

富山大学工学部紀要

第27卷

昭和51年3月

目 次

1. レナード・ジョーンズ型ポテンシャルを有するシュレーディンガー方程式の有限要素解析
……………荒井 秀行・金坂 績・加川 幸雄………… 1
2. 海水マグネシアより得た人工ドロマイトのFe-Si還元について……………池田 正夫・寺山 清志………… 7
3. 非線形計画法を用いた離散値系の最適低次元近似モデルについて……………佐々木基文…………14
4. 炭素鋼の冷間塑性加工における潤滑作用に及ぼす下部組織の影響……………時沢 貢・室谷 和雄…………18
5. 混入空気を考慮した油圧作動油の体積弾性係数について……………中川 孝之・大住 剛…………25
6. 気泡混入による移動係数の増進……………宮下 尚・菅田 益司・喜多 和彦…………31
7. GaSe-SnO₂ヘテロ接合の電氣的、光学的特性 ……………龍山 智栄・市村 昭二…………36
8. GaNの結晶成長とその電氣的性質……………田地 新一・龍山 智栄・市村 昭二…………43
9. 小型磁気ドラムのインターフェースについて
……………麻生 俊一・中田 剛・栗山 隆男・井上 浩…………48

Finite Element Approach for Schrödinger Equation with Lennard-Jones Potential

Hideyuki Arai*, Isao Kanesaka** and Yukio Kagawa

(October 1975)

Finite element approach is successfully applied to the vibrational Schrödinger equation with Lennard-Jones potential. Ar₂ atom molecules are considered for diatomic problem, for which the eigen values, the corresponding eigen functions and the vibrational level spacings are calculated. The calculated values agree with those experimentally obtained. This verifies the validity of the present approach, which paves the way to the application to the problems of this kind.

I. Introduction

Finite Element Method was originally developed for the analysis of structures and have now widely been applied to various classes of problem in engineering science because of its versatility.

Among others the method is successfully applied to the analysis of the field problems, of Laplace, Poisson and Helmholtz equation.^{1),2)} The Finite Element Method is a variant of Rayleigh-Ritz procedure and a process to discretize the continuum field with the best possible approximation by means of the variational calculus which minimizes the functional corresponding to the governing differential equation. Therefore the present procedure can be said to be an extended approach of the variational calculus which has intensively been utilized in wave mechanics.³⁾

The purpose of this paper is to present the finite element technique for the vibrational Schrödinger equation with two body potential V which is expressed as follows:

$$\frac{d^2 \psi}{d Q^2} + \frac{2\mu}{h^2} (E - V) \psi = 0 \quad (1)$$

where ψ is a wave function, Q a normal coordinate, μ a reduced mass, and E an eigen value.

If V is expressed by

$$V(Q) = \frac{1}{2} K Q^2 \quad (2)$$

* Computer Center

** Dept. of Science

where K is a force constant. Equation (1) is known as the Schrödinger equation of harmonic oscillator and can be solved precisely.

In case of Lennard-Jones potential,⁴⁾ V is expressed as:

$$V(Q) = 4 \varepsilon \left\{ \left(\frac{\sigma}{r_e + Q} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_e + Q} \right)^6 + 0.25 \right\} \quad (3)$$

where ε is a potential energy in equilibrium distance r , and σ a distance of two bodies at $V = \varepsilon$.

The eigen values and their associated wave functions for harmonic oscillators as well as those under the Lennard-Jones potential are numerically calculated by means of element approach.

The results are compared with those obtained analytically and experimentally.

II. Functional and Finite Element Formulation

According to the variational calculus the solution of equation (6) is equivalent to finding the function ψ which minimizes the following functional:³⁾

$$x = \int_Q \left\{ \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \psi^2}{\partial Q} \right) - \frac{1}{2} \frac{2\mu}{h^2} (E - V) \psi^2 \right\} dQ \quad (4)$$

which physically corresponds to the expectation value in quantum theory. The integration is taken over the whole region under consideration.

The region in which the problem is to be solved is divided into small elements as shown in Figure 1, for which the trial function is assumed to be

$$\psi = \sum_{k=1}^i Q^{k-1} \alpha_k = \mathbf{N} \{ \alpha \} \quad (5)$$

where the components of \mathbf{N} are spatial function and the α_s are seven unknown constants to be chosen so as to satisfy the nodal values at the element nodes.

Thus the function ψ is uniquely specified within the element by the nodal values $\psi_1, \psi_2, \psi_3, \dots, \psi_i$ and their associated coordinates as

$$\{ \psi^{(e)} \} = \begin{Bmatrix} \mathbf{N}_1 \\ \mathbf{N}_2 \\ \vdots \\ \mathbf{N}_i \end{Bmatrix} \{ \alpha \} = \mathbf{C}^{(e)} \{ \alpha \} \quad (6)$$

where $()^{(e)}$ refers to the element. $\{ \psi^{(e)} \}$ indicates the values of ψ at the element nodes, which is

$$\{ \psi^{(e)} \} = \{ \psi_1 \ \psi_2 \ \psi_3 \ \dots \ \psi_i \}^T$$

where T denotes the transpose, and \mathbf{N}_i consists of the coordinate values corresponding to node i , which is

$$\mathbf{N}_i = \{ 1 \ Q_i \ Q_i^2 \ Q_i^3 \ \dots \ Q_i^{i-1} \}$$

Premultiplying the each side of the equation (6) by $\mathbf{C}^{(e)-1}$ (inverse of $\mathbf{C}^{(e)}$ matrix) and substituting $\{\alpha\}$ into equation (5), we obtain the trial function as

$$\psi = \mathbf{N}\mathbf{C}^{(e)-1}\{\psi^{(e)}\} \quad (7)$$

Substituting equation (7) into equation (4) the functional for the element is given by

$$\mathbf{x}^{(e)} = \frac{1}{2} \{\psi^{(e)}\}^T [\mathbf{C}^{(e)-1}]^T [\mathbf{A} - \mathbf{E}\mathbf{B}] \mathbf{C}^{(e)-1} \{\psi^{(e)}\} \quad (8)$$

where

$$\mathbf{A}^{(e)} = \int_e \frac{\partial}{\partial Q} \mathbf{N}^T \frac{\partial}{\partial Q} \mathbf{N} dQ + \frac{2\mu}{\hbar^2} \int_e \mathbf{V} \mathbf{N}^T \mathbf{N} dQ \quad (9)$$

$$\mathbf{B}^{(e)} = \frac{2\mu}{\hbar^2} \int_e \mathbf{N}^T \mathbf{N} dQ \quad (10)$$

where the integration is taken over the element.

To minimize the functional \mathbf{x} , we take the partial derivative with respect to $\{\psi^{(e)}\}$ and to give

$$\frac{\partial \mathbf{x}^{(e)}}{\partial \{\psi^{(e)}\}} = [\mathbf{C}^{(e)-1}]^T \mathbf{A}^{(e)} \mathbf{C}^{(e)-1} \{\psi^{(e)}\} - \mathbf{E} [\mathbf{C}^{(e)-1}]^T \mathbf{B}^{(e)} \mathbf{C}^{(e)-1} \{\psi^{(e)}\} = 0 \quad (11)$$

Equation (11) holds for all the elements that divide the space.

The values of ψ_i at the interconnecting nodes between adjoining elements must be the same. With this compatibility imposed, we obtain linear algebraic equation of the form

$$(\mathbf{A} - \mathbf{E}\mathbf{B})\{\psi\} = 0 \quad (12)$$

The eigen values and the wave functions are calculated from equation (12).

III. Numerical Examples

The functional of equation (4) is defined in unbounded space, for which the integration must be carried out. This can not be achieved in numerical analysis. Since the lower eigen values are generally of our interest, the potential distribution is first calculated for which the region where the potential forms the well are divided into the elements.

The first examples of the calculation are the harmonic oscillators of hydrogen and oxygen. That is, equation (1) is to be solved under equation (2), which can analytically be solved.

The sixth order polinomial is used as the trial function of the element, Six elements divide the region to be integrated which is chosen so as to cover the lowest some eigen values. Two schemes are considered for the way of division:

Case 1. Equal space division.

Case 2. Finer division are employed in the vicinity of the potential well.

The calculated lowest eight eigen values are shown in Table 1. The values obtained by the finite element approach reasonably agree with the analytical ones. The results are not free from the way of division. The number of the elements are not yet enough, which is limited because of the capacity

of the computer used. The present approach is, however, promising if proper way of division is chosen (Case 2). Figure 2 shows the potential distribution and the eigen functions (which are not normalized in the figure) corresponding to the lowest six eigen values.

The next examples of calculation are for the case of Lennard-Jones potential. It is to solve equation (1) under equation (3). Argon molecules are considered, for which the experimental values of the vibrational level spacings are already given.⁽⁵⁾ Lennard-Jones parameters are given in Table 2, from which the potential of equation (3) is calculated. The region where the potential is negative is chosen for integration. The order of the polynomial of the trial function and the number of the division are the same as above. Finer division is used in the vicinity of the potential well (Case 2).

The calculated vibrational level spacings and their experimental counterparts are shown in Table 3.

Reasonable agreement is again obtained.

In Figure 3, the potential distribution and the eigen functions for argon molecules in the Lennard-Jones potential are also shown. The dotted lines for the eigen functions are hypothetically drawn, as they are out of the region of integration.

IV. Final Remarks

Finite element approach is successfully applied to the vibrational Schrödinger equation.

In the present paper, some simple examples of diatomic molecule problems are considered for the verification of the approach.

The Finite Element Method is promising and paves the way to the application to the wide range of the problems of this kind.

The numerical calculation was performed at Toyama University Computer Center.

References

- (1) O.C. Zienkiewicz, "The Finite Element Method in Engineering Science", McGraw-Hill, London (1971).
- (2) Douglas H. Norrie and Gerard de Vries, "The Finite Element Method", Academic Press, New York and London (1973)
- (3) Leonard I. Schiff, "Quantum Mechanics", McGraw-Hill, London (1968).
- (4) P.A. Egelstaff, "An Introduction to the Liquid State", Academic Press, New York and London (1967)
- (5) Kate K. Docken and Trudy P. Schafer, "Spectroscopic Information on Ground-State Ar₂, Kr₂ and Xe₂ from Interatomic Potentials", Journal of Molecular Spectroscopy, **46**, 455-459 (1973).

Table 1. The eigen values for the harmonic oscillator of the diatomic molecules

v	Hydrogen			Oxygen		
	Analytical	Finite Element Approach Case 1 Case 2		Analytical	Finite Element Approach Case 1 Case 2	
0	2205.7	2210.2 2205.6		791.3	794.0 791.2	
1	6617.2	6725.3 6618.6		2374.0	2458.6 2373.9	
2	11028.7	11172.2 11035.7		3956.7	4220.3 3959.0	
3	15440.1	16585.7 15449.4		5539.4	5984.7 5545.5	
4	19851.6	22291.7 19838.0		7122.0	9444.3 7169.9	
5	24263.0	39015.9 24276.8		8704.7	10996.2 8751.4	
6	28674.5	42265.1 28925.0		10287.4	16649.0 10434.2	
7	33086.0	58842.3 33440.2		11870.0	19385.0 12074.3	
8	37497.4	62265.5 37946.8		13452.7	22713.8 13731.9	

(cm⁻¹)

Table 2. The Lennard-Jones parameters for Ar₂

	ϵ (cm ⁻¹)	σ (Å)
Ar ₂	115.1	3.35

Table 3. The eigen values for Ar₂ in the Lennard-Jones potential

v	vibrational level spacings	
	Experimental	Finite Element Approach
0	25.0 - 26.7	23.74
1	18.6 - 20.8	18.97
2	14.8 - 16.2	14.55
3	9.2 - 11.3	9.81
4	5.9 - 8.0	8.47

(cm⁻¹)

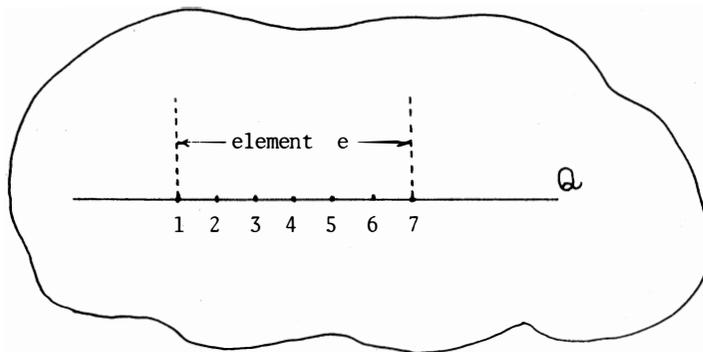


Figure.1 Division of a region into elements.

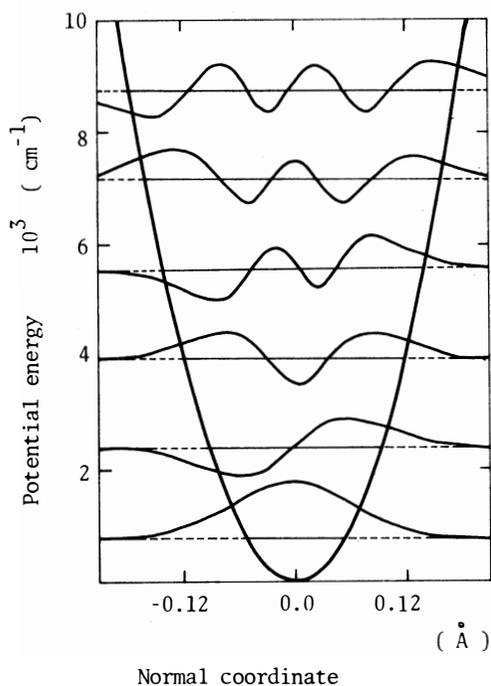


Figure 2.
The potential function and the calculated eigen functions for the harmonic oscillator of oxygen molecule. The solid horizontal lines show the level of the eigen values.

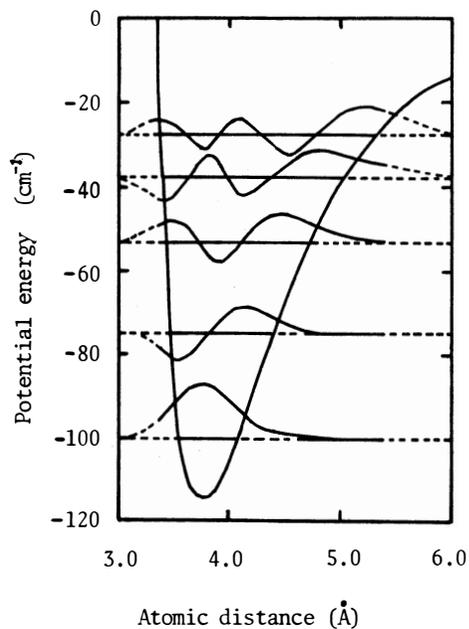


Figure 3. The potential function and the calculated eigen functions (arbitrary unit) of the Ar_2 molecule. The solid horizontal lines show the level of the eigen values. The dotted lines are hypothetically drawn.

海水マグネシアより得た人工ドロマイトのFe-Si還元について

池田正夫・寺山清志

On the Reduction of the Artificial Dolomite obtained from Sea-water
Magnesia by Fe-Si

Masao IKEDA and Kiyoshi TERAYAMA

Having Studied on the reduction of artificial dolomite from sea-water magnesia, we obtained following results.

- 1) The effects of Si content and CaO/MgO in briquette on the yield of Mg show no difference between artificial and natural dolomite.
- 2) Sufficient washing of sediment of $Mg(OH)_2$ is essential to get suitable raw materials for the thermal reduction of Mg.
- 3) It is required to take off undissolved $Mg(OH)_2$ in briquette before reduction by preheating and dehydration.
- 4) There are not so large differences between artificial and natural dolomite, so far as reduction rate and purity of Mg are concerned.

1. 緒言

マグネシウム製錬法として今日工業的に採用されているのは I.G. 法とDow法に大別される電解法^{(1)~(3)}と熱還元法である。熱還元法としてはMgOをCによって還元するHansging 法、^{(4),(5)} CaC_2 によって還元するMurex法^{(6),(7)}などが過去におこなわれたが、現在はPidgeon レトルトを使用してドロマイトをFe-Siで還元するPidgeon 法⁽⁸⁾だけがおこなわれている。

熱還元法の主流であるPidgeon 法は1942年カナダにおいて年産5,000tの工場が建設され、アメリカにも導入された。我国においても1957年栃木県小山市に古河マグネシウム株式会社が工場を建設し、増産を重ねて今日に至っている。

一方無尽蔵な海水中に約50mg Mol/l 含まれるマグ

ネシウムイオンを石灰、ドロマイト、カーバイドカスなどのアルカリ添加によって沈澱回収し、これより得た人工ドロマイトのFe-Si還元による金属マグネシウムの製造が考えられる。天然ドロマイトのFe-Si還元に関する研究は数多くあるが、海水マグネシアの還元としては永井らによる $CaSi_3$ 還元⁽⁹⁾が報告されているだけである。

海水マグネシアを利用した人工ドロマイトの還元による金属マグネシウムの製造は宇部化学株式会社によって工業化されているけれども、この方面に関する研究報告は全く認められない。本報は先に述べた海水マグネシアの性質、人工ドロマイトの製法ならびにFe-Si還元上の諸問題に続くFe-Siの還元に関する報告である。

2. 試料ならびに実験方法

天然海水より工業的に得た $Mg(OH)_2$ ならびにこれを煏焼して得た MgO の化学組成を表-1に示す。

表-1 天然海水より得た $Mg(OH)_2$ 、 MgO の化学組成 (%)

試料	料	MgO	CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃ +Al ₂ O ₃	Ig. Loss
水酸化物	A	69.5	0.8	0.25	0.30	31.5
	B	49.2	1.0	1.54	0.54	45.9
煏焼物	A	96.0	1.2	0.34	0.49	0.40
	B	92.2	0.9	5.45	0.69	0.70
	C	89.3	1.5	3.08	1.21	3.76

MgO に添加して人工ドロマイトを製造するために使用した CaO の化学組成を表-2に、還元剤として使用した $Fe-Si$ の化学組成を表-3に、天然ドロマイトの化学組成を表-4に示す。

表-2 人工ドロマイトの製造のために使用した CaO の化学組成 (%)

試料	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fl ₂ O ₃	Ig. Loss
D	93.71	0.01	0.09	0.01	0.01	5.80
E	89.70	7.30	0.14	0.06	—	2.70
F	62.65	2.99	4.19	2.44	0.11	26.71

表-3 $Fe-Si$ の化学組成 (%)

Si	Fe	Al	Ca	Mn
78.99	15.12	2.73	1.29	0.14

表-4 天然ドロマイトの化学組成 (%)

試料の種類	MgO	CaO	SiC ₂	Fl ₂ O ₃ +Al ₂ O ₃
生 鉱	19.32	35.13	0.22	0.38
煏 鉱	34.83	63.69	0.32	0.51

実験に使用した装置は図-1に示すようなPidgeon レトルトに類似した外径60mmの一端を溶封したNi35%、Cr15%の耐熱鋼製である。これに MgO/Si (モル比)、 CaO/MgO (モル比) が所定の割合になるように配合して乾式法あるいは水分を添加した湿式法によって作製したブリケットを装入する。

レトルトの他端はゴムパッキングのついたフランジをボルトによって気密に取付け、真空計をへて内

部を $10^{-1} \sim 10^{-2}$ mmHg 程度の真空にし、予め所定の温度に保持したシリコニット電気炉を移動させて加熱する。レトルト内にはスリーブ、アルカリコンデンサーを挿入し、水冷ジャケットに水を循環させて外側を冷却する。所定条件の加熱をおこなった後炉を移動させて真空下で常温まで冷却する。スリーブに附着した金属マグネシウムを剝離秤量して、 Mg の収率 (%)、 Si の利用率 (%)、ブリケット単位あたりの金属マグネシウムの生成量を求める。

3. 実験結果ならびに考察

実験に使用したA、C二種類の海水 $Mg(OH)_2$ 試

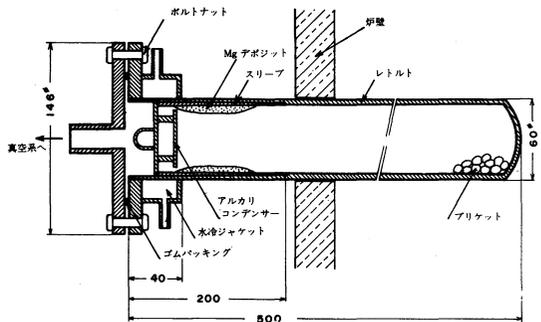


図-1 実験装置

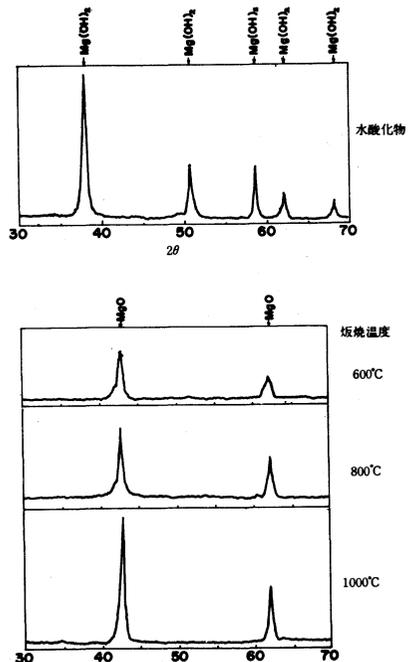


図-2 A 試料の X線回折図

海水マグネシアより得た人口ドロマイトのFe-Si還元について

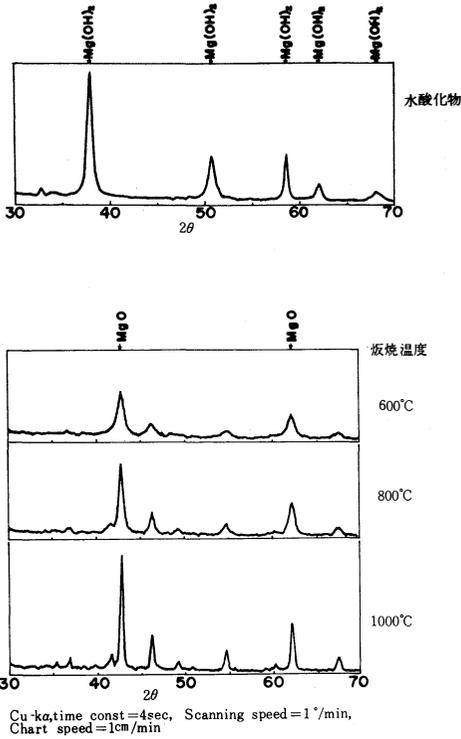


図-3 C試料のX線回折図

料および600、800、1000°Cで煨焼して得たMgOのX線回折結果を図-2、図-3に示す。もっとも品位の高いA試料の場合はMg(OH)₂、MgOのみで煨焼温度が上昇するにつれてMgO結晶が発達するのが認められる。低品位でSiO₂の高いC試料の場合にはMg(OH)₂、MgOのほかにもMg₂SiO₄を主体とする珪酸塩が存在し、煨焼温度の上昇とともに発達する。

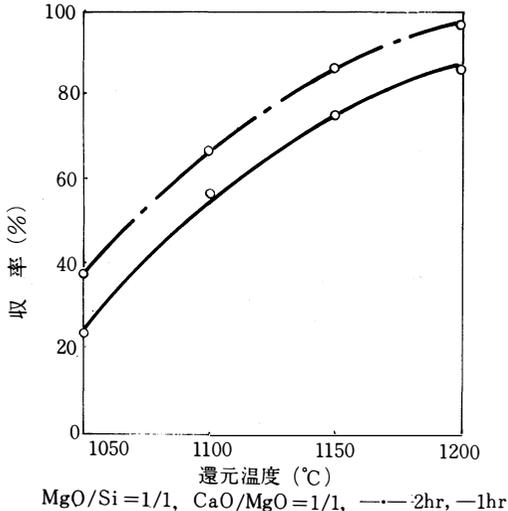


図-4 還元温度と収率の関係

図-4にMgO/Si=1/1、CaO/MgO=1/1になるようにC、D試料、Fe-Siを混合した乾式ブリケットの還元温度と収率の関係を示す。収率は還元温度の上昇とともに増加し、1150、1200°C、2hrの還元では

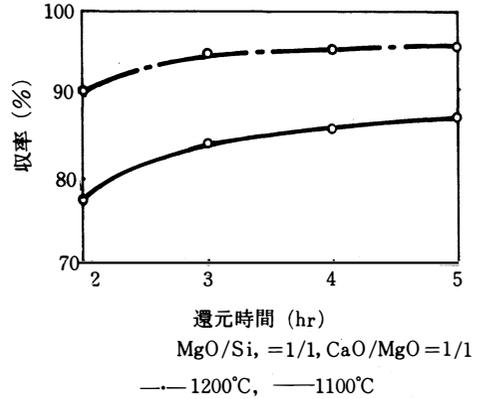


図-5 還元時間と収率の関係

それぞれ87.2、97.3%の収率が得られる。

図-5に図-4と同一条件で混合したA、D試料、Fe-Siからなるブリケットを1100、1200°Cで還元した場合の収率におよぼす還元時間の影響を示す。還元時間が3hr以上では収率があまり変化しないことがわかる。

