

富山大学工学部紀要

第 16 卷 第 1.2 号

昭和 40 年 3 月

目 次

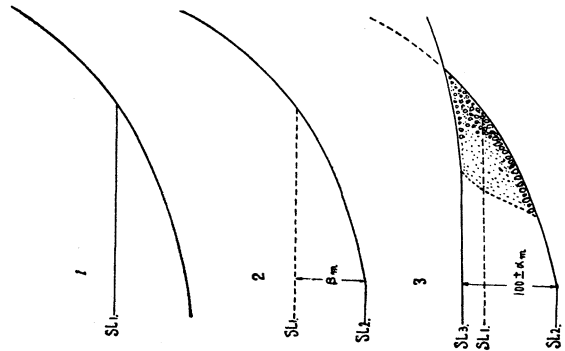
SCRを用いたインバータについて……………	{ 森岡 田 光条 三三…(1)
ホール効果を利用した力率計について……………	高 森 三 郎…(5)
深溝かご形誘導電動機特性算定円線図手法に於けるZSO比例推定 法に伴なう算定特性の理論誤差……………	藤 田 宏…(10)
空心コイルによる導体曲線の再生器について……………	{ 井 上 浩…(19) 北 川 泰 郎
パラメトロン加減乗算機の試作 (1)……………	{ 井 上 浩…(24) 高中 島 川 洋 和 雄
二周波記憶装置について……………	{ 井 朝 浩…(31) 川 上 内 口 喜 貞 一
少数アナコン線形演算器によるむだ時間要素について……………	{ 四 谷 治…(35) 松 田 平 秀 雄
A study of the Structure of Pyridine Extracts from Submerged Wood and Artificial Coals by High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. ……	{ 塚 島 寛…(39) 横 山 藤 谷 光 晋 臣 憲 武
魚津埋没林による石炭化行程に関する研究 富山県魚津埋没林の成因について……………	塚 島 寛…(46)
飽和脂肪酸ケトンの合成……………	島 尾 一 郎…(57)
アルミニウムの陽極酸化に関する研究 (第I報) スルホサリチル酸等を含む硫酸浴によるアルミニウムの陽極酸化……………	{ 横 山 辰 雄…(59) 西 新 美 洪 一
アルミニウムの陽極酸化に関する研究 (第II報) 鉄錯塩等を含む硫酸浴によるアルミニウムの陽極酸化……………	{ 横 山 辰 雄…(67) 西 崎 久 尋 一
白金メッキチタン陽極による食塩水の電解……………	{ 横 山 辰 雄…(73) 西 鈴 木 出 紀 隆 子
無水塩化アルミニウム系触媒に対する他物質添加の影響の研究 (第7報) α -ブロモまたはブチルナフタレンの異性化反応およびシクロヘキセン またはドデセンの重合反応の触媒としての無水五塩化タンタルニ対する 他物質添加の影響……………	{ 浅 岡 忠 知…(78) 作 道 栄 一 松 井 竜 三 鷲 北 憲 次
ハロゲン化炭化水素と金属類との反応性の研究 (第3報) アルミニウム粒と塩化ベンジルとの反応のメルカプタン類, アルコール類, フェノール類, アミン類などの添加による阻害…………… あるいは促進作用	{ 浅 岡 忠 知…(84) 作 道 栄 一 常 本 大 英 汎 長 瀬 汎 汎
アルミニウム粒と四塩化炭素との反応のジイソプロピルサルチル酸 塩添加による阻害作用ならびに溶媒効果……………	{ 浅 岡 忠 知…(92) 作 道 栄 一 島 崎 好 一郎 三 安 勉 弘
銅合金の着色について……………	{ 養 田 実 一郎…(97) 高 山 山 永 幡 得 小 藤 哲 忠

鋳鉄に対する SiC の種接効果に関する研究.....	}	養平	田	実	(105)	
		石	木	道		幸
微量 Zr を含む Zn-Cu 合金の加工に関する研究.....		小	島	栄	(109)	
		武	林	悼		修
キングポストトラスにおける不静定力構成について.....			山	田	正	(112)
					夫	
機械運動の問題についての一考察 (第二報)			長	元	亀	(115)
					久	
ラインバランシングの一手法.....			長	元	亀	(117)
					久	
Green 関数による境界値問題の解法 (第一報)			佐	伯	弘	(120)
					子	
Green 関数による境界値問題の解法 (第二報)			古	谷	嘉	(122)
					志	
純剪断比研削抵抗と作業条件.....	}	村	中	利	(124)	
		能	登	谷		久
トランジスタ特性とトランジスタチョパの動作について.....			中	川	孝	(128)
					之	
電子計算機のプログラミングに関する研究 III.....	}	永	原	茂	(132)	
		沢	井	喜		作

魚津埋没林による石炭化行程に関する研究、富山県魚津埋没林の成因について……………(塚島寛)の16~17ページ
 図一11a,b,cを下記の如く訂正する。

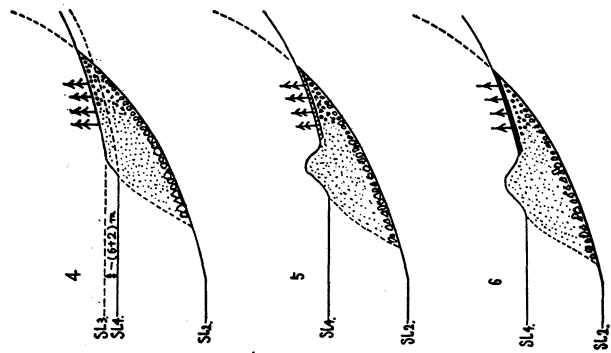
図一11a 埋没林の生成

1. 立川期以前
2. 海面低下期 (2000年B.P. Würm期)
3. 扇状地形成期 (5300~1800年B.P.)
(海面上昇、縄文前期、現海面より+6m)



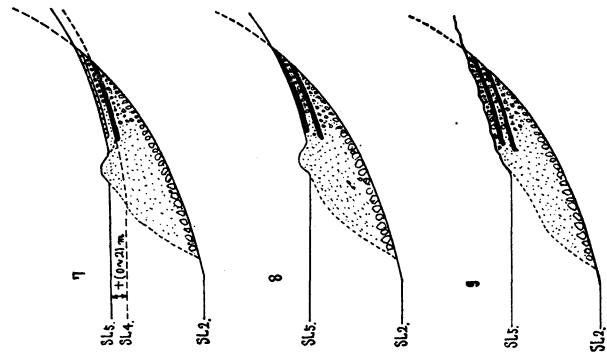
図一11b 埋没林の生成

4. ボカ杉繁茂樹 (縄文中期5000~1900年B.P.) (現海面より0~-2m)
5. 砂丘形成期 (後青湿地化)
縄文後期末土器発見, 14C-1960±70年B.P
6. 第1 Peat 形成期



図一11c 埋没林の生成

7. 第2 Peat 形成期 (弥生期末1700~1800年B.P.) (海面上昇)
8. 礫被覆期
9. 海岸浸蝕期 (現在)
(SL1~5. 海面)



富山大学工学部紀要 第16巻 第1,2号正誤表

1) A Study of the Structure of Pyridine Extracts from Submerged Wood and Artificial coals by High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. (39~45 p.)

2) 魚津埋没林による石炭化行進に関する研究

富山県魚津埋没林の成因について (46~54 P.)

頁	位 置	誤	正
40	- 5	of	of
40	- 8	were	were
40	-18	i]nternal	internal
43	+ 2	hypothetica l	hypothetical
43	+ 6	analysis ^s	analysis
43	+ 9	yhydrogen	hydrogen
43	+11	fo'	for
44	Table 4	fa	fa
45	- 1	30,Oct,,	30,Oct.,
46	- 7	river flooding of the river.	river flood.
46	-18	eseems	seems
46	-18	recen	recent
46	-20	acctivity	activity
46	-20	B. P.	B.P.
46	-23	tbetween	between
46	-24	hemical	chemical
46	-26	recnt	recent
47	図 一3	縄文後期末土器	縄文後期末土器

位置欄の+は上から、-は下からの行をあらわす。

SCR を用いたインバータについて

森 光 三

岡 田 衆 二

On the Inverter using SCR

Mitsuzo MORI

Kumeji OKADA

The mechanism of the inverter commutation is studied. The circuit is composed of two resistances instead of a transformer. Gate voltage is 2 V, and gate current 3 mA. Capacity of the commutation condenser is $20\mu\text{F}$. The voltage of the commutation condenser is calculated and it is shown that the anode voltage of SCR becomes negative, then it cuts the anode current of SCR. When we use as a inverter, a transformer is used instead of two resistances. The transformer has three windings whose number of turns is 300 respectively. The range of the output alternating current is $0\sim 4\text{ A}$, and the maximum efficiency of the inverter, which converts DC energy to AC energy, reaches 75%. The range of the frequency of AC could be changed from 20 to 300 c/s in our experiments.

1. 転流の機構

並列他制式インバータが正しくはたらいているときは、二個のSCR（シリコン制御整流器）が交互に半サイクルごとに電流を断続している。これを転流といっている。条件が適当でないと、二個のSCRには継続して電流が流れるから直流電源を短絡し、勿論交流は発生しない。SCRのゲートは陽極電流が流れるようにスイッチのはたらきをするが、一たん流れた電流を切るはたらきはない、それにもかかわらずSCRを用いて直流を交流に変換できるのは何故か。図-1の回路によ

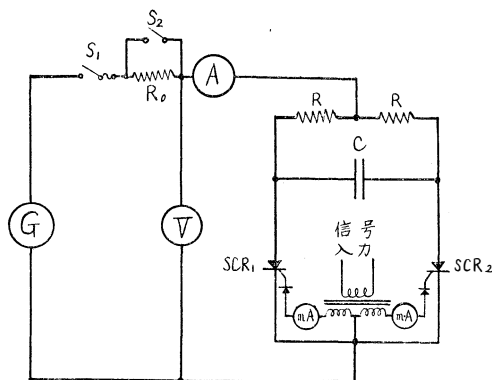


図-1

って転流の機構が理解できる。

信号入力は 60% 交流を用い、ゲート、陰極間の電圧を 2V、ゲート電流は 3mA である。安全のために R_0 を入れる。 S_1 を閉じ転流していることを確かめてから S_2 を閉じる。各部の電圧電流の波形を見ると転流の機構が理解できる。

図-2(a) で C が E' に充電されており、 $t=0$ で SCR_1 が開き、 SCR_2 が閉じるとすれば (b) 図の回路になる。これは (c) 図の過渡現象を考えればよい。

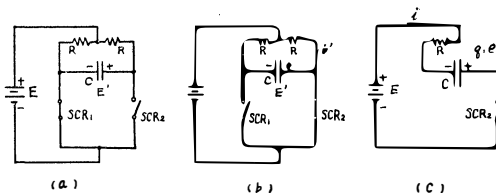


図-2

$$q = Ce = CE' - \int i dt$$

$$\frac{dq}{dt} = -i$$

$$E + \frac{q}{C} = iR,$$

$$R \frac{dq}{dt} + \frac{q}{C} = -E$$

これを $t=0$ で $q=CE'$ として解くと

$$q = -CE + C(E+E')e^{-\frac{t}{CR}}$$

$$e = -\frac{q}{C} = -E + (E+E')e^{-\frac{t}{CR}}$$

SCR₁ の陽極の陰極に対する電圧として考えれば

$$-e = E - (E+E')e^{-\frac{t}{CR}}$$

これは図-3 (a) で示されるものである。短時間だけ陽極が陰極に対して負電圧になるので、これによって電流を切るわけである。

$$i = -\frac{dq}{dt} = \frac{E+E'}{R}e^{-\frac{t}{CR}}$$

これが図-3 (b) の半サイクルを示している、SCR₂ を流れる電流は

$$i' + i = \frac{E}{R} + \frac{E+E'}{R}e^{-\frac{t}{CR}}$$

これが図-3 (c) に示されている、

$$e_1 = iR = (E+E')e^{-\frac{t}{CR}}$$

E' がどれだけ大きくなるかは R によってきまる。

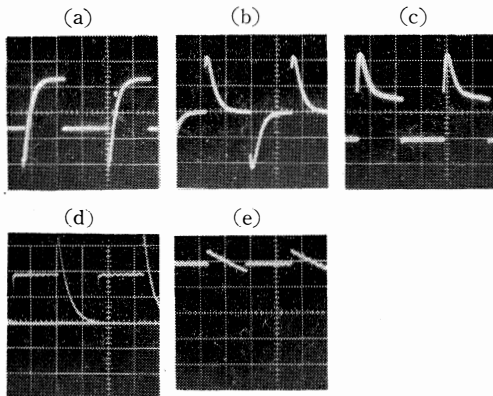


図-3

C=20μF, R=1000Ω のときが 図-3 (d)

R=90Ω のときが 図-3 (e) である。

R が 1000Ω 以上になると SCR に加わる逆電圧が小さくなって転流が不可能になるが、これもオシロからよく理解できる。

2. 並列他制式インバータ

並列他制式のインバータは図-1 の抵抗 R の代わりに変圧器を利用した図-4 の回路である。ここで変圧器 T およびコンデンサ C をどのようにするかがわからない。いろいろ試験の結果 C は 20μF, T の各コイルはそれぞれ 300 回、鉄心の断面 85mm × 45mm とした。

転流を生じない場合もあるから、はじめ R₀ を入れ、交流を発生していることを確かめてから S₂ を閉じればよい。V₂ を一定とし負荷電流と入力電流、出力電圧と

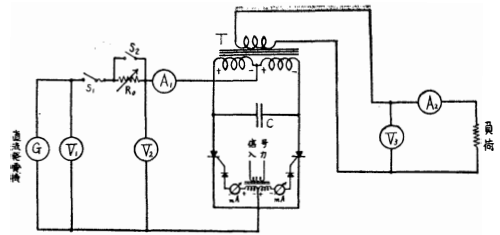


図-4

の関係が図-5 である。図-6 で最高効率率は 78% に達する。

負荷抵抗が大きく負荷電流が 1A 以下になると転流を生せず、直流電源を短絡するが、このことも前節に

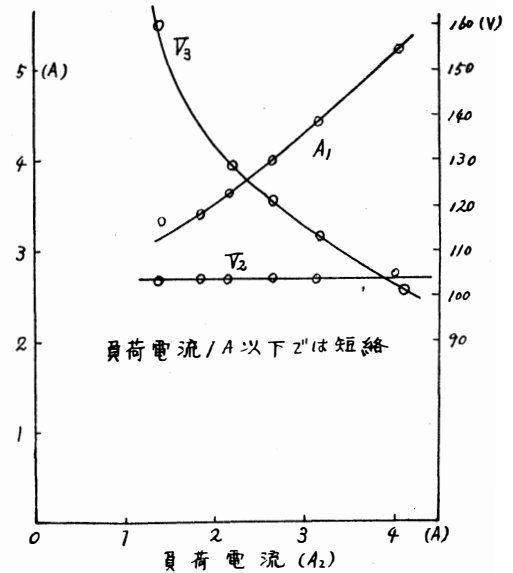


図-5

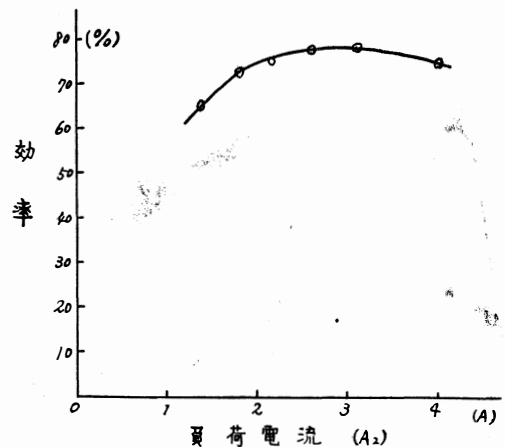


図-6

述べたことから理解できる。出力電圧は100Vから160Vまで大幅に変わる、これも欠点である。

3. 定電圧装置を用いた回路、整流器によってフィードバックをした回路

前節に述べたように出力端子に簡単に負荷を接続しただけの回路では、軽負荷のとき交流を発生しなくなり、また負荷電流により電圧変動が著しい。これらの

欠点をのぞくために出力端子から定電圧装置（鉄共振波形調整付）をへて負荷を接続した。図-7

この場合は無負荷でも働き、出力電圧もほとんど一定で、効率は最大約60%で図-8に示される。出力電圧の波形は図-9で、波形の歪率は4.5%である。

図-10は上がSCRの陽極の陰極に対する電圧で、短時間だけ負になりここで電流を切るわけである。下はSCRの電流である。

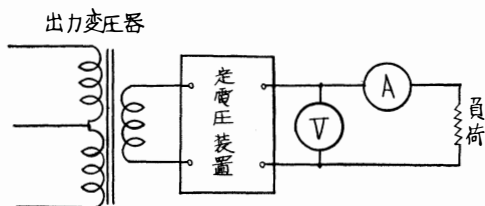


図-7

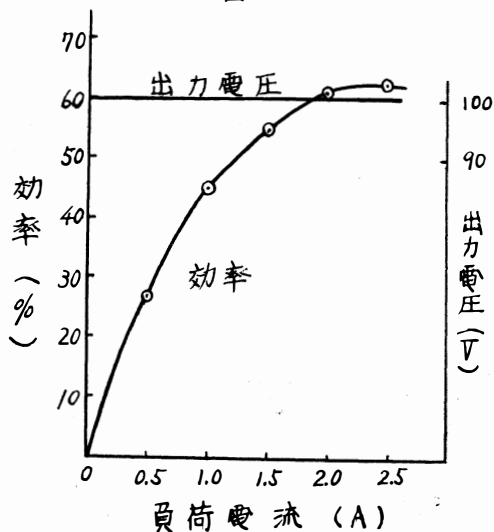


図-8

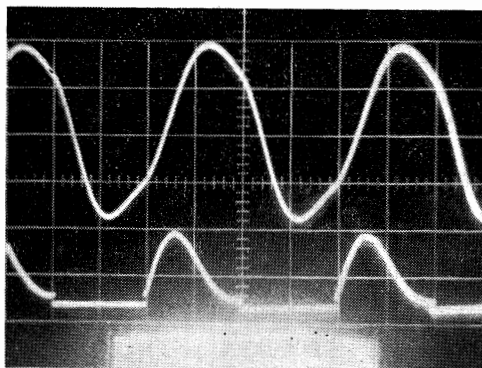


図-9

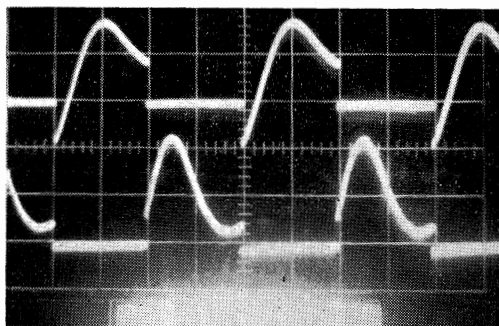
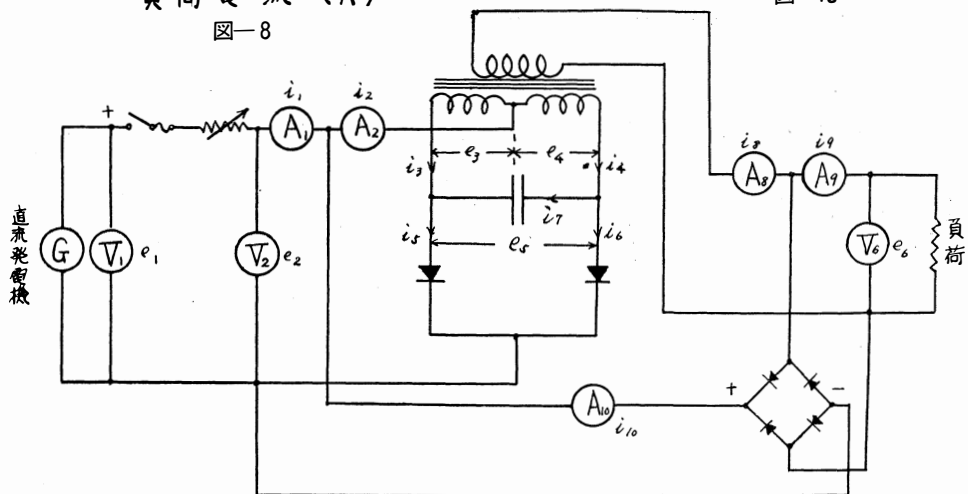


図-10



ゲ-ト回路略 図-11

図-11は出力端子の交流電圧を整流してこれを直流側にフィードバックした回路である。この接続にすると無負荷でも交流を発生している。直流電圧を一定とし負荷電流と出力電圧、効率は図-12。効率は最大72%である。出力電圧は80Vから105Vまで変る。図-

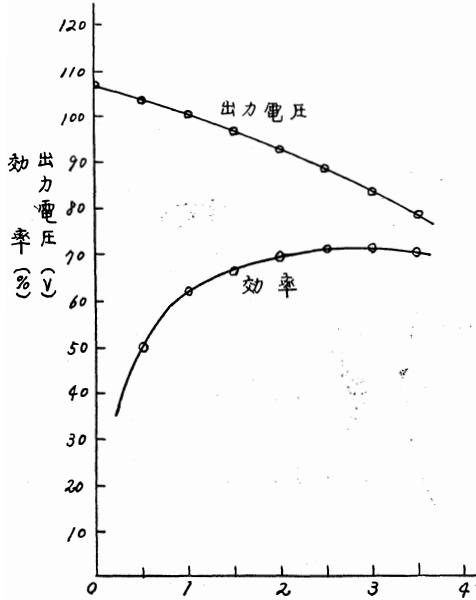


図-12

13には各部の電圧電流が示される。

直流電源は6KWの直流発電機であるが、この電圧 e_1 は相当脈動している。普通の負荷では勿論一定である。これは予想しないことであった。コイルの端子電圧 e_8 は特異な形をしており上下対称でないが、2個のコイルの端子電圧を加えたものすなわちコンデンサの端子電圧 e_6 は上下対称の交流電圧になっている。

e_8 は出力電圧で e_8 とわずかに異なる。電源からの入力電流 i_1 は脈動が著しくある時刻では0になっている。これも予想しないことであった。コイルの電流 i_3 とSCRの電流 i_5 とは図のように著しく異なる。コンデンサ電流 i_7 は上下対称のものである。変圧器の出力電流 i_8 と負荷電流 i_9 もかなり違った波形である。

4. 発生可能な交流周波数

入力の交流周波数を変えて整流器によりフィードバックした回路で発生可能な交流周波数の範囲を求めた。変圧器のコイルはそれぞれ300回のものである。Cを $20\mu\text{F}$ として発生可能な最低周波数は20%である。これ以下になれば電源を短絡する。Cを $4\mu\text{F}$ として最高周波数は300%であった。変圧器のコイルの巻数とコンデンサ容量を調整すれば、もっと広い範囲の周波数の交流の発生が可能である。

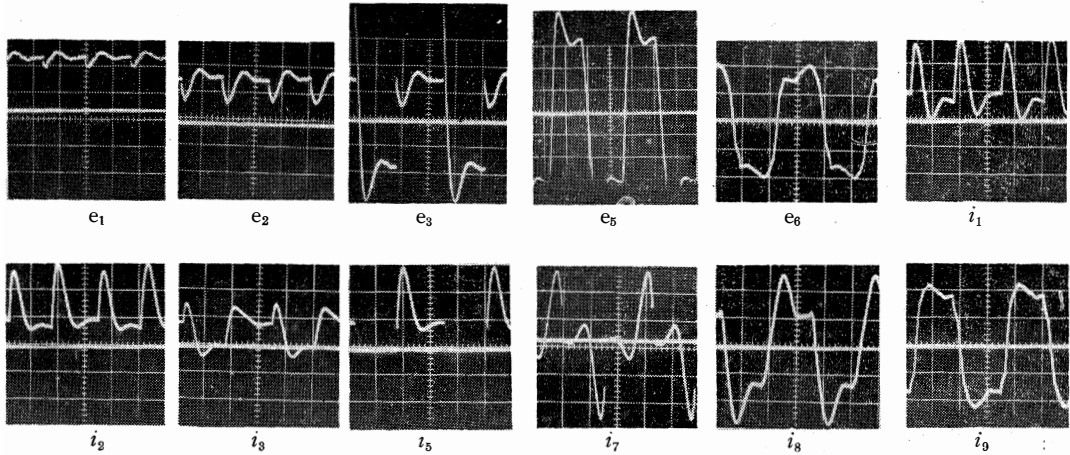


図-13

ホール効果を利用した力率計について

高 森 三 郎

A Hall Effect Power Factor Meter

Saburo TAKAMORI

When magnetic fluxes are impressed to a hall element as fig. 2 at fig. 1 circuit, the deflection of microammeter $D=KBIv \cos \alpha$ (α : phase angle between \dot{B} and \dot{I}). By adjusting R_v , α can be set at $\pi/2$. At this time the power factor of a load can be directly read by the calibrated variable resistor R_v . At the rate of 60~, 1 ampere, and 100 volt, errors can be set within 2% at the range of 30~100% power factor at both leading and lagging phases. This apparatus has more accuracy than the electro-dynamometer type power factor meter.

1. ま え が き

近年ホール効果の利用について色々な方面に研究が進められているが、力率計について一つの回路を考案研究したので、ここに報告する。従来の電流計型のように直指型でないのは欠点と言えるが精度はよい。定格100V, 1A, 力率は30~100%程度, 周波数60~で実験を行った。

2. 原 理

2. 1 概 論

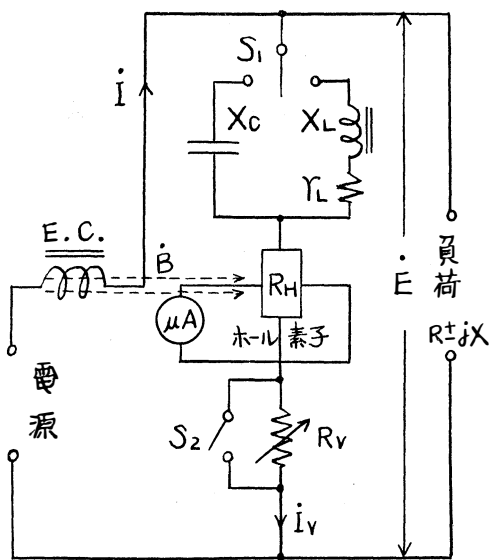
図一1の回路において

- E.C.: ホール素子用励磁コイル
- \dot{B} : 全上コイルによる磁束密度
- X_C : 標準雲母コンデンサーの容量リアクタンス
- X_L : 標準誘導リアクタンス
- r_L : 全上コイルの等価直列抵抗
- R_H : ホール素子の入力抵抗
- R_v : 標準可変抵抗

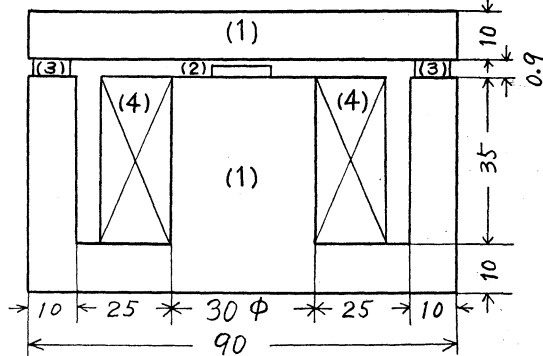
図一2の様にフェライト磁心にベークライト板で空隙を設けホール素子を置くと

$$D=K'BIv \cos \alpha = KIv \cos \alpha \dots\dots\dots \text{①}$$

- 但し D : μA (マイクロアンメータ) (又はmV)の振れ
- K', K : 比例定数
- α : \dot{B} と \dot{I}_v の位相差 (ほぼ \dot{I} と \dot{I}_v の位)



図一1



- (1) 磁心 (フェライト)
- (2) ホール素子 (N.E.Cホリスタ15mm長×11mm巾×0.5mm厚)
- (3) 空隙用ベークライト板
- (4) 励磁コイル

図一2

相差に等しい。)

(a) 進相, 遅相の判定

図-1の S_1 を X_C 側に入れ, S_2 を閉路にする。

図-3 (a) に示す如く, \dot{I} と \dot{I}_v の位相差 α は進相の場合には $-\frac{\pi}{2}$ より小, 遅相の場合には $-\frac{\pi}{2}$ より大である。従って①より明らかな様に, 進相, 遅相によって μA の振れ D は逆になり進遅の判定ができる。

(b) 遅相の場合

図-1において S_1 を X_C 側に入れ S_2 を閉路にすると, 図-3 (b) のベクトル図により明らかな様に

$$\alpha = \tan^{-1} \frac{X_C}{R'} + \tan^{-1} \frac{X}{R} \dots\dots\dots ②$$

但し R' : 電圧枝路の全抵抗。即ち,
 $R' = R_v + R_H$

$R + jX$: 負荷インピーダンス

今 $D=0$ にする事ができたとする $\alpha = \frac{\pi}{2}$ で, ②より

$$\tan^{-1} \frac{X_C}{R'} + \tan^{-1} \frac{X}{R} = \frac{\pi}{2} \dots\dots\dots ③$$

$$\text{③より } \frac{X}{R} = \frac{R'}{X_C} \dots\dots\dots ④$$

即ち R' を加減することにより, ④を満足させる事ができ, $D=0$ とする事ができる。

φ を \dot{E} と \dot{I} とのなす角とすると $D=0$ では

$$\tan \varphi = \frac{X}{R} = \frac{R'}{X_C} \dots\dots\dots ⑤$$

⑤より

$$\cos \varphi = \frac{X_C}{\sqrt{R'^2 + X_C^2}} \dots\dots\dots ⑥$$

X_C は一定とし, R' を加減したのであるが R_v の抵抗目盛の代りに, $\cos \varphi$ を目盛っておけば, 力率を直読する事ができる。

(c) 進相の場合

図-3 (c) にベクトル図を示す。遅相の場合と較べて異なる事は, 図-1において S_1 を X_L 側に入れる事と, 数式に於て X_C の代りに X_L とする事, 負荷は $R - jX$ となる事である。

尚 X_L のコイル抵抗 r_L を無視する事ができないので R' にはこれを含む。

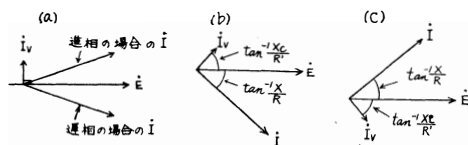


図-3

2.2 誤差について

ホール素子励磁コイルは空心でない為, 必ず \dot{I} と \dot{B}

には若干の位相差がある。又 I_v が大きくなると, 負荷電流と励磁コイルを流れる電流の相違が大きくなって来る為, 誤差が大きくなる事は当然考えられる。その他ホール素子は電氣的に完全に対称というわけにはいかない為, I_v が流れていれば $B=0$ の時でも出力端子間に不平衡電圧が表われる。それらの点を考慮して, 2.1の理論に修正を加える。

D : μA (又は mV) の振れ

D' : ホール素子不平衡電圧による μA (又は mV) の振れで I_v の関数

α : \dot{B} と \dot{I}_v の位相差とすると

$$D = D' + K I I_v \cos \alpha \dots\dots\dots ⑦$$

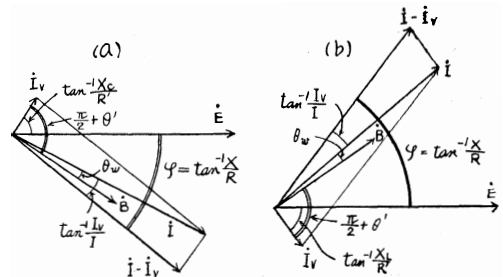


図-4

(a) 遅相の場合

今 R_v を加減して $D=0$ にできたとする $\alpha = \frac{\pi}{2}$ とすると図-4 (a) のベクトル図を参照して

$$\alpha = \tan^{-1} \frac{X_C}{R'} + \tan^{-1} \frac{X}{R} - \tan^{-1} \frac{I_v}{I} + \theta_w$$

$$= \frac{\pi}{2} + \theta' \dots\dots\dots ⑧$$

但し, θ_w : \dot{B} と \dot{I} の位相差

θ' : ホール素子不平衡電圧による誤差角 (θ' の符号は正負不明)

$$\tan^{-1} \frac{I_v}{I}, \theta_w, |\theta'| \ll 1 \dots\dots\dots ⑨$$

$$\tan^{-1} \frac{I_v}{I} - \theta_w + \theta' = \theta \dots\dots\dots ⑩$$

とすれば, ⑧より

$$\tan^{-1} \frac{X_C}{R'} + \tan^{-1} \frac{X}{R} - \theta = \frac{\pi}{2} \dots\dots\dots ⑪$$

$$\tan^{-1} \frac{X}{R} = \varphi \dots\dots\dots ⑫$$

とおけば

$$\tan \varphi = \frac{X}{R} = \cot \left(\tan^{-1} \frac{X_C}{R'} - \theta \right)$$

$$\therefore \tan \varphi = \frac{1 + (X_C/R') \tan \theta}{X_C/R' - \tan \theta} \dots\dots\dots ⑬$$

$\theta \ll 1$ であるから

$$\tan \varphi = \frac{1 + X_c \theta / R'}{X_c / R' - \theta} \dots\dots\dots (14)$$

$$\therefore \cos \varphi = \frac{X_c - R' \theta}{\{(R' + X_c \theta)^2 + (X_c - R' \theta)^2\}^{1/2}} \dots\dots\dots (15)$$

$$\text{又 } \cos \varphi = f(R', X_c, \theta) \dots\dots\dots (16)$$

とおく。

所で $R' = R_v + R_H$ であるが、 R_v は標準可変抵抗で誤差はないとする。 R_H は温度、磁界によって変化する。図-5の特性は $B=0$, 25°C でホール素子入力抵抗を実測し、N.E.C. 資料の入力抵抗(%) - 温度特性、入力抵抗(%) - 磁束密度特性より換算したものである。ちなみに本実験での使用磁束密度は 2k gauss 程度までである。この R' の変化を $\Delta R'$ とする。

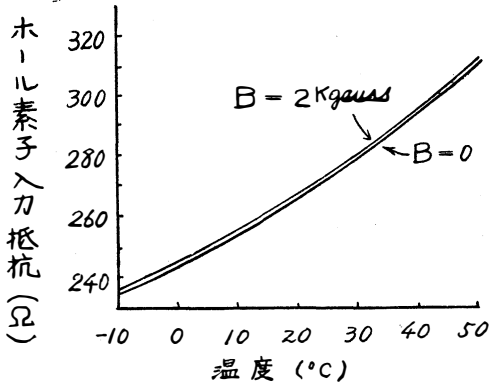


図-5

又 X_c は標準雲母コンデンサのリアクタンスであるが、主として電源周波数によって変化する。この X_c の変化を ΔX_c とする。

又 θ の変化を $\Delta \theta$ とすると、

$$f(R' + \Delta R', X_c + \Delta X_c, \Delta \theta) - f(R', X_c, 0) = \frac{R' X_c}{(R'^2 + X_c^2)^{3/2}} \Delta R' + \frac{R'^2}{(R'^2 + X_c^2)^{3/2}} \Delta X_c - \frac{R'}{(R'^2 + X_c)^{1/2}} \Delta \theta \dots\dots\dots (17)$$

力率測定には、 R_v を加減して $D=0$ とした時 R_v に目盛った

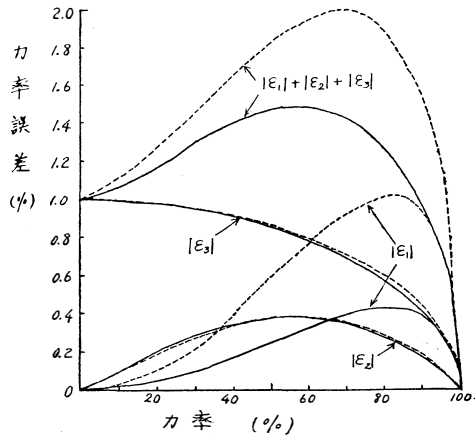
$$f(R', X_c, 0) = \frac{X_c}{(R'^2 + X_c^2)^{1/2}} \dots\dots\dots (18)$$

を $\cos \varphi$ として直読するのであるが、そうすると $f(R' + \Delta R', X_c + \Delta X_c, \Delta \theta)$ は真の値を表わし、⑰は力率測定における誤差を表わす。

$$\left. \begin{aligned} \text{今 } |\varepsilon_1| &= \left| -\frac{R' X_c}{(R'^2 + X_c^2)^{3/2}} \Delta R' \right| \\ |\varepsilon_2| &= \left| \frac{R'^2}{(R'^2 + X_c^2)^{3/2}} \Delta X_c \right| \\ |\varepsilon_3| &= \left| \frac{R'}{(R'^2 + X_c^2)^{1/2}} \Delta \theta \right| \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (19)$$

$$\text{とし、力率を } f(R', X_c, 0) = \frac{X_c}{(R'^2 + X_c^2)^{1/2}}$$

として、力率誤差との関係の計算例を図-6に示す。 X_c を一定とし、 R' に種々の値を与えて計算したものである。これより誤差の目安が判ると思う。即ち図-6では例えば $\Delta X_c / X_c = 1/100$ と仮定してあるが、 $1/200$ と推定される場合でも容易に傾向が判る筈である。



理論上の力率誤差
 —: $X_c = 8842\Omega$ ($0.3\mu\text{F}$) の場合
 ----: $X_c = 3788\Omega$ ($0.7\mu\text{F}$) の場合
 $\Delta R' = 100\Omega$, $\Delta X_c / X_c = 1/100$, $\Delta \theta = 1/100$ と仮定

図-6

(b) 進相の場合について

図-4 (b) より判る様に R_v を調節して $D=0$ としたとき

$$\alpha = \tan^{-1} \frac{X_L}{R'} + \tan^{-1} \frac{X}{R} - \tan^{-1} \frac{I_v}{I} - \theta_w = \frac{\pi}{2} + \theta' \dots\dots\dots (8')$$

即ち⑧と⑧'では θ_w の前の符号が反対になっている事が違って居り⑩の代りに

$$\theta = \tan^{-1} \frac{I_v}{I} + \theta_w + \theta' \dots\dots\dots (10')$$

とすればよい。

又 $R' = R_H + R_v + r_L$ であるので、 $\Delta R'$ には r_L の変化も入る。その他遅れ力率の場合と異なる事は、2.1(c) に述べた通りである。

図-6の誤差曲線はそのまま使える。

(註)

1) θ_w は実例によれば $1/200$ 以下で、電気試験所成田氏等の資料とほぼ一致している。

2) 次に θ' 算出の原理を述べる。 $D=0$ にしたとすれば⑦、⑧より

$$|D'| = KI |I_v| \cos\left(\frac{\pi}{2} + \theta'\right) \dots\dots\dots (20)$$

$$=KI I_v \theta' \quad (\because \theta' \ll 1) \dots\dots\dots ①$$

$$\therefore \theta' = \frac{|D|}{KI I_v} \dots\dots\dots ②$$

|D|, K, I, I_v を実測し, θ' を求めた所, 大体1/300以下で, 使用条件の悪い時でも百数十分の一程度であった。

3) R' 又は X_c が微小変化すると, それにより I_v/I も変化し, 従って θ も変化するのであるが, 二次微小量となるので, ②の計算においてはこれを無視し, R', X_c, θ を各々独立変数として概算した。即ち遅相の場合では

$$\theta = \tan^{-1} \frac{I_v}{I} - \theta_w + \theta' = \frac{\sqrt{R'^2 + X_c^2}}{\sqrt{R'^2 + X_c^2}} - \theta_w + \theta'$$

より ∂θ/∂R', ∂θ/∂X_c を求める事により, ほぼ

$$\Delta\theta = -\frac{\sqrt{R'^2 + X_c^2}}{\sqrt{R'^2 + X_c^2}} \cdot \frac{R'}{\sqrt{R'^2 + X_c^2}} \cdot \frac{\Delta R'}{\sqrt{R'^2 + X_c^2}} \dots\dots\dots ③$$

$$\Delta\theta = -\frac{\sqrt{R'^2 + X_c^2}}{\sqrt{R'^2 + X_c^2}} \cdot \frac{X_c}{\sqrt{R'^2 + X_c^2}} \cdot \frac{\Delta X_c}{\sqrt{R'^2 + X_c^2}} \dots\dots\dots ④$$

故に③, ④の Δθ は二次微小量となる。

4) 図-2 におけるホール素子の寸法は, 実は外枠の寸法が書かれていて⁽¹⁾ゲルマニウムのホール素子本体の寸法は6mm長×3mm巾程度, 厚さは非常にうすい。故に図-2の様な構造でも素子を通る磁束は一樣と考えた。又 μA 又は mV の零目盛の誤差は考慮に入れなかった。

2.3 測定範囲

$$I_v = \frac{E}{\sqrt{R'^2 + X_c^2}} \dots\dots\dots ⑤$$

又簡単に $\cos \varphi = \frac{X_c}{(R'^2 + X_c^2)^{1/2}} \dots\dots\dots ⑥$

と考えて, 60~, E=100V, X_c=8842Ω (0.3μF), 3788Ω (0.7μF) としたとき, R_v に種々の値を代入して計算した力率, I_v と R' の関係を示す曲線を図-7に示す。I_v の最大定格は15mAである。R' が15kΩま

で可変であれば, 0.3μF のときは, 力率 50~100% の測定が可能であり, 若し 0.3μF と 0.7μF を切りかえるなら, 力率 25~55% までを 0.7μF で, 50~100% までを 0.3μF で測定出来る事が図-7より判る。

その他 X_c 或は, R_v の可変範囲を過当に選んで測定範囲を決定する事が出来る。

3. 実 験

3.1 使用部品

使用ホール素子: N.E.C. 製ホリスタ, 最大定格制御電流 15mA, 動作温度 0~60°C, 入力抵抗-温度, 磁界特性は図-5。

ホール素子用磁心: 図-2 参照, 励磁コイルには巻数 200 又は 250 を使用。

X_c: 標準雲母コンデンサ- 8842Ω (0.3μF) と 3788Ω (0.7μF), (いずれも 60~ で) を使用。

X_L: ホール素子用磁心と同じ規格のフェライトコア-を空隙 4mm にして使用。60~ で 3620Ω, 等価直列内部抵抗約 603Ω。

μA: 定格 150μA のものを使用。尚精密測定には電子管式検流計を使用した。

R_v: 最大値 11111Ω の標準可変抵抗。但し実際に測定器に組込むときは, 50Ω step 程度の物でよい事は図-7 及び後述の許容誤差 ±2% より明らかである。

X: 100mH 標準自己誘導器(コイル抵抗約63Ω)。他にホール素子用磁心と同じ規格のフェライトコア-に空隙4mmを設け巻数300のものと400のものを使用した。巻数300のものは X=14.8Ω, 巻数400のものは X=25.1Ω と 24.8Ω。(以上いずれも60~)。X_L 及び X の値を決めるには, 電圧計(整流型)-電流計法によりコイルのインピーダンスの電圧-電流特性を取り, これと特性の一致する標準抵抗を選んでその数値及び直線性を確かめた。勿論コイル抵抗及び鉄損も考慮してある。

3.2 力率誤差測定

本実験で目標とした力率計の定格は周波数 60~, 100V, 1A である。力率誤差測定には, 負荷の X に標準のものを選び, これに抵抗 R を接続し, tan φ = X/R より計算した力率を正しい力率とし, これと μA の振れ D を O としたときの R' と X_c 又は R' と X_L から求めた力率との相異を比較した。尚負荷の R の値はその都度組試験器で測定, 又 R' に含まれるホリスター入力抵抗 R_H は B=0, 25°C のときの 271Ω をそのまま使用した。標準の X_c, X_L の値は周波数が丁度60~の

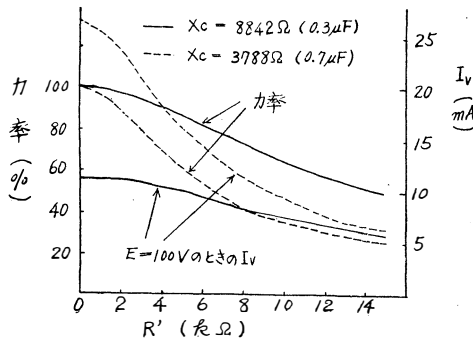


図-7

時の値をとった。

100mHの標準自己誘導器を使うときは、内部抵抗が大きい為、力率約85%以上しか測定できなかった。前述 $X=25.1\Omega$ のリアクトルを使用した場合と共に図-8に示す。但し図-8は電子管式検流計で精密な測定を行い、ホール素子の不平衡電圧の修正も行いながら測定したが、次の図-9の μA (定格150 μA) を使用したときと比べて誤差の精度にさして影響は見られなかった。次に計算により、温度、磁束密度の変化による R_H の変化、 $\Delta\theta$ に含まれる I_v/I 、 θ_w の補正を行った所、誤差は0.4%程度以内となった。

その他の実験例を図-9に示す。電流計型力率計よりは精度は良い。電流計型力率計は負荷電流の小さい時は、電流値によって値が定まらないが、本実験では安定した所を取ってある。

進相の場合にも同様の結果を得た。

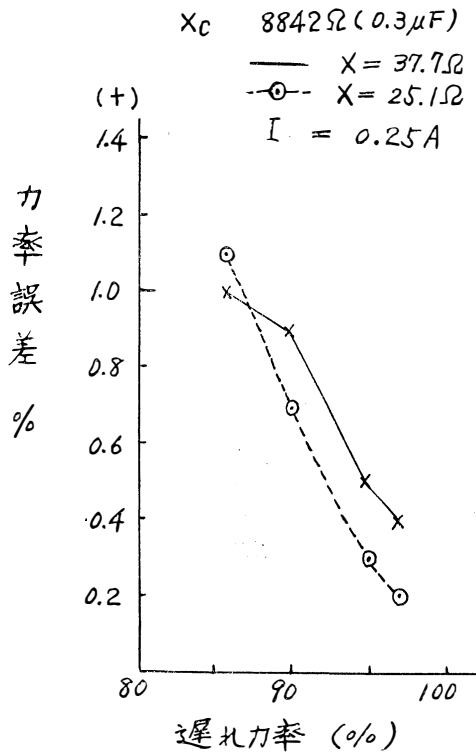


図-8

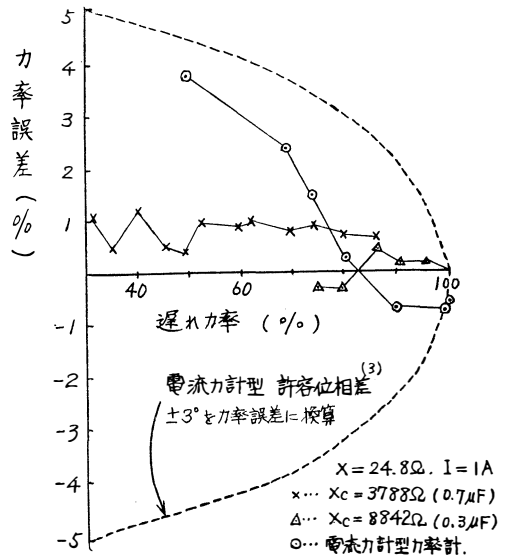


図-9

4. あとがき

温度特性、周波数特性についてはまだ実験を行っていないが、以上述べた事により本計器は使用に堪える事が推察される。半導体ホール素子を使用している為、素子に過大な電流が流れない様注意を要する事及び直指型でない事は電流計型力率計に比し欠点であるが、精度は良い。

50~の場合については実験していないが R_v に別に目盛を記入しておけばすむと思われる。

又、誤差の原因及び影響について色々論じて来たが、本計器の場合は特別に補償をしなくても使用できる事は既に述べた事から明らかであろう。

おわりに有益な助言を戴いた本学部、森教授、斉藤助教授、中谷助教授に感謝の意を表します。

- 参考文献 (1) 日本電気KK 資料：ホリスタ
 (2) 成田 佐々木 山崎：電学誌84, 777 (昭39)
 (3) 日本工業規格 JIS C1102 (1951) 4.2.2.
 (昭和39.10.31受付)

深溝かご形誘導電動機特性算定円線図手法に於ける Z_{S0} 比例推定法に伴なう算定特性の理論誤差

藤 田 宏

Error of characteristics of deep-slot-squirrel-cage induction motor which is calculated by the circle diagram method (JEC-37-1961) being used now

Hiroshi. FUJITA

Because the circle diagram method (JEC-37-1961) being used now, is using Z_{S0} which has been presumed by proportional method from the results of Rock-test in rated frequency and 1/2-rated frequency, the characteristics of deep-slot-squirrel-cage induction motor which is calculated by this method (JEC-37-1961), has some errors.

This paper shows these errors which are made theoretically.

As results, the writer has known that these errors are negligibly small in the scope whose depth of slot is under two centimeter, but are very large in the scope whose depth of slot is over two centimeter.

In the scope whose depth of slot is over two centimeter, maximum torque and power factor and slip are calculated in larger values than in true ones, and efficiency and rated current are calculated in smaller values than true ones.

And the error in the maximum torque is particularly large.

