

ISSN 0387-1339

# 富山大学工学部紀要

第43卷

**Bulletin of**  
**Faculty of Engineering**  
**Toyama University**  
**Vol. 43**

1 9 9 2



# 目 次

1. 交流電圧による碍子の閃絡破壊基礎実験  
……………北村岩雄, 沢田慎一, 武田栄一, 山崎登志成, 高橋隆一, 池田長康…………… 1
2. ランダム結合回路 —トランジスターを用いた回路—  
……………池田長康, 北村岩雄, 山崎登志成, 高橋隆一, 関根佳宏…………… 9
3. XPS 信号強度を用いた Bi 系超伝導薄膜の単原子層制御  
……………鈴木浩司, 岸田裕司, 柴田 幹, 女川博義, 宮下和雄……………19
4. 有機薄膜 EL 素子 (ホール輸送層材料と EL 特性)  
……………中 茂樹, 由雄隆徳, 柴田 幹, 女川博義, 宮下和雄……………23
5. 強誘電性液晶セルにおける層構造とその電界誘起変形  
……………二宮徳博, 村城勝之, 寺沢孝志, 桑原道夫, 女川博義, 宮下和雄……………29
6. 反強誘電性液晶セルの光学応答特性  
……………桜井鉄史, 加藤豊章, 女川博義, 中谷訓幸, 宮下和雄……………37
7. 液晶配向用ラングミュア・プロジェクト (LB) 膜の作製  
……………尾山 実, 柴田 幹, 女川博義, 宮下和雄……………45
8. 論理式を分離加法形式で表す手法の時間計算量について  
……………松田秀雄, 宮腰 隆, 畠山豊正……………51
9. 太陽の振じれた磁気ループでのリング状のエネルギー解放  
……………小出眞路, 坂井純一……………63
10. ガンマ線加熱を受けるクラッド無限板に生ずる非定常熱応力  
……………五嶋孝仁……………71
11. 無隔膜型亜鉛-臭素二次電池に関する研究  
—電池性能へ及ぼすスルファミン酸塩およびテンブン添加の影響—  
……………蓮覚寺聖一, 小川範雅, 中村優子, 井上正美, 西部慶一……………83
12. クロマトグラフ分離法における溶出時間差の分布  
……………田中久弥, 山本辰美……………93
13. 平成2年度修士論文概要一覧 ………………103



# 交流電圧による碍子の閃絡破壊基礎実験

北村 岩雄, 沢田 慎一, 武田 栄一  
山崎登志成, 高橋 隆一, 池田 長康

## 1. 序 論

超高電圧送電時代に入り, 500KV 用架空送電線の絶縁として, 現在, 280mm 径の懸垂碍子35個程度を連ねて使用し, その長さが7mから9mにもなっている<sup>1)</sup>。ここで今後の懸垂碍子絶縁技術が現在のそのまま延長線上で良いのか, 今一度根本から考え直す時期にさしかかっていると考えられる。懸垂碍子の形状も見直し, もう少しコンパクトに出来ないものであろうか。

前報告<sup>2)3)</sup>で一個の懸垂碍子の閃絡破壊電圧について調べ, 碍子沿面各部での閃絡破壊電圧を測定し, これら種々の閃絡破壊電圧を比較検討し, 更に, この碍子について等価回路を作り, 碍子表面に印加される電位差を考慮し, 交流電圧による碍子全体の閃絡破壊について一つの考察を行った。本報告では今後の新しい碍子の絶縁設計指針を得るため, 2, 3の模擬碍子を用いて交流電圧による閃絡破壊基礎実験を行った。この結果について報告する。

## 2. 交流高電圧発生装置と電圧測定法

交流高電圧発生には500kV(実効値)用の試験変圧器を使用している。この試験装置の詳細な仕様については前報告に既に示した。高電圧の測定には図1に示すように, 高電圧用100M $\Omega$ セラミック抵抗4本を直列に繋ぎ, これと10k $\Omega$ 抵抗を分圧することにより(分圧比は1/40000)電圧を求め, 測定を行った。また, 電圧波形は少し歪んでいるが, ほぼ正弦曲線であり, 破壊電圧はすべて実効値で示した。

## 3. 絶縁破壊防止に関する一つの考え方

絶縁破壊を防止する一般的な考え方, 設計指針というものは現在まだ確立されていない。それ故, 絶縁距離を経験的に決め, 相似形状の実験結果を考慮し, 十分な安全係数をかけて決定しているのが実状であろう。我々は絶縁破壊が

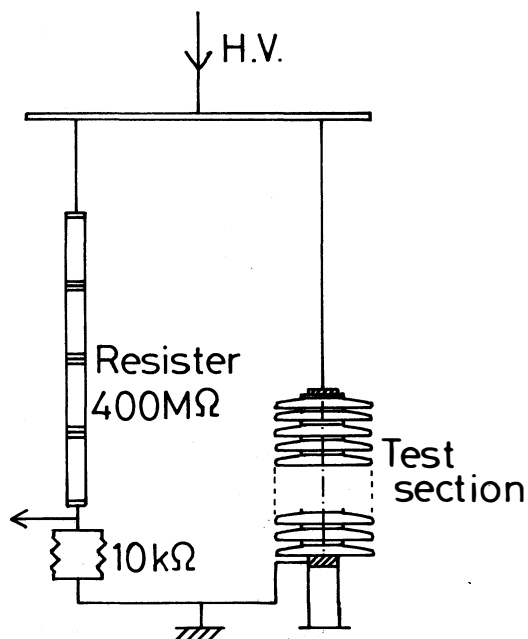


図1 電圧測定法と電圧印加法

- 1) 絶縁破壊の初期段階では電気力線に沿ったある幅をもって進展する。
- 2) 絶縁破壊は無電極でも電気力線上の電界が破壊電圧以上になれば起こる。
- 3) 破壊の進展は電界が低くなる方向には進展しない<sup>4)</sup>。

という実験的事実がある。これをもとに絶縁破壊を防止する方法、設計指針を考えると、

- 1) 電気力線を耐圧の高い材料で可能な限り小さく分断する、すなわち、 $E/P$  (電界の強さ/ガス圧) の値を小さくする。
- 2) 電気力線が耐圧の高い材料に集中するように材料の誇電率制御を行う。
- 3) 電気力線をトラップするような形状をとり、破壊の進展を防ぐ<sup>4)</sup>。

ということになる。

この絶縁破壊を防止する設計指針に従って、次の2、3の模擬碍子について交流電圧による閃絡破壊実験を行った。この実験では10回の測定の平均値を閃絡破壊電圧(実効値)としている。

## 4. 模擬碍子の交流電圧による閃絡破壊の実験とその結果

### 4.1 電気力線分断実験

まず、5種類の直径からなる洋皿を重ねて閃絡破壊の実験を行った。この実験は図2 a) に示すように洋皿を重ねて行った。洋皿は5種類の直径のものを用いた。これらの直径と高さの間隔は表1に示す。

表1 洋皿の直径、高さの間隔

洋皿	直径D (mm)	高さh (mm)	間隔d (mm)
LL	262	26.7	11
L	234	28.0	8
M	208	26.0	7
S	192	19.9	12
SS	167	20.7	10

この閃絡破壊の実験の結果を図3 a) および b) に示す。同図 a) は皿の間隔に関係なく枚数を重ねたものであり、b) はM、SS皿にガラスのスペーサを挿入し、LL皿の間隔を一定に保持した場合である。両実験とも破壊は皿の外周、包絡線で起り、皿と皿の間では起らなかった。当然予想されることであったが、皿の直径が小さい程、低い電圧で閃絡破壊を起している。また、直径の小さい皿でもガラスのスペーサを挿入し、間隔を上げたb) の場合の方が破壊電圧が多少高くなっていることを示す。 $V_{BD}/D$  の値で結果を片対数でまとめると図4のようにほぼ1つの曲線の上に乗ることが分かる。しかも、間隔が40mm以上になると直線になり、単位電極間距離(mm)あたりの単位碍子直径に対する閃絡破壊電圧が一定値を示し、この実験では $1.32/\text{mm}^2$  という値を得た。間隔が40mmまでは両端の電極の影響があり、電気力線が湾曲しているためであると考えられる。

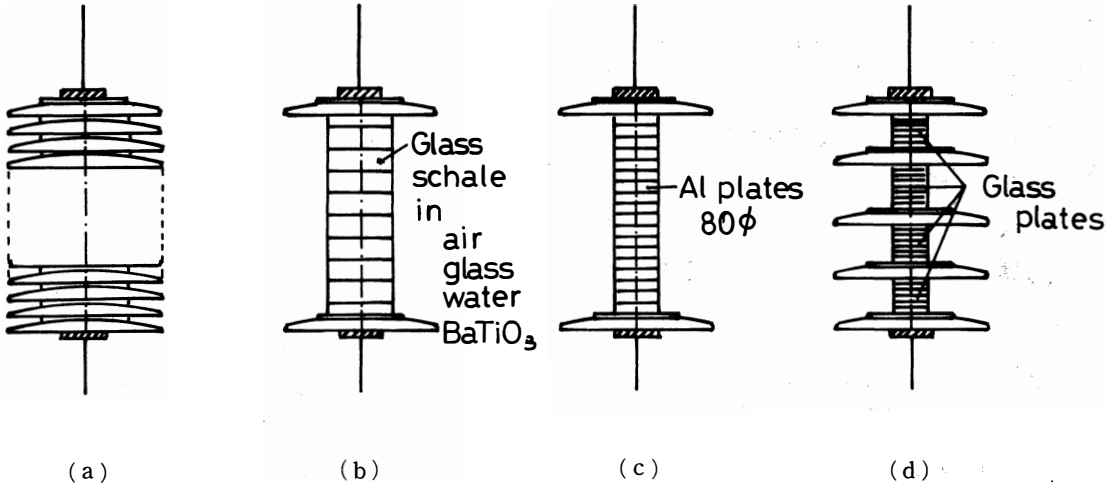


図2 供試模擬碍子形状

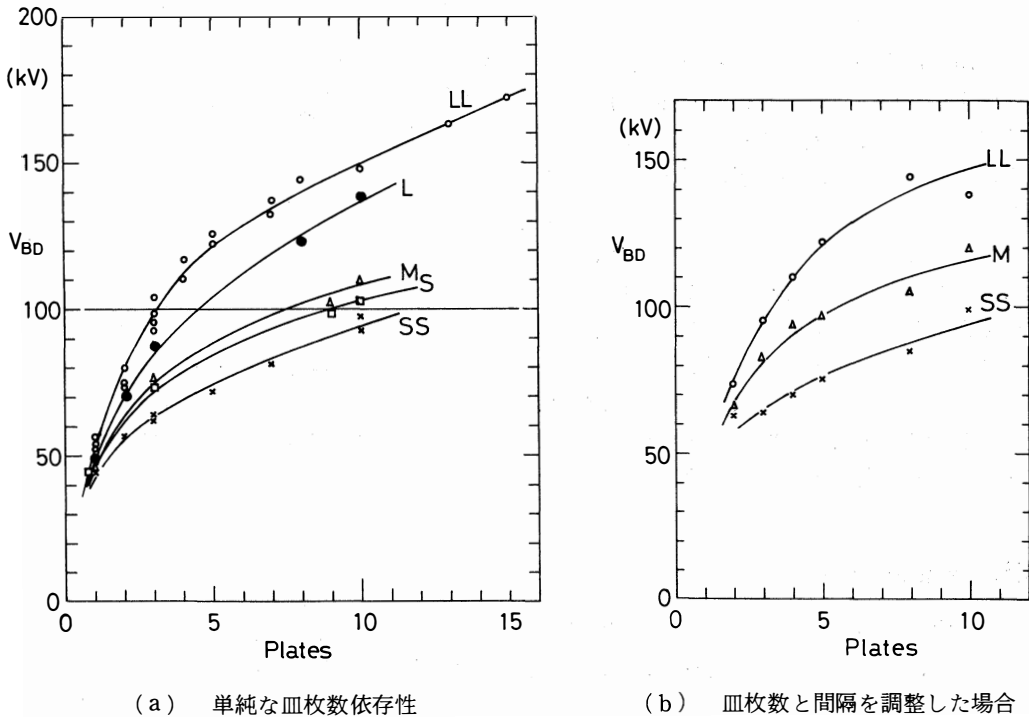


図3 閃絡破壊電圧の皿枚数依存性

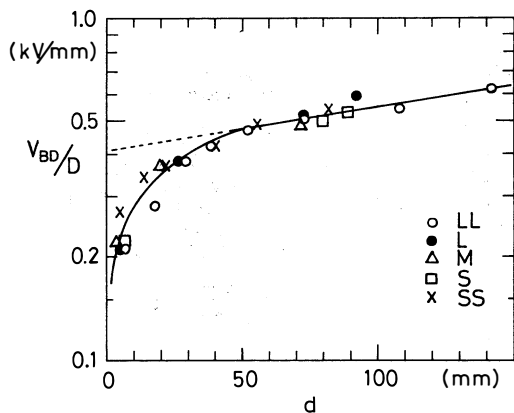


図4 単位電極間距離に対する単位碍子直径あたりの閃絡破壊電圧

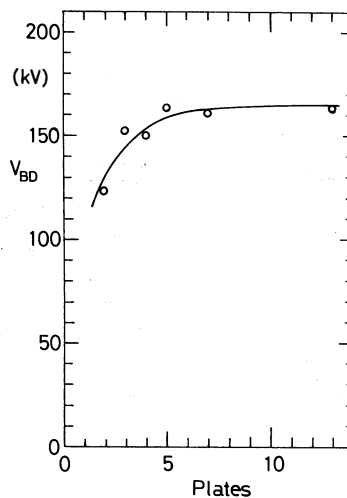


図5 一定電極間距離に対する閃絡破壊電圧

次に、図2 d) に示すように、電極間隔をLL皿13枚の時に固定し、皿を一枚ずつ抜き、ガラスのスペーサを挿入した場合の閃絡破壊電圧を調べた。この結果を図5に示す。これから分かるように、5枚程度で閃絡破壊電圧は飽和し、枚数を増やしても耐電圧は向上しない。これから電気力線を分断する最適な間隔が存在すると考えられる。この結果をもとに、単位枚数あたりの閃絡破壊電圧と枚数による単位皿間隔の関係を調べると、図6のようになる。間隔を拡げて行くと、単位枚数あたりの閃絡破壊電圧が確実に上がり、次第に飽和する傾向を持っている。平等電界における空気の破壊電界（波高値）は3kV/mmであるから、これを同図に図示すると、点線で表す直線になり、この直線の上側は閃絡破壊の領域である。この実験では間隔が50mm程度までこの破壊電界の約1/2以上で閃絡破壊している。

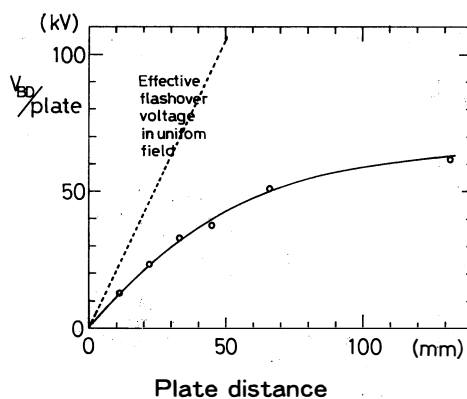


図6 枚数による単位皿間隔に対する単位枚数あたりの閃絡破壊電圧

#### 4.2 電気力線集中化実験

電気力線を耐圧の高い材料に集中させ、破壊電圧を高めようとする設計指針の2)の効果を調べるため、図2 b) に示すような、2枚のLL皿の間に次の5種類の誘電率の異なる材料、すなわち：

- 1) ガラスシャーレ（中は空気、比誘電率1）を用いた場合
- 2) SS小皿（比誘電率～6）のみを積み重ねた場合
- 3) ガラス板スペーサ（比誘電率6～10）のみを用いた場合



- 4) ガラスシャーレ (中は水, 比誘電率 $\sim 80$ ) を用いた場合
- 5) ガラスシャーレ (中は粉末, チタン酸バリウム, 比誘電率 $\sim 1600$ ) を用いた場合

について間隔を変えて閃絡破壊実験を行った。さらに, 図 2 c) に示すような電気力線を集中する金属 (アルミニウム) スペーサを用いた場合についても実験を行った。

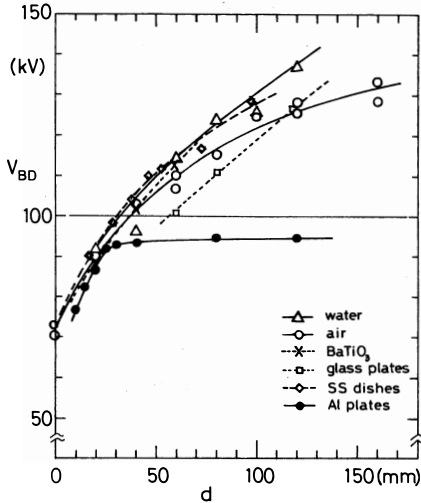


図 7 誘電率の異なる材料の挿入による閃絡破壊電圧

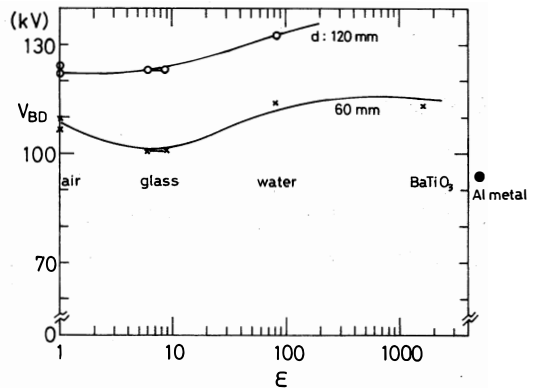


図 8 閃絡破壊電圧の比誘電率依存性

これら閃絡破壊の実験結果を図 7 に示す。容器のガラスシャーレの影響も考えられ, 明確な結果は得られなかったが, 誘電率の高い材料は全般に高い閃絡破壊電圧を示し, 電気力線集中化の効果が多少見られる。これら誘電体に対して, アルミニウム金属のスペーサを用いた場合も同図に示すが, 皿の間隔が 30mm 程度で飽和性を示す。この程度までは金属のスペーサも電気力線を集中させる効果があると考えられるが, 耐電圧は 2 枚の皿によって決まっているものと推測される。

次に閃絡破壊電圧の比誘電率依存性を図 8 に示すが, ガラス板スペーサのみを用いた場合に比べ, ガラスシャーレに水を入れた場合確実に閃絡破壊電圧が上がっていることを示している。ガラスシャーレに粉末のチタン酸バリウムを入れた場合, 期待したほど耐電圧が上がらないのはこのような使用状態で比誘電率を高くすることが出来るのか疑問であり, 今後の問題である。

電気力線の集中化の程度は今後の数値計算によらねばならないが, 閃絡破壊電圧が向上していることは確実なようである。

## 5. 結 論

超高電圧送電用碍子の開発を目差して行っている基礎研究として, 行った実験とその検討から, 現在, 次の事柄が分かった;

- 1) 碍子の閃絡破壊防止に関する 3 項目の設計指針, すなわち,
  - (1) 電気力線を耐圧の高い材料で可能な限り小さく分断する。
  - (2) 電気力線が耐圧の高い材料に集中するように材料の誘電率制御を行う。

- (3) 電気力線をトラップするような形状をとる。  
を設定し、(1)、(2)については有効であることを確かめた。また、(3)については今後の研究で確める予定である。
- 2) 電気力線を耐圧の高い材料で分断することによる閃絡破壊電圧の向上効果は十分ある。
  - 3) しかし、電気力線の分断には最適な間隔が存在する。
  - 4) この実験では、閃絡破壊電圧を碍子の直径で割った値は電極間距離の関数として1つの曲線で表すことが出来る。電極の影響の無い状態では単位直径あたり閃絡破壊電圧 ( $kV/mm$ ) の単位電極間距離 ( $mm$ ) の値は  $1.32V/mm^2$  という一定の値を得た。
  - 5) 誘電率の高い材料を碍子の間に挿入することにより電気力線の集中化を制御する方法では明確な結果は得られなかったが、その効果は一部の材料では明らかであった。

#### 参 照 文 献

- 1) 電気学会通信教育会, “がいし”, 電気学会, 1983.
- 2) 北村岩雄ら, 交流電圧による懸垂碍子の閃絡破壊, 富山大学工学部紀要, 第42巻, p 1, 1990.
- 3) 北村岩雄ら, 懸垂碍子の等価回路, 富山大学工学部紀要, 第42巻, p 12, 1990.
- 4) 池田長康ら, ケーブルの沿面閃絡とその防止に関する実験, 電気試験所彙報, 第32巻, p 1008, 1968.

## Fundamental experiments on flashover of a porcelain insulator with AC high voltage

Iwao Kitamura, Shin-ichi Sawada, Eiichi Takeda, Toshinari Yamazaki,  
Takakazu Takahashi, Nagayasu Ikeda

Following previous papers<sup>2)3)</sup>, flashover characteristics of a porcelain insulator by applying AC high voltage are fundamentally examined. We get the many protections on flashover of a porcelain insulator into the guiding principle from many experiences of high voltage experiments. The principle consists of the following three items:

- 1) divide the electric line of force into small length as possible.
- 2) concentrate the line within high insulation materials by a specific dielectric constant control.
- 3) trap the line with the shape of high insulation materials.

Experiments belonging to two categories are carried out. One is of division of the line by several layers of dishes. Another is of concentration of the line with the high dielectric materials. It is found from the fundamental flashover experiments that there are a optimum distance for the divide the electric line of force into small length and a certain curve which represents flashover voltage per unit diameter of a porcelain insulator as a function of the distance of two electrodes and our guiding principle on the protection of flashover of a porcelain insulator is certain to be available.

[英文和訳]

## 交流電圧による碍子の閃絡破壊基礎実験

北村 岩雄, 沢田 慎一, 武田 栄一  
山崎登志成, 高橋 隆一, 池田 長康

前報告<sup>2)3)</sup>に引き続いて、交流高電圧による碍子の閃絡破壊特性を基本的に調べた。我々は多くの高電圧に関する実験の経験から得た数多くの碍子の閃絡破壊防止法を今後の指針にまとめた。この指針は次の3項目からなっている；

- 1) 電気力線を可能な限り分断する。
- 2) 電気力線が耐圧の高い材料に集中するように材料の誘電率制御を行う。
- 3) 電気力線をトラップするような形状をとる。

2つの範疇に属する実験がなされた。一つは洋皿を重ね、電気力線を分断するものであり、もう一つは高誘電材料で電気力線を集中させるものである。閃絡破壊の基礎実験から、電気力線を小さく分断するのも最適な距離があること、および、碍子の単位直径あたりの閃絡破壊電圧は電極間距離の関数として一つの曲線で表されることが分かった。そして、我々のまとめた碍子の閃絡破壊防止に関する指針は確かに使うことが可能である。



# ランダム結合回路

## —トランジスターを用いた回路—

池田 長康, 北村 岩雄, 山崎登志成  
高橋 隆一, 関根 佳宏

### 1. 序 論

電力用避雷器はシリコンカーバイドや酸化亜鉛の微粒子を焼結したもので、非線形の抵抗を示す特性に基づいている。この非線形特性は現象論としては多くの理論が提案されているが、本質的にはいまだ不明なところが多い。しかしながら、避雷器として、たとえば直径10cm, 厚さ5cm程度の円柱状のものを考えたとしても、焼結した微粒子の数は $10^{11}$ 個のオーダーとなり、莫大な数の微粒子とその周りの微粒子との接触、接合部からなる巨大なランダムに結合された電気回路になっている。しかも、シリコンカーバイドや酸化亜鉛は半導体特性をもちpn結合やnp結合に似た状況にあると考えられる。従って、この非線形特性は半導体特性をもつ巨大なランダム結合回路に原因しているものと予想される。

我々はこのような観点から、半導体特性をもちpn結合やnp結合からなるトランジスターを多数ランダムに結合した回路を用いて電力用避雷器の非線形特性をシミュレーションできないか検討をした。

### 2. 焼結避雷器のモデリング

焼結避雷器は図1に模式的に示すようにシリコンカーバイドや酸化亜鉛の微粒子をガラス系の結合剤で焼き固めたもので、特性は微粒子の大きさ、結合剤の量、微粒子同志の接触の仕方などにより微妙に違っている。しかも、焼結した微粒子とその周りの微粒子との接触、接合部では転移や格子欠陥があり、不純物も偏析しているものと考えられる。しかも、1粒子は周りの粒子と数点で接触、接合しており、pn結合やnp結合を数個持っている。従って、焼結避雷器の等価回路としてランダム結合した巨大な回路を形成していると考えられる。

焼結をこのように考えると、トランジスターをランダムに結合した回路を用いてこの非線形特性をシミュレーションできないかということである。

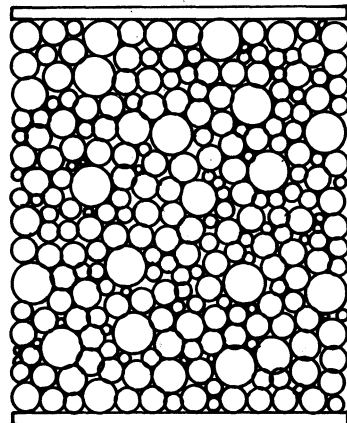


図1 焼結避雷器の模式図

### 3. トランジスタのランダム結合方法

トランジスタの種類とそのトランジスタのそれぞれの端子を結合する方法は人為的になされては結果が人為的なものになる恐れがある。ここではラムダネスを保証するため、すべて乱数により決めることとした。用いた乱数表は泉信一ら編、共立数学公式(1969)である。

我々は乱数表を用いて、以下に述べる3通りの方法でランダム結合の等価回路を形成した。

1) 3列平面の場合、

a) 乱数表の始め3列はランダム結合の等価回路それぞれの列のトランジスタの種類を決める。数字の01~49まではnpn型、50~99まではpnp型とする。隣との接続は乱数表の4列から7列まででトランジスタ結合回路の1列と2列、2列と3列の接続を示す。乱数表の数字01~33まではベース端子34~66まではコレクター端子、67~99まではエミッター端子をそれぞれ表すものとする。前段との接続は乱数表の8列から13列までで決める。乱数表の8列と9列はトランジスタ結合回路の1列目の接続、10列と11列は2列目の接続、12列と13列は3列目の接続の端子を決める。端子の決め方は隣との接続の場合と同じである。

図2にこの場合について、乱数表の数列とその意味を示す。また、この場合の3列10段平面ランダム接続の結線図を図3に示す。

この場合、図3から分かるように、トランジスタの端子で相手のない端子が多く現れる。このため、結合方法を改めた。

#### 3列の場合

	トランジスタの種類			横との接続			前段との接続		
	1列	2列	3列	1列-2列	2列-3列	1列	2列	3列	
						前一現	前一現	前一現	
1 step	0 3	4 7	4 3	7 3 8 6	3 6 9 6	4 4 3 6	6 1 4 6	9 8 6 3	
	N	N	N	E-E	C-E	C-C	C-C	E-C	
2 step	9 7	7 4	2 4	6 7 6 2	4 2 8 1	1 4 5 7	2 0 4 2	5 3 3 2	
	P	P	N	E-C	C-E	B-C	B-C	C-B	
3 step	1 6	7 6	6 2	2 7 6 6	5 6 5 0	2 6 7 1	0 7 3 2	9 0 7 9	
	N	P	P	B-C	C-C	B-E	B-B	E-E	
.....									
N : npn	(0 ~ 4 9)			B : ベース	(0 ~ 3 3)				
P : npn	(5 0 ~ 9 9)			C : コレクター	(3 4 ~ 6 6)				
				E : エミッター	(6 7 ~ 9 9)				

図2 乱数表の数列とその意味 - 1) a) の場合 -

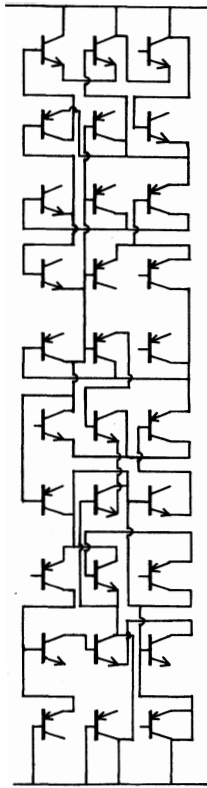


図3 3列10段平面ランダム  
(a)接続の結線図

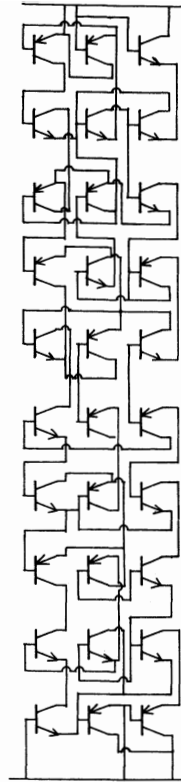


図4 3列10段平面ランダム  
(b)接続の結線図

b) トランジスタの種類を決める方法は a) と同じである。前段および後段との接続は乱数表の 4 列から 9 列の数字で決める。前段との接続端子はトランジスタ結合回路の 1 列目は 4 列, 2 列目は 6 列, 3 列目は 8 列の数字でそれぞれ決める。後段との接続端子は 5 列, 7 列, 9 列の数字でそれぞれ決めるが, 前段との接続に既に使った端子を除き, エミッター端子, コレクター端子, ベース端子 (この中のいずれかの 1 個の端子は前段との接続に使い, 使えない端子である) の順序で 0 ~ 49 と 50 ~ 99 の値でどちらかの端子を決める。隣との接続はそれぞれ残っている端子で行う。1 列目の残った端子は 10 列の数字で決められた 2 列目の端子と接続する。同様に, 2 列目の残った端子は 11 列の数字で決められた端子と接続する。ただし, この数字が偶数であれば, 左の 1 列目の端子を, 奇数であれば, 右の 3 列目の端子を選ぶことにする。3 列目の端子は 12 列の数字で決められた左の 2 列目の端子と接続する。乱数表の数字で選ぶ端子は a) の場合と同じである。

この場合はトランジスタの 3 端子は必ず結線され, 前段と後段との間にはトランジスタが必ず入ることになる。この場合の 3 列 10 段平面ランダム接続の結線図を図 4 に示す。

## 2) 3列循環の場合

この場合も 1) b) の場合と基本的には同じであるが, 隣との接続において 1 列目の接続は 10 列から 12 列までの数字で 2 列目の端子, 3 列目の端子, 1 列目の端子である相手の接続端子をそれぞれ決める。前段との接続や端子の決め方は 1) b) の場合と同じである。

#### 4. ランダム結合トランジスタ回路の電圧・電流特性

各段について電圧・電流特性を測定した。図5は1) a) の場合であるが、数mA以下では非直線的な特性を示すが、トランジスタの特性から数mA以上ではほぼ直線的な特性を示している。しかも、1段当たりの電圧の増加は必ずしも一定してはいない。

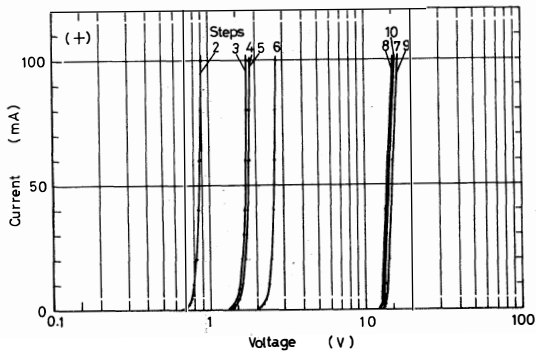


図5 ランダム結合トランジスタ回路の電圧・電流特性 (10段まで)

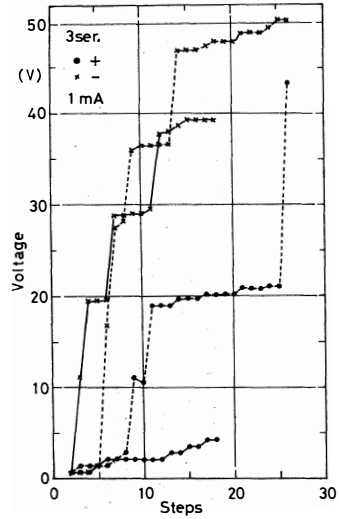


図6 電圧増加の段数依存性 - 1) a) の場合 -

図6は1) a) の場合で電流を1mAに固定した場合の段数による電圧増加を示す。ランダム結合トランジスタ回路を2度組み上げ測定を行った。電圧極性が正の場合は18段および26段で電流がoffになった。また、電圧極性が負の場合でも18段および26段で電流が流れなくなった。

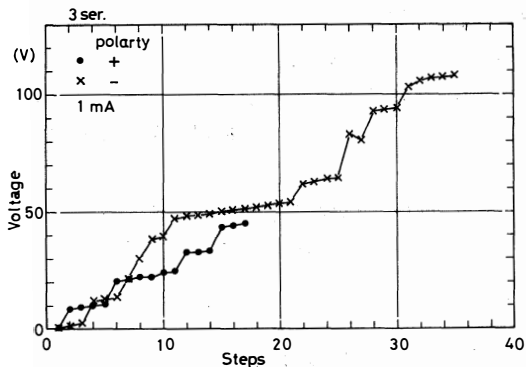


図7 電圧増加の段数依存性 - 1) b) の場合 -

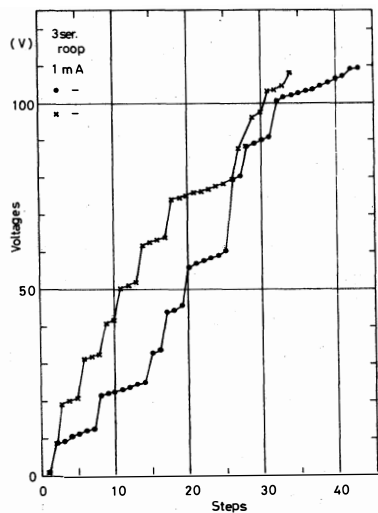


図8 電圧増加の段数依存性 - 2) の場合 -



図7は1) b) の場合で、同様に電流を1mAに固定した場合の段数による増加を示すが、この時も電圧極性が正の場合は17段で電流が off の状態になり、電圧極性が負の場合も35段で電流が流れなくなった。

図8は3列循環接続の2) の場合で、同様に電流を1mAに固定した場合の段数による電圧増加を示す。この時は電圧極性が正の場合、43段で電流が off の状態になり、電圧極性が負の場合は34段で電流が流れなくなった。この場合3列平面接続の場合に比べ、off の状態になるまでの段数が多くなる。この場合の電圧・電流特性は図9に示すように、やはり数10 $\mu$ A以下では非直線的な特性を示す。しかし、トランジスタの特性から数mA以上ではほぼ直線的な特性を示している。

### 5. ランダム結合回路の解析

このランダム結合回路において段数に対する電圧特性が何故ジャンプ特性を示すかを検討してみる。これは1個のトランジスタの端子の電圧・電流特性に関係していると考えられ、まず、これらの特性を調べる。

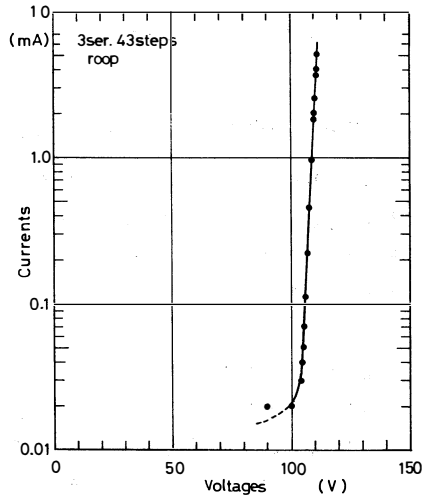


図9 ランダム結合回路の電圧・電流特性-2) の場合一

#### 5.1 2端子素子としてのトランジスタ回路の電圧・電流特性

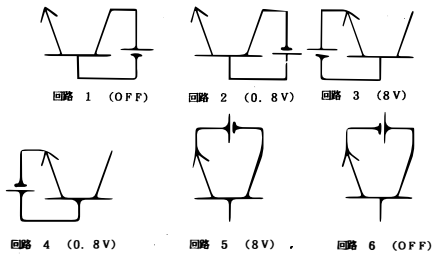
1個のトランジスタは2個の接合(ジャンクション)を持ち、エミッターとコレクターの間に順方向電圧が印加されて、エミッターとベース間接合に順方向電流が流れれば、ベースとコレクター間接合が逆方向であっても電流が流れる。

しかしながら、このランダム結合回路ではトランジスタを2端子の素子として扱っているため、必ずしもトランジスタの電流増幅作用は期待されない。

nnp型とpnp型の両トランジスタの端子について、それぞれ2端子を選ぶ選びかたは図10に示すように、12通りある。実際に用いたトランジスタはそれぞれSC1815と2SA1015であるが、これらを電流の導通状態で分類すると次の3通りになる。

- 1) エミッターとベース間接合およびベースコレクター間接合が順方向電圧の場合、この場合は0.7~0.8Vで電流が流れる。

nnpトランジスタ-



pnpトランジスタ-

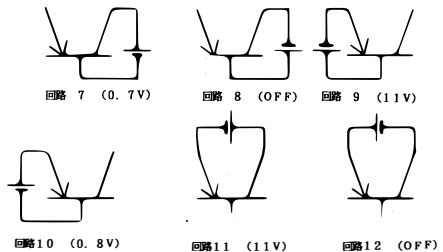


図10 両トランジスタ2端子の選択方法

- 2) エミッターとベース間接合が逆方向電圧の場合、この場合はエミッターとベース間接合のツェナー電圧以上になれば流れる。
- 3) ベースとコレクター間接合が逆方向電圧の場合、この場合は十分な逆耐圧のため、導通状態にならない。

これら3通りの導通状態が起こる確率はすべて  $1/3$  ( $4/12$ ) であることが分かる。

## 5.2 ランダム結合トランジスタ回路の電圧・電流特性の解析

まず、電流がカットオフになるまでの段数の確率を調べる。ある段でカットオフの状態になることはその段で全くバイパス回路が無くなることを意味する。従って、あるトランジスタの隣や前後の接続の仕方に依存する。それ故、カットオフになるまでの段数の確率を調べるには、2通りのモデルが考えられる。

### 1) 並列モデルの場合

前段で1個でもトランジスタが導通状態であれば、次の段のすべてのトランジスタに導通状態で接続されていると考える場合である。3列の場合は

1段でカットオフになる確率  $Pr_1$  は

$$Pr_1 = 1/3 \cdot 1/3 \cdot 1/3 = 1/27$$

である。2段でカットオフになる確率  $Pr_2$  は

$$Pr_2 = (1 - 1/27) (1/3)^3$$

である。同様に、 $n$ 段でカットオフになる確率  $Pr_n$  は

$$Pr_n = (1 - 1/27)^{n-1} (1/3)^3$$

である。従って、少なくとも、 $n$ 段目まででカットオフになる確率  $Pr^p$  は

$$\begin{aligned} Pr^p &= Pr_1 + Pr_2 + Pr_3 + \dots + Pr_n \\ &= (1/3)^3 \{1 + (26/27) + (26/27)^2 + \dots \\ &\quad \dots + (26/27)^{n-1}\} \\ &= 1 - (26/27)^n \end{aligned}$$

となる。もし、 $n$ が無限大となれば、必ずカットオフとなる。これを図11において実線で示す。

### 2) 直列モデルの場合

このモデルでは隣の列とは無関係に電流が流れると考える。このため、ある列でカットオフとな

ればもう回復は無いと考える。従って、各列は互いに独立である。それ故、1列が少なくともn段目まででカットオフになる確率  $Pr^1$  は

$$Pr^1 = (1/3) \{1 + (1/3) + (1/3)^2 + \dots + (1/3)^{n-1}\}$$

$$= 1 - (2/3)^n$$

となり、3列が少なくともn段目まででカットオフになる確率  $Pr^s$  は、各列は互いに独立であるから、

$$Pr^s = \{1 - (2/3)^n\}^3$$

となる。これを図11において点線で示す。当然であるが、少ない段数でカットオフになることが分かる。

これから、このようなランダム結合トランジスタ回路のカットオフになる段数が20段前後に発生することが予測される。これは図6、7および8のカットオフになった段数とよい一致を示す。

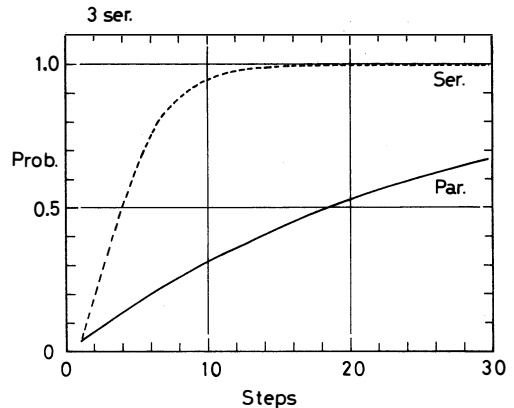


図11 カットオフになる段数の確率

### 5.3 非線形特性

このようなランダムに結合したトランジスタ回路からは電圧・電流特性の明確な非線形特性が得られ無かった。しかし、図12に点線で示すように、通常の抵抗は数  $\mu A$  程度の電流でも直線的な特性を示すのに対し、このランダム結合トランジスタ回路では非線形特性(実線)を示した。同図には焼結したシリコンカーバイドの実験的に求めた特性をも同時に一点鎖線で示す。

このような結果は用いたトランジスタ特性に依存しているものと推測される。

## 6. 結 論

シリコンカーバイドや酸化亜鉛の微粒子を焼結した電力用避雷器の非線形特性を半導体のもつ巨大なランダム結合回路に原因しているものと予想し、トランジスタを多数ランダムに結合した回路を用いてシミュレーションを行って見た。その結果は

1) 数10個のトランジスタのランダム結合では明確

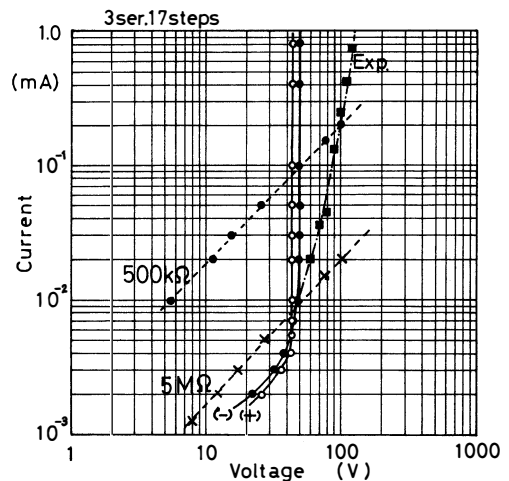


図12 実験との比較

- な非線形特性は得られ無かった。
- 2) しかしながら、避雷器の非線形特性は等価的にトランジスターのランダム結合回路で表せる可能性はある。

今回のトランジスターを用いたシミュレーションでは期待したような非線形特性はえられなかったが、今後、巨大なランダム結合回路についての有意義な知見を得るように、統計的にアプローチしたいと考えている。

#### 参考文献

- 1) F. A. Schwertz et al. J. Appl. Phys. Vol. 24 (8)1017, 1953

## Random connected circuit -A case of simulation used transistors-

Nagayasu Ikeda, Iwao Kitamura, Toshinari Yamazaki,  
Takakazu Takahashi, Yoshihiro Sekine.

An arrester for electric power system which protects the surge voltage due to lightning discharge etc. has a nonlinear characteristics. There are many phenomenological theories about it, but not fundamental ones. The sintered arrester consists of huge numbers of fine semi-conducting particles. One particle of them contacts with the neighbour particles at one or few points. It results in huge numbers of random connected circuit of semi-conducting particles. The nonlinear characteristics is expected to arise from such huge numbers of random connections. A simulation of random connected circuit with many transistors is carried out. Its circuit is connected by following severe rules controlled with random numbers. It is found from preliminary simulations that random connected circuits with transistors result in cut off states in any stage and the stages agree with the results from the analysis of probability theory. A certain result, therefore, can not yet get for the nonlinear characteristics.