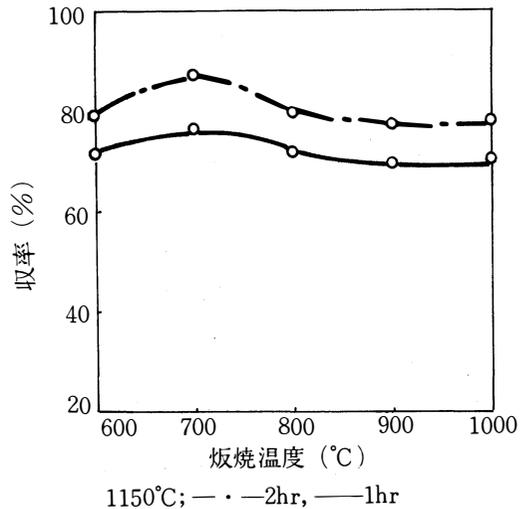


図-6 煨焼温度(°C)と収率の関係

図-6に種々の温度で煨焼したC試料を使用した図-4と同一条件のブリケットを還元した場合の煨焼温度が収率におよぼす影響を示す。

700℃で煨焼した場合に収率は最高になり、この結果はサーミスターによる熱量測定装置を使用して測定したA、B試料による湿式法の人工ドロマイトの煨焼物の水和反応による温度上昇値が最高になる煨焼温度と一致している⁽²⁾。

天然ドロマイト中のCaOとMgOの比は焼鉱の場合1.33にも達し、CaOが理論量よりも過剰に存在する。この過剰なCaOを有効に利用して単位レトルトあたりのマグネシウムの収量を増加させることが考えられる。このような目的で天然ドロマイトに海水マグネシアC試料を5、10%添加する場合、C試料の煨焼温度が収率におよぼす影響を示した結果が図-7

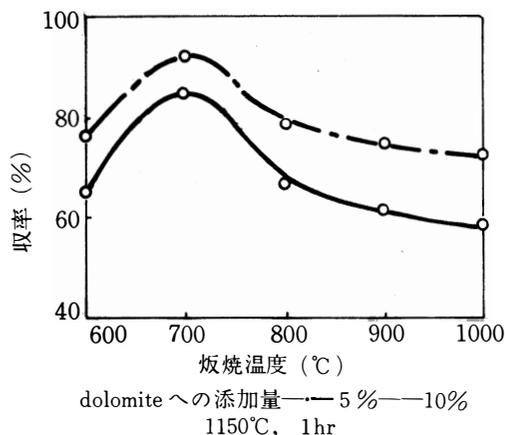


図-7 C試料の煨焼温度と収率の関係

である。最高の収率を得るための煨焼温度は図-6と同じく700℃で、5%添加の場合の方が10%添加の場合より高い収率を示す。

以上の結果からブリケットの作製過程において僅かに残留している未分解のMg(OH)₂の影響が考えられる。すなわち700℃以下ではブリケットのMg(OH)₂の分解が不十分なために収率は低く、700℃以上ではSiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃などとMgOが反応するために収率は低下し、還元に先立って真空下のレトルト中で十分に予熱脱水する必要があることを示している。

図-8にB、E試料およびC、D試料をそれぞれCaO/MgO=1/1に混合し、Siの添加量を変化させて作製したブリケットを1150℃に2hr還元した場合のMgの収率、Siの利用率および金属Mg/ブリケット重量におよぼすSiの添加割合の影響を示す。

いずれの場合においてもSiの添加量が増すにつれ

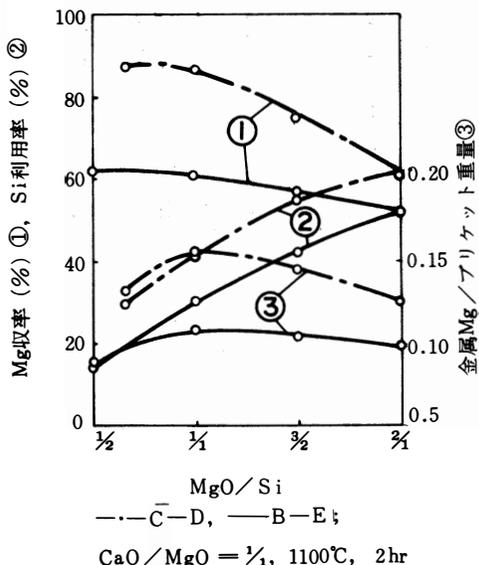


図-8 Mgの収率、Siの利用率、金属Mg/ブリケット重量とMgO/Siの関係
Mgの収率は増すが、Siの利用率は逆に減少を示す。天然ドロマイトのFe-Si還元の場合に指摘したように、理論比MgO/Si=2よりも過剰にSiが存在すればMgの収率は高く、MgOが過剰に存在すればSiの利用率は高くなるが、未反応のまゝで残留するMgOが多くなる⁽³⁾。工業の見地からすればMgの収率のほかにSiの利用率、金属Mg/ブリケット重量をも問題にすべきで、それにはMgO/Siの理論比よりも幾分過剰にSiを加えれば良いことになる。

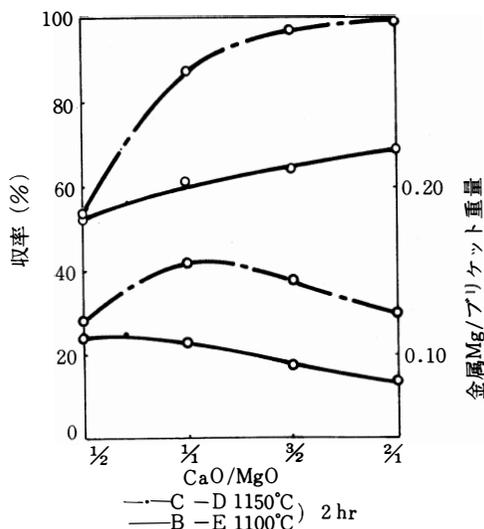


図-9 収率、金属Mg/ブリケット重量とCaO/MgOの関係

海水マグネシアより得た人工ドロマイトのFe-Si還元について

図-9にB, E試料およびC, D試料にそれぞれFe-Siを添加し、MgO/Si=1/1、1150°C、2hr還元した場合の収率、金属Mg/ブリケット重量におよぼすCaO/MgOの影響を示す。いずれの場合においてもCaO/MgOが増すにつれて収率は上昇する。金属Mg/ブリケット重量もCaO/MgO=1/1附近で最大になり、天然ドロマイトのFe-Si還元の場合と同様な傾向を示す。

天然ドロマイトの煅焼物のCaO/MgOは1.1~1.3のものが多く、従ってB試料を使用した人工ドロマイトの1150°C、2hrの還元では90%前後の収率が得られることになる。また図-8、図-9から海水マグネシアの品位よりもむしろ人工ドロマイトを得るために使用するCaOが還元収率を著しく左右することがわかる。

還元収率におよぼす湿式ブリケット法の影響をしらべるためにC, F試料から湿式法によって作製したブリケットの還元結果を図-10に示す。図-9とは全く逆にCaO/MgOが増すにつれて収率が著しく低下する。

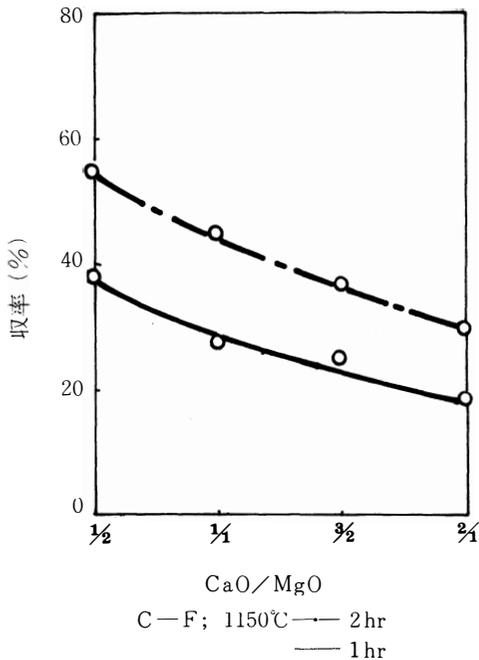


図-10 湿式ブリケットにおけるCaO/MgOと収率の関係

Fig. Lossの大きなC試料中に残存する水溶性の塩類の影響が考えられるので、十分浸出してから煅焼

して作製した乾式ブリケットでは収率の上昇が認められるが、湿式ブリケットの場合には浸出の如何にかかわらず乾式ブリケットよりも収率の低い結果が得られる。

これは天然ドロマイトのFe-Si還元の場合湿式法で製造したブリケットを還元で先立ってレトルト内で脱水する方が、同一条件下での乾式ブリケットの還元よりも収率が高くなる傾向とは全く異っている。このようにC試料の場合湿式ブリケットの方が収率が低くなる理由は、浸出によって完全に除去されないCl₂が水あるいは水蒸気と反応することによるものと考えられる。

B, E試料を使用してMgO/Si=1/1, CaO/MgO=1/1に混合したブリケットを1050, 1100, 1150, 1200°Cの各温度に所定時間加熱して収率(X%)を求め、 $(1 - \sqrt[3]{1-X/100})^2$ と時間の関係を示した結果は図-11のような直線関係が得られ、Janderの式 $(1 - \sqrt[3]{1-X/100})^2 = kt$ が成立する。

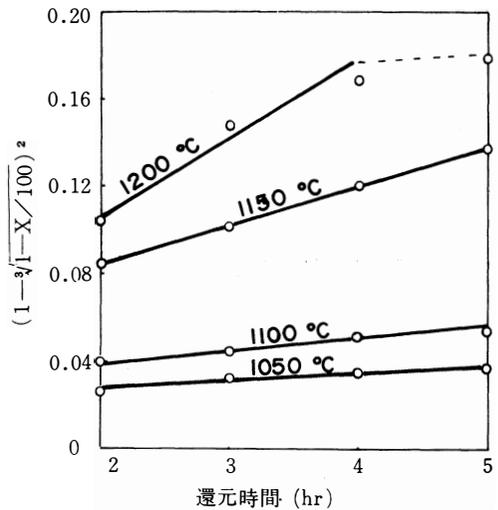
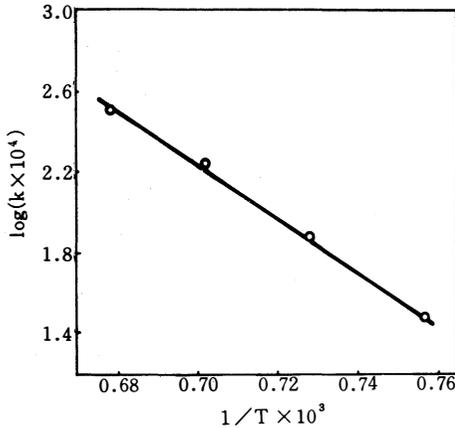


図-11 $(1 - \sqrt[3]{1-X/100})^2$ と還元時間の関係

$\log k - 1/T$ の関係から図-12が得られ、この直線の傾斜から還元反応の活性化エネルギーを求めると $Q=58,000$ cal/molの値が得られる。B, E試料より品位の高いA, D試料を使用した場合は活性化エネルギー $Q=53,000$ cal/molの値を得る。これらの値は天然ドロマイトのFe-Si還元の活性化エネルギー $Q=56,000$ cal/molの値と大差がない。すなわち海水マグネシアより得た人工ドロマイトのFe-Si還



図一12 $\log k$ と $1/t$ の関係

元の速度は、天然ドロマイトのFe-Si還元速度とほとんど差がないことになる。

海水より電解によって得た金属マグネシウムの品位は比較的lowく99.8%程度であるが、熱還元によって得たものは99.97%以上にも達するとされている。A, B二種類の海水マグネシアを使用した人工ドロマイトの熱還元によって得た金属マグネシウムの化学分析は表-5に示すようにA試料の場合には天然

表-5 熱還元による生成金属マグネシウムの化学分析 (%)

試料	Si	Mn	Fe	Zn	Al	Cu	Ni
A	0.001	0.002	0.008	0.014	0.001	<0.0005	tr.
B	0.001	0.027	0.003	0.018	0.003	<0.0005	tr.

ドロマイトの熱還元によるマグネシウムに比較してあまり遜色はないものと考えられる。

4. 総括

海水マグネシアより得た人工ドロマイトのFe-Si還元をおこなってつぎの結果を得た。

- 1) 人工ドロマイトを還元する場合ブリケット中のSi含有量、CaO/MgOの収率におよぼす影響は天然ドロマイトのFe-Si還元の場合と同様な傾向を示す。
- 2) ブリケットの作製過程において僅かに残留している未分解のMg(OH)₂の影響を除くために還元前先立ってレトルト中で予熱脱水する必要がある。
- 3) 水溶性の塩類を含むマグネシアより得た人工ドロマイトを還元する場合、天然ドロマイトの還元とは全く逆に湿式ブリケット法の方が乾式ブリケット法よりも収率が低くなる。
- 4) Mg(OH)₂の沈澱を濾過する場合、十分洗滌することが熱還元用原料を得るために必要な条件である。
- 5) 人工ドロマイトのFe-Si還元反応速度、得られる金属マグネシウムの純度は天然ドロマイトの還元の場合と大差がない。

本実験をおこなうにあたって種々御便宜を与えられた古河マグネシウム株式会社の御厚情に対し深甚なる感謝の意を表したい。また費用の一部は昭和40, 41年度ならびに47, 48年度の文部省科学試験研究費の援助によった。記して謝意を表したい。

文 献

- 1) C.J.P.Ball,
- 2) F.O.Case,
- 3) R.M.Hunter,
- 4) F.T.Hansgirg,
- 5) K.C.Dean, D.A.Elkins, B.H.Clemmons,
- 6) 松浦,
- 7) 石橋,
- 8) L.M.Pidgeon, W.A.Alexander,
- 9) W.B.Humes,
- 10) W.M.Peirce, R.K.Waring, L.D.Fetterolf,
- 11) F.G.Coriolis,
- 12) 池田,
- 13) 池田,

- Trans, AIME, **159**, 285 (1944).
 Trans. AIME, **159**, 293 (1944).
 J,Electrochem. Soc., **86**, 42 (1944).
 Iron Age, **152**, Nov.56, 52(1943).
 J. Metals, **16**, 564 (1964).
 工業化学雑誌, **45**, 758 (1942).
 電気化学, **10**, 464 (1942).
 Trans. AIME, **159**, 315 (1944).
 Trans. AIME, **159**, 353 (1944).
 Trans. AIME, **159**, 377 (1944).
 Trans. AIME, **182**, 93 (1947).
 日本金属学会誌, **22**, 560 (1958).
 日本金属学会誌, **23**, 152 (1959).

海水マグネシアより得た人口ドロマイトのFe-Si還元について

14) 池田,	日本金属学会誌,	23,	437 (1959).
15) 池田,	軽金属,	9,	5 (1959).
16) A.Schneider,	Z. Metallk.,	41,	205 (1960).
17) 伊藤, 池田,	日本金属学会誌,	24,	549 (1960).
18) 小松,	日本鉱業会誌,	77,	899 (1961).
19) 小松, 千田,	日本鉱業会誌,	77,	1004 (1961).
20) 小松, 千田,	日本鉱業会誌,	78,	113 (1962).
21) 小松, 千田,	日本鉱業会誌,	78,	341 (1962).
22) 大山, 小松, 千田,	水旺会誌,	14,	471 (1962).
23) 永井, 大野, 米山,	軽金属,	24,	60 (1957).
24) 部坂,	日本鉱業会誌,	84,	954 (1968).
25) H.G.Warrington,	"Progress in Metal physics,"	2,	121 (1950).
26) 池田, 寺山,	軽金属,	25,	96 (1975).

非線形計画法を用いた離散値系の最適低次元 近似モデルについて

佐々木基文

Optimal Reduced Order Models of Linear, Discrete-Time Systems by Non-Linear Programming

Motofumi Sasaki

A method is proposed by which a linear, discrete-time, high-order system can be reduced to a number of optimal low-order models by dividing the total time of response into a number of smaller intervals. It is based on the application of the non-linear programming to estimate the parameters of the model which minimize the sum of squared output errors of the impulse response with a weighting function. Non-linear programming is used to optimize the same number of parameters as the order of the reduced-order model. If a certain condition is satisfied, it is shown that we can obtain the optimal reduced-order model which is stationarily equivalent to the system with respect to a unit step input, although approximation is based on the impulse response. The proposed method is applicable to time delay systems and multiple input-single output systems.

1. 緒 言

高次元の系を低次元のモデルで近似することは現代最適制御理論を実際に適用する場合非常に重要なことである。離散値系の最適低次元近似モデルについての研究はいくつかみられる。^{(1)~(4)}有限個の入出力データを用いて低次元近似モデルを得る手法^{(1)~(3)}は定常状態において系を解析し設計する必要があるときはあまり有効でなく、かといって無限個の Markov parameter を用いて単なるインパルス応答の出力誤差の二乗和を規範として低次元近似モデルを得る手法⁽⁴⁾は過渡状態において近似精度の悪いモデルを得る場合が多い。考える全応答区間 $[0, \infty)$ にわたって「行儀の悪い系」は一つの低次元近似モデルで解析設計するよりはむしろ全応答区間をいくつかに区切ってそれぞれの低次元近似モデルを考えた方が近似の精度を重視する観点からも非常に興味あることである。例えば大気汚染質の予測問題をあげれば

系を短期（過渡的な部分）、中期（過渡的な部分と定常的な部分の間）、長期（定常的な部分）の3つのモデルに分割して大気汚染質を予測する必要がある⁽⁵⁾

ここでは、1入力1出力系についてインパルス応答の出力誤差の二乗和に重みを考慮した評価関数を設定し非線形計画法を適用して重みのパラメータを変えることによって短期、中期、長期のそれぞれについて最適な低次元近似モデルを得る手法を述べる。非線形計画法は一般に低次元近似モデルの極に等しい数（極が重複するときはそれだけ減少する）のパラメータを最適化するのに適用される。近似モデルに極を指定することは可能であり、ある種の条件が満たされればステップ入力に関して系に定常等価な最適低次元近似モデルが得られる。本手法はまたむだ時間を含む系や多入力1出力系にも適用できる。

2. 問題の記述

つぎの1入力1出力系

$$\begin{aligned} \mathbf{x}(k+1) &= \mathbf{A}\mathbf{x}(k) + \mathbf{b}u(k) \\ y(k) &= \mathbf{c}^T\mathbf{x}(k) \end{aligned} \quad (S)$$

を考える。ここに、 $u(k)$ および $y(k)$ はそれぞれスカラー入力およびスカラー出力であり、 $\mathbf{x}(k)$ は $n \times 1$ 状態ベクトルである。 \mathbf{A} 、 \mathbf{b} および \mathbf{c} は適当なサイズをもつ行列およびベクトルとし、 \mathbf{c}^T はベクトル \mathbf{c} の転置ベクトルを表わす。 k は整数で $k \in [0, \infty)$ である。系 S はまたパルス伝達関数を用いて

$$G(z) = \mathbf{c}^T(z\mathbf{I} - \mathbf{A})^{-1}\mathbf{b}$$

と表わすことができる。ここに、 $(z\mathbf{I} - \mathbf{A})^{-1}$ は行列 $(z\mathbf{I} - \mathbf{A})$ の逆行列を、 \mathbf{I} は適当なサイズをもつ単位行列を表わす。Markov parameter Y_k はパルス伝達関数 $G(z)$ を $z = \infty$ のまわりで展開したときの係数として定義され系 S では

$$Y_k = \mathbf{c}^T\mathbf{A}^{k-1}\mathbf{b}$$

となる。

以下、説明を簡単にするために、考える系 S は漸近安定ですべて相異なる実の固有値をもつものとする。

適当な変換行列 \mathbf{T} を用いてシステム行列 \mathbf{A} を

$$\mathbf{\Lambda} = \mathbf{T}^{-1}\mathbf{A}\mathbf{T}$$

と変換すれば、Markov parameter Y_k は

$$\begin{aligned} Y_k &= \mathbf{c}^T\mathbf{T}\mathbf{\Lambda}^{k-1}\mathbf{T}^{-1}\mathbf{b} \\ &= \text{tr}\{(\mathbf{T}^{-1}\mathbf{b}\mathbf{c}^T\mathbf{T})\mathbf{\Lambda}^{k-1}\} \\ &= \sum_{i=1}^n \gamma_i \alpha_i^{k-1} \end{aligned}$$

と書ける。ここに、 γ_i は系 S のパルス伝達関数の第 i 番目の留数で行列 $(\mathbf{T}^{-1}\mathbf{b}\mathbf{c}^T\mathbf{T})$ の第 (i, i) 要素であり、 α_i は第 i 番目の極で行列 $\mathbf{\Lambda}$ の第 (i, i) 要素である。

最適低次元近似モデル問題はつぎの評価関数

$$J = \sum_{k=1}^{\infty} \alpha^{1-k} \left\{ \sum_{i=1}^n \gamma_i \alpha_i^{k-1} - \sum_{i=1}^r \bar{\gamma}_i \bar{\alpha}_i^{k-1} \right\}^2$$

を最小にするような $\bar{\gamma}_i$ および $\bar{\alpha}_i$ を求めることである。ここに、 $\bar{\alpha}_i$ および $\bar{\gamma}_i$ はそれぞれ低次元近似モデルのパルス伝達関数 $G_r(z)$ の第 i 番目の極および第 i 番目の留数であり、 r は低次元近似モデルの次数を意味する($r < n$)。荷重関数 α^{1-k} のパラメータ α は正数であるがさらに、 J が存在するためにはつぎの条件を満たさなければならない。

$$\alpha > \max \{ | \alpha_i \alpha_j |, | \alpha_i \bar{\alpha}_i |, | \bar{\alpha}_i \bar{\alpha}_m | \} \\ i, j = 1, 2, \dots, n$$

$$i, m = 1, 2, \dots, r$$

最適な低次元近似モデルを状態空間表示で直接求めようとするれば、一般に $r(r+2)$ 個のパラメータを最適化しなければならないが⁽¹⁾、⁽⁴⁾パルス伝達関数表示で求めようとする⁽²⁾と $2r$ 個のパラメータを最適化すればよい⁽³⁾。次節に述べる非線形計画法問題に帰着する方法によれば、最適低次元近似モデル問題は本質的に低次元近似モデルの次数に等しい数のパラメータを最適化する問題となる。

3. 最適化

低次元近似モデルのMarkov parameterを

$$\bar{Y}_k = \sum_{i=1}^r \bar{\gamma}_i \bar{\alpha}_i^{k-1}$$

とおき、評価関数を展開すると

$$\begin{aligned} J &= \sum_{k=1}^{\infty} \alpha^{1-k} (Y_k - \bar{Y}_k)^2 \\ &= \sum_{k=1}^{\infty} \alpha^{1-k} Y_k^2 - 2 \sum_{k=1}^{\infty} \alpha^{1-k} Y_k \bar{Y}_k + \sum_{k=1}^{\infty} \alpha^{1-k} \bar{Y}_k^2 \end{aligned}$$

となる。上式の右辺各項をベクトル—行列形式で

$$\begin{aligned} \sum_{k=1}^{\infty} \alpha^{1-k} Y_k^2 &= \mathbf{r}^T \mathbf{P} \mathbf{r} \\ \sum_{k=1}^{\infty} \alpha^{1-k} Y_k \bar{Y}_k &= \mathbf{r}^T \bar{\mathbf{p}} \\ \sum_{k=1}^{\infty} \alpha^{1-k} \bar{Y}_k^2 &= \bar{\mathbf{r}}^T \bar{\mathbf{P}} \bar{\mathbf{r}} \end{aligned}$$

と書けば J は

$$J = \mathbf{r}^T \mathbf{P} \mathbf{r} - 2 \bar{\mathbf{r}}^T \bar{\mathbf{p}} + \bar{\mathbf{r}}^T \bar{\mathbf{P}} \bar{\mathbf{r}} \quad (1)$$

となる。ここに、

$$\begin{aligned} \mathbf{r}^T &= [\gamma_1, \gamma_2, \dots, \gamma_n] \\ \mathbf{P} &= \begin{bmatrix} 1/(1-\alpha_1^2/\alpha), 1/(1-\alpha_1\alpha_2/\alpha), \dots, 1/(1-\alpha_1\alpha_n/\alpha) \\ 1/(1-\alpha_1\alpha_2/\alpha), 1/(1-\alpha_2^2/\alpha), \\ \vdots \\ 1/(1-\alpha_1\alpha_n/\alpha), \dots, 1/(1-\alpha_n^2/\alpha) \end{bmatrix} \\ \bar{\mathbf{r}}^T &= [\bar{\gamma}_1, \bar{\gamma}_2, \dots, \bar{\gamma}_r] \end{aligned}$$

$$\bar{\mathbf{p}}^T = \left[\sum_{i=1}^n \gamma_i / (1 - \alpha_i \bar{\alpha}_1 / \alpha), \sum_{i=1}^n \gamma_i / (1 - \alpha_i \bar{\alpha}_2 / \alpha), \dots, \sum_{i=1}^n \gamma_i / (1 - \alpha_i \bar{\alpha}_r / \alpha) \right]$$

$$\bar{\mathbf{P}} = \begin{bmatrix} 1/(1-\bar{\alpha}_1^2/\alpha), 1/(1-\bar{\alpha}_1\bar{\alpha}_2/\alpha), \dots, 1/(1-\bar{\alpha}_1\bar{\alpha}_r/\alpha) \\ 1/(1-\bar{\alpha}_1\bar{\alpha}_2/\alpha), 1/(1-\bar{\alpha}_2^2/\alpha), \\ \vdots \\ 1/(1-\bar{\alpha}_1\bar{\alpha}_r/\alpha), \dots, 1/(1-\bar{\alpha}_r^2/\alpha) \end{bmatrix}$$