ま え が き

現在深溝かご形誘導電動機の特性算定に特殊円線図手法を用いているが、これは Z_{S0} を比例推定によって求めるもので、一般に最大値特性が実測値より大きくなって求まる傾向があるといわれている。筆者はこの点に着目し理論上比例推定法によって特性算定を行なうと定格周波数が商用周波数の場合に算出された特性にどのような誤差を伴うのか明らかにしてみた。

この結果、溝深さ約2cm近辺に誤差の正負変位点があり、2cm以下では真値に比べて最大トルク、力率、滑りは小さく、定格電流、効率は大きくなって求まり、2cm以上の範囲に於ては逆に最大トルク、力率、滑りは真値より大きく、定格電流、効率は小さくなって求まることがわかった。

また、これ等の誤差は溝深さ2cm以下の範囲では無視できる程小さいが、溝深さ2cmを超える範囲では溝深さが大きくなればなる程大で無視することはできな

い。またこの誤差は最大トルク特性に於て特に著しくあらわれかなり大きな値となることがわかった。

この問題は重慣性負荷用電動機の特性算定に重要な役割をはたすものと思われ、また電動力応用上参考になると考えられるのでここに報告する。

1. R_s , X_s の変化量推定倍率について

深溝かご形誘導電動機の拘束インピーダンスは各滑りに対応してほぼ指数曲線を描き図-1のようなベクトル軌跡を画いて変化することは筆者が先に述べたが、⁽¹⁾ 現在用いられている特殊円線図手法⁽²⁾ では Z_{S0} を推定するのに比例法を用い次の関係式で求めている。

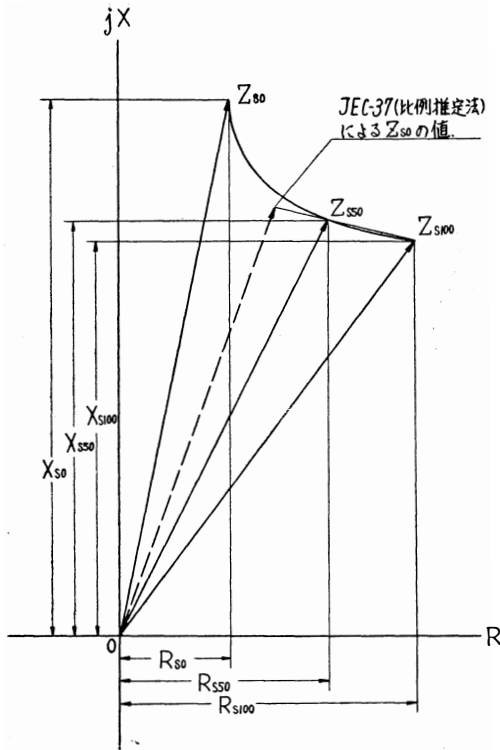
$$R'_{S0} = R_{S100} - 1.6 (R_{S100} - R_{S50}) \dots\dots\dots(1)$$

$$X'_{S0} = X_{S100} + 1.6 (X_{S50} - X_{S100}) \dots\dots\dots(2)$$

$$Z'_{S0} = R'_{S0} + jX'_{S0} \dots\dots\dots(3)$$

ここで、

R'_{S0} ; 現行法 (JEC-37) による場合の深溝効果を



図一 各滑りに対応する円線図の拘束インピーダンス軌跡

含まない拘束抵抗値

X'_{s0} ; 現行法 (JEC-37) による場合の深溝効果を含まない拘束リアクタンス

Z'_{s0} ; 現行法 (JEC-37) による場合の深溝効果を含まない拘束インピーダンス

R_{s100} ; 100%滑りの場合に相当する拘束抵抗値

R_{s50} ; 50%滑りの場合に相当する拘束抵抗値

X_{s100} ; 100%滑りの場合に相当する 拘束 リアクタンス

X_{s50} ; 50%滑りの場合に相当する拘束リアクタンスである。

これは各滑りに対応する拘束インピーダンスの抵抗分及びリアクタンス分は滑りに比例して変化し、100%滑りと50%滑りの場合の値の差の1.6倍の変化をすることで変化量を求め、100%滑りの時の値より抵抗値に於てはその変化量を減じ、リアクタンスに於てはその変化量を加えて同期速度時(0%滑り)に対応する拘束インピーダンスを求めている。

しかし、このインピーダンス軌跡は図一のように曲線を書いて変化するのであるから変化量を常に100%滑りの時の値と50%滑りの時の値の差の1.6倍とす

るのは正しくないといえる。そこで、この1.6倍の代りに抵抗の変化量の倍率を A_r 、リアクタンスの変化量の倍率を A_x とすると、

$$R_{s0} = R_{s100} - A_r (R_{s100} - R_{s50}) \dots\dots\dots(4)$$

$$X_{s0} = X_{s100} + A_x (X_{s50} - X_{s100}) \dots\dots\dots(5)$$

$$Z_{s0} = \{R_{s100} - A_r (R_{s100} - R_{s50})\} + j\{X_{s100} + A_x (X_{s50} - X_{s100})\} \dots\dots\dots(6)$$

ここで

R_{s0} : 深溝効果を含まない拘束抵抗値(真値)

X_{s0} : 深溝効果を含まない拘束リアクタンス(真値)

Z_{s0} : 深溝効果を含まない拘束インピーダンス(真値)

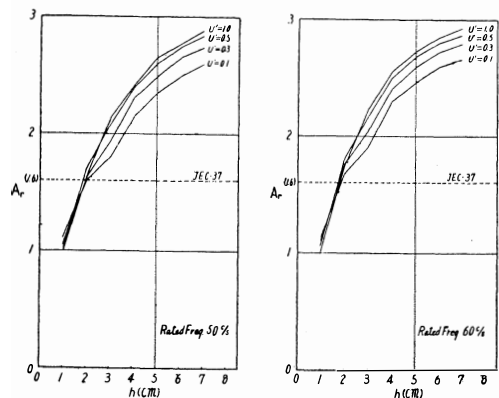
である。

ここで、 A_r 、 A_x はどのような値になるか求めてみると、100%滑りの場合の抵抗増加率を K_{r100} 、リアクタンス減少率を K_{x100} 、50%滑りの場合の抵抗増加率を K_{r50} 、リアクタンス減少率を K_{x50} 、同期速度(0%滑り)の場合の値をそれぞれ K_{r0} 、 K_{x0} とすれば (K_r 、 K_x の算出方法は周知のことであるのでここでは省略する)。(3)

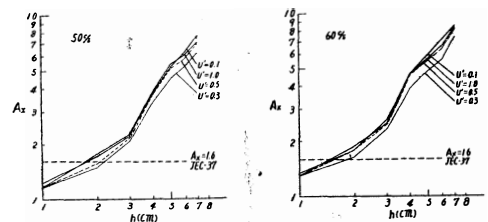
$$A_r = \frac{K_{r100} - K_{r0}}{K_{r100} - K_{r50}} = \frac{K_{r100} - 1}{K_{r100} - K_{r50}} \dots\dots\dots(7)$$

$$A_x = \frac{K_{x0} - K_{x100}}{K_{x50} - K_{x100}} = \frac{1 - K_{x100}}{K_{x50} - K_{x100}} \dots\dots\dots(8)$$

(7)、(8)式によって求めた A_r 及び A_x の値を個々の溝寸法の場合について示すと図二、図三の如き値



図二 拘束抵抗値の変化量推定倍率



図三 拘束リアクタンスの変化量推定倍率

となる。図-2, 図-3から判ることは, A_r , A_x の値は溝深さ h とほぼ関数関係にあり溝深さによって成り大きく変化する値となっている。

現在比例推定法に用いられている倍率1.6と比較してみると, 現行法の倍率は抵抗変化量の倍率, リアクタンス変化量の倍率ともに溝深さ約2cm 近辺に於て A_r , A_x と一致しており, この近辺に於ては正しいといえるが, 溝深さ2cm 以下の範囲では A_x は1.6より小さな値となる。即ち, 1.6倍を使用すると変化量を真の変化量より大きく推定することになる。一方, 溝深さ2cm 以上の範囲では A_x は1.6より大きな値となる。即ち, 1.6倍を使用すると変化量を真の変化量より小さく推定したことになる。また, 図-2, 図-3から特に溝深さ2cm 以上の範囲に於て倍率は大きく異った値となっていることがわかる。

では, この倍率に現行法(JEC-37-1961)通り1.6倍を使用すると変化量の推定にどのような誤差を伴うか求めてみると, 抵抗変化量の誤差を ϵ_r , リアクタンス変化量の誤差を ϵ_x とすると ϵ_r , ϵ_x はそれぞれ次の(9), (10)式によって求められる。

$$\epsilon_r = \frac{1.6 - A_r}{A_r} = \frac{1.6(K_{r100} - K_{r50})}{K_{r100} - K_{r0}} - 1 \dots\dots(9)$$

$$\epsilon_x = \frac{1.6 - A_x}{A_x} = \frac{1.6(K_{x50} - K_{x100})}{K_{x0} - K_{x100}} - 1 \dots\dots(10)$$

これらの値を個々の溝寸法の場合について求めてみ

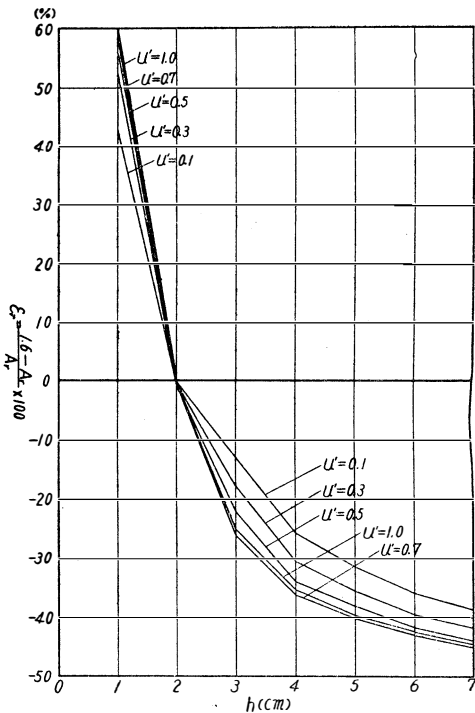


図-4. 現行法の抵抗変化量推定誤差(50c/s)

ると, 図-4, 図-5, 図-6, 図-7に示すような値となり溝深さ2cm を境として正負に大きく反転していることが判る。またその推定量の持つ誤差はかなり大きいものであることを知ることができる。

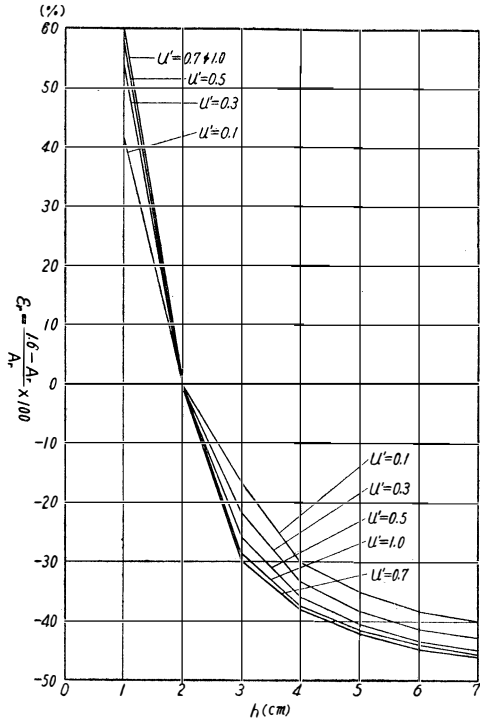


図-5 現行法の抵抗変化量推定誤差(60c/s)

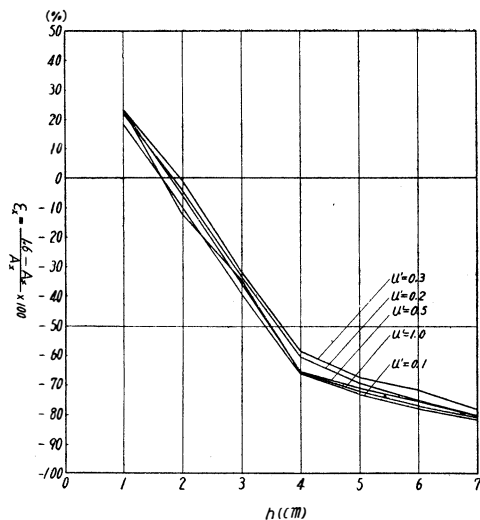


図-6 現行法のリアクタンス変化量推定誤差(50c/s)

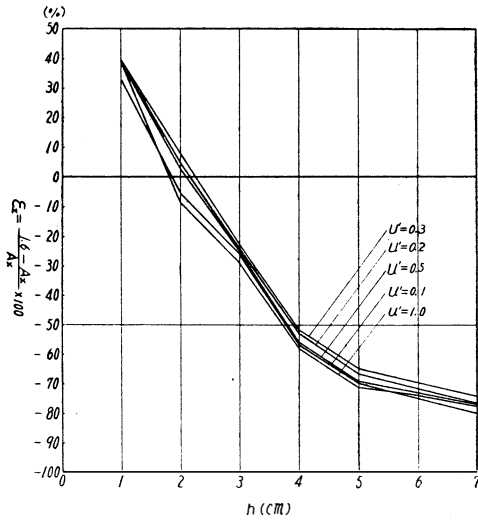


図-7 現行法のリアクタンス変化量推定誤差 (60°/s)

2. R_{S0} 及び X_{S0} の推定誤差

円線図手法の誤差を論ずるために、先に述べた抵抗及びリアクタンスの変化量が全体の抵抗値及びリアクタンスに対してどの程度の割合を占めているのか調べてみる。

抵抗値については100%滑りの場合の拘束抵抗値は深溝効果の影響を含まない拘束抵抗値の何倍ぐらいになっているかを溝寸法基準にとって実績値を集計し、リアクタンスについては最もリアクタンスの小さい100%滑りの時の値に対し深溝効果の影響を受けていない時のリアクタンスは何倍程度あるかを調べてみた。この結果を図示すれば、それぞれ図-8、図-9の如くである。

ここで、 R_{S0} の有する誤差について考えてみると、前述の(1)及び(4)式の関係より R_{S0} の有する誤差 ϵ_{RS0} は次の(11)式で求められる。

$$\epsilon_{RS0} = \frac{RS_{100} - 1.6(RS_{100} - RS_{S0})}{RS_{100} - A_r(RS_{100} - RS_{S0})} - 1 \dots\dots(11)$$

ここで、(11)式に図-8及び(9)式の関係を代入して書きかえると次の(12)式のように表わすことができる。

$$\epsilon_{RS0} = \frac{RS_{100}}{R_{S0}} - \left(\frac{RS_{100}}{R_{S0}} - 1 \right) (1 + \epsilon_r) - 1 \dots\dots(12)$$

RS_{100}/R_{S0} 及び ϵ_r はいくらかの幅を持っているのでその幅の範囲内の全ての値について(12)式の値を求めてみると図-10のような値になる。

また X_{S0} の有する誤差について考えると、(2)及び(5)式の関係から X_{S0} の有する誤差 ϵ_{XS0} は次の(13)式によ

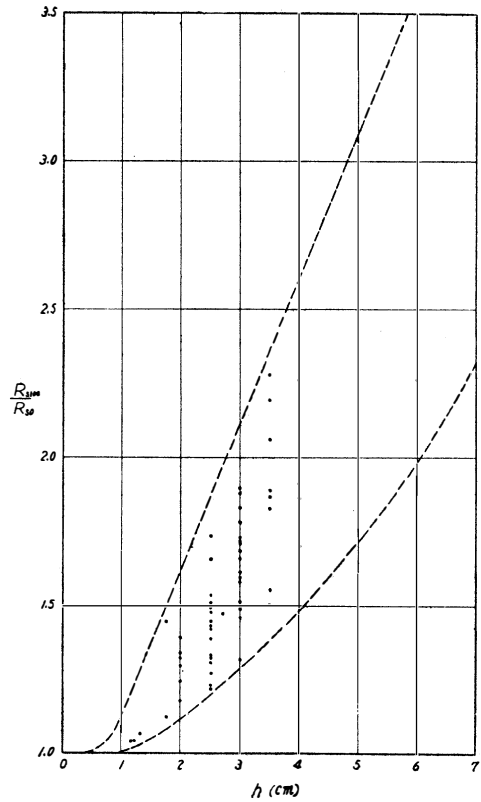


図-8 溝深さと RS_{100}/R_{S0} Ratio の関係

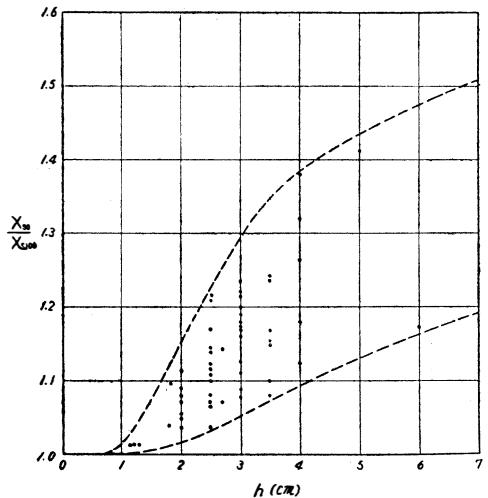


図-9 溝深さと X_{S0}/X_{S100} Ratio の関係

って求められる。

$$\epsilon_{XS0} = \frac{XS_{100} + 1.6(XS_{S0} - XS_{100})}{XS_{100} + A_x(XS_{S0} - XS_{100})} - 1 \dots\dots(13)$$

ここで、(13)式に図-9及び(10)式の関係を代入して書きかえると次の(14)式を得る。

$$\epsilon_{X_{S0}} = \frac{1 + \left(\frac{X_{S0}}{X_{S100}} - 1 \right) (1 + \epsilon_x)}{\frac{X_{S0}}{X_{S100}}} - 1 \dots\dots\dots(14)$$

(14)式の値を求めると図-11のような値になる。これらの図-10及び図-11からわかることは、 ϵ_r 及び ϵ_x は溝深さの浅い範囲 $h < 2\text{cm}$ でもかなり大きな値を持つ

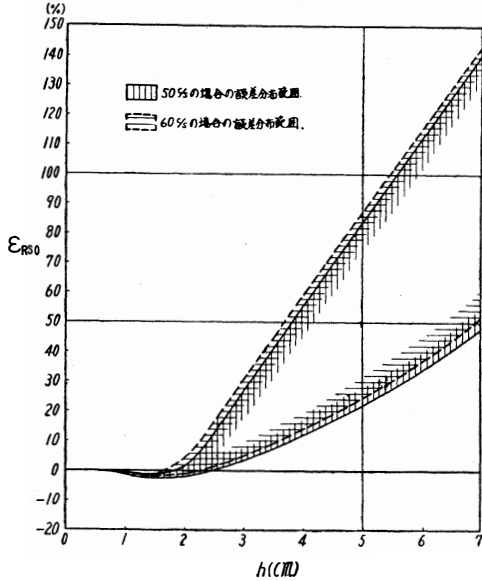


図-10 1.6倍比例法によって推定した R_{S0} の有する誤差

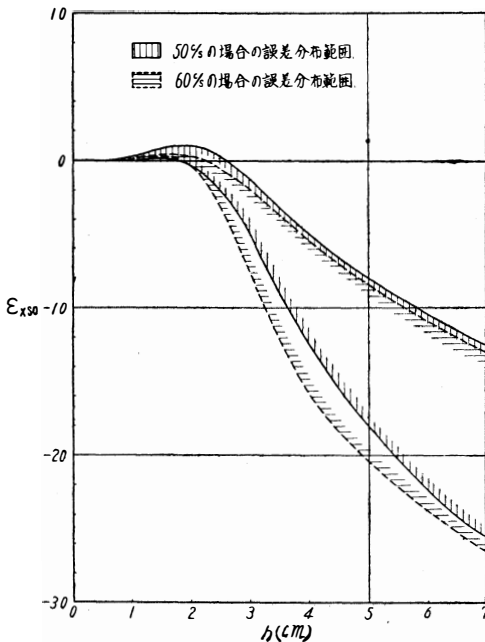


図-11 1.6倍比例法によって推定した X_{S0} の有する誤差

っているが、この範囲では深溝効果の影響を受ける抵抗値及びリアクタンスの量が少いため R_{S0} または X_{S0} 全体に及ぼす影響は極めて小さいものとなり、 R_{S0} 、 X_{S0} の有する誤差は溝深さ 2 cm 以下では僅少となる。これに反し溝深さが 2 cm を超すと深溝効果によって変化する拘束抵抗及びリアクタンスの変化する量の割合が大きく、その上 ϵ_r 及び ϵ_x も溝深さが深くなる程大きくなることから急激に R_{S0} 、 X_{S0} の有する誤差が増えている。

3. Z_{S0} 及び $\cos \phi_{S0}$ の有する誤差

上述のように Z_{S0} の推定に1.6倍比例推定法を用いると R_{S0} 及び X_{S0} は $\epsilon_{R_{S0}}$ 、 $\epsilon_{X_{S0}}$ なる誤差を有することになる。従って Z'_{S0} は次の(15)式で求められる。

$$Z'_{S0} = \sqrt{R_{S0}^2(1 + \epsilon_{R_{S0}})^2 + X_{S0}^2(1 + \epsilon_{X_{S0}})^2} \dots\dots(15)$$

よって、 Z_{S0} の有する誤差 $\epsilon_{Z_{S0}}$ は次の(16)式の如くなる。

$$\epsilon_{Z_{S0}} = \frac{Z'_{S0} - Z_{S0}}{Z_{S0}} = \frac{\sqrt{R_{S0}^2(1 + \epsilon_{R_{S0}})^2 + X_{S0}^2(1 + \epsilon_{X_{S0}})^2}}{\sqrt{R_{S0}^2 + X_{S0}^2}} - 1 \dots\dots\dots(16)$$

ここで、 R_{S0} と X_{S0} の関係を実績値より求めてみると (X_{S0}/R_{S0}) の比の値は電動機の出力とほぼ一定の関係を持ち図-12のような値になっている。また深溝の溝深さと電動機出力との関係を調べてみると図-13のような関係がある。これ等の関係を用いて各出力毎に(16)式の値を求め、更にそれより溝深さ基準に変換すると $\epsilon_{Z_{S0}}$ と溝深さ h の関係は図-14のような値となって求まる。ここで、図-14と図-11を比較すると、図-

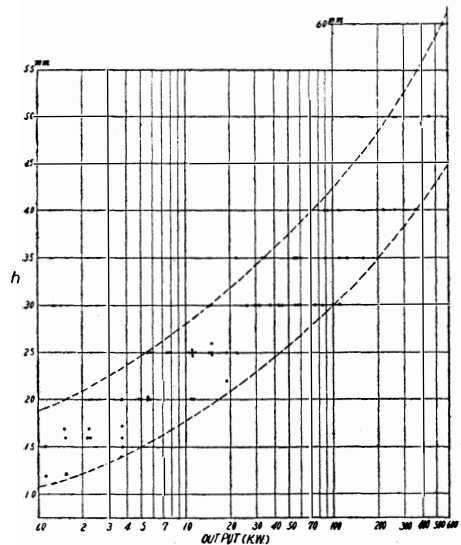


図-13 電動機出力と溝深さの関係

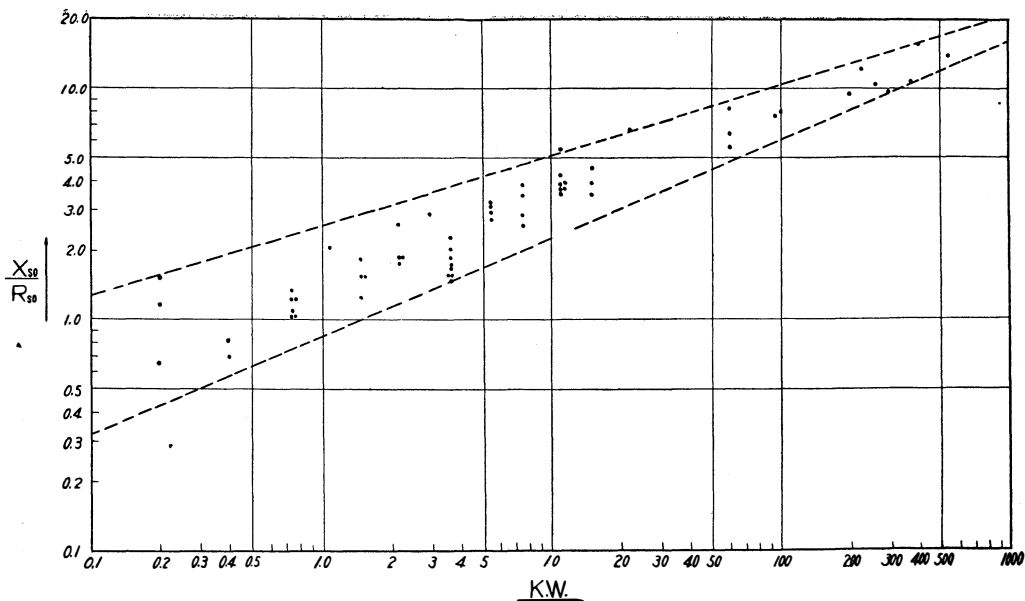


図-12 X_{s0}/R_{s0} の値

1

1に比してやや誤差が少ないが、ほぼ近似している。即ち

$$\epsilon_{Zs0} = \epsilon_{Xs0} \dots\dots\dots(17)$$

従って、誤差の傾向も同様に溝深さ 2 cm 以下では無視できる程小さいが、2cm を超すと急激に誤差は増

大し、1.6倍比例推定法によると Z_{s0} は真値よりかなり小さい値となって求まることがわかる。

また、 $\cos \varphi_{s0}$ の有する誤差 ϵ_{PFS0} を求めると、

$$\epsilon_{PFS0} = \frac{R_{s0}(1+\epsilon_{RS0})/\sqrt{R_{s0}^2(1+\epsilon_{RS0})^2 + X_{s0}^2(1+\epsilon_{XS0})^2}}{R_{s0}/\sqrt{R_{s0}^2 + X_{s0}^2}} - 1$$

$$= \sqrt{\frac{R_{s0}^2 + X_{s0}^2}{R_{s0}^2 + X_{s0}^2 \frac{1+\epsilon_{XS0}}{1+\epsilon_{RS0}}}} - 1 \dots\dots\dots(18)$$

ここで、 $(1+\epsilon_{RS0})/(1+\epsilon_{RS})$ を見ると ϵ_{RS0} 、 ϵ_{XS0} とともに溝深さ 2cm を境として ϵ_{RS0} は溝深さ 2cm 以下では負、2cm 以上では正、 ϵ_{XS0} は溝深さ 2cm 以下では正、2cm 以下では負となる。従って、

$$h < 2\text{cm の場合 } (1+\epsilon_{XS0})/(1+\epsilon_{RS0}) > 1 \dots\dots\dots(19)$$

$$h > 2\text{cm の場合 } (1+\epsilon_{XS0})/(1+\epsilon_{RS0}) < 1 \dots\dots\dots(20)$$

この関係を(18)式に入れて考察すると $\cos \varphi_{s0}$ は溝深さ 2 cm 以下の範囲では真値より小さく、2 cm 以上の範囲では大きくなって求まることがわかる。また(20)式の値は前述の図-10、図-11からわかるように溝深さが大きくなる程左辺の方が小さくなるのがわかる。では ϵ_{PFS0} は実際どのような誤差になるのか(18)式に図-12、図-13の値を入れて求めてみると図-15のような値となる。

これ等の値は溝深さの大きいところでは凡そ次式(2)に近似である。また溝深さの小さいところでもその占める割合が小さいのでほぼこの値とみても支障はない。

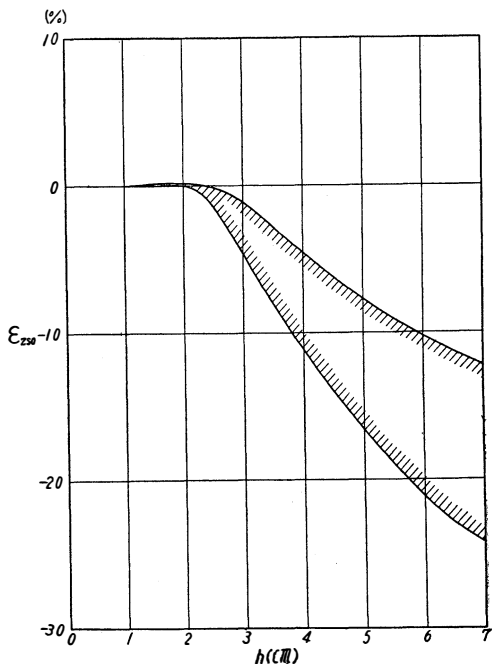


図-14 1.6倍比例推定法によって推定した Z_{s0} の有する誤差

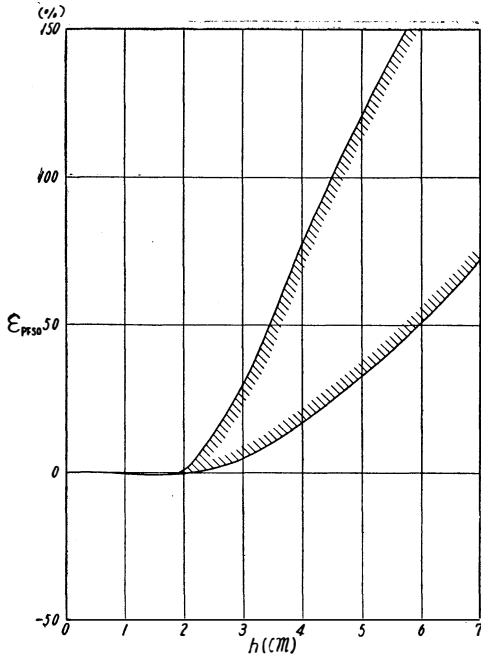


図-15 1.6倍比例推定法によって推定した $\cos \varphi_{s0}$ の有する誤差

$$\varepsilon_{PFs0} = \frac{1 + \varepsilon_{RS0}}{1 + \varepsilon_{XS0}} - 1 \dots\dots\dots (21)$$

4. 円線図径の有する誤差

円線図の直径は (E_1/X_{s0}) であるから円線図直径の有する誤差 ε_{CD} は X_{s0} の有する誤差の逆の誤差を有すると考えることができるから ε_{CD} は(22)式で求められる。

$$\varepsilon_{CD} = \frac{\frac{X_{s0}}{X_{s100}}}{1 + \left(\frac{X_{s0}}{X_{s100}} - 1\right)(1 + \varepsilon_x)} - 1 \dots\dots\dots (22)$$

(22)式の値を求めると図-16の如き値となる。この場合も前述と同様に溝深さ2cmを境として溝深さ2cm以下では円線図径は真値より小に、2cm以上では大となることがわかる。特に2cm以上に於て円線図径がかなり大きくなる傾向がある。このことは特性算定のもとになる円線図の直径を全く変えてしまうことになり特性算定値に及ぼす影響は非常に大きいと考えられる。

5. 算出特性の有する誤差

以上作図上の基礎となる数値について検討してきたが、ここで整理してみると表-1のように示すことができる。

即ち、溝深さ2cmを境として誤差の正負は入れ代る

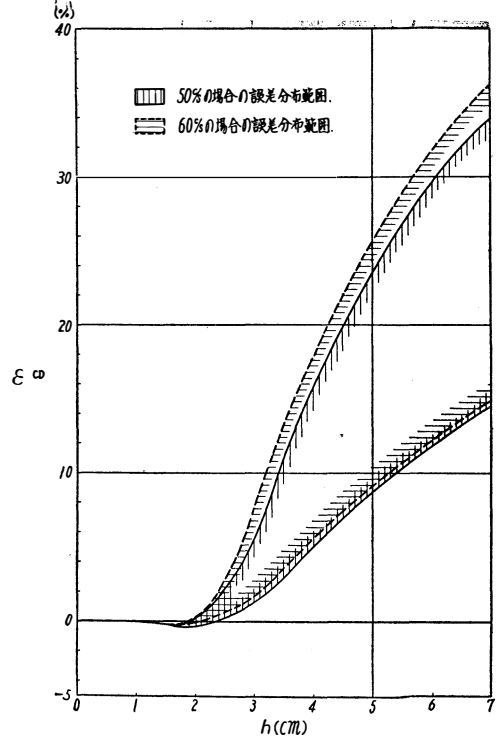


図-16 1.6倍比例法によって推定した円線図径の有する誤差

表-1 作図基礎数値の有する誤差

	h < 2cm		h > 2cm	
	誤差	誤差の程度	誤差	誤差の程度
R _{s0} の有する誤差	-	僅少	+	多い
X _{s0} の有する誤差	+	僅少	-	多い
Z _{s0} の有する誤差	+	僅少	-	多い
cos φ _{s0} の有する誤差	-	僅少	+	多い
円線図径の有する誤差	-	僅少	+	多い

が、溝深さ2cm以下の範囲に於ては何れの場合でも僅少であるが、溝深さ2cmを超える範囲に於ては多い誤差を有する。これ等の傾向を持って円線図を作成した場合、円線図から得られる結果は当然溝深さ2cm以上の範囲ではかなり大きい誤差を持つと思われるが、これ等の傾向を考慮に入れて作図から求めてみる。即ち、図-17のように真値の円線図に対して表-1の内容を満足している溝深さ2cm以下の場合の円線図と溝深さ2cm以上の場合の円線図を作図する。即ち、溝深さ2cm以下の場合に対しては円線図径が真値より小さく拘束力率も真値より小さく。これに対して溝深さ

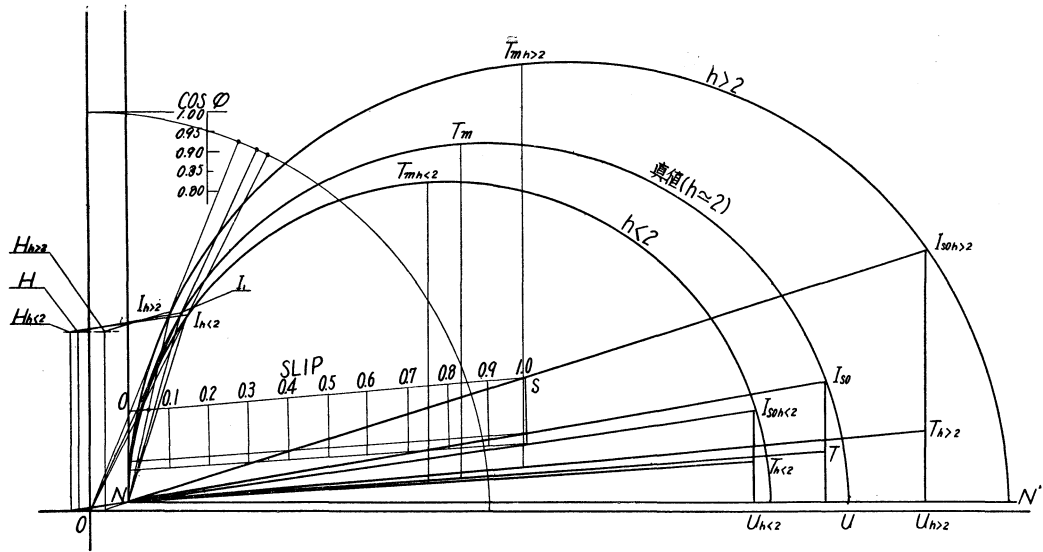


図-17 円線図の誤差による算出特性の比較

2cm 以上のものに対しては円線図径及び力率とも真値より大きい円線図を作図する。ここで出力は何れの円線図の場合でも同じであるから

$$\overline{DH} = \overline{D_{h<2}} \overline{H_{h<2}} = \overline{D_{h>2}} \overline{H_{h>2}} \dots\dots\dots (23)$$

なるように H, H_{h<2}, H_{h>2} を定める。また一次銅損線（トルク線）の起点 T_{h<2}, T, T_{h>2} はそれぞれ円線図径の 2 乗に比例するから、T_{h<2}, T_{h>2} をそれぞれ (24), (24) 式によって定める。

$$\overline{U_{h<2}} \overline{T_{h<2}} = \overline{UT} (\overline{N_{I_{S0h<2}}} / \overline{N_{I_{S0}}})^2 \dots\dots\dots (24)$$

$$\overline{U_{h>2}} \overline{T_{h>2}} = \overline{UT} (\overline{N_{I_{S0h>2}}} / \overline{N_{I_{S0}}})^2 \dots\dots\dots (24)$$

これで表-1 の条件を満足し、また円線図としての他の条件も満足されるので、この条件のもとで画かれた図-17 について算出される各特性について比較してみると表-2 に示すごとく傾向の誤差を有することがわかる。

表-2 算出特性の有する誤差

算出特性の誤差	h < 2cm	h > 2cm	考 察
不要定格電流の有する誤差	+	-	} 比較的小さい
力率の有する誤差	-	+	
効率の有する誤差	+	-	
すべりの有する誤差	-	+	
最大トルクの有する誤差	-	+	

これらの値から重要特性である定格電流、力率、最大トルクは何れも溝深さ 2cm 以上の範囲では真値より良い値となって求まることがわかる。定格電流は力率

と効率とで誤差が逆の傾向を持ってあらわれることから或る程度誤差相殺されあまり大きな誤差を伴わないが、最大トルクは図-17 からもわかるように円線図径とほぼ比例した大きになることから円線図径の有する誤差とほぼ同程度の誤差を伴うと考えられる。このことは先に述べた円線図径の誤差からわかるようになりかなり大きな誤差となることがわかる。また力率については力率改善を考慮したいと思う時には可成影響があるものと考えられる。

6. 結 論

以上、理論上現在用いられている特殊円線図手法を深溝かご形誘導電動機特性算定に用いた場合算出特性の有する誤差について論じたが、結論として次の事がいえる。

現行の比例推定法 (Z_{S0}1.6 倍比例推定法) を用うると、溝深さ 2cm 以下のものについては算出特性はかなり正確とみなし得るが、溝深さ 2cm 以上のものに於いてはかなり大きい誤差を伴う。特に重要特性である定格電流、力率、最大トルクが真値より良い値となって求まり、殊に最大トルクに於て著しいことを知った。

この意味に於て筆者は特に最大値特性を正確に求めるために R_{S0}, X_{S0} の推定に 1.6 倍比例法によらず溝深さを知って図-1, 図-2 より A_r, A_x を求めて R_{S0}, X_{S0} の算出を行うべきであるとする。しかしこの場合拘束試験値は磁気飽和の影響による試験値の誤差を含まない値を使用しなければならない。

- 参考文献 (1) 藤田, 富山大学工学部紀要 Vol 15,
No. 1 ~ 2. (1964)
- (2) JEC-37-1961
- (3) M. Liwsitz, Elektrische Maschinen III.
- (4) 藤田, 昭39, 電気四学会北陸支部連合大会
論文番号 7
- (5) 竹内, 電学誌 No.408, P491. (1922)
(昭和39, 10, 19受付)

空心コイルによる導体曲線の再生器について

井 上 浩
北 川 泰 郎

The Conductor Curve Reproducer using air core coil

Hiroshi INOUE
Yasuo KITAGAWA

We experimented the conductor reproducer using the air core coil. This has of auto-tracing charactor, so it is a strong point of this device that the coil can find autematically the position of the curve. But it will make an error, if the size of this coil is not small enough. This report describes about the relation between the size of this coil and the precision of the reproducer.

1. 結 言

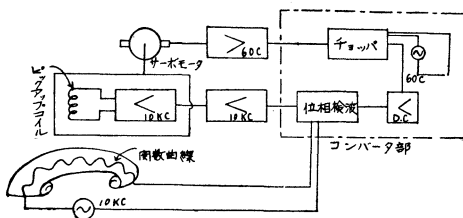
空心コイルを使用して与えられた導体曲線を追跡し、この曲線を再生する仮称「曲線再生器」の実験について報告する。

この曲線再生器は自己追従性がある。即ち初めに任意の位置にコイルがあっても自動的に曲線の位置を検出して動き出す性質がある点で優れている。ただコイルは出来るだけ寸法が小さい方が良いが、これを小さくすると必然的に誘起電圧の低下をまねくので限度がある。

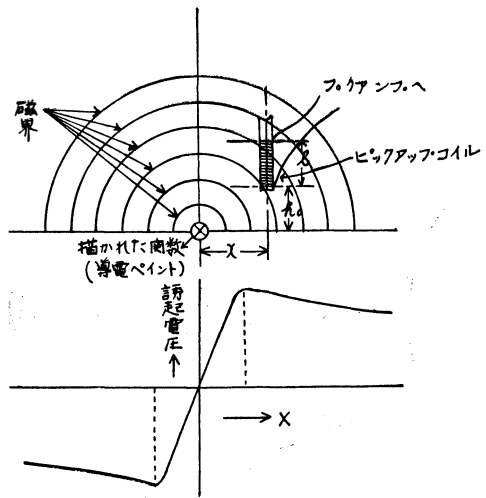
本実験はコイルの寸法と再生曲線との精度について行なったもので矩形的に折り曲った曲線を追跡する時の再生曲線の誤差をも含んでいる。

2. 動作原理

図一はこの装置の概要を示す。ピックアップコイル（空心コイル）はプリアンプと共にサーボモータに機械的に結合されて居り、サーボモータの廻転に依り導電性材料で描かれた曲線上を自動的に追尾する。この事をもう少し詳しく説明すると図二の様にピック



図一 概 要 図



図二 無限長導体に対する電圧誘起の様様

アップコイルはその軸を曲線の描かれたシート面に対し直角になる様に設置してある。そして曲線には10kc程の高周波電流を流してあるので、コイルには高周波電流が誘起され、曲線を無限長導体とすれば(1)式の様に誘起電流が与えられる。

$$I = \sum_{h=h_0}^{\ell} \frac{x}{h^2 + x^2} k I_0 \dots\dots\dots(1)$$

ここで I : 誘起電流

k : コイルによりきまる定数

I₀ : 曲線に流れる高周波電流

である。故にコイルが(1)式に於いて曲線（今は無限長導体として考える）上を通過して反対側にその位置を移動すると、当然その誘起電流の位相は、先の位置に

於ける位相と逆になる。

この様にしてコイルに誘起された電流をプリアンプ及びメインアンプにより増幅して位相検波回路に導く。位相検波回路の比較信号は図-3の様に関数曲線

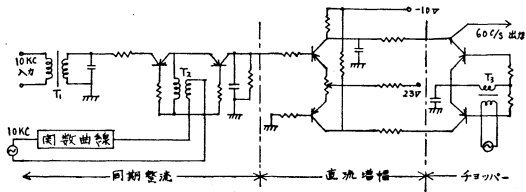


図-3 コンバータ結線図

と同じ電流が流れる様になっているので、位相検波回路の入力信号に対しては丁度同相或いは逆相となり、それに応じて正または負の直流を発生する。これを増幅し、トランジスタチョップにより 60c の同相または逆相の交流に変換する。その図-1では位相検波回路からチョップ回路までをコンバータ部として一括して扱っている。これは外見上 10kc の周波数の信号を

60C の周波数の信号に変換しているだけで、入出力の位相関係は常に同相或いは逆相に保たれているからである。この様にして得られた 60C の交流信号を更にサーボモータを駆動する必要な電力を得るために増幅し、サーボモータに供給する。

以上が本装置の動作原理のあらましである。

3. 実験結果

図-4 は関数曲線として理想的な矩形波を与え、その矩形波の幅を種々変化させ、一方ピックアップコイルとして種々の外径を用いてペン書きオシロで記録したものである。ペン書きオシロに記録させるためにサーボモータにその廻転に応じて比例した直流電圧が得られる様な装置を機械的に結合した。この様にして得られた図-4 を表現し直したものが図-5 である。この図-5 を見ると外径が小さくなる程、もとの関数曲線に近い記録が行われ、外径 2 ミリのコイルでは誤差はほとんど許容し得る範囲内に納まっていることが判る。

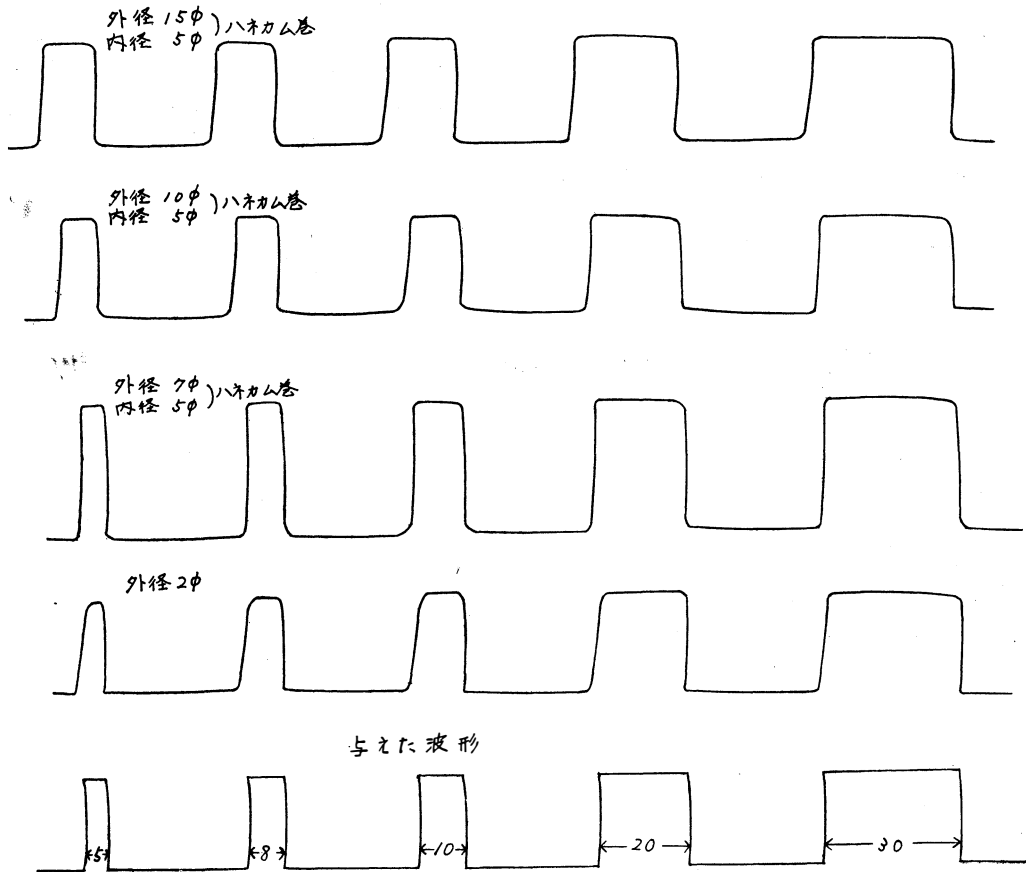


図-4 図-8(d)の巾を変化して、ペン書きオシロに再生波形を出した。

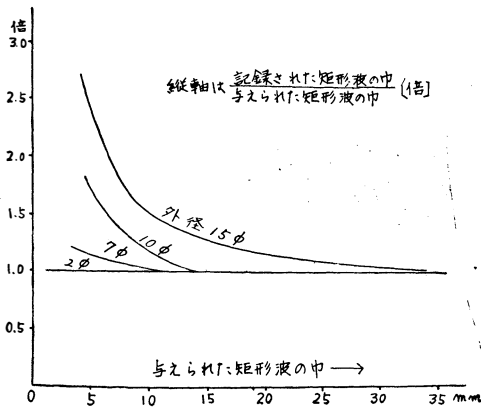


図-5 関数曲線として巾の異なる
図-8(d)を与えた時

図-6はピックアップコイルとして外径2ミリのコイルを用いて、無限長導体を横切らせた時、コイルに誘起する電圧を実測及び計算により求めたもので、立上り部分に於いて一致している。但しこの図は第1象限のみで第3象限は対称になるので省略してある。

また分解能を最良状態にするには曲線の描かれたシート面とコイルの先端の間隔 h_0 は0であればよい。即ち図-6のピークの部分が曲線の真上にくる様になればよいことになる。しかしこれは実際上不可能で、結局この h_0 を出来るだけ0に近づける、云いかえればシート面とコイルの先を出来るだけ接近させた方がよいと云うことになる。

以上の二つの結果より分解能を良くするためには

1. コイルの外径をできるだけ小さくする
2. コイルの先をできるだけシート面に近接させると云う事が必要である。その他にコイルの長さ l も関係している。この長さも出来るだけ小さくした方がよい。しかしこの様に外径を小さくし、長さも小さくすると云う事になるとピックアップコイルの誘起電圧を低下させることになるので、実際に使用する時は描かれた曲線を検討した上で、このサイズを決定すべきで

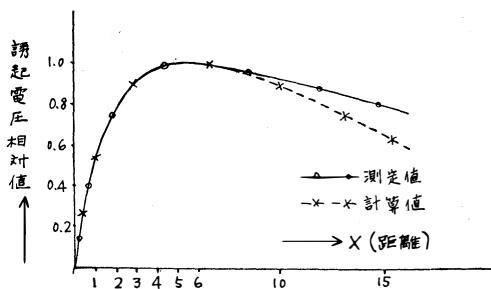


図-6 無限長導体に対して位置の変化によるコイルの誘起電圧相対値

ある。

図-7はコンバータ部の入出力特性を示す。原点(零点)付近ではノイズのため詳しい測定が出来なかったが、ほぼ直線的に変化している。またチョッパの励振電圧を変化しても特性に大きな影響のないことが判る。この結果と前の図-6と比較してみるとサーボモータの静止し得る位置は無限長直線を関数曲線とする時は、外径2ミリのコイルにて追尾すると、その直線上より左右0.5ミリ以内の点で停止状態に入ることになる。しかしこの事はこの装置についてだけであって、若し増幅器の特性やモータの特性が異なれば、更に良い結果が得られるであろう事は充分に予想される。