### [英文和訳]

## ランダム結合回路 —トランジスターを用いた回路—

池田 長康, 北村 岩雄, 山崎登志成,  
高橋 隆一, 関根 佳宏

雷放電などによるサージ電圧を防止する電力用避雷器は非線形特性をもつ。この特性に関して現象論的な理論は多くあるが、基本的なものは無い。焼結避雷器は莫大な数の半導体微粒子からなっており、それらの1粒子は周りの粒子と一点または数点で接触、結合している。その結果として、巨大にランダム結合した半導体微粒子の回路を形成している。非線形特性はこの巨大なランダム結合から起こるものと推測される。それ故、トランジスターをランダムに結合した回路を用いてこのシュミレーションを行った。これから、トランジスターを用いたランダム結合回路ではどこかの段で必ずカットオフになり、しかも、この段数は確率理論の解折からの結果と一致することが分かった。しかしながら、非線形特性を示す確かな結果はまだ得られなかった。



# XPS 信号強度を用いた Bi 系超伝導薄膜の単原子層制御

鈴木 浩司, 岸田 裕司\*, 柴田 幹, 女川 博義, 宮下 和雄

## 1. はじめに

1988年,  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{x-1}\text{Cu}_x\text{O}_{2x+4}$  ( $X = 1, 2, 3$ ) 系超伝導体が金属材料技術研究所の前田らにより発見された<sup>(1)</sup>。当初, 超伝導体の薄膜化はスパッタリングを始めとして様々な方法により行われていたが, どれも真空チャンバー内で作製した薄膜を大気中あるいは酸素中,  $800^\circ\text{C}$ 前後の高温で熱処理することにより結晶性を改善するという方法がとられていた。しかし高温プロセスはデバイス分野への応用上望ましくないことから, 現在では, 真空チャンバー内でのその場結晶成長, 及びプロセスの低温化が研究の主流になってきており, 我々も, MBE (分子線エピタキシ)装置を用い, 積層法により Bi 系超伝導薄膜を低温でエピタキシャル成長させることを目的に実験を行っている。

## 2. 実験目的

MBE 装置を用い, 積層法により c 軸方向に層状結晶構造を持つ Bi 系超伝導薄膜を基板上に低温でエピタキシャル成長をさせる為に, 我々は, 超高真空中での単原子層の蒸着の後, その層を酸化させるという方法をとっている<sup>(2)</sup>。その際, 各蒸着材料の単原子層制御は不可欠であるが, 従来の蒸着源シャッター開放時間設定による単原子層制御では, 本当に単原子層ぶん付着したかどうか定かではない。そこで今回, 我々は基板温度の制御によって蒸着材料の付着が単原子層以上進まない条件を見出すことを試みた。本実験では, 分子線を基板に一定時間照射して, 分子線照射時間と XPS (X線光電子分光) 信号強度との関係を調べることににより, エピタキシャル成長に不可欠である単原子層積層制御の可能性を検討することを目的としている。

## 3. 実験方法

真空度  $3 \sim 6 \times 10^{-9}$  torr の MBE 成長室内において, 清浄化した  $\text{MgO}$  (100) 基板上に, 室温,  $250^\circ\text{C}$ ,  $400^\circ\text{C}$  の各基板温度において, Bi, Sr の分子線を一定時間照射し, 分子線照射時間に対する XPS 信号強度の変化を調べる実験を行った。(表 1)

実験 1, 2, 3, 6 では, 分子線照射及び XPS 測定の後, 再び, 測定し終えた基板に対して同様の手順を繰り返し行うことにより各測定点を得た。(図 1・手順 1)

実験 4, 7 では, XPS 測定中における膜の酸化の影響を考慮し, XPS 測定終了後にスパッタエッチを行い, 付着した膜を取り除いた。(手順 2)

\*京セラ㈱

実験5では、Bi分子線を60秒間照射後、O<sub>2</sub>+O<sub>3</sub>混合ガスを流量5 sccmで60秒間導入し意識的に酸化させた後、XPS測定を行った。(手順3)

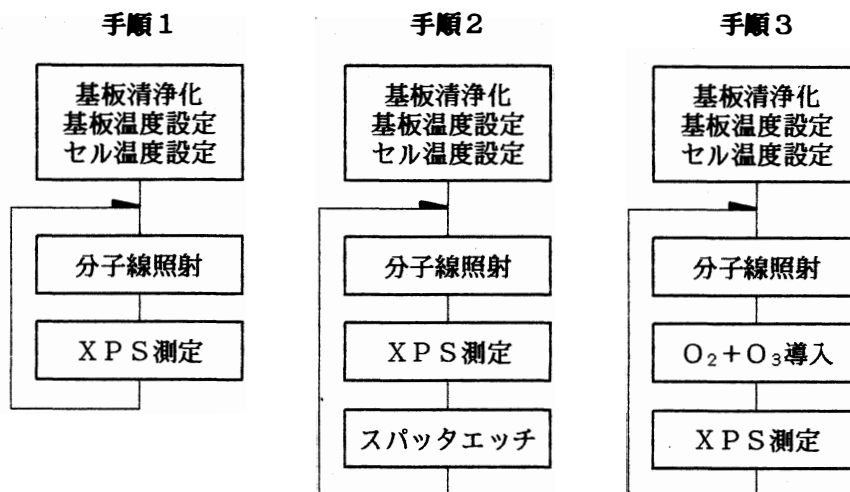


図1 実験手順

表1 実験条件

	照射分子線	基板温度	セル温度	手順	備考
実験1	Bi	室温	550℃	1	* Biを60秒照射後、Oを60秒間導入
実験2	Bi	250℃	550℃	1	
実験3	Bi	400℃	500℃	1	
実験4	Bi	400℃	550℃	2	
実験5	Bi, O	250℃	550℃	3	
実験6	Sr	250℃	380℃	1	
実験7	Sr	400℃	380℃	2	

\* O<sub>2</sub>+O<sub>3</sub>混合ガス. 流量は5 sccm

## 4. 結果及び考察

### 4.1 Bi-4f XPS 信号強度特性

清浄化したMgO (100) 基板上にBi分子線を照射したときの、Bi分子線照射時間に対するBi-4f XPS信号強度の関係を図2.1に示す。これより実験4ではBi分子線照射時間の増加に対しXPS信号強度は飽和しており、基板温度400℃ではBiの付着量は飽和するという結果となった。実験2は、基板温度250℃ではBiの付着量は飽和しないという結果となったが、これは図2.2の実験5において積極的にBiを酸化させた結果と同様の特性となっていることから、実験2ではXPS測定のための成長室と分析室との往復の間(約40分)に膜の表面が酸化し第2層以降の付着が進行した可能性もある。

### 4.2 Sr-3d XPS 信号強度特性

Sr分子線照射時間に対する、Sr-3d XPS信号強度の関係を図2.3に示す。Srでは基板温度が250℃と400℃の両方において、Sr分子線照射時間の増加とともに付着が進行していることを示す特性とな



った。Sr の高真空中における沸点が約250°Cであることと、非常に酸化し易い金属であることから、分子線を照射している間に残留ガス中の酸素と反応し、イオン性結合による付着が進行したものと考えられる。

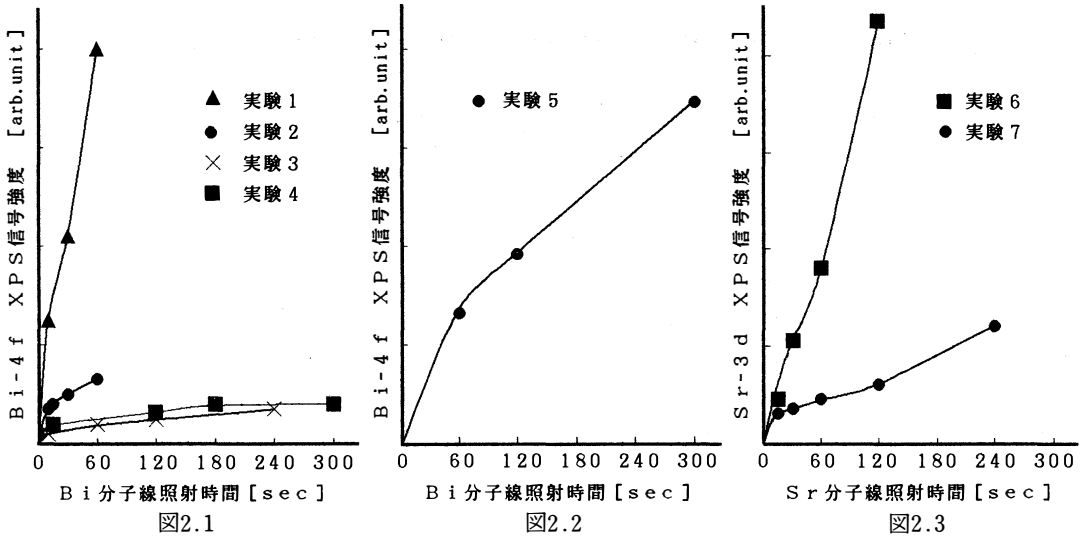


図2 分子線照射時間対 XPS 信号強度特性

## 5. あとがき

以上、Bi については XPS 信号強度結果から付着量が飽和する条件の存在することが確認されたが<sup>(3)</sup>、これが単原子層であると断定するまでに至っておらず、今後 AES 等を用いて成長形態を調べる予定である。また Sr については、従来通りの蒸着源シャッタ開放時間設定による制御を用いるしか無いようであるが、今回得られた XPS 信号強度特性は、ごく初期段階における付着レートと見ることもでき、これをシャッタ開放時間を決定するうえでの有力なデータとして利用することも検討している。

## 謝 辞

本研究を行うにあたり、御指導及び御助言を頂いた龍山智栄教授、丹保豊和講師に感謝致します。

## 参考文献

- (1) H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutomi and T. Asano: Jpn. J. Appl. Phys. 27 (1988) L209.
- (2) 渡辺：第51回応用物理学会予稿集 29a-ZB-9
- (3) 岸田裕司: 修士論文(1991)
- (4) 染野檀, 安盛岩雄: 表面分析(講談社)

# Atomic Layer Control of the Bi Based Superconducting Thin Film

## by MBE Method with Monitoring the XPS Signal.

KOUJI SUZUKI, YUJI KISHIDA, MIKI SHIBATA, HIROYOSHI ONNAGAWA  
and KAZUO MIYASHITA

Atomic layer control of each component material is indispensable for the low temperature epitaxial growth of Bi based superconducting thin film on a single crystal MgO substrate by sequential multilayer deposition method with MBE apparatus.

However, it is not always easy to control the number of atoms equal to be a single atomic layer by the conventional control of evaporation time. In this experiment, we tried to find the optimum substrate temperature for the deposition of only one atomic layer. We have obtained the substrate temperature for the deposition of Bi mono-layer on the MgO substrate. However, we have not found the good condition for deposition of Sr mono-layer.

### 英文和訳

## MBE法におけるXPSの信号強度のモニタリングによる Bi系高温超伝導薄膜の単原子層制御

鈴木 浩司, 岸田 裕司, 柴田 幹, 女川 博義, 宮下 和雄

MBE装置を用いてMgO単結晶基板の上にBi系超伝導薄膜を低温でエピタキシャル成長させるには、各ターゲット材料の単原子層制御は必要不可欠な技術である。しかし、従来のような蒸着源シャッタの開放時間による単原子層制御では、単原子層分だけの原子数を制御することは必ずしも容易ではない。本実験では、単原子だけが堆積する最適な基板温度を見いだすことを試みた。BiについてはMgO基板の上に単原子層だけ付着する基板温度を見いだした。しかし、Srの単原子層だけが堆積する良い条件を見いだせなかった。

# 有機薄膜 E L 素子 (ホール輸送層材料と E L 特性)

中 茂樹, 由雄 隆徳\*, 柴田 幹  
女川 博義, 宮下 和雄

## 1. はじめに

蛍光物質に電場を加えたとき発光する現象を電界発光または E L と呼んでいる。有機物の分野では、古くから有機化合物の単結晶に、効果的に電子とホールを注入することによって強い発光が生じることが知られていた。

近年、発光層材料とホール輸送層材料に有機薄膜を用いた二層構造有機薄膜 E L 素子が報告されている<sup>(1)-(4)</sup>。

本研究では、ホール輸送層材料を変える事によって、電流密度及び、発光輝度の変化を調べてみた。その結果、現在ホール輸送層材料としてよく用いられている T P D と電流注入効率および発光輝度特性において同レベルまたは、越える性質の材料があった。

## 2. 実 験

### 2.1 素子の製作

素子構成は図 1 に示すように I T O / H T L / E M L / C a / A l [但し, I T O : Indium-Tin-Oxide 陽極, H T L : ホール輸送層, E M L : 発光層 (A l q 3), C a : 陰極, A l : C a 酸化保護陰極] を順次積層した構造である。

E L 素子の作製は、十分に洗浄した 25mm 角 I T O 基板上に、ホール輸送層および発光層を抵抗加熱真空蒸着法によりそれぞれ 50nm (但し, T P D は 40nm) 成膜した。2 層の有機層は真空中で連続蒸着により成膜している。有機層を蒸着後一度真空を破り、再度真空中に排気して電子ビーム蒸着法により陰極材料として仕事関数が小さく電子注入に有利な C a を 130nm, またその上に C a の急激な酸化を防ぐために A l を 500nm 程度成膜した。蒸着中の速度および膜厚は蒸着装置内に設置した水晶振動子膜厚計を用いモニターし制御した。蒸着中の真空度は  $3 \times 10^{-5}$  Torr, 基板温度は室温である。

### 2.2 試料

発光層材料には 8-キノリノール A l 錯体 (A l q 3, 図 2 a) を使用した。ホール輸送層材料にはヒドラゾン系 (図 2 b), アリールアミン系 (図 2 c), オキサジアゾール系 (図

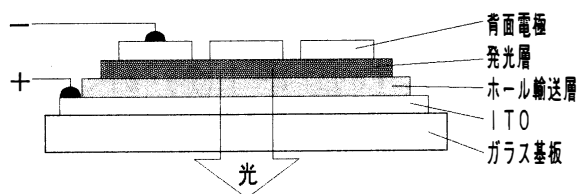
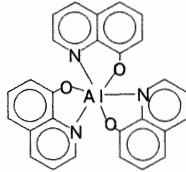


図 1 二層構造有機薄膜 E L 素子の構造

\*小松製作所

2 d), ピラゾリン (図 2 e), アリールアミン系 (図 2 f) および, トリフェニルジアミン (TPD, 図 2 g) を使用した。ホール輸送層材料は一般に電子複写機に使用されている OPC 材料として用いられている材料である。各有機層材料の蒸着源の状態と蒸着膜の色を表 1 に示す。温度は使用した蒸着装置内での昇華または、融解するときの温度である。

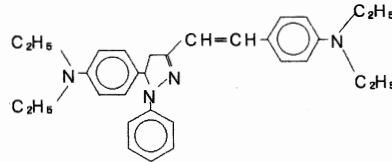
発光層材料



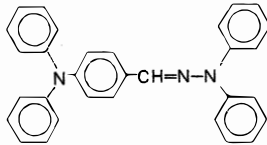
(a) Alq3

[tris(8-hydroxy-quinoline)aluminium]

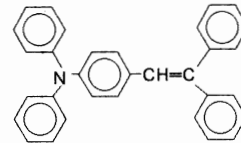
ホール輸送層材料



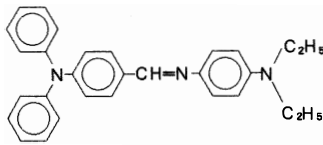
(e) P-1 (ピラゾリン)



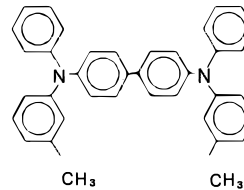
(b) H-2 (ヒドラゾン系)



(f) S-1 (アリールアミン系)

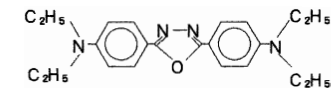


(c) I-1 (アリールアミン系)



(g) TPD

[N, N'-diphenyl-N, N'-(3-methylphenyl)-1, 1'-biphenyl-4, 4'-diamine]



(d) O-1 (オキサジアゾール系)

図 2 各有機材料の分子構造式

表 1 各有機層の蒸着状態と蒸着膜の色

材料名	蒸着温度	昇華 or 融解	蒸着膜の色
Alq3	150℃	昇華	黄色
H-2	150℃	融解	黄色
I-1	130℃	融解	黄色
O-1	130℃	融解	無色
P-1	150℃	融解	黄色
S-1	130℃	融解	黄色
TPD	100℃	融解	無色

### 2.3 測定

諸特性の測定は、 $10^{-2}$ Torr 程度の真空度、室温で行った。素子の発光輝度の測定は輝度計を用いて測定した。測定した素子の大きさはすべて  $3\text{ mm} \times 2\text{ mm}$  である。素子の極性はITOの電極側を正、背面電極側を負としたときを正バイアスとした。

## 3. 結果

### 3.1 電流注入効率について

図3に各ホール輸送層に対するEL素子の電圧—電流特性を示す。電流注入効率の優れた順に並べると P-1, H-2, I-1, S-1, O-1 となっている。電流注入効率が一番優れているP-1と一番劣っているO-1とでは電圧が20Vで比べると100倍程度電流密度が違う。また、最大電流値の一番大きいH-2と一番小さいO-1とでは20倍程度最大電流値が違う。

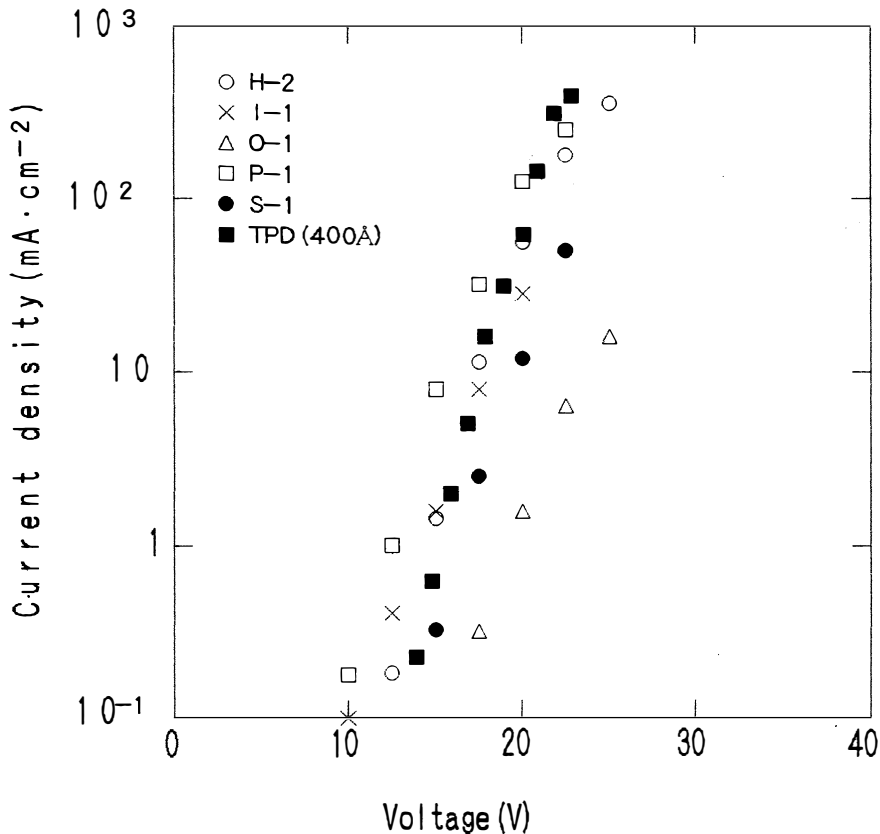


図3 各ホール輸送層の電圧—電流密度特性  
ITO/HTL (50nm)/Alq3 (50nm)/Ca/Al

### 3.2 発光効率について

図4で各ホール輸送層の電流密度—発光輝度特性を示す。発光輝度特性の優れた順に並べると S-1, O-1, H-2, P-1, I-1 となっている。しかし、S-1とO-1とH-2および、P-1とI-1はほぼ同じ発光効率である。

H-2においては電流密度 $300\text{ mA/cm}^2$ で $1000\text{ cd/m}^2$ を得ている。

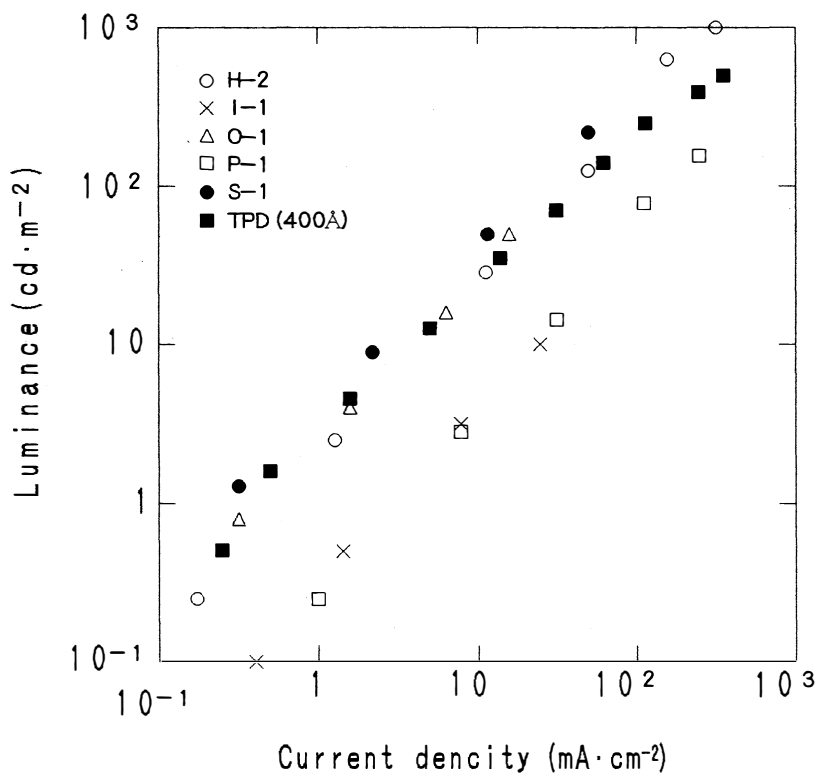


図4 各ホール輸送層の電流密度—発光輝度特性  
ITO/HTL (50nm)/Alq3 (50nm)/Ca/Al

#### 4. 考 察

今回の結果よりホール輸送層材料を変えることによって発光輝度の変化が見られた。また、各特性により電流密度特性の優れている材料が発光輝度特性でも優れているとは必ずしもいえないが総合的にホール輸送層材料としてヒドラゾン系化合物のH-2が優れていると思われる。

今後の課題として、まだ駆動電圧が高いと考えられるので作製条件などの工夫が必要である。また、今回報告はしなかったが試料の寿命の向上もめざす必要がある。

#### 謝 辞

実験結果について討論頂いた、富士電機総合研究所内基礎研究所の古庄昇、鍋田修両氏に深く感謝いたします。

また、本研究を進めるにあたり、実験に御協力を頂いた院生の皆様に感謝いたします。

#### 参考文献

- (1) C. W. Tang, S. A. Vanslyke : Appl. Phys. Lett., 51, (1987) 913.
- (2) C. Adachi, T. Tsutsui, S. Saito : Jpn. J. Appl. Phys., 27, (1988) L269
- (3) C. Adachi, T. Tsutsui, S. Saito : Japan Display'89, (1989) 708
- (4) 森川通孝, 安達千波矢, 筒井哲夫, 斉藤省吾 : 電子情報通信学会論文誌, C-II Vol. J73-C II No. 11 (1990)661
- (5) 森竜雄, 杉村栄市, 水谷輝吉 : 電子情報通信学会技術研究報告, OME89-51, (1989. 12. 19)

# Organic Thin Film Electroluminescent Devices —The Influence of Hole-Transport-Layer Materials on EL Characteristics—

Shigeki Naka, Takanori Yoshio\*, Miki Shibata  
Hiroyoshi Onnagawa and Kazuo Miyashita

Six kinds of organic materials were tested for hole-transport-layer in the single hetero structure of organic thin-film EL devices. 8-hydroxyquinoline aluminum (Alq3) was used as an emission layer material.

Both layers were evaporated continuously in a vacuum chamber without breaking vacuum. The film thickness of each organic layer was about 50 nm. Metal Ca was evaporated as a cathode material with small work function. 4-(diphenylamino) benzaldehyde-N, N-diphenylhydrazone functioned as best hole transport material. The brightness of the EL device of Alq3 and hydrazone was  $1000\text{cd}/\text{m}^2$  at  $300\text{mA}/\text{cm}^2$ .

[英文和訳]

## 有機薄膜エレクトロルミネッセント素子 —ホール輸送材料によるEL特性の変化—

中 茂樹, 由雄 隆徳, 柴田 幹, 女川 博義, 宮下 和雄

6種類の有機物質をシングルヘテロ構造有機エレクトロルミネッセント素子のホール輸送材料として調べた。発光層材料として8ヒドロキシキノリン-アルミニウム (Alq3) を用いた。両層を真空チャンバーの真空を破らずに連続的に蒸着した。各有機層薄膜の厚みは約50nmとした。仕事関数の小さな陰極材料として金属Caを蒸着した。ヒドラゾンの導電率が最も高くホール輸送材料として最も優れていた。ヒドラゾンとAlq3の組み合わせによるEL素子の輝度は $300\text{mA}/\text{cm}^2$ の電流密度で $1000\text{cd}/\text{m}^2$ であった。





# 強誘電性液晶セルにおける層構造とその電界誘起変形

二宮 徳博, 村城 勝之\*, 寺沢 孝志\*\*  
桑原 道夫\*\*\*, 女川 博義, 宮下 和雄

## 1. はじめに

強誘電性液晶は高速応答材料として、今注目を浴びている。強誘電性液晶の材料が合成されてから<sup>1)</sup>16年、表面安定化構造が高速応答光スイッチング素子としての応用の可能性が示されてから<sup>2)</sup>11年が経た。近年は材料の温度範囲を広げ、分極反転電流による駆動回路への負担を軽減させるために自発分極を大きくせずに粘度を下げるなど材料面での進展が目ざましい。ネマティック液晶を用いたアクティブマトリックスのパネルの次の世代を担うフラットパネルのホープとして期待されている。

我々は強誘電性液晶セルにおけるコントラスト比の向上の観点からブックシェルフ層構造を目標とし、配向処理法と分子配列、及び層構造との関係について研究を行っている。

本報告では強誘電性液晶セルにおける各種配向処理と層構造の関係、X線回折による電界誘起層変形の実験結果、及びX線回折検討結果について述べる。

本研究でおこなった実験は、これまでは上下基板の配向処理を変えて実験を行ってきたが、今回は1) 液晶材料の自発分極(Ps)の大ききの異なる液晶で層構造を調べた。2) TiO<sub>2</sub>斜方蒸着膜の膜厚を変え層構造を調べた。また同一のセルにて電界印加徐冷を行い層構造を調べた。これまで<sup>3),4)</sup>直流電界印加徐冷についてはいくつかの発表があるが、本研究では交流印加徐冷を行った。3) ハイブリットセル<sup>5)</sup>に於ける層構造と電界印加による層構造の変化について調べた。

## 2. 作製セル及び配向処理

本研究では、4種類のセルを作製した。使用したガラス基板は、X線の減衰を避けるためすべて厚さ60 $\mu$ mのものを使用した。セル厚はすべて約2 $\mu$ mとした。

2-1 PPOセル：セルの構造を図1に示す。配向処理にポリイミドの配向剤を用い、配向剤を基板にスピコートした後ラビング処理を行った。使用した配向剤はPSI-A-2001JO1で、以後PPOと略す。貼り合わせはラビング方向が平向となるパラレルセルを作製した。またPsの大ききの異なる3種類の液晶を使用した。

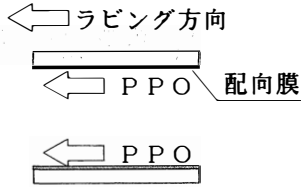
2-2-① TiO<sub>2</sub>セル：セルの構造を図2に示す。蒸着はすべて基板法線に対して80°の角度で斜方蒸着し、それぞれのセルの上下基板の膜厚は10, 20, 30nmとした。蒸着膜表面を原子間力顕微鏡(AFM)で観察したところ、カラムの形成は確認されたがその傾斜角度まではわからなかった。

2-2-② 交流印加徐冷セル：2-2-①で作製したTiO<sub>2</sub>セルに於いて、膜厚20nmのものについて交流電界印加徐冷を行った。これは液晶をもう1度等方性相になるまで加熱し、電極間に100Hz, 5MV/mの交流を印加しながら徐冷を行った。

\*チッソ石油化学株式会社

\*\*富山県工業技術センター

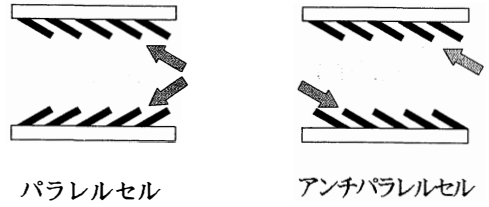
\*\*\*富山高等専門学校



パラレルセル

使用液晶	Ps (nC/cm <sup>2</sup> )	チルト角
TM-C100	8.9	31°
TM-C101	4.1	26.2°
TM-C102	8.7	22.8°

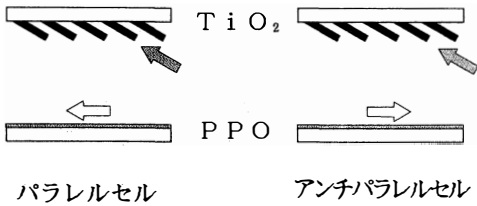
図1 PPOセル



蒸着方向

蒸着膜厚 10 nm  
20 nm  
30 nm  
蒸着角度 80°  
使用液晶 CS-1011

図2 TiO<sub>2</sub>セル



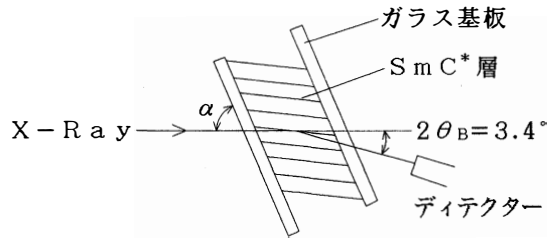
パラレルセル

アンチパラレルセル

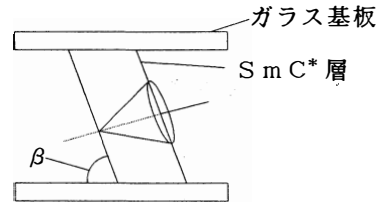
蒸着方向  
ラビング方向

蒸着膜厚 20 nm  
蒸着角度 80°  
使用液晶 CS-1011

図3 TiO<sub>2</sub>+PPOセル



スメクチック層のX線回折



層傾斜角度： $\beta = \alpha - \theta_B$

図4 X線回折

2-3 TiO<sub>2</sub>+PPO ハイブリッドセル：セルの構造を図3に示す。片側がTiO<sub>2</sub>、片側がPPOのセルを作製した。TiO<sub>2</sub>は蒸着膜厚20nmとした。

### 3. X線回折の測定法

X線回折の原理を図4に示す。X線回折では、 $2\theta$ を液晶固有のブラッグ反射角 $2\theta_B$ に固定し、基板法線が反射面内に含まれるように試料を回転してX線回折を行った。基板からの層の角度は、層の傾斜角度を $\beta$ 、X線回折ピーク角度を $\alpha$ とすると、 $\beta = \alpha - \theta_B$ となる。

## 4. 実験と考察

4-1 PPO パラレルセルで、Psの大きさが異なる3種類の液晶 TM-C100, 101, 102を用いて層構造を調べた。X線回折結果を図5(a)に示す。それぞれPsの大きさはTM-C100, 101, 102の順に89, 41, 8.7 [nC/cm<sup>2</sup>]である。Psの大きさが小さくなるにつれ、第1ピーク、第2ピークの間隔が狭まり層が立ってきていることがわかる。これより層構造モデルは図5(b)のようになる。

4-2-① TiO<sub>2</sub>アンチパラレルのX線回折結果を図6(a)に示す。蒸着膜厚を10, 20, 30nmと変え、X線回折を行った。X線回折ピーク角度は蒸着膜厚が10, 20, 30nmの順に30°, 24°, 18°である。層構造モデルを図6(b)に示す。層構造は、図のようなチルト構造になる。蒸着膜厚が薄くなるにつれ層が立ってきていることがわかる。

パラレルセルについても同様な実験を行ったが、ピークは見られなかった。

4-2-② 引き続きTiO<sub>2</sub>斜方蒸着セルにおいて蒸着膜厚が20nmのものについて交流電界印加徐冷を行った。パラレルセルのX線回折結果を図7(a)に示す。パラレルセルは、電界印加徐冷前はX線回折ピークは見られなかったが、電界印加徐冷後は2つのピークが現れ、これは層がシェブロン構造となったことを示している。これにより層構造モデルは図7(b)のようになる。電界印加徐冷後はシェブロン構造となり、層の角度は73°, 72°となった。電界印加徐冷前は偏光顕微鏡観察より、液晶分子がほぼ壁面に対して垂直であること、コノスコープ像で2軸性の像がみられ平面的には均一であることから、層構造は基板にほぼ平行であると考えられる。

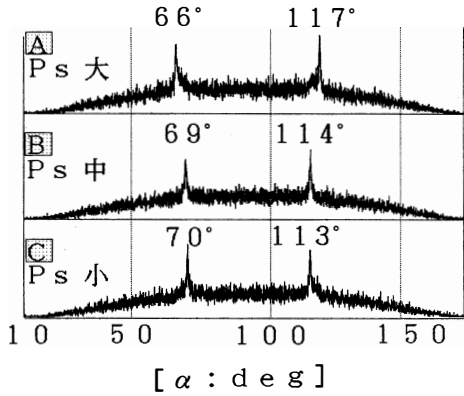
次にアンチパラレルセルのX線回折結果を図8(a)に示す。X線回折ピークは徐冷前の22°に対し、徐冷後は56°付近に緩やかなピークが現れた。層構造モデルは図8(a)のようになる。電界印加徐冷後はピークが緩やかであったことより、基板界面ではアンカリングの影響を強く受け、セル内部では電界の影響を強く受けるためバンドを含む構造になっているものと考えられる。

4-3 TiO<sub>2</sub>+PPOハイブリットセルで、交流電界印加状態における層構造をX線回折で調べた。パラレルセルのX線回折結果を図9(a)に示す。使用した液晶はCS-1011, 蒸着角度は80°, 膜厚20nmとした。初期状態では、2つのX線回折ピークが見られるが電界を印加していくと2つのピークが小さくなってなくなり、90°付近に1つのピークが徐々に現れてくる。このあと電界を切った状態でX線回折を行ってもピークは元には戻らず90°付近に緩やかなピークとして残った。これにより層構造モデルは図9(b)のようになる。40V印加時のような層構造はブックシェルフ構造と呼称されている。電界の印加によってブックシェルフ構造になり、電界を切った後も1日程度は準ブックシェルフ構造のままであった。

アンチパラレルセルのX線回折結果を図10(a)に示す。パラレルセル同様電界の印加に対しX線回折ピークが90°付近に現れ、電界を切った後もピークは戻らなかった。層構造モデルは図10(b)のようになる。チルト構造から準ブックシェルフ構造となる。しかし、パラレルセルほど層は立ってこなかった。これはパラレルセルでは、層の歪エネルギーが層をたてる方向に働くのに対し、アンチパラレルセルでは基板界面のアンカリングの影響を強く受けるためと考えられる。

## 5. ま と め

我々は、電圧印加による明暗のコントラスト比を向上させるためブックシェルフ構造の実現を目指してきたが、本研究の結果よりブックシェルフ構造に近づけるものとして、TiO<sub>2</sub>蒸着セルにおいては膜厚の薄いもの、さらに交流電界印加徐冷をおこなったものがよかった。TiO<sub>2</sub>は無極性であるが片側



PPOパラレルセル

	使用液晶	Ps
A	TM-C100	89nC/cm <sup>2</sup>
B	TM-C101	41nC/cm <sup>2</sup>
C	TM-C102	8.7nC/cm <sup>2</sup>

図5 (a) X線回折結果

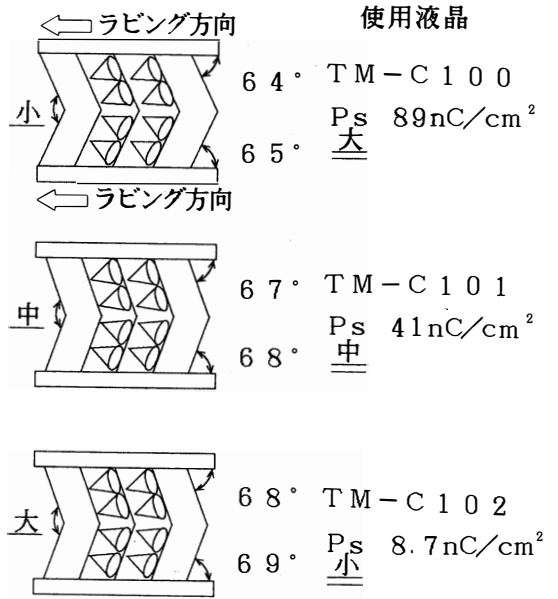
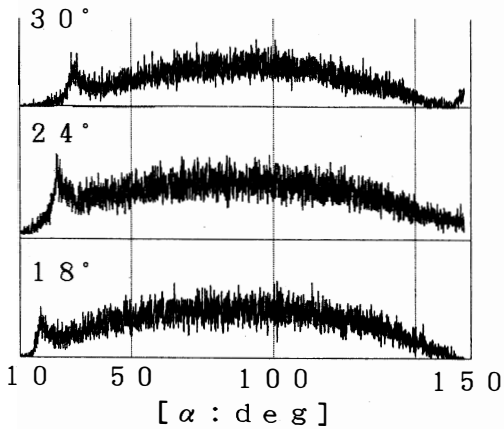


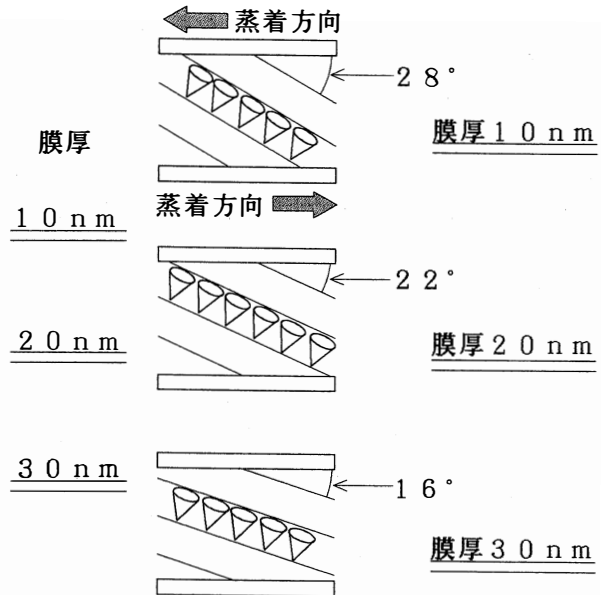
図5 (b) 層構造モデル



TiO<sub>2</sub>アンチパラレルセル

使用液晶 CS-1011

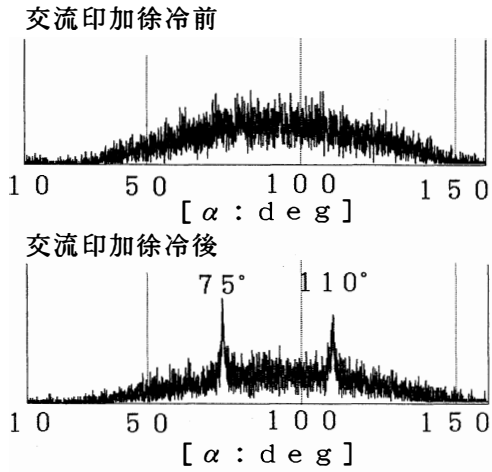
図6 (a) X線回折結果



TiO<sub>2</sub>アンチパラレルセル

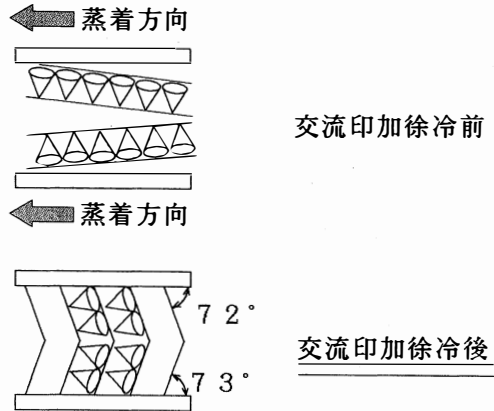
使用液晶 CS-1011

図6 (b) 層モデル



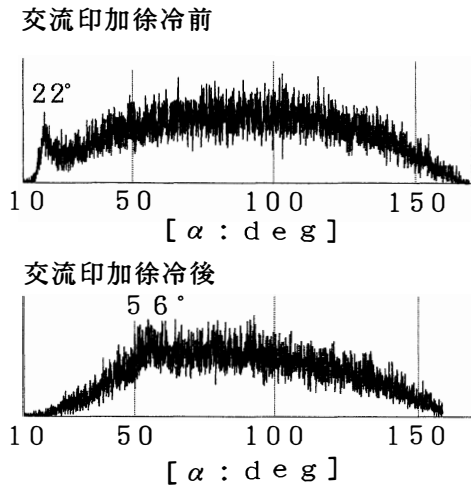
TiO<sub>2</sub> パラレルセル  
膜厚 20 nm  
使用液晶 CS-1011  
電界印加徐冷 (5MV/m, 100Hz)

図7 (a) X線回折結果



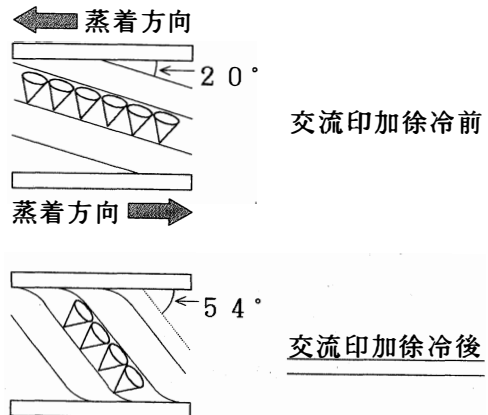
TiO<sub>2</sub> パラレルセル  
膜厚 20 nm  
使用液晶 CS-1011

図7 (b) 層構造モデル



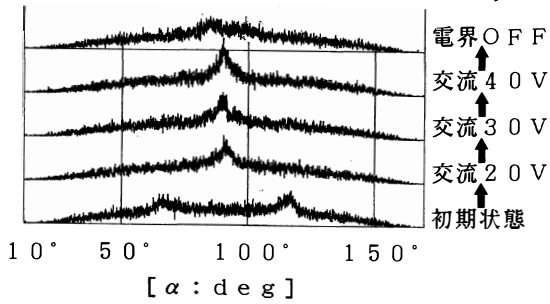
TiO<sub>2</sub> アンチパラレルセル  
膜厚 20 nm  
使用液晶 CS-1011  
電界印加徐冷 (5MV/m, 100Hz)

図8 (a) X線回折結果



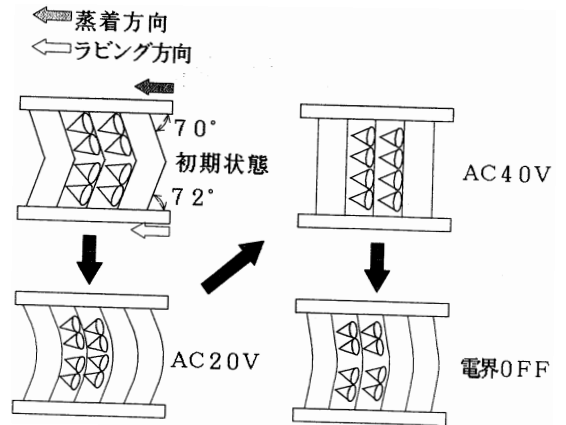
TiO<sub>2</sub> アンチパラレルセル  
膜厚 20 nm  
使用液晶 CS-1011

図8 (b) 層構造モデル



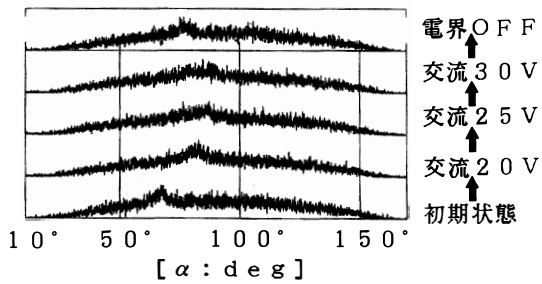
TiO<sub>2</sub>+PPOパラレルセル  
初期状態ピーク角度 (72°, 110°)  
液晶 CS-1011

図9 (a) X線回折結果



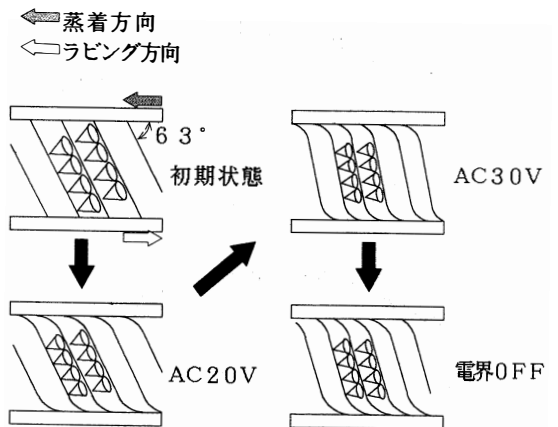
TiO<sub>2</sub>+PPOパラレルセル  
使用液晶CS-1011

図9 (b) 層構造モデル



TiO<sub>2</sub>+PPOアンチパラレルセル  
初期状態 (65°)  
液晶 CS-1011

図10 (a) X線回折結果



TiO<sub>2</sub>+PPOアンチパラレルセル  
使用液晶CS-1011

図10 (b) 層構造モデル

にポリイミド配向膜を用いたハイブリッドセルでは層傾斜角は大きくなり、また交流実効値で20V以上という電界を印加する事により準ブックシェルフ構造となった。これにより低い電界でよいコントラスト比が得られるようになった。

## 謝 辞

本研究を行うにあたり実験に協力頂いた院生の加藤英明君，4年生の倉林裕之君に感謝します。

## 参 考 文 献

- 1) Meyer, R.B., Liebert, L., Strzelecki, L. and Keller, P. : "Ferroelectric Liquid Crystals", J.Phys. (France) ,36,L69 (1975)
- 2) Clark, N.A. and Lagerwall, S.T. : "Submicrosecond Bistable Electro Optic Switching in Liquid Crystals", Appl. Phys. Lett., 36. p.899 (1980)
- 3) 桑原道夫：“斜方蒸着と電界印加徐冷による強誘電性液晶セルの分子配向制御”，テレビジョン学会誌，P 1042 (1988)
- 4) 桑原，田代，女川，宮下：“強誘電性液晶の配向制御—斜方蒸着と電界印加徐冷による配向効果—”，信学技報，87，363，P. 69 (Feb.,1988)
- 5) 川田，桑原，女川，宮下：“斜め蒸着処理と直流電界印加による強誘電性液晶の配向制御”，第34回応物春季予稿集，30 P-D-8，P. 616 (1987)
- 6) 大江昌人，磯貝正人，北村輝夫，向尾照夫：強誘電性液晶の電界誘起層構造，第17回液晶討論会予稿集，P. 392 (1991)
- 7) 大黒清吾：富山大学修士論文 (1989)
- 8) 加藤道輝：富山大学修士論文 (1990)
- 9) 寺沢孝志：富山大学修士論文 (1991)

強誘電性液晶セルの層構造を，液晶材料 (Psの大きさ)，配向処理 (TiO<sub>2</sub>蒸着膜厚)，電界印加 (電界印加徐冷，高電界印加) によりその制御を試みた。実験結果は，ブックシェルフ構造に近づくものとして液晶材料ではPsの小さなもの，TiO<sub>2</sub>斜法蒸着では膜厚の薄いもの，また電界印加徐冷を行ったほうがよい，ハイブリッドセルで，駆動電界に対しかなり高い電界を印加することにより準ブックシェルフ構造が得られた。

## Smectic Layer Structure in a Ferroelectric Liquid Crystal Cell and its Electric Field Induced Deformation

Norihiro Ninomiya, Katsuyuki Murashiro, Takashi Terasawa  
Michio Kuwahara, Hiroyoshi Onnagawa and Kazuo Miyashita

It is well known that a layer structure in a ferroelectric liquid crystal cell has direct effect upon electro-optic characteristics, and, the book-shelf structure is good for a high speed response and high contrast display panel. In this paper the experimental results and considerations are described about influences on the layer structure of the intensity of spontaneous polarization of liquid crystal materials, methods and materials of surface treatment and applied electric fields during both the cooling process and the panel-driving. The layer structure was checked with method of the X-ray diffraction analysis.

