects being greater at the temperature of 210°C and at the size below 24 mesh.

Table 4. Effects of the size on the exchange capacity

Size (mesh)	Temperature ($^\circ\text{C}$)	Time (hr)	Salt-splitting (meq/g)	Weak acid (meq/g)	Total (meq/g)
8~10	100	3	0.34	0.48	0.82
10~24	100	3	0.37	0.48	0.85
24~60	100	3	0.55	0.55	1.10
8~10	150	3	0.74	0.90	1.64
10~24	150	3	0.75	0.90	1.65
24~60	150	3	0.83	0.92	1.75
8~10	210	3	0.81	2.18	2.99
10~24	210	3	0.87	2.32	3.19
24~60	210	3	1.00	2.62	3.62

2-3-3 Effects of treating time and reaction temperature on the exchange capacity

Relations between the treating time and the exchange capacity at a given temperature (100, 150 and 210°C) using the glass tube of 2 cm in diameter are estimated respectively, as given in Fig 3. In this case, the crushed charcoal (maple) of 24-60 mesh is used.

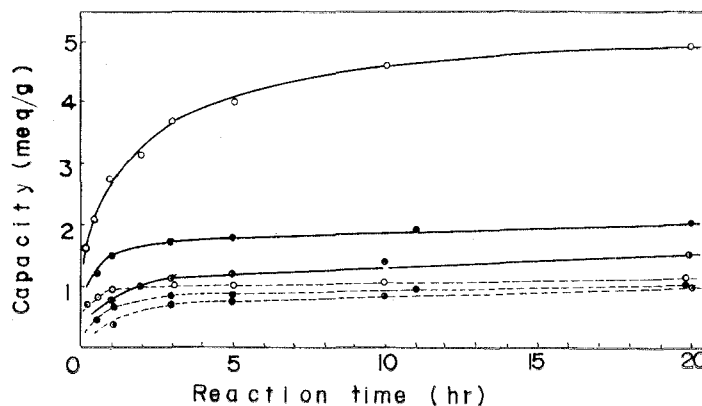


Fig. 3. Effects of reaction time on capacity
 —: Overall capacity - - - : Salt-splitting capacity
 ○: Reaction temp. 210°C ●: 150°C ◐: 100°C

The salt-splitting value is reached a finite one (1 meq/g) after 2 hours at the temperature of 210°C. However the overall exchange capacity increases with the lapse of time. In another word, the sulfonation reaction is finished within several hours, however the oxidation reaction is progressed and weak

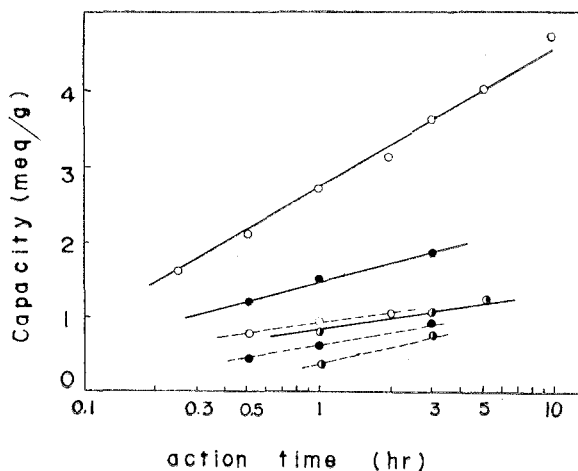


Fig. 4. Effects of reaction time on exchange capacity
 —: Overall capacity - - - : Salt-splitting capacity
 ○: Reaction temp. 210°C ●: 150°C ◐: 100°C

acid groups increase with the lapse of time. The following equation is derived from the relations that are shown in Fig 4,

$$Q = k \log t + C$$

where Q : exchange capacity, t : reaction time, k and C : constant.

Relation between the reaction temperature and the exchange capacity is given in Fig 5. The reaction temperature is not significantly affected on the salt-splitting capacity within the range used in this experiment. However the weak acid capacity suddenly increase near 150°C.

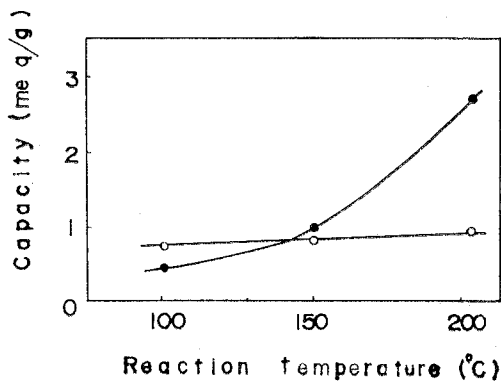


Fig. 5. Effects of reaction temperature on exchange capacity
Reaction time 3 hr
●: Weak acid capacity
○: Salt-splitting capacity

3. Conclusion

In order to elucidate the conditions of preparing the ion-exchange substance from charcoal, the crushed charcoal was sulfonated with concentrated sulfuric acid at 100, 150 and 210°C, and the exchange capacity of the products have been measured. The results show that charcoals can be converted into cation exchangers by sulfonation. Sulfonic acid groups are introduced and additional carboxylic acid groups are formed by oxidation.

It was confirmed that carboxyl group content of the solid product increased along with the decrease in the degree of wood carbonization, but the sulfonic acid group content increased little. Under these conditions, the salt-splitting capacity reached a certain constant value within several hours, but weak acid exchange capacity increased as the reaction time and temperature increased, where the effect of temperature being particularly large.

(Received May 20, 1972)

Literature cited

- 1) Krivchik, Z. A.: Koll. Zhr., **26**, 51 (1954).
- 2) Krivchik, Z. A.: N. F. Ermolenko: Korroziynnyye sposoby **26**, 51 (1964).
- 3) Yanai, H.: Wood Industry **20**, 425 (1965).
- 4) Araki, K., H. Yanai: Kogyo Kagaku Zasshi **69**, 28 (1966).
- 5) Yanai, H.: Wood Industry **22**, 419 (1967).

Some Considerations on the Fluidized Carbonization of Coals¹⁾

Hiroshi Yanai

Abstract

It has been attempted to gasify non-caking coal, brown coal produced near Kushiro areas, Hokkaido, with the furnace both internally and externally heated by fluidized method on the commercial scale. On the basis of the results of commercial operation, some considerations have been made on relation between the nature of resulting products and the types of fluidized carbonization and on some problems encountered in the course of extending to the region of higher temperature, s. g. 900°C. From the material and heat balance for an inner retort, the heat input from the external chamber is estimated to be only 13.5% of the external heat value required. It seems most reasonable to conclude that in facilities, the heating area of an inner retort is enlarged and the waste heat is utilized as far as possible, in operations, heat transfer is concentrated at the lower parts of an inner retort and the temperature at the top of a combustion chamber is held as low as possible.

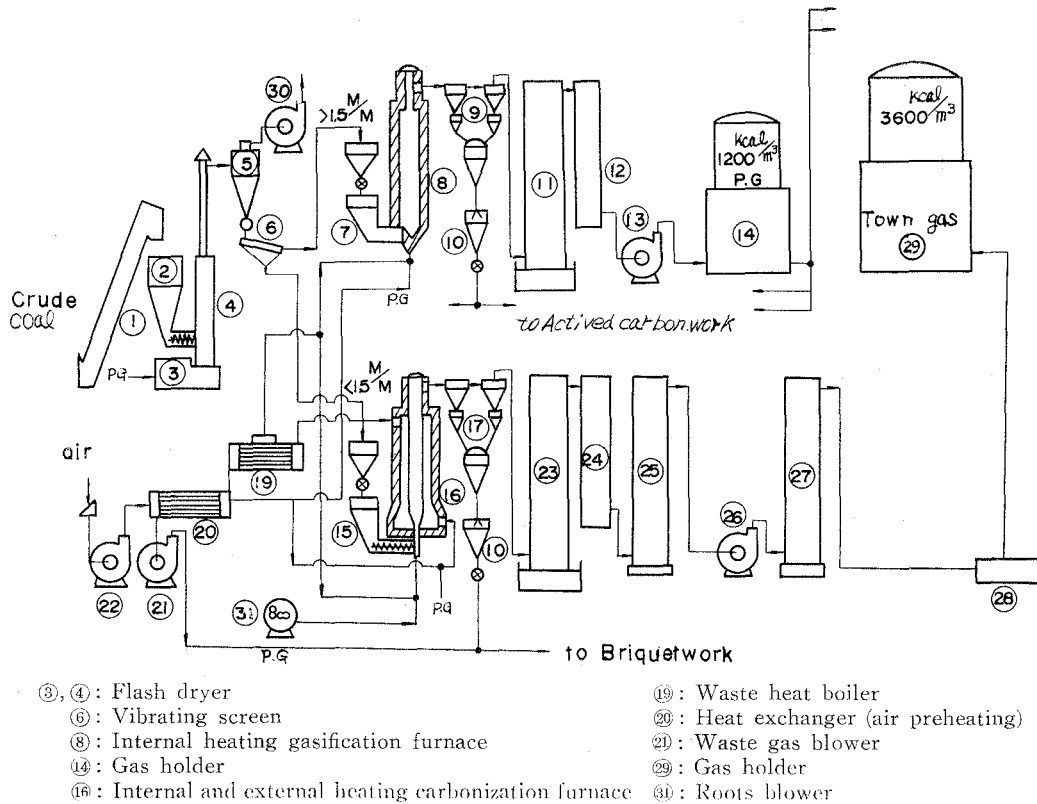


Fig. 1. Commercial plant (Kushiro, Hokkaido) with both fluidized gasification furnace and fluidized carbonization furnace

1. Introduction

The results of both a pilot and an industrial demonstration plant regarding the fluidized carbonization of non-caking coal, brown coal produced near Kushiro areas, with a furnace both internally and externally heated had been reported before^{2),3)}, as shown in Fig. 1.

In this paper, avoiding overlap, on the basis of the results of commercial operation, some considerations have been made on relation between the nature of resulting products and the types of fluidized carbonization and on problems occurred in the course of extending to the region of higher temperature.

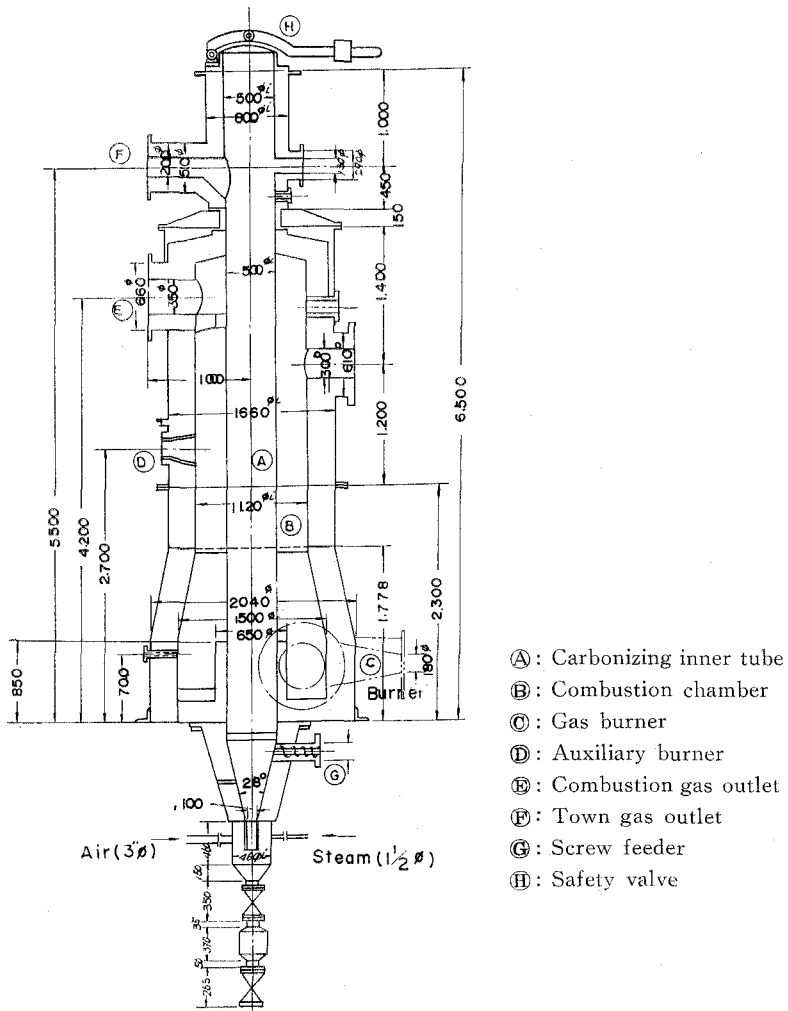


Fig. 2. Fluidized carbonization unit with the furnace both internally and externally heated

2. The nature of resulting products and the types of fluidized carbonization

It is always necessary to get the products that meet the requirement, selecting the types of furnace according to the variety of applications. The furnace structure, operation details and materials used have been reported.

As given in Table 1, the internal heating furnace of type 1 (hereinafter referred to as P_{500}) consists of the cylindrical carbonizing chamber made of refractory bricks (500 mm in inner diameter, 3,500 mm in height) and operating temperatures are the range of 500–600°C (hereinafter referred to as $P_{500,L}$). The internal and external heating furnace of type 2 and 3 (T_{500}) consists of the inner carbonizing retort made of particular stainless steel (6 mm in thick, 500 mm in inner diameter and 5,140 mm in height) encircled with the outer combustion chamber (1,120 mm in inner diameter, 4,300 mm in height). Operating temperatures are the range of 500–600°C (hereinafter referred to as $T_{500,L}$) and the range of 700–850°C (hereinafter referred to as $T_{500,M}$). In either cases, the pulverized coal (0.4–3 mm in size) dried by a flash dryer is introduced into the retort from the lower end by the screw feeder, as shown in Fig. 2 and 3.

The heat value required for carbonization per kg of wet feeding coal, H_c , is divided into 2 parts, namely the heat value generated within the chamber by a fluidizing air, H_i , and the heat value transmitted from the outer combustion chamber to the inner retort, H_e . The expression, H_i/H_c is referred to as the coefficient of internal heat, H_e/H_c the coefficient of external heat and H_i/H_e , the ratio of internal heat to external heat respectively. And also the total heat value obtained as gas per kg of wet coal is expressed as (the amount of gas generated Nm^3/kg) \times (the combustion heat of gas $kcal/Nm^3$).

For the purpose of producing the coalite having nearly equal calorific value these three types of fluidized furnace described above are operated commercially. It is recognized that there is a certain relation between the nature of products and these types of furnace as illustrated in Table 1. The results are summarized as follows.

1) Although the coalites obtained from these three furnaces are nearly the same in calorific values, significant differences are noticed among the data of proximate analysis. The volatile matter chiefly depends on both carbonization temperatures and the average holding time of granules, independent of the ratio of H_i to H_e . However increasing this ratio resulted in a decrease of the fixed carbon and an increase in the ash content.

2) In the lower temperature carbonization, the considerable amount of tar is produced and combustive properties of resulting gas are not good. An increase of the carbonization temperature and of the holding time will naturally cause the corresponding cracking of the primary resulting tars. The larger the coefficient of external heat, the higher the calorific value of resulting gas.

Table 1. Some types of commercial fluidized carbonization plant and the properties of their products

Results of operation			Types			
			1 P _{500,L}	2 T _{500,L}	3 T _{500,M}	
Carbonization condition	Feed rate	kg/hr	900	515	415	
	Carbonization temp.	°C	550	560	800	
	Mean holding time,	min	2.5	18	43	
	Air coal ratio	—	0.367	0.265	0.265	
	Steam coal ratio	—	0	0	0.120	
Results of carbonization	Gas generated	Nm ³ /kg	0.406	0.365	0.670	
	Coalite	kg/kg	0.62	0.62	0.51	
	Tar	"	0.17	0.17	0.087	
	Acquired heat value as gas	kcal/kg	520	600	2,320	
	External heat value required	"	0	350	1,780	
	Carbonization heat	"	302	316	476	
	Internal heat	"	330	236	236	
	Input heat	"	—	80	240	
	Heat efficiency	%	—	23	13.5	
Properties of products	Gas	Calorific value	kcal/Nm ³	1,270	1,650	3,460
		Specific wt. (air=1)	—	1.03	1.01	0.750
	Coalite	Ash	%	17.7	20.2	21.5
		V. M.	"	20.9	16.0	6.5
		F. C.	"	61.4	63.8	72.0
		Calorific value	kcal/kg	6,350	6,410	6,380
	Tar	Acidic oil	%	38.0	—	6.5
		Basic oil	"	1.0	—	3.5
	Note	Per kg wet coal, 0°C base It is given the content % in distillate up to 300°C P _{500,L} : Internal heating fluidized furnace at low temperature T _{500,L} : Internal and external heating fluidized furnace at low temperature (inside diameter 500 mm respectively) T _{500,M} : Internal and external heating fluidized furnace at intermediate temp. (inside diameter 500 mm)				

3) Increasing the ratio of H_i to H_e resulted in the increase of heat efficiency. Since the average holding time of granules are possible to shorten, the capacity of these furnaces will increase.

3. Some problems occurred in the course of extending to the region of higher temperature

The fluidized gasification operation is a modification of the operation of P₅₀₀

extending to the region of higher temperature and can be obtained a small amount of tar and an activated carbon as by-products. In the purpose of minimizing the tar trouble, practicing the continuous operation for a long time and increasing the heat value obtained as gas, some considerations have been made on some problems occurred in the course of extending to the region of higher temperature, comparing the operation of $T_{500,L}$ with that of $T_{500,M}$.

3-1 Fluidizing agents and the materials of inner retort

It should be selected from among fluidizing agents that are under our hand cheaply. The air is necessary to obtain the internal heat with the increase of carbonization temperature. Using the oxygen increases the calorific value of resulting gas. The steam play an important role in protecting an inner retort as well as controlling the combustion of particles and promoting the decomposition of tar. Holding particles are settled at the bottom of inner retort and this part has a danger of becoming the higher temperature. The continuous introduction of steam prevents from rising the temperature owing to the water gas reaction. Perhaps the steam had not been introduced because of lower carbonization temperature in Parry process⁴). The carbonization heat may depend on the external heat alone, using the fluidizing agents such as inert gas, steam and producer gas instead of air. In this case, the quality and the yield of coalite increase, on the other hand, the amount of gas generated and the capacity of furnace decrease.

It is proved that the stainless steel tube (25Cr-12Ni), 6 mm in thick, are possible to practice over two years at the common commercial operation (800°C). Operating at the carbonization temperature of 900°C only for several days (1,150°C at the top of the outer combustion chamber), this tube become brittleness and things of practically no use.

Industrial tests on the inner retort made of carborundum brick (30 mm in thick) have been practiced at higher temperature of 900°C. It was recognized that this material was practicable at the pilot plant (100 mm in diameter of inner tube) before this. It is, however, impossible to use in the industrial practice owing to such severe operating conditions as described in the next place, in spite of the careful consideration for design, production and operation. The temperature difference between the inside and the outside of this retort at the same cross section amounts to about 400°C and the retort is cracked in places owing to the expansion difference. And the average operating pressure, in practice, is 500 mm in water column within the retort and -50 mm in water column at the outer combustion chamber. The pressure difference between the inside and the outside of thr retort amounts to about 550 mm in water column. This is far beyond the allowable pressure for the circular brick structure. This material is inferior to the metal in heat transfer and moreover it is extremely difficult to seal for expansion, as shown in Fig. 3.

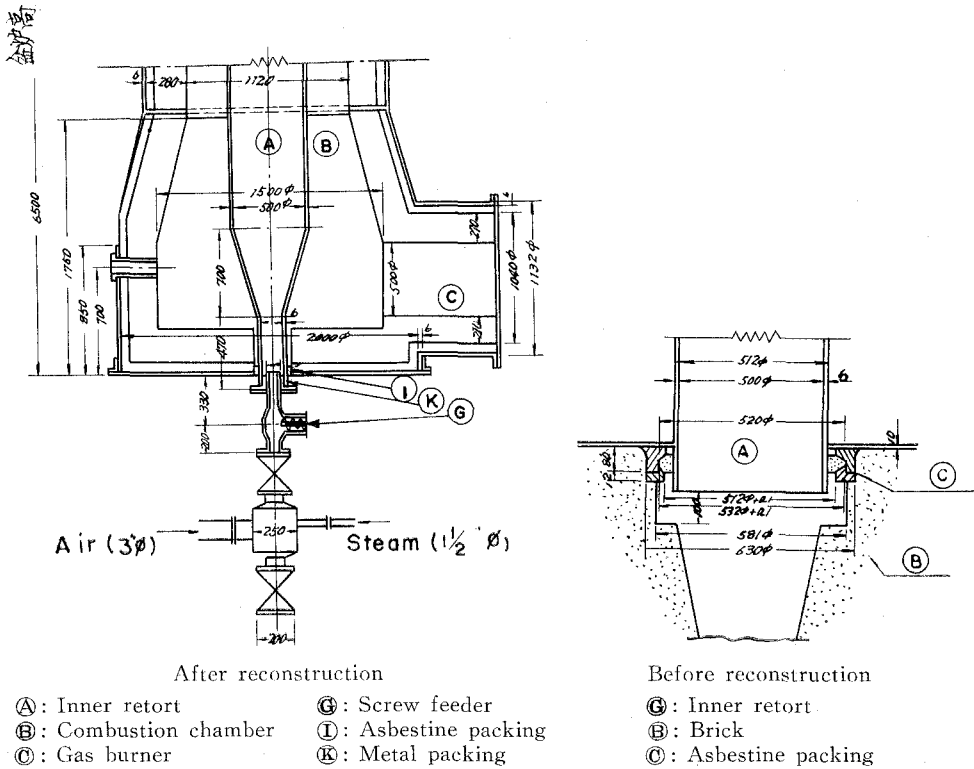


Fig. 3. Mechanism of air tight at the lower end of this unit

3-2 The external heat value required Q_e and the calorific value acquired as gas Q_g

The effects of both carbonization temperatures and the rate of feed on the external heat value required and the calorific value acquired as gas (Q_g) are

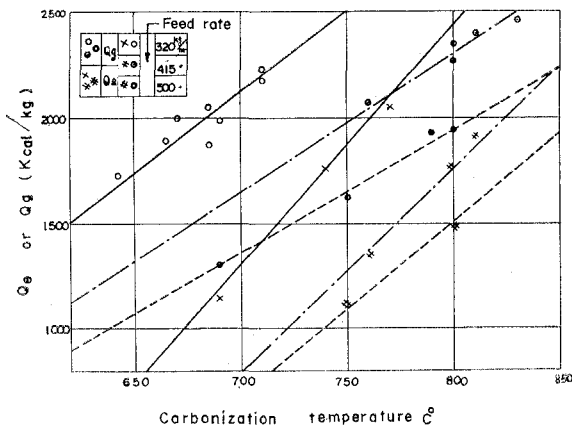


Fig. 4. Relation between carbonization temperature and acquired heat value (Q_g) as gas, external heat value required (Q_e)

illustrated at the operation for the furnace of type 3 in Table 1, as given in Fig 4. The results are summarized as follows.

1) Both the external heat value required for carbonizing the coal to coalite and gas and the calorific value acquired as gas proportionally increase with the increase of carbonization temperatures at the fixed feeding rate. However the increase of Q_e is steeper than the increase of Q_g . The smaller the feed rate, the lower the carbonization temperature that Q_e exceeds Q_g . From these experimental results, in practice, keeping lower carbonization temperatures, making larger load of furnace and higher average concentration of particles are profitable to the operation. Q_e and Q_g proportionally decrease with the increase of the feed rate at the fixed carbonization temperature.

3-3 Analysis of the external heat value required, Q_e

The external heat value required, Q_e is 1,780 kcal per kg of wet coal at the carbonization temperature of 800°C and the feed rate of 415 kg/hr as given in Fig 4. Among these, the heat value transmitted into the inner tube, H_e , is attempted to calculated from the heat and material balance and the several equations of heat transfer.

On the one hand, the temperature of several points within the furnace is measured at the normal operation and the overall coefficient of heat transfer to fluidized bed from the outer combustion chamber is estimated to be 41.5 kcal/m²·hr·°C, H_e corresponding to this is estimated to be 240 kcal. On the other hand, from the material and heat balance for an inner tube as given in Table 2, H_e is estimated to be 240 kcal. Good agreement between these two methods is

Table 2. Material and heat balance for fluidized carbonization with the furnace both internally and externally heated
(Per kg of wet feed coal, 0°C base)

		°C	Nm ³	kg	Sensible and latent heat	
					kcal	%
Heat input	Coal (wet)	50	—	1	14.0	2.4
	Air	20	0.265	0.328	2.0	0.3
	Steam	105	—	0.120	78.0	13.7
	Combustion heat, H_i	—	—	—	236.0	41.4
	External heat, H_e	—	—	—	240.0	42.2
	Total	—	—	1.448	570.0	100.0
Heat output	Coalite	800	—	0.51	162.0	28.5
	Gas	800	0.67	0.648	198.0	34.7
	Tar	800	—	0.087	29.3	5.2
	Steam	800	—	0.183	180.7	31.6
	Unaccounted	—	—	0.020	—	—
	Total	—	—	1.448	570.0	100.0

Table 3. Analyse of external heat value required
(Per kg of wet feed coal, 0°C base)

Item	Kcal	%
Heat input from internal retort H_e	240	13.5
Heat loss from external wall	106	6.0
Other heat loss	1434	80.5
total	1780	100.0

recognized. The heat loss from the outer wall and the other heat loss are calculated respectively as shown in Table 3. According to these analyse, the heat input from the external retort, H_e , is estimated to be only 13.5% of the external heat value required, Q_e . This value for the furnace of type 2 in Table 1 is estimated to be 23% by a method similar to that described above. One may conclude that the heat input from the external retort, H_e , decreases with the increase of carbonization temperatures.

In view of the above facts it seems most reasonable to conclude that in facilities, the heating area of inner tube is enlarged and the waste heat is utilized as far as possible, in operations, heat transfer is concentrated at the lower parts of inner retort and the temperature at the top of combustion chamber is held as low as possible.

4. Conclusion

It had been attempted to gasify non-caking coal, brown coal produced near Kushiro areas, by fluidized method on the commercial scale. From a consideration of some problems encountered in the course of commercialization it may be concluded as follows.

1) On the basis of the operating results for three different types of fluidized carbonization, calorific value of resulting coalite being similar to each other, it is pointed out that there is a certain relation between the type of carbonization and the property of resulting products.

2) In the external and internal heating fluidized carbonization of coal, extending to the region of higher temperatures resulted profitably in reducing the tar trouble and also increasing the heat amount acquired as gas. However, on the other hand, the increase of Q_e is more than the increase of Q_g with increasing of carbonization temperatures. It is recognized that the fluidized carbonization at the higher temperature is at a disadvantage thermally.

3) In view of the above results it seems most reasonable to conclude that in facilities, the heating area of inner tube is enlarged and the waste heat is utilized as far as possible, in operations, heat transfer is concentrated at the lower parts of inner tube and the temperature at the top of combustion chamber is held as low as possible.

(Received May 20, 1972)

For reference

In order to calculate the overall coefficient of heat transfer, the following equation are used.

- 1) Coefficient of heat transfer h_1 to the outside wall of inner tube from outer combustion chamber

$$h_1/C_p G \cdot (C_p \mu / \lambda)^{2/3} = 0.0234 / (D_e G / \mu)^{0.2}$$

h_1 : coefficient of heat transfer	kcal/m ² ·°C·sec
C_p : specific heat under constant pressure	0.302 kcal/kg·°C
G : mass velocity (= ρu)	0.546 kg/m ² ·sec
λ : thermal conductivity	1.77×10^{-5} kcal/m·sec·°C
μ : viscosity coefficient	4.70×10^{-5} kg/m·sec
D_e : equivalent diameter $D_2 - D_1$	D_2 : inside dia. of outer tube 1.12 m D_1 : outside dia. of inner tube 0.512 m

$$h_1 = 3.51 \text{ kcal/m}^2 \cdot \text{hr} \cdot \text{°C}$$

- 2) Coefficient of radiant heat transfer to the outside wall of inner tube from outer combustion chamber h_2

Non-luminous flame radiation encircled by the insulated reflective surface

$$Q = 4.96 \left[(T_G/100)^4 - (T_1/100)^4 \right] F$$

$$F_{R_1} = A_1/A_R \text{ angle factor}$$

$$A_1 F = \frac{x}{A_1 \left(\frac{1}{\epsilon_1} - 1 \right) + 1} \frac{E_G}{x} \left(A_1 + \frac{A_R}{\frac{\epsilon_G/x}{1 + \frac{\epsilon_G/x}{1 - \epsilon_G/x} \cdot \frac{1}{F_{R_1}}}} \right)$$

$$x = E_G^2 / (2\epsilon_G - \epsilon_{2G}) \quad 0.187$$

$$\epsilon \quad 0.165$$

A_1 : surface area heated	6.93 m ²
A_R : insulated reflective surface	15.1 m ²
F : coefficient of radiant heat transfer (overall)	0.1402
E_1 : blackness of surface heated 0.8	$Q = 12,600 \text{ kcal/m}^2 \cdot \text{hr}$
E_G : blackness of non-luminous flame 0.123	$h_2 = 12,600 / (1120 - 910) = 60 \text{ kcal/m}^2 \cdot \text{hr} \cdot \text{°C}$

- 3) Coefficient of heat transfer h_3 to fluidized bed from inside wall of inner tube (Walton and Levenspiel equation)

$$h_3/C_p G = 0.6 (D_p G / \mu)^{-0.7}$$

D_p : mean particle size	0.5 mm
h_3 : coefficient of heat transfer	kcal/m ² ·sec·°C
D : inside diameter of inner tube	0.5 m
λ : thermal conductivity of gas	1.87×10^{-5} kcal/m·sec·°C
G : mass velocity of gas	0.499 kg/m ² ·sec
μ : viscosity coefficient of gas	4.04×10^{-5} kg/m·sec
C : specific heat under constant pressure	0.411 kcal/kg·°C
$h_3 = 124 \text{ kcal/m}^2 \cdot \text{hr} \cdot \text{°C}$	

- 4) Overall coefficient of heat transfer h_e to fluidized bed from the outer combustion chamber

$$1/h_e = 1/(h_2 + h_1) + d/\lambda + 1/h_3$$

d : thickness of stainless tube	6 mm
λ : thermal conductivity of stainless tube	24.5 kcal/m·hr·°C
$h_e = 41.5 \text{ kcal/m}^2 \cdot \text{hr} \cdot \text{°C}$	

- 5) Heat amount transmitted to the inside of inner tube per kg of wet feed coal (H_e)

feed rate

415 kg/hr

load of furnace per heated surface m^2

$415/6.93 = 60 \text{ kg}/m^2 \cdot \text{hr}$

$H_e = 41.5(1120 - 800)/60 = 220 \text{ kcal}/\text{kg}$

Literature cited

- 1) Yanai, H.: Chem Eng. (Japan) **26**, 7, 846 (1962).
- 2) Hayashi, G.: Fuel Soc. (Japan) **38**, 599 (1959).
- 3) Terui, A.: Fuel Soc. (Japan) **35**, 266 (1956).
- 4) Parry, V. F.: U.S. Bureau of Mines, Combustion, March, 38 (1954).

ニッケル触媒によるオレフィン 水素化反応中の吸着量 (第1報)

— 一定温における吸着量の圧力依存性 —

富士川計吉・篠島隆志

Adsorption during Hydrogenation of Olefin on Nickel Catalyst (Part 1)

— Pressure Dependence of Adsorption
at Constant Temperature —

Keikichi Fujikawa and Takashi Shinojima

Abstract

Hydrogenation of ethylene, propylene and butylene was conducted on nickel powder which was loaded on one of two buckets hung to beam in Gulbransen type vacuum micro-balance. Reaction rate and adsorbed amount were measured as a function of partial pressure of reactant at constant temperature.

As a result, ratio of surface for each process was determined on the base of associative mechanism; fractions of total area for dissociative adsorption of olefin (θ_d), dissociative adsorption of hydrogen (θ_H), and deactivated area (θ_N) were 0.42, 0.21 and 0.37 respectively. Further the amount of reaction intermediate was at most 21% of saturated adsorption.

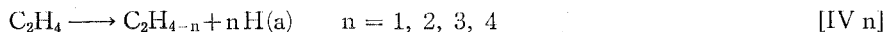
1. 緒 言

堀内により金属触媒による定常的エチレン水素化反応の理論が与えられた¹⁾。ここに含まれる素反応は次のように表式できる。



この実験的証明は宮原らによって詳細に行なわれた^{2), a~h)}。エチレン水素化反応とこれに伴なう水素交換反応に関する実験事実は上記素反応群によって統一的に説明できるほか、最適温度に関する理論的期待は厳密に成立することが、佐藤^{2), d)}らによって実証された。また宮原は軽エチレンの重水素化反応において、清浄 Ni 蒸着膜で軽水素または軽エタンが生成するこ

とから、水素化反応中にエチレンの解離吸着があることを示した。この過程は次のように表式できる。



Mckee³⁾ は Ni 粉末と C_2H_4 の接触で、いわゆる自己水素化反応により生成する C_2H_6 の量を測定して、表面における平均的 C/H の値を計算で求めた。20°C では C/H=1.0 なる結果を与えた。これは Ni 蒸着膜上でのほぼ同様な方法による、Jenkins と Rideal⁴⁾ の結果と一致している。

著者 (K. F.) はすでに、作用状態にある固体触媒表面での中間体および触媒表面状態について検討するために、電解質溶液中における作用状態の触媒の静電電位 (開回路電位) を測定する方法を、エチレンと水素の反応に適用し、実験条件下で電位は表面水素活量により決定されるとしてよいことを示した。一方、同じ問題に対して、反応中の触媒重量を測定することにより、いくつかの知識を与えることが可能である。本研究は Ni 触媒による上記反応を、定温において気体分圧を函数として、実験を試みたものである。

宮原²⁾らは Ni 蒸着膜上でのエチレン水素化反応において、極く初期の圧力変化を種々の温度で測定し、これより吸着量を計算によって求めた。その結果吸着量は温度による変化がほとんど無視できることを見出した。本反応について吸着量を測定した例はほかに知られていない。しかし宮原らの測定においては、

- (1) 測定感度の向上のために低圧反応に限られる、かつ、
- (2) 極く初期吸着のみが与えられることから、これが反応中間体に相当するという判断がしにくい、

などの問題を含んでいる。重量測定の方法はむしろこれらの点を補うという利点を持つものである。

2. 実験方法

操 置 概略を Fig. 1 に示した。吸着天秤は Gulbransen 型で、 1.49×10^{-6} g/10⁻² mm の感度を持つ。排気は日立製 3VP-C₃ 型ロータリーポンプによった。(到達真空度、 5×10^{-4} mmHg)

触 媒 NiNO_3 (特級) の飽和溶液から、 NaHCO_3 (特級) 溶液を加えて NiCO_3 の沈澱を生成し、これを濾過して後、蒸留水にて 5 回水洗し、120°C で 24 時間乾燥した。次に O_2 中で 450°C にて 1 日分解した。この時 130°C~150°C で水が発生するが、この温度で水の生成がなくなるまで保った。その後放冷し、 H_2 気流にかえ再び徐々に温度を上げて 350°C にて 1 日還元した。ここでも 100~160°C で水が発生が見られるのでこれが完全になくなるまで温度を保った。このようにして得た Ni 粉体の 0.107 g を用いて触媒とした。

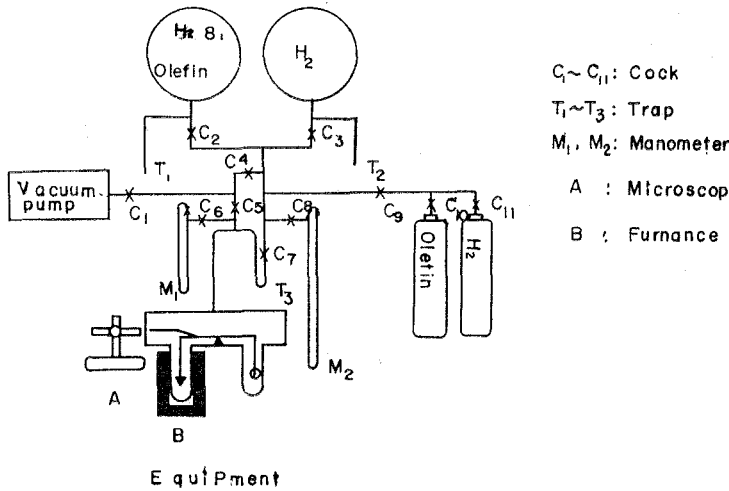


Fig. 1.

物質 エチレン——Research Grade のエチレンを液体窒素温度で凝固し、気相成分を排気するという操作を3回くり返して精製した。この操作の後、液体窒素温度での気体圧力は0.1 cmHg 以下となった。

プロピレン——Pure Grade のプロピレンを、エチレンと同じ方法により精製した。

ブチレン——Pure Grade ブチレンを、氷-NaCl 温度 (-19~-15°C) で液化し、更に液体部分を液体窒素温度に代えてから、気相成分を排気した。この操作を3回くり返した。

水素——シリンダー水素をそのまま使用した。予備的な実験から、熱した Cu 粉末を通過した水素を用いた反応と、この操作を行なわない反応とで差はなかった。

操作 水素圧約 10 cmHg, 350°C で、3~6 時間処理してから、室温に放冷し、正確に 10 分間排気する。排気後天秤の指示を、吸着量の零点とした。反応ガスを導入し、速やかに圧力を読んで反応量の零点とした。この後刻々吸着量および全圧を読みとり、およそ 80 分間 (最大の反応率で 85% に達する) 測定を続けた。測定はすべて室温で行なわれた。

3. 結果と考察

水素およびエチレンの単独吸着 水素圧 $P_{H_2} = 1 \sim 10$ cmHg (反応測定 of 圧力範囲を含む) で吸着量 a の時間に対するプロットを Fig. 2 に示す。初期約 2 分間は水素導入操作によりビームがふれることから誤差は大きい。吸着は圧力にはよらず飽和値 a_s を与える。 ($a_s = 5.8 \times 10^{-6}$ g) エチレン吸着等温線を Fig. 3 に与える。 $P_E = 10$ cmHg で飽和に達している。 ($a_s = 32 \times 10^{-6}$ g)

Ni 表面原子を $\sim 10^{15}$ atoms/cm² とし、使用した Ni の面積を A cm² として、エチレンの 2 点吸着モデルを仮定すると、 $a_s = 32 \times 10^{-6}$ g を与えるとき、 $A = 140$ cm² である。一方、エチレン分子は最密充填構造をとって単分子層吸着をした場合、表面積 S は次式で与えられる。

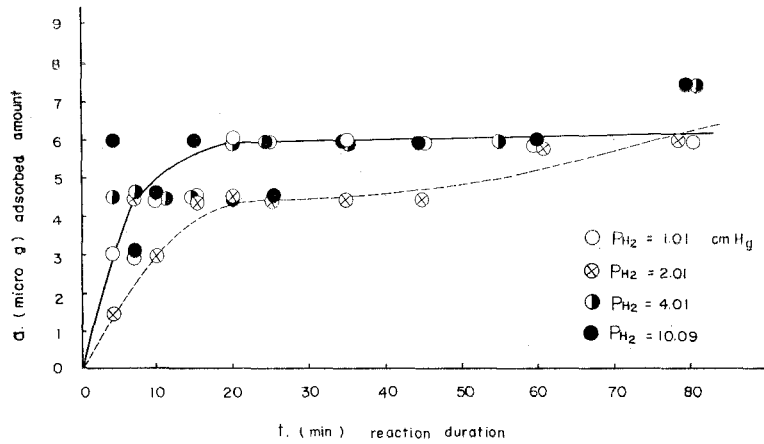


Fig. 2.

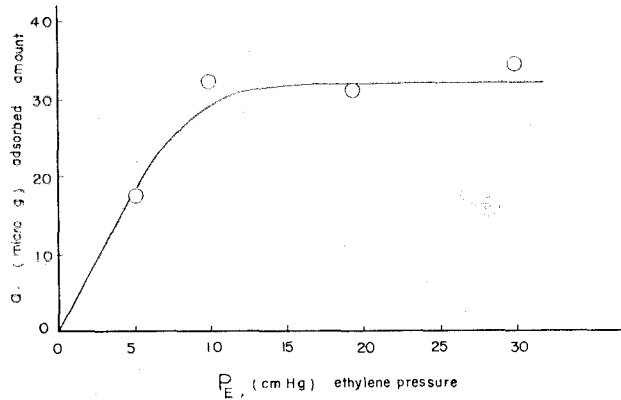


Fig. 3. adsorption isotherm for ethylene (room temperature).

$$S = 5.14 \cdot v_m \quad (\text{m}^2/\text{g}) \quad (1)$$

ここでエチレンの密度 $d=0.625 \text{ g/cm}^3$ を使用した。 v_m は cc/g で与えられる。

使用した触媒量 0.107 g から $v_m=2.56 \times 10^{-2} \text{ cc/g}$ となり、 $A=130 \text{ cm}^2$ を与える。これは先の結果とよく一致することから、表面はエチレンによって飽和しており、また平均表面積は $1.4 \times 10^2 \text{ cm}^2$ と結論される。

水素の a_s は、Ni-H なる比を基礎にした計算からは、 $2.24 \times 10^{-7} \text{ g}$ である。これは実測の結果が 26 倍にもなっていることを示す。よって実験条件下で水素の金属内部への拡散が起っているとしなければならない。Fig. 2 で、ゆくり飽和値に到達する例 ($P_{H_2}=2.01 \text{ cmHg}$) が見られることは、この考えを支持する。

オレフィン水素化反応と吸着量 Fig. 4 には、エチレン水素化反応の進行を時間に対する全圧で、吸着量を重量変化量でプロットしたものを例示した。反応中の吸着には約 2 分以内の吸着 (以後、初期吸着と呼ぶ) および時間に依存する吸着 (以後、二次吸着) がある。二次吸

着は反応率 50% 付近において著しい増加を示し、反応の完結に近づくにつれて増加速度は小さくなる。

エチレン、プロピレンおよびブチレンによる結果を Fig. 5 に例示する。縦軸は水素分圧の初期値 $P_{H_2, t=0}$ に対する比の対数である。同図の (a) の 2 および (b) の 2 はプロピレンの場合の多数のデータについて成立する直線関係を示す。(a) の 1 はプロピレンにおいて水素に対するプロピレンの比 x (ここでは、2, 3 および 5 がとられた) には関係なく、水素分圧 2 cmHg をこえると直線からのズレが見られることを示す。(b) の 1 においてエチレンの反応ではほとんどすべての場合に、およそ反応率 50% から以後ズレが見られる。(c) の 1 はエチレンの場合にズレが大きくなって (a) の 1 と類似の結果を与えることを例示する。(c) の 2 および 3 は S 字型の変化のある例を示す。この現象は水素組成の大きいところでしばしば見られる。

従来、多くの研究結果から、低温での速度式は次式で与えられた。

$$v = kP_{H_2} \tag{2}$$

本実験においてもこの関係が再現することが確認された。(Fig. 5, (a) の 2, (b) の 2)

反応中の吸着量の対数を時間の対数に対してプロットしたものを Fig. 6 に示す。同図の 1, 4 および 5 から、時刻 t における吸着量 a は次の実験式によって近似的に与えられる。

$$a = kt^{0.35} + c \tag{3}$$

ここで c は $t=0$ における吸着量である。また測定結果が (2) 式に従うとき、その吸着量はほぼ (3) 式に従うことが認められた。

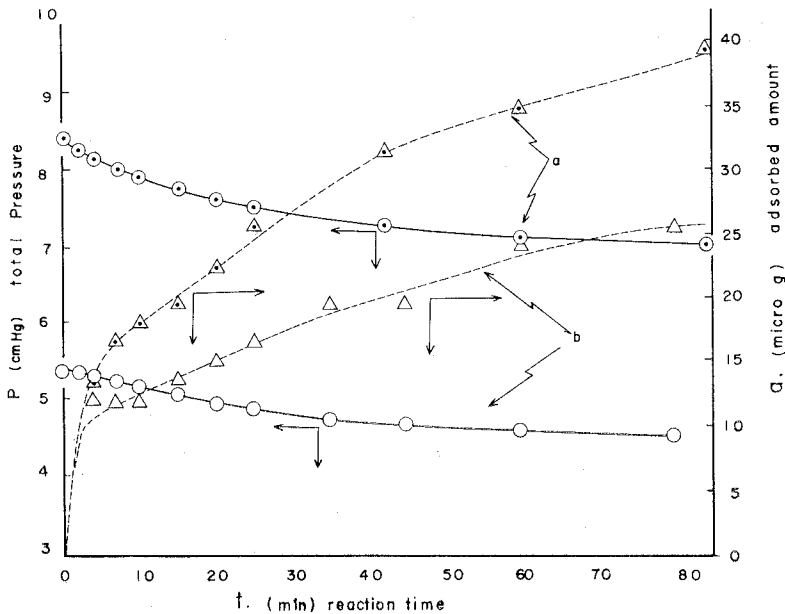


Fig. 4.

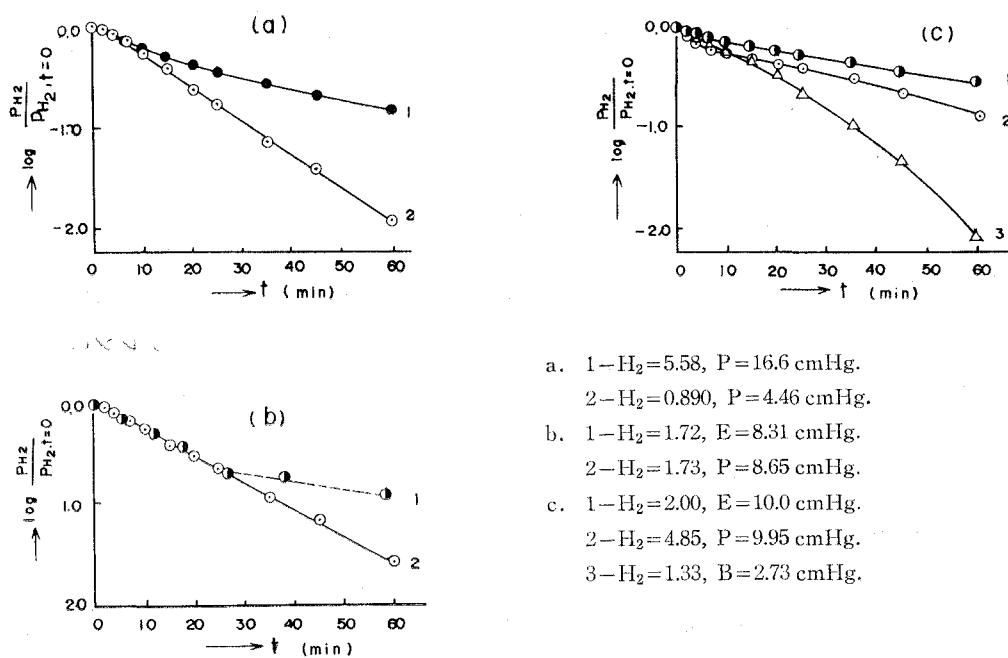


Fig. 5. logarithm of hydrogen partial pressure vs. time for each olefin.

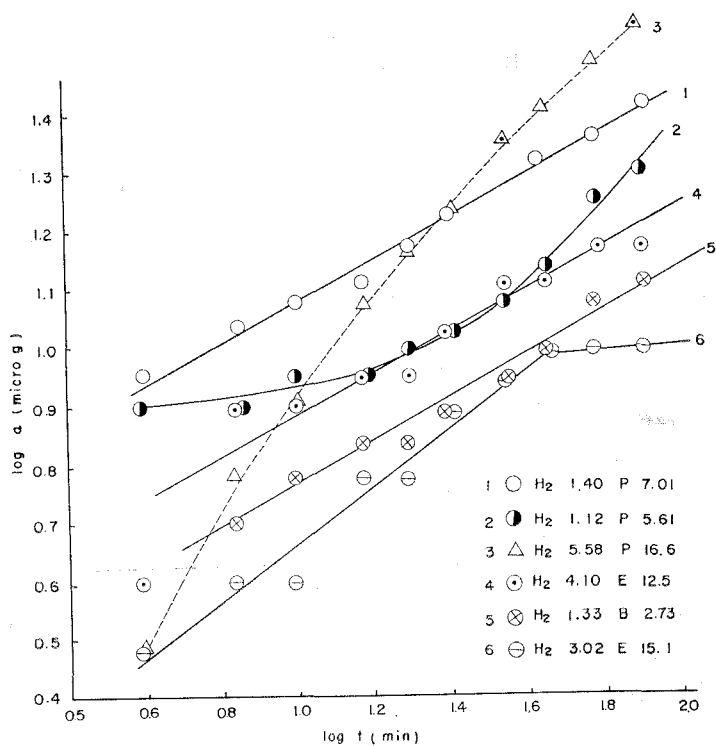


Fig. 6. logarithm of adsorption vs. logarithm of reaction time.

組成 x をパラメーターとして、吸着量の全圧依存性を Fig. 7 に示す。矢印は、この値以下で(1)式の成立することを示す。80分での反応率は70~80%である。また Fig. 8 には組成に対する吸着量を示す。 $x=3$ の付近に二次吸着の最大値が現われる。

反応中の吸着は、エチレンと同様にプロピレンおよびブチレンとも初期吸着 a_0 があり、圧力に関わらず吸着量はほぼ一定と見ることができる。 $(a_0=20 \times 10^{-6} \text{ g, Fig. 4 および Fig. 8, (a) の 10 分})$ この吸着は清浄 Ni 表面で起きることから [IV] による解離吸着とすることができ。またプロピレンでは解離吸着の起きる表面の割合 θ_d は次のように与えられる。

$$\theta_d = \frac{a_0}{a_s} = \frac{20 \times 10^{-6}}{48 \times 10^{-6}} = 0.42$$

この値は、寺谷と広田⁶⁾ による Ni 蒸着膜上で、前吸着法で求めた結果 0.3 とほぼ一致している。

二次吸着は、プロピレンの場合 80 分でほぼ一定値と見ることができるが、エチレンの場合にはいく分長時間の後一定になる傾向をもつ。Fig. 7 の $x=3$ について二次吸着の最大値の、エチレンに対するプロピレンの比は 1.6 であり、これはエチレンとプロピレンの分子量の比 1.5 と一致している。また同図からエチレンおよびプロピレンの最大値は 27×10^{-6} および $48 \times 10^{-6} \text{ g}$ とそれぞれ与えられる。これらの値はエチレンの単独吸着の飽和値 $a_s=32 \times 10^{-6} \text{ g}$ およびこれに分子量の比を掛けて得られるプロピレンの飽和値 $48 \times 10^{-6} \text{ g}$ と比較してやや大きい程度かまたはほぼ等しい。すなわち初期吸着によって一部分覆われた表面の空いている部分は、反応中に二次吸着によって徐々にオレフィンで覆われて、反応率 70~80% でほとんど表面は飽和

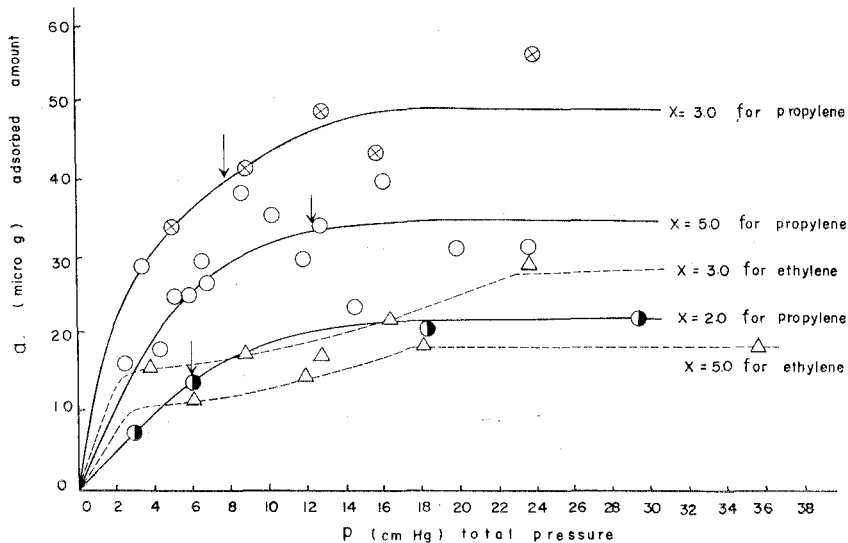


Fig. 7. total pressure dependence of adsorption
 $x = \text{Polefine/Phydrogen.}$

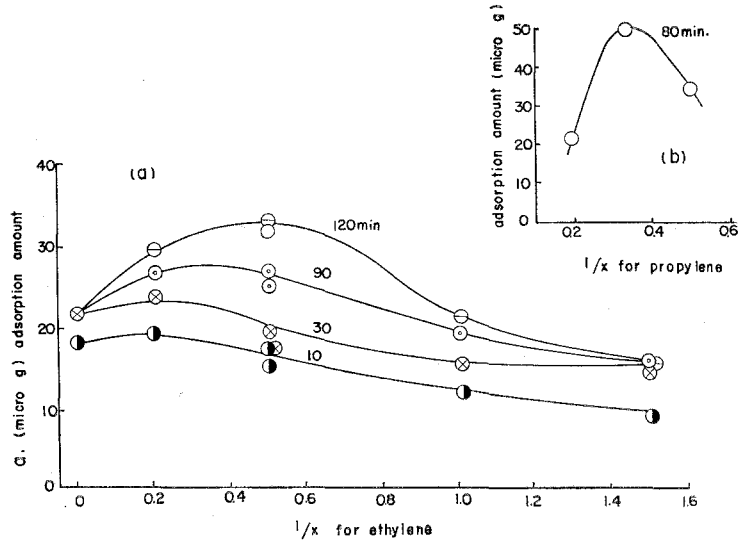


Fig. 8. dependence of adsorption on gas composition.

しているとすることができる。

二次吸着の進行に対しては、Bangham⁷⁾によって提出された吸着速度式の積分形で表わすと、次のようになる。

$$a = kt^{1/m} \quad m > 0 \tag{4}$$

実験結果より、 $m=2.86$ である。

Fig. 8において、 $x=0$ から3までの間で吸着量が x の減少とともに増大することは、[II]の平衡があり[III]の平衡がほとんど働かないとすれば、水素活量の増大により(x の減少)[II]の平衡は右へ移って $C_2H_5(a)$ の活量が増大し、更にこの吸着種は $C_2H_4(a)$ よりも易動性が大きく、従って充填構造をとりやすくなり、従って吸着量が増大すると説明できる。 $x=3$ を越えると、水素化反応によって脱離するために吸着量は小さくなる。

また組成にはよらず反応速度が(1)式に従う時に、吸着は飽和値に達していない。(Fig. 7の矢印以下)(1)式に従う条件下で律速段階は[Ib]としてよい。Fig. 9にプロピレン水素化反応に対する k (Fig. 3より)に対する全圧 P をプロットしたものを示す。 $x=5$ ではプロピレン吸着の影響はないが、 $x=3$ では影響している。Fig. 7か

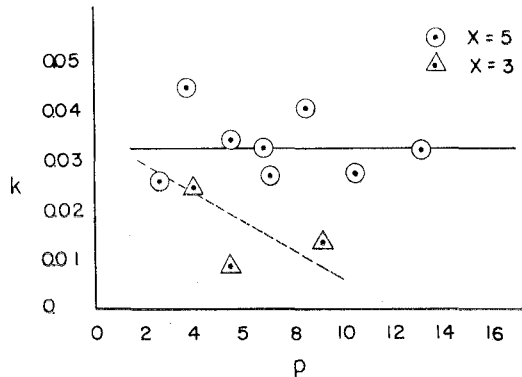


Fig. 9. constant of $v = kP_{H_2}$.

ら $x=3$ で k が減少している点での吸着量は $x=5$ での飽和値にはほぼ等しい。これらのことから二次吸着には、定常的水素化反応には影響しないような上限 a_{\max} があり、この値はほぼ $30 \times 10^{-6} \text{ g}$ である。この値よりも小さな吸着の場合には、水素の解離吸着 [I b] の起る表面は残されている。従ってこの表面の割合 θ_H は次のように与えられる。

$$\theta_H = 1 - \frac{a_{\max}}{a_s} = 1 - \frac{30 \times 10^{-6}}{48 \times 10^{-6}} = 0.37$$

以上の結果から、定常的水素化反応の起る表面の、残る部分は、反応性に欠しい部分である。(Fig. 4, (a) の 1 または (c) の 1, この部分を不活性表面と呼ぶ) 吸着したオレフィンの水素化反応によってはほとんど脱離することがなく、しかも刻々吸着量は増大していく。この表面の割合 θ_N は次のように与えられる。

$$\theta_N = 1 - (\theta_H + \theta_d) = 0.21$$

また反応中間体としての吸着は、 $(a_{\max} - a_0)$ の中に含まれており、せいぜい $10 \times 10^{-6} \text{ g}$ であり、飽和値の 21% と結論される。

4. 結 言

本研究は今後、吸着種の性質を、種々の条件で検討される。また反応中の吸着の温度依存についても検討される予定である。

終りに研究にあたり種々の援助をいただいた、室蘭工業大学加納久雄教授とその研究室の方々に、また同大学第二部田中裕敏氏に感謝の意を表する。 (昭和 47 年 5 月 20 受理)

文 献

- 1) J. Horiuti, J. Resarch Inst. Catalysis, **7** (3), 163 (1959).
- 2) a. K. Miyahara, *ibid.*, **11** (1), 1 (1963).
b. M. Masuda, *ibid.*, **12** (2), 67 (1965).
c. K. Miyahara, S. Teratani and A. Tsumura, *ibid.*, **12** (2), 98 (1965).
d. S. Sato and K. Miyahara, *ibid.*, **13** (1), 10 (1965).
e. K. Miyahara and H. Narumi, *ibid.*, **13** (1), 20 (1965).
f. K. Miyahara, *ibid.*, **14** (2), 134 (1966).
g. K. Miyahara, *ibid.*, **14** (2), 144 (1966).
h. K. Miyahara, S. Oki, K. Fujikawa and K. Harada, *ibid.*, **15** (3), 193 (1967).
- 3) D. W. McKee, J. American Chem. Soc., **84**, 1109 (1962).
- 4) G. I. Jenkins and E. Rideal, J. Chem. Soc., **1955**, 2490.
- 5) 富士川・中村・土野, 室工大研報, **7** (1), 67 (1970).
富士川, 同誌, **7** (2), 117 (1971).
- 6) 広田 et al., Bull. Chem. Soc. Japan, **34**, 1213 (1961).
触媒, **6** (3), 175 (1963), *ibid.*, **7** (3), 286 (1965).
- 7) D. H. Bangham et al., Proc. Roy. soc., **A 105**, 481 (1924).
Phil. Mag., **49**, 935 (1925).