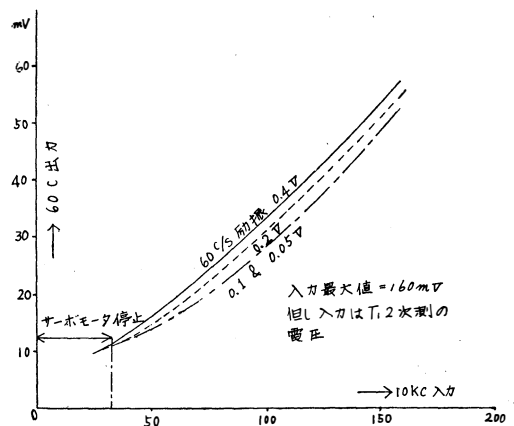


図-7 コンバータ入出力特性

4. ピックアップコイルについての考察

これ迄は関数曲線を無限長の直線として実験や解析を試みてきた。しかし実際に関数曲線として与えられ得るものは種々の複雑な関数をなした曲線であるので最も単純で、しかも厳格な図-8(a)(b)(c)(d)の如き曲線(直線の合成ではあるが曲線と考える)について検討し、またコイルの寸法との関係を求めてみた。

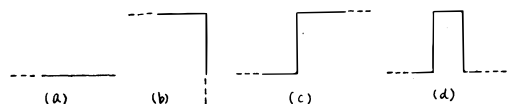


図-8 モデルとして取上げる曲線

図-9は有限長直線[図-8(a)]の一端に於いてコイルの位置により誘起される電圧の等しい点を結んだもので、これを実験するにはシート表面に導線を張り、一端をシート面に直角にコイルと反対側へ延長した。

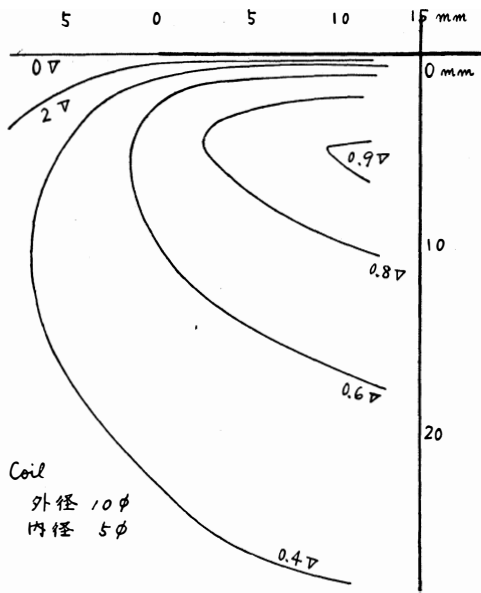


図-9 図-8(a)を静的に測定したコイルの誘起電圧

これを逆L字形 [図-8(b)] に直角に曲げて、零ボルト点を結んだ理論値が図-10である。この零ボルト点はコイルが曲線上を追跡する際に通り得る路に相当する。しかし曲線が描かれているシートは一方だけに連続して動き続けるので実際はこの図の一点鎖線で示した路に沿って動くことになる。故にサーボモータの動きに時間遅れが全くないと仮定してもこの様な事が原因で追跡にわずかではあるが時間遅れが生ずる。

次に静的に図-8の(c)の如き曲線について空心コイルの誘起電圧が零となる点を求めて見ると図-11の実線及び点線の如くなりS字形を示す。これはコイル

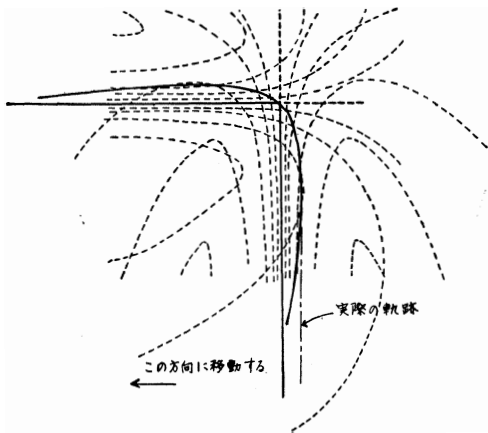


図-10 図-8(b)を静的に測定しコイルの動く軌跡を求めた

の直径10ミリの時は1.0ミリ、直径2ミリの時は0.5ミリ程度のずれが生ずる。実際に追跡する場合は図中の一点鎖線の如き軌跡をたどる。S曲線の縦線の中央で誤差が零となるのは、上下の横線の影響が相殺するからである。

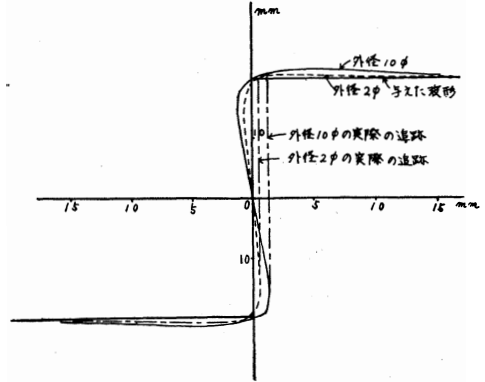


図-11 図-8(c)についてコイル径を変化して静的に求めたコイルの動く軌跡

図-12は図-8の(d)に於ける実験を示すもので、一定の径のコイル(この場合は外径10ミリ)に対し、

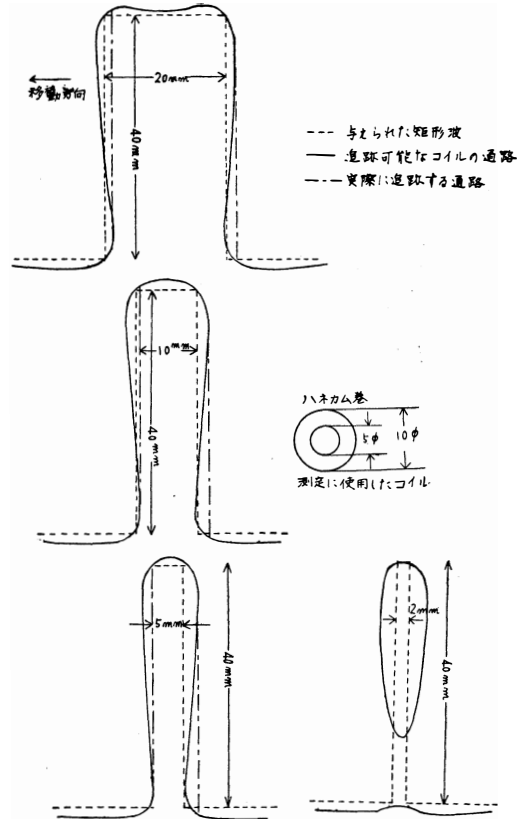


図-12 図-8(d)の幅を変化して静的に求めたコイルの動く軌跡

その外径の2倍、1倍、 $\frac{3}{2}$ 倍、 $\frac{3}{4}$ 倍の幅をもつ矩形波状の導線を追跡したもので、これは先のペン書きオシロで記録した図—4に相当するものである。この結果をみると、その外径の2倍、1倍程度では時間遅れは生ずるが、その幅はほぼ等しくなっている。 $\frac{3}{2}$ 倍では幅は実際より広く、更に $\frac{3}{4}$ 倍になると幅は消えてしまう。静的にコイルの誘起電圧が零の点を求めると上の方に楕円状の部分が存在するが、これは追跡する路から離れた不連続な部分であるので通ることができず、また仮にこの部分にコイルが置かれてあっても、曲線を描いたシートが動き出すと直ちに正規の路に入り、再びこの不連続な部分に入り込むことは不可能となる。

以上がコイルと関数曲線のみにより生ずる誤差の原因を実験により調べたものであるがその他に当然サーボモータや増幅器その他機械的なものによる誤差も考

えられるのであるが、今回の吾々の実験では低速度と云う条件であるので、あまり大きくその様な原因が現れなかったので、この点に関しては省略した。

5. 結 言

以上、空心コイルに依る曲線再生器について述べたが、コイルの外径を2ミリ程度にすると0.3ミリ以下の精度で曲線を再生できる。また直角に折れ曲った曲線の追従性について多少丸味を帯ている程度で精度は相当に期待してよいと思う。

参 考 文 献

- (1) 井上, 北川: 低速度任意関数発生装置 昭39年電気北陸連大 (昭39-10)
- (2) 井上, 北川: ビックアップコイル弁別特性の電子計算機に依る解析 昭39年電気北陸連大 (昭39-10)

(昭和39.10.30受付)

パラメトロン加減乗算機の試作 (1)

井 上 浩 高 島 洋 平
中 川 和 雄

Parametron Computer.

Hiroshi INOUE Youhei TAKASHIMA
Kazuo NAKAGAWA

Using 300 parametrons, we tried to make up a computer for the purpose of education, and pointed out the importance of phase or time lag between each bits time, especially, of Add-Subtract Gate, Comparator, and Solution Indicator.

1. 緒 言

先に「パラメトロン加減乗算機の logic diagram」において検討した回路の試作を試みたが、その途中において種々考慮しなければならない点が生じた。その中の重要な点はパラメトロン特有の位相の不一致が2~3表われて来た。この点を解析してみた結果について述べ、又、先報告において不足した説明を充足したいと考える。

2. Add-Subtract Gate

乗算の際、被乗数をMRからAccへ送り込む部分でGateを開閉するものであるが、MRは7τごとにその内容が真数と補数と反転するようになっているので、Gateはこれに同期して開閉する。またGateを開く回数は乗数に等しく被乗数×乗数の演算結果がAccに貯えられる。加算と減算すなわち被乗数を真数とするか、補数とするかはGateを開く時間を変えるとよく、3位置スイッチ(set)を⊕、⊖に切り替えることよって行う。

Comparator (241) から来る信号は IR に入っている乗数に対応する14τ巾のGate信号で、周期224τである。(339)ではShifting Counter (218)からの信号によってこの14τを被乗数の桁数だけの巾に補正する。乗算の際は桁をずらす必要があるのでShifting Counterの方でもMRに同期してその巾を保ったまま1τずつずれるようになっている。なお乗算は数字ボタ

ンを離れた時に行われるようにSequencerからの224τ信号が(129),(130)に入っている。

14τのGateを2つに分けて前半を減算Gate、後半を加算Gateとするが、これはMain Counterの7τ信号を(130)に導びき、Control Gateの3位置スイッチで制御するようになっている。図-1a, bはこれを示す。

図-1aで(322)の斜線部分がGateに相当し他の部分はMaskである。すなわち加算期では“白いMask”、減算期では“黒いMask”として働く。これと(323)の7τ信号を一緒にしてAcc(169)に加えると両者の

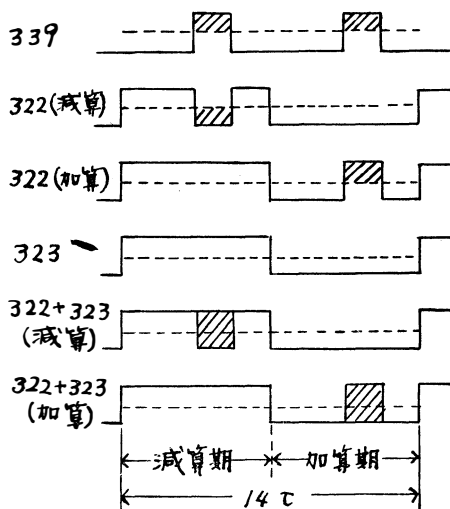


図-1 (a)

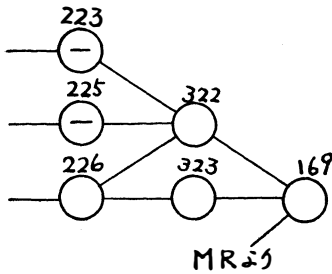


図-1 (b)

波形が相殺されるときだけMRからの信号がAccへ入ることとなる。この回路では加減算時間の間中、何でもない時でも1周期(14τ)毎に9999999が加算されている。しかし現在の加算方式ではこれを加えることはAccの内容に何らの変化をきたさない。

Accの入口(169)で見た場合、Gate信号とMRの信号とは同期していなければならない。この点で最も基本となるのは各部の同期信号で次の4つである。

- (1) MR 書込みの14進
- (2) Comparator から来る 14τ 巾の Gate 信号
- (3) Shifting Counter からの Mask 信号
- (4) 加算期, 減算期をつくる 14τ 信号

Shifting Counter からの(3)のMask信号はしばらくおいて(1), (2), (4)の信号について考えてみる。

この3者のMain Counterでの信号を取り出してみると

- (1)—B210
- (2)—B111
- (4)—B110

比較のためこれらの波形をⅡ相{(1)—210, (2)—211, (3)—227}の部分にそろえてみると図-2の如くなる。

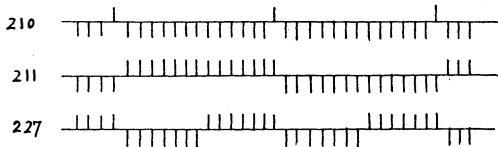


図-2

これらの同期信号がI 169に達するまでには何個かのパラメトロンを通過するのでそれによる遅れがある。

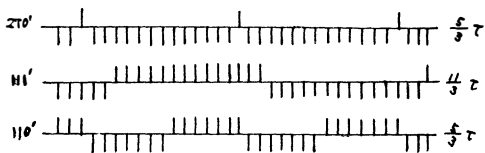


図-3

この遅れを加味してI(169)における位相を比較してみると図-3の如くなり、(1)と(4)は同相であるが、(1)と(2)の間には2τの遅れがある。このままでは演算が不可能であるので図-4の如く修正する必要がある。

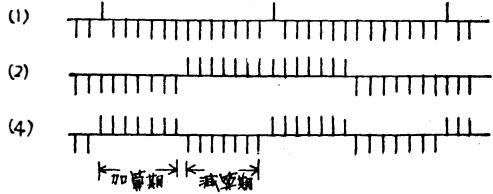


図-4

3. Comparator G₂

Comparator G₂の表示に際してCRTのspot表示するために特に設けてあるが、“logic diagram”で示したとおり、今0123456なる数字を示しているとする excess 3 code であるから図-5において

A	1	0	1	0	1	0	1	A	1	0	1	0	1	0	1
B	1	0	0	1	1	0	0	B	1	0	0	1	1	0	0
C	0	1	1	1	1	0	0	C	0	1	1	1	1	0	0
D	0	0	0	0	0	1	1	D	0	0	0	0	0	1	1
0	0	0	0	0	0	0	0	ABCD	0	0	0	0	0	0	0
ABCD	0	0	0	0	0	0	0	BCD	0	0	0	0	0	0	0
BCD	0	0	0	0	0	0	0	(A+B)CD	0	0	0	0	0	0	0
(A+B)CD	0	0	0	0	0	0	0	CD	0	0	0	0	0	0	0
CD	0	0	0	0	0	0	0	(AB+C)D	0	0	0	0	0	0	0
(AB+C)D	0	0	0	0	0	0	0	(B+C)D	0	0	0	0	0	0	0
(B+C)D	0	0	0	0	0	0	0	(A+B+C)D	0	0	0	0	0	0	1
(A+B+C)D	0	0	0	0	0	0	1	D	0	0	0	0	0	1	1
D	0	0	0	0	0	1	1	ABC+D	0	0	0	0	1	1	1
ABC+D	0	0	0	0	1	1	1	BC+D	0	0	0	1	1	1	1
BC+D	0	0	0	1	1	1	1	(A+B)C+D	0	0	1	1	1	1	1
(A+B)C+D	0	0	1	1	1	1	1	C+D	0	1	1	1	1	1	1
C+D	0	1	1	1	1	1	1	AB+C+D	1	1	1	1	1	1	1
AB+C+D	1	1	1	1	1	1	1	B+C+D	1	1	1	1	1	1	1
B+C+D	1	1	1	1	1	1	1	A+B+C+D	1	1	1	1	1	1	1
A+B+C+D	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1

(a) J-145が0のとき (b) J-145が1のとき

図-5

0, 1, 2, 3, 4, 5, 6

- A (1) 1 0 1 0 1 0 1
- B (2) 1 0 0 1 1 0 0
- C (4) 0 1 1 1 1 0 0
- D (8) 0 0 0 0 0 1 1

となってAccで4並列で循環しているが、J145の0のときにはCRTの点の数はBlanking回路なければ図の如く表われるはずである。Blanking回路について少し説明を加えよう。

図-6はBlanking回路を示すものである。この回路は計数が0から15まで変わるに対して excess 3 code

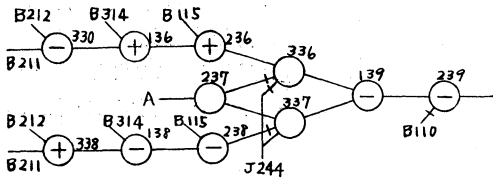


図-6

では3から12までしか必要がないので0~2と13~15までの間輝点を消去するための固定比較回路と14τの周期の中後半の7τだけ輝点を表わすように働くGateから成り立っている。またAccの現示の桁を(単なる2進数として) x , 計数器の計数を n とすると

Acc が正を表わす時は $3 \leq n < x$ の時に

Acc が負を表わす時は $x < n \leq 12$ の時に

G 139 に 1 の信号が表われ、輝点が出るようになっている。

図-7 は 330-136-236, 及び 338-138-238 を表わす。

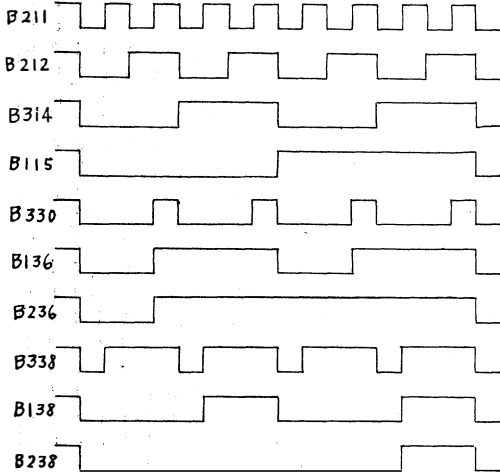
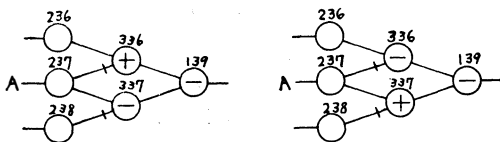


図-7

図-8, 図-9 は G_2 の信号を A として J 244 (Sign Register からの信号) が 1, 0 のときの場合につきそれぞれの等価回路及びその動作を示したものである。



(a) J-244 = 0 のとき

(b) J-244 = 1 のとき

図-8

図-9 でわかるように 224τ のうち初めの $3 \times 14\tau$ と細りの $3 \times 14\tau$ は共に 0 となり, Acc の数値 $10 \times 14\tau$

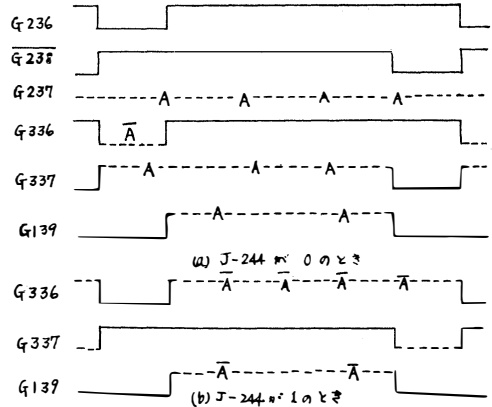


図-9

すなわち10進法の数字となって CRT に表示される。G239 は 14τ の周期のうち後半の加算期だけ輝点が表われるようにする Gate で図-10で説明する。(図では A の値をすべて 1 とした。) G237 を 1, J244 を 0 とした時の G239 の出力を図-11に示す。

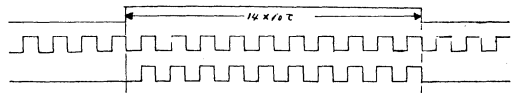


図-10

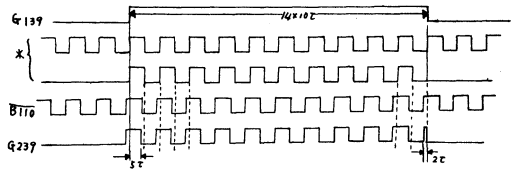


図-11

図によると10ケの 7τ の Block の1つが左右に分かれ左端で 5τ , 右端で 2τ 計11の Block になっている。実際の回路では B110 からの Gate 信号は not で G239 に加わるので図-10とは逆に 14τ の水平同期信号の前半に輝点が表われるようになっている。図には(*)で表わしてある。ところが B110 と G139 とは位相が合っていない。すなわち B110 と B115 との位相差 2τ (パラメトロン6ヶ分) だけ B110 の信号を早めている。従って図-11に示す如く G139 と B110 の論理積は G239 のようになり実験とも一致している。

以上を総合して CRT 表示を明示してみる。G237 の情報を A とすると G239 は J341-145-244 の flip-flop が 0 の時は A, 1 の時は \bar{A} なることに注意して図-5を書き替えると図-12の如くなる。この図で上下それぞれ3段が Blanking されるから結局 CRT の輝

A	1	0	1	0	1	0	1	A	1	0	1	0	1	0	1
B	1	0	0	1	1	0	0	B	1	0	0	1	1	0	0
C	0	0	1	1	1	0	0	C	0	0	1	1	1	0	0
D	0	0	0	0	0	1	1	D	0	0	0	0	0	1	1
0	0	0	0	0	0	0	0	ABCD	1	1	1	1	1	1	1
ABCD	0	0	0	0	0	0	0	BCD	1	1	1	1	1	1	1
BCD	0	0	0	0	0	0	0	(A+B)CD	1	1	1	1	1	1	1
(A+B)CD	0	0	0	0	0	0	0	CD	1	1	1	1	1	1	1
C D	0	0	0	0	0	0	0	(A+B+C)D	1	1	1	1	1	1	1
(AB+C)D	0	0	0	0	0	0	0	(B+C)D	1	1	1	1	1	1	1
(B+C)D	0	0	0	0	0	0	0	(A+B+C)D	1	1	1	1	1	1	1
(A+B+C)D	0	0	0	0	0	0	0	D	1	1	1	1	1	1	0
D	0	0	0	0	0	1	1	ABC+D	1	1	1	1	0	0	0
ABC+D	0	0	0	0	1	1	1	BC+D	1	1	0	0	0	0	0
BC+D	0	0	0	1	1	1	1	(AB)C+D	1	1	0	0	0	0	0
(A+B)C+D	0	0	1	1	1	1	1	C+D	1	0	0	0	0	0	0
C+D	0	1	1	1	1	1	1	AB+C+D	0	0	0	0	0	0	0
AB+C+D	1	1	1	1	1	1	1	B+C+D	0	0	0	0	0	0	0
B+C+D	1	1	1	1	1	1	1	A+B+C+D	0	0	0	0	0	0	0
A+B+C+D	1	1	1	1	1	1	1	T	0	0	0	0	0	0	0

図-12

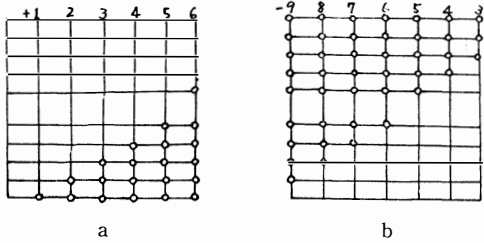


図-13

点は図-13の a, b 図の如くなる。a は答が正の場合の表示で Acc の内容が excess 3 code で 3456789 であるから通常の数字では 0123456 である。b は負となる答の場合で Acc の内容は 9 の補数で表わされるから 9876543 が答となる。すなわち答は上から逆に表示される。

4. 出力表示装置

出力表示装置の Block diagram は図-14に示す。ブラウン管装置はナショナルの 120mm の装置をそのまま利用した。垂直増巾器は 2 段で、かつ輝度変調がこの目的に最も適しているようである。この各部の波形

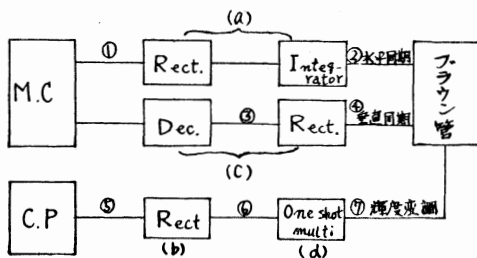


図-14

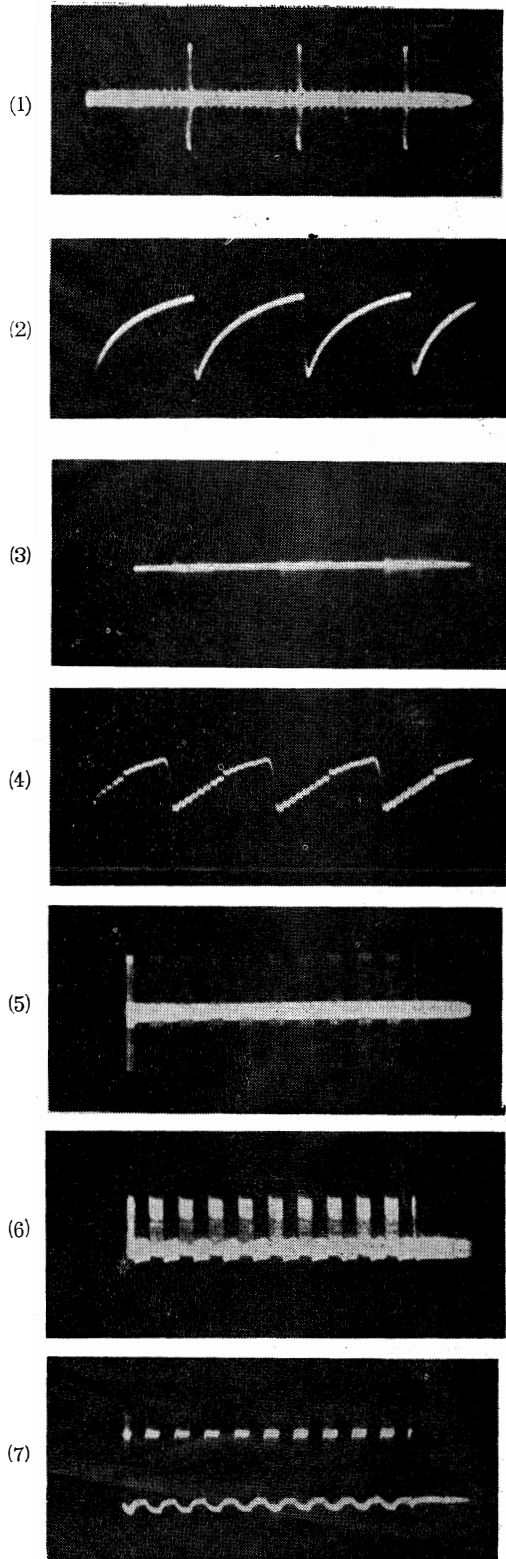


図-15

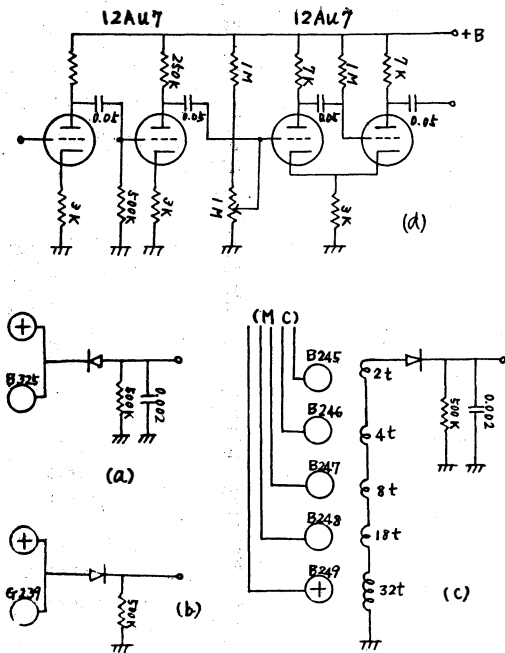


図-16

を图-15に示す。また各部の配線図は图-16に示す。
 a は水平同期信号を取り出すために B325 よりの出力を検波してパルス状となる。これを積分した波形を増巾して水平同期信号とした。多少直線性が悪いがこれで充分である。Indicator の輝点表示のためには G237 の信号を検波し、d 図の如く二段増巾した後 12AU7 の One shot Multi により輝点を出すようにした。垂直同期は C 図の如く(1)、(2)、(4)、(8)をそれぞれ Main Counter より B245、B246、B247、B248 に入れてこれらの出力をそれぞれ 2、4、8、16 倍にする如く巻線数を多くして出力を取り出した。B219 の出力を 32 倍した理由は次の如きものである。Main Counter よりの信号をそれぞれの倍数して C 図の如くとり出すものとすると (245) は正位相と負位相の両方があるのでそれを +1、-1 で表わすとこの合成波形は検波したあとで最小 0 よりの階段波形とならなければならない。すなわち C 図の検波出力が图-17 の如くなるためには常数の 219 よりの出力を 32 倍すればよい。もしこれより小さいと検波する前の出力は負のものが出来て、検波出力は一樣増加の階段波形とはならず、またこれより多いと検波出力の出発点が直流分をもつだけで無駄である。(249) の出力より 16 巻数で出力を取り出しても (219) の出力を 30 にすると同じ様になるが、CRT 表示で数字を表わす際 5 と 6 数字の表示の間隔を少し他の数字より拡げて見易くする様にした方がよい。

245 (2turn)	246 (4)	247 (8)	248 (18)	219 (32)	出力
-1	-2	-4	-9	+16	0
+1	-2	-4	-9	+16	2
-1	+2	-4	-9	+16	4
+1	+2	-4	-9	+16	6
-1	-2	+4	-9	+16	8
+1	-2	+4	-9	+16	10
-1	+2	+4	-9	+16	12
+1	+2	+4	-9	+16	14
-1	-2	-4	+9	+16	18
+1	-2	-4	+9	+16	20
-1	+2	-4	+9	+16	22
+1	+2	-4	+9	+16	24
-1	-2	+4	+9	+16	26
+1	-2	+4	+9	+16	28
-1	+2	+4	+9	+16	30
+1	+2	+4	+9	+16	32

図-17

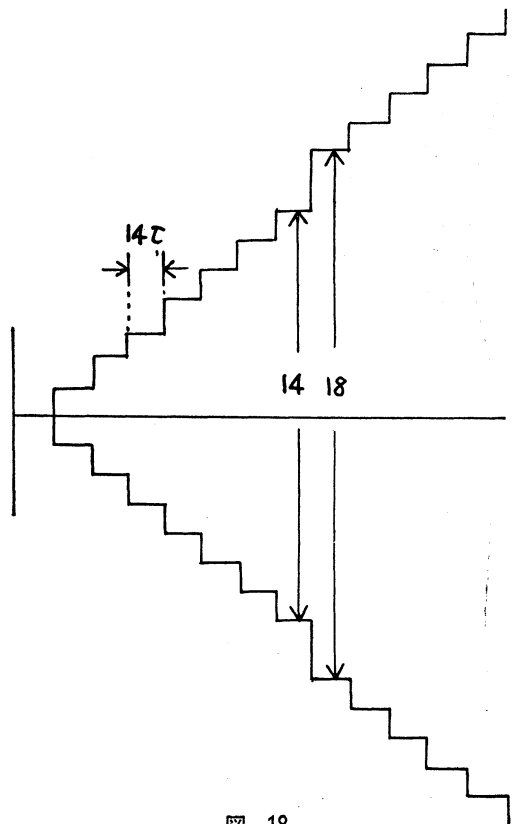


図-18

結果として図-18の如き階段波形となる。実際は検波する前の波形は図-15(3)の如くなるが検波の前の直線性悪く、図-15(4)の如き波形となる。

5. 出力表示結果の考慮すべき点

実際の階段波形を分析してみるときれいな階段波形となっていない。また画面左端の不揃い上部、下部 spot の不足が見られる。これは3者とも位相の違いにもとづくものである。3ヶのパラメトロンを通れば 1τ の位相の遅れが生ずる。階段波形にこの位相の遅れを加味すると図-19の如くなる。水平偏向は(325)から出る14進のパルスを積分回路に通したものであるから

(210)の状態を考えればよい。これはMain Counterの項で明らかなように(110)から 7τ の信号より 1τ 早くなっている。これが最も左側の不揃いである。それぞれ他より1段高くなっているが、水平帰線が早すぎるので右側に出るべきものが帰線の後左に現われる。これは実際の指示には表われないのは 7τ のBlankingで消されるためである。

次にDecoder 245~248の出力を考えるとこれはMain Counterから導いているが、(111)、(112)の波形は(210)の14進信号より 1τ 遅い。従って(110)の 7τ 信号と同期したこととなる。(112)は1の数と0の数が等しくない。1が29、0が27の非対称波形である。これ

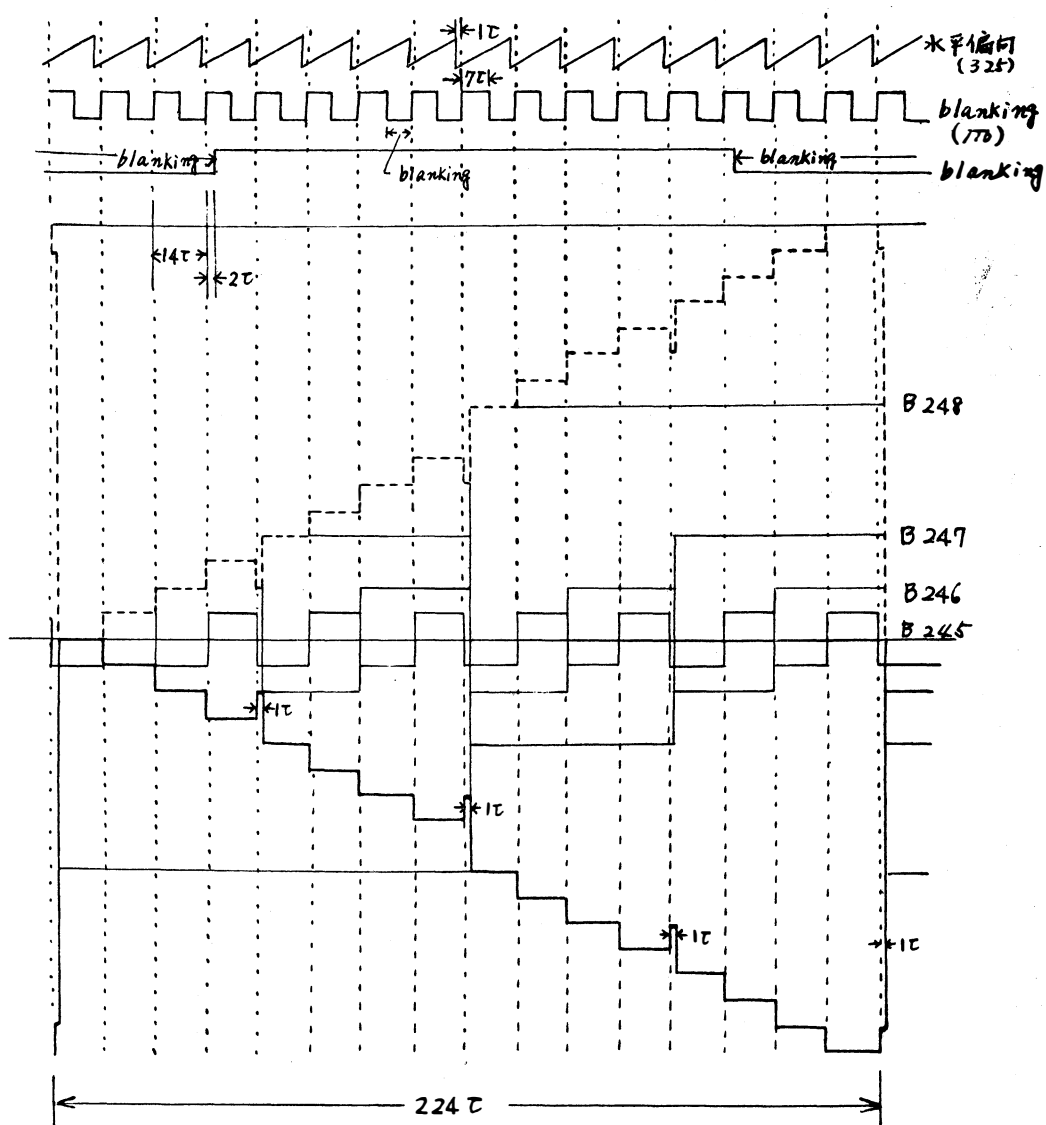


図-19

は time chart によりはっきりする} これに対して (114), (115)の波形はこれらより更に1 τ 遅れる{(114)と(115)は同期している} ので図-17に従ってこれらを時間的に組合わせれば結局図-19の如き階段波形となる。注目すべきは途中4ヶ所における1 τ 巾の立上りである。この端の1つはパルス状ではなく、かつ帰線に含まれるから問題はないが、他の3ヶ所は CRT 上に表われる。もっともこれは周波数が高く Filter を通ればいくらか落ちて実際には階段の1段から2段の間におちついている (理論上は2段である)。

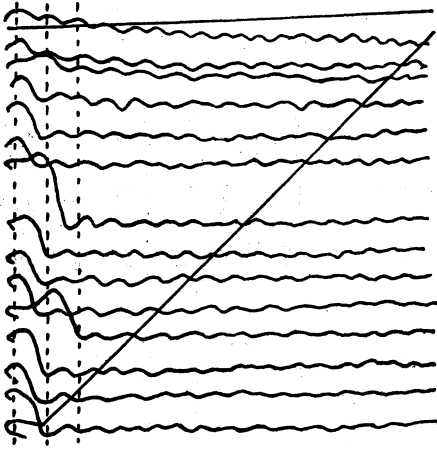


図-20

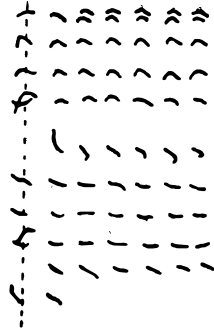


図-21

Blanking をころして CRT に表わすと図-20の如き図形が表われ、正規に Blanking をかけて 99999999 を表わしてみると図-21の如くなる。これは Comparator G_2 で説明した如く Blanking の波形のずれによるものである。

6. 結 言

以上簡単であるがパラメترون加減乗算機を試作してみても問題となった点を指摘した。これらはパラメترون特有の時間の遅れの問題があるので、パラメترونの数を追加して位相を一致せしめるよう配線図を訂正した。訂正した結果については次に述べたいと思う。

(昭和39.10.30受付)

二周波記憶装置について

井 上 浩 朝 内 喜 雄
川 口 貞 一

2-Frequency Memory Set

Hiroshi INOUE Yoshio ASAUCHI
Teiichi KAWAGUCHI

This memory set has 12 bits / word, and 16 addresses; Writing parametrons 12, Reading parametrons 12, and Address selecting parametrons 16 (matrix 4x4).

In this paper, we have studied the operations of each parametron and excitation part.

1. 緒 言

パラメトロン加減乗算機の試作とともに二周波記憶装置の実験を行った。この二周波記憶装置は試作中の加減乗算機の励振周波数と異なるので、両者の連動には難点があるけれども将来この連動を考えている。

この記憶装置は 1 word 12 bits, address は16の小さいものであるけれども、記憶装置の特殊なものとして別に使用を計画中であり、本文には装置の動作関係に限り述べてみたいと思う。

2. 使用したパラメトロンの特性

読み出しパラメトロンは図-1の如く配線され、アルミニウムシールドケース内に封入されている。

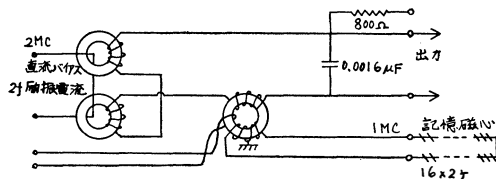


図-1 読み出しパラメトロン

同様書き込みパラメトロンは図-2の如くなっている。

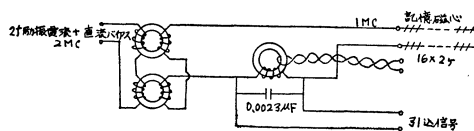


図-2 書き込みパラメトロン

選択パラメトロンはX, Y励振電流により、両者励振電流が流れた時のみ発振する様にして記憶磁心を励振するようにしたもので配線は図-3の如くなっている。

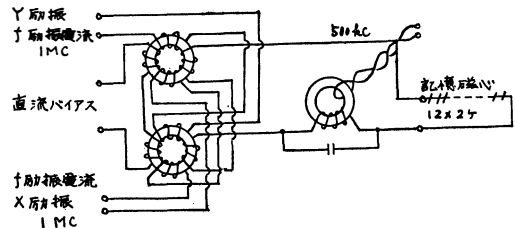


図-3 選択パラメトロン

この三種のパラメトロンはそれぞれ図-4, 図-5, 図-6, 図-7の如き発振特性を示す。図中の矢印はそれぞれ履歴現象を示す範囲であり、Cの値は発振器

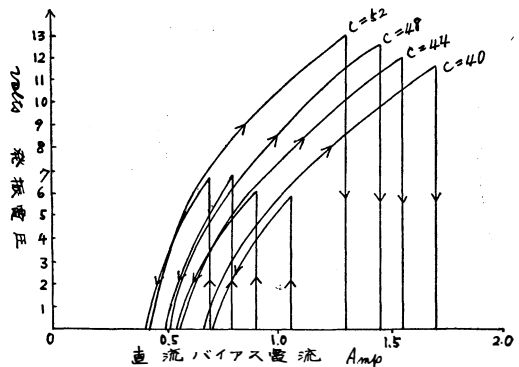


図-4 書き込みパラメトロン

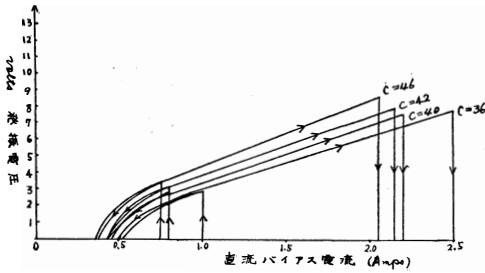


図-5 選択パラメトロン

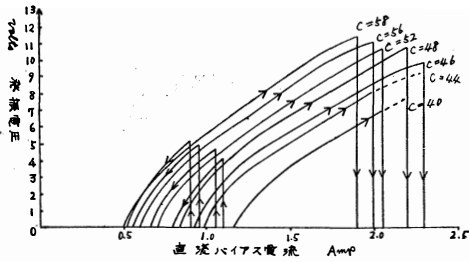


図-6 読み出しパラメトロン

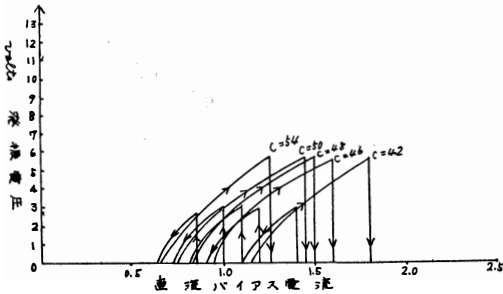


図-7 選択パラメトロン

の同調用コンデンサーの容量の値を示しており、すなわち発振周波数の変化パラメーターとして示してある。図-7は図-6と同じく読み出しパラメトロンの発振電圧を示すが、励振入力図-6の60%に減少した場合を示している。

図-8は三種のパラメトロンの直流バイアス電流を設定するために図-4、図-5、図-6を書き直したもので、1 amp 前後で使用するとよいことがわかる。読み出しパラメトロン及び書き込みパラメトロンはそれぞれ12ケあり、12 bits を表わすことが出来る。高周波励振は別々に加えるようになっており、書き込みパラメトロンの方は強励振となるようにしてある。選択パラメトロンは16ケあり、matrix状をなしている。すなわちX軸励振4とY軸励振4で8ケの押しボタンで16address を選択出来るようにした。図-9はこの押しボタンの表と裏の配線を示してある。

Matrix配置を図-10に示す。直流バイアス電流は16

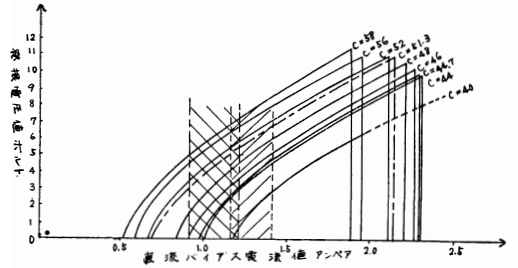
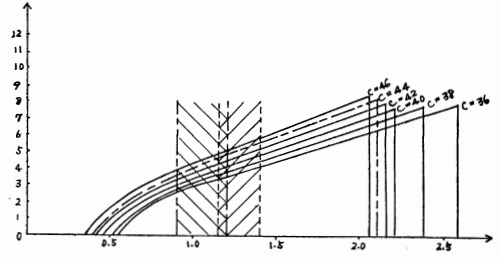
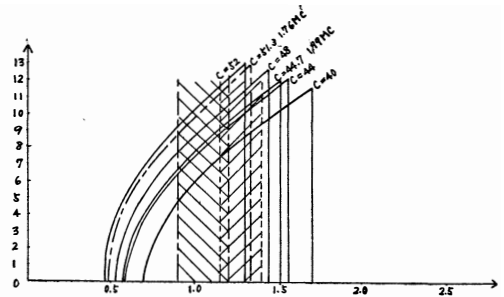


図-8 読み出しパラメトロン

ケ直列に入り、各 X, Y 励振はそれぞれ図-9に接続されている。また読み出しパラメトロン、書き込みパラメトロン、選択パラメトロンの直流バイアス電源は1ケですむ様に図-11の如く配置した。

図-12には、記憶磁心マトリクスを示すもので、4 address のみを示す。W.P は書き込みパラメトロン、R.P は読み出しパラメトロン、S.P は選択パラメトロンを表わしている。もちろん雑音と読み取りパラメトロンの出力波形の正弦波化のためにR.P は I bit 用に磁心2つを利用する。すなわちW.P, R.P の出力は I address 当りそれぞれ2ケの磁心、従ってW.Pの1つの出力は32ケの磁心を通して回路を閉じている。

S.Pの発振により生じた500kcの出力を磁心に通すとともにW.Pを発振せしめた1mcの出力が同じ磁心に通ると、この両者の位相関係により上に凸った波形と下に凸った波形を生じて、これが磁心の1,0の記憶となることは周知のことである。もちろんS.PはX軸、Y軸の押しボタンにより16address中の1addressを選択して、この線に500kcの発振出力を供給するこ

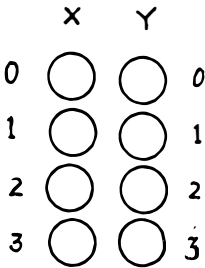
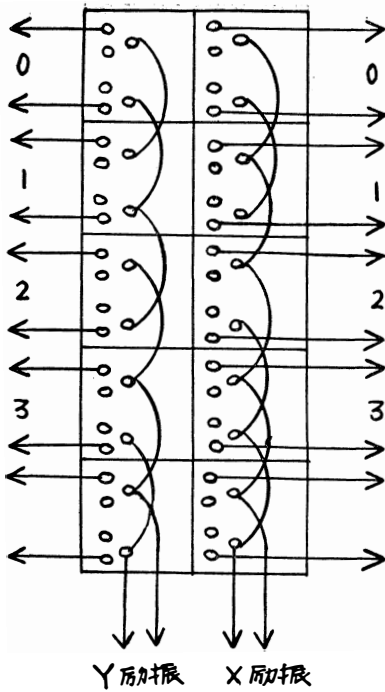


図-9

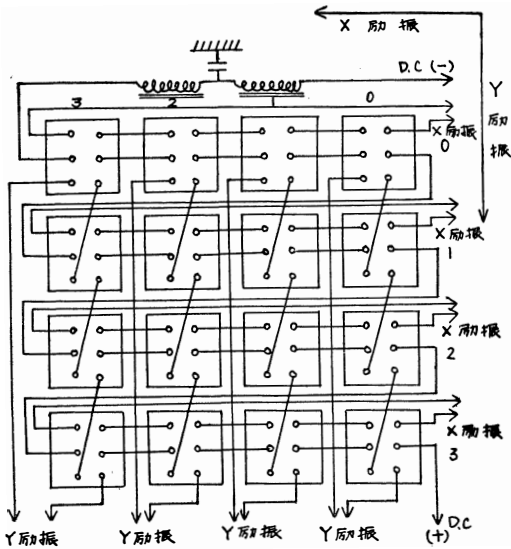


図-10

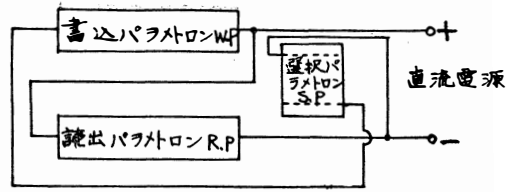


図-11

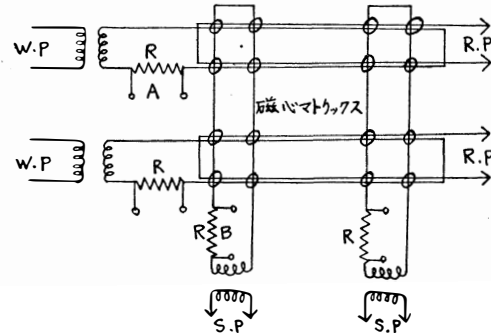


図-12

とになっている。

書き込みに際しては図-13の如き引き込み信号 1mc を正位相または負位相に切り替えるスイッチを用いて、引き込み位相の如く書き込みパラメトロンを発振せしめるようにしてある。

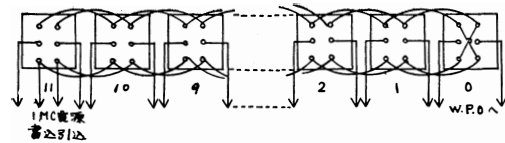


図-13

3. 励振電源装置

装置を図-14に示す。500kcの発振より 1mc, 2mc とそれぞれ高調波増巾を行い、書き込み励振、読み取り励振にはそれぞれ十分な励振出力を与えるよう電力増巾を加えてある。また選択パラメトロン の X, Y 軸励振には 6CL6 を 1本用い、かつ引き込み位相をそれぞれの選択パラメトロン、書き込みパラメトロンに与えるために 6AR5 と 6CL6 それぞれ 1本を使用した。これを実際に使用してみて各励振出力を単独に調節出来るようにしておかないと実験に不便をきたすことがある。例えば選択 X, Y 励振の場合、両者の出力がともに加わった address だけ選択されなければならないのに一方が大きすぎると X のみ、あるいは Y のみで S. P が発振をおこす場合がある。このようなことのないよう充分気をつけて 6CL6 の配置を考えた。

4. 記憶の実験

図-14の電源装置より1mcの標準位相出力を取り出し、シンクロスコープ横軸に入れておき、R.Pパラメトロン発振出力を縦軸に入れる。R.Pパラメトロ

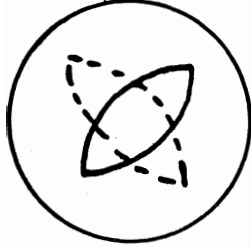


図-15

ン発振と標準位相出力が同相ならば図の実線の如き Lissajous 図形を生ずるが、逆位相に書き込まれた信号の場合には点線の如き Lissajous 図形を生ずる。これを各 address の各 bit について実験し、W.Pの引き込み信号位相の正、負逆転により、R.P出力の正、負逆転を確かめることが出来た。

5. 結 言

以上で手入力で正負の記憶(1, 0)をせしめることが出来た。実際はこれを全電子的に行い、1 address 中の2進数字の書き込み、及び読み取りも時間的に切り替えて2進数字の電気信号を発生したいと思っている。また address の選択も手動でなく、電気的信号により行う様計画を進めているが、取りあえず二周波記憶装置の動作を報告してまとめておく次第である。

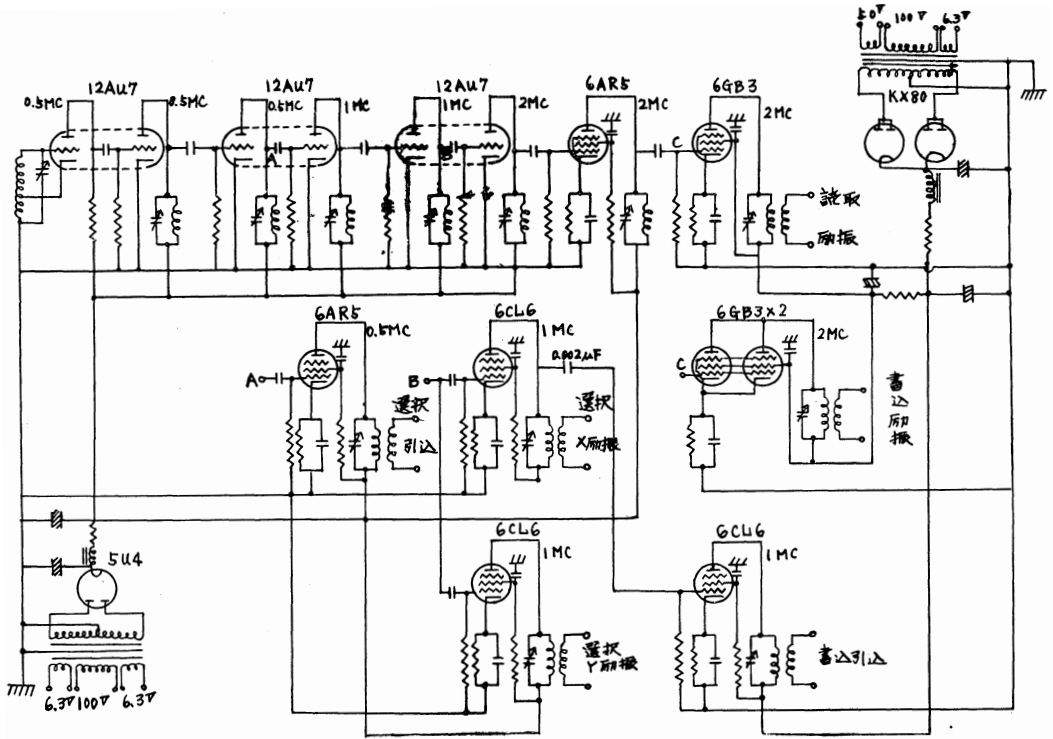


図-14

少数アナコン線形演算器によるむだ時間要素について

四 谷 平 治
松 田 秀 雄

On the Dead Time Constituents Using a Few Linear Amplifiers of the Analog Computer.