[英文和訳]

### 強誘電性液晶セルにおけるスメクチック層の構造と その電界誘起変形

二宮 徳博, 村城 勝之, 寺沢 孝志  
桑原 道夫, 女川 博義, 宮下 和雄

強誘電性液晶セルにおけるスメクチック層の構造はその電気光学的特性に直接的な影響を及ぼし、高速応答性と高コントラストの表示パネルにはブックシェルフ構造が良いことは良く知られている。この論文では層構造に及ぼす液晶材料の自発分極の大きさ、セル内表面処理の方法と材料、そして冷却中の電界印加とパネル駆動電界の影響についての実験検討結果が述べられている。層構造の解析にはX線回折法を用いた。



# 反強誘電性液晶セルの光学応答特性

桜井 鉄史, 加藤 豊章, 女川 博義, 中谷 訓幸, 宮下 和雄

## 1. はじめに

近年, 高速表示素子の実現に向けて, FLC (強誘電性液晶) の研究がさかんに行われており, FLC を利用したディスプレイの製品化の報告も数多く行われている。しかし, FLC の本質的な問題も残っている。その一つが焼き付き効果である。一樣状態を用いて表示させる場合, 双極子の方向を一定時間保持させる必要があるため, 絶縁膜などに分極が誘起され表示の焼き付きが生じる。このような欠点がなく, マルチプレックス駆動に対する基本性能を兼ね備えた液晶状態が反強誘電性液晶相である。

AFLC (反強誘電性液晶) は,  $Sc^*$  層における 2 つの一樣状態 (強誘電状態) の他に, 第 3 の安定状態 (反強誘電状態) を持っている。図 1 は, 螺旋のとけた反強誘電状態をセル面方向から見たモデルである。となり合う層ごとに分子は逆方向に傾き, 双極子は反平行になっている。図 2 は, (a) 反強誘電相の螺旋構造と (b) 強誘電相の螺旋構造である。(a) は (b) の 2 つの螺旋を約  $\pi$  の位相差で重ねたものと等価である。<sup>1), 2)</sup> このような反強誘電性液晶の電圧印加に対する光透過度の応答特性の温度依存性について報告する。

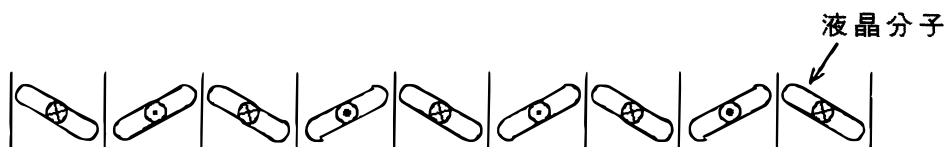


図1 螺旋のとけた反強誘電状態をセル面方向から見たモデル  
(⊙と⊕は反平行な双極子の向きを示す)

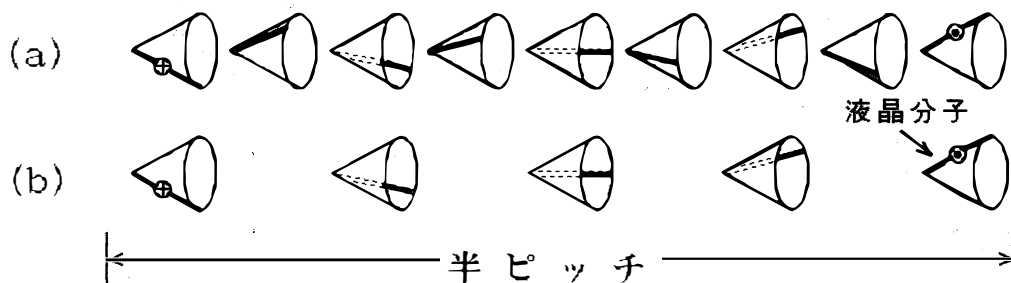


図2 (a) 反強誘電相の螺旋構造と (b) 強誘電相の螺旋構造

## 2. 実 験

I T Oガラス基板の表面にポリアクリロニトリル ( P A N ) をコートし、ラビング処理して、セル厚を  $2\mu\text{m}$  になるように貼り合わせ、そこへ液晶を注入した。使用液晶の分子構造を図3に、温度による相系列を図4に示す。印加電圧ゼロの時の一様状態 ( 反強誘電状態 ) が暗視野になるように直交偏光子を配置した。

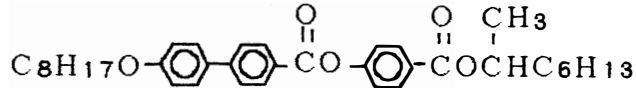


図3 使用液晶の分子構造

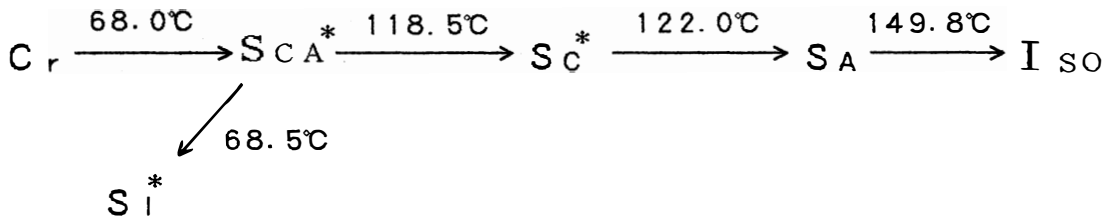


図4 使用液晶の温度による変化

### 2.1 光透過度—電圧特性の温度依存性

セルの温度を変化させ、周波数1Hzの三角波 ( 図5 ) を印加して光透過度—電圧特性を測定した。図5には、時間を横軸、たて軸に三角波の電圧と光透過度をしめす。光透過度の上の一定状態は強誘電状態、下の一定状態は反強誘電状態である。

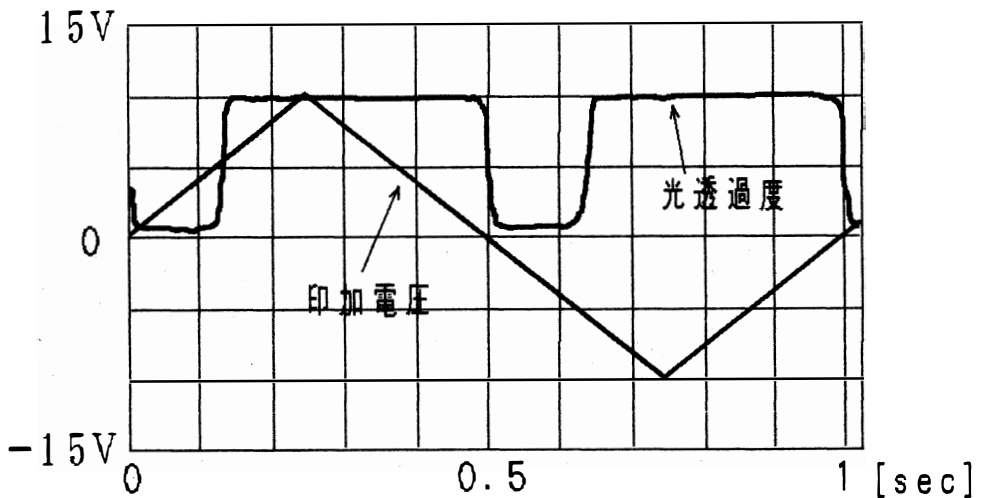


図5 印加電圧波形と光透過度

反強誘電状態の温度依存性について、横軸に印加電圧、縦軸に光透過度をとった結果を図6に示す。温度の上昇にともない、反強誘電状態は狭くなっていき、温度が96°Cで反強誘電状態は見られなくなった。そこで、72°Cから92°Cの温度範囲で応答特性を測定した。

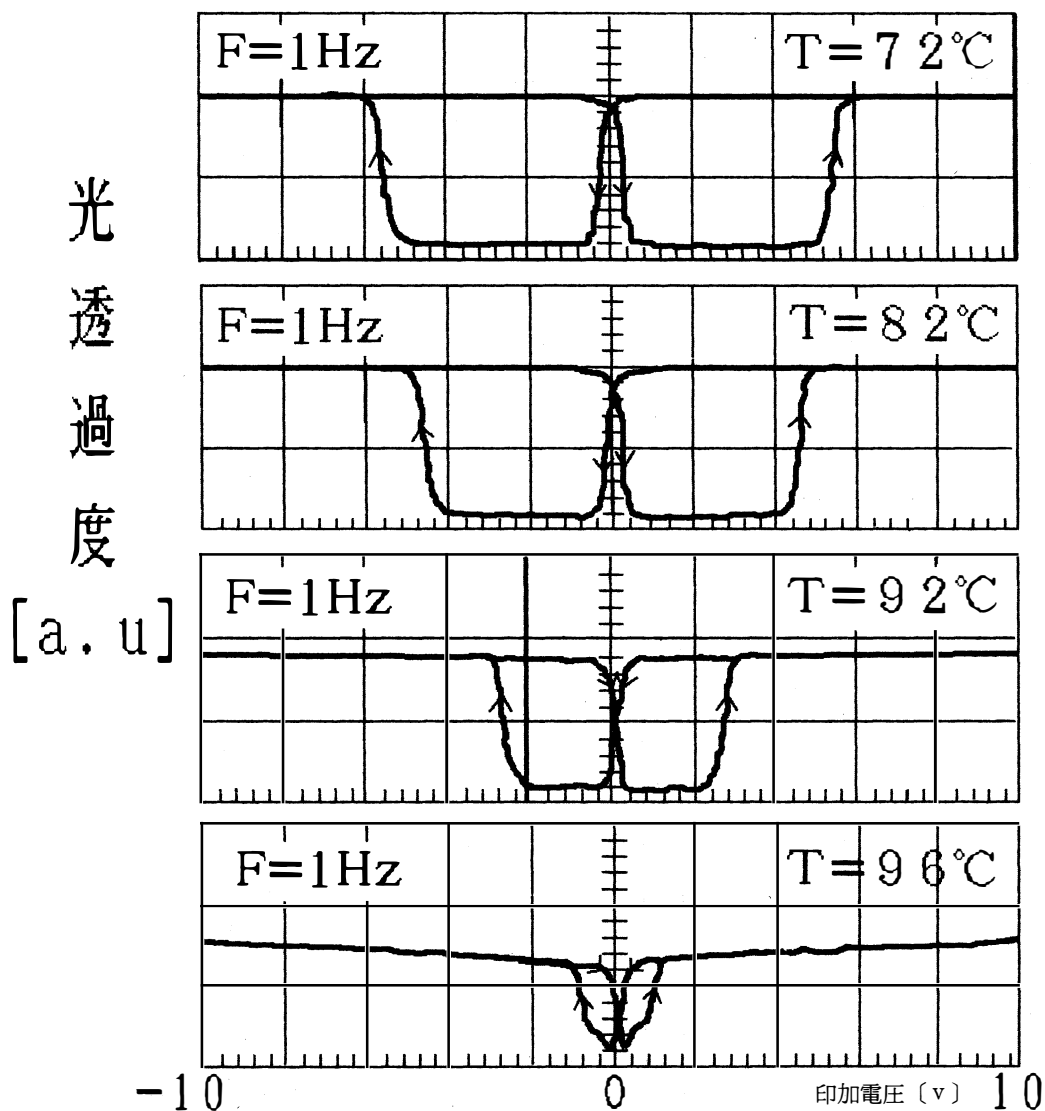


図6 光透過度—電圧特性

## 2.2 応答時間—電圧特性の温度依存性

まず、図7に示すような周波数1Hzの方形波を印加して、光透過度 ( $T_r$ ) の応答時間を測定した。まず、下を0Vに固定して、上のピーク電圧  $V_p$  を変化させて、電圧との関係を測定した。反強誘電状態から強誘電状態への変化で、光透過度が10%から90%になる時間を立ち上がり時間  $\tau_1$ 、強誘電状態から反強誘電状態への変化で、光透過度が90%から10%になる時間を立ち下がり時間  $\tau_2$  と定義した。

さらに、図8に示すように上を20Vに固定して、下のピーク電圧を負の領域まで広げ、立ち下がり時間の改善を試みた。図8に示すように、 $V_n$  を定義した。

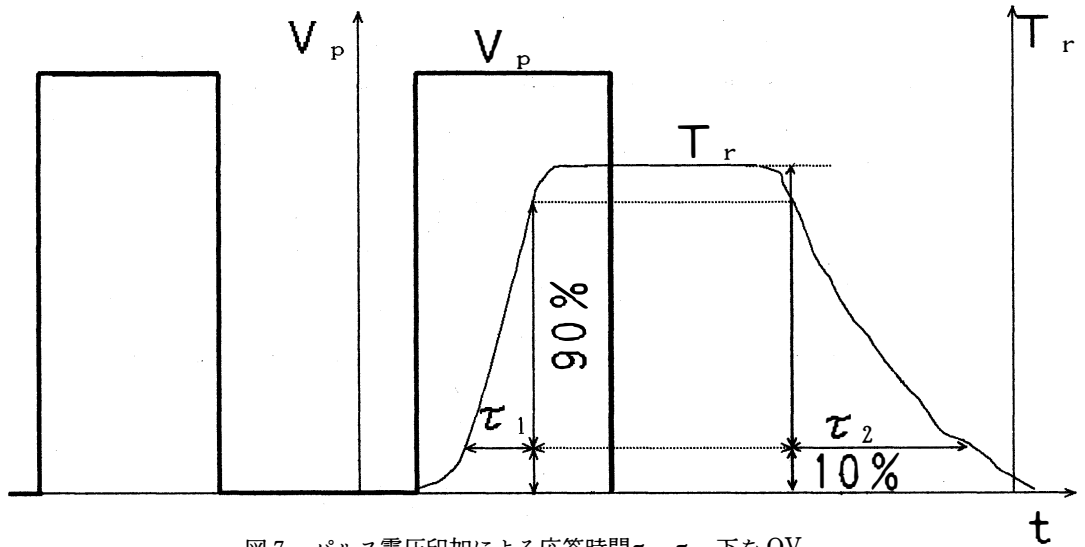


図7 パルス電圧印加による応答時間  $\tau_1$ ,  $\tau_2$ . 下を0Vに固定して、上のピーク電圧  $V_p$  を変化させる。

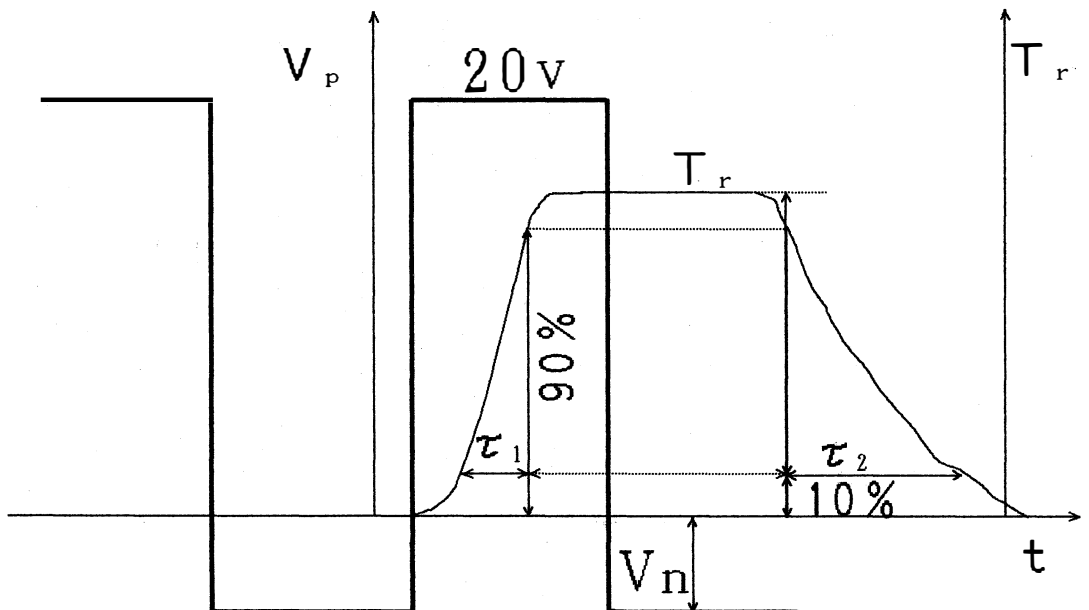


図8 パルス電圧印加による応答時間  $\tau_1$ ,  $\tau_2$ . 上を20Vに固定して、下のピーク電圧を負の領域まで広げた。

### 3. 実験結果と考察

#### 3.1 応答時間—電圧特性の温度依存性

図9に示すように、印加電圧を上げていくと各温度で立ち上がり時間が短くなっている。72°Cから82°Cと温度上昇にともない立ち上がり時間は短くなっている。これは温度上昇によって、粘性が小さくなったためと考えられる。印加電圧15V以上のとき、82°Cから87°C、92°Cと温度を上げていくと逆に立ち上がり時間は長くなっている。これは温度上昇によって、自発分極が小さくなったためトルクが減少したためと考えられる。印加電圧20V以上で飽和がみられ、数10 $\mu$ s とかなり速い値を示している。

図10に示すように、立ち下がり時間は各温度で印加電圧によらずほとんど一定の値を示している。これは、どの温度の場合でも、しきい電圧より高い電圧からOVに電圧を落としているため電圧の影響がないと考えられる。立ち下がり時間—電圧特性の温度依存性をみると、温度の上昇にともない立ち下がり時間は短くなっている。これは温度上昇によって、粘性が小さくなったためと考えられる。立ち上がり時間に比べると10から100倍遅くなっている。

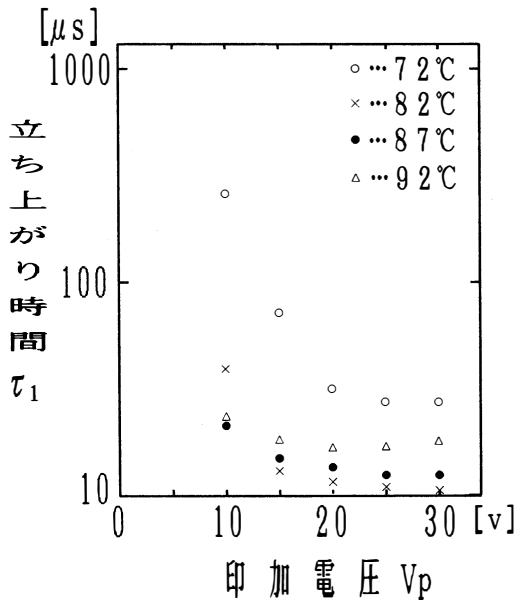


図9 立ち上がり時間—電圧特性

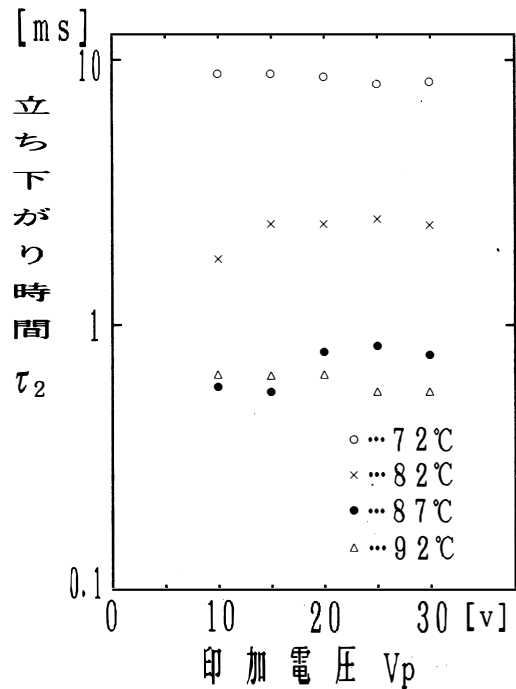


図10 立ち上がり時間—電圧特性

### 3.2 立ち下がり時間の改善

次に、図8に示すような印加電圧波形を用いて立ち下がり時間の改善を試みた。測定結果を図1に示す。下の電圧を負の領域にまでわずかに広げることにより、各温度で立ち下がり時間が短縮された。これは、立ち下がりしきの電圧をこえた電圧を印加したためと考えられる、72°Cのとき、0.5V印加することにより数十分の1に短縮された。これは、負の電圧を印加することにより、液晶分子にトルクがかかり、分子が動きやすくなるためと考えられる。

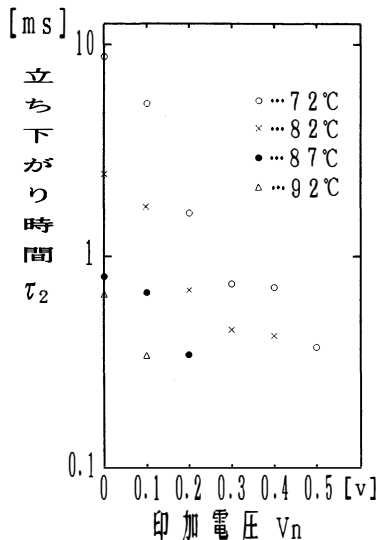


図11 立ち下がり時間—電圧特性

## 4. ま と め

- (1) 印加電圧を上げていくと各温度で立ち上がり時間については短くなり、立ち下がり時間については印加電圧に対して一定である。
- (2) 立ち上がり時間について、72°Cから82°Cと温度が上昇すると粘性が小さくなり、短くなると考えられ、82°Cから87°C、92°Cと温度を上げていくと自発分極が小さくなり、逆に立ち上がり時間は長くなると考えられる。
- (3) 立ち上がり時間と立ち下がり時間を比べると10から100倍立ち上がり時間が速い。
- (4) 下の電圧を負の領域にまでわずかに広げることにより、立ち下がり時間を短縮することができる。

## 謝 辞

本研究を進めるにあたり御指導及び助言を頂いた桑原道夫講師\*、柴田幹技官そして実験に御協力を頂いた4年生の本田端君、西哲夫君に感謝致します。

## 参考文献

- 1) 竹添秀男, 福田敦夫: 日本学術振興会報科学用有機材料第142委員会第47回合同研究会資料 (1990. 3. 15~16)
  - 2) M. Johno, A. D. L. Chandani, Y. Ouchi, H. Takezoe, A. Fukuda, M. Ichihashi, K. Furukawa: Jpn. J. Appl. Phys., 28 (1989) L119-L120
- \* ) 現在, 国立富山工業高等専門学校

## Optical Response Characteristics of an Antiferroelectric Liquid Crystal

Tetsufumi Sakurai, Toyoaki Kato, Hiroyoshi Onnagawa  
Noriyuki Nakatani and Kazuo Miyashita

Optical response time of an anti-ferroelectric liquid crystal material, a mixed compound, was investigated. The response time from anti-ferroelectric to ferroelectric phase, i. e.  $\tau_1$ , at 87°C 5V/ $\mu\text{m}$  is about 200 $\mu\text{s}$  and decreases with increasing applied voltage. Response time from ferro-electric phase in high electric field to anti-ferroelectric phase around the zero electric field, i. e.  $\tau_2$ , is about 0.6ms at 87°C and does not change with the strength of applied electric field.  $\tau_1$  decreases as the temperature rises from 72°C to 82°C, and increases as the temperature rises from 82°C to 92°C.  $\tau_2$  decreases monotonously as temperature rises from 72°C to 92°C. Reduction of  $\tau_2$  about one order of magnitude into the range of 100 $\mu\text{s}$  was succeeded by applying a weak electric field of reverse polarity.

### 反強誘電性液晶セルの光学応答性

桜井 鉄史, 加藤 豊章, 女川 博義, 中谷 訓幸, 宮下 和雄

反強誘電性を示す液晶材料の光学応答特性が調べられた。87°Cにおいて5 V/ $\mu\text{m}$ の電界強度では、反強誘電相から強誘電相への相変化に伴う光学応答時間  $\tau_1$  は約200 $\mu\text{s}$ であり、印加電圧の上昇につれて短くなる。高電界における強誘電相からゼロ電界付近の反強誘電相への変化に伴う光学応答時間  $\tau_2$  は87°Cで約0.6msであり、印加時の電界強度によって変化しない。72°Cから82°Cまでは温度の上昇につれて  $\tau_1$  は短くなり、82°Cから92°Cまでは長くなる。 $\tau_2$  は72°Cから92°Cまで単調に減少する。反強誘電相に戻す際に逆極性の弱い電界を印加することによって  $\tau_2$  を約1桁下げることができた。





# 液晶配向用ラングミュア・プロジェクト（LB）膜の作製

尾山 実, 柴田 幹, 女川 博義, 宮下 和雄

## 1. はじめに

Langmuir-Blodgett 膜（LB 膜）を液晶の分子配列制御に応用する試みが近年注目を集めている。LB 膜を配向膜とする液晶セルを作製すると、ラビング処理なしで液晶分子を配列させることができると報告されている。我々は、ポリアミド酸 LB 膜を作製し、混合溶液による重合処理と、熱重合の両方でポリイミド膜とする方法を試みそれを配向膜として液晶セルを作製した。

## 2. 実 験

LB 膜とは LB 法によって水面上に形成された単分子膜を基板上に移し取り、1 分子層が固定された単分子膜あるいは水面からの移し取りを繰り返し、単分子膜を重ねた累積膜のことである。

疎水、親水の両親媒性を持つ膜物質を揮発性の溶媒に溶かし水面上に滴下すると図 1 に示すように水面上に広がり、薄い膜となる。我々は垂直浸漬法を用いて LB 膜を作製し、これを配向膜として液晶セルを作製し、電気的、光学的特性及び偏光による観察から調べた。

### 2.1 LB 膜作製装置

本研究で使用した LB 膜作製装置の概略を図 2 に示す。本体部分はムービングウォール方式のものを自作した。固定バリアと移動バリアの駆動にはマイクロステップドライバを用いることで、ステッピングモーターの共振現象を抑え、水面の振動を少なくすることに成功した。LB 膜の累積には図 1 の手法を用いて累積した。

### 2.2 ポリイミド LB 膜の作製及び液晶セルの作製

ポリイミド LB 膜の作製は柿本ら<sup>1)</sup>の方法を用いた。すなわち図 3 に示すように、テトラカルボン酸二無水物(ア)とジアミン(イ)から合成されるポリアミド酸(ウ)と N,N-ジメチルヘキサデシルアミン(エ)をそれぞれ N,N-ジメチルアセトアミド：ベンゼン（1：1）の混合溶液で 0.001 mol/l になるように希釈し純水上に展開する直前に(ウ)と(エ)の溶液を分子数比 1：2 の割合で混合しポリアミド酸との反応でポリアミド酸のアルキルアミン塩(オ)とする。それを純水上に展開し〔展開溶液(オ)0.001 mol/l を 0.010 ml〕表面圧を加え単分子膜とし ITO 基板上に累積した。累積時の引き上げ速度は 2 mm/min とした。

イミド化：その累積膜のイミド化処理として基板ごと無水酢酸：ピリジン：ベンゼン（1：1：3）の混合溶液に 12 時間浸す溶液処理。または累積した基板を 80°C から 200°C の種々の熱処理 1 時間行っ

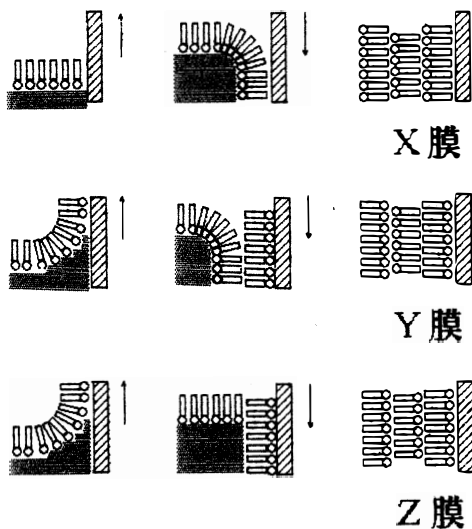
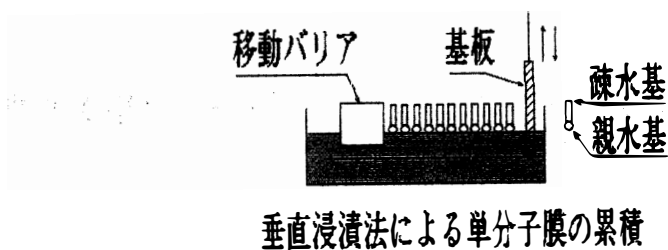


図1 垂直浸漬法及び膜の分類<sup>2)</sup>

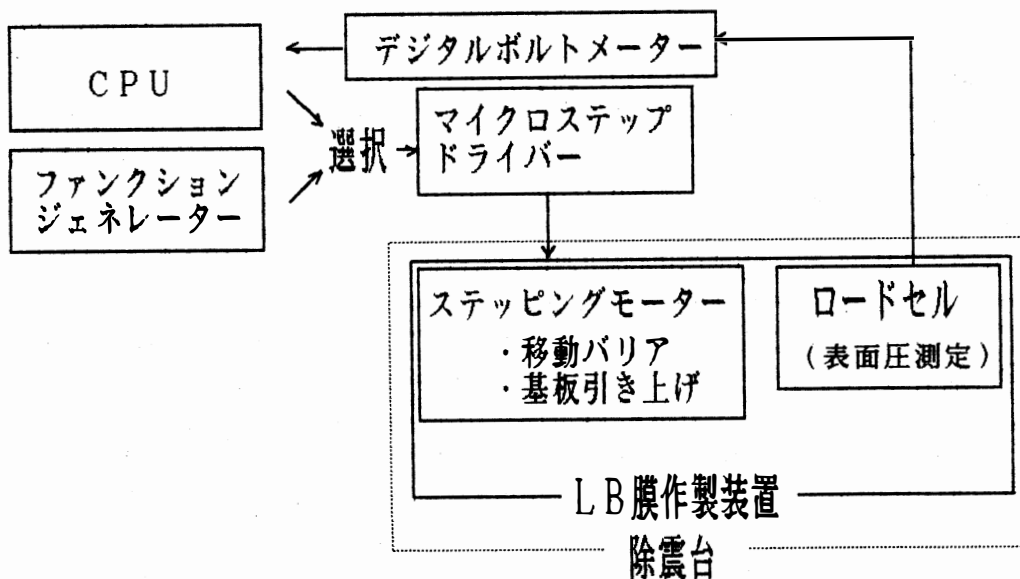


図2 LB膜作製装置のブロックダイアグラム

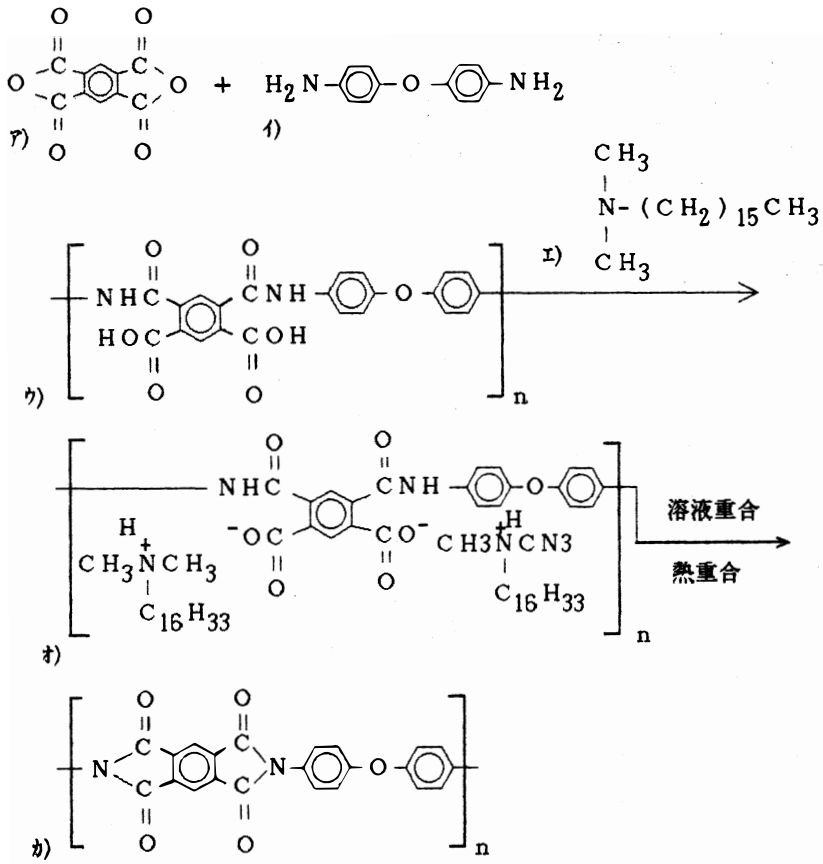
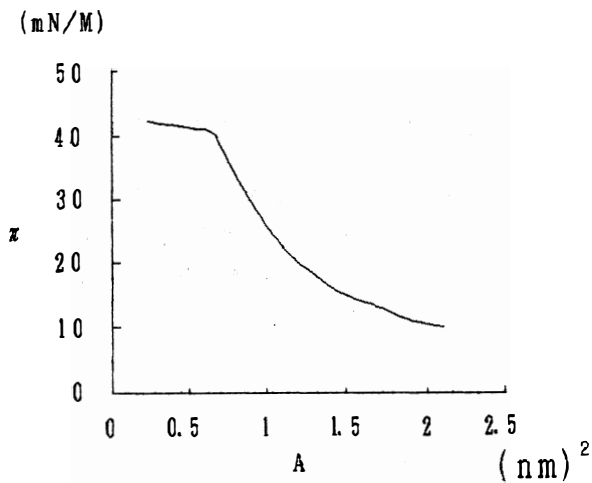


図3 ポリイミドLB膜の作製手順<sup>1)</sup>



$\pi$  : 表面張力

A : 1分子あたりの占有面積

図4 ポリアミド酸 $\pi$ -A特性

た。このようにしてポリイミド LB 膜(カ)を得た。

このようにして得た LB 膜を液晶配向膜とし、2 枚の基板を引き上げ方向で反平行となるように組み合わせ液晶セルを作製した。使用液晶は LIXON5013XX (チッソ石油化学) で誘電異方性が正のネマチック液晶(Np)である。このセルについて顕微鏡観察を行い、電気光学的特性について調べてみた。

### 3. 結果, 考察

#### 3.1 LB 膜

図 4 にポリアミド酸のアルキルアミン塩の  $\pi$ -A 特性を示す。単分子膜が均一に水面上に展開している状態で累積する条件として  $\pi$ -A 特性から、表面張力  $\pi=20\sim 30$  mN/M の条件で累積を行った。累積比(累積比=単分子膜の減少面積/累積基板に単分子膜が移し取られた面積)や基板を上昇するときだけに累積することから Z 膜であった。

#### 3.2 液晶の分子配列

ポリイミド LB 膜を ITO 付きガラス上に成膜して液晶セルを作製すると、ラビング処理を施さずに液晶分子(Np)が水平に配向していることを顕微鏡観察で確認できた。またコンスコープ像観察から引き上げ方向に液晶分子の長軸が揃っていることを確認した。

図 5, 6 に電圧-容量(C-V)特性, 電圧-光透過強度(Tr-V)特性の結果を示す。C-V, Tr-V 特性の結果から、高温もしくは溶液処理の方がヒステリシスのほとんど無い良い結果が得られた。またそれぞれの液晶セルの顕微鏡観察を行ったときに、液晶セルの配向状態は溶液処理の場合に特に優れた結果を示したことから、今回作製した LB 膜のイミド化処理として溶液処理が適していることが分かった。

#### 謝 辞

本研究を進めるにあたり実験に御協力頂いた院生の佐伯明久、4 年生の片岡昭郎両君に感謝します。

#### 参考文献

- 1) 柿本雅明, 西片康成, 森川敦司, 滝口康之, 金本明彦, 鈴木正明, 今井淑夫: 日本化学会誌(1987) 11月, p. 2174~2179.
- 2) 石井淑夫: よい LB 膜をつくる実践的技術, (1989) 共立出版
- 3) 池野英徳, 前田広博己, 吉田正明, 小林駿介: 応用物理 (1989) 58, 7, p. 1084~1089
- 4) 尾山実, 片岡昭郎, 佐伯明久, 柴田幹, 女川博義, 宮下和雄: 電気関係学会北陸支部連合大会講演論文集, (1991) 10月, D-28

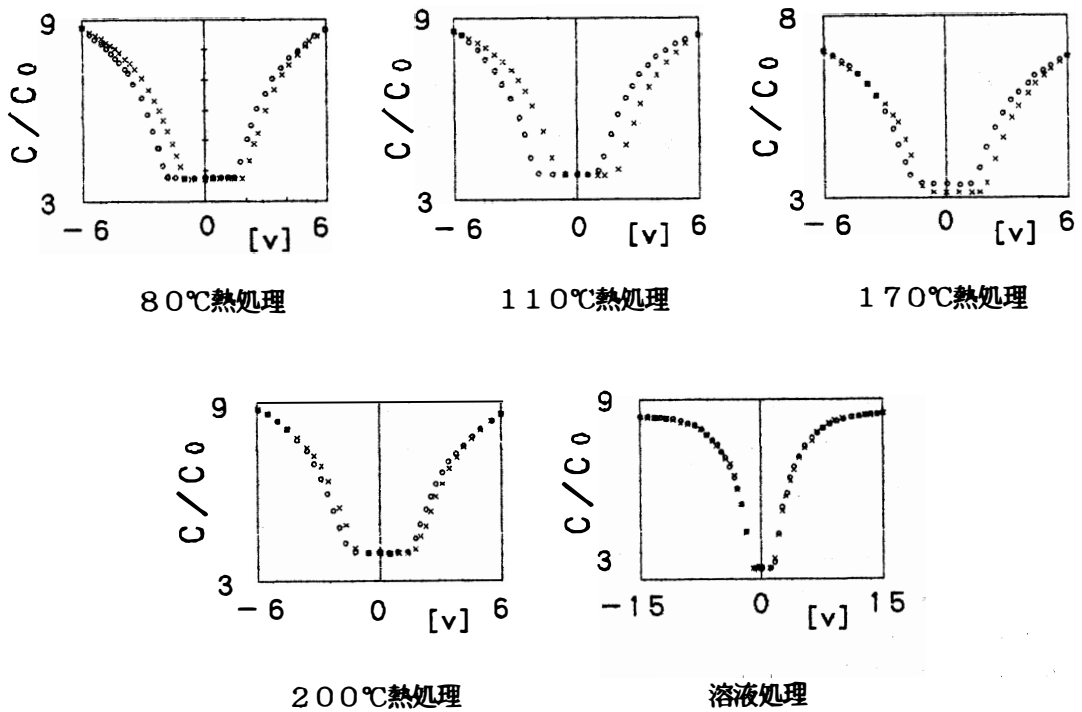


図5 液晶セルの電圧—容量特性

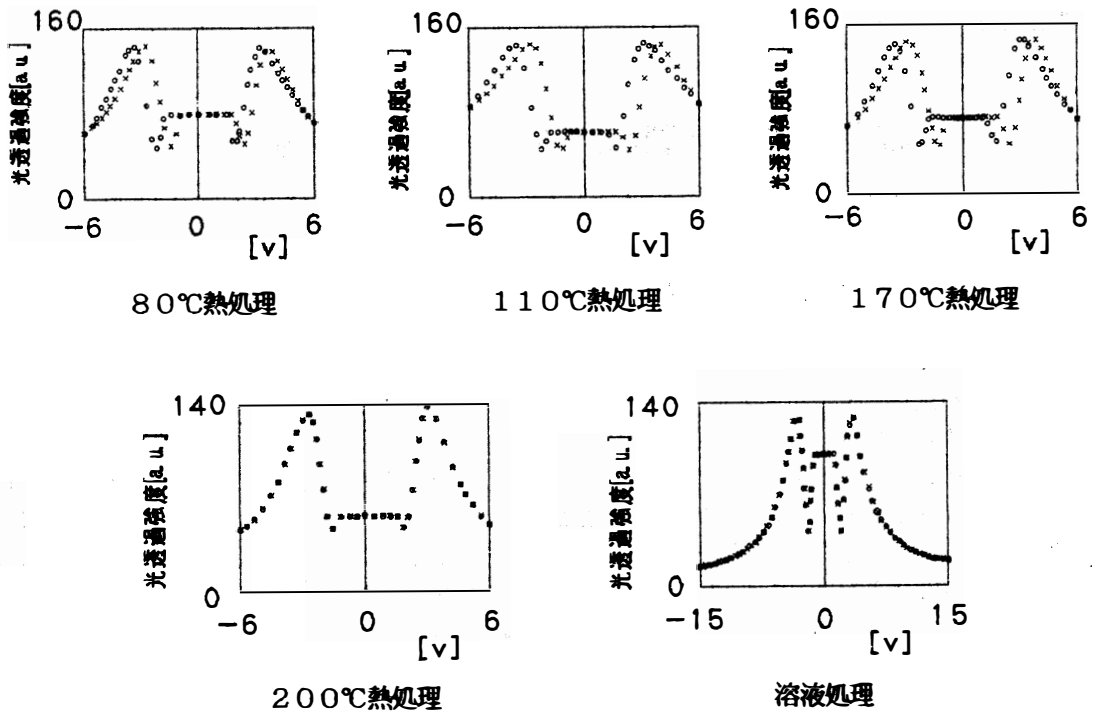


図6 液晶セルの電圧—光透過強度特性

## Preparation of Polyimide Langmuir Blodgett Films for Use in Aligning Liquid Crystal Molecules.

Minoru Oyama, Miki Shibata, Hiroyoshi Onnagawa  
and Kazuo Miyashita

Experimental conditions to prepare good Langmuir-Blodgett (LB) films for aligning liquid crystal molecules have been investigated. One kind of amphiphilic polyamide has been synthesized and spread on the pure water. The surface pressure was kept constant at values between 20 and 30 mN/m at 25°C and multilayers were transferred onto ITO coated glass substrates by the vertical dipping method using our own-made moving wall type LB trough. Two kinds of imidization methods were tried, i.e. (1) heat-treatment & (2) polymerization in a solution of anhydrous acetic acid, pyrimidine and benzene in the ratio of 1:1:3 (volume). Capacitance versus voltage and optical transmittance versus applied voltage characteristics of nematic liquid crystal cells showed hysteretic behavior, i.e. memory effect, for the cases of low temperature heat treated polyimide LB layers. On the other hand, no hysteretic behavior was observed for the cases of high temperature heat-treated or the solution-treated LB layers. Especially, for the cells with the solution treated LB aligning layers, uniform and defect-free alignment was obtained.