地球化学的標準試料 JG-1 及び JB-1 の化学分析

白 幡 浩 志

Chemical analysis of the geochemical standards JG-1 and JB-1

Hiroshi Shirahata

Abstract

From the viewpoints of geochemistry and petrology, analytical data of silicate rocks are essentially useful. It is significant that geochemical standards of the granodiorite JG-1 and the basalt JB-1 are supplied with the Geological Survey of Japan. Analytical procedures on major constituents of rock in our laboratory are done with classical wet method, which is briefly described as follows.

A sample powder fused with $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{O}_2$ is decomposed with hydrochloric acid and evaporated to dryness. The ignited and weighed silica is treated with $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-HF}$; again ignited and weighed. SiO_2 content is corrected adding the small silica from R_2O_3 oxides. R_2O_3 oxides, having been precipitated with ammonium hydroxide from the filtrate of the silica, are ignited and weighed, then they are fused with potassium pyrosulfate and dissolved in diluted sulfuric acid. TiO_2 is measured colorimetrically in this solution, and total iron is determined titrating with potassium dichromate after reducing by SnCl_2 . Al_2O_3 is found by difference after the other constituents have been determined. CaO and MgO contents are analyzed gravimetrically from the R_2O_3 filtrate from which the manganese has been removed. FeO in the sample is measured by means of $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ titration following $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-HF}$ decomposition. MnO and P_2O_5 are obtained by spectrophotometry. Flamephotometric determination of Na_2O and K_2O following a J. Lawrence Smith sinter and extraction is done.

The analytical scheme is summarized in Fig. 1, and the results are tabulated (Table 1, 2 and 3).

I. ま え が き

地質調査所で発行されている地球化学的標準試料 JG-1 (花崗閃緑岩) 並びに JB-1 (玄武岩) は、多くの研究者により分析が行なわれ、その中間的データの集計が公表されているがさらにデータの集積が進んでいるものと考えられる^{1),2)}。

今回、筆者は通常用いている分析法で 2 種の標準試料の主成分の定量を行なったので、その結果を報告したい。

本報告を行なうにあたり、貴重な資料を提供された地質調査所に心より御礼申し上げる。又常に変わぬ御指導を賜っている本学名誉教授佐藤文男博士に心より御礼申し上げる。

II. 主成分分析法の概要及び結果

岩石鉱物に就いて、通常筆者が行なっている主成分の分析法は、主としていわゆる classic method であるが、その概要に就いて述べる。

II-1 SiO_2 , Al_2O_3 , total Fe (as Fe_2O_3), TiO_2 , CaO 及び MgO

SiO_2 : -320 mesh に微粉碎した試料約 0.8 g を白金ルツボに正確に秤取し、部分的にフタをしたルツボをバーナーでルツボの底部が暗赤色になる迄徐々に温度を上げ、20 分間加熱する。冷却後はよく粉碎した無水炭酸ナトリウム 4 g と過酸化ナトリウム 0.1 g とを加えて充分混合する。さらに 1 g の炭酸ナトリウムで混合物の上層をおおう。白金ルツボを電気炉中で室温より温度を上げ、 $1050^\circ\text{C}\sim 1100^\circ\text{C}$ 、40~50 分間融解する。放冷後、磁性皿中で温水約 50 ml で充分浸解し 15 ml の濃塩酸を徐々に加え完全に分解せしめる。磁性皿を水浴上に移し、溶液を塩酸の臭気を感じられぬ迄蒸発乾固させ、さらにそのまま 1 時間加熱を続ける。完全に冷却したのちフタをした磁性皿に濃塩酸 7~8 ml 加え、約 3 分後温水 50 ml を加えて可溶性塩を溶解し、11 cm No. 5 B 濾紙で濾過する。沈澱は熱稀塩酸 (2+98) で 10 回洗浄する。

濾液はもとの磁性皿に移し、再び蒸発乾固後空気浴中で、 $110^\circ\text{C}\pm 2^\circ\text{C}$ で 1 時間加熱する。放冷後 7~8 ml 濃塩酸が加えられ、9 cm No. 5 C 濾紙で濾過、熱 (2+98) 塩酸で 10 回洗われる。両沈澱は白金ルツボ (25 ml 又は 30 ml) に移し電気炉中で低温で充分濾紙を灰化したのち、 1050°C 、50~60 分間加熱秤量する。秤量された沈澱を数滴の蒸留水でしめらし 7~8 滴の稀硫酸 (1+1) 及び 3 ml フッ化水素酸を加えて、蒸発乾固後電気炉中で約 800°C 20 分加熱して秤量する。フッ化水素酸処理前後の重量差が SiO_2 量である。

白金ルツボに残された少量の残渣に 1 g ピロ硫酸カリウムを加え注意して、バーナーで融解せしめ、温水で溶かし SiO_2 の濾液に加える。

R_2O_3 : この溶液を約 200 ml にうすめ煮沸近くまで加熱しながら硫化水素を 20 分間通じて白金を沈澱せしめる。6~7 時間又は一夜放置したのち 11 cm, No. 5 B 濾紙で濾過し、硫化水素で飽和せしめた稀塩酸洗液 (5+95) で沈澱を充分洗う。濾液及び洗液を加熱して完全に硫化水素をおい出した後、20 ml 飽和臭素水を加え充分煮沸せしめ FeO を完全に酸化させ、さらに臭素を完全に排除する。200 ml とした熱溶液に新たに調製した飽和 NH_4Cl 液 10 ml を加え、稀アンモニア水 (1+1) を徐々に加え、微アルカリ性とし R_2O_3 グループを沈澱せしめる。熱板上で 2 分間煮沸した後直ちに 11 cm No. 5 B 濾紙で濾過し pH を調整した熱 2% NH_4NO_3 洗液で 3~4 回洗う。沈澱をもとのビーカーに完全に移し、濾紙を熱塩酸 (5+95) で充分洗い洗液をビーカーに加える。約 5 ml の塩酸 (1+1) を加え加熱して沈澱を再び溶液 (約 100 ml) とし、アンモニア水 (1+1) を加えて再び沈澱せしめ、1 分間煮沸後 11 cm No. 5 B 濾紙に注ぎ入れる。ビーカー及び沈澱を 2% NH_4NO_3 液で 10 回洗浄する。ビーカー内壁を約 50 ml の熱塩

酸 (5+95) で洗い、アンモニア水で沈澱せしめてビーカー内にわずかに残された R_2O_3 グループを回収する。

7 cm No. 5 B 濾紙を用いて沈澱を濾過し、 NH_4NO_3 洗液で 10 回洗う。濾液と洗液は前の濾液に合する。電気炉中で両沈澱を室温より温度を上げ $1100^\circ C \sim 1150^\circ C$ で 1 時間強熱し、恒量に達する迄秤量と強熱がくり返される。

Recovery SiO_2 : 白金ルツボに残された R_2O_3 沈澱に 5 g のピロ硫酸カリウムを加え、バーナーで融解し、冷却後硫酸 (1+1) 20 ml を加えて溶解した後溶液を蒸発せしめ、濃い硫酸白煙を生ぜしめ、少し冷却後注意して蒸留水を加えて可溶性塩が完全に溶解する迄熱板上で加熱する。残された flocks を 9 cm (又は 7 cm) No. 5 B 濾紙で濾過し、硫酸を数滴加えた熱水で 8~10 回洗浄する。沈澱を白金ルツボに入れ、電気炉中で灼熱し、秤量後 2, 3 滴の H_2SO_4 (1+1) 及び 1 ml HF で処理し、20 分灼熱して秤量する。重量差が Recovery SiO_2 である。

$$\% SiO_2 = \% \text{ pure } SiO_2 + \% \text{ Recovery } SiO_2$$

Total Fe (as Fe_2O_3): Recovery SiO_2 の濾液及び洗液を 100 ml メスフラスコで定容とし、50 ml を 400 ml ビーカーに分取する。

塩酸 (1+1) 10 ml を加え加熱してアンモニア水で微アルカリ性として R_2O_3 を沈澱せしめ、煮沸後、No. 5 B 濾紙で濾過する。温水で 2 回洗浄した後もとのビーカーに完全に移す。濾紙を熱塩酸 (5+95) で充分洗い、ビーカーに加える。加熱して沈澱を溶解し、溶液を 50 ml 以下にし煮沸近くまで熱しながら 5% $SnCl_2$ を滴下して還元し、さらに 2 滴過剰に加える。還元せしめた溶液は流水中で $30^\circ C$ 以下に冷却後 5% $HgCl_2$ を一度に加え、3 分後 200 ml 蒸留水、300 ml 混酸^{*}、ジフェニールアミンスルホン酸ナトリウム指示薬 (0.2%) 3 滴加え、 $N/30K_2Cr_2O_7$ で滴定する。

TiO_2 : 残余の 100 ml メスフラスコより、もし TiO_2 の量が多い時 (或いは塩基性岩の分析の時) は 25 ml を他の 100 ml に分取し、定容とした時に 10% 硫酸酸性となる様に硫酸 (1+1) を加え、濃リン酸 2 ml を加え蒸留水で約 80 ml とする。次に 3% H_2O_2 5.0 ml を加え、蒸留水を加えて 100 ml とし、はげしく振盪する。1 時間放置後 400 m μ で吸光度を測定し検量線より TiO_2 を算出する。

残された 25 ml を含む 100 ml メスフラスコに 2 ml リン酸を加え、10% 硫酸酸性となる様にした溶液を過酸化水素を加えずに定容とし、吸光度を測定して補正する。又 TiO_2 が比較的少ない時 (酸性岩の分析の時) は、50 ml を含む 100 ml メスフラスコに上述の様に発色せしめて定量する。

Al_2O_3 : Al_2O_3 は R_2O_3 定量値より次式により算出する。

$$\% Al_2O_3 = \% R_2O_3 - \% \text{ Recovery } SiO_2 - \% \text{ total iron (as } Fe_2O_3) - \% TiO_2 - \% P_2O_5$$

* 硫酸 12+リン酸 12+水 70

CaO: R_2O_3 グループよりの濾液及び洗液を塩酸酸性とし、100 ml 迄濃縮し、ブロムクレゾールパープル指示薬を数滴加えて、アンモニア水及び塩酸でかろうじて酸性とする。塩化ジルコニール5% 溶液 1 ml, 過硫酸アンモニウム 1 g を加え、水浴上で 20 分間加熱し、アンモニア水 (1+1) 2 ml 加えてさらに加熱してマンガンを沈澱凝集せしめる。

9 cm No. 5 B で濾過し、熱 2% 硝酸アンモニウム液で 10 回洗浄し沈澱はすてる。600 ml ビーカーに受けた濾液及び洗液に 10 ml 塩酸 (1+1) を加え煮沸して過硫酸アンモニウムを分解せしめ 200 ml にうすめる。煮沸近く迄加熱された溶液に 6% シュウ酸アンモニウム 50 ml を加え、稀アンモニア水 (1+1) を滴下し、アンモニア性となし、さらに少過剰アンモニア水を加える。沈澱を一夜間放置し、11 cm No. 5 B 濾紙で濾過後冷 0.1% シュウ酸アンモニウム液で 3~4

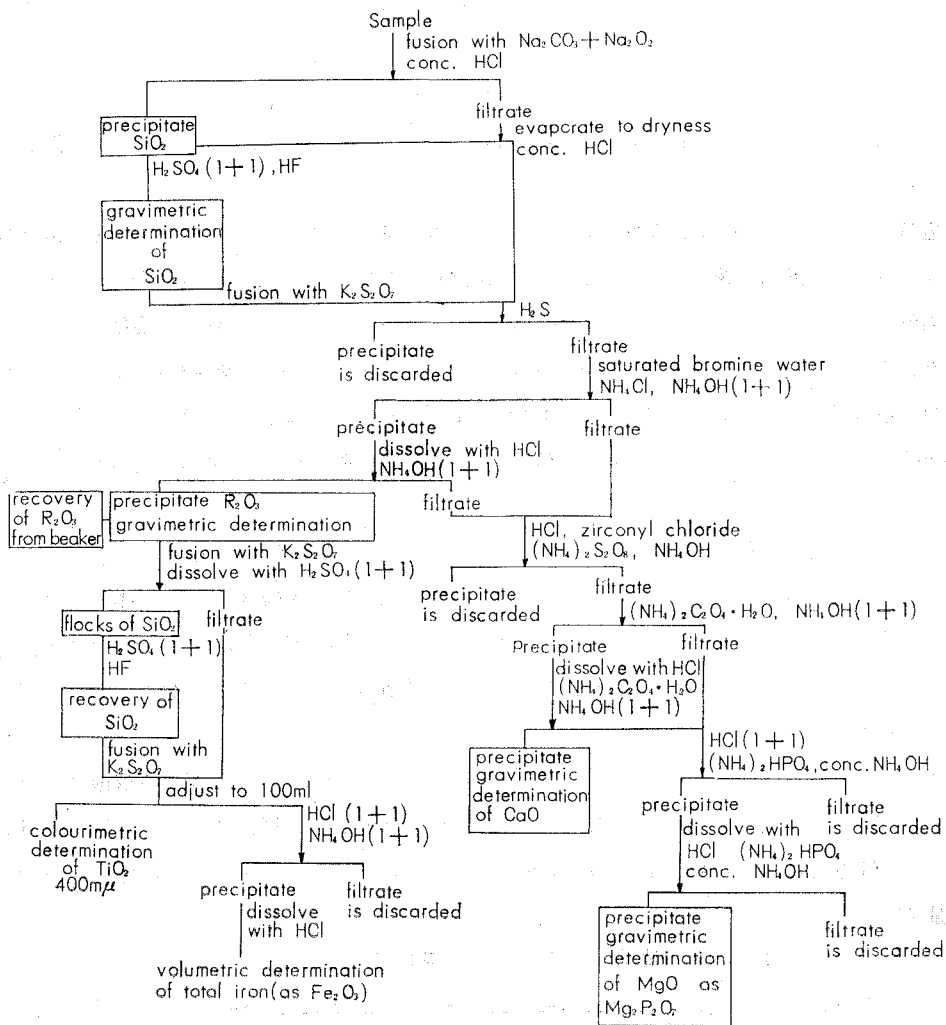


Fig. 1. A Scheme of the main portion for silicate analysis

回洗う。熱塩酸(1+4)で沈澱をもとのビーカーに溶かし入れ、塩酸(5+95)で濾紙を充分洗う。

0.5 g シュウ酸アンモニウムを含む様にした約 100 ml 溶液を再沈澱させ 6~8 時間放置後、9 cm No. 5 B 濾紙で濾過、洗液で 10 回洗浄する。沈澱を白金ルツボに入れ、電気炉で 1050°C 50~60 分灼熱後 CaO として秤量する。

MgO: 両濾液、洗液を塩酸酸性とし、硝酸を加えて蒸発乾固後、200 ml の H₂O と 5 ml 塩酸(1+1)で残渣を溶解後 20°C 以下に冷却し、2 g の (NH₄)₂HPO₄ を少量の水で溶して濾過して加える。メチルレッド指示薬を加えて濃アンモニア水を滴下し、黄色に変化してより 20 ml 過剰に加える。一夜間放置し、11 cm 濾紙 No. 5 C で濾過し、稀アンモニア水(5+95)で数回洗浄し、もとのビーカーに熱稀塩酸(5+95)で完全に移す。溶液を 100 ml とし 0.1 g(NH₄)₂HPO₄ を加え、再び濃アンモニア水を滴下してマグネシウムリン酸塩を沈澱せしめる。一夜間放置後 9 cm No. 5 C 濾紙で濾過後、充分冷アンモニア水(5+95)で洗う。白金ルツボに沈澱を移し低温で灰化せしめてから徐々に温度を上げ、1100°C、1 時間強熱秤量する。

II-2 FeO の定量

0.5 g を白金コイルを入れた白金ルツボ³⁾に秤取し、蒸留水*でしめらした後、別に 5 ml H₂SO₄(1+1)** と 5 ml HF の混液を加熱しておきルツボ中に素早く加え、フタの隙間より盛んにガスが出る様に温度を調節し加熱分解する***。白金ルツボを冷 200 ml 蒸留水* 10 ml 希硫酸(1+1)** 40 ml 飽和ホウ酸及び 5 ml 濃リン酸を加えたビーカー中に入れ、ジフェニールアミンスルホン酸指示薬を 3 滴加え N/30K₂Cr₂O₇ で滴定する。

II-3 MnO 及び P₂O₅

0.8 g を白金ルツボに秤取し濃硝酸 5 ml とフッ化水素酸 5 ml を加え、ほとんど蒸発乾固せしめる。再び同様に処理し、次いで 20 ml 硝酸(1+1)を加えて完全に乾固せしめる。冷却後硝酸(1+1) 20 ml 及び飽和ホウ酸 10 ml を加えて、ビーカーに移し入れ、水浴上で充分加熱し

Table 1. Quantitative analyses of the main portion of JG-1 and JB-1

	JG-1					JB-1			
	1	2	3	4	Average	5	6	7	Average
SiO ₂	72.35	72.35	72.31	72.30	72.33	52.37	52.35	52.33	52.35
R ₂ O ₃	16.76	16.77	16.75	16.78	16.77	25.05	25.04	25.07	25.05
total Fe (as Fe ₂ O ₃)	2.17	2.16	2.16	2.18	2.17	8.97	8.96	8.98	8.97
TiO ₂	0.29	0.28	0.28	0.28	0.28	1.38	1.38	1.38	1.38
CaO	2.24	2.26	2.24	2.26	2.25	9.30	9.30	9.32	9.31
MgO	0.79	0.79	0.79	0.76	0.78	7.64	7.63	7.64	7.64

* 加熱煮沸し空気を除いた冷蒸留水

** 空気を追出した水と濃硫酸の等容混合

*** 筆者はガスが出始めてより 4~5 分間加熱している。全処理時間は 6 分程度

Table 2. Analyses of the separate portion of geochemical standards

	JG-1				JB-1			
	1	2	3	Average	4	5	6	Average
FeO	1.58	1.61	1.61	1.60	5.90	5.92	5.91	5.91
MnO	0.07	0.06	0.06	0.06	0.15	0.15	0.16	0.15
P ₂ O ₅	0.09	0.09	0.09	0.09	0.26	0.25	0.26	0.26
Na ₂ O	3.34	3.37	3.35	3.35	2.80	2.76	2.75	2.77
K ₂ O	3.91	3.95	3.94	3.93	1.40	1.42	1.38	1.40
H ₂ O+	0.47	0.53	—	0.50	0.91	0.86	0.92	0.90
H ₂ O-	0.13	0.09	—	0.11	0.83	0.85	0.81	0.83

て完全に溶解した後 7 cm 又は 9 cm No. 5 B 濾紙で濾過する。数滴の硝酸を含む温水で充分洗浄し、100 ml メスフラスコで定容とする。50 ml 分取し、Conc. HNO₃ 20 ml 及び 10 ml 1% 過ヨウ素酸カリウム溶液を加え、沸騰水中で約 2 時間加熱して発色させる。冷却後リン酸 (1+1) 5 ml 加え、水で 100 ml とする。一昼夜放置後 545 m μ で測定し、検量線より MnO を定量する。

P₂O₅: 残りの 50 ml 溶液に 0.25% メタバナジン酸アンモニウム溶液 10.0 ml, 20.0 ml の 5% モリブデン酸アンモン溶液を加え混合し定容とする。30 分後 460 m μ で等量の試薬を含む

Table 3. Analytical data of geochemical standards JG-1 and JB-1

	JG-1							
	1	2	3	4	5	6	7	8
SiO ₂	72.33	72.24	71.62	72.11	72.41	71.98	72.52	71.99
TiO ₂	0.28	0.25	0.29	0.25	0.25	0.25	0.28	0.31
Al ₂ O ₃	14.23	14.21	14.42	14.07	14.21	14.06	13.84	14.37
Fe ₂ O ₃	0.39	0.36	0.31	0.37	0.40	0.57	0.29	0.34
FeO	1.60	1.64	1.83	1.81	1.81	1.75	1.74	1.55
MnO	0.06	0.06	0.06	0.08	0.06	0.06	0.06	0.05
MgO	0.78	0.73	0.62	0.74	0.69	0.70	0.84	0.69
CaO	2.25	2.21	2.26	2.18	2.17	2.00	2.17	2.08
Na ₂ O	3.35	3.38	3.43	3.43	3.44	3.43	3.26	3.46
K ₂ O	3.93	3.95	3.97	3.94	3.96	3.90	3.94	3.99
P ₂ O ₅	0.09	0.10	0.09	0.08	0.08	0.09	0.09	0.11
H ₂ O+	0.50	0.54	0.67	0.73	0.67	0.81	0.42	0.54
H ₂ O-	0.11	0.11	0.22	0.06	0.08	0.06	0.09	0.28
CO ₂		0.09						
total	99.90	99.87	99.79	99.86	100.23	99.66		99.76
Cr (ppm)	46							

	JB-1								
	9	10	11	12	13	14	15	16	17
SiO ₂	52.35	52.18	52.07	51.88	52.06	51.75	52.26	51.73	52.00
TiO ₂	1.38	1.36	1.47	1.34	1.40	1.40	1.32	1.26	1.35
Al ₂ O ₃	14.44	14.51	14.05	14.37	14.53	14.57	14.57	14.93	14.27
Fe ₂ O ₃	2.40	2.30	2.67	2.26	2.20	2.21	2.21	2.61	2.09
FeO	5.91	6.06	6.04	6.21	6.18	6.10	6.02	5.91	6.05
MnO	0.15	0.16	0.16	0.17	0.17	0.16	0.15	0.16	0.17
MgO	7.64	7.67	7.52	7.70	7.73	7.74	7.72	7.63	7.71
CaO	9.31	9.21	9.32	9.11	9.24	9.05	9.27	9.38	9.20
Na ₂ O	2.77	2.80	2.79	2.75	2.74	2.72	2.85	2.81	2.79
K ₂ O	1.40	1.42	1.46	1.41	1.41	1.43	1.31	1.34	1.57
P ₂ O ₅	0.26	0.26	0.24	0.23	0.25	0.26	0.24	0.26	0.26
H ₂ O ⁺	0.90	1.00	1.04	1.18	1.19	1.44	1.10	0.65	1.08
H ₂ O ⁻	0.85	0.98	1.11	0.89	0.94	1.00	0.89	1.16	0.98
CO ₂		0.19							
total	99.76	100.10	99.94	99.57*	100.04	99.83		99.83	99.52
Cr (ppm)	315								

1: split 1 position, Hiroshi Shirahata

9: split 6 position, Hiroshi Shirahata

2 and 10: analysis compiled by Geological Survey of Japan. (1972)⁶⁾

3 and 11: Tokiko Tiba (1970)⁷⁾

4 and 12: Ken-ichiro Aoki (1969)⁸⁾

5 and 13: Hitoshi Onuki (1969)⁸⁾

6 and 14: Yuzo Kato (1969)⁸⁾

7 and 15: Ryuichi Sugisaki and Tsuyoshi Tanaka (1971)⁹⁾

8 and 16: Yoshio Oba (a personal communication)

17: Hajime Takamura (1969)¹⁰⁾

* including Cr₂O₃ 0.07%

ブランク液を対照として測定する。

II-4 Na₂O 及び K₂O

アルカリはいわゆる Lawrence Smith 法を用いて試料を分解抽出し、NaCl, KCl のみとし、炎光分析に依り定量しているが操作法は省略する。なお、フッ化水素酸一過塩素酸分解、原子吸光分析により求めても良い⁴⁾。炎光分析の場合、アルカリ相互間の干渉が著しいので夫々補正曲線より求めた。

II-5 H₂O

H₂O(-): 0.8 g をあらかじめ灼熱し秤量した 25 ml 白金ルツボに秤取し、110°C±2°C に調節された電気乾燥器中で 2 時間加熱した後秤量する。恒量に達した時の重量減が H₂O(-) である。

H₂O(+): H₂O(-)を測定したルツボを電気炉に移し、部分的にフタをして、700°C(或いは約1000°C)で2時間加熱し、秤量する。恒量に達するまで灼熱と秤量をくり返す。冷却後試料中のFeOの酸化による重量増を残余のFeOを前述の方法で定量し補正をしてH₂O(+とする。

II-6 結 果

実験に使用したガラス器具中ビーカー及びメスフラスコ、ピペット類はパイレックスである。試薬は特級(塩化ジルコニール、過酸化ナトリウムはメルク製、他は主として小宗製)を用い、TiO₂, MnOの標準液はJohnson Matthey製99.9%金属チタン、並びに99.99%金属マンガンをより調製し、又Na, K標準液は99.99% NaCl, メルク製KClより調製した。

前述の方法で分析した結果はTable 1及び2に示される通りで良好な一致を示した。又、これらのデータより、JG-1及びJB-1の平均値をTable 3にまとめた。Table 3にはこのほか地質調査所のまとめた平均値ならびに若干の既発表の分析値を示してある。

本結果は、地質調査所の平均値にほぼ一致しているが、JB-1のSiO₂, CaOがやや高く、Al₂O₃, FeOが低値となったが、岩石の分析ではこの程度のバラツキはやむを得ないと考えられる⁵⁾。H₂Oは前述の通りの方法で測定したが、直接法(例えば加熱一吸収法、ペンフィールド法等)に依るのが望ましい。筆者は酸性岩の様に、Cl, Fが比較的多い試料はCl, Fの加熱による放出が少ない範囲での温度で、出来るだけ高い温度として700°Cで加熱しているが、塩基性岩の様に比較的少ないと考えられる試料には、約1000°Cで加熱している(白幡、未発表、岩崎¹¹⁾)。

なお、筆者は主成分定量に続き若干の微量成分に就き分析を継続中であるが、本報文にはCrのみ掲載した(いずれも3個の平均値)。分析法はSandellのジフェニルカバジドによる比色法¹²⁾によったが、JG-1は平均値と良い一致が得られたが、JB-1はやや低値であった。

(昭和47年5月20日受理)

参 考 文 献

- 1) 安藤 厚・倉沢 一・大森貞子・竹田栄蔵：地質調査所発行の地球化学的標準試料JG-1, JB-1の化学組成と問題点について、地学関係5学会連合学術大会講演要旨, 217 (1971)。
- 2) 安藤 厚・倉沢 一・大森貞子・竹田栄蔵：地球化学的標準試料JG-1, JB-1とその化学成分、地質ニュース, 212, 8-13 (1972)。
- 3) 岩崎岩次：実験化学講座, 14, 地球化学, 丸善 (1958)。
- 4) 寺島 敏：原子吸光分析法によるけい酸塩岩石鉱物ならびに陸水中のナトリウム, カリウム, マグネシウム, カルシウム, マンガン, 鉄の定量, 地調月報, 21, 12, 15-29 (1970)。
- 5) Groves, A. W.: Silicate Analysis, 2nd. ed., London, George Allen and Unwin, 224-236 (1951)。
- 6) 安藤 厚ら：前出。
- 7) Tiba T.: JB-1, AND JG-1 —Geological Survey of Japan Silicate rock standards—, Jour. Geol. Soc. Japan, 76, 441-447 (1970)。

- 8) 植田良夫・青木謙一郎・大貫 仁・加藤祐三：地球化学標準試料 JB-1 と JG-1 の化学分析値，岩鉱，**61**，35-39 (1969).
- 9) 杉崎隆一・田中 剛：同時処理による岩石の大量分析法と標準岩石の分析，一とくに含炭酸塩鉱物岩石の場合一，地質雑，**77**，453-463 (1971).
- 10) 鷹村 権：地球化学標準試料 JB-1，岩鉱，**62**，217-221 (1961).
- 11) 岩崎岩次：火山化学，講談社 (1970).
- 12) Sandell, E. B.: Colorimetric determination of trace of metals, 3rd ed., New York, Interscience Publishers (1958).

3径間連続桁式逆ローゼ橋の最適弦材 分配率に関する基礎的研究 (第1報)

—— 試案の長径間橋梁に関する理論的研究 ——

中村作太郎

Fundamental Studies on the Most Profitable Distribution Ratio of Chord Members on the Reversed Lohse Bridge of Three-Span Continuous Girder Type (Part 1)

— A Theoretical Study on the Tentative Long Span Bridge —

Sakutaro Nakamura

Abstract

The present writer induced the analytical formulae of sectional forces suited for the use of digital computer, on the reversed Lohse bridge of three-span continuous girder type.

He calculated each exactly upon the bending moments and the shearing forces of chord members and the axial forces of vertical members by using a digital computer (FOCOM-231), in the comparison of the five tentative reversed Lohse bridges of the said type with the same long span (total: 294 m) and the different distribution ratios of upper and lower chord members.

Then he pursued closely the most profitable distribution ratio of those chord members under the above-mentioned many calculated results.

I. 緒 言

従来、中径間橋梁として下路型式のランガー橋が盛んに用いられているが、最近、下空に余裕のある場合は、将来における幅員の拡大・頭空無制限などの利点から、好んで上路型式のランガー橋すなわち、逆ランガー橋が用いられるようになって来た。

しかし、ランガー系橋梁¹⁾はその剛性の乏しさ、振動に対する敏感性及び解法における厳密性の欠如などの点で難色があり、長径間の橋梁としては不向きと考えられ、むしろ有望な型式としては逆ローゼ系橋梁、特に3径間連続桁式逆ローゼ橋を推唱したい。

この意味において、著者は上・下弦材の断面比を種々変えた3径間連続桁式逆ローゼ橋に対し、力学的経済性において最も優れた弦材分配率比を見出すため、電子計算機(中小型計算機 FACOM-231)を酷使し、その理論解析・応力計算を試みた。

II. 主構の解析理論

図-1は3径間連続桁の中央径間を2ヒンジアーチで補剛した型式であり、中央径間がいわゆる逆ローゼ桁となる。この型式では中央径間が $(n+1)$ 個の格間を有するとすれば、全体では $(n+3)$ 次の高次不静定構造物となる。

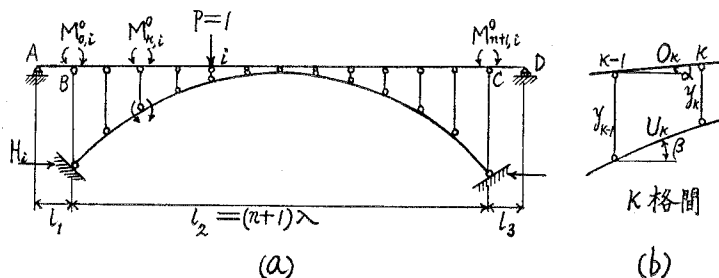


図-1 3径間連続桁式逆ローゼ橋の主構側面図

理論解析^{2),3)}に用いた仮定はローゼ桁の弾性設計法³⁾⁻⁵⁾に従い次の通りとする。

- 1) 格間長 λ は全径間にわたり一定とする。 $l_2=(n+1)\lambda$
- 2) 中央径間における荷重はすべて格点荷重とする。
- 3) 支柱の変形は無視する。
- 4) 格点間の弦材は直線部材とする。
- 5) 桁は変形後も変形前と同じ力の釣合状態を保つ。
- 6) 曲げモーメントは部材を下方に凸に弯曲させるものを正とし、垂直力は引張力を正とする。
- 7) 支点はすべて回転自由であるが、曲弦材の支点はその位置を固定されており、支柱の両端はヒンジにより弦材重心軸に結合されている。

次に、解式の誘導に当り必要な記号を示せば下記の通りである。

O_k, U_k : 中央径間の k 格点における上弦材及び下弦材の長さ, F_k^u, F_k^l : 同上の上弦材及び下弦材の断面積, I_k^u, I_k^l : 同上の上弦材及び下弦材の慣性モーメント, O_k', U_k' : 中央径間の上弦材及び下弦材の換算長, I_c : 標準慣性モーメント, I_s : 側径間の慣性モーメント, m_{ck} : k 格点における単純桁としての曲げモーメント, M_0^u, M_{n+1}^u : 上弦材格点0及び $(n+1)$ 点における支点モーメント, ΔH : M_0^u, M_{n+1}^u による中央径間のみをとり出したときの水平反力の変位置量, H_0^u : 側径間を考えない場合の水平反力, H_0^l : 水平反力, Z : k 格点における支柱軸力, M_k^u, M_k^l : 上弦材及び下弦材格点 k 点における曲げモーメント。

不静定量としては、上下弦材の格点に作用する支点モーメント、下弦材両端に作用する水平反力及び支点B、Cに作用する支点モーメントをとることとする。

1. 中央径間格点モーメント $M_{k,\epsilon}^0, M_{k,\delta}^u$

上下弦材の任意の格点にそれぞれ三連モーメントの定理を適用し,

$$\left. \begin{aligned} O_k M_{k-1}^0 + 2(O_k + O'_{k+1}) M_k^0 + O'_{k+1} M_{k+1}^0 - \rho(\theta_k^0 - \theta_{k+1}^0) &= 0 \\ U'_k M_{k-1}^u + 2(U'_k + U'_{k+1}) M_k^u + U'_{k+1} M_{k+1}^u - \rho(\theta_k^u - \theta_{k+1}^u) &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

ここに $\rho = 6EI_c, \quad O'_k = O_k(I_c/I_k^0), \quad U'_k = U_k(I_c/I_k^u)$

角方程式 $\sum \Delta l \sin \alpha - \sum \theta l \cos \alpha = 0$ を格点 k 及び $(k+1)$ についてたてると, $O_k \cos \alpha_k = U_k \cos \beta_k = \lambda$ より次式を得る.

$$\Delta O_k \sin \alpha_k - \Delta U_k \sin \beta_k - \lambda(\theta_k^0 - \theta_k^u) = 0 \quad (2)$$

(2) 式の各々につきその差をとり, $\Delta O_k \sin \alpha_k = 0$ とすれば,

$$O_k^0 - O_k^u - \theta_{k+1}^u + \theta_{k+1}^0 = (1/\lambda)(\Delta U_{k+1} \sin \beta_{k+1} - \Delta U_k \sin \beta_k)$$

を得る.

(1) 式の各々につきその差をとり, 軸力 $\bar{U}_k = H \cos \beta_k + V_k^u \sin \beta_k \doteq H \cos \beta_k$ とし, $M_{k-1}^0, M_k^0, M_{k+1}^0$ を消去し $O'_k + U'_k = l_k$ とおけば,

$$l_k M_{k-1}^u + 2(l_k + l_{k+1}) M_k^u + l_{k+1} M_{k+1}^u = O'_k \varphi_{k-1} + 2(O'_k + O'_{k+1}) \varphi_k + O'_{k+1} \varphi_{k+1} \quad (3)$$

すなわち, n 元連立一次方程式が得られる.

$$\left. \begin{aligned} 2(l_1 + l_2) M_1^u + l_2 M_2^u &= O'_1 \varphi_0 + 2(O'_1 + O'_2) \varphi_1 + O'_2 \varphi_2 \\ \dots \dots \dots \\ l_n M_{n-1}^u + 2(l_n + l_{n+1}) M_n^u &= O'_n \varphi_{n-1} + 2(O'_n + O'_{n+1}) \varphi_n + O'_{n+1} \varphi_{n+1} \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

ここに, $M_0^0 = \varphi_0, \quad M_{n+1}^0 = \varphi_{n+1}$ とすれば, 次に示す行列式を得る.

$$\left| \begin{array}{ccc} 2(l_1 + l_2) & l_2 & \\ \dots & \dots & \\ l_k & 2(l_k + l_{k+1}) & l_{k+1} \\ \dots & \dots & \\ l_n & 2(l_n + l_{n+1}) & \end{array} \right| \cdot \begin{array}{c} M_1^u \\ \vdots \\ M_k^u \\ \vdots \\ M_n^u \end{array} = \left| \begin{array}{ccc} O'_1 & 2(O'_1 + O'_2) & O'_2 \\ \dots & \dots & \dots \\ O'_k & 2(O'_k + O'_{k+1}) & O'_{k+1} \\ \dots & \dots & \dots \\ O'_n & 2(O'_n + O'_{n+1}) & O'_{n+1} \end{array} \right| \cdot \begin{array}{c} \varphi_0 \\ \vdots \\ \varphi_k \\ \vdots \\ \varphi_{n+1} \end{array} \quad (5)$$

$l_k \doteq l_{k+1}, \quad O'_k \doteq O'_{k+1}$ とすると,

$$\left| \begin{array}{ccc} 4 & 1 & \\ 1 & 4 & 1 \\ & & \dots \\ & & 1 & 4 & 1 \\ & & & & \dots \\ & & & & 1 & 4 & 1 \\ & & & & & & \dots \\ & & & & & & 1 & 4 & 1 \end{array} \right| \cdot \begin{array}{c} \frac{l_1 + l_2}{2} \\ \vdots \\ \frac{l_k + l_{k+1}}{2} \\ \vdots \\ \frac{l_n + l_{n+1}}{2} \end{array} \cdot \begin{array}{c} M_1^u \\ \vdots \\ M_k^u \\ \vdots \\ M_n^u \end{array} = \left| \begin{array}{ccc} O'_1 + O'_2 & & \\ & \dots & \\ & & O'_n + O'_{n+1} \end{array} \right| \cdot \left| \begin{array}{ccc} 1 & 4 & 1 \\ 1 & 4 & 1 \\ & & \dots \\ & & 1 & 4 & 1 \\ & & & & \dots \\ & & & & 1 & 4 & 1 \\ & & & & & & \dots \\ & & & & & & 1 & 4 & 1 \end{array} \right| \cdot \begin{array}{c} \varphi_0 \\ \vdots \\ \varphi_n \\ \varphi_{n+1} \end{array}$$

故に
$$\left| \begin{array}{cccc} 4, 1 & & & \\ 1, 4, 1 & & & \\ & \ddots & & \\ & & 1, 4, 1 & \\ & & & 1, 4 \end{array} \right|^{-1} \left| \begin{array}{cccc} 1, 4, 1 & & & \\ & 1, 4, 1 & & \\ & & \ddots & \\ & & & 1, 4, 1 \end{array} \right| = \alpha$$
 とおき、 α は $a_{k,1}, a_{k,n}$ を
$$\left| \begin{array}{cccc} 4, 1 & & & \\ 1, 4, 1 & & & \\ & \ddots & & \\ & & 1, 4, 1 & \\ & & & 1, 4 \end{array} \right|^{-1}$$
 なる

マトリックスの第1列第 n 列の要素とすれば、
$$\alpha = \begin{pmatrix} a_{1,1} & & & \\ \vdots & 1 & & \\ a_{k,1} & & \ddots & \\ \vdots & & & 1 \\ a_{n,1} & & & \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_{1,n} \\ \vdots \\ a_{k,n} \\ \vdots \\ a_{n,n} \end{pmatrix}$$
 で与えられる故に、

下弦材モーメント M_n^u は次式で表わされる。

$$\begin{pmatrix} M_1^u \\ \vdots \\ M_k^u \\ \vdots \\ M_n^u \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{O'_1+O'_2}{l'_1+l'_2} a_{1,1} & (1-t_1) & \frac{O'_n+O'_{n+1}}{l'_n+l'_{n+1}} a_{1,n} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{O'_k+O'_{k+1}}{l'_k+l'_{k+1}} a_{k,1} & (1-t_k) & \frac{O'_n+O'_{n+1}}{l'_n+l'_{n+1}} a_{k,n} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{O'_n+O'_{n+1}}{l'_n+l'_{n+1}} a_{n,1} & (1-t_n) & \frac{O'_n+O'_{n+1}}{l'_n+l'_{n+1}} a_{n,n} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varphi_0 \\ \varphi_1 \\ \vdots \\ \varphi_k \\ \vdots \\ \varphi_n \\ \varphi_{n+1} \end{pmatrix} \quad (6)$$

ここに、
$$1-t_k = \frac{O'_k+O'_{k+1}}{l'_k+l'_{k+1}}$$

いま、 $O'_k+O'_{k+1}$ 、 $l'_k+l'_{k+1}$ が全径間にわたり一定であるから、 $\frac{O'_k+O'_{k+1}}{l'_k+l'_{k+1}} = 1-t_k = S_k$ とおき、

$$\begin{pmatrix} M_1^u \\ \vdots \\ M_k^u \\ \vdots \\ M_n^u \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} S_{a_{1,1}} & S_1 & & S_{a_{1,n}} \\ \vdots & \ddots & & \vdots \\ S_{a_{k,1}} & & S_k & S_{a_{k,n}} \\ \vdots & & \ddots & \vdots \\ S_{a_{n,1}} & & & S_n & S_{a_{n,n}} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} y_0 \\ y_1 \\ \vdots \\ y_k \\ \vdots \\ y_{n+1} \end{pmatrix} \quad (7)$$

ここに、 $a_{k,1}$ は 1, 4, 15, 56, 209, 780, ... なる級数を $(n+1)$ 番目の項で割った値がもとになって作られるものである。従って格点モーメント $M_{k,\delta}^0$ 、 $M_{k,\delta}^u$ は次式で与えられる。

$$\left. \begin{aligned} M_{k,\delta}^0 &= t_k(m_{k,\delta} - h_k H_\delta) + b_{k,0}^0 M_{0,\delta}^0 + b_{k,n+1}^0 M_{n+1,\delta}^0 \\ M_{k,\delta}^u &= (1-t_k)(m_{k,\delta} - h_k H_\delta) + b_{k,0}^u M_{0,\delta}^0 + b_{k,n+1}^u M_{n+1,\delta}^0 \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

ここに、
$$\begin{aligned} b_{k,0}^0 &= t_k(n+1-k)/(n+1) - 2a_{k,1} O'_1/(l'_k+l'_{k+1}) \\ b_{k,n+1}^0 &= t_k k/(n+1) - 2a_{k,n} O'_n/(l'_k+l'_{k+1}) \\ b_{k,0}^u &= (1-t_k)(n+1-k)/(n+1) + 2a_{k,1} O'_1/(l'_k+l'_{k+1}) \\ b_{k,n+1}^u &= (1-t_k) k/(n+1) + 2a_{k,n} O'_n/(l'_k+l'_{k+1}) \\ k &= 1, 2, \dots, n \end{aligned}$$

2. 支点 B, C のモーメント $M_{0,\delta}^0$ 、 $M_{n+1,\delta}^0$

ローゼ桁全体としての内部エネルギー W の式を作り、これを変形し M_0^0 、 M_{n+1}^0 で偏微分

すれば端のたわみ角が求まる。

$$\left. \begin{aligned} M_{0,\varepsilon}^0 &= \left\{ -C_1(C_{0,\varepsilon} + N_{B,\varepsilon}) + C_2(C_{n+1,\varepsilon} + N_{c,\varepsilon}) \right\} / (C_1^2 - C_2^2) \\ M_{n+1,\varepsilon}^0 &= \left\{ -C_1(C_{n+1,\varepsilon} + N_{c,\varepsilon}) + C_2(C_{0,\varepsilon} + N_{B,\varepsilon}) \right\} / (C_1^2 - C_2^2) \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

3. 支点モーメント M_0^0 による水平反力 ΔH

ローゼ桁全体の内部エネルギー W の式に最小仕事の原理を適用し、 $\frac{\partial W}{\partial H} = 0$ とおけば、 ΔH は次の通りになる。

$$\Delta H = \left[\sum_{k=1}^{n+1} \left\{ O_k' b_{k,0}^0 t_k h_k + U_k' b_{k,0}^0 (1-t_k) h_k \right\} - O_1' \left\{ (2/3) b_{1,0}^0 - 1 \right\} t_1 h_1 \right] / \left[\sum_{k=1}^{n+1} \left\{ O_k' t_k^2 h_k^2 + U_k' (1-t_k)^2 h_k^2 \right\} - (2/3) O_1' t_1^2 h_1 + \sum_{k=1}^{n+1} (U_k I_c / F_k^0) \sec^2 \beta \right] \quad (10)$$

4. 水平反力 H_ε^H

水平反力は最初側径間のないローゼ桁としての H_ε^L 計算し、これを用いて両支点モーメントを計算する。

$$H_\varepsilon^H = H_\varepsilon^L + \Delta H (M_{0,\varepsilon}^0 + M_{n+1,\varepsilon}^0) \quad (11)$$

5. せん断力 $V_{k,\varepsilon}$

$$\left. \begin{aligned} \text{上弦材: } V_{k,\varepsilon}^0 &= (M_{k+1,\varepsilon}^0 - M_{k,\varepsilon}^0) / \lambda \\ \text{下弦材: } V_{k,\varepsilon}^u &= (M_{k+1,\varepsilon}^u - M_{k,\varepsilon}^u) / \lambda + H_\varepsilon^H \tan \beta_{k+1} \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

6. 支柱軸力 $Z_{k,\varepsilon}$

$$\left. \begin{aligned} \text{中間支柱: } Z_{k,\varepsilon} &= V_{k,\varepsilon}^0 - V_{k+1,\varepsilon} + \delta_{k,\varepsilon} \\ \text{端支柱: } Z_{1,\varepsilon} &= V_{1,\varepsilon}^0 - V_{0,\varepsilon}^0 + \rho \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

ここに、 $\delta_{k,\varepsilon}$: Kronecker の記号 ($k=i, \delta_{k,\varepsilon}=1; k \neq i, \delta_{k,\varepsilon}=0$)

ρ : 側径間を単純桁と考えたときの反力

III. 試案設計概要

支間 $L = l_1 + l_2 + l_3 = 47 \text{ m} + 200 \text{ m} + 47 \text{ m} = 294 \text{ m}$ を有する長径間の3径間連続桁式逆ローゼ道路橋を試案設計し、デジタル電子計算機 FACOM-231 (室蘭工業大学所有) を利用し、主構・横構などの応力計算を行なって好結果を収めた。

図-2 は一般図を示したもので、設計条件は次の通りである。

1) 型式: 3 径間連続桁式逆ローゼ橋, 2) 橋種: 1 等道路橋 (荷重 T-20, L-20), 3) 支間: 47 m + 200 m + 47 m, 4) 幅員: 11.0 m, 5) 舗装: 5.0 cm 厚シートアスファルト舗装, 6) 床版: 鉄筋コンクリート床版, 7) 使用鋼材: SS-41, SM-50 A, 60 キロ鋼, 8) 適用示方書: 鋼道路

橋設計示方書 (1964), 鋼道路橋製作示方書 (1964), 溶接鋼道路橋製作示方書 (1964), 鉄筋コンクリート標準示方書 (1967)

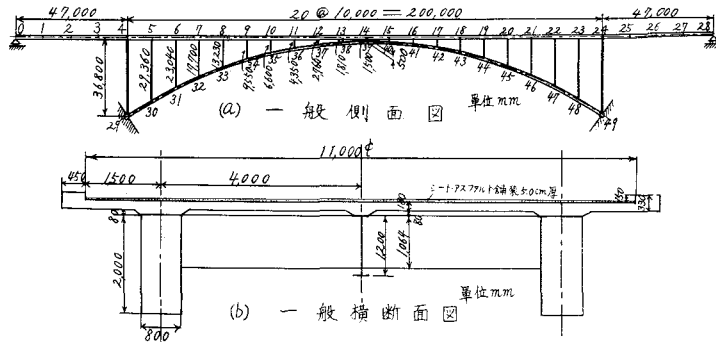


図-2 3 径間連続桁式逆ローゼ橋の試案設計概要図

IV. 主構の最適弦材分配率に関する追究

1. 弦材分配率の異なる数種の場合の比較計算

主構の上下弦材の分配率比を, No. 1 (0.3:0.7), No. 2 (0.4:0.6), No. 3 (0.5:0.5), No. 4 (0.6:0.4), No. 5 (0.7:0.3) の 5 通りの場合に変化させ, 前述せる主構の解析理論によって, 水平反力・上弦材格点モーメント・下弦材格点モーメント・上弦材格点せん断力・下弦材格点せん断力・支柱軸力などの影響線を求めるため, デジタル電子計算機 FACOM-231 (室蘭工業大学所有) を酷使し, 膨大なる比較計算を試みた。