であり、 \mathbf{P} および $\bar{\mathbf{P}}$ はそれぞれ正定対称行列である。評価関数 J は $\bar{\mathbf{r}}$ について二次形式で $\bar{\mathbf{P}}$ は正定対称行列であるから、

$$\frac{\partial J}{\partial \bar{\mathbf{r}}} = 2\bar{\mathbf{P}}\bar{\mathbf{r}} - 2\bar{\mathbf{p}} = \mathbf{0} \quad (2)$$

より最適な留数ベクトルは

$$\bar{\mathbf{r}}^* = \bar{\mathbf{P}}^{-1} \bar{\mathbf{p}} \quad (3)$$

と求めることができる。ここに、 $\mathbf{0}$ は適当なサイズをもつ零ベクトルである。(3)式を(1)式の右辺 $\bar{\mathbf{r}}$ に代入して

$$J^* = \mathbf{r}^T \mathbf{P} \mathbf{r} - \bar{\mathbf{p}}^T \bar{\mathbf{P}}^{-1} \bar{\mathbf{p}} \quad (4)$$

を得る。したがって、最適低次元近似モデル問題は低次元近似モデルの次数に等しい r 個のパラメータ($\bar{\alpha}_i$; $i = 1, 2, \dots, r$)を決定する非線形計画問題に帰着された。もし必要ならば J^* の勾配ベクトルは

$$\frac{\partial J^*}{\partial \bar{\alpha}} = 2 \begin{bmatrix} \bar{\gamma}_1^* \left\{ \sum_{i=1}^r \frac{\bar{\gamma}_i^* (\bar{\alpha}_i / \alpha)}{(1 - \bar{\alpha}_i \bar{\alpha}_i / \alpha)^2} - \sum_{i=1}^n \frac{\gamma_i (\alpha_i / \alpha)}{(1 - \alpha_i \bar{\alpha}_i / \alpha)^2} \right\} \\ \bar{\gamma}_2^* \left\{ \sum_{i=1}^r \frac{\bar{\gamma}_i^* (\bar{\alpha}_i / \alpha)}{(1 - \bar{\alpha}_i \bar{\alpha}_2 / \alpha)^2} - \sum_{i=1}^n \frac{\gamma_i (\alpha_i / \alpha)}{(1 - \alpha_i \bar{\alpha}_2 / \alpha)^2} \right\} \\ \vdots \\ \bar{\gamma}_r^* \left\{ \sum_{i=1}^r \frac{\bar{\gamma}_i^* (\bar{\alpha}_i / \alpha)}{(1 - \bar{\alpha}_i \bar{\alpha}_r / \alpha)^2} - \sum_{i=1}^n \frac{\gamma_i (\alpha_i / \alpha)}{(1 - \alpha_i \bar{\alpha}_r / \alpha)^2} \right\} \end{bmatrix}$$

と求めることができる。ここに、

$$\bar{\alpha}^T = [\bar{\alpha}_1, \bar{\alpha}_2, \dots, \bar{\alpha}_r]$$

$$\bar{\mathbf{r}}^{*T} = [\bar{\gamma}_1^*, \bar{\gamma}_2^*, \dots, \bar{\gamma}_r^*]$$

である。

最適な極 α_i^0 および留数 γ_i^0 が求めれば完全可制御完全可観測な r 次の最適低次元近似モデルは状態空間表示として例えば

$$\begin{aligned} \mathbf{x}_r(k+1) &= \mathbf{A}_r \mathbf{x}_r(k) + \mathbf{b}_r u(k) \\ \mathbf{y}_r(k) &= \mathbf{c}_r^T \mathbf{x}_r(k) \end{aligned} \quad (M)$$

と表わすことができる。ここに、 $\mathbf{y}_r(k)$ はスカラー出力で $\mathbf{x}_r(k)$ は $r \times 1$ 状態ベクトルで \mathbf{A}_r 、 \mathbf{b}_r および \mathbf{c}_r はそれぞれ

$$\begin{aligned} \mathbf{A}_r &= \text{diag}[\alpha_1^0, \alpha_2^0, \dots, \alpha_r^0] \\ \mathbf{b}_r^T &= [1, 1, \dots, 1] \\ \mathbf{c}_r^T &= [\gamma_1^0, \gamma_2^0, \dots, \gamma_r^0] \end{aligned}$$

である。

本手法は極をすべてあるいは部分的に指定することができる。極をすべて指定すれば、(1)式を直接目的関数とする非線形計画問題として解を求めるかあるいは(2)式の連立一次方程式を直接解くことになる。このとき(4)式は極の指定の良さを示すmeasureとして有効である。極を部分的に m 個($< r$)指定すると(4)式は残りの $(r-m)$ 個のパラメータについて最小化することになる。極の指定として連分数展開による近似モデルの根と系の代表固有値の両者の組

合せが考えられ留数最適化によってかなり精度の良い低次元近似モデルが得られることが連続系の場合に数値例によってたしかめられている⁽⁶⁾

いま最適な低次元近似モデルのMarkov parameterを Y_k^0 と表わせれば評価関数の最小値 J^0 は

$$J^0 = \sum_{k=1}^{\infty} \alpha^{1-k} Y_k^2 - \sum_{k=1}^{\infty} \alpha^{1-k} (Y_k^0)^2$$

となる。これは最小自乗法の重要な一つの特徴で、振動的な系を非振動的なモデルで近似したり逆に非振動的な系を振動的なモデルで近似したりする原因となっているが(文献(4)の例題参照)、本方法によればこのような欠点はない。

$\alpha = 1$ のとき得られる最適低次元近似モデルはすべての離散時刻 $k \in (0, \infty)$ にわたって最適化するために、特に過渡応答あるいは定常応答だけに注目したいときは実際上精度の点で不都合なモデルである場合が少くない。例えば大気汚染質の予測問題で系を短期、中期、長期の3つのモデルに分割する必要があるがこれらのモデルは精度の高いものであることが望まれる⁽⁵⁾。本手法によれば α の値を変えることによって過渡応答(あるいは定常応答)に強いモデルを得ることができる。すなわち α を1より大きく選ぶと $\alpha = 1$ のときに得られる低次元近似モデルより過渡応答において精度の高い低次元近似モデルを得る。また逆に α を評価関数 J が存在するための条件を満たし1より小さく選ぶと $\alpha = 1$ として得られる低次元近似モデルよりも定常応答の良好な近似モデルを得る。また $\bar{\alpha}_r$ を指定し $\alpha = \bar{\alpha}_r$ と選べれば、留数最適化条件より

$$\sum_{i=1}^n \frac{\gamma_i}{1 - \alpha_i} = \sum_{i=1}^r \frac{\bar{\gamma}_i}{1 - \bar{\alpha}_i}$$

を得るが、これはステップ入力に関して系 S と低次元近似モデルが定常等価となるための必要十分条件である。このような事情から場合によっては $\alpha = 1$ のときに得られる最適低次元近似モデルは過渡の状態と定常の状態の中間の中期モデルとして用いることが考えられる。

系 S が複素固有値をもつ場合、複素共役パラメータを除いて本節で得られた結果の式の形は変わらない。また重複固有値をもつ場合も本手法は有効であるが結果の式の形は上で得られたものとは少し異なる。系が不安定であれば評価規範の総和の上限を適当な有限値 $k = N$ として上と同様の取扱いが可能で

ある。

本手法はまたむだ時間を含む系や多入力1出力系にも適用できる。

4. 数値例

つぎのようなパルス伝達関数

$$G(z) = \frac{z^{-1}}{1-0.962z^{-1}} + \frac{z^{-1}}{1-0.998z^{-1}}$$

をもつ2次の系を最適な1次のモデルに近似することを考える。

$\alpha=1$ のときの最適な1次のモデルは前節より

$$G_{r,1}(z) = \frac{1.210z^{-1}}{1-0.9976z^{-1}}$$

と得る。これは過渡特性の非常に悪いモデルである。

したがって過渡特性の良好なモデルは $\alpha=1.1$ として

$$G_{r,2}(z) = \frac{1.967z^{-1}}{1-0.9846z^{-1}}$$

と得る。

また、定常特性の良好なモデルは例えば $\alpha=0.998$ として

$$G_{r,3}(z) = \frac{1.105z^{-1}}{1-0.9979z^{-1}}$$

を得る。

5. 結 言

非線形計画法を用いた離散値系の最適低次元近似モデルを得る手法を述べた。荷重関数のパラメータ α を1より大きく選ぶかあるいは小さく選ぶことによってそれぞれ過渡応答あるいは定常応答の非常に良好な最適低次元近似モデルを得ることができることを述べ、また α がある種の条件を満足するように選べればステップ入力に関して系 S に定常等価な最適低次元近似モデルが得られることを示し、数値例によって本手法の妥当性をたしかめた。

ここで得られた $\alpha=1$ のときの最適低次元近似モデルはまた ϵ -practically controllable and observableなモデルともいえよう⁽⁷⁾

参考文献

- (1) Andersón, J. H.: Geometrical approach to reduction of dynamical systems; Proc. IEE, Vol. 114, No. 7, 1014/

1018 (1967)

- (2) Sinha, N. K., Pille, W.: A new method for reduction of dynamic systems; Int. J. Control, Vol. 14, No. 1, 111/118 (1971)
- (3) 谷萩: 線形計画法による高次系の低次元近似モデルの構成; システムと制御, Vol. 18, No. 5, 314/315 (1974)
- (4) Aplevich, J. D.: Approximation of discrete linear systems; Int. J. Control, Vol. 17, No. 3, 565/575 (1973)
- (5) 添田, 石原: 非物理モデルによる環境汚染質レベルの予測と観測時点の決定; シミュレーション技術研究会, 1/20 (1974)
- (6) Riggs, J. B., Edgar, T. F.: Least squares reduction of linear systems using impulse response; Int. J. Control, Vol. 20, No. 2, 213/223 (1974)
- (7) 古田, 河: 線形系の次数の同定法; 計測自動制御学会制御理論シンポジウム, 103/108 (昭47. 6)

炭素鋼の冷間塑性加工における潤滑作用に及ぼす下部組織の影響

時沢 貢・室谷和雄

The Effects of the Metallic Structures on the Friction and Lubrication in the Cold Deformation Processing of Carbon Steel

Mitsugu TOKIZAWA・Kazuo MUROTANI

This paper describes the results of a detailed study on the development of surface asperities, under cold compression condition of the pure-iron and carbon-steel which have various grain-sizes.

The frictional power occurring between the metal-tool interfaces being directly measured, it is found that the materials of large grain-sizes have greater frictional resistance, and that this phenomenon is most remarkable in the case of the high carbon-steel.

1. 緒言

一般に金属材料を冷間で塑性加工するとき、潤滑剤を用いて摩擦を減少させ、加工表面の焼付きを防止し、さらには加工材料の加工限界、製品の精度および加工表面の仕上げ状態などの向上が要求されるようになった。これらの目的を達成させるには、まず、金属材料に対する適正な潤滑方法のもとで、塑性加工が行わなければならない。これまでの数多くの研究は加工表面のあらさの解析から説明しようとした試みが多く、主としてレオロジー的な立場から追求されてきた。ところが、加工を受ける材料はそれぞれ異った金属組織と変形抵抗を有し、加工中に刻々と変化する。このことを考慮すれば材料の外側からのごく表面的な観察の解析結果だけでは理解しがたく、さらに材料の内側(下部組織)からみた加工表面のあらさと金属組織との関連についても調べれば、加工性及び潤滑作用の良好な加工前における材料の金属組織と強度(かたさ)に対する改良も可能になると思われる。

前報⁽¹⁾は純金属を主体とした面心、体心及びちゅう

密六方格子金属の潤滑圧縮を試み、潤滑剤は隣接結晶粒間の結晶方位差によって生じた粒界付近の大きくぼみとすべり帯に起因した微細くぼみに閉込められ、なかでもすべり系の少ないちゅう密六方格子金属は、他の格子金属に比較してくぼみ量が小さく潤滑作用の悪いことがわかった。そこで本報は純鉄とその合金として構造用炭素鋼を用い、結晶粒径と第2相の球状化処理が潤滑作用に及ぼす影響を調べ、被加工材料の立場からその性質を変えることによって潤滑効果が良くなることを報告し、ついでその機構を実験的に明らかにした。

2. 実験方法

実験に用いた試料は主として工業用純鉄と炭素鋼(S 20C、S 40C、S 55C)で化学組成の主な内容は表1に示した。金属組織は加工と熱処理の組合せによって3~4種類の異なった結晶粒径と、第2相のパーライトが球状化したものと層状パーライトである。

図1はこれらの加工熱処理による金属組織の異なった試料の圧縮変形抵抗曲線を示した。結晶粒径が

炭素鋼の冷間塑性加工における潤滑作用に及ぼす下部組織の影響

表1 供試料
(a) 化学組成

材料	主な化学成分 (%)						
	C	Si	Mn	P	S	Cu	Cr
工業用純鉄 SUYBO	0.01	0.14	0.07	0.008	0.012	0.02	0.01
構造用鋼 S 20 C	0.21	0.31	0.55	0.026	0.039	Tr	0.01
構造用鋼 S 40 C	0.40	0.24	0.72	0.010	0.016	Tr	0.06
構造用鋼 S 55 C	0.51	0.27	0.84	0.018	0.018	Tr	0.13

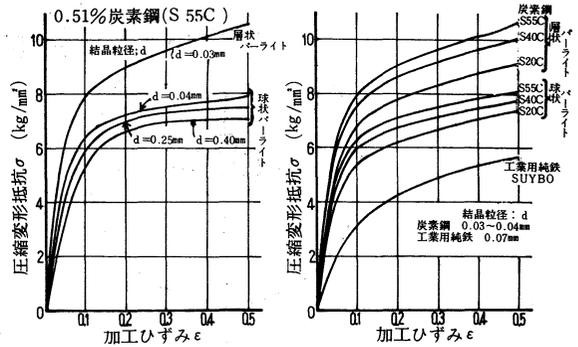


図1 圧縮変形抵抗に及ぼす金属組織の影響
(使用潤滑剤; ジョンソンワックス#150)

(b) 加工と熱処理による諸性質

処理方法	SUYBO		S 20 C		S 40 C		S 55 C		金属組織	
	ビッカース かたさ Hv	結晶粒径 d (mm)	ビッカース かたさ Hv	結晶粒径 d (mm)	ビッカース かたさ Hv	結晶粒径 d (mm)	ビッカース かたさ Hv	結晶粒径 d (mm)		
5% 冷間 圧縮 後	710 °C 100 時間 焼なまし	73.4	1.15	107.4	0.40	106.7	0.41	105.6	0.40	球状 パーライト
	710 °C 6 時間加熱後 330 °C まで炉冷 5 時間 加熱後空冷	79.0	0.36	106.9	0.26	106.3	0.25	106.6	0.25	
	710 °C 36 時間 焼なまし	80.4	0.29	154.3	0.03	165.7	0.04	171.4	0.04	
710 °C 5 時間焼なまし	87.9	0.07	181.1	0.03	206.4	0.03	225.6	0.03	層状 パーライト	

* 熱処理はすべて真空中で行った。

小さくなれば、変形抵抗が大きくなることは純鉄及び炭素鋼でも同様であり、また、第2相が球状化すれば層状よりも変形抵抗が小さくなる。

試料寸法は直径15mm、高さ7.5mmの機械加工により作製した円柱試料で、圧縮加工前の試料端面は全て約 0.2μ Rmax以下の平滑面となるようにラッピング仕上げをした。圧縮変形には30 t アムスラー形万能材料試験機を使用し、約0.5mm/minの静的な冷間圧縮を行った。圧縮用工具は焼入れ工具鋼で、ロックウェルかたさHRC60、加工面は0.1μRmax以下のラッピング仕上げで、試料と共に実験ごとにこの操作を繰返して清浄な面を保つようにした。

使用した潤滑剤は潤滑作用の比較的良好とされている半固体状のジョンソンワックス# 150と固体状のテフロンフィルム(厚さ0.05mm)を選んだ。また潤滑作用の評価は、著者の一人がさきに発表した図2に示す中央圧板方式により、摩擦力Fと圧縮荷重Pとの測定値の比F/P値と図3に示すTalysurf Model 3を用いて測定した加工表面の中心線平均あ

らさRaと、記録した断面曲線からその頂点を接点として結んだ直線によってかこまれるくぼみの面積などによった。また、潤滑圧縮された加工表面の観察には、加工後ただちに試料をアルコールとベンジン中に浸漬して、付着した潤滑剤や汚物を十分拭い、乾燥後、その表面をそのまま光学顕微鏡で直接観察する方法によった。

3. 実験結果及び考察

工業用純鉄の潤滑作用に及ぼす結晶粒径の影響は図4によって明らかごとく、細粒は粗粒に比べて摩擦が小さく良好な潤滑が行われていることがわかる。そこでこの理由を写真1の加工表面の観察写真によって検討した。写真の黒色に見える部分はくぼみ部であり、白色部は工具面によって平坦化された部分であって、潤滑剤はこのくぼみ部に閉込められる。結晶粒径の小さい0.05mm試料では、連続した黒色部が一面に認められるが、0.36mm試料では白色部が広がり、全面的に平坦化していることがわか

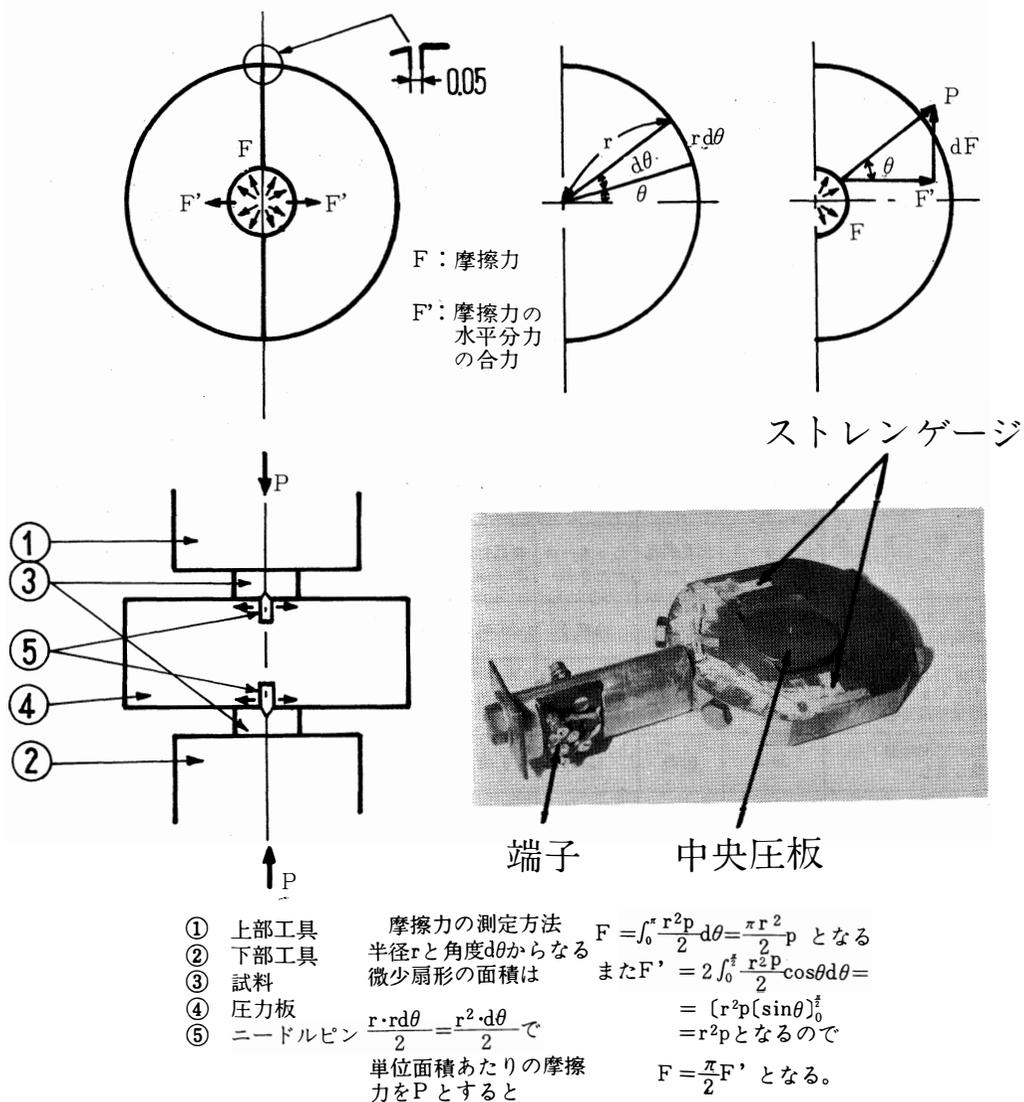


図2 摩擦力の測定装置および原理

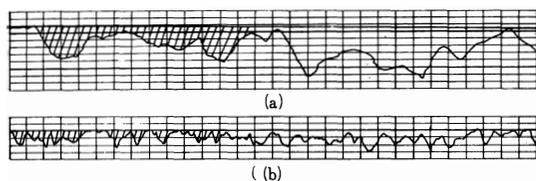


図3 潤滑圧縮した加工表面の断面記録曲線から2次元的な潤滑剤の閉込め量の決定方法
(使用潤滑剤;(a)テフロンフィルム (b)ジョンソンワックス#150)

る。そこで、くぼみ部をもっと詳細に観察したさき⁽¹⁾の報告によれば、結晶粒界がくぼみに相当し、原因は隣接結晶粒間の方位差が、圧縮加工によって異方向

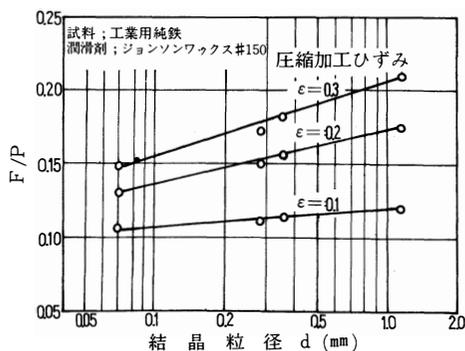


図4 摩擦力と荷重の比 F/P 値に及ぼす結晶粒径の影響

炭素鋼の冷間塑性加工における潤滑作用に及ぼす下部組織の影響

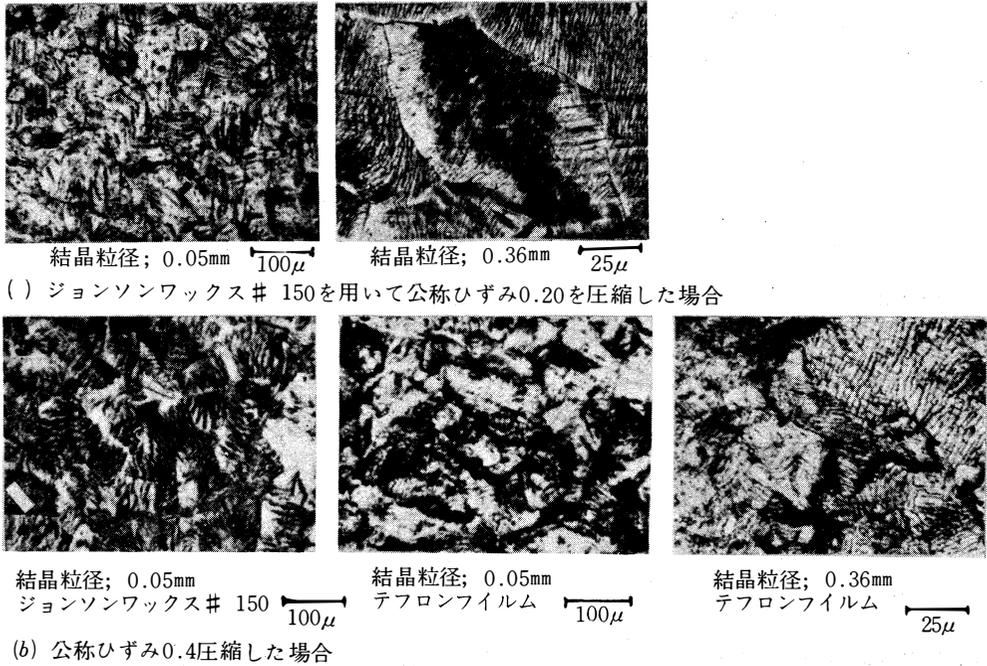


写真1 潤滑圧縮した工業用純鉄 (α 鉄) の加工表面凹凸模様 に及ぼす 結晶粒径の影響

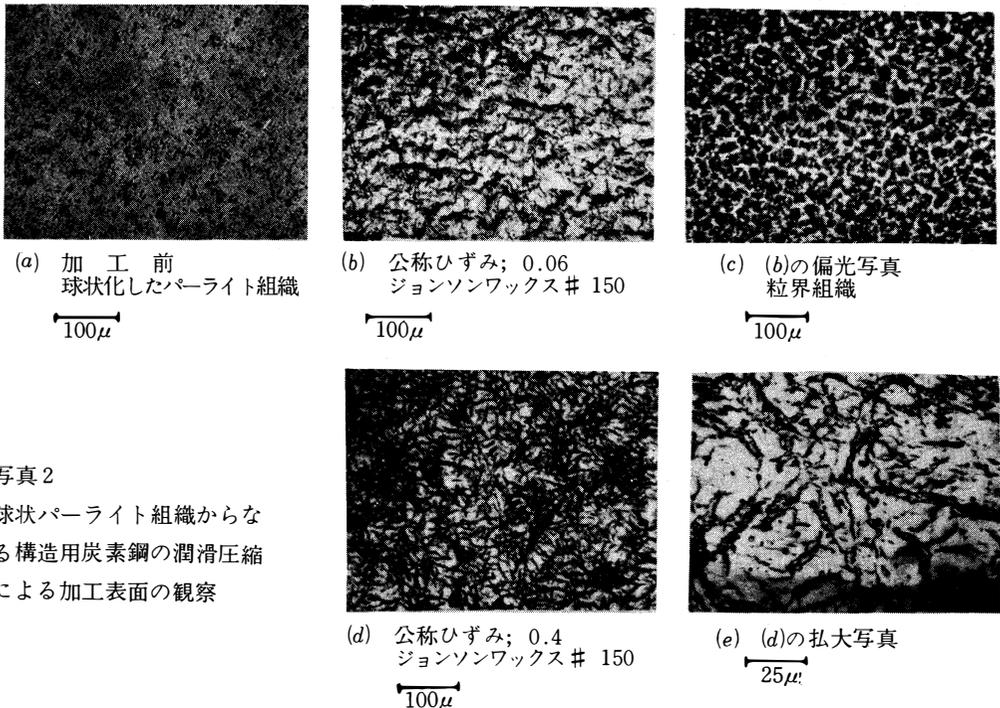


写真2

球状パーライト組織からなる 構造用炭素鋼の潤滑圧縮 による加工表面の観察

すべりを生じることによって結晶粒間に不均一変形を与え、これによって凹凸が発生した。したがって、結晶粒界の3重点にくぼみが集中するので微細な結

晶粒ではその数が増えて潤滑作用が良好となる。また、公称ひずみ0.4 圧縮した同じ結晶粒径試料の潤滑効果では、テフロンフィルムの方がジョンソン

ワックスよりも著しい凹凸現象を示している。

次に構造用鋼のパーライト組織が潤滑作用に及ぼす影響を調べるため、加工熱処理によって球状化して均一分布している場合と、粒界に層状として析出している場合について調べた。写真2の(a)は球状化処理をした加工前の顕微鏡写真で、(b)~(e)はジョンソンワックス #150を用いて圧縮した加工表面の観察結