英文和訳

### 液晶分子配向制御用ポリイミドLB膜の作製

尾山 実, 柴田 幹, 女川 博義, 宮下 和雄

液晶分子配列用の高品質ラングミュア-ブロジェット(LB)膜作製法について研究した。1種のポリアミド酸を合成し純水上に展開した。自作のムービングウォール型LB膜作製トラフを用い、25°Cにおいて表面張力を20~30 mN/mの間で一定に保って、ITO基板を垂直に上げ下げして多重層を堆積させた。イミド化法として(1)熱処理と(2)無水酢酸：ピリジン：ベンゼン体積比1：1：3の混合溶液処理法の2つの方法を試した。低温熱処理法によるLB膜による液晶セルの場合には静電容量-電圧特性、光透過度-電圧特性にヒステリシス、すなわち、メモリー特性が現れた。一方、高温熱処理または溶液処理したLB膜の場合にはヒステリシスは現れなかった。特に、溶液処理したLB膜を用いた液晶セルでは液晶分子が一様配向した配向欠陥の無いものが得られた。

# 論理式を分離加法形式で表す手法 の時間計算量について

松田 秀雄, 宮腰 隆, 畠山 豊正

## 1. 緒 言

論理式を分離加法形式で表現すると、項が互いに共通部分を持たないので、論理式に含まれる最小項の数が算出でき、トートロジーの判定や、論理式同志の包含関係の判定、あるいは、等しいかどうかの検証に使えるなど、一般の加法形式にみられない、いくつかの特徴があって重要な表現形式である。論理式を分離加法形式で表現する手法としては、我々は、すでにSUB法を提案し<sup>(1)</sup>、更にその後、これより精度のよい(求まった分離加法形式の項数がより少ないこと)MA法を発表した<sup>(2)</sup>。これらの方法では、関数が与えられると、直接この関数について分離加法形式を求めていくものである。一方で、関数をより小さな部分関数に分割して分離加法形式を求めていく、いわゆる、木形アルゴリズムがある。本論文ではSAS法、DT法と称する方法がそれで、多変数の関数まで扱えるが、精度が悪い。これに対して、MA法では精度の点では木形アルゴリズムよりよいが一般に計算時間がかかるということを実験的に示した<sup>(1),(2)</sup>。

ここでは、MA法、SAS法、DT法の手数、つまり、計算時間量を理論的に求めている。結果は実験(手法をプログラム化し計算機で実行した)値と比較し、その妥当性が示されている。このような手数を求めておくことは、各アルゴリズムが何変数までの関数が実行時間の範囲内で扱えるかを見当つけるために重要である。また、MA法とDT法とを結びつけたMA-DT法は双方の欠点を相補って効率のよい方法となる。このとき、DT法を使って、何個のキューブをもつ部分関数まで分岐させてから、MA法を適用すると最適かを、理論的に決定するさいにも手数を求めておく問題は必要となってくる。

## 2. 用語の説明

$n$ 変数多値入力2値関数  $f$  は  $P_1 \times P_2 \times \dots \times P_n$  から  $B = \{0, 1\}$  への写像で、但し、 $P_i = \{0, 1, \dots, p_i - 1\}$ 、次の例のようにキューブ  $C_j$  ( $j = 1, 2, 3$ ) の集合で表される。

$$F_1 = \begin{bmatrix} C_1 = 1101 - 1100 \\ C_2 = 0110 - 0110 \\ C_3 = 1001 - 0001 \end{bmatrix}$$

ここに、 $n = 2$ 、 $p_i = 4$ 、つまり2変数4値入力関数の場合である。キューブ  $C_j$  は左より4ビット(一般に  $p$  ビット)ずつ一で区切られ、それぞれ変数  $X_1, X_2$  (一般に、 $X_1, X_2, \dots, X_n$ ) に対応させているので、これらの区分を左より変数  $X_1, X_2$  (一般に、 $X_1, X_2, \dots, X_n$ ) の成分と呼ぼう。各成分の4桁のビットは左の桁より、その成分に割り当てられた変数  $X_j$  がとる真値値  $0, 1, 2, 3$  に

対応し、これらの桁で、ビットが1か0によって、 $X_j$ がその桁の値を取ったとき、キューブの第  $j$  成分はそれぞれ1または0となる。 $C_1=1101-1100$  は  $X_1$  の真理値が0または1または3で、かつ  $X_2$  の真理値の0または1のとき、このキューブは1となる。この様な関係はマップで表すと便利で、図

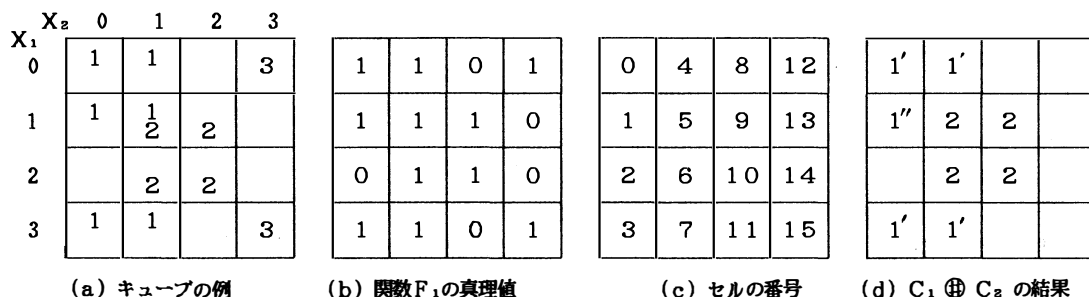


図1 4値2変数のマップを使つてのキューブ、関数の真理値、セルの番号、 $\oplus$ 演算の説明図

1(a)で示される。四角いマス目はセルと呼ばれ、数字1、2および3と示したセルで各キューブ  $C_1, C_2, C_3$  はそれぞれ関数値1を取る。従つて関数  $F_1$  の真理値は図1(b)となる。セルは入力変数  $X_1, X_2$  の取る真理値の組合せによって識別できる。この真理値の組合せは  $k$  進数とみなされる(但し、左の桁より右の桁に上がるとして)、その大ききで番号付けできる。図1(c)はこれを示す。セル1、2、 $\dots$ 、15はキューブで表現して、1000-1000、0100-1000、 $\dots$ 、0001-0001と各成分に1のビットが1つだけある。セルのことを基本キューブという。また、最小項ともいわれる。一般に  $n$  変数のマップで考えて、一番大きな番号のセル  $00\dots 01-00\dots 01-\dots-00\dots 01$  を  $C_M$  で示そう。

(基本キューブと  $C_M$  との間の距離) 基本キューブ  $C_i$  の各成分には1のビットが1つだけあり、これを右に桁移動して、 $C_M$  の1の位置に合わせることができる。この桁移動の全成分の総和を  $C_i$  と  $C_M$  との距離と定義しよう。

(キューブの最大番号の基本キューブ) キューブ  $C_i$  において、各成分の最右端の1のみ残し、他の桁のビットをすべて0と置いてできる基本キューブ  $C_{i,ma}$  は  $C_i$  に含まれる基本キューブのうち、番号最大のものでキューブ  $C_i$  の最大番号の基本キューブという。例えば、上の  $C_2=0110-0110$  を  $C_i$  とし、 $C_{i,ma}=0010-0010$  (セル10のこと) である。

(キューブの体積) キューブにおいて、各成分の1の数  $U_i$  の積  $\prod_{i=1}^n U_i$  をこのキューブの体積という。

(キューブの拡大) キューブ  $C_i$  は初め関数  $F$  の1(true)のセルのみを含んでいるものとしよう(このようなキューブは  $F$  の内項といわれる)。各成分の1の数を増やしていくと、キューブ  $C_i$  の体積は大きくなるが、しまいには関数  $F$  の0(false)のセルをも含むようになる。この0のセルを含むようになる寸前のキューブを  $F$  の主項という。また、このような操作をキューブの拡大という。

この他に、真理値表濃度、併合という言葉も出くる<sup>(1)</sup>が、ここでは、説明を省略する。また、キューブ  $C_i$  からキューブ  $C_j$  に含まれるセルを取り除く操作にディスジョイント・シャープ演算 ( $\oplus$ 演算) が使われる。これも文献(1)にあるので、ここでは1例  $C_1 \oplus C_2$  の結果を示すにとどめる。図1(d)のように、 $C_1$  のセルのうち  $C_2$  にも含まれるセル5が除かれ、 $C_1=1101-1100$  は  $C_1=1001-1100$  (図



中、数字1'と印したセル)と  $C_1' = 0100 - 1000$  (図中、数字1''と印したセル)とに別れる。キューブの集合  $C_1, C_1', C_2, C_3$  は互いに共通部分がなく、分離しているという。関数  $f$  が与えられたとき、できるだけ個数の少ない分離したキューブの集合 (これは代数的には加法形式とみられる) で表すことが本稿の主題である。

### 3. 方 法

初めに、二つの木形アルゴリズムについて述べる。いずれの方法も次のキューブの集合で表される関数  $f$  で説明する。

$$f = \{C_i\} = \begin{pmatrix} 100-111-010 \\ 111-011-010 \\ 010-111-001 \\ 011-110-001 \\ 010-100-101 \\ 100-011-110 \end{pmatrix} \quad (\text{但し, 上より } i = 1, 2, \dots, 6)$$

#### 3.1 変数により分岐する手法 (DT法) <sup>(1),(3)</sup>

Chanの決定木 (decision tree) による方法<sup>(3)</sup>なので、DT法と略記する。キューブ表現において、各成分は変数に対応するのでここでは変数と呼ぼう。キューブで全部1のみからなる変数を1の変数といい1でない変数を $\bar{1}$ の変数といおう。まず、

(1) 根となるべく、変数の一つを次のようにして選ぶ。 $\bar{1}$ の変数の数が最も少ない項に注目し、その項の $\bar{1}$ の変数の中、他の最も多くのキューブにおいても $\bar{1}$ の変数となっている変数を選ぶ。本例では  $X_3$  がまず選ばれる。この根の  $X_3 = 0$  の枝には、キューブの中で  $X_3$  の成分の (左より) 1ビット目が1のキューブを集める。但し、 $X_3$  の成分を1に変える。

$$\begin{pmatrix} 010-100-111 \\ 100-011-111 \end{pmatrix}$$

これを  $f$  と考え再び (1) で変数を選ぶ。

$X_1$  が選ばれこの根の  $X_1 = 0, 1, 2$  の各枝には  $f$  のキューブの中で  $X_1$  の成分の (左より) 1ビット目, 2ビット目, 3ビット目がそれぞれ1のキューブを集める。すると、この順で  $\{111-011-111\}, \{111-100-111\}, \{\phi\}$  となる。但し、 $X_1$  の成分を1に変える。これらのキューブの集合はいずれも1の変数が一個か空であるので、それぞれを葉とし、これ以上の枝出しはしない。同様に、 $X_3$  の根から、 $X_3 = 1, 2$  についての枝出しが行われて図2のように決定木ができる。

(2) ( $\phi$  でない) 各葉から、根までの道の枝のリテラル (但し、ビット表現したもの) をかけ合わせてできるキューブの和 (集合) が  $f$  の分離加法形式を形

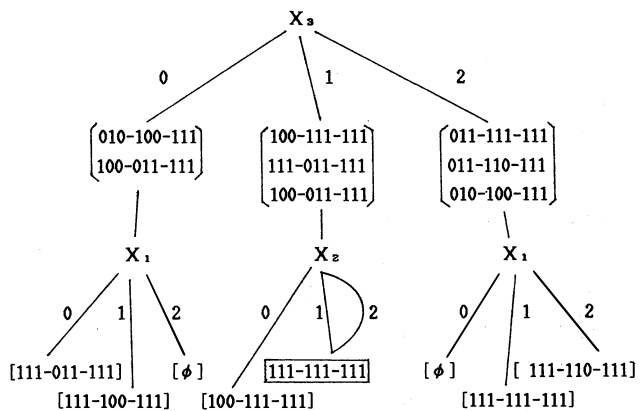


図2 DT法の法定木

成する。

例えば、図2の一番左の葉 111-011-111 は  $X_1$  が 0 の枝のリテラル 100-111-111  $X_3$  が 0 の枝のリテラル 111-111-100 をかけて 100-011-100 となり、他の葉も根までかけ合わせて、010-100-100, 100-100-010, 111-011-010, 010-111-001, 001-110-001 の計6個のキューブを得る。

なお、ここでは、図2の四角のます目で囲んだように、一つの根から出ている枝が同じ値の葉をもてば、一つの葉にまとめて、多重枝にしている。すなわち、 $X_2$  が 1 と 2 のリテラルは一つにまとめて 111-011-111 とする。我々は、このところを、同じ部分木をもてば、一つの部分木にまとめるようプログラム化している。これは、葉から根へと向うキューブの合成過程で、併合操作を行っていることに相当する。

### 3.2 項により分岐する手法 (SAS法) <sup>(1),(4)</sup>

笹尾の否定を求めるアルゴリズム <sup>(4)</sup> から分離加法形式を求めるので、SAS法と略する。

- (1) 根となるべく、キューブ  $C$  を  $\bar{1}$  の変数の数が最小のものから選ぶ。
- (2) この根からディスジョイント・シャープ演算  $C_u \oplus C$  で求まっただけのキューブの枝出しが行われる。但し、 $C_u$  は universal cube (全成分が1のキューブ) であり、ディスジョイント・シャープ演算を取る変数の順序も木が大きくなならないよう工夫がされている。

関数  $f$  の例の場合(図3参照)、(1)で、まず根  $r_1$  として  $t_1 = C_2 = 111-011-010$  が選ばれ変数  $X_1, X_3, X_2$  の順で  $\oplus$  演算が行われる。その結果、図3のように二つのキューブ  $t_1, t_7$  が得られ、それぞれの枝で  $f$  との論理積をとる。 $f \cdot t_7$  (右側の枝) の方は一つのキューブ  $l_5$  しか残らないからこれを葉とする。 $f \cdot t_1$  (左側の枝) の方は [ ] 中で示した複数個のキューブがあるので、(1)へもどって、再び根となるキューブ  $r_2$  を選ぶ。 $C_u \oplus r_2$  で更に枝出しを行い同様につづけると図3の木が完成する。

この例の分離加法形は  $\phi$  でない葉から根  $r_1$  までの道を形成する各枝のキューブを掛け合わせるにより得られる次の三つのキューブ

$$\begin{aligned} l_1 \cdot t_3 \cdot t_2 \cdot t_1 &= 100-011-10, \\ l_4 \cdot t_6 \cdot t_1 &= 010-100-100, \\ l_5 \cdot t_7 &= 100-100-010 \end{aligned}$$

と、根  $r_1, r_2, r_3$  の三つのキューブの和からなる。

なお、本方法では上記の手法のように、同じ部分木を一つにまとめるような併合操作は行わない。

### 3.3 我々の手法 (MA法) <sup>(2)</sup>

ここに提案の手法は木形アルゴリズムではないので、マップで直接説明できる。本章の例で使っている  $f$  のマップは図4(a)のようになる。但し、 $C_1$  に含まれるセルを1で、 $C_2$  に含まれるセルを2で...

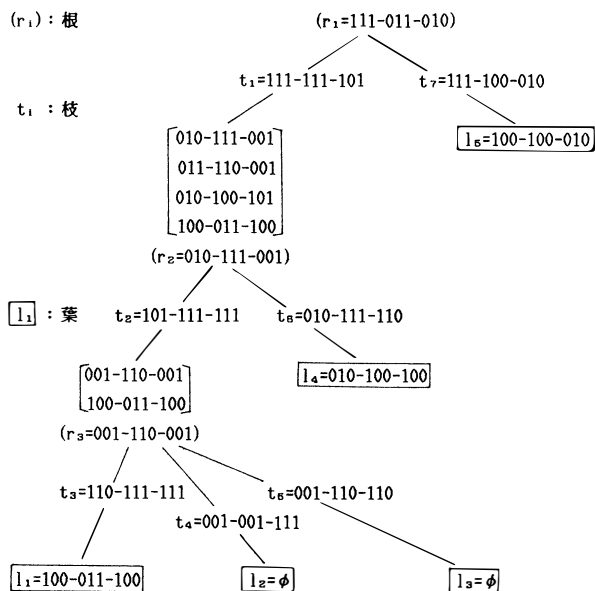


図3 SAS法の例

というように表現している。まず、 $F = \phi$  (空集合) としておく。

そして、

(1) 各キューブ  $C_i (i=1, 2, \dots, r)$  の最大番号の基本キューブ  $C_{i, ma}$  を求める (但し、本例では  $r=6$ )。  $f$  の例では図 4(a) の  $i^a$  で示したセルが各  $C_i$  の最大番号の基本キューブである。

(2) 最大番号の基本キューブの集合  $\{C_{i, ma}\}$  のうち  $C_M$  との距離が最も小さいものを選び出して  $\{C_{max}\}$  とする。  $\{C_{max}\}$  の基本キューブを含む元のキューブの集合の中から体積最大のものを取り出して (複数個あれば、任意の一つを選んで)  $C_0$  とする。

いまの例では(2)の  $\{C_{max}\}$  は  $\{4^a, 3^a, 2^a\}$ 、これらの基本キューブを含む元のキューブは  $C_4, C_3, C_2$  である。この中で体積最大のものは  $C_2 = 111-011-010$ ,  $C_0 = C_2$  とさまる。

(3)  $C_0$  を関数  $f$  の主項に拡大する。拡大したキューブを  $C_0$  として、

(4)  $C_0$  を  $F$  に加える。  $f \oplus C_0$  を新たに  $f$  とする。

$f \neq \phi$  なら (1)へ、  $f = \phi$  なら、STOP。

本例では  $C_0 = C_2 = 111-011-010$  を(3)で拡大するが、これ以上大きくならない。(4)で  $C_0 = 111-011-010$  を  $F$  に加える。  $f \oplus C_0$  の結果、  $C_0$  と交わらない  $C_3, C_4, C_5$  は前のまま変わらず、  $C_0$  と交わる  $C_1$  と  $C_6$  はそれぞれ、  $C'_1 = 100-100-010$ ,  $C'_6 = 100-011-100$  とに変わる。これらのキューブ集合を新たな  $f$  のして (図 4(b), 但し、  $C'_1, C'_6$  のセルを 1, および 6 で表している), 再び、(1)に戻り、同様の手順を繰り返すとステップ(4)の  $C_0$  として、  $C_4 = 011-110-001$  が求まり、これを  $F$  に加える。以下同様にして、あとの 4 つのキューブ  $010-001-001, 100-011-100, 100-100-010, 010-100-100$  が順次  $F$  に求まってきて、本例題の分離加法形式を形成する。

なお、上記 3 つのいずれの方法も関数を与えたとき、一旦、併合を前処理的に行うことがある。

## 4. 時間計算量

### 4.1 MA 法の手数について

$\rho$  値入力、変数の数を  $n$ , 初めに与えた (あるいは、併合を行うときには、併合後の) 関数のキューブの項数を  $r$ , 得られた分離加法形の項数を  $q, k_1, k_2, k_3, \dots$  なら、それと  $k$  を定数とする。

まず、併合がある場合、これは初め一回だけで、MA 法では他の処理時間と比べて小さいので無視してよい。そこで、MA 法のステップ(1)から(4)までの処理に対しては次のような手数が考えられる。

a) 各キューブ  $C_i (i=1, 2, \dots, r)$  の最大番号の基本キューブ,  $C_{i, ma}$  を求める手数:  $k_1 n p r$  (このことは、一つのキューブの最大番号の基本キューブを求めるには  $n$  個ある成分のそれぞれにおいて  $\rho$  ビットを調べて 1 であるビットの一番右端の 1 だけを残す操作が必要であることから出てくる。)

b) 各  $C_{i, ma}$  と  $C_M$  との距離の計算の手数:  $k_2 n p r$

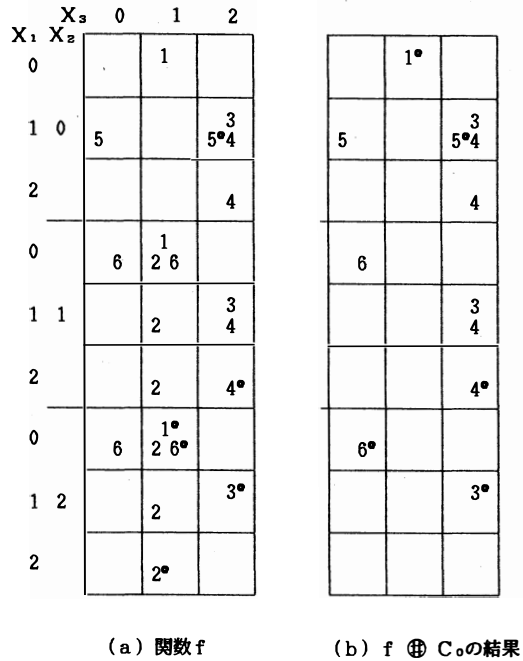


図 4 我々の手法 (MA 法) の説明図

c) 最大番号の基本キューブの集合  $\{C_i, m_a\}$  のうち  $C_M$  との距離が最も小さいものを選び出して  $\{C_{max}\}$  とするための手数 (ヒープ法を使う) :  $k_3 r \log_2 r$

d)  $\{C_{max}\}$  の基本キューブを含む体積最大キューブ  $C_0$  を主項に拡大するための手数 :  $k_4 npr$

e) 関数  $f$  から  $C_0$  をデイスジョイント・シャープ演算で取り除くための手数 :  $k_5 npr$

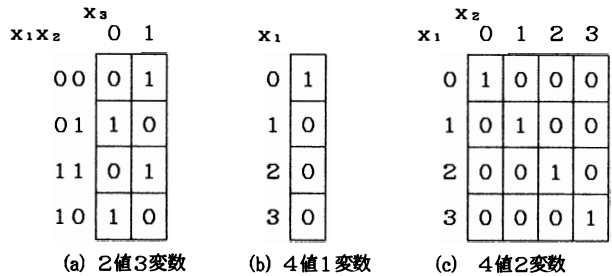
結局, 分離加法形の項が一つ求まるごとに a) ~ e) を 1 回繰返すので, 全体の手数は

$$\text{全体の手数} = knprq \tag{2}$$

になる。但し, c) の  $k_3 r \log_2 r$  は  $n$  が大きいときは無視してもよいし, 例えば, 2 値入力関数の場合には,  $n$  が 9 から 12 で初めの項の数  $r$  が 100~700 のような値になる<sup>(2)</sup> ので,  $\log_2 r$  を近似的に  $n$  と等しいとおいてもよいとした。また, 厳密には,  $r$  の値は分離加法形の項が一つ求まるごとに減っていく (ふえる場合もある) と思われるが, 簡単のため同じとしている。

4.1.1 2 値入力の場合について 関数は乱数を使って最小項で発生させていると考える。まず, 2 値入力の場合, 分離加法形として, 最も項の多い関数は図 5 (a) で示した例のように (カルノー図でかくと) 交互のセルで 1 (true) となる関数で, 項の数は  $2^{n-1}$  ある。この関数は初めに与えた関数のキューブの項数  $r$  も, 併合後の項数も, 最後に求める分離加法形としての項数  $q$  も変わらず

$r = q = 2^{n-1}$ , 従って, MA 法の手数は式 (2) より,  $kpn(2^{n-1})(2^{n-1}) = kpn(4^{n-1})$  でおさえられ,  $O(n4^n)$  で増加するとみられる。実際我々が発表した 2 値入力 2 値出力関数の実験結果は変数の数  $n$  が 1 つふえるごとに 4 倍ずつ増加している<sup>(2)</sup>。



4.1.2  $p$  値入力の場合について 例えば, 4 値入力の場合, 分離加法形として最も項数の多い関数の項数は, 一変数で 1, 2 変数で 4, 3 変数で 16 (図 5 (b), (c), (d) は, それぞれ, 1 変数, 2 変数, 3 変数のそのような関数の例で, これらの関数のどの 0 のセルを 1 に変えても分離加法形として項数は減りこそすれ, ふえはしない) で, すなわち,  $n$  変数で  $p^{n-1}$  となる。従って, MA 法の手数は式 (2) の  $r$  と  $q$  に  $p^{n-1}$  を代入して,  $knp(p^{n-1})(p^{n-1}) = kpn(p^{2n-2})$  でおさえられ,  $n$  が大きいとき,  $O(np^{2n})$  で増加するとみられる。

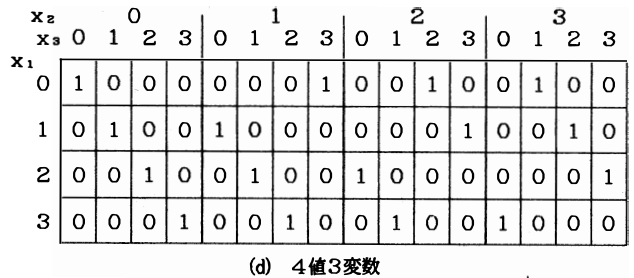


図 5 項数が最も多い関数の例

表 1 は 4 値入力 2 値出力関数についての計算例である。関数は乱数を使って, true となる最小項の数が真理値表濃度  $d$  を, 0.2, 0.5, 0.8 になるように発生させた。各々につき 10 個ずつ計 30 個の関数の平均値について示したものである。MA 法では変数の数  $n$  が 4, 5, 6 のとき, 分離加法形の平均項数がそれぞれ 37.20, 143.87, 552.47, 平均計算時間 (ms) が 196, 2988, 50623 になっている。すなわち, 項数は約 4 倍ずつ, 計算時間は約 16 倍ずつふえており, 項数が  $O(p^n)$ , 手数が  $O(np^{2n})$  で増加するであろうという上の推測とよい一致を示している。

#### 4.2 木形アルゴリズムの手数について

木形アルゴリズムの手数については, 各部分木を作る手数, すなわち, 分岐点での関数の項数の総

表1 四値入力二値関数についての計算例

変数の数 $n$	併合後の項数	分離加法形の項数			平均計算時間 (CPU-TIME:ms)		
		SAS法	DT法	MA法	SAS法	DT法	MA法
併合あり	4	38.47	42.13	37.20	67	77	196
	5	152.87	174.93	143.87	881	949	2988
	6	590.87	705.20	552.47	13725	14264	50623
併合なし	4	131.80	56.60	37.47	14	78	289
	5	512.53	228.73	145.60	72	515	5011
	6	2055.53	906.47	557.93	333	3424	90468

$n=4\sim 6$ については真理値表濃度 0.2, 0.5, 0.8 各5個ずつ, 計15個の関数の平均値, 併合なしの場合は併合後の項数

和を算出すれば求まると思われる。図5の関数についてこれを算出してみる。

4.2.1 DT法の木の項の総数 DT法では例えば4値3変数の関数(図5(d))の各分岐点での項数は図6のようになる。すなわち、初めに16個あった項はある一つの変数の値0, 1, 2, 3の各分岐でその1/4に減り、更に他の変数の値0, 1, 2, 3での各分岐で1個になってしまう。項の総数は  $16+4\cdot 4+1\cdot 16=3\cdot 4^2$  となる。一般的にいて、 $p$ 値 $n$ 変数関数では初めの  $p^{n-1}$  個の項は一つの変数の分岐ごとに  $1/p$  になり、 $n-1$  回の分岐で1個の項になりそれ以上分岐しない。また、そういう分岐点の数は初めは1個で1回の分岐ごとに  $p$  倍ずつふえる。したがって、初めの分岐点、つまり、根から同じ深さの分岐点の数と分岐点での項の数の積は常に  $p^{n-1}$  となり、それが  $n-1$  個あることになるから、木全体の分岐点での項の総数は  $np^{n-1}$  となる。

4.2.2 SAS法の木の項の総数 図7, 図8はSAS法の4値3変数の関数(図5(d))の木である。図8一番上のマップが初めの関数で16個の項数がある。それがマップ一番左上隅のキューブの⊕演算の結果A1, A2, A3の各枝のマップの網掛けの部分に分岐する。A1, A2, A3の各枝の項数はそれぞれ12, 3, 0で同図に示してある。A1の12個の項はマップ上から2行目左から2列目の1のキューブの⊕演算の結果B1, B2, B3の各枝に分かれる。枝のそれぞれの項数は8, 3, 0でB1, B2についてはマップの網掛けで示す。A3やB3のように項数が0個の枝は点線で示す。B1の8個の項はマップ上3行3列目の1のキューブの⊕演算の結果C1, C2, C3の各枝に分岐し、各項数は4, 3, 0でC1, C2についてはマップの網掛けで示す。C1の4個の項はマップ上4行4列目の1のキューブの⊕演算の結果D1, D2, D3の各枝に分岐し、各項数は0, 3, 0で、

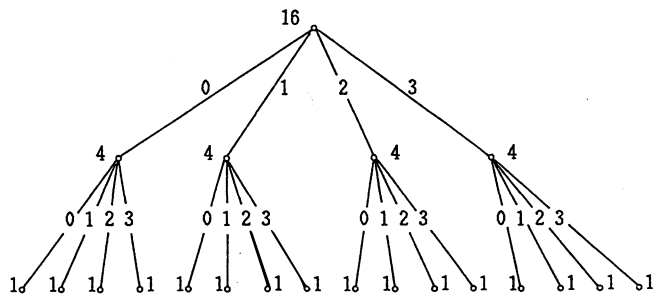


図6 DT法の木の各分岐点での項数

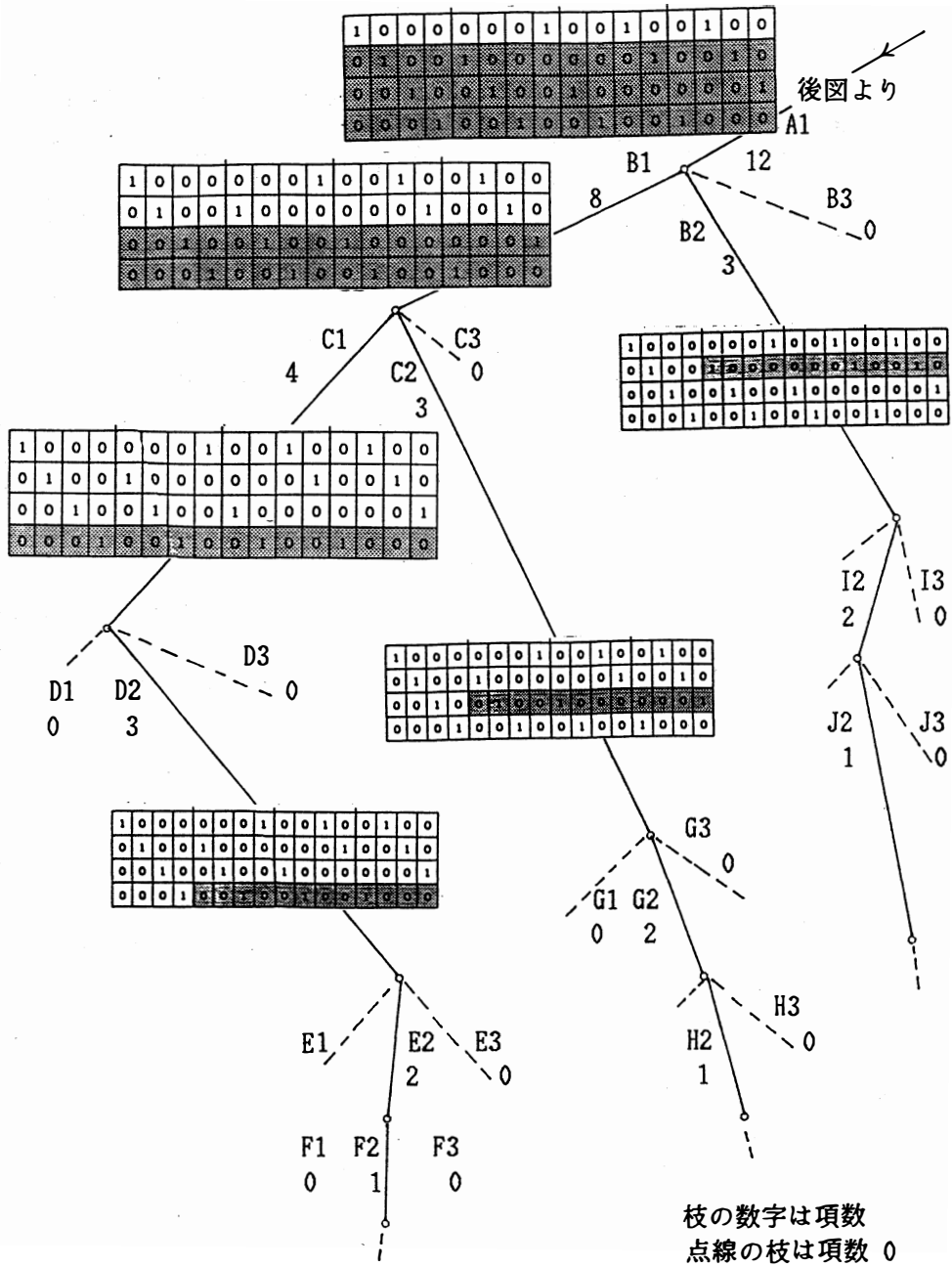


図7 SAS法の各枝での項数の例 (その1)

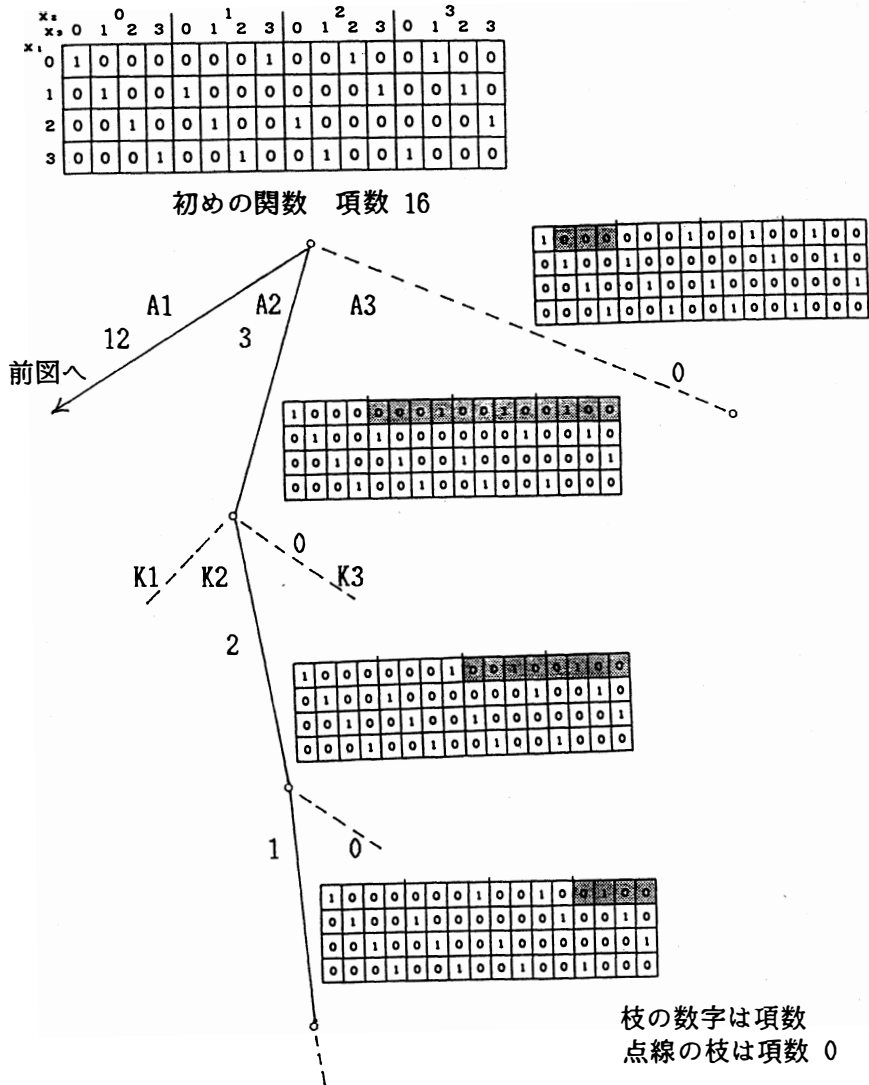


図8 SAS法の各枝での項数の例(その2)

D 2 の 3 個の項は更に E 1, E 2, E 3 の分岐を生じ, E 2 は F 1, F 2, F 3 に分岐した項数が 1 または 0 で, ようやく図 7 の最左端方面の部分木の枝出しが終る。途中の A 2, B 2, C 2 の各枝にも 3 個の項があるので, D 2 以下の部分木と同じ木がこれらにもできて, 木が完成する。

項の総数は  $16 + (4 + 8 + 12) + 4 \cdot (1 + 2 + 3) = 4^{3-1} + (3-1) \cdot 4^{3-2} \cdot (1 + 2 + 3) = p^{n-1} + (n-1) \cdot p^{n-2} \cdot (1 + 2 + 3 + (p-1))$ , 但し,  $n=3, p=4$  である。

また, 図 9 は 4 値 4 変数の場合の項数の最も多い関数の木の例である。初め,  $4^{4-1} = 64$  個あった項は一連の ⊕ 演算の結果図中 A, B, C, D で示した分岐を生じ一番左端の枝をたどると, 48, 32, 16 の項ができる。更に, D の 16 個の項から  $T_D$  と記した鎖線で囲んだ部分木ができる。この中をみると, 分岐点 E, F, G での項数がそれぞれ 12, 8, 4, それと分岐点 H, I, J での項数 3, 2, 1 があり, この H, I, J と同じ部分木が  $T_D$  の中の他の 3 個所の黒丸をつけた分岐点以下にできるので,  $T_D$  の項の総数は  $12 + 8 + 4 + 4 \cdot (3 + 2 + 1)$  である。ところが,  $T_D$  と同じ部分木が分岐点 A, B, C のそれぞれの左端の枝を除いた三つの枝からできる。結局図 9 の木全体の項数は  $4^{4-1} + 48 + 32 + 16 + 4 \cdot (12 + 8 + 4 + 4 \cdot (3 + 2 + 1)) = 4^{4-1} + (4-1) \cdot 4^{4-2} \cdot (1 + 2 + 3) = p^{n-1} + (n-1) \cdot p^{n-2} \cdot (1 + 2 + (p-1))$ , 但し,  $n=4, p=4$ , となる。以上,  $p$  値入力  $n$  変数関数の木の項の総数が最大  $p^{n-1} + (n-1) \cdot p^{n-2} \cdot (1 + 2 + \dots + (p-1))$  になることを

$p=4$  で,  $n=3, 4$  の関数の場合で示したが, 一般にも成り立つ。まず, 与えられた項数が  $p^{n-1}$ , これが連続した  $p-1$  個のキューブの ⊕ 演算により  $((p-1) + (p-2) + \dots + 1)/p \cdot p^{n-1}$  の項を生じ,  $(1/p) \cdot p^{n-1}$  の項からまた連続した  $p-1$  個のキューブの ⊕ 演算により  $((p-1) + (p-2) + \dots + 1)/p \cdot (1/p) \cdot p^{n-1}$  の項を生じ (但し, このような分岐点は木の中に  $p$  箇所できる), 更に,  $(1/p)^2 \cdot p^{n-1}$  の項から引き続き  $p-1$  個のキューブの ⊕ 演算により  $((p-1) + (p-2) + \dots + 1)/p \cdot (1/p)^2 \cdot p^{n-1}$  の項を生じる (但し, このような分岐点は木の中に  $p^2$  箇所できる)。結局このようなことが  $p^{n-1}$  を  $p$  で割って 1 になるまで, つまり  $n-1$  回行われ, 項数の総計は上記で示した値となる。

### 4.3 木形アルゴリズムの手数について

一つの項についての手数 (処理時間) は変数の数  $n$  と, 成分のビット数, つまり,  $p$  の積に比例するので, DT 法の手数は  $np \cdot np^{n-1}$  で押さえられ, SAS 法の手数は  $np \cdot (n-1)p^{n-2}(1 + 2 + \dots + (p-1)) + np \cdot p^{n-1}$  で押さえられる。手数のオーダーは  $n$  が大きいとして, DT 法, SAS 法ともに  $O(n^2 p^n)$  と考えられる。しかし, DT 法では合成過程で併合操作があるので, SAS 法よりいくらか手

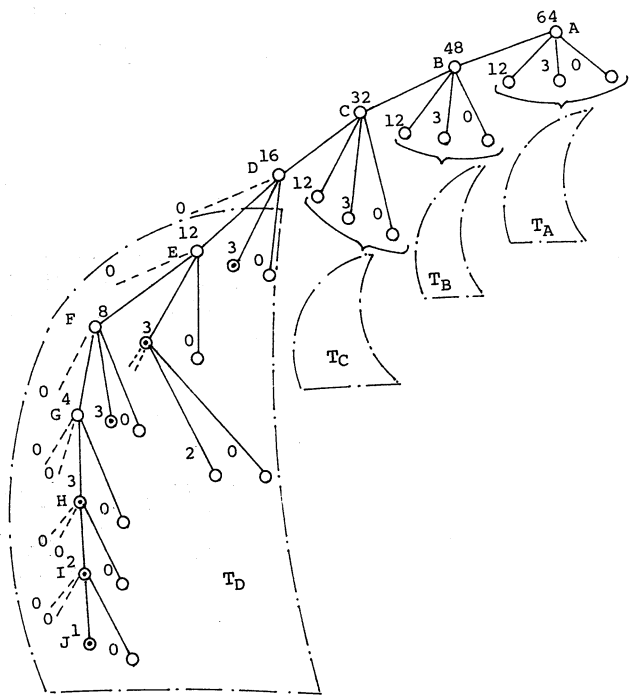


図 9 4 値 4 変数の場合で項数の最も多い関数の SAS 法によってできる木



数が多くなる。そうはいつでも、初めに関数を与えたときに行う併合の手数が  $np^{n-1} \cdot p^{n-1}$  に比例するのに対し、合成過程での併合操作の手数は大略  $(p^{n-1} \cdot p^{n-1})/p$  に比例するので十分小さい手数だと思われる。

4 値入力の場合手数は  $O(n^2 4^n)$  で、変数の数  $n$  が 4, 5, 6 と変化したとき、おおよそ、4 倍ずつ計算時間がふえることになるが、表 1 の併合ありの場合の DT 法, SAS 法の計算時間はともに約 15 倍ずつふえている。これは初めの併合のための計算時間に対し、DT 法, SAS 法自体の計算時間が非常に小さくこれにうもれてしまうからである。併合のための計算時間は項数の自乗に比例する。実際、表 1 では  $n$  が 4 から 6 と変化したとき、初めに与えた関数の平均項数（あるいは表 1 の併合後の項数でみても）が 4 倍ずつふえており、結局 16 倍ずつ計算時間がふえるものと思われ、計算結果は妥当なものと考えられる。

表 1 で併合なしの場合の計算時間は変数の数  $n$  が 4, 5, 6 と変わったとき、DT 法では約 6.6 倍ずつふえ、SAS 法で約 5 倍ずつふえている。 $n$  の値が 4 から 5 に変わったとき、および、5 から 6 に変わったときの手数  $n^2 p^n$  の比は 6, および、5.8 である。少しおおかまかではあるが、手数についての上の推測値  $O(n^2 p^n)$  が、妥当なものといえよう。

#### 4. 結 言

$n$  変数  $p$  値入力 2 値関数を分離加法形式で表現する 3 つの手法、(我々の)MA 法、(決定木による)DT 法、(笹尾の)SAS 法の手数、つまり、時間計算量を理論的に求めた。いずれの手法も手数は関数のもつ項の数に関係するので、手数の上限を与える項数の最も多い関数について検討した。 $n$  が大きいとき、MA 法の手数は  $O(np^{2n})$  とみられ、木形アルゴリズムである DT 法と SAS 法の手数はともに  $O(n^2 p^2)$  となる。これらの推測値が妥当なことを実験値と照らし合わせて示しておいた。実際にも、MA 法は、一般の関数で変数が増加すると (2 値入力の場合なら、 $n$  が 13 以上で)、非常に時間がかかるようになる。しかし、項数が少ない関数では逆に多変数で、DT 法よりはるかに早く分離加法形式が求まる。従って、多変数の関数を扱う場合には、DT 法で項数の小さい関数に分割していき、項の数が  $m$  個以下になったら、MA 法で分離加法形式を求める MA-DT 法は精度、計算時間の両面からみて、優れた方法である。このとき、 $n$  に対して  $m$  の値をどのように決めれば最適かといった問題が生じてくるが、それを考える上からも、ここで行った時間計算量の変数の数  $n$  への依存性のみならず、関数のもつ項数  $r$  への依存性の検討も必要かと思われる。

#### 参 考 文 献

- 1) 松田, 宮腰: 論理式を分離加法形式で表現する一手法, 情報処理学会研究会報告, **90-DA-51-6** (1990).
- 2) 松田, 宮腰: 論理式を分離加法形式で表現する一手法(2), 平成 2 年度電気関係学会北陸支部連合大会講演論文集, p.230 (1990).
- 3) A.H. Chan: Using decision trees to derive the complement of a binary function with multiple-valued inputs, *IEEE Trans. on Comput.*, **Vol. C-36**, No. 2, pp. 212-214 (1987).
- 4) T. Sasao: An algorithm to derive the complement of a binary function with multiplevalued inputs, *IEEE. Trans. on Comput.*, **Vol. C-34**, No. 2, pp. 131-140 (1985).