A. 水平反力 H_2^H 影響線

水平反力 H_2^H の影響線を示せば, 図-3 の通りである。

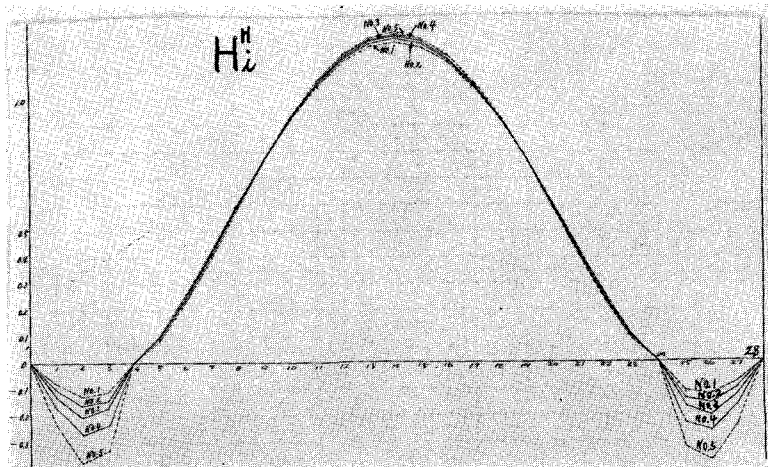


図-3 水平反力 H_2^H 影響線

B. 上弦材格点モーメント $M_{k,i}^0$ 影響線 (図-4 参照)

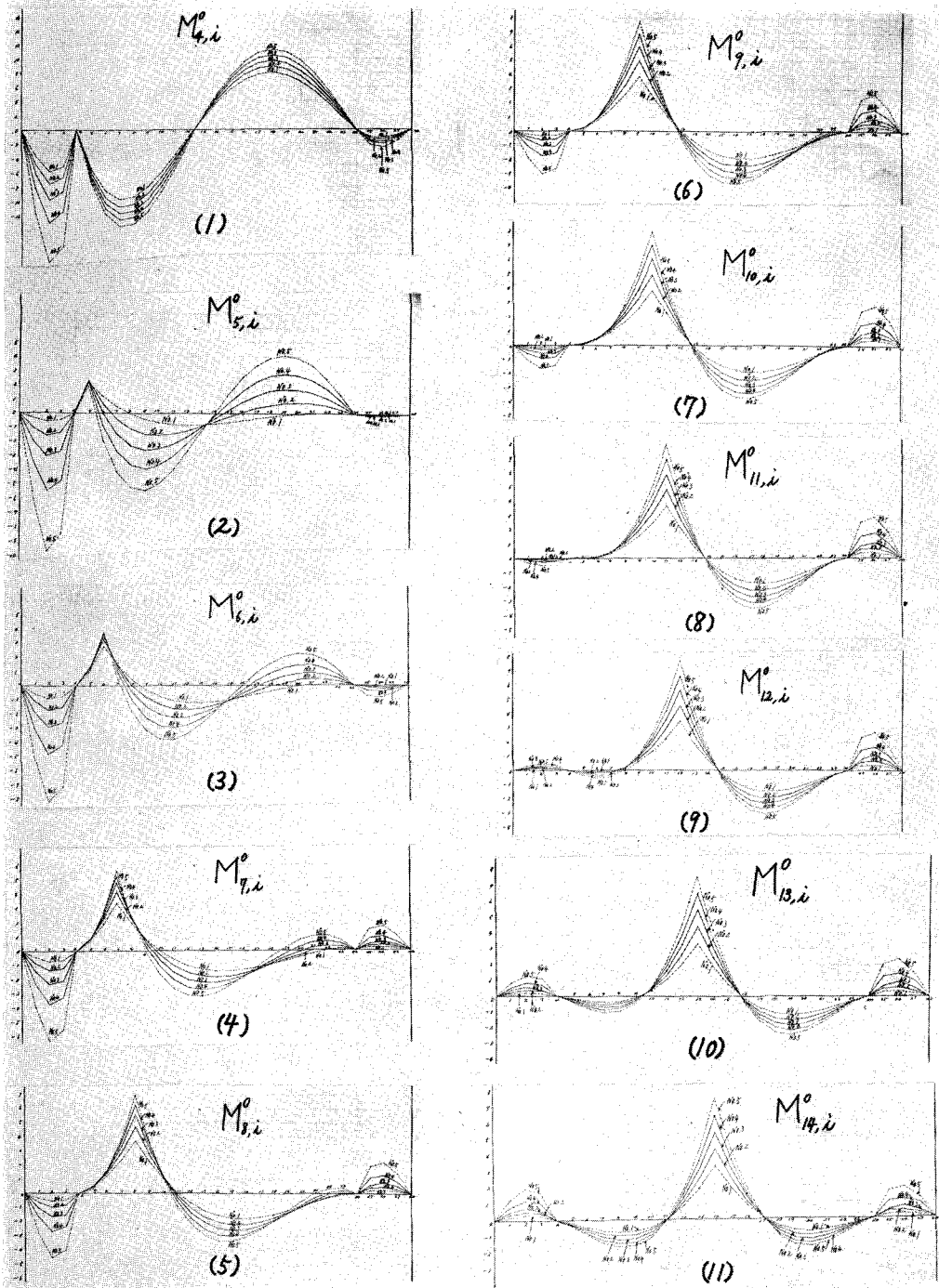


図-4 上弦材格点モーメント $M_{k,i}^0$ 影響線

C. 下弦材格点モーメント $M_{k,i}^u$ 影響線 (図-5 参照)

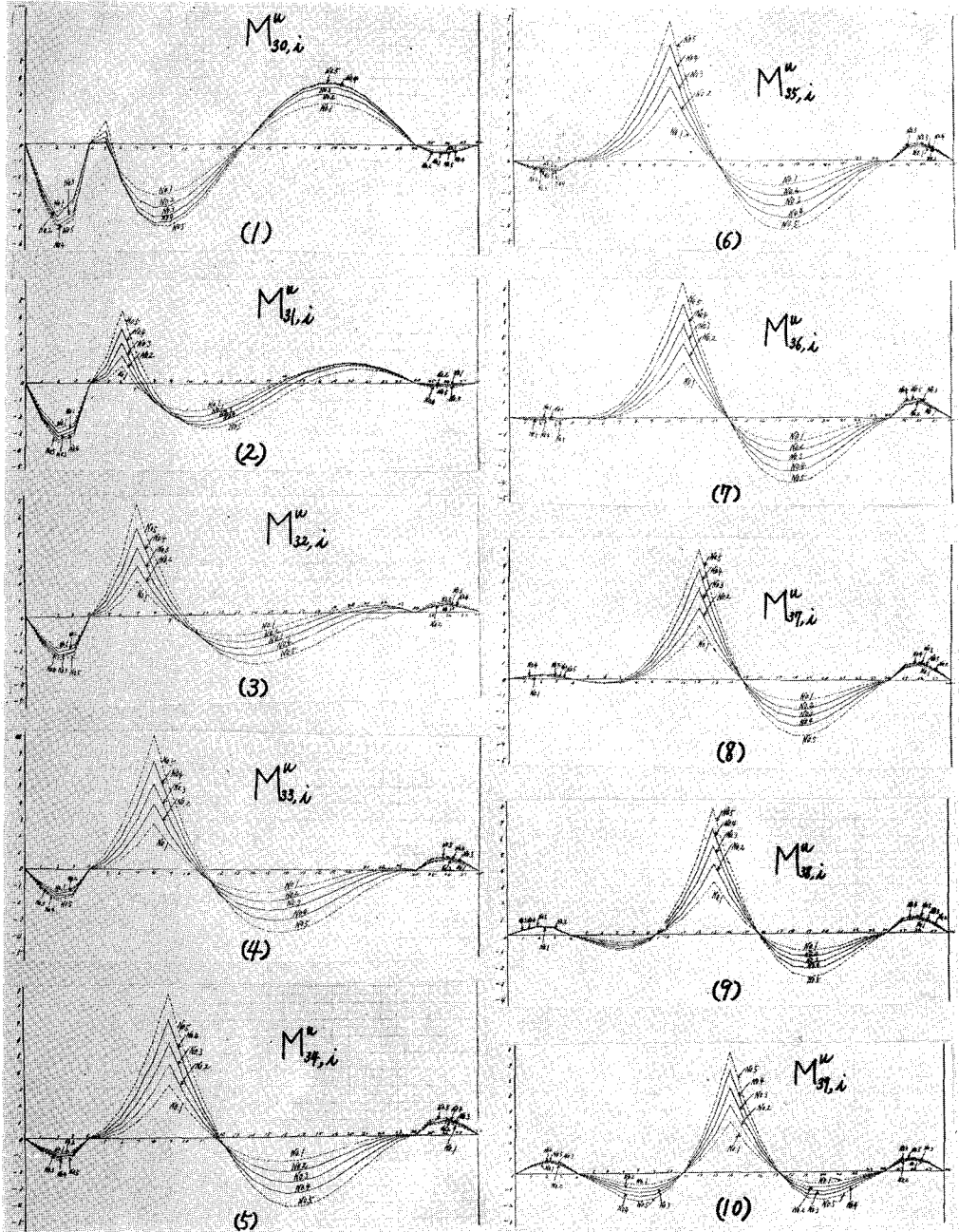


図-5 下弦材格点モーメント $M_{k,i}^u$ 影響線

D. 上弦材格点せん断力 $V_{k,i}^0$ 影響線 (図-6 参照)

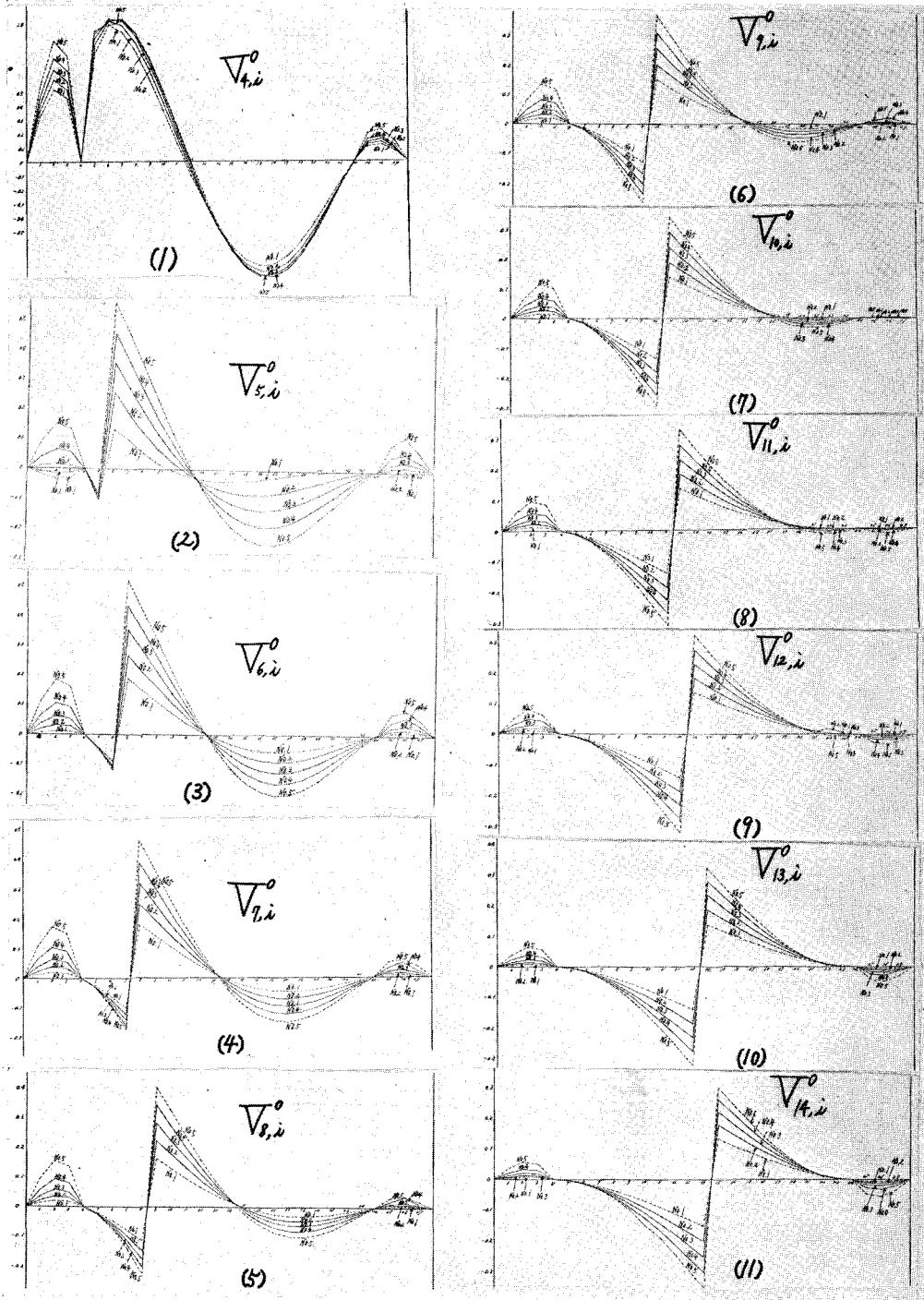


図-6 上弦材格点せん断力 $V_{k,i}^0$ 影響線

E. 下弦材格点せん断力 $V_{k,i}^u$ 影響線 (図-7 参照)

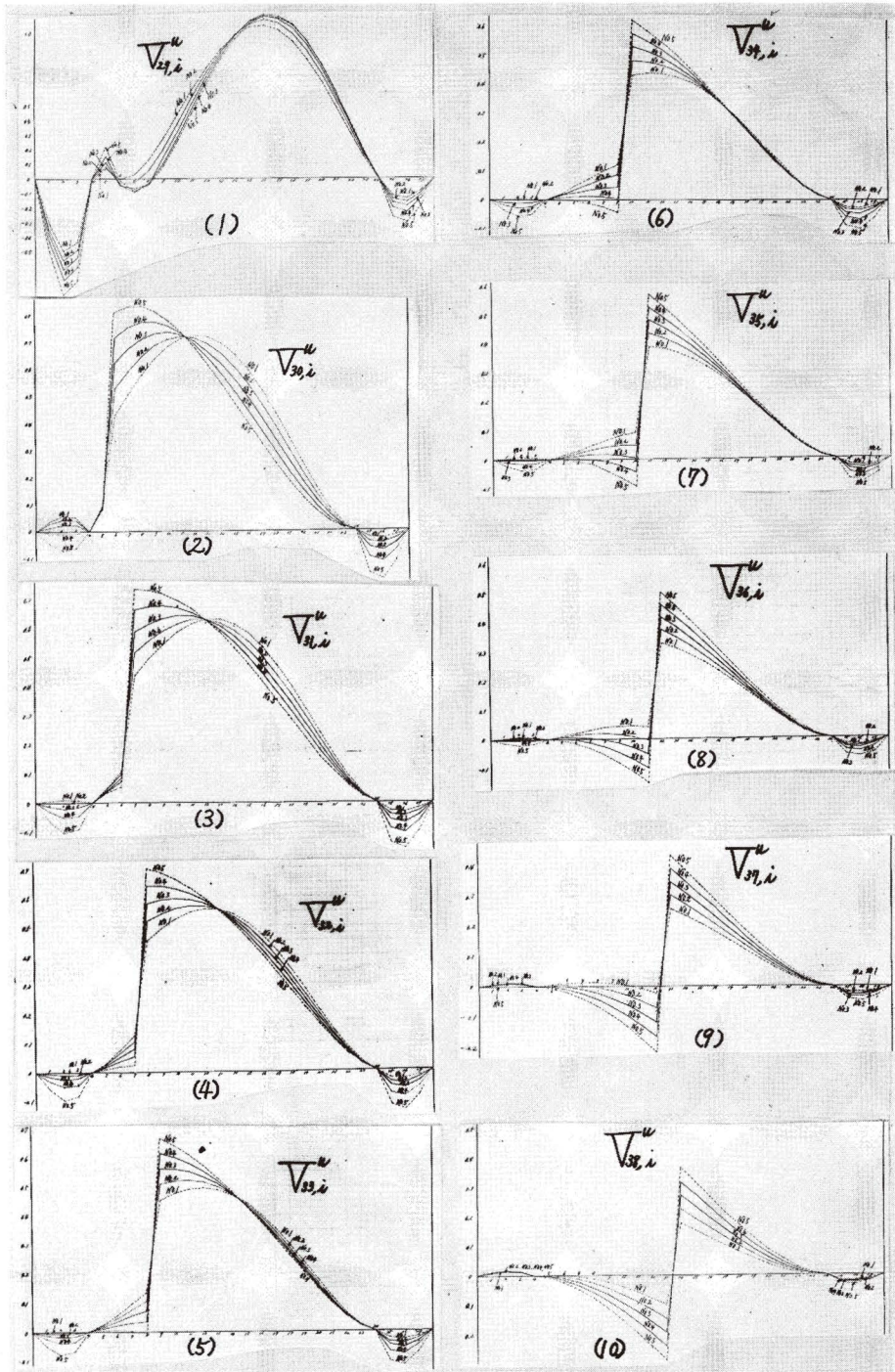


図-7 下弦材格点せん断力 $V_{k,i}^u$ 影響線

F. 支柱軸力 $Z_{k,i}$ 影響線 (図-8 参照)

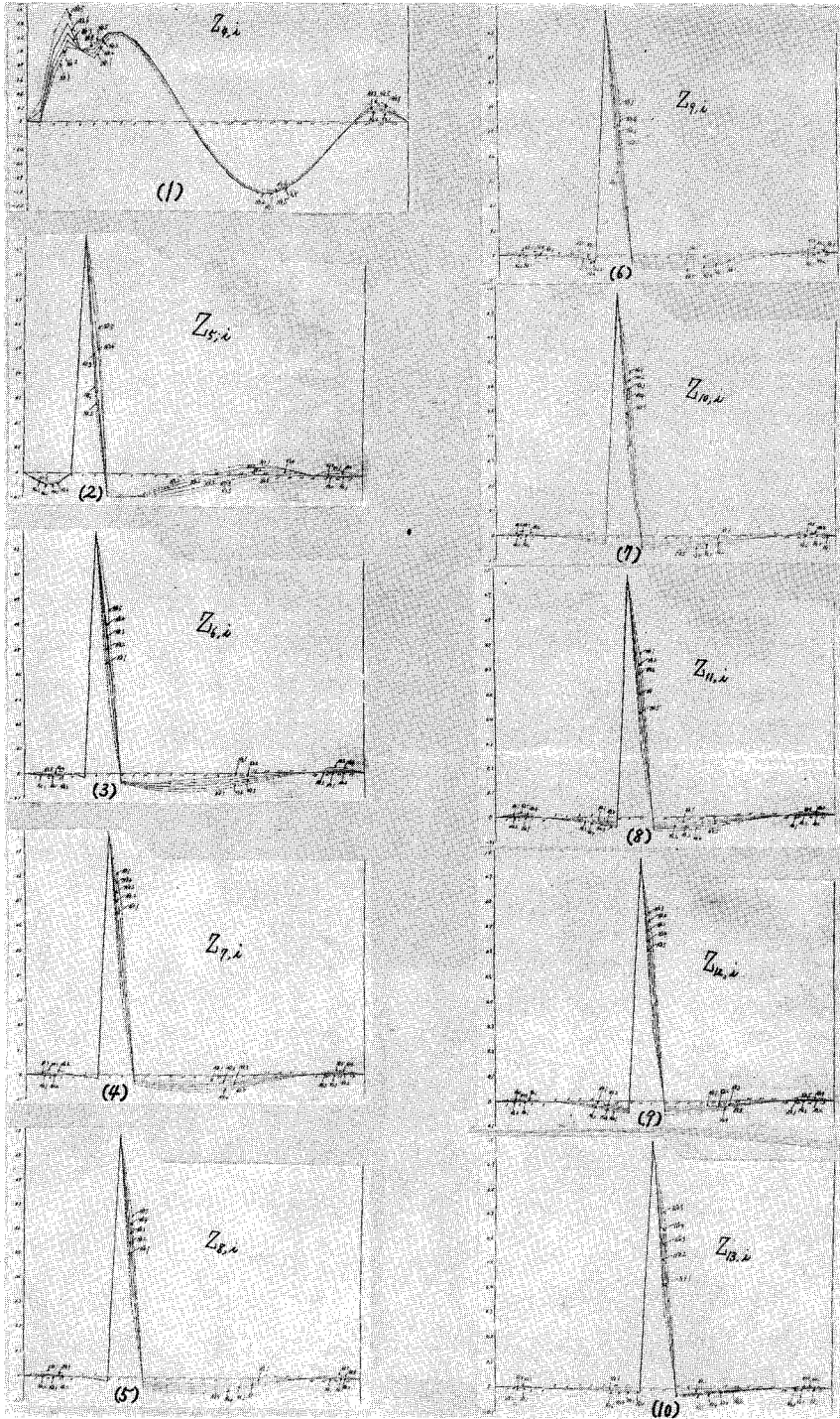


図-8 支柱軸力 $Z_{k,i}$ 影響線

2. 計算結果より見た考察

上述の比較計算結果より、弦材分配率の異なる影響について考察して見る。

A. 水平反力 $H_{k,l}^H$

水平反力影響線縦距の総和を求めて見ると、表-1の通りとなる。

表-1 $H_{k,l}^H$ 影響線縦距の総和

番 号	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5
分 配 率 比	0.3:0.7	0.4:0.6	0.5:0.5	0.6:0.4	0.7:0.3
側 径 間	-0.31316	-0.40180	-0.50447	-0.66951	-0.93404
中 央 径 間	14.14519	14.17262	14.18632	14.20617	14.20031
全 径 間	13.51887	13.36902	13.17738	12.86715	12.33223

表-1の結果より、上弦材に比べ下弦材の分配率の高いほど、全径間満載荷重による水平反力の影響が大きく出ることがわかる。

B. 上弦材の支点モーメント $M_{k,l}^0$

上弦材の支点モーメント影響線縦距の総和を求めて見ると、表-2の通りとなる。その結果からすると、上弦材に比べ下弦材の分配率の低いほど、全径間満載荷重による上弦材の支点モーメントは著しく大きくなることがわかる。側径間の影響を考慮せず、中央径間のみに満載荷重ある場合でも、その差異は著しく減少するけれども、やはり同様の傾向を示すことがわかる。

表-2 $M_{k,l}^0$ 影響線縦距の総和

番 号	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5
分 配 率 比	0.3:0.7	0.4:0.6	0.5:0.5	0.6:0.4	0.7:0.3
側 径 間	-17.18403	-22.15650	-28.37468	-37.26538	-52.21113
中 央 径 間	7.63309	8.30753	9.01926	9.24501	9.67810
全 径 間	-9.55094	-13.84897	-19.35542	-28.02037	-42.53303

C. 上弦材の格点モーメント $M_{k,l}^0$

上弦材の格点モーメントは支点付近では、支点モーメントの影響を受け負のモーメントが増加し、中央点付近では逆に正のモーメントが増加する。この傾向は上弦材分配率の増加にともない顕著に現われることがわかる。

D. 下弦材の格点モーメント $M_{k,l}^0$

下弦材の格点モーメントも上弦材同様に、やはり支点モーメントの影響をかなり受けるが、上弦材の場合ほど著しくはない。しかも下弦材分配率の増加にともない支点モーメントの影響は小さくなっていることがわかる。

V. 結 言

本設計試案のような中央径間 200 m 内外, 側径間 40~50 m 程度の 3 径間連続桁式逆ローゼ橋においては, 下弦材に比べ上弦材の分配率の高いほど, 力学的経済性から見て不利を免かれないようであり, 最適弦材分配率比は 0.3:0.7 か 0.4:0.6 あたりであろう。

なお, 本研究は理論計算による基礎的なものであり, 実際問題としては弦材断面の詳細設計をも考慮に入れて最適のものを選ぶべきである。

また, 本研究の継続として光弾性模型実験も行なったが, それについては後日第 2 報として発表する予定である。

最後に, 本研究に対しては本学土木工学科の卒業生, 大方美一・菅野和夫の両君に在学中ご協力頂いたことを付し, 心から謝意を表する次第である。 (昭和 45 年 5 月 19 日受理)

文 献

- 1) 中村作太郎: 土木学会第 15 回年次学術講演会概要集, II-21, 45 (1960).
- 2) 中村作太郎: 土木学会第 24 回年次学術講演会講演集, I-145, 407 (1969).
- 3) 中村作太郎: 土木学会北海道支部研究発表会論文集, 第 26 号, 33 (1970).
- 4) 平井 敦ほか 4 名: 鋼橋 (III), 37 (技報堂, 1967).
- 5) 成瀬勝武ほか 2 名: 土木技術, 19-10, 35 (1964).
- 6) 中村作太郎: 土木学会第 25 回年次学術講演会講演集, I-71, 189 (1970).

Some Formulas Derived from Finite Integration

Sumio G. Nomachi and Kenichi G. Matsuoka

Abstract

The finite sine series can sometimes be represented by a function of closed form. And it may conveniently work on the finite difference equation.

Some finite cosine series which can take functions of closed form, are formulated in this paper.

1. Mother function

Let take mother function $F_{\alpha x}$:

$$\cosh \left\{ x \left(\alpha + \frac{m\pi}{n} i \right) \right\} = F_{\alpha x},$$

where

$$m = 1, 2, 3, \dots, n$$

$i =$ imaginary unit,

then we have

$$\Delta^2 F_{\alpha x-1} = \cosh \left\{ x \left(\alpha + \frac{m\pi}{n} i \right) \right\} \cdot \left\{ 2 \cosh \left(\alpha + \frac{m\pi}{n} i \right) - 2 \right\},$$

in which

$$\Delta^2 F_{x-1} = F_{x+1} - 2F_x + F_{x-1},$$

when $\tilde{F}_{\alpha x}$ is expressed by

$$\tilde{F}_{\alpha x} = \frac{\cosh \left\{ x \left(\alpha + \frac{m\pi}{n} i \right) \right\}}{2 \cosh \left(\alpha + \frac{m\pi}{n} i \right) - 2},$$

which is written in

$$\Delta^2 \tilde{F}_{\alpha x-1} = F_{\alpha x}.$$

So the finite integration of the above becomes

$$\int F_{\alpha x} \Delta x = \Delta \tilde{F}_{\alpha x-1},$$

or

$$\int \tilde{F}_{\alpha x} \Delta x = \frac{\cosh \left\{ x \left(\alpha + \frac{m\pi}{n} i \right) \right\} - \cosh \left\{ (x-1) \left(\alpha + \frac{m\pi}{n} i \right) \right\}}{2 \cosh \left(\alpha + \frac{m\pi}{n} i \right) - 2}.$$

Considering that

$$\sum_{x=1}^{n-1} \mathbf{F}_{\alpha \cdot x} = \int_1^n \mathbf{F}_{\alpha \cdot x} dx,$$

we have at once

$$\sum_{x=1}^{n-1} \mathbf{F}_{\alpha \cdot x} = -\frac{1}{2} \left\{ \cosh(n\alpha + m\pi i) + 1 \right\} + \frac{\sinh(n\alpha + m\pi i) \sinh\left(\alpha + \frac{m\pi}{n} i\right)}{2 \left\{ \cosh\left(\alpha + \frac{m\pi}{n} i\right) - 1 \right\}}.$$

The imaginary part of the above yields

$$\mathbf{I} \left\{ \sum_{x=1}^{n-1} \mathbf{F}_{\alpha \cdot x} \right\} = -\frac{(-1)^m \sinh n\alpha \sin \frac{m\pi}{n}}{2 \left(\cosh \alpha - \cos \frac{m\pi}{n} \right)},$$

from which we have

$$\sum_{x=1}^{n-1} \sinh x\alpha \cdot \sin \frac{m\pi}{n} x = -\frac{(-1)^m \sinh n\alpha \cdot \sin \frac{m\pi}{n}}{2 \left(\cosh \alpha - \cos \frac{m\pi}{n} \right)}.$$

The inversion theorem leads to the following formula ;

$$\sum_{m=1}^n \frac{(-1)^m \sin \frac{m\pi}{n} \cdot \sin \frac{m\pi}{n} x}{2 \left(\cosh \alpha - \cos \frac{m\pi}{n} \right)} = -\frac{\sinh x \cdot \alpha}{\sinh n\alpha}. \quad (1)$$

In like manner, the real part can be written as follows ;

$$\mathbf{R}_e \left\{ \sum_{x=1}^{n-1} \mathbf{F}_{\alpha \cdot x} \right\} = -\frac{1}{2} \left\{ (-1)^m \cosh n\alpha + 1 \right\} + \frac{(-1)^m \sinh n\alpha \cdot \sinh \alpha}{2 \left(\cosh \alpha - \cos \frac{m\pi}{n} \right)},$$

The inversion formula :

$$f(x) = \frac{2}{n} \sum_{m=0}^n \mathbf{R}_m [f(x)] \cos \frac{m\pi}{n} x,$$

where

$$\mathbf{R}_0 [f(x)] = \frac{1}{2} \left\{ \mathbf{C}_0 [f(x)] + \frac{1}{2} f(n) + \frac{1}{2} f(0) \right\}$$

$$\mathbf{R}_m [f(x)] = \mathbf{C}_m [f(x)] + \frac{1}{2} (-1)^m f(n) + \frac{1}{2} f(0)$$

$$\mathbf{R}_n [f(x)] = \frac{1}{2} \left\{ \mathbf{C}_n [f(x)] + \frac{1}{2} (-1)^n f(n) + \frac{1}{2} f(0) \right\},$$

leads to the following results ;

$$\frac{2}{n} \sum_{m=1}^{n-1} \frac{(-1)^m \cos \frac{m\pi}{n} x}{2 \left(\cosh \alpha - \cos \frac{m\pi}{n} \right)} = \frac{\cosh x\alpha}{\sinh \alpha \cdot \sinh n\alpha} - \frac{1}{2n(\cosh \alpha - 1)} - \frac{(-1)^{n-x}}{2n(\cosh \alpha + 1)}, \tag{2}$$

which is differentiated with respect to α , to be as follows ;

$$\begin{aligned} \frac{2}{n} \sum_{m=1}^{n-1} \frac{(-1)^m \cos \frac{m\pi}{n} x \cdot \sinh \alpha}{2 \left(\cosh \alpha - \cos \frac{m\pi}{n} \right)^2} &= \frac{x \sinh x\alpha}{\sinh \alpha \cdot \sinh n\alpha} \\ &- \frac{n \cosh x\alpha \cdot \cosh n\alpha}{\sinh \alpha \cdot \sinh^2 n\alpha} - \frac{\cosh x\alpha \cdot \cosh \alpha}{\sinh^2 \alpha \cdot \sinh n\alpha} \\ &- \frac{\sinh \alpha}{2n(\cosh \alpha - 1)^2} - \frac{(-1)^{n-x} \sinh \alpha}{2n(\cosh \alpha + 1)^2}. \end{aligned} \tag{3}$$

2. Formulas of Polynomial Function

Letting α be zero in the Eqs. (2) and (3), we have

$$\begin{aligned} \frac{4}{n} \sum_{m=1}^{n-1} \frac{(-1)^m \cos \frac{m\pi}{n} x}{4 \left(1 - \cos \frac{m\pi}{n} \right)^2} &= \frac{x^2}{12n} (2n^2 + 2 - x^2) \\ &- \frac{1}{180n} (7n^2 + 17) \cdot (n^2 - 1) - \frac{1}{8n} \left\{ 1 + (-1)^{n-x} \right\}, \end{aligned} \tag{4}$$

and

$$\frac{2}{n} \sum_{m=1}^{n-1} \frac{(-1)^m \cos \frac{m\pi}{n} x}{2 \left(1 - \cos \frac{m\pi}{n} \right)} = \frac{1}{2n} \left\{ x^2 - \frac{n^2 - 1}{3} - \frac{1 + (-1)^{n-x}}{2} \right\}. \tag{5}$$

Putting $n-x$ for x into the Eq. (5), we have

$$\frac{2}{n} \sum_{m=1}^{n-1} \frac{\cos \frac{m\pi}{n} (n-x)}{2 \left(1 - \cos \frac{m\pi}{n} \right)} = \frac{1}{2n} \left\{ x^2 - \frac{n^2 - 1}{3} - \frac{1 + (-1)^{n-x}}{2} \right\}, \tag{6}$$

which becomes upon the action of A_{x-1}^2

$$- \frac{2}{n} \sum_{m=1}^{n-1} \cos \frac{m\pi}{n} (n-x) = \frac{1}{n} \left\{ 1 + (-1)^{n-x} \right\}. \tag{7}$$

By the well known finite integration formulr, we obtain

$$\sum_{m=1}^{n-1} \cos \frac{m\pi}{n} (n-x) = \frac{\sin \left\{ \frac{\pi}{n} (n-x) \left(m - \frac{1}{2} \right) \right\}}{2 \sin \frac{\pi}{2n} (n-x)} \Bigg|_1^n = -\frac{1}{2} \left\{ 1 + (-1)^{n-x} \right\},$$

which is same with the Eq. (7).

3. Advanced Formulas

Denoting that $D_m = 2 \left(1 - \cos \frac{m\pi}{n} \right)$ and $\cosh \alpha = 1 + \xi + \eta i$, the equation (2) can be written as follows ;

$$\begin{aligned} \frac{2}{n} \sum_{m=1}^{n-1} \frac{(-1)^m (D_m + \xi + \eta i)}{(D_m + \xi)^2 + \eta^2} \cos \frac{m\pi}{n} x \\ = \frac{\cosh \alpha x \cdot \sinh \bar{\alpha} \cdot \sinh n\bar{\alpha}}{\sinh \alpha \cdot \sinh \bar{\alpha} \cdot \sinh n\alpha \cdot \sinh n\bar{\alpha}} - \frac{1}{n(\xi^2 + \eta^2)} - \frac{(-1)^{n-x} (\xi - \eta i + 4)}{n \{ (\xi + 4)^2 + \eta^2 \}}. \end{aligned}$$

The real part of the above, yields

$$\begin{aligned} \frac{2}{n} \sum_{m=1}^{n-1} \frac{(-1)^m (D_m + \xi)}{(D_m + \xi)^2 + \eta^2} \cos \frac{m\pi}{n} x &= \frac{1}{(\cosh 2\beta - \cos 2\gamma) (\cosh 2n\beta - \cos 2n\gamma)} \\ &\times \left[\cosh \beta(n+x+1) \cos \gamma(n+1-x) - \cosh \beta(n-x-1) \cos \gamma(n-1+x) \right. \\ &+ \cosh \beta(n+1-x) \cos \gamma(n+1+x) - \cosh \beta(n-1+x) \cdot \cos \gamma(n-1-x) \left. \right] \\ &- \frac{\xi}{n(\xi^2 + \eta^2)} - \frac{(-1)^{n-x} (\xi + 4)}{n \{ (\xi + 4)^2 + \eta^2 \}}, \end{aligned} \tag{8}$$

in which

$$\alpha = \beta + \gamma i,$$

and the imaginary part,

$$\begin{aligned} \frac{2}{n} \sum_{m=1}^{n-1} \frac{(-1)^m \cos \frac{m\pi}{n} x}{(D_m + \xi)^2 + \eta^2} &= \frac{1}{\eta (\cosh 2\beta - \cos 2\gamma) \cdot (\cosh 2n\beta - \cos 2n\gamma)} \\ &\times \left[\sinh \beta(n+1+x) \sin \gamma(n+1-x) - \sinh \beta(n-1-x) \sin \gamma(n-1+x) \right. \\ &+ \sinh \beta(n+1-x) \sin \gamma(n+1+x) - \sinh \beta(n-1+x) \sin \gamma(n-1-x) \left. \right] \\ &+ \frac{1}{n(\xi^2 + \eta^2)} + \frac{(-1)^{n-x}}{n \{ (\xi + 4)^2 + \eta^2 \}}. \end{aligned} \tag{9}$$

(Received May 20, 1972)

References

- 1) S. G. Nomachi: On Finite Fourier Sine Series with Respect to Finite Differences, the Memoirs of the Muroran Institute of Technology, Vol. 5, No. 1, 1965.
- 2) S. G. Nomachi: A Note on Finite Fourier Transform Concerning Finite Integration, the Memori of the Murora Institute of Technology, Vol. 5, No. 2, 1966.
- 3) F. B. Hildebrand: Finite-Difference Equations and Simulations, Prentice-Hall, 1968.

北海道河川の融雪出水の特性について

境 隆 雄 ・ 藤 間 聡

On the Properties of the Snow-melt Runoff of Rivers in Hokkaido

Takao Sakai and Satoshi Toma

Abstract

This paper presents the result of investigation on the properties of the snow-melt runoff of rivers in Hokkaido.

Six rivers were chosen to represent respectively each of divided regions of Hokkaido from a hydro-meteorological point of view, and the properties of the snow-melt runoff have been studied under available data of the recent thirteen year's period.

I. 緒 言

河川の融雪出水の特性を把握することは、治水上からもまた利水上からも大切なことである。融雪流出の解析については、従来色々な研究が行なわれており、著者らの一人である境によっても、Degree hourによる方法¹⁾がすでに提唱されている。しかし河川の地域的な融雪出水の特性に関する研究は、これまでにまだ少ない。

本研究においては、北海道の河川を対象として、その融雪出水の特性を検討することとした。

河川の融雪出水の特性を支配する主な要素としては、1) 流域の特性、2) 気象特性の2つが挙げられる。1)の流域の特性は、さらにこれを分ければ、その地方全体としての地域的特性と、その流域だけの固有な特性とに分けられよう。また2)の気象特性は、その流域における永年的な気候特性と、各年ごとの気象特性とに分けられる。本研究においては、これらの色々な面から考察を進めることにした。

次に、ひとつの河川においては、流出を把握する測水所の位置によっても、流況は当然ある程度の差異がある。本研究においては、道内河川の融雪出水の特性を大局的に把握することを主眼とする見地から、測水所の位置はなるべくその水系全体を把握できるように下流寄りの主要なものを選ぶことにした。

II. 北海道の各気候区の代表河川とその流域特性

北海道の全区をどのように分けるかということは、色々な観点があるであろうが、ここでは主として水文気象学的立場から次の6つの気候区に分け、各々1つずつの代表河川を選んだ(図-1)。

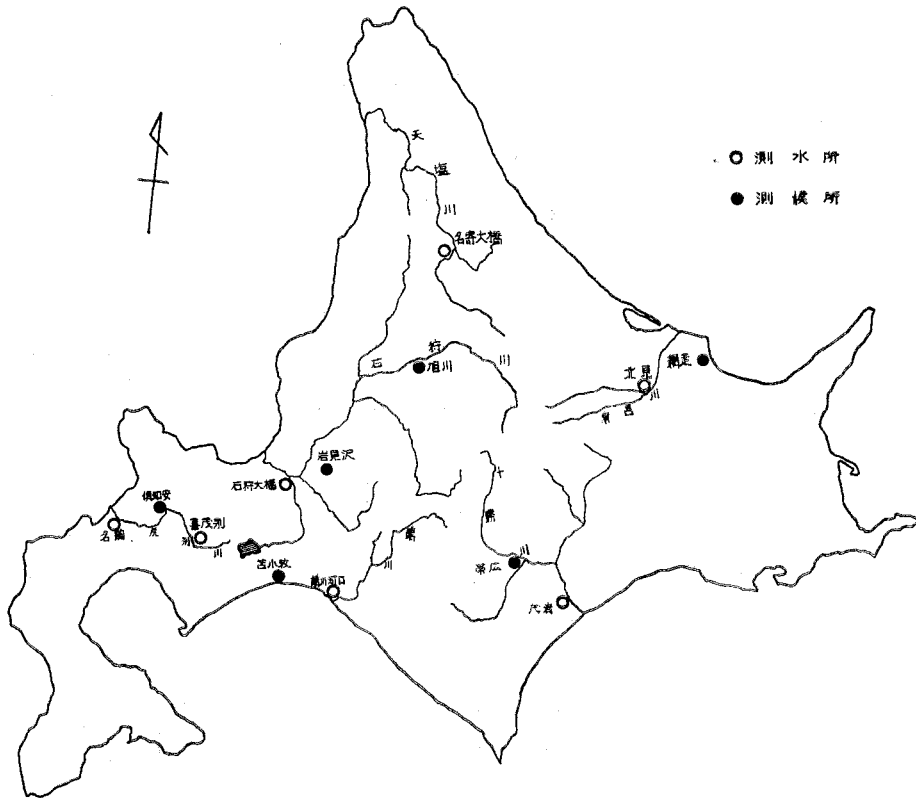


図-1 北海道各気候区の代表河川

- | | | | |
|--------------|-----|---------|-----|
| 1) 道 央 | 石狩川 | 4) 道 南 | 鶴 川 |
| 2) 道 北 | 天塩川 | 5) 道東・南 | 十勝川 |
| 3) 道 西 (半島部) | 尻別川 | 6) 道東・北 | 常呂川 |

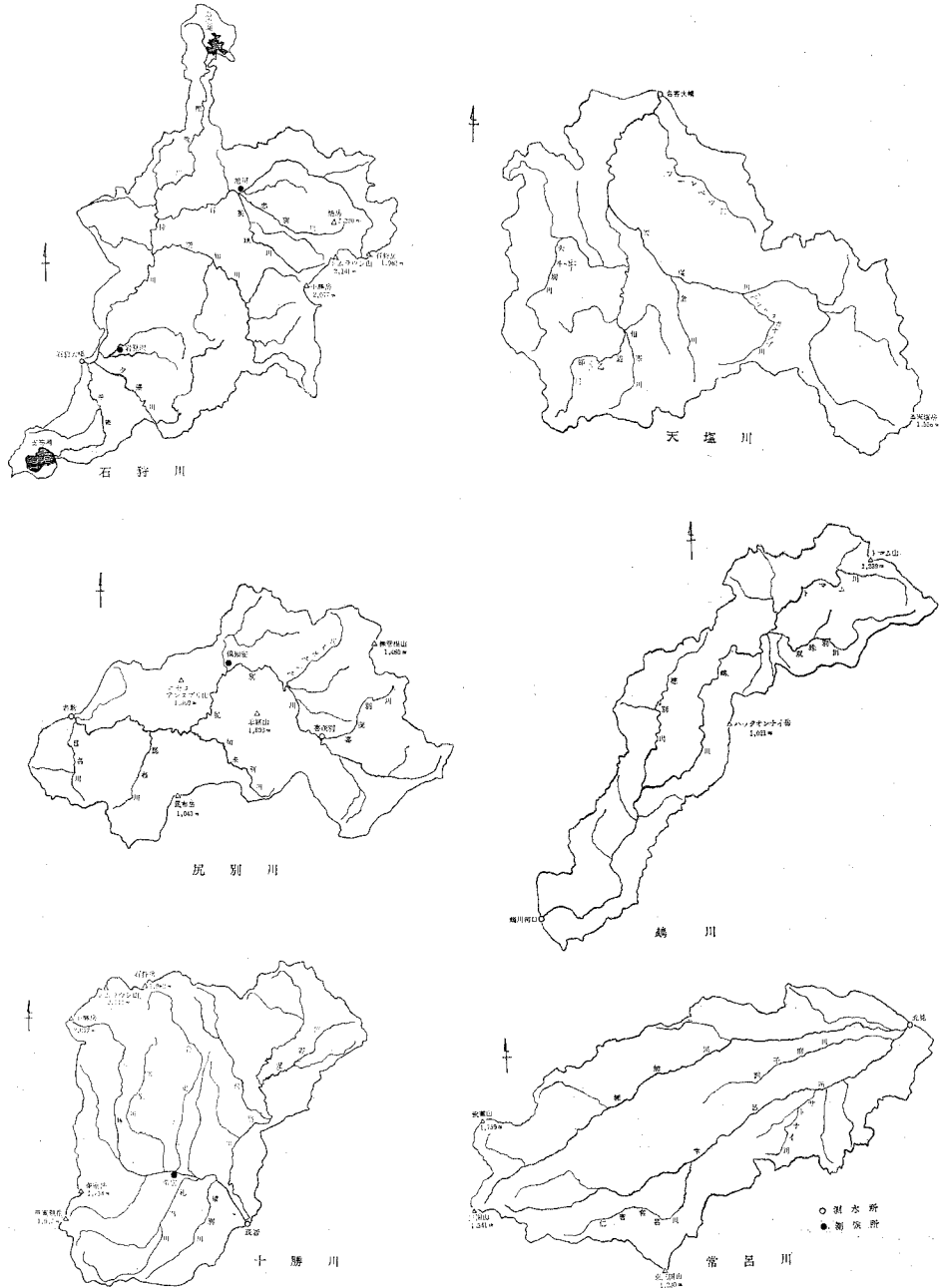
これらの各区の気候特性について概説すれば、次のとおりである。

1) 道 央

北海道の代表的区域であるが、概して日本海岸性気候に属する。代表の石狩川は大河川であり、流域構成も複雑で、支川流域ごとにやや特性を異にする。石狩川幹川上流部は大雪山を中心とする高山岳の影響の下にあるが、空知川上流部の富良野地方とともに、概して盆地的気候である。雨竜川流域は道内でも顕著な多雪地帯であり、幹川下流部の空知地方も概して雪が多い。

2) 道北

ここではおよそ北見山脈より西の地方を考えると、概して日本海岸性気候で、雪もやや多い方である。



図—2 流域図 (図の縮尺は各流域ごとに異なる)

表-1 各河川の形状および地形特性

河 川	測 水 所	流域面積 (km ²)	流路延長 (km)	形状係数	最大高度 (m)	平均高度 (m)	中位高度 (m)
石狩川	石狩大橋	12,697	297	0.14	2,290	396	350
天塩川	名寄大橋	1,719	94	0.17	1,558	376	350
尻別川	名 駒	1,402	106	0.12	1,893	436	430
鷓川	鷓川河口	1,228	115	0.09	1,347	406	430
十勝川	茂 岩	8,277	153	0.35	2,141	428	365
常呂川	北 見	1,394	68	0.30	1,759	497	500

3) 道西(半島部)

日本海岸性気候であり、代表として選んだ尻別川流域は道内の最多雪地帯である。

4) 道 南

太平洋岸性気候で、道内では比較的温暖であり、平地は雪が少ないが、日高山脈寄りではやや多い。

5) 道東・南

太平洋岸性気候で、代表の十勝川流域は、寒冷ではあるが雪は少ない。

6) 道東・北

オホーツク海岸性気候で、低温であるが雪は少ない。

以上の各区を代表する各河川において、図-1に示すとおり1つずつ測水所を選んだが、これらの各測水所より上流の各流域を示せば、図-2のとおりである。

これらの各流域の流域面積、流路延長その他の形状および地形特性を示せば、表-1のとおりである。

各流域の地形を総合的に示すものとして、面積高度曲線を描けば、図-3となる。

この面積高度曲線は、20万分の1地形図を用い、交点法によって求めたもので、格子線間隔は大流域(石狩川、十勝川)では4km、他は2kmとした。なお、交点数は335(鷓川)~808(石狩川)となった。

これらの面積高度曲線から、各流域の中位高度(50%高度)はそれぞれ求められる。この中位高度あるいは平均高度は、流域の融雪最盛期とある程度の相関性をもつことが予想される。

次に、北海道の地質について、本研究でとりあげた流域に関係のある部分につき概説する。なおこれについては、北海道総合開発委員会事務局の編集に成る北海道地質図²⁾を参考とした。

北海道の屋根ともいうべき大雪山一帯から、石狩、十勝および北見の国境付近の急峻な山岳は主として安山岩であり、やや下った山地は所により石英粗面岩あるいは古生層が連なっている(石狩川、十勝川、常呂川の各上流)。日高山脈は古生層の上に変成岩をもって屋根を形成

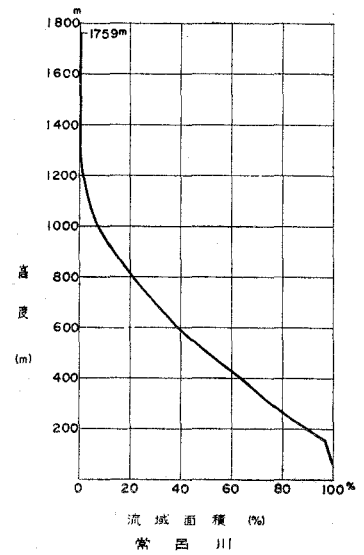
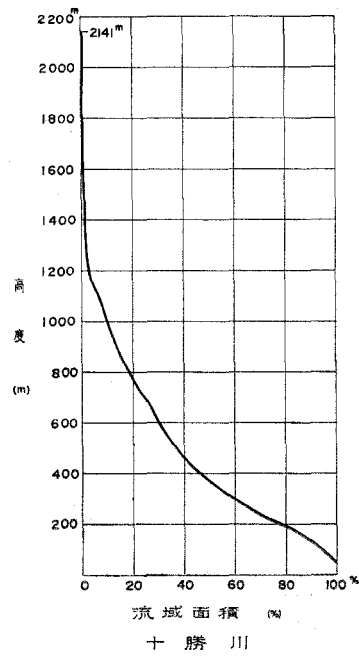
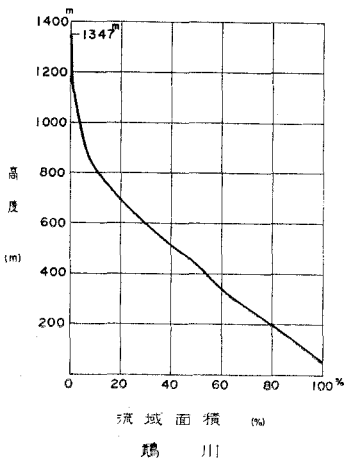
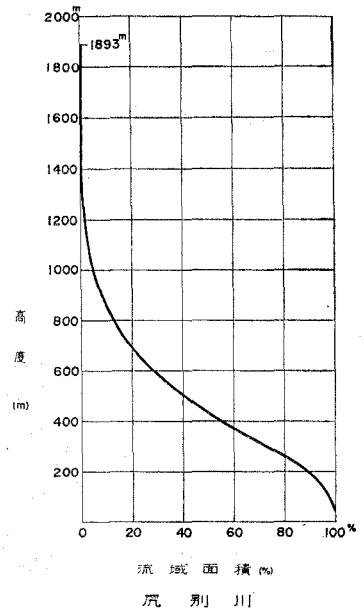
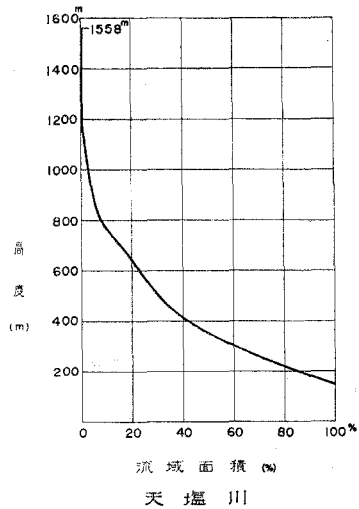
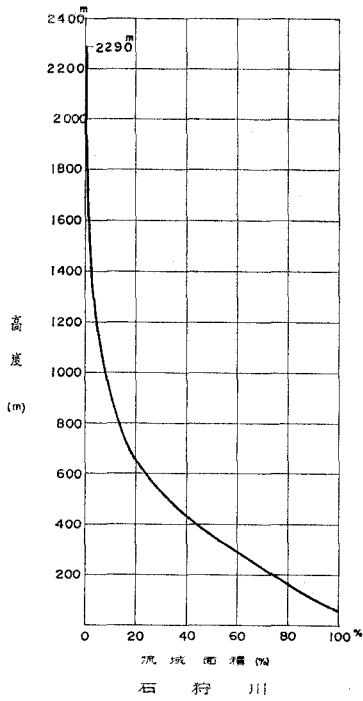


図-3 流域の面積高度曲線

しているが、日高側の山地および夕張山脈地方は中生層から第三紀層がつづいている（夕張川、鶴川）。天塩川上流の山地は安山岩につづいて古生層および第三紀層が連なっている。十勝川流域の丘陵地帯は、第三紀層につづいて洪積層が広い区域に発達している。尻別川は地域の中央に火山放出物より成る羊蹄山が存在するが、流域周辺の高い山岳は主として安山岩であり、丘陵地帯は洪積層である。

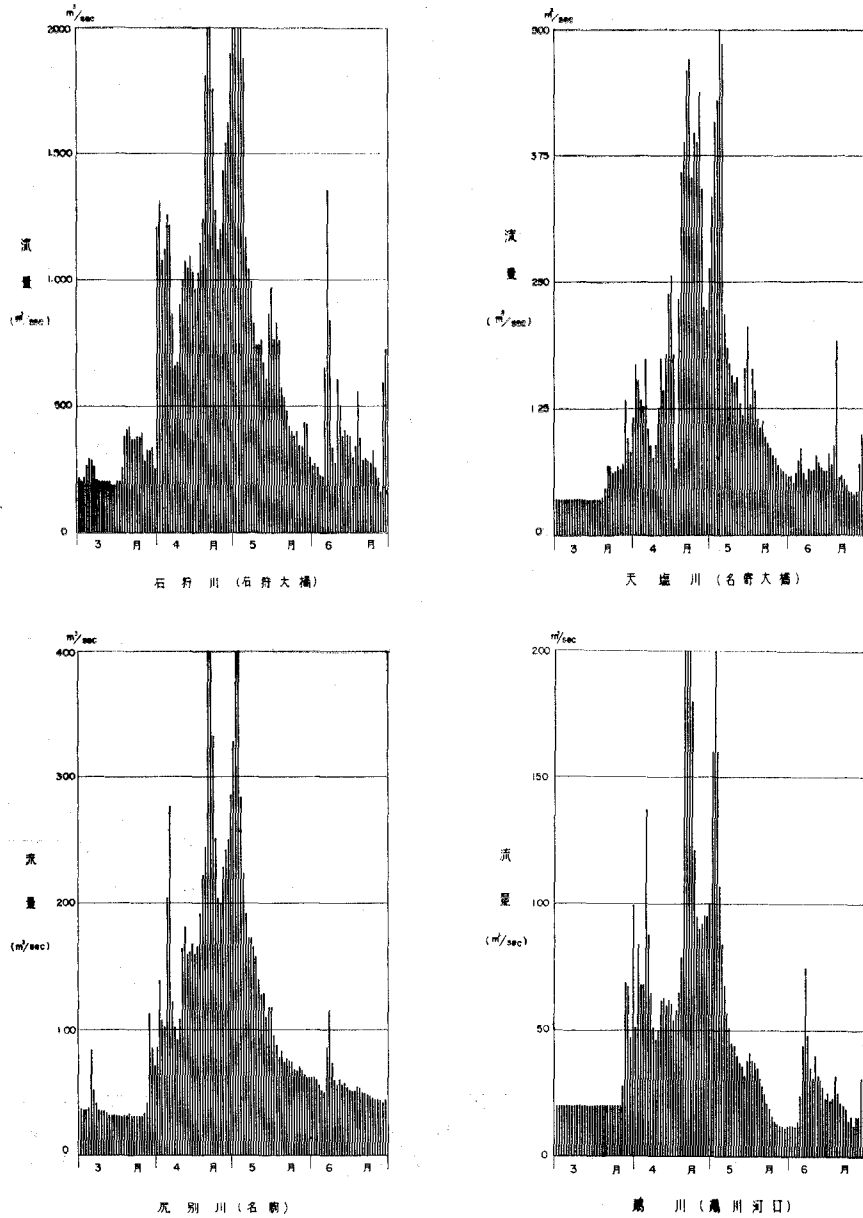


図-4-a 融雪期の毎日流量図

なお、何れの河川も河岸付近の低地は沖積層であるが、その発達は石狩川において最も著しく、十勝川がこれに次ぐ。

以上のように、流域により多少の差はあるが、これを概観すれば、高い山岳地帯は何れも主として安山岩から成り、やや下ったところは古生層あるいは中生層から第三紀層がつづき、丘陵地帯は洪積層であり、河岸に近い平坦地は沖積層である。したがって、いま融雪出水の特性を考えるにあたっては、流域による地質の差異は特に著しいものがみとめられないので、これを無視することにした。

III. 融雪出水の記録

本研究においては、各代表河川の融雪出水の大局的傾向を把握することを主な目的とした。そこでこの方針に基づき、建設省河川局の編集による流量年表³⁾を資料とし、昭和30年より同42年に至る13カ年の毎年3、4、5、6の4カ月における毎日の流量をしらべた。

その全部を掲げることは、頁数の関係上不可能であるから、ここではおよそこの13年間に於ける平均的傾向を示すとおもわれる昭和41年もしくは42年の流量図を代表例として掲げ、**図-4-a** および **図-4-b** に示す。

なお、石狩川、天塩川、尻別川および鶴川の4河川（北海道の中央山脈より西側にあるもの）は昭和42年、十勝川および常呂川の2河川（同じく東側にあるもの）は昭和41年の流量図を示す。

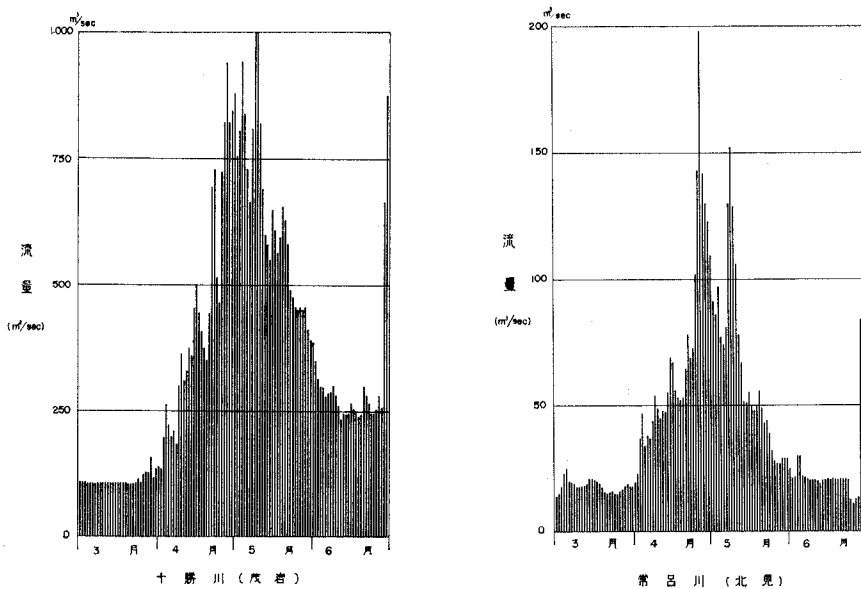


図-4-b 融雪期の毎日流量図

IV. 融雪出水の特性についての考察

1. 融雪期流出量の月別分布

融雪期の3, 4, 5, 6各月の流出量の全年流出量に対する比率をとり, 13カ年の平均値によってその月別分布を示せば, 表-2のとおりである。

表-2 融雪期の毎月流出量と全年流出量との比率

河 川	測 水 所	3 月 (%)	4 月 (%)	5 月 (%)	6 月 (%)	4, 5月の和 (%)
石狩川	石狩大橋	5.9	20.8	14.0	6.5	34.8
天塩川	名寄大橋	5.8	23.1	15.8	5.9	38.9
尻別川	名 駒	4.8	20.1	20.0	6.7	40.1
鷓 川	鷓川河口	4.8	20.6	13.2	6.7	33.8
十勝川	茂 岩	5.2	12.5	12.3	10.0	24.8
常呂川	北 見	4.3	19.9	13.4	8.1	33.3

これによって見れば, 融雪出水の最盛期は4月で, 5月がこれに次ぎ, 6月となれば大いに減ずる。また3月は最も少ない。なお, 尻別川および十勝川は, 4月と5月との比率がほとんど相等しい。

次に, 4, 5両月流出量の全年流出量に対する比率は, 最大40.1(尻別川)~最小24.8%(十勝川)であって, かなり大きな値であり, 融雪流出の重要性を示している。多雪地帯の尻別川においてこの値が大きいののは当然であり, 天塩川もこれに次いで値が大きい。十勝川の値が小さいのは, 雪の少ない流域であることを反映している。

2. 融雪出水の顕著なピークの生起頻度

融雪出水の顕著なピークは, 4月上旬から5月上旬~中旬へかけて, 各旬1回位生起することが多い。また必ず降雨を伴っているのが常である。なお, これについては, 建設省河川局:雨量年表⁴⁾によって確めた。したがって, 融雪出水の顕著なピークの生起頻度は, 結局この季節における降雨の頻度と密接な関連があると見なされる。

3. 融雪出水の最盛期

各河川の融雪出水の最盛期を各年ごとに旬別に見れば, 表-3に示すとおりであり, その生起回数は表-3-aに示すとおりである。

これを見ると, 河川により多少の差異があるが, およそ4月下旬が最も多く, 4月中旬がこれに次ぐ。ただし尻別川は4月下旬と5月上旬とが相匹敵して最も多く, 鷓川および十勝川は, 4月中旬と5月上旬とが相匹敵して, 4月下旬に次いでいる。また常呂川は4月中旬と4月下旬とがほぼ匹敵し, しかもこれらの両旬に集中している。なお, 融雪最盛期は5月中旬までに終り, これより後に及ぶものはない。

表-3 各河川の融雪最盛期

河 川	石狩川	天塩川	尻別川	鶴 川	十勝川	常呂川
昭和30年	4月下旬	4月下旬	5月上旬	4月下旬	4月中旬	4月中旬
31	4月下旬	4月下旬	5月上旬	5月上旬	4月下旬	4月中旬
32	4月下旬	4月下旬	5月上旬	4月下旬	4月下旬	4月中旬
33	4月下旬	4月下旬	4月下旬	4月下旬	4月下旬	4月下旬
34	4月上旬	4月中旬	4月下旬	4月下旬	4月下旬	4月下旬
35	5月上旬	5月上旬	5月上旬	5月上旬	4月下旬	4月下旬
36	4月中旬	4月中旬	5月上旬	4月中旬	4月中旬	4月中旬
37	4月中旬	4月中旬	4月下旬	4月中旬	4月中旬	4月中旬
38	4月中旬	4月中旬	4月中旬	4月中旬	4月下旬	4月中旬
39	4月中旬	4月中旬	4月中旬	4月上旬	4月上旬	4月中旬
40	5月中旬	5月中旬	5月中旬	5月中旬	5月上旬	4月下旬
41	4月下旬	4月下旬	4月下旬	5月上旬	5月上旬	4月下旬
42	5月上旬	4月下旬	4月下旬	4月下旬	4月下旬	4月下旬

表-3-a 融雪最盛期の生起回数

河 川	石狩川	天塩川	尻別川	鶴 川	十勝川	常呂川
4 月 上 旬	1	0	0	1	1	0
4 月 中 旬	4	5	2	3	3	7
4 月 下 旬	5	6	5	5	7	6
5 月 上 旬	2	1	5	3	2	0
5 月 中 旬	1	1	1	1	0	0
5 月 下 旬	0	0	0	0	0	0
中 位 高 度 (m)	350	350	430	430	365	500
最 深 積 雪 (cm)	102	111	186	35	60	73
4 月 平 均 気 温 (°C)	5.7	3.8	4.0	5.4	5.6	5.0
測 候 所	岩見沢	名 寄	倶知安	鶴 川	帯 広	北 見

備考：最深積雪および4月平均気温は13年間の平均値

いま融雪出水の最盛期と相関性のある要素を推測すれば、1) 流域の高度、2) 積雪深、3) 気温、これらのものが考えられる。

まず、1) 流域の高度については、平均的な高度の低いほど融雪出水の最盛期が早く起るはずであるが、流域の高度分布は面積高度曲線によって示され、総合的な指数としては中位高度または平均高度がある。また一般に流域の面積高度曲線を見ると、高い高度部分では曲線の傾斜が急であり、中位高度付近では傾斜がゆるく、すなわちそのあたりの分布面積が大であることが多い。したがって気温が次第に上昇して、この中位高度あたりを中心とする比較的広い区

域に融雪を起す時期が融雪出水の最盛期となるものと考えられる。

2) 積雪深は日とともに変化し一定ではないが、総合的指数としては、その冬の最深積雪深が挙げられる。この値の大きいほど、融雪最盛期は遅れるであろう。

3) 気温もまた日ごとに変化するが、総合的指数としては、4月の平均気温が考えられよう。これが低いほど、融雪最盛期は遅れるであろう。

以上の観点から、各河川について、これらの3要素の指数値を、表-3-aに記入して示した。このうち最深積雪および4月平均気温は、各河川流域の代表的測候所における値で、気象協会北海道支部：北海道の気象⁵⁾その他^{6),7)}によったものである。

表-3-aを見ると、中位高度および4月平均気温は、この場合各流域とも大差がないので、その影響はあまり明らかではないが、最深積雪の影響は明瞭である。すなわち尻別川は最深積雪が著しく大であり、他の要素と相俟って総合的に影響し、融雪最盛期が遅くなっているものと判断される。

4. 融雪期における各年最大日流量

各河川の各年融雪期の最大日流量とその生起日を示せば、表-4のとおりである。

表-4 各河川各年融雪期の最大日流量とその生起日

河 川	石狩川	天塩川	尻別川	鷓川	十勝川	常呂川
測 水 所	石狩大橋	名寄大橋	名 駒	鷓川河口	茂 岩	北 見
昭和30年	(4-10) 3,448*	(4-9) 846	(5-5) 82*	(4-9) 241*	(5-31) 819	(5-31) 92
31	(4-18) 3,449*	(4-18) 784*	(4-17) 124*	(4-16) 157*	(4-25) 783*	(4-24) 95
32	(4-26) 2,399	(4-20) 455*	(5-21) 115*	(4-26) 125	(4-9) 281	(4-9) 80
33	(4-23) 2,942	(4-22) 670*	(4-22) 99*	(4-22) 277	(4-8) 647	(4-23) 120
34	(4-6) 2,121*	(4-6) 517*	(4-24) 218*	(4-24) 194*	(4-24) 1,337*	(4-24) 167*
35	(4-27) 2,170*	(4-26) 643*	(4-27) 145*	(4-27) 121	(3-14) 723*	(4-22) 100
36	(4-6) 2,507	(4-14) 427*	(4-5) 118	(4-16) 128	(5-6) 635	(4-5) 121*
37	(4-11) 3,096	(4-10) 777*	(4-28) 205*	(4-11) 328	(4-11) 896	(4-10) 255
38	(4-18) 1,847*	(4-16) 633*	(4-17) 112*	(4-18) 516*	(4-18) 1,007*	(4-17) 292*
39	(4-2) 2,121*	(4-15) 328	(4-18) 360*	(4-27) 823*	(4-2) 637	(4-18) 83
40	(5-9) 1,833	(5-8) 437*	(5-10) 507	(4-17) 220	(5-9) 537	(4-27) 152
41	(4-28) 3,351	(4-27) 635*	(4-27) 606*	(5-9) 393	(5-9) 1,268*	(4-27) 198
42	(5-2) 2,750*	(5-4) 574*	(4-20) 584*	(4-21) 581*	(4-21) 1,230	(6-7) 135*
* 印 回 数	7	11	11	6	5	4
最 大 値	3,449	846	606	823	1,337	292
最大値1km ² 当り	0.272	0.492	0.432	0.670	0.161	0.209

備考：*印は当該年の最大日流量 (m³/sec) を表わす。

()内の数字は最大日流量生起月日を表わす。

尻別川の測水所は、昭30~31は倶知安、昭32~38は喜茂別、昭39~42は名駒である。

この表のうち、最大日流量に*印をつけたものは、その年の最大日流量でもあるが、13年間におけるその回数を同表中に示した。

これによって見れば、この回数の多いのは天塩川および尻別川で、何れも11回に達している。回数の少ないのは、常呂川、十勝川であり、石狩川、鶴川は中間に位する。回数の多いのは多雪地の河川であり、少ないのは少雪地の河川である。試みに各河川の13年間における融雪期の最大日流量をとり、その流域面積1km²当りの比流量をとれば、同表中に示すとおりで、多雪地の河川ではこの値が大きく、*印の回数の多いこととよく対応している。ただし、鶴川は一見して比流量の点で異例な傾向を示しているようであるが、代表測候所の鶴川は少雪地であるが流域内山地寄りはかなり多雪であるのと、偶々この表の最大日流量は異常な豪雨によって起ったためである。

5. 根雪終了日と積雪深との関係

代表的測候所における根雪終了日は、融雪出水の解析ならびに諸事象を考える上においてひとつの重要事項であるが、これと最も関連の深い要素としては、積雪深が考えられる。その代表的指数としては、その冬の最大積雪深が挙げられるであろう。いま試みに、13年間にお

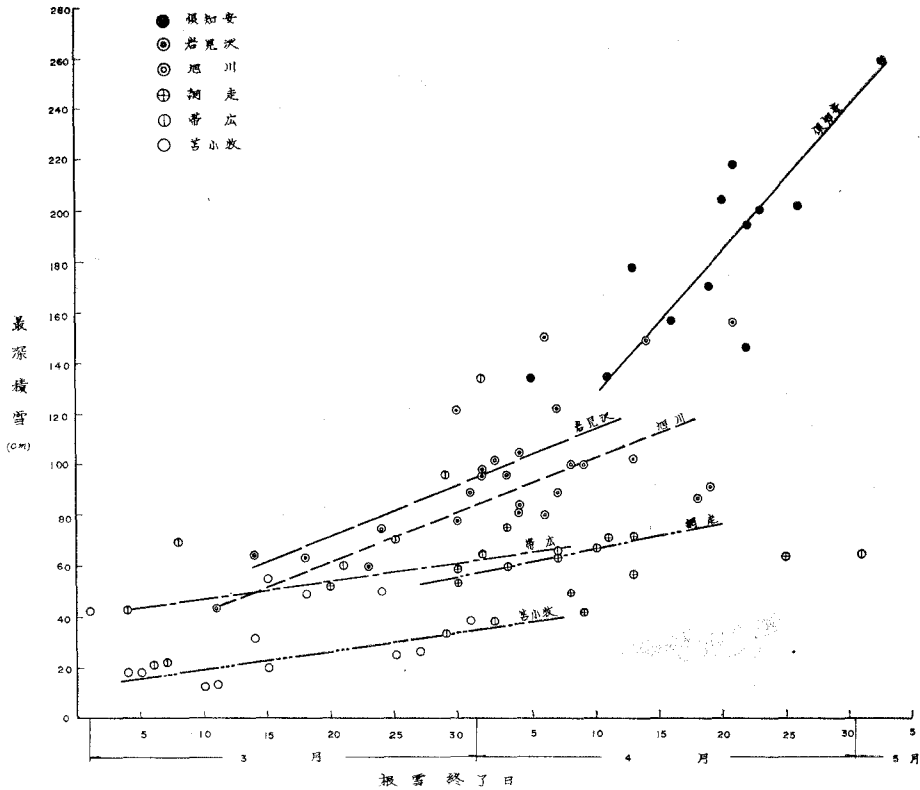


図-5 根雪終了日と最深積雪との関係

る各地の根雪終了日と最深積雪との関係を示せば、図-5となる。これを見ると何れも直線関係で、かなりの相関性がみとめられる。

V. 結 び

北海道の各気候区を代表する河川を選び、融雪出水の特性について検討した結果、次の結論を得た。

1) 北海道河川の融雪出水の最盛期はおよそ4月で、5月がこれに次ぐものが多い。また、4、5両月流出量の全年流出量に対する比率は、13カ年平均で最大40.1～最小24.8%の高率であり、多雪地帯の河川において大きな値を示す。

2) 融雪出水の顕著なピークは、4月上旬から5月上旬～中旬へかけて、各旬1回位生起することが多く、また常に降雨を伴う。

3) 融雪出水の最盛期を旬別に見れば、4月下旬が最も多く、4月中旬がこれに次ぐ。しかし多雪地の河川では、5月上旬が最盛期となることも4月下旬に匹敵して起る。すなわち、多雪地では融雪最盛期が遅れる傾向がある。

4) 北海道の河川では、融雪期の最大日流量が、その年間の最大日流量となることが多く、この点でも融雪出水の重要性を示している。そしてその回数の特に多いのは、天塩川、尻別川であり、少ないのは常呂川、十勝川で、石狩川、鶴川は中間に位する。回数の多いのは多雪地の河川であり、比流量も大である。

5) 測候所における根雪終了日は、その冬の最深積雪とかなりの相関性がみとめられる。

なお、本研究は北海道河川の融雪出水の大体の傾向を気候区別に見出すことを主眼としたものであって、さらに詳細な検討は今後の研究に俟たねばならないところである。

なお、本研究を行なうに当っては、文部省科学研究費の補助を受けたことを付記し、ここに謝意を表す。

(昭和47年5月20日受理)

文 献

- 1) 境 隆雄：河川の融雪流出に関する研究，土木学会論文集，95 (9)，(1963).
Sakai, T.: A Study of Snow-melt Runoff of Rivers, 室工大研報，4 (1)，157 (1962).
- 2) 北海道総合開発委員会事務局：北海道地質図 (1951).
- 3) 建設省河川局：流量年表，昭和30年～42年.
- 4) 建設省河川局：雨量年表，昭和30年～42年.
- 5) 気象協会北海道支部：北海道の気象，昭和30年～42年.
- 6) 気象庁：気象庁月報.
- 7) 札幌管区気象台：北海道気象月報.