Heizi YOTUYA
Hideo MATUDA

If the automatic control system including the dead time is stable, we may consider that angular frequency component of the system keeps within the limit of π (rad/sec) at the most, for the normalized dead time. We report the study of the approximate transfer function of the dead time to be constructed with four linear amplifiers on the analog computer within such frequency range.

1. 緒 言

むだ時間の近似伝達関数はむだ時間を τ として

$$F(p) = e^{-\tau p} \dots\dots\dots(1)$$

で表わされる。これを有理関数に近似してアナコン線形演算要素により表わす場合、これに割当てることのできる演算器の数は解析すべき系の他の要素の表現に必要なためおのずから制約される。ここでは演算器4個を使って表わされる(2)式の全周波通過帯域特性を持つ近似式で(1)式を近似して、もっともよい近似度

$$F_{d2}(p) = (\tau^2 p^2 - a\tau p + 2a) / (\tau^2 p^2 + a\tau p + 2a) \dots(2)$$

を与える a を求め、これを低次近似伝達関数とし、誤差および自動制御系における適用範囲を即知らされている padé 近似, Taylor 展開より得られる Taylor 近似と比較検討する。(1)

(1)式に於て、実時間を t , アナコン演算時間を T とすれば時間換算係数を $1/\alpha$ とおいて $1/\alpha \cdot t = T$ より

$$p = \frac{d}{dt} = \frac{1}{\alpha} \cdot \frac{d}{dT} = \frac{1}{\alpha} q \quad \text{ただし } q = \frac{d}{dT}$$

これを(1)へ代入して

$$F(q) = e^{-\tau/\alpha \cdot q}$$

ここで $\tau/\alpha \cdot q = s$ とおいてむだ時間を単位化すれば

$$F(s) = e^{-s} \dots\dots\dots(1')$$

となる。同様に(2)式も s で表わす。

$$F_{d2}(s) = (s^2 - as + 2a) / (s^2 + as + 2a) \dots\dots\dots(2)'$$

(1)', (2)' のように単位化されたむだ時間について、以下論を進める。

2. むだ時間を含む制御系の周波数範囲

自動制御系にむだ時間が存在すれば、高い周波数成分が含まれない。系が安定であるという仮定のもとでは周波数範囲を求めることができる。実際には、不安定な系を考えることは余り意味をなさないので、安定な系に含まれる周波数成分を考え、この周波数範囲で(2)'式の近似伝達関数をもっともよい近似度を与える a の値を求める。

今図-1の系で伝達関数 $G(s)$ を

$$G(s) = k / (1 + Ts) \dots\dots\dots(3)$$

とすれば、この系の一巡伝達関数 $F_{d1}(s)$ は

$$F_{d1}(s) = \frac{k}{1 + Ts} e^{-s} = \frac{k}{\sqrt{1 + (\omega T)^2}} \angle -(\tan^{-1} \omega T + \omega) \dots\dots\dots(4)$$

となる。これより

$$\tan^{-1} \omega T + \omega = \pi \dots\dots\dots(5)$$

を満足する ω はこの系の安定限界角周波数である。こ

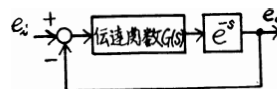


図-1 むだ時間を含む自動制御系

れを ω_{d1} で表わす。(5)式より時定数が

$$T \rightarrow 0 \text{ で } \omega_{d1} \rightarrow \pi$$

$$T \rightarrow \infty \text{ で } \omega_{d1} \rightarrow \frac{\pi}{2}$$

となるので、図-1の系で $G(s)$ が(3)式で表わされる場合、この系が安定であると周波数成分はせいぜい π までしか含まれないと考えることができる。(図-4の e^{-s} 曲線)

次に図-1の系の $G(s)$ を

$$G(s) = \frac{k}{s(1+Ts)} \dots\dots\dots(6)$$

とすると一巡伝達関数 $F_{d2}(s)$ は

$$F_{d2}(s) = \frac{k}{s(1+Ts)} e^{-s} = \frac{k}{\omega T \sqrt{1+(\omega T)^2}} \angle -\left(\frac{\pi}{2} + \tan^{-1}\omega T + \omega\right) \dots\dots\dots(7)$$

であるから、この時の安定限界角周波数 ω_{d2} は

$$\tan^{-1}\omega_{d2}T + \omega_{d2} = \frac{\pi}{2} \dots\dots\dots(8)$$

より求まる。したがって

$$T \rightarrow 0 \text{ で } \omega_{d2} \rightarrow \frac{\pi}{2}$$

$$T \rightarrow \infty \text{ で } \omega_{d2} \rightarrow 0$$

と考えられる。図-1の系で $G(s)$ が(6)式で表わされる場合、この系が安定であると周波数成分はせいぜい $\frac{\pi}{2}$ までしか含まれないと見なすことができる。(図-5の e^{-s} 曲線)

伝達関数 $G(s)$ が更に多くの遅れ要素を含めば、ますます系の応答は遅くなる。実際には伝達関数 $G(s)$ に位相進みなどの補償回路が入る。しかし結局のところむだ時間があれば閉ループ特性はそう高い周波数成分を含まないと思われる。

以上より結論して、自動制御系に含まれるむだ時間の近似伝達関数としては、 ω が0からせいぜい π 迄特性のよいものであれば充分である。

3. 近似伝達関数の a の決定

むだ時間近似伝達関数(2)式が $0 < \omega \leq \pi$ で誤差がもっとも小さくなるような a を決定するに先立ち、padé 2次近似伝達関数、Taylor 2次近似伝達関数を掲げておこう。

padé の展開式によって e^{-s} を展開すると

$$e^{-s} = \lim_{(u+v) \rightarrow \infty} \frac{Fu \cdot v(s)}{Gu \cdot v(s)}$$

ここで

$$Fu \cdot v(s) = 1 - \frac{vs}{(u+v) \cdot 1!} + \frac{v(v-1)s^2}{(u+v)(u+v-1) \cdot 2!} + \dots + \frac{(-1)^v v(v-1) \dots 2 \cdot 1 s^v}{(u+v)(u+v-1) \dots (u+1) \cdot v!}$$

$$Gu \cdot v(s) = 1 + \frac{us}{(v+u) \cdot 1!} + \frac{u(u-1)s^2}{(v+u)(v+u-1) \cdot 2!} + \frac{u(u-1) \dots 2 \cdot 1 s^u}{(v+u)(v+u-1) \dots (v+1) \cdot u!}$$

上式で $u=v=2$ とおけば padé 2次近似伝達関数 $F_{p2}(s)$ が得られる。(2)(3)

$$F_{p2}(s) = \frac{s^2 - 6s + 12}{s^2 + 6s + 12} \dots\dots\dots(9)$$

又 e^{-s} を次式の如く Taylor 展開して

$$e^{-s} = \frac{e^{-s/2}}{e^{s/2}} = \lim_{n \rightarrow \infty} \frac{1 - (\frac{1}{2}s) + (\frac{1}{2}s)^2/2! + \dots + (-\frac{1}{2}s)^n/n!}{1 + (\frac{1}{2}s) + (\frac{1}{2}s)^2/2! + \dots + (\frac{1}{2}s)^n/n!}$$

ここで $n=2$ として次式の Taylor 2次近似伝達関数が得られる。(4)(5)

$$F_{T2}(s) = \frac{s^2 - 4s + 8}{s^2 + 4s + 8} \dots\dots\dots(10)$$

(2)式における a を $a=6$ とすれば Padé 2次近似に $a=4$ とすれば Taylor 2次近似に一致することに注意する。 e^{-s} の特性、 $F_{p2}(s)$ の特性および $F_{T2}(s)$ の特性曲線を図-2に示す。

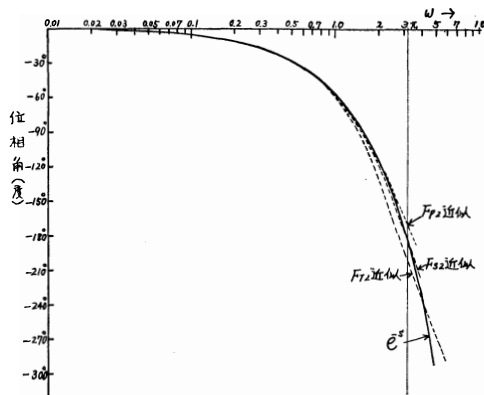


図-2 近似伝達関数の位相特性

(2)の位相特性は $a < 6$ で e^{-s} の特性と弓形に交わる。 $\omega = \pi$ 迄近似度を上げるには弓形に交わる特性の方がよい。

近似伝達関数 $F_{d2}(s)$ の位相特性を表わす式は

$$\angle F_{d2}(s) = -2 \tan^{-1} \frac{a\omega}{2a - \omega^2} \dots\dots\dots(11)$$

である。 e^{-s} の位相 $\angle e^{-s} = -\omega$ であるから、 $\angle F_{d2}(s)$ の誤差 ϵ は

$$\epsilon = \omega - 2 \tan^{-1} \frac{a\omega}{2a - \omega^2} \dots\dots\dots(12)$$

上式が極値を取る ω を求めると

$$\frac{d\epsilon}{d\omega} = 1 - 2 \frac{a(2a + \omega^2)}{(2a - \omega^2)^2 + a^2 \omega^2} = 0$$

より

$$\omega = \sqrt{6a - a^2} \dots\dots\dots(13)$$

となる。

今求める a の目安の一つとして $\omega = \pi$ で誤差 $\epsilon = 0$ となる a を算出すると(12)式より $a = \pi^2/2 = 4.925$ を得る。この時、弓形部分の誤差の最大は同じく(1)式より求まり $\epsilon = 4.53^\circ$ である。いかに $\omega = \pi$ の誤差が小さくても途中の誤差が大きければよい近似伝達関数とはいえず。

そこで $\omega = \pi$ の誤差と弓形の部分の誤差の極値とが等しくなるような a の値を取る近似伝達関数を求める。(12)式と(13)式より

$$\sqrt{6a - a^2} - 2 \tan^{-1} \frac{\sqrt{6a - a^2}}{a - 4} = \pi - 2 \tan^{-1} \frac{a\pi}{2a - \pi^2}$$

これを解いて $a = 5.121$ と求まる。この誤差 $\epsilon = 2.75^\circ$ である。

以上より、近似度および取扱の点より $a = 5$ とするのが最も妥当と思われる。この近似伝達関数を $F_{S2}(s)$ で表わす。

$$F_{S2}(s) = \frac{s^2 - 5s + 10}{s^2 + 5s + 10} \dots\dots\dots(14)$$

これの位相特性も図-2に示す。

4. 安定限界角周波数での誤差

各近似伝達関数 $F_{P2}(s)$, $F_{T2}(s)$, $F_{S2}(s)$ の誤差率 $= (\text{近似伝達関数の位相} - \angle e^{-s}) / \angle e^{-s} \times 100 [\%]$ として図-3に示す。図-2, 図-3より $F_{T2}(s)$ 近似が他の二つの近似より劣り、実用的に誤差が大き過ぎる。したがって、 $F_{P2}(s)$ 近似と $F_{S2}(s)$ 近似の二つについて、これらが自動制御系に組込まれた場合、即ち図-1の系で e^{-s} の代りに用いたときの誤差を調べる。この場合も安定限界角周波数に注目する。

図-1の系で $G(s)$ が(3)式で与えられれば、 $F_{P2}(s)$, $F_{S2}(s)$ 近似を用いた場合の安定限界角周波数 ω_{P1} , ω_{S1}

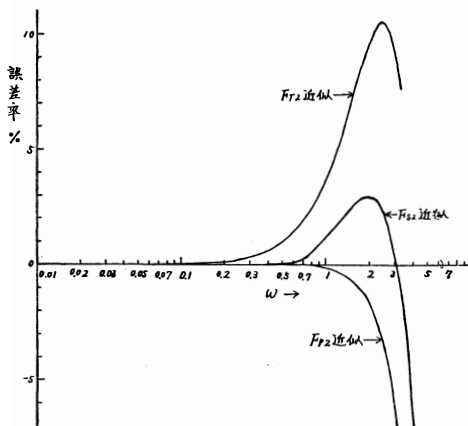


図-3 近似伝達関数の誤差

はそれぞれ(4)式(5)式にならって、次式で表わされる。

$$\tan^{-1} \omega_{P1} T + 2 \tan^{-1} \frac{6\omega_{P1}}{12 - (\omega_{P1})^2} = \pi \dots\dots\dots(15)$$

$$\tan^{-1} \omega_{S1} T + 2 \tan^{-1} \frac{5\omega_{S1}}{10 - (\omega_{S1})^2} = \pi \dots\dots\dots(16)$$

時定数 T を 0 から ∞ までかえて ω_{P1} , ω_{S1} を求めた結果が図-4である。この図には $F_{P2}(s)$, $F_{S2}(s)$ の安定限界角周波数の誤差率

$$\epsilon_{P1} = (\omega_{P1} - \omega_{d1}) / \omega_{d1} \times 100 [\%],$$

$$\epsilon_{S1} = (\omega_{S1} - \omega_{d1}) / \omega_{d1} \times 100 [\%]$$

次に $G(s)$ として(6)式を用いれば、 $F_{P2}(s)$ 近似、 F_{S2} 近似の各安定限界角周波数 ω_{P2} , ω_{S2} は同様にして次式で表わされる。

$$\tan^{-1} \omega_{P2} T + 2 \tan^{-1} \frac{6\omega_{P2}}{12 - (\omega_{P2})^2} = \frac{\pi}{2} \dots\dots\dots(17)$$

$$\tan^{-1} \omega_{S2} T + 2 \tan^{-1} \frac{5\omega_{S2}}{10 - (\omega_{S2})^2} = \frac{\pi}{2} \dots\dots\dots(18)$$

時定数 T を 0 から ∞ までかえて ω_{P2} , ω_{S2} の変化の様

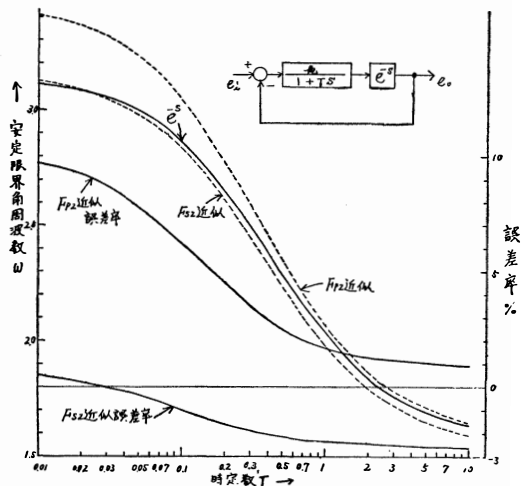


図-4 近似伝達関数の安定限界角周波数

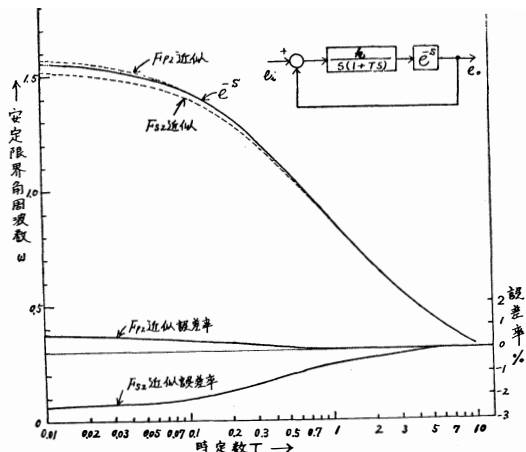


図-5 近似伝達関数の安定限界角周波数

子を見れば図-5が得られる。上記と同様に各近似の安定限界角周波数の誤差率 $e_{p2} = (\omega_{p2} - \omega_{d2}) / \omega_{d2}$, $e_{s2} = \omega_{s2} - \omega_{d2} / \omega_{d2}$ も同図に示す。

なお、図-4、図-5の e^{-s} 曲線は(5)式および(8)式を満足する ω_{d1} , ω_{d2} であることはいうまでもない。図-4、図-5より $G(s)$ が $\frac{k}{1+Ts}$ の場合は $F_{S2}(s)$ 近似を用いた方がよく、 $G(s) = \frac{k}{s(1+Ts)}$ の場合には $F_{P2}(s)$ を使った方がよいといえる。

5. 応用 例

1例として、図-6の系をむだ時間 e^{-s} の代わりに上記の近似伝達関数を用いてアナコン解析した結果を示

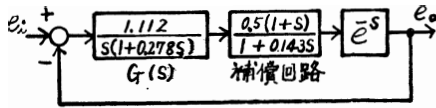


図-6 むだ時間を含む自動制御系の1例

す。図-7(a)は補償回路がない場合の過渡応答で、このままでは安定度が悪く補償回路を附加する。図-7(b)は $F_{P2}(s)$ 近似を用いた場合の過渡応答である。

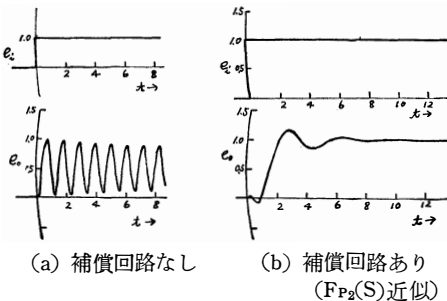
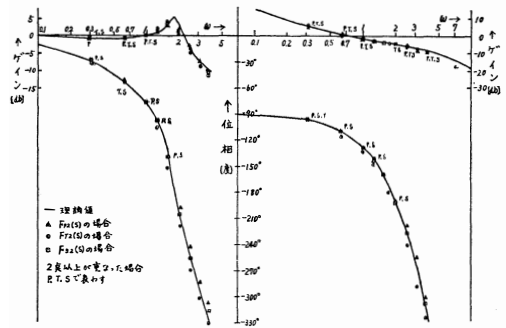


図-7 図-6の系の過渡応答

しかし過渡応答からは $F_{S2}(s)$ 近似を用いても又 $F_{T2}(s)$ 近似を用いても大差は見られないので、各近似伝達関数を用いた場合のゲイン、位相特性を調べる。図-8がこれである。勿論これらの図上の各点は、近似伝達関数の誤差以外にアナコンの誤差、計算誤差などを含んでいるが、一応これ等を無視して検討すると、

- (1) $\omega < 1$ rad の低周波域では各近似ともだいたい一致する。
- (2) $\omega > 1$ rad になると $F_{T2}(s)$ 近似がゲイン、位相共に理論値と異って来る。ゲインは $\omega = 1.8$ rad 位でやや大きめに、 $\omega > 1.5$ rad では小さくなる。一方位相は理論値より遅れ位相となる。
- (3) $F_{P2}(s)$ 近似のゲインは ω の高いところ迄かなり正確であるが、位相特性が $\omega = 2.5$ rad 位からやや理論値より進み位相になる。



(a) 閉ループ特性 (b) オープンループ特性

図-8 図-6の系の周波数特性

- (4) $F_{S2}(s)$ 近似はゲイン、位相ともに $F_{P2}(s)$ 近似と $F_{T2}(s)$ 近似の間を取るのので、図に示した周波数範囲全般で理論値にはほぼ一致している。

6. 結 言

- (1) 図-1のむだ時間を含む系では、 $G(s) = \frac{k}{1+Ts}$ の場合の安定限界角周波数 ω_{d1} は $\pi/2 \leq \omega_{d1} \leq \pi$ であり $G(s) = \frac{k}{s(1+Ts)}$ の場合の安定限界角周波数 ω_{d2} は $0 \leq \omega_{d2} \leq \pi/2$ の範囲にある。
- (2) 更に遅れ要素の数がふえれば安定限界角周波数 ω_d は小さくなる。しかし実際には位相進み補償を行うので ω_d はやや大きくなる。このことを考慮しても、むだ時間を含む系が安定であれば、むだ時間の近似伝達関数として、 $\omega = \pi$ の角周波数まで近似度がよければ充分である。
- (3) $F_{S2}(s)$ 近似は ω が $0 \leq \omega \leq \pi$ の間で誤差率が3%以内であるから、図-1で $G(s) = \frac{k}{1+Ts}$ の系や位相進み補償などを持つ比較的高い周波数成分を含む系の近似伝達関数に適している。
- (4) $F_{P2}(s)$ 近似は ω が $0 \leq \omega \leq \pi/2$ では誤差率が0.6%以内できわめて近似度が高く、図-1で $G(s) = \frac{k}{s(1+Ts)}$ の系などのように、比較的応答の遅い系に適している。
- (5) $F_{T2}(s)$ 近似は一応誤差率を10%まで許せば ω が $0 \leq \omega \leq 4.6$ 位まで取れることになるが一般的な取扱いとしては誤差が大き過ぎ、 $F_{P2}(s)$ 近似、 $F_{S2}(s)$ 近似よりはるかに劣る。

参考文献

- (1) 野村：計測制御回路(日刊工業)P.103.
- (2) J.G. Truxal: Automatic Feedback Control System Synthesis Mc Graw-Hill (1955) P.550.
- (3) 山下：電子計算機アナログ計算機編オーム社(昭和14) P.10.7
- (4) 四谷, 松田：本誌 13, 37 (昭和37)
- (5) 四谷, 松田：本誌 14, 39 (昭和38)

(昭和39.10.30受付)

A Study of the Structure of Pyridine Extracts from Submerged Wood and Artificial Coals by High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy

by Hiroshi TSUKASHIMA, Susumu YOKOYAMA,*
Mitsuomi ITOH* and Gen TAKEYA*

Recently, the high resolution nuclear magnetic resonance (NMR) method has been adopted in the studies on the constitution of natural coal.^{1a,1b,1c)} H. Tsukashima carried out the investigation on an artificial coalification process, with Submerged Wood as the starting raw material.²⁾ The Submerged Wood is found at Uozu, Toyama Prefecture. In his previous papers²⁾ the composition of Submerged Wood was examined and the cellulose, lignin and humic acid etc. in the artificial coals that were prepared from the Submerged Wood, were measured by various analytical methods, and several reactions in the initial stage of the coalification process were explained.

The present report deals with the examination of the structural features of the pyridine extracts of the Submerged Wood and artificial coals therefrom; a study based upon their hydrogen distribution. The NMR spectra of the pyridine extracts of the Submerged Wood and of the artificial coals were compared with NMR spectra of the pyridine extracts of natural coal, reported by G. Takeya et al.³⁾

Preparation of artificial coals

One series of samples of the artificial coal was prepared as follows. Fifty g. of the powdered sample (40–100 mesh) of the Submerged Wood was placed in a stainless steel autoclave of shaking type (capacity 1 l.) with 500 ml. of water. This was heated at 150, 170, 200, 250, 260, 270, 280, 300, 325, 350°C for 8, 24, 40, 72 hr. under gas-steam pressures at corresponding atm of 4, 13, 25, 50, 58, 65, 80, 105, 145, 210 atm (gauge pressure). The artificial coal thus formed was separated by filtration, washed with water and air-dried.

Another series of samples of the artificial coal was prepared as follows. After 50 g. of the powdered sample of the Submerged Wood was placed in a stainless steel autoclave of rotating type (capacity 5 l.) with 700 ml. of water, the air in the autoclave was replaced with nitrogen. Then the powdered sample in the autoclave was heated at 375, 400°C for 8, 40 hr. under gas-steam pressures at 210, 270 atm (gauge pressure). The artificial coal formed was separated by filtration, washed with water and air-dried. Among 44 artificial coal samples thus prepared, 7 artificial coals were selected as samples for NMR spectral analysis.

NMR spectra of Submerged Wood and artificial coals

The powdered sample of the Submerged Wood and the seven artificial coals were extracted with pyridine of superior quality, in a Soxhlet apparatus. These extracts (AC extracts) were

*Hokkaido University.

separated from the solvent, dried on phosphorous pentoxide under a pressure of 1 mm. Hg for 24 hr. The ultimate analysis of the powdered sample of the Submerged Wood and of the seven artificial coals, together with the ultimate analysis and the yield of AC extracts are shown in Table 1. These dried extracts were redissolved into deuterio-pyridine (Merck Sharp & Dohme of

Table 1. Analysis of Submerged Wood, Artificial Coal and their pyridine extracts (in weight percentage, dry ash free)

Sample No.	Temp. (°C) & Time(hr.) in artificial coalification of Submerged Wood	Submerged Wood & artificial coal			Pyridine extracts			
		Ultimate analysis			Ultimate analysis			yield
		C	H	O, N	C	H	O, N	
1	Submerged Wood	52.7	6.3	41.0	73.1	7.2	19.7	7.0
2	150°C (72hr.)	55.6	5.9	38.5	70.8	6.5	22.7	7.4
3	200 (8)	59.8	6.2	34.0	72.2	6.5	21.3	18.3
4	200 (40)	66.9	6.0	27.1	73.5	6.6	19.9	19.8
5	260 (72)	77.5	5.6	16.9	76.9	6.5	16.6	37.9
6	300 (8)	79.9	5.4	14.7	78.1	6.4	15.5	31.0
7	325 (72)	82.7	4.8	12.5	80.8	6.2	13.0	20.1
8	400 (40)	89.6	4.3	6.1	80.8	5.3	13.9	9.0

Canada Limited, guaranteed purity 98 %) making a 10 percent deuterio-pyridine solution of the respective extracts. These deuterio-pyridine solutions to which tetramethyl silane (0.4 %) was added as an internal standard, were examined by NMR spectroscopy at 60Mc. with a JNM-3H-60 NMR spectrometer. NMR spectra thus measured on the AC extracts are shown in Fig. 1. The NMR spectra of the pyridine extracts of the natural coals (Yubari coal and Tokachi lignite) are also shown in Fig. 1, to compare the above AC extract spectra with the natural coal extracts.

The distribution of hydrogen in the AC extracts was estimated from the intensities of the four different NMR bands. H_a represents the aromatic hydrogen atom which was located at ca. -7.4 p.p.m. from the tetramethyl silane peak in the NMR spectra of AC extracts; H_{α} , the hydrogen atom at α -positions to the aromatic rings (ca. δ -2.5 p.p.m.), and H_o , the hydrogen on the other saturated carbon atoms (ca. δ -1.3 p.p.m.). The peaks of H_a , H_{α} and H_o in the NMR spectra of AC extracts appeared at identical positions of respective peaks in the NMR spectra of the natural coal extracts. But the intensities of these peaks in the NMR spectra of AC extracts were different from the intensities of respective peaks in the NMR spectra of the natural coal extracts.

$H_{\alpha 2}$ specific peak

While a slight appearance of the peak $H_{\alpha 2}$ (δ -3.7p.p.m.) was seen in the NMR spectra of Tokachi lignite extract, this peak failed to appear in the NMR spectra of natural coal extracts. However, this peak appeared very clearly in the NMR spectra of pyridine extracts of Submerged Wood and artificial coals made from Submerged Wood. These are shown in Fig. 1. The peak $H_{\alpha 2}$ may be assigned to the hydrogen on the ether linkage, possibly the methoxyl group.

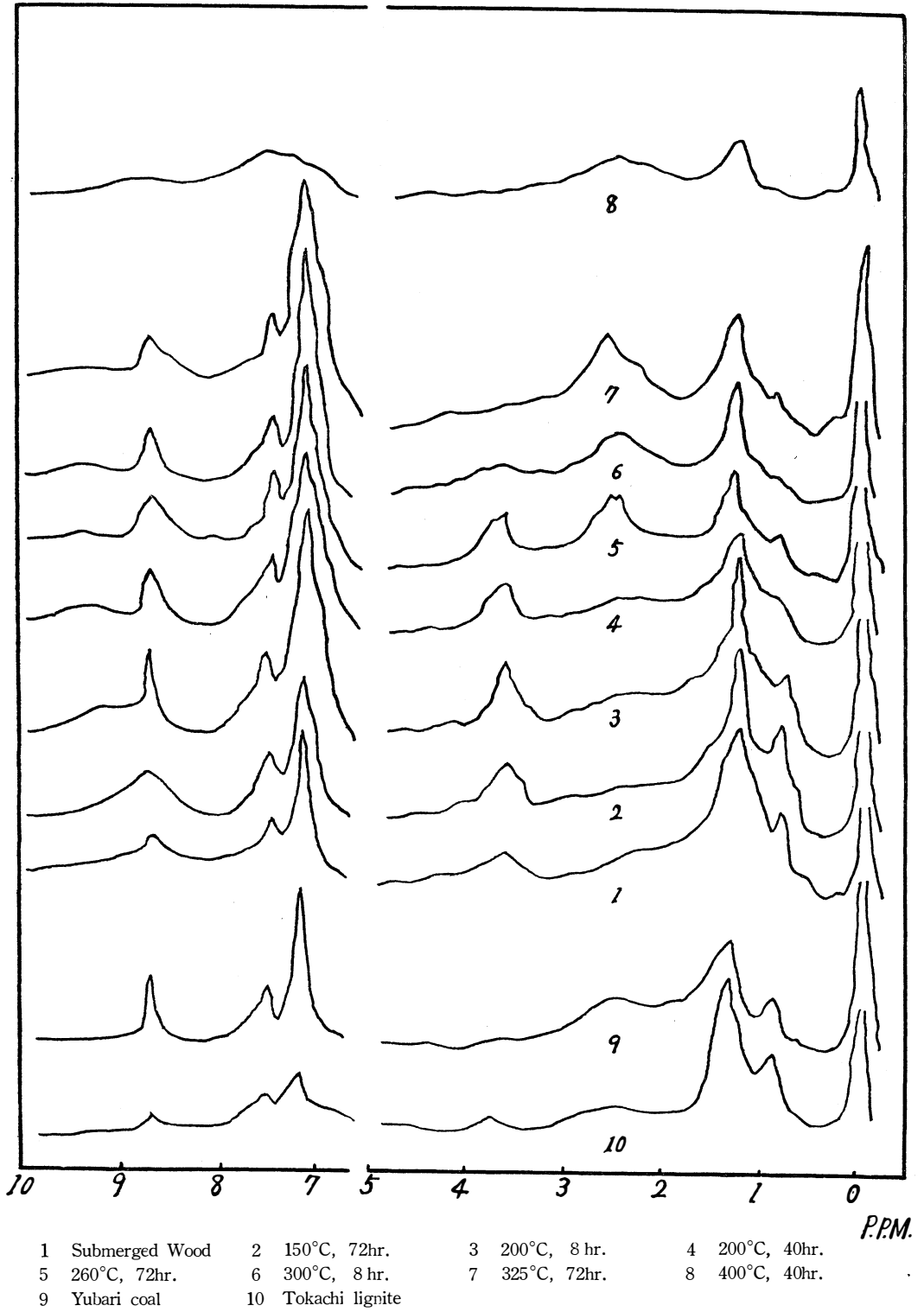


Fig. 1. NMR spectra of the pyridine extracts of coal and artificial coal in deuterio-pyridine

Oth and Tschamler^{1c)} investigated the NMR spectra of benzene extract of natural coal and its fractions. They reported that the peak $H_{\alpha 2}$ (δ -3.7 p.p.m.) could be assigned to the hydrogen on the diphenyl methane structure. Halleux and Greef⁴⁾ reported that the methylated derivatives of coal had a peak (ca. δ -3.4 p.p.m.) which could be assigned to the methoxyl hydrogen. It was also reported that the NMR spectrum of lignin in its deuterio-chloroform solution showed a dominant peak at δ -3.8 p.p.m. which was assigned to the methoxyl hydrogen in lignin structure.⁶⁾

Thus to determine the peak of $H_{\alpha 2}$ in the NMR spectra of AC extracts, the methoxyl group in AC extracts was measured by the Zeisel method⁵⁾ in this paper. The results are shown in Table 2. Both values of the ratio H_{OCH_3}/H of methoxyl hydrogen to total hydrogen and $H_{\alpha 2}/H$, obtained

Table 2. Analysis of methoxyl group in pyridine extracts

Sample* ¹ No.	-OCH ₃ %	H %* ²	HOCH ₃ %	$\frac{HOCH_3}{H}$ %	$\frac{H_{\alpha 2}}{H}$ %
1	3.16	6.55	0.308	4.70	8.33
2	5.17	5.65	0.505	8.94	11.98
3	6.07	5.73	0.593	10.35	11.34
4	4.48	5.87	0.436	7.43	10.12
5	2.86	5.88	0.278	4.73	10.95
6	2.64	5.82	0.258	4.43	6.48
7	2.76	5.68	0.268	4.72	4.28
8	1.12	4.78	0.109	2.28	3.42

*¹ Numbers of samples correspond to the respective numbers in Table 1.

*² Revised total hydrogen.

by the Zeisel method and from the NMR spectral analysis, showed a considerably good agreement, as shown in the last two columns of Table 2. Furthermore, the demethylated extract, after determining methoxyl group in the AC extract No. 4 (200°C, 40 hr.) by the Zeisel method, was redissolved into pyridine and examined by the NMR spectrometer. Whereupon the peak $H_{\alpha 2}$ disappeared from the NMR spectrum of the demethylated extract (10%)-pyridine solution. This NMR spectrum is shown in Fig. 2.

From the experimental results above described, the peak at δ = -3.7 p.p.m. appearing in the NMR spectra of Submerged Wood extract and AC extracts could be assigned to the methoxyl hydrogen in their structure.

Mean structure of pyridine extracts of Submerged Wood and artificial coals

In the studies of coal structure Brown & Ladner^{1b)} introduced three structural parameters based upon the contents of the different types of hydrogen atoms obtained from the NMR spectrum, and data on the ultimate analysis.

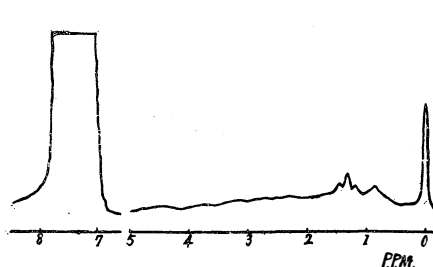


Fig. 2 NMR spectra of demethylated sample (200°C, 40hr.)

These three structural parameters are f_a (carbon aromaticity), σ (the measure of the substitution of the aromatic system) and H_{au}/C_a (the atomic hydrogen-to-carbon ratio of the hypothetical unsubstituted aromatic material). Takeya et al. proposed another structural parameter H_o/H_α (length of aliphatic C-chain attached to the aromatic system) for the analysis of the structure of pyridine extracts from Japanese coals.³⁾

In this paper the four structural parameters above described were adopted for the analysis^S of the structure of pyridine extracts from Submerged Wood and artificial coals.

To obtain the hydrogen distribution of the AC extracts, the chemical shift of their phenolic hydrogen in the NMR spectra should be examined firstly. In the NMR spectra shown in Fig. 1 the peak to be assigned to the phenolic hydrogen did not appear in the entire range from the tetramethyl silane peak to $\delta = -8.5$ p.p.m. It has been confirmed that the resonance peak of phenolic hydrogen of phenol and α -naphthol in pyridine solution appeared at a far lower position of the applied magnetic field than $\delta = -8.7$ p.p.m.³⁾

It was also reported that the content of hydroxyl oxygen in pyridine extracts from natural coals was about 60 percent of the total oxygen.³⁾ Accordingly, to determine the hydrogen distribution from the peak intensities in NMR spectra of AC extracts, the total hydrogen must be revised by the deduction of the hydroxyl hydrogen calculated with the hydroxyl oxygen. Assuming that the hydroxyl oxygen of AC extract is 60 percent of its total oxygen, the quantitative hydrogen distribution of the AC extract may be calculated from the respective NMR peak area by using the revised total hydrogen. The results and the atomic ratio are shown in Table 3.

Table 3. Atomic ratio and hydrogen distribution of pyridine extracts

Sample* ¹ No.	Atomic ratio		Hydrogen distribution				
	C/H	O/H	H_a/H	H_α/H	H_{α_2}/H	H_o/H	H_a/H_{al} * ²
1	0.943	0.191	0.222	0.197	0.083	0.497	0.286
2	1.061	0.255	0.273	0.177	0.120	0.430	0.376
3	1.067	0.236	0.323	0.185	0.113	0.378	0.478
4	1.060	0.215	0.321	0.229	0.101	0.349	0.472
5	1.106	0.178	0.340	0.294	0.110	0.256	0.515
6	1.133	0.170	0.328	0.330	0.065	0.277	0.488
7	1.201	0.146	0.425	0.304	0.043	0.228	0.740
8	1.428	0.184	0.342	0.353	0.034	0.271	0.520

*¹ Numbers of samples correspond to the respective numbers in Table 1.

*² H_{al} ; Aliphatic hydrogen atom.

The existence of methoxyl groups in the AC extracts is evident in Table 2 and H_{α_2} in the NMR spectra could be assigned to the methoxyl hydrogen. Accordingly, the structural parameter of f_a and H_{au}/C_a according to Brown and Ladner were modified by adding the new term H_{α_2}/H (for the methoxyl hydrogen) to the Brown's relation. The four structural parameters thus derived for the AC extracts: f_a , H_{au}/C_a , and H_o/H_α are as follows :

$$f_a = \frac{\frac{C}{H} - \frac{1}{X} \cdot \frac{H_\alpha}{H} - \frac{1}{Y} \cdot \frac{H_o}{H} - \frac{1}{3} \cdot \frac{H_{\alpha 2}}{H}}{\frac{C}{H}}$$

$$\frac{H_{au}}{Ca} = \frac{\frac{1}{X} \cdot \frac{H_\alpha}{H} + \frac{H_a}{H} + \frac{O}{H}}{\frac{C}{H} - \frac{1}{X} \cdot \frac{H_\alpha}{H} - \frac{1}{Y} \cdot \frac{H_o}{H} - \frac{1}{3} \cdot \frac{H_{\alpha 2}}{H}}$$

$$\sigma = \frac{\frac{1}{X} \cdot \frac{H_\alpha}{H} + \frac{O}{H}}{\frac{1}{X} \cdot \frac{H_\alpha}{H} + \frac{O}{H} + \frac{H_a}{H}}$$

$$\frac{H_o}{H_\alpha} = \frac{H_o}{H} \cdot \frac{1}{Y} \Big/ \frac{H_\alpha}{H} \cdot \frac{1}{X}$$

In the derivation of the above four parameters, nitrogen and sulfur in artificial coal constituents have been disregarded. Furthermore, two assumptions were made regarding the constitution of AC extracts: (1) all oxygen elements are attached directly to the aromatic systems; i.e., practically all oxygen occurs in the form of phenolic hydroxyl, methoxyl and quinone groups, and (2) the aromatic rings are not directly linked by a C-C bond.^{1b)} A realistic value for x and y in Brown's relations appears to be close to 2, as Brown and Ladner have stated.^{1b)} The values of structural parameters are given in Table 4. The aromatic hydrogen to aliphatic hydrogen ratios of AC extracts are also given in Table 3.

Table 4. Structural parameters of pyridine extracts

Sample * No.	f_a	σ	H_{au}/Ca	H_o/H_α
1	0.602	0.566	0.90	2.5
2	0.676	0.557	0.86	2.4
3	0.701	0.504	0.87	2.0
4	0.695	0.507	0.88	1.5
5	0.718	0.488	0.84	0.9
6	0.713	0.506	0.82	0.8
7	0.767	0.412	0.79	0.8
8	0.774	0.513	0.64	0.8

* Numbers of samples correspond to the respective numbers in Table 1.

As the value of $\text{H}_{\text{ar}}/\text{C}_{\text{ar}}$ was about 0.9 in the pyridine extracts (No. 1—No. 4), 0.8 in the pyridine extracts (No. 5—No. 7) and 0.6 in the pyridine extract No. 8, the number of aromatic condensed rings might be estimated 1–2 rings in the extracts (No. 1—No. 4), 2 rings in the extracts (No. 5—No. 7) and 5 rings in the extract No. 8, based upon the comparison with the calculated values of $\text{H}_{\text{ar}}/\text{C}_{\text{ar}}$ of various pure aromatic substances. Number of carbon atoms (N) in the aliphatic C-chains directly attached to the aromatic system can be calculated on the basis of the following relation³⁾:

$$N = (\text{H}_0/\text{H}_{\text{ar}}) + 1$$

Accordingly, the number N is estimated at 4–3 in the extracts (No. 1—No. 2), 3–2 in the extracts (No. 3—No. 4) and about 2 in the extracts (No. 5—No. 8).

References

- 1) a) D.W. van Krevelen, "Coal", Elsevier, Amsterdam (1961) pp. 387–393 b) J.K. Brown, W.R. Ladner and N. Sheppard, Fuel, **39**, 79–87 (1960) c) J.F.M. Oth and H. Tschamler, Brennstoff-Chemie., **42**, 378 (1961) ; **43**, 177 (1962)
- 2) H. Tsukashima, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sec. **57**, 69(1954); This Bulletin **5**, 54 (1954) ; **7**, 39 (1956) **8**, 22 (1957) ; **9**, 34 (1958) ; **11**, 41 (1960) ; **13**, 41 (1962). The 7th, 9th, 10th, 11th, 12th, 13th, 15th, and 17th Annual Meeting of the Chemical Society of Japan, Tokyo or Kyoto, April, 1954, 1956, 1957, 1958, 1959, 1960, 1962, 1964; Coal Utilization Technical Congress of Japan, Tokyo, November, 1959
- 3) Gen Takeya et al., Bulletin Chem. Soc. Japan, **36**, 1222 (1963) ; Bulletin Facul. Eng. Hokkaido Univ. **35**, 129 (1964) ; The 1st Coal Science Congress, Tokyo, Nov. (1964)
- 4) A. Halleux and H. de Greef, Fuel, **42**, 185 (1963)
- 5) S. Zeisel, Monatsh., **6**, 989, (1885) ; M.J. Stritar, Z. Analyt. Chem., **42**, 579 (1903); N. Migita, Experimental Method of Pulp and paper Manufacture Industry, pp. 148–153 (1950, Kyoritsu-shuppan)
- 6) D.E. Bland, Nature, **196**, 985 (1962)

(Received, 30.Oct., 1964)

魚津埋没林による石炭化行程に関する研究

富山県魚津埋没林の成因について

塚 島 寛

On the Formation of the Submerged Forest at Uozu,
TOYAMA, PREFECTURE, JAPAN

By Hircsi TUKASIMA

In order to research the natural coalification process, studies on composition and on artificial coalification of the wood in the Submerged Forest at Uozu and carried out by the author in recent years. In this article, the geological process of the Submerged Forest was discussed from author's standpoint with reviewing, the geological papers ever published on the problem. From chemical composition of the Submerged Wood, it was proved that there was no the great difference of composition between the Submerged Wood and the present wood and only slight coalification of the Submerged Wood being in the early first biochemical stage of peat formation could be found. The absolute age determination of the piece of the Submerged Wood by the radio activity measurement of ^{14}C was carried out with result of 1960 ± 70 B. P. years, as the earthenware of late Jyomonian period was excavated on the bottom of peat layer at the Submerged Forest. The Submerged Forest seems to have been formed at comparatively recent geological age.

Various opinions were presented on the formation of the Submerged Forest, such as the subsidence of the ground by block movement, change of the sea level, marine transgression, development of coastal sand dune, coast erosion and relative subsidence of the ground to the sea level. The author's conclusion is as follows. During the middle and the late Jyomonian period the primeval forest of *Cryptomeria japonica* grew thickly on the fan of the Katagai River. During the latest Jyomonian period and Yayoian period, by growing of the coastal sand dune and the relative subsidence of the ground (or the raise of the sea level), the region of the primeval forest turned into the region of the back marsh of the coastal sand dune and the peat layer was formed and so the region was covered with mud and sand from the river and particularly by river flooding of the river. Then, the coastal sand dune migrated into inner land and at last disappeared by the coast erosion until the Submerged Forest exposed on the present shore line.