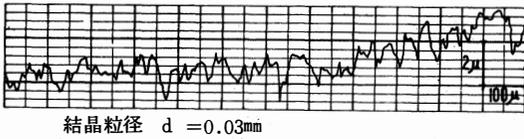
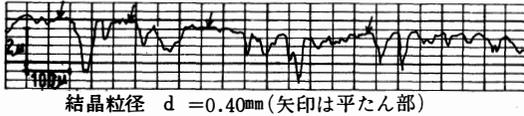


図5 球状パーライトからなる炭素鋼(S 20C)の加工面あらかの形状と結晶粒径(ジョンソンワックス#150, 加工ひずみ0.3)

果である。加工初期の写真(b)では粒界部が黒色に見えるが、これを写真(c)の偏光でみるとちょうど白色にみえて網目状にくぼんだ粒界組織であることがわかり、粒界付近が潤滑剤の閉込めになっている。また、この結果を写真1の純鉄の場合と比較すれば、くぼみは粒界部に集中し、第2相の析出物のため粒内のすべりが拘束されるようになり、さらに拡大した写真(e)でみると、結晶粒内は平坦化して白色にみえ、その内部には球状パーライトが点状に露出している。したがって均一分散した球状パーライトは潤滑作用を妨げていることがわかる。図5は結晶粒径0.40mmと0.03mmからなるS 20Cの球状パーライト試料を加工ひずみ 0.3圧縮した加工表面の断面記録曲線を示した。粗い結晶粒径では矢印の工具と接触して平坦化した部分が認められるが、結晶粒径の小さい $d = 0.03\text{mm}$ の場合、細かい凹凸曲線となりくぼみの連続が確認できる。

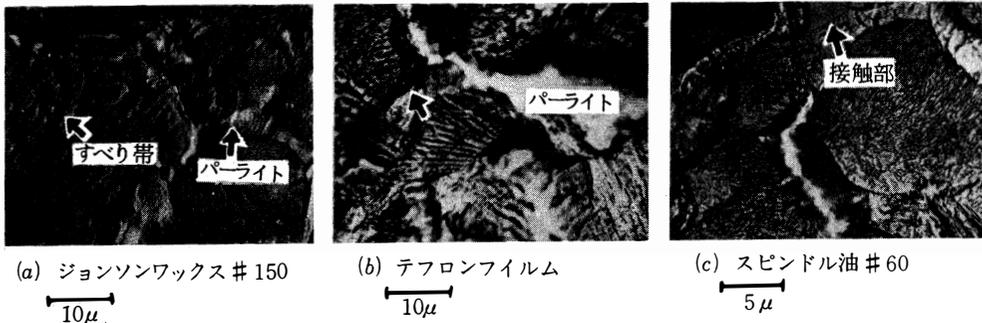


写真3 層状パーライト組織からなる炭素鋼 (S 20C) の潤滑圧縮による加工表面の観察 (公称ひずみ ; 0.4)

写真3は層状パーライトが粒界に分布している試料の加工表面の観察結果を示した。(a)および(b)に示すように粒界に分布していたパーライト部は山形にとっ起し、その中間の地質のフェライト部には微細なすべり帯が発生した底面で、一見盆地のようにくぼんでいる。それで、図6はS 55Cについて層状パ

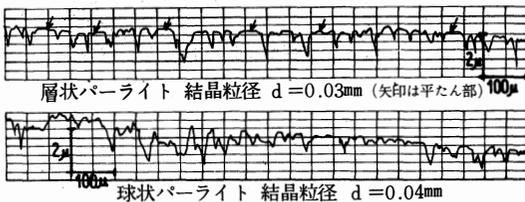


図6 潤滑圧縮した炭素鋼 (S 55C) の加工表面 (ジョンソンワックス # 150, 加工ひずみ0.3)

ーライトと球状パーライトの潤滑作用を加工表面の記録曲線から比較した結果を示した。層状パーライトは潤滑圧縮によって突起するので、潤滑剤の閉込めは主として粒内に集中するが、球状パーライトでは純鉄に類似した粒界くぼみとなるため、結晶粒径が小さくてパーライトの分布量が少なければ、くぼみ量は多くなるが、同じ結晶粒径でも分布量が多くなればくぼみが少なくなり、潤滑作用が悪くなることが予想できる。そこでこれらの結果をさらに定量的に把握するため図7に示したF/P値—加工ひずみ曲線によって検討した。摩擦作用をF/P値で評価すれば純鉄及び炭素鋼のいずれの粗粒も細粒よりは高い値となり、加工が進行すれば、炭素鋼は純鉄よりも低い値となるが、これにはパーライトの分布

炭素鋼の冷間塑性加工における潤滑作用に及ぼす下部組織の影響

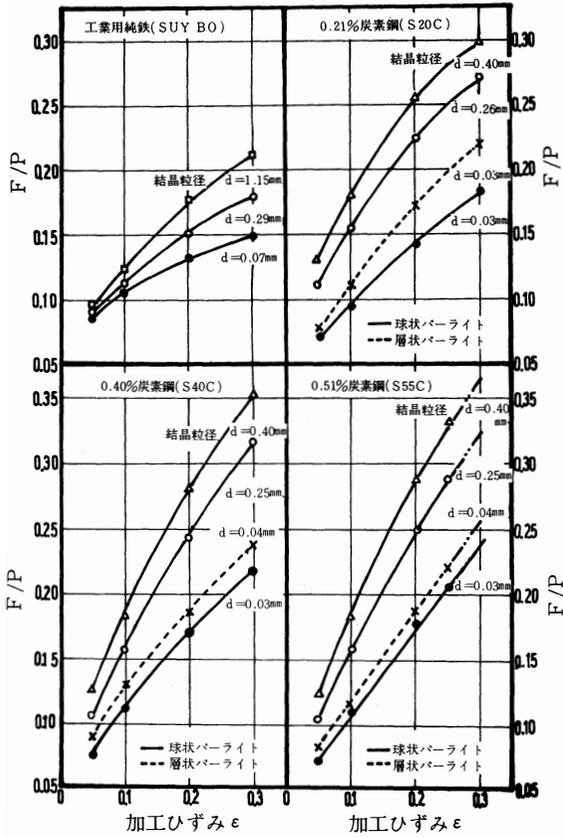


図7 加工過程における摩擦力和荷重の比F/P値の変化に及ぼす金属組織の影響(使用潤滑剤; ジョンソンワックス#150)

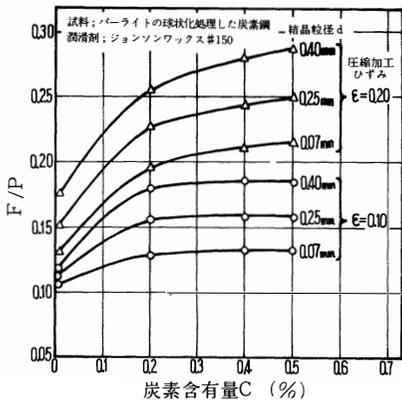


図8 摩擦力和荷重の比F/P値に及ぼす炭素量の影響(図中の結晶粒径dは図4のF/P-d曲線から挿した値)

量が影響していることは明らかである。また同じ結晶粒径でも層状パーライトは球状パーライトよりもやや高い値を示し、球状化の効果は潤滑作用にも影

響している。また、図7の結果をさらに検討するため、図8は横軸に炭素含有量(厳密にはパーライトの分布している体積率で表わすべきであるが)を選び、任意のひずみに要するF/P値を縦軸で調べた。低加工ひずみの0.10では炭素含有量には余り関係なく、やや一定したF/P値を示すが、加工ひずみが0.2になると摩擦作用が大きくなる傾向がみられる。この理由は、さきの写真2によって説明できる。加工初期では写真2(b)のように結晶粒径に依存した潤滑作用となるが、加工が進行すると写真2(d)でみられたようなパーライト量の拘束が潤滑作用の妨げとして働くからである。また、続いて潤滑圧縮をした試料を加工表面の中心線平均あらさ値Raと断面曲線から求めたくぼみ面積Sによって摩擦作用を評価す

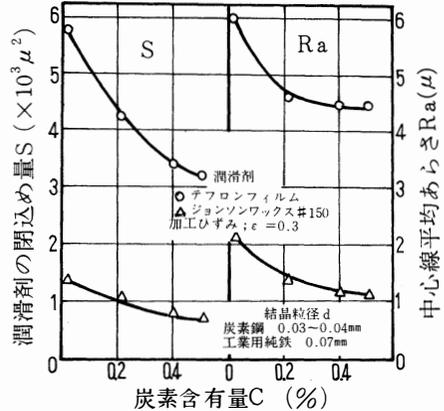


図9 潤滑圧縮した純鉄および各種炭素鋼の加工表面

れば図9のような結果が得られる。炭素含有量が多くなるにつれて表面あらさ及び閉込め量が共に減少する傾向は、さきの図8で示したF/P値の増加と合せて考察すれば、潤滑作用が悪くなることを意味する。この原因については、これまでの実験結果である地質と第2相の分布に関する金属組織との対応によって説明できる。また、潤滑剤については固体状のテフロンフィルム(P T F E)は半固体状のジョンソンワックス #150よりも潤滑作用が良好であることは、図9の結果と写真1及び写真3を参照すれば明らかであり、加工表面の凹凸化に原因している。したがって、現在鋼の冷間鍛造用潤滑剤として、固体状のリン酸皮膜処理法が適用され、加工限の向上に寄与していることも理解できる。

4. 結 言

純鉄及び炭素鋼を冷間加工するとき、摩擦を小さくして潤滑作用を良好にし、かつ加工力の低減できる要因は、被加工材料の立場から検討して以下のように要約できる。

(1) 結晶粒径の小さい純鉄は、大きい純鉄に比べて潤滑作用が良好であることは、加工表面の金属組織に対応したあらさ曲線とその解析結果及び摩擦力の評価によって明らかにできた。

(2) 地質の結晶粒界に層状パーライトが析出した炭素鋼では、潤滑剤はパーライトの突起した結晶粒界の谷間である粒内くぼみに閉込められるが、球状パーライトの均一分散した炭素鋼では連続した結晶粒界付近のくぼみに閉込められる。

(3) 地質にパーライトの分布量が増加すれば純鉄よりも潤滑作用は著しく減少するのは、結晶粒内のすべり変形が拘束させるためでくぼみ量が小さくなる。

(4) 結晶粒径が潤滑作用に及ぼす影響は、地質に硬質のパーライト相が分布した炭素鋼においても純鉄と同様な潤滑挙動を示し、細粒でしかもパーライト相が均一分散した炭素鋼では低い加工力となり、良好な潤滑作用が期待できる。

参考文献

- 1) 時沢 貢、室谷和雄
富山大学工学部紀要第26巻P. 39 (1975)

混入空気を考慮した油圧作動油の 体積弾性係数について

中川 孝之・大住 剛

On the bulk modulus of hydraulic fluid under entrained air condition

Takayuki NAKAGAWA, Tsuyoshi OSUMI

In this paper the bulk modulus values of hydraulic fluid at lower pressure are calculated with consideration of entrained air.

1. はし が き

油圧駆動装置の動作、たとえばスティックスリップの様な振動現象においては、油の圧縮性を考慮しなければならない。なぜなら系の動作が大きいため、装置内の油の特性が大きく変化すると考えられるからである。一般に自然の状態では油は空気を混入している。この空気は、溶解しているもの(溶解空気)と、気泡の状態で混和しているもの(混和空気)とにわけて考えられる。溶解空気は石油系の油では体積比にして6~12%溶解されていると言われている。そして、溶解空気は油の圧縮性に余り影響を与えないが、混和空気によって大きな影響を受けることが知られている⁽¹⁾とくに高压になると、混和空気は圧縮されきった状態となり、その影響は比較的小さくなるが、低圧において混和空気が油の圧縮性に与える影響は大きくなると考えられる。そこで、空気混入油の圧縮性の変化の様子を知るために、常圧のもとで混入する空気量の割合を考慮した油の圧縮率をもとめた。そしてその結果にもとずき圧縮率の変化の程度について具体的に検討をした。その結果、0~20kg/cm²までの低圧状態における空気泡が混入している油の圧縮率は、気泡を含まない油の圧縮率に比べてきわめて大きくなる。すなわち、10kg/cm²以上の圧力では比較的気泡を含まぬ作動油の圧縮率に近い値になるが、10kg/cm²以下の圧力では数十倍~

数百倍ほど大きくなる。それで、10kg/cm²以上の圧力のもとでの駆動系の動作においては、系の振動動作にはそれほど気泡による圧縮性の影響が及ばないが、10kg/cm²以下の圧力で振動動作をする場合、油の圧縮性はいちじるしく影響をうけるものと推測される。

2. 空気泡を考慮した油の圧縮率

混入空気を含まない油の圧縮率を β_0 (cm³/kg)、気泡を含む油の圧縮率を β (cm³/kg)、容器中の油の圧力を P (kg/cm²)、容器中の油の容積 G_0 (cm³)、気泡の容積を G_a (cm³)、全容積を G (cm³)とする。なお常圧 P_{00} (kg/cm²)のときの油の容積を G_{00} (cm³)、気泡の容積を G_{a0} (cm³)とする。

いま気泡を含む油に圧力が作用すると、油のみの圧縮率は小さく、気泡の圧縮率はいちじるしく大きいから、混合流体(気泡を含む油)の圧縮、膨脹は、ほとんど気泡の圧縮、膨脹によるものと考えられる。

そこでこの変化にもとずき気泡の容積と圧力の関係は、つぎの式にしたがう。

$$P G_a^r = \text{const} (= P_{00} G_{a0}^r)$$

r : 定圧比熱 (C_p Kcal/kg \cdot °C)、定容比熱 (C_v Kcal/kg \cdot °C) の比で等温変化の場合 $r = 1$ である。($r = C_p/C_v$)

したがって G_a 、 G_{a0} 、および圧力 P の関係は、

$$\frac{G_a}{G_{a0}} = \left(\frac{P_{00}}{P}\right)^{\frac{1}{r}} \quad (1)$$

となる。

また圧力変化にともなうシリンダ内の油の体積 G_o と、常圧の場合の体積 G_{o0} との関係は、油の体積弾性係数 K_T (kg/cm^2) から求められる。すなわち、体積弾性係数の定義から、

$$G_o \frac{dP}{dG_o} = -K_T \quad (2)$$

とあらわされる。ここで K_T は油の温度および圧力の関数で、そしてつぎの関係を満足することが知られている。

$$K_T = K_{T0} + bP^{(2)} \quad (3)$$

式(3)において K_{T0} は $T^{\circ}\text{C}$ における常圧の油の体積弾性係数、 b は4.9~6.2なる値である。従って式(1)、(3)とから

$$G_o \frac{dP}{dG_o} = -(K_{T0} + bP) \quad (4)$$

となり、式(4)から初期条件(常圧のもとで $G_o = G_{o0}$ であり、 $P = P_{00}$ である)にもとずいてつぎの関係

$$\log \frac{\left(P + \frac{K_{T0}}{b}\right)^{-\frac{1}{b}}}{G_o} = \log \frac{\left(P_{00} + \frac{K_{T0}}{b}\right)^{-\frac{1}{b}}}{G_{o0}}$$

又は

$$\frac{G_o}{G_{o0}} = \frac{\left(P + \frac{K_{T0}}{b}\right)^{-\frac{1}{b}}}{\left(P_{00} + \frac{K_{T0}}{b}\right)^{-\frac{1}{b}}} = \frac{\left(1 + \frac{bP_{00}}{K_{T0}}\right)^{\frac{1}{b}}}{\left(1 + \frac{bP}{K_{T0}}\right)^{\frac{1}{b}}} \quad (5)$$

がえられる。すでにのべたように、 $P_{00} = 1$ 、 $K_{T0} = 1.6 \times 10^4$ 、 $b = 4.9 \sim 6.2$ であるから $\frac{bP_{00}}{K_{T0}} = \frac{5 \times 1}{1.6} \times 10^{-4}$ の値となり、1に比べて小さく無視できるから式(5)は近似的につぎのように考えられる。

$$\frac{G_o}{G_{o0}} \doteq \left(1 + \frac{bP}{K_{T0}}\right)^{-\frac{1}{b}} \quad (6)$$

一方、シリンダ容積 G は P なる圧力のもとで $G = G_a + G_o$ の関係にある。従って、式(1)と式(6)をこの関係に代入して

$$G = \left(\frac{P_{00}}{P}\right)^{\frac{1}{r}} G_{a0} + \left(1 + \frac{bP}{K_{T0}}\right)^{-\frac{1}{b}} G_{o0} \quad (7)$$

がえられる。

ここで気泡を含む油の体積弾性係数 K_{TB} は $K_{TB} = -G \frac{dP}{dG}$ であり、式(7)を用いて次のように求められる。

$$K_{TB} = -G \frac{dP}{dG}$$

$$= \frac{\left(\frac{P_{00}}{P}\right)^{\frac{1}{r}} G_{a0} + \left(1 + \frac{bP}{K_{T0}}\right)^{-\frac{1}{b}} G_{o0}}{\left(\frac{P_{00}}{P}\right)^{\frac{1}{r}} \frac{1}{P} \left(\frac{G_{a0}}{r}\right) + \left(1 + \frac{bP}{K_{T0}}\right)^{-\frac{1+b}{b}} \frac{G_{o0}}{K_{T0}}} \quad (8)$$

ここで、気泡が等温圧縮、膨脹をする場合 $r = 1$ とし、他方、断熱圧縮、膨脹する場合 $r = 1.4$ とする。

さて、もし低圧($P = 20 \text{kg}/\text{cm}^2$ 以下)の場合を考えると、一般の作動油では前にのべたと同様に $\frac{bP}{K_{T0}} = 6.6 \times 10^{-3}$ 以下となり、この値は1に比べて無視すると近似的につぎのようになる。

$$K_{TB} = \frac{G_{o0} + \left(\frac{P_{00}}{P}\right)^{\frac{1}{r}} G_{a0}}{\frac{G_{o0}}{K_{T0}} + \left(\frac{P_{00}}{P}\right)^{\frac{1}{r}} \frac{1}{P} \left(\frac{G_{a0}}{r}\right)} = K_{T0} \frac{1 + \left(\frac{P_{00}}{P}\right)^{\frac{1}{r}} \left(\frac{G_{a0}}{G_{o0}}\right)}{1 + \frac{K_{T0}}{r} \frac{1}{P} \left(\frac{P_{00}}{P}\right)^{\frac{1}{r}} \left(\frac{G_{a0}}{G_{o0}}\right)}$$

故に

$$\frac{K_{TB}}{K_{T0}} = \frac{1 + \left(\frac{P_{00}}{P}\right)^{\frac{1}{r}} \left(\frac{G_{a0}}{G_{o0}}\right)}{1 + \frac{K_{T0}}{r} \frac{1}{P} \left(\frac{P_{00}}{P}\right)^{\frac{1}{r}} \left(\frac{G_{a0}}{G_{o0}}\right)} \quad (9)$$

したがって圧縮率は体積弾性係数の逆数であるから

$$\beta_{TB} = \frac{1 + \frac{K_{T0}}{r} \frac{1}{P} \left(\frac{P_{00}}{P}\right)^{\frac{1}{r}} \left(\frac{G_{a0}}{G_{o0}}\right)}{1 + \left(\frac{P_{00}}{P}\right)^{\frac{1}{r}} \left(\frac{G_{a0}}{G_{o0}}\right)} \quad (10)$$

となる。

又、式(9)より圧力に関する微係数を求めると

$$\frac{d\left(\frac{K_{TB}}{K_{T0}}\right)}{dP} = \frac{\frac{1}{r} P_{00}^{\frac{1}{r}} \left(\frac{G_{a0}}{G_{o0}}\right) \left(\frac{1}{P}\right)^{\frac{r+1}{r}}}{1 + \frac{K_{T0}}{r} P_{00}^{\frac{1}{r}} \left(\frac{G_{a0}}{G_{o0}}\right) \left(\frac{1}{P}\right)^{\frac{r+1}{r}}} - \frac{\left\{1 + P_{00} \left(\frac{G_{a0}}{G_{o0}}\right) \left(\frac{1}{P}\right)^{\frac{1}{r}}\right\} \left\{\frac{r+1}{r} \frac{K_{T0}}{r} P_{00}^{\frac{1}{r}} \left(\frac{G_{a0}}{G_{o0}}\right) \left(\frac{1}{P}\right)^{\frac{2r+1}{r}}\right\}}{\left\{1 + \frac{K_{T0}}{r} P_{00}^{\frac{1}{r}} \left(\frac{G_{a0}}{G_{o0}}\right) \left(\frac{1}{P}\right)^{\frac{r+1}{r}}\right\}^2} \quad (11)$$

となる。

3. 計算結果の考察

1) 式(9)に対する考察

理論式(9)より等温変化、及び断熱変化の場合の K_{TB}/K_{TO} の値を計算した。その結果を図-1と図-2に示す。図-1は等温変化、図-2は断熱変化の場合である。図において横軸に作動油の圧力 P (kg/cm^2)、縦軸に K_{TB}/K_{TO} をそれぞれ対数目盛りで示す。又、圧縮率は体積弾性係数の逆数で、 $K_{TB}/K_{TO} = \beta_{TO}/\beta_{TB}$ なる関係にあるから縦軸に β_{TB}/β_{TO} 、横軸に圧力 P を対数目盛りとした等温変化、断熱変化に対する結果を図-3および図-4に示す。なお、図-1~図-4において各数値は次のように選んだ。すなわち P_{00} は基準圧力 $1 \text{ kg}/\text{cm}^2$ とし、 K_{TO} は作動流体の体積弾性係数 $1.6 \times 10^4 \text{ kg}/\text{cm}^2$ 、 G_{ao}/G_{oo} は 0.0005 から 0.5 まで 10 種類を選んで計算をした。な

お等温変化の時は $r = 1$ 、断熱変化の場合は $r = 1.4$ であることは、前節で述べた通りである。

空気含有率をパラメータとした体積弾性係数と圧力との関係を表わす図-1、図-2について、その特徴を見てみる。図-1から、等温変化をする場合についてその特徴として次のことがわかる。すなわち空気含有率が 0.001 の程度で、そして圧力が $1 \text{ kg}/\text{cm}^2$ の程度では、体積弾性係数比 K_{TB}/K_{TO} は 0.06 (A点) の程度であるが、空気含有率が 0.5 のように大となると、 $K_{TB}/K_{TO} \approx 0.0003$ (5×10^{-3} 倍) (B点) に変化する。又、 0.001 空気含有率では圧力が $10 \text{ kg}/\text{cm}^2$ になると、空気を含まない作動油の体積弾性係数に近くなる (なぜなら $K_{TB}/K_{TO} \approx 0.9$ (C点) となるから) が、 0.5 空気含有率では圧力が $100 \text{ kg}/\text{cm}^2$ を超えても、まだ体積弾性係数は油自身の体積弾性係数よりかなり小さい ($K_{TB}/K_{TO} = 0.6$ で 1 以下である