最適室内音響環境に関する研究 (I)

単位騒音のやかましさを評価法に関する研究動向の考察と
評価法の適用についての試案

泉 清 人

A Study on the Optimum Acoustical Environment (I)

Recent Studies on the Objective Measures
of Noisiness of Unit Sounds

Kiyoto Izumi

Abstract

The purpose of this series of studies is to clarify the effects of noise on man and his reactions to noise in order to create optimum acoustical environment for man. As the first part of this series, recent studies in Europe and the U.S.A. on the objective measures of noisiness of unit sounds are analyzed in this paper. The analysis covers the spectral and temporal effects of noise on man in Chapters 2 and 3, and the comparisons of 22 noisiness scales in Chapter 4. The paper is concluded with a tentative proposal for the choice of applicable noisiness scales and their expected accuracy for five categories of noise.

1. 序 章

1-1 研究の目的と範囲

近年交通騒音や航空機騒音が大気汚染や水質汚染と並んで、環境破壊の主因の一つとして注目されるようになった。これに伴い多くの分野の研究者が騒音問題を各種の視点より把えて研究を進めているが、人間のための最適室内音響環境を創造しようとする観点から、騒音が人間に与える影響と人間の騒音に対する反応の特質を把握しようとするのがこの一連の研究の目的である。本編はこの研究の第一段階として、騒音のやかましさを諸特性及びその評価法に関する最近の研究動向を考察して、最適室内音響環境研究の基礎を固めようとするものである。

一般に騒音の人間に及ぼす影響は、1) 心理的不快感、2) 会話や作業の妨害度、3) 聴力障害の惹起、の三点から扱えられるが、この研究では上記の目的にしたがって、心理的不快感——やかましさ——を研究の主対象とする。

騒音のやかましさを評価しようとする場合、航空機の1回の飛来、自動車1台の通過といった「単位騒音」と、これらの単位騒音がある期間を通じて惹起する総体的効果に起因する

「騒音環境」の2点が問題になる。最適音響環境条件の設定にあたってはこの双方及びその相互の関係の明確な把握が必要となるが、本編においては単位騒音のやかましさを評価に考察範囲を限定する。

1.2 騒音のやかましさを研究の基本前提

現実中存在する音の多様性およびその情緒的情報的含蓄の多様性から見て、個人の個々の音についてのやかましさを完全に予測することは不可能である。しかし、最適音響環境条件とか騒音環境基準の設定といった工学的法則は以下の基本前提を認めることで達成されると考えられる^{A)}。

1) 音の基本的性状については、健康なすべての人が同様に感応するように人間の聴覚機構が出来ていること。

——やかましさを感覚の生理的普遍性の前提——

2) 特殊の状況を注意深く除外すれば、すべての人はその生涯を通じてほぼ同様な音響的体験をへていて、一般的な音についてはほぼ同様に感応すること。

——やかましさを感覚の心理的普遍性の前提——

以下に述べる近年の豊富なやかましさを研究の結果は、この2つの基本前提が多くの場合十分に満足されていることを示している。

しかし、第2の前提を満足させるべき条件として、対象者の情緒的情報的含蓄(意味)に関して以下のことが明確にされなければならない。即ち、騒音はやかましさを研究の観点から見て大きく以下の2つに大別される。

- a) 個人にとって特別な意味をもっている騒音
- b) 個人にとって特別な意味はもっていない騒音、及びすべての対象者にとってほぼ同様な意味をもっている騒音

一般のやかましさを研究の当面の対象は b) に限られている。この一連の研究においても、特にその必要が認められる場合を除いて、a) の騒音は研究対象から除外する。

1.3 ラウドネスとノイジネス

一群の人達にとってほぼ同程度の意味をもった音については、その主観的なやかましさをその音の物理的特性にもとづき首尾一貫した様相で各人に判断されると考えられる。個人によるこのやかましさを判断は言語によって観察者に伝達され、観察者は個人のやかましさを判断それ自体ではなく、伝達に使用された言語にのみもとづいてその判断を推論する。このような基本的な伝達機構から見て、使用される言語がまず明確に規定されなければならないことが明らかである。近年のやかましさを研究において使用された基本言語を一覧すれば、

A) 騒音のやかましさを研究の基本前提についてもっとも注意深い考察を進めているのは Kryter であり、この節は文献 1), 11), 13) に負うところが多い。

- | | |
|------------------|-------------------|
| 1) Loudness | 2) Noisiness |
| 3) Annoyance | 4) Acceptability |
| 5) Intrusiveness | 6) Unwantedness |
| 7) Disturbance | 8) Unpleasantness |

の多きにのぼっている。これらのものが音の単一の属性を表現しているのか、あるいは異なった属性を表現しているのが基本的な問題となる。ある属性が独立した属性と認められる条件として Bowsher-Robinson⁵²⁾ は下記条件を挙げている。

- 1) 首尾一貫した尺度化が可能であること。
- 2) 個人間で一致した尺度があること。
- 3) 他の属性と直接関連していないこと。

2), 3), 4), 5), 6), 7), 8) の7つの基本言語についてはこれを単一の属性と考え、Noisiness 又は Annoyance をその代表名称とすることに研究者の広汎な同意が得られている^{B)}。しかし、Loudness と Noisiness が同一の属性であるか、異なった別個の属性であるかという点については大きな意見の相違がある。この問題の発端は、Laird-Coye (1929) の先駆的研究を引き継いで、1944年ハーバード大学心理音響研究室において Reese-Kryter-Stevens によって行なわれた実験^{9), 6)}にある。この実験によって高周波数帯域でノイジネス判断がラウドネス判断をいちじるしく上廻る事実が明らかにされた。Kryter はその後一連の研究^{11)~15)}を通じて Perceived Noisiness の概念を確立したが、彼はこの間終始ノイジネスをラウドネスとは異なる独立の属性と考えている^{C)}。しかるに Stevens は終始これに批判的な立場をとり、窮極的にはラウドネスもノイジネスも同一の属性であるとの主張をしている。即ち、1961年には Kryter の主張に強い反論を与え⁶⁾、更に1970年には等ラウドネス曲線の高周波数帯域部分に改良を加えて、ラウドネスとノイジネスの双方の評価を可能とする Perceived Level の提案をしている⁷⁾。

この点をより明確に実験的に検証する試みが1967年 Pearsons-Horonjeff によって行なわれたが¹⁾、この研究の範囲においては、Loudness, Annoyance, Acceptability, Intrusiveness, Noisiness は何ら本質的な特性の相違を見せていない。更に Pearsons-Wells³³⁾, Little-Mabry³⁸⁾ はやかましさを各種評価法の精緻な比較検討を行ない、やかましさを評価法において Stevens の Loudness Level が Kryter の PNL にほとんど遜色を示さないばかりでなく、むしろ優位に立つことを示している。

B) 1962年、Bowsher-Robinson は、a) Loudness, b) Noisiness, c) Unpleasantness の3つの独立した属性を提案している⁵²⁾。しかし c) Unpleasantness については、他の研究者の同意・追認を得ていないし、その後の提案者達による展開もないので、これを独立した属性とすることには無理があると考えられる。

C) Pearsons, Bennett, Bishop, Horonjeff, Wells 等の研究者達も、Kryter の PNL 評価法については幾多の改良すべき点を指摘しているが、ノイジネスとラウドネスとを別個の属性と考える点においては Kryter と同様の立場をとっている。

これらの一連の実験を通して、ラウドネス判断とノイジネス判断は高い相関性を示しているから、前記の Bowsher-Robinson の属性に関する条件を認めるとすれば、明らかに第 3) 項によりこの両者を独立した 2 つの属性とすることは出来ないであろう。

一般にやかましさを判断実験にあたっては被験者にとってラウドネスとノイジネスの峻別は非常に困難であり、わずかに実験手続の構成によって被験者からどちらかの反応を期待することが出来るのみである。この点から見るとラウドネスとノイジネスが異なる属性と仮定しても、既往の実験結果のラウドネス設問部分とノイジネス設問部分を単純に切り離して考察することは危険であると考えなければならない。

以上の諸点を考慮して、本編においてはやかましさを研究をノイジネス研究に限らず、ラウドネスに関する研究もこれに加えて考察を進める。

2. 周波数特性に関する研究動向についての考察

一般に単位騒音のやかましさをの評価法は、騒音(刺戟)の周波特性にかかわるいくつかの要因と時特性にかかわるいくつかの要因のそれぞれについて人間(被験者)のやかましさを反応を、何らかの方法で総合し尺度化することによって設定される。そこで以下 2 章にわたって、個々の要因に関する研究動向とその問題点について順を追って考察を進める。

騒音の周波数特性がやかましさに及ぼす効果についての研究は、やかましさを研究の端緒となったものであり、いくつかの重要な等ラウドネス曲線、等ノイジネス曲線の研究がある。ここでは、前章で述べた事情を背景として、等ラウドネス曲線と等ノイジネス曲線を総括して、Parry³⁰⁾らの例にならい、等属性曲線(Equal-Attribute Contours)と呼び、2.1 節をこれに関する研究の考察にあてる。一方、2.2 節は複雑な周波数特性がやかましさに及ぼす効果に関するものであるが、その主体は連続的周波数分布をもつ広帯音に含まれる純音成分の効果についての研究の考察である。

2.1 等属性曲線に関する研究

騒音の等ラウドネス曲線に関する研究は Fletcher の一連の研究にはじまったが、Stevens の 1955 年³⁾、1956 年⁴⁾、1957 年⁵⁾の研究でひとまず大成されたと見ることが出来る。一方、等ノイジネス曲線について見ると、Laird-Coye (1929) の純音についての先駆的研究はあったが、Kryter が Stevens の研究にもとづいて 1959 年¹¹⁾に騒音の等ノイジネス曲線を発表するまでは注目すべき研究はあらわれなかった。

Stevens は 1956 年⁴⁾の Mark II にひきつづき、1961 年⁶⁾に Mark VI、1970 年⁷⁾に Mark VII と等属性曲線の改良をつづけ、Kryter も Pearsons と共同して 1963 年¹³⁾にさきの等ノイジネス曲線を改良提案した。更に、Wells (1968)²³⁾、Ollerhead^{30), 1)}等の提案もある。これらを通観すると、1950 年代中葉の諸提案には高周波数帯域に大きな相違がみとめられたが、年を

追ってこれが是正され、近年の諸提案には本質的な相違がみとめられないようになった(図-1参照)。

一般に等属性曲線は曲線の全域にわたって判断実験を行なって決定するのではなく、以下の手順で設定する。まず第1段階として、1本又は数本の基礎的な等属性曲線を限界周波数幅又はこれに類似する狭帯音によって実験にもとづいて決定し、次に第2段階として、基本となる数個の周波数を中心とする狭帯者について SPL とラウドネス又はノイジネスの判断値の函数関係を実験的に求める。最後にこの両者を組み合わせてすべての等属性曲線を設定する。したがって等属性曲線の設定には、1) 基礎等属性曲線の決定、及び 2) 属性函数(Loudness Function, Noisiness Function)の決定、のための2段階の実験が必要となるわけであるから、ある等属性曲線の良否を検討するためにはこの2種の実験にさかのぼって検討を加える必要がある。このような観点から以下に主要な等属性曲線について考察をする(表-1, 図-1, 図-2参照)。

a) Stevens (1956⁴⁾, 1957⁵⁾ の等ラウドネス曲線: Mark II

Stevens による騒音のラウドネスレベル計算法の基礎となった等ラウドネス曲線である。その後の Stevens の一連の研究及び Kryter を始めとする多くの研究者の研究の基礎となった点で注目すべきものである。Stevens は 73 フォンのオクターブバンドノイズの基礎等ラウドネス曲線を調整法による判断実験により決定した。一方、既往の研究の集大成をしてオクターブバンドノイズのラウドネスファンクション(属性函数)を決定し、この両者にもとづいて 0.5 ソンから 150 ソンにいたる計 21 本の等ラウドネス曲線を設定しこれを提案した⁴⁾。この等ラウドネス曲線はその後高音部の延長を含めた補正が必要とされるにいたるが、その原因は表-1 に見るごとく、1) 実験音が人工音(オクターブバンドノイズ)のみであること、2) 被験者数が少ないこと、3) 実験方法と条件の精度がやや悪いこと、にあると考えられる。

b) Kryter (1959)¹¹⁾ の等ノイジネス曲線

一連の精力的なやかましき研究の最初として 1959 年 Kryter は Perceived Noisiness の概念と Perceived Noise Level (PNL) の計算法を発表したが、その基礎となったのがこの等属性曲線である。Kryter は前述のごとく 1944 年 Stevens, Reese と共に高音部においてノイジネスがラウドネスを凌駕する事実をたしかめたが⁹⁾、これから発展して独自のノイジネス判断実験を行なって最初の本格的等ノイジネス曲線を得たわけである。これは、Stevens の Mark II の等ラウドネス曲線と比較すると、1,000 Hz をこえる高音部で著しく低下しており、高音域における不快感をはなはだしく強調している。この点をのぞいてノイジネス曲線及び PNL の計算法はほぼ完全に Stevens の方法にもとづいている。この実験は Mark II の場合と同様、1) 人工音のみによっていること、2) 被験者が少ないこと、3) 実験方法と条件の精度がやや悪いこと、が欠点として挙げられ、後に補正が加えられることになる。

表-1 等属性曲線に関する研究一覧表

騒音評価法	番号	1	2	3	4	5
	名称	Loudness Level (Mark II)	Loudness Level (Mark VI)	Perceived Noise Level	Perceived Noise Level	Annoyance Level
	発表年次	1956	1961	1959	1963	1968
	提案者	Stevens	Stevens	Kryter	Kryter Pearsons	Wells
	文献番号	4)	6)	11)	13)	23)
	グラフ	図-1, ①	図-1, ②	図-1, ③	図-1, ④	図-1, ⑤
基礎等属性曲線決定のための実験	概要	最初のバンドノイズによる等ラウドネス曲線の提案	多数の既発表データによるMark IIの補正	最初の本格的な等ノイジネス曲線の提案	PNL (1959)の組織的な改良	PNL (1962)の改良と補正
	実験方法	調整法	<ul style="list-style-type: none"> Stevens 1961 ホワイトノイズ Quietzch 1955 一般騒音37音 Rademacher 1959, モーターバイク37音 Niese 1958 一般騒音21音 Spiegel 一般騒音40音 	恒常法	A) 一対比較法 B) 調整法	調整法
	被験者数	12人		5人	A) 200人 B) 20人	1グループ
	実験音数	31音	43音	5種	5種	
	実験音の特性	人工音 (1 oct 音)	人工音 (狭帯音)	人工音 (バンドノイズ) (1, 5, 10, 15, 20, C.B.)	人工音 (バンドノイズ) (1/10, 1/3, 1, 2, 3 oct.)	
	実験音場	拡散音場	拡散音場	拡散音場	拡散音場	拡散音場
	実験精度	B	—	B	A'	A
属性函数決定のための実験	グラフ	図-2, ①	図-2, ②	図-2, ③	図-2, ④	—
	概要	$\log S = 0.03 p - k$ を基本とし, 低レベル低音域を改善	Stevens 1956を基本とし, 中レベル部を改善	Stevens 1956を基本とし, ソンをノイに置換	Stevens 1956を基本とし, 低レベル部を改善	Kryter-Pearsons 1963を踏襲
	基礎実験	既往の研究の集大成	<ul style="list-style-type: none"> Zwicker 1955 Zwicker 1958 Scharf 1959 	Stevens 1956を踏襲	Kryter-Pearsons 1963	Kryter-Pearsons 1963を踏襲
	実験音の帯域	1 oct 音	1 oct 音	1 oct 音	1 oct 音	1 oct 音
	実験音場	拡散音場	拡散音場	拡散音場	拡散音場	拡散音場
	実験精度	B	B	—	A'	—

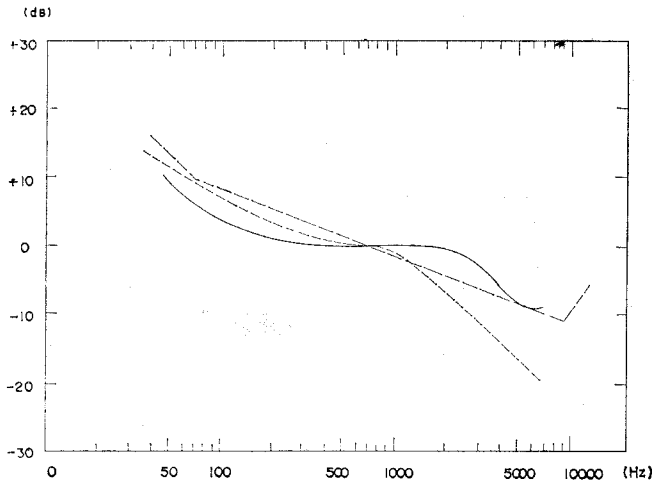
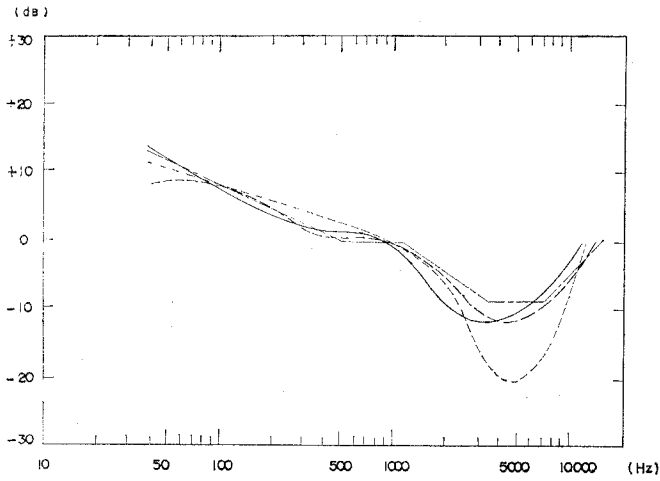


図-1 基礎等属性曲線の比較

(1956年~1961年)

- ① ——— Stevens : Mark II 1956 (73 phon)
- ② - - - Stevens : Mark VI 1961 (Loudness Index 15)
- ③ - · - Kryter 1959 (40 noy)



(1963年~1970年)

- ④ ——— Kryter-Pearsons 1963 (40 noy)
- ⑤ - - - Wells 1968 (16 noy)
- ⑥ - · - Ollerhead 1968 (16 noy)
- ⑦ - · - Stevens : Mark VII 1970 (Loudness Index 4)

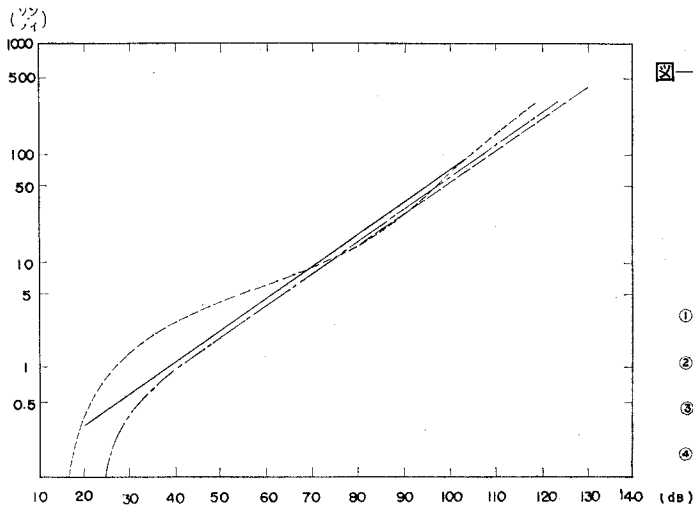


図-2 属性函数の比較—1,000 Hzの場合

- ① ——— Stevens : Mark II 1956
- ② - - - Stevens : Mark VI 1961
- ③ - · - Kryter 1959
- ④ - · - Kryter-Pearsons 1963

c) Stevens (1961)⁶⁾ の等ラウドネス曲線: Mark VI

1956年のMark IIの欠点を改良するため、Quietzch, Rademacher, Niese, Spiegel等の広汎な実験データを採用して基礎等属性曲線を改良し、且つZwicker, Scharf等の実験データによりラウドネスファンクションに中レベル部のふくらみ (mid-level bulge) を導入したのがこの等属性曲線 (Loudness Index と命名) である。後に第4章で述べる如く、多くの実験により一般的な騒音に関してはその性能の良さが立証されている。基礎データの実験条件や精度のばらつきはあるが、実用上の目的のために曲線が極度に簡素化されており、実用上の精度を考慮すれば有効且つ便利な提案であると考えられる。

d) Kryter-Pearsons (1963)¹³⁾ の等ノイジネス曲線

Bolt Beranek & Newman, Inc. においてKryterとPearsonsは精緻な実験計画にもとづき一連のノイジネス判断実験を行ない、1963年新しい等ノイジネス曲線を発表した。実験の精度を上げるために、実験音の選定、実験手続、被験者に与えるインストラクション等に細心の注意が払われている。1959年の提案と比較すると、高音部が6,000 Hzより12,000 Hzまで延長され、同時に4,000 Hz以上が大幅に緩和されている。Mark VI同様に、その後の多数の研究者の実験により実用の範囲での有効性が立証されている。

e) Wells (1968)²³⁾ の等ノイジネス曲線

1960年代後半にいたって航空機騒音、特にジェット機騒音のノイジネスをより精密に予測するための研究が進められたが、その中でWellsが2年間にわたる一連の実験にもとづいてKryter-Pearsons (1963)¹³⁾ の等ノイジネス曲線を改良したものがこれである。基本的な性状は変わらないが100~300 Hzの範囲で2~4 dB、1,000~3,000 Hzの範囲で2~3 dB等ノイジネス曲線が上げられている。Wellsの一連の実験によれば、平均誤差が2.6 dBから1.6 dBに、誤差の標準偏差が3.3 dBから2.0 dBに改善されている。他の研究者による検証が発表されていないが、実験方法を見ても十分信頼出来るようである。WellsはこれにもとづいてAnnoyance Level (AN dB) を提案しているが、その詳細は現在まで未発表である。

f) その他の等属性曲線

KryterのPNLに終始批判的であったStevensは1970年⁷⁾、Mark VIIを発表し、ノイジネスとラウドネスが同一属性であるという彼の主張を背景として、双方に共に有効である等属性曲線を提案し、これにもとづく騒音評価法をPerceived Level (PL dB) と命名している。曲線は簡素化された直線のつらなりであるが、Kryter-Pearsons (1963)、Wells (1968) と基本的にはほぼ同様の型態をなしている。又、Ollerhead (1968)¹¹⁾ は、これらと基本的には同様の型態をとりながら3,000~7,000 Hzで大幅に低下した等ノイジネス曲線を提案している。しかし、共にその全貌については未だ明らかでない。

図-1は以上の基礎等属性曲線を1956~1961年の第1期と1961~1970年の第2期にわけ

て比較したものである。これらを通観して見ると、第1期において各提案、特に Stevens と Kryter の等属性曲線の 2,000 Hz 以上の高音部における相違が明らかであるが、これが実験の進展にともなって次第に是正されて、第2期にいたると各提案の間にもはや本質的な差異はみとめられない。被験者である人間自身に内在する誤差を考えればこれらは実質的に統一されたと考えられよう。このことは又、第4章に述べる他の研究者による比較実験からも十分に推論することが出来る。

2.2 純音補正法に関する研究

なだらかに連続する周波数成分をもつ騒音のやかましさは広帯音の場合も狭帯音の場合も共に前節で述べた評価法で有効に評価出来ると考えられるが、特殊な周波数成分をもつ騒音については前節の評価法にもとづくやかましさの計算値が被験者の判断値と相違することがみとめられる。1950年代の後半以来ジェット機が広汎に使用され、その騒音が住民に被害をもたらすようになったことを背景として、プロペラ機の騒音に比較してジェット機のそれが既存の評価法では過小評価される事実が明らかになって来た。ボーイング社の Little は1961年⁴¹⁾、ジェット機騒音のスペクトルに含まれる強い純音の成分がやかましさを著しく増大する事実を実験により証明した。Little はこれにもとづいて純音成分をもつ騒音の PNL の補正法を提案したが、これを契機として Kryter-Pearsons, Sperry らの研究が進み各種の純音補正法が提案されるにいたった。以下これらの提案について考察をする。実験のデータは表-2及び図-3に記した。

a) Little (1961)⁴¹⁾ の純音補正法

Little は150人のボーイング社の技術系職員を被験者にして一対比較法による実験を行ない、最初の純音補正法の提案を行なった。提案は2本の曲線よりなり、純音成分が基礎音を超える割合 (T/N: Tone-to-Noise Ratio) に応じて PNL の計算値に補正を加えるものである。

b) Kryter-Pearsons (1963¹³⁾, 1965⁴²⁾, 1968¹⁵⁾ の純音補正法

Kryter-Pearsons は、Little の発見に示唆を受けて、一連の独自の実験を行ない新たな補正案を提案した。まず1963年に拡散音場において一対比較法の実験を行ない、1本の補正曲線を得た。これは完全な提案にはいたらなかったが、つづく一連の精度の高い実験により1956年に本格的な提案を行なった。Kryter は更にこれを実用に便利のように再構成し簡潔化して1968年に再提案している。

Kryter-Pearsons の補正法と Little の補正法の根本的な相違点は、後者が最終的な PNL 計算値に補正値を加えるのに反して、前者は各バンドの SPL に補正値を加えた後に PNL を計算する点にある。したがって Little の計算法では複数の純音成分があった場合もその中で一番卓越した成分にもとづく補正を1回行なうのみであるが、Kryter-Pearsons の計算法ではすべての成分が計算に組み込まれる。又、Little の補正法では T/N のみが問題となるから、基

表—2 純音補正法に関する研究一覧表

	番 号	1	2	3	4	5	6
純音補正法	提 案 者	Little	Kryter Pearsons	Kryter Pearsons	Kryter	Pearsons Bishop Horonjeff	Sperry (FAA)
	発 表 年 次	1961	1963	1965	1968	1969	1968
	文 献 番 号	41)	13)	42)	15)	43)	1), 44)
	グ ラ フ	図-3, ①③	—	図-3, ④	図-3, ⑤	—	図-3, ②
提 案 の 主 内 容	基 礎 騒 音 法 評 価 法	PNL, LL	PNL	PNL	PNL	—	PNL, LL
	概 要	純音補正の 心要性の発 見。最初の 補正法の提 案	Bolt Beranek Newmanにお ける最初の 純音補正法 の実験	本格的な実 験にもとづ く実用的提 案	K-P 1965 を 簡潔化した提 案	現実音解析 のため工夫 をこらした 実験と問題 提起	Little の補 正法の充実 と拡大
	提 案 曲 線	2 本 (2,400以上) (2,400以下)	1 本 (4,000) 1 点 (1,000)	5 本 $\begin{pmatrix} 500 \\ 1,000 \\ 2,000 \\ 4,000 \\ 6,300 \end{pmatrix}$	3 本 $\begin{pmatrix} 200 \sim 500, \\ 500 \sim 1,600+, \\ 4,000 \sim 8,000, \\ 1,600 \sim 4,000 \end{pmatrix}$	既往の実験 では現実音 の把握が困 難であるこ とを指摘し PNL 計算 法の改良を 主張	2 本 (500~5,000, 500 以下 + 5,000 以上)
	分 析 用 周 波 数 幅	1/24 oct	—	1, 1/3, 1/10 oct	1, 1/3, 1/10 oct		1/3 oct
実 験 の 主 内 容	実 験 方 法	一対比較法	一対比較法	一対比較法	Kryter- Pearsons (1965) を踏襲	一対比較法	各研究者に よる既往実 験の再分析 と総括
	被 験 者	150人 (ボーイン グ社技師)	—	A) 21人 (学生) B) 20人 (青年)		A) 40人 (学生) B) 20人 (学生) C) 20人 (学生)	
	実 験 基 礎 音	人 工 音 (ホワイト ノイズ)	人 工 音 (狭帯音)	人 工 音 (1 oct 音 5 種)		航空機騒音 類似した 広 帯 音	
	付 加 純 音	同 時 1 個 (4 種)	同 時 1 個 (2 種)	同 時 1 個 (5 種)		A), B) 同 時 1 個 5 種 C) 同 時 1, 2, 5, 16 個	
	T/N 比	10 15 20	15 20 21 24	5 種 35 まで		6, 24, 12, 30, 18, 36	
	実 験 室 の 性 特	イヤホン	拡散音場	A) イヤホ ン B) 自由音場		自由音場	
	実 験 精 度	A'	B	A		A	

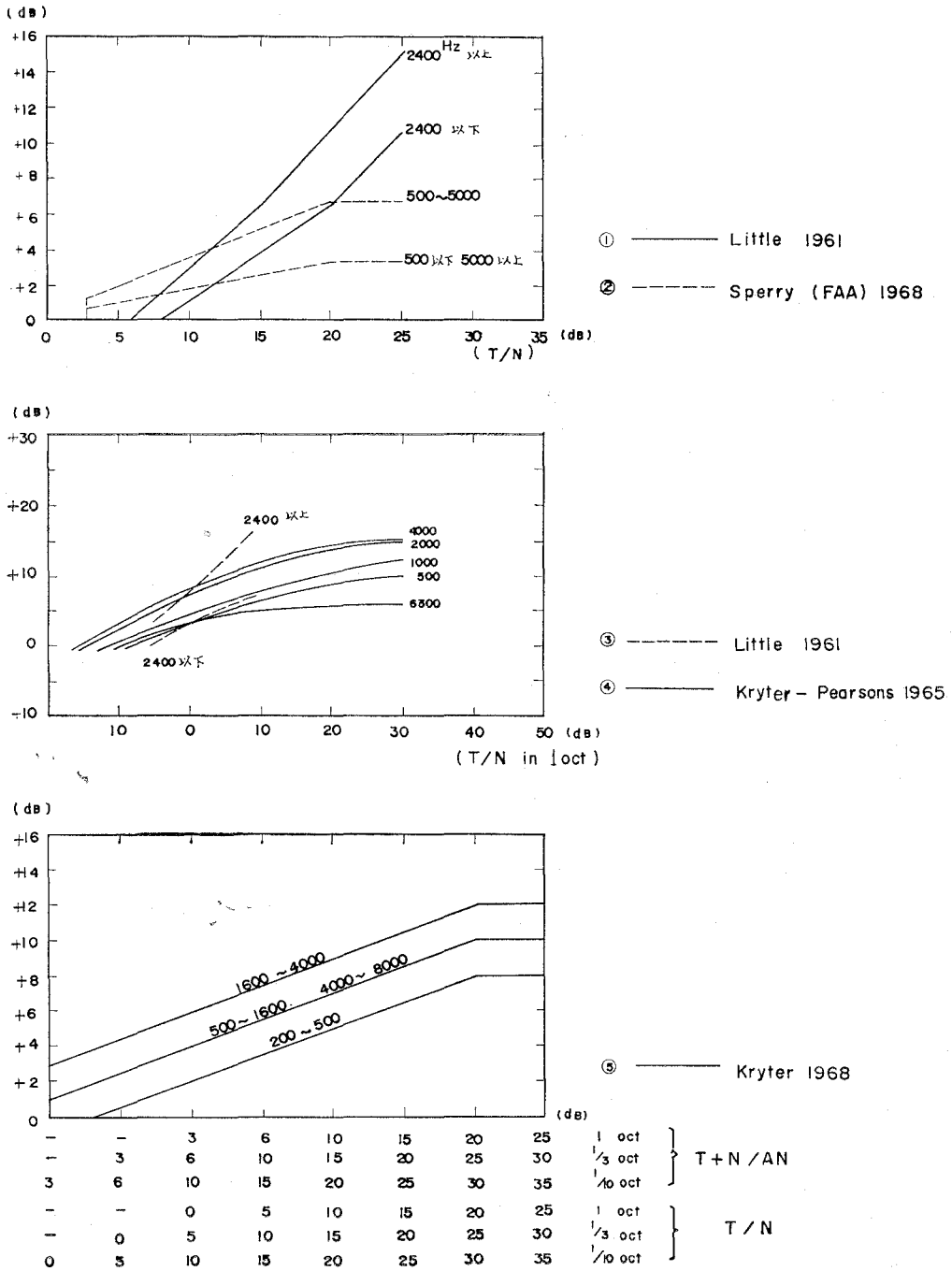


図-3 純者補正法の比較

礎音のレベルが低い場合も高い場合も、 T/N が等しければ同じ補正値が加えられるという欠点がある。又、両法の基礎となった実験方法と精度を比較して見ると Kryter-Pearsons の実験がより優れていることが判る。

しかるに両法の実験的検証によれば必ずしも Kryter-Pearsons の補正法が優れているという結果は出て来ない。Pearsons-Bishop-Horonjeff (1969)⁴³⁾ の精緻な比較実験によれば、両者の有効性はほぼ等しく、共に補正により計算値はかなり改良されている。即ち、Kryter-Pearsons の計算値は 1,000, 2,000, 4,000 Hz で Little の方法より若干の優秀さを示すが、250, 500 Hz では共に若干補正のしすぎになっている。又、第 4 章で述べる如く、Little-Mabry (1969)³⁸⁾ の実験によれば、逆にわずかながら Little の補正法が優れていることが指摘されている。

c) Sperry (1968)⁴⁴⁾ の純音補正法——FAA 基準

1968 年 FAA の委嘱で Sperry は新しい補正法を提案している。これは Little の補正法の考え方にもとづいて既往の実験結果を広汎にとり入れたものであり、500 Hz 以下および 5,000 Hz 以上と 500~5,000 Hz の周波数の成分のための 2 本の曲線よりなっている。第 4 章で述べる如く、各種の実験的検証によれば、この提案はジェット機騒音の評価に関して Little 及び Kryter-Pearsons の両補正法よりわずかながら優れていることが認められている。

d) Pearsons-Bishop-Horonjeff (1969)⁴³⁾ の研究

Pearsons-Bishop-Horonjeff は純音成分の効果について広汎精緻な実験を行ない、幾つかの重要な発見をし、又将来に向けての問題点を提起している。彼らは航空機騒音に類似した広帯音を基礎音にし、これに多数の組み合わせの純音成分を附加して 3 シリーズの実験を行なったが、その結果、1) 純音補正は是非とも必要であり、Little 及び Kryter-Pearsons の両法はほぼ同様に有効であること、2) 数個の附加純音が一定の周波数間隔をもって配列されている場合 (modulated) でもそうでない場合でもノイズネスに変化はないこと、3) 附加純音が調和音的 (harmonically) に配列されていてもいなくてもノイズネスに変化はないこと、4) 附加純音が 1/10 オクターブ程度の狭間隔で並んでいる場合、純音が 2 つの場合より 5 つの場合の方が 3 PN dB 程度やかましいこと、5) T/N 比が 25 dB ほど大きい場合でも純音補正の必要性は減じないこと、という新しい事実を見出ししている。更に彼らは、これらの多数の実験音をしても、現実音の複雑な性質を把握するには極めて不十分であることを指摘して、現実音の正しい評価のためには PNL 計算法のより一層の改善をしなければならないことを力説している。

複雑な周波数特性をもつ騒音のやかましさをの評価は、原理的にいって単に純音成分の補正にとどまる訳ではない。しかし、現実のノードがジェット機騒音の問題に集約しているためにその他の問題についての研究はほとんどない。工学的観点に立って見ればこれは止むを得ないことであるが、今後の騒音のやかましさをの研究にあたっては、対象騒音の明確な把握が勸要で

あると考えられる。

3. 時特性に関する研究動向についての考察

3.1 継続時間の効果に関する研究

騒音の周波数特性がやかましさに及ぼす効果についての研究は、やかましき研究の発端となったものであり、したがって豊富な研究業績が残されていることは前章に見る通りである。一般に周波数特性の観点から見ると、ラウドネスとノイジネスの効果は非常に密接に相関していて、これらが同一の属性であるかないかの論議の種になっている。しかるに時特性、特に継続時間の効果を考える場合、ラウドネス反応とノイジネス反応は明らかな相違を示す。ラウドネスの時間的集積効果 (Temporal Summation) について見ると、W. R. Garner (J. A. S. A. 1949), J. P. Egan (J. A. S. A. 1955), E. Zwicker (J. A. S. A. 1965), Zwillocki (J. A. S. A. 1960, 1969) 等の研究に明らかな如く、10 分の数秒という短時間の集積効果は認められるが、それを超える時間にわたる集積効果は明らかでなく、逆に若干の低下傾向さえ指摘されている。しかしノイジネスについて見ると、不快音の継続が不快感を助長する事実は日常的経験からも明らかであり、ラウドネスとは異なる反応特性を示すことが充分予想される。Stevens-Pietrasanta (1957) は航空機騒音に関して、ノイジネスは騒音エネルギーの総和によって決まるという総エネルギー説を樹てた。この場合、デシベル和の原理により、ある長さの音のノイジネス効果はその半分の長さで 3 dB 大きいレベルの音の効果と等しいと見なされるわけである。ノイジネスに関する人間の習慣性とノイジネスの相乗効果が明らかでないために、総エネルギー説が現実に成立するかどうかは実験的に検証する必要があるわけで、1960 年代に入って幾つかの重要な研究が行なわれた。以下にこれらの研究の考察をする。実験データは表-3 及び図-4 に記した。

a) Kryter-Pearsons (1963)¹³⁾ の研究

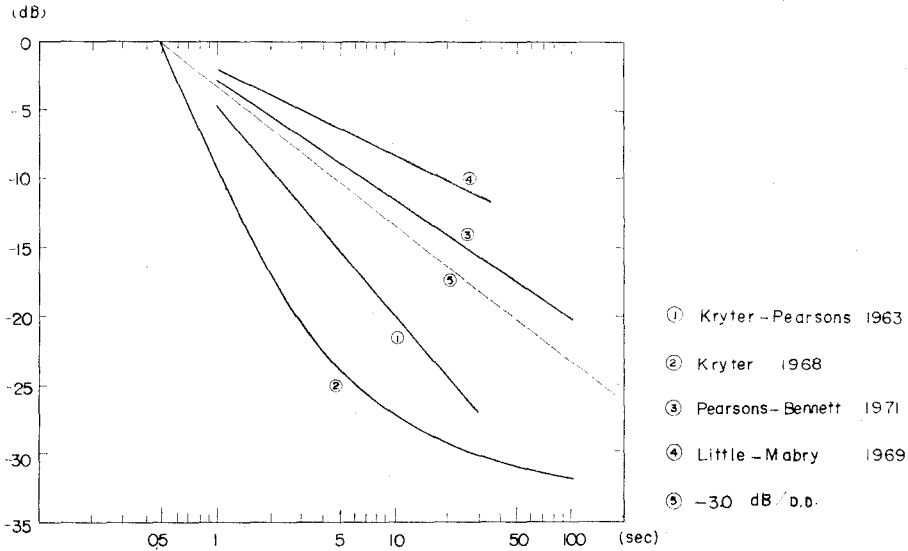
継続時間がノイジネスに及ぼす効果の最初の組織的な実験的研究である。Kryter-Pearsons は PNL の改良のための一連の実験のうち特に継続時間の効果に着目して実験を行ない、1) ノイジネスはエネルギーの総和の函数であり、rise-decay time (ピーク値にいたる音の成長時間とピーク値からの減衰時間) には影響されない、2) 2 倍の継続時間をもつ騒音のノイジネスは SPL が 4.5 dB 大きい騒音のノイジネスと等しい、という結果を得た。等ノイジネスをもつ 2 倍の長さの音のレベルを表示するために D. D. Penalty (Penalty for Doubling of Duration) という概念を導入することにより、第 2) 項は D. D. Penalty -4.5 dB と表現することが出来る。以下これにならう。

その後の実験に比較して見ると、この実験は精度と実験者の多様性に欠けている。又、Kryter-Pearsons は 70~110 dB にとった実験音の SPL がこれより下った場合、D. D. Penalty は

表-3 継続時間補正法に関する研究一覧表

継続時間補正法	番号	1	2	3	4
	提案者	Kryter Pearsons	Kryter	Pearsons Bennett	Little Mabry
	発表年次	1963	1968	1971	1969
	文献番号	13)	15)	22)	45)
提案の 主 内 容	グラフ	図-4, ①	図-4, ②	図-4, ③	図-4, ④
	概要	最初の本格的な継続時間効果の実験	Kryter の関連研究の総括	精密な実験による各種評価法の比較	精密な実験法と統計解析法により実験条件の差が判断に影響することを立証
	D. D. Penalty	-4.5 dB	-6.0/-3.5/-2.0 dB	-2.6 dB	-2.0 dB
	適用範囲	1~30 秒	0.1~100 秒	1~100 秒	1~32 秒
	この提案にた と 騒音評価法	PNL (1962)	IPNL EPNL	—	—
実 験 の 主 内 容	実験方法	一対比較法	Pearsons (1966) ⁵⁰⁾ による	一対比較法	A) 恒常法 B), C) 評定尺度法
	被験者	14 人		20人 (学生)	94 人 (ボーイング社員)
	実験音	A) 人工音 (1/3 oct, 1,000 Hz) B) 航空機音 (ジェット機) (プロペラ機) (ヘリコプター)		人工音 5 種 (狭帯音) (広帯音) (純音成分音)	A) ホワイトノイズ B ₁), C ₁) ジェット音 B ₂), C ₂) ホワイトノイズ
	継続時間*	1~12 秒		1, 4, 10, 20, 100 秒	1, 2, 4, 8, 16 秒
	r-d time	1/2, 1, 2, 4 秒		各 種	A), B) 0 C) 1/2, 1, 2, 4, 8 秒
	ピーク値の 継続時間	1/2, 1, 2, 4, 8 秒		各 種	A), B) 1, 2, 4, 8, 16 秒 C) 1, 2
	実験音の レベル	70~110 dB		75~100 PN dB	76, 84, 92, 100 dB
	実験室の特性	イヤホン		自由音場	イヤホン
	実験精度	B		A'	A

* ピーク値より 10 dB down point までの継続時間



図—4 D. D. Penalty 比較図

もっと小さくなるであろうという推察をしているが、その後の実験者達はこの範囲のレベルでもより小さな D. D. Penalty を提案している。

b) Kryter (1968)¹⁵⁾ の研究

Kryter は 1968 年にそれまでの広汎な研究の総括を行なったが、その中で連続的に変化する D. D. Penalty を提案した。これは Pearsons (1966)^{50), 1)} の実験によって得られた $-6.0/-3.5/-2.0$ という等ノイジネス係数にもとづいたものであるが、Kryter-Pearsons (1963) 以上にノイジネスの相乗効果を大きく評価した結果になっている。

c) Pearson-Bennett (1971)²²⁾ の研究

Pearsons らは Bolt Beranek Newman, Inc. において精密な実験により継続時間の効果を追求した。現実音の評価に一步近づくために、継続時間、r-d time、周波数特性に工夫をこらしてモデル化した各種の実験音を使用して 20 人の学生について一対比較法の実験を行なった。この結果、D. D. Penalty -2.6 dB を得たが、この係数は Pearsons 自身の 1963 年¹³⁾、1966 年⁵⁰⁾ の係数にくらべてかなり小さい。しかし、データのばらつきが少ないことと実験の精度が高いことから見てこの値の信頼性は高いと考えられる。更にこの実験では他の実験に比し継続時間の幅が広いこと (1~100 秒) と、イヤホーンによらず自由音場によっていることが特徴的である。

b) Little-Mabry (1969)⁴⁵⁾ の研究

Little-Mabry はボーイング社において 1969 年重要な研究を行なった。精密な実験装置による 3 シリーズの実験の結果、被験者に与えるインストラクションの中で、やかましさについてだけ言及するか、あるいは継続時間についても注意を促すかによって、被験者のノイジネス判断に大幅な相違が出て来ることを発見した。その結果の D. D. Penalty は前者の場合平均

-1.18 dB, 後者の場合 -2.54 dB となった。Little-Mabry によれば, 現実の騒音環境について見ると, 特に継続時間に注意を払うように促されているわけではないから前者の係数が有効であると考えられるが, 一方教室等で航空騒音に曝露されている状況等ではむしろ後者の係数が適切であるとしている。これらの状況を考慮して Little-Mabry は結局, 全実験値のメディアアンにほぼ等しい -2.0 dB を 1~34 秒における D. D. Penalty としている。

以上近年の重要な継続時間の効果に関する研究を通覧したが, 実験が精密になり実験音が多様化してくるにつれて D. D. Penalty の係数が小さくなって来ている。しかしその結果は今もってある値に収斂したとは言うことが出来ず, 今後の研究にまつところが大きい。

しかし, これらの実験を通して将来の研究のための貴重な基礎的注意事項が見い出された。まず Kryter (1963) は, 騒音の SPL の大小により継続時間の効果に変化する可能性を示唆した。更に Little-Mabry (1969) は, 実験に際しての被験者へのインストラクションが実験結果と深く関連することをたしかめた。これらの発見により, 実験の際の各種条件や騒音に曝露されている状況の相違が, 継続時間の効果に大きな影響を及ぼすことがたしかめられたわけである。これらの事実は今後この分野の実験研究への重要な注意事項となるとともに, 各種の D. D. Penalty の選択にあたって, それらの基礎実験の状況を充分検討しなければならないことを示している。

3.2 立ち上り時間の効果に関する研究

我々の日常的経験をふりかえると, 継続時間の長い騒音ほどそのノイズネスが大きいことと同時に, 次第に強さが増して行く騒音の方が定常的な騒音より不愉快に感ずる事実が認められる。この現象は不愉快な騒音源が次第に近接して来る場合と同様の音響効果をもつためであると考えることが出来る。

騒音刺激の立ち上り時間 (Onset Duration) がノイズネスに及ぼす効果の研究は, 主としてジェット機の発進に伴う騒音の立ち上りの現象の究明を直接の目的として進められて来た。Nixon-von Gierke-Rosinger (1969)^{48),1)} は, a) 次第に成長して行き急に止る純音と, b) 急に最高値に至り次第に減衰して行く純音の二者のノイズネスを実験的に比較し, 15 秒に定めた継続時間において総エネルギーが同一であっても 88% の被験者が前者をよりやかましいと判断したと報告している。Kryter はこの実験の結果を援用して EPNL の立ち上り時間の補正法を提案した¹⁾。これによれば, 立ち上り時間が 3.5 秒から 35 秒までの範囲で, 0 dB から 10 dB までのセミログ的補正值を EPNL に附加することになっている。立ち上り時間の効果についての実験はあまりにも少ないので, この提案はあくまでも仮提案と解すべきであり, このことは Kryter 自身もその提案に付記している。

Kryter-Pearsons (1963)¹³⁾ は一連の時特性に関する実験の中で, 10 dB の立ち上りに要す

る時間が 0.5, 1, 2, 4 秒である実験音を組み込んだ実験を行なったが、この範囲では立ち上り時間の効果は明瞭でないとしている。Little-Mabry (1969)⁴⁵⁾ はやはり一連の時特性に関する実験の中で、10 dB の立ち上り時間が 0.5, 1, 2, 4, 8 秒の実験音を使用した実験を行なったが、Kryter-Pearsons (1963) 同様立ち上りの効果は明瞭に出ていないと報告している。

上述の如く、Nixon らの実験と Kryter-Pearsons, Little-Mabry の実験の結果は同じ傾向を示していない。しかし、前者が純音により後者が広帯音によることばかりでなく、実験の回数と被験者や実験条件の多様性が不足しているため、現段階で甲乙を論ずることは無理であり、今後の研究にまたねばならないと考えられる。

3.3 ドップラーシフトの効果に関する研究

次第に SPL の増加して行く騒音に不愉快なものの接近を提起させる効果があると同時に、次第に周波数の高くなる騒音にも加速度をもって接近して来る危険を想起させる効果がある筈である。ジェット機騒音の被害の中で最もはげしいものは飛行場からの離陸の場合であるが、この際に同様の音響性状の騒音が発生することを背景として、ドップラーシフトのノイジネス効果の先駆的研究が行なわれている。

Nixon-von Gierke-Rosinger (1969)^{48), 1)} は 15 秒の継続時間の実験音の周波数を 600 Hz から 1,200 Hz まで連続的に変化させた実験を行なったが、その効果はほとんど認められないと報告している。

Pearsons-Bennett-Fidel (1970)⁴⁹⁾ は米国音響学会 1970 年秋季大会で、20 人の学生を被験者としたドップラーシフトのノイジネス効果の実験を報告しているが、未だ研究は未完成である。

このようにドップラーシフトの効果についての研究は開始されたばかりの状況であり、未だ効果の大様は把握されていない。

以上騒音の時特性がやかましさに及ぼす効果についての研究動向の考察を行なった。周波数特性についての研究に比較して充実度の劣ることが明らかであり、したがって各種の問題点についての研究者の見解も一致していないものが多い。時特性についてはこのほか、衝撃音の効果、断続音の効果等重要な問題があるが、未だ研究の充実がなく十分な考察は不可能である。Parry-Stephens (1970)⁴⁶⁾ は騒音の時特性のノイジネス効果は一種の共感覚 (cross-modality) 現象であろうと指摘している。この問題の難かしさの一面を示していて興味深い。しかし、騒音公害をはじめとするこの問題に対する社会的ニーズは増大する一方であり、これを背景としてこの分野の研究の一層の展開が予想される。