著者は富山県魚津埋没林の埋没材を用いて石炭化行程に関する若干の研究^{31, 32)}を行って来た。本報では地質学的にどのようにして魚津埋没林が生成したかについての過去の多くの研究を比較し、更に著者の得た結果を加えて論説した。

1) 魚津埋没林発見のいきさつ

イ) 埋没林の最初の発掘^{11, 18, 19)}

埋没林は昭和5年11月富山県魚津市の魚津漁港修築工事の際発見された。この工事は、320mの北防波堤と70mの南防波堤を築造し、陸岸2600m²の地域を開

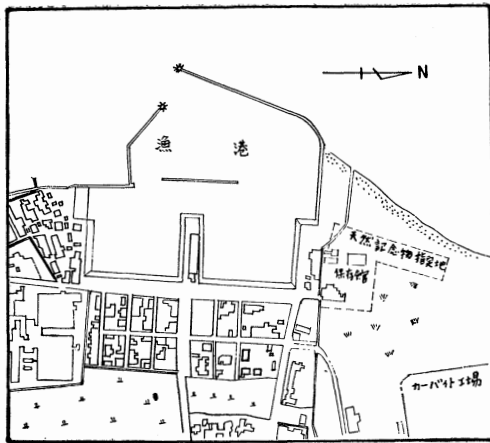


図-1 魚津漁港周辺の平面図

さくし、海面と併せて 52060m²にわたり行なわれた。(図-1、参照) この工事の進捗にともない地表下60~110cm (図-3、図-4、参照) の泥炭化落葉層中に多数の直立した樹根がある事を知った。発掘された樹根中、最大の樹根は、直径4m、周囲12mあり、樹齢は1000年以上の樹根もあったが、大部分は400~500年であった。樹根が埋没していた状況は、その上端が殆ど根際に終り何れも大体同高の位置を示し、中等潮位ぐらいの水準線に出没していた。樹根は全て直根を有せず側根のみが四方に蟠踞していた。これは当時地表下2~3mの層は主根の發育を妨げた層と推察せられる。根張りの厚さ即ち樹根の高さは1.5~1.0mで、隣接の樹根は、互に錯綜し、中には巨大な倒木の樹幹もあった。又泥炭化層よりマツの毬果、トチの実、シラカシの葉がみられ、なお一個の木の楔も発見された。樹根等の水平分布状態は開さく全地域に平均に在り特に南部より北部に多く従って港の北部が後に天然記念物指定地域となった。(図-2、参照)^{18,19)}

ロ) 再発掘

昭和27年この埋没材の自然保存館建設(市立)にあたり、漁港北方の3500m²の海岸に樹根が多数存在する事を22個所の試錐により認められた。その一部を再発掘して直径1.5~2.5mの大樹根、3株を見出したので、その位置に自然のまま保存するため、コンクリート壁にて囲み、その中に水を満たして水中に保存し、そこに自然保存館を建設して魚津埋没林館とした。又試錐で確かめられた残りの樹根の存在個所は標識柱でその位置を示した。その後泥炭化落葉層下部から縄文時代後期末の土器が発見された。又四方、泊にも埋没林が発見され樹種等も明かにされた。魚津埋没林発掘^{6,16)}

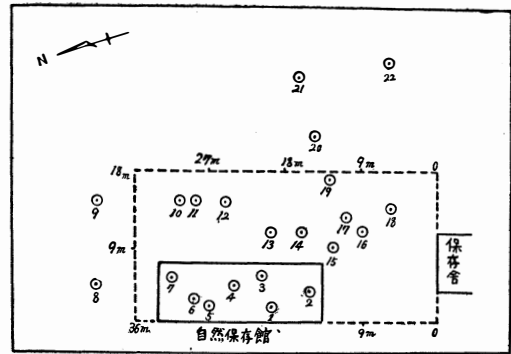
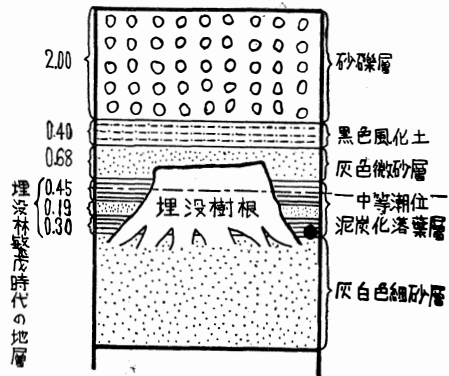


図-2 埋没林試掘位置図

地附近の地質柱状図は図-3に示した。^{11,12)} 泥炭化落葉層の厚さは1mで、中等潮位の水準線、(海水面)の上下



● 縄文後期末土器発見位置^{11,12)}

図-3 地質柱状図

にまたがって横たわっていた。その後大差はないが図-4に示した様な地質柱状図も発表された。^{4,18,19)}

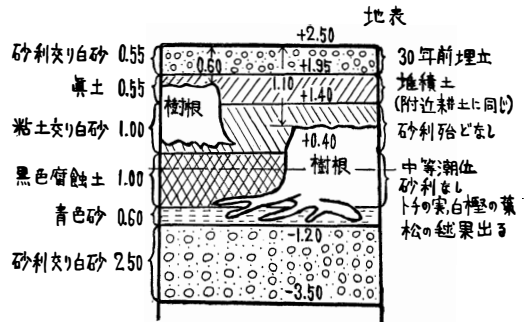


図-4 地質柱状図^{4,9,19)}

ハ) 樹種等について

昭和5年発掘された樹根等の試料、90個についての島倉己三郎の鑑定結果は次の様であった。¹⁴⁾

和名 数

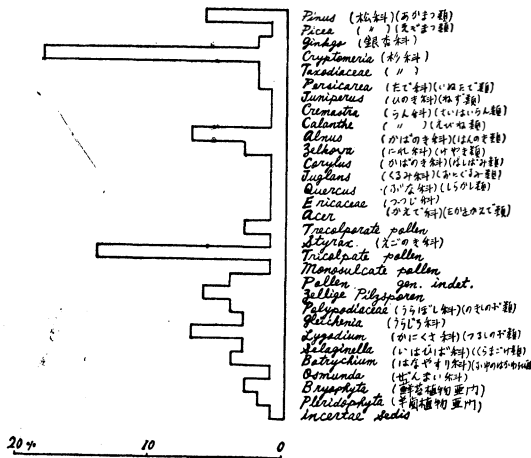
- a. *Pinus (Diploxylon) sp.* (マ ツ) 1
 - b. *Cryptomeria japonica* D.Don (ス ギ) 79
 - c. *Alnus sp.* (cfr. *A. japonica* Sieb. et Zucc.) (ハンノキ) 1
 - d. *Castanea sp.* (cfr. *C. crenata* Sieb. et Zucc.) (ク リ) 1
 - e. *Celtis sp.* (cfr. *C. sinensis* Pers. var. *japonica* Nakai) (エノキ) 3
 - f. *Zelkova sp.* (cfr. *Z. serrata* Sieb. et Zucc.) (ケヤキ) 1
 - g. *Cercidiphyllum sp.* (cfr. *C. japonicum* Sieb. et Zucc.) (カツラ) 2
 - h. *Fraxinus sp.* (cfr. *F. mandshurica* Rupr. var. *Shioji* Kudô) (シオジ) 1
 - i. Indeterminable lianen-type wood (熱帯産カツラ類) 1
- 全試料の約90%は杉で、残りはハンノキ、クリ、エノキ等の闊葉樹が混っていたと報告した。

又泥炭化落葉層中に見出された果実、種子等について三木茂は次の様に鑑定した。(頻度は当時、調べられなかったとの私信を得た)

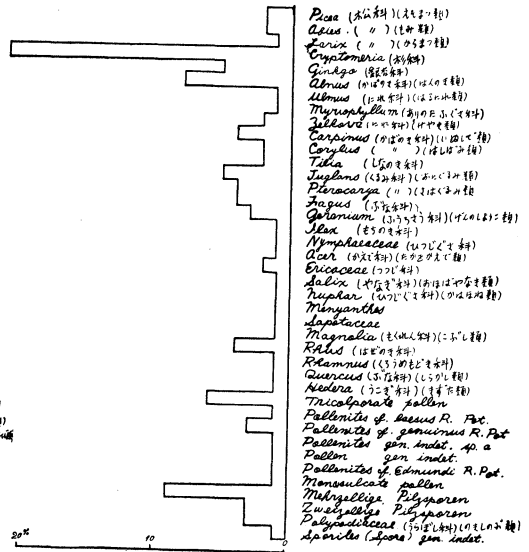
和名

- a. *Cryptomeria japonica* (ス ギ)
- b. *Cephalotaxus drupacea* (イヌガヤ)
- c. *Fagus crenata* (ブ ナ)
- d. *Quercus sp.* (カシ, ナラ)
- e. *Prunus Salicifolia* (スモモの一種)
- f. *Aesculus turbinata* (トチノキ)
- g. *Sapindus Mukurossi* (ムクロジ)
- h. *Styrax japonica* (イゴノキ)
- i. *Calystegia Soldanella* (ハマヒルガオ)

最近藤則雄は魚津埋没林の生成した泥炭化落葉層の花粉分析を行い、図—5 a に示す結果を得ている。参考の為に同種の朝日(泊)埋没林の泥炭化落葉層の花粉分析結果も図—5 b に示す。



9.)
図—5 a



9.)
図—5 b

2) 埋没林の成因と時代についての諸説

この埋没林がどの様にして出来たか、又その生成の年代は何時かについて今迄次の諸説がある。

イ) 脇水鉄五郎の説

脇水は埋没林の成因は急激な断層作用に基ずく陥没に由るとした。即ち関東大地震の様な大きな地震がおり、その結果海中に沈降した埋没林の海面上の部分が、長年の間に枯れて腐り折れて海に流れ去った。海面下の樹根は河川、洪水の運搬した土砂により埋没し

たもので、その突然の陥没は年数では云い難いが5000~10000年前であった。樹根の状態は神代杉の程度で仙台の埋木より遙かに新しいものであろうと考えた。これは富山湾の海盆が断層陥没の跡である事より考えられるとした。

ロ) 石井逸太郎の説

埋没林は比較的新しい時代に来た。樹根外部は腐蝕のため古い様にみうけられるが樹根の上部の面は新しくかなり近代的であるとした。従って樹根上部の面の泥炭層内での高さがやや異なるものがあり(図—4,

参照), 樹根上部から木の楔が見出されたので, 古代人がこの原生林を伐り開いたものと推定した。又樹根の上部の面が, 高低不同である事は, 海面を限界として海面上の部分が腐り折れたという事と矛盾しているとした。更に最近, 泥炭化落葉層下部から縄文時代後期末の土器が発見され編年上の位置がほぼ明らかになった。(図-3, 参照)

この原生林が繁茂した時代には 2 km 位も現位置よりも西に汀線があり, 原生林の高度は海拔10m位であったとした。その後海波の浸蝕により汀線が後退し同時に地盤が海の方に傾動して沈降し現在の海岸線になり, 一方原生林は河口から出る土砂の堆積作用で埋められた。地質柱状図で泥炭化落葉層が二層あり, その間に砂層が挿まれており, その砂層は, 洪水の運搬した砂で出来たとし, 泥炭化落葉層は陸地に繁茂した原生林の落葉から出来たものとした。この泥炭化落葉層が海面下にある事より地塊傾動に由る地盤沈下が考えられるとした。又現在海岸近くに杉の原生林がみられず, その生育が困難とみられているので, 発掘樹根の樹種の90%が杉であることより内陸であったと考えられるとした。魚津市街背後の新旧扇状地の傾動は, 旧扇状地の勾配の最も著しい処では80~90%であり, 新

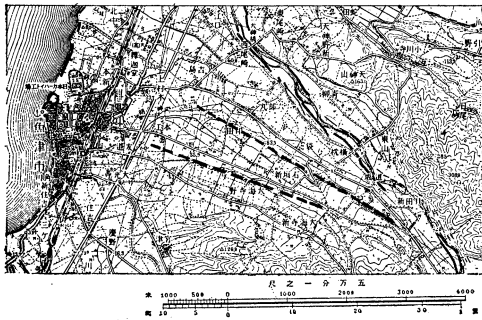


図-6 魚津市週辺(魚津, 五万分の1)

扇状地は16~25%の緩勾配をなしていた(図-6, 参照)。この事は洪積世に山岳地帯が著るしく隆起した事を示し, 又各河川沿いに発達した段丘は多く3段位区別出来, この事も地盤の隆起を示しているとした。富山湾の海底地形は非常に複雑で, 堆積作用の盛んな海底であるが, 各河川の河口に洋谷が存在している。その浸蝕作用の盛んな陸面の様な地形は, 沈降した地形を示しているとした。その沈降した年代については, 第三紀時代と沖積初期とにあったと云われているが, この様な地形になるには, 幾回も傾動, 断層がくりかえされたと考え, 更にこの陸面の隆起と海底の沈降との地塊傾動の不動軸が現在の海岸線附近であったとし

た。この海底地形を図-7に示した。^{2,10,13)}

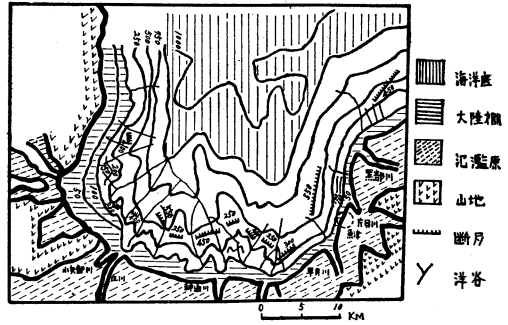


図-7 富山湾海底地形図²⁾

富山湾の東部海岸の水準測量は第1~2回(1892~1921)では較差が沈下を示し, 第2~3回(1921~1939)では隆起を示し, 第3~4回(1939~1950)では沈下を示した。第1回と第4回の較差は沈下を示し, 年平均2~3mm位で1000年では2~3mとなり泥炭層や石器, 土器の分布が理解出来るとした。

ハ) 島倉己三郎¹⁴⁾の説

魚津埋没林の樹種の顕微鏡に由る組織学的研究の結果は前に述べた。杉が最も多い事より原生林が秋田県位の位置にあったとするならば海拔100mより高い所で生育したとした。塚島はこの事より地盤が100m下降したか, 海面が100m上昇した事になると考える。^{16,17)}

二) 巨理俊次の説

富山, 新潟両県の遺跡物, 出土物に対して総合的な検討を加え, 往古の日本海沿いの中部平野並びに丘陵の林相を調べた。富山県では魚津埋没林, 婦負郡四方町打出ヶ浜, 中新川郡上市川河口, 下新川郡上原村吉原, 同郡横山村入河からの埋没材の樹根, 樹幹等を調べた。これ等の結果は次の様である。¹⁷⁾

- | | |
|---------------------------------------|------------------------------|
| 植物名 | 出土地 {富山(1)(2)(3)新潟(4)(5)(6)} |
| <i>Pinus (Diploxylo) sp.</i> (二葉松の一種) | (1)魚津(3)その他(4)千種 |
| <i>Cryptomeria japonica</i> (スギ) | (1)魚津(3)その他(4)千種(6)その他 |
| <i>Salix sp.</i> (ヤナギの一種) | (2)打出ヶ浜 |
| <i>Juglans Sieboldiana</i> (オニグルミ) | (2)打出ヶ浜(5)一水口 |
| <i>Alnus japonica</i> (ハンノキ) | (1)魚津 |
| <i>Castanea crenata</i> (クリ) | (1)魚津(4)千種(5)一水口 |
| <i>Cyclobalanopsis glauca</i> (アラカン) | (2)打出ヶ浜(6)その他 |
| <i>C. myrsinaefolia</i> (シラカン) | (2)打出ヶ浜 |
| <i>Fagus crenata</i> (ブナ) | (2)打出ヶ浜(5)一水口 |

<i>Q. serrata</i> (コナラ)	(5)一水口
<i>Celtis sinensis</i> (エノキ)	(1)魚津
<i>Zelkova serrata</i> (ケヤキ)	(3)その他
<i>Morus bombycis</i> (ヤマグワ)	(2)打出ヶ浜(4)千種(5)一水口
<i>Cercidiphyllum japonicum</i> (カツラ)	(1)魚津(3)その他
<i>Machilus Thunbergii</i> (タブノキ)	(2)打出ヶ浜
<i>Hydrangea paniculata</i> (ノリウツギ)	(4)千種
<i>Maackia amurensis</i> (イヌエンジュ)	(4)千種
<i>Aesculus turbinata</i> (トチノキ)	(4)千種(5)一水口
<i>Hovenia dulcis</i> (ケンボナン)	(2)打出ヶ浜(5)一水口
<i>Camellia japonica</i> (ツバキ)	(2)打出ヶ浜(4)千種
<i>Fraxinus Spaethiana</i> (シオジ)	(1)魚津
<i>(Viburnum Sieboldii)</i> (ゴマギ)	

又四方(打出)埋没林の樹根について同氏の鑑定結果は次のようである。¹⁵⁾

<i>Salix</i> sp. (ヤナギ属の一種)
<i>Juglans Sieboldiana</i> Maxim (オニグルミ)
<i>Cyclobalanopsis glauca</i> Oersted (アラカン)
<i>Cmyrsinaefolia</i> Oersted (シラカン)
<i>Fagus crenata</i> Blume (ブナ)
<i>Quercus serrata</i> Thunberg (コナラ)
<i>Morus bombycis</i> Koidzumi (ヤマグワ)
<i>Machilus Thunbergii</i> Sieb. et Zucc. (タブノキ)
<i>Hovenia dulcis</i> Thunberg (ケンボナン)
<i>Camellia japonica</i> L. (ヤブツバキ)

更に朝日(泊)埋没林について藤井昭二の発表もある。^{6.)}

泊埋没林樹種

a) 大屋埋没林毬果	
<i>Styrax japonica</i> Sieb. et Zucc.	(エゴノキ)
<i>Alnus japonica</i> Sieb. et Zucc.	(ハンノキ)
b) 東草野泥炭花粉分析	
AP (木本)	
Pollen types	%
<i>Abies</i> (マツ科, モミ類)	2.4
<i>Pinus</i> (マツ科, アカマツ類)	11.5
<i>Tsuga</i> (マツ科, ツガ類)	3.4
<i>Cryptomeria</i> (スギ)	54.2
<i>Alnus</i> (カバノキ科, ハンノキ類)	14.0
<i>Quercus</i> (ブナ科, シラカン類)	10.3
<i>Carpinus</i> (カバノキ科, イヌシダ類)	0.3
<i>Fagus</i> (ブナ科, ブナ類)	2.7
<i>Zelkova</i> (ニレ科, ケヤキ類)	0.3
<i>Juglans</i> (クルミ)	0.3

Ericaceae (ツツジ科)	0.6
Pollen number	286個
NAP (草本)	
Pollen types of No/(AP+NAP)	%
Persicaria (タデ科)	2.6
Caryophyllaceae (ナデシコ科)	0.6
Patrinia (オミナエシ科)	0.3
Compositae (キク科)	2.9
Cichorium (キク科)	0.3
Gramineae (イネ科)	2.2
Pollen number	28個
	%
AP { Conifer 松柏類	56.0
{ Dicotyledon 双子葉植物	4.3
NAP	5.9
{ Fern spores (シダ, ヨシ類)	17.8
{ Indet. Pollen	15.5
Total pollen number	471個

そして亙理は常緑闊葉樹と落葉闊葉樹の混交を知り、

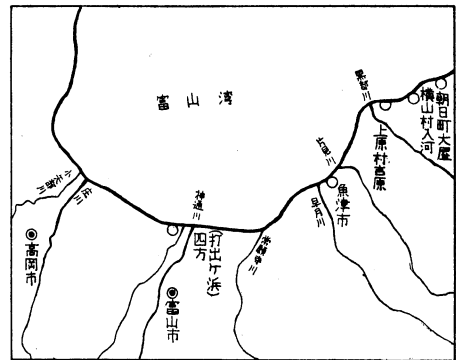


図-8 埋没林所在地¹⁰⁾

打出ヶ浜ではブナとアラカン, シラカンの混在を明らかにした。現在富山県のブナ帯の最下限は500~600mであるが, ブナ林は下降する傾向があり, (渡辺福寿, ブナ林の研究, 1938) 自然には更に下降しようと云われた。[現に富山県小矢部市俱利伽羅峠附近(海拔120m)に原生と考えられるブナが, 20数本ある(深井三郎談)]。東海道沿岸では現在ブナの下限と常緑闊葉樹の最前線が交わっており, 東海道沿岸の出土物に於てもトチノキと常緑闊葉樹の混交が認められた。従って打出ヶ浜の埋没林の樹根中にブナ, オニグルミ等と常緑闊葉樹が共存したことは, かつてこの地方の海岸平野にこれ等の樹種がまじわり, ブナも生育していた事を示した。従って打出ヶ浜, 魚津でも地盤沈下を大きく考える必要がないとした。

ホ) 吉川虎雄の説²⁰⁾

黒部川扇状地の魚津以東の海岸について水準測量結果より年平均地盤沈下量を算出し、その海岸がこれと同じ速度で沈降するものとして汀線の後退量を算出した。又最近の実際の汀線の年平均後退量を測定し、その結果、計算後退量は実測後退量に比して著るしく小さく無視出来る程度であった。これより汀線の後退は海蝕による事が最も大きいとした。長年の海波の浸蝕に由り、魚津埋没林の発掘された現在の海岸迄、往時の汀線が後退したと考^{3,5)}えた。

へ) 深井三郎の説

片貝川の新扇状地末端上の巨大な埋没樹根の層準及び文化遺跡が海面下にあった事は、原生林形成後の或時期に急激な地盤の相対的沈降(地塊傾動による)により出来たと考えられ又同時に海面の上昇もあったとした。

その時期は埋没林の泥炭化落葉層下部から縄文時代後期末の土器が発掘された事(魚津埋没林の樹根の1つが1960±70¹⁾ 14C年経過している)より明かであるとした。又魚津埋没林の層準は最近の水準測量の結果よりみた地盤の沈降量より推定される位置よりも稍低位に存在する事から沖積初期の海浸を伴った沈降期の後、(弥生期に?)小海浸又は急速な相対的沈降があったのであろうとした。更に埋没林の樹種中最も多い杉は、嫌塩性のものであるから、標高の高い地点での原生林の急激な陥没により埋没林が出来たと考えられていたが、原生林が急に数10m陥没した証左は、海底を含めた附近の地形をみても、みあたらないとした。^{6.)}

ト) 藤井昭二の説

片貝川扇状地の末端近くに湧水地帯があり、水はけが良く、杉等が生育しやすく、そこに、縄文時代後期から弥生時代初期に、原生林が繁茂した。それが海面の上昇と共に、河川による土砂の運搬堆積と沿岸流の作用により海岸に砂丘が出来た。そのため原生林帯が、後背湿地帯化し泥炭化落葉層が生成し、樹根のみが微生物の腐敗作用を免れ残留し、更に河の氾濫で埋没した。その後海岸浸蝕により現在の状態になったとした。新期砂丘が形成された時代は縄文時代後期から弥生時代前期とみられ約2000~3000年前であるとした。それは北陸の新期砂丘の下部から弥生時代の遺跡が出た事、魚津埋没林の樹根の1つが1960±70¹⁾ 14C年経過している事、魚津埋没林発掘地の泥炭化落葉層の下部から縄文時代後期末の土器が出た事より考えられるとした。又泊埋没林の樹種を明らかにして、魚津埋没林、四方埋没林と比較し、樹種は異なるが埋没年代は同じであるとした。樹種の異なるのは生育環境が異ったためとし、埋没層の深さの異なるのは、その後の地盤変

動(沈降、隆起)によるとした。

チ) 藤則雄の説

北陸地方の海岸について海面変化を主として次の様に考^{7,8.)}えた。

- a) 10000年前(沖積世初頭) -80m
- b) 8000年前(縄文早期, 花輪台期) ±0m
この頃の堆積物は沖積平野の現海抜10m以下のボーリングデータにより認められる。
- c) 5500年前(縄文前期, 福浦期) +8m
当時の堆積物(富山県水見周辺)より海棲貝化石が発見されている。
- d) 5000年前(縄文中期初頭, 新崎期) -5~-10m
この時代に魚津埋没林、闊葉樹、杉等が繁茂し砂丘が発達して塩風が直接植物に当たる様な事はなかった。
- e) 1800~1700年前(弥生末期) ±0m
この時期に海水面は急速短期間に上昇(5~10m)した。そのため砂丘は内陸の方に後退し現汀線附近に生育していた原生林は海面下に埋没し泥炭化した。

沖積世、縄文時代中期初頭、新崎期(5000年前)から弥生時代後期、小松期(1900年前)に北陸地方の泥炭が出来たとした。その泥炭層の花粉分析を行い、更に立木、埋木、果実、樹根より考³¹⁾えて、現在の海岸線からかなり入った砂丘の風下側に原生林があったと推定した。縄文時代中期から弥生時代末期まで連続的に泥炭化が進まず、弥生時代後期、小松期の後何等かの原因によって黒色土壌、植物遺体が急激に被覆されて泥炭層が出来た。この泥炭層の下位は砂丘の砂か、扇状地末端の粘土薄層であった。これより現在は砂丘の前面になっているところは、当時の砂丘の風下側に当り、海岸線は現在の海の沖にあたるとした。古代人が生活していたのは縄文時代中期から弥生時代後期迄であり以後海面上昇により沖にあった砂丘が内陸に移って来た。そのため植物は砂丘の砂の被覆を受けて、木本類は立木埋木となり、樹木の下草は泥炭化した。この時代を弥生時代末期と考²⁷⁾えた。

3) 著者の実験からの考³¹⁾え

イ) 昭和5年発掘埋没林杉材について

昭和5年発掘された杉材樹根、樹幹の一部を用いて試料とした。その樹根、樹幹は発掘後海辺近くに在った簡単な屋根のみの保存舎に置かれてあったものである。その色相は茶褐色であった。その試料について右田の木材分析法により組成分析を行い表一の様な結果を得た。又県内でみられる杉の中、最も成長が速か

で埋没原生林と同種と推定出来る通称ボカ杉の樹幹、
樹根の分析を行い比較した。本邦の杉材の分析値の平

均及び腐敗杉材の分析値とも比較した。²⁴⁾

表-1 埋没杉材の組成分析(%)

組 成	埋 没 杉 材			ボカ杉		杉材(文献) 平均値 ²⁵⁾	埋 木 (乾材) ²³⁾	杉材(乾材) ²⁴⁾			
	樹根A	樹根B	樹 幹	樹幹	樹根			健全	微腐	半腐	全腐
水 分	11.5	15.0	13.3	14.9	17.6	11.4	17.40	—	—	—	—
灰 分	2.16	2.63	1.99	0.60	0.54	0.59	1.03	1.16	1.55	1.49	1.78
冷水抽出分	6.0	4.0	4.0	3.2	1.3	1.5	—	14.00	14.93	16.81	17.30
温水抽出分	12.2	9.1	15.6	7.6	2.5	2.3	—	15.70	19.74	26.09	42.91
アルカリ(1%) 抽出分	28.1	31.2	55.5	15.4	12.3	17.0	多糖質 5.13	26.24	68.97	77.04	90.84
溶 剤 抽 出 分 (ピチューメン)	17.5	20.3	5.1	18.3	4.1	2.0	5.88	2.46 (エーテル)	0.40 (エーテル)	0.42 (エーテル)	0.10 (エーテル)
全セルローズ	39.7	40.2	43.5	46.6	51.9	53.8	29.36	48.92	22.54	2.80	1.05
α-セルローズ	8.2	2.9	17.1	22.5	26.7	39.6	—	—	—	—	—
β-セルローズ	23.1	32.1	18.4	10.2	17.3	3.1	—	—	—	—	—
γ-セルローズ	8.4	5.2	8.0	13.2	7.4	10.6	—	—	—	—	—
リ グ ニ ン	31.8	33.6	35.5	28.9	33.7	33.3	56.19	32.58	34.42	53.44	70.88
ペ ン ト ザ ン	8.6	8.2	13.1	—	10.6	11.7	—	10.67	10.15	6.83	4.52
メチル ペントザン	3.9	6.5	—	—	2.0	—	—	1.75	1.89	3.90	3.28
粗 蛋 白	0.70	0.72	0.53	1.14	1.87	0.94	—	—	—	—	—

水分は乾材に対するもので、灰分は無水材に対する百分率、その他は全て無水無灰物質に対する百分率で示した。埋没杉材とボカ杉の分析値を比較した。前者の灰分は後者より稍多く溶剤抽出分(ピチューメン)(アルコール、ベンゼン抽出分)は殆んど同じ値を示した。セルローズは前者が10%低く、リグニンはセルローズの減少の割に増加が少い事を示した。仙台の埋木の組成分析結果と比較して埋没材のセルローズは10%多く、リグニンは23%少い。又溶剤抽出分(ピチューメン)は1%少い事を示した。又埋没杉材のセルローズ、リグニンは微腐杉材より多い値を示し、健全材と殆んど同じ値を示した。

次に埋没材の元素分析結果を表-2に示した。

灰分は無水材に対する百分率でその他は無水無灰物質に対する百分率で示した。酸素は他の元素分析の総計を100%より引きさった値で示した。埋没材の分析値はボカ杉と等しく、泥炭の分析値と比較しても炭素は低く、仙台の埋木²³⁾と比較しても石炭化度は低い事を

表-2 埋没杉材の元素分析(%)

組 成	炭素	水素	酸素	窒素	硫黄	灰分
埋没杉材 樹 根 B	53.6	6.2	40.1	0.1	—	1.9
埋没杉材 樹 幹	46.7	5.2	48.0	0.1	—	1.2
ボカ杉 樹 根	52.2	6.0	41.6	0.2	—	1.4
ボカ杉 樹 幹	47.0	5.2	47.5	0.3	—	1.8
泥 炭	60.4	6.6	32.1	0.9	trace	4.0
褐 炭	71.5	5.4	20.8	1.2	1.3	6.3
瀝 青 炭	83.7	5.5	7.1	1.6	1.6	8.0
無 煙 炭	93.8	2.6	2.6	0.5	0.5	4.0
仙台埋木 樹 木	60.8	5.9	—	—	0.8	2.8
	49.2	6.1	44.2	0.5	—	1.5
健全材	51.5	8.4	40.1	—	—	—
腐敗材	56.8	7.1	36.0	—	—	—
腐敗材	52.2	5.0	—	0.49	—	1.38

示した。腐敗材と比較しても炭素は低く、健全材に近い値を示した。^{21,22)}

ロ) 昭和27年再採掘の埋没杉材

先に述べたように昭和27年再採掘した樹根2種の一部を用い前述のように組成分析を行った。これ等の結果を表一3に示した。試料は茶褐色であった。再採掘杉材樹根の分析値はボカ杉樹根より樹幹の分析値に、より一致していた。この事は埋没材の試料採取部が樹根上部即ち樹幹部に近い所であったためと考えられた。又埋木の分析結果と比較して埋没材のセルローズは10~15%多く、リグニンは21%少ない。

表一3 再採掘埋没杉材の組成分析(%)

組 成	埋没杉材樹根 C	埋没杉材樹根 D	ボカ杉樹根	ボカ杉樹幹	埋木 ²³⁾
水分	16.3	22.3	14.9	17.6	17.40
灰分	0.78	1.20	0.60	0.54	1.03
冷水抽出分	1.4	1.8	3.2	1.3	多糖質 5.13
温水抽出分	2.9	2.7	7.6	2.5	
アルカリ抽出分	13.9	14.9	15.4	12.3	5.88
溶剤抽出分(ピチューメン)	2.8	7.2	18.3	4.1	
全セルローズ	48.5	54.5	46.6	51.9	29.36
α-セルローズ	30.3	36.8	22.5	26.7	
β-セルローズ	9.4	9.0	10.2	17.8	
γ-セルローズ	8.8	8.7	13.2	7.4	
リグニン	35.8	33.6	28.9	33.7	56.19
粗蛋白質	0.83	0.91	1.14	1.87	

次に埋没杉材樹根の元素分析結果を表一4に示した。灰分は無水材に対する百分率で、他は無水無灰物質に対する百分率で示した。

表一4 再採掘杉材樹根の元素分析(%)

組 成	炭素	水素	酸素	窒素	灰分
埋没杉材樹根 C	53.0	6.6	40.3	0.1	0.9
埋没杉材樹根 D	54.7	6.8	38.4	0.1	1.2
ボカ杉樹根	52.2	6.0	41.6	0.2	1.4
ボカ杉樹幹	47.0	5.2	47.5	0.3	1.3

埋没杉材の素、水素はボカ杉よりやや多く酸素は

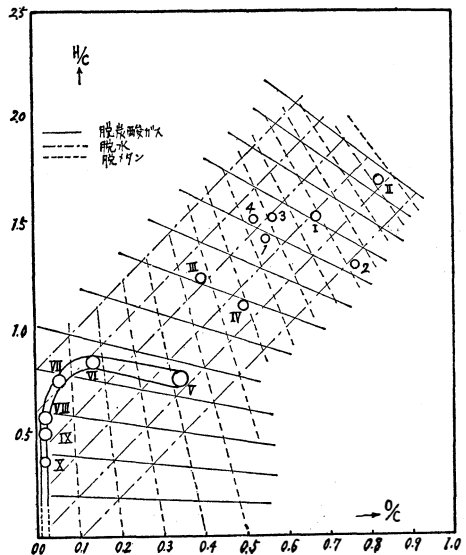
少ないが、全般的には大凡一致した結果を示した。

ハ) 考 察

埋没林の杉材樹根、樹幹の一部を組成分析、元素分析してボカ杉と比較した。ボカ杉は生育が早く埋没杉材と同種と推定して採り上げた。昭和5年発掘して保存舎におかれた樹根、樹幹はボカ杉と比較してセルローズが減少し、リグニンが一定であった。昭和27年再発掘した樹根はボカ杉とセルローズは等しくリグニンは稍増加していた。この差は保存舎に置かれたものは空気中での風化作用を受けており、昭和27年再採掘した樹根が埋没原生林杉材の真の組成を示すものと考えた。又この再採掘杉材樹根の分析値を腐敗杉材の分析値と比較しても、微腐杉材と異り、健全材に近い分析値を示した。仙台の埋木の分析値と比較しても再採掘樹根のセルローズ含有量は多い。又再採掘樹根の元素分析結果はボカ杉の値に殆んど等しく、泥炭の分析値と比較しても炭素の量は少く、仙台の埋木と比較しても石炭化程度は低い。従って組成分析結果よりみてボカ杉と大差無い事より、埋没杉材は泥炭化過程(Vertorfung)の低い状態にある事を知った。一般に枯死した植物質は先ず菌類の作用によって生物化学的な変化を受ける。この時充分水に浸漬されず空气中に曝されている

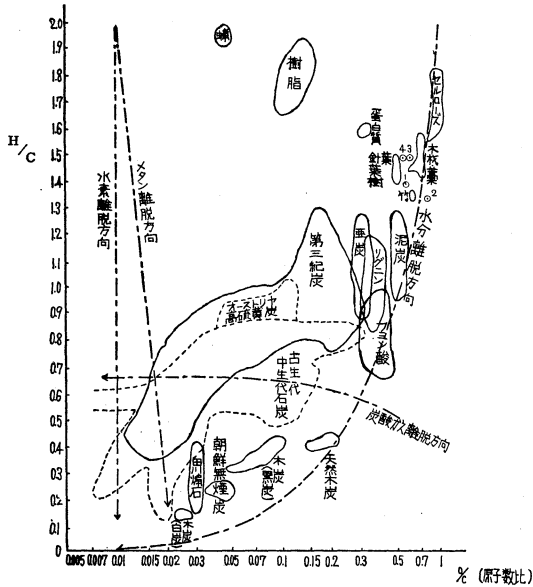
図一9 Krevelen のコールバンド²⁹⁾

- 1. 埋没林樹根 2. 埋没材樹幹
- 3. 再採掘埋没材樹根 4. 再採掘埋没材樹根
- I 木材 II セルローズ III リグニン
- IV 泥炭 V 褐炭 VI 低位瀝青炭
- VII 中位瀝青炭 VIII 高位瀝青炭
- IX 半無煙炭 X 無煙炭



03) 図-10 村田のコールバンド

- 1) 埋没材樹根 2) 埋没材樹幹
- 3) 再採掘埋没材樹根 4) 再採掘埋没材樹幹



ならば好気性菌が作用して、その作用は比較的激しく炭酸ガスや水が生成する酸化反応が起り、又水中に浸漬されている場合は嫌気性菌が作用するが、その作用は弱くかつメタンや水素が生成する還元反応が起る。魚津埋没林の場合は海岸に近く、水を多く含有した泥炭化落葉層に主として埋没材が存在し、嫌気性菌の作用を受ける事が少く Verrotung の極く初期にあるものと考えざるをえない。又元素分析より得られた水素、酸素、炭素原子数比を D.W. van Krevelen²⁹⁾ の天然石炭化のコールバンド及び村田のコールバンドに入れ図-9、図-10に示した。再採掘の埋没材の分析値の示す位置は、埋没材の真の値の示す位置と考えられこれより従来の木材の示す位置を基礎として考えれば、脱炭酸作用を主として受け、脱水作用も受けた事が推察されたが、その程度は少い事を示している。

二) 結 論

魚津埋没林の埋没材の組成分析、元素分析を行った結果、現生のボカ杉と大差無い事、即ち埋没材は極く初期の泥炭化作用を受けている状態にある事を明かにしたが、さらに埋没林発掘地の泥炭化落葉層下部から縄文時代後期末の土器が発見され、(図-3、参照) 発掘樹根の一部について ¹⁴C による年代測定の結果 1960±70年の値が発表された事等からみて埋没林は比較的新しい時代に出来たものと思われる。又埋没林がどの様にして出来たかについては地塊傾動による地盤

沈下を主として考えた説、海面の上昇、下降、海浸を主として考えた説、砂丘の発達、海岸浸蝕、地盤の相対的沈降等を考えたもの等があり断定出来る段階にはないが著者は次の様に考えている。

先立川期の海面 (図-11a, 1) が、Würm寒冷期 (海面低下期) に βm 低下 (図-11a, 2) し、その後縄文前期に、海面が 100±αm 上昇し、片貝川の扇状地が形成 (図-11a, 3) された。縄文中期から後期 (図-11b, 4) に片貝川の扇状地の湧水地帯に杉の原生林が出来て繁茂し、その後縄文後期から弥生期に海岸砂丘の発達と共に地盤の相対的沈降 (海水面上昇) により、砂丘の後背湿地帯化 (図-11b, 5) が起り、原生林に泥炭化落葉層が生成 (図-11b, 6, 7) し、更に河川の運搬した土砂、河川の氾濫 (図-11c, 8) により埋没して砂丘も内陸に移動した。その後海岸浸蝕 (図-11c, 9) により砂丘もなくなり現汀線周辺に埋没林として残った。これらを図解して図-11に示した。本研究についていろいろと御教示を得た北大理学部教授、佐々保雄博士、本学文理学部、藤井昭二博士、を始めとし北大工学部教授、武谷憲博士、本学教育学部、深井三郎博士、金大教育学部、藤則雄博士に厚く御礼申し上げます。図面等について本学工学部、加藤勉君の協力を得た。

図-11a 埋没林の生成

- 1. 立川期以前
- 2. 海面低下期 (20000年B.P. Würm 期)
- 3. 扇状地形成期 (5300~18000年B.P.) (海面上昇、縄文前期)

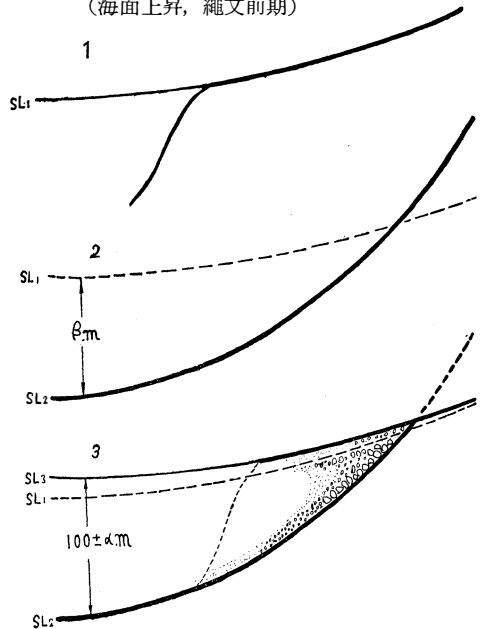
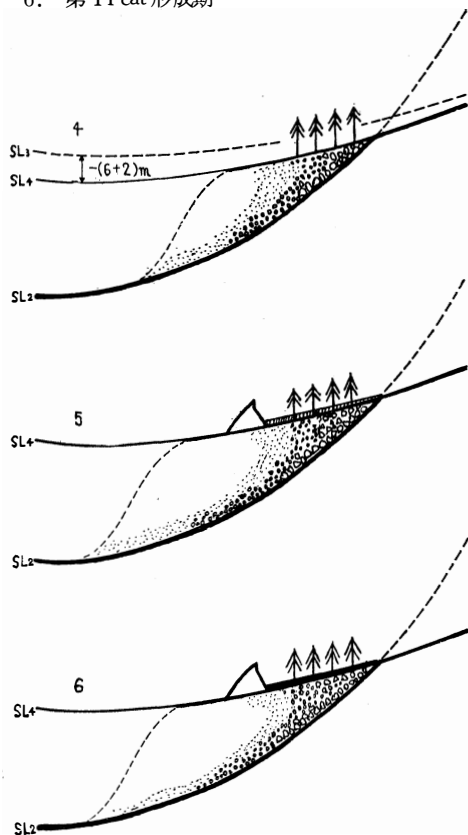


図-11b 埋没林の生成

4. ボカ杉繁茂期(縄文中期, 5000~1900年B.P.)
5. 砂丘形成期(後背湿地化)
縄文後期末土器発見, ^{14}C 1960 \pm 70年B.P.
6. 第1 Peat 形成期

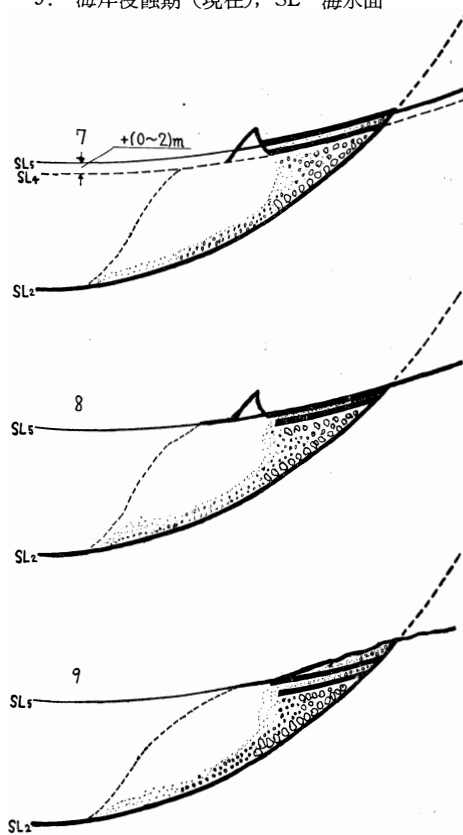


引用文献

- a. 地学文献
- 1) 第四紀総研究 ^{14}C 年代委員会 (1963)
 ^{14}C 測定による絶対年代, 第四紀総合研究連絡誌, 4号, 41頁
- 2) 福西正男 (1952)
富山県海岸護岸について, 富山県海岸浸蝕調査報告書, 184頁
- 3) 深井三郎 (1954)
魚津埋没林の時代, INQUA, 日本支部連絡紙 7号
- 4) 深井三郎 (1958)
富山平野とその地形発達, 富山県の地理学的研究 第2集 1~11頁
- 5) 深井三郎 (1959)
沖積世以降に於ける越中海岸線の変化と地形
富山県の地理学的研究 第3集 102~110頁
- 6) 藤井昭二 (1964)
未発表, 地球科学投稿中
- 7) 藤則雄 (1962)
北陸に於ける沖積地史について
第四紀総合研究連絡誌 3号 65~73頁
- 8) 藤則雄 (1962)
北陸地方沖積世泥炭層の研究
第四紀総合研究連絡紙 3号 54~65頁
- 9) FUJI, N (1964)
Palynological Study on the Alluvial Peat Deposits
from the Hokuriku Region of Central Japan
金沢大学教育学部紀要, 第13号 (印刷中)

図-11c 埋没林の生成

7. 第2 peat形成期(弥生期末, 1700~1800年B.P.)
(海面上昇)
8. 礫被覆期
9. 海岸浸蝕期(現在), SL 海水面



- 10) 石井逸太郎 (1933)
富山湾汀線の移動について 地理学評論 9巻, 7号 553~558頁
- 11) 石井逸太郎, 山家基治 (1934)
富山県魚津海岸に於ける埋没化石林
史跡名勝天然記念物 9巻 4号 19~24頁
- 12) 石井逸太郎 (1952)
富山湾海岸の地学的調査
富山県海岸浸蝕調査報告書 122~161頁
- 13) 石井逸太郎 (1958)
魚津埋没林と地盤沈下の問題 地学雑誌, 64巻 2号 33~43頁
- 14) Shimakura, M (1936)
Studies on Fossil Wood from Japan and Adjacent
Lands Contribution I
The Science Reports of the Tohoku Imperial Univ.
Second Series (Geology) Vol. XVIII, No.3, 299~310
- 15) 脇水鉄五郎 (1934)
越中魚津の埋没林, 科学知識, 10月号
- 16) 互理俊次 (1951)
富山湾海底の直立株, 樹種について
植物研究雑誌, 26巻 5号, 146~150頁
- 17) 互理俊次 (1953)
出土木材からみた越中越後平野の森林
INQUA, 日本支部連絡紙, 3号
- 18) 魚津市役所 (1953)
天然記念物, 魚津埋没林

- 19) 魚津市教育委員会 魚津市役所 (1962)
特別天然記念物, 魚津埋没林
- 20) 吉川虎雄 (1952)
黒部川扇状地の海岸決潰調査
富山県海岸浸蝕調査報告書, 162~174頁
- b. 化学文献
- 21) E. Michelet, J. Sebelien
Chem. Ztg., 30, 357 (1906)
(三浦伊八郎, 西田屹二; 木材化学 (1948) P. 575)
- 22) C. Wehmer
Ber. 48 (1915) 130
(三浦伊八郎, 西田屹二; 木材化学 (1948) P. 575)
- 23) S. Komatsu, H. Ueda
Memoirs of the Colledge of Science Kyoto Imperial
Univ. Series A Vol. VII, No.1 (1923)
- 24) 西田屹二, 仲寛
林学雑誌 13, 34(1931)
(三浦伊八郎, 西田屹二; 木材化学 (1948) P.583)
- 25) 西田屹二
木材化学工業, 上巻 1947, P. 72
- 26) 黒川真武
応用燃料化学, 下巻 1950 P. 10
- 27) 右田伸彦
パルプ及び製紙工業実験法 1950, P. 28
- 28) H. Potonie
Die Entstehung der Stein Kohle und der Kaustobio-
lithe überhaupt 5 Aufl (1910) Berlin
- 29) D.W. van Krevelen
Fuel, 29 269(1950) Brenn. Chem. 33, 260 (1952)
- 30) 村田富二郎
燃協誌, 38, 69 (1959)
- 31) 塚島他, 工化誌, 57, 69 (1954)
石炭利用技術会議講演集, A/19, 117 (1959)
日化第6年会 (1953); 日化第7年会 (1954)
- 32) 塚島, 富山大工紀要, 5, 54 (1954); 7, 39 (1956)
8, 22 (1957); 9, 34 (1958); 11, 41 (1960)
12, 33 (1961); 13, 41 (1962); 日化第9年会 (1956)
日化第10年会 (1957); 日化第11年会 (1958)
日化第12年会 (1959); 日化第13年会 (1960)
日化第15年会 (1962); 日化第17年会 (1964)
(昭和39.10.30受付)

飽和脂肪族ケトンの合成

島 尾 一 郎

Preparation of some Saturated Aliphatic Ketones

Ichiro SHIMAO

Some saturated aliphatic ketones, R_2CO , were prepared by the reaction between organometallic reagentes and itriles or acid chlorides (R; n- and iso-propyl, n-butyl, n- and iso-amyl, and cyclohexyl), and the semicarbazones were derived from their ketones.