## On the time Complexity of Methods to Derive the Disjoint Disjunctive Form of Logical Expressions.

Hideo MATSUDA, Takashi MIYAGOSHI and Toyomasa HATAKEYAMA

In this paper, we deal with the time complexity of (our) MA method, (SASAO's) SAS method and (CHAN's) DT method to derive the disjoint disjunctive form of a binary function with  $p$ -valued input. The time complexity of MA method is derived directly by estimating the number of trouble expended on each step of the algorithm for one of the function which has the maximum number of terms in the case of  $n$ -variables. That of SAS method and DT method which belong to tree type algorithms is derived by enumerating the summation of the number of terms at each node of those trees for the same function. The following time complexities are shown: for MA method,  $O(np^{2n})$ ; both of SAS method and DT method,  $O(n^2p^n)$ .

〔英文和訳〕

### 論理式を分離加法形式で表す手法 の時間計算量について

松田 秀雄, 宮腰 隆, 畠山 豊正

$p$  値入力 2 値関数を分離加法形式で表す 3 つの方法, (我々の)MA 法, (笹尾の)SAS 法, (CHAN の)DT 法の時間計算量を求めている。MA 法の時間計算量は,  $n$  変数の関数で一番項数の多い関数の一つについて, アルゴリズムの各ステップで必要な手順を直接求めて算出している。DT 法, SAS 法の時間計算量は, これらが木形アルゴリズムなので, 同じ関数について各分岐点での項の総数を算出することにより導いている。結果は, MA 法では  $O(np^{2n})$ , SAS 法, DT 法ではともに  $O(n^2p^n)$  となる。

# The Ring Shaped Energy Release of the Solar Twisted Magnetic Loop

Shinji Koide and Jun-ichi Sakai

Laboratory for Plasma Astrophysics and Fusion Science  
Department of Electronics and Information  
Faculty of Engineering, Toyama University  
3190, Gofuku, Toyama 930 JAPAN

## Abstract

We investigate the magnetohydrodynamic (MHD) instability of the magnetic loop in association with the solar flare. We use 'safety factor'  $q$  to describe the local twist of the magnetic loop where low  $q$  value means the strong twist, then it becomes more unstable for the MHD instability. We present the  $q$  profile on the equilibrium for two types which may correspond to small and large flare. One type corresponding to small flare is the slim cylindrical untwisted magnetic loop in initial stage. When the tube is twisted, low  $q$  region is localized around the axis of the center of the loop. We conclude that the localized low  $q$  region must be ring shaped. The energy release by MHD instability can be localized with the ring shaped region. The other type is barrel shaped untwisted magnetic loop which may correspond to the large flare. After the twist, low  $q$  region is wide along the axis. The MHD instability is caused on the whole magnetic loop, therefore the energy release is global.

## §1. Introduction

It is well-known from observations that the magnetic loops are twisted in many situations. The physics of magnetic loops is an important subject associated with phenomena of the solar atmosphere, such as solar flares, prominences and sun spot, in other astrophysical objects like molecular clouds. It is believed that in solar flares magnetic energy stored in many twisted magnetic loops can be explosively released (Svestka, 1976). Parker (1979) developed the structure of untwisted magnetic loops confined by an external plasma pressure. Browning and Priest (1983) studied the equilibrium structure of an axisymmetric twisted magnetic loop, which is surrounded by a field-free plasma with pressure. Zweibel and Boozer (1985) developed a theory of the force-free magnetic loop which linearize the equilibrium equation and discussed the magnetohydrodynamic (MHD) instability of the loop. Recently several authors (Velli et al. 1990a, 1990b, Foote et al. 1990) investigated the MHD stability problem of the magnetic loops

which ends are line-tied at the photosphere. The non-linear development following the MHD instabilities in the magnetic loop has been studied by computer simulation (Steinolfson & Tajima 1987, Zeidman & Tajima 1989, Mikic & Schnack 1990, Strauss, 1990).

The twist of the magnetic loop arises from the rotational motion of the feet of the loop as shown in Figure 1. The strong twisted loop is unstable for the both local or global MHD instabilities which cause the magnetic energy release. In this paper we present a theory for the MHD equilibrium of the solar twisted loop to explain some of the important questions about solar flares. The important questions are;

1. When the energy release starts?
2. Why the energy release starts at the center of the loops for small one?
3. Why the energy release of the large flare is global?

In section 2 we present a theory of twisted magnetic loop to give answers for the above questions. In section 3 we discuss the above questions, based on results obtained in the previous section. As concerned with the second question, we conclude that the energy release in the loop is localized and ring shaped. These results imply the ring shaped  $H\alpha$  brightening on the photosphere and the ring shaped source of electromagnetic radiation on the top of the loop. In section 4 we summarize our results.

## §2. Model of Twisted Magnetic Loop

The solar magnetic loops associated to the flare are shaped as arch which dimension  $L$  is spread from  $1 \times 10^6$  m to  $2 \times 10^7$  m. (Tanaka, 1987) For simplicity, we assume that the magnetic loop is straight and fixed at the ends of the photosphere. The magnetic loop is twisted by the rotation of the root of the loop at the photosphere. The initial magnetic field is assumed to be straight which magnetic field components are given by

$$\begin{aligned} B_r &= 0, \\ B_\theta &= 0, \\ B_z &= B_z^0(r), \end{aligned} \tag{1}$$

Where the cylindrical coordinate  $(r, \theta, z)$  is employed as shown in Fig. 2. The ends of the loop are twisted externally at  $z = L/2$  and  $z = -L/2$  where the angle of rotation is  $\Delta\theta(r)/2, -\Delta\theta(r)/2$ , respectively. The radial direction edge of the loop is fixed at  $r = a$  where  $a$  may be infinite. The magnetic field is governed by the MHD equilibrium equation

$$\vec{j} \times \vec{B} - \nabla p - p \nabla \phi = 0, \tag{2}$$

in addition to the boundary condition where  $\vec{j}, \vec{B}, P, p, \phi$  are current density, magnetic field flux

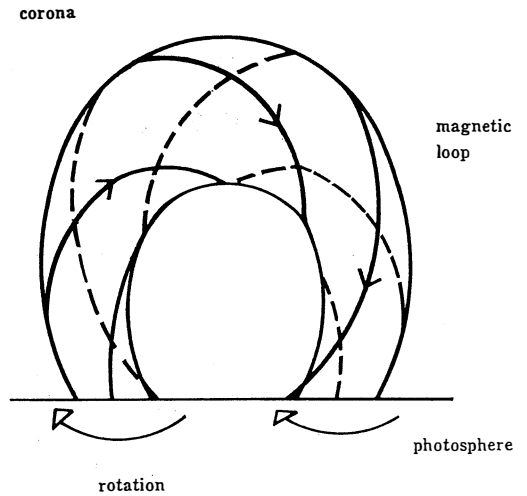


Figure 1. The solar magnetic loop is twisted with the rotation motion of the photosphere.

density, pressure, mass density and gravitational potential, respectively.

We focus on the magnetic field structure in the MHD equilibrium due to the rotation at the ends. One field line of the initial magnetic field is characterized by  $(R, \theta=0, z)$ . After the rotation at the ends keeping MHD equilibrium, the twisted magnetic field line is labeled by  $(r = f(R, z), \theta = \Theta(R, z), Z)$ , where we assumed that the twisted magnetic loop is axisymmetric ( $\partial/\partial\theta=0$ ). The magnetic field is given by

$$\begin{aligned}
 B_r(r, z) &= \frac{\partial f(R, z)}{\partial z} \frac{R B_z^0(R)}{f(R, z) \frac{\partial f(R, z)}{\partial R}}, \\
 B_\theta(r, z) &= \frac{R B_z^0(R, z)}{\frac{\partial f(R, z)}{\partial R}} \frac{\partial \Theta}{\partial z}, \\
 B_z(r, z) &= \frac{R B_z^0(R, z)}{f(R, z) \frac{\partial f(R, z)}{\partial R}},
 \end{aligned} \tag{3}$$

where  $r$  and  $R$  are related as  $r = f(R, z)$ . It is confirmed that the above expression of the magnetic field satisfies  $\text{div } \mathbf{B}=0$ , using a simple relation

$$B_r = -\frac{\partial f}{\partial z} B_z. \tag{4}$$

From taking inner product of  $\mathbf{B}$  with the equation (2), we find that

$$\vec{B} \cdot (\nabla p + p \nabla \phi) = \frac{\partial f}{\partial z} \left( \frac{\partial p}{\partial r} + p \frac{\partial \phi}{\partial r} \right) + \frac{\partial p}{\partial z} + p \frac{\partial \phi}{\partial r} = 0. \tag{5}$$

Each component of the equation (2) is written as

$$j_\theta B_z - j_r B_\theta = \frac{\partial p}{\partial r} + p \frac{\partial \phi}{\partial r}, \tag{6}$$

$$j_z B_r - j_r B_z = 0, \tag{7}$$

$$j_r B_\theta - j_\theta B_r = -\frac{\partial f}{\partial z} \left( \frac{\partial p}{\partial r} + p \frac{\partial \phi}{\partial r} \right), \tag{8}$$

where it is shown that equation (6) and equation (8) are the same equation according to equation (5). It is noted that equation (7) implies also the poloidal symmetry. By equations (3) and (7), we get

$$\frac{B_z}{f} \frac{\partial}{\partial z} \left( \frac{f}{\partial f / \partial R} R B_z^0 \frac{\partial \Theta}{\partial z} \right) = 0. \tag{9}$$

We can define the function of the only  $R$ ,

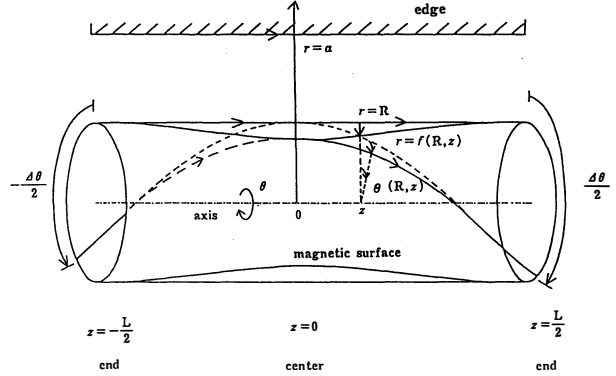


Figure 2. The cylindrical model of the twisted magnetic loop is employed. The cylindrical coordinate  $(r, \theta, z)$  is used. The photosphere is corresponding to  $z=L/2, -L/2$ . The twisted magnetic loop is shrunk around the center of the loop for the initial MHD equilibrium loop or expanded for the inner magnetic pressure is high enough.

$$F(R) = \frac{2\pi f}{\partial f / \partial R} \frac{\partial \Theta}{\partial z} R B_z^o. \quad (10)$$

From equations (3) and (6) we find that,

$$\begin{aligned} & -\frac{\partial}{\partial R} \left[ \frac{1 + (\partial f / \partial z)^2}{2f (\partial f / \partial R)^2} (R B_z^o)^2 \right] + \frac{\partial}{\partial z} \left[ \frac{\partial f / \partial z}{f \partial f / \partial R} (R B_z^o)^2 \right] \\ & + \frac{1 + (\partial f / \partial z)^2}{2f^2 (\partial f / \partial R)^2} (R B_z^o)^2 = \frac{1}{2f} \frac{\partial}{\partial R} F^2 + f \left( \frac{\partial p}{\partial R} + p \frac{\partial \phi}{\partial R} \right). \end{aligned} \quad (11)$$

The plasma pressure is taken as

$$p = p^o(R)$$

for isobaric change of the state, and as

$$p = p^o(R) \left( \frac{1}{RL} \int_{-L/2}^{L/2} \frac{\partial f^2}{\partial R} dz \right)^{-r}$$

for adiabatic change of the state. The gravitational potential is taken as

$$\phi = \phi^o(f(R, z)),$$

for external gravitation force. In this paper, we do not treat the effect of the pressure and gravitation.

If we introduce the flux function  $\psi$ , defined as

$$\psi = 2\pi \int_0^R B_z^o(R') R' dR',$$

we can rewrite equation (11) as

$$\begin{aligned} & -\frac{\partial}{\partial \psi} \left[ \frac{1 + (\partial f / \partial z)^2}{2f (\partial f / \partial \psi)^2} \right] + \frac{\partial}{\partial z} \left[ \frac{\partial f / \partial z}{f (\partial f / \partial \psi)} \right] \\ & + \frac{1 + (\partial f / \partial z)^2}{2f^2 (\partial f / \partial \psi)^2} = \frac{1}{2f} \frac{\partial}{\partial \psi} F^2 + (2\pi)^2 f \left( \frac{\partial p}{\partial R} + p \frac{\partial \phi}{\partial R} \right), \end{aligned} \quad (12)$$

and equation (10) as,

$$F(R) = \frac{f}{(\partial f / \partial \psi)} \frac{\partial \Theta}{\partial z}.$$

The equation (12) is the same one derived by Zweibel et al. (1985), if we neglect the second term of the right hand side, showing pressure and gravity effect. This equation is a generalization with the effect of the pressure and more useful compared with equation (12), when we consider the field reversal configuration in magnetic loops which is interesting object in solar flare.

The boundary condition is given by

$$f\left(R, \pm \frac{L}{2}\right) = R \quad (13)$$

$$\Theta\left(R, \pm \frac{L}{2}\right) = \pm \frac{\Delta \theta}{2}, \quad (14)$$

at  $z = \pm \frac{L}{2}$  and

$$f(a, z) = a, \quad (15)$$

at  $r = a$ .

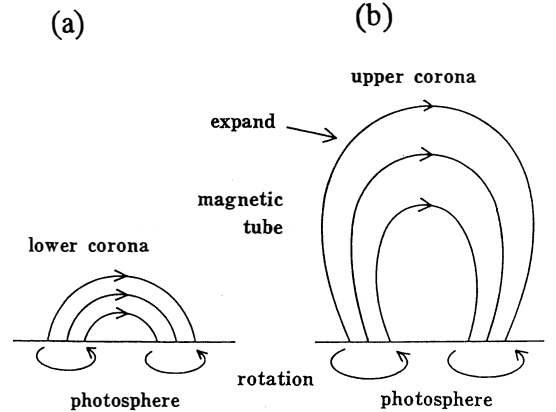


Figure 3. The two types of the solar loop corresponding to (a) the small flare and (b) large flare. The loop of small flare is slim because of the external magnetic field is strong. That of the large flare is barrel shaped because of the weak magnetic field on the upper corona. The difference of the figure of the loop causes the different MHD instability for two types twisted magnetic loops.

The important quantity, so called safety factor  $q$  which characterize the stability criterion of MHD instabilities like kink instability and tearing instability is given as

$$q(r, z) \equiv \frac{2\pi r B_z(r, z)}{L B_\theta(r, z)} = \frac{2\pi}{L(\partial\theta/\partial z)}. \quad (16)$$

According to equation (11) we get

$$q = \frac{f}{(\partial f/\partial R)R} q\left(R, \pm \frac{L}{2}\right). \quad (17)$$

By using equation (16) we find the relation between the rotation angle of the twisted loop and shrink radius  $f$  as

$$\frac{L\Delta\theta}{2\pi} = \frac{1}{q(R, \pm L/2)} \int_{-\frac{L}{2}}^{\frac{L}{2}} \frac{R(\partial f/\partial R)}{f} dz.$$

Therefore we find that

$$q = \frac{2\pi \langle U \rangle}{\Delta\theta(R)U}, \quad (18)$$

where breakdown parameter of uniform shrink is defined as

$$U \equiv \frac{R(\partial f/\partial R)}{f}, \quad (19)$$

and the average of the breakdown parameter  $U$  along the toroidal direction of the loop is given by

$$\langle U \rangle \equiv \frac{1}{L} \int_{-\frac{L}{2}}^{\frac{L}{2}} U dz. \quad (20)$$

As  $f(0, z) = 0$ ,  $\frac{\partial f}{\partial R}(0, z) \neq 0$ , we find that

$$U(0, z) = 1 \quad (21)$$

so the safety factor on the axis is constant,

$$q(0, z) = \frac{2\pi}{\Delta\theta(0)}. \quad (22)$$

It is noted that low  $q$  value region on the axis is not localized.

### §3. Application to the Solar Flare

The magnetic loops associated to the solar flare are divided to two types; the large loop and small one. The observation shows that the small flare is impulsive and has local activity, on the other hand, the large one is gradual and has global activity (Tanaka 1987). The energy of the flare activity is supplied by the rotation motion of the root of the magnetic loop on the photosphere for both types. The reason why the magnetic energy release is different between these two types is that of the figures of the untwisted magnetic loop between two types. The shape of the loop is swelled for the large one as like barrel, on the other hand, is slim for the small one. The barrel shaped magnetic loop is twisted strong near the ends, on the other hand, the slim magnetic loop is twisted strong around the center except on the axis.

The strong twist is described as low  $q$  value. The low  $q$  value region is unstable for MHD instability especially for kink instability (Bateman, 1987). We present the estimation of the  $q$  value for both garrel shaped magnetic loop and slim one. We treat two different types of

magnetic loops on the MHD equilibrium before the twist as shown in figure 4 (c) and (d) corresponding to slim cylindrical loop and barrel shaped one. Therefore we must treat the initial magnetic field as shown in figure 4 (a) and (b) corresponding to the slim magnetic loop and barrel shaped one, respectively.

After the magnetic loop is twisted, the both types of the loop are shrunk from the untwisted loop on the MHD equilibrium (figure 4(c) and (d)). Nevertheless, barrel shaped loop is expand in comparison with the loop of figure 4(b). We try to describe the shrink and expansion of the loop as

$$f = R + c(z)R(R^2 - a^2), \tag{23}$$

where  $c(z)$  is positive for the shrink loop and negative for the expand one like in figure 4 (e) and (f).

We assume that the breakdown parameter of the uniform shrink  $U$  is given by

$$U = 3 - \frac{2}{1 + \frac{cR^2}{1-ca^2}}. \tag{24}$$

For the shrink loop,  $f/a$  at the center is describe as shown in solid line of figure 5 (a) where  $c$  is 0.5, on the other hand  $f/a$  at the ends is describes as broken line where  $c$  is zero with boundary condition (13). For the expand loop,  $f/a$  at the center is describe as shown in solid line of figure 5 (b) where  $c$  is -0.5, at the ends  $c$  is zero too. The average value  $\langle U \rangle$  for the slim cylindrical loop and the barrel shaped one is given as  $c=0.1$  and  $c=-0.1$ , respectively. We further assume that the rotation angle of twisted magnetic loop on the ends is

$$\Delta\theta(R) = (\Delta\theta(O) - \Delta\theta(a)) \left\{ 1 - \left(\frac{R}{a}\right)^4 \right\} + \Delta\theta(a), \tag{25}$$

where power 1 is always 4,  $\Delta\theta(a)/\Delta\theta(o)$  is 0.7.

Figure 5 (c) and (d) show  $q$  profile of two types of the twist loops for the slim magnetic loop and garrel shaped one according to the equation (18). For the slim magnetic loop, the  $q$  value

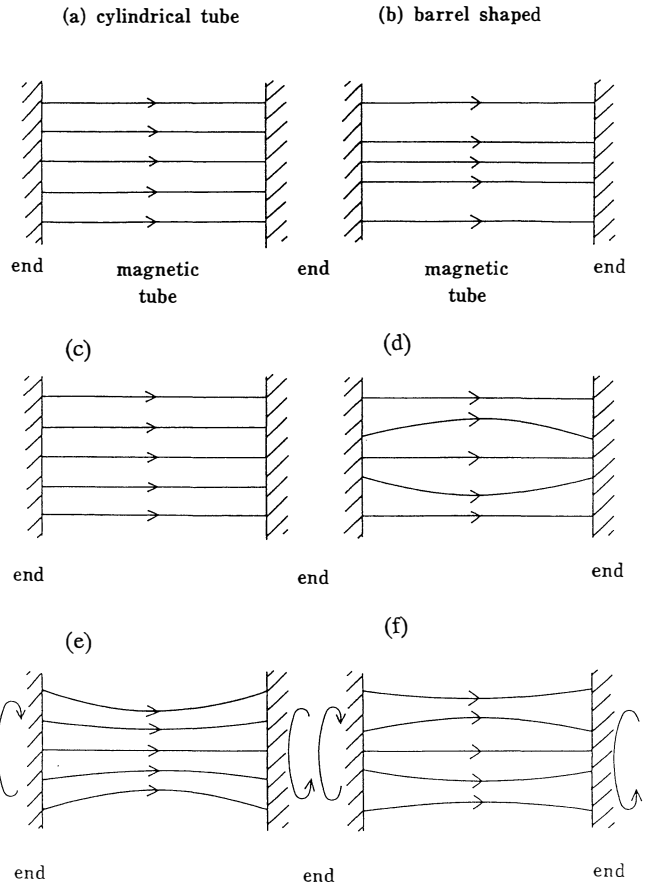


Figure 4. The cylindrical model of the two types of the magnetic loops; right side corresponding to the small flare or slim cylindrical loop and left side to the large flare or barrel shaped loop. (a) and (b) are initial cylindrical loops without MHD equilibrium stage for the analytic method. (c) and (d) are untwisted loops with MHD equilibrium. (e) and (f) are twisted loops with MHD equilibrium.



of the center is smaller than that of the ends. Therefore low  $q$  region is localized around the center of the loop. It is noted that  $q$  value on the axis is larger than that of the edge, so low  $q$  region is ring shaped as shown in figure 6 (a). The MHD instability is caused like ring shaped, then  $H\alpha$  emission and electromagnetic radiation source is expected to be ring shaped. By Abel transformation technic, we may be able to observe the ring shaped structure of the source of electromagnetic wave directly.

For barrel shaped loop,  $q$  value on the center is larger than that of the ends as shown in figure 6(b). The global MHD instability is caused which is observed as the wide magnetic energy release.

Corresponding to the first question, it is noted that the  $q$  value at the axis is given as equation (22). By one more rotation twist,  $q$  value cuts one around the axis and the (internal or external) kink instability is caused at least (Bateman, 1978). For both slim or barrel shaped magnetic loop, after the one rotation twist, kink instability is unstable. The radius of the loop on the root is  $1 \times 10^6$  m,  $1 \times 10^7$  m for small and large one respectively. The rotation velocity is 100m/s. So the time when the kink instability is caused is one day and ten days order for the small and large loop, respectively.

The other thinking exists for the treatment of the MHD instabilities (H. Sugama).

For the barrel shaped magnetic loop, the instabilities is stabled by the strong magnetic shear. On the other hand, the magnetic shear is week of the slim cylindrical loop at the center, therefor the instabilities is easy to be caused on the center of the loop.

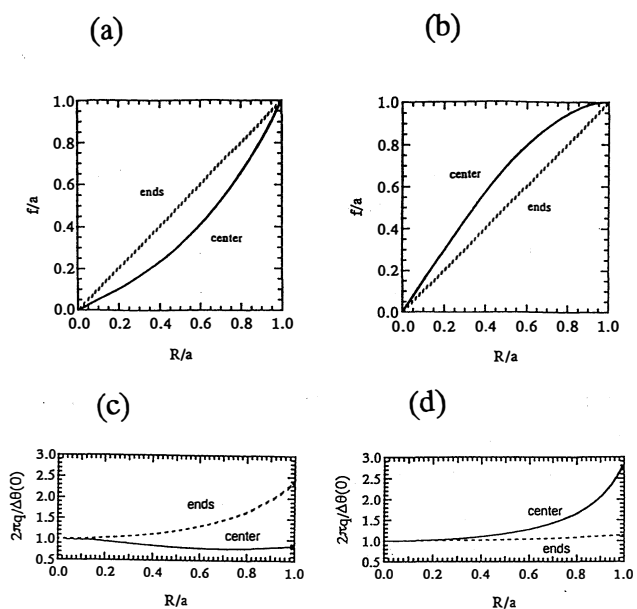


Figure 5. The safety factor  $q$  is presented for slim cylindrical twisted loop (c) and barrel shaped twisted loop (d).

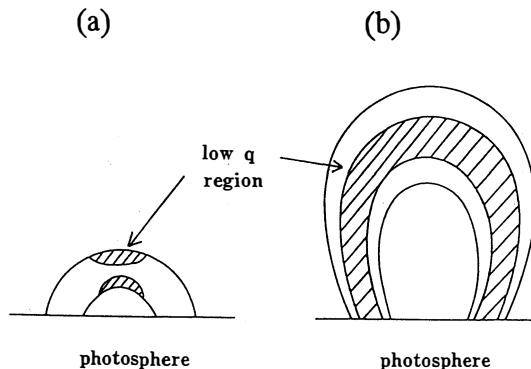


Figure 6. The low  $q$  region is described by shadow. The small flare becomes MHD unstable from the center of the loop, on the other hand large loop is unstable for whole loop. It is noted that the magnetic energy release of the small flare begins from the ring shaped region.

#### §4. Conclusion

We investigated the MHD equilibrium of the line-tied magnetic loop which is twisted at the ends of the magnetic loops for both the slim cylindrical loop and barrel shaped one. New treatment of the equilibrium for the non-force-free magnetic field was given in general, though it is difficult to get the exact explicit solution. The important value  $q$  value which describes the twist of the magnetic loop is evaluated to discuss the linear MHD stability. The barrel shaped loop which may corresponding to the large flare loop is twisted in wide region along the axis. On the other hand, the slim cylindrical loop is twisted strong in the center of the loop. The new prophecy is that the energy release region is localized far from the axis around the center of the magnetic loop in this case.

The exact treatment of the time evolution of the equilibrium and instabilities will be given elsewhere by the three dimensional MHD simulation with semi-implicit method which had been developed for the field reversal pinch fusion devise.

#### Acknowledgement

One of the authors (J.S.) would like to thank a Grant-in-Aid for Scientific Research from the Ministry of Education.

#### References

- Bateman, G., 1978, 'MHD Instabilities', (MIT Press)  
Foote, B. J., Craig, I. J. 1990, Ap. J., **350**, 437  
Mikic, Z., Schnack, D. D., 1990, Ap. J., **361**, 690  
Parker, E. N., 1979, 'Cosmical Magnetic Fields', (Clarendon Press)  
Steinolfson, R. S., Tajima, T., 1987, Ap. J., **322**, 503  
Strauss, H. R., 1990, J. Geophys. Research **95**, 17, 145  
Sugama, H., private communication (1991)  
Svestka Z., 1976, 'Solar Flares', (D. Reidel Publishing Company)  
Tanaka, K., 1987, Publ. Astron. Soc. Japan **39**, 1  
Velli, M., Hood, A. W. 1990a, Ap. J., **350**, 419  
Velli, M., Einaudi, G., Hood, A. W. 1990b, Ap. J., **350**, 428  
Zweibel, E. G., Boozer, A. H., 1985, Ap. J., **295**, 642  
Zeidman, E. G. Tajima, T., 1989, Ap. J., **338**, 1139

# TRANSIENT THERMAL STRESSES IN AN INFINITE CLAD SLAB SUBJECTED TO $\gamma$ -RAY HEATING

Takahito GOSHIMA

## Introduction

Clad materials are often used in many pressure vessels of nuclear reactors. Heat is generated in that pressure vessels by absorption of  $\gamma$ -rays which emanate from the core of the reactor. Design of the reactor pressure vessels requires the analysis of the temperature and thermal stresses due to  $\gamma$ -ray radiation. Considerable investigations have been performed on such problems. The thermal stresses in a hollow circular cylinder due to internal heat generation were considered by Kraus et al.<sup>(1)</sup>, Weil<sup>(2)</sup> and Schmidt et al.<sup>(3)</sup>. The transient thermal stresses in a slab due to internal heat generation were analyzed by Goshima et al.<sup>(4)</sup>, Singh et al.<sup>(5)-(8)</sup> and Thomas et al.<sup>(9)</sup>. However, all these investigations have dealt with the uniform materials. The investigation for a clad material due to  $\gamma$ -ray radiation has been little given in spite of the availability for the nuclear reactor design.

In the present paper, we consider an infinite clad slab subjected to transient internal heat generation decaying exponentially along the slab thickness due to  $\gamma$ -ray radiation on a clad surface, and cooled by convection on both surfaces. The transient temperature and thermal stresses induced in that clad slab are analyzed by making use of Laplace transform and using the Green's function which is the solution for the plane heat source. In the present analysis, it is assumed that the inertia terms in the equilibrium equations are omitted and the properties of the material are independent of temperature. Numerical calculations of the temperature and thermal stress distributions are carried out for the case of the stainless-carbon-steel clad material. The influence of the absorption coefficient, the Biot number and the clad material thickness on the results are considered.

## 1. Temperature analysis

Consider an infinite clad slab subjected to internal heat generation due to  $\gamma$ -ray radiation and cooled by convection. It is assumed that the strength of  $\gamma$ -ray radiation is constant over the surface of the plate. Therefore, the present analysis is dealt with as two-dimensional problem. Fig. 1 show the geometry and coordinate system for this problem. The base material and the clad material of the clad slab are represented by subscript  $j=1$  and  $2$  respectively. In the present analysis, the following dimensionless parameters and notations are used.

$$\xi = z/h, \quad \zeta = b/h, \quad \eta = a/h, \quad \gamma_j = \mu_j h, \quad \tau = \kappa_1 t/h^2$$

$$B_1 = H_1 h/K_1, \quad B_2 = H_2 h/K_2, \quad \kappa^2 = \kappa_1/\kappa_2, \quad K = K_1/K_2$$

$$T^* = hQ_0/K_1$$

where the definitions of symbols are shown in Nomenclature.

Consider the internal heat generation  $Q_j(\xi, \tau)$  due to  $\gamma$ -ray heating, which is represented by

$$Q_j(\xi, \tau) = Q_0 f_j(\xi) H(\tau) \quad (1)$$

where  $H(\tau)$  is the Heaviside step function and  $f_j(\xi)$  is the distribution of internal heat generation.

Supposing that the clad slab is at initial uniform temperature  $T_j=0$  and is cooled by convection on it's surface, the initial and the boundary conditions are given as

$$T_j = 0 \quad (j=1, 2) \quad \text{at} \quad \tau = 0 \quad (2)$$

$$\frac{\partial T_1}{\partial \xi} = -B_1 T_1 \quad \text{on} \quad \xi = 1 \quad (3)$$

$$\frac{\partial T_2}{\partial \xi} = B_2 T_2 \quad \text{on} \quad \xi = 0 \quad (4)$$

$$T_1 = T_2 \quad \text{at} \quad \xi = \xi \quad (5)$$

$$K \frac{\partial T_1}{\partial \xi} = \frac{\partial T_2}{\partial \xi} \quad \text{at} \quad \xi = \xi \quad (6)$$

We first consider the temperature field  $T_j^i$  due to the plane heat source on  $\xi = \eta$  as shown in fig. 1 with the same initial and boundary conditions as (2)-(6). In this case,  $Q(\xi, \tau)$  represents the heat source per unit time per unit area, and  $f_j(\xi)$  can be expressed as

$$f_j(\xi) = \delta(\xi - \eta)/h \quad (7)$$

where  $\delta(\xi - \eta)$  is the Dirac's delta function. Then, the Fourier's heat conduction equation is

$$\frac{\partial^2 T_j^i}{\partial \xi^2} = \delta \kappa_j \frac{\partial T_j^i}{\partial \tau} - \delta_{kj} \delta_{ij} T^* \delta(\xi - \eta) H(\tau) \quad (8)$$

where

$$\delta \kappa^j = \begin{cases} 1, & j=1 \\ \kappa^2, & j=2 \end{cases}$$

$$\delta_{kj} = \begin{cases} 1, & j=1 \\ K, & j=2 \end{cases}$$

$$i = \begin{cases} 1, & \xi \leq \eta \leq 1 \\ 2, & 0 \leq \eta \leq \xi \end{cases}$$

and  $\delta_{ij}$  is Kronecker delta ( $\delta_{ij}=1$  for  $i=j$ ,  $\delta_{ij}=0$  for  $i \neq j$ ). Proceeding in a manner analogous to previous paper<sup>(4)</sup>, the solution of (8) (Green's function), which satisfy the conditions (2)-(6), can be obtained as follows :

$$T_{ij}^1 = 2 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(1 - e^{-\kappa_n^2 \tau})}{\kappa_n g'(\kappa_n)} G_{ij}^1(\eta) F_{ij}^1(\xi) \quad (9)$$

where

$$G_{11}^1(\eta) = \begin{cases} KV_1^c(x_n) \cos((\eta - \xi)x_n) + \kappa V_1^s(x_n) \sin((\eta - \xi)x_n), & \xi > \eta \\ (B_1/x_n) \sin((\eta - 1)x_n) - \cos((\eta - 1)x_n), & \xi < \eta \end{cases} \quad (10)$$

$$G_{12}^1(\eta) = K \{ (B_1/x_n) \sin((\eta - 1)x_n) - \cos((\eta - 1)x_n) \} \quad (11)$$

$$G_{21}^2(\eta) = K \{ \cos(\kappa \eta x_n) + \frac{B_2}{\kappa x_n} \sin(\kappa \eta x_n) \} \quad (12)$$

$$G_{22}^2(\eta) = \begin{cases} (K/\kappa) V_2^s(x_n) \sin((\eta - \xi)\kappa x_n) - V_2^c(x_n) \cos((\eta - \xi)\kappa x_n), & \xi < \eta \\ \cos(\kappa \eta x_n) + B_2/(\kappa x_n) \sin(\kappa \eta x_n), & \xi > \eta \end{cases} \quad (13)$$

$$F_{11}^1(\xi) = \begin{cases} (B_1/x_n) \sin((\xi - 1)x_n) - \cos((\xi - 1)x_n), & \xi < \eta \\ KV_1^c(x_n) \cos((\xi - \xi)x_n) + \kappa V_1^s(x_n) \sin((\xi - \xi)x_n), & \xi > \eta \end{cases} \quad (14)$$

$$F_{12}^1(\xi) = \cos(\kappa \xi x_n) + \frac{B_2}{\kappa x_n} \sin(\kappa \xi x_n) \quad (15)$$

$$F_{21}^2(\xi) = \frac{B_1}{x_n} \sin((\xi - 1)x_n) - \cos((\xi - 1)x_n) \quad (16)$$

$$F_{22}^2(\xi) = \begin{cases} \cos(\kappa \xi x_n) + B_2/(\kappa x_n) \sin(\kappa \xi x_n), & \xi < \eta \\ (K/\kappa) V_2^s(x_n) \sin((\xi - \xi)\kappa x_n) - V_2^c(x_n) \cos((\xi - \xi)\kappa x_n), & \xi > \eta \end{cases} \quad (17)$$

$$\left. \begin{aligned} V_1^c(x_n) &= \cos(\kappa \xi x_n) + \frac{B_2}{\kappa x_n} \sin(\kappa \xi x_n) \\ V_1^s(x_n) &= \frac{B_2}{\kappa x_n} \cos(\kappa \xi x_n) - \sin(\kappa \xi x_n) \\ V_2^c(x_n) &= K \cos((\xi - 1)x_n) - \frac{KB_1}{x_n} \sin((\xi - 1)x_n) \\ V_2^s(x_n) &= K \sin((\xi - 1)x_n) + \frac{KB_1}{x_n} \cos((\xi - 1)x_n) \end{aligned} \right\} \quad (18)$$

and  $x_n$  are the positive roots of  $g(x_n)=0$

$$g(x) = \{ (KB_1 + B_2) \cos(\kappa \xi x) + (\frac{KB_1 B_2}{\kappa x} - \kappa x) \sin(\kappa \xi x) \}$$

五嶋：ガンマ線加熱を受けるクラッド無限板に生ずる非定常熱応力

$$\begin{aligned} & \times \cos((\xi-1)x) + \left\{ (Kx - \frac{B_1 B_2}{x}) \cos(\kappa \xi x) + \left( \frac{KB_2}{\kappa} + B_1 x \right) \right. \\ & \left. \times \sin(\kappa \xi x) \right\} \sin((\xi-1)x) \end{aligned} \quad (19)$$

$$g'(x) = \frac{dg(x)}{dx}$$

Thus we have gotten the Green's function  $T_j^1$  satisfying eq. (8). Therefore, the temperature solution  $T_j$  due to the arbitrary internal heat generation (1) with the conditions (2)–(6) can be obtained by integrating as

$$\frac{T_j}{T^*} = \int_0^\xi T_j^2 f_j(\eta) d\eta + \int_\xi^1 T_j^1 f_j(\eta) d\eta \quad (j=1, 2) \quad (20)$$

Especially, in case of  $\gamma$ -ray radiation, the heat generation distribution  $f_j(\eta)$  is represented as

$$f_j(\xi) = R(\gamma_1, \gamma_2) e^{-\gamma \xi} \quad (21)$$

Assuming that the whole heat generation per unit time is equal to the plane heat generation per unit time,  $R(\gamma_1, \gamma_2)$  must be given by,

$$R(\gamma_1, \gamma_2) = \gamma_1 \gamma_2 / [\gamma_1 (1 - e^{-\gamma \xi}) + \gamma_2 (e^{-\gamma \xi} - e^{-\gamma})] \quad (22)$$

Substituting eqs. (21) and (9) into eq. (20), we can get the solution of the temperature  $T_j$  due to  $\gamma$ -ray heating as

$$\frac{T_j}{T^*} = 2R(\gamma^1, \gamma^2) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(1 - e^{-\kappa_n^2 \tau})}{\kappa_n g'(\kappa_n)} \sum_{i=1}^2 \{F_j^i(\xi) W_j^i(\xi)\} \quad (j=1, 2) \quad (23)$$

$$W_j^1(\xi) = \int_\xi^1 G_j^1(\eta) e^{-\gamma \eta} d\eta \quad (j=1, 2) \quad (24)$$

$$W_j^2(\xi) = \int_0^\xi G_j^2(\eta) e^{-\gamma \eta} d\eta$$

## 2. Stress analysis

In the clad slab, the thermal stresses are caused not only by the temperature distribution but also by interactive restraining in construction between clad and base materials. Denoting the interacting force and bending moment per unit length  $N_x$  and  $M_j$  respectively as fig. 2, the thermal stressen caused in the clad slab are given as<sup>(10)</sup>

$$\begin{aligned} \frac{1 - \nu_1}{E_1 \alpha_1 T^*} \sigma_x = & -\frac{N_x}{1 - \xi} + \frac{12M_1}{(1 - \xi)^3} \left( \xi - \frac{1 + \xi}{2} \right) + I_1^n \\ & + \frac{2}{1 - \xi} \left( \xi - \frac{1 + \xi}{2} \right) I_1^m - \frac{T_1}{T^*}, \quad (\xi \leq \xi \leq 1) \end{aligned} \quad (25)$$

$$\frac{1-\nu_2}{E_2\alpha_2 T^*} \sigma_x = \frac{N_x}{\xi} + \frac{12M_2}{\xi^3} \left(\xi - \frac{\xi}{2}\right) + I_1^n + \frac{2}{\xi} \left(\xi - \frac{\xi}{2}\right) I_2^m - \frac{T_2}{T^*}, \quad (0 \leq \xi \leq \xi) \quad (26)$$

where

$$\begin{aligned} I_1^n &= \frac{1}{1-\xi} \int_{\xi}^1 \frac{T_1}{T^*} d\xi \\ I_2^n &= \frac{1}{\xi} \int_0^{\xi} \frac{T_2}{T^*} d\xi \quad (27) \\ I_1^m &= \frac{6}{(1-\xi)^2} \int_{\xi}^1 \frac{T_1}{T^*} \left(\xi - \frac{1+\xi}{2}\right) d\xi \\ I_2^m &= \frac{6}{\xi^2} \int_0^{\xi} \frac{T_2}{T^*} \left(\xi - \frac{\xi}{2}\right) d\xi \end{aligned}$$

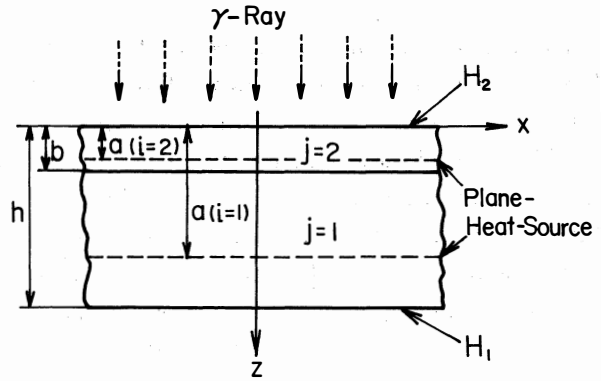


Fig. 1. Geometry and coordinate system

Considering the clad slab free from external force, the equation of equilibrium is

$$M_1 + M_2 - \frac{h}{2} N_x = 0 \quad (28)$$

The continuous conditions on the splicing surface, in the x-direction strain and in the z-direction displacement, are shown as

$$\begin{aligned} -\frac{(1-\nu_1)}{E_1} \left\{ \frac{N_x}{1-\xi} + \frac{6M_1}{(1-\xi)^2} \right\} + \alpha_1 (I_1^n - I_1^m) \\ = \frac{(1-\nu_2)}{E_2} \left( \frac{N_x}{\xi} + \frac{6M_2}{\xi^2} \right) + \alpha_2 (I_2^n + I_2^m) \end{aligned} \quad (29)$$

$$\frac{2\alpha_1}{1-\xi} I_1^m + \frac{12(1-\nu_1)}{(1-\xi)^3 E_1} M_1 = \frac{2\alpha_2}{\xi} I_2^m + \frac{12(1-\nu_2)}{\xi^3 E_2} M_2 \quad (30)$$

$N_x$ ,  $M_1$ ,  $M_2$  in eqs. (25) and (26) are easily determined by eqs. (28)–(30).