表-4 騒音のやかましさをの評価法一覧表

分類	番号	評価法略称	評 価 法	提 案 者	年 次	文 献	備 考
I	1	OASPL	全音域 (over all) の音圧レベル	—	—	—	騒音計の各種特性によるもの
	2	AL	騒音計 A 特性	—	—	—	
	3	CL	騒音計 C 特性	—	—	—	
	4	D ₁ L	騒音計 D (N=) 特性	—	—	—	
	5	D ₂ L	Kryter の D 特性	Kryter	1968	15)	
	6	D ₃ L	Young-Peterson の D 特性	Young-Peterson	1969	21)	
II	7	LL (Z)	Loudness Level	Zwicker	1960	10)	基礎騒音評価法
	8	LL (S)	Loudness Level	Stevens	1957 1961	5) 6)	
	9	PNL	Perceived Noise Level	Kryter-Pearsons	1963	13)	
	10	PNLm	低音部補正をした PNL	Kryter	1969	16)	
III	11	LLt (F)	FAA の純音補正をした LL (S)	FAA (Sperry)	1968	44)	純音補正をしたもの
	12	LLt (KP)	Kryter-Pearsons の純音補正をした LL (S)				
	13	PNLt (F)	FAA の純音補正をした PNL				
	14	PNLt (KP)	Kryter-Pearsons の純音補正をした PNL	Kryter-Pearsons	1965	42)	
	15	PNLmt (F)	FAA の純音補正をした PNLm				
	16	PNLmt (KP)	Kryter-Pearsons の純音補正をした PNLm				
IV	17	IPNL ₁₀	(ピーク値 -10 dB) をこえる継続時間につき積分を行なった PNL	Kryter	1968	15)	継続補時正
	18	IPNL ₂₀	(ピーク値 -20 dB) をこえる継続時間につき積分を行なった PNL				
V	19	EPNL (F ₁₀)	FAA の純音補正及び (ピーク値 -10 dB) をこえる時間につき積分を行なった PNL	Kryter	1970	1)	純音補正をしたものと継続時間の双方の
	20	EPNL (F ₂₀)	FAA の純音補正及び (ピーク値 -20 dB) をこえる時間につき積分を行なった PNL				
	21	EPNL (KP ₁₀)	Kryter-Pearson の純音補正及び -10 dB で積分を行なった PNL	Kryter	1968	15)	
	22	EPNL (KP ₂₀)	Kryter-Pearsons の純音補正及び -20 dB で積分を行なった PNL				

4. 各種評価法の比較とその適用についての試案

4.1 対象とする評価法

第2章及び第3章において騒音の物理的諸特性と、そのやかましさに及ぼす効果に関する研究動向を考察したが、本章においてはこれらの諸研究にもとづいて提案された各種の騒音評価法の比較を行ない、これらの騒音評価法の適用範囲と予想される精度について考察をする。

表-4はここで考察を行なう評価法の一覧である。分類Iの6種の評価法は騒音計の聴感補

表-5 騒音評価法の検証のための実験的研究の一覧表

分類	番号	研究者	年次	文献	音数	音の種類	被験者	実験方法	音場	備考
A	1	Quietzsch	1955	1), 6)	37	一般騒音	—	—	自・拡	一般騒音
	2	Rademacher	1959	1), 6)	60	モーターバイク	—	—	—	
	3	Niese (63 phon)	1957	1)	21	一般騒音	—	調整法	拡散	
	4	Niese (60 phon)	1957	1)	21	一般騒音	—	調整法	拡散	
	5	Niese (80 phon)	1959	1)	—	—	—	—	—	
	6	Niese (64 phon)	1960	1)	—	—	—	—	—	
	7	Niese (85 phon)	1960	1)	—	—	—	—	—	
	8	Lubcke et al. (B)	1964	1)	—	機械騒音	—	—	—	
	9	Lubcke et al. (S)	1964	1)	—	機械騒音	—	—	—	
B	10	Copeland et al.	1960	1)	3	ジェット・プロペラ	1600	一対比較法	拡散	航空機騒音
	11	Robinson-Bowsher	1961	1), 53)	5	航空機一般	570	一対比較法	—	
	12	Pearsons	1967	1)	8	ヘリコプター	—	一対比較法	—	
	13	Pearsons	1967	1)	8	ヘリコプター	—	一対比較法	—	
	14	Hinterkeuser et al.	1968	1)	12	V/STOL	—	一対比較法	—	
	15	Ollerhead	1968	1), 32)	35	航空機一般	—	一対比較法	—	
	16	Kryter (indoor)	1959	1), 11)	10	ジェット・プロペラ	100	一対比較法	拡散	
	17	Kryter (outdoor)	1959	1), 11)	5	ジェット・プロペラ	47	調整法	拡散	
	18	Kryter-Pearsons	1962	1)	4	航空機一般	23	一対比較法	—	
	19	Kryter-Pearsons	1962	1)	4	航空機一般	23	一対比較法	—	
	20	Kryter-Pearsons	1962	1)	4	航空機一般	23	一対比較法	—	
	21	Kryter-Pearsons	1963	1), 13)	8	人工音各種	13	一対比較法	拡散	
	22	Hecker-Kryter	1968	1)	11	航空機一般	—	一対比較法	—	
	23	Kryter et al.	1968	1)	4	ソニックブーム	—	一対比較法	—	
24	Kryter et al.	1969	1)	12	航空機一般	—	一対比較法	—		
C	25	Pearsons	1968	33)	34	人工音各種	20	恒常法	—	複構成音 複雑な人工
	26	Wells	1968	33)	34	人工音各種	30	調整法	—	
	27	Little-Mabry	1969	38)	7	ジェット機	36	一対比較法	拡散	
	28	Pearsons-Bennett	1971	22)	30	人工音各種	20	一対比較法	自由	

表-6 各種評価法

分類	番号	実験者	I						II				
			1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
			OASPL	AL	CL	D ₁ L	D ₂ L	D ₃ L	LL (Z)	LL (S)	PNL	PNLm	
A	1	Quietzsch		-13.7 3.9	-11.2 5.2					2.9 3.2	-1.7 3.3	-1.4 3.2	
	2	Rademacher		-10.9 2.3	-1.8 2.8					6.8 1.1	3.1 1.2	2.6 1.2	
	3	Niese		-10.5 2.9	-3.7 2.1					5.8 2.1	0.3 1.9	-1.6 0.9	
	4	Niese		-11.0 2.0	-6.5 2.8					6.1 1.4	-0.6 1.1	-2.3 2.0	
	5	Niese		-12.6 3.2	-9.5 3.1					4.5 2.4	-2.2 2.3	-0.6 3.0	
	6	Niese		-13.5 4.7	-9.5 5.4					2.3 1.4	-1.6 1.9	-3.7 2.0	
	7	Niese		-11.4 4.9	-8.0 3.9					2.4 1.9	-3.0 2.1	-1.8 2.3	
	8	Lubcke et al.		-15.5 1.5	-12.8 1.4					1.8 1.3	-3.4 1.6	-2.5 1.5	
	9	Lubcke et al.		-16.9 1.6	-14.4 2.1					-0.1 1.1	-6.4 1.5	-5.3 1.6	
B	10	Copeland et al.		0.6 1.3	4.0 8.1	1.0 1.1	1.9 2.2	-6.7 1.2		1.2 2.8	1.3 2.5	1.1 1.8	
	11	Robinson-Bowsher		0 2.0	0 3.2	0 1.6	0 1.7	0 2.1		0 1.5	0 1.4	0 1.5	
	12	Pearsons		1.0 1.8	-0.7 3.7	0.4 1.5	0.1 2.2	1.6 1.4		-0.8 1.7	-0.9 1.7	-0.4 1.6	
	13	Pearsons		2.3 2.8	0.4 4.4	1.5 2.6	0.9 3.1	2.6 2.5		0.4 2.5	0.6 2.8	1.1 2.8	
	14	Hinterkeuser et		3.7 3.8	-0.7 5.3	2.6 3.7	1.4 4.1	3.4 3.5		1.4 3.4	1.9 4.0	2.0 3.9	
	15	Ollerhead		4.9 3.5	-4.4 5.0	1.9 3.5	0.6 3.5	7.0 3.7		-1.8 3.1	-2.1 3.5	-0.6 3.4	
	16	Kryter		3.4 2.9	8.9 6.0	4.0 2.8	4.9 3.3	1.2 1.7		3.9 2.2	4.4 2.5	3.9 2.2	
	17	Kryter		5.1 1.4	9.0 4.8	3.5 0.6	3.9 1.0	2.7 1.2		4.0 1.0	3.7 1.0	3.7 0.7	
	18	Kryter-Pearsons		0.6 3.3	-1.9 7.0	-1.6 1.9	-1.8 2.3	0.2 1.5		-2.0 2.8	-1.5 3.1	-1.3 3.0	
	19	Kryter-Pearsons		0.2 1.5	-1.8 5.4	-1.0 2.5	-1.3 2.6	0.2 2.2		0.2 2.2	-0.9 1.8	-1.0 1.9	
	20	Kryter-Pearsons		2.8 1.5	11.8 0.7	1.6 2.5	3.1 2.4	-0.3 2.2		3.9 1.2	3.6 1.4	2.7 1.6	
	21	Kryter-Pearsons		10.7 2.0	8.7 6.1	4.6 2.4	4.2 2.4	9.3 2.3		4.3 2.0	2.2 2.6	2.5 2.5	
	22	Hecker-Kryter		3.3 2.3	2.2 3.6	-0.8 2.1	-0.9 2.0	2.1 2.1		-3.0 1.8	-3.8 1.6	-3.2 1.6	
	23	Kryter et al.		4.0 2.4	5.4 5.1	1.9 1.9	2.1 2.1	1.8 1.3		2.3 1.9	1.5 1.7	1.5 1.7	
24	Kryter et al.		-1.2 3.3	1.9 5.6	0.1 4.0	1.0 3.8	-0.7 3.6		1.3 4.2	1.8 4.0	2.9 3.9		
C	25	Pearsons	-5.0 7.0	-3.5 4.0		-3.0 4.0				-9.5 5.0	-5.5 5.0		
	26	Wells	-2.5 7.5	2.0 6.5		2.5 6.5				-1.5 3.5	0 4.0		
	27	Little-Mabry		0.9 4.5						0.6 3.6	-0.5 3.1		
	28	Pearsons-Bennett	-4.0 4.5			-0.9 3.5					-3.5 2.7		
平均	A 分類		-12.9 3.0	-8.6 3.1					3.6 1.8	-1.7 1.9	-1.8 2.0		
	B 分類		3.0 2.4	3.1 4.9	1.4 2.3	1.4 2.6	1.7 2.2		1.1 2.3	0.8 2.4	1.1 2.3		
	C 分類	-3.8 6.3	-0.2 5.0		-0.5 4.7				-3.5 4.0	-2.4 3.7			

の比較表

(各欄の左の数値は平均誤差を, 右の数値は誤差の標準偏差を示す。)

III						IV		V				備 考	
11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22		
LLt (F)	LLt (KP)	PNLt (F)	PNLt (KP)	PNLmt (F)	PNLmt (KP)	IPNL ₁₀	IPNL ₂₀	EPNL (F ₁₀)	EPNL (F ₂₀)	EPNL (KP ₁₀)	EPNL (KP ₂₀)		
												LL(S)の1~7はMark II, 8以下はMark VIによる。数値の差が僅少であるので統一した。	
		-1.8 0.8	1.3 2.5	2.1 1.1	1.1 1.8							Robinson-Bowsherの実験においては実験音のすべてが相互に比較されたので, 平均誤差は0となる。	
		0 2.5	0 1.0	0 2.6	0 1.2								
		-0.4 1.8	-1.3 1.7	0.1 1.8	-0.9 1.5								
		-0.4 3.0	0.2 2.7	0.1 3.0	0.7 2.8								
		2.2 4.2	1.9 4.0	2.4 4.0	2.0 3.9								
		2.5 3.9	-2.5 3.5	4.0 3.8	-1.1 3.4								
		4.0 2.7	4.4 2.5	3.6 2.3	3.9 2.2								
		4.0 2.0	3.7 1.0	4.0 1.7	3.7 0.7								
		-2.4 2.3	-1.5 3.1	-2.2 2.2	-1.3 3.0								
		-1.3 3.2	-1.3 2.0	-1.0 3.2	-1.0 1.9								
		3.8 2.7	3.6 1.4	2.9 2.9	2.7 1.6								
		4.2 1.5	1.6 3.2	4.5 1.7	2.0 3.2								
		1.2 1.1	-5.0 1.7	1.7 1.1	-4.5 1.9								
		-1.9 1.2	-3.7 2.3	-1.9 1.7	-3.9 3.0								
		2.5 3.3	3.2 4.4	2.7 3.3	2.9 4.3								
			-4.5 4.0					-4.0 3.5				25, 26, 28は関連図表からの筆者の計算による。	
			0.5 4.5					1.5 4.5					
0.6 1.5	1.0 1.8	0.9 2.0	1.6 2.1					3.2 2.2	3.8 3.8				
		-1.3 2.2	-0.8 3.0					-2.5 2.5	-2.6 2.9	-0.4 2.1	-0.8 2.1	-0.9 3.0	-1.5 4.0
		1.2 2.4	0.3 2.5	1.6 2.4	0.5 2.4								
0.6 1.5	1.0 1.8	-0.2 2.1	-0.8 3.4					-2.5 2.5	-2.6 2.9	-0.4 2.1	1.5 3.0	-0.9 3.0	-1.5 4.0

正特性にもとづいた評価法である^{D)}。分類 II は騒音の周波数特性をやかましさを評価に組織的にとり入れる目的で提案された基礎騒音評価法である^{E)}。これらの提案を基礎騒音評価法と呼ぶ理由は、これらに純音成分と継続時間の補正が加えられて、より複雑な騒音の評価が可能になるからであり、分類 III は純音補正を行なったもの、分類 IV は継続時間の補正を行なったもの、分類 V は純音と継続時間の双方の補正を行なったものである。各評価法の概略と、その詳細を知るための文献番号は表-4 の該当欄に記入してある。

4.2 比較の方法

一般に騒音評価法の有効性は、被験者により同一のやかましさと判断された一対の騒音のそれぞれを当該評価法にもとづいて評価した2つの計算値間の誤差にもとづいて検討する。一対比較法及び調整法による実験に際しては、概ね物理的特性の単純な騒音を基準音とし、研究目標としている特殊特性をもつ騒音を比較音として実験を行なうが、この場合誤差は(比較音のレベル-基準音のレベル)であらわされる。しかし、一連の実験で求められた多数の誤差の代表値を得るためにこれらを平均すると、+-の消し合いがあるばかりでなく、基準音の性質により一斉に偏りを示すことが考えられるから、この値、即ち平均誤差(mean difference)は有効性検討の最良の指標とはならない。一方、比較音と基準音の計算値間に誤差があっても、それが常に一定値であれば、これを考慮に入れてやかましさを正しい評価が可能になるわけであり、この点から見て誤差のばらつきのレンジや標準偏差等を考察の指標とすることが出来る。多くの研究者はここで誤差の標準偏差を最良の指標としている。ここでは誤差の標準偏差と平均誤差の双方を指標として各種評価法の考察をする^{F), G)}。

表-5 は既往の各国研究者による各種評価法の検証及び比較を目的とした実験的研究の一覧表である。分類 A は一般騒音を対象とした実験で主として1950年代後半に騒音計の各種聴感補正特性と LL(z), LL(s), PNL の比較を行なったものである。実験の精度はその後のものに比して劣るが、一般的騒音についての各種評価法の有効性の概要を明らかにしている。分類 B は航空機騒音、特にジェット機騒音を主対象とした実験で、1960年代全般にわたって行なわれている。ジェット機騒音中の純音成分の効果の評価に主たる関心が置かれていて、比較の対

D) 騒音計の聴感補正特性 A, B, C についての ASA の sound level meter, IEC の ordinary sound level meter, JIS の指示騒音計の規格はほぼ同一水準である⁵⁵⁾。又、 D_1L は NL と等しく、 D_2L は Kryter¹⁵⁾、 D_3L は Young-Peterson の私的提案によるものである。なお、B 特性はやかましさを評価法として他に劣ることが広く認められているので、比較の対象から除外している。

E) LL(z), LL(s) はラウドネスの評価のための提案であるが、1.3 節で述べた理由によりここに加える。

F) Kryter¹⁾によれば、騒音評価法の比較には計算値と実験値の相関(ピアソンの相関係数及びスピアマンの相関係数)を用いるものと、誤差及びその標準偏差を用いるものがある。公表された実験データから直接又は間接的に数値を得る本編の方法によれば、前者に比し後者のデータが圧倒的に入手しやすかったために、ここでは後者を採用した。

G) 同一のやかましさと判断された2音間の計算値の誤差は、1) 実験音の種類、2) 被験者の類型、3) 実験方法の種類、4) 実験音場の音響特性等によって同一の評価法によっても異なることが考えられるので、考察にあたってはこれらの点の検討が必要となる。

象も分類 A のもののほかに純音補正法が加えられている。分類 C は最近の Pearsons-Wells, Little-Mabry, 及び Pearsons-Bennett の精緻な比較研究である。実験音は複雑な人工構成音が主であり、実験方法及び実験結果の統計的処理法も十分に吟味されているので信頼性が高い。

4.3 各種評価法の比較

表-6 は 4.1 節で述べた 5 分類 22 種の騒音評価法を 4.2 節で述べた 3 分類 28 種の実験によって比較検証した実験結果の平均誤差と誤差の標準偏差の一覧表である。数値は表-5 所載の文献より直接得たものが主であるが、一部関連図表より筆者の計算したものも含まれている。以下これを基礎数値表として実験の分類毎にグラフ化して考察を行なう。

図-5 は分類 A の 9 つの実験にもとづいた各種騒音評価法の有効性の比較図で、9 つの実験のおのおのの平均誤差と誤差の標準偏差の分布をそれらのレンジと平均値を明らかにして図示してある。これにより特殊な周波数特性や時特性をもたない一般的騒音について以下のことが明らかになる。

- 1) 分類 I の評価法に比し分類 II の評価法が優れている。
- 2) 分類 I の中では、AL が CL よりわずかながら良好である。
- 3) 分類 II については、LL (z), LL (s), PNL 共に良好で甲乙はつけがたい。

なお LL (s) と PNL は予想に反してほとんど差違が認められないが、これは両者の唯一の相違点である等属性曲線の高周波帯域に実験音のエネルギーが集中していないことによると考えられる。

図-6 は分類 B の 15 の実験にもとづいた 12 の評価法の有効性比較図である。ジェット機

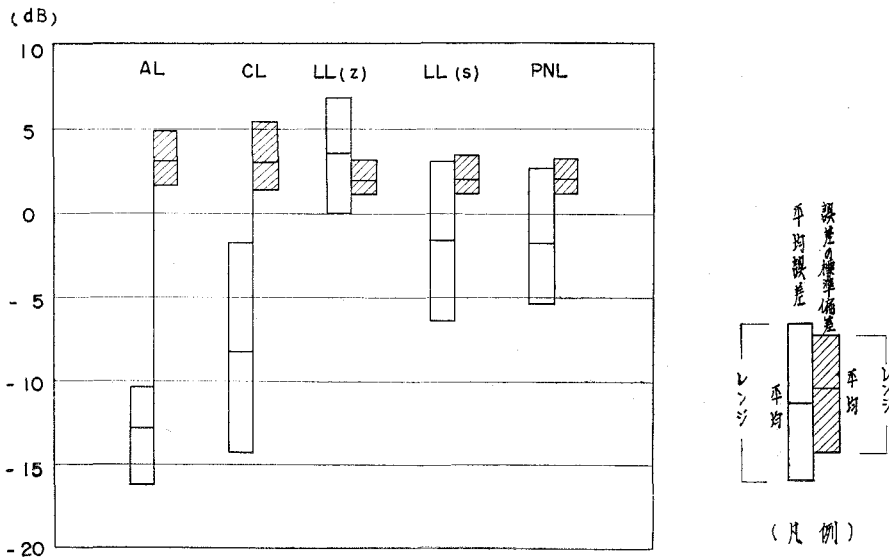


図-5 各種評価法の比較 (分類 A)

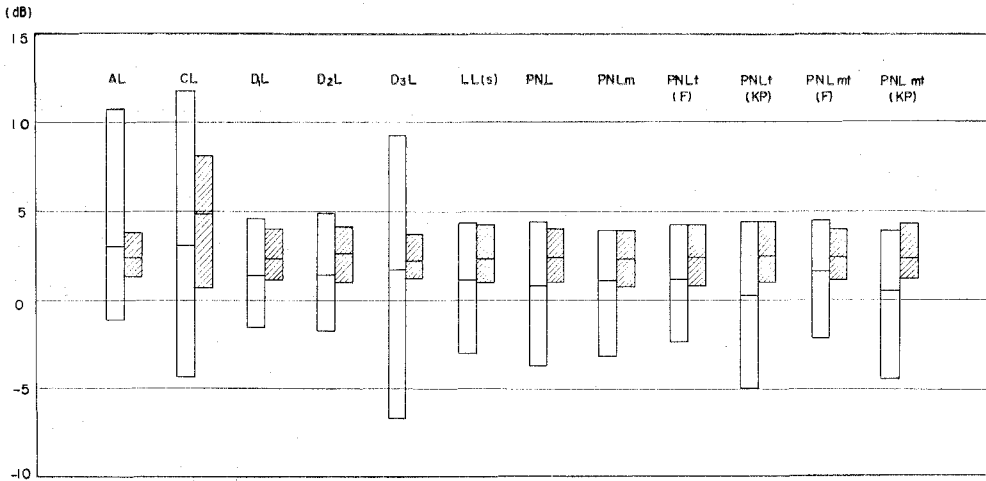


図-6 各種評価法の比較 (分類 B)

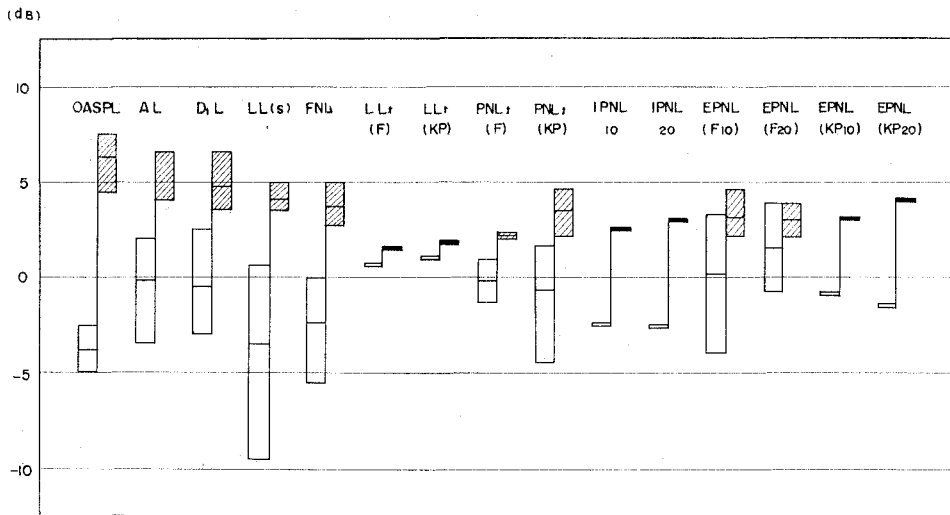


図-7 各種評価法の比較 (分類 C)

騒音を主とした航空機騒音について以下のことが明らかになる。

- 1) 分類 I の評価法に比し分類 II, 分類 III の評価法が優れている。
- 2) 分類 I の中でも D₁L, D₂L は分類 II, 分類 III と同程度に優れている。AL, D₃L は標準偏差は小さいが平均誤差のばらつきがはなはだしい。CL は明らかに悪い。
- 3) 分類 II についてはすべての評価法が良好でほぼ同様の傾向を示す。
- 4) 分類 III については、同様にすべての評価法が良好であるが、PNLmt (F) がわずかに他に優れている。
- 5) 純音補正法の効果は明瞭でなく、純音補正をしたことにより評価が改善されたと

いう事実を認めることは困難である。しかし、FAA の補正法は Kryter-Pearsons の補正法よりわずかながら優れているといえる。

航空機騒音の評価法としては、 D_1L 、 D_2L 、 $LL(s)$ 、 PNL 、 $PNLm$ 、 $PNLt(F)$ 、 $PNLmt(F)$ 、 $PNLmt(KP)$ がほぼ同様の程度に有効と考えられる。しかし評価の精度のみならず計算の容易さをも考慮に入れば、 D_1L 、 PNL が特に良好であるといえよう。多くの研究者が AL の簡便性と優秀性を指摘しているが、この検証の範囲では平均誤差のばらつきが大きく、 AL を評価するためにはこの点の再吟味が必要と考えられる。

図-7 は純音成分を含めた複雑な周波数特性をもつ人工構成音を主たる実験音とした4つの最近の実験による各種騒音評価法の比較図である。実験方法や統計的処理法の面で最も信頼の出来るデータであるがこれにより以下のことが明らかになる。

- 1) 分類 I の評価法は悪く、分類 III の評価法が優れている。
- 2) 純音補正法の効果が明瞭である。とりわけ FAA の補正法が Kryter-Pearsons の補正法より優れている。 $LLt(F)$ が一番良好である。
- 3) 継続時間の補正について見ると、 $IPNL$ は PNL を改善していることがわかるが、その効果は純音補正法の効果には及ばない。又、 $IPNL_{10}$ は $IPNL_{20}$ よりわずかに優れている。
- 4) 純音と継続時間の双方の補正を加えた $EPNL$ はあまり PNL を改善していない。しかし、FAA の純音補正法が Kryter-Pearsons の方法よりやや優れていることと、 -10 dB の継続時間補正が -20 dB よりやや優れていることがここでも明らかである。

分類 C の実験全般を通して見ると、 $LLt(F)$ 、 $LLt(KP)$ 、 $PNLt(F)$ が特に優れている。しかし、 $IPNL$ 、 $EPNL$ の PNL 補正効果は顕著ではなく、計算の複雑さを考えれば期待するほど有効であるとはいえない。これは前章で見た通り、主として騒音のやかましさを時間的積分効果の研究が未だ充分でないことに起因していると考えられる。

4.4 騒音のやかましさを評価法の適用についての試案

前節までの考察を通じて、各種評価法の精度と適用可能範囲の要が明らかになった。表-7 はこの結果にもとづいて選択した最適評価法とその予想される精度についての試案である。以下この試案の成立根拠と使用上留意すべき点につき述べる。

前節までの考察から、騒音のやかましさを評価法は対象騒音の種類によって選択すべきことが明白になった。ここでは既往の実験的研究においてとりあげられた騒音をその周波数特性と時特性の組み合わせによって大別した結果、5 種の分類を得た。

これらの 5 種の騒音に適する評価法の中で、1) 誤差の標準偏差を主にし平均誤差を従にして比較して最も精度の良いものを選び、更に、2) ほぼ同一程度のものが複数ある場合は計算方

表-7 騒音のやかましさを最適評価法とその精度(試案)

対象騒音の種類		最適評価法				準最適評価法
		略称	予想される平均誤差	予想される誤差の標準偏差	基礎実験の内容	
一般騒音	純音成分を含まず、時特性の単純な騒音	LL (S)	-2.0 ± 4.0	2.0 ± 1.0 (phon)	表-1	LL (Z) D ₁ L D ₂ L
		PNL	-2.0 ± 3.0	2.0 ± 1.5 (PN dB)	表-1	
航空機騒音	中程度の純音成分を含む騒音	D ₁ L	1.5 ± 3.0	2.0 ± 1.5 (dB)	—	D ₂ L D ₂ L LL (S)
		PNL	1.0 ± 3.5	2.5 ± 1.5 (PN dB)	表-1	
特殊騒音	複雑な純音成分を含む騒音	LLt (F)	0.5 ± 4.0	* 2.5 (phon)	表-1, 表-2	LLt (KP) PNLt (KP)
		PNLt (F)	0 ± 4.0	* 2.5 (PN dB)	表-1, 表-2	
	複雑な時特性をもつ騒音	IPNL ¹⁰	-2.5 ± 5.0	* 2.5 (IPN dB)	表-1 表-1	PNL
	複雑な周波数特性と時特性をもつ騒音	EPNL (F ₁₀)	-0.5 ± 4.0	* 2.5 (EPN dB)	表-1 表-2 表-3	LLt (F) LLt (KP) PNLt (F)

* 特殊騒音については実験数が少ないため標準偏差の範囲は不明である。

法の単純なものを選び、これを最適評価法とした。表にはこれに加えて最適評価法に準ずるものも注記した。

最適評価法の精度については「予想される平均誤差」と「予想される誤差の標準偏差」の2欄を設けた。これらの数値は表-6の該当数値を基礎にして計算し、これに全体を通覧した上で若干の補正を加えて決定した¹¹⁾。これらの数値は実験方法全般にわたって最新の実験のレベルの精度がなければ得られないことは自明であり、このためには以下の注意が肝要である。

- 1) 被験者は十分スクリーンされていること。
- 2) 被験者の数、又は、実験回数が充分あること。
- 3) 実験音、実験室の音響性状等の実験条件が均一化していること。
- 4) 全部の被験者へのインストラクションが一定であること。
- 5) 実験結果の統計的処理が正しいこと。

更に、各種の評価法は第2章、第3章で見た如く、限定された基礎実験の結果にもとづいて提案されているから、その基礎実験が実施された実験条件の範囲内でのみ所期の精度が期待

H) 計算は以下の方法で行なった。

- a) 一般騒音、航空機騒音については、表-5の分類A、分類Bの該当数値の算術平均値に標準偏差の1.5倍を±した。数値が正規分布している場合には、99.74%の数値がこの範囲に含まれる。
- b) 特殊騒音については該当実験数が少ないために上記の方法は無意味であるから、もっとも精度の期待出来るPearsons-Bennettの実験値をもとにして数値の範囲を定めた。

基礎実験の精度のばらつきや正規分布の仮定等を考えると、以上の計算値をそのまま採用することには無理がある。そこで、0.5 dB単位で数値を丸め、前後の関係を見て若干の補正を加えた結果、表-7を得た。これはあくまで現段階における試案であり、今後多数の実験を行なって適用範囲と精度規定を明確にしなければならない。

出来るわけで、評価法の選択にあたっては、必ず当該評価法の基礎実験をふりかえって見ることが肝要であろう。

本研究を行なうにあたっては、京都大学教授堀江悟郎先生のご指導とご激励をいただいた。ここに記して深く感謝の意を表します。 (昭和47年5月11日受理)

参 考 文 献

A) 総 論

- 1) Kryter, K. D.: The Effects of Noise on Man, New York, 1970.
- 2) Zonderland, P. ed.: Noise 2000, Groningen, 1971.

B) ラウドネス・スケールに関して

- 3) Stevens S. S.: The Measurement of Loudness, J. A. S. A. 27 (1955).
- 4) Stevens, S. S.: The Calculations of the Loudness of Complex Noise, J. A. S. A. 28 (1956).
- 5) Stevens, S. S.: Calculating Loudness, Noise Control 5 (1957).
- 6) Stevens, S. S.: Procedure for Calculating Loudness; Mark VI, J. A. S. A. 33 (1961).
- 7) Stevens, S. S.: Calculation of the Perceived Level in PLdB, J. A. S. A. 88 (1970).
- 8) Stevens, S. S.: Psychophysics and the Measurement of Loudness, Intern. Congr. Acoustics 6 (1968).
- 9) Reese, Kryter, and Stevens: The Relative Annoyance Produced for various Bands of Noise, Harvard U. 1944.
- 10) Zwicker, E.: Ein Verfahren zur Berechnung der Lautstarke, Acustica 10 (1960).

C) ノイジネス・スケールに関して

- 11) Kryter, K. D.: Scaling Human Reactions to the Sound from Aircraft, J. A. S. A. 31 (1959).
- 12) Kryter, K. D.: The Meaning and Measurement of Perceived Noise Level, Noise Control 5 (1960).
- 13) Kryter and Pearsons: Some Effects of Spectral Content and Duration on Perceived Noise Level, J. A. S. A. 35 (1963).
- 14) Kryter and Pearsons: Modifications of Noy Tables, J. A. S. A. 36 (1964).
- 15) Kryter, K. D.: Concepts of Perceived Noisiness, their Implementation and Application, J. A. S. A. 43 (1968).
- 16) Kryter, K. D.: Possible Modifications to Procedures for the Calculation of Perceived Noisiness, NASA Rept. 1969.
- 17) Kryter, K. D.: Methods for Measuring the Loudness & Noisiness of Complex Sounds, NASA Tech. Brief, 1970.
- 18) Pinker, R. A.: Mathematical Formulation of the Noy Tables, J. Sound Vib. 3 (1968).
- 19) Green, D. M.: Exponent in the Power Law and Loudness or Noisiness Calculation, J. A. S. A. 44 (1968).

- 20) Lehmann, R.: Les Methodes de Determination de l'Intensite Subjective des Bruits a Partir de Leur Analyse Spectrale, Applied Acoustics 1 (1969).
- 21) Young and Peterson: On Estimating Noisiness of Aircraft Sounds, J. A. S. A. 45 (1969).
- 22) Pearsons and Bennett: Effects of Temporal and Spectral Combinations on the Judged Noisiness of Aircraft Sounds, J. A. S. A. 49 (1971).
- 23) Wells, R. J.: Possible Modifications in the Computation of Perceived Noise Level, Intern. Congr. Acoustics 6 (1968).
- 24) Wells, R. J.: Recent Research Relative to Perceived Noise Level, J. A. S. A. 42 (1967).
- 25) Wells, R. J.: Computation of Percived Noise Level, J. A. S. A. 46 (1969).
- 26) Wells, R. J.: Calculation of Annoyance Level for Sounds Containing Multiple Pure Tones, 47 (1970).
- 27) Wells, R. J.: Jury Ratings of Complex Aircraft Noise Spectra versus Calculated Ratings, J. A. S. A. 49 (1971).
- 28) Robinson, Bowsher and Copeland: On Judging the Noise from Aircraft in Flight, Acustica 13 (1963).
- 29) Bowsher, Johnson and Robinson: A Further Experiment on Judging the Noisiness of Aircraft in Flight, Acustica 17 (1966).
- 30) Bishop, D. E.: Judgements of the Relative and Absolute Acceptability of Aircraft Noise, J. A. S. A. 40 (1966).
- 31) Wells and Blazier: A Procedure for Computing the Subjective Reaction to Complex Noise from Sound Power Data, Intern. Congr. Acoustics (1962).
- 32) Ollerhead, J. B.: Subjective Evaluation of General Aircraft Noise, FAA. 1968.

D) 各種評価法の比較論

- 33) Pearsons and Wells: Comparison of Objective Measures of Noisiness for Pure Tone and Varying Bandwidth Noise, Intern. Congr. Acoustics (1968).
- 34) Hart, F. D.: Laboratory Facility for Annoyance Rating Studies, J. A. S. A. 45 (1969).
- 35) Green, D. M.: Rating of Noise with Respect to Annoyance, J. A. S. A. 45 (1969).
- 36) Parry, H. J.: Form of Equal-Attribute Contours for Predicting Subjective Response to Noise, J. A. S. A. 46 (1969).
- 37) Ollerhead, J. B.: Scaling Aircraft Noise Perception, J. A. S. A. 50 (1971).
- 38) Little and Mabry: Empirical Comparisons of Calculation Procedures for Estimating Annoyance of Jet Aircraft Flyovers, J. Sound Vib. 10 (1969).
- 39) Mabry, Cohen and Little: Further Study of the Operational Definitions of Loudness Level and Perceived Noise Level, J. A. S. A. 46 (1969).
- 40) Little and Mabry: Is the Perceived Noise Level Calculation Procedure Better Now Than When It Was First Introduced?, J. A. S. A. 46 (1969).

E) 周波数特性に関して

- 41) Little, J. W.: Human Response to Jet Engine Noise, *Noise Control* 7 (1961).
- 42) Kryter and Pearsons: Judged Noisiness of a Band of Random Noise Containing an Audible Pure Tone, *J. A. S. A.* 38 (1965).
- 43) Pearsons, Bishop and Horonjeff: Judged Noisiness of Modulated and Multiple Tones in Broadband Noise, *J. A. S. A.* 45 (1969).
- 44) Sperry, W. C.: *Aircraft Noise Evaluation*, FAA, 1968.

F) 時特性に関して

- 45) Little and Mabry: Sound Duration and its Effects on Judged Annoyance, *J. Sound Vib.* 9 (1969).
- 46) Parry and Stephens: Interpretation and Meaning of Laboratory Determinations of the Effect of Duration on the Judged Acceptability of Noise, *J. A. S. A.* 47 (1970).
- 47) Young, R. W.: Sound Level versus Time for Noise Exposure, *J. A. S. A.* 48 (1970).
- 48) Nixon, von Gierke and Rosinger: Comparative Annoyances of "Approaching" versus "Receding" Sound Sources, *J. A. S. A.* 45 (1969).
- 49) Pearsons, Bennett and Fidel: Study of the Effects of the Doppler Shift on Perceived Noisiness, *J. A. S. A.* 49 (1971).
- 50) Pearsons, K. S.: The Effects of Duration and Background Noise Level on Perceived Noisiness, *Bolt Beranek and Newman*, 1966.

G) その他

- 51) Spieth, W.: Annoyance Threshold Judgements of Bands of Noise, *J. A. S. A.* 28 (1956).
- 52) Bowsher and Robinson: On Scaling the Unpleasantness of Sounds, *Brit. J. Appl. Phys.*, 13 (1962).
- 53) Gösele and Koch: Die Störfähigkeit von Geräuschen verschiedener Frequenzbandbreite, *Acustica* 20 (1968).
- 54) Webster and Lepor: Noise, You Can Get Used To It, *J. A. S. A.* 45 (1969).

H) 邦 書

- 55) 守田 栄: 騒音と騒音防止. オーム社, 1961.
- 56) 電子通信学会: 聴覚と音声. コロナ社, 1966.
- 57) 伊藤 毅: 騒音制御工学. コロナ社, 1969.



クランク室圧縮2サイクル機関の 部分負荷特性について (I)

林 重信・沢 則弘*

On the Partial Load Performance of a Crankcase- Compressed Two-Stroke Cycle Engine (I)

Shigenobu Hayashi and Norihiro Sawa

Abstract

To examine in detail the effect of exhaust pipe system with multi hole typed resonance-chamber or exhaust throttling valve on the delivery ratio, the out put and the thermal efficiency, we carried out some experiments, changing the various factors in such exhaust pipe system.

As a result, it is ascertained that the partial load performance are increased by the exhaust pipe system as mentioned above. This paper treats of the detail results obtained from the experiments.

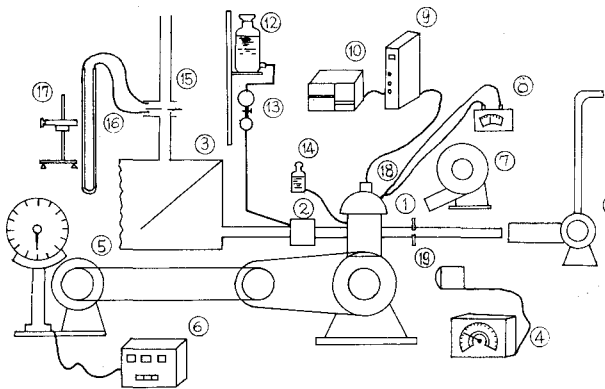
I. ま え が き

車両用機関においては、都市交通の混雑につれて部分負荷運転への要求度が増大し、低速時の機関性能の向上が重要視されるようになった。しかるに、車両用機関として広汎に使用されているクランク室圧縮2サイクル機関では、軽負荷運転時の燃焼状態がとくに悪く、しかも不安定である。また、排気対策上からは希薄混合気で、しかも安定な燃焼が望まれ、その改善が期待されている。さきに我々は、クランク室圧縮2サイクル機関における、軽負荷や無負荷時の燃焼状態を調べ、最大燃焼圧力の頻度分布およびその変動率などにおよぼす混合比、機関回転数、冷却風速および点火位置の影響について報告¹⁾し、その改善対策についての若干例を示した。また、排気中の有害成分として炭化水素(HC)、一酸化炭素(CO)に注目し、その発生量に対する機関速度(N)、空気過剰率(λ)、機関出力(N_e)、燃焼ガス温度(測温プラグ温度)、給気比(K)などの影響について実験的に調べた²⁾。しかるにその後、Nice機関に関連して、燃焼室形状、排気絞り弁がシリンダ内気流や燃焼状態におよぼす影響に関する実験的研究³⁾が進められている。本研究においては、主として機関性能(給気比、機関出力、熱効率など)に注目し、排気絞り弁の寸度や多孔共鳴型消音器の寸度を広範囲に変えて、それらの影響を系統的に解明しようと試みた。その結果を報告する。

* 茨城大学工学部 教授

II. 実験装置および方法

実験装置の概略を 図-1 に示す。供試機関はクランク室圧縮 2 サイクル・ガソリン機関 E-120 でその諸元は表-1 のとおりである。しかし、若干の実験結果については機関 E-50 ($V_h = 50 \text{ cc}$) のものを使用してある。排気絞り弁の開口面積、絞り弁取り付け位置および絞り弁の間隙が機関性能におよぼす影響を調べる目的で、図-2 および表-2 に示すような 3 種類の絞り弁を 2 個ずつ準備した。また、多孔共鳴型消音器の寸法 (入口開口面積、容積)、取り付け位置の影響を明らかにする目的で、図-3 および表-3 に示すような合計 15 種類の多孔共鳴型消音機を準備し、その取り付け位置 (3 種類) を変え、さらに代表的消音器として、吸音材にグラスウールを充填 (3 種類) した場合の効果、その充填量の影響などにつき実験的に解明した。



- ① 供試機関
- ② キャブレター
- ③ サージタンク
- ④ ストロボスコープ
- ⑤ 動力計
- ⑥ 動力計操作器
- ⑦ ブローア
- ⑧ AC 温度計
- ⑨ ひずみ計
- ⑩ ビジグラフ
- ⑪ 送風機
- ⑫ オイルタンク
- ⑬ 燃料計量びん
- ⑭ 潤滑油
- ⑮ オリフィス
- ⑯ マノメータ
- ⑰ 読取顕微鏡
- ⑱ 指圧計
- ⑳ (絞り板)

図-1 実験装置

表-1 機関諸元表 (E-120)

シリンダ 内径×行程	52.0 mmφ×56.0 mm
行程体積	118.9 cc
平均クランク室容積	390.0 cc
圧縮比	7.28:1
クランク室圧縮比	1.3:1
最大出力	8 Ps/7,000 rpm
最大トルク	0.98 kg-m/4,000 rpm
点火時期	24° (BTDC)
ポート タイミング	{ 掃気孔 58° (BDC) 排気孔 76°45' (BDC)
一次減速比	3.13
変速比	I: 2.91 II: 1.87 III: 1.39 IV: 1.10

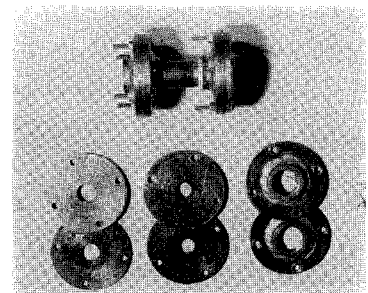


図-2 供試絞り弁

表-2 排気絞り弁寸法

絞り弁 開口径	12.5 φ	15.2 φ	18.0 φ	$f_e = 3.8 \text{ cm}^2$
開口面積比	0.323	0.477	0.671	$t = 6.0 \text{ mm}$

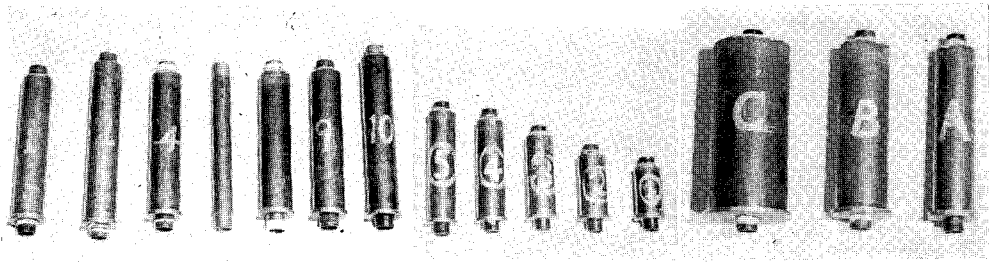
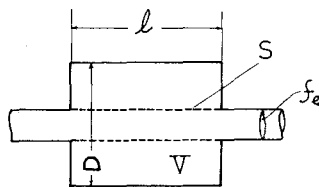


図-3 供試穿孔共鳴型消音器

表-3 供試穿孔共鳴型消音器



	附加容積番 号	記					号				
		D (ϕ cm)	l (cm)	V (cm^3)	S (cm^2)	S/f_e	n	n'	n/n'	P (mm)	V/V_h
附加容積パイプ I	No. 1	3.73	19.6	214.1	3.66	0.85	117	8	15	1.3	1.8
	2	3.73	19.6	214.1	7.54	1.75	240	4	30	6.5	1.8
	4	3.73	19.6	214.1	1.83	0.43	58	4	15	1.3	1.8
	6	3.73	19.6	214.1	0	0	0	0	0	0	0
	8	3.73	19.6	214.1	14.55	3.41	467	10	35	5.6	1.8
	9	3.73	19.6	214.1	21.98	5.11	700	20	35	5.6	1.8
	10	3.73	19.6	214.1	29.3	6.81	930	20	47	4.2	1.8
附加容積パイプ II	No. ①	3.73	5.77	63.0	2.01	0.47	64	8	8	8.4	0.53
	②	3.73	8.26	90.21	2.76	0.64	88	8	11	8.0	0.757
	③	3.73	11.07	120.9	3.77	0.88	120	8	15	7.7	1.01
	④	3.73	14.15	154.5	11.43	2.66	364	14	26	5.6	1.30
	⑤	3.73	15.72	171.7	24.40	5.67	777	21	37	4.4	1.44
附加容積パイプ III	No. A	4.22	19.6	274.0	11.05	2.57	352	16	22	8.9	2.28
	B	5.41	19.6	450.3	11.05	2.57	352	16	22	8.9	3.78
	C	8.07	19.6	100.2	11.05	2.57	16	16	22	8.9	8.56

実験は、いずれの場合も気化器開度を 1/4 に固定し、動力計操作器 ⑥ の調整により機関回転数 $N=5,500$ rpm より 500 rpm おきに 500 rpm まで 9 段階に変化させ、それぞれの機関回転数 (ストロボ回転計 ④ で測定) において定常状態になるのを待って、吸込み空気量 (丸型ノズル ⑮、マンオメーター ⑯) 制動トルク (渦流型電気動力計 ⑤)、燃料流量 (流量計 ⑬) 等を計測し、シリンダ内燃焼圧力は抵抗線歪計 ⑨ で電磁オシロ ⑩ に記録させた。

これらから制動馬力 (N_e), 燃料消費率 (b_e), 正味熱効率 (η_e), シリンダ内最高圧力 (P_m) などを計算した。

III. 実験結果および考察

III-1 排気絞り弁の影響

III-1-1 絞り弁開口面積 (f_n)

1) 気化器開度 4/4 の場合

排気管開口端に絞り弁を取り付けると, 図-4 に示すように給気比曲線の最大値を与える機関回転数は, 給気管系に絞り弁を挿入した場合と異なり, 弁開口面積 (f_n) に関係なくほぼ一定である。なお, 給気比 (K) の値は開口面積比 (f_n/f_e) に比例して順次低下する。しかし低速回転領域においてはその影響は小さい。かかる場合の排気管内変動圧力は開口面積比 (f_n/f_e) が小さくなるにつれて, その排気吹き出し負圧波が減少しており, いわゆる排気管効果を抑制することがわかる。さらに面積比が小さく ($f_n/f_e < 0.52$) になると排気吹き出し正圧波も減衰する

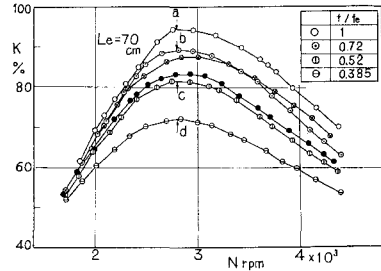
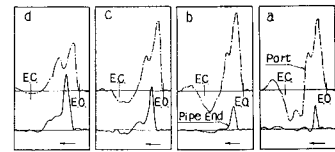


図-4 排気絞り弁面積と給気比 (C-4/4, E-50)

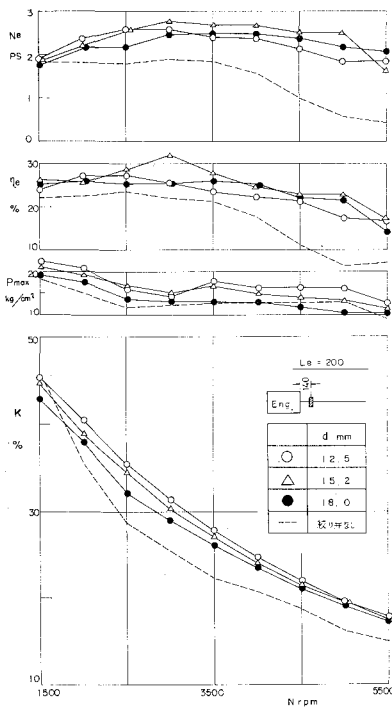


図-5 排気絞り弁と機関性能 ($L_e=200$, 機側側)

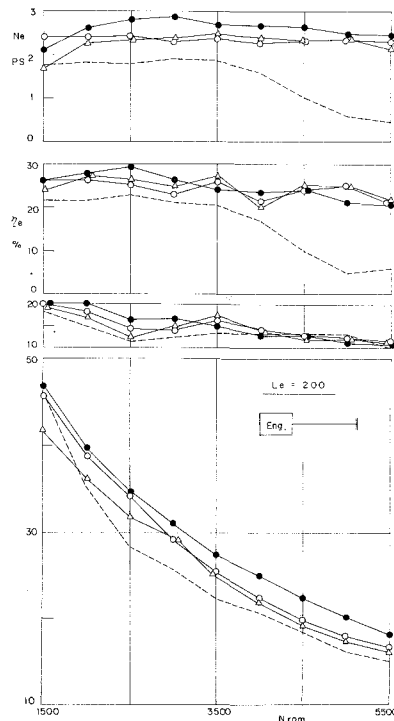


図-6 排気絞り弁と機関性能 ($L_e=200$, 開口端絞り弁)

ようになる。したがって、排気管系の等価管長が十分に長いと、高速回転のため排気孔開口期間全域に正圧波が重畳するような運転状態においては、排気管系を絞ることによって正圧波が減衰するので逆に給気比が向上するという現象が認められるものと推察される。

2) 気化器開度 1/4 の場合

気化器開度 1/4 の状態で、3種類の排気絞り弁(穴あき板)を機関側および開口端側に挿入した場合の実験結果を図-5、図-6および図-7に示す。実験装置上、給気管系が比較的長いので、高速になるほど給気比は順次低下しているが、前節で予想したように排気絞り弁を用いることによって、本実験の全回転範囲にわたって給気比の増加が認められる。

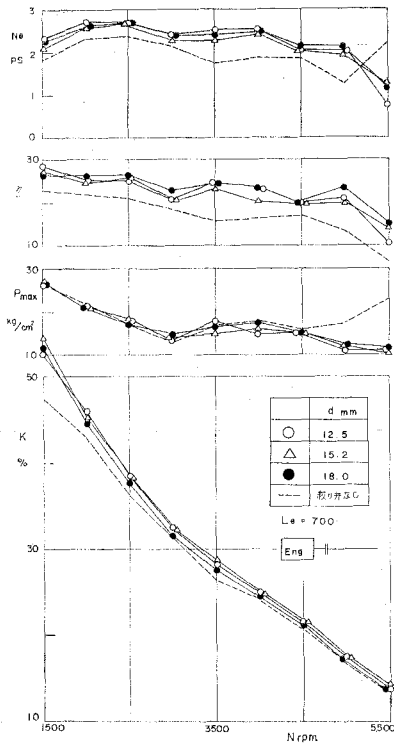


図-7 排気絞り弁と機関性能 (Le=700, 機関側)

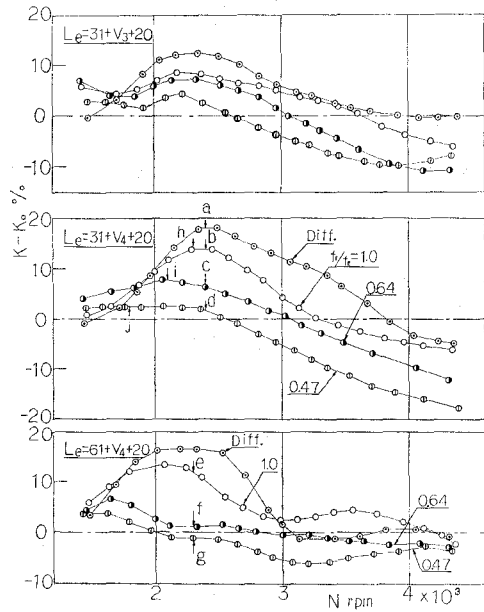


図-8 尾管断面積と給気比増加 (E-50)

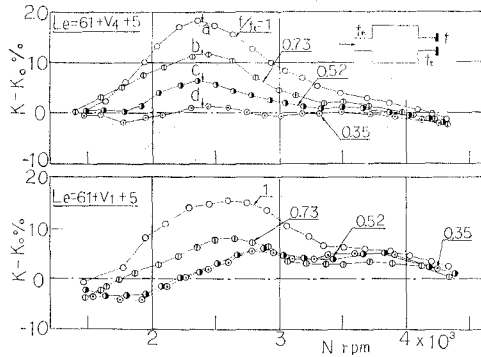


図-9 開口端絞り弁と給気増加 (E-50)

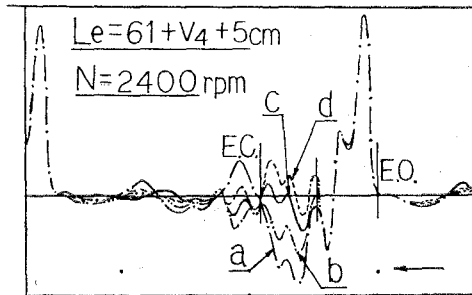


図-10 オンログラム (f/f0 変化)

しかし、排気絞り弁が機関側（圧力振動の節）に近づくにつれて、開口面積の小さい絞り弁の方が望ましい事がわかる。また、かかる効果も排気管が非常に長い場合には期待薄となる。このような、排気絞り弁の使用は一方において、掃気過程における新気の吹き抜けを抑制し、

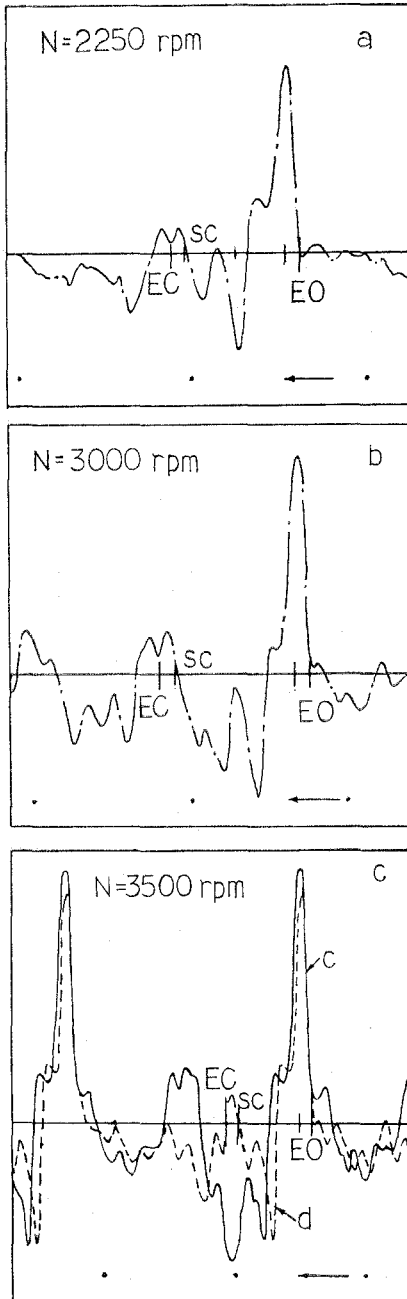


図-11 オンログラム (E-50, C-4/4)

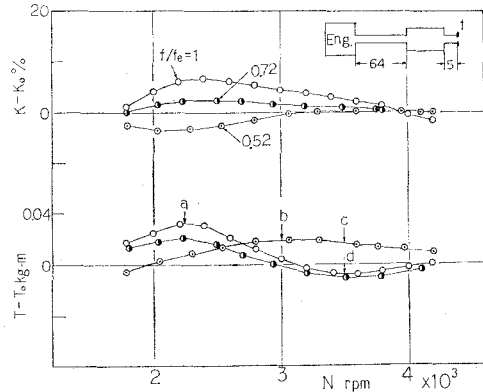


図-12 開口端絞り弁と給気比、機関トルクの増加 (E-50, C-4/4)

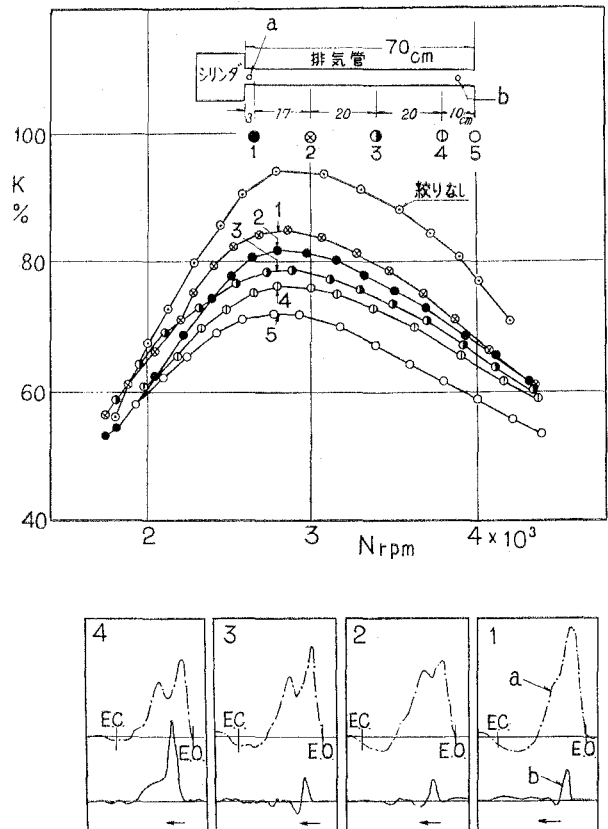


図-13 排気絞り弁の位置と給気比 (E-50, C-4/4)