1. 緒 言

飽和脂肪族対称型ケトン, およびメチルケトン等は相当する酸の塩を乾留することによって, また酸をトリア上などで熱分解して得られる。¹⁾ 一方非対称型ケトンの合成にはグリニャール試薬等の有機金属試薬と酸誘導体との反応による方法が用いられている。^{2) 3)} しかし有機金属試薬を使用する対称型ケトンの合成例は比較的少ない。そこでこの方法によって若干の飽和脂肪族対称型ケトンを合成した。得られたケトンはそれぞれセミカルバゾンとして確認した。⁴⁾

2. 実験結果と考察

通常の有機金属試薬のうちでグリニャール試薬は反応性が大きく酸塩化物との反応では第三級のアルコールを生成することが多く, それを用いてケトンを合成するには普通ニトリルとの反応が用いられる。グリニャール試薬に塩化カドミウムを作用して得られるジアルキルカドミウムは反応性が比較的小さく, 酸塩化物と反応してケトンを生成する。しかしこのカドミウム化合物はアルキル基が第二級または第三級の場合は不安定なので, これらの時にはグリニャール試薬と塩化亜鉛とから作られるハロゲン化アルキル亜鉛を酸塩化物と反応させてケトンを得る方法が一般に使用されている。⁴⁾

酸誘導体として実験室で比較的容易に入手できる, n-ブチルおよび iso-アミルではニトリルを, n-および iso-プロピル, n-アミルおよびシクロヘキシルの場合には酸塩化物を作製して, それぞれに適当な有機金属試薬を反応させた。

ニトリルは臭化アルキルとシアン化カリウムを含水

メタノール中で反応させて合成した, Valeronitrile b.p. 138—141°C (収率82%); iso-Capronitrile b.p. 153—5°C (収率65%)。酸塩化物は, n-および iso-酪酸は三塩化リンによって, カブロン酸およびシクロヘキサンカルボン酸では塩化チオニルによって作った, Butyryl chloride b.p. 100—103°C (収率66%); iso-Butyryl chloride b.p. 91—3°C (収率82%); Caproyl chloride b.p. 150—3°C (収率81%); Cyclohexane carbonyl chloride b.p. 74—5°C/20mmHg (収率82%)。

ニトリルあるいは酸塩化物と有機金属化合物との反応によるケトンの合成結果と, それらのセミカルバゾンを表1に示す。

表1…ジアルキルケトン R_2CO とそのセミカルバゾン $R_2C=N\cdot NHCONH_2$

R	R_2CO			$R_2C=N\cdot NHCONH_2$	
	方法 ^a	b.p. (°C)	収率 ^b (%)	m.p. (°C)	m.p. 文献 値 (°C)
n-Propyl	B	143	82	133~4	133 ⁵⁾
iso-Propyl	C	124	62	158~9	160 ⁵⁾
n-Butyl	A	185	37	88~9	90 ⁵⁾
n-Amyl	B	108/18mm	84	39~41	43 ⁶⁾
iso-Amyl	A	99/18mm	36	79~80	—
Cyclohexyl	C	145/16mm	56	205~6	208 ⁷⁾

- a. A法: グリニャール試薬とニトリル
B法: ジアルキルカドミウムと酸塩化物
C法: 塩化アルキル亜鉛と酸塩化物
b. ニトリルまたは酸塩化物を基準とする。

B法によるときは収率80%以上であるが, 第二級ア

ルキル化合物におけるC法では約60%である。A法では、これらのニトリルはCN基の α 位に水素が存在し、これがグリニャール試薬と反応し種々の副生物を生ずるために、収率は36~7%であった。この場合にはむしろニトリルより酸塩化物を作り、次いでB法によるのが良いと思われる。

得られたケトンにはセミカルバジトによりセミカルバゾンとし確認した。これらのセミカルバゾンの主な赤外吸収スペクトルは次の通りである。3640(m); 3350 (iso-Pr) (m-w); 3260(m); 2970(m), 2950 (Cyclohexyl)(s); 1690(s), 1695 と 1675 (iso-Pr, isoAmyl, Cycohexyl)(s); 1580(m), 1570 (iso-Pr) (m); 1460(m), 1470 (iso-Pr) (m), 1455 (iso-Pr, Cyclohexyl); 1075(m), 1095 (Cyclohexyl)(m), 1060 と 1020 (iso-Pr)(m); 760(w)cm⁻¹。

3. 実験

パレロニトリル。シアン化カリウム (一級品) 29g を水 30ml に溶解し、臭化ブチル 45.7g およびメタノール 100ml を加え、かきまぜながら約3時間加熱還流する。ついで分留管を用いて分留する、70°C 以下の留分を除き、残留物を濃塩化カルシウム溶液で洗い、塩化カルシウムで乾燥し蒸留する。留出物を希硫酸 (約13%) で処理して副生したイソニトリルを分解除去し、希アルカリ、水で洗い乾燥し蒸留する、b.p. 138~141°C の留分 22.7g を得る。本品には未だイソニトリルの特異臭があった。

iso-ブチルクロライド。イソ酪酸 (b.p. 148~151°C) 44g に三塩化リン 18ml を滴下し、45~50°C で1時間反応して蒸留する、b.p. 91~3°C の留分 44g を得る。

シクロヘキサニルカルボニルクロライド。グリニャール法でシクロヘキシルクロライドより合成したシクロヘキサニルカルボン酸 (m.p. 31°C) 33g に塩化チオニル 35ml を加え2時間加熱還流し、塩化チオニルを留去し、減圧蒸留し b.p. 74~5°C/20mmHg の留分 31g を得る。(文献値¹⁰⁾ b.p. 179°C : 65~65.5°C/5mmHg)。

6-ウンデカノン。臭化アミル 45.3g, マグネシウム 7.7g, エーテル 100ml より調製したグリニャール試薬を氷水にて冷却し、かきまぜながら無水塩化カドミウム 30.3g を加え、さらにベンゼン 250ml を加え45分間加熱還流する。再び氷水にて冷却しカプロイルクロライド 32.4g を滴下する。2時間 70°C で加熱したのち、内容物を希硫酸で加水分解し不溶物を口過し、有機層を水、希炭酸水素ナトリウム溶液、水の順で洗い硫酸ナトリウムで乾燥し溶媒を留去し減圧蒸留する。b.p. 106~9°C/18mmHg の留分を 34.3g 得る。

2,8-ジメチル-5-ノナノン。臭化イソアミル 45.7g, マグネシウム 7.7g, エーテル 150ml よりグリニャール試薬を作り、かきまぜながらイソカプロニトリル 27g を滴下し、2時間加熱還流する。ついで希硫酸で分解し上例のように処理し、97~100°C/18mmHg の留分 17.2g を得る。

ジシクロヘキシルケトン。エーテル 100ml 中シクロヘキシルクロライド¹¹⁾ 20.7g とマグネシウム 6.5g を反応させたのち、溶融脱水した塩化亜鉛 35g をエーテル 150ml に溶解した液をかきまぜながら滴下する。ついで加熱して約 2/3 容のエーテルを留去しベンゼン 100ml を加える。シクロヘキサニルカルボニルクロライド 29.3g をベンゼン 50ml に溶かした液を滴下し 55~60°C で2時間反応する。冷却し希硫酸で加水分解し、水層はベンゼンで抽出したのち、有機層を 8% アンモニア水で処理したのち、水、希硫酸、水、希アルカリ、水の順で洗い乾燥し蒸留する。b.p. 143~6°C/16mmHg の留分 21.8g を得る (文献値¹¹⁾ b.p. 140~1°C/12mmHg)。

6-ウンデカノンセミカルバゾン。ケトン 0.5g, セミカルバジド塩酸塩 0.4g, ピリジン 5.5ml, 水 1.5ml を混合し、室温 (5~10°C) にて数日間放置し、冷水中に注ぎ、析出する結晶をエーテルに溶解し微量の不溶物を除き、エーテルを留去すると m.p. 39~41°C の白色結晶 0.5g を得た。このセミカルバゾンは含水エタノール中酢酸ナトリウムと加温する常法、またピリジン中で加温したり、室温でも放置期間が短かい場合には油状となり結晶化できなかつた。元素分析値 (括弧内は計算値) C₁₂H₂₆N₂O, N 18.54% (18.48%)

2,8-ジメチル-5-ノナノンセミカルバゾン。上例と同様に反応させたのちメタノールより再結晶する。m.p. 79~80°C。元素分析値 (括弧内は計算値) C₁₂H₂₆N₂O, N 18.42% (18.48%)。

終りに本研究に際し終始、御厚情、御指導を賜った富山工業高等専門学校長・野路末吉博士、並びに本学教授・広岡脩二博士に感謝致します。

文献

- 1) E. Peligot, Ann. 12, 40 (1834)
- 2) Senderens, Ann-Chim., (8) 28, 243 (1913)
- 3) S. Swann, E.G. Appel, S.S. Kistler, Ind. Eng. Chem., 26, 1014 (1934)
- 4) D.A. Shirley, Organic Reaction, 8, 28-58 (1954)
- 5) R.L. Shriner, R.C. Fuson, D.Y. Curtin, The Systematic Identification of Organic Compounds (1956) p. 316
- 6) A.D. Petrov, E.P. Kaplan, Izvest., Akad. Nauk. S.S.S.R., Otdel. Khim. Nauk 1949, 539 (C.A. 44, 1887f (1950))
- 7) O. Neunhoeffer, Ann., 509, 115 (1934) (C.A. 28, 3385, (1933))
- 8) C.R. Hauser, W.J. Hunphlett, J. Org. Chem., 15, 359 (1950)
- 9) Gilman-zoellner, J. Am. Chem. Soc. 53, 1945 (1931)
- 10) V. Meyer, Ber. 30, 1941 (1897)
- 11) C.M. Hill, M.E. Hill, J. Am. Chem. Soc. 75, 2765 (1953)
- 11) N.D. Zelinshy, W. Gawerdownskaja, Ber., 60, 714 (1927)

アルミニウムの陽極酸化に関する研究 (第 I 報) ※

スルホサリチル酸等を含む硫酸浴による
アルミニウムの陽極酸化

横 山 辰 雄 西 部 慶 一
新 美 洪 一

Studies on The Anodic Oxidation of Aluminum (I)

Anodic Oxidation of Aluminum in Aqueous Solutions
Containing Sulfuric Acid and Some Organic Acids

Tatsuo YOKOYAMA Keiichi NISHIBE
Kooichi NIIMI

Anodic oxidation of aluminum in aqueous solutions containing sulfuric acid and one of various organic acids was examined.

The organic acids used were sulfosalicylic acid, salicylic acid, benzoic acid and benzenesulfonic acid.

Use of sulfosalicylic acid had been a patent of Kaiser Aluminium & Chemical Corporation.

Results obtained were as follows:

Brownish yellow and abrasion-resistant oxide layers were obtained by using sulfosalicylic acid.

Additions of salicylic acid and benzoic acid were not effective.

Pale yellow or brown colored but not abrasion-resistant oxide layers were obtained by using benzenesulfonic acid.

1. 緒 言

アルミニウムの酸化皮膜表面に着色する方法は、従来種々研究されて来ている。例えば予め酸化皮膜を付けたアルミニウムを有機染料で染色する方法、第二鉄の酸化物乃至その水和物を陽極酸化皮膜の穴に析出させる修酸第二鉄の加水分解法¹⁾、不溶性無機化合物を付けて着色する方法等がある。

しかし、これらの方法は予め酸化皮膜を付けて置く必要があり、多段階の操作を必要とし煩雑である。

Kaiser Aluminium & Chemical Corporation は硫酸—スルホサリチル酸の電解浴を用いて陽極酸化及び着色を一段階で行ない特許を得ている。²⁾

著者らは此の方法に関する事実の詳細を知り、尚サリチル酸、安息香酸、ベンゼンスルホン酸等の基礎的な芳香族酸を加えた場合も考察する目的で、此の実験を行った。

2. 実験方法

2.1. 試薬及び装置

2.1.1. 試薬

硫酸、スルホサリチル酸、サリチル酸、安息香酸、ベンゼンスルホン酸等使用した試薬は試薬一級品を用いた。

2.1.2. 陽極 (試料)

市販アルミニウム (2S) を 40×200mm の長方形に

切断した。(厚さは 0.5mm であった。) 此れを図一 i に示したような形に、加熱乾燥コイルワニスで被覆し 10cm² だけ金属面を露出させた。

2・1・3. 陰極

白金板(20×50×0.5 mm)を使用した。

2・1・4. 電源

直流はセレン整流器、交流は市販 110Volt の交流を変圧器で調整して使用した。

2・1・5. 膜厚測定器

理化学研究所製の静電容量測定型を使用した。

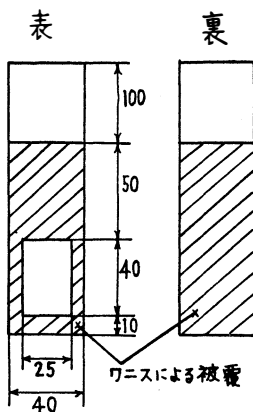
2・1・6. 耐食性及び耐摩耗性測定装置

J.I.S.³⁾ に従って製作した。

2・2. 実験操作

2・2・1. 試料の前処理

10%苛性ソーダ水溶液 (65~75°C) に30秒浸け流水で洗い、20%硝酸 (室温) に30秒浸けた後流水で洗滌直ちに電解に供した。



図一 i

2・2・2. 電解操作

種々の濃度の硫酸溶液 (2%, 10%, 18%etc.) 300 mlを電解浴に使用する 300ml容量のビーカーに取り、その中に所要の添加物 (スルホサリチル酸、サリチル酸、安息香酸、ベンゼンスルホン酸の中の一種類) を所要量加えて電解浴を調整した。

電解時間はすべて60分とした。

陰極と陽極は間隔 5cmで平行に対立させた。

電流密度は 3.0, 5.0, 7.0Amp/dm²の3種類とし、摺動抵抗を用いて一定となるように調節した。

電解中はマグネチックスターラーを用いて終始攪拌した。

浴の外側を冷却水で囲み、浴の温度を出来るだけ 20°C に保つようにした。しかし高電圧を要する場合は 20°C を越えることもあった。

試料は電解終了後直ちに流水にて洗滌し、室温で自然乾燥させた。

2・2・3. 膜厚、耐食性、耐摩耗性の測定

J.I.S.⁴⁾ に従って行った。

3. 実験結果

3・1. 硫酸—スルホサリチル酸

スルホサリチル酸は水、アルコール、エーテルに非常に良く溶ける白色結晶であり溶液は無色透明であ

表一 I 硫酸—スルホサリチル酸

硫酸濃度 (%)	硫酸溶液 1ℓ に加えたスルホサリチル酸の g 数	電流密度 (Amp/dm ²)	浴電圧 (Volt)		厚さ(μ) (ダイヤル目盛)	耐食性 (秒)	耐摩耗性 (秒)	皮膜の状況
			開始	最終				
2.0	100	D.C. 3.0	23	30	20以上 (4.8)	1200以上	5400以上	薄い黄褐色 平滑均一
"	"	D.C. 5.0	24	68	20以上 (3.8)	"	"	黄褐色 平滑均一
"	"	D.C. 7.0	25	71	20以上 (3.4)	"	"	褐色 平滑均一
"	"	A.C. 3.0	20	22	8.0 (23.0)	10以下	47	無色透明 平滑
"	"	A.C. 5.0	28	29	13.0 (13.9)	27~32	470	少し黄色 平滑
"	"	A.C. 7.0	30	34	18.0 (10.7)	36~42	1850	黄色 平滑
10	1.7	D.C. 3.0	19	19	20以上 (3.4)	600以上	1800以上	乳白色 平滑
"	"	D.C. 5.0	20	21	20以上 (2.7)	"	"	灰色 ひび割れ
"	"	D.C. 7.0	21	30	20以上 (3.6)	"	"	灰色 むらあり ひび割れ
"	"	A.C. 3.0	11	11	20 (9.7)	25~30	"	無色透明 平滑
"	"	A.C. 5.0	14	16	20以上 (7.6)	85~90	"	乳白色 平滑
"	"	A.C. 7.0	15	21	20以上 (5.0)	160~170	"	淡黄色 むらあり

〃	100	D.C. 3.0	18	19	20以上 (3.0)	600以上	〃	灰色 平滑
〃	〃	D.C. 5.0	19	30	20以上 (3.3)	〃	〃	灰色 ひび割れ
〃	〃	D.C. 7.0	21	40	20以上 (2.8)	〃	〃	暗い灰色 ひび割れ
〃	〃	A.C. 3.0	17	20	20 (9.5)	10以下	125	透明な地に銀色の 斑点
〃	〃	A.C. 5.0	21	29	20以上 (5.7)	17~20	285	薄い黄色 むら多い
〃	〃	A.C. 7.0	34	36	20以上 (4.1)	56~63	1525	薄い黄色 むら多い
18	1.0	D.C. 3.0	15	16	20以上 (3.6)	600以上	3600以上	乳白色 平滑
〃	〃	D.C. 5.0	17	25	20以上 (3.0)	〃	〃	薄い灰色 平滑
〃	〃	D.C. 7.0	17	30	20以上 (2.5)	〃	〃	薄い灰色 ひび割れ
〃	〃	A.C. 3.0	14	14	20 (9.4)	30~33	350	無色透明 平滑
〃	〃	A.C. 5.0	20	20	20以上 (7.0)	57~61	3400	淡黄色 むらありやや平滑
〃	〃	A.C. 7.0	21	21	20以上 (5.6)	68~71	3550	明るい黄色 平滑
〃	10	D.C. 3.0	14	17	20以上 (4.1)	600以上	3600以上	乳白色 平滑
〃	〃	D.C. 5.0	17	25	20以上 (3.4)	〃	〃	薄い灰色 少しひび割れ
〃	〃	D.C. 7.0	17	33	20以上 (5.3)	〃	〃	灰色 ひび割れ
〃	〃	A.C. 3.0	7	7	20 (9.8)	10以下	2800	無色透明 平滑
〃	〃	A.C. 5.0	10	10	20以上 (6.7)	50~63	2700	少し黄色 平滑
〃	〃	A.C. 7.0	12	16	20以上 (8.0)	56~62	3180	薄い黄色 平滑
〃	20	D.C. 3.0	15	16	20以上 (4.2)	600以上	3600以上	乳白色 平滑
〃	〃	D.C. 5.0	16	24	20以上 (4.1)	〃	〃	薄い灰色 平滑
〃	〃	D.C. 7.0	17	38	20以上 (4.2)	〃	〃	薄い灰色 ひび割れ
〃	〃	A.C. 3.0	7	11	10.6 (16.3)	10以下	21	一部黄色 むら多い
〃	〃	A.C. 5.0	10	16	21.7 (9.1)	30~34	200	黄色、一部無色
〃	〃	A.C. 7.0	11	17	20以上 (7.5)	17~25	100	黄色 むらあり
〃	50	A.C. 3.0	12	15	3以下 (44.5)	10以下	0	無色透明 平滑
〃	〃	A.C. 5.0	16	20	8.6 (21.6)	11~16	110	無色透明 平滑
〃	〃	A.C. 7.0	18	22	9.0 (18.9)	11~15	70	黄色 むら多し

る。

3・1・1. 硫酸濃度2.0%の場合

直流の場合、スルホサリチル酸 100g を硫酸溶液1ℓ
に加え、陽極電流密度 3.0Amp/dm² では皮膜は黄色

がかった褐色となった。電流密度を大きくすると褐色
が濃くなる。皮膜はどれも 20μ以上の厚さを持ち、耐
食性、耐摩耗性も非常に良い。しかし浴電圧は 5.0
Amp/dm² では 68Volt, 7.0Amp/dm² で 71Volt に達し

温度を低く保つ事は困難になってくる。浴の色は殆んど変らない。

交流の場合、電流密度を増せば皮膜は黄色を帯びて来る。しかし皮膜の性質は余り良くない。浴の色は3.0Amp/dm²では黄色に、5.0Amp/dm²以上では黄褐色に着色する。又白金陰極に黄色の析出物があり指でこすると取れる。

3・1・2. 硫酸濃度10%, 18%の場合

直流の場合、スルホサリチル酸の添加量を変化させても硫酸だけの場合と大差がなく灰色を主とした皮膜

を生ずる。

交流の場合、スルホサリチル酸の添加量の少ないところ(1.0g, 10g etc.)では硫酸だけの場合と良く似た状態である。添加量が多いところ(20g以上)では黄色い斑点や黄色の面が出来るが均一性に欠ける。この場合も浴自体黄色乃至褐色に着色する。

3・2. 硫酸—サリチル酸

サリチル酸は水に20°Cで0.22の溶解度を持つ針状結晶である。溶解度以上加えた場合は一部液中に懸濁し大部分は浴面上に浮いている。

表—II 硫酸—サリチル酸

硫酸濃度 (%)	硫酸溶液1ℓに加えたサリチル酸のg数	電流密度 (Amp/dm ²)	浴電圧 (Volt)		厚さ(μ) (ダイヤル目盛)	耐食性 (秒)	耐摩耗性 (秒)	皮膜の状況
			開始	最終				
2.0	3.3	D.C. 7.0	25	30	20以上 (6.6)	1200以上	3600以上	黒灰色 やや平滑
"	"	A.C. 7.0	50	80	17.0 (11.2)	45~52	1760	乳白色 平滑
10	20	D.C. 3.0	20	20	20以上 (2.7)	600以上	1800以上	明るい灰色 平滑
"	"	D.C. 5.0	20	25	20以上 (3.3)	"	"	灰色 ひび割れ
"	"	D.C. 7.0	25	35	20以上 (3.7)	"	"	暗い灰色 ひび割れ
"	"	A.C. 3.0	18	20	19.5 (10.3)	0	42	透明な地に灰色の 斑点
"	"	A.C. 5.0	19	27	20以上 (6.4)	10~15	290	透明な地に金色の 点
"	"	A.C. 7.0	20	33	20以上 (7.0)	25~30	73	乳白色に金色の析 出物
18	1.0	D.C. 3.0	15	16	20以上 (4.6)	600以上	3600以上	乳白色 平滑
"	"	D.C. 5.0	17	22	20以上 (3.2)	"	"	薄い灰色 ひび割れ
"	"	D.C. 7.0	17	26	20以上 (4.1)	"	"	薄い灰色 ひび割れ
"	"	A.C. 3.0	11	13	9.5 (18.0)	10以下	0	黄色の細かい斑点 ざらざらする
"	"	A.C. 5.0	12	13	20以上 (7.1)	14~20	60	"
"	"	A.C. 7.0	13	15	20以上 (7.2)	30~43	100	"
"	20	D.C. 3.0	15	16	20以上 (4.6)	600以上	3600以上	乳白色 平滑
"	"	D.C. 5.0	17	18	20以上 (4.4)	"	"	薄い灰色 平滑
"	"	D.C. 7.0	17	19	20以上 (5.6)	"	"	"
"	"	A.C. 3.0	8	13	2.9 (38.8)	10以下	0	無色透明 平滑
"	"	A.C. 5.0	14	14	20以上 (8.2)	10~15	0	黄色の細かい斑点 ざらざらする
"	"	A.C. 7.0	15	15	8.4 (21.2)	16~19	35	黄色の大きな斑点 凸凹

3・2・1. 硫酸濃度2.0%の場合

直流の場合、黒灰色の少しむらのある皮膜が出来た。硫酸だけの場合の皮膜と良く似ている。

交流の場合は乳白色の平滑な皮膜が出来る。浴電圧は非常に高く、電流密度 $7.0\text{Amp}/\text{dm}^2$ では20分後に 80Volt に達し約 75Volt から火花放電が起る。浴の着色はない。白金極に黄色の柔かい析出物がある。

3・2・2. 硫酸濃度10%, 18%の場合

直流の場合、灰色を主体とした硫酸だけの浴と余り変りがない皮膜が出来る。

交流の場合、黄色の細かい斑点が出来た。サリチル酸の添加量を多くすると斑点の大きさが少し増大する。

3・3. 硫酸—安息香酸

表—Ⅲ 硫酸—安息香酸

硫酸濃度 (%)	硫酸溶液1ℓに加えた安息香酸のg数	電流密度 (Amp/dm ²)	浴電圧 (Volt)		厚さ (μ) (ダイヤル目盛)	耐食性 (秒)	耐摩耗性 (秒)	皮膜の状況
			開始	最終				
2.0	3.3	D.C. 7.0	30	32	20以上 (7.9)	600以上	3600以上	黒灰色 やや平滑
"	"	A.C. 7.0	44	80	20以上 (7.2)	83~91	985	乳白色 火花放電のあとがある
10	20	D.C. 3.0	19	19	20以上 (3.2)	600以上	1800以上	明るい灰色 平滑
"	"	D.C. 5.0	20	22	20以上 (2.9)	"	"	灰色 ひび割れ
"	"	D.C. 7.0	21	30	20以上 (3.1)	"	"	暗い灰色 ひび割れ
"	"	A.C. 3.0	21	23	13.8 (13.4)	10以下	126	透明の地に白色の斑点
"	"	A.C. 5.0	26	29	20以上 (7.7)	17~19	240	乳白色 平滑
"	"	A.C. 7.0	29	36	20以上 (5.2)	53~58	100	乳白色 平滑
18	1.0	D.C. 3.0	15	16	20以上 (4.9)	600以上	3600以上	乳白色 平滑
"	"	D.C. 5.0	17	23	20以上 (3.6)	"	"	薄い灰色 少しひび割れ
"	"	D.C. 7.0	17	32	20以上 (8.3)	"	"	薄い灰色 ひび割れ
"	"	A.C. 3.0	11	12	11.0 (15.9)	10以下	11	無色透明 平滑
"	"	A.C. 5.0	21	22	16.3 (11.9)	17~21	38	"
"	"	A.C. 7.0	26	27	20 (9.3)	31~40	750	少し黄色 やや透明 平滑
"	20	D.C. 3.0	14.5	15	20以上 (5.1)	600以上	3600以上	乳白色 平滑
"	"	D.C. 5.0	17	21	20以上 (3.9)	"	"	薄い灰色 平滑
"	"	D.C. 7.0	17	33	20 (9.4)	"	"	薄い灰色 ひび割れ
"	"	A.C. 3.0	12	17	9.5 (17.9)	10以下	15	無色透明 平滑
"	"	A.C. 5.0	18	21	14.4 (12.9)	21~23	360	"
"	"	A.C. 7.0	21	26	19.2 (10.2)	20~28	370	少し黄色 透明 平滑

安息香酸は水に 20°C で 0.29 の溶解度を持つ針状結晶である。溶解度以上加えた場合は一部浴中に懸濁し大部分は浴上面に浮いている。

3・3・1. 硫酸濃度2.0%の場合

直流では黒灰色の皮膜が出来る。(サリチル酸と同様である。)

交流の場合、乳白色の少し青色がかった皮膜が得られる。浴電圧はサリチル酸の場合と同様に高い値を示す。電流密度 7.0 Amp/dm^2 で30分後に 80 Volt に達し火花放電が起る。

3・3・2. 硫酸濃度10%, 18%の場合

直流の場合、灰色を主とした皮膜であり硫酸だけの

浴の場合と大差がない。

交流の場合には一般に皮膜が透明であった。浴の着色は起らなかった。

3・4. 硫酸—ベンゼンスルホン酸

ベンゼンスルホン酸は水に易溶のべとべとした褐色の物質である。浴は黄色乃至褐色に着色している。溶

表—IV 硫酸—ベンゼンスルホン酸

硫酸濃度 (%)	酸度 (%)	硫酸溶浮液に 加えたベンゼ ンスルホン酸 の g 数	電流密度 (Amp/dm^2)		浴電圧 (Volt)		厚さ (μ) (ダイヤ ル目盛)	耐食性 (秒)	耐摩耗性 (秒)	皮膜の状況
			開始	最終	開始	最終				
2.0		3.3	D.C.	3.0	23	24	20以上 (5.8)	54~60	2500	褐色がかった灰色、むら多い、凸凹
"	"	"	D.C.	5.0	26	30	20以上 (5.9)	600以上	3600以上	黒灰色、むらあり凸凹
"	"	"	D.C.	7.0	27	35	20以上 (6.5)	"	3600以上	黒灰色、少しむらあり少し凸凹
"	"	"	A.C.	3.0	16	23	9.4 (18.1)	12~18	68	無色透明平滑
"	"	"	A.C.	5.0	32	32	17.2 (11.2)	25~31	1080	淡黄色透明平滑
"	"	"	A.C.	7.0	35	70	20以上 (7.7)	60~66	1940	乳白色平滑
"	"	25	D.C.	3.0	24	23	20以上 (2.7)	600以上	1080	黄色がかった灰色ざらざらする
"	"	"	D.C.	5.0	25	28	20以上 (3.8)	"	3600以上	褐色がかった灰色少しざらざらする
"	"	"	D.C.	7.0	29	40	20以上 (4.2)	"	"	明るい灰色少しざらざらする
"	"	"	A.C.	3.0	20	50	12.4 (14.6)	30~34	230	無色透明平滑
"	"	"	A.C.	5.0	30	80	20以上 (9.3)	35~40	670	淡黄色、火花放電のあとがある やや平滑
"	"	"	A.C.	7.0	30	80	17.1 (11.3)	34~40	740	淡黄乳白色、火花放電のあとがある 平滑
"	"	100	D.C.	3.0	15	3.4	6.2 (24.6)	0	0	黒色の斑点が多い凸凹
"	"	"	D.C.	5.0	16	4	9.1 (18.6)	0	0	"
"	"	"	D.C.	7.0	17	5.5	9.5 (18.1)	0	0	"
"	"	"	A.C.	3.0	8	9	3以下 (56)	0	0	黒色の斑点が多いざらざらする
"	"	"	A.C.	5.0	10	11	6.1 (27.3)	0	0	"
"	"	"	A.C.	7.0	12	14	5.6 (27.1)	0	0	"
3.0		25	D.C.	3.0	20	23	20以上 (3.3)			黄灰色少し凸凹
"	"	"	D.C.	5.0	22	27	20以上 (3.8)			黄灰色やや平滑
"	"	"	D.C.	7.0	28	50	20以上 (4.6)			黒灰色一部黄色やや平滑
4.0		25	D.C.	3.0	22	22	20以上 (4.8)	600以上	3600以上	灰色、むら多い凸凹
"	"	"	D.C.	5.0	22	30	20以上 (4.6)	"	"	黒灰色平滑

〃	〃	D.C. 7.0	22	40	20以上 (8.9)	〃	〃	黒色 平滑
10	20	D.C. 3.0	20	19	20以上 (3.3)	〃	1800以	明るい灰色 平滑
〃	〃	D.C. 5.0	23	22	20以上 (4.4)	〃	〃	灰色 ひび割れ
〃	〃	D.C. 7.0	23	50	20以上 (3.4)	〃	〃	暗い灰色 ひび割れ
〃	〃	A.C. 3.0	13	22	16.1 (11.9)	10以下	27	透明の地に銀色の斑点
〃	〃	A.C. 5.0	21	31	20以上 (8.5)	30~35	215	乳白色 平滑
〃	〃	A.C. 7.0	23	30	20以上 (6.2)	50~60	500	淡黄色 平滑

解度以上加えた場合は浴中に懸濁している。

3・4・1. 硫酸濃度2.0%の場合

直流ではベンゼンスルホン酸の添加量の少ない場合(3.3g加えた場合)は硫酸だけの場合と殆んど変わらない。しかし17g~25g加えた場合は電流密度3.0Amp/dm²で黄灰色の皮膜が得られた。33g以上加えると部分的に溶解が起り黒色の斑点が出来る。

交流の場合はベンゼンスルホン酸を17g~25g加えると浴電圧が高く約80Voltになった。100g加えた場合は浴電圧は非常に低く、酸化皮膜の生成が無く黒い斑点が全面に出来た。

3・4・2. 硫酸濃度3.0%, 4.0%の場合

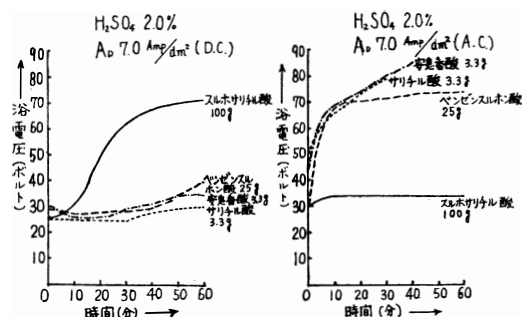
直流では硫酸濃度3.0%より4.0%の方が皮膜は平滑になるが黒色が強くなる。

交流では浴電圧は硫酸濃度2.0%の場合より低くなるが皮膜に関しては大きな変化はない。

3・4・3. 硫酸濃度10%の場合

直流及び交流のどちらも硫酸だけの浴の場合と余り変わらない。

3・5. 浴電圧の時間的变化



図一Ⅱ

図一Ⅱは7.0Amp/dm²の定電流における浴電圧の時間的变化を示したものである。

スルホサリチル酸を加えた場合、直流では高い浴電圧を示し交流では低い値を示している。他の三つの有機酸は直流では低く交流では高く、スルホサリチル酸の場合と全く逆の現象を示している。

3・6. 浴の着色に就いて

3・6・1. 浴の着色状況

サリチル酸、安息香酸を加えた場合は全く浴の着色は起らない。

スルホサリチル酸を加えた場合、直流では変色しないが交流の場合黄色乃至褐色に着色して来る。又電流を増せば直流の場合は皮膜が、交流の場合は浴の方が色が濃くなって来る。この着色は、直流の場合電解で生成した着色物質が殆んど全部酸化皮膜に付着混合したのであり、交流の場合は殆んど全部浴の中に入って膜面に付着しない状況なので上に述べた事実が起ったものと考えられる。

ベンゼンスルホン酸の場合、初めから浴自体褐色に着色しているので変化はわからなかった。

3・6・2. スルホサリチル酸を加えた場合の着色した浴のスペクトル吸収

硫酸—スルホサリチル酸浴を交流で電解して着色した浴を、分光光度計を用いてスペクトル吸収曲線を求めた。

この場合ブランクは新しく作った硫酸—スルホサリチル酸浴で無色透明である。

約340mμに最大らしきところが見られるがスルホサリチル酸のピークと重なり、はっきり見出す事は出来なかった。

4. 結 語

(1)スルホサリチル酸を用いた場合、直流電流で黄色乃至黄褐色に着色した強い酸化皮膜が得られた。

(2)サリチル酸及び安息香酸を用いた場合、硫酸単独の浴の場合と大差がなかった。

(3)ベンゼンスルホン酸を用いた場合、黄灰色に着色した酸化皮膜が得られたが、皮膜の性質は余り良くなかった。

(4)着色物質は有機酸の電解生成物であろう。

文 献

※電気化学協会・高分子学会両北陸支部研究発表秋季大会（昭和38年11月）（於長岡）にて一部発表

- 1) 小久保定次郎：
アルミニウム合金の表面処理法（内田老鶴圃）など。
- 2) Kaiser Aluminium, Chemical Corp.
Brit. Pat. 850, 576 (1961).
- 3), 4) J. I. S. H 8601 (1961).

（昭和39, 10, 30受付）

アルミニウムの陽極酸化に関する研究 (第II報) ※

鉄錯塩等を含む硫酸浴によるアルミニウムの陽極酸化

横 山 辰 雄 西 部 慶 一

山 崎 尋 久

Studies on The Anodic Oxidation of Aluminum (II)

Anodic Oxidation of Aluminum in Aqueous Solutions
Containing Sulfuric Acid and Iron Complex Salts etc.

Tatsuo YOKOYAMA Keiichi NISHIBE

Tsunehisa YAMAZAKI

Anodic oxidation of aluminum in aqueous solutions containing sulfuric acid and one of various iron complex salts etc. was examined. The various complex salts used were potassium ferrocyanide, potassium ferricyanide, potassium trioxalatoferrate and potassium trioxalatochromate.

Results obtained were as follows:

Blue colored oxide layers were obtained by using potassium ferrocyanide and potassium ferricyanide.

Golden colored oxide layers were obtained by using potassium trioxalatoferrate and potassium trioxalatochromate.

1. 緒 言

近年、アルミニウムの建材部門等への飛躍的な進出に伴い耐候性、強度、色調等に優れた酸化皮膜が要求されている。

従来、酸化皮膜の着色は、通常酸化皮膜を着けしかるのち着色する方法が採られている。

前報¹⁾において、硫酸に種々の有機酸を加え酸化皮膜を作り乍ら同時に着色する実験を報告したが、今回は硫酸に着色物質として種々の鉄錯塩等を加えて種々検討した。浴成分は 硫酸— $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ 、硫酸— $K_3Fe(CN)_6$ 、硫酸— $K_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ 、硫酸— $K_3[Cr(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ とし、浴濃度、電流密度等を変えて生成した皮膜の色及び状態、厚さ、耐食性、耐摩耗性、耐候性等を調べた。

2. 実験方法

実験方法は前報²⁾と殆んど同じであるから異点のみを記し他は省略する。

2.1. 試 薬

$K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ 、 $K_3Fe(CN)_6$ は市販の試薬一級品を用いた。

$K_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ 、 $K_3[Cr(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ は、Inorganic Synthesis (Vol 1, p. 36—38) を参照して生成したものを用いた。

2.2. 電解の条件

電解時間は20分、30分、60分等について行った。

3. 実験結果

3.1. 硫酸— $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$

表一 I 硫酸— $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$

電解時間 (分)	硫酸濃度 (%)	硫酸溶液1ℓ に加えた錯 塩のg数	電流密度 (Amp/dm ²)		浴電圧 (Volt)		厚さ(μ) (ダイヤ ル目盛)	耐食性 (秒)	耐摩耗性 (秒)	皮膜の状況	
			開始	最終	開始	最終					
60	2.0	33	D.C.	3.0	25	92	20以上 (4.3)			黒い灰色 均一	
"	"	"	"	5.0	27	105	20以上 (4.9)			濃いアイ色 むらあり	
"	"	"	"	7.0	51	111	20以上 (4.0)			アイ色 むら多い	
"	"	"	A.C.	3.0	10	11	11.8 (15.0)			無色 均一	
"	"	"	"	5.0	13	13	16.7 (11.3)			"	
"	"	"	"	7.0	16	17	20以上 (8.4)			"	
"	5.0	33	D.C.	3.0	23	30	20以上 (3.5)			黒い灰色 むらあり	
"	"	"	"	5.0	25	74	20以上 (2.8)			黒色(少し青い) 均一	
"	"	"	"	7.0	45	71	20以上 (3.3)			黒色(少し青い) 均一	
"	"	"	A.C.	3.0	9	10	6.0 (25.2)			無色 均一	
"	"	"	"	5.0	14	16	9.1 (18.5)			"	
"	"	"	"	7.0	17	19	14.3 (12.8)			灰色の斑点 凸凹	
"	10	33	D.C.	3.0	22	24	20以上 (4.7)	600以上	1080	青い灰色 均一	
"	"	"	"	5.0	22	100	20以上 (3.5)	600以上	1450	濃いアイ色 均一	
"	"	"	"	7.0	22	88	50	20以上 (6.4)	600以上	1800以上	濃いアイ色 むらあり
"	"	"	A.C.	3.0	9	11	5.8 (26.0)			少し青色 均一	
"	"	"	"	5.0	12	15	11.8 (15.0)			"	
"	"	"	"	7.0	14	16	12.1 (14.7)			"	
"	15	33	D.C.	3.0	18	77	20以上 (3.8)	600以上	980	濃いアイ色 むらあり	
"	"	"	"	5.0	20	90	65	20以上 (4.4)	600以上	1690	"
"	"	"	"	7.0	22	87	60	20以上 (6.4)	600以上	1770	濃いアイ色 むら多い
"	17	33	D.C.	3.0	17	61	20以上 (2.7)			青い灰色 むらあり	
"	"	"	"	5.0	20	61	20以上 (2.4)			アイ色 少しむらあり	
"	"	"	"	7.0	21	85	52	20以上 (7.1)		濃いアイ色 むらあり	
20	10	33	D.C.	3.0	20	22	20以上 (7.9)	20~30	1300	白色 やや均一	
"	"	"	"	5.0	22	32	20以上 (4.8)	70~80	1740	明るい灰色 やや均一	
"	"	"	"	7.0	23	85	20以上 (3.8)	90~120	1800	暗い灰色 むらあり	

〃	15	33	D.C. 5.0	20	47	20以上 (4.5)		青い灰色 やや均一
〃	〃	〃	〃 7.0	22	42	20以上 (4.1)		青い灰色 むらあり
30	15	33	D.C. 3.0	20	27	20以上 (4.0)		青い灰色 均一
〃	〃	〃	〃 5.0	20	90 49	20以上 (5.4)		アイ色 むらあり

電解前の浴の色は淡い緑色であるが電解時間の経過に伴い青色を増し次第に濃青色を呈するようになる。

皮膜の生成状況は、硫酸濃度に関しては10%の場合が最も良好であった。10%以下の2%、5%の場合には黒色が強く青色は出て来ない。15%、17%等の場合は青色に着色するがむらが出来る。硫酸濃度10%の場合、電流密度D.C.3.0Amp/dm²では青い灰色となり、D.C.5.0Amp/dm²では濃いアイ色を呈し、両方共均一

に着色した酸化皮膜が得られた。D.C.7.0Amp/dm²では濃いアイ色に着色するがむらが多くなり均一性に欠ける。

電解時間に就いては20分では殆んど着色せず灰色が主である。30分では大体着色しているが不完全であるようである。60分では完全に着色している。

交流を用いた場合は着色しなかった。

3.2. 硫酸—K₃Fe(CN)₆

表—II 硫酸—K₃Fe(CN)₆

電解時間 (分)	硫酸濃度 (%)	硫酸溶液1ℓ に加えた錯 塩のg数	電流密度 (Amp/dm ²)	浴電圧 (Volt) 開始 最終	厚さ(μ) (ダイヤ ル目盛)	耐食性 (秒)	耐摩耗性 (秒)	皮膜の状況
60	2.0	33	D.C. 3.0	40 80 70	20以上 (7.1)	30~60	380	少し青い灰色 均一
〃	〃	396	〃 3.0	22 25				青色の柔らかい析出物 凸凹
〃	〃	〃	〃 7.0	22 32				〃
〃	5.0	33	D.C. 3.0	23 25	20以上 (4.6)	600以上	1330	灰色 むらあり
〃	〃	〃	A.C. 3.0	9 10	10.0 (17.2)			無色 均一
〃	〃	〃	〃 5.0	12 14	19.0 (10.2)			〃
〃	〃	〃	〃 7.0	15 18	20.0 (9.9)			灰色(淡)の斑点
〃	10	33	D.C. 3.0	22 21	20以上 (4.1)	600以上	1430	青い灰色 均一
〃	〃	〃	〃 5.0	22 45	20以上 (2.7)	600以上	1800	濃いアイ色 均一
〃	〃	〃	〃 7.0	23 65	20以上 (3.6)	600以上	1800以上	濃いアイ色 少しむらあり
〃	〃	〃	A.C. 3.0	9 10	3.1 (37.7)			無色 均一
〃	〃	〃	〃 5.0	11 14	11.8 (15.0)			〃
〃	〃	〃	〃 7.0	13 16	15.0 (12.4)			少し青色 均一
〃	15	33	D.C. 3.0	20 30	20以上 (4.4)	600以上	1580	青い灰色 やや均一
〃	〃	〃	〃 5.0	22 77	20以上 (4.8)	600以上	1800以上	濃いアイ色 むらあり
〃	〃	〃	〃 7.0	24 80	20以上 (5.0)	600以上	1800以上	濃いアイ色 むら多い
〃	17	33	D.C. 3.0	16 18	20以上 (3.8)			白色 少しむらあり

"	"	"	"	5.0	20	70	20以上 (4.5)	600以上	1800以上	濃いアイ色 むらあり
"	"	"	"	7.0	22	90	20以上 (4.8)	600以上	1800以上	濃いアイ色 むら多い
20	10	33	D.C.	3.0	20	21	20以上 (6.5)	60~70	1640	白 色 やや均一
"	"	"	"	5.0	22	25	20以上 (4.2)	90~120	1630	明るい灰色 やや均一
"	"	"	"	7.0	23	38	20以上 (4.4)	240~250	1800	黄色を帯びた灰色 むらあり
30	15	33	D.C.	5.0	20	38	20以上 (3.6)			青い灰色 やや均一
"	"	"	"	7.0	22	72	20以上 (2.6)			アイ色 むらあり

電解浴の色は最初黄色であるが電解時間の経過に伴い緑色となり遂に濃青色となる。

皮膜の生成状況は $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ の場合と殆んど同じである。

硫酸濃度10%で電流密度 D.C. 3.0, 5.0Amp/dm² で均一な青色の着色酸化皮膜が得られた。

浴電圧は $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ の場合よりかなり低いにもかかわらず生成した皮膜の色及び性質は殆んど良く似ている。

此の場合も交流では着色した皮膜は得られなかった。

3.3. 硫酸— $K_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$

表一Ⅲ 硫酸— $K_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$

電 解 時 間 (分)	硫 酸 濃 度 (%)	硫酸溶液1ℓ に加えた錯 塩のg数	電流密度 (Amp/dm ²)	浴 電 圧 (Volt)		厚 さ (μ) (ダイヤ ル目盛)	耐 食 性 (秒)	耐 摩 耗 性 (秒)	皮 膜 の 状 況
				開始	最終				
60	5.0	33	D.C. 3.0	25	2.6	10.1 (17.0)			無色に黒色の斑点 凸 凹
"	"	"	" 5.0	19	20	20以上 (3.6)			金色と白地 むら多い
"	"	"	" 7.0	20	27	20以上 (2.0)			金 色 むら 多
"	10	33	D.C. 3.0	20	21	20以上 (4.8)	600以上	1800以上	淡い金色 やや均一
"	"	"	" 5.0	21	26	20以上 (3.7)			金色 少しむらあ り ひび割れ
"	"	"	" 7.0	22	32	20以上 (3)			金色 むらあり ひび割れ
"	"	"	A.C. 3.0	8	9	21.0 (9.5)			無 色 均 一
"	"	"	" 5.0	12	12	20以上 (7.1)			白 色 均 一
"	"	"	" 7.0	11	12	20以上 (8.3)			"
"	"	66	D.C. 3.0	20	1.0	5.8 (25.7)			無色に黒色の斑点 凸 凹
"	"	"	" 5.0	20	25	20以上 (5.0)			金色 むらあり ひび割れ
"	"	"	" 7.0	20	32	20以上 (4)			"
"	15	33	D.C. 3.0	18	19	20以上 (3.9)	600以上	1800以上	淡い金色 やや均一
"	"	"	" 5.0	20	24	20以上 (2.3)			金色 少しむらあ り 少しひび割れ
"	"	"	" 7.0	20	31	20以上 (3)			金色 むらあり ひび割れ

30	10	33	D.C. 3.0	20	21	20以上 (6.6)	465~480	1800以上	白色 少しむらあり
"	"	"	" 5.0	21	22	20以上 (6.1)	600以上	1800以上	金色 少しむらあり
"	"	"	" 7.0	22	26	20以上 (5.4)			金色 ひび割れ
"	15	33	D.C. 5.0	20	22	20以上 (3.9)			淡い金色 やや均一
"	"	"	" 7.0	21	28	20以上 (3.6)			金色 むらあり ひび割れ

浴の色は最初は第一鉄塩の水溶液の色と良く似た淡い緑色である。電解すると緑色が少し濃くなる程度で殆んど変色しない。

硫酸濃度10%, 15%, 錯塩添加量33gで、電流密度D.C. 3.0Amp/dm², 電解時間60分の条件で淡い金色の比較的均一な酸化皮膜が得られた。硫酸濃度を5%にするとむらが多く出来た。錯塩の添加量を66gにすると(33gの2倍)むらが多く均一性が著しく欠けた。

電流密度を D.C. 5.0, 7.0Amp/dm² と増大させると金色は濃くなるがひび割れが生じて来た。

電解時間30分では D.C. 3.0Amp/dm² では着色しなかった。D.C. 5.0Amp/dm² でやや均一に淡い金色を帯びて来た。D.C. 7.0Amp/dm² ではひび割れが生じた。

交流を用いた場合は全く着色しなかった。

3・4. 硫酸—K₃[Cr(C₂O₄)₃]・3H₂O

浴の色は最初から濃青紫色であり電解における色の

表—N 硫酸—K₃[Cr(C₂O₄)₃]・3H₂O

電解時間 (分)	硫酸濃度 (%)	硫酸溶液1ℓ に加えた錯 塩のg数	電流密度 (Amp/dm ²)		浴電圧 (Volt)		厚さ(μ) (ダイヤ ル目盛)	耐食性 (秒)	耐摩耗性 (秒)	皮膜の状況
					開始	最終				
60	5.0	33	D.C. 3.0		23	23	14.8 (12.5)			金色 むら多い
"	"	"	" 5.0		24	25	20.3 (9.7)			"
"	"	"	" 7.0		24	35	20以上 (5.9)			金色 むら多い ひび割れ
"	10	33	D.C. 3.0		20	21	20以上 (4.5)	600以上	1800以上	淡い金色 やや均一
"	"	"	" 5.0		22	26	20以上 (2.0)			金色 少しむらあ り 少しひび割れ
"	"	"	" 7.0		22	30	20以上 (2.0)			金色 むらあり ひび割れ
"	"	"	A.C. 3.0		7.5	7.5	16.3 (11.8)			無色 均一
"	"	"	" 5.0		7	9	20以上 (8.1)			"
"	"	"	" 7.0		8	10	21.8 (9.0)			"
"	"	66	D.C. 3.0		20	21	20以上 (9.1)	600以上	1800以上	淡い金色 やや均一
"	"	"	" 5.0		22	29	20以上 (6.1)			金色 むらあり ひび割れ
"	"	"	" 7.0		22	36	20以上 (2.3)			"
"	15	33	D.C. 3.0		18	19	20以上 (4.8)	600以上	1800以上	淡い金色 均一
"	"	"	" 5.0		19	24	20以上 (2.0)			金色 少しむらあ り 少しひび割れ
"	"	"	" 7.0		20	31	20以上 (2.4)			金色 むらあり ひび割れ
30	10	33	D.C. 5.0		21	22	20以上 (4.0)			淡い金色 少しむらあり

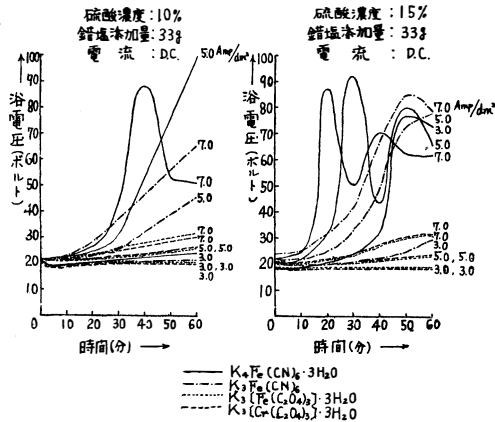
〃	〃	〃	〃	7.0	22	28	20以上 (4.2)	金色 少しむらあり ひび割れ
〃	15	33	D.C.	5.0	19	21	20以上 (4.7)	淡い金色 均一
〃	〃	〃	〃	7.0	21	28	20以上 (4.8)	金色割むらあり ひびれ

変化はわからない。

皮膜の生成状況は $K_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ の場合と殆んど同じである。即ち硫酸濃度10%, 15%, 錯塩添加量33g, 電流密度 D.C. 3.0Amp/dm², 電解時間60分で比較的均一な淡い金色皮膜が得られた。錯塩添加量を66gにした場合, D.C. 3.0Amp/dm² では比較的均一な淡い金色皮膜が得られた。

此の場合も交流では着色皮膜が得られなかった。

3.5. 浴電圧の時間的変化



図— I

硫酸濃度10%及び15%の場合の浴電圧の時間的変化を図— I に示した。

$K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ の場合が最も高い浴電圧を示している。 $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ 及び $K_3Fe(CN)_6$ の青色に着色する場合, 浴電圧の複雑な曲線を示すものはいずれもむらが多く出来る。

$K_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ を用いた場合と $K_3[Cr(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ を用いた場合は何れも良く似た浴電圧を示し殆んど重なり合っている。

3.6. 耐候性試験の結果

装置: 東洋理化学工業株式会社製, 全自動万能老化試験機。

条件は温度 48°C, 湿度48%, 降雨時間は110分の間に18分とした。

露出は73時間 (天然の約3ヶ月に相当) 行った。

露出に供した試料は前述の酸化皮膜の中の均一な着

色皮膜が得られたものを行った。

結果は, 全部異状は認められなかった。(肉眼試験)。

4. 結 語

(1) $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ 及び $K_3Fe(CN)_6$ を硫酸水溶液に加えてアルミニウムを陽極酸化した場合, 青色の酸化皮膜が得られた。

(2) $K_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ 及び $K_3[Cr(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ を硫酸水溶液に加えてアルミニウムを陽極酸化した場合金色の酸化皮膜が得られた。

(3) 以上の皮膜は耐候性試験機に73時間 (天然の約3ヶ月) 露出したが異状は認められなかった。

文 献

※電気化学協会北陸支部秋季大会 (昭和39年10月) に発表。

1).2) 横山・西部・新美: 本誌, 16,21, (1965)。

(昭和39.10.30受付)

白金メッキチタン陽極による食塩水の電解

横 山 辰 雄 西 部 慶 一
鈴 木 隆 西 出 紀 子

Electrolysis of Sodium Chloride Solution with Pt-Plated Titanium Anode

Tatsuo YOKOYAMA Keiichi NISHIBE
Takashi SUZUKI Noriko NISHIDE

Titanium plates were electroplated with platinum, and sodium chloride solution was electrolyzed using these plates as anodes.