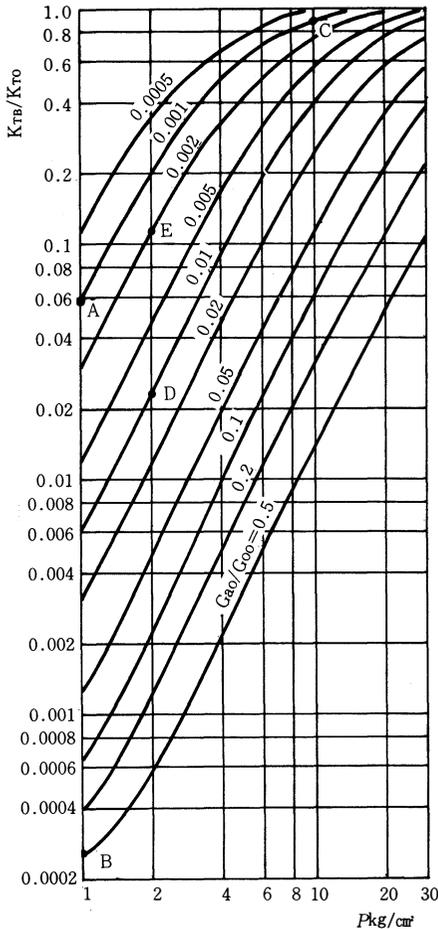


図-1 K_{TB}/K_{TO} と P の関係 (等温変化)

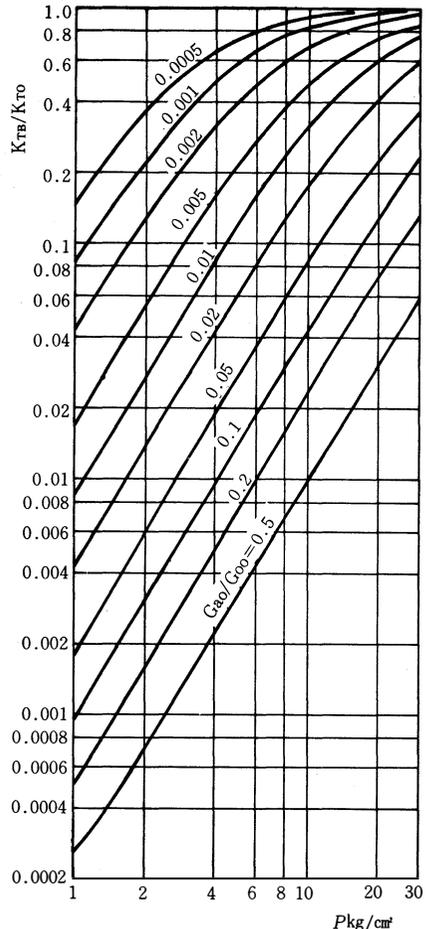


図-2 K_{TB}/K_{TO} と P の関係 (断熱変化)

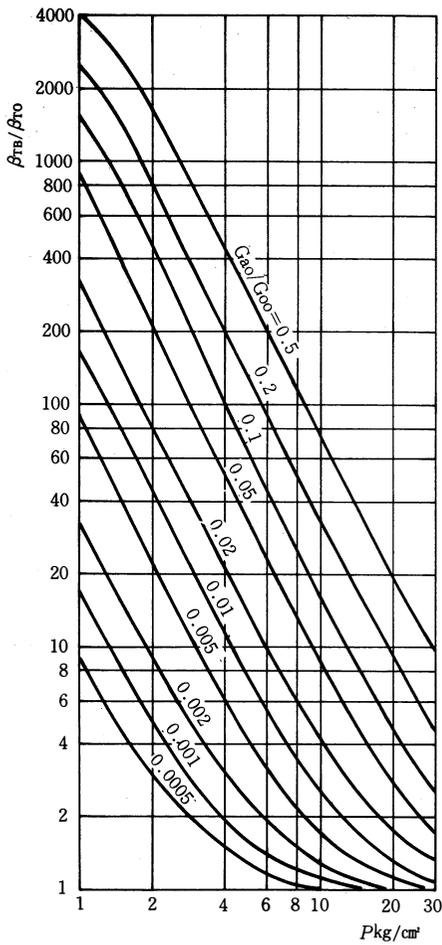


図-3 β_{TB}/β_{TO} と P の関係 (等温変化)

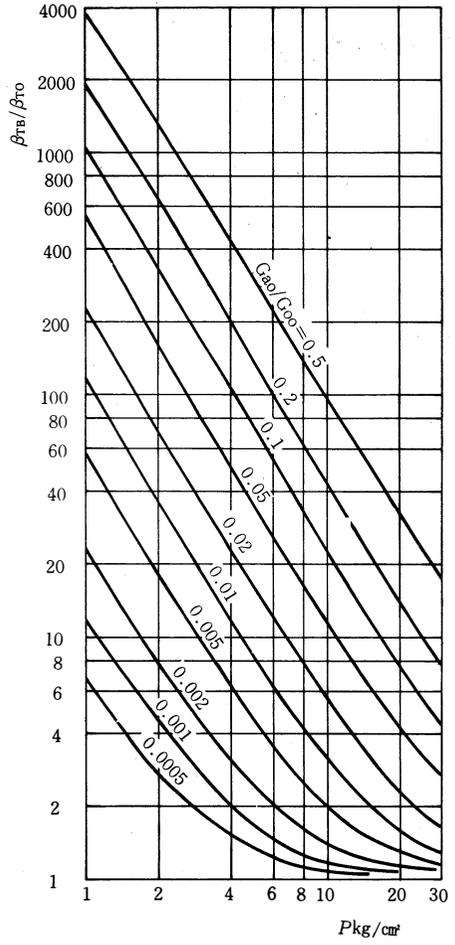


図-4 β_{TB}/β_{TO} と P の関係 (断熱変化)

から) ことがわかる。

つぎに断熱変化の場合、図-2を参照すると含有率が小さい範囲で K_{TB}/K_{TO} は等温変化の場合と余り大きな違いはないが、含有率が大きくなると相当違いがあることがわかる。また図-1と図-2とから、3~4 kg/cm^2 以下では等温変化と断熱変化を比較すると、前者の方が体積弾性係数が小さく、そして3~4 kg/cm^2 以上では前者の方が体積弾性係数が大きくなっている。さらにまた、両図から断熱変化の場合も等温変化と同じ様に、わずかの気泡の混入により体積弾性係数が予想以上に大きく変化することも容易にわかる。

次に、具体的数値についてこのことを検討して見ることにする。油圧駆動装置のアクチュエーターとして使われる油圧シリンダーの大きさには色々あるが、ストローク20cm、シリンダ断面積10 cm^2 で、容積

が200 ccであるような比較的小型のものについて考えてみる。この中に1%、すなわち2 ccの気泡を含有したと考える。そして、シリンダーは反力を受けて油の圧力が2 kg/cm^2 となったとする。

この時の体積弾性係数は図-1を参照するとグラフ上のD点となり、 $K_{TB}/K_{TO} = 0.025$ である。すなわち、気泡を含まない常圧の油の体積弾性係数の40分の1となることがわかる。又、0.2%すなわち0.4 ccの気泡が入った時、油の圧力が同じ2 kg/cm^2 の油圧の状態では図-1のE点となり、 $K_{TB}/K_{TO} = 0.12$ となる。この場合 K_{TB}/K_{TO} は空気を含まない作動油の体積弾性係数の約8.3分の1に相当する値となる。他方、以上にのべた事を振動の周期について検討する。

シリンダ中の油の等価バネ定数を考えると、この定数は体積弾性係数に比例する値である。そして線

混入空気を考慮した油圧作動油の体積弾性係数について

形振動系において、系の固有振動数はバネ定数の平方根に比例する。もし、容積比0.002の混合油の系において、系固有の振動数は、気泡を含まぬ油の系の固有振動数の2.9分の1（約 $\frac{1}{3}$ ）の大きさになると推測される。このようなことは思考しがたい。なぜなら、この0.2%と云う空気量は200cc全容積に対しては0.4ccに相当し、油中の空気0.4ccは除くことは不可能であるからである。わずか0.4ccの空気を含むことにより、振動数が約 $\frac{1}{3}$ になる。そのため、低圧の油圧駆動系の振動現象を考える時、気泡を含まない油の体積弾性係数の値を利用することはできない。しかし、系の油の含有量がわずか0.4cc程度の場合には、気泡量の定量的な測定は困難であり、微小の空気含有量の変動は、系の動作の際に常に生ずると考えられる。従って、含有空気量を一定として体積弾性係数をグラフや計算によって求めること

は意味を失なうので、この値の利用によってえられる動作解析結果と実験結果との数量的な一致も又困難である。以上のべたことは、低圧状態に対する場合であるが、高圧状態の場合（40kg/cm²以上）には、すでにのべたように0.2%の空気含有量の油に対して油の体積弾性係数 1.6×10^4 kg/cm²が使用できる。すなわち、油の体積弾性係数 1.6×10^4 kg/cm²を用いようのは、空気含有量が多くなればなる程、圧力が高圧である場合に限ることがわかる。

2) 式(11)に対する考察

図-1、図-2より圧力の変化に対する K_{TB}/K_{T0} の変化の様子はだいたいわかるが、 K_{TB}/K_{T0} の圧力に関する微係数を求めた式(11)を調べることにより、圧力の影響がはっきりする。そこで式(11)を数値計算して図-5、図-6に示す。図-5は等温変化、図-6は断熱変化の場合である。ただし、各定数は図

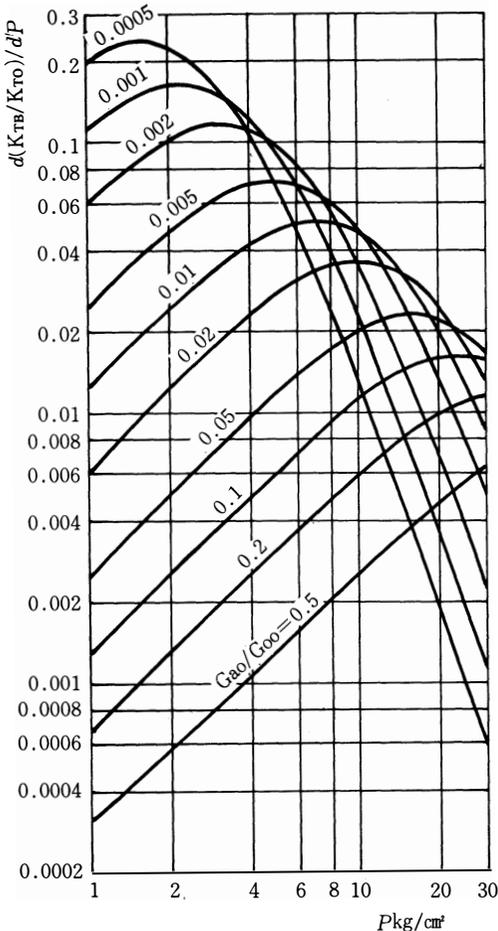


図-5 K_{TB}/K_{T0} のPに関する微係数（等温変化）

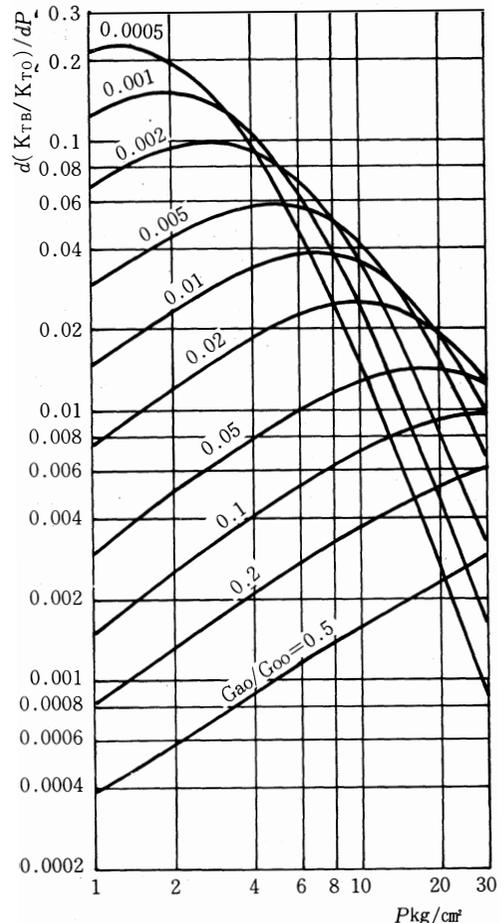


図-6 K_{TB}/K_{T0} のPに関する微係数（断熱変化）

— 1、図— 2を求めた時と同じ定数を使用した。図より低圧、又は高圧では体積弾性係数の変化は比較的小さいが、1～10kg/cm²間では空気の含有量が1%を越えると、圧力のべき乗で変化することがわかる。従って、動作時における圧力変動は、平均的体積弾性係数を使用しても駆動系の動作を表現することは困難であり、もはや系の動作は線形の微分方程式とした取扱いで解析することはできなくなり、非線形の取扱いをしなければならないと考えられる。

4. む す び

気泡の状態に含まれる空気は、溶解空気と違って油の圧縮性に影響を与えると云われ、10kg/cm²以上の圧力の体積弾性係数を求めるために幾つか示された計算式がある。⁽¹⁾⁽³⁾⁽⁴⁾ここでは、前述した解析結果を利用した10kg/cm²以下の範囲の圧力に対して数値計算した結果を検討した。そして、いかに注意しても容易に除けない程度の微小な空気量に対しても、予想以上の体積弾性係数の変化が生じること、そして、油圧駆動系の振動数、振幅は高圧では油の体積弾性係数（図あるいは計算による）を用いることができるが、低圧ではわずかの含有空気によって大きく変化するので、図又は計算による体積弾性係数の利用は無理である。なぜなら、含有空気量の微小の変化は、弁や管路を流入出することにより容易に変化すると想像されるからである。そしてこのような場合、計算および図形から決まる体積弾性係数を利用した駆動系の動作の解析結果と実験結果とは、容易に一致しないと思われる。

終りに、いろいろ御指導をいただいた京大工学部明石一教授に感謝する。

文 献

- (1) たとえば石原智男編 油圧工学（朝倉書店）
- (2) E. E. Klaus and G. A. Orien, Precise Measurement and Prediction of Bulk-Modulus Values for Fluids and Lubricants Trans. ASME, ser. D, 86(1964)469~474
- (3) 新井澄夫 油圧作動油（日刊工業）
- (4) Dipl.-Ing Dierk Götz Feldmann, Ölhydraulik und Pneumatik 14(1970)nr. 8（油圧化設計第9巻第7号より）

気泡混入による移動係数の増進

宮下 尚・菅田益司・喜多和彦

Improvement of Transfer Coefficient Using Gas Bubble Intermixture

Hisashi MIYASHITA・Masuji SUGATA・Kazuhiko KITA

The objective of this paper is to determine the local and mean mass transfer coefficients between solid wall and liquid layer of bubble phase, and the "gas hold up" in gas bubble column, and then to discuss the application to the heat transfer equipment on the basis of those experimental results. In the experiment the distributions of local mass transfer coefficient as well as the mean mass transfer coefficient were measured by an electrochemical method under the diffusion control.

Results 1. Mean mass transfer coefficient without gas bubble rate u_g increases exponentially and is proportional to $u_l^{0.6}$, as the liquid flow rate u_l increases ($0.4 < u_l < 20$ (cm/sec)). The coefficient with gas bubble is almost constant and agrees with the former in the range of $10 < u_l < 20$. 2. As the gas bubble rate u_g decreases ($u_g < 20$ (cm/sec)), the improvement ratio k_L / k_{L0} increases. In $u_l = 0.4$, it is recognized that maximum ratio amounts to sixteen. 3. "Gas hold up" ϕ and k_L / k_{L0} were correlated by following equation.

$$\frac{k_L}{k_{L0}} = 2.15 \phi^{0.2} \left(\frac{u_g}{u_l} \right)^{0.5}$$

1. 緒言

液中に気泡を分散させる気泡塔は、気・液接触装置として古くから使用され、熱的には潜熱移動および攪拌効果が加味されることから、最近では高温高熱流束をもつ原子炉の二次的冷却方法、つまり環境保全の立場から温排水の冷却法の一つとして注目され始めその研究が盛んになってきた。

気・液二相流動の様式のうち、気泡流動、気栓流動は物質移動操作および反応操作に利用されてきたが、気泡塔において気泡混入による液攪拌効果のため泡沫層をなす液と壁、および層中に置かれた物体との間の移動係数が大きくなることから伝熱装置としての利用が考えられるようになってきた。そこで

本研究の目的は気泡塔の伝熱装置への応用であり、このことにより伝熱係数の増大による装置のコンパクト化、また冷却水不足の緩和に広くその利用が注目されると思われる。

気泡塔の伝熱に関する従来の研究には次のような報告がある。Fair, J. R.¹⁾ および Kölbl, H.²⁾ らは、塔内に垂直に円筒形発熱体を置きその表面からの伝熱について報告し、吉留ら³⁾ や O. Smigelishi⁴⁾ も同じような方法で発熱体の形および多孔板の種類を変えて、水-空気系について実験を行ない、それらの影響について報告している。Ruckenstein⁵⁾ らは塔壁の伝熱面と気泡を吹き込むノズルの間隔を変化させて伝熱係数を測定し、伝熱面近傍からのみ気泡が吹き

込まれた場合に最も大きな値を示すことを明らかにしている。また、水科、宮下⁶⁾は、気泡塔内の発熱体の代わりに管群をを設置し、冷却装置として考え気泡を含んだ泡沫層と壁面との間の伝熱係数を求め相関した。

本研究では、従来の熱電対による伝熱係数測定では局所値を求めることが容易でないため、壁にうめ込んだ電極面における電極反応を利用する電気化学的方法を用いた。

液流量および空気流量をいろいろ変化させて気泡塔壁面の平均物質移動係数および局所物質移動係数を測定し、後者については多孔板からの高さ方向への変化を調べ気泡混入時における安定性のある流動状態になるまでの助走距離についても調べた。

また、気泡塔内のガスホールドアップも測定し、各流動状態を加味して物質移動係数との相関関係を求めた。

2. 実験装置および方法

実験装置の概略図を図1-aに示す。

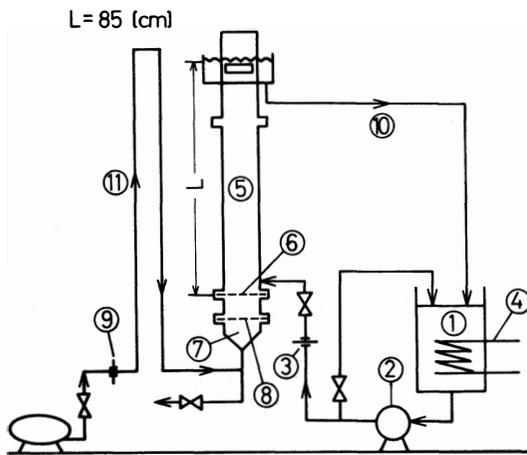


図1-a 実験装置概略図

気泡塔の断面は 3.0[cm]×10[cm]の長方形ダクト⑤で、多孔板⑥からの有効高さがL=85[cm]の透明な硬質塩化ビニル製の塔である。使用流体は空気および 2N-NaOH 水溶液で、水溶液中にはフェロシアン化カリウムとフェリシアン化カリウムがともに

0.005[g-mol/l]ずつ加えられている。

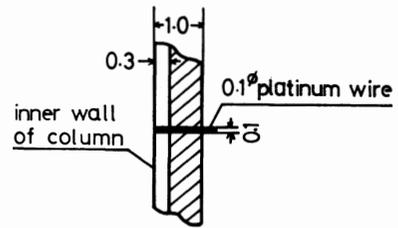
その正確な濃度は実験中サンプリングした後、ヨードメトリ法によって得られる。

NaOH水溶液は純水45[l]を用いて2Nに調製し、液供給タンク①で30[℃]に温度調節されケミカルポンプ②で循環使用する。空気⑪および液⑩は並流で、その流量はあらかじめ検定されたオリフィス計⑨、③で測定する。ガス分散板として、直径0.7[mmφ]、孔数37[個]の正三角形配置(ピッチ8[mm])されたステンレス製多孔板⑥が水平に置かれている。また、吹き込まれる空気を均一に分散させるため、樹脂製充填物よりなる整流部⑦と整流板⑧が設置されている。

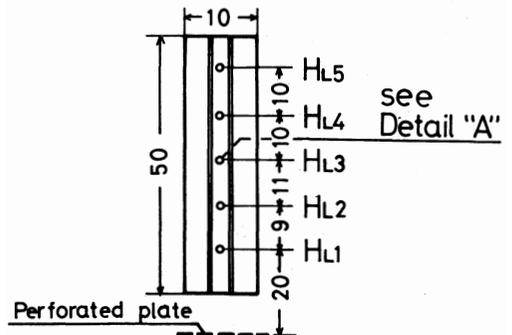
実験に際しては、支持電解質はNaOHで水溶液中に溶存しているフェロシアンイオン、フェリシアンイオンの酸化・環系系の電極反応を利用して陰極における限界電流*i*を測定するもので、測定した*i*と物質移動係数 k_L との間には次のような関係がある。

$$i / n_e F A = k_L (c_b - c_i) \quad (1)$$

c_b および c_i はそれぞれ溶液本体および電極表面にお



Detail "A"



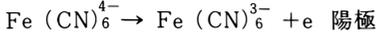
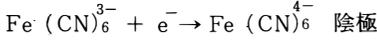
Location of setting platinum cathode

図1-b 電極部詳細図

ける濃度を表わしている。拡散律速の条件下では、 $c_i = 0$ と考えることができ、したがって次のようになる。

$$i / n_e F A = k_L c_b \quad (2)$$

フェロシアンイオン、フェリシアンイオンの酸化・還元系の電極反応は



になる。これより $n_e = 1$ となり、限界電流 i を測定すれば次式より k_L を求めることができる。

$$k_L = i / F A c_b \quad (3)$$

平均物質移動係数の測定に際しては、1.0 [cm] × 50 [cm] の測定用陰極を使用し、局所物質移動係数の測定に際しては壁にうめ込まれた直径 0.1 [cm] の白金電極を使用する。付加電圧として、平均物質移動係数および局所物質移動係数の測定いずれに対しても限界電流のあらわれている陰極電位 1.0 [V] を使用した。

3. 実験結果および考察

3.1 気泡混入による流路内移動係数の影響

実測の物質移動係数 k_L と液流速 u の関係を気泡混入の影響を知るために u_g をパラメータとして表わすと図2のようになる。

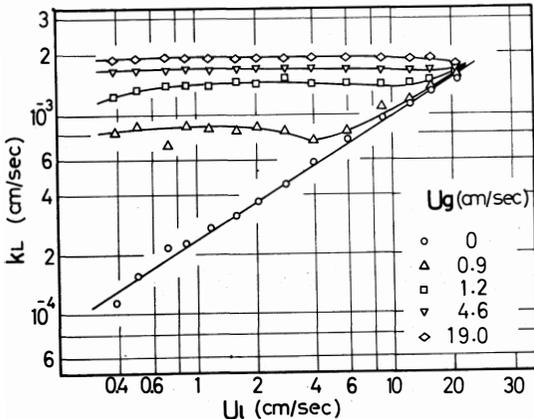


図2 気泡混入による移動係数への影響

図中○印は気泡を混入しない場合の移動係数（この場合 k_{L0} とする）であり、 u に対して直線を示し u のほぼ 0.6 乗に比例する。

このことは、伝熱係数が液流速に対して乱流域で $2/3$ 乗に比例するという既往の報告とほぼ一致し

ている。

また気泡を混入した場合、全体として k_L は u に対して無関係でほぼ直線になっている。これは、液流による攪乱よりも気泡混入による液攪乱の影響が k_L に対して支配的であることを示している。

液流量をさらに増大させると、 k_{L0} は $u_g = 0$ の場合の k_{L0} の直線に合流する傾向を示す。これは気泡混入による影響が薄らぎ、液流そのものによる対流による影響が支配的で、しだいに気泡混入の有無が k_L には関係しなくなるためである。また u_g は k_{L0} に接近する前で極小値を示しているが、 u_g の小なる独立気泡上昇の状態では液の攪乱が不安定なため k_L の変動も大きい、最も顕著に極小値が現われ、 u_g の増大とともに薄らいでいく。すなわち、この流動領域は気泡流動から気栓流動への遷移域にあたり、 u_g が大きい場合には u に関係なく気泡流動から気栓流動への変化が明瞭でなくなるためである。