掃気孔閉後の排気過程における背圧の増加をもたらし、シリンダ内充填比の向上を招くものと考えられる。供試機の出力は、気化器開度1/4の場合1~2馬力の範囲にあるが、排気絞り弁を取り付けると上述の現象は直接機関出力 (N_e) 約1馬力程度の増加を招き、したがって5~10%の熱効率 (η_e) の増加をもたらされる。

3) 拡張室型排気管系の場合

拡張室型排気管系において、尾管の長さを一定にし、その断面積を変えた場合の実験結果を図-8に、尾管開口端に各種の絞り板を取り付けた場合の実験結果を図-9に示した。さらに図-9の記号 a, b, ... に対応する排気孔直後の管内圧力変動を図-10に示す。一般に、排気吹き出し負圧波は開口端断面積が小さくなるほど減衰し、 $f_n/f_t=0.35$ ともなると、排気過程後期に正圧波の到来が認められる。このため、掃排気孔期間が十分な低速回転や、掃排気期間の全域が排気吹き出し正圧波で覆われる高速回転においては、むしろ給気比が増加する傾向さえ認められる。かかる場合、シリンダ内充填比はかなり改善されることと、排気温度の上昇にもとづく圧力伝播速度の増加のため図-11のオシログラムに示すように、排気管系の等価管長が短縮することになる。このため機関トルクは、高速回転領域にて絞り弁を使用しない場合よりも高くなっている (図-12)。このように運転条件に応じて最適の絞り弁開口面積を選択することによって、機関の出力増加が可能であることがわかる。

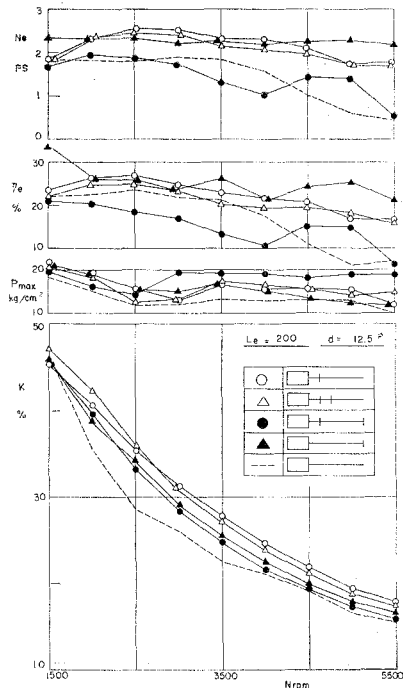


図-14 排気絞り弁位置と機関性能 ($L_e=200$, $d=12.5\phi$)

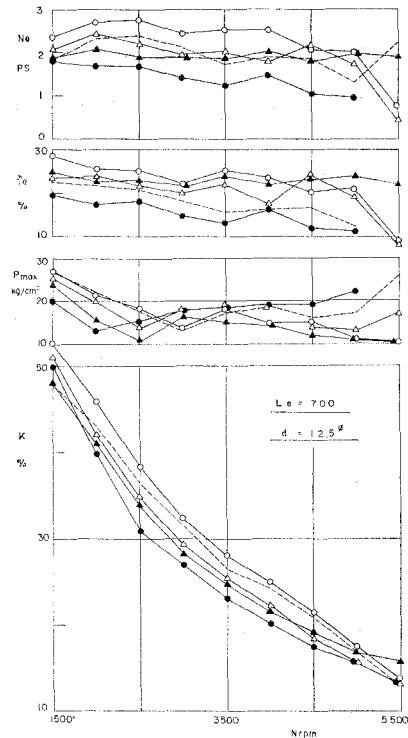


図-15 排気絞り弁位置と機関性能 ($L_e=700$, $d=12.5\phi$)

III・1・2 絞り弁取り付け位置および排気管長 (L_e)

気化器開度 4/4 の場合の例を図-13 に示したが、同図によると、排気管系の圧力振動は機関側を節とする基準振動を呈するものと考えられ、排気絞り弁を機関側に挿入するほど給気比は増加している。気化器開度 1/4 の場合も同様と思われるので、絞り弁を挿入する位置によってその影響度が異なる筈である。例えば、絞り弁 $d=12.5\phi$ の場合、いずれも ($L_e=200$ および $L_e=700$ mm)、絞り弁を機関側に設置するほど給気比が増加し(図-14, 図-15)、したがって機関出力 (N_e) や熱効率 (η_e) も向上している。しかも一般に排気管が長い場合 ($L_e=700$ mm) の方が顕著な影響が示されている。しかし、 $N=4,500$ rpm 以上になると逆に開口端に絞り弁を設ける方がよいようである。なお、絞り弁 $d=18$ mm ϕ の場合には(図-16) 逆に開口端に取り付けた方が給気比はたかくなるが、機関出力や熱効率は機関側に設置した場合とほとんど変わらない。

しかし、機関側と開口端に二重に絞り弁を取り付けた場合 (●印) を除いては絞り弁により機関出力の著しい向上を招いていることがわかる。次に図-17 に排気管長 $L_e=700$ mm と $L_e=200$ mm ($d=12.5\phi$, 機関側) の場合を比較しているが、 $L_e=700$ mm の方は、給気比の増加がほとんど認められないにもかかわらず、機関出力の増加は $L_e=200$ mm の場合に匹敵する

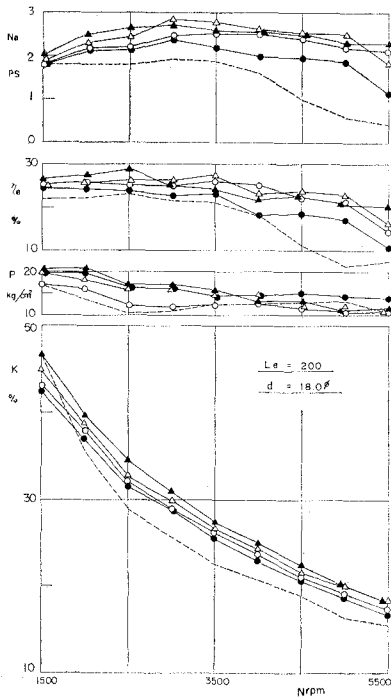


図-16 排気絞り弁位置と機関性能 ($L_e=200$, $d=18.0\phi$)

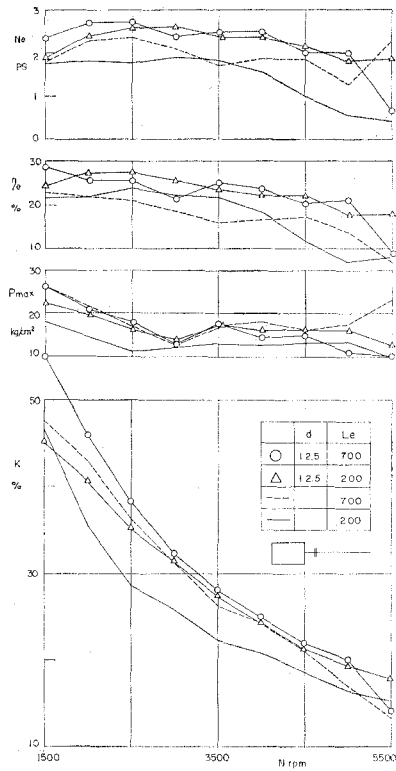


図-17 排気管長と機関性能 ($L_e=200$, 700 , $d=12.5\phi$)

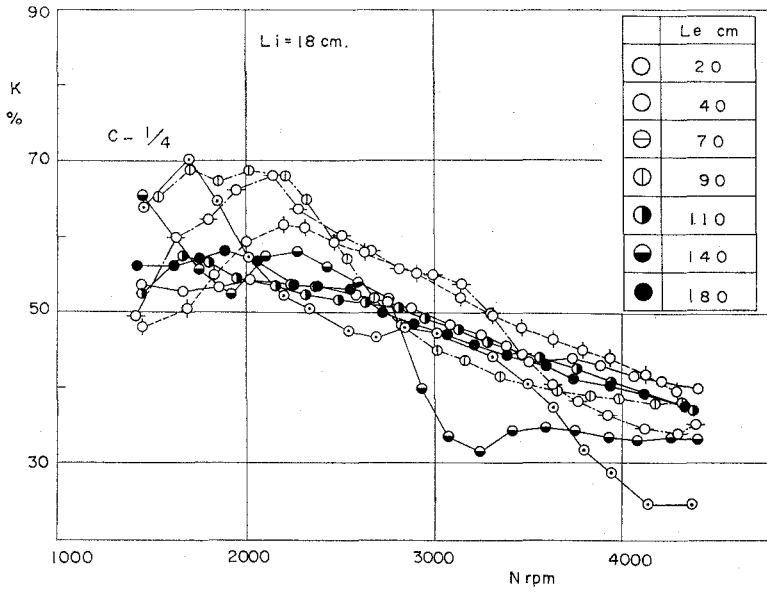


図-18 排気管効果 (E-50, C-1/4)

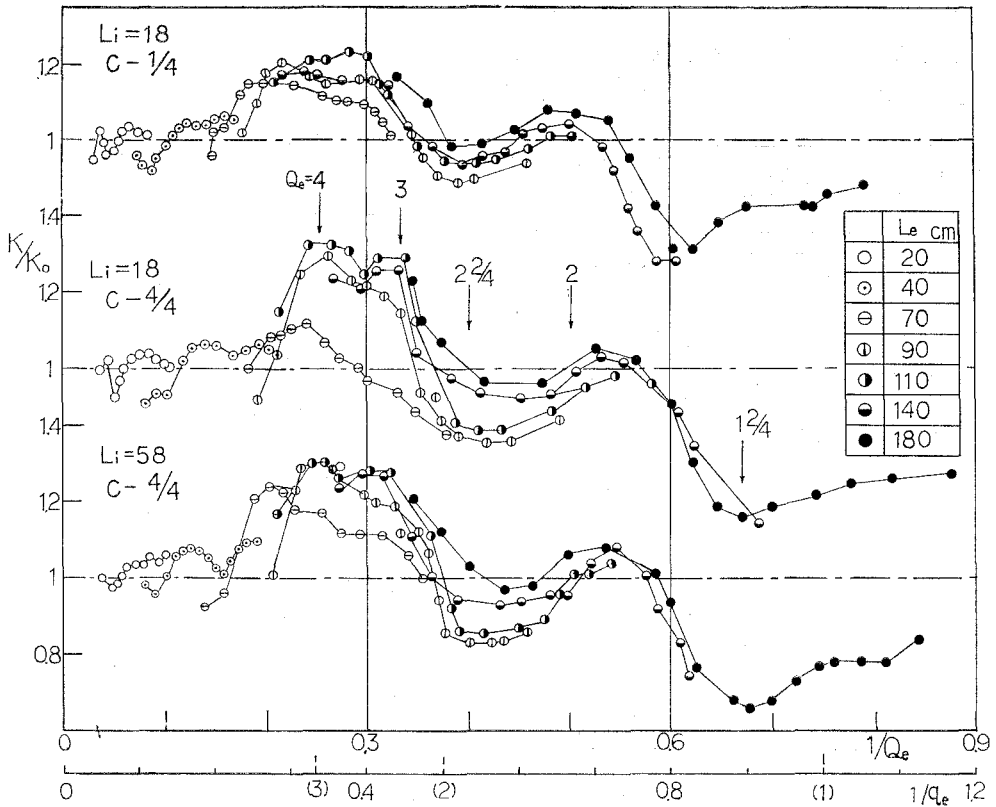


図-19 $K/K_0 \sim 1/Q_e$ 線図

ほどの効果があることを示している。気化器開度を $C-1/4$ に固定し、排気管長 (L_e) を広範囲に変えた場合の実験結果を図-18 に示す。図において、排気管が長くなると最大給気比を与える機関回転数は順次低速側に移行している。これらの結果を排気管を取り付けない場合の給気比 (K_0) との差 ($K-K_0$) または比 (K/K_0) を求め、先に報告した排気吹き出し特性数 $Z_e \left(\equiv \frac{\omega}{a_e} \cdot L_e^* \right)$ または有効脈動次数 $Q_e (= (1+Q_{es}^*/360) q_e)$ で整理してみると、気化器開度 $C-1/4$ の場合でも $Z_e = 0.3 \sim 0.6$ 、 $Q_e = 0.18 \sim 0.35$ (図-19) の範囲で排気管効果による給気比の向上が認められ、その範囲は気化器全開の場合と同じことがわかる。

III・2 多孔共鳴型消音機の影響

III・2・1 消音器の大きさ (拡張室容積)

拡張室入口面積 (s) と排気管断面積 (f_e) との比 (s/f_e) を一定 ($s/f_e = 2.57$) に固定し、代表的排気管系 ($L_e = 0/0, 0/43, 43/0; 0/43 =$ 開口端側管長/機関側管長) について、拡張室容積 (V) を3種類に変えた場合の実験結果を図-20, 図-21, 図-22 に示す。図において、排気管系が比較的短い $L_e = 0/0$ の場合、多孔共鳴型拡張室を取り付けると約2~3%の給気比向上が認められ、これにともなって機関出力および熱効率が增加している。とくに高速回転ほどその増加が顕著である。逆の見方をすると高速回転における出力低下(点線)を拡張室を取り付けることによって、排気管内の脈動波を減衰させ、脈動波による出力低下を抑制しているとも考えられる。しかし、排気管系が長い $L_e = 0/43$ の場合には拡張室を付けても給気比はほとんど変ら

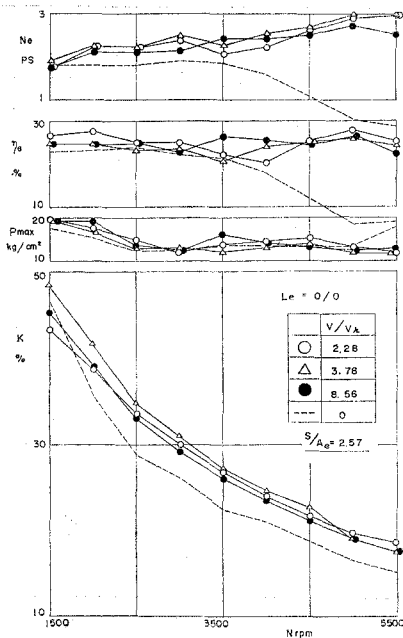


図-20 多孔共鳴型消音器の容積と機関性能 ($L_e = 0/0, s/A_e = 2.57$)

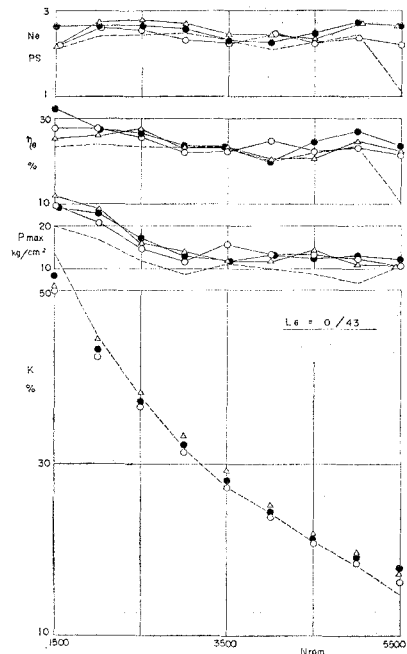


図-21 多孔共鳴型消音器の容積と機関性能 ($L_e = 0/43, s/f_e = 2.57$)

ず、機関出力および熱効率は僅かに向上する程度であり、 $L_e=43/0$ のように吸音器を機関側に取り付けても効果はなく、逆に機関出力は低下ぎみである。なお、多孔共鳴型消音器のオクターブ・バンド減衰値⁴⁾ (ATT) は

$$ATT(db) = 10 \log \left\{ 1 + \frac{s \cdot V}{2f_e^2(l_h + 0.8d_h)} \right\}$$

s : 消音器入口断面積

V : 消音器容積

l_h : パイプ肉厚

d_h : 孔 径

で与えられることは周知の事実であり、拡張室容積 (V) の値は大きいほど望ましいが、軽負荷運転時の機関性能向上の観点からは拡張室容積 (V) をあまり大きくしても意味はない。

III・2・2 拡張室入口面積 (s) の影響

拡張室容積 (V) を一定 ($V/V_h=1.8$) にして、拡張室への入口面積 (s) を $s/f_e=0 \sim 6.81$ の範囲に変えた実験結果の代表例を図-23 および 図-24 に示す。図において、 $L_e=0/0$ の場合、排気管系が比較的短いので、これに多孔共鳴型消音器 ($s/f_e=0.43$) を取り付けると、等価管長が増大し、その結果、排気管効果を助長して給気比は増加する。しかし、入口面積 (s) が大きくなると、等価管長が短縮することになるので、給気比は順次低下している。これに対し、機関出力および熱効率は $s/f_e=3.41$ 附近まで低下せず、最大値を示している。これらは背圧の増加によ

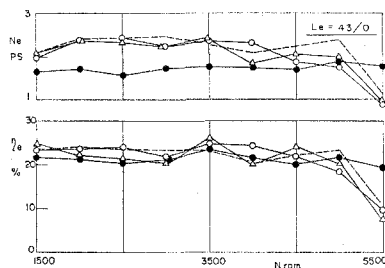


図-22 多孔共鳴型消音器の容積と機関性能 ($L_e=43/0$, $s/f_e=2.57$)

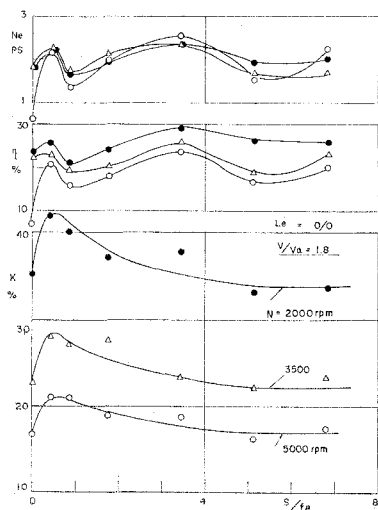


図-23 入口面積と機関性能 ($L_e=0/0$, $V/V_h=1.8$)

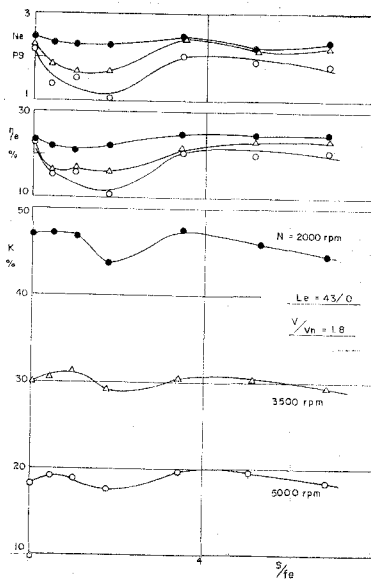


図-24 入口面積と機関性能 ($L_e=43/0$, $V/V_h=1.8$)

るシリンダ内充填比の改善に基因するものと考えられよう。しかし、 $L_e=43/0$ (図-24) のように排気管が比較的長い場合には、多孔共鳴型消音器を取り付けると等価管長が長くなり過ぎるためか給気比はほとんど増加せず、機関出力はむしろ低下する傾向を示している。しかし、開

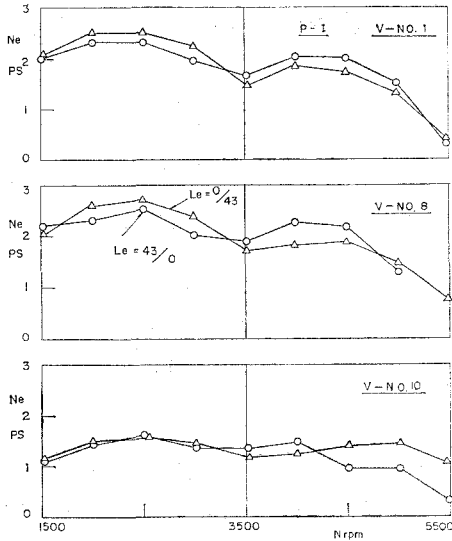


図-25 多孔共鳴型消音器の取り付け位置と機関性能

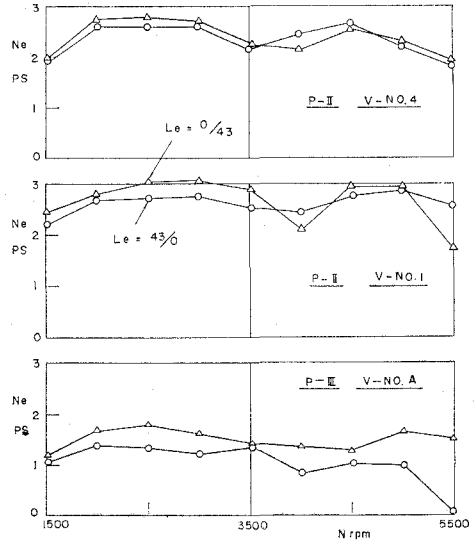


図-26 多孔共鳴型消音器の取り付け位置と機関性能

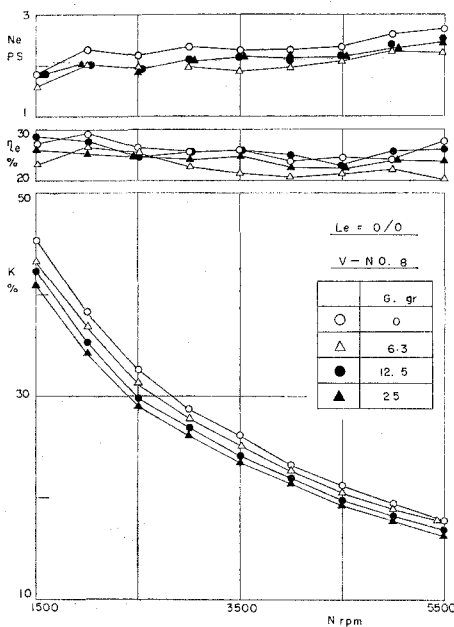


図-27 グラスウール充填量の効果 ($L_e=0/0$, V-No. 8)

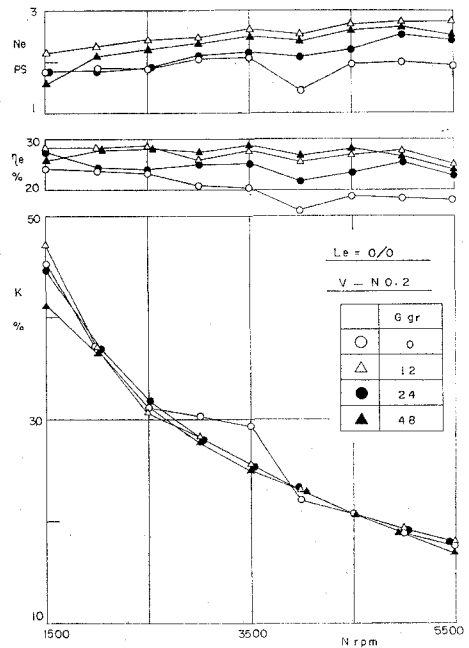


図-28 グラスウール充填量の効果 ($L_e=0/0$, V-No. 8)

口面積が大きくなると、やがて消音器を取り付けない場合の管長に近づくことになるので、このときの機関出力は消音器を取り付けない場合の値に近づく。このように、比較的短い排気管系に多孔共鳴型消音器を取り付けると、機関出力の向上が期待でき、そのとき入口面積 (s) には最適値が存在する。すなわち、排気管系寸度、入口面積 (s) などを考慮した排気管系の等価管長に最適値が存在することがわかる。

III・2・3 取り付け位置 (l_1/l_2) の影響

多孔共鳴型消音器の取り付け位置 (l_1/l_2) を変えると、全長が一定であっても等価管長が変わることはすでに報告した。すなわち、同一の拡張室容積 (V), 入口開口面積 (f_0) を用いた場合、消音器を機関側に近づけるほど等価管長は増大する。このことが給気比曲線や機関出力曲線に影響する筈である。しかし、同時に背圧の増大をもたらすため、結果的には後者の影響が大きく、機関出力は多くの場合低下する傾向を示す。これを 図-25, 図-26 に示す。

III・2・4 吸音材 (グラス・ウール) を充填した場合

多孔共鳴型消音器を吸気系統に取り付け、そのために最大給気比がかなり低下するような条件下にある場合、グラス・ウールを充填していくと、最大給気比は充填量の増加につれて順次増加して、共鳴型消音器を取り付けない場合の

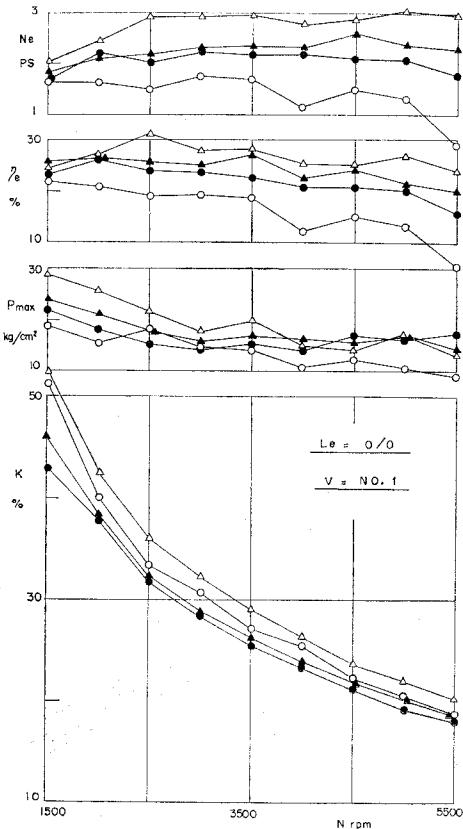


図-29 グラス・ウール充填量の効果 ($L_e=0/0$, V-No. 1)

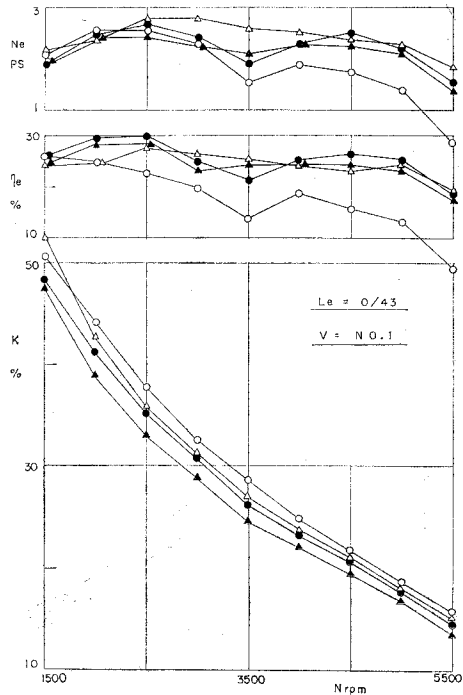


図-30 グラス・ウール充填量の効果 ($L_e=0/43$, V-No. 1)

値に近づくことはすでに報告した⁹⁾。かかる多孔共鳴型消音器を排気管系に取り付け、グラス・ウールの充填量を増していった場合の実験結果を図-27~図-32に示す。これらの図において、V-No. 8 ($V/V_h=214/118.94$, $s/f_e=3.41$) で排気管系が短い場合、グラス・ウールを充填すると給気比は低下し、機関出力も低下する傾向が認められるが、 $s/f_e=1.75$ (V-No. 2), $s/f_e=0.85$ (V-No. 1) の場合のように、グラス・ウールを充填しないときの機関出力が比較的低いときにグラス・ウールを少量 ($G=6.3$ gr 程度) 充填すると機関出力はかなり向上し、V-No. 1 の場合では約2倍に達していることがわかる。このようにグラス・ウール充填の効果は、入口面積が比較的小さい場合に大きい。しかし、いずれの場合もさらに充填量を増していくと出力は低下し、充填しない場合の値に近づくことがわかる。次に、排気管系が長い場合にも同様の傾向が認められるが、排気管系の短い場合ほど顕著ではなく、しかも排気管系の短い場合でも最適充填量 ($G=6.3\sim 12.5$) が増加する傾向がある。

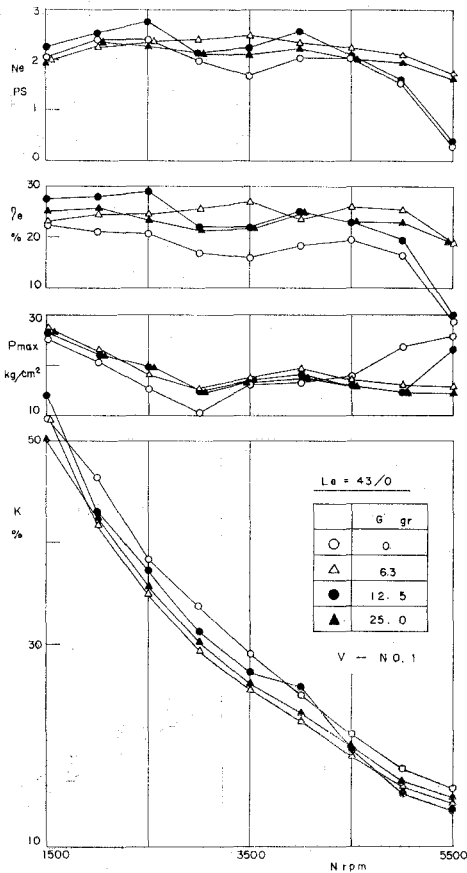


図-31 グラス・ウール充填量の効果 ($L_e=43/0$, V-No. 1)

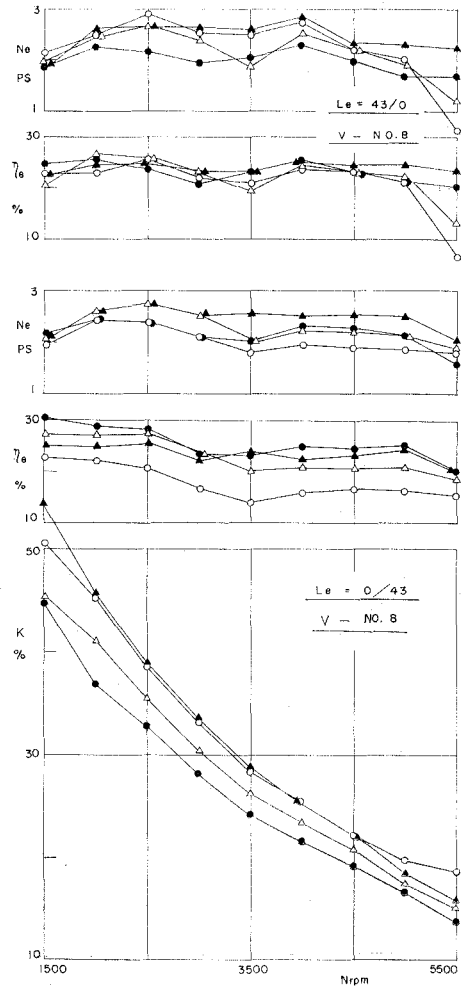


図-32 グラス・ウール充填量の効果 ($L_e=0/43$, V-No. 8)

これは、排気管系の脈動圧力波が管長に比例して増加するので、その減衰作用には多量のグラス・ウールを必要とするものと思われる。一方吸音材の消音効果はその充填密度 ($\rho \leq 20 \text{ kg/m}^3$ 以下) に比例することが報告されている。本実験における充填密度は $\rho = 29 \sim 117 \text{ kg/m}^3$ の範囲にある。したがって、消音効果と出力向上の両者を考え合わせると $\rho = 20 \sim 30 \text{ kg/m}^3$ 程度が望ましいと云えよう。

IV. 結 言

クランク室圧縮2サイクル機関の気化器開度を 1/4 に固定し、排気管系に各種の排気絞り弁、および多孔共鳴型消音器を取り付け、給気比、機関出力および熱効率におよぼす影響について実験的に調べた。その結果を要約すると次のとおりである。

1) 適当な排気絞り弁を取り付けると、給気比、機関出力および熱効率がかかなり増加する。しかも、機関側に近いほど効果があり、そのときの排気絞り弁の開口面積は小さい方が望ましい。かかる効果も排気管が長すぎると効果はない。

2) 拡張室型排気管系の開口端に排気絞り弁を取り付けると、特に高速回転領域での出力向上に効果が認められる。

3) 多孔共鳴型消音器を取り付けると排気管系の等価管長が増大する。このため、比較的排気管系が短い場合には、排気管効果による機関出力の向上が認められる。拡張室容積、入口開口面積、取り付け位置などの影響は、等価管長におよぼす影響として検討すればよいようである。

終りにのぞみ、日頃御指導、御鞭撻を賜われている東京大学宇宙航空研究所 浅沼 強教授、供試機関を貸与くださった鈴木自動車 K.K. 開発部 福西課長、津田 紘氏、実験に際して御協力頂いた本学福島和俊教官、早川技官ならびに卒業研究生、高岡寛幸、中野拓夫の諸氏に深甚なる謝意を表します。
(昭和 47 年 5 月 19 日受理)

文 献

- 1) 沢・他：室工大研報，5巻，1号 (S. 40-7).
- 2) 林・他：室工大研報，7巻，1号 (S. 45-7).
- 3) 五味・他：日本自動車研究所速報，No. 2 (S. 46-9).
- 4) 萩・他：東海大学工学部紀要，1962-1，p. 99.
- 5) 沢・他室工大研報，7巻，1号 (S. 45-7).

直線翼列内の流れとその流線追跡について (第1報)

奥田 教海・一場 久美・堅田 豊*

On the Two-Dimensional Cascade Flows and the Visualizations for their Stream Lines, Part 1

Kyōkai Okuda, Hisayoshi Ichiba
and Yutaka Katada

Abstract

The authors present one of the theoretical and experimental studies on the two-dimensional, straight-line profile cascade flows and the visualizations for their stream lines.

The theoretical method to search cascade flow used in this report is a combination of Shimizu's method and the authors' method.

As for the tested airfoil, R.A.F. 6-E sections are used in the cascade tunnel.

The main results of this report are as follows:

- a) The stream lines through straight-line profiles in cascade can be calculated and drawn by means of this theoretical method.
- b) The method has the advantage of the precise visualization of flow patterns around the straight-line profiles since the stream lines are calculated with the boundary conditions on the surfaces of the profiles.
- c) When we compare calculated pressure distributions on the surfaces of R.A.F. 6-E profiles in cascade with the pressure distributions on the profiles in the experiments, both data are similar satisfactorily.

1. 緒 言

直線翼列内流れにおいて、翼列翼の力学的特性を追求した論文は数多いが、翼列を通過する流体の流線について論究したものは余り見受けられない。そこで翼列内流れの力学的特性を特異点法による清水の方法¹⁾で算出し、またそれを基にして翼列内流れの流線を筆者の方法²⁾で誘導算出したので、それらの結果について報告する。なお計算結果の一部は翼列実験装置(次の節参照)から得られた結果と比較している。

2. 実験装置と実験方法

本実験に使用した装置の概略を図-1に示す。風洞は最大吹出口面積 600×200 mm の低速翼列風洞で最大 40 m/sec を与えることができる。

* 北海道開発庁

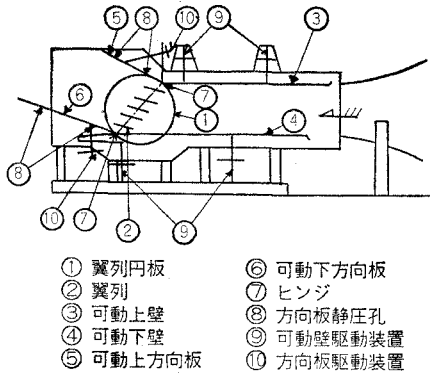


図-1 翼列実験装置概略

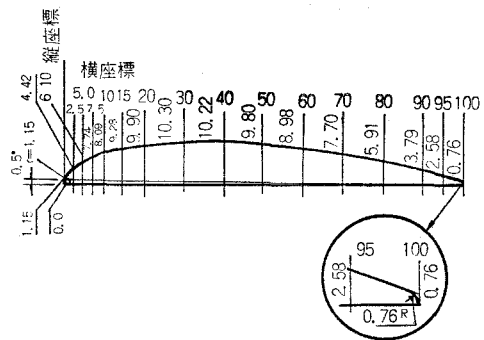
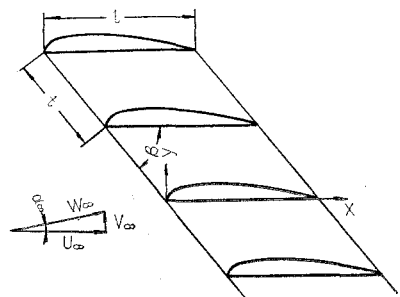


図-2

翼列内流れの流入角は①なる円板に翼型試片②を所定の角度に取付けたまま円板全体を回転することにより変えられる。導入部の上下壁③および④は最適の流入条件が得られるように上下および前後に移動できる。上および下の方向板⑤と⑥はヒンジ⑦により方向板についている静圧孔⑧の静圧を調整することにより無限翼列に近ずかせることができる。供試翼型は図-2に示す圧縮機用の R.A.F. 6-E 翼型で弦長 100 mm, 縦横比 2, 翼枚数 5~11 枚である。

実験に必要な流れの二次元性は、実験誤差内で充分であることを次の事項について確かめてある。すなわち上下壁の影響による翼の枚数, 側壁の影響による軸流速度比, 方向板の影響による翼列後方無限速度方向および速度分布についてである。

翼表面圧力分布は翼列中央の測定翼に 21 点の静圧孔を設けゲッチング型マノメーターにより測定した。翼列内の実測流線測定に必要な速度の方向の測定は翼面に垂直に取付けた薄板の表面に 0.3φ の鋼線を垂直に植え込み鋼線の先に 0.1φ の絹糸をつけ絹糸の方向を写真撮影して求めた。



3. 翼列翼の力学的特性

3-1. 翼型寸法の表示

翼型寸法の表示は、ある調和分析の方法³⁾によるフーリエ級数によった。この方法は級数項を多くとればとる程精度がよくなる方法である。

3-2. 翼列翼の力学的特性

翼列翼は図-3に示すように翼そり線に沿って分布したうずならびに吹出しによって置き換えられるものとする。このようならびに吹出しによって翼

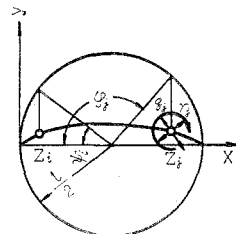


図-3

列の翼そり線上の任意の点 z_i に誘導される速度 $w(z_i)$ はつぎのように表わされる。

$$w(z_i) = u - iv = \frac{1}{2l} \int [q(z_j) + i\gamma(z_j)] F(z) dz_j \quad (1)$$

$$F(z) = -ic^{4\beta} \coth \left(-ic^{4\beta} \pi \frac{z_i - z_j}{t} \right) \quad (2)$$

ここに $\gamma(z_j)$, $q(z_j)$: 翼そり線上の任意の点 z_j に分布したうずならびに吹出し分布,

β : 翼取付角, t : ピッチ, l : 翼弦長 である。

式(1)のうずおよび吹出し分布は, それぞれを直接未知数として割合簡単なプログラムで電子計算機を用いて求めることができる清水の方法¹⁾で算出した。このうずおよび吹出し分布から翼列翼の力学的特性を計算することができる。その計算例として流入速度に関する翼面圧力分布の計算結果と実験結果とを比較したものを図-4に示す。図中の○印が実験値, 実線が理論値である。また図-5に理論干渉係数を示す。

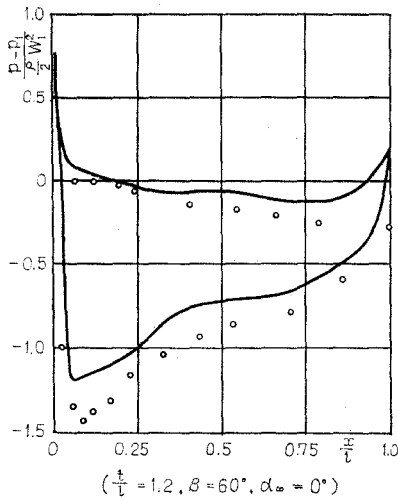


図-4

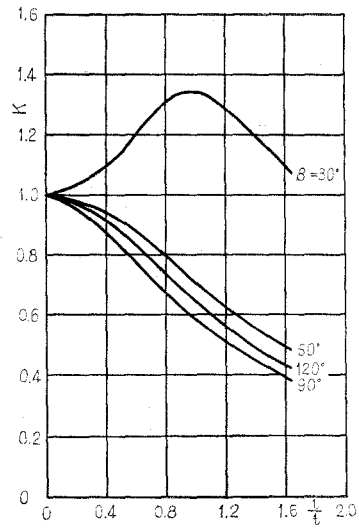


図-5

4. 翼列内流れの流線

4-1. 翼列内流れの速度の方向

翼列内の任意の格子点 $z (= x + iy)$ における速度の方向 θ は式(1)の z_i を z とおくことによりつぎのように表わされる。

$$\theta = \arctan \left(\frac{V_\infty + v}{U_\infty + u} \right) \quad (3)$$

ここに U_∞, V_∞ : 翼列内流れの流入速度のベクトル平均速度 W_∞ の x 成分, y 成分である。その計算例を図-6に示す。

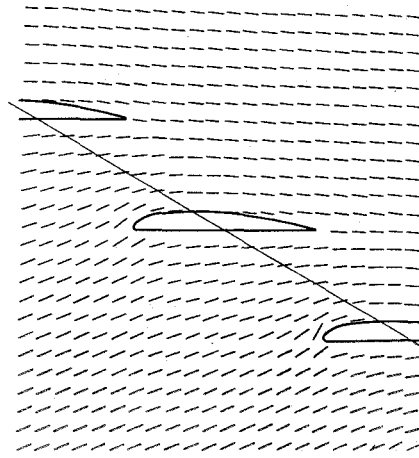


図-6

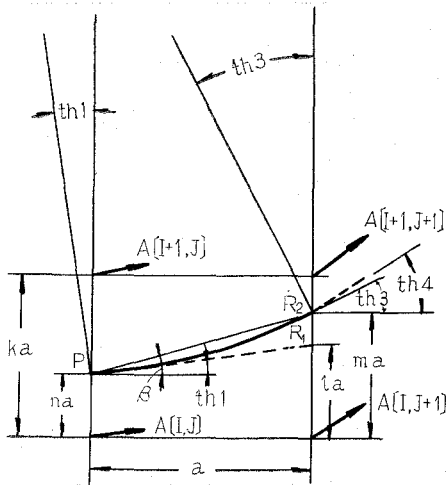


図-7-a

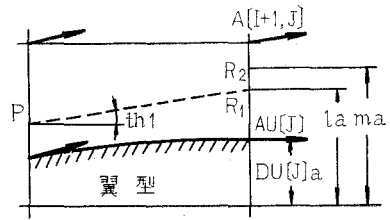


図-7-b

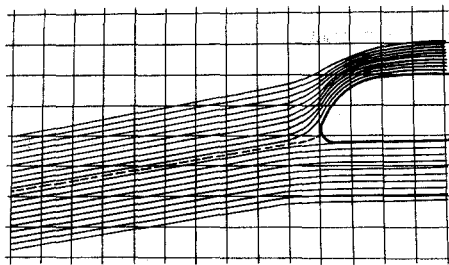


図-8

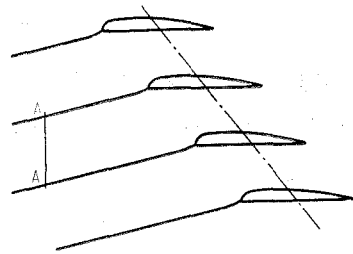


図-9

4-2. 翼列内流れの流線

流線の誘導算出方法²⁾は、図-7-aのように縦線上の任意の点 P を通る流線が次の縦線と交わる点 R_2 を求めることに着目する方法である。それは曲線 PR_2 を円弧によって近似し、流線を全体として曲率半径の異なる円弧の連続した曲線とみなす。点 R_2 を求めるには、「 P, R_2 を通る円弧を描き P, R_2 における円弧の接線が縦方向に隣接する格子点の流れの方向より求められる P, R_2 点の流れの方向を示す線と一致するようにする」という方法による。図-7-bに翼型表面境界条件を与えた場合を示す。

図-8に背面流れと腹面流れの境界流線を破線で示す。翼列ではその境界流線は図-9のように描かれる。ここで隣接する翼の境界流線間の流れはすべての翼間で同一であるため、1組の隣接する境界流線間の流線を求めることにより翼列のまわりの流線を描くことができる。図-10、図-11に計算例を示す。図中実線は理論流線、特に図-10の破線は実験より得た実測流線である。

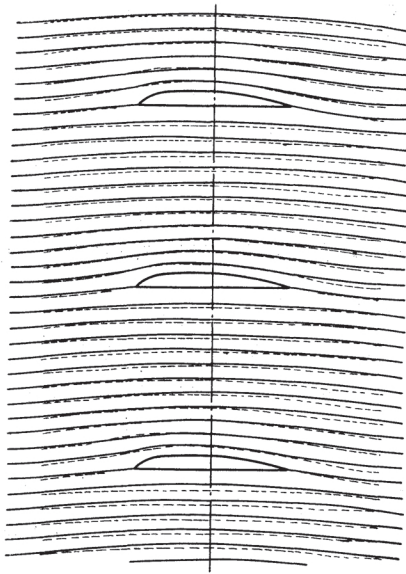


図-10

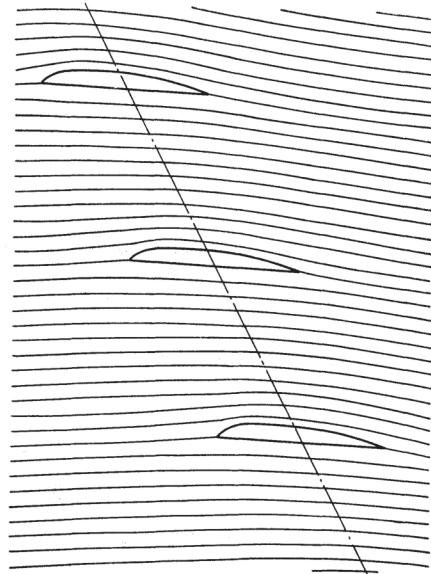
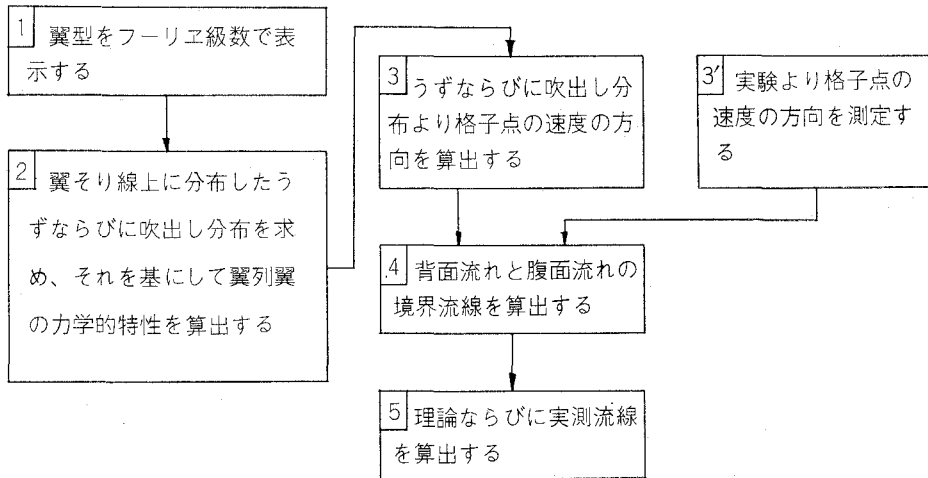


図-11

5. 翼列翼の力学的特性と流線を算出するプログラムのためのフローチャート

次にそのフローチャートを示す(次頁)。

フローチャート



6. 結 言

この報告はつぎのようにまとめることができる。

- 1) 翼列内流れの流線を本報告の方法で精度よく誘導算出することができる。
- 2) 翼型表面の境界条件を与えて流線を算出するので、翼型近傍の流線をより精度よく求めることができる。
- 3) 清水の方法¹⁾で R.A.F. 6-E 翼型からなる直線翼列内流れの力学的特性を計算し、実験値と比較したところ、かなりよく近似していることがわかった。

終に当時実験遂行に協力頂いた流体工学実験室の海鉦武司，魚住栄治，高橋敏則，久保田浩文の諸氏ならびに当時学生の梶原修三，元木保男，荒井優二，山本正秀の諸君に深甚なる謝意を表す。

また計算実施に当り尽力下さった室蘭工業大学電子計算機室および北大大型計算機センターの各位に心から感謝の意を表す。

(昭 47. 5. 20 受理)

文 献

- 1) 清水・岩崎： 日本機械学会論文集，**37**，297 (1971, 5)，983 頁。
- 2) 奥田： 室蘭工業大学研究報告 (理工編)，**6**，2，(1968)，429 頁。
- 3) 安部： 実用フーリエ級数 (森北出版)，(1969)，281 頁。

静止流体中における等温回転円板上の 層流境界層の研究

— 積分法による速度，温度分布の一計算 —

岸浪 紘機・斎藤 図・戸倉 郁夫

Studies on Laminar Flow due to a Isothermal Rotating Disk in Still Fluid

— A Calculation of the Thermal and Velocity Boundary
Layers by the Integral Method —

Kōki Kishinami, Hakaru Saitō
and Ikuo Tokura

Abstract

The analysis of the thermal and velocity boundary layers on the isothermal disk rotating in still fluid is important for its practical use.

As to the velocity boundary layer, an approximate solution was presented by von Kármán¹⁾ in the first, then the numerically calculated exact solution by Cochran²⁾ was followed.

On the other hand, for the thermal boundary layer and the heat transfer from an isothermal rotating disk to ambient fluid, an approximate solution after the Kármán's velocity profile was reported by Wagner³⁾ and the exact solution after Cochran's by Millsaps and Pohlhausen⁴⁾ and by Sparrow and Gregg⁵⁾.

This paper proposes a new method^{6),7)} of approach to the problem, by improving these approximate analysis. Furthermore, the results obtained are discussed critically, comparing with the results of the authors above mentioned.