Four kinds of plating baths were tried, and good results were obtained with bath containing 4g of $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$, 20g of $(NH_4)_2HPO_4$, and 100g of $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ per litre.

Using the best anode obtained, sodium chloride solution was electrolyzed without diaphragm at room temperature for about 13 months, the solution being renewed at intervals of 7 or 8 days.

Current was about 1 A and the volume of the solution was about 250ml.

The surface of the anode looked unchanged after 13 months.

緒 言

不溶性陽極の重要性は今更喋々するまでもないがその理想的なものは得難い。古くより知られたものとして白金、黒鉛、磁性酸化鉄があり更に過酸化鉛極が登場している。これらの中、白金は性状は理想に近いが甚だ高価である。他のものは白金のように高価ではないが性状にいずれも何らかの欠点がある。然るに近時新しい電極としてチタン上に白金をメッキした電極が現われた。この電極は主として電解ソーダ用電極としての意義が目ざされているが、その作用は次の如くである。チタンは食塩水中で耐食性大であり、陽分極させると酸化皮膜を生じ抵抗が大になるが、その時その表面に白金が接触（例えば白金メッキ）していると電流は大部分白金附着部を通り、チタンの一部が露出されていた場合その部分は保護膜のため電流は僅しか通らぬが極全体としての総電流は必要な大きになると

いうのである。メタンは白金より勿論遥に安価だからこの様な極を用いれば例えば食塩水電解において白金に似て白金より安価な極を得た事になる。食塩水電解において黒鉛に比すると両極間隔を一定に保ち易く崩壊によるトラブルなく得られる製品の純度も高い等の利益があると云われる。（食塩水電解以外の用途も勿論ある）。この種の電極は I.C.I と Engelhard 社の共同研究以来（1959）各社の注目するところとなり、隔膜槽、水銀槽に用いての試験、或いはクロレート槽での試験も行われるに至っている。

白金——チタン極は必しも白金メッキに限らず線状またはリボン状の白金をチタンに接着したものも含まれるというが、やはりメッキをしたものの方が経済的であろう。メッキ層は密着している必要があるだろうが薄くて事足りるならそれに越した事はない。このメッキ方法がまず第一に重要な問題であろう。本電極については記載は¹⁾いくつもあるが多く総説的な紹介記事

で具体的詳細の発表は殆どないと言ってよいであろう。筆者らは手始めにまず従来知られているありふれた電鍍浴を用いてチタン板に白金メッキを行い、その極を用いて食塩水電解を行ったのでその結果を報告する。

実験の部

白金メッキチタン極の作成

チタンは日本曹達株式会社より恵送を受けた圧延板厚さ約1mmのものから巾2.5cm、長さ10cmの板を切り取って用いた。この板の表面はかなり平滑で光沢を有していた。(この板の上部を導線に接続し下部を浴中に浸して後記の如き電解研磨やメッキを行ったのである)。白金メッキをする前にこれに次の如き予備処理を施した。(1)中性洗剤による入念な洗浄、(2)電解研磨。(1)と(2)を併用したものと(1)または(2)のみのものである。

電解研磨浴の組成は過塩素酸60容、ブチルアルコール350容、メチルアルコール590容で、まずメチルアルコールとブチルアルコールを混合しこれに過塩素酸を加えた。300mlビーカーを電解槽としチタン板を陽極、ステンレス板を陰極として研磨した。チタン板の液中に浸る部分は約8cmで巾が2.5cm故面積は両面で約40cm²となる。ステンレス極は巾2.5cm長さ5cmの板に柄を附したの1枚で、陽極は途中で裏返えて電解した。(対極を1枚用い目的極を途中で裏返えず事はメッキの際もこうした。このようにせず対極は2枚用いた方がよいのだが設備の関係上こうした)。電源は交流を整流器で整流して用いたが整流器の最高電圧の関係上²⁾文献にある値に比すれば遙に低い電流密度しか与えられなかった。

予備処理の条件を一括して示すと表1の如くである。

表 1

試料番号	中性洗剤による洗浄	電 流 (A)	電 圧 (V)	温 度 (°C)	時 間 (sec)
1	—	1.70	15.0	24	90
2	—	2.18~2.32	15.5~16.0	24	90
3	—	1.97~2.20	15.4~15.6	24	90
4	—	1.72~1.82	15.2	24	90
5	—	1.64~1.80	15.0~15.2	24	90
6	—	1.80~2.10	15.4	24	90
7	—	1.60~1.80	15.2~15.3	24	90
8	—	1.75~2.20	15.5	24	90
9	—	1.80~1.90	15.2~15.4	24	90
10	—	1.60~1.70	15.4~15.5	24	90

11	—	1.60~1.80	15.0~15.2	24	90
12	—	1.60~1.75	15.2	24	90
13	—	1.58~1.60	14.5	24	90
14	—	1.55~1.70	14.5	24	90
15	—	1.85~2.45	14.5~14.8	24	90
16	—	2.00~2.13	14.8~15.0	24	90
17	—	1.65~1.85	14.3	24	90
18	—	1.80~2.04	14.0~14.3	24	90
19	—	1.48~1.84	14.5~14.8	24	90
20	—	1.60~1.67	14.6~14.8	24	90
21	使 用	—	—	—	—
22	使 用	—	—	—	—
23	使 用	1.70~1.80	14.5~14.7	24	30
24	使 用	1.55~1.75	14.5~14.7	24	60
25	使 用	1.70~1.74	14.5	24	90
26	—	1.78~1.92	15.0	24	30
27	—	1.75~2.10	15.2	24	60
28	使 用	—	—	—	—
29	使 用	—	—	—	—
30	使 用	1.52~1.68	15.0~15.4	24	30
31	使 用	1.52~1.58	15.0~15.4	24	60
32	使 用	1.55~1.62	15.2~15.4	24	90
33	—	1.50~1.55	14.8~15.0	24	30
34	—	1.45~1.55	14.7~15.0	24	60
35	—	1.55~1.63	14.0~14.2	24	90

白金メッキ浴は次の4種類のものを用いてその結果を比較した。

白金メッキ液Ⅰ。組成。³⁾

H₂PtCl₆·6H₂O (特級) 4g/l

(NH₄)₂HPO₄ (特級) 20g/l

Na₂HPO₄·12H₂O (1級) 100g/l

薬品は別々に水に溶解した後(NH₄)₂HPO₄溶液をH₂PtCl₆·6H₂O溶液に加え、次にNa₂HPO₄溶液を加える。この混合溶液を青黄色になるまで加熱し冷却後試薬びんに保存する。

白金メッキ液Ⅱ。組成。⁴⁾

H₂PtCl₆·6H₂O (特級) 10.5g/l

(NH₄)₂HPO₄ (特級) 45g/l

H₃BO₃ (1級) 15g/l

別々に水に溶解した後(NH₄)₂HPO₄溶液をH₂PtCl₆·6H₂O溶液に加え、次にH₃BO₃溶液を加える。この混合溶液を青黄色になるまで加熱し冷却後試薬びんに保存する。

白金メッキ液Ⅲ。組成。⁴⁾

Na₂Pt(OH)₆·2H₂O (自製) 18.5g/l

NaOH (1級) 5g/l

Na₂C₂O₄ (1級) 5g/l

Na₂SO₄ (1級) 30g/l

$\text{Na}_2\text{Pt}(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ は温水に液解し、他は別々に水に溶解する。これらを混合し試薬びんに保存する。

上記 $\text{Na}_2\text{Pt}(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ は $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ より次の如くして製した。

$\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ を蒸留水に 1g 対 10ml の割合で溶解しこれにやや過剰の NaOH を加え液が橙黄色になるまで加熱し冷却後エチルアルコールを加え生じた沈殿をグラスフィルターを用いて吸引濾過しデシケーター中で乾燥すれば得られる。しかしこのものはアルコールの濃度が低い時はゴム糊状、高い時はガラス器壁に粘着するのでビーカー中で沈殿操作を行うことは不便である。またアルコール溶液中では白金黒になりやすいから一度の沈殿濾過操作で済ますのがよい。この実験では次の如く行った。即ちグラスフィルターの八分目くらいまでエチルアルコールを入れ、これに十分の一量程度の冷却した $\text{Na}_2\text{Pt}(\text{OH})_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶液を加え攪拌するとこの白金塩は殆ど完全に沈殿するからこれを吸引濾過しデシケーターで乾燥する。この操作を繰り返せばエチルアルコールを多量に要するが白金塩の損失は少ない。

白金メッキ液Ⅳ。組成。

$\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (特級)	4g/ℓ
$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (特級)	20g/ℓ
$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (1級)	100g/ℓ
Sucrose	0.05g/ℓ

白金メッキ液Ⅰに Sucrose を溶解し試薬びんに保存する。

上記液を用いて次の如く行った。即ち温度を適当に調節したウォーターバス中にメッキ槽 (100ml ビーカー) を浸しチタン板 (メッキ液中にある部分巾 2.5cm 長さ 5cm) を陰極、白金板 (巾 2.5cm 長さ 5cm の板に柄を附したものを) を陽極としてメッキした。電極間隔約 45mm である。攪拌棒を手動で攪拌した。メッキ表面に多少白金黒が附着したが、これを柔い布で拭きとった。条件及び結果を一括して表示すると表 2 の如くである。

表 2

試料番号	電 流 (A)	電 圧 (V)	温 度 (°C)	時間 (sec)	鍍金の種類	鍍金状態
1	1.0	4.0~4.5	82~87	³⁰ / ₉₀	I	良好
2	1.1	4.5	80~82	30	I	やや良
3	0.9	4.6	80~81	20	I	良好
4	0.8	4.5	86~87	20	I	やや良
5	0.7	4.2	86	20	I	やや良
6	0.95	4.3	80	10	I	やや良
7	0.2	2.3	79	20	I	不良

8	0.2	3.0	71	30	II	不良
9	0.2	2.8	71	30	II	不良
10	0.2	2.8	71	20	II	不良
11	0.2	2.8	72.5	¹⁰ / ₁₅	II	不良
12	0.4	3.5	72.5	¹⁰ / ₁₅	II	やや良
13	0.15~0.17	2.0~2.5	69.5	10	III	不良
14	0.18~0.20	2.0~2.1	69.5	15	III	不良
15	0.20~0.22	2.2~2.3	68	15	III	不良
16	0.23	2.5	68	¹⁵ / ₂₀	III	不良
17	0.16	2.0	68	²⁰ / ₄₀	III	不良
18	0.68	3.6	68	¹⁰ / ₅	III	やや良
19	0.72	4.2	69.5	5	III	やや良
20	0.82	4.5	69.5	5	III	良好
21	0.95	4.2	86	20	I	良好
22	0.82	4.2	85.5	30	I	良好
23	0.90~0.97	4.2~4.4	85.5	20	I	良好
24	0.95~0.98	4.2	85.5	20	I	良好
25	0.90~0.98	4.2~4.4	85.5	20	I	良好
26	0.98	4.2	86.5	20	I	良好
27	0.95~0.98	4.2~4.3	86	20	I	良好
28	0.95~1.1	3.8~4.0	85	20	IV	良好
29	0.95~1.0	3.8~4.2	85	30	IV	良好
30	0.95~1.0	3.8~4.0	86	20	IV	良好
31	0.96~0.98	3.8~4.1	85	20	IV	良好
32	0.95~0.98	4.1~4.2	85	20	IV	良好
33	0.94~0.97	4.0~4.2	86	20	IV	良好
34	0.95~0.96	3.8	86	20	IV	良好
35	0.95~1.0	4.0~4.2	85.5	20	IV	良好

メッキ時間は片面のメッキ時間である。同一欄に時間数が二つあるのは面により時間の異なるものである。メッキ状態の判定は肉眼によるものである。

白金メッキチタン極の試験

(A) 定電流電解による電圧等の変化

作成した白金メッキチタン電極の中でメッキ状態が肉眼で見ても良好なものについてのみ試験した。250ml 広口びんを電解槽とし 35°C でほぼ飽和した食塩 (1級) 水の無隔膜電解を行った。陰極としては白金板 1 枚を用いた。陽極としては被試験白金メッキチタン板を用いたのだが比較のため白金板及びメッキをしないチタン板をも用いた。電解中 15分ごとに電圧を測った。白金メッキチタン電極のメッキのない部分はパラフィンで保護した。電解液の温度が通電により上昇するので電解槽外部から水で冷却して大体 35°C に保った。陽極 (液に接する部分) 寸法 2.5cm × 4cm, 陰極寸法 2.5cm × 5cm, 電極間隔約 27mm, 電流 1 A (電源は整流器で、その電圧及び摺動抵抗の調節で電流を一

定に保つ), 電解時間2h. 結果を表3に示す。(Tiにおいては電流を1Aに保ち得なかった).

表 3

試料 番号	経 過 時 間 (min)								
	0	15	30	45	60	75	90	105	120
1	2.9 v	3.0 v	3.0 v	3.1 v	3.3 v	3.3 v	3.3 v	3.35 v	3.4 v
3	4.1	4.8	6.2	6.6	6.8	7.05	7.3	7.85	8.3
12	4.25	6.4	6.95	7.2	7.65	7.8	8.0	8.35	8.8
20	2.95	3.5	3.6	3.65	3.65	3.65	3.65	3.65	3.65
21	3.45	3.6	3.6	3.65	3.6	3.6	3.6	3.6	3.6
22	3.0	3.5	3.55	3.55	3.55	3.55	3.5	3.5	3.45
23	3.5	3.65	3.7	3.75	3.75	3.75	3.75	3.75	3.75
24	3.3	3.55	3.55	3.6	3.6	3.55	3.55	3.55	3.55
25	3.35	3.67	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7
26	3.35	3.6	3.6	3.65	3.65	3.65	3.6	3.6	3.6
27	3.75	4.4	5.4	5.8	6.2	6.35	6.65	7.3	7.9
28	3.35	3.65	3.65	3.65	3.6	3.6	3.6	3.55	3.55
29	3.15	3.5	3.65	3.65	3.65	3.6	3.6	3.6	3.55
30	3.6	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8
31	3.6	3.85	3.85	3.8	3.85	3.85	3.85	3.85	3.85
32	3.5	3.8	3.8	3.75	3.7	3.7	3.7	3.65	3.65
33	3.6	3.8	3.85	3.9	3.9	3.9	3.95	4.0	4.0
34	3.6	3.75	3.75	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7	3.7
35	3.7	3.85	4.0	4.35	5.9	6.0	6.2	6.45	6.6
Ti	8		17.5 (0.16A)		18.0 (0.13A)		16.7 (0.18A)		19.4 (0.03A)
Pt	2.9	3.0	3.15	3.25	3.3	3.3	3.35	3.35	3.35

番号3, 12, 27, 35は金色に変色。チタンは灰色に変色。その他は外観上変化がなかった。

(B) 長期に渡る食塩水电解結果

番号1の白金メッキチタン板電極を用いて長期間食塩水电解を試みた。(A)と同様の装置で, 局法の食塩をほぼ飽和した食塩水の無隔膜電解を約1年1ヶ月に渡って行った。

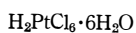
電流1A程度, 温度は低い時は12°C, 高い時は40°Cの程度, 7~8日毎に液を新しい食塩水(液量は約250ml)と交換しつつ昼夜連続で電解した。約1年1ヶ月の後も少くとも著しい変化は認められなかった。

総 括

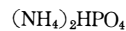
チタン板に白金メッキをし, これを陽極として食塩水の電解を行ったがその大要は次の如くである。

メッキ浴は従来知られているありふれたもの4種類を試みた。そしてメッキの結果が肉眼で見ても良好なものを取り上げて, これらを陽極として食塩水を定電流で2h電解して電圧及び外観の変化を観察した。

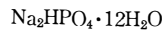
良好な結果は



4g/ℓ



20g/ℓ



100g/ℓ

なる組成の浴で, 電流密度 4A/dm² 弱の程度, 温度 82~86°C程度, メッキ時間 20~30sec 程度で得られた。(上記浴に僅かのSucroseを加えた浴もほぼ同様な条件で比較的良好な結果を与えたが, Sucroseにより別段改善されるところなく, むしろ加えない方がいくらかよいように見えるくらいであった。)

2hの試験を行った極板の中, 最良の結果の得られたものを用いて約1年1ヶ月にわたって連続して室温附近で食塩水の無隔膜電解を行った(時々電解液を新しい飽和食塩水と交換しながら電解を継続する)が少くとも著しい変化は認められなかった。

終りにのぞみチタン板を下さった日本曹達株式会社
に厚く感謝する。

(本研究の実験の大部分は鈴木隆の卒業研究として昭和37年度に行われたものである。なお本稿執筆中塩化ジニトロ白金酸塩浴を用いるTi板の白金メッキに関する詳細の発表があった。⁵⁾

文 献

1) European Edition of Machinery Lloyd, March 7, NO. 5 A, P.51 (1959); ソーダと塩素, 11, 114 (1960); 小川, ソーダと塩素, 12, 394 (1961); 渡辺, ソーダと塩素, 13, 465 (1962); 宇都宮, 電化, 30, 459 (1962); J. E. Currey その他, Electrochem. Technology, 1, 56 (1963).

2) 鍍金技術便覧編集委員会編鍍金技術便覧 2版 P.365 (1961)

日刊工業新聞社

3) K. Schumpelt, Trans. Electrochem. Soc., 80, 489 (1941); 鍍金技術便覧 P.198等

4) W. Blum & G. B. Hogboom, Principles of Electroplating P.384 (1949) McGraw Hill.

5) 松野及び尾上, 電化, 32, 747 (1964)

(昭和39.10.30受付)

無水塩化アルミニウム系触媒に対する他物質添加の 影響の研究 (第7報)[※]

α -ブromoまたはブチルナフタレンの異性化反応およびシクロヘキセンまたはドデセンの重合反応の触媒としての無水五塩化タンタルに対する他物質添加の影響

浅 岡 忠 知 ・ 作 道 栄 一
松 井 竜 三 ・ 鷲 北 憲 次

Effects of Various Substance on the Anhydrous Aluminum Chloride or Allied Catalyst:-VII.

Effects of various Metals and Inorganic Salts on the Anhydrous Tantalum Pentachloride for the Isomerization of α -Bromo Naphthalene or Butyl Naphthalene to β -compounds and the Polymerization of Cyclohexene or Dodecene.

Tadatomo ASAOKA Eiiti TUKURIMITI
Ryuzo MATUI Kenzi WASIKITA

In the preceding paper it was shown that considerably available results had been obtained by the addition of many sorts of metals or inorganic salts to the $AlCl_3$ or $FeCl_3$ as the catalyst for the reactions, such as the ketone synthesis, the polymerization of olefins etc. Now the similar studies on the reactions which take up on the head are carried out. The results obtained are given in following summaries.

- (1) Effects of 11 sorts of metals and 7 sorts of inorganic salts are studied for the isomerization of α -bromonaphthalene or butylnaphthalene to β -compounds and the polymerization of cyclohexene or dodecene with $TaCl_5$.
- (2) Many sorts of metals and inorganic salts gave the positive effects.
- (3) In the case of the isomerization of butylnaphthalene to β -derivative, the order of effect became just reverse to that for the disproportionation of butylnaphthalene with $AlCl_3$.
- (4) The difference between the order of effects obtained for the isomerization of α -bromonaphthalene to β -compound with $TaCl_5$ and that for the same reaction with $AlCl_3$ and $FeCl_3$ in the previous reports were checked.
- (5) The optimum quantity in respective substance required to enhance the polymerization of olefins with $TaCl_5$ was nearly equal to that for the other reactions in the preceding reports.

1. 緒 言

無水塩化アルミニウム系触媒に金属類または無機塩類などの他物質を添加して種々の反応を行なった際の効果に関する研究については、すでに報告してきてい

¹⁻⁶⁾る。本報は無水五塩化タンタルを触媒とした際の添加物の効果を掲題の反応について検討したものである。

2. 試料および実験方法

- (1) 試料 無水五塩化タンタルは純白粉状の準

化学用品を使用。α-プロモナフタレン、β-チルナフタレンおよびドデセンは既報と同様な方法^{4,6,2)}で合成したものであり、シクロヘキセンは市販一級のシクロヘキ

	MW	n_D^{20}	d_4^{20}
プロモナフタレン	207	1,6580	1,465
β-チルナフタレン	185	1,5822	0,984
ドデセン	173	1,4348	0,765
シクロヘキセン	76	1,4468	0,813

異性化反応の際に溶媒として使用したCS₂は市販一級品 (n_D^{20} 1.6284, d_4^{20} 1.270~1.272) をそのままもちいた。また基準物質として、α-プロモナフタレンは市販一級品を、β-プロモナフタレンは市販特級品を使用した。

α-βチルナフタレンはCS₂ 400g にナフタレン 72g を溶解したのち、AlCl₃ 62g を3回に分けて加え、その間塩化βチル50g を滴下して反応させ、α-βチルナフタレンを主体とした反応生成物をさらに Picrate にしたのち、5回再結晶法でα体を精製分離し、それをClemensen環元によってα-βチルナフタレンを製した。β-βチルナフタレンはα-βチルナフタレンをAlCl₃で異性化したものをpicrateにしたのち、4回再結晶を行なって精製分離し、いずれもIRによって検定した結果基準物質とした。

金属類は表-1に掲げる11種類でいずれも市販化学用品を使用した。

表-1 使用金属の概要

種類	状態	粒度	種類	状態	粒度
Al	粒状	40m下	Sn	微粉	—
Mg	〃	50m下	Mo	〃	—
Fe	細粉	—	Cu	〃	—
Pb	微粉	—	Ni	〃	—
W	〃	—	Cr	〃	—
Sb	〃	—			

無機塩類はBa(NO₃)₂, Na₂SO₄, MgSO₄, CaCl₂, Na₂CO₃, CaCO₃, NaClの7種類でいずれも市販一級品粉状または粒状のものを使用。

(II) 実験方法 実験条件は表-2に示す如くである。

実験操作は内容約200mlの硬質ガラス製の三つ口フラスコに流動パラフィン封付のかきまぜ棒、温度計、ガス排出口にシリカゲルを充填した吸湿管を取付けたものを反応容器とし、これに使用原料を入れておき、つぎに所定温度に保って無機塩類または金属類などの

サノール 500g に濃硫酸約15mlを加え、反応温度130~140°Cで脱水反応をさせたものである。それぞれの試料の物理的性質は次の如くである。

	b.P°c	m.P°c	Picrate°c
	140~143/13mm	3.9±1.0	—
	120~125/1~3mm	—	81.0
	95~125/10mm	—	—
	82~84	—	—

表-2 実験条件

反応の種類 試料	異性化反応		重合反応	
	プロモナフタレン	β-チルナフタレン	シクロヘキセン	ドデセン
反応温度 °C	29.5 ~305	29.5 ~30.5	9.5~ 10.5	9.5 ~10.5
反応時間 hr	3	3	5	5
試料使用量 g	20.0	20.0	20.0	20.0
溶媒使用量 g	60.0	60.0	—	—
触媒使用量 g	4.33	4.37	2.69	2.69
添加物 モル/AlCl ₃ モル	0.5, 2.0	0.5, 2.0	0.5, 1.0 1.5	0.5, 1.0

添加物を加えたのち、速やかにTaCl₅を秤量分取して添加し、約360rpmのかきまぜの下で所定時間反応を進行させる。反応終了後反応生成物を常法によって分離精製後、異性化反応では減圧蒸留によってβチルナフタレン(105~110°C/2~3mm)およびプロモナフタレン(107~112°C/2~3mm)の留分を集め、また重合反応では十分に水分を除去してのちそれぞれの生成物について添加物効果を調べた。添加物効果の測定の尺度に関しては、異性化反応のうちプロモナフタレンではα-, β-混合体の融点曲線を標準としIR定量分析の結果を副とした。βチルナフタレンではIR定量分析を主体とした。IR定量分析に用いたセルはKRS-5 0.1mm厚、溶媒はCS₂、Key Bandは前報⁶⁾と同様の吸収波数を用い、RatioMethodによった。重合反応では平均分子量を尺度の主体とした。その他両反応において、屈折率などを測定して参考とした。

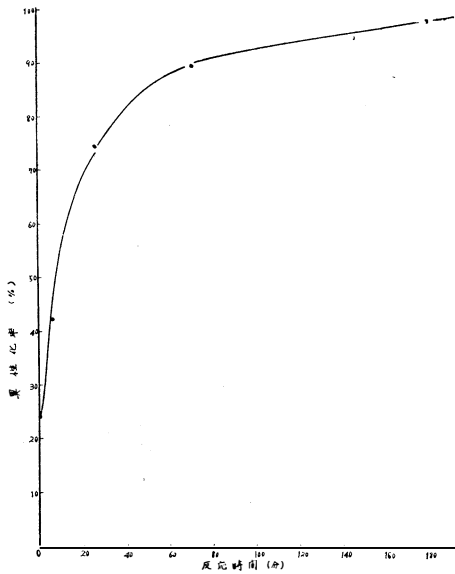
3. 実験結果および考察

(I) 実験結果 I 異性化反応

添加物無添加の際のβチルナフタレンおよびプロモナフタレンの異性化率の経時変化はそれぞれ図-1, 2に示す如くである。

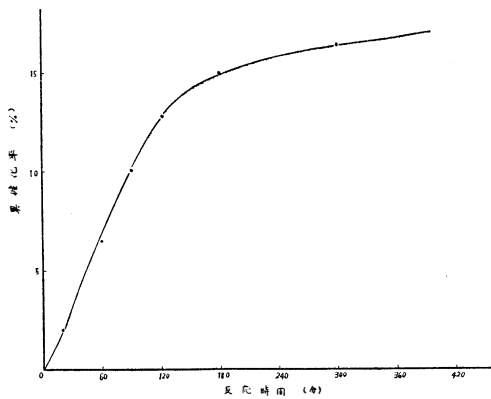
添加物添加の効果に関しては、β収率の大きさの順に整理すればそれぞれ表-3, 4に示す如くなる。

図-1 プチルナフタレンの場合



α -プチルナフタレン 20.0g・TaCl₅4.37g・温度30±0.5°C
・CS₂・60.0g

図-2 プロモナフタレンの場合



α -プロモナフタレン20.0g・TaCl₅4.33g・温度30±0.5°C
・CS₂・60.0g

表-3 プチルナフタレンの場合

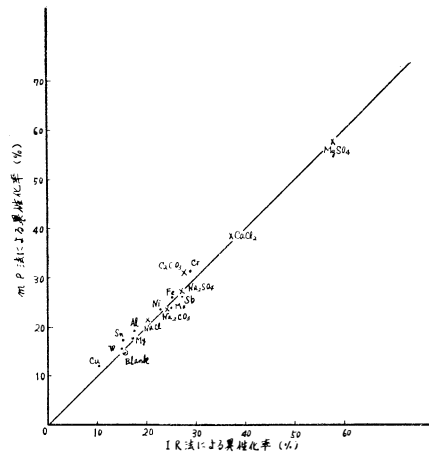
整理番号	添加物	本 留		β -収率 %	MW
		収量 g	混合率 % β %		
1	W	14.8	95	70	
2	Cu	14.7	95	69	
3	Sn	14.3	96	68	
4	Sb	13.4	97	65	
5	NaCl	13.7	93	64	
6	Fe	13.5	95	64	
7	Al	13.5	94	64	188
8	Blank	13.0	97	63	183

9	Cr	13.7	92	63	
10	Na ₂ CO ₃	13.1	95	62	
11	Ni	12.8	93	60	
12	MgSO ₄	12.3	93	57	181
13	CaCl ₂	11.6	97	56	
14	Mo	10.8	96	62	
15	Ba(NO ₃) ₂	10.9	92	50	
16	Na ₂ SO ₄	10.6	94	50	
17	Pb	10.3	92	48	
18	CaCO ₃	7.7	95	37	

表-4 プロモナフタレンの場合

整理番号	添加物	本 留			IR測定結果 β %	M W
		収量 g	混合率 % β %	m.P.°C		
1	MgSO ₄	12.7	58	24.4	58	
2	CaCl ₂	11.8	39	5.4	37	214
3	Cr	12.8	31	-6.0	29	
4	Sb	12.7	27	-9.0	27	207
5	CaCO ₃	12.3	31	-6.2	28	
6	Na ₂ SO ₄	12.3	27	-9.5	27	
7	Mo	12.8	24	-6.4	25	
8	Na ₂ CO ₃	12.8	24	-6.5	24	208
9	Fe	12.2	26	-8.4	25	
10	Ni	12.6	23	-6.2	23	
11	NaCl	11.5	21	-5.1	20	209
12	Mg	11.9	18	-3.0	17	
13	Al	11.8	19	-4.0	18	
14	W	13.4	15	-2.0	15	201
15	Sn	11.9	17	-2.8	15	
16	Blank	11.5	15	-1.5	15	208
17	Cu	11.3	10	-0.5	10	

図-3 プロモナフタレンの異性化率の測定の際のmP法とIR法の比較



プロモナフタレンの α -、 β -混合物の mP と IR による分析結果との比較については、 β -混合率が30%附近の-3%のくいちがいを除いて、おおむね -1~2%以内の範囲であり、総てを平均すると約 -0.8% となり一般的に異性化率が低い結果を得た。各添加物の結果を図-3 に示す。

実験結果Ⅱ 重合反応

シクロヘキセンおよびドデセンの重合の際の添加物効果の結果を平均分子量の順に整理するとそれぞれ表-5、6に示す如くである。

表-5 シクロヘキセンの場合

整理番号	添加物		反応生成物			平均重合度
	種類	※使用量	生成量 g	n_D^{20}	平均分子量	
1	Cu	0.5	14.6	1.4613	105	1.28
		1.0	14.2	1.4619	98	1.19
2	Cr	0.5	12.7	1.4670	103	1.25
		1.0	13.5	1.4639	99	1.21
3	Na ₂ SO ₄	1.0	12.2	1.4662	101	1.23
		0.5	14.1	1.4620	96	1.17
4	Pb	0.5	12.6	1.4646	100	1.22
5	Al	1.0	14.6	1.4689	100	1.22
		0.5	15.5	1.4752	97	1.18
		1.5	15.4	1.4990	96	1.17
6	Sb	0.5	15.2	1.4661	100	1.21
		1.0	15.4	1.4588	92	1.12
7	Mo	0.5	15.2	1.4624	98	1.19
8	CaCO ₃	1.0	8.5	1.4760	98	1.19
		1.5	13.5	1.4655	94	1.18
		0.5	14.6	1.4616	93	1.14
9	MgSO ₄	1.0	14.7	1.4690	98	1.19
		0.5	16.0	1.4620	94	1.14
10	Fe	0.5	12.2	1.4753	97	1.19
		1.0	15.6	1.4595	95	1.16
11	Sn	0.5	12.7	1.4613	96	1.17
		1.0	15.0	1.4619	95	1.16
12	W	0.5	14.6	1.4607	95	1.16
		1.0	14.1	1.4643	95	1.16
13	Ni	1.0	14.8	1.4629	95	1.15
		0.5	15.8	1.4588	92	1.12
14	Blank	—	13.2	1.4720	93	1.14

※ 触媒に対するモル比

表-6 ドデセンの場合

整理番号	添加物		反応生成物			平均重合度
	種類	※使用量	生成量 g	n_D^{20}	平均分子量	
1	Sb	0.5	15.2	1.4533	297	1.77
		1.0	14.4	1.4529	286	1.70
2	Al	0.5	18.2	1.4521	291	1.73
		1.0	18.9	1.4407	203	1.21
3	W	0.5	14.7	1.4536	288	1.71
		1.0	13.2	1.4528	277	1.65
4	Cu	0.5	15.8	1.4520	287	1.71
		1.0	15.1	1.4524	282	1.68
5	MgSO ₄	1.0	16.8	1.4510	285	1.68
		0.5	15.0	1.4527	269	1.60
6	NaCl	1.0	16.1	1.4514	284	1.69
		0.5	16.0	1.4500	265	1.58
7	Fe	0.5	17.3	1.4510	281	1.67
		1.0	19.0	1.4424	207	1.23
8	Sn	0.5	16.2	1.4535	276	1.64
		1.0	15.4	1.4507	255	1.52
9	Ni	0.5	15.3	1.4502	266	1.58
		1.0	16.0	1.4352	182	1.08
10	Blank	—	16.9	1.4405	203	1.21

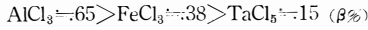
※ 触媒に対するモル比

(Ⅱ) 実験結果の考察 I : 異性化反応

プチルナフタレンの異性化速度はプロモナフタレンにくらべて相当早く、反応を開始後約 60min 付近ですでに90%進み 180min では α -、 β -の混合割合が平衡に達している。したがって添加物の異性化反応における効果は余り顕著ではないが β -収率を基準とした場合には表-3にて示される如く全体を通じて約半数の添加物が正効果を示している。それらのうち金属類については W, Cu, Fe, Al など使用金属の半数以上のものに正効果があり、塩類については7種類のうちNaClだけが正効果を示している。

プロモナフタレンについては反応時間が速度曲線の変向点附近にあり、添加物の影響も比較的顕著であって、その種類によって異性比率は10~60%の範囲におよんでいる。この α -、 β -平衡混合割合は 図-2 よりは定かではないが既報の AlCl₃ による異性化の際の結果や表-4におけるMgSO₄の異性化率および類似物質である α -クロロナフタレンの AlCl₃ による異性化の際の結果などを総合して大体40:60~30:70の点にあるも

のと推察される。添加物の効果を見ると、ほとんどのものが正効果を示し、負効果を示すのは Cu だけとなる。この結果は基準として用いた触媒の異性化能力に起因するものと考えられる。AlCl₃, FeCl₃ および TaCl₅ の異性化能力を比較すれば、同条件下では次の如くなる。



AlCl₃ は単独ですでに α -, β -混合割合が平衡に達している。また FeCl₃ を用いた場合の添加効果は35~40%程度の範囲内にある結果を得ている事より、TaCl₅ を基準とした際の添加効果は三者中最も顕著である。

いまブチルナフタレンおよびプロモナフタレンの各添加物の添加効果を β 収率の大なるものより順次纏めると表-7 の如くなる。

表-7 異性化反応の場合の添加効果

A ブチルナフタレンの場合

W > Cu > Sn > Sb > Fe > NaCl > Al > Blank > Cr > Na₂CO₃ > Ni > MgSO₄ > CaCl₂ > Mo > Ba(NO₃)₂ > Na₂SO₄ > Pb > CaCO₃

B プロモナフタレンの場合

MgSO₄ > CaCl₂ > Cr > Sb = CaCO₃ > Na₂SO₄ > Mo > Na₂CO₃ > Fe > Ni > NaCl > Mg > Al > W > Sn > Blank > Cu.

これらの結果と既報の結果とくらべると、まずブチルナフタレンについては、前報の移換反応の際の添加物効果の逆と良く一致しており、添加物の異性化反応に対する正効果の促進能力に関する推察を支持しているものと考えられる。またプロモナフタレンの場合には AlCl₃ の際の結果とくいちがいを見せているが、FeCl₃ の際の結果と比較すると TaCl₅ の際の MgSO₄ など 1, 2 例を除いてその順位は大局的に類似している。これは同一触媒による異種反応の際の添加物効果に類似性のある点が見られるところより、本質的には基準としての触媒の異性化能力の相違にもとづくものではあるが、主として反応停止点が α -, β -異性化反応の平衡点以前の種々の段階であるためであると考えれば説明できる。がこの点に関しては未検討である。

実験結果の考察 II : 重合反応

添加効果はシクロヘキセンおよびドデセンともほとんどの添加物について正効果を示しており、負効果を示す添加物はシクロヘキセンの場合には Sb の 0.1 モル, CaCO₃ および Ni の 0.5モル量の三例であり、ドデセンでは Ni の 1.0モル量の一例だけである。

添加量による影響は次の如く図-4, 5 にて示される。

図-4 シクロヘキセンの場合の添加物量と平均重合度

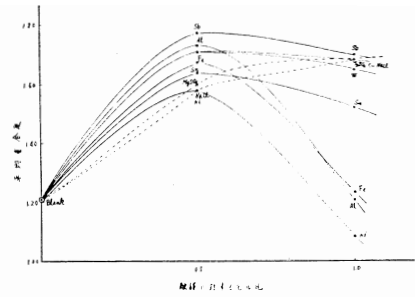
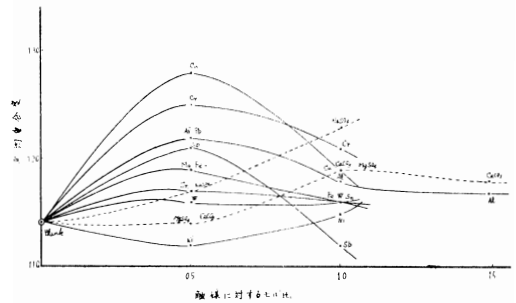


図-5 ドデセンの場合の添加物量と平均重合度



上図より、この実験条件の範囲内では、金属類についてはシクロヘキセンの場合の Ni を除いていずれも 0.5 モル量のところに極大値があり、添加量がそれ以上増加すると平均重合度が減少している。また塩類では添加量が増加するに伴って平均重合度は増大しているがシクロヘキセンの場合における CaCO₃ の傾向やドデシルベンゼンの移換反応⁵⁾における塩類の添加量の影響より、極大値はおおむね 1.0 附近から 2.0 モル量の範囲にあるものと推定される。これらの添加量の目的反応に対する効果の傾向は既報のいずれの結果とも良く一致しており現在までに行なってきた実験条件の範囲内では触媒および添加物たる金属類または塩類の種類に関係が少なく、Optimumの量が一定であると云う事は興味がある。

シクロヘキセンおよびドデセンの各添加物の添加効果を平均重合度によって順次纏めると表-8 の如くなる。

表-8 重合反応の場合の添加効果

A シクロヘキセンの場合

Cu(0.5) > Cr(0.5) > Na₂SO₄(1.0) > Pb(0.5) > Al(1.0) > Sb(0.5) > Cr(1.0) > Mo(0.5) > Cu(1.0) > CaCO₃(1.0) > MgSO₄(1.0) > Fe(0.5) > Al(0.5) > Al(1.5) > Na₂SO₄(0.5) > Sn(0.5) > Sn(1.0) > W(0.5) > W(1.0) > Ni(1.0) > CaCO₃(1.5) >

MgSO₄(0.5) > Blank > CaCO₃(0.5) > Sb(1.0) > Ni(0.5)

B ドデセンの場合

Sb(0.5) > Al(0.5) > W(0.5) > Cu(0.5) > Sb(1.0) > MgSO₄(1.0) > NaCl(1.0) > Cu(1.0) > Fe(0.5) > W(1.0) > Su(0.5) > MgSO₄(0.5) > Ni(0.5) > NaCl(0.5) > Su(1.0) > Fe(1.0) > Al(1.0) > Blank > Ni(1.0)

これらを既報の結果と比べると AlCl₃, FeCl₃ を触媒とした際のいずれとも全般的な一致は見られない。また平均重合度と屈折率との関係も規則性がなく、特にシクロヘキセンの場合にはそれが著しいという結果を得ている。この事はオレフィンの重合反応の添加物の効果において主反応の他に異性化、水素添加などの副反応が大きな影響を与えている事が考えられる。

以上これら各種の添加物を加えた場合の効果の原因については前報までの推察と同様、反応物質—塩化金属—金属の三元錯合体がその主体となっているものと考えられる。

4. 総 括

(I) α-プロモ, またはプチルナフタレンの異性化反応およびシクロヘキセンまたはドデセンの重合反

応について TaCl₅ 触媒に11種類の金属および7種類の無機塩類を添加した場合の効果について調べた。

(II) 各種添加物の効果の概括は表—3, 4, 5 および6に示され正効果の添加物が相当数あった。

(III) α-プロモナフタレンの異性化の際の結果と前報の AlCl₃, FeCl₃ を触媒とした際の結果との相違について検討した。

(IV) プチルナフタレンの場合の添加物と移換反応の際の効果との順位はちょうど逆であった。

(V) 重合反応において各種添加物の TaCl₅ に対するモル比を検討した結果添加物の最適値については既報の結果と良く一致している。

文 献

※日本化学会第17年会(昭和39年3月)に発表

- 1) 浅岡・安川・宮越・夏見 : 本誌 10, 41(1959)
- 2) 浅岡・安川・上田・西・野崎 : 〃11, 60(1960)
- 3) 浅岡・安川・中野・山田・池内 : 〃12, (1961)
- 4) 浅岡・安川・松井・横道・作道 : 〃13, 85(1962)
- 5) 浅岡・作道・島田・渡辺 : 〃14, 67(1963)
- 6) 浅岡・作道・西田・長谷川 : 〃15, 46(1964)
- 7) 小池・大川 : 日化 76, 121(1955)

(昭和39, 10, 30受付)

ハロゲン化炭化水素と金属類との反応性の研究(第3報)[※]

アルミニウム粒と塩化ベンジルとの反応のメルカプタン類, アルコール類, フェノール類, アミン類などの添加による阻害あるいは促進作用

浅岡 忠知・作道 栄一
常本 大英・長瀬 汎

Studies on the Reactivity of Some Halogenohydrocarbons for Various Metals (III)
Retarding or Promoting Action of Various Mercaptans, Alcohols, Phenols and Amines on the Reaction between Aluminum Particles and Benzyl Chloride

Tadatomo ASAOKA Eiiti TUKURIMITI
Daiei TUNEMOTO Hiroshi NAGASE

In the previous papers it has been believed that the reaction between various metals and benzyl halides or alkyl chlorides is ionic considering the relation between the induction period with each metal and their electro-solution voltage. Now inhibiting or promoting power of some reagent for the reaction between aluminum particles and benzyl chloride is studied and checked also their solvent effects. The result obtained is as follows:

- (1) 4 sorts of mercaptans retarded this reaction whereas many alcohols and phenols promoted them, and further this promoting action is increased in accordance with lowering the reaction temperature and extremely enhanced by optimum quantity of these reagents at 70°C.
- (2) For the 5 sorts of amines the order of inhibiting power was benzyl- > β -naphthyl- > α -naphthyl- > aniline > lauryl-. This resembled with the orders of inhibiting power of alcohols and mercaptans for the reaction between aluminum particles and carbontetrachloride as benzyl- > phenyl- > lauryl-.
- (3) The addition of ligroin showed the promoting effect over the considerable wide range in which the range of 1.0~10.5g was striking and the addition of nitrobenzene also showed the promoting effect over the range of 0.05~0.5g. This solvent effect was remarkable rather than resemble to that of the reaction between aluminum particles and carbontetrachloride, and this results would support our presumption for the presence of suitable range of electrolytic conductivity over which the system of catalytic reaction with metallic halide acts ionically.