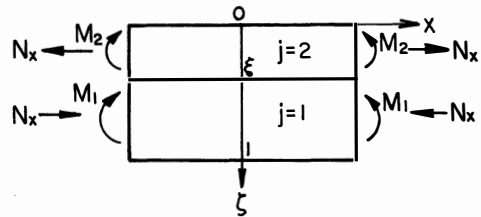


Fig. 2. Interacting force and bending moment

### 3. Numerical calculations

Numerical calculations are carried out for the case of the stainless-carbon-steel clad material. The material constants are shown in table 1. We assumed that the absorption coefficients of  $\gamma$ -ray energy are in the relation of  $\mu_1 = \mu_2 = \mu$  or  $\gamma_1 = \gamma_2 = \gamma$ .

Figs. 3 and 4 show the temperature and stress distributions through slab thickness for various values of dimensionless time  $\tau$ , with  $\gamma=10$ ,  $B_1=0$ ,  $B_2=10$  and  $\xi=0.2$ . When  $\tau \leq 0.5$  the maximum tensile stress occurs on the splicing surface in the base material ( $\zeta = \xi^{+0}$ ). However, when  $\tau > 0.5$  the tensile stress show the maximum value at the surface of the clad material ( $\zeta=0$ ) and the maximum compressive stress occurs on the splicing surface in the clad material ( $\zeta = \xi^{-0}$ ).

Figs. 5 and 6 show the effects of the clad surface convective cooling on the temperature and stress distributions in the case of  $B_1=0$ ,  $\gamma=10$ ,  $\tau=0.1$  and  $\xi=0.2$ . When at least  $B_2 \leq 10$  the maximum tensile stress occurs on the splicing surface in the base material ( $\zeta = \xi^{+0}$ ), but when  $B_2 = \infty$  the tensile stress show the maximum value at the surface of the clad material ( $\zeta=0$ ). While, the maximum compressive stress always occurs in the clad material ( $0 \leq \zeta \leq \xi$ ). Fig. 7 shows the stress variations at the clad surface ( $\zeta=0$ ) for various values of  $B_2$  with  $B_1=0$ ,  $\gamma=10$ ,  $\xi=0.2$ . It can be seen that the steady states are reached rapidly with the increase of  $B_2$ . For example, when  $B_2 = \infty$  the steady state is reached at  $\tau > 3$ .

Figs. 8 and 9 show the temperature and stress distributions for various values of dimensionless  $\gamma$ -ray absorption coefficient  $\gamma$ , with  $B_1=0$ ,  $B_2=10$ ,  $\tau=0.1$  and  $\xi=0.2$ . When  $\gamma \geq 5$  the maximum tensile stress occurs on the splicing surface in the base material ( $\zeta = \xi^{+0}$ ). However, when  $\gamma \leq 1$  the maximum tensile stress occurs at the clad surface ( $\zeta=0$ ) and the maximum compressive stress occurs on the splicing surface in the clad material ( $\zeta = \xi^{-0}$ ). Fig.10 shows the stress variations at the clad surface ( $\zeta=0$ ) for various values of  $\gamma$  with  $B_1=0$ ,  $B_2=10$  and  $\xi=0.2$ . It can be seen that when  $\tau < 10$  the steady states are reached approximately independently of the value of  $\gamma$ .

Finally, figs. 11-14 show the effects of the clad thickness on the temperature and stress distributions for two cases of  $\tau=0.1$  and  $\infty$ , with  $B_1=0$ ,  $B_2=10$ ,  $\gamma=10$ . For  $\tau=0.1$  (fig. 12), when  $\xi \leq 0.1$  the maximum tensile stress occurs inside of the base material ( $\zeta \approx 0.5$ ), but when  $\xi \geq 0.2$  the maximum tensile stress occurs on the splicing surface in the base material ( $\zeta = \xi^{+0}$ ). While, for  $\tau = \infty$  (fig. 14), when  $\xi \leq 0.05$  the maximum tensile stress occurs on the splicing surface in the base material ( $\zeta = \xi^{+0}$ ), but when  $\xi \geq 0.1$  the maximum tensile stress occurs at the clad surface ( $\zeta=0$ ).



Table 1. Material constants of clad slab

	clad material (j = 2) stainless-steel	base material (j = 1) carbon-steel
$\alpha_j$	$17.9 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$	$12.2 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$
$E_j$	193 GPa	207 GPa
$K_j$	16.3 W/(mK)	53.4 W/(mK)
$\kappa_j$	$4.4 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$	$14.7 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$
$\nu_j$	0.3	0.3

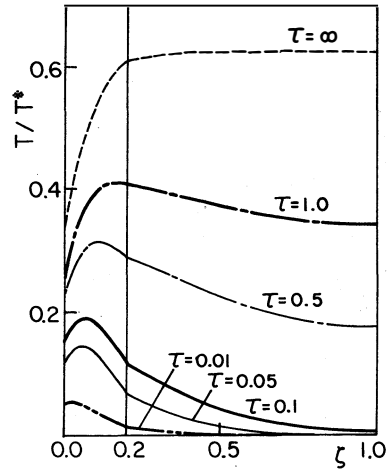


Fig. 3. Temperature distributions for various values of dimensionless time  $\tau$  for the case  $\gamma=10$ ,  $B_1=0$ ,  $B_2=10$  and  $\xi=0.2$ .

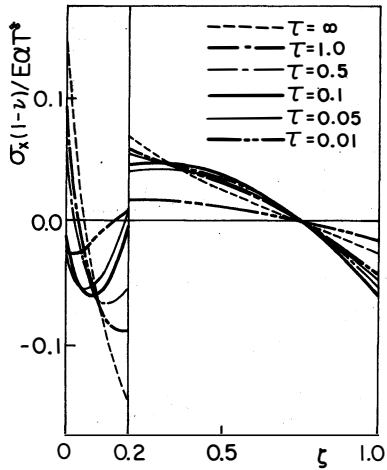


Fig. 4. Thermal stress distributions for various values of dimensionless time  $\tau$  for the case of  $\gamma=10$ ,  $B_1=0$ ,  $B_2=10$  and  $\xi=0.2$ .

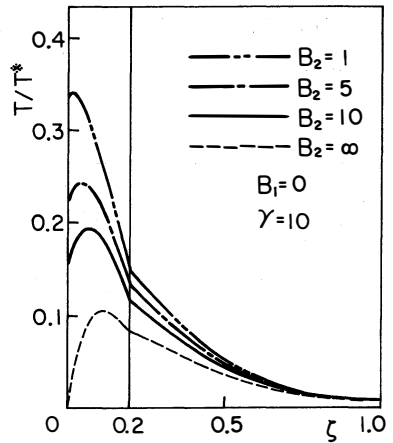


Fig. 5. Temperature distributions showing effect of the Biot number  $B_2$  for the case of  $\gamma=10$ ,  $B_1=0$ ,  $\tau=0.1$  and  $\xi=0.2$ .

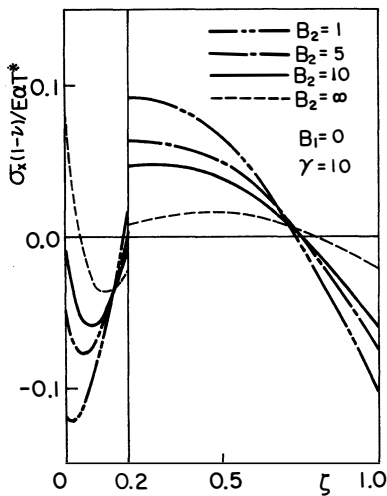


Fig. 6. Thermal stress distributions showing effect of the Biot number  $B_2$  for the case of  $\gamma=10$ ,  $B_1=0$ ,  $\tau=0.1$  and  $\xi=0.2$ .

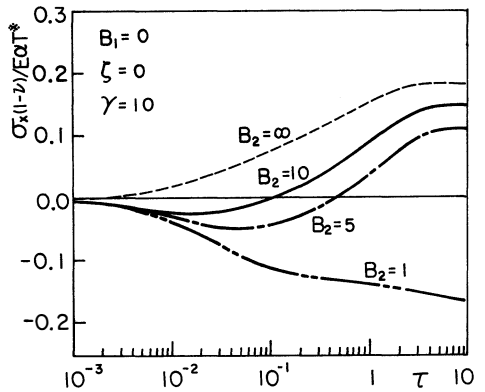


Fig. 7. Thermal stress variations at the clad surface for various values of the Biot number  $B_2$  with  $\gamma=10$ ,  $B_2=0$  and  $\xi=0.2$ .

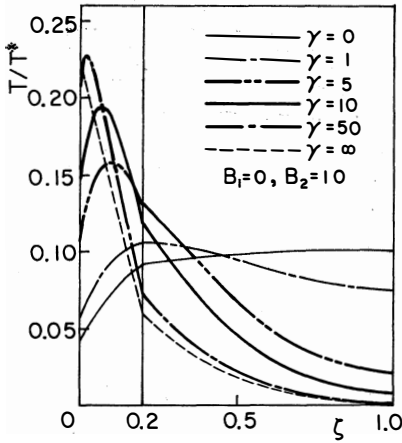


Fig. 8. Temperature distributions showing effect of the dimensionless absorption coefficient  $\gamma$  for the case of  $B_1=0$ ,  $B_2=10$ ,  $\tau=0.1$  and  $\xi=0.2$ .

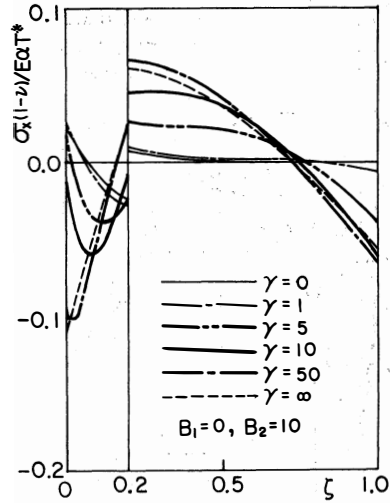


Fig. 9. Thermal stress distributions showing effect of the dimensionless absorption coefficient  $\gamma$  for the case of  $B_1=0$ ,  $B_2=10$ ,  $\tau=0.1$  and  $\xi=0.2$ .

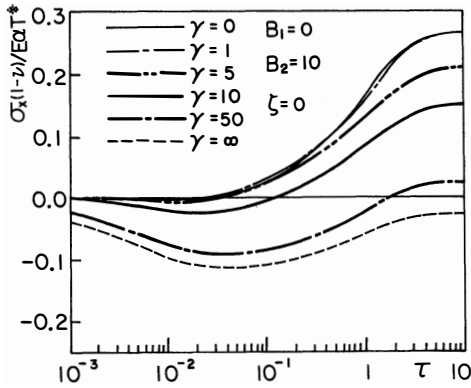


Fig. 10. Thermal stress variations at the clad surface for various values of the dimensionless absorption coefficient  $\gamma$  with  $B_1=0$ ,  $B_2=10$  and  $\xi=0.2$ .

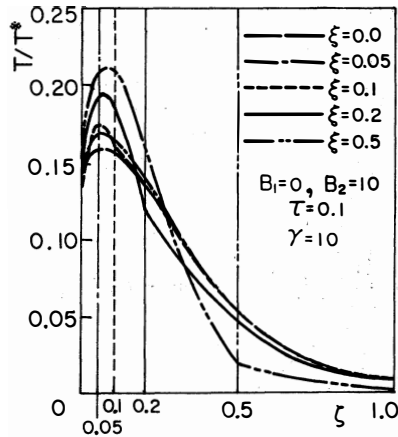


Fig. 11. Temperature distributions showing effect of the clad thickness  $\xi$  for the case of  $\tau=0.1$  with  $B_1=0$ ,  $B_2=10$  and  $\gamma=10$ .

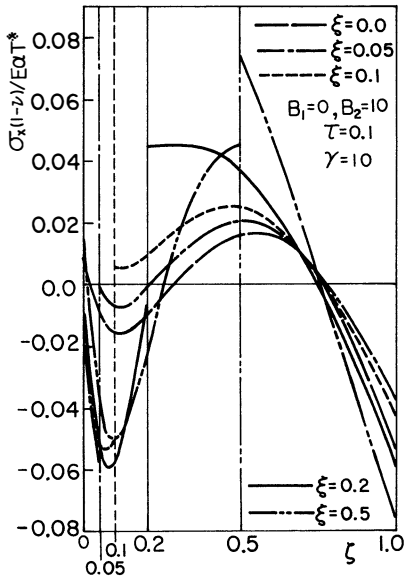


Fig. 12. Thermal stress distributions showing effect of the clad thickness  $\xi$  for the case of  $\tau=0.1$  with  $B_1=0, B_2=10$  and  $\gamma=10$ .

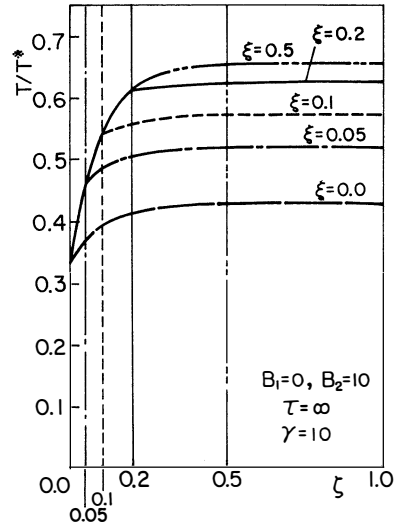


Fig. 13. Temperature distributions showing effect of the clad thickness  $\xi$  for the case of  $\tau=\infty$  with  $B_1=0, B_2=10$  and  $\gamma=10$ .

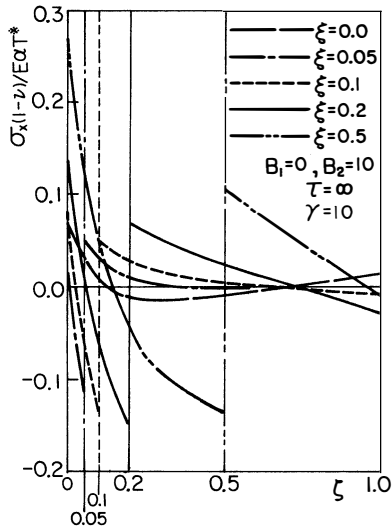


Fig. 14. Thermal stress distributions showing effect of the clad thickness  $\xi$  for the case of  $\tau=\infty$  with  $B_1=0, B_2=10$  and  $\gamma=10$ .

## Nomenclature

$T_j$	= temperature
$\sigma_x$	= thermal stress
$h$	= slab thickness
$b$	= clad thickness
$(x, z)$	= cartesian coordinates (fig. 1)
$a$	= location of plane heat source (fig. 1)
$t$	= time
$\mu_j$	= absorption coefficient for $\gamma$ -ray energy
$\alpha_j$	= coefficient of thermal expansion
$E_j$	= Young's modulus
$K_j$	= thermal conductivity
$\kappa_j$	= thermal diffusivity
$\nu_j$	= Poisson's ratio
$H_j$	= coefficient of heat transfer at both surfaces
$Q_0$	= heat source density per unit time per unit volume
$\xi$	= dimensionless depth ( $z/h$ )
$\xi$	= dimensionless clad thickness ( $b/h$ )
$\eta$	= dimensionless location of plane heat source ( $a/h$ )
$\tau$	= dimensionless time (Fourier number)
$B_j$	= Biot number at both surfaces
$\gamma_j$	= dimensionless absorption coefficient of $\gamma$ -ray ( $\mu_j h$ )
$\kappa^2$	= ratio of thermal diffusivity ( $\kappa^2 = \kappa_1 / \kappa_2$ )
$K$	= ratio of thermal conductivity ( $K = K_1 / K_2$ )
$j$	= 1(base material), 2(clad material)

## Reference

- (1) H. Kraus and G. Sonnemann : *Trans. ASME J. Eng. for Power*, **81**, 449(1959)
- (2) N.A. Weil : *Trans. ASME J. Eng. for industry*, **84**, 35(1962)
- (3) J.E. Schmidt and G. Sonnemann : *Trans. ASME J. Heat Transfer*, **82**, 273(1960)
- (4) T. Goshima, T. Koizumi and I. Nakahara : *Nuclear Eng. Design*, **31**, 77(1974)
- (5) J.P. Singh, J. R. Thomas Jr. and D. P. H. Hasselman : *J. Thermal Stresses*, **3**, 341(1980)
- (6) J.P. Singh, J.R. Thomas Jr. and D.P.H. Hasselman : *J. Thermal Stresses*, **6**, 93(1983)
- (7) J.P. Singh, J.R. Thomas Jr. and D.P.H. Hasselman : *J. Thermal Stresses*, **6**, 355(1983)
- (8) J.P. Singh, J.I. Frankel, J.R. Thomas Jr. and D.P.H. Hasselman : *J. Thermal Stresses*, **6**, 25(1983)
- (9) J.R. Thomas Jr., J.P. Singh and D. P.H. Hasselman : *J. Thermal Stresses*, **5**, 247(1982)
- (10) R.B. Hetnarski, *Thermal Stresses I*, P. 23, North-Holland, amsterdam, (1977)

# TRANSIENT THERMAL STRESSES IN AN INFINITE CLAD SLAB SUBJECTED TO $\gamma$ -RAY HEATING

Takahito GOSHIMA

Transient temperature and thermal stresses distributions arising in an infinite clad slab subjected to internal heat generation decaying exponentially along the thickness due to  $\gamma$ -ray radiation are analyzed with the thermal condition of cooling by convection on both surfaces. Numerical calculations of the transient temperature and thermal stress distributions are carried out for the case of the stainless-carbon-steel clad material. The influence of the absorption coefficient, the Biot number and the clad thickness on the results are considered.

〔英文和訳〕

## ガンマ線加熱を受けるクラッド 無限板に生ずる非定常熱応力

五 嶋 孝 仁

無限に広いクラッド厚板が、 $\gamma$ 線放射により板厚方向に指数関数状に減衰する内部熱発生によって加熱されるとき、生ずる非定常温度場と非定常熱応力分布を、両表面が熱伝達によって冷却されているという熱的条件のもとに解析した。とくにステンレス-炭素鋼のクラッド材について、非定常温度と非定常熱応力分布の数値計算を行ない、吸収係数やビオ数及びクラッド厚さが結果に及ぼす影響を検討した。

# 無隔膜型亜鉛-臭素二次電池に関する研究

## —電池性能へ及ぼすスルファミン酸塩およびデンプン添加の影響—

蓮覚寺聖一, 小川 範雅, 中村 優子,  
井上 正美, 西部 慶一

### 結 言

電力需要は年々増加しているが、深夜における電力需要は昼間のピーク時に比べ少なく、発電出力の調整が比較的困難な原子力発電所や大型火力発電所などでは、深夜の余剰電力を水力発電所に送り返し、揚水発電により貯蔵して昼間のピーク時にそなえている。しかし、この方法では送電ロスを含めてエネルギー損失が大きく、また、ダムの上立地場所も限られ、自然環境保護の面からも増設は困難である。そこで、これに代わるロードレベリング機能を持つ消費地近郊立地型、大型・大容量の二次電池システムが要求されている。このシステムの開発によって原子力、火力および水力発電所などでは発電出力を調整することなく効率のよい運転ができる。また、消費地に近い場所での電力貯蔵は揚水発電による貯蔵と比べて送電ロスを伴わないなど、省エネルギー技術開発の一環として積極的に研究開発が行われてきた。

近年、このような機能を持つ二次電池システムとして、電解液循環型の亜鉛-臭素二次電池が研究開発されている<sup>1)</sup>。しかし、この型の電池は隔膜を使用するため内部抵抗が高くなるうえ電解液を循環させるポンプを必要とし電力損失を招く。また、大型電池では保守管理が難しくなるほど不利な点が多い。そこで、これらの欠点をともなわない無隔膜の亜鉛-臭素二次電池の可能性について検討してきた<sup>2)</sup>。その結果、エネルギー効率が75%と高く得られることが判明したが<sup>3)</sup>充-放電サイクル回数(電池寿命)が短いという欠点があり、その主要原因の一つは充電時に生成する亜鉛デンドライトが電極から脱落したり、対極と短絡することにある。本研究では亜鉛デンドライト析出の抑制にスルファミン酸ナトリウムとデンプンを電解液に添加し、その効果について検討した。また、工業的観点から白金以外の正極材料についても検討した。

## 1. 実験方法

### 1.1 電池

円筒状ガラスセル(直径5.2cm, 高さ6.5cm)の下方に円形状の正極を配置し、その上方に正極と平行になるようにし、しんちゅう製の円柱形負極を配置して電池を組み立てた(Fig. 1)。正極には直径5.0cm、(見かけ表面積58.6cm<sup>2</sup>)の穴あきPt板を使用し、負極には直径0.7~3.0cmのしんちゅう製電極を使用した。負極は下部断面(有効電深面)を残して上部および側面をエポキシ樹脂(Ciba-Geigy, アラルダイトスタンダード)で絶縁し、電極面を600番エメリーで研磨後、アルカリ煮沸洗浄、酸洗浄した後、蒸留水で洗って直ちに使用した。電極間距離は2.0cm(正極とセルボトムとの距離1.0~2.5cm)とし充電特性へ及ぼす影響を求めた。

電解液は特級試薬の臭化亜鉛を2回蒸留水に溶解し、臭化亜鉛濃度1.0M(moldm<sup>-3</sup>)とした。電池

の電解液量は  $0.1\text{dm}^3$  とし、 $25^\circ\text{C}$  恒温槽中で充電特性を求めた。亜鉛析出電流効率 ( $C.E_c$ ) は、充電前後の負極重量の差から、臭素生成電流効率 ( $C.E_b$ ) は、生成した臭素にヨウ化カリウムを作用させて、チオ硫酸ナトリウムで滴定して求めた。

### 1.2 充電実験

充電は直流電流電源 (Y.E.W., Type 2854; HEWLETT. P., 6113A) を用いて行い、電圧、電流はそれぞれ精密級直流電圧記録計 (Y.E.W., Type 3047), 精密級直流電流計 (HEWLETT. P., 3466A) により測定した。充電特性は臭素生成電流効率 ( $C.E_b$ )、亜鉛析出電流効率 ( $C.E_c$ )、平均充電電圧 ( $\overline{V_c}$ )、単位電力析出量 ( $E_{Wh}$ ) により評価した。

### 1.3 酸素過電圧, 隔極分極測定実験

充電時の各種正極材料の正極電位 ( $E^+$ ) を精密級ポテンシオスタット (NIKKO K., NPOT-2501), 精密級直流電圧記録計 (Y.E.W., Type 3047), 精密級直流電流計 (HEWLETT. P., 3466A) を使用して、飽和カロメル電極基準で定常状態法により測定した。

### 1.4 負極表面の観察

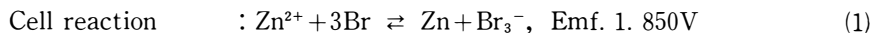
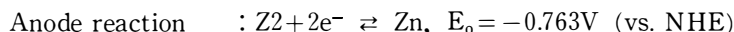
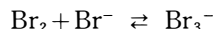
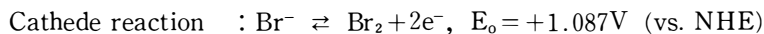
亜鉛の析出状態およびペンドライト成長状態を走査型電子顕微鏡 (ABT 社製55型) により観察し、充電電流密度や電解液組成による影響を調べた。

## 2. 実験結果

### 2.1 充電電気量の充電効率へ及ぼす影響

電池の充-放電時の反応を以下に示す。

充電時, (1)式の反応以外に(2)式の副反応が起こり、充電効率を低下させる。



一定負極電流密度  $3\text{Adm}^{-2}$  で充電電気量を  $1 \sim 20\text{Ahdm}^{-3}$  と変化させ、充電電気量が電流効率に及ぼす影響を求めた (Fig. 2)。正極、負極効率ともに充電電気量が  $5\text{Ahdm}^{-3}$  を越えると低下し始める。

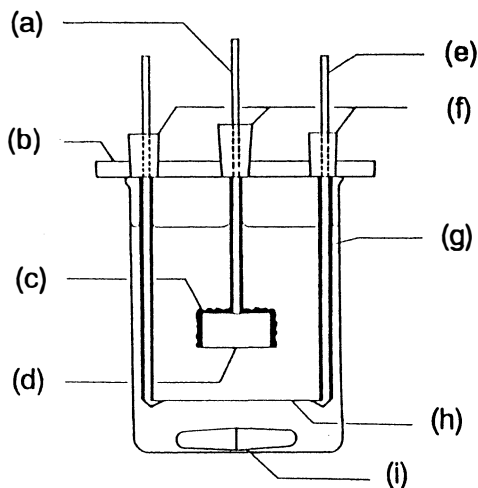


Fig. 1 Schematic diagram of test cell : (a) Cu lead, (b) acrylic resin plate, (c) epoxy resin coating, (d) negative electrode (brass rod), (e) Pt lead, (f) silicone stopper, (g) tetrafluoro carbon tube, (h) positive electrode (circular Pt plate), (i) magnetic stirrer.



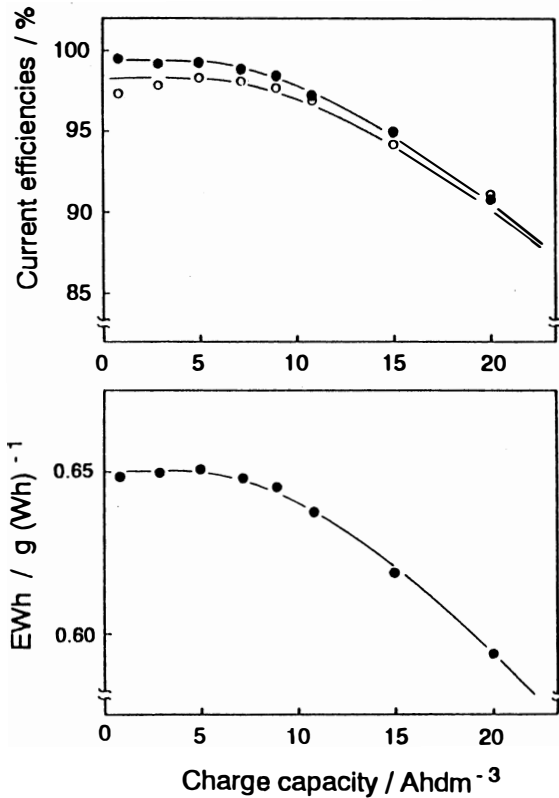


Fig. 2 Current efficiencies for production of bromine,  $CEc^+$ , or zinc,  $CEc^-$ , and zinc produced per Wh,  $EWh/g(Wh)^{-1}$ , as a function of charge capacity/ $Ahdm^{-3}$ .  
 ● : nefative electrode, ○ : positive electrode

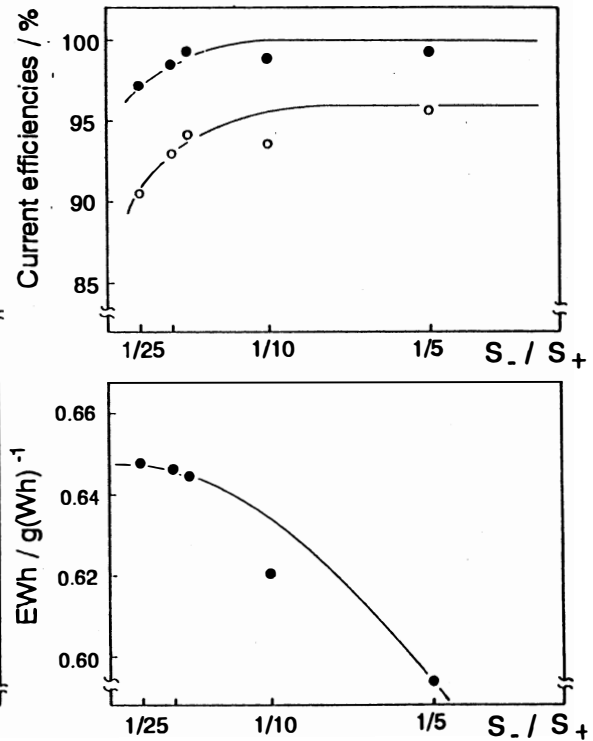


Fig. 3 Current efficiencies for production of bromine,  $CEc^+$ , or zinc,  $CHc^-$ , and zinc produced per Wh,  $EWh$ , as a function of ratio of the surface area of both electrodes,  $S_-/S_+$ , at constant charge capacity of  $0.5 Ahdm^{-3}$  and  $3.0 Adm^{-2}$ .  
 ● : nefative electrode, ○ : positive electrode

このような傾向は充電電気を増加させると充電時間が長くなるため、臭素の電解液中から空気中への逸散量の増加およびデンドライト成長の増長による負極表面積増加を引き起こし副反応量を増大させたものと考えられる。

充電電圧を加味した単位電力当たりの亜鉛析出量 (g/wh) に及ぼす充電電気量の影響を Fig. 2 に示す。充電電気量の増加につれて電解液中の電解質濃度は減少し、液抵抗は増加する。また、デンドライト生成量も充電電気量の増加につれて増加し、副反応量も増加するため、 $5Ahdm^{-3}$  以上の充電電気量で単位電力当たりの亜鉛析出量は急激に減少傾向を示した。従って、以後の実験充電電気量を  $5Ahdm^{-3}$  とした。

## 2.2 正、負極効率に及ぼす負極面積の影響

負極面積(負極直径 0.7~3.0cm の各種電極)を変化させて、一定電流密度  $3.0Adm^{-2}$  で一定電気量  $5Ahdm^{-3}$  まで充電し、負極面積の電流効率へ及ぼす影響を Fig. 3 に示す。正、負極効率ともに負極面積が増大するにつれて電流効率は増加傾向を示した。これは電極面積が大きいほど、一定電気量を充電する場合、充電時間が短くなり副反応量が減少したためと思われる。充電電流効率は負極面積が大

きいほど良い結果を与えるが充電電圧も考慮した単位電力あたりの析出量は負極面積が大きくなるにつれて充電電圧が増大するため、負極直径 2.0cm で単位電力析出量は最大値を示す。従って、電極間距離を小さくし、充電電圧を低下させれば、負極面積を大きくすることが可能でさらに単位電力析出量の最大値はより大きな値を示すと思われるが、電極間距離の減少は電流線分布の不均一を招くためか亜鉛デンドライト成長が著しく、よい結果は得られなかった。

### 2.3 デンドライト抑制実験

亜鉛は安価な低公害物質で電気化学当量が小さいので、高エネルギー密度電極として最適である。しかし、亜鉛は充電時、デンドライトとして成長するので、二次電池への応用は実現していない。本研究での無隔膜水平電極型電池についても負極でのデンドライト成長抑制が実用化に際し最も重要な問題である。

#### 2.3.1 スルファミン酸ナトリウム添加による亜鉛析出状態の改善

スルファミン酸浴からの亜鉛の電析状態は歪が少ないことが報告<sup>4)</sup>されており、また、メッキの平滑剤としてデンプンの効果が報告<sup>5)</sup>されていることから、電解液にデンドライト成長抑制剤としてスルファミン酸ナトリウムおよびデンプンを添加し、無添加の場合と亜鉛の析出状態を比較し、充-放電特性について検討した。この際、亜鉛の析出状態は電流密度や電解液の pH によって大きく影響されるので、充電中の pH 変化を小さくするため電解液に pH 緩衝作用のあるホウ酸を飽和量添加した電解液を用いた。

スルファミン酸ナトリウム添加濃度を 1.0, 2.0, 4.0 mol dm<sup>-3</sup> と変化させて、充電電気量 5 Ah dm<sup>-3</sup>、負極電流密度 0.5~12.0 Adm<sup>-2</sup> で、正、負極効率へ及ぼすスルファミン酸ナトリウム添加濃度の影響を Fig. 4

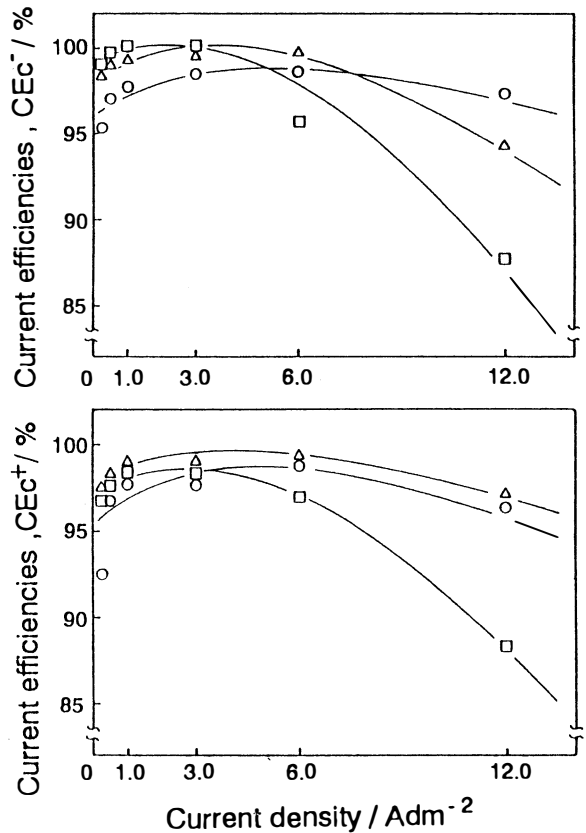


Fig. 4 Effect of sodium sulfamate on negative or positive current efficiencies.

○ : 1.0M, △ : 2.0M, □ : 4.0M NH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>Na

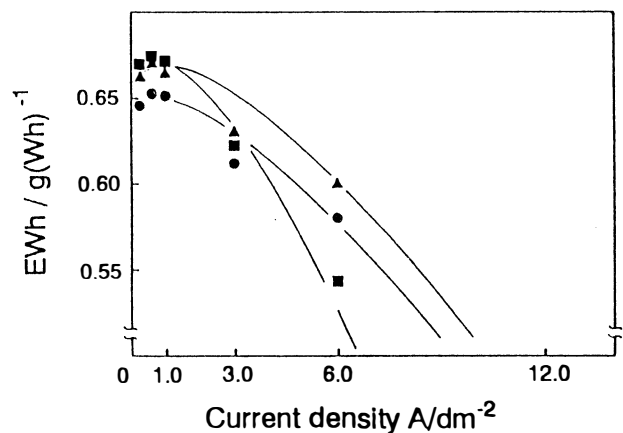


Fig. 5 Effect of sodium sulfamate concentration on amount of zinc produced per Wh, EWh, as a function of current density.

● : 1.0M, ▲ : 2.0M, ■ : 4.0M NH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>Na

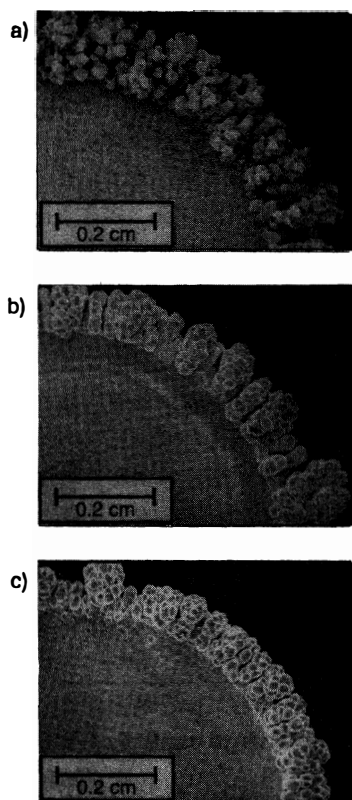


Fig. 6 Appearance of zinc negative electrode charged with  $8.0 \text{ Adm}^{-2}$  ( $5.0 \text{ Ahdm}^{-3}$  of quantity of electricity) in  $1 \text{ M ZuBr}_2$  electrolyte, a) : no additives, b) : 1% starch-sat.  $\text{H}_3\text{BO}_3$ . c) : 4% starch-sat.  $\text{H}_3\text{BO}_3$ .