1. 緒 言

静止した粘性流体中で回転する円板の熱伝達は，たとえば，タービンなどの回転機器の伝熱現象と関連し，工学的に重要な問題である。この種の問題は，Navier-Stokes 運動量方程式，およびエネルギー方程式を境界層内に適用し，さらにそれらを円筒座標に変換することにより解かれる。最初，Kármán¹⁾ は 1921 年，等角速度の軸回転対称流として円板の端部の影響を無視した回転円板上の速度境界層に関し，積分法による近似解を提案した。そこでは，速度場を円周方向および半径方向に関する 2 つの運動量方程式で記述し，速度境界層厚さと壁面における速度勾配とを未知数として含む円周方向，および半径方向速度プロファイルより近似解を誘導している。この結果，層流状態においての速度境界層厚さは回転円板上において一定値を有す

ることを明らかにした。Cochran²⁾は1934年、上記のKármán¹⁾方式を発展改良した後、全く別の手法で数値的に2つの運動量方程式を解いて厳密解を算出した。

一方、同一状態の等温壁回転円板上の熱伝達問題に関してWagner³⁾は1948年、Kármán¹⁾の速度分布を用いてエネルギー方程式から温度分布を算出するプロファイル解を提案し、空気($P_r=0.74$)に対する熱伝達率を数値積分で決定した。Millsaps および Pohlhause⁴⁾は1952年、ほぼ同様の方法でCochran²⁾の速度分布の厳密解を適用して、 P_r 数0.5~10の流体に対する熱伝達率を求めた。Sparrow および Gregg⁵⁾は1959年、電子計算機によりさらに広範囲の P_r 数に対する熱伝達率を求め厳密解を得た。以降、様々な条件下における多くの解が発表されている。しかし、これらの多くは、その解法が極めて複雑であることは否めない。

そこで、本報では温度プロファイルを仮定して、既知の速度プロファイルと組み合わせ積分法を用いることにより、この問題の解法の簡易化を試みた。すなわち、Kármán¹⁾の方法において欠けていた境界条件を1個追加することにより速度プロファイルの近似精度を高め⁶⁾、温度境界層厚さを未知数とする温度プロファイルを仮定し、その速度、温度プロファイルをエネルギー積分形釣合式に代入することにより温度境界層厚さと P_r 数の関係式を求め、種々の P_r 数に対する熱伝達率⁷⁾を計算した。

そして、その計算結果を従来の諸解と比較検討することにより、この解法はほぼ十分な精度の近似解を与えるものであることを示した。

2. 理論的考察

使用記号の説明

r : 半径方向距離	m	k : 温度伝導率 ($k=\lambda/C_p \cdot \rho$)	m ² /h
z : 軸方向距離	m	C_p : 定圧比熱	kcal/kg·°C
θ : 円周方向		μ : 粘性係数	kg·s/m ²
U_r : 半径方向速度	m/s	ξ_0 : 無次元速度境界層厚さ	
U_z : 軸方向速度	m/s	ξ_{0r} : 無次元温度境界層厚さ	
U_θ : 円周方向速度	m/s		
T : 流体温度	°C		
λ : 熱伝導率	kcal/m·h·°C		
h_r : 局所熱伝達率	kcal/m ² ·h·°C		
ρ : 流体密度	kg·s ² /m ⁴		
P : 流体圧力	kg/m ²		
ν : 動粘性係数	m ² /s		
ω : 円板角速度	1/s		

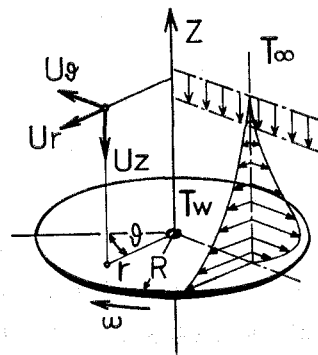


図1 座標および記号

ξ : 無次元独立変数 ($\xi = z/\sqrt{\nu/\omega}$) G : 無次元円周方向速度 ($G(\xi) = U_\theta/r \cdot \omega$)
 H : 無次元軸方向速度 ($H(\xi) = U_z/r \cdot \omega$) Θ : 無次元温度 ($\Theta(\xi) = (T - T_\infty)/(T_w - T_\infty)$)
 F : 無次元半径方向速度 ($F(\xi) = U_r/r \cdot \omega$) P : 無次元圧力 ($P(\xi) = P(z)/(\rho \cdot \nu \cdot \omega)$)

suffix w, ∞ は、壁面および境界層外縁を意味する。

$N_{ur} = h_r \cdot (\nu/\omega)^{1/2}/\lambda$: 回転円板上局所ヌッセルト数

$R_{er} = r^2 \cdot \omega/\nu$: 回転レイノルズ数 $P_r = C_p \cdot \mu/\lambda$: プラントル数

2.1 基礎微分方程式および境界条件

円筒座標に対する r, θ および z 軸方向の運動量方程式は各々つぎのように表わされる。

$$\begin{aligned}
 U_r \cdot \frac{\partial U_r}{\partial r} + \frac{U_\theta}{r} \cdot \frac{\partial U_r}{\partial \theta} - \frac{U_\theta^2}{r} + U_z \cdot \frac{\partial U_r}{\partial z} = -\frac{1}{\rho} \cdot \frac{\partial P}{\partial r} \\
 + \nu \cdot \left(\frac{\partial^2 U_r}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial U_r}{\partial r} - \frac{U_r}{r^2} + \frac{\partial^2 U_r}{r^2 \cdot \partial \theta^2} - \frac{2}{r^2} \cdot \frac{\partial U_\theta}{\partial \theta} + \frac{\partial^2 U_r}{\partial z^2} \right) \quad (1)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 U_r \cdot \frac{\partial U_\theta}{\partial r} + \frac{U_\theta}{r} \cdot \frac{\partial U_\theta}{\partial \theta} + \frac{U_r \cdot U_\theta}{r} + U_z \cdot \frac{\partial U_\theta}{\partial z} = -\frac{1}{\rho} \cdot \frac{\partial P}{r \cdot \partial \theta} \\
 + \nu \cdot \left(\frac{\partial^2 U_\theta}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial U_\theta}{\partial r} - \frac{U_\theta}{r^2} + \frac{\partial^2 U_\theta}{r^2 \cdot \partial \theta^2} + \frac{2}{r^2} \cdot \frac{\partial U_r}{\partial \theta} + \frac{\partial^2 U_\theta}{\partial z^2} \right) \quad (2)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 U_r \cdot \frac{\partial U_z}{\partial r} + \frac{U_\theta}{r} \cdot \frac{\partial U_z}{\partial \theta} + U_z \cdot \frac{\partial U_z}{\partial z} = -\frac{1}{\rho} \cdot \frac{\partial P}{\partial z} \\
 + \nu \cdot \left(\frac{\partial^2 U_z}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial U_z}{\partial r} + \frac{\partial^2 U_z}{r^2 \cdot \partial \theta^2} + \frac{\partial^2 U_z}{\partial z^2} \right) \quad (3)
 \end{aligned}$$

連続の方程式はつぎのように表わされる。

$$\partial U_r/\partial r + U_r/r + \partial U_\theta/r \cdot \partial \theta + \partial U_z/\partial z = 0. \quad (4)$$

エネルギー式は散逸項を無視することにより、つぎのように表わされる。

$$U_r \cdot \frac{\partial T}{\partial r} + \frac{U_\theta}{r} \cdot \frac{\partial T}{\partial \theta} + U_z \cdot \frac{\partial T}{\partial z} = k \cdot \left(\frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{\partial T}{r \cdot \partial r} + \frac{\partial^2 T}{r^2 \cdot \partial \theta^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) \quad (5)$$

速度場に対する境界条件:

$$\left. \begin{aligned}
 z = 0; \quad U_r = 0, \quad U_\theta = r \cdot \omega, \quad U_z = 0 \\
 z = \infty; \quad U_r = 0, \quad U_\theta = 0, \quad \partial U_r/\partial z = 0, \quad \partial U_\theta/\partial z = 0.
 \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

温度場に対する境界条件:

$$z = 0; \quad T = T_w; \quad z = \infty; \quad T = T_\infty, \quad \partial T/\partial z = 0. \quad (7)$$

ここで、回転円板端部の影響を無視し等角速度の軸回転対称流とすれば、式(1), (2), (3), (4) および(5)中の θ に関する微分項は消える。また Kármán の境界層理論を適用し、速度境界層厚さ ξ_0 は r, θ 方向の order に比し極く薄いと考えれば、 r, U_r, U_θ, T および ρ の order は 1 と、 z の order は $\xi_0 (1 \gg \xi_0)$ と考えられる。そこで連続式(4)にこれらの order を適用すれば、

釣合上両辺の各項は1のorderでなければならぬ故、 U_z のorderは ξ_0 と定まる。同様に、圧力項はBernoulli式を適用し、運動量式にこれらのorderを適用すれば、 r, θ および z 方向運動量式(1),(2)および(3)の両辺の各項はおのおの1, 1, ξ_0 のorderでなければならぬ故、 ν は $\frac{\xi_0^2}{\rho}$ のorderと定まる。またエネルギー式については、温度境界層厚さ ξ_{0t} が速度境界層厚さ ξ_0 とほとんど等しい($\xi_{0t} \approx \xi_0$)と考えれば、釣合上両辺の各項は1のorderとなり、 k は $\frac{\xi_0^2}{\rho}$ のorderと定まる。以上の考察によって各方程式はつぎのように簡単化される。

$$r \text{ 方向運動量式: } U_r \cdot \frac{\partial U_r}{\partial r} + U_z \cdot \frac{\partial U_r}{\partial z} - \frac{U_\theta^2}{r} = \nu \cdot \frac{\partial^2 U_r}{\partial z^2} \quad (8)$$

$$\theta \text{ 方向運動量式: } U_r \cdot \frac{\partial U_\theta}{\partial r} + U_z \cdot \frac{\partial U_\theta}{\partial z} + \frac{U_\theta \cdot U_r}{r} = \nu \cdot \frac{\partial^2 U_\theta}{\partial z^2} \quad (9)$$

$$z \text{ 方向運動量式: } U_r \cdot \frac{\partial U_z}{\partial r} + U_z \cdot \frac{\partial U_z}{\partial z} = -\frac{1}{\rho} \cdot \frac{\partial P}{\partial z} + \nu \cdot \frac{\partial^2 U_z}{\partial z^2} \quad (10)$$

$$\text{連 続 式: } \frac{\partial U_r}{\partial r} + \frac{U_r}{r} + \frac{\partial U_z}{\partial z} = 0 \quad (11)$$

$$\text{エネルギー式: } U_r \cdot \frac{\partial T}{\partial r} + U_z \cdot \frac{\partial T}{\partial z} = k \cdot \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \quad (12)$$

2.2 基礎微分方程式の無次元化と積分形釣合式の誘導

方程式を簡単化するために、Kármán¹⁾の変数変換を行ない無次元化する。

$$\left. \begin{aligned} \xi &= z \cdot \sqrt{\omega/\nu} \text{ (独立変数)}, & U_r &= r \cdot \omega \cdot F(\xi), & U_\theta &= r \cdot \omega \cdot G(\xi) \\ U_z &= r \cdot \omega \cdot H(\xi), & P(z) &= \rho \cdot \nu \cdot \omega \cdot \mathbf{P}(\xi) \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

ここで、 $F(\xi), G(\xi)$ および $H(\xi)$ は r, θ および z 方向無次元速度を意味する。式(8), (9), (10)および(11)は上の無次元変換により、おのおのつぎの常微分方程式となる。

$$r \text{ 方向無次元運動量式: } F^2(\xi) + F'(\xi) \cdot H(\xi) - G^2(\xi) - F''(\xi) = 0 \quad (14)$$

$$\theta \text{ 方向無次元運動量式: } 2 \cdot F(\xi) \cdot G(\xi) + H(\xi) \cdot G'(\xi) - G''(\xi) = 0 \quad (15)$$

$$z \text{ 方向無次元運動量式: } \mathbf{P}'(\xi) + H(\xi) \cdot H'(\xi) - H''(\xi) = 0 \quad (16)$$

$$\text{連 続 式: } 2 \cdot F(\xi) + H'(\xi) = 0 \quad (17)$$

ここで、円板上全面を等温と考えているので、無次元温度 $\theta(\xi)$ (温度関数)は独立変数 ξ のみの関数となり、つぎのよう表わすことができる。

$$\theta(\xi) = (T - T_\infty)/(T_w - T_\infty) \quad (18)$$

エネルギー式(12)は式(13), (18)の変数変換により、つぎの常微分方程式となる。

$$\theta''(\xi) - P_r \cdot H(\xi) \cdot \theta'(\xi) = 0 \quad (19)$$

速度場に関する境界条件の無次元化:

$$\left. \begin{aligned} \xi = 0; & F(0) = 0, \quad G(0) = 1, \quad H(0) = 0 \\ \xi = \infty; & F(\infty) = 0, \quad G(\infty) = 0, \quad F'(\infty) = 0, \quad G'(\infty) = 0 \end{aligned} \right\} \quad (20)$$

温度場に関する境界条件の無次元化：

$$\xi = 0; \theta(0) = 1; \xi = \infty; \theta(\infty) = 0, \theta'(\infty) = 0 \quad (21)$$

運動量方程式の積分形化

r, θ 方向運動量方程式 (14), (15) を ξ に関して 0 より速度境界層厚さ ξ_0 まで積分し、連続式 (17) および境界条件 (20) を適用すれば、つぎの運動量積分形釣合式が得られる。

$$r \text{ 方向運動量積分釣合式: } 3 \cdot \int_0^{\xi_0} F^2(\xi) \cdot d\xi - \int_0^{\xi_0} G^2(\xi) \cdot d\xi = - \left(\frac{dF}{d\xi} \right)_{\xi=0} \quad (22)$$

$$\theta \text{ 方向運動量積分釣合式: } 4 \cdot \int_0^{\xi_0} F(\xi) \cdot G(\xi) \cdot d\xi = - \left(\frac{dG}{d\xi} \right)_{\xi=0} \quad (23)$$

エネルギー方程式の積分形化

エネルギー式は、温度場と速度場のあるところで適用されるのであるから、温度境界層厚さを ξ_{0t} としてつぎの二つの場合に分けて考える必要がある。

I) $\xi_0 > \xi_{0t}$ の場合

エネルギー方程式 (19) を ξ に関して 0 より ξ_{0t} まで積分すれば、つぎのようになる。

$$\int_0^{\xi_{0t}} \frac{d^2 \theta(\xi)}{d\xi^2} \cdot d\xi - P_r \cdot \int_0^{\xi_{0t}} H(\xi) \cdot \frac{d\theta(\xi)}{d\xi} \cdot d\xi = 0 \quad (24-1)$$

$$\text{エネルギー積分釣合式: } 2 \cdot P_r \cdot \int_0^{\xi_{0t}} F(\xi) \cdot \theta(\xi) \cdot d\xi = - \left| \frac{d\theta(\xi)}{d\xi} \right|_{\xi=0} \quad (24)$$

$(\xi_0 > \xi_{0t})$

II) $\xi_0 < \xi_{0t}$ の場合

この場合の積分は、積分第 2 項中の $H(\xi)$ が $\xi > \xi_{0t}$ で $H(\xi) = H(\xi_0) = \text{一定}$ となるので 0 から ξ_0 までと、 ξ_0 から ξ_{0t} までの二つの積分にわけて計算する必要がある。

$$\int_0^{\xi_{0t}} \frac{d^2 \theta(\xi)}{d\xi^2} \cdot d\xi - P_r \cdot \left[\int_0^{\xi_0} H(\xi) \cdot \frac{d\theta(\xi)}{d\xi} \cdot d\xi + H(\xi_0) \cdot \int_{\xi_0}^{\xi_{0t}} \frac{d\theta(\xi)}{d\xi} \cdot d\xi \right] = 0 \quad (25-1)$$

$$\left| \frac{d\theta(\xi)}{d\xi} \right|_0^{\xi_{0t}} - P_r \cdot \left[H(\xi_0) \cdot \theta(\xi_0) - \int_0^{\xi_0} \frac{dH(\xi)}{d\xi} \cdot \theta(\xi) \cdot d\xi + H(\xi_0) \cdot \left| \theta(\xi) \right|_{\xi_0}^{\xi_{0t}} \right] = 0 \quad (25-2)$$

$$\left| \frac{d\theta(\xi)}{d\xi} \right|_{\xi_{0t}} - \left| \frac{d\theta(\xi)}{d\xi} \right|_0 - P_r \cdot \left[H(\xi_0) \cdot \theta(\xi_0) - H(0) \cdot \theta(0) - \int_0^{\xi_0} \frac{dH(\xi)}{d\xi} \cdot \theta(\xi) \cdot d\xi + H(\xi_0) \cdot \theta(\xi_{0t}) - H(\xi_0) \cdot \theta(\xi_0) \right] = 0 \quad (25-3)$$

ここで、連続式 (17) および境界条件 (20), (21) を適用すれば、つぎのようになる。

$$\text{エネルギー積分釣合式: } 2 \cdot P_r \cdot \int_0^{\xi_0} F(\xi) \cdot \theta(\xi) \cdot d\xi = - \left| \frac{d\theta(\xi)}{d\xi} \right|_{\xi=0} \quad (25)$$

$(\xi_0 < \xi_{0t})$

円板表面上の局所熱伝達率 h_r は定義より、つぎのようにあらわされる。

$$h_r = - \lambda \cdot (\partial T / \partial z)_{z=0} / (T_w - T_\infty) \quad (26)$$

上式を変数変換式(13)および(18)により変換すれば、ヌッセルト数はつぎのようになる。

$$N_{ur} = h_r \cdot (\nu/\omega)^{1/2} / \lambda = -(d\theta(\xi)/d\xi)_{\xi=0} \quad (\text{局所ヌッセルト数}) \quad (27)$$

2.3 速度プロファイルの仮定と運動量積分形釣合式への導入

ここでは、浮力の効果を見捨てることにすると運動量式だけから速度場が定まり、その速度場とエネルギー式から温度場が定まる。そこで、速度に関する境界条件式(20)を運動量式(14), (15)に代入すれば、 r および θ 方向無次元速度 F および G の二階微分に関してつぎの境界条件が定まる。

$$\xi = 0; \quad F''(0) = -1, \quad G''(0) = 0; \quad \xi = \infty; \quad F''(\infty) = 0, \quad G''(\infty) = 0 \quad (28), (29)$$

極限值 ∞ を速度境界層厚さ ξ_0 に置き換え、さらに壁面における r 方向無次元速度 $F(\xi)$ の未知の速度勾配を条件化し、つぎのようにおく。

$$\xi = 0; \quad F'(0) = |\partial F(\xi)/\partial \xi|_{\xi=0} = A \quad (30)$$

ここで、 $F(\xi)$ および $G(\xi)$ の速度関数は式(20), (28), (29) および(30)のそれぞれ6個および5個の境界条件を満足させるように、それらを ξ の5次式および4次式で近似して表わす。

$$F(\xi) = a + b \cdot \xi + c \cdot \xi^2 + d \cdot \xi^3 + e \cdot \xi^4 + f \cdot \xi^5 \quad (31)$$

$$G(\xi) = a' + b' \cdot \xi + c' \cdot \xi^2 + d' \cdot \xi^3 + e' \cdot \xi^4 \quad (32)$$

未知定数 a, b, c, d, e, f および a', b', c', d', e' は、 $F(\xi)$ および $G(\xi)$ の境界条件(20), (28), (29) および(30)から定めれば、つぎのような速度プロファイルが得られる。

$$\text{半径方向速度プロファイル: } F(\xi) = \left(1 - \frac{\xi}{\xi_0}\right)^3 \cdot \left(A \cdot \xi + \left(\frac{3 \cdot A}{\xi_0} - \frac{1}{2}\right) \cdot \xi^2\right) \quad (33)$$

$$\text{円周方向速度プロファイル: } G(\xi) = \left(1 - \frac{\xi}{\xi_0}\right)^3 \cdot \left(1 + \frac{\xi}{\xi_0}\right) \quad (34)$$

速度プロファイル(33), (34)を運動量積分形釣合式(22), (23)に代入すればつぎの結果を得る。

$$\frac{47}{315} \cdot A \cdot \xi_0^2 - \frac{13}{1260} \cdot \xi_0^3 = \frac{2}{\xi_0} \quad (35)$$

$$\frac{52}{1155} \cdot A^2 \cdot \xi_0^3 - \frac{23}{3080} \cdot A \cdot \xi_0^4 + \frac{1}{3080} \cdot \xi_0^5 - \frac{23}{126} \cdot \xi_0 = -A \quad (36)$$

これらの2式より A を消去すれば、つぎの ξ_0^4 に関する二次式を得る。

$$2.3578 \times 10^{-5} \times \xi_0^8 - 1.3003 \times 10^{-1} \times \xi_0^4 + 21.493 = 0 \quad (37)$$

この根は、 $\xi_0 = \pm 3.614$ および ± 5.339 となる。 $\xi_0 = 3.614$ を解とすれば、境界値 $F'(0) = A$ および $G'(0)$ は式(35)および(34)より定まり、これらの速度プロファイルが定まる。

$$\xi_0 = 3.614; \quad F'(0) = A = 0.533, \quad G'(0) = -0.554 \quad (38)$$

なお、垂直方向無次元速度 $H(\xi)$ は、連続式(17)の積分として与えられ ($F(\xi)$ の積分)、速度プロファイル式(33)を用いれば、つぎのようになる。

$$\begin{aligned}
 H(\xi) &= -2 \cdot \int_0^\xi F(\xi) \cdot d\xi \\
 &= -A \cdot \xi^2 + \xi^3/3 - (3/(2 \cdot \xi_0) - 6 \cdot A/\xi_0^2) \cdot \xi^4/2 \\
 &\quad - (8 \cdot A/\xi_0^3 - 3/(2 \cdot \xi_0^2)) \cdot 2 \cdot \xi_0^5/5 - (1/(2 \cdot \xi_0^3) - 3 \cdot A/\xi_0^4) \cdot \xi_0^6/6
 \end{aligned} \tag{39}$$

ξ 方向無次元圧力 $P(\xi)$ は, z 方向運動量式 (16) を積分して, つぎのようになる。

$$P(\xi) - P_0 = H^2(\xi)/2 + 2 \cdot F(\xi) \tag{40}$$

なお Kármán¹⁾ の速度プロファイルは, $\xi = \infty$ における二階微分の境界条件 ($F''(\infty) = 0, G''(\infty) = 0$) 式 (29) を考慮してないために, $F(\xi)$ および $G(\xi)$ は ξ の 4 次式および 3 次式で近似してあらわされ, つぎのようになる。

$$\text{半径方向速度プロファイル: } F(\xi) = \left(1 - \frac{\xi}{\xi_0}\right)^2 \cdot \left(A \cdot \xi + \left(\frac{2 \cdot A}{\xi_0} - \frac{1}{2}\right) \cdot \xi^2\right) \tag{41}$$

$$\text{円周方向速度プロファイル: } G(\xi) = \left(1 - \frac{\xi}{\xi_0}\right)^2 \cdot \left(1 + \frac{\xi}{2 \cdot \xi_0}\right) \tag{42}$$

速度プロファイル式 (41), (42) を積分形釣合式 (22), (23) に代入することにより, つぎのような解が与えられ, この場合の速度プロファイルが求められたことになる。

$$\xi_0 = 2.78; \quad F'(0) = A = 0.54, \quad G'(0) = -0.54 \tag{43}$$

$H(\xi)$ および $P(\xi)$ については前述と同様にして得ることができる。

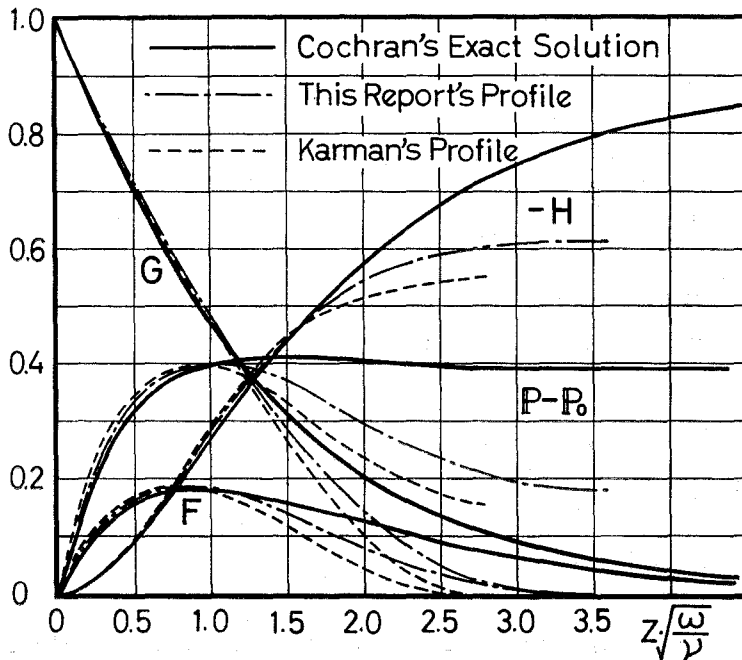


図2 速度境界層

図2には r, θ, z 方向無次元速度 $F(\xi), G(\xi), H(\xi)$ および無次元圧力 $P(\xi)$ に対する Cochran²⁾ の厳密解を実線で, Kármán¹⁾ のプロフィールを点線で, 本報のプロフィール⁶⁾ を一点鎖線で比較して図示した。

2.4 温度プロフィールの仮定とエネルギー積分形釣合式への導入

極限值 ∞ を温度境界層厚さ ξ_{0t} におき換え, 温度場に関する境界条件(21)をエネルギー式(19)に代入すれば, 無次元温度 $\theta(\xi)$ の二階微分に関するつぎの境界条件が得られる。

$$\xi = 0; \theta''(0) = 0; \xi = \xi_{0t}; \theta''(\xi_{0t}) = 0 \quad (44), (45)$$

無次元温度 $\theta(\xi)$ は, 式(21), (44)および(45)に示した5個の境界条件を満足せねばならないので, それを ξ の4次式で近似して表わす。

$$\theta(\xi) = a'' + b'' \cdot \xi + c'' \cdot \xi^2 + d'' \cdot \xi^3 + e'' \cdot \xi^4 \quad (46)$$

境界条件(21), (44)および(45)より未知定数 a'', b'', c'', d'', e'' を決定すれば, 温度プロフィールはつぎのようになる。

$$\theta(\xi) = 1 - 2 \cdot (\xi/\xi_{0t}) + 2 \cdot (\xi/\xi_{0t})^3 - (\xi/\xi_{0t})^4 \quad (47)$$

温度プロフィール式(47)および速度プロフィール式(33)をエネルギー積分形釣合式(24)および(25)に代入すれば, それぞれつぎの関係式が得られる。

I) $\xi_0 > \xi_{0t}$ の場合

$$2 \cdot P_r \cdot \int_0^{\xi_0} \left(1 - \frac{\xi}{\xi_0}\right)^3 \cdot \left\{ A \cdot \xi + \left(\frac{3 \cdot A}{\xi_0} - \frac{1}{2}\right) \cdot \xi^2 \right\} \cdot \left\{ 1 - 2 \cdot \left(\frac{\xi}{\xi_{0t}}\right) + 2 \cdot \left(\frac{\xi}{\xi_{0t}}\right)^3 - \left(\frac{\xi}{\xi_{0t}}\right)^4 \right\} d\xi = \frac{2}{\xi_{0t}} \quad (24)$$

$$\therefore \left(\frac{1}{2 \cdot \xi_0^3} - \frac{3 \cdot A}{\xi_0^4}\right) \cdot \frac{\xi_{0t}^7}{315} + \left(\frac{8 \cdot A}{\xi_0^3} - \frac{3}{2 \cdot \xi_0^2}\right) \cdot \frac{\xi_{0t}^6}{180} + \left(\frac{3}{2 \cdot \xi_0} - \frac{6 \cdot A}{\xi_0^2}\right) \cdot \frac{3}{280} \cdot \xi_{0t}^5 - \frac{1}{84} \cdot \xi_{0t}^4 + \frac{A}{15} \cdot \xi_{0t}^3 - \frac{1}{P_r} = 0 \quad (48)$$

II) $\xi_0 < \xi_{0t}$ の場合

$$2 \cdot P_r \cdot \int_0^{\xi_0} \left(1 - \frac{\xi}{\xi_0}\right)^3 \cdot \left\{ A \cdot \xi + \left(\frac{3 \cdot A}{\xi_0} - \frac{1}{2}\right) \cdot \xi^2 \right\} \cdot \left\{ 1 - 2 \cdot \left(\frac{\xi}{\xi_{0t}}\right) + 2 \cdot \left(\frac{\xi}{\xi_{0t}}\right)^3 - \left(\frac{\xi}{\xi_{0t}}\right)^4 \right\} \cdot d\xi = \frac{2}{\xi_{0t}} \quad (25)$$

$$\therefore \left(\frac{A}{10} \cdot \xi_0^2 - \frac{\xi_0^3}{120}\right) \cdot \xi_{0t}^4 + \left(\frac{\xi_0^4}{140} - \frac{8}{105} \cdot A \cdot \xi_0^3\right) \cdot \xi_{0t}^3 - \frac{1}{P_r} \cdot \xi_{0t}^2 + \left(\frac{2}{105} \cdot A \cdot \xi_0^5 - \frac{1}{504} \cdot \xi_0^6\right) \cdot \xi_{0t} - \frac{A}{180} \cdot \xi_0^6 + \frac{1}{1680} \cdot \xi_0^7 = 0 \quad (49)$$

この場合, A および ξ_0 は既知であるから, 式(48)および(49)は ξ_{0t} に関する代数方程式である。したがって, 式(48)および(49)は適当な数値解法を用いることにより種々の P_r 数に対

する ξ_{0z} について解くことが可能である。温度プロファイルは ξ_{0z} を式(47)に代入することにより得ることができる。これらの結果を用いれば、局所ヌッセルト数 N_{ur} は式(27)によりつぎのようにして算出できる。

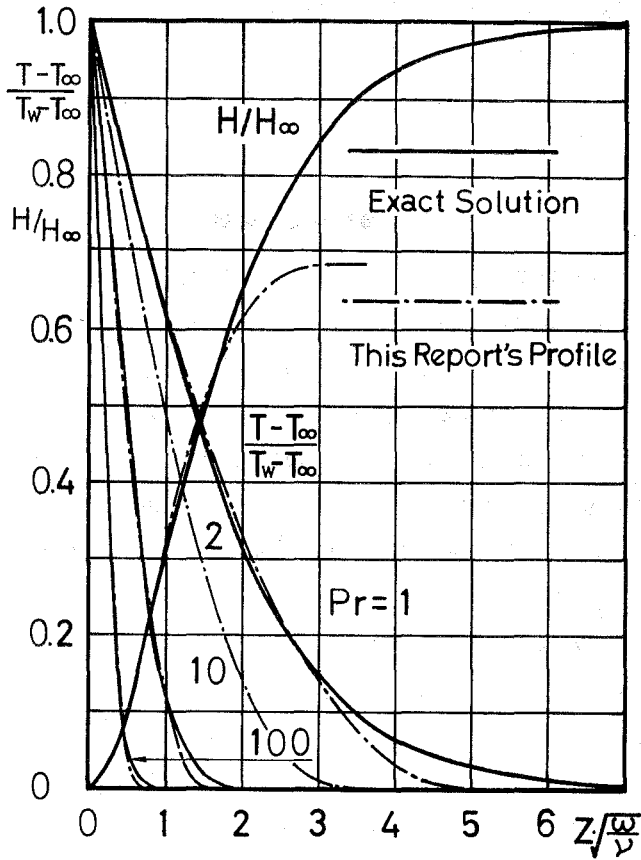


図3 温度境界層

表1 本報の結果と厳密解によるヌッセルト数

Pr 数	厳密解 Nur	本 解 (I)			本 解 (II)		
		Nur	ξ_{0t}	誤差	Nur	ξ_{0t}	誤差
0.01	0.0087	0.1136	17.59		0.0060	331.3	-30.4
0.1	0.0765	0.1335	14.98	%	0.0568	35.20	-26.4
1	0.3963	0.3682	5.431	-7.07	0.3684	5.429	-7.05
2	0.538*	0.5534	3.614	2.86	0.5534	3.614	2.86
10	1.1341	1.1675	1.713	2.94			%
100	2.6871	2.8195	0.709	4.92			
1000	6.2048	6.3509	0.315	2.41			

$$N_{ur} = h_r \cdot (\nu/\omega)^{1/2} / \lambda = -(\partial\theta(\xi)/\partial\xi)_{\xi=0} = 2/\xi_{0t} \quad (50)$$

図3は、このようにして求めた各 P_r 数に対する温度プロフィール(一点鎖線)を示したものである。なお本報で、式(48)および(49)は Newton-Rapson 法によって各 P_r 数に対する ξ_{0t} の値を解いた。比較のため、sparrow および Gregg⁵⁾ の厳密解(実線)もあわせて記入してある。表1には、本報の局所ヌッセルト数 N_{ur} と上記 sparrow らの厳密解⁵⁾ によるものとを種々の P_r 数に対し、比較して示したものである。なお、局所熱伝達率 h_r は式(50)より、位置 r に無関係に一定なることがわかる。

3. 検討および考察

図2は、本報の計算結果による r, θ, z 方向無次元速度 $F(\xi), G(\xi), H(\xi)$ および無次元圧力 $P(\xi)$ を、Cochran²⁾ の厳密解、Kármán¹⁾ のプロフィール解に対比させて図示したものである。この図によれば、本報のプロフィール解⁶⁾ は Kármán¹⁾ のプロフィール解に比し速度境界層が大きくなり、速度および圧力分布は厳密解²⁾ に近いものとなる。円板表面上の速度勾配 $G'(0)$ および $F'(0)$ は3% および1.4%の精度向上を、境界層外縁における速度 $H(\infty)$ および圧力 $P(\infty)$ はそれぞれ10%程度の精度向上を示す。しかしなお Cochran²⁾ の厳密解によれば境界値 $G'(0)$ および $F'(0)$ 値は -0.61 および 0.51 であるので、本報の積分法による境界値 $G'(0)$ および $F'(0)$ の誤差は -9.2% および $+4.3\%$ にもなる。

なお、この回転円板一面側に作用する回転モーメント $M(\text{kg}\cdot\text{m})$ および吸い込まれる流体量 $Q(\text{m}^3/\text{s})$ は、本報の積分法によればつぎのようになる。

$$\begin{aligned} M &= \int_0^R 2 \cdot \pi \cdot r \cdot r \cdot \mu \cdot (\partial U_\theta / \partial z)_{z=0} \cdot dr \\ &= -1/2 \cdot \pi \cdot R^4 \cdot \rho \cdot (\nu \cdot \omega^3)^{1/2} \cdot G'(0) \quad (\text{kg}\cdot\text{m}) \end{aligned} \quad (51)$$

$$Q = 2 \cdot \pi \cdot R \cdot \int_0^{\xi_0 \cdot \nu^{1/2} / \omega} |U_r|_{r=R} \cdot dz = 0.62 \cdot \pi \cdot R^2 \cdot \sqrt{\nu \cdot \omega} \quad (\text{m}^3/\text{s}) \quad (52)$$

ここで、 R は回転円板半径を意味し、厳密解²⁾ によれば Q は $0.886 \cdot \pi \cdot R^2 \cdot \sqrt{\nu \cdot \omega}$ である。

表1は本報の局所ヌッセルト数 N_{ur} と Sparrow および Gregg による厳密解⁵⁾ を比較したものである。これによれば、プロフィール解(48)は P_r 数2以上に対し誤差4.9%の範囲内で厳密解と一致する。一方プロフィール解(49)は P_r 数0.1以下に対し誤差が大きく適用出来ないことがわかる。計算から両プロフィール解(48), (49)は P_r 数2において $\xi_{0t} = \xi_0 = 3.614$ となり、温度境界層と速度境界層の厚さは等しいこととなる。したがって $\xi_0 > \xi_{0t}$ の場合に対するプロフィール解(48)は P_r 数2以上に対して適用出来ることがわかる。しかし7%程度の誤差を許せば式(48)は P_r 数1以上に対して適用出来ることになる。他方 $\xi_0 < \xi_{0t}$ の場合に対するプロフィール解(49)は P_r 数2以下に対して適用出来るはずであるが、誤差7%を許しても P_r 数1~2程

度に適用が限定される。しかし、この式(49)は P_r 数 0.01 に対して、式(48)で解けば誤差 1300% にもなるのを、誤差 30% に押えていることから原則的には誤りない解法と考えられ、その誤差の主なる要因は図 3 に示した本報の速度プロファイル $H(\xi_0)$ の境界層外縁における 30% 程度の誤差によるものである。また P_r 数 0.01 で温度境界層厚さ ξ_{0t} は 330 に達し、速度境界層厚さのおよそ 100 倍の厚さになるために境界層理論による仮定 “ $\xi_{0t} \approx \xi_0$ ” が成立せぬことになり、回転円板端部の影響を無視してエネルギー式(12)によって低 P_r 数域の熱伝達を論ずることには問題がある。これらの温度分布を図 3 に P_r 数 1, 2, 10, 100 の各場合に対して厳密解⁵⁾と比較して図示する。この図から本報の積分法⁷⁾による温度プロファイルは厳密解⁵⁾とかなり良く一致するがわかる。

つぎに、本報の速度プロファイル⁶⁾のかわりに Kármán¹⁾の速度プロファイルを使用して同様の手続きを行なった場合について考える。Kármán¹⁾の速度プロファイルは、境界条件 $\xi=0; G''(\infty)=0, F''(\infty)=0$ を考慮してないので、温度プロファイルもこれに対応して境界条件 $\xi=\infty; \theta''(\infty)=0$ を考慮しない。温度プロファイルが満足すべき境界条件は(21), (44)の4個だけになるから ξ の三次式で表わされることになる。したがって温度プロファイルはつぎのようになる。

$$\theta(\xi) = 1 - 3/2 \cdot (\xi/\xi_0)t + 1/2 \cdot (\xi/\xi_0)t^3 \quad (53)$$

温度プロファイル式(53)と Kármán¹⁾の速度プロファイル式(39)を組合わせエネルギー積分形釣合式(24)および(25)に代入すれば、それぞれつぎの関係式が得られる。

I) $\xi_0 > \xi_{0t}$ の場合

$$2 \cdot P_r \cdot \int_0^{\xi_{0t}} \left(1 - \frac{\xi}{\xi_0}\right)^2 \cdot \left(A \cdot \xi + \left(\frac{2 \cdot A}{\xi_0} - \frac{1}{2}\right) \cdot \xi^2\right) \cdot \left\{1 - \frac{3}{2} \cdot \left(\frac{\xi}{\xi_{0t}}\right) + \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{\xi}{\xi_{0t}}\right)^3\right\} \cdot d\xi = \frac{3}{2} \cdot \frac{1}{\xi_{0t}} \quad (24)''$$

$$\therefore \left(\frac{1}{40} \cdot \frac{A}{\xi_0^3} - \frac{1}{160} \cdot \frac{1}{\xi_0^2}\right) \cdot \xi_{0t}^6 + \left(\frac{3}{140} \cdot \frac{1}{\xi_0} - \frac{9 \cdot A}{140} \cdot \frac{1}{\xi_0^2}\right) \cdot \xi_{0t}^5 - \frac{1}{48} \cdot \xi_{0t}^4 + \frac{A}{10} \cdot \xi_{0t}^3 - \frac{3}{4} \cdot \frac{1}{P_r} = 0 \quad (54)$$

II) $\xi_0 < \xi_{0t}$ の場合

$$2 \cdot P_r \cdot \int_0^{\xi_0} \left(1 - \frac{\xi}{\xi_0}\right)^2 \cdot \left(A \cdot \xi + \left(\frac{2 \cdot A}{\xi_0} - \frac{1}{2}\right) \cdot \xi^2\right) \cdot \left\{1 - \frac{3}{2} \cdot \left(\frac{\xi}{\xi_{0t}}\right) + \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{\xi}{\xi_{0t}}\right)^3\right\} \cdot d\xi = \frac{3}{2} \cdot \frac{1}{\xi_{0t}} \quad (25)''$$

$$\therefore \left(\frac{9 \cdot A}{20} \cdot \xi_0^2 - \frac{1}{20} \cdot \xi_0^3\right) \cdot \xi_{0t}^2 + \left(\frac{1}{40} \cdot \xi_0^4 - \frac{A}{5} \cdot \xi_0^3\right) \cdot \xi_{0t} - \frac{3}{2} \cdot \frac{\xi_{0t}}{P_r} = 0 \quad (55)$$

式(54)および(55)において $A=0.54, \xi_0=2.78$ であるので、上式は P_r 数をパラメータとする ξ_{0t} のそれぞれ 6 次式および 2 次式である。ゆえにある P_r 数に対する ξ_{0t} は式(54), (55)を解くことにより求められる。ヌッセルト数は式(27)よりつぎのようになる。

$$Nu_r = h_r \cdot (\nu/\omega)^{1/2} / \lambda = -(\partial\theta(\xi)/\partial\xi)_{\xi=0} = 3/(2 \cdot \xi_{0t}) \quad (56)$$

表2 式(54)および(55)のヌッセルト数

Pr 数	本 解 (I)				本 解 (II) [*]		
	Nur	Nur	ξ_{0t}	誤差	Nur	ξ_{0t}	誤差
0.01	0.0087				0.0053	280.8	-38.6
0.1	0.0765			%	0.0509	29.47	-33.5
1	0.3963	0.351	4.265	-11.3	0.3502	4.283	-11.6
2	0.538 [*]	0.533	2.813	-0.88	0.5332	2.813	-0.89
10	1.1341	1.136	1.32	0.18			%
100	2.6871	2.66	0.565	-1.05			
1000	6.2048	6.00	0.250	-3.4			

表2は、式(54)および(55)から種々の P_r 数に対する ξ_{0t} を式(56)に代入して求めたヌッセルト数 N_{ur} を厳密解⁵⁾によるものと比較し、誤差率を添えて表示したものである。

Kármán¹⁾ の速度プロファイルと三次式温度プロファイルの組合わせで得られた式(54) ($\xi_{0t} < \xi_0$) は P_r 数2以上に対して誤差3.4%以下の解を与える。同様に式(55) ($\xi_{0t} > \xi_0$) は P_r 数1~2に対して誤差11%の範囲内で厳密解と一致する。この場合も、 P_r 数2において $\xi_{0t} = 2.813$, $\xi_0 = 2.78$ であるからおおよそ $\xi_{0t} \approx \xi_0$ と考えられる。したがって、前と同様に式(54)は P_r 数2以上、式(55)は P_r 数2以下に対して適用されるものであることが判明する。しかし、三次式温度プロファイル式(53)と Kármán¹⁾ の速度プロファイルを組合わせることは、本質的には本報の積分法と同じであるが、つぎのような欠点がある。それは、 P_r 数2以下に対する式(55)は解法が容易であるが本報の式(49)に比べ解の精度が劣ること、および P_r 数2以上に対する式(54)は、解の直前に変曲点を有するために Newton-Rapson 法などの数値解法によって種々の P_r 数に対する ξ_{0t} を決定することの難しいことの二点である。

つぎに Wagner³⁾ のプロファイル法の概要について述べ、本報のプロファイル法⁷⁾との違いを指摘する。エネルギー方程式(19)を ξ に関して二度積分し境界条件(21)を用いて解けば、無次元温度 $\theta(\xi)$ はつぎのようになる。

$$\theta(\xi) = \int_{\xi}^{\infty} e^{[P_r \cdot \int_0^{\xi} H(\xi) \cdot d\xi]} \cdot d\xi / \int_0^{\infty} e^{[P_r \cdot \int_0^{\xi} H(\xi) \cdot d\xi]} \cdot d\xi \quad (57)$$

従って、任意位置上における局所ヌッセルト数 N_{ur} はつぎのようになる。

$$N_{ur} = \frac{h_r \cdot (\nu/\alpha)^{1/2}}{\lambda} = 1 / \int_0^{\infty} e^{[P_r \cdot \int_0^{\xi} H(\xi) \cdot d\xi]} \cdot d\xi \quad (58)$$

ここで Wagner³⁾ は、 x 方向無次元速度 $H(\xi)$ は連続式の積分による $H(\xi) = -2 \cdot \int_0^{\xi} F(\xi) \cdot d\xi$ の関係を用いて、 r 方向無次元速度 $F(\xi)$ に Kármán⁴⁾ の速度プロファイルを用い数値積分を行って P_r 数0.74に対するヌッセルト数 N_{ur} を計算した。この解法に比べ、本報の解法は⁷⁾ エネルギー式(19)を一度積分し積分形釣合式として、温度プロファイルを仮定し速度プロファイルと組

合わせ、結果として $\xi_{0,t}$ と P_r 数の関係を $\xi_{0,t}$ の高次方程式として解くものであり、この過程は式(58)を数値積分することに比べるとかなり容易である。なおここで、 r 方向無次元速度 $F(\xi)$ にCochran²⁾等の厳密解を用いれば、式(58)はSparrow⁵⁾等の厳密解を与えることになる。

4. 結 言

本報は、静止流体中の等温回転円板上の層流速度境界層、温度境界層および熱伝達に関し、積分法を用いて理論的解析を行ない、その結果をKármán¹⁾、Cochran²⁾、Wagner³⁾、SparrowおよびGregg⁵⁾らの解析値と比較検討したもので、得られた結論は、およそつぎのように要約される。

(1) 本報の方法⁶⁾によれば、Kármán¹⁾の速度プロファイルに比し、厳密解²⁾により良く近似する速度プロファイルを得ることができる。

(2) 本報の方法^{6),7)}によれば、温度プロファイルはSparrowらの厳密解⁵⁾に極めて良く一致する。

(3) 速度境界層および温度境界層の厚さは、 $P_r=2$ において互に等しい。

(4) ヌッセルト数 N_{nr} について約7%の誤差を許容すれば、本解法^{6),7)}は $P_r=1\sim 1000$ 範囲で適用しうる。

なお、本研究に対し北大工学部斎藤武教授、関信弘教授および石黒亮二教授により御批判、御助言を頂いた。付記して謝意を表わしたい。(昭和47年5月20日受理)

参 考 文 献

- 1) Th. von Kármán: Z. angew. Math. Mech, Vol. 1, 1921, p. 245.
- 2) W. G. Cochran: Proc. Cambridge Phil. Soc, Vol. 30, 1934, p. 365.
- 3) Carl Wagner: Journal of Applied Physics, Vol. 19, 1948, p. 837.
- 4) K. Millsaps and K. Pohlhausen: Journal of Aeronautical Sci, Vol. 19, 1952, p. 120.
- 5) E. M. Sparrow and J. L. Gregg: Trans. ASME, Series C, Vol. 81, 1959, p. 249.
- 6) 岸浪紘機: 日本機械学会北海道支部第13回講演会講演論文集, 1969, p. 131.
- 7) 斎藤 図・岸浪紘機・戸倉郁夫: 日本機械学会北海道支部第15回講演会講演論文集, 1971, p. 229.

ガソリン機関における HC 生成に関する研究

赤木 盈*・塚原 実・吉田 豊

A Study on HC Formation of Gasoline Engine

Mitsuru Akagi, Minoru Tsukahara
and Yutaka Yoshida

Abstract

It is said that the majority of the hydrocarbons that appear in the products of engine combustion are associated with phenomena occurring at the combustion chamber walls, such as flame quenching.

In this experiment, the effect of air-fuel ratio and compression ratio on the composition and formation of the exhaust hydrocarbons that sampled in the duration of the combustion and expansion stroke were investigated. Generally, it has been reported that the hydrocarbon concentration increased with increasing compression ratio of the engine. However, it was found that above results were not consistent with the results obtained within the limits of low compression ratio in this experiment.

I. 緒 言

ガソリン機関から排出される炭化水素は、燃焼室における壁面の消炎作用が主因とされている。本実験では、圧縮比と空燃比を変えた場合における燃焼時および膨張時のガスを、電磁式サンプリングバルブで抽出して、排出炭化水素 (HC) の生成および組成について実験した。一般に圧縮比が増加すると HC 濃度は、増加することが報告されているが、低圧縮比領域では、必ずしもこのことは成立しないことが分った。これらの結果について報告する。

II. 実験装置および実験方法

図-1 に、全体の実験装置を示す。

実験に供試した機関は、空冷-単気筒-側弁式-4 サイクル・ガソリン機関 (圧縮比; 5.6, 定格出力; 7.0 ps/2800 rpm, 内径×行程; 85 mm×75 mm, 点火時期; 15°CA·BTDC) である。

燃焼室は、図-2 に示すように、角型とし、この中に、インサートリングを挿入して圧縮比を変えられるように改造した。圧縮比は燃焼室に挿入するインサートリングの組合せを変えて行ない、それぞれ 3.4, 4.1, 4.9 の 3 通りに変えた。このときの燃焼室の表面積・体積比は、そ

* 玉川大学工学部教授

が不確定であること、またその制御も非常に困難であることが、今後の問題として残されている。排気ガスの採取は、機関の排気管取付けフランジ部から 140 mm 離れた位置で行なった。燃焼ガスおよび排気ガスは、いずれも 200 cc の採取瓶で水置換によって採取し、逆置換で、ガスクロマトグラフィに内蔵する 2 cc の計量管に封入し、FID によって分析した。ガスクロマトグラフィは充填剤として、DOP を使用し、カラム恒温槽温度は、分析時間と分離能との観点から 65°C に設定した。したがって溶出成分の定量については、沸点が 110.6°C のトルエンまでとし、これより高沸点成分であるキシレン等は、非常にブロードな溶出波形となり、測定誤差が大きいと思われるので、測定しなかった。このキシレン等の除外による HC 濃度の差異は排出全炭化水素に対して、せいぜい 10~15% 程度である。

実験に使用したガソリンとその排気ガスの分析の一例を図-3 に示す。

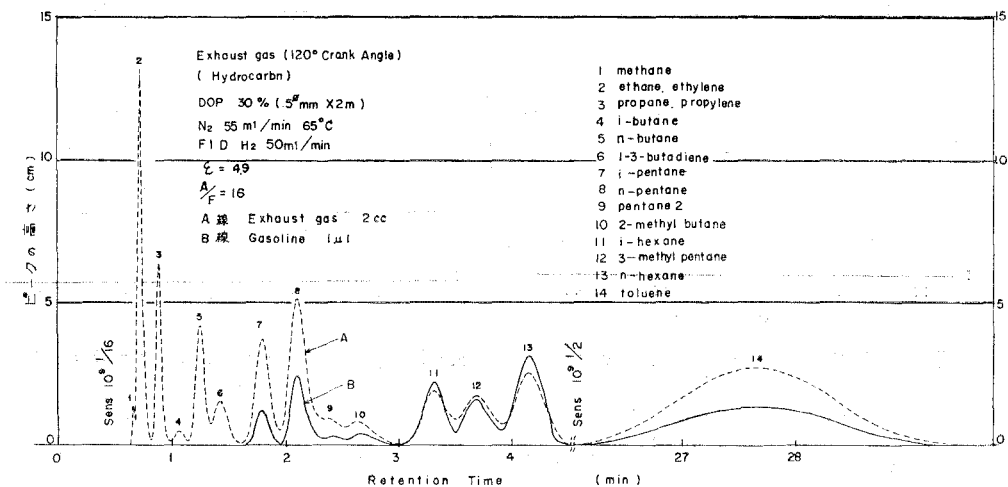


図-3

排気ガスの分析の結果は、炭化水素系においては炭素数 1 のメタン以上のものが含まれている。これに対して、ガソリンは、ブタン系統のものがわずかに含まれるだけで、ほとんどは炭素数が 5 以上のものである。これより、排気ガスの組成のうちで炭素数が 7 であるトルエンまでを全炭化水素 (THC) とし、燃焼した時に分解によって新たに発生した成分が主体であり、炭素数が 4 までのものを低級炭化水素 (LHC) として分けて考察した。

IV. 実験結果および考察

空燃比および圧縮比が、燃焼膨張時の HC 濃度に及ぼす影響を調べるに当たっては、機関が連続して安定な運転状態を保つように、気化器の絞り弁開度を 1/2 に設定し、機関回転速度は 2600 RPM 一定のもとして運転した。

IV-1 機関の燃焼最高圧力と出力

圧縮比および空燃比を変えた場合における機関性能値を図-4 および 図-5 に示す。どの空燃比においても圧縮比が大きくなると当然出力は増加している。

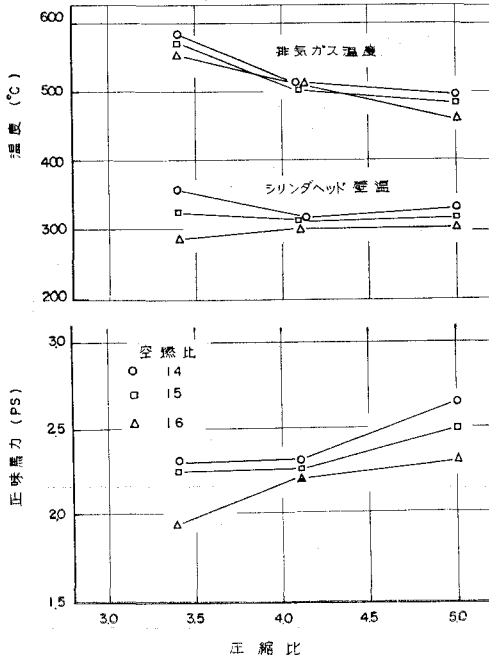


図-4 圧縮比と正味馬力および温度

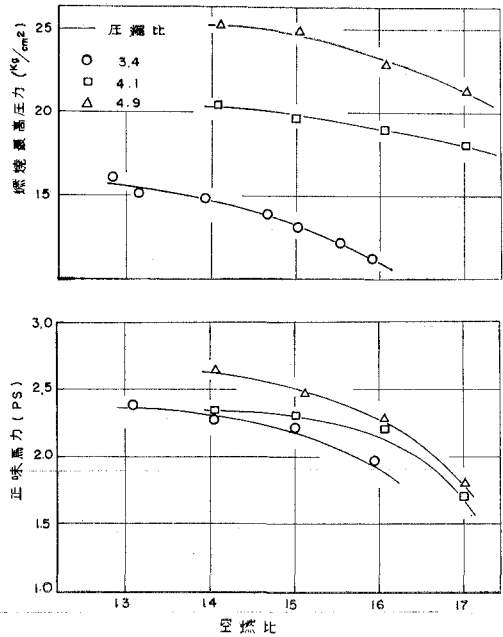


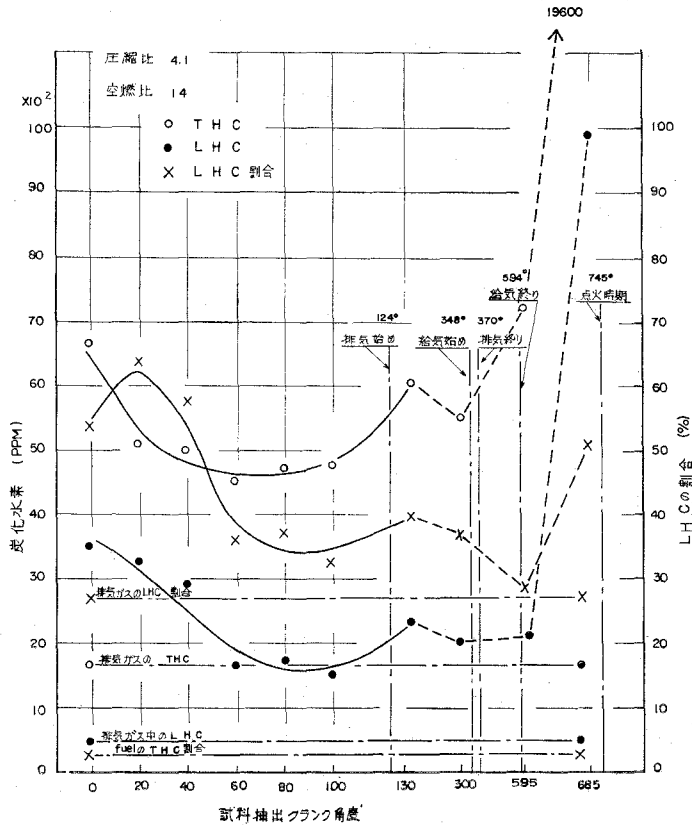
図-5 空燃比と正味馬力および燃焼最高圧力

しかし、圧縮比が3.4の場合においては、排気ガス温度が他の場合に比べて50°~100°C程度、高い値を示している。また、この場合においては、空燃比がリッチのときに、出力および燃焼最高圧力がともに高く、安定した運転状態を示した。しかしリーンになると急激に出力が低下し、とくに空燃比が17のときには、非常に不安定な運転状態となった。逆に圧縮比4.1および4.9の場合は、空燃比が13のリッチ側で不安定な運転状態となった。なおこのような不安定な運転状態においては排気ガスの測定は行なわなかった。

IV-2 燃焼および膨張行程における HC 濃度

図-6は、圧縮比が4.1および空燃比が14の場合における運転サイクル中のガスを抽出し、それを分析した結果について示したものである。

抽出時期については、圧縮上死点を0°にとり、それより20°きざみに膨張行程から6点抽出し、さらに排気行程から2点、および圧縮行程の初めと終りから、それぞれ、ガスを抽出した。なお、いずれもガスの採取期間は、クランク角度で15°(1 msec)にした。また、同じ運転条件において排気管から採取した排気ガス中のHC濃度および燃料のLHC割合についても図-6に示してある。



図—6 試料抽出クランク角度と炭化水素および LHC の割合

上死点である 0° において抽出した HC 濃度が、もっとも大きく、膨張するにつれて HC 濃度は減少する。しかし、クランク角度 40° を過ぎると、THC および LHC ともにほとんど濃度の変化はなくなる。排気行程においても、ほとんど濃度の変化はないが、排気弁の開き始めで、やや濃度が大きい。これは、ピストンリングと溝、およびピストントップランドとシリンダ壁との間にあった未燃混合気が、ピストンの下降によって流出することによる影響が、その一因として考えられる。圧縮始めにおいては、新混合気が吸入されたにもかかわらず、THC 濃度が大きく増加していない。これは、特殊の燃焼室を使用し、その燃焼室上部から、ガスをサンプリングしているため、残留ガスの比較的多い混合気を抽出することによるものと思われる。点火直前のガスは、新気と残留ガスが十分に混合するため、非常に大きい濃度を示す。しかし、この時の THC に対する LHC の割合が、燃料分に含まれる LHC の割合に比べて、非常に大きな値となっている。これは、吸入した混合気の一部が、圧縮行程中に既に分解反応を起すためと考えられる。

排気ガスの HC 濃度は、排気行程中に燃焼室から抽出したガスの HC 濃度に比較すると、

非常に小さい。これは、燃焼室の形状と給排気弁の位置との関係によって、燃焼室から抽出するガスは、残留ガスの影響を大きく受けていることによるものと考えられる。

しかし、この場合にも排気行程から排気管を通じて燃焼ガスが排出される際に、なお反応が続けられているものと考えられる。しかも、排気ガス中の LHC 割合が燃焼室より抽出したガス中の LHC 割合に比べて、非常に小さいことから、LHC の酸化反応が、より活発であると考えられる。

燃焼および膨張行程時の HC 濃度に及ぼす空燃比および圧縮比の影響を考察するにあたって、膨張時において、クランク角度が 40° を過ぎると、HC 濃度がほとんど変化しないため、膨張時の HC 濃度は、 40° 、 80° 、 120° のそれぞれの場合において抽出したガスの HC 濃度の平均値をもって代表値とした。したがって、燃焼時のガス(クランク角が 0°)、膨張時のガス、および排気ガスの 3 つの場合について以下比較考察する。

IV-3 空燃比の影響

図-7 は、ガス抽出時期をパラメータにとり、空燃比が THC 濃度に及ぼす影響について示す。

いずれのガスにおいても、空燃比が、リッチより理論空燃比になるにしたがって、HC 濃度は減少し、さらにリーンになると、また増加する傾向になる。このことは、燃焼に及ぼす各種の因子の影響を単純化する目的で行なった模型燃焼容器における実験結果、および理論的に算出した HC 濃度の傾向²⁾と一致する。圧縮比が 3.4 と低い場合には、HC 濃度は理論空燃比近傍より増加している。とくに 0° 抽出時の HC 濃度が、急激に増加している。これは、圧縮

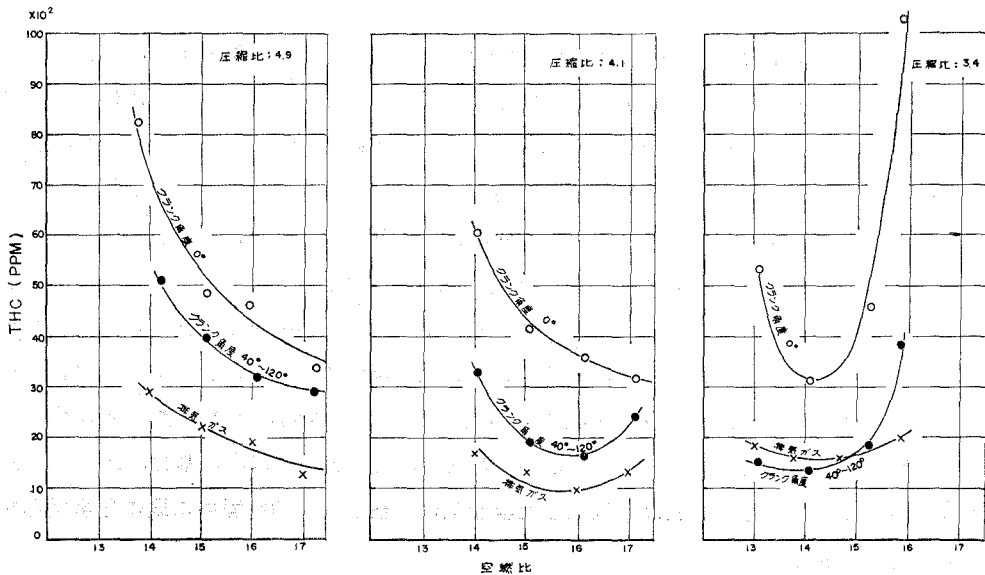


図-7 空燃比と全炭化水素 (THC)

比が低く、しかも空燃比がリーンの場合においては、燃焼最高圧力が低く、および排気温度が高い(図-3および図-4)ことから考えて、燃焼の遅れによるものと考えられる。

IV-4 圧縮比の影響

図-8は、空燃比毎にガスの抽出時期をパラメータとして、HC濃度に及ぼす圧縮比の影響について示す。

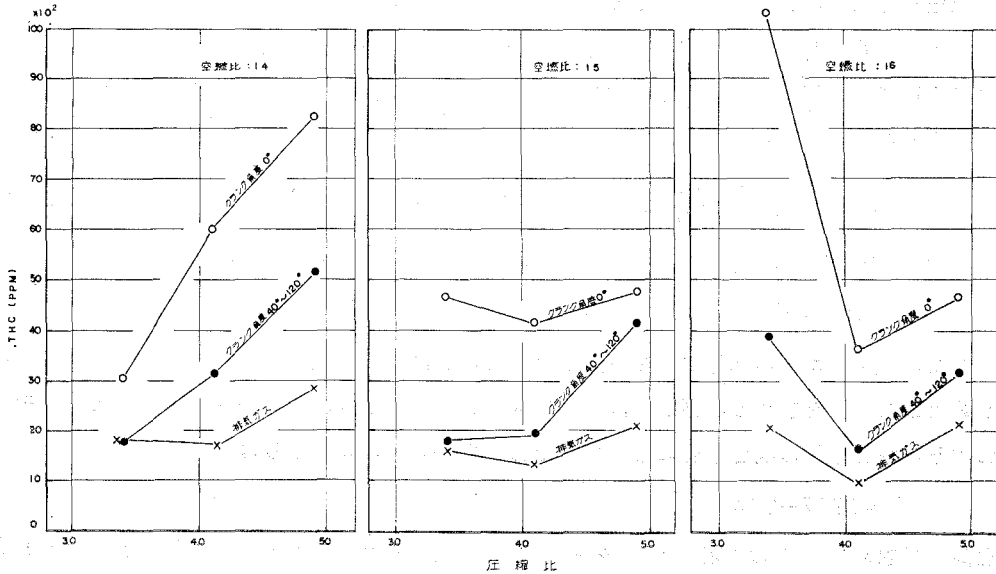


図-8 圧縮比と全炭化水素 (THC)