図3は気泡を混入しない場合に対する気泡を混入した場合の物質移動係数比 k_L / k_{L0} を表わしている。

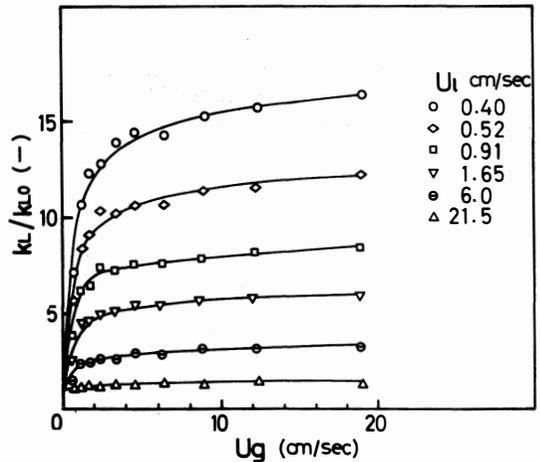


図3 平均物質移動係数比 k_L / k_{L0}

u 、 u_g を種々変化させることによって移動係数を 16 倍までに増大させることができる。増加比は、 u_g が小さいほど大になるのは図2の説明からもわかる。16倍という値は伝熱係数が気泡のない静止液に比べて気泡のある場合、6~10倍に増大するという既往の報告より大きいようであるが、気泡塔の伝熱装置や他の工業装置への有用性が認められる。

3・2 物質移動係数比とガスホールドアップの相関

図2からわかるように、液流速の小さい範囲では気泡混入の影響が支配的になり k_L は液流速に依存しなくなる。これは、電極近傍において気泡の液に対する相対速度（本研究の場合15~50 [cm/sec]）が u に比して大きいため、気泡が液の流動状態に対して支配的な役割を果すことを示す。したがって、気泡の電極近傍での流動に対する影響の大きさは、気泡の液に対する相対速度と液流速の比 (u_s / u) および気泡の頻度を表わすガスホールドアップ ψ により決定されることが予想される。ここで、気泡の液に対する相対速度を次のように定義する。

$$u_s = (\text{気泡の上昇速度}) - (\text{液上昇速度})$$

$$= \frac{u_g}{\psi} - \frac{u}{1-\psi} \quad (4)$$

気泡流動状態における移動係数比とガスホールドアップ、相対速度比を相関すると図4のようにになり次の実験式を得た。

$$k_L / k_{L0} = 2.15\psi^{0.2} (u_s / u)^{0.5} \quad (5)$$

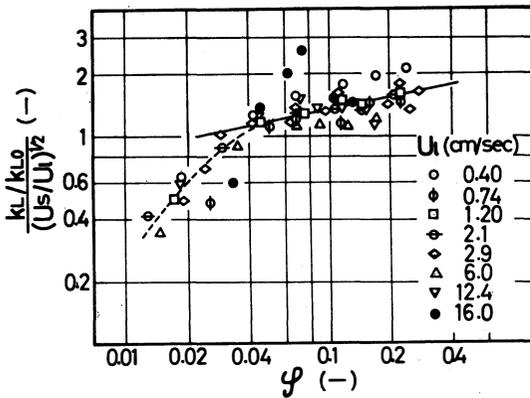


図4 気泡流動における k_L / k_{L0} と ψ の関係

3・3 局所物質移動係数の高さ方向の分布

塔壁に埋め込まれた点電極 (H_{L1} (20cm)、 H_{L2} (29cm)、 H_{L3} (40cm)、 H_{L4} (50cm)、 H_{L5} (60cm) の位置にうめ込まれている) を用いて局所物質移動係数を測定した。高さ方向の k_L の分布を知るために、液流速 $u = 1.2$ [cm/sec] の場合の u_g と k_L の関係を図5に示す。全般的に H_{L1} では高く、 H_{L3} で低くなり、 H_{L4} 、 H_{L5} で徐々に高くなっている。

このことより H_{L4} 、 H_{L5} の位置で流れが安定な状態になり、 k_L が一定となる区間に入るようである。

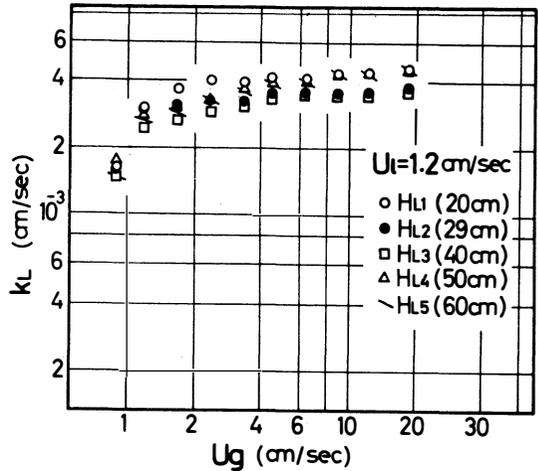


図5 局所物質移動係数の高さ方向分布

すなわち、多孔板から30~40 [cm] ぐらいの所から気泡混入流れが定常になるものと考えられ、このことから助走距離が30~40 [cm] になるものと思われ、気泡塔の相当直径 (4.62 [cm]) との比が約7~8であることも示唆できる。

また、気泡のない液流れのみの場合の局所物質移動係数 k_L は u の変化にかかわらず多孔板からの高さ方向に対して徐々に減少する傾向が見られるが、気泡を混入すると一般的に液流れのみの場合の流動状態とくらべ高さ方向に規則性が見られないという例を、 $u_g = 4.6$ [cm/sec] の場合について図6に示した。

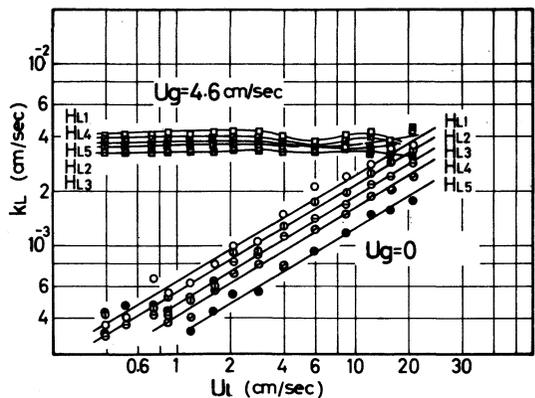


図6 気泡混入による影響

気泡混入による移動係数の増進

気泡混入の場合は、空気、液流速とも高さ方向にほとんど無関係となり、 H_{L4} 、 H_{L5} 付近で定常状態へ移行することを考慮すると、入口部での気泡攪乱の影響がかなり現われ、流動状態に変化を生じさせていると思われる。

4. 結 言

気泡混入時の移動係数比 k_L/k_{LO} が空気流量の変化で16倍まで増大させることが可能であり、気泡塔の伝熱装置や他の化学工業装置としての有用性が認められ、またガスホールドアップとの相関により実験式を得た。

移動係数の高さ方向の分布は、気泡混入のない場合高さ方向に関係があるが、気泡混入のある場合、空気、液流速とも高さ方向にほとんど無関係となつて k_L はほぼ一定となる。概略ではあるが、空気・液入口部での気泡攪乱の影響により定常流動になるまでの助走距離と相当直径との比が約7~8という値で示され、気泡塔の装置設計のための一指針を得られたと思われる。

使用記号

A	: 電極表面積	[cm^2]
c_b	: 液本体濃度	[$\text{g-mole}/\text{cm}^3$]
c_i	: 電極表面における濃度	[$\text{g-mole}/\text{cm}^3$]
F	: ファラデー定数	$= 9.650 \times 10^4$ [$\text{coul.}/\text{g-equiv.}$]
i	: 限界電流	[A]
k_L	: 物質移動係数	[cm/sec]
k_{LO}	: 液のみ流した場合の物質移動係数	[cm/sec]
n_e	: イオン電荷数	[g-equiv.]
u_g	: 空気の空塔速度	[cm/sec]
u_l	: 液流速	[cm/sec]
u_s	: 気泡の液に対する相対速度	[cm/sec]
ψ	: ガスホールドアップ	[—]

参考文献

- 1) Fair, J.R., Lambright, A.J. and Andersen, J.W. :
Ind. Eng. Chem. Process Design and Development
1, 33 (1962)
 - 2) Kölbl, H., Siemes, W., Mass, R. and Müller, K. : Chem.
Ing. Techn. 30, 400 (1958)
 - 3) 吉留他 5 名 : 化学工学, 29, 19 (1965)
 - 4) 5) Ruckenstein, E. and Smigelishi, O. : Trans.
Instn. Chem. Eng., 43, T334 (1965)
 - 6) 水科篤郎、宮下尚 : 化学工学, 32, 987 (1968)
 - 7) W.H. McAdams : "Heat Transmission," McGraw-Hill
Book Co. (1954)
 - 8) 小出耕造、久保田宏 : 化学工学, 30, 9, (1966)
 - 9) 前田四郎 : 最近の化学工学, 16, (1963)
 - 10) 加藤康夫 : 化学工学, 26, 1068, (1962)
 - 11) T.M. IZUSHINA : Advances In Heat Transfer vol. 7
(1971)
 - 12) 桐柴、岡崎、古田 : 化工協会第7回秋季大会
講演要旨集、195, C201 (1973)
- 【化学工学秋期大会(九州大学、昭和50年10月)にて講演】

GaSe - SnO₂ヘテロ接合の電氣的、光学的特性

龍山智栄・市村昭二

Electrical and Optical properties of GaSe-SnO₂ Heterojunctions

Chiei TATSUYAMA and Shôji ICHIMURA

Capacitance-voltage (C-V) characteristics, current-voltage (I-V) characteristics, electroluminescence (E.L) and photovoltaic effect (I_{ph}) of GaSe-SnO₂ heterojunction diodes are measured. SnO₂ layer is deposited on the *c*-plane of GaSe by spray method. C-V characteristics of these diodes reveal that the high resistivity layer whose width is about 2.6 μm is formed. The origin of the high resistivity layer is probably due to the diffusion of Sn into GaSe.

Forward I-V characteristics show the current transport mechanism at low voltage is space-charge-limited-current. The trap density and the energy level of the trap from the valence band estimated by Lampert theory are about $5 \times 10^{13} \sim 1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ and 0.4~0.6 eV, respectively. E.L spectra at 275 K show only one emission band due to free exciton recombination. On the otherhand, E.L spectra at 4.2 K show many fine structures, and they are assigned to be due to bound excitons and its L.O. phonon replicas.

1. 序

III-VI族半導体 GaSeはマイカ状の層状構造をしている。そのため電氣的、光学的特性の異方性、特にエネルギー面の2次元性、に興味を持たれ、多くの研究者によって実験的、理論的に研究されて来た⁽¹⁾⁻⁽⁵⁾。しかし、この結晶のエネルギー面は、その結晶構造の特異性にもかかわらずやはり3次的であることが最近明らかにされた。⁽⁶⁾⁻⁽⁸⁾

一方 GaSe の低温における発光スペクトルは多数の微細構造を示すが、その発光機構については未だ議論が多い。

我々は GaSe の発光機構を調べるため GaSe-SnO₂ヘテロ接合を用いている。GaSe の禁制帯幅は室温で2.03eVであるが、沃素を用いて閉管法で成長さ

せた場合以外は常に*p*型である⁽⁹⁾。又、SnO₂は3.5eVと広い禁制帯幅を持つ*n*型半導体である。従って GaSe-SnO₂ 接合をつくれば*p-n*ヘテロ接合となり SnO₂ から GaSe への電子の注入が容易になると考えられる。SnO₂ はスプレー法で GaSe の *c* 面上に形成される。GaSe の裏面はInでオーミック電極をつける。この構造は GaSe の同じ *c* 面上に2つの電極をつける従来の構造と比較してかなり低電圧で発光するので、GaSe の発光機構を調べる上で有利である。

以下、GaSe-SnO₂ヘテロ接合の作成と、その容量-電圧(C-V)特性、電流-電圧(I-V)特性、電界発光、光起電力効果の実験結果を報告し、電流輸送機構、発光機構について考察する。

2. 試料の作成方法

実験に用いたGaSe単結晶はすべてブリッジマン法で成長させたものである。その室温における移動度、キャリア濃度はそれぞれ、20~30cm²/volt.secおよび10¹⁴~10¹⁵cm⁻³である。図-1にGaSe-SnO₂

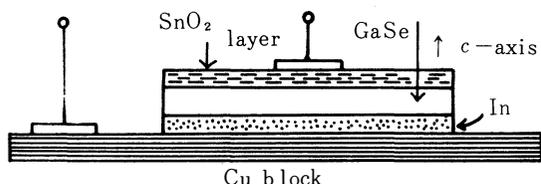


図-1. GaSe-SnO₂ヘテロ接合ダイオードの構造

ヘテロ接合ダイオードの構造を示す。その作成方法は以下の通りである。まずGaSe単結晶をc軸方向の厚さ0.1~0.5mmにへき開する。この平板上のGaSeを空气中で約500℃に加熱しへき開されたc面上にSnCl₄、SbCl₃、HCl、エチルアルコールの混合液を霧状に30秒間程吹きつける。このようにして数千AのSnO₂がGaSe上に形成される。その後SnO₂膜に歪が入らないように除冷する。GaSeの裏面にまわり込んだSnO₂や側面についたSnO₂を除去するために、裏面をうすくへき開して取り去り、更におよそ5×7mmの大きさに切断する。最後に銅板上のIn-Hgアマルガムの上にこの試料をSnO₂側を上にしてのせ窒素雰囲気中で~250℃に熱する。これによりHgは蒸発し、Inが裏面電極として残る。電極用リード線はシルバーペーストで取り出した。このようにして形成されるIn電極のオーミック性はGaSeの同じc面上に2つのIn電極をつけることにより調べた。約200K以上ではほぼ完全にオーミックであった。

3. 実験結果と考察

3-1 C-V特性

図-2に2個の試料の285KにおけるC-V特性を示す。測定には周波数1MHzのキャパシタンスブリッジ(Boonton Electronics)を用いた。ダイオードを逆方向(以下図-1の銅板側を+にした時を順方向、-にした時を逆方向という)にバイアスすると、容量は電圧と共にゆっくり減少する。一方、順方向にバイアスすると容量はある電圧で最大値に

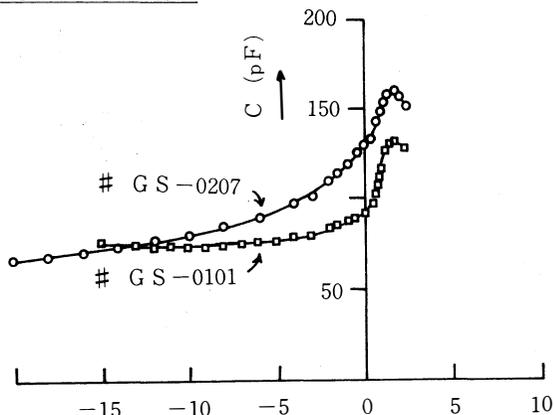


図-2. 285Kにおける2個の試料のC-V特性

達し、それから減少する。この容量が最大になる電圧はI-V特性において電流が急増し始める電圧に対応している。(図-3、4の矢印参照)この領域では試料のQが急激に低下し、ブリッジの測定範囲を越えるので、容量が果たして本当に減少するかどうか明らかでない。

逆方向C-V特性は単純な1/C²-V、あるいは1/C³-V特性に従わない。我々はGaSeとSnO₂界面のGaSe側に高抵抗層が存在しているものと考えている。この高抵抗層はSnO₂を作成する時にSnがGaSe内にドーパされたのではないと思われる。一般にGaSeにSnをドーパすると、アクセプタが補償されて半絶縁性GaSeが得られる⁽¹⁾。この高抵抗層の厚さをV=0の時のCの値とc軸方向の静電誘電率ε_r=7.6⁽¹²⁾より見積ると試料#GS-0101に対しては2.7μm、#GS-0207に対しては2.6μmとなる。この値にはしかし、p-GaSeと高抵抗GaSe間の遷移領域も含まれている。従って逆バイアスを印加していくと、電圧の一部はこの遷移領域に印加されるので、そのため容量がわずかに減少するものと思われる。

順方向では次のI-V特性で述べるように空間電荷制限電流(SCLC)が流れている。このSCLCによって順方向の容量が増加するものと思われるが、容量の周波数依存性を測定していないので詳細は不明である。

3-2 I-V特性

図-3、4に、GaSe-SnO₂ヘテロ接合の代表

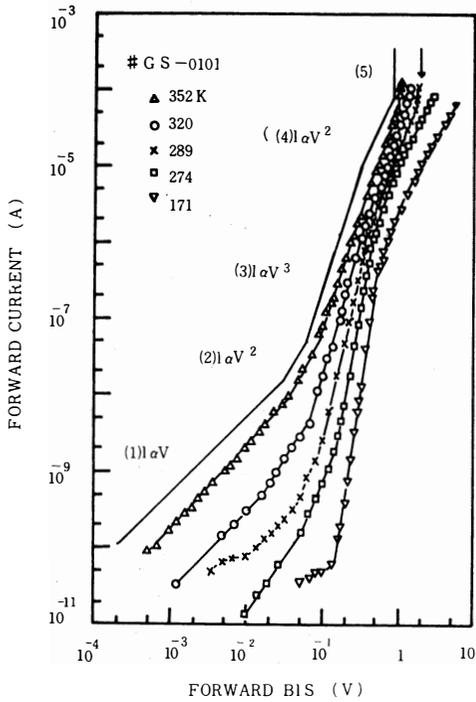


図-3. 試料#GS-0101の順方向I-V特性
289Kでは矢印で示した電圧で電流の急増が起る。

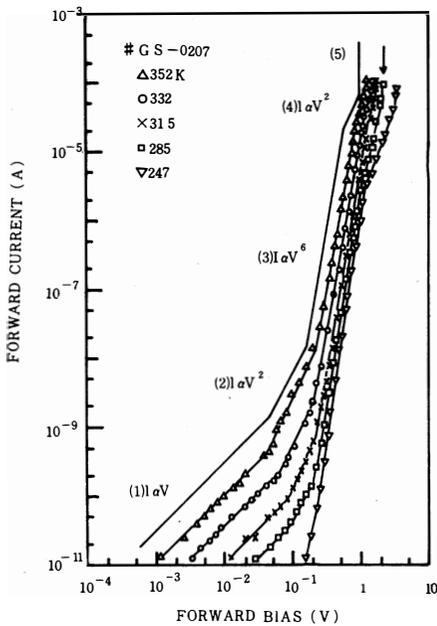


図-4. 試料#GS-0207の順方向I-V特性
矢印は285Kで電流の急増が起る電圧を示す。

的な順方向I-V特性を示す。試料は図-2に用いたものと同じである。図から明らかのようにI-V特性は低電圧側から5つの領域から成っている。即ち(1)オーミック領域、(2) $I \propto V^2$ 領域、(3) $I \propto V^n, n > 3$ 領域、(4) $I \propto V^2$ 領域、(5)電流が急増する領域である。(1)~(4)までの特性は、順方向I-V特性はSCLCによって説明出来ることを示している。単一トラップレベルを持った絶縁体中のSCLCに対するLampertの理論を適用することによって、高抵抗層の重要な物理的情報を得ることが出来る。領域(3)から(4)へ移る閾値電圧 V_{TFL} はLampert⁽⁵⁾によって

$$V_{TFL} = \frac{1}{2} \frac{e N_t d^2}{\epsilon} \quad (1)$$

で与えられる。ここに e は電子電荷、 N_t はトラップ密度、 d は高抵抗層の厚さ、 ϵ は静電誘電率である。 d としてC-V特性より求めた値を用い、 ϵ としてGaSeのc軸方向の値 $\epsilon_{\parallel} = 7.6$ を用いる。 V_{TFL} は試料#GS-0101に対しては0.4V、#GS-0207に対しては0.8Vであるから(1)式より N_t を求めると#GS-0101に対しては $5.3 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ 、#GS-0207に対しては $1.1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ となる。

又、領域(2)における電流密度は

$$J_s = \frac{9}{8} \mu \epsilon_{\parallel} \frac{V^2}{d^3} \frac{N_v}{N_t} \exp\left(-\frac{E_t}{kT}\right) \quad (2)$$

で与えられる。ここに μ は高抵抗層でのキャリアの移動度、 N_v は価電子帯の有効状態密度、 E_t は価電子帯からはかったトラップレベルの深さ、 k はボルツマン定数、 T は絶対温度である。従って、電流は電圧が一定であれば、ほとんど $\exp(-E_t/kT)$ の項に依存する。図-5は#GS-0101に対しては0.08V、#GS-0207に対しては0.15Vにおける電流を温度の逆数に対してプロットしたものであるが、図に明らかのようにほとんど直線となっている。この直線の傾斜から E_t を求めると#GS-0101に対しては0.57eV、#GS-0207に対しては0.38eVと求まる。

最近p型GaSeのホールトラップがManfredotti⁽⁶⁾らによって報告された。彼等は室温におけるSCLC

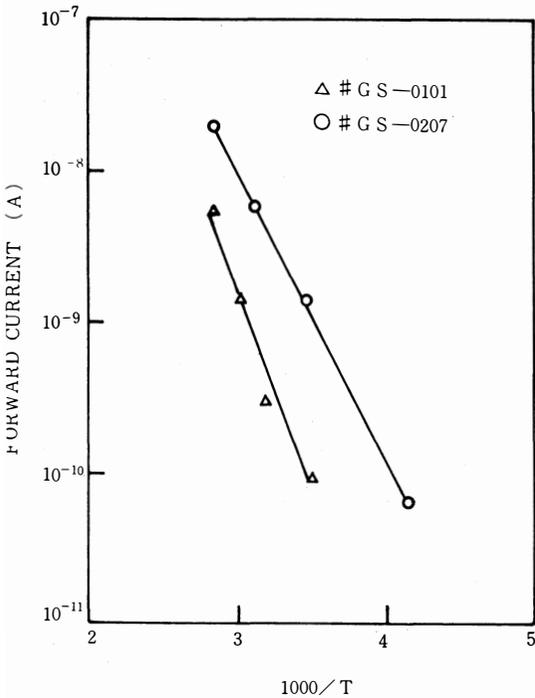


図-5. 順方向電流の温度依存性

電流値は#GS-0101に対しては0.08V, #GS-0207に対しては0.15Vにおける値である。

Cの測定から3つのトラップレベルを見出している。これらのレベルのエネルギーは価電子帯より0.543 eV, 0.465 eV, 0.421 eV, であり、その密度はそれぞれ $5.5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$, $8.4 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$, $1.2 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ である。我々の今求めた値とこれらと比較してみると、レベルのエネルギー値は近い値にあるが、密度は我々の値の方が彼等の値よりかなり大きい。我々は15個の試料について測定しているが、 E_t および N_t は試料毎に異なった値が得られ、彼等の得たトラップと同じものであるかどうかは明らかでない。

順方向電圧1~1.5 V以上の領域(5)では電流が急増する。この電圧は温度、試料によって異なるが285 K附近ではほぼ1.5 V前後である。(図中矢印)。電流の急増と共にしばしば負性抵抗現象も現われる。Tredgoldら⁽¹⁷⁾はGaSeのc軸に平行に電流を流した時、スイッチング特性が観測されたことを報告し、その原因はディスロケーションや積層欠陥によって禁制帯中に連続の局在状態が導入されるためであると示

ている。これはアモルファスにおけるモビリティギャップ的な考えである。一方、CingolaniとRizzo⁽¹⁸⁾はGaSeのc軸方向でやはり負性抵抗を観測している。彼等によればその原因は機械的な欠陥が不均一に試料中に存在することによって伝導度が不均一になりそのため高電界ドメインが形成されることにある。我々は領域(5)の電流の急増はこれらと似た現象と考えているが、電圧が高くなると、試料作成中に入りこんだ機械的欠陥によって、電流フィラメントが形成されるものと考えられる。事実、後に述べるように電界発光は更に高電圧において不均一なスポット状に観測される。

3-3 光電特性とバンド構造

図-6は275 Kにおける電界発光(E. L)と光起電流(I_{ph})スペクトルである。E. Lの測定には周波数1 KHz、パルス巾40 μ . secのパルス電圧を用い

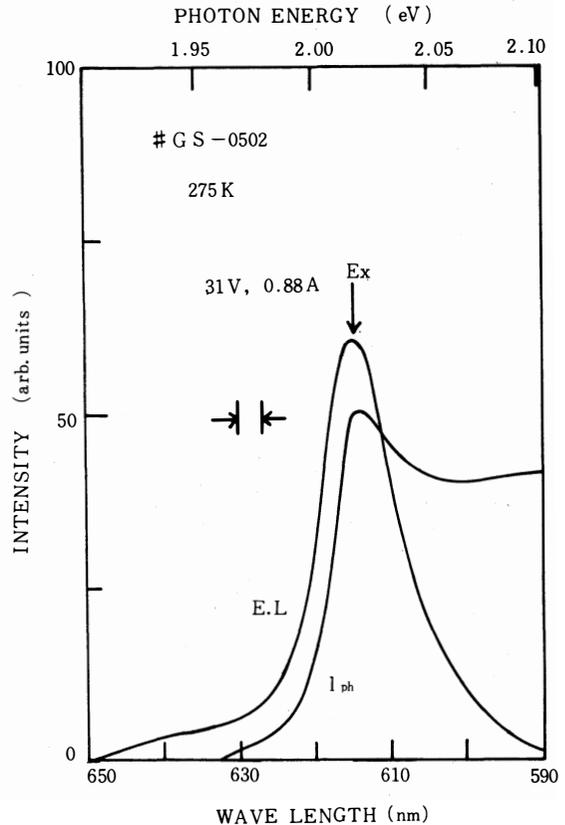


図-6. 275 Kにおける電界発光と光起電流スペクトル

矢印は自由励起子吸収の位置を示す。

た。又、分光器はNikonのG 250モノクロメーターを用い、フォトマルは浜松テレビのR-376を用いている。E. LスペクトルはこのR-376の出力をロックインアンプ(PARのHR-8)で増巾し記録計に書かせた。光電流スペクトルは光源としてタングステンランプを用い試料に直列に電流計(東亜電波PM-18C)を入れその出力をやはり記録計に書かせた。この実験方法は次の3-4節においても同様である。