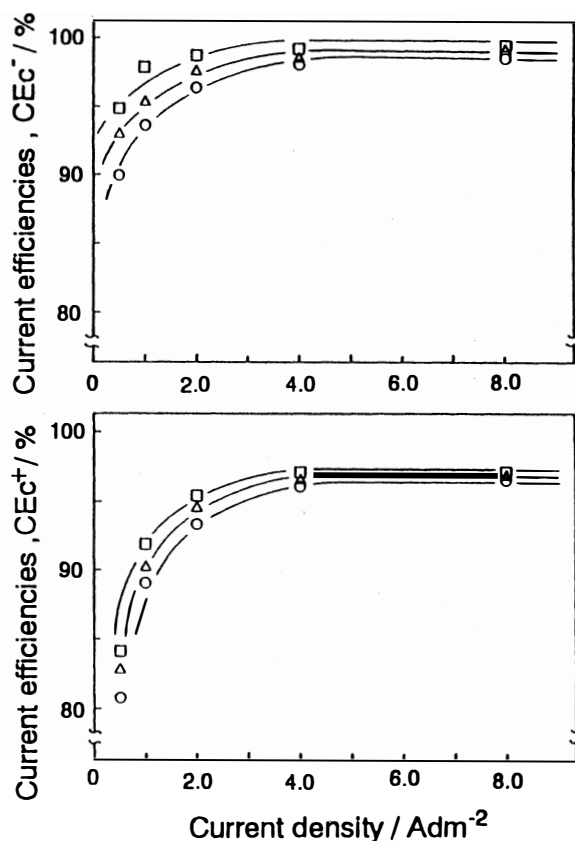


Fig. 7 Effect of starch concentration on negative,  $\text{CEc}^-$ , or positive current efficiencies,  $\text{CEc}^+$ , and mean charged voltage as a function of current density.  
 ○ : 0.1, △ : 1.0, □ : 4.0wt% starch concentration

に示す。正、負極効率の比較的良好な  $1.0 \sim 6.0 \text{ Adm}^2$  で、スルファミン酸ナトリウム添加量は亜鉛  $1 \text{ mol}$  に対して  $2 \text{ mol}$  が良いことが分かる。それ以上でも以下でも効率は減少した。正、負極効率とも無添加の場合とほぼ同じで、スルファミン酸ナトリウム添加は電流効率の向上に効果は見られないが、デンドライト発生率は無添加の場合の 8 割程度に減少させることができた (Fig. 5)。

### 2.3.2 デンプン添加による亜鉛析出状態の改善

電解液にデンプンを  $0.1 \sim 4 \text{ wt.}\%$  添加し、充電電流密度  $8.0 \text{ Adm}^{-2}$  で  $5 \text{ Ahdm}^{-3}$  充電し、デンプン添加が亜鉛析出状態へ及ぼす影響を SEM 写真 (Fig. 6) で示す。

$0.1 \text{ wt.}\%$  のデンプン添加でデンドライト抑制効果が顕著に現われるが、添加濃度を  $0.1 \text{ wt.}\%$  以上に高くしても亜鉛析出状態はそれ以上改善されなかった。デンプン添加によってデンドライト成長を抑制した結果、電極間距離を  $0.5 \text{ cm}$  にまで短縮でき、充電電圧を低下させることが可能となった。さらに充電効率を高くするため充電時間を短くし副反応量を小さくするため負極直径を  $3.0 \text{ cm}$  とし、正、負極効率を求めた (Fig. 7)。正、負極側ともにデンプン添加濃度が高いほど電流効率は良くなる。高電流密度領域のデンドライト生成に伴う効率の低下は見られない。また、比較的充電時間が長くなる

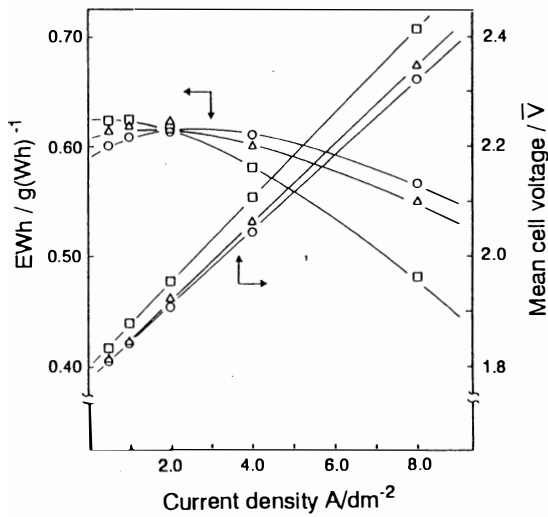


Fig. 8 Effect of starch concentration on amount of zinc produced per Wh, EWh, and mean cell voltage as a function of current density.  
 ○: 0.1, △: 1.0, □: 4.0wt% starch concentration

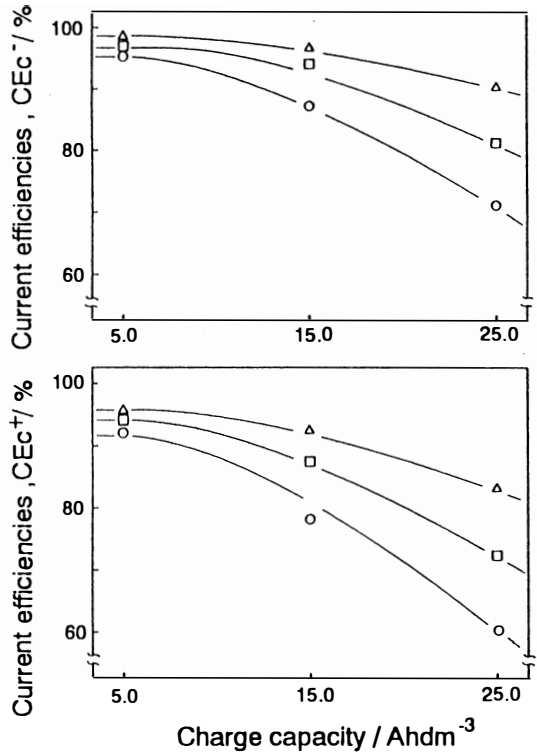


Fig. 9 Current efficiencies for production of bromine, CEC<sup>+</sup>, or zinc, CEC<sup>-</sup>, as a function of charge capacity/Ahdm<sup>-3</sup>.  
 ○: 1M ZnBr<sub>2</sub> △: 1M ZnBr<sub>2</sub>-1wt% starch-sat. H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>,  
 □: 1M ZnBr<sub>2</sub>-1wt% starch-4M KCl

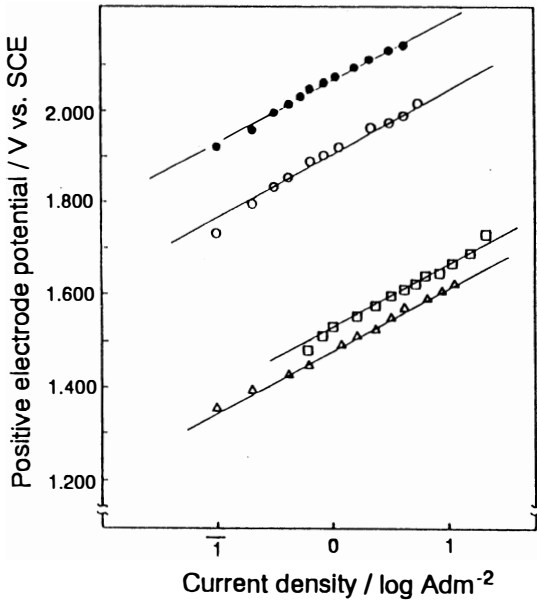


Fig. 10 Tafel plots of oxygen over-potential for various cathode materials in 2M sodium sulfamate.  
 ●: Pt, ○: Pt/Ti, △: IrO<sub>2</sub>/Ti, □: graphite

低電流密度領域においても、電解液の粘性が増加することにより負極への臭素の拡散量が減少し、無添加の場合より副反応量が減少するため電流効率が良くなる。一方、電解液の粘性はデンプン添加濃度が高くなるほど液抵抗も増大させ、充電電流密度が高くなるにつれ充電電圧の上昇を招くという欠点を伴う。デンプン添加量が単位電力あたりの亜鉛析出量に及ぼす影響をもとめると最適デンプン添加量は1wt.%であることが判明した (Fig. 8)。この条件のもとで、無添加の場合と同程度の正、負極効率で、充電容量は3倍に増加し (Fig. 9)、電池性能は飛躍的に向上した。しかし、充-放電を繰り返すとデンプンは充電時生成する臭素によって加水分解を受け、デンドライト抑

制効果を失い電池性能は急激に悪化した。

## 2.4 正 極

正極材料に白金を使用することはこの型の大型電池の実用化を考慮すれば、コストの面から不適當である。そこで、より安価で高効率、高耐久性の電極を求めて、 $\text{IrO}_2/\text{Ti}$ 、 $\text{Pt}/\text{Ti}$ 、Graphite 電極についてこれら材料の性能と Pt 電極の性能を陽分極曲線を比較することによって評価した。

各種の電極の酸素過電圧 (Fig. 10) と陽極分極曲線 (Fig. 11) を示す。酸素発生と臭素発生の平衡電位が接近しているため、酸素過電圧の高い電極材料が望ましい。 $\text{Ti}$  板に Pt を熱分解法により付着させた Pt/Ti 電極が Pt 電極に次いで酸素過電圧が高いことがわかる。また、陽極分極曲線から、低電流密度領域では Pt, Pt/Ti,  $\text{IrO}_2/\text{Ti}$  の順序で電位が低く、高電流密度領域では酸素発生による電位上昇が見られるものの、 $3.0 \text{ Adm}^2$  以下の電流密度領域を考慮すれば、Pt/Ti 電極が使用できると思われる。

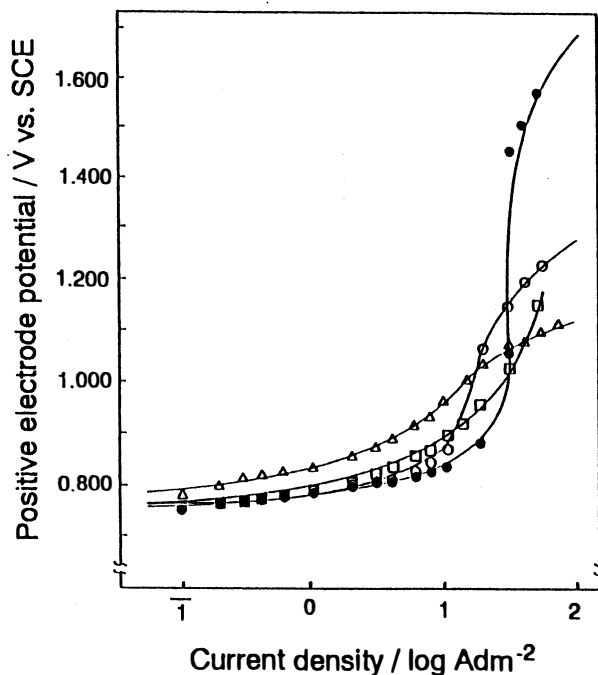


Fig. 11 Anodic polarization curves on the various electrodes in 2M sodium sulfamate.

● : Pt, ○ : Pt/Ti, △ :  $\text{IrO}_2/\text{Ti}$ , □ : graphite

## 3. 結 論

1. 充電容量は、 $1 \text{ MZnBr}_2$  電解液を用いた場合、 $5 \text{ Ahdm}^{-3}$  が適當でそれ以上充電すると単位電力析出量は急激に低下する。
2. 正極に対して負極面積を小さくして自己放電を抑制した結果、正極に対する面積比で  $1/6$  程度で単位電力析出量は極大を示した。
3. 正、負極効率は  $1 \text{ MZnBr}_2$  電解液へのスルファミン酸塩添加量が  $2 \text{ M}$  程度で最大を示し、デンドライトは無添加の場合と比べて  $2$  割減少した。
4. デンドライト抑制にデンプン添加は著しい効果を示し、充電電気量は無添加の場合の  $3$  倍 ( $15 \text{ Ahbm}^{-2}$ ) に増加できるが、繰り返し充-放電するとその効果が失われる。
5. 工業的見地から白金板に代わりうる正極材料としてチタン板に白金を熱分解によって賦与したものは正極効率が良い。しかし、白金層が一部でも脱落すると基体チタンは臭素と反応し、耐久性が悪い。

## 参 考 文 献

- 1) 新村明, 電気化学雑誌, 103, 757(1983).
- 2) 蓮覚寺聖一, 鈴木勝, 高橋光信, 小村照寿, 今永広人, 電気化学, 58, 1039(1990).
- 3) 蓮覚寺聖一, 鈴木勝, 高橋光信, 小村照寿, 今永広人, 電気化学, 59, 412(1991).
- 4) 田島栄, “電気化学通論”, 共立出版(株), p212(1968).

- 5) 金属表面技術協会編, “電気メッキ技術”, 金属表面技術講座6, 朝倉書店, p149(1969).

# Diaphragmless Zinc-Bromine Secondary Cell with Horizontal Electrodes -Effect of Sulfamic Acid and starch on the Cell Performance-

Seichi Rengakuji, Norimasa Ogawa, Yuuko Nakamura,  
Masami Inoue and Keiichi Nishibe

Department of Material Science, Faculty of Engineering, Toyama University

To develop low cost energy storage battery, diaphragmless zinc-bromine secondary cell which had horizontal electrodes in zinc negative-over-Pt positive position was investigated. The performance characteristics of the cell were examined by changing the charge capacity or current density of the negative in the electrolyte containing sulfamic acid or starch. By addition of sulfamic acid or starch to electrolyte, zinc dendritic growth was depressed to some or great extent respectively. Several anode material such as Pt, graphaite, IrO<sub>2</sub> or Pt coated on Ti plate was examined on charge-discharge process. Pt on Ti plate was found to be suitable to anode material due to high over-potential of oxygen.

[英文和訳]

## 無隔膜型亜鉛-臭素二次電池に関する研究 —電池性能へ及ぼすスルファミン酸塩およびデンプン添加の影響—

蓮覚寺聖一，小川範雅，中村優子，井上正美，西部慶一

低コスト電力貯蔵を目的として、白金正極上に水平に負極を配置した水平電極型無隔膜亜鉛-臭素二次電池について検討した。電解液にスルファミン酸塩やデンプンを添加して負極電流密度をかえて電池性能を試験した。亜鉛デンドライト抑制にスルファミン酸塩の添加は幾分効果がある。特にデンプンは著しい効果を示した。正極として白金板，黒鉛，二酸化イリジウム付チタン板および白金付チタン板を試験した結果，酸素過電圧の高い白金付チタン板が中でも良い結果を与えた。





# クロマトグラフ分離法における溶出時間差の分布

田中 久弥, 山本 辰美

## 緒 言

クロマトグラフィーは工業的な成分分離の操作としては比較的新しく、いわゆる分離度として従来用いられている  $R_s$  が比較基準として一般的なものなのか、希望成分の回収率と夾雑成分との分離効率はどうに表わされるのかなど工学的な問題は多く<sup>2)</sup>、これらは今後解決されなければならないものと思われる。

従来の分離度  $R_s$  は濃度ピークの最高値の間隔を両成分の算術平均ピーク幅で割り算するが<sup>1)3)</sup>、この平均ピーク幅は互いにピーク幅が接近している場合、より厳密には両者が等しい場合に限られるので一般性にとぼしいように思われる。分離度はこのような経験的な因子を含め、より広い見地よりみて、それぞれの成分の溶出時間の差について、その分布を代表する特性値と定義するのがより一般的であろう。

本研究では、まず分離すべき成分間の溶出時間差の分布を考え、その代表値を分離度を選べば従来の  $R_s$  に比べより一般性のある分離尺度が得られること、さらに、分離効率には Newton 効率を採用すると、この分離度をパラメータとして回収率との対応がえられることなどを見出した。

## 成分の溶出時間と分離度

1) 溶出時間差と分離度 分離すべき二つの成分の溶出時間を見たとき、あきらかにそれぞれの時間帯が離れていること、言い換えれば各時間帯の広がりについて二つのピーク最高値の間隔があいていることがより良好な分離状態にあると言える。各成分の溶出時間をそれぞれ  $t_1$ ,  $t_2$  とすると時間差 ( $t_1 - t_2$ ) の分布は、これらがそれぞれ独立な時間変数であることから、もし正規分布とすれば、平均値はそれぞれの平均溶出時間  $t_{E1}$ ,  $t_{E2}$  の差 ( $t_{E1} - t_{E2}$ )、分散はそれぞれの溶出時間の分布の分散の和 ( $\sigma_1^2 + \sigma_2^2$ ) となる。

溶出曲線は通常横軸に溶出時間  $t$  あるいは容積  $V$  を、縦軸に各成分の濃度  $C$  あるいはそれに比例した検出器出力たとえば電圧  $V$  をとって描かれており、平均溶出時間  $t_E$  は溶出時間の分布密度を  $f(t)$  とすれば、次式で求められる。

$$t_E = \int_0^{\infty} t f(t) dt \quad (1)$$

ここに、 $f(t)$  は着目成分の全溶出量あるいは原料での供給量にたいする時刻  $t$  での溶出速度  $QC(t)$  の割合であり、次式で求められる。

$$f(t) = \frac{QC(t)}{Q \int_0^\infty C(t) dt} \quad (2)$$

また、分散  $\sigma^2$  は  $t_E$  にたいする二次モーメントとして

$$\sigma^2 = \int_0^\infty (t - t_E)^2 f(t) dt \quad (3)$$

で得られる。

次に、時間差  $(t_1 - t_2)$  を分散  $\sigma^2$  の平方根で割り  $(t_1 - t_2) / \sqrt{\sigma^2}$  の分布を考えると、その平均ならびに分散はそれぞれ

$$\frac{t_{E1} - t_{E2}}{\sqrt{\sigma^2}}$$

$$\frac{(\sigma_1^2 + \sigma_2^2)}{\sigma^2} = 1$$

となり、分散は基準化され、正規分布の場合平均値が分布の代表的な特性値となる。すなわち、平均値  $\Delta t_E / \sigma$  (ここで  $\Delta t_E = (t_{E1} - t_{E2})$ ) を決めれば二つの成分の分離具合がわかることになる。したがって分離度の基本型とみることができる。

Fig. 1a には、成分 1, 2 の溶出時間の分布密度  $f(t_1)$ ,  $f(t_2)$  の平均ならびに分散の各値をもとに、一例として計算した  $f(\Delta t)$  を、同じく 1b には  $f(\Delta t / \sigma)$  をそれぞれ示した。ここで Fig. 1b の分散は成分の分散比に関係なく 1 となっている。

従来の分離度  $R_s$  は形として  $(t_{E1} - t_{E2}) / T_w$  (ここで  $T_w$  は二つのピーク幅で定義される平均的な時間幅) で、ピーク幅が標準偏差の 4 倍として  $T_w = (\sigma_1 + \sigma_2) / 2$  であり、したがって、 $R_s$  は

$$R_s = (t_{E1} - t_{E2}) / 2(\sigma_1 + \sigma_2)$$

で定義されている。ここで、つぎのような溶出時間差  $(t_{E1} - t_{E2}) / 2(\sigma_1 + \sigma_2)$  の分布を考えると、その平均は  $R_s$  になるが、分散は  $(\sigma_1^2 + \sigma_2^2) / 4(\sigma_1 + \sigma_2)^2$  のように各成分の分散比  $(\sigma_1^2 / \sigma_2^2)$  で変化し、したがって、 $R_s$  はこの分布の代表値にはなりえないとことがわかる。

また、溶出時間差を基準時間幅として  $T_w$  を考え  $(t_1 - t_2) / T_w = \Delta T_w$  の分布でみると、その平均は  $(t_{E1} - t_{E2}) / T_w$ 、分散は  $(\sigma_1^2 + \sigma_2^2) / T_w^2$  となる。この分布が正規分布であるとすれば、平均値のまわりで  $\pm n \sqrt{(\sigma_1^2 + \sigma_2^2) / T_w^2}$  の範囲に、 $n=1$  では 68.3%、 $n=2$  では 95.5%、および  $n=3$  では 99.7% のそれぞれ溶出時間差が集まることになる。この結果、希望成分の溶出時間のそれぞれ 84.1%、97.7% および 99.8% が夾雑成分のそれより大となり、残り 15.9%、2.3% ならびに 0.2% が等しいかまたは小さくなるのがわかる。この分布の平均値を分離度  $R_s(\Delta T_w)$  とした場合、従来の  $R_s$  と  $T_w$  では  $n \sqrt{(\sigma_1^2 + \sigma_2^2) / 4(\sigma_1 + \sigma_2)^2}$  となって、 $\sqrt{(\sigma_1^2 / \sigma_2^2)} = S$  とおけば次式のように分離度が分散比で変化することになり、一般的な比較の基準にはならない。

$$R_s(\Delta T_w) = n \sqrt{(S^2 + 1) / 4(S + 1)^2}$$

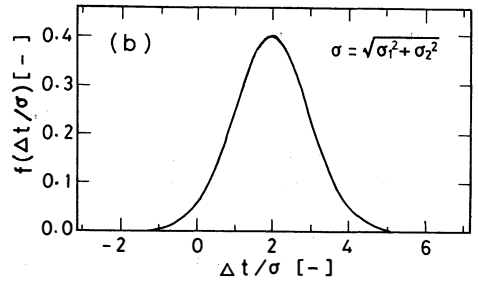
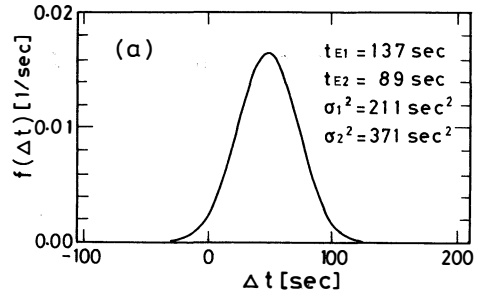


Fig. 1 Elution Time Difference  $\Delta t$  vs. its Density  $f(\Delta t)$  Curve

2) 溶出時間と分離効率 ある溶出時間が経過して、希望成分がどれほど原料中から回収され、しかも夾雑成分がどれほど混入しているかなどわかれば、実際の操作のうえで明らかに有利と思われる。

いま夾雑成分を1、希望成分を2とすると、成分2の回収率は分布密度  $f_2(t)$  を求める溶出時間まで積分して次式で表わせる。

$$Y = \int_0^t f_2(t) dt \quad (4)$$

つぎに成分1の混入率は、原料中の各成分濃度を  $C_{F1}$ ,  $C_{F2}$  とすれば、次式でえられる。

$$I = (C_{F1}/C_{F2}) \int_0^t f_1(t) dt / \int_0^t f_2(t) dt$$

しかし  $t \rightarrow 0$  で分母の値がゼロとなって混入率が不定になるので、原料中の希望成分2の量にたいする割合をとることにして次式とする。

$$I = (C_{F1}/C_{F2}) \int_0^t f_1(t) dt \quad (5)$$

このようにして時間  $t$  での成分2の分離効率  $\eta$  は次式で表される。

$$\begin{aligned} \eta(t) &= Y(t) - I(t) \\ &= \int_0^t f_2(t) dt - (C_{F1}/C_{F2}) \int_0^t f_1(t) dt \end{aligned} \quad (6)$$

成分1、2の溶出時間分布が正規分布であれば、回収率  $Y$  をあたえれば、すでに述べた分離度 ( $\Delta t_E/\sigma$ ) および標準偏差の比  $\sigma_1/\sigma_2$  をパラメータとして効率  $\eta$  が計算できる。

Fig. 2には代表例として ( $\Delta t_E/\sigma$ ) = 1.97,  $\sigma_1/\sigma_2$  = 0.57 の場合を示した。なお、簡単化のため原料の濃度比は1とおいた。Yと $\eta$ との1:1の直線関係は100パーセント分離の達成をしめすものである。

**実験装置ならびに方法<sup>4)</sup>**

Fig. 3には用いた装置のフローチャートの概略を示した。ゲルカラムは内径7.5mm. 長さ10, 15, 20cm. の

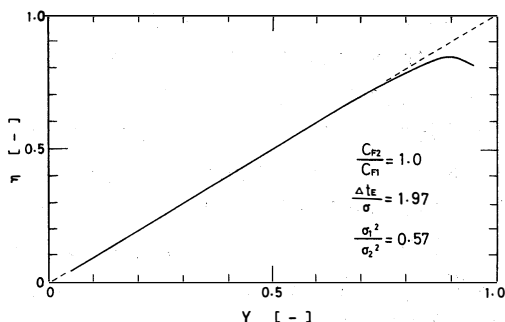


Fig. 2 Separation Efficiency vs. Recovery Factor

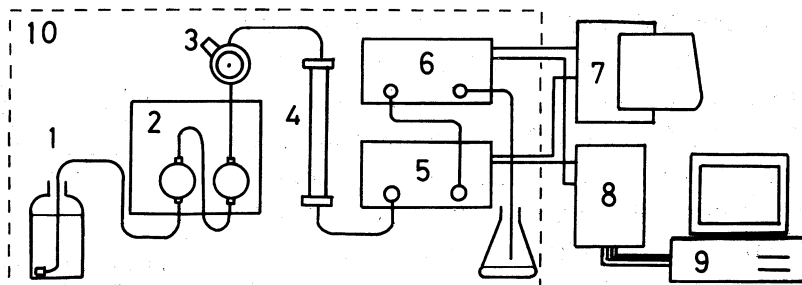


Fig. 3 Schimatic Diagram of Experimental Apparatus

- 1. Eluate 2. Pump 3. Injector 4. Column
- 5. UV (RI) Monitor 6. Electric Conductometer
- 7. Recorder 8. A/D Converter
- 9. Computer (PC-9801) 10. Air Bath

ステンレス製の円管で、充填したゲルは半硬質のビニール系親水性高分子樹脂—トヨパール HW-40C ならびに 40F である。送液系には、ポンプとして SSQD 型 HPLC ポンプを、また原料液の注入には所定の容積のループと接続した六方バルブ方式のサンプルインジェクターをそれぞれ用いた。成分の濃度の検出には、カラム出口の溶出液中の濃度を電気伝導度計、UV モニター、および示差屈折率検出計の三つをそれぞれの原液成分にあわせて組合せて用いた。

使用した原液成分は、1) 極端に分子量の異なる二成分系として、Dextran-NaCl (その濃度いずれも 0.3wt.%) 2) 用いたゲルの分子量分画が可能な範囲のポリエチレングリコール (PEG) から選んだ二種類の分画分子量の組合せで、その濃度は 0.1wt.% で比率 1, ならびに 2 などである。溶離液には、Dextran-NaCl 系の場合、ゲル中の固定イオンの影響を考慮し、0.01molNaCl 水溶液を、PEG 系については蒸留水をそれぞれ脱気して用いた。

実験条件としては、二成分の分離を左右するとみられる因子として、まずカラム滞留時間について、カラム長さ  $Z$  を 10, 15, 20cm. の三種類、送液流量  $Q$  を 0.4 から 1.8ml/min. の範囲でそれぞれ変化させた。Dextran-NaCl 系では、カラムの負荷量  $F$  について 0.1 から 1.0ml. と原液注入量を変化させた。粒子内滞留時間については最も影響の大きい因子とみられるが、用いたゲルの粒子の粗さで、40F と 40C の二種類に限定せざるをえなかった。原液中の成分の濃度比については、PEG 系で 0.5 から 2.0 の範囲で三種類変えた。

実験操作は次の三段階からなる。まず溶離液の脱気、カラムへのゲルの充填、つづけて、送液系、ならびに測定器システムのスタートアップとカラムの安定化など予備的段階、つぎに原液の注入と時間ゼロ点の設定をおこないクロマト分離操作のスタート、それ以後の溶出液濃度の時間変化を記録計ならびにディスク装置へ濃度検出器からの電圧出力の時間変化としてをとりこむ主実験段階、使用済みカラムを溶離液により洗浄する後処理段階などである。

## 実験結果の整理

得られた実験結果について、1) 分離度を溶出時間差の分布の代表値として求める。2) 溶出曲線を各溶出時間における Newton 効率と回収率の関係として表現する。などでそれぞれの結果を整理した。これらの計算では、いずれの場合も各成分の溶出時間の分布密度  $f_i(t)$  とその平均値ならびに分散のような特性値が得られなければならない。

Dextran-NaCl 系では、各成分の濃度出力は UV 計ならびに電気伝導計で別々にえられるので、それぞれについて分布密度が計算できる。Fig. 4 には、一例として原液量 1ml (濃度いずれも 0.3wt%)、液流量 1.8ml/min で、カラム長さを 10cm. と 20cm. にかえた場合の電圧出力を示した。巨大分子である Dextran は最初に溶出され、NaCl がこれにつづいており、この間に前者のピークのテーリングがみられる。分離はカラム長さとともに良くなっていることがわかる。

各成分について全濃度範囲での電圧と濃度の一定の比例関係のもとに、溶出時間の分布密度  $f(t)$  を任意の時間  $t$  と  $t+dt$  との間に流出した成分  $i$  の全投入量にたいする割合  $dF$  を考え、式(2)と同じ次式でもとめた。

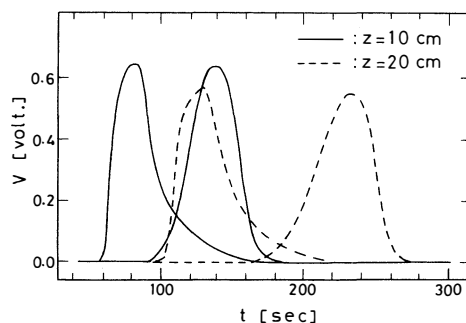


Fig. 4 Detector Voltage Output vs. Elution Time

$$dF = f(t) dt = \frac{C(t) dt}{\int_0^{\infty} C(t) dt}$$

Fig. 5 には同じ系で液量 0.2ml, 液流量 1.8ml/min でカラム長さ 15cm. の結果を溶出時間にたいして示した。この分布の一次モーメントとしての平均値, 各成分の平均溶出時間はそれぞれ,  $t_{E1} = 162.4\text{sec}$ ,  $t_{E2} = 94.41\text{sec}$  また, 二次モーメントとしての分散はそれぞれ  $\sigma_1^2 = 135.6\text{sec}^2$ ,  $\sigma_2^2 = 62.02\text{sec}^2$  である。

PEG 系では, 液量 0.1ml, 液流量 0.8ml/min でカラム長さ 15cm. の条件のもとで, 分画分子量 200/4000 混合液(いずれも濃度 0.1wt%) の場合の示差屈折率計の電圧出力と用いた設定レンジから得られる IRU 単位の  $C(t)$  を Fig. 6 に示し, 200 と 4000 それぞれ単独での同じ条件下における電圧出力から得られる  $f_i(t)$  を上式で算出した。Fig. 7 には,  $f(t)$  と成分濃度の加成性から同じ条件でのそれぞれ単独の  $f_i(t)$  から導かれる次式の  $f_{ij}(t)$  を重ねて示した。

$$f(t) = \sum \gamma f_i(t)$$

$$f_{ij} = \gamma f_i(t) + \gamma f_j(t)$$

(7)

実験精度を含めて, 両者の一致は全範囲で良好であり単独成分どうしであわせて得られる溶出曲線から分離度が得られることが分る。

得られた溶出時間の分布密度より, 分離度の定義に必要な成分間の溶出時間差  $t_1 - t_2$  の分布を算出し, その特性値として平均値ならびに分散などをもとめる。

時間差  $t_1 - t_2$  を  $\Delta t$  とおき, その分布密度を  $f(\Delta t)$  とすると, 成分 1 の密度  $f_1(t)$  及び成分 2 の密度  $f_2(t)$  より二つの独立した変数  $t_1, t_2$  の差の分布密度としてつぎのように計算できる。

$$f(\Delta t) = \int_0^{\infty} f_1(t_1) f_2(t_1 - \Delta t) dt_1 \quad (8)$$

Dextran-NaCl 系の結果は Fig. 4 に示したカラム長さを変えた場合について Fig. 8 のようになり,

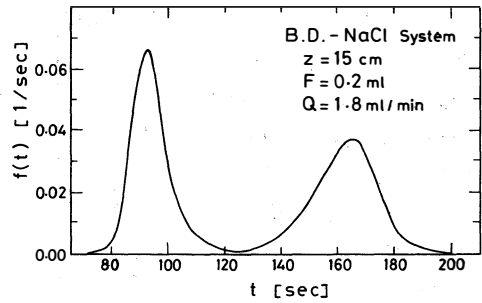


Fig. 5 Elution Time  $t$  vs. its Density  $f(t)$  Curve for Dextran-NaCl System

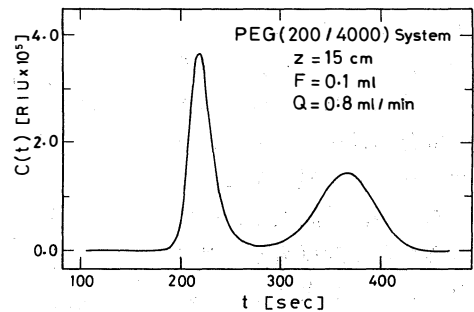


Fig. 6 Elution Time  $t$  vs. Concentration  $C(t)$  Curve

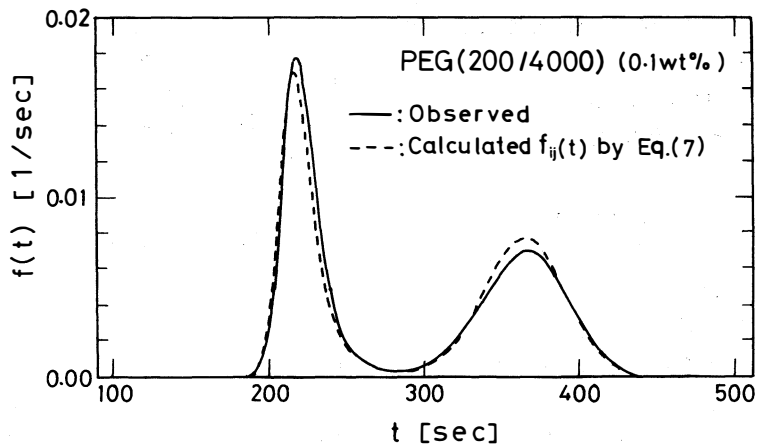


Fig. 7 Elution Time  $t$  vs. its Density  $f(t)$  Curve for PEG System

平均時間差がカラム長さとともに増加する一方で分布の拡がりも大きくなるのがわかる。図中の実線は各成分の該当値から時間差の分布の平均値と分散を、

平均値

$$\Delta t_E = t_{E1} - t_{E2}$$

および分散

$$\sigma^2 = \sigma_1^2 + \sigma_2^2 \quad (9)$$

とにおいて正規分布として計算した結果である。この系ではそれぞれの成分の溶出時間分布は必ずしもこのパラメータの正規分布にはならないが、時間差の分布でみるかぎり計算値との隔たりは必ずしも大きくない。

PEG系について、溶出時間差の分布密度を示したのが Fig. 9 である。この場合の平均値ならびに分散はそれぞれ

$$\Delta t_E = 142 \text{ sec}$$

$$\sigma^2 = 939 \text{ sec}^2$$

であり、図中の実線はこれらの値による正規分布密度を表している。この系の場合、実測の分布はかなり正規分布型に近く、分離度の基本関係を適用していろいろな条件のもとで比較することができる。

つぎに任意の溶出時間における希望成分の回収率と分離効率の関係で、前に Fig. 7 で述べた PEG 系の溶出曲線を書き換えたのが Fig. 10 である。この場合、二つの成分はほぼ完全に分離されており、95% 回収率までの全域で  $\eta$  と Y は等しいことがわかる。おなじ計算の結果を用い希望成分の溶出時間にたいして  $\eta$  と Y を点描したのが Fig. 11 である。図中の実線は各成分の  $f(t)$  を正規分布とした場合の計算値で、破線は実測の Y と溶出時間の関係である。

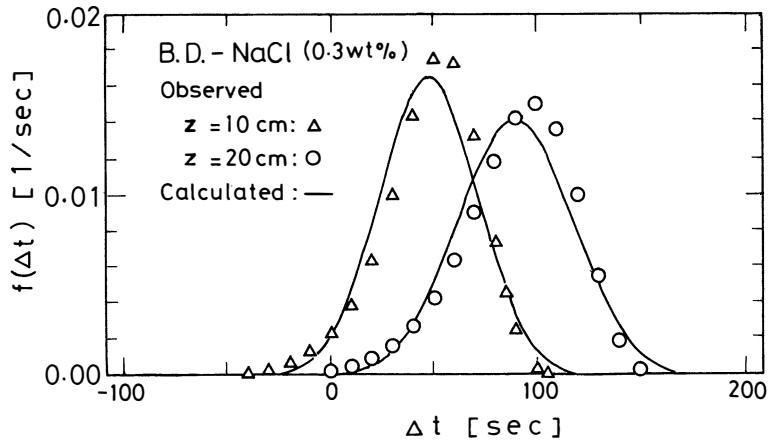


Fig. 8 Elution Time Difference  $\Delta t$  vs. its Density  $f(\Delta t)$  Curve for Dextran-NaCl System

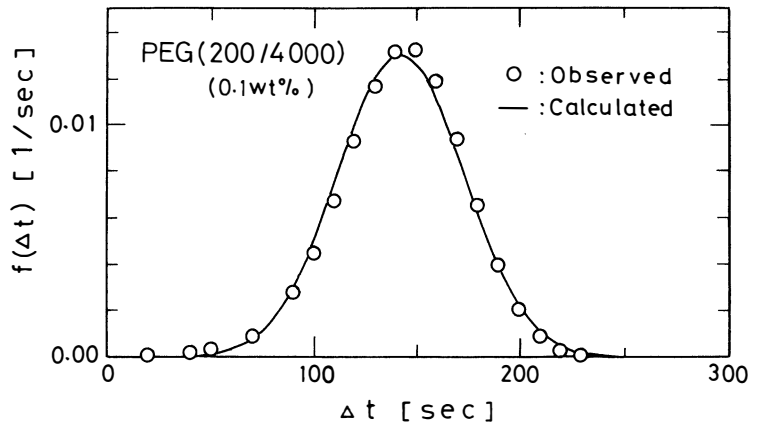


Fig. 9 Elution Time Difference  $\Delta t$  vs. its Density  $f(\Delta t)$  Curve for PEG System

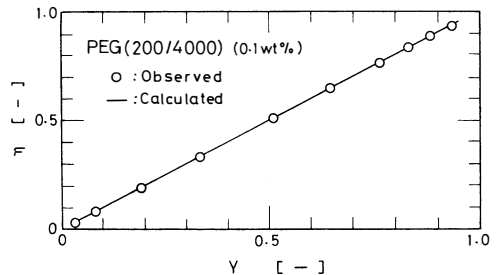


Fig. 10 Separation Efficiency vs. Recovery Factor

このプロットでは溶出時間の分布密度の正規型からのずれに対して、特にピークの前端部ならびに後端部での感度が高いことがわかる。

### 結 論

われわれは従来用いられているクロマトグラフ操作の分離度  $R_s$  がなぜこのように定義されたのかについて、分散比が1に限られる分離度というのは一般的な比較基準にはなり得ないという観点から不都合な点を指摘してきた。

本研究では、ゲルクロマトグラフィーのデータとして、比較的分子量の接近した PEG の二成分系、巨大分子と低分子量の塩として Dextran-NaCl 系の親水性半硬質高分子ゲルによる分離の溶出曲線に適用して、より一般的な分離度とその効率の表現を求めた。

溶出曲線では分離される二成分の溶出時間差の分布が平均値として  $(t_{E1} - t_{E2})$  分散として  $\sigma_1^2 + \sigma_2^2$  の特性値をもつことから、その代表値として  $(t_{E1} - t_{E2})/\sigma$  (ここで  $\sigma$  は各成分の溶出時間分布の分散の和  $(\sigma_1^2 + \sigma_2^2)$  の平方根) を分離度を定義する場合の基本型とすることを提案した。

つぎに、このような分離度を用いて任意の溶出時間の希望成分の回収率ならびに分離効率を原液中の夾雑成分との濃度比、溶出時間分布の分散比をパラメータとして算出した。

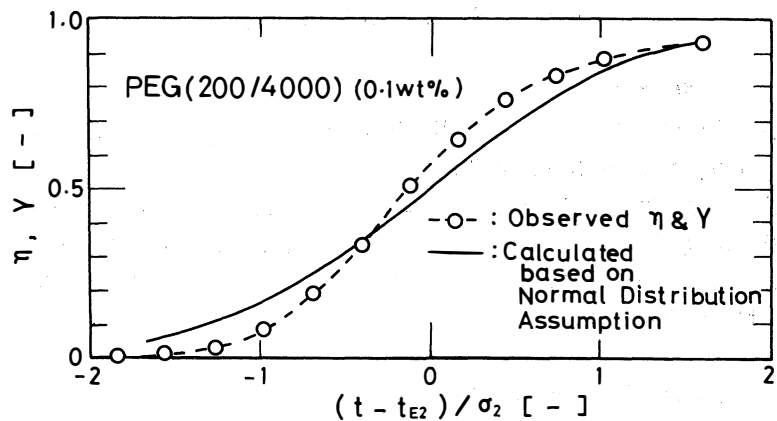


Fig. 11 Separation Efficiency and Recovery factor vs. Elution Time

### Nomenclature

$C_F$	: Feed Concentration	(gr/100ml)
$C(t)$	: Concentration at any time	(gr/100ml)
$F$	: Initial Feed Volume	(ml)
$f(t)$	: Distribution Density Function of Elution Time	(1/sec)
$I(t)$	: Fraction of Impurity Content	(—)
$n$	: Integer	
$Q$	: Flow Rate	(ml/min)
$R_s$	: Degree of Separation	(—)
$S$	: Square root of Variance Ratio	(—)
$t_E$	: Mean of Elution Time	(sec)
$T_w$	: Reference Peak Time Width	(sec)
$\Delta t$	: Elution Time Difference	(sec)
$V$	: Concentration Detector Output	(volt)
$Y(t)$	: Recovery Factor	(—)
$Z$	: Column Length	(cm)
$\gamma_i$	: Concentration Fraction of i-component	(—)

$\eta(t)$  : Separation Efficiency

(一)

**参考文献**

- 1) Karger, B.L., Snyder, L.R., Horvath, C.: "An Introduction to Separation Science" John Wiley & Sons N.Y. (1973)
- 2) 加藤 滋雄: "バイオエンジニアリングにおける大型クロマト分離法" 化学工学 53,473(1989)
- 3) King, C.J.: "Separation Processes" MacGraw-Hill Chem. Eng. Series N.Y.(1971)
- 4) 山田 雅英: "ゲルクロマトグラフィーにおける各成分の濃度曲線と分離度" 富山大学工学研究科 修士論文(1990)

この論文の一部は下記学会で発表した。

田中 久弥, 山本辰美: "クロマト分離操作の  $R_s$  とニュートン効率" 化学工学会 56年会 D114 東京 (1991, March)



## Distribution of Elution Time Differences in Chromatographic Separation

Hisaya Tanaka and Tatsumi Yamamoto

From the distribution of elution time differences  $\Delta t$  among components to be separated, the degree of separation of chromatography is defined. Denoting  $\sqrt{\sigma_1^2 + \sigma_2^2}$  by  $\sigma$ , it is the mean value ( $\Delta t_E/\sigma$ ) of density function  $f(\Delta t/\sigma)$  with standard variance of unit.

For a fixed initial feed composition, separation efficiency  $\eta$  and recovery factor  $Y$  at any elution time are correlated by ( $\Delta t_E/\sigma$ ) and ( $\sigma_1/\sigma_2$ ). Experimental verification of these results are shown.