空燃比が14で濃い場合には、圧縮比の増加にともなってHC濃度が増加する。これに対して、空燃比が15および16と薄くなるにつれて、圧縮比が4.1の場合に、最もHC濃度が小さく、圧縮比がこれよりも小さくなくても、また大きくなっても増加している。この理由について、以下のような考察をした。

HCは主として燃焼室壁面における消炎作用によって排出され、それは壁温、空燃比、燃焼室表面積体積比および燃焼圧力によって影響を受ける。消炎作用によって排出されるHC濃度については、J. T. Agnew は、R. Friedman の求めた消炎距離³⁾を使用することによって次式を提唱した⁴⁾。

$$HC_{(PPM)} = \frac{z}{P_B^\alpha} \cdot \left(\frac{300}{T_B}\right)^\beta \cdot \frac{1}{(P_D/P_C)^\gamma \cdot \epsilon^X} \cdot \frac{S}{V} \quad (1)$$

z; 空燃比, 残留ガスおよびその他の定数より求められる値, P_B および T_B ; 圧縮初めの圧力および温度 °K, α および β ; Friedman によって求められた実験値, P_C ; 圧縮圧力, P_D ; 燃焼圧力, ϵ ; 圧縮比, S ; 燃焼室表面積, V ; 燃焼室容積, U および Y ; ポリトロップ指数と α および β の関数

この Agnew の消炎理論に基づく HC 濃度の計算式については、前に筆者等が模型燃焼容器を使用して、HC 濃度に及ぼす空燃比、壁温および燃焼最高圧力の影響について実験した結果によると、計算値と実験値が定性的にはほぼ一致した傾向を示した²⁾。したがって、実際機関の場合においても、HC の大部分が消炎層内から排出されるものとすれば、Agnew の式から求めた計算値と実験値の傾向は一致するものと考えられる。

低圧縮比領域において、HC 濃度に及ぼす圧縮比の影響について考察するため、燃焼室を Pancake 型と仮定し、半完全ガスを作動流体として、理論サイクルによって求めた諸値を(1)式に代入して HC 濃度を求めた。この場合における燃焼最高圧力は、熱解離および燃焼効率を考慮に入れずに次式により求めた。

$$P_D = \delta \cdot \frac{P_C}{T_C} \left\{ T_C + \frac{1}{C_v} \cdot \frac{H_V}{1 + \lambda L_0} (1 - \varphi) \right\} \quad (2)$$

T_C ; 圧縮温度, L_0 ; 理論空気量, φ ; 残留ガス割合, H_V ; 燃料の低位発熱量,
 λ ; 空気過剰率, C_v ; 燃焼ガスの定積比熱, δ ; モル増加割合

ただし、燃焼ガスの比熱は完全燃焼した場合におけるガス組成をもって、谷下の比熱式により算出した。 δ を求めるに際しては、未燃混合気中のガス定数は、燃料をヘキサンとした場合における燃料と空気の混合割合によって算出し、燃焼ガスのガス定数は、

$$R = 29.27 - 0.14/\lambda$$

で近似して求めた。この両者より δ を求めた。(2)式より算出した燃焼最高圧力およびそれより求めた諸値を、(1)式に代入して算出した HC 濃度を図-9 に示す。

どの空燃比の場合においても、圧縮比が増加すると HC 濃度は増加している。また、その HC 濃度は、実験で得た HC 濃度に比べて非常に小さい値を示している。この HC 濃度の違いについては、燃焼室形状が異なること、および燃焼最高圧力が大きく違うことに原因しているものと考えられる²⁾。

以上、計算と実験において、HC 濃度に及ぼす圧縮比の影響は、空燃比が理論空燃比よりも濃い場合については、一致した傾向を示している。しかし、空燃比がリーンの場合には、異なった傾向を示している。すなわち、図-8に示されるように、空燃比が16の場合

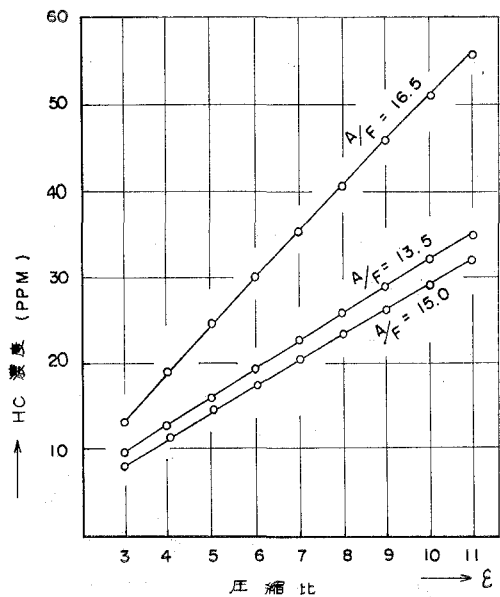


図-9 圧縮比と全炭化水素の計算値

には、圧縮比が 3.4 の場合の HC 濃度は、圧縮比が 4.1 の場合の HC 濃度に比べて、逆に大きい HC 濃度となっている。

これは、圧縮比が 3.4 と低く、空燃比が 16 で、薄い場合においては、消炎層から排出される HC のほかに、不完全燃焼によって、消炎層以外の部分からも HC が排出されることによるものと考えられる。このことは、この運転条件における燃焼最高圧力が他の条件の場合に比べて非常に低く、排気温度が高い

(図-4 および 図-5) こと、および空燃比を 17 と薄くして運転した場合に、安定した連続運

転が不能になったことから推察される。さらに、前に模形燃焼容器において行なった実験においても、実験で得た HC 濃度と Agnew の式で求めた計算濃度は、かなり一致した傾向を示したが、極端に濃い空燃比のもので、比較的低い壁温および低い燃焼圧力の場合においては、実験値と計算値は異なった傾向を示した。その際に排出された HC 濃度は、良好な燃焼をした際に、排出されない分解成分が多かったことから、消炎層以外の部分で、不完全燃焼によって排出されたものと考えられた。本実験においても、分解成分として、メタンについて考えると、図-10 に示すように、圧縮比が低く、空燃比が薄くなると THC 濃度に対するメタン濃度の割合が大きくなっており、模型燃焼容器における実験の場合と同様な考察ができるものと考えられる。

なお、図-10 に示されるように、最も低沸点分子であるメタンは、ガスの抽出時期が遅くなるにつれて、THC に対する割合が小さくなり、分析した中で、もっとも高沸点分子であるトルエンは、ガスの抽出時期が遅くなるにつれて、逆に割合が高くなっている。これより膨張行程と排気行程を通して、なお反応が起っており、しかも排出 HC の成分の中で、もっともオキシデーションを起しているのは低沸点分子であることが明らかである。

V. 結 論

① 燃焼室から直接に燃焼ガスを抽出して、ガスに含まれる HC 濃度を測定することによって、膨張行程を通して反応が進行していることが明らかとなった。とくに、膨張初期における HC 濃度の減少が大きいことから、膨張初期における反応がさかんである。

このときの HC の組成については、膨張が進むにつれて、全排出炭化水素に対する分解成分の割合が減少していることから、膨張行程においては分解成分が、より活発な反応を起して

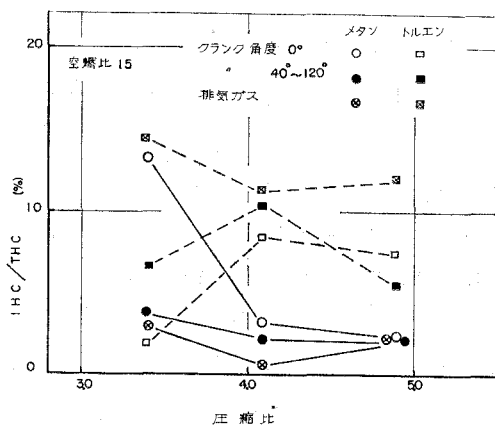


図-10 圧縮比と全炭化水素 (THC) に対する各組成炭化水素 (IHC) 比

いるものとみられる。

② 圧縮行程において抽出したガスには、燃料成分として含まれない低沸点成分が、非常に多く含まれていることから、新しく吸入された混合気は、圧縮行程中に、すでに分解反応を起していることが分った。たとえば、点火直前においては、全排出炭化水素濃度に対する分解成分濃度の割合は、約 50% 程度である。

③ 実験で求めた HC 濃度および Agnew 氏の式によって求めた算出濃度は、ともに、圧縮比が増加すると排出 HC 濃度は増加する傾向にある。しかし、圧縮比が低く、空燃比が薄い場合には、実験によって得た HC 濃度は、圧縮比が小さい側で、逆に大きくなる。この場合には、低圧縮比と薄い空燃比によって不完全な燃焼となり、消炎層以外のゾーンからも HC が多く排出されるものと思われる。

本研究を行なうに当って、御協力頂いた玉川大学の岡井真一、亀々谷博の諸氏に、深く感謝致します。

(昭和 47 年 5 月 19 日受理)

参 考 文 献

- 1) 赤木 盈・塚原 実・岡井真一：玉川大工学部紀要，No. 3 (1968-10).
- 2) 塚原 実・吉田 豊・赤木 盈：日本機械学会北海道支部第 15 回講演論文集.
- 3) R. Friedman and W. C. Johnston: Journal of Applied physics, Vol. 21 (1950-8).
- 4) John T. Agnew: SAE paper 670125.

教官学術研究発表集録

(昭 46. 4. 1~47. 3. 31)

数 物 系 (一般教育数学, 物理)

- | | | | |
|--|---|---|------------|
| Noboru Nishida
David G. Salladay
James L. White | "Molecular Weight Distribution and Rheological Properties of Polyisobutylene Solutions" | Journal of Applied Polymer Science
Vol. 15, pp. 1181-1194 (1971) | |
| Noboru Nishida | "Transient Behavior of Polyisobutylene Solutions" | Report on Progress in Polymer Physics in Japan Vol. XIV, pp. 103-106 (1971) | |
| Noboru Nishida
David G. Salladay
James L. White | "Chromatographic Characterization and Rheological Properties of Polymer Solutions" | Polymer Chemistry Meeting, Washington, September (1971) | |
| James L. White
David G. Salladay
David O. Quisenberry
Noboru Nishida
Donald L. MacLean | "Elastomer Solutions: Molecular Structure and Physical Properties" | Rubber Chemistry Meeting and International Rubber Conference, Cleveland, October (1971) | |
| 松村 信男 | ふたご座の流星雨と氷晶核 | 日本気象学会
1971年度秋季大会 | 46. 10. 6 |
| 山村 秀美
菊地 千之 | BCC 金属単結晶の切削機構について
(切削抵抗の結晶方位依存性について) | 精機学会春季大会 | 46. 4. 5 |
| 山村 秀美
中 江 仁 | 珪素鋼板の再結晶核形成について | 金属学会秋季大会 | 46. 10. 13 |
| 土門 彰夫
若山 林景
山 村 秀
菊 地 千
地 千之 | FCC, BCC 金属結晶の切削現象について | 機械学会北海道支部
卒研発表会 | 47. 3. 12 |
| Kensuke Hoshi | Experimental Study of Crystal Distortion in Transition Metal Spinels | J. Phys. Soc. Japan
31 (1971), 1280 | 46 |

金属工学科

- | | | | |
|---------------------------------|---|------------------------------|------------|
| 阿部 芳彦
原 康弘
師岡 保三
西田 惠三 | Ni-Al 合金の相互拡散 | 日本金属学会春期
(第68回) 大会 | 46. 4. 5 |
| 能藤 藤彰
師岡 保弘 | 13Cr マルテンサイト系ステンレス鋼(SUS 53B)の機械的性質に及ぼす焼入れ温度および Mo の影響 | 日本金属学会・日本鉄鋼協会北海道支部
秋期講演大会 | 46. 11. 13 |
| 井川 克也 | 球状黒鉛鑄鉄の衝撃特性 | 日本鑄物協会北海道
支部大会 | 46. 6. 18 |

井川 克也	鑄鉄	金属便覧改訂3版 (丸善), p. 1247-1259	46. 6. 25
太平 五郎 井川 克也	鑄造工学 (著書)	金属工学シリーズ2 (日本金属学会)	46. 8. 20
井川 克也	鑄鉄の凝固について	日本鑄物協会東北支 部大会	46. 9. 25
堀江 皓也 井川 克也	鑄鉄の黒鉛球状化に及ぼす Al, Te の阻害作用につ いて	鑄物43巻 (1971) p. 776	46. 10. 21
堀江 皓也 井川 克也	鑄鉄の黒鉛化に及ぼすボロンの影響	鑄鍛造 (1972), 1月 号, p. 73	47. 1. 15
井川 克也 坂本 光博 及川 博樹	球状黒鉛鑄鉄の溶接に関する二, 三の実験	日本鑄物協会鑄鉄部 会第10回委員会	47. 2. 7
菊地 千之 田中 雄一	高速度鋼工具の拡散摩耗に関する研究	精密機械, 37, 5号	46
田中 雄一 菊地 千之	針金束電極の電解加工への応用	金属学会・鉄鋼協会 両北海道支部春期講 演会	46. 6. 25
菊地 千之 田中内 弘	超硬工具の拡散摩耗に関する研究	日本機械学会講演集 No. 710-11	46. 10. 20
田菅 満夫 菅原 英夫	1N-H ₂ SO ₄ 中における 475°C 脆化した Fe-Cr 合金 の電気化学的性質	日本金属学会	46. 4. 4
田菅 満夫 菅原 英夫	1N-H ₂ SO ₄ 中における 475°C 脆化した Fe-Cr 合金 の電気化学的性質	日本金属学会北海道 支部大会	46. 6. 25
上菅 英彦 菅原 英夫	電子顕微鏡観察によるオーステナイト系ステンレス 鋼の応力腐食割れ	第18回腐食防食討論 会	46. 8. 24
太刀川 平造 佐々木 常彦 上菅 英夫	塗装鋼板の大気腐食	日本鉄鋼協会・日本 金属学会両北海道支 部合同 昭和46年度 春季講演大会	46. 6. 26
太刀川 平造 佐々木 常彦	二酸化鉛法と濾紙法との相関性について	日本分析化学会第20 年会	46. 10. 12

電 気 系 (電気工学科, 電子工学科, 二部電気工学科)

織笠 桂太郎	新雪の摩擦帯電について	大気電気研究 第5 号	46. 8.
--------	-------------	----------------	--------

ニセコ山麓にて盛んに降りつつある新雪を直径 40 cm, 高さ 100 cm の金属製円筒の底部に盛り, 円筒をアースに対して絶縁し, 周囲の電界を遮蔽した状態で円筒の底部の横からブロアーで風を送り, 雪片を吹き上げて天然の飛雪現象を実験的に再現し, 比較的大きな雪片は円筒の内部に残って正に帯電し, 小さな雪片は円筒の外部に飛散して負に帯電し, 同時に正負イオンが発生して正イオンが圧倒的に優勢であることを確認した。著者はこの正イオンは天然の飛雪現象に伴う正電場の発生を見事に説明できるのみならず, 雷雲の上部の正電荷の説明に役立ち, 負の小雪片は雲底の負の電荷, 円筒に残った正電荷は雲底の中央部の正電荷の説明に夫々役立つことに着目し, 雲の雷現象と飛雪に伴う電気現象はほぼ同じ機構で行なわれているという考えを提案した。

織 笠 桂太郎 粉体の摩擦帯電からみた雪片の摩擦帯電について 大気電気研究 第5号 46.8.

実験室にて火山灰などの四種類の粉体を圧搾空気で分散させた場合、何れの粉体も雪片とは全く反対に大きい粒子は負に、小さい粒子は正に帯電し、負イオンが圧倒的に優勢であった。著者は氷と粉体の導電キャリアは夫々 H^+ イオンと電子で符号が反対であることに着目し雪片も粉体も区別なく、大小粒子の帯電は Latham & Mason の氷の中の温度勾配による導電性イオンの熱拡散理論により定性的に説明され、大小粒子と発生するイオンの帯電符号はその物質の導電キャリアの符号によって支配されることを指摘し、火山の噴煙の帯電極性は雷雲と正反対であるべきであると考え、畠山久尚氏の阿蘇山と浅間山の噴煙の観測に関する文献調査によってこれを立証した。以上の実験結果から導かれた統一的な考え方によって今日まで混沌としていた雷の発生機構の問題はかなりのをしぼって考えられるようになった。

伊達山藤	隆三 義弘 忠則	一体形無段変速同期電動機の一速度制御法について	電気四学会 北海道 支部連合大会講演論 文集	46.10. 1
土田近	義之 忠則	無段変速同期機の補助系に静止整流器を挿入する場合の等価回路とその実験研究報告	電気四学会 北海道 支部連合大会講演論 文集	46.10. 1
山藤伊近	永義 隆一 三修 忠則	誘導機の電圧円線図に表示される負荷角とすべりの関係について	電気四学会 北海道 支部連合大会講演論 文集	46.10. 1
藤山近伊	義弘 永隆 三修 忠則	誘導発電機の出力円線図における2次励磁速度制御と抵抗制御方式の比較研究	電気四学会 北海道 支部連合大会講演論 文集	46.10. 1
Tadanori Zusho		The Analysis of Electrical Machines from the Viewpoint of the Origin Machine	電気四学会 北海道 支部連合大会講演論 文集	46.10. 1
土田近	義之 忠則	無段変速同期機の解析と三相全波整流回路を補助系に挿入した考察	電気学会 全国大会 講演論文集	47. 3. 29
近藤	修	ASEE の組織とその活動並びにアメリカにおける大学教育の状況報告	工業教育 第19巻第 1号	46.12. 25
近藤	修	無段変速同期機の非線形動特性 (第4報)	電気四学会 北海道 支部連合大会講演論 文集	46.10
近藤	修	無段変速同期機の非線形動特性 (電源電圧変動時)	電気学会 全国大会 講演論文集	47. 3
茂中服	勝美 好隆 耐吉	水中火花放電における放射線照射効果	電気四学会 北海道 支部連合大会	46.10. 1
北村山	正一 伸宜	摩擦された銅の表面からの電子放出	電気四学会 北海道 支部連合大会講演論 文集	46.10. 2
熊谷北	幸雄 正一	ニューロンの電子回路による構成	電気四学会 北海道 支部連合大会講演論 文集	46.10. 2
熊谷北	幸雄 正一	パターン認識のための統一アルゴリズム	電気四学会 北海道 支部連合大会講演論 文集	46.10. 2

森山純臣 北村本正伸	高速乱数発生法の初期値について	電気四学会 北海道 支部連合大会講演論 文集	46. 10. 2
塚原至一 北村正一	擬似乱数の検定	電気四学会 北海道 支部連合大会講演論 文集	46. 10. 2
秋南道正 野元村滋 原条村進	陽極酸化法による SiO ₂ の生成	電気四学会 北海道 支部連合大会講演論 文集	46. 10. 1
南条淳二 野村進一	陽極酸化法によるシリコン酸化膜の構造	電気四学会 北海道 支部連合大会講演論 文集	46. 10. 1
山田進二 南条村進一	黄鉄鉱の電気的特性について —表面構造, 結晶構造, 結晶度の影響—	電気四学会 北海道 支部連合大会講演論 文集	46. 10. 1
山田攻	仮想電子計算機のシミュレータによる教育	電気四学会 北海道 支部連合大会	46. 10
Osamu Yamada Shoichi Noguchi Juro Oizumi	“A Method of Syntactic Analysis in MR (m, n) Grammar”	Fifth Hawaii Inter- national Conference on System Science	Jan. 1972
山田攻一 野田正一	「プログラミング言語と形式言語の対応について」	電子通信学会 オート マトン・インフォ ーメーション理論研 究会	47. 3

化 学 系 (工業化学科, 化学工学科, 一般教育化学)

中村志 加納久 金蔭高明	電極触媒に対するガス吸着 (第1報)	日本化学会第24年会	46. 4. 2
蔭蒲明己 加納久高	エチレン酸化反応の定常状態 (第1報)	日本化学会第24年会	46. 4. 4
中村正志 加納久雄	電極触媒に対するガス吸着の研究 —白金電極に対する水素吸着の pH 効果に ついて—	触媒学会 (昭和46年 度触媒研究発表会)	46. 8. 19
金塚高次	検査誤りがある場合の不良率管理図の検出力	日本品質管理学会 昭和46年度年次大会	46. 11. 20
中村正志 加納久高 金蔭高明	白金電極に対する水素の吸着量と吸着型	日本化学雑誌 92, 938 (1971)	46. 11
金塚高次	検査誤りがある場合の不良率管理図の特性	日本品質管理学会誌 「品質」2, 14 (1972)	47. 1
中村正志 加納久英	白金電極の前処理および溶液組成による抵抗変化	電気化学協会第39大 会	47. 3. 28
蔭蒲明己 吉田久	銀触媒上のエチレン酸化反応と表面残留物について	触媒学会 (第30回触 媒討論会)	47. 3. 30

- | | | | | |
|---------------------------|------|--|--------------------------|------------|
| 竹野昇
高野信
森田睦 | 昇弘夫 | 置換フルベン類の還元ポーラログラフに関する分子軌道法的研究 | 日本化学会 北海道支部研究発表会 | 46. 8. 7 |
| 竹野昇
石田野良
星野行
森田睦 | 昇一男夫 | 1・ベンジリデンインデン誘導体および9・ベンジリデンフルオレン誘導体とテトラシアノエチレンの電荷移動錯体 | 中部化学関係学協会 (名古屋) | 46. 10. 16 |
| 竹野昇
高野信
菅野正
森田睦 | 昇弘彦夫 | 1・ベンジリデンインデン誘導体および9・ベンジリデンフルオレン誘導体の酸化ポーラログラフに関する研究 | 中部化学関係学協会 (名古屋) | 46. 10. 16 |
| 竹野昇
松崎祥
森田睦 | 昇一夫 | フルベン類の酸化オスミウム (VIII) による酸化反応における反応速度の研究 | 日本化学雑誌
92, 371 (1971) | |

Kinetics on Oxidation Reactions of Fulvenes with Osmium (VIII) Oxide
by Noboru Takeno, Syoichi Matsuzaki and Mutsuo Morita
Nippon Kagaku Zasshi, 92, 371 (1971)

The rates of oxidation reactions of fulvenes with osmium (VIII) oxide were studied in terms of molecular orbital method using localization energies of fulvenes as an index of reactivity. The calculated relative rates were compared with spectroscopically measured rates of bimolecular reaction of fulvenes with osmium (VIII) oxide in chloroform containing pyridine at 25°C.

Although the agreement between the theoretical ($S=0$ in HMO) and the experimental relative rates is not satisfactory, the results using 0.9β and 1.1β as resonance integrals for essential single bonds and essential double bonds in HMO calculations, respectively, are in fair agreement with the experimental values.

- | | | | | |
|-------------------|-----|-----------------------------|------------------------------|--|
| 竹野昇
高野信
森田睦 | 昇弘夫 | フルベン類の還元ポーラログラフに関する分子軌道法的研究 | 日本化学雑誌
92, 455-457 (1971) | |
|-------------------|-----|-----------------------------|------------------------------|--|

Molecular Orbital Study on the Polarographic Reduction of Fulvenes
by Noboru Takeno, Nobuhiro Takano and Mutsuo Morita
Nippon Kagaku Zasshi, 92, 455-457 (1971)

The experimental halfwave potentials in the first reduction of fulvenes were studied in relation to the lowest non-occupied molecular orbital energies of π -electron systems which were calculated on the basis of the LCAO-MO theory.

The halfwave potentials of 9-benzylidene fluorene and 9-cinnamylidene fluorene were quite satisfied with Streitwieser's relationships. The relationship between the halfwave potentials and the lowest non-occupied molecular orbital energies of 6-phenylfulvene, 6-styrylfulvene, 1-benzylidene indene and 1-cinnamylidene indene gave a closer agreement with corresponding relationship for ω, ω' -diphenylpolyenes than with Streitwieser's relationship. The results using molecular orbital calculation by improved HMO method gave a further refinement of these relationships. The halfwave potentials of 6, 6-diphenyl fulvene and 1-(diphenylmethylene) indene showed a deviation from the above linear relationships. This deviation was discussed on the basis of steric hindrances.

The halfwave potentials of 6-methyl-6-phenylfulvene and 1-(α -methylbenzylidene) indene were also studied.

- | | | | | |
|-------------------|-----|---------------------------------|--------------------------------|--|
| 竹野昇
高野信
森田睦 | 昇弘夫 | 置換フルベン類の半波還元電位に対する Hammett 則の適用 | 日本化学雑誌
92, 1223-1225 (1971) | |
|-------------------|-----|---------------------------------|--------------------------------|--|

Applicability of Hammett's Rule to the Polarographic Reduction of Substituted Fulvenes by Noboru Takeno, Nobuhiro Takano and Mutsuo Morita
Nippon Kagaku Zasshi, **92**, 1223-1225 (1971)

The experimental halfwave potentials in the polarographic reduction of 6-(*p*-substituted phenyl) fulvenes [1], 6-methyl-6-(*p*-substituted phenyl) fulvenes [2], 1-(*p*-substituted benzylidene) indenenes [3] and 9-(*p*-substituted benzylidene) fluorenes [4] in 75% dioxane were measured and the applicability of Hammett's rule to the halfwave potentials was examined. The halfwave potentials in each series of [1], [2], [3] and [4] have been satisfactorily correlated with Hammett's substitution constants (σ_p). A linear relationship was also found between the reaction constants and the halfwave potentials of the unsubstituted parent compounds of [1], [2] and [3].

小松 藤 男 婦山 明 俊	6-ナイロンとポリプロピレンとのブレンド物の粘弾性挙動	日本化学会 北海道支部 日本分析化学会 北海道支部共催	46. 8. 7
佐藤 守 之 東海林 幸 義 八幡 壽 雄 小松 藤 男	高密度ポリエチレン混合系の溶融粘度	日本化学会 北海道支部 日本分析化学会 北海道支部共催	46. 8. 7
小松 藤 男	プラスチックのブレンド化による公害防止, 再生利用に関する研究	昭和46年度 北海道科学研究費による研究報告	47. 3. 20
安孫子 勤	登別温泉大湯沼の硫黄	日本化学会 北海道支部夏季研究発表会	46. 8. 7
安孫子 勤	登別温泉におけるイオウの同位体比について	日本化学会 北海道支部冬季研究発表会	47. 1. 29
柳井 弘 高野 洋 志 野々川 和 男	イオン交換性炭素質吸着剤による気相脱硫	日本化学会 北海道支部講演要旨集	46. 8
柳井 弘	水質汚濁防除に対する吸着技術の応用	工業用水 160 , 38-53	47. 1

水質汚濁防除対策における吸着技術の応用について, 吸着剤の開発, 操作設計および工業的実施例について総括的に述べた。

性能のすぐれた新しい吸着剤の開発が進み, 廃吸着剤の再生技術が確立されるようになり, これらを取り入れた新しい吸着プロセスの開発と相まって水処理技術の経済性が著しく改良されるに至り, これが一方では公害問題を緩和する方策を与え, 他方では水資源の確保に1つの突破口を開くことになりつつある, 都市廃水または工業用廃水に対し2次処理または3次処理の段階において活性炭を使用し, これらの廃水を再生, 回収して, 再循環するプロセスの技術的および経済的側面について化学工学的立場から論及した。

渡辺 治 夫 楠 文 利	スラリーの粘度	化学工学協会 北海道大会	46. 8. 14
渡辺 治 夫 伊藤 寛 綱	粉体圧縮式における実験式の検討	化学工学協会 北海道大会	46. 8. 14
渡辺 治 夫 小幡 英 二	スラリーの傾斜沈降	化学工学協会 北海道大会	46. 8. 14
渡辺 治 夫 小幡 英 二	シクナーの設計	化学工学協会 北海道大会	46. 8. 14
渡辺 治 夫	粉体系構造のステレオロジー	粉体工学研究会誌 8 , 3	46. 6

愛場 康博 向井田 健一 渡辺 治夫	混練法シリカアルミナ触媒の有効拡散係数	日本化学会 冬季北海道大会	47. 1. 28
寺田 義弘 向井田 健一 渡辺 治夫	触媒充填層内の温度分布	日本化学会 冬季北海道大会	47. 1. 28
向井田 健一	シリカアルミナ触媒の被毒と活性	触媒 13, 66 (1971)	46. 4. 5
小幡 英二 渡辺 治夫	スラリーの傾斜沈降	化学工学協会 北海道大会	46. 8. 14
小幡 英二 渡辺 治夫	シクナーの設計	化学工学協会 北海道大会	46. 8. 14
奥野 政博 佐藤 修一 杉田 治八郎	タテ型環状路における温度助走区間	化学工学協会 北海道大会	46. 8. 15
中田 伸吉 佐藤 伸一 奥野 政博 杉田 治八郎	安息香酸パラフィン溶融円柱からなる充填層での水抽出	化学工学協会 北海道大会	46. 8. 15
佐藤 修一 杉田 治八郎	充填層での樹脂球内安息香酸のアルカリ抽出	化学工学協会 北海道大会	46. 8. 15
安藤 公二 原 一弘 遠 藤 一夫	横型攪拌槽内の流動状態と攪拌動力 Flow behavior and power consumption in horizontal stirred vessels	化学工学 35, 466 (1971) International Chemical Engineering, 11, 735 (1971)	46. 4 46. 10
安藤 公二 原 一弘 遠 藤 一夫	回分横型攪拌槽の混合時間	化学工学 35, 806 (1971)	46. 7
安藤 公二 原 一弘 遠 藤 一夫	回分横型攪拌槽によるガス吸収速度の研究	化学工学 35, 1379 (1971)	46. 12
安藤 公二 藤村 柳一 八遠 弘夫	横型攪拌槽によるガス吸収 —邪魔板効果—	化学工学協会 第36年会	46. 4. 2
安水 公二 杉田 治男 江保 和英	横型攪拌槽の有効接触面積	化学工学協会 北海道大会	46. 8. 14
清水 崇弘 原 浩次 島田 井 浩	半導体チタン酸バリウムによる一酸化炭素の接触酸化 (第1報)	工業化学雑誌 (5) 826	74 46. 5
清水 崇弘 原 浩次 島田 井 浩	半導体チタン酸バリウムによる一酸化炭素の接触酸化 (第3報)	工業化学雑誌 (11) 2230	74 46. 7
原 弘夫 遠 藤 一 島田 浩次	単一球からの物質移動に及ぼす超音波の影響	化学工学 35 (5) 107 (1971)	46
原 弘夫 遠 藤 一	超音波を照射した液体中における球の抗力について	化学工学 35 (12) 127 (1971)	46
原 弘夫 島田 浩次	超音波照射による円管内圧分布と流動状態について	化学工学協会 北海道大会講演要旨集	46. 8

山原 本 長 徳弘	半導体 BaTiO ₃ 触媒による CO 酸化反応について	化学工学協会 第36 年会研究発表講演要 旨集	46. 4. 3
石田 良一 星野 俊 武野 昇 竹野 昇	フルベン類とテトラシアノエチレンの電荷移動錯体	日本化学会 北海道 支部研究発表会	46. 8. 7
富士川 計 吉	白金電極上でのエチレン水素化反応 (第2報) —表面水素圧について—	日本化学会 第24年 会	46. 4. 1
富士川 計 吉 片山 明 喜多 英 明	金属電極上のエチレン電解還元 —Pt (開回路状態) 上の反応中における水素およ びエチレンの吸着—	電気化学協会 第39 回大会	47. 3. 29

開発工学科

山本 英一 佐藤 干城	差動熱量分析による石炭の熱的性質 —石炭の自然発熱性に関する研究—	日本鉱業会 春季研究発表会	47. 3. 30
山本 英一 佐藤 干城 吉田 邦久	岩石の破壊過程における実験的研究	日本鉱業会	46. 9. 24
山本 英一 佐藤 干城	石炭の昇温過程における発熱量と比熱変化	石炭の自然発火に関 する総合的連絡研究 報告	47. 3.
大和 明 夫 徳田 昭八郎 吉田 豊	動歯板の動きと破碎荷重の関係について —シングルトッグルジョウクラッシャの破碎機構 に関する基礎的研究 (第3報)—	開発技報, 14	47. 3. 10
大和 明 夫 徳田 昭八郎 吉田 豊	給鉱の破碎効果に及ぼす要因について —シングルトッグルジョウクラッシャの破碎機構 に関する基礎的研究 (第4報)	開発技報, 14	47. 3. 10
大和 明 夫 徳田 昭八郎 吉田 豊	シングルトッグルジョウクラッシャの破碎荷重に関 する2, 3の考察	日本鉱業会 昭和47年度春季大会 講演要旨集	47. 3. 25
沢田 義 男 平野 富佐夫	剛性盤上の砂層における沈下について —特に層厚, 載荷板辺長と沈下量との関係—	開発技報, 14	47. 3.
沢田 義 男 鈴木 節 夫	粘土, 砂混合土の圧密特性に関する2, 3の考察	開発技報, 14	47. 3.
Yoshio Sawada Hideyasu Asahi	The Influence of Lower Rigid Base on Normal Stress in Sand bed	開発技報, 14	47. 3.
沢田 義 男 平野 富佐夫	剛性盤上の砂層における沈下量について —荷重, 層厚および方形載荷板辺長と沈下量の 関係—	日本鉱業会北海道支 部 室蘭工業大学開 発技術研究会 共催 研究発表会	46. 10. 8
沢田 義 男 鈴木 節 夫	粘土, 砂土質の2, 3の圧密特性について	日本鉱業会北海道支 部 室蘭工業大学開 発技術研究会 共催 研究発表会	46. 10. 8

土 木 系 (土木工学科, 建築工学科)

能松町岡	純雄 健一	直角二等辺三角形要素を用いた平板曲げ解析の定積分変換による検討	土木学会 第26回年次学術講演会講演集 I	46. 10.
能松町岡 沢田	純雌 健知之	円形に配置された鋼管パイルの基礎の応力計算について	土木学会 第26回年次学術講演会講演集 I	46. 10.
能松町尾 大島	純雄 健詔之	変断面箱桁の曲げ振りについて	土木学会 第26回年次学術講演会講演集 I	46. 10.
能松町岡 越後	純雄 健隆	帯板要素法によるボックスカルバートの応力解析について	土木学会 第26回年次学術講演会講演集 I	46. 10.
能松町岡 大佐	純雄 健一之博	縦横リブを有する板の固有振動解析について	土木学会 第26回年次学術講演会講演集 I	46. 10.
能松町岡 佐藤	純雄 健一隆	多面楕円体の応力特性について	土木学会 第26回年次学術講演会講演集 I	46. 10.
能松町岡 佐藤	純雄 健明	3連応力法による平板の固有振動解析について	土木学会 第26回年次学術講演会講演集 I	46. 10.
能松町岡	純雄 健一	円板要素による軸対称応力問題の解析	第21回応用力学連合講演会 講演論文抄録集	46. 10.
Sumio G. Nomachi Kenichi G. Matsuoka		Applications of Finite Fourier Integration Transforms for structural Mechanics	Proc. 20th Japan National Congress for Applied Mechanics, 1970	46. 12.
能松町岡 大島	純雄 健一之	縦横リブを有する板の応力解析について	日本鋼構造協会 第5回大会研究集会マトリックス構造解析法研究発表論文集	46. 6.
能松町岡 佐藤	純雄 健一隆	トポロジカル一致を有する構造物間の関係について	日本鋼構造協会 第5回大会研究集会マトリックス構造解析法研究発表論文集	46. 6.
能松町岡 沢田	純雄 健知之	鋼管パイル基礎の応力解析について	土木学会 北海道支部研究発表会論文集 28	47. 2.
能松町尾 大佐	純雄 健詔之博	ホーロースラブの応力計算について	土木学会 北海道支部研究発表会論文集 28	47. 2.
能松町岡 越後	純雄 健隆	沈埋構造物の帯板要素法による応力解析	土木学会 北海道支部研究発表会論文集 28	47. 2.
能松町岡 佐藤	純雄 健一隆	トポロジカル一致を有する構造物間の収斂について	土木学会 北海道支部研究発表会論文集 28	47. 2.
能松町岡	純雄 健一	軸対称問題の円板要素による応力解析	土木学会 北海道支部研究発表会論文集 28	47. 2.

- 中村 作太郎 両端固定ヒンジ支承を有する I 断面鋼桁の曲げ弾塑性挙動について 土木学会 第26回年次学術講演会講演集 I-39 46. 10. 3
志村 政雄

両端固定ヒンジ支承を有する I 断面鋼桁模型について曲げ弾塑性実験を行ない、同断面・同支間の両端単純支持支承の鋼桁模型との実験結果における比較検討、ならびに各種の弾性及び弾塑性理論解析値との比較吟味をも試み、その弾性領域より塑性領域を経て破壊するまでの現象について追求・考察したものである。

- 中村 作太郎 立体トラス橋の解法とその計算方法について 土木学会 北海道支部研究発表会論文集, 28 47. 2. 25

最近における立体トラス橋の解法に関する発達傾向は、電子計算機の利用に便利な方向のみ進んでおり、その構造及び現象面については余り顧みられていないようである。

著者はこの点に留意し、立体トラス橋の節点剛性と変形の影響をも考慮に入れた解法と迅速近似計算方法を提案した。

すなわち、電子計算機の利用に便利なことを前提として、立体トラスの格点変位解式・敵密たわみ解式・平面トラスの二次応力解式の拡張などの組合せにより、構造・現象面の敵密性をも失わず、迅速に計算出来ることを述べたものである。

- S. Ozaki On Torsion Bending of Single Cell Box Girder by Means of Folded Plate Analysis Transactions of the Japan Society of Civil Engineers, Vol. 2, Part 2 1971. 10.
- 尾崎 詔 折板構造解析による連続箱桁の曲げねじりについて 土木学会 第26回年次学術講演会講演集 I 46. 10.
- 斎藤 和夫 交通事故分析の1手法としての O-R 分析とその応用 土木学会 第26回年次学術講演会講演集 第4部 46. 10.
石井 和憲
- 斎藤 和夫 O-D 調査ゾーンにもとづく室蘭市の交通事故分析 土木学会 第26回年次学術講演会講演集 第4部 46. 10.
石井 和憲
- 斎藤 和夫 路線における交通事故の解析と対策 第10回日本道路会議特定課題論文集 46. 10.
- 境 隆雄 海岸湖沼の潮汐の推定 第8回自然災害科学総合シンポジウム講演論文集 46. 10. 6
近藤 叔郎
小堀 共生
- 近藤 叔郎 オホーツク海沿岸湖口の閉塞について 土木学会 第18回海岸工学講演会論文集 46. 10. 28
宇田居 吾雄
佐藤 上功
佐藤 三功
- 近藤 叔郎 透過性防波構造物の水理特性 (第2報) 土木学会 第18回海岸工学講演会論文集 46. 10. 28
藤 間 聡
- 近藤 叔郎 異形ブロック消波工に関する二、三の考察 土木学会 第18回海岸工学講演会論文集 46. 10. 28
- 新高田 登将亮 アスファルト舗装の施工性に関する研究 (第1報) 土木学会 第26回年次学術講演会概要集 46. 10. 3
中村 村 亮
一ルーズな合材の性状評価法について
- 新高田 登将亮 アスファルト合材の温度伝導について 土木学会 第26回年次学術講演会概要集 46. 10. 3
高橋 哲躬

新田 登	ローラーコンパクターの試作について	第10回 日本道路会議論文集	46. 10. 15
荒川 卓 他 (共 同)	鉄筋コンクリート構造計算規準・同解説 (6条・許容応力度, 16条・はりおよび柱のせん断補強)	日本建築学会	46. 5.
荒川 卓 武田 幹 山本 雅 小島 樹	正負繰返し荷重を受ける鉄筋コンクリート部材のせん断耐力性状について (その2)	日本建築学会大会 学術講演梗概集	46. 11.
荒川 卓	これらの建築構造の諸問題 (RC 構造について)	総合開発研究所 (セミナー)	47. 2. 28
荒川 卓 武田 幹 山本 英 作本 田 瀬戸 明	正負繰返し荷重を受ける鉄筋コンクリート部材のせん断耐力性状について (その3 断面形状の影響)	日本建築学会 北海道 支部第37回研究発表 会論文集	47. 3.
荒川 卓 山本 幹 小島 雅 内田 進 沢田 二 柴田 雄	正負繰返し荷重を受ける鉄筋コンクリート部材のせん断耐力性状について (その4 せん断副補強筋の効果)	日本建築学会 北海道 支部第37回研究発表 会論文集	47. 3.
荒川 卓 山本 幹 佐佐木 正 鈴木 和	正負繰返し荷重を受ける鉄筋コンクリート部材のせん断耐力性状について (その5 柱帯筋とらせん筋の補強効果)	日本建築学会 北海道 支部第37回研究発表 会論文集	47. 3.
洪後 悦 鎌田 知 藤田 英 以 治	CSA セメントを用いたコンクリートの長期性状に関する研究 (第1報)	日本建築学会 北海道 支部第36回研究発表 会論文集	46. 8.
後藤 知 武田 以 寛	塗り付けモルタルの付着強さと収縮差について	日本建築学会大会 学術講演梗概集	46. 11.
真嶋 二 郎	住宅需要世帯の居住地選択行動に関する調査研究—1970, 室蘭圏持家世帯の場合—	日本建築学会 北海道 支部第37回研究発表 会論文集	47. 3. 25
小加 幡 藤 信 守 夫	付着破壊した鉄筋コンクリート梁の応力について	日本建築学会 北海道 支部第36回研究発表 会論文集	46. 8. 21
小荒 幡 井 康 幸	ハンチ付両端固定梁の応力について	日本建築学会 北海道 支部第36回研究発表 会論文集	46. 8. 21
小荒 幡 井 康 幸	ハンチ付両端固定梁の応力解析	日本建築学会大会 学術講演梗概集	46. 10.
小伊 幡 藤 博 守 史	長方形独立基礎板の応力と変形について	日本建築学会大会 学術講演梗概集	46. 10.
小加 幡 藤 信 島 泰 福 明	せん断スパンの小さい鉄筋コンクリート梁の有限要素法による弾塑性解析について—I	日本建築学会 北海道 支部第37回研究発表 会論文集	47. 3. 25
小大 幡 加藤 和 加藤 信 福 泰 明	せん断スパンの小さい鉄筋コンクリート梁の有限要素法による弾塑性解析について—II	日本建築学会 北海道 支部第37回研究発表 会論文集	47. 3. 25
小下 幡 野 充 守 雄	有限要素法による基礎梁付長方形基礎の応力と変形について—I	日本建築学会 北海道 支部第37回研究発表 会論文集	47. 3. 25

小幡 守 大野 和 張 民	正方形独立フーチング基礎の応力および変形について	日本建築学会 北海道支部第37回研究発表会論文集	47. 3. 25
大築 和夫	剛域概念の拡張 (十字型接合部の場合について)	日本建築学会大会 学術講演梗概集	46. 11.
大築 和夫 加治 夫明	ラーメン接合部の応力分布について —「 Γ 」型接合部の場合—	日本建築学会 北海道支部第37回研究発表会論文集	47. 3. 25
窪田 英樹	非等温噴流の特性 —高さ方向に温度傾度のある場合—	空気調和・衛生工学会講演論文集前刷	46. 10.
窪田 英樹 高塚 英彦	温水供給管路網の経済設計法	空気調和・衛生工学会講演論文集前刷	46. 10.
窪田 英樹	非等温噴流の近似算定式	空気調和・衛生工学会北海道支部研究発表会前刷	47. 1. 29
窪田 英樹	水平非等温噴流の特性	建築学会 道支部研究発表会論文集	47. 3. 25
窪田 英樹 伊達山 裕久 平出 美	ダンパー・オリフィス背後の流れ (その1)	建築学会 道支部研究発表会論文集	47. 3. 25

機 械 系 (機械工学科, 産業機械工学科, 二部機械工学科)

内藤 正 鄰 浜田 恒 平	軟鋼の衝撃引張試験における降伏点の測定	日本機械学会 第49期全国大会	46. 10.
内藤 正 鄰 台丸谷 政 志	熱衝撃を受ける半無限体の過渡的挙動の解析	日本機械学会 北海道支部第15回講演論文集	46. 10. 31.
内藤 正 鄰 浜田 恒 平 田村 信 一 田太 行 夫	衝撃荷重下における軟鋼の降伏について	日本機械学会 北海道学生会第1回卒業研究発表会前刷集	47. 3. 12
内藤 正 鄰 浜田 恒 平 寺門 洋 邦 脇 三 博	鋼材の降伏点におよぼす変形速度, 荷重速度の影響について	日本機械学会 北海道学生会第1回卒業研究発表会前刷集	47. 3. 12
奥田 教 海 海 銚 武 司	円管内における粒体の水力輸送 第6報 球群の輸送される状態の分類について	日本機械学会 第49期全国大会講演論文集 No. 710-15	46. 10. 19
奥田 教 海 久保田 武 司 海 銚 武 司	小型水車における調速とその作動の解析 第1報	日本機械学会 北海道支部第15回講演会講演論文集 No. 712-1	46. 10. 31
山岸 英 明 花岡 武 裕 司 海 銚 武 司	排水時における空気吸込みみうずに関する実験	日本機械学会 北海道支部第15回講演会	46. 10. 31
沢 則 弘 林 重 信	小型2サイクル機関における給・排気管系の影響について (多孔共鳴型消音器寸度の影響)	日本機械学会 東北支部講演論文集	46. 6. 5
林 重 信 沢 則 弘	排油燃焼器の性能に関する基礎実験	日本機械学会 東北支部講演論文集	46. 6. 5
林塚 重 信 原 美 実	積雪寒冷地の自動車機関の問題 (I)	日本機械学会 第4企画部会	46. 9. 7

塚原実 林重信	積雪寒冷地の自動車機関の問題 (II)	日本機械学会 第4企画部会	46. 9. 7
内田仁 斉当建 星野悟	歯車間の潤滑 —二円板試験機の動特性と油膜状態との関係—	日本機械学会 北海 道支部第15回講演会	46. 10. 31
斉藤図 岸浪紘 戸倉郁夫	生砂鋳型の熱解析 (第6報) —急激な加熱を受ける乾燥多孔物質内の圧力につ いて—	日本機械学会 北海 道支部第15回講演会 講演論文集	46. 10. 31
斉藤図 岸浪紘 戸倉郁夫	静止流体中における等温回転円板上の熱伝達率のプ ロファイル解法による一計算	日本機械学会 北海 道支部第15回講演会 講演論文集	46. 10. 31
斉藤勲 板本図 岸藤繁 浪紘機	氷の融解をともなう水平円管の自然対流熱伝達につ いて	日本機械学会 北海 道学生会第1回卒業 研究発表会	47. 3. 12
竹花裕 斉藤伸 岸浪紘 戸倉郁夫	垂直フィンの熱伝達に関する実験的研究	日本機械学会 北海 道学生会第1回卒業 研究発表会	47. 3. 12
Hakaru Saito Kōki Kishinami	Analogy between Heat and Mass Transfer on Tube-Banks	"Heat Transfer Japanese Research". Vol 1, No. 1, Scripta Publishing corp. in U.S.A.	47. 2.
岸浪紘 斎藤機 武	垂直壁面への水の凍結	北海道大学工学部研 究報告, 第62号	46. 9.
斉藤図	寒冷地を走行する乗用車の暖房負荷	日本機械学会 第4企画部会	46. 8. 2
花岡裕	冷凍機の性能評価について	空気調和・衛生工学 誌, Vol. 45, No. 4	46. 4.
花岡裕	冷凍機の性能評価について (抄録)	日本建築設備士協会 誌, 第3巻, 第9号	46. 10.
花岡裕 山岸英 海鋒武 司	排水時はおける空気吸込みうずに関する実験	日本機械学会 道支 部第15回講演会講演 論文集	46. 10. 31
菊地千 之	微粒タングステンカーバイト工具の切削性	精機学会春季大会	46. 4. 5
山村秀 菊地美 千之	BCC 金属単結晶の切削機構について —一切削抵抗の結晶方位依存性について—	精機学会 春季大会 講演前刷	46. 4. 6
田中雄 菊地千 一之	針金束電極の電解加工への応用	金属学会 鉄鋼協会 合同 北海道支部春 期講演会	46. 6. 25
菊地千 之	微粒タングステンカーバイト工具の切削性	精機学会 北海道支 部學術講演会前刷	46. 10. 7
菊田千 横内雄 弘	超硬工具の拡散摩耗に関する研究	日本機械学会 第49 期全国大会講演論文 集 No. 710-11	46. 10. 20
菊地千 横内雄 合一	高マンガン鋼鋳鋼の被削性について	日本機械学会 北海 道支部講演論文集	46. 10. 30
土門影 若林夫 山村景 地秀 千之	FCC, BCC 金属単結晶の切削現象について	日本機械学会 北海 道学生会第1回卒業 研究発表会前刷	47. 3. 12

菊地 千之
田中 雄一

高速度鋼工具の拡散摩耗に関する研究

精密機械, 37巻, 5号
p. 350

46. 5.

本論文は、工具一切りくず間に生成される“白層”および拡散の反応層について検討したものである。SKH・3, SKH・4およびSKH・5に相当する3種類の高速度鋼と純鉄とを組合せ、600°~1200°Cの温度で数時間拡散焼鈍を行なった。その後拡散層の顕微鏡観察、硬度測定およびX線微小分析を行なった。これらの観察結果を工具の白層のそれと比較した。得られた結果はつぎのとおりである。

- (1) 900°~1200°Cの温度で数時間拡散して得られた拡散層の化学組成は、鋼を切削するとき生成される白層と同一であった。この拡散層は焼入によってマルテン化する。
- (2) 工具一切りくず界面の温度は工具一切りくず熱電対法による平均温度が約600°Cであるにもかかわらず、種々の試験により800°~900°Cであることがわかった。
- (3) C, CrおよびVに富んだ合金元素を含む白層の形成は工具表面を劣下させる。
- (4) Coを多く含むSKH・4, SKH・5の拡散層はSKH・3に比べ薄い。

横内 弘 宇	高摩耗を伴う研削の摩耗機構について	精機学会 春季大会 前刷	46. 4. 5
谷本 光 隆 西山 孝 宇 横内 弘 宇	高摩耗を伴う研削の摩耗機構について	精機学会 北海道支 部第2回学生卒業研 究発表会	46. 3. 8
佐藤 敬 一 横内 弘 宇	ベラークを伴う場合の工具一切屑間の電気抵抗の測定	精機学会 北海道支 部第2回学生卒業研 究発表会	46. 3. 8
横内 弘 宇	工具切屑熱電対温度測定法の検討	精機学会 北海道支 部講演会	46.10. 7
横内 弘 宇	スナッキング研削の摩耗特性に関する研究	北海道科学研究報告 書(一般研究・概要) 45年度	46.11.
吉田 秀 司 横内 弘 宇	有限要素法による金属切削機構の研究	日本機械学会 北海 道学生会第1回卒業 研究発表会	47. 3.12
水野 忠 治 婿山 政 清	圧縮式冷凍機によるガスタービンの吸気冷却	日本機械学会 北海 道支部第15回講演会 講演論文集, 712-1	46.10.
谷口 允 水野 忠 治 野沢 勝 清	円管内の氷層の成長(第2報)	鶴岡工業高専研究紀 要, 第5号	46. 6.
谷口 允 水野 忠 治 新田 重 幸	円管内での金属凝固層形成速度(第1報)	鶴岡工業高専研究紀 要, 第5号	46. 6.
玉井 昭夫 梶田 哲 豊 吉水 野 忠 治	水の融解現象と伝熱機構に関する実験的研究	日本機械学会 北海 道学生会第1回卒業 研究発表会	47. 3.
小門 純 一 田下 和 男	運搬用鋼索の張力測定器の試作とその実用性について	日本鋳業会誌	47. 1.
小藤 純 一 田下 和 男	巻索の安全性について	日本鋳業会春季大会	47. 3.29

塚原実 吉田豊 赤木盈	定容燃焼における燃焼ガスの研究 (I) 排気ガス組成に及ぼす燃焼室壁温と封入圧力の影 響	日本機械学会 北海 道支部第15回講演 文集	46. 10.
塚原実 林重信	積雪寒冷地の自動車機関の問題 (II)	日本機械学会 第4企画部会	46. 10.
村山正 塚原実 垣内純昭	ディーゼル機関のシリンダガス温度に関する研究	日本機械学会 北海 道学生会第1回卒業 研究発表会	47. 3.

CONTENTS

Science and Engineering

Vol. 7, No. 3

Sep., 1972

Whole No. 22

Outside-standing Subsidiary Observations on Mathematical Logic	Y. Kinokuniya	3 (1)	631
Conductometric Titration of Nickel (II) and Cobalt (II) Ions with 8-Hydroxyquinoline-5-sulphonic Acid	T. Tachikawa	3 (11)	641
An Analysis of D-C Machine Commutation by State Variable Method	T. Matsuda	3 (15)	645
On the Automorphism Group and the Uniform Decomposition of an Autonomous Automaton	Y. Kumagai	3 (39)	669
Structural Evaluations of the Anodic Oxide Films on Si by IR Absorption Spectrum and Electron-Microscopic Diffraction Methods	N. Otake, J. Nanjyo, S. Nomura and S. Hara	3 (49)	679
The Electrode Behavior of Zinc Single Crystal	Y. Ueda and Y. Koyama	3 (63)	693
Structure of Nickel Films Electrodeposited on Copper Single Crystal	Y. Ueda and T. Gokaku	3 (73)	703
The Effect of Sintering on the Activity of a Silver Catalyst for Ethylene Oxidation	H. Kanō, S. Suzuki and A. Ayame	3 (83)	713
Viscoelastic Behavior of Blends of Polypropylene and 6-Nylon	F. Komatsu and A. Kaeriyama	3 (89)	719
Geochemical Investigation of the Toya Caldera Lake Water	S. Nakamura	3 (109)	739
Viscosity of Blending of High Density Polyethylene Melts	Y. Shoji, M. Sato, T. Yahata and F. Komatsu	3 (131)	761
Retardation of Reaction Products on Catalytic Oxidation of Ethylene	A. Ayame, Y. Ito, T. Kanazuka and H. Kano	3 (137)	767
The Power Consumption by a Stirred Impeller in a Horizontal Stirred Vessel Effects of the Baffle Plate and the Length of the Vessel	K. Ando, T. Takeda, N. Takamori and T. Muramori	3 (147)	777
The Method of Measuring Power Consumption by Stirred Impeller in the Horizontal Stirred Vessel	K. Ando, K. Takahata, S. Sono and M. Matudaira	3 (155)	785
Studies on the Heat Transfer Characteristics in Catalyst Packed Bed	Y. Terada, M. Akiyoshi, K. Mukaida and H. Watanabe	3 (159)	789
The Manufacture of Ion-exchange Substance from Wood Charcoal	H. Yanai	3 (173)	803

Some Considerations on the Fluidized Carbonization of Coals	H. Yanai	3 (181)	811
Adsorption during Hydrogenation of Olefin on Nickel Catalyst (Part 1)			
Pressure Dependence of Adsorption at constant Temperature			
.	K. Fujikawa and T. Shinojima	3 (191)	821
Chemical analysis of the geochemical standards			
JG-1 and JB-1	H. Shirahata	3 (201)	831
Fundamental Studies on the Most Profitable Distribution Ratio of			
Chord Members on the Reversed Lohse Bridge of Three-Span			
Continuous Girder Type (Part 1)			
A Theoretical Study on the Tentative Long Span Bridge	S. Nakamura	3 (211)	841
Some Formulas Derived from Finite Integration			
.	S. G. Nomachi and K. G. Matsuoka	3 (225)	855
On the Properties of the Snow-melt Runoff of			
Rivers in Hokkaido	T. Sakai and S. Toma	3 (229)	859
A Study on the Optimum Acoustical Environment (I)			
Recent Studies on the Objective Measures of			
Noisiness of Unit Sounds	K. Izumi	3 (241)	871
On the Partial Load Performance of a Crankcase-Compressed			
Two-Stroke Cycle Engine (I)	S. Hayashi and N. Sawa	3 (271)	901
On the Two-Dimensional Cascade Flows and the Visualizations			
for their Stream Lines (Part 1)	K. Okuda, H. Ichiba and Y. Katada	3 (287)	917
Studies on Laminar Flow due to a Isothermal Rotating Disk in Still Fluid			
A Calculation of the Thermal and Velocity Boundary Layers			
by the Integral Method	K. Kishinami, H. Saito and I. Tokura	3 (293)	923
A Study on HC Formation of Gasoline Engine			
.	M. Akagi, M. Tsukahara and Y. Yoshida	3 (307)	937
Other Achievements in Studies for 1971 by Professors in this Institute		(317)	947

昭和四十七年九月十日印刷
昭和四十七年九月十五日発行
【非売品】

編集兼
発行者
室蘭工業大学

札幌市中央区北三条東七丁目三四二番地
印刷者
山 中 キ 三

札幌市中央区北三条東七丁目三四二番地
印刷所
文栄堂印刷所

〒代二三一五五六〇・二三二二七二

Printed by

BUNYEIDO PRINTING CO.

No. 342, E. 7-chome, N. 3-jo, Chuo-ku, Sapporo, Japan

Tel.: 231-5560 • 231-2711