E. Lは順方向電圧の時にのみ観測される。その発光の様子はSnO₂側から見ると不均一なスポット状であるが、光はSnO₂とGaSeの界面からも放射されてくる。図はSnO₂側から出てくる光のものである。室温に近い温度での発光を観測したのはこれが始めてと思われるがその発光強度は極めて弱い。

E. LもI_{ph}も共に615nm(2.015eV)近傍に最大値を示している(図の矢印参照)。このエネルギーは自由励起子吸収のエネルギー値⁽³⁾に一致している。従ってこのピークはE. Lの場合には励起子準位を介しての再結合に、I_{ph}の場合には吸収で生成された励起子が解離して自由キャリアになる過程によるものと考えられる。

更に高エネルギー側ではI_{ph}はSnO₂の吸収端に対応する350 nm付近まではほぼフラットな応答を示す。又、その極性は常にGaSe側がSnO₂側に対して正になるように発生する。

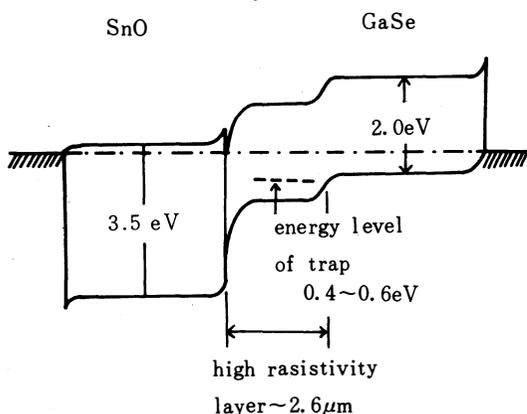


図-7. GaSe-SnO ヘテロ接合の室温におけるエネルギーバンド図

さて以上のデータから室温におけるGaSe-SnO₂ヘテロ接合のエネルギーバンド構造を描くと図-7のようになる。これが順方向にバイアスされるとGa

Seのバルク側からホールが高抵抗層に注入されSCLCが流れる。更に高電圧になると高抵抗層内にホールの蓄積が起り、SnO₂側より注入されてくる電子との再結合確率が増大し、E. Lが観測されるようになる。このような高注入レベルでは電流は恐らくフィラメント状に流れているものと思われる。

3-4 低温におけるE. L. スペクトル

図-8に77Kの、図-9に4.2 KにおけるE. LとI_{ph}のスペクトルを示す。試料はいずれの温度でも液体窒素、液体ヘリウムにじゃぶづけされている。測定方法は3-3節と同様である。77Kで見られる

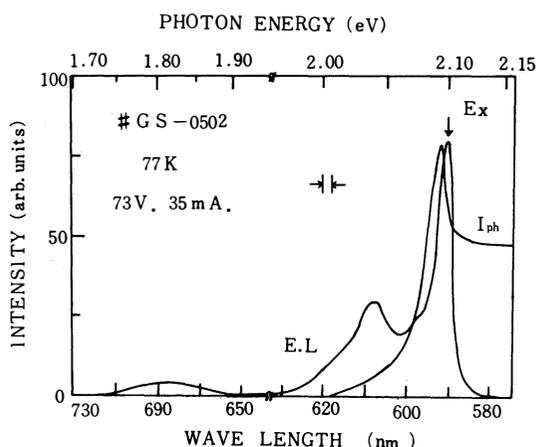


図-8. 77Kにおける電界発光と光起電流スペクトル
矢印(Ex)は自由励起子吸収の位置を示す。

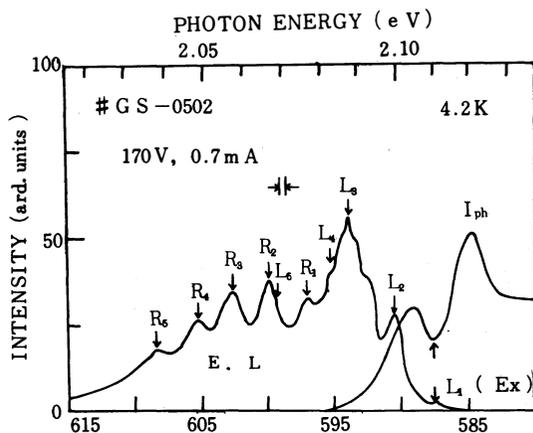


図-9. 4.2Kにおける電界発光と光起電流スペクトル
非常に数多くの発光線が観測される。

591nm附近のピークは275 Kの場合と同様自由励起子によるものである。I_{ph}には他に変わった所はない。しかし、E_Lにはこれ以外低エネルギー側にくつかの発光帯がみられる。608nm (2.04eV)、688nm (1.80eV)にブロードなピークを持つ発光帯はそれぞれ0.08eV, 0.32eVだけバシドギャップエネルギー(2.12eV)より小さいがこれはアクセプタレベルへの電子の遷移によるものと思われる。我々は以前電流磁気効果の測定よりこれに近い値を持つアクセプタレベル (0.075eVと0.29eV)⁽³⁾を見出している。

図-9の4.2 KにおけるE_Lスペクトルは非常に多くの発光線から構成されている。L₁とした発光は自由励起子によるものである。I_{ph}はこの点で極小値を示すが試料によってはこの点で極大値を示す場合もある。さて、275 K、77 Kではピークを示していた自由励起子による発光線が4.2 Kでは極めて小さくなるがこれはGaSeの自己吸収による効果と更に、この温度では自由励起子が不純物に束縛されて束縛励起子となるためと考えられる。Lの低エネルギー側の多数の発光線の強度の大小関係は試料によって異なるが、エネルギー位置には再現性がある。このような発光スペクトルはMercierら⁽¹⁹⁾、仁科ら⁽²⁰⁾によってフォトルミネッセンスでも観測されているがMercierらは間接遷移型のドナーアクセプターペア(D-Apair)発光、又、仁科らは間接遷移型の束縛励起子発光であるとしている。

表-1 4.2 Kにおける電界発光スペクトルのピーク位置

	λ(nm)	E(ev)		λ(nm)	E(ev)	Li-Ri
L ₁	589.6	2.110	R ₁	597.6	2.077	33mev
L ₂	590.6	2.099	R ₂	600.0	2.066	33
L ₃	594.0	2.087	R ₃	602.8	2.057	31
L ₄	595.5	2.081	R ₄	605.3	2.048	33
L ₅	599.5	2.068	R ₅	608.5	2.037	31

表-1は図-9のE_LスペクトルにLi、Riと矢印で示した発光線の位置の波長とエネルギーを示したものである。更に最右列にはLiとRi発光線のエネルギー差を載せてある。この値は31~33meVであり、

これはYoshidaら⁽²¹⁾がラマン散乱の実験より求めたGaSeのΓ点におけるL₁ Oフォノンエネルギー31 meVとほぼ等しい値である。従って、発光スペクトルの電流依存性、温度依存性等を更に測定しなければ詳細は不明であるが、L₂~L₅はアクセプタに束縛された直接遷移型束縛励起子発光、又R_iはLiのL₁ Oフォノンレプリカであると考えられる。

5. 結 言

SnO₂をスプレー法でGaSeのc面上につけることによって、GaSe—SnO₂ヘテロ接合を作製しそのC-V特性、I-V特性、光起電力効果、電界発光について報告した。200 K以上でのこの接合の電流輸送機構は高抵抗層GaSe中のSCLCによって支配されていると考えられ、Lampertの理論を適用することによりGaSeのトラップレベル、トラップ濃度を求めた。又低温における電界発光スペクトルは多数の発光線を持ち、これらは自由励起子、束縛励起子およびそのL₁ Oフォノンレプリカであると考えられることを示した。

参考文献

- (1) R. Fyvaz and E. Mooser : Phys. Rev. **163** (1967) 743.
- (2) K. Nakao, H. Kamimura and Y. Nishino : Nuovo Cimento **L X III B** (1969) 45.
- (3) C. Tatsuyama, C. Hamaguchi, H. Tomita, J. Nakai : Japan. J. appl. Phys. **10** (1971) 1698.
- (4) Y. Sasaki, C. Hamaguchi, A. Maritani and J. Nakai : J. Phys. Soc. Japan **36** (1974) 179
- (5) M. Hayek, O. Brafman and R.M.A. Lieth : Phys. Rev. **B8** (1973) 2772
- (6) M. Schlüter : IL Nuovo Cimento **13B** (1973) 313
- (7) G. Ottaviani, C. Canali, F. Nova, Ph. Schmid, E. Mooser, R. Minder and I. Zschokke : Solid State Commun. **14** (1974) 933
- (8) E. Mooser and M. Schlüter : IL Nuovo Cimento **18B** (1973) 164
- (9) V.L. Cardetta, A.M. Mancini, C. Manfredotti and A. Rizzo : J. Cryst. Growth **17** (1972) 155.

- (10) Y. Nishina , N. Kuroda and T. Fukuroi : *Proc. Intern. Con. Physics Semiconductors , Moscow , 1968*, ed. S.M. Rivkin (Nauka , Leningrad , 1968) p 1024.
- (11) Ph. Schmid , J.P. Voitkovsky and A. Mercier : *Phys. Status solidi (a)***21** (1974) 443.
- (12) P.C. Leung , G. Andermann and W.G. Spitzer : *J. Phys. Chem. Solids* **27** (1966) 849.
- (13) B. Binggel: and H. Kiess : *J. appl. Phys.* **38** (1967) (1967) 4984.
- (14) S. Kamuro , C. Hamaguchi , M. Fukushima and J. Nakai : *Solid -state Electronics* **14** (1973) 1183.
- (15) M.A. Lampert : *Phys. Rev.* **103** (1951) 1648.
- (16) C. Manfredotti , R. Murri and A. Rizzo : *Phys. Rev.* **B 10** (1974) 3387.
- (17) R.H. Tredgold , R.H. Williams and A. Clurk : *Phys. Status Solidi (a)* **3** (1 9 7 0) 4 0 7 .
- (18) A. Cingolani and A. Rizzo : *IL Nuovo Cimento* **L X III B** (1 9 6 9) 6 6 1.
- (19) J.P. Voitkovski and A. Mercier : *IL Nuovo Cimento* **2 2 B** (1974) 273.
- (20) 黒田、仁科：日本物理学会第30回（1975年春）年会予稿 3 P - Q - 1.
- (21) H. Yoshida, S. Nakashima. and A. Mitsuishi : *Phys. Status solidi (b)* **59** (1973) 655.
 - 日本物理学会、応用物理学会北陸支部連合大会(1974 - 11)にて一部発表。
 - 日本物理学会年会(1975 - 4)にて一部発表。

GaNの結晶成長とその電気的性質

田地新一・龍山智栄・市村昭二

Crystal Growth and Electrical Properties of GaN

Shin-ichi TACHI・Chiei TATSUYAMA・Shôji ICHIMURA

The epitaxial growth of GaN by employing a technique previously reported of vapor phase reaction between GaCl and NH₃ in an Ar carrier gas ambient is described. Single crystal layers 10~100 μm thick and ~0.5 cm² in area, were obtained on (0001) oriented sapphire substrate at deposition temperature about 1045 °C

The best undoped layers obtained had carrier concentration of 2~7×10¹⁸ cm⁻³ and electron mobility about 90 cm²/V·sec.

1. 序

III-V化合物GaN(窒化ガリウム)は、直接遷移形のエネルギーバンド構造を有し、その結晶構造はウルツ鉱形で六方晶系に属する。その禁制帯幅は室温で約3.4 eV⁽¹⁾⁽⁵⁾であり、光学的基礎吸収端が3650 Åの近紫外部にある。この大きな禁制帯幅のため種々の応用が考えられている。既に今日までに、不純物(主としてII-B族元素Zn, Mg等)を添加し絶縁体としたGaNと、undopedのn形GaNによるi-n形ダイオードで、青色・緑色・黄色・赤色の発光が報告されている。特にZnを添加したものからは最高パワー

効率0.1%が得られている。⁽²⁾しかし現在までに得られたundoped GaNは常にn形を示し、その自由電子濃度も10¹⁷ cm⁻³以上と高く、又p形結晶はまだ確認されていない。ドナーの原因としては、窒素の空格点が考えられている。

我々は、高効率青色発光素子の材料としてGaNを取り上げ、その結晶成長を試みている。本論文には、我々の行ったundoped GaNの作成とその電気的性質について報告する。

2. GaNの結晶成長

2, 1 単結晶作成法とその特徴

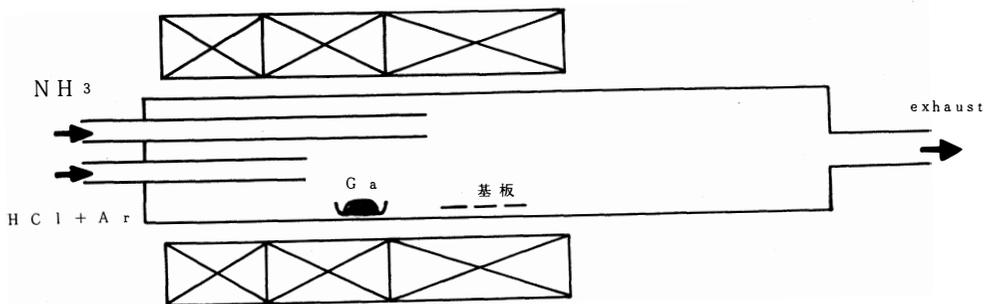


図-1. GaN作成装置

GaN単結晶の作成法として今日まで種々報告されているが、近年最も広く用いられているのは、1969年にMaruskaらにより報告された開管気相エピタキシャル法⁽³⁾であり、基板として通常サファイア(0001)面が用いられている。我々の用いた気相エピタキシャル装置(図-1)は、Maruskaらにより報告されたものと原理的には同じである。その反応のプロセスを述べると次の様である。長さ約2mの開管中においてHClガスと約900℃に置かれたGaが反応しGaClを生ずる。この時HClガスのキャリアガスとしてArを用いている。Arにより運ばれたGaClが、他の細い石英管より導入されたNH₃ガスと、1045℃前後にコントロールされた反応領域で混合反応され、GaNを生ずる。生じたGaNは基板上にdepositするという形でヘテロエピタキシャル成長する。

この方法の特徴は、一つには化合物GaNの構成元素であるGaとNをそれぞれ独立な系から供給するため、その構成比と量を変化させることができるということである。又、反応管内のガスの流れを制御することで、それ以前の系の状態の結晶成長に及ぼす影響を少なくすることができ、成長途中で不純物を添加し結晶の構成を段階的かつ繰り返し変化させることができる。また成長結晶の面積は用いる基板の面積に等しいので、広い面積にわたり一様なGaN単結晶層が得られる。欠点としては、基板として用いるサファイアとGaNの格子走数の不一致と、熱膨張係数の違いにより成長した結晶にひずみが入っていると考えられることである。

2. 2 作成実験

図-1に示すような結晶作成装置を用いて、Ga-HCl-NH₃-Ar系の開管気相反応法でサファイア(0001)面上にGaN単結晶をヘテロエピタキシャル成長させた。

用いた原料の純度は、HCl;99.9%、NH₃;99.9% or 99.99%、Ar;99.999%、Ga;99.99999%である。配管系はテフロンチューブ、硬質ガラス製三方コック、流量計により構成されている。ガイスラー管とロータリーポンプによる簡単な評価によると10⁰~10⁻¹ torrの真空度が得られる。炉の成長領域の温度は、SCRを用いた微分制御形のコントローラーで、又、Gaを置く領域はオン・オフ形のコントローラーで制御している。

基板の前処理と実験の手順は次の様にして行った。鏡面研磨された基板をトリクレン中で超音波洗浄し続いてメチルアルコール・純水でも超音波洗浄する。この手続きを繰り返した後、アセトンで乾燥させる。その後直ちに反応管中の所定の位置に置く。Gaはアルミナポートに入れ反応管中の所定の位置に置く。基板を挿入した後直ちにArを流し始め、反応管中の空気をArに置換する。

この時までに炉を所定の温度まで昇温させておき、Arを流し始めて約10~20分後に反応管を所定の位置まで平行移動させる。その後NH₃ガスを流し、その流量を所定の値に設定し、ガスの流れが平衡状態になった後、ニードルバルブを開けてHClガスを流し始め結晶成長を開始する。実験を終る際には、まずHClを止め、炉の電源を切り、NH₃を止める。その後直ちに反応管を平行移動し基板の置かれている位置を炉の外へ出す。基板の温度が100℃以下に下がったら試料を反応管から取り出す。

Ga 温度900℃、基板温度1045℃、Ar 流量 1.2 l/min、NH₃流量1.8 l/min、HCl流量30ml/minに設定し、3時間成長実験を試みた。その結果、基

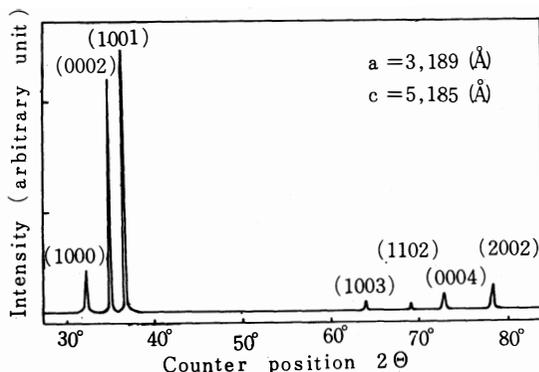


図-2. X線粉末法によるディフラクトパターン板(7mm×7mm)上に、厚さ約15μmの結晶が得られた。結晶の色は黄色で透明であった。

GaNであるか否かをみるのに、X線粉末法によるディフラクトパターンを調べた。その結果が図-2に示されている。以前に報告された格子定数⁽³⁾(a=3.189 Å、c=5.185 Å)を用いて回折のピークを計算した値と図-2のピーク位置が良く一致している。又単結晶であるということは、X線背面ラウエ法により確認した。その写真が図-3に示されている。

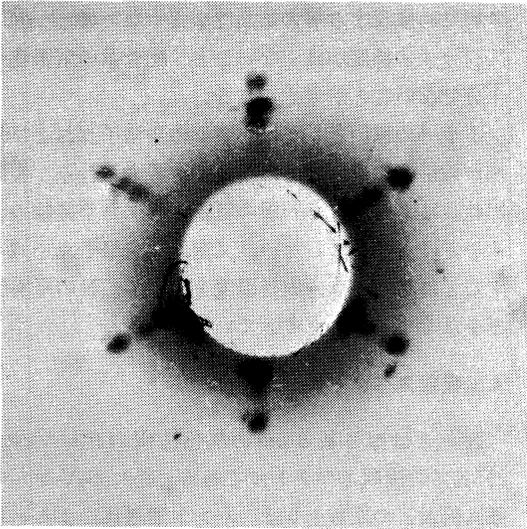


図-3. X線背面ウエ法による写真

HCl流量と成長する層との関係を知るため、基板温度・Ga温度・Ar流量・NH₃流量を上述の様に設定し、HCl流量を2 ml/minから80ml/minまで変化させた。3時間成長させた結果が表1に示されて

No.	Hcl (ml/min)	時間 (h)	結 晶 色	厚さ (μm)	パターン
48-1	2	3	無色透明	18	ウロコ状
65-2	5	3	褐色半透明	50	テラス状
65-3	5	3	褐色半透明	40	ウロコ状
63-1	8	3	無色透明	55	テラス状
44-1	10	3	黄色透明	99	テラス状
59-1	32	3	黄色透明	18	六角形
61-1	50	3	黒褐色	12	六角形
47-1	80	3	黄色	55	テラス状
60-1	160	3	黄色	25	テラス状

表-1 HCl流量と成長結晶の形状

いる。どの流量においてもほぼ様なGaN単結晶層が得られた。又NH₃ガス吹き出し口から上流の部分の石英管壁にGaNが付着していないことから、逆流はしていない。又下流側7cmから10cmまでの石英管壁に付着がみられた。基板上に成長したGaNの層の厚さは、10~100 μmであり、結晶色は無色透明のものから褐色のものまでのばらつきがみられる。HCl流量が多いと成長層は黄色ないしは褐色を程する様になる。又少ないと成長層が薄くなる。最も厚い結

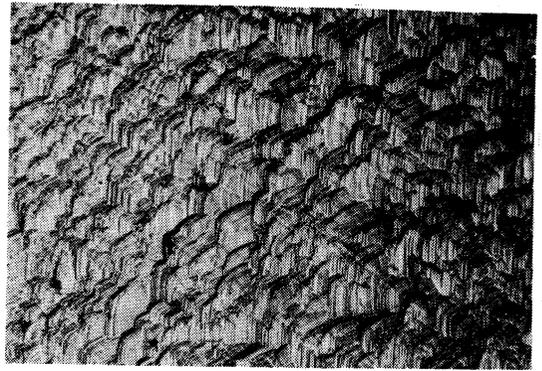


図-4. 六角形パターンを示すGaN
膜厚9 μm 100μm



図-5. ウロコ状GaN
膜厚22 μm 100μm

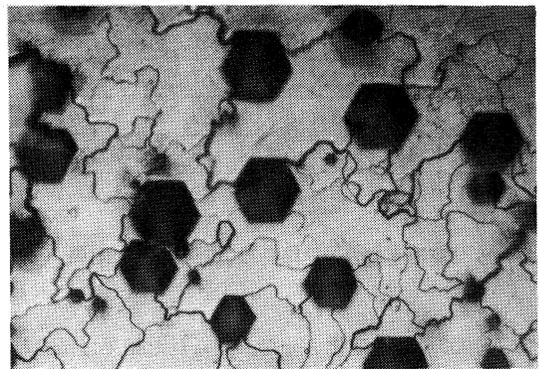


図-6. テラス状GaN
膜厚96 μm 50μm
晶の得られた流量は10ml/minであり、その時の成長速度は0.5 μm/minであった。他の報告にみられる値(2~3 μm/min)に比して成長速度が悪い。又流量も参考文献(1)(5)(6)では1.6~3 ml/minが最適とされているが、我々は最適流量として10ml/minを得た。その相違の原因として考えられるのは、

NH₃の流量が1.8 l/minと大きいこと、Gaの量が1~2 gと少ないことが考えられる。

得られたGaNエピタキシャル層は膜厚によりその表面の形状が変化している。厚さ約10μm程度の層では六角形の重なったパターン(図-4)がみられ、20μm程度になると図-5の様なウロコ状を示す。40μm以上の厚さになると図-6の様なテラス状パターンが観察される。

3. 電気的性質

これら undoped GaN単結晶層について、その自由電子濃度とホール移動度を調べるため、d.c Van der Pauw法を用い、295 Kにてホール測定を行った。測定には均一性の良いサンプルだけを使用し、オーミック性の電極としてAgペーストを用いた。測定に際しては電流・電圧端子の変換などを行ったが計算値には余り変化がみられなかった。又磁場は2 K G

No.	膜厚 (μm)	抵抗率 (Ω·cm)	移動度 (cm ² /V·sec)	自由電子濃度 (cm ⁻³)
44-1	99	9.4×10 ⁻²	29	2.3×10 ¹⁸
47-1	60	3.7×10 ⁻²	64	2.8×10 ¹⁸
64-1	52	2.0×10 ⁻³	93	6.2×10 ¹⁸
68-1	46	5.9×10 ⁻³	56	1.9×10 ¹⁹
58-1	43	4.7×10 ⁻²	57	8.3×10 ¹⁸
65-3	40	2.2×10 ⁻²	37	7.7×10 ¹⁸
62-1	26	2.3×10 ⁻³	67	4.0×10 ¹⁹
60-1	25	2.3×10 ⁻²	83	3.3×10 ¹⁸
48-1	18	9.5×10 ⁻²	67	1.1×10 ¹⁸
51-1	15	7.9×10 ⁻²	60	1.3×10 ¹⁸

表-2 膜厚と抵抗率、移動度、電子濃度の関係

から10 K Gまで変化させた。得られた結果は抵抗率とともに表2に示した。全ての試料はn形であり、自由電子濃度nはn=1.0×10¹⁸~2.0×10²⁰ cm⁻³であり、ホール移動度μ_Hはμ_H=5~100 cm²/V·secであった。最も良いと思われる試料でn~2.×10¹⁸ cm⁻³、μ~60cm²/V·secであり、他の報告にみられる値(厚さ100~250 μmでn=10¹⁷~10¹⁹ cm⁻³、μ_H=100~440cm²/V·sec)に比して、n, μ_Hともに悪い。その原因としては、試料が100 μm以下と薄いこと、NH₃流量が大