[英文和訳]

## クロマトグラフ分離法における溶出時間差の分布

田中 久弥, 山本 辰美

分離すべき成分間の溶出時間差  $\Delta t$  の分布から、クロマトグラフ法の分離度を定義した。 $\sqrt{\sigma_1^2 + \sigma_2^2}$  を  $\sigma$  で表すと、それは、標準偏差が1である密度関数  $f(\Delta t/\sigma)$  の平均値  $\Delta t_E/\sigma$  となる。ある固定された初期供給組成について、任意の溶出時間における分離効率  $\eta$  と収率  $Y$  は、 $\Delta t_E/\sigma$  および ( $\sigma_1/\sigma_2$ ) によって相関づけられる。これらの結果について実験的に検証した。



## 平成2年度修士論文概要一覧

[電気工学専攻]

### スイッチング電源のRCスナバ回路のサージ電圧波形と 高周波出力トランスの等価直列抵抗に関する研究

大野 弘

PWM制御方式のスイッチング電源におけるスイッチング時の急峻な電流変化と素子や配線に寄生するインダクタンス分に起因して発生する過大なサージ電圧半導体スイッチ素子の信頼度低下をもたらす。このスイッチング電源回路に対して、スイッチング時の等価回路を誘導し、計算機解析を行い、実測値と比較した。この結果、寄生インダクタンスや浮遊容量、高周波出力トランスの一次と二次の巻線抵抗が予めわかっているならば、サージ電圧波形をある程度予測できることを報告した。

### 境界要素モデルによる頭部まわりの音場のシミュレーション

大野木 重 夫

本研究は、境界要素法を用いて頭部まわり音場を計算し、聴覚や両耳入力の様子を評価する頭部伝達関数について検討したものである。具体的には、人体上半身の3次元モデル(剛壁モデル及び着服モデル)について散乱音場を解き、両耳の音圧特性及び頭部まわりの音場の音圧/位相分布を求めた。その結果、頭部形状による散乱効果、着服効果などを数値的に示すことができた。また、境界要素法の散乱問題で現れるにせの共振解の除去法についても詳しく論ぜられている。(日本シミュレーション学会「第11回及び第12回計算電気・電子工学シンポジウム」で発表)

### 簡易尿検査装置開発のための基礎研究

下野 晃 裕

本研究では、家庭内での尿検査装置の開発のための基礎的研究を行った。市販の尿検査試験紙を用いた尿ブドウ糖の比色による検査装置を開発した。これは試験紙の色調変化を光学的手法を用いてフォトダイオードの電流変化として測定する検査装置であり、従来の検査装置に比べ安価に作れることがわかった。また、尿中に排出されるホルモンの一つであるカテコールアミン測定のための基礎的研究を酵素反応を利用した電気化学的手法により行った。

## 有限要素モデルによる声帯振動応答シミュレーション

武田 靖之

声帯は「声」が作られるための音源的役割を果たしている。本研究は声帯を弾性帯と圧縮性流体の2次元結合モデルとして考え、有限要素法を用いてその振動のメカニズムの解析を試みたものである。その結果、肺からの定常呼気流に対して声帯が自励振動する様子が確認された。具体的にはパラメータとしてヤング率、流速、肺圧を変化させ、それらの及ぼす影響について考察したものである。(日本シミュレーション学会「第10回シミュレーション・テクノロジー・コンファレンス」で発表)

## バック・プロパゲーション法を用いた連想記憶に関する研究

西嶋 康人

連想記憶は、脳のような並列分散構造によって行われる情報処理の代表的な例であり、これを工学的分野で実現することは、新しい情報処理方式の開発に向けて有意義である。そこで、本研究では連想記憶のうち自己想起について回路モデルを定式化した。概念の形成方法としてバックプロパゲーション法を用いた。また、バックプロパゲーション法に改良を加えることによって、想起能力の向上をはかった。

## 人間の基礎代謝系誤調節に対する計算機シミュレーション

広島 紀彦

人間の甲状腺内における生理反応を基にして、基礎代謝を調節する数学モデルを作成した。このモデルを先に提案した畠山らの基礎代謝系モデルに組み込んだ。これによって初めて、バセドウ病に対するヨード治療効果を計算機シミュレーションで説明することができた。同様に基礎代謝系の他の誤調節に対しても計算機シミュレーションできた。

## 境界要素法による2次元非定常音場解析

福田 正仁

音波伝播の過渡現象解析は音響機器を設計する上で重要で、精度の良い解析手法が望まれている。境界要素法による時間依存の問題の解法は、大別すると変換解法、時間差分法、直接解法の3種類が考えられている。本研究ではこれらの解法にいくらかの工夫を加え、音響管内音場や収束音場の解析に適用して厳密解および有限要素解と各解法による結果を比較した。その結果、各解法の妥当性が示されると共に、それらの損得が明かになった。(日本シミュレーション学会「第12回計算電気・電子シンポジウム」で発表)

### 3次元閉空間における電磁界問題の有限要素解析

藤井茂雄

電磁界の数値解法には有限要素法を用いることが多いが、いくつかの問題点が残されたままである。一つはスプリアス解の問題いわゆる通常の有限要素法手順を適用して電磁界を解くと物理解に対応しない解が発生する問題で、他は任意形状への対応性や精度の問題である。本研究は、6面体辺要素とLagrange乗数を併用することにより、一般形状に対応でき、かつスプリアス解を除去できる手法を提案するものである。簡単な空洞共振器モデルで本法の妥当性が検証されている。(日本シミュレーション学会「第12回計算電気・電子工学シンポジウム」で発表)

### 睡眠時における呼吸リズムの乱れに関する研究

山口晃史

本論文では、現在病院等で行われている睡眠時無呼吸症候群の検査を単純化し、一般家庭で使用可能な検査システムについて述べている。睡眠時無呼吸症候群とは、睡眠中に呼吸が10秒以上停止するものである。睡眠中の無呼吸は、正常な人でも認められるが、一晩の睡眠中に30回以上、または平均1時間に5回以上生じるのは異常とされている。本研究では健常者対象群として富山大学の学部4年生及び大学院の学生を被験者とし、睡眠ポリグラフ検査を行っている。その結果、睡眠中における10秒以上の呼吸停止は、被験者30人中22人(73%)に観測され、更に無呼吸発生の時間分布を調査した結果、その一部に2～3時間または数十分程度の時間周期が認められた。

### 植物細胞の融合と培養過程に及ぼす電氣的効果

山屋浩

炭素電極を用いて電界による細胞融合と培養が連続して行える装置を作成し、パールチェーンの形成、電界融合、培養における電界効果について基礎的な実験を行った。この装置によって大量の融合細胞を得ることができることや、カビの抑制効果があることが分かった。また、培養時のプロトプラストに20MHzの電界を印加したところ、細胞壁の再生が促進された。

## [工業化学専攻]

### ab Initio Theoretical Studies of Ei Reaction of Trivalent and Tetravalent Sulfur Compounds, and Rearrangement of Ethanesulfonium Ion

大 場 正 一

$\beta$  位に水素原子を有する三配位硫黄化合物, スルホキシド, スルフィリイミン, スルホニウムイリドは熱分解により Ei 反応を起こす。ab initio 分子軌道計算により, 三配位および四配位化合物の Ei 反応における遷移状態を求めることによって詳細な反応機構を検討した。また, 非常に不安定な化学種であるスルフェニウムイオンの転位反応の可能性についても検討した結果, 容易に転位生成物を与えることが明らかになった。

### 塩素電極反応に関する研究

岡 田 篤 司

白金および  $\beta$  型二酸化鉛電極上での塩素電極反応を速度論的に研究した。その結果, 白金電極では, 塩素イオンについて濃度特異性を示し, 高濃度では1.5次, 低濃度では1.0次であることがわかった。一方,  $\beta$  型二酸化鉛電極では濃度に関係なく, 1次反応であった。また, 白金電極では水素イオン濃度についても反応速度の増加が認められた。

白金電極は $16\text{kJmol}^{-1}$ ,  $\beta$  型二酸化鉛では約 $40\text{kJmol}^{-1}$ の見かけ活性化エネルギーの値が得られ, 両極の律速段階の相違が推定された。

### 石炭の化学構造特性

喜 多 理

Solcal-I Proc. ( $\text{Zn-C}_4\text{H}_9\text{I}$ 系, 常圧,  $130^\circ\text{C}$ , 5 h) により, 夕張, 太平洋両炭のそれぞれ91%と81%をヘキサンに可溶化し, これらを先ず化合物タイプ別に, 次にこの各タイプ化合物を分子量別に細別して構造解析を行い, これより石炭全体像の構築を試みた。その結果, 夕張, 太平洋両炭の大部分が Polar mixture (PM) で占められており, 夕張炭 PM (収率54%, MW2830) が4環の芳香族化合物に炭素数3.6個の側鎖が7鎖付加したものから成るのに対し, 大太平洋炭 PM (収率56%, MW1860) は2~3環の芳香族化合物に炭素数4.4個の側鎖が5~6個付加したものから成る事等が明白となった。

## フェナレン類に縮環した七員環アルコールの 硫酸による転位反応に関する研究

坂 雅 之

8, 9, 10, 11-テトラヒドロシクロヘプタ [a] フェナレン-6 (12H) -オン, 及び-7 (12H) -オンは濃硫酸中45°Cで転位しそれぞれ9-及び10-メチルアンスロンを生成する。この反応機構は重水素同位体標識化合物及び重硫酸を用いた各々の生成物中の重水素の置換位置よりこの反応は不安定な陽イオンの生成, 転位次いで可逆的なプロトン化を伴った骨格転位であることが分かった。

## アルコキシチアザインの合成と反応

杉 山 泰 久

ジフェニルチアザインは, 当研究室で合成された非常に珍しい化合物である。そこでその化合物の性質, 化学反応性を知る為にヘテロ環のチアザインの合成をした。また *ab initio* 分子軌道法によりN-フロロスルフィリミンとフロロチアザインの安定性, 相互変換の遷移状態及びエネルギーを計算した。さらにメトキシチアザインによるチオールのメチル化の反応機構を, 動力学的検討した結果チアザインのN上に一度プロトン化してからチオレートアニオンが求核攻撃していることがわかった。

## 平面正方形型ニッケル (II) 錯体触媒による塩化アリルのエポキシ化反応

鈴木 初 彦

2, 2'-ビピリジンとアミドにより配位子部分を構成した平面正方形型ニッケル (II) 錯体 [Ni (t-Bubabp)] を触媒として用いて, 次亜塩素酸ナトリウムを酸素供与体とするオレフィン類のエポキシ化反応を試みた結果, この錯体は触媒活性を示したのみならず, 生成エポシドの有用性が高いにもかかわらず直接エポキシ化の例のほとんどない塩化アリルのエポキシ化反応にも活性を示し, その活性の高さ, 選択性とも既知の平面正方形型ニッケル (II) 錯体 [Ni (salen)] より高いことが明らかになった。[日本化学会第61春季年会 (横浜, 1991) で発表]

## トリチウムガスの貯蔵—供給—回収用合金の探索 Zr—Ni 系合金の水素化物生成熱測定

田 中 公 利

5種類の Zr—Ni 系金属間化合物に一定量の重水素を吸蔵させ、それらの平衡解離圧を測定した。それらの直線の傾き及び切片より各試料の  $-\Delta H^\circ$  と  $-\Delta S^\circ$  の値を求め、トリチウムガスの貯蔵—供給材としての可否を検討した。Zr—Ni と  $Zr_9Ni_{11}$  の試料は、室温での平衡解離圧が低く、1気圧に到達する温度が420～530°Cと求められた。これらの試料は適切な平衡解離圧と水素化物生成熱を持ち、使用により微粉化及び発火現象は見られなかったため、ウランに代り得るトリチウムガスの貯蔵—供給用の修補材料の一つであることがわかった。

## 1, 3, 5-トリアジン誘導体の熱分解反応に関する研究

中 山 寛 章

11種の 1, 3, 5-トリアジン誘導体をモデル化合物として合成し、熱分析の手法を使って研究した。これら化合物は熱的挙動に於て著しい相違を示し、熱的に水、イソシアン酸、二酸化炭素を遊離しながらトリアジン環が開裂してゆくことを TG—GC/MA 複合装置を使用して分離、同定を行った。得られた全ての知見でトリアジン誘導体熱分解機構を解明し、熱電子衝撃による開裂機構と比較検討した。その結果、熱分解は4種の機構に分類出来た。

## 環境中におけるトリチウムガスの酸化 —紫外線効果反応の反応機構の解明—

伏間江 弘

トリチウムの酸化は紫外線照射により約1400倍加速された。その酸化速度は、酸素圧の1次、全水素圧の1/2次、トリチウム分率の1次に比例した。酸化反応機構を水素—トリチウム—酸素に関する約70の素反応を用いる計算機シミュレーションにより解明した。酸化反応は酸素分子の酸素原子( $O(^3P)$ )の光分解で始まり、引続き生成したオゾン及び OH がトリチウム水生成に重要な役割を果していることがわかった。



## 七員環を含む新規な金属配位子の合成に関する研究

宮 口 三千代

トロポンはアリールハライド類及びベンジルハライド類のグリニヤール試薬と反応し付加体を与え、2, 7-ジヒドロトロポン類となる。次いでこれらを二酸化セレンで脱水素するとトロポン誘導体となる。これに再度グリニヤール反応を繰り返すことにより2, 7-二置換トロポン類を合成した。特にこの中でも2, 7-ジ(2-メトキシ-5-メチルベンジル)トロポンはトロポン核を含むカリックスアレン類の重要な中間体である。

## Thermal Decomposition and Mass Spectra of Phosphoramidate Esters

武 藤 吉 則

掲題の化合物の熱分解反応を熱分析の手段を用いて研究した。エステル類によりDTA-TG/DTG曲線は1段階または2段階で分解し、分解前には融解による吸熱が認められた。また、TG/DTG曲線において、最終段階の温度付近で約70%の重量損失を伴って重合リン酸塩に分解する。 $^{1}R$ ,  $^1H$ および $^{31}P$ のNMRやTG-GC/MS, HPLCの結果から、6種の化合物が同定確認出来た。それらのうちの2種はP-N=P結合を含むことが明らかとなった。また、ホスファゼンとホスファゼンの2種の形態からの熱分解過程も検討した。

## 大気粒状物に吸着したアミノ芳香族化合物の光分解反応

村 瀬 正 紀

流動床式光照射装置を用いた大気シミュレーション条件下で、吸着状態における発癌性1-及び2-アミノナフタレンの光酸化反応について研究した。ナフトキノン及び2-アミノナフトキノンを経てキノイミン等の生成物が得られた。吸着剤、吸着量及び光源の種類を変えて、光酸化反応速度を測定した。光酸化反応は、シリカゲル及びアルミナ表面の数分子層内で速く起り、それが大気中におけるアミノナフタレンの主な分解経路であることがわかった。

## アルキル化による石炭の溶解—可溶化物中の飽和成分に就いて—

吉 本 修 一

夕張，太平洋両炭を Solcal-I Proc. で処理してその91%と80%をヘキサン可溶分に転化した。ヘキサン可溶分は酸及びアルカリで洗浄後その中に存在する飽和成分を先ず液体クロマトグラフィーで，次に GPC 法で処理して分離した。夕張，太平洋両炭の飽和留分収率はそれぞれ3%（分子量範囲840~270）と5%（分子量範囲730~270）で，ガスクロマトグラムにはナフテン環数別に大略5群の成分ピークが存在し，GPCFr.No. が小さくなるにつれてナフテン環数の多い成分の含量比率が高くなる傾向がみられた。尚 Hopane, Sterane 等は検出されなかったが，テルペン等化合物と推定される成分はかなり存在した。

### 〔金属工学専攻〕

## Ni-15Cr-8Fe 合金における超格子相と S 相の析出と成長

新 家 伸 一

Ni 基耐熱合金インコネル x-750 及び Ti に，AL を Nb に置換した 750M について超格子相が  $r'$ ， $r''$  相の析出成長過程を解析し多くの知見をえた，又 750M 合金にはセル状及びウィドマンステッテン状の S 相の析出が確認され 943k~1073k の時効温度ではセル状に1073k 以上ではウィドマンステッテン状に析出しその層間隔は殆んど時効温度に依存する事が明らかとなった。

## Si 過剰型 A1-1Wt%Mg<sub>2</sub>Si 合金の粒界すべり

尾 崎 幸 樹

押出し型材の主流である6063合金に Si を過剰にすると，強度，押出し性に勝れるが，最大強度を与える時効処理をほどこすと，伸びが少なく粒界割れを起こす問題点がある。そこで A1-1Wt%Mg<sub>2</sub>Si-0.4wt%Si 過剰合金について，粒界すべり及びこれに関連する変形の機構を，光学顕微鏡，偏光顕微鏡，SEM-ECP 等を用いて検討した。およそ1000個の結晶粒について，粒界におけるすべり量，試料表面に対するすべり方向の定量化，粒界すべりに伴ない発生する Fold の整理，すべり帯と結晶方位の関係などを調べ，新たな機構を提唱できた。

## 粒子分散型 Al 基複合材料の時効析出過程

川 島 一 浩

アルミナ粒子を分散させたアルミニウム基複合材料は、軽くて強い特性を持つ。さらに強度、靱性を改善するため、マトリックスに時効硬化型 Al 合金を用いることが考えられるが、このタイプの複合材料についての時効の研究はほとんどなされていない。そこで比較の時効挙動の判明している合金をマトリックスに選び主に時効過程の組織観察を中心に検討した。その結果、Al-Mg-Si 合金、Al-Cu 合金の複合材では時効硬化現象は見られなかった。Al-Cu-Mg 合金を用いると423K で時効硬化した。このときの析出物は Mg をふくまぬ GP ゾーンと  $\theta'$  中間相であった。また Mg を含む合金を用いると  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  のスピネルが観察された。

## 塩化物水溶液からの金の湿式回収に関する電気化学的研究

小 池 直 樹

難処理性製錬中間産物である銅アノードスライムから効率的な貴金属成分の湿式回収プロセス開発に関する基礎資料をえる目的で、貴金属クロロ錯体を含む浸出液から  $\text{CuCl}_2^-$  イオンを還元剤として使用した金の選択分離法ならびに電解製錬法の適用による粗金の高純度化プロセスの確立の可能性について、電気化学的方法および実験研究を行って評価した。

## Ti 及び Ti-6Al-4V 合金の相変態

酒 井 宏 明

(1)Ti の  $\beta \rightarrow \alpha$  相変態において約500 K/S より遅い冷却速度領域では拡散変態であるが、Ti-6Al-4V 合金では約5500 K/S の急速変態領域まで拡散変態の特徴を示す。(2)Ti は拡散変態の広い冷却速度範囲で鋸歯状の粒界形状をもつウィドマンステッテン組織が観察される。(3)Ti-6Al-4V 合金の  $\beta$  相領域からの炉冷組織では  $\alpha$  相と  $\beta$  相の他に形態の異なる  $\alpha/\beta$  界面相の存在が確認された。

## Ti, Ti-0.2pd 及び Ti-5Ta 合金の depassivation PH

笹 谷 和 男

純 Ti, 耐食 Ti-5% Ta 及び Ti-0.2%pd 合金の 5%硫酸水溶液, 4.9%塩化ナトリウム水溶液におけるアノード分極曲線と Depassivation PH 値の電気化学的測定を行い多くの知見をえた。例えば純 Ti, 耐食 Ti 合金の Depassivation PH 値はステンレス鋼に比べ溶存酸素の影響が大きく測定全域で脱気状態で自己不動態化している Ti-0.2%pd 合金も表面の加工変形により PH が1.0以下で活性溶解を生じうる。

## 純チタンの高温酸化

杉原俊英

純チタンの高温酸化挙動を明らかにするため Ar-1,10% H<sub>2</sub>O 雰囲気中および減圧大気中で 1000~1300 K で 3.6~72 Ks の酸化処理を行いスケールの形態成長を測定解析した。67, 267, 2666 Pa に減圧した大気中では特異な周期的多層構造を示すことが確認されたが例えば 67 Pa では 1300 K 以上の高温では周期的多層構造は示さなかった。

## 高硬度鋼の熱キレツの成因とレーザーによるシミュレーションに関する研究

杉本利一

土木機械足廻り部品などに使用される高強度材は、使用中に表面直下に微小キレツが発生し、破断に至ることがある。このキレツの発生原因を調べたところ、表面硬化部の下に焼戻された軟化部で引張残留応力が発生し、これがキレツの発生原因となることが分かった。この現象をレーザービームで処理することにより再現することができ、レーザー表面処理に対する注意を促すとともに、鋼材の熱キレツ研究に有効なことを示唆した。

## Ti-Ni 形状記憶合金の相変態の制御と形状記憶能

田川義典

Ti-50.4 及び 50.8 at% Ni 合金の熱延後の冷間加工と焼ならし条件の相変態、形状記憶能に及ぼす影響について解析を行った結果、焼ならし温度が 673~1073 K の範囲では冷間加工の影響が最も残っている 673 K 焼ならし材の形状記憶能が良好であり、変形前の深冷処理により更に良好となる。又 673 K 焼ならし材の良好な形状記憶能は高温相の形状回復応力が大きく、その大きい応力差が原因する事が明確となった。

## CVD 法による酸化物超伝導薄膜の作製

長 松 信 也

本研究では従来の CVD 法 (化学気相析出法) に比べ、出来るだけ簡便な方法による CVD 法を開発し、良質の酸化物超伝導薄膜の作製を試み、以下の結果を得た。

Y-Ba-Cu-O 系酸化物超伝導薄膜の作製が、1073K~1173K の温度範囲で酸素処理を行わずに  $T_c=90$  K の製品ができた。また酸素処理を行うと  $T_c=90$  K の製品を 873K で可能となった。えられた製品は焼結体との組織的違いがない。Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O 系の製品は 873K~1173K の広い温度範囲で作製できた。この組織は焼結体と異なり、大変緻密なものであった。

## 溶接性高張力鋼 WT80 の相変態微視組織

名 切 清 人

溶接性高張力鋼 WT80 の連続冷却過程における相変態、電顕組織、組織固定実験及び焼戻し温度と硬度変化との関係を詳細に検討し多くの知見をえた。WT80 の CCT 曲線はベイナイト変態領域が冷却速度の広い範囲に位置する典型的な flat topod C-Curve を示しそのベイナイト組織は極めて微細である。急冷領域では板状のマルテンサイト結晶の束からなるラスマルテンサイトでありマルテンサイトの長軸方向は  $[1\bar{1}\bar{1}]$   $\alpha'$  の電顕像への投影に一致する事が明らかとなった。

## 金の高純度化プロセスの開発に関する研究

向 島 靖 典

銅アノードスライムから貴金属の効率的な湿式処理プロセスの開発の一環として、同スライム中に含まれる卑金属および貴金属成分がクロロ錯イオンとして含まれる浸出液から高純度の金を回収するプロセスを検討した。このプロセスは溶媒抽出法の適用により金を選択濃縮分離し、剥離する過程と剥離液から電解製錬法により高純度金を回収する過程から構成されている。これらの 2 過程について理論的考察と実験的研究をおこないプロセス化の可能性を検討した。

## 超硬材料の熱分析に関する研究

矢野 雅彦

セラミックスは原料粉末とバインダーを混合し、成形、焼成して製品を作るのが一般的である。本研究では、WC 超硬合金の押し出し成形体の焼成中の脱バインダー過程について、種々の加熱、保持、冷却プログラムで、TG、TMA を用いて、キレツの発生と関連づけて検討し、キレツの発生しない最適な加熱速度及び加熱パターンが明瞭になり、低コストで効率的な最適焼成プロセスが得られた。

### 〔機械工学専攻〕

#### 炭素鋼のねじり腐食疲労過程における腐食疲労損傷の発生・成長挙動に関する研究

井上 正人

本研究では、炭素鋼 S45C 焼きなまし材を用いてねじり腐食疲労過程の連続観察を行い、亀裂発生、進展挙動に及ぼす応力振幅並びに腐食性環境の影響を明らかにした。ついで、回転曲げ腐食疲労過程との差異について検討した。特に亀裂発生、進展特性に及ぼす一軸と二軸の垂直応力の差異並びにその場合の腐食環境の影響について考察を加えた。

#### レーザーフラッシュ法による超伝導材料の熱定数に関する研究

井尻 良

本研究では、新素材として注目されている希土類金属酸化物を含む二元系セラミックスとして  $\text{Pr}_2\text{O}_3\text{-WO}_3$  及び  $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-CuO}$  を選び、レーザーフラッシュ法によって  $-150\sim 800^\circ\text{C}$  までの温度範囲で、熱定数測定を行った。このうち、 $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-CuO}$  系は最近 Ce を少量ドープすることによって、超伝導性が確認されている。そこで、とくにこの試料について、材料製造時の酸素雰囲気濃度を变化させた場合や、Ce をドープした場合についても実験を行った。

## 平板と垂直で隙間をもつ並列 2 円柱の後流に関する研究

柏 雅 一

平板と垂直で隙間をもち流れに並列に配置された 2 円柱の後流において、円柱間隔が小さい場合、2 円柱間を通る流れは一方の円柱の側に偏って流れ非定常に偏向を繰り返す。また間隔が大きくなり偏向しない後流においては、2 円柱からのうずの干渉によって、単円柱の場合に見られた後流の吹き上げ流が見られなくなる。本研究では、2 円柱の中心間隔、平板と円柱自由端との隙間および流速を変化させて、2 円柱間の偏光流や後流の吹き上げ流に及ぼす影響を実験的に調べ、並列 2 円柱の後流の挙動を明らかにした。

## ころがりすべり接触を受ける半無限体表面の近接き裂間の応力拡大係数相互干渉

神 島 裕 児

歯車や鉄道のレールに関連し、近接した一対の表面き裂を有する半無限体表面が剛体ローラによってころがり接触を受けたときの各き裂の応力拡大係数を、すべりを伴わない等温接触問題、すべりを伴うことによる摩擦熱を考慮した熱弾性接触問題として、それぞれ境界条件を圧力で与えた場合と変位で与えた場合に対して解析し、摩擦係数やすべり率、き裂角度、接触圧力分布等が応力拡大係数とその相互干渉に及ぼす影響について検討した。

## 非定常熱線法による高温域における繊維状断熱材の有効熱伝導率に関する研究

中 林 保 則

本研究では、グラスウール、炭素繊維などの断熱材の高温における有効熱伝導率を、非定常熱線法によって測定・解析することを目的とする。そして、パーソナルコンピュータによる測定の自動化及び制御を行うことによって測定精度を向上させることが可能となった。さらに、電気伝導性のある試料に関しては、熱線と試料の間に薄いシート状の絶縁物を挟んで測定を行い、絶縁物の存在による測定誤差の検討などを行った。

## 伝熱促進体を含んだ固液混合物質の有効熱伝導率に関する研究

松 尾 純

本研究では、水、エチレングリコールなどの媒質とコイル状の伝熱促進体から成る2成分混合材料の有効熱伝導率を測定し、コイルの体積率、形状及び方向性、媒質と促進体との熱伝導率比などのパラメータが、有効熱伝導率に及ぼす影響を実験的に考察した。また、伝熱促進体として発泡金属を各種の媒質中に入れた混合材料の有効熱伝導率についても測定を行い、各種のパラメータとの相関を明らかにした。

## 発泡金属複合アルミニウム合金の強度特性に及ぼす 化合物層の影響に関する研究

吉 川 竜 一

金属基複合材料の一種類として注目されている表記複合材料の静的引張り及び回転曲げ疲労試験を行い、強度特性に及ぼすNi-Al母相間に生ずる金属間化合物層厚さの影響について検討し、化合物層の厚さを考慮に入れた新しい複合則を提案した。また、き裂伝ば挙動について詳細な検討を行い、Ni骨格によるき裂伝ば速度の減速が期待できることを明らかにし、本複合材料のき裂伝ばの機構を応力拡大係数幅と最大応力拡大係数の両者によって説明できることを述べた。

### 〔生産機械工学科専攻〕

## 工業用純チタンの研削残留応力に及ぼす研削条件の影響

伊 東 雅 洋

工業用純チタンを各種条件で研削し、研削層に発生する残留応力を測定し、研削過程に生じる研削焼けおよび研削割れ等について調べ、工業用純チタンの加工変質層について詳細な検討を行なった。本材料を研削する際、WA砥石のほうが研削性指数は大きいですが、研削焼け研削割れを生じることがある。一方、GC砥石では研削焼けの発生はみられない。砥石周速度、砥石切込深さの増加によって研削エネルギーは増大し、それに伴って研削面に生じる残留応力は大きくなることが知られた。



## ドリル寿命に及ぼす穴明け条件の影響

海 野 豊

各種金属材料の穴明け過程における工具摩耗を検出し、工具交換の判断をインプロセスで行なうことを目的とし、第一段階として各種条件で二三の材料を対象に穴明け加工を行なった。各種条件における穴明け抵抗の変化と工具摩耗の状態を観察し、これらの変化が工具寿命に及ぼす影響について検討を行なった。S45CおよびSKD11ではトルク変動率、スラスト増加率が所定の値に達したとき工具破損に至ること、SUS304では工具破損に至るまでトルクおよびスラストに大きい変動を生じないため、本実験に用いられたものと異なる検出手法が必要であることが知られた。

## ねじれ押出し成形法に関する基礎研究

佐 藤 全 佳

螺旋状部品の製造は切削加工で行うのが一般的であるが、工程の複雑性や材料歩留まりを考慮した場合、1工程での加工が可能な押出し加工法の適用が有効である。しかし、ねじれ溝を有するダイス内での材料流動の不均一と材料の充満に関する問題が未解決であり、実用化にはほど遠いのが現状である。そこで、本研究では、外面に深いねじれ溝を有する中空製品の生産の実用化を図ることを目的として、ねじれ溝を有するダイスを使用したねじれ押出し成形法の開発を試みた。

## 画像処理による物体の位置認識

高 畑 昌 利

生産ラインにおいて、搬送や組立などを行うロボットのハンドリング作業には、対象物の位置、姿勢やその形状といった3次元での認識が必要である。本研究では、スリット光を用いる投影法を使用し、同じ形の物体がランダムに積み重なっている状態から、個々の物体の位置と姿勢を認識することを試みた。対象物は直径30mm、高さ15mmの円筒形である。解析のためのアルゴリズムを確立し、認識条件などを検討した。その結果、特殊な場合を除いて位置と姿勢を認識することができた。

## 〔化学工学専攻〕

### コバルト〔Ⅱ〕錯体による酸素の吸脱着特性

明 瀬 哲 治

酸素運搬機能を有する生体内のヘモグロビンと同じく酸素を吸脱着するいくつかの合成金属錯体が知られている。その一例として、コバルト金属錯体 (Salcomime) による酸素の吸脱着を取り上げ、この錯体の酸素解離平衡、吸脱着リサイクルによる活性度の減退、定容定圧または定容非定圧条件下での吸着速度ならびに定容非定圧条件下での脱着速度について検討を行った。その結果、吸着時の酸化熱による劣化防止が重要であることを見出した。

### 同体摩擦法によるぜい性砕料の温度上昇

荒 永 知 幸

摩擦粉碎におけるぜい性砕料の温度上昇を解明することを目的として、同体摩擦法による基礎的研究を行った。非定常熱伝導に基づいて円柱試験片の温度上昇とその分布を理論的に検討し、解析解を導いた。実験的には、ぜい性砕料の温度上昇を熱電対法を用いて測定し、摩擦時間、接触荷重および摩擦速度などの影響を明らかにし、理論解析と実験結果がほぼ一致することを示した。

### 種々の乱流促進体による伝熱促進

近 藤 恭 史

半円柱乱流促進体の設置による矩形流路内の伝熱促進の効果を解明するため高 Pr 数流体を用いて流れの可視化及び電極反応法による伝熱係数の測定を行い、壁面-促進体間クリアランスや Re 数が等ポンプ動力基準の性能比に及ぼす影響を検討した。さらに平滑面上での境界膜厚さを基準に促進体の位置を表す変数を新たに導入して性能比との相関を試み、良好な結果を得た。また半円柱は当研究室で実験を行なった促進体形状 (円柱, 四角柱, 三角柱) の中で最も高い伝熱促進性能を示した。

## もみ乾燥におけるもみがらの物質移動抵抗

佐藤 一

玄米（均質な球に近似）の乾燥ではバイオ数=ゼロとおき、水分拡散係数が含水率の関数になる場合の非線形拡散方程式の解を求め、その結果と玄米の乾燥実験の結果を比較してその水分移動機構を解明した。次にバイオ数=有限とおいて同方程式の解を求め、その結果と粳の乾燥実験の結果とを対応させて粳がらの物質移動抵抗を評価した。

## 連続回転円錐型容器による造粒と粉碎と分粒との同時操作 —粒子偏析特性にもとづく造粒プロセスの解析—

杉原昌樹

単一水平回転円錐型容器内の粒子群の容器軸方向偏析特性について、容器回転にともなう粒子群の挙動をモデル化することにより、その偏析機構を明らかにした。さらに、同容器内粒子群の偏析特性と転動効果による造粒特性を利用し、単一回転円錐型容器による造粒と粉碎（解砕）と分粒との同時操作にともなう微細球状造粒子の連続生成機構の解析を試みると同時に、本同時操作による連続造粒プロセスの開発とその設計指針を与えた。（粉体工学会誌，Vol. 27, No. 9 (1990)。同，vol. 28, No.5 (1991)。材料，Vol.40, No.459 (1991) に掲載）

## 2成分系の凝固過程における移動現象

藤原昌樹

密閉容器内での水-炭酸ナトリウム2成分系水溶液の凝固を対象に感温液晶を用いた流れ場と温度場の同時可視化および局所濃度の測定を行ない、水溶液の凝固時に生じる液相内の濃度変化が密度差による対流現象にどのような影響を及ぼすかを検討した。また初期濃度と初期温度差を種々変化させて実験を行ない、温度差による対流と濃度差による対流が複合して複雑な等温線を描くいわゆる二重拡散対流が発生する条件について調べた。

## 液相反応におけるチタン酸バリウム超微粉末の調製

牧 晃 生

チタン酸バリウムの粉末原料を従来の固相反応法と異なる液相法（金属アルコキシド法、水酸化バリウム法および蓚酸塩法）で合成した。これら三種類の液相反応の諸条件を変化させて、チタン酸バリウム原料微粉末を調製し、得られた粉末の特性及びその成形体と焼結体の物性を調べることによりそれらの相関性を求め、粒子径制御の可能性について検討を行った。

## 回転式再生熱交換器に関する研究

三 宅 弘

回転式再生熱交換器の冬季運転では水分の凝縮が発生して装置の機能低下や損傷を招くことがある。そこで非吸湿性エレメントを用いた回転式再生熱交換器を対象にローター内の温度及び凝縮量分布の推算方法を提案し、水分の凝縮が熱交換効率にどのような影響を及ぼすのか検討した。得られた結果は実験データの示す傾向と大略一致した。さらにローター回転数、総括移動単位数などを種々変化させて推算を行ない、熱交換効率を最適化するための指針を得た。

## 低粘度脱灰 COM に関する研究

宮 崎 修 治

オイルアグロメレーションにより得られた脱灰石炭をA重油とC重油との混合重油に懸濁させて低粘度脱灰 COM を製造し、その流動特性と静止安定性について検討した。低粘度脱灰 COM は、常温においても見かけ粘度  $3\text{Pa}\cdot\text{s}$  以下となり、チクソトロピー性をもつビンガム流体の挙動を示した。また、COM の静止安定性は、COM の降伏値により大きく影響されることが明らかとなった。（化学工学会第22回秋期大会（1989年10月）において発表）

## 玄米粒の熱的性質

山 口 賢 一

断熱熱量計を改良し、その内筒の水中に玄米入りのカプセルを投入したときの温度変化より比熱を求め、玄米を直接投入したときの温度変化より積分湿潤熱を推定した。また、塩類の飽和水溶液で湿度調整した恒温室（15, 35, 45°C）を利用して玄米の平衡含水率の等温線を求め、湿潤熱を検討した。測定の結果より、玄米のエンタルピを求めた。

## ゲル・クロマトグラフィーにおける各成分濃度曲線と 分離度（トヨパール HW-40系）

山 田 雅 英

クロマトグラフィーで成分の分離を左右する因子として、移動相の滞留時間、固定相内の通過頻度、原液の組成ならびに打ち込み量などを考え、これらが硬質の親水性高分子ゲルによる Dextran-NaCl、ならびに PEG の分子量分画系のクロマト操作でえられる各成分の溶出曲線の形状、すなわちその平均値と分散にどのように影響するかを、在来の分離度  $R_s$  と平均 Newton 効率との関係で整理した。

## 回転円板法における粒子形状分離特性に及ぼす 操作条件の影響

山 本 平

傘型回転円板を用いて形状分布を有する不規則形状粒子群の形状分離を行い、その分離性能（Newton 分離効率）を、粒子 3 次元形状と密接な関係にある粒子転がり摩擦特性に基づいて実験的に検討した。多粒子層における分離効率  $\bar{\eta}^*$  は、スクレーパ法線方向の粒子配列個数  $N_B$  および単一粒子層（非干渉状態）での分離効率  $\bar{\eta}_0^*$  によって与えられることを得た。最適操作条件について検討を加えると共に、粒子離脱モデルをもとに多粒子層の粒子形状分離機構について考察した。（化学工学会第23回秋季大会（1990年10月）において発表）

### 〔電子工学専攻〕

## 強誘電性液晶のハイブリッド配向セルにおけるメモリー特性

井 道 義 博

高速応答性の強誘電性液晶は動画表示を単純マトリクス駆動できる材料である。本研究で分子配向制御法とメモリー特性の関係を調べた。配向処理には異なる傾斜角度（ $4^\circ$ 、 $10^\circ$ ）を与えるポリイミド配向剤を用いてハイブリッド配向セルとした。配向膜または液晶に電荷移動錯体 TTF-TCNQ を添加することによって、メモリー特性の向上が確かめられた。但し、液晶の自発分極の大きな材料では極性アンカリングによってメモリー特性が低下することも明らかになった。

## 文字の変動評価に関する研究

尾 塩 浩

情報論的変動評価量を考案し、手書き文字に応用したところ認識率の良いデータセットは変動評価量の値も大きいという結果を得た。変動評価には二通りの考え方がある。一つはグローバルな変動評価であり、他はローカルな変動評価である。前者は文字の正規化手法の良否の判断に有効であり、後者は収集条件の異なった文字データの品質評価に有効である。

## 分子線エピタキシー法による $\text{BisrCaCuO}$ 系高温超伝導薄膜の作製

岸 田 裕 司

表題の実験結果は以下のとおりである。1) 化学量論的組成が厳密でなくても、ポストアニールで容易に超伝導相が得られる。2) 2212相の成長には $800^{\circ}\text{C}$ 以上の高温熱処理が必要であるが、この温度では表面状態が非常に悪化する。3) 数原子層程度の薄い層は低い基板温度で十分に酸化する。基板温度が高すぎると Cu から酸素が離脱する。4) 基板温度 $400^{\circ}\text{C}$ で Bi 分子線を照射すると、蒸着膜厚は限定されるが、Sr の場合には分子線照射中の酸化により Sr 原子の吸着が徐々に進む。

## 層状半導体 $\text{GaSe}$ と $\text{InSe}$ の間のヘテロエピタキシャル成長と界面形成

蔵 町 照 彦

$\text{InSe}$  基板上に成長させた  $\text{GaSe}$  薄膜と  $\text{GaSe}$  基盤上に成長させた  $\text{InSe}$  薄膜についてその成長様式、結晶性、界面での反応性、価電子帯不連続を Auger 電子分光、低速電子エネルギー損失分光、X線光電子分光により調べた。成長温度 $300^{\circ}\text{C}$ で  $\text{GaSe-InSe}$  系はヘテロエピタキシャル成長し、界面は急峻であり、価電子帯不連続を  $0.3 \pm 0.05\text{eV}$  と代価した。

## Si 基盤上への $\text{InSb}$ 薄膜の成長とその評価

篠 崎 賢 次

二元真空蒸着法により超高真空中で Si 基盤上に  $\text{InSb}$  薄膜を成長させ、化学量論組成の  $\text{InSb}$  薄膜を得るためのフラックス比、基板温度を Auger 電子分光により評価した。成長条件と表面性状および結晶性の関係を光学顕微鏡、X線回折により調べるとともに、Hall 効果測定により  $\text{InSb}$  薄膜の電気的特性（キャリア濃度、電気抵抗率、移動度の温度依存性）を評価した。

## Si(001) - 2 × 1 基板上への SinGem 歪層超格子の MBE 成長

玉 川 勤

分子線エピタクシー (MBE) 法により Si(001) - 2 × 1 基板上に数原子層の Si, Ge 層の繰り返しからなる SinGem 超格子構造を成長させ, 超格子構造の結晶性, 原子スケールでの界面急峻性に対する成長温度の影響を反射高エネルギー電子回折, X線回折, ラマン散乱, 透過電子顕微鏡により調べた。設計通りの超格子構造が実現されていることを確認するとともに, 界面での内部混合が成長温度に依存することを見いだした。

## Si(001) - 2 × 1 基板への Ge 超薄膜の MBE 成長とその界面

寺 崎 正

分子線エピタクシー (MBE) 法により Si(001) - 2 × 1 基板上に Ge 超薄膜 (数原子層 - 40 層) を成長させ, 成長にともなう表面モロロジーの変化を反射高エネルギー電子回折により “その場” 観察した。基板温度 300 - 600°C では高温になるほど三次元成長が早く始まるが, Ge 成長によるステップは少ないことを見いだした。Ge アイランドの側面がファセットにより形成されていることを明らかにした。また光電子分光により Ge/Si(100) 界面における価電子帯下連続を評価した

## 強誘電性スメクチック液晶の層傾斜制御とその電気光学的特性

寺 沢 孝 志

強誘電性スメクチック C\* 液晶セルにおける層傾斜角度の制御を目指して, TiO<sub>2</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> および 2 種類のポリイミドを配向処理膜として実験した。層傾斜角度は X 線回折法で調べた。極性相互作用の弱い TiO<sub>2</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を用いた平行セル, アンチ平行セルでは, 共に層が壁面にほぼ平行な構造になり, 分子配向及び層構造の変形には高電界を必要とする配向になった。その他, 異種処理壁面の組合せのアンチ平行セルなら層が傾斜した構造, 平行セルならシェブロン構造となった。

## 誘電体円筒の近傍にあるアンテナによる電磁界に関する研究

各 倉 武 之

人体の断層診断装置の診断精度向上を目指して, 高周波における人体内部を単純モデル化し, 電磁界分布の計算法を論じている。本論文では, 人体内部を構成する部位の誘電定数の分布を実際に近い形に近以して, その概算式にも言及している。また, 電磁波を円偏波とした場合に, より大きな効果があることを “円偏波の大きさを示す定数 P” を導入して理論的に示している

## 文書画像理解支援システムの開発

稗 田 琢 文

文字認識、および画像入力を並列に実行できるハードウェアを作成した。これを画像理解支援システムと呼んでいるが、これはコンピュータにSCSIで接続でき、ホストコンピュータから指令を送ることができる。文字認識速度は1秒間に50文字であり、ソフトウェアで実行する40倍の速度を実現している。

## 効率的かな漢字変換方式に関する研究

山 本 正

付属語を考慮した効率的かな漢字変換方式を考案し、FEPの形で作成した。従来の連文変換では、自立語を確定後、付属語から入力しはじめる場合は、それが「を」から始まるもの以外ほとんどのシステムは「のなんじ→野漢字」のように誤変換をしてしまう。この種の誤りはその後の構成作業で文法的に検出しにくい誤りであるので、これを考慮して変換する方式を考案した

## 有機薄膜 EL 素子の製作

由 雄 隆 徳

強い発光を示す有機化合物 Alq<sub>3</sub> を発光層に、各種有機光導電体を電荷輸送層にもちいて、各層の蒸着条件特に膜厚をパラメータとして、電気光学特性を測定した。ホール注入電極には ITO、電子注入電極として Ca, In, Al, Ag を用いた。印加電圧の大部分は発光層にかかるため、発光層の厚みは、外部量子効率の低下しない限り、薄い方がよく(数百Å)、電子注入電極材料は仕事関数が小さく化学的に安定な物質が良いこと、ホール輸送層材料としては、実験した8種類の中では TPD\* が最も良いことが分った。

※ : N, N'-diphenyl-N, N'-(3-methylphenyl)-1, 1'-biphenyl-4, 4'-diamine



平成 4 年 3 月 発行

富山県富山市五福3190番地

富山大学工学部紀要委員会

# Contents

- 1 . Fundamental experiments on flashover of a porcelain insulator with AC high voltage  
.....Iwao KITAMURA, Shin-ichi SAWADA, Eiichi TAKEDA  
Toshinari YAMAZAKI, Takakazu TAKAHASHI  
Nagayasu IKEDA..... 1
- 2 . Random connected circuit  
—A case of simulation used transistors—  
.....Nagayasu IKEDA, Iwao KITAMURA, Toshinari YAMAZAKI  
Takakazu TAKAHASHI, Yoshihiro SEKINE..... 9
- 3 . Atomic Layer Control of the Bi Based Superconducting Thin Film by MBE  
Method with Monitoring the XPS Signal.  
.....Kouji SUZUKI, Yuji KISHIDA, Miki SHIBATA  
Hiroyoshi ONNAGAWA and Kazuo MIYASHITA.....19
- 4 . Organic Thin Film Electroluminescent Devices  
—The Influence of Hole-Transport-Layer Materials on EL Characteristics—  
.....Shigeki NAKA, Takanori YOSHIO, Miki SHIBATA  
Hiroyoshi ONNAGAWA and Kazuo MIYASHITA.....23
- 5 . Smectic Layer Structure in a Ferroelectric Liquid Crystal Cell and its Electric  
Field Induced Deformation  
.....Norihiro NINOMIYA, Katsuyuki MURASHIRO, Takashi TERASAWA  
Michio KUWAHARA, Hiroyoshi ONNAGAWA  
and Kazuo MIYASHITA.....29
- 6 . Optical Response Characteristics of an Antiferroelectric Liquid Crystal  
.....Tetsufumi SAKURAI, Toyoaki KATO, Hiroyoshi ONNAGAWA  
Noriyuki NAKATANI and Kazuo MIYASHITA.....37
- 7 . Preparation of Polyimide Langmuir Blodgett Films for Use in Aligning Liquid  
Crystal Molecules.  
.....Minoru OYAMA, Miki SHIBATA, Hiroyoshi ONNAGAWA  
and Kazuo MIYASHITA.....45
- 8 . On the time Complexity of Methods to Derive the Disjoint Disjunctive Form of  
Logical Expressions.  
.....Hideo MATSUDA, Takashi MIYAGOSHI.....  
and Toyomasa HATAKEYAMA.....51
- 9 . The Ring Shaped Energy Release of the Solar Twisted Magnetic Loop  
.....Shinji KOIDE and Jun-ichi SAKAI.....63
10. Transient Thermal Stresses in an Infinite Clad Slab Subjected to  $\gamma$ -Ray Heating  
.....Takahito GOSHIMA.....71
11. Diaphragmless Zinc-Bromine Secondary Cell with Horizontal Electrodes  
—Effect of Sulfamic Acid and starch on the Cell Performance—  
.....Seichi RENGAKUJI, Norimasa OGAWA, Yuuko NAKAMURA,  
Masami INOUE and Keiichi NISHIBE.....83
12. Distribution of Elution Time Differences in Chromatographic Separation  
.....Hisaya TANAKA and Tatsumi YAMAMOTO.....93
- 13 Abstracts of Master degrees thesis in 1991 .....103