きいため成長する層の結晶性が良くないこと、HCl NH₃ガスの純度が良くないこと、配管系の気密性が十分でないことが考えられる。

ドナーの原因としては、窒素の空格子点および外部から混入する酸素等の不純物が考えられる。装置の改良により、より一層の気密性を保ち不純物の混入をさけるようにしたい。又窒素の空格子点を減らすことに対しては、成長温度を下げて、Nの平衡圧を小さくする方法を考えている。

4. 吸収スペクトル

図-7は厚さ約6 μmの無色透明のサンプルの295 Kでの吸収スペクトルである。約3.35eVからの吸収係数αの立ち上りは、バンド間遷移によると思

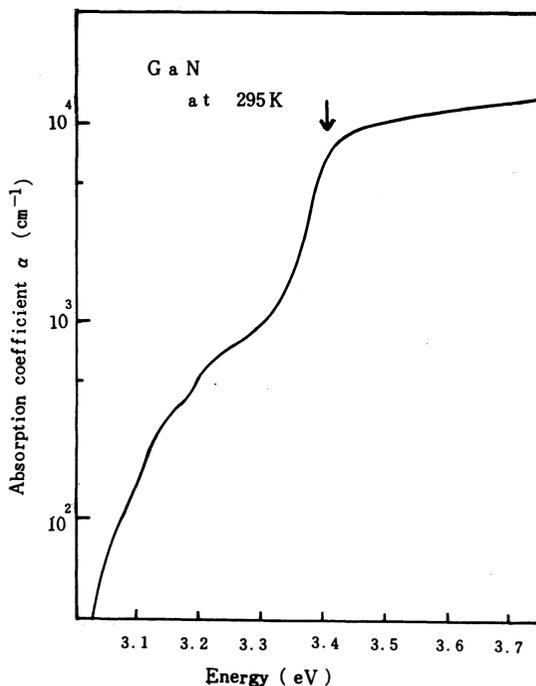


図-7. 吸収スペクトル

われる。又吸収係数αは3.6eVで10⁴ cm⁻¹以上である。図-8は図-7の吸収係数αの二乗をプロットしたものであり、吸収が直接遷移形のエネルギーバンド構造によると考えられる。点線はその傾きを外挿したものであり、それによるとバンドギャップエネルギーは約3.36eVとなる。又図-7の矢印は他の報告にみられる値E_g=3.4eVを示したものである。

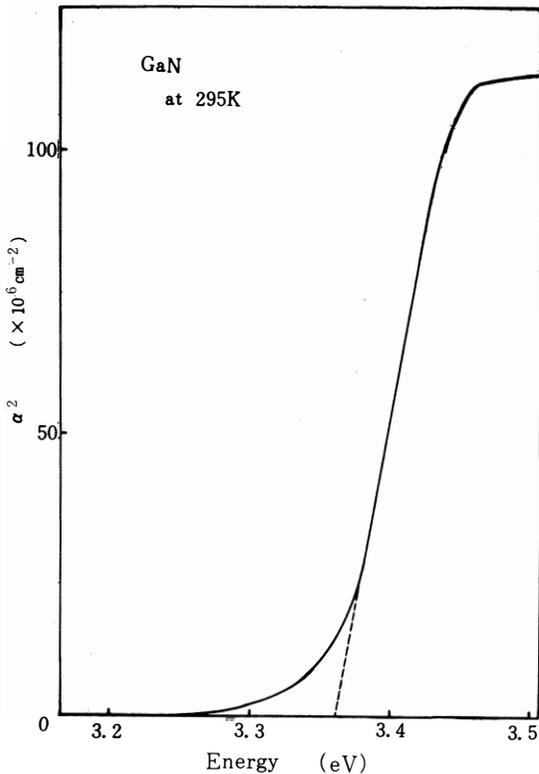


図-8. 吸収係数の二乗をプロットしたグラフ

5. まとめ

我々はundoped GaN単結晶の作成を行い、その自由電子濃度 n とホール移動度 μ_H を測定した。得られた電子濃度が他の報告の値に比して大きく、ホール移動度が小さい。その原因としては、装置の気密性の不備、又最適流量の選択の誤りによるものと思われる。今後配管系の気密性の改善を行うつもりである。又最適HCl流量として10 ml/minという値をえたので、次にNH₃の流量を変化させ、その最適な流量を得たい。

謝辞 本研究を行う際、適切な助言を下された上羽弘助手、又作成実験に協力して下された角崎雅博、青木邦友両君に謝意を表します。

参考文献

- (1) 青木昌治・松本俊; 電気4学会連合大会昭和46年、292
- (2) J.I.Pankove; J.Lumi **4**, 63 (1971)
- (3) H.P. Maruska; AppL. Phys. Lett **15** 327 (1969)
- (4) 青木昌治・佐野雅敏; 応用物理 **42** 1230 (1970)
- (5) 青木昌治・松本俊・佐野雅敏; 東京大学工学部付属総合試験所年報**32**, 115 (1973)
- (6) M.Ilegems; J.Phys. Chem. Solids **34** 885 (1973)
- (7) 田地・龍山・市村; 昭和50年度電気4学会北陸支部連合大会、C-6
 。電気4学会北陸支部連合大会 (1975-10) にて一部発表

小型磁気ドラムのインターフェースについて

麻生俊一・中田 剛・栗山隆男・井上 浩

The Interface Circuits of a Small Magnetic Drum

Toshikazu ASO · Takeshi NAKADA
Takao KURIYAMA · Hiroshi INOUE

This is a report on the experimental interface circuits made for increasing the memory capacity of the mini-computer. By using the circuits we could decrease the operating time of the computer for completing one program.

1. はじめに

ミニコンピュータの記憶容量を増大するために、先にカセットMTを試作し、現在動作中である。コンパイラのオブジェクトプログラムの出力用として利用しており、今までテープ鑽孔によって出力していたものが、その必要がなくなり、計算のスピードアップ、および紙テープの節約に役立っている。

このMTにランダムアクセスの磁気ドラムを追加して更に記憶容量を4K語増加する計画をたて、そのインターフェース装置の試作を試みた結果について報告する。

2. 概要

試作した磁気ドラムのインターフェースのブロック図を図-1に示す。図の左側はCPUのライン名

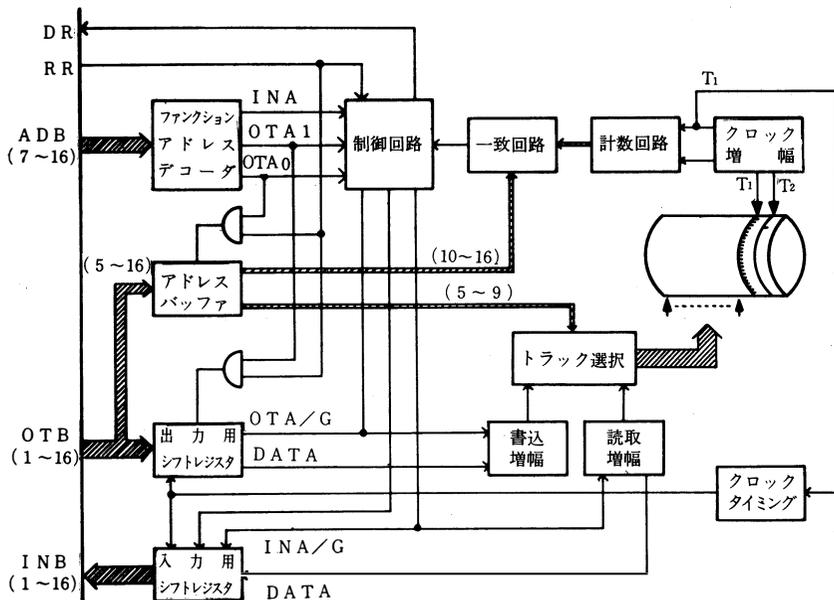


図-1 ブロック図

を示し、ADB (アドレスバス)、OTB (出力バス)、INB (入力バス)、その他DR (デバイスレディ)、RR (リセットレディ) ラインなどである。()の内はラインのNo.を示す。ドラムの機器No.は(74)とする。磁気ドラムを動かす命令として

OTA0 (170174) :

OTA1 (170074) :

INA (131074) :

を作り、ファンクション、アドレスデコーダによって区別する。OTA0は書き込みたいアドレスをアドレスバッファへ転送する命令、OTA1は書き込みたいデータをOUTシフトレジスタへ転送する。命令、INAはINシフトレジスタに読み取られたデータをAccに転送する命令である。よってドラムのN番地へAなるデータを書き込むときには

```
LDA N
OTA0 0174
JMP *-1
LDA A
OTA1 0074
JMP *-1
```

またドラムN番地の内容をAccへ転送するためには

```
LDA N
OTA0 0174
JMP *-1
INA 1074
JMP *-1
```

とする。JMP命令はready信号が出るまで待ち合せすることを意味し、また1語16ビットであるが、読み取り書き込みに便利のようにスタートビットとして1ビット加えて17ビットとしてある。

3. ファンクション デコーダ

ADBの(11~16)より(74)を作る。同様にADBの(7~10)をSN7442(BCD→DEC)に接続して、その結果と前者とANDを取り、OTA0、OTA1、INAを作り出す。現在3命令しか用いてないが10命令までデコード出来る。

4. アドレスバッファと一致回路

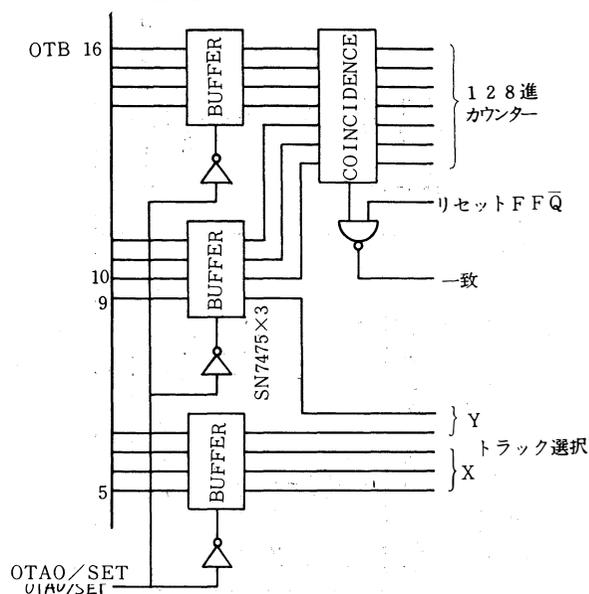


図-2 アドレスバッファと一致回路

CPUから送られてくる12ビットのアドレスNo.を収容するもので、その内(10~16)の7ビット($2^7=128$)はセクターアドレスであり、残りの(5~9)の5ビットはトラックNo.として($2^5=32$ ヶ)トラック選択回路へ分けられて送り出される。この回路としてはDラッチIC SN7475x3を用いている。一致回路はセクターアドレスバッファの内容とカウンタの内容が一致することによってセクターの選択を行う。7ビットの一致であるので、一致回路の出力OUTは

$$OUT = (A_1B_1 + \bar{A}_1\bar{B}_1) (A_2B_2 + \bar{A}_2\bar{B}_2) \cdots (A_7B_7 + \bar{A}_7\bar{B}_7) \\ = (A_1\bar{B}_1 + \bar{A}_1B_1) (A_2\bar{B}_2 + \bar{A}_2B_2) \cdots (A_7\bar{B}_7 + \bar{A}_7B_7)$$

とする。

5. シフト レジスタ

出力用シフトレジスタはCPUからのデータ出力16ビット単位で並列におこなわれる。これをゲートし、並列にシフトレジスタへ入れて、クロックパルスを用い、直列に出力し、書き込み回路に送り出し、17ビット出力し終って初期状態にもどる。SN74165Nx2で構成する。

入力用シフトレジスタは読み取り回路からの直列信号を17ビット入力し、16ビットごとにCPUに送り出している。このためSN74164x2を用いている。

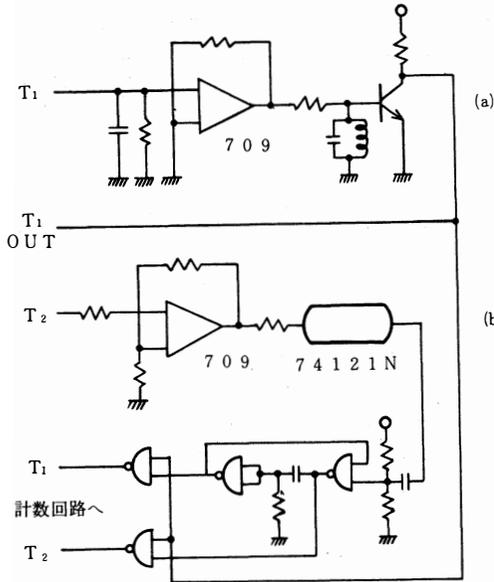


図-3 クロック信号増幅回路

6. クロック信号増巾回路

磁気ドラムセクターの選択には2本のトラックを用意し一方のトラック T_2 は1回転に1ビットのスタートパルスが記憶されており、他のトラック T_1 には各セクター毎に17ビットのパルスが記憶されている。前者のスタートパルスを基準とし、後者のパルスをカウントし、アドレスレジスタの内容と一致したときに所望のセクターかヘッドの真下にあることを知りうる。そのクロック信号の増巾回路を図-3に示す。aは709を用いる T_1 に対する増巾回路、bは同様 T_2 に対するもので709を用いたのち、74121N モノステーブルマルチで、 T_1 より来るパルスと T_2 との時間的に位相を一致せしめるようにし、また最初16ビットに合せて作ったものを17ビットに改造したために1ビットのマスク回路を74121Nのあとに接続してある。

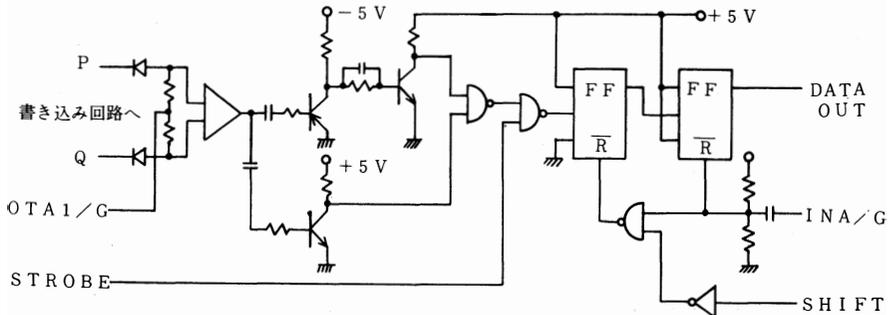


図-6 読み出し回路

7. セクターアドレスカウンター

ヘッド T_1 からの信号を17進カウンターに入れ、のち128進 (2^7) を通し、その出力をJKFFに接続し、このR端子に T_2 からの信号でリセットするようにしておく。

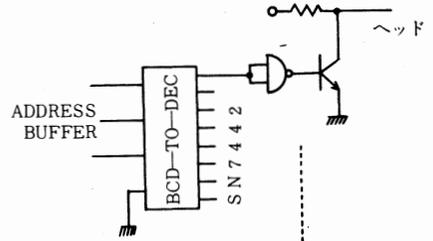


図-4 X-スイッチ

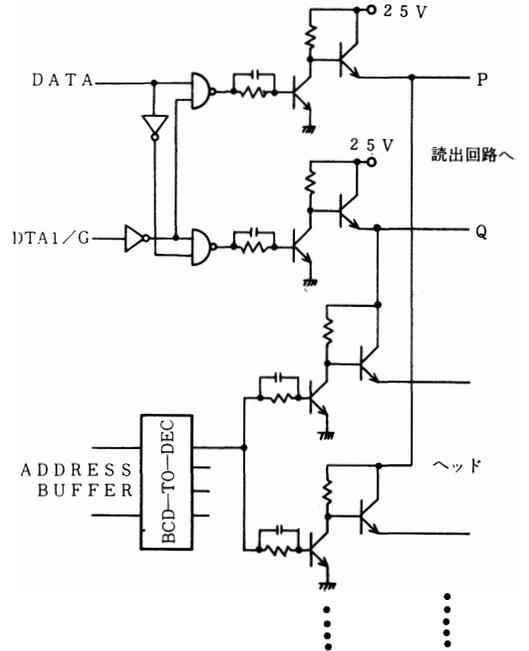


図-5 書き込み回路とYスイッチ

8. トラックセクターと書き込み、読み取り回路。

書き込み増巾器と読み取り増巾器とをそれぞれ1ケづつ用意し、32ケのドラムヘッドを電子的に切替え情報の読み書きを行う方式を用いる。32を4×8に分けて8をXスイッチ、4をYスイッチとする。Xスイッチは図-4に示すように、アドレスバッファよりの3ビットをSN7442に接続して8ケのXスイッチとしている。同様にYスイッチは4ケであるが、1本の回線に対して2ケ用いるので計8ケのYスイッチを用意しており、回路は図-5に示すようになる。

2ケのYスイッチの出力はダイオードを通じ、ドラムヘッドに接続され、このヘッドの捲線の中心タップはXスイッチの出力に接続され、X、Yスイッチの信号によりヘッドを選択すると同時に、

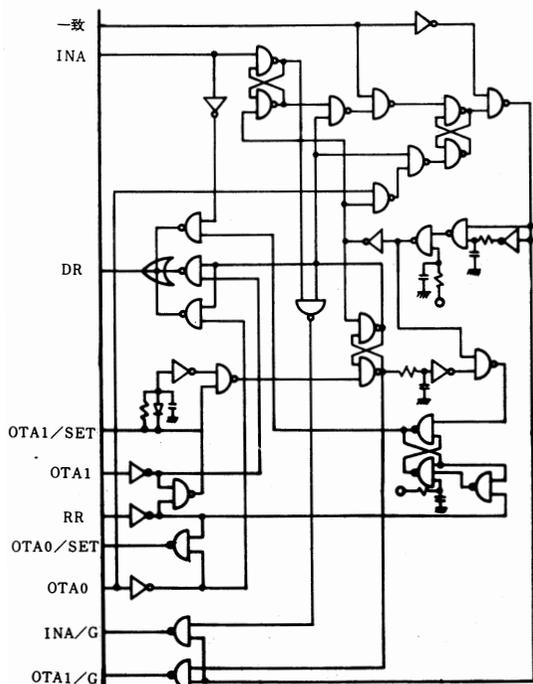


図-7 制御回路

ヘッドに流れる電流の方向即ち1か0かを記憶する。

図-5の上部は書き込み回路を示し、Yスイッチにより選択されたヘッドへ書き込む。

磁気ドラムヘッドへ流す電流は600mA程度であ

る。図-5の右側の読み出し回路のP、Q線は図-6の左側の読み出し回路P、Qに接続されるもので、図-6には読み出し回路を示している。OTA/G、INA/G、Strobe、Shiftなどのタイミングは図-7および図-8を参照すれば分ると思う。

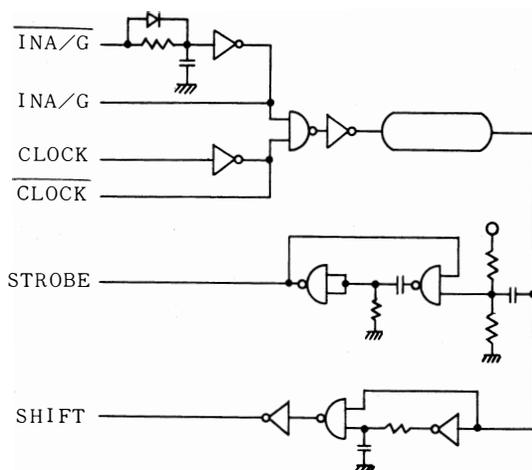


図-8 タイミング作成回路

9. 制御回路

図-1のブロック図中に示されたCPUへの信号の制御回路は図-7のようになる。DRライン、RRラインよりの出力および図-5、図-6で示してあるOTA1/SET、OTA0/SET、INA/G、OTA1/Gなどの論理関係が示されている。また図-6に示したRead回路のStrobe、shiftパルスは図-8に示すタイミング作成回路より作成されたものである。

10. 書き込み、読み取りのタイミング

読み取り増巾器では50mVの電圧をヘッドより受取り、差動増巾器で5Vまで増巾している。スイッチ回路にばらつきがあるために直流分の変動が初期には生じたが、適当なコンデンサーを通すことによって簡単に除去することが出来た。

今M番地へデータを書き込み、N番地よりデータを読み取るプログラムがあったとする。動作は図-9のようなタイムチャートを示す。Accに表れたM番地をOTA0でアドレスバッファに入れる。そ

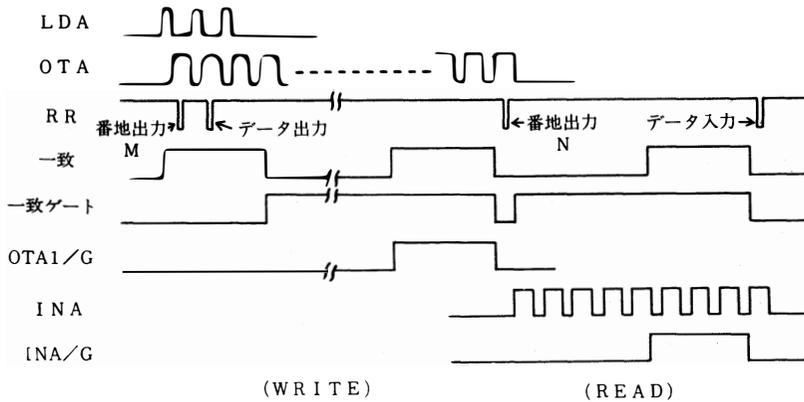


図-9 タイムチャート

のちAccにデータをもって来て、OTA1を実行すると入力用シフトレジスタに並列に入る。

このとき丁度一致信号が出ていると、途中から書き込むこととなるので、一致のゲートを切つて次のをまっている。プログラムは次のINAの番地Nを出力するところまで来ているが、OTA1が終らないので、終るまでまっている。

次の一致信号が来たときゲートが開いているので一致信号とANDを通りOTA1Gが出る。17ビット

状態にする。

なお、連続してデータを書き込むか、読み出すときにはプログラムで番地のカウントを2ケづつあげて、待時間を少なくするとよい。ドラムの全体にデータを書き込むのに70秒かかるが、一つおきに入れると全部書き込むために1秒ですむ。図-10に書き込みデータと読み取ったデータとの波形間の関係を図示した。

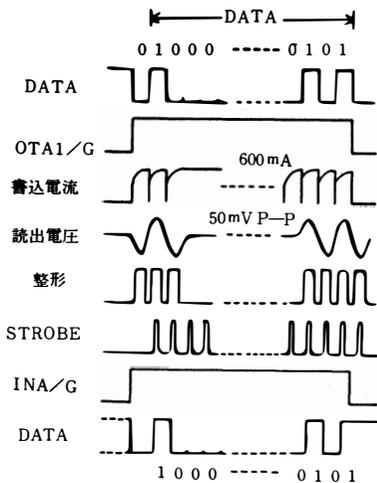


図-10 1語分のタイムチャート

トの出力を終えるとOTA0のN番地出力の命令を受け取りバッファに入る。次にINA命令がすぐ来るが、まだ出力用シフトレジスタにデータが入っていないのでまつ。N番地を通して一致終了パルスが来たらINAのレディFFをセットして転送可能な

11. おわりに

書き込み回路と読み取り回路において相当の日数を要したが、信頼出来るデータを得ることが出来るようになった。今後ミニコンピュータに直結して記憶容量の不足を補うよう使用する予定である。

文 献

1) 岡崎、日山、麻生、井上 カセットMTのインターフェーズ

昭和49年10月 電気4学会北陸支部大会

2) 中田、栗山、麻生、井上 磁気ドラムのインターフェーズについて

昭和50年10月 電気4学会北陸支部大会

(電気4学会北陸支部大会 昭和50年10月14日

富山大学にて講演)

Contents

1. Finite Element Approach for Schrödinger Equation With Lennard-Jones Potential 1
.....Hideyuki ARAI · Isao KANESAKA · Yukio KAGAWA
2. On the Reduction of the Artificial Dolomite obtained from Sea-water
Magnesia by Fe-Si 7
.....Masao IKEDA · Kiyoshi TERAYAMA
3. Optimal Reduced Order Models of Linear, Discrete-Time Systems by Non-Linear
Programming..... 14
.....Motofumi SASAKI
4. The Effects of the Metallic Structures on the Friction and Lubrication in the Cold
Deformation Processing of Carbon Steel 18
.....Mitsugu TOKIZAWA · Kazuo MUROTANI
5. On the bulk modulus of hydraulic fluid under entrained air condition 25
.....Takayuki NAKAGAWA · Tsuyoshi OSUMI
6. Improvement of Transfer Coefficient Using Gas Bubble Intermixture
..... 31
.....Hisashi MIYASHITA · Masuji SUGATA · Kazuhiko KITA
7. Electrical and Optical properties of GaSe-SnO₂ Heterojunctions 36
.....Chiei TATSUYAMA · Shôji ICHIMURA
8. Crystal Growth and Electric properties of GaN 43
.....Shin-ichi TACHI · Chiei TATSUYAMA · Shôji ICHIMURA
9. The Interface Circuits of a Small Magnetic Drum 48
.....Toshikazu ASO · Takeshi NAKADA · Takao KURIYAMA · Hiroshi INOUE

昭和 51 年 3 月 発行

富山県高岡市中川園町 1 の 1

富山大学工学部

Bulletin of
Faculty of Engineering
Toyama University

Vol. 27

1976