1. 緒 言

第1報¹⁾はハロゲン化ベンジルと各種の金属との反応について、第2報²⁾は3種の塩化アルキルと各種の金属あるいは塩化金属との反応についての報告であって、これらにおいて反応の進行は金属の電溶圧と密接な関

連があることを認めて、これらの反応がイオン的であることを指摘し、さらに塩化ベンジルと銅、鉄、アルミニウムとの反応については無極性の溶媒であるリグロインの添加によって反応が緩和されあるいは促進されることを認めている。本報ではアルミニウム粒と塩化ベンジルとの反応について添加物の影響を広い意味

の溶媒効果の検討を含めて行ったものである。

2. 試料および実験方法

(I) 試料 塩化ベンジルは市販化学用品で分子量 124~126, n_D^{20} 1.5383~8, d_4^{20} 1.1004 で純品 (分子量 126.6, n_D^{20} 1.5415, d_4^{20} 1.1002) に近似であった。

アルミニウム粒は 30mesh 上を使用。リグロインは市販化学用品を硫酸で処理して精製し, 100~120°C 留分を採った。メルカプタン類はステアリル-, ラウリル-, ベンジル-およびフェニル-の 4 種を, アルコール類はステアリル-, ラウリル-, Sec-ブチル-, 2-メチルシクロヘキシル-, シクロヘキシル-およびベンジルの 6 種を, フェノール類はヒドロキノン, レゾルシン, O-ヒドロオキシジフェニル, p-ヒドロオキシフェニル, α -ナフトールおよびフェノールの 6 種を, そしてアミンなどはベンジル-, β -ナフチル-, α -ナフチル-およびラウリル-の各アミン, アニリン, ニトロベンゼンを使用した, これらの試薬は全部市販の化学用品であった。

(II) 実験方法 反応管として径 27mm ϕ ×高さ 70~100mm の硬質ガラス製円筒管を使用し, この中に 7.0g (0.055mol) の塩化ベンジルと 1.0g のアルミニウム粒および 1.0g (または適量) の添加物を採り, その上部へポンベよりの窒素を乾燥剤を経由して流速 250~300ml/min で通しながら油浴 などの中で可及的定温に保ってそれぞれの温度にて反応させて発生する塩化水素を還流冷却器を経てから吸収ビンに至らせる。ここにはメチルレッドを加えた純水を入れておき, つぎつぎと N-NaOH を加えて行って, 反応開始時間ならびに一定量反応の時間を順次測定して行った。

3. 実験結果および考察

(I) 実験結果 まずメルカプタン類, アルコール類およびフェノール類添加の場合についてえられた結果のうちから各 1.0g 添加の際の各温度において 36% 反応するに要する時間を示すと表-1 になる。(これは各添加物について各温度においてつぎの表-2 のような測定がされていて, それらから塩化水素発生量 0.02 mol すなわち 36% 反応の時間を抜粋したものである。)

表-1 メルカプタン類, アルコール類およびフェノール類の各 1.0g を添加の際の各温度において 36% 反応するに要する時間

反応温度	70°C	80°C	90°C	100°C	110°C
添加物	min	min	min	min	min
0	123	52	16	6	2

メルカプタン類	ステアリル-	—	195	110	45	11
	ラウリル-	—	—	56	31	25
	ベンジル-	224	128	66	52	27
	フェニル-	49	36	32	17	6
アルコール類	ステアリル-	—	260	56	23	10
	ラウリル-	193	48	24	20	4
	ブチル-	97	70	62	51	52
	メチルシクロヘキシル-	—	—	—	—	136
	シクロヘキシル-	43	36	45	45	40
	ベンジル-	97	47	33	20	25
フェノール類	ヒドロキノン	273	72	55	37	38
	レゾルシン	134	28	24	19	12
	O-ヒドロオキシジフェニル	66	12	5	1.5	0
	p- "	51	20	9	0	0
	α -ナフトール	32	19	9	1	0
	フェノール	17	13	8	3	2

この表-1 よりメルカプタン類について図-1 が, アルコール類とフェノール類について図-2 が得られた。

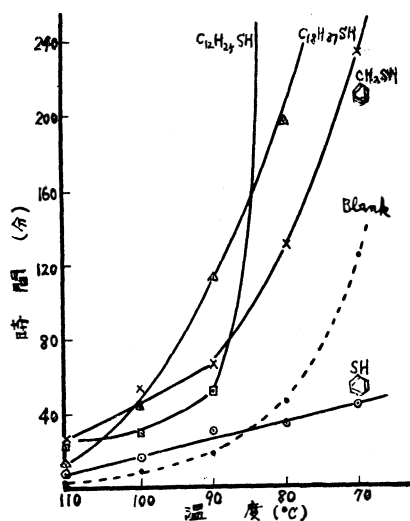


図-1 36% 反応の時間と温度との関係 [添加物メルカプタン類(1.0g)]

阻害効果と添加量との関係は代表 4 種について 100°C でえられた結果は表-2 に示され, そのうち 0.02 mol 反応の場合をプロットしたのが図-3 である。促

進効果と添加量との関係は代表6種について70°Cでえられた結果は表-3で示され、同じ様にして図-4がえられた。

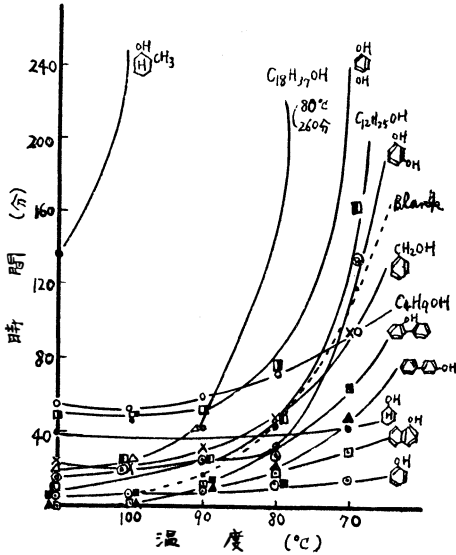


図-2 36%反応の時間と温度との関係 [添加物アルコール類及びフェノール類(1.0g)]

表-2 反応速度に対する添加物の量の影響 I [阻害性の代表4種について、反応温度100°C]

添加物の種類	添加量 (g)	反応開始時間 (min)	塩化水素発生量 (mol)				
			0.01	0.02	0.03	0.04	0.05
0	0	—	min 6	min 6	min 7	min 9	—
ラウリルメルカプタン	1	0	26	31	40	—	—
	2	7	47	60	90	—	—
	3	15	84	100	235	—	—
ラウリルアルコール	1	10	19	20	22	24	—
	3	22	29	33	40	299	—
	5	22	32	57	282	—	—
	7	26	47	148	—	—	—
ステアリルアルコール	1	7	20	23	32	108	—
	3	14	34	38	45	190	—
	5	22	41	52	85	—	—
	7	20	42	67	231	—	—
フェノール	1	—	1	3	3	4	5
	3	—	5	8	10	11	12
	5	—	14	15	15	16	17
	7	—	29	30	31	32	—
フェノール	10	—	35	40	41	42	43

表-3 反応速度に対する添加物の量の影響 II [促進性の6種について、反応温度70°C]

添加物の種類	添加量 (g)	反応開始時間 (min)	塩化水素発生量 (mol)					
			0.01	0.02	0.03	0.04	0.05	
o-ヒドロオキシジフェニル	0.5	6	min 108	min 113	min 118	min 121	—	
	1.0	10	64	66	70	75	—	
	3.0	5	10	10	10	12	—	
	5.0	3	4	5	6	7	—	
	10.0	2	3	5	6	6	—	
フェノール	0.1	5	82	86	—	—	—	
	0.8	3	19	20	21	23	31	
	1.0	9	15	17	17	19	29	
	2.0	8	15	16	16	17	22	
	3.0	0	12	12	13	17	35	
	4.0	0	32	33	34	35	57	
	5.0	2	87	88	88	89	94	
8.2	0	152	154	154	155	158		
α-ナフトール	0.6	11	44	50	56	80	—	
	1.0	8	26	32	36	53	—	
	1.5	6	26	30	35	48	—	
	3.0	2	17	19	22	27	—	
	5.0	0	27	29	32	38	—	
7.0	—	72	77	87	—	—		
シクロヘキサノール	0.8	15	43	45	56	111	—	
	1.0	13	41	43	47	74	—	
	2.0	14	42	51	61	—	—	
	3.0	29	89	96	—	—	—	
p-ヒドロオキシジフェニル	0.5	50	89	91	93	95	—	
	1.0	10	49	51	52	55	—	
	3.0	27	44	47	49	56	—	
	5.0	24	50	53	55	62	98	
フェニルメルカプタン	0.3	20	87	100	141	—	—	
	0.6	27	43	49	60	—	—	
	1.0	9	40	49	—	—	—	
	1.7	34	44	52	—	—	—	
2.4	12	95	99	—	—	—		

つぎにアミン類その他を添加した場合についてえられた結果のうちから5種のアミンについて主要な点を拾い上げたのが表-4であって、36%反応の時間と温度の関係をそれぞれのアミンについてプロットすると図-5~9がえられる。

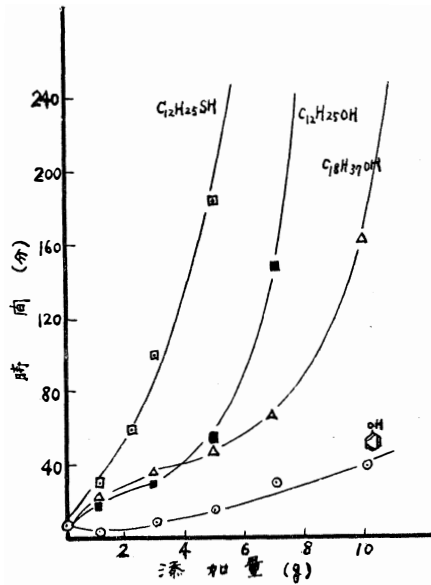


図-3 36%反応の時間とアルコール・メルカプタン類添加量との関係
[温度100°C]

表-4 36%反応の時間に対するアミン類の添加量の影響

添加物の種類	反応温度 (°C)	添加量 (g)		
		0.05	0.5	1.0
ベンジルアミン	100	25min	82min	163min
	110	11	69	130
	120	6	48	66
	130	2	29	43
β-ナフチルアミン	100	25	73	130
	110	6	56	100
	120	4	21	61
	130	—	9	27
α-ナフチルアミン	100	13	70	120
	110	5	48	88
	120	3	17	34
	130	—	3	25
ラウリルアミン	100	5	23	55
	110	3	23	50
	120	2	11	16
	130	—	2	6
アニリン	100	10	30	112
	110	7	13	73
	120	2	11	30
	130	1	3	4

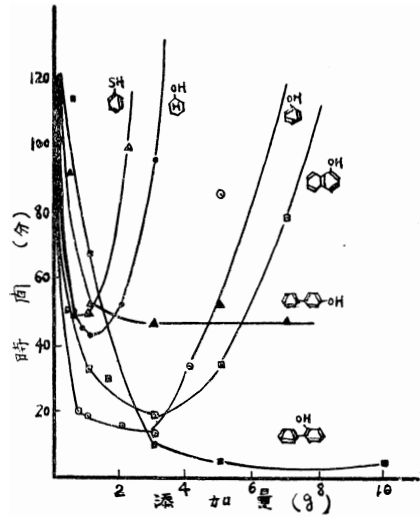


図-4 36%反応の時間とアルコール・フェノール類の添加量との関係
[温度70°C]

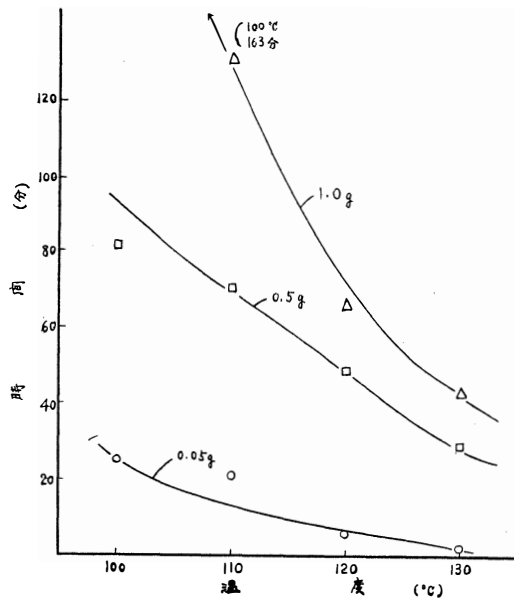


図-5 36%反応の時間と温度との関係
[添加物ベンジルアミン]

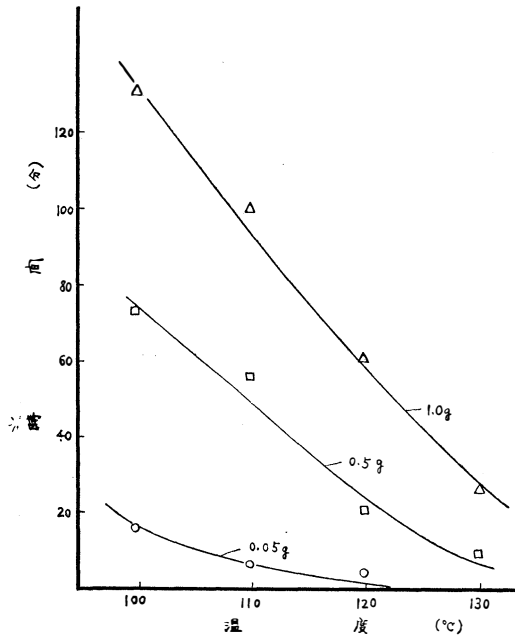


図-6 36%反応の時間と温度との関係
[添加物β-ナフチルアミン]

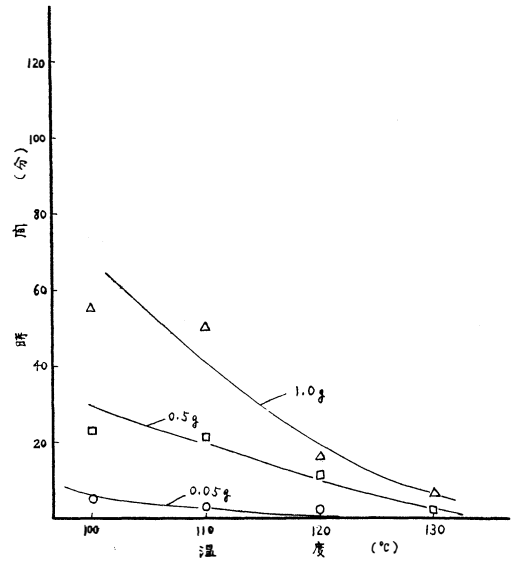


図-8 36%反応の時間と温度との関係
[添加物ラウリルアミン]

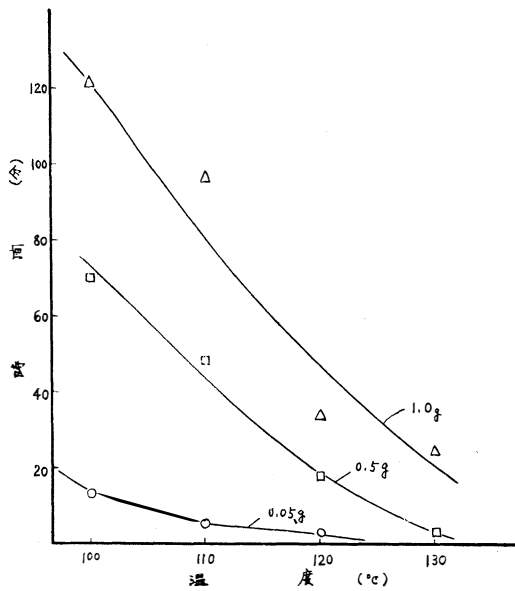


図-7 36%反応の時間と温度との関係
[添加物α-ナフチルアミン]

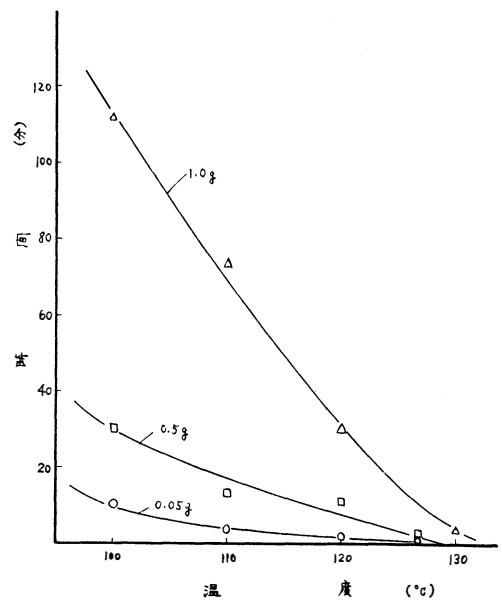
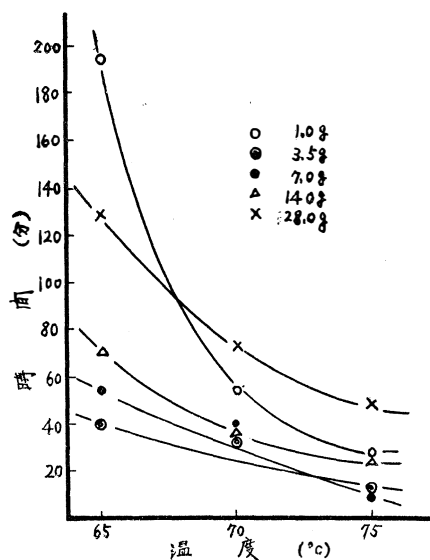


図-9 36%反応の時間と温度との関係
[添加物アニリン]

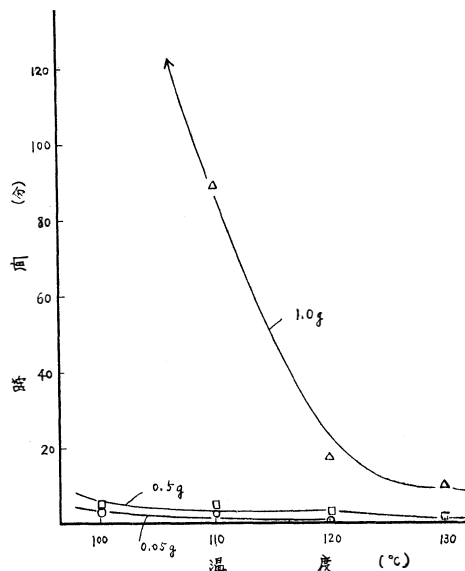
またニトロベンゼンあるいはリグロイン添加の場合についてえられた結果の抜粋として表—5と6がえられ、36%反応の時間と温度の関係は図—10と11で示される。

表—5 36%反応の時間に対するニトロベンゼンの添加量の影響

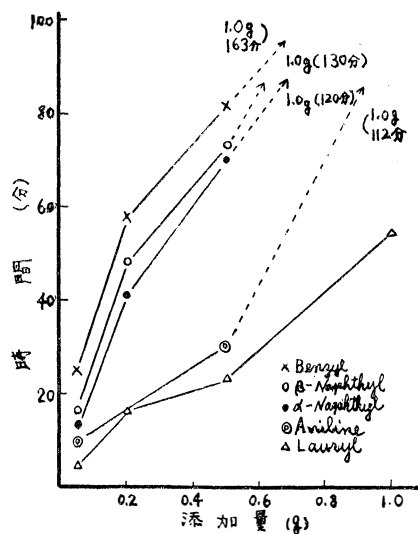
反応温度 (°C)	添 加 量 (g)				
	0.05	0.25	0.5	1.0	1.5
100	min	min	min	min	min
	2	0	5	183	—
110	3	1	4	89	—
120	0.5	—	3	18	76
130	0	—	1.5	10	61



図—11 36%反応の時間と温度との関係 [添加物リグロイン]



図—10 36%反応の時間と温度との関係 [添加物ニトロベンゼン]



図—12 36%反応の時間とアミン類添加量との関係 [温度100°C]

表—6 36%反応の時間に対するリグロインの添加量の影響

反応温度 (°C)	添 加 量 (g)									
	0	1	2	3.5	7	10.5	14	21	28	35
65	min	min	min	min	min	min	min	min	min	min
	—	196	65	40	53	49	71	86	130	166
70	150	53	51	32	37	31	36	30	72	130
75	31	26	25	11	10	36	25	28	48	77

さらに36%反応の時間と添加量との関係をまとめてみると、5種のアミン類についての比較が図-12と13で示され、アニリン、ニトロベンゼンおよびリグロインについての各温度の曲線の比較がそれぞれ図-14、15および16で示される。

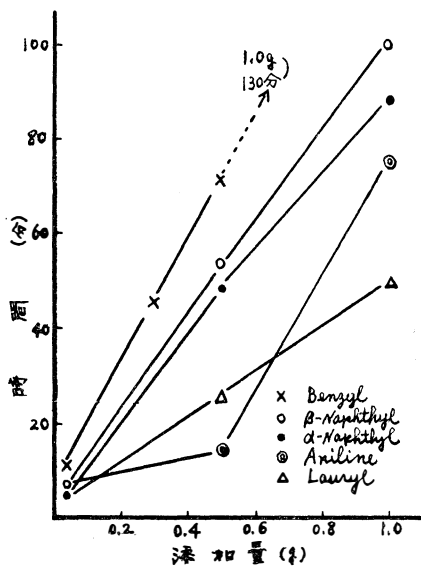


図-13 36%反応の時間とアミン類添加量との関係 [温度110°C]

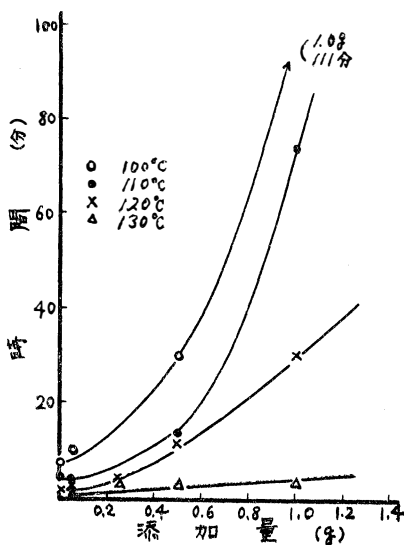


図-14 36%反応の時間とアニリン添加量との関係

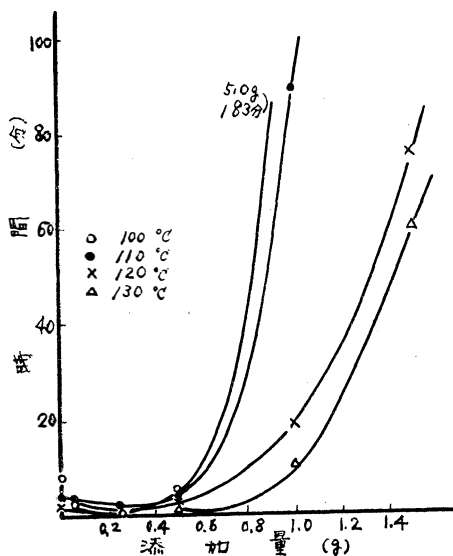


図-15 36%反応の時間とニトロベンゼン添加量との関係

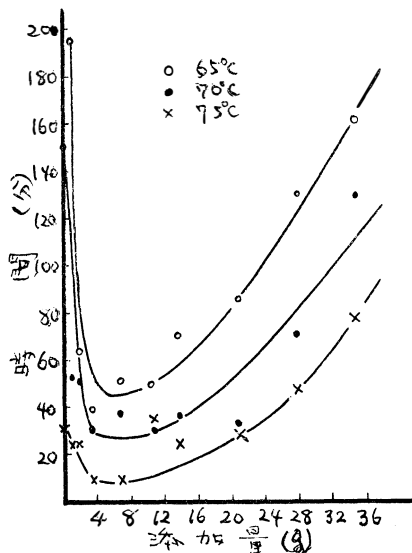


図-16 36%反応の時間とリグロイン添加量との関係

(II) 実験結果の考察

図-1よりメルカプタン類はほとんどが阻害作用を示し、ただ70~80°Cでフェニルメルカプタンだけが促進効果を示していることが判る。これに対してアルコール類やフェノール類は多くのものが促進効果を示

し、その促進効果は温度の低いほど大であることが図—2などより知られる。したがって阻害作用と添加量との関係は100°Cのものを、促進効果と添加量との関係は70°Cのものを選んで抽出して図—3および図—4として掲げたのである。図—4より促進効果は添加量の適量範囲においてあらわれ、その範囲の幅や最適量はそれぞれの添加物によって異なることが知られる。これは添加物の化学構造と関連する筈であるが、これを吟味するにはまだ実験結果が不十分である。

図—5～9より36%反応の時間と温度との関係曲線の添加量による比較は5種のアミン類について類似の様相を呈し、これらよりしてアミン類の阻害作用は温度の低い程その添加量の増加により著しく増加することが判った。図—10と11は36%反応の時間と温度との関係曲線の添加量による比較をそれぞれニトロベンゼン、リグロインについて示したものである。また図—12と13より5種のアミン類の阻害力の順位はベンジル> β -ナフチル> α -ナフチル>アニリン>ラウリルであることが知られる。これはアルミニウム粒と四塩化炭素との反応に対する阻害力の順がそれぞれつぎの如くであるのとくらべて興味深い。³⁾⁴⁾

ベンジルアルコール>フェノール>ラウリルアルコール

ベンジメルカプタン>フェニメルカプタン>ラウリルメルカプタン

図—14, 15および16はアニリン、ニトロベンゼンおよびリグロインについて反応促進効果のある添加量範囲の有無や大小を知るために掲げたものである。アニリンでは温度が上昇すると添加量が増しても阻害力はあまり増加しないことが知られたが、促進効果の領域は認められなかった。他の二者では促進効果が認められ、その効力および範囲が温度の上昇とともに増大している。ニトロベンゼンは約0.05～0.5g範囲で促進効果を示し、リグロインでは促進効果が特に著しい領域は1.0～10.5gであるが、促進作用は広い範囲に渡って示された。リグロインの促進効果はアルミニウム粒と四塩化炭素の反応についてすでに認めているから、⁴⁾⁵⁾この場合にもある程度推定されたことではあるが、それよりもずっと顕著であった。このリグロイン

とニトロベンゼンが促進効果すなわち溶媒効果を示すことは、アルミニウム粒と塩化ベンジルとの反応の第1段階においての中間体であると著者らが推定している三元錯化合物 $Al \leftarrow AlCl_3 \leftarrow ClH_2C \text{ (ベンゼン環) }$ の有機媒体中でのイオン解離あるいは分極が適当であって多すぎも少なすぎもしない範囲が反応の進行のために必要であるとの従来よりの考えを支持するものである。換言すればハロゲン化金属による触媒反応の反応系においてイオン機構に便宜な導電率領域が存在するとの推定が、この溶媒効果の領域の存在によって力づけられたことになる。

4. 総 括

(i) メルカプタン類はほとんどが阻害作用を示したのに対し、アルコール類やフェノール類は多くのものが促進効果を示した。この促進効果は温度の低いほど大で、70°Cでは最適添加量でとくに著しいことが認められた。

(ii) 5種のアミン類については阻害力の順位はベンジル> β -ナフチル> α -ナフチル>アニリン>ラウリルであって、アルミニウム粒と四塩化炭素との反応に対するアルコール類やメルカプタン類の阻害力がベンジル>フェニル>ラウリルの順であったことと類似している。

(iii) リグロインは広い範囲に渡って促進作用があってそのうち1.0～10.5gの範囲が著しく、ニトロベンゼンも0.05～0.5gの添加範囲で促進効果を示した。この溶媒効果はアルミニウム粒と四塩化炭素との反応の場合と類似というよりはずっと顕著で、このことはハロゲン化金属による触媒反応の反応系にイオン機構に好都合な導電率の範囲のある筈であるという在来の推測を支持するものである。

文 献

※日本化学会第17年会(昭和39年3月31日)に発表

- 1) 浅岡, 作道, 柳田, 中野, 高桑 : 本誌, 14 59 (1963)
- 2) 浅岡, 作道, 久下, 奥山, 水上 : 本誌, 15 37 (1964)
- 3) 浅岡, 安川, 伊藤 : 工化, 63 957 (1960)
- 4) 浅岡, 作道, 島崎, 武部 : 本誌, 15 53 (1964)
- 5) 浅岡, 作道, 島崎, 三好, 安本 : 本誌, 16 92 (1965)

(昭和39. 11. 2受付)

アルミニウム粒と四塩化炭素との反応のジイソプロピルサリチル酸塩添加による阻害作用ならびに溶媒効果[※]

浅岡 忠知 ・ 作道 栄一
島崎 長一郎 ・ 三好 勉
安本 弘

Retarding Action of Various Metallic Diisopropyl Salicylate on the Reaction between Aluminum Particles and Carbon Tetrachloride, and Solvent Effects for this Reaction

Tadatomo ASAOKA, Eiiti TUKURIMITI
Choitiro SIMASAKI, Tutomu MIYOSI
Hirosi YASUMOTO

Retarding action of many sorts of inhibitors on the reaction between aluminum particles and carbon tetrachloride was reported in the previous many papers. Now the similar studies using various metallic diisopropyl salicylate which may ionize in the organic solvent are carried out, and further—more solvent effects of ligroin, decalin, tetralin and methylcyclohexane are checked.

The outline of results may be summarized in the following:

- (1) Various metallic diisopropyl salicylate having ionizing ability in the organic solvent prolonged the induction period, and some relation between the critical concentration of the induction period and the specific conductivity was showed; this reaction, therefore, was presumed appreciably different from the radical reaction suggested by M.Stern.
- (2) In solvent effects of three solvents excepting tetralin, the induction period is shortened with a narrow range having the small quantity, but is prolonged with the quantity beyond that range.
- (3) The order of prolonged induction period with mixed inhibitors in these solvents may be classified into two groups, that is, the order of methylcyclohexane is normal, whereas the order of ligroin or decaline is inverse. It seems that this order associated the adaptability of Al ion concentration from $AlCl_3$ complex of respective stability.

1. 緒 言

アルミニウム粒と四塩化炭素との反応について、各種の阻害剤の添加効果に対する研究を従来浅岡らが多数の報告を行って来ている。本報ではこれらに関連して、有機溶媒中で電離性のあるジイソプロピルサリチル酸の各種金属塩類（以下 Dips 塩類と略記する）の添加による阻害作用と溶媒としてリグロイン、デカリン、メチルシクロヘキサン、テトラリンを添加した場

合の反応誘導期におよぼす影響について行ったものである。

2. 試料および実験方法

(I) 試料 四塩化炭素は従来と同じく試薬一級品を再蒸留して、沸点 $75 \pm 0.2^\circ C$ の留分をとり、シリカゲルで乾燥した後使用した。Dips 塩類は Gérard Dessiegne¹²⁾によって報告されている合成法を参考にして著者らの研究室で試作したものである。すなわち、3

立の三つ口フラスコ中にサリチル酸276g (2 mole) とイソプロピルアルコール 240g (4 mole) の混合物を入れてよくかきまぜし、40°C 以下に冷却した90%硫酸 1,200g (11mole) を徐々に添加し、70°C 以上にならないように注意する。次にエマルジョン状態を保ちながら、反応温度 70°C、反応時間3時間として反応させる。反応終了後1立の水を加え、室温まで冷却する。つぎに 500ml の水に懸濁させて数 ml の水酸化ナトリウムでもって中和する。重金属塩類はすべてアルカリ金属塩の複分解法によって作った。使用した Dips は m.p. 115°C、分子量は 230~240 (文献値: m.p. 114°C、分子量 222.2) である。これより得られた Dips 塩類はそれぞれ Na-, K-, Mg-, Ca-, Ba-, Zn-, Sn-, Al-, Fe-塩の総計9種類である。

溶媒として使用したリグロインは試薬一級品を硫酸と処理して、オレフィン類を除去し、水洗し、金属ナトリウムを用いて乾燥し、そのまま蒸留し、80~100°C 留分を分別して使用した。その他の溶媒であるデカリン、テトラリンはそれぞれ片山化学 Ep品を、メチルシクロヘキサンは東京化成 Ep品をそのまま使用した。また有機溶媒中での電離性を調べるために用いた溶媒はジメチルホルムアミドで片山化学 Ep品をそのまま使用した。

(II) 実験装置 反応容器は硬質ガラス製の二口付筒状反応管を使用し、寸法は直径 30mm、長さ210mm で一つの口(内径 14mm)に温度計を挿入して、その水銀球が完全に反応液相中にあるようにし、他の口(内径 17mm)には還流冷却器を装備し、冷却器の他端はシリカゲルをつめた管を経て大気に接せしめるようにする。反応容器および還流冷却器は使用前に十分スチーミングをして、ガラスより溶出するアルカリ分を除去した。

有機溶媒中で Dips 塩類の電離性を調べるために使用した装置は東亜電波工業株式会社製のCM-IDB型の数字式導電率計である。装置の概要はつぎのようである。目盛範囲は $1 \sim 10^6 \mu\text{V}/\text{cm}$ 、検出用セルはガラス製投入型で極は白金黒、温度補償は $5 \sim 45^\circ\text{C}$ 、セルコンスタントは 1 cm^{-1} である。

(III) 実験方法 最初に CCl_4 30.0g と Al 粒 0.5g にある量の阻害剤を精秤して加え、それらの混合物を反応容器に入れ、つぎにあらかじめ約 $84 \sim 87^\circ\text{C}$ に加熱しておいた湯浴につける。直ちに沸とうが始まり、その開始時を持って、反応の起点とし、一定の着色をするに有する時間を測定して反応誘導期とする。いまの場合各金属塩によって従来のように同じ着色を示さず、各金属塩によって着色の条件が異なり、これについ

て、二、三の例をあげると表-1のようになる。

表-1 Dips 塩添加による着色状態
(ただし、これは反応誘導期500分近くのもの)

Dips 塩類の種類	着色状態
Dips-Mg	透明→淡黄色→緑色→カッセルリング生成
Dips-Ca	白濁→淡青色→緑色→リング生成
Dips-Zn	透明→黒塊生成→淡青色→青リング生成
Dips-Al	透明→緑色→帯緑黒色
Dips-H	白濁→帯黒緑色リング生成

表-1中の最終の着色状態を誘導期の終点とした。溶媒効果の実験法もこれに準じた方法で行った。

3. 実験結果と考察

(I) 実験結果

実験結果 I: 前記した CCl_4 , Al 粒, Dips 塩類を使用して、最初に反応誘導期と Dips 塩類の添加量の関係を調べ、その結果を図-1に示した。反応誘導期 1,000 分まで要する添加量の濃度を臨界濃度とし、各種 Dips 塩類について図-1より求め、その結果をまとめたものが表-2である。

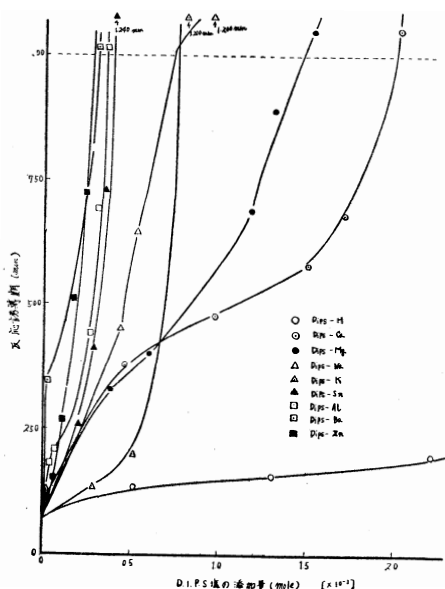


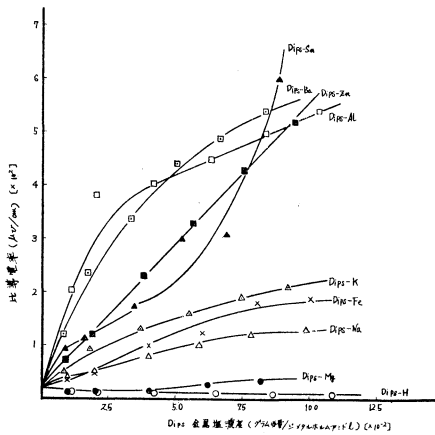
図-1 Dips 塩類の添加による阻害作用

つぎに有機溶媒中で電離性を調べるために、前記した東亜電波製の CM-IDB 型の数字式導電率計を使用し、有機溶媒としてジメチルホルムアミドを用いて測定した結果は図-2に示すようである。図-2は比導電率 ($\mu\text{V}/\text{cm}$) と Dips 塩類の濃度 (グラム当量/ジメチルホルムアミド立) の関係を表わしたものであ

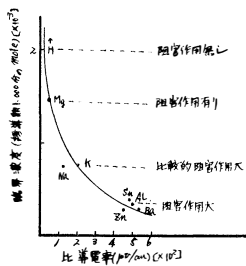
表—2 各種の Dips 塩類の誘導期延長効果

Dips 塩類の種類	臨 界 濃 度 (誘導期 1,000分の mole)
Dips-H	
Dips-K	7.70×10^{-4}
Dips-Na	7.40×10^{-4}
Dips-Mg	2.15×10^{-3}
Dips-Ca	1.45×10^{-3}
Dips-Zn	2.72×10^{-4}
Dips-Ba	2.90×10^{-4}
Dips-Al	3.33×10^{-4}
Dips-Sn	3.80×10^{-4}

る。図—1と図—2の結果から各金属塩を臨界濃度における比導電率で表示して、その値と臨界濃度との関係を探ると図—3のようになる。



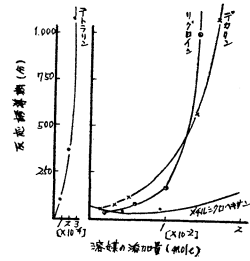
図—2 Dips 塩類の濃度と比導電率の関係



図—3 臨界濃度と比導電率の関係

実験結果 II: 前報においてリグロインを添加した場合の誘導期にあたる影響を調べたところ、77~98, 107~118°C の二つの留分において誘導期短縮効果が認められたので、これについて最初に CCl_4 と Al 粒の反応にリグロイン(80~100°C 留分)を添加した場合の反応誘導期にあたる影響を再度実験し、この他に溶媒としてデカリン、メチルシクロヘキサン、テトラリンにつ、て同様な実験をしてその影響を示したのが図

—4である。図—4から反応誘導期 1,000 分までに要する添加量の濃度を臨界濃度とし、各種の溶媒類についてその結果をまとめたものが表—3である。

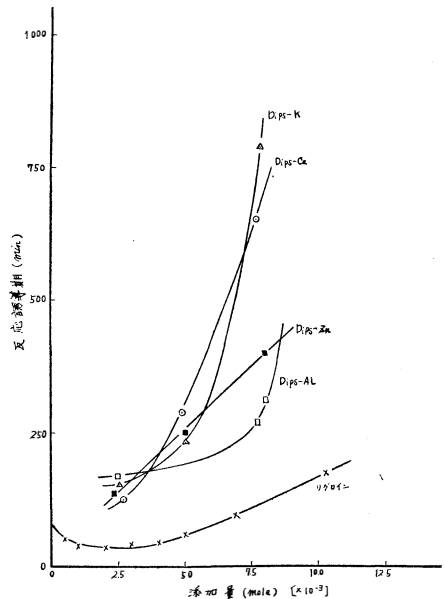


図—4 四塩化炭素とアルミニウム粒の反応における各種溶媒添加による誘導期の変化

表—3 溶媒類の誘導期延長効果

溶媒の種類	臨 界 濃 度 (誘導期 1,000分の mole)
リグロイン	1.44×10^{-2}
デカリン	1.66×10^{-2}
メチルシクロヘキサン	
テトラリン	2.20×10^{-4}

つぎに各種の溶媒類に Dips 塩類の一定量 (Dips 塩類はすべて 1×10^{-4} mole) を添加した場合について反応誘導期におよぼす影響を調べた結果を図—5~図—7に示した。



図—5 メチルシクロヘキサン添加による各種 Dips 塩の誘導期の変化

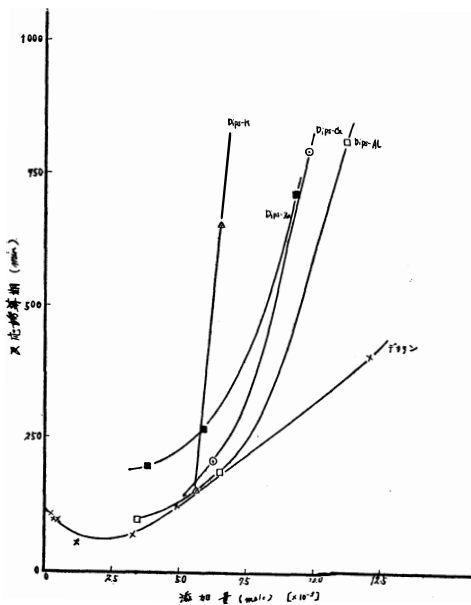


図-6 デカリン添加による各種 Dips 塩の誘導期の変化

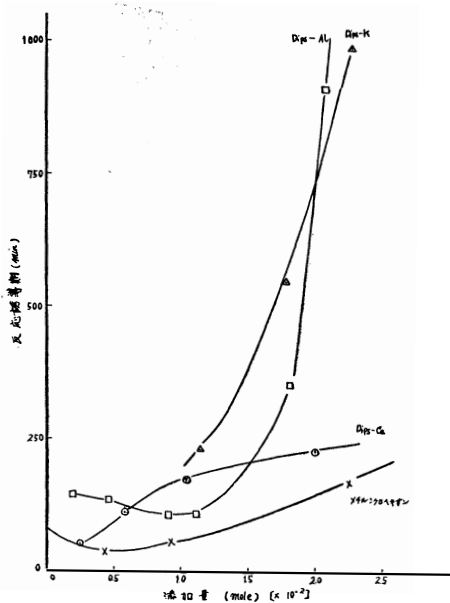


図-7 リグロイン添加による各種 Dips 塩の誘導期の変化

(II) 実験結果の考察

考察 I (実験結果 I について) : 図-1 における実験結果の曲線から判るようにいずれの場合も同じ形を示し、添加量の少いうちは誘導期延長効果はそれほどなく、ある量以上で急に上昇することを示している。ただ Dips-H はほとんど誘導期延長効果は認められな

かったが、これらを金属塩にすることによって誘導期の延長効果が認められた。

これから誘導期延長効果は大体四つの群に分けることが出来る。すなわち、

- (i) 誘導期延長効果のないもの……酸
- (ii) 誘導期延長効果のあるもの……Mg, Ca 塩
- (iii) 誘導期延長効果の比較的大なもの
……K, Na 塩
- (iv) 誘導期延長効果の大きいもの
……Al, Zn, Ba, Sn 塩

(i) の場合は四塩化炭素、ベンゼン中で水素結合を媒介として会合し、反応の進行により溶出してきた Al を捕捉出来ないため、反応誘導期が短縮されると考えられる。(ii), (iii), (iv) については (i) の場合と異り、会合分子は出来てはいるが、そのもの自体の電離性により多く関係があると考えられる。図-2 によれば Dips 塩類の濃度と比導電率の関係は大体において四つの群に分けることが出来る。したがって各金属塩の臨界濃度における比導電率で臨界濃度を表示した図-3 から上の事柄が明らかである。このことから比導電率の大きいもの程阻害作用が大であり、Dips-H は濃度を増加させても比導電率は原液(ジメチルホルムアミド)とほとんど変化がない。これも阻害作用との関連性がある¹³⁾と考えることが出来る。これらのことより、従来 Stern らが考えているラジカル反応のみでは説明出来ない点が出て来ると考えられる。

考察 II (実験結果 II について) : テトラリン溶媒は促進効果のある添加量を捕捉出来なくて、阻害作用としての効果が大きであった。その他のものはリグロインと同様にある添加量範囲で反応誘導期の短縮効果を認めることが出来る。これらの溶媒については図-4 の結果より、リグロインの場合は 7.5×10^{-3} mole (ただし、ヘプタンとして計算)、デカリンは 4.4×10^{-3} mole、メチルシクロヘキサンは 1.7×10^{-2} mole まで反応誘導期の短縮効果がみとめられる。リグロイン、デカリンではそれ以上になると誘導期延長効果がある。一方メチルシクロヘキサンの場合は短縮効果のある添加量以上加えても反応誘導期はそれ程延長しない。

図-5 はメチルシクロヘキサンの場合は反応誘導期延長の順位は Al, K, Ca 塩の順であり、この順位は図-1 の場合と同じ結果である。図-6 のデカリンの場合は K, Zn, Ca, Al 塩の順になり、図-7 のリグロインの場合は K, Ca, Zn, Al 塩という順位である。これらの順位は図-1 と異った結果になった。

それで Dips 塩のジメチルホルムアミド溶液中にこれらの溶媒を加え、比導電率を測定したが、その順位

は図一2の場合と全く同じ傾向であること、またおそらくジメチルホルムアミドに溶媒のみを加えた場合の比導電率はそれ程異った値を示さないと考えられることから、溶解した Al の最適濃度範囲があって、これらの溶媒のうちリグロイン、デカリンの組とメチルシクロヘキサンの組とがイオン機構に便宜な系の導電率領域のいずれかの側にあるためにこのような結果が生じたと考えられる。

4. 総 括

(i) 有機溶媒中で電離性のある Dips 塩類は阻害剤としての効果があり、またこれらを添加したとき比導電率と反応誘導期延長効果はかなりの関係があり、従来 Stern らのラジカル反応のみでは十分でなく、ある程度イオニックな反応も起っていると考えられる。

(ii) 溶媒効果としてはリグロイン、デカリン、メチルシクロヘキサンは反応誘導期短縮効果が明きらかであったが、それに反してテトラリンについては反応誘導期の短縮効果が認められなかった。

(iii) 溶媒に Dips 塩類を混ぜた場合の反応誘導期の延長効果は各溶媒により、その順位が異なることがあ

り、溶解した Al の最適濃度というものがあるのではないかと考えられる。

終りに臨み Dips 塩類を合成して頂いた吉井和雄君に深謝する。

文 献

※ 日本化学会第17年会(昭和39年3月31日)に発表。

- 1) 浅岡 : 本誌, 3 49 (1951)
- 2) 浅岡 : 本誌, 4 52 (1953)
- 3) 浅岡・安川・荒館 : 本誌, 4 58 (1953)
- 4) 浅岡・安川・金盛・荒館 : 本誌, 5 32 (1954)
- 5) 浅岡・安川・高田 : 本誌 6 35 (1955)
- 6) 浅岡 : 化学 11 414 (1956)
- 7) 浅岡・安川・伊藤 : 工化誌 63 957 (1960)
- 8) 浅岡・安川・長沢・菊賀・石黒 : 工化誌 64 881 (1961)
- 9) 安川・浅岡 : 金属表面技術 13 87 (1962)
- 10) 浅岡・作道・島崎・武部 : 本誌 15 53 (1964)
- 11) 浅岡 : 有機合成化学協会誌 22 816 (1964)
- 12) Gérard Desseigne : Bull. soc. chim. France. 68 (1948)
- 13) M. Stern, H.H. Uhlig : J. Electrochem. Soc. 100 543 (1953) (昭和39.10.30受付)

銅合金の着色について

養田 実・高山 藤一郎
得永 哲郎・小幡 忠雄

On the Colouring on the Copper alloys

Minoru YOYDA Toichiro TAKAYAMA
Tetsuo TOKUNAGA Tadao OBATA

The authors studied on the colouring of the bronze or brass castings with various chemical solutions. The tested bronze were consisted of various tin contents and the tested brass were also consisted of various zinc, lead and tin contents referring to the brass wares like the vase on the market.

The authors observed and gained the following results. Colour changes by the depositing time, the temperature and the time elapsed after the treatments.

Copper sulfate and hyposulphite had the great influences to the colouring, but when the accelerative and restrictive chemical agents added to those solutions, colouring states were changed. Tin and zinc contents in the alloy had the great influences on the colouring, however the other compositions seemed to have scarce influences.

1. 緒 言

着色法はかなり古い歴史をもっているにもかかわらずたいした発展をしていない。その理由としては工業的な利用面が少ない事もあるが、着色技術は操作の熟練に重点がおかれて他の場合のようにいわゆる機械的に処理し得ない事もある。熟練とは視覚による判断が大切であって化学反応を伴うもの場合には条件によって過度に化学反応が進んで均一性をなくす。これには地金の純度、合金組織の相違、熱処理、表面状態及

び処理液（湿式の場合）の濃度、温度、処理時間等が大きく影響を与える。このような関係から着色法の大部分は旧態依然たるもので昔ながらの一子相伝的な作業の繰り返しが行われているのが実状のようである。ところで着色処理は製品の種類、使用環境の上からいろいろと需用が求められている現状でもあり新しい技術について深く考慮されるべきと考えられる。かかる観点からまず青銅の着色に於ける着色液、着色液の温度、処理時間が着色に如何なる影響を与えるかを化学的に追求し、更に高岡の特産品である銅器

表—1 青銅の着色液と処理方法

No.	着色液	浸漬温度(°C)	浸漬時間(min)	処理後の経過日数
I	次亜硫酸ソーダ 醋酸鉛 水	90	10	6日目, 10日目
	62g 19g 200cc		20	
II	硝酸銅 食塩 水	60	60	6日目 10日目
III	硫酸銅 明ばん 緑青 水	50	15	5日目 9日目
	5g 5g 5g 250cc		30	

IV	醋 酸 銅 醋 酸 ア ン モ ン 塩 化 ア ン モ ン 水	6 g 10g 0.1g 200cc	100	60	
				120	3 日 目 8 日 目
V	① { 硫 酸 銅 緑 青 酢 塩	80g 3 g 200cc 5 g	50	15	①液処理後 ②液処理 3 日 目 7 日 目 12 日 目
				②塩化アンモニヤ	
VI	硫 酸 銅 緑 青 酢 塩	80g 3 g 200cc 5g	100	1	1, 5, 11 日 目
				10 60	
VII	硫 酸 銅 緑 青 酢 塩	80g 3 g 200cc 5 g	50	10	1 日 目 5 日 目 11 日 目

(花瓶)を中心に特にその成分と各種着色液及び処理法の関係について比較検討した。

2. 実験方法及結果

a) 青銅の着色

実験に用いた試料は純銅, 5, 10, 15, 20各% Sn, 計5種類を夫々0.5×15×20mm 角の板状青銅鍍物とし試料 No を1~5とした。着色表面はエメリーペーパーにて03番まで研磨仕上げを行った。又脱脂はアルカリによるケン化法を用いた。用いた着色液は表-1に示した通りで各試料毎に500ccのピーカーを用い浸漬温度は±2~3°Cの誤差の範囲で電気恒温槽を用い保温を行った。

色の測定には日本色彩研究所の「新色名帳」を用い色相番号, 明度番号, 彩度番号による表示法をとり比較を行った。

この実験結果を表で示すと表-2 (着色液Iのみの場合)の如くなる。

表-2 着色液Iによる結果

Sn%	浸 漬 時 間(分)		浸漬20分後放置日数(日)	
	10	20	6	10
0	13-14-5	17-13-0.5	0-13-0	0-10-0
5	16-11-4	"	"	0-13-0
10	16-11-4	"	"	0-13-0
15	16-11-4	"	"	0-13-0
20	16-11-4	"	"	0-14-0

これら着色液I~VIIを青銅成分別に図示すれば図-1~図-5となり, 純銅の場合(図-1)I, VI液は短時間で黒系統に変化し, その他の液では処理時間内では殆んど変化が見られず一昼夜経過後では色相番号が増してゆく傾向にあり, 6日間放置以後はそのまま変らない。

5% Snの場合(図-2)ではやはりI液が影響力が強く続いてVI VIIの順となり放置時間3日間位でどの着色液でも殆んど変化がみられなくなる。全般に経過時間と共に色相番号が増している。又10% Sn(図-

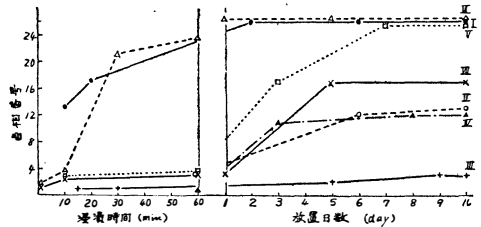


図-1 純銅の浸漬及び放置時間と色相番号の関係

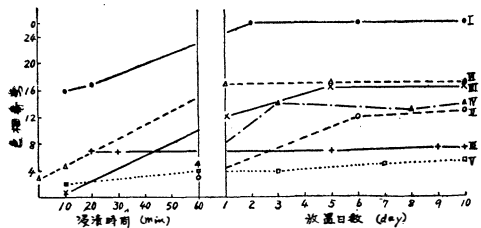


図-2 5% Snの浸漬及び放置時間と色相番号の関係

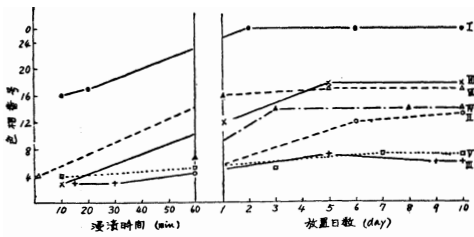


図-3 10% Sn の浸漬及び放置時間と色相番号の関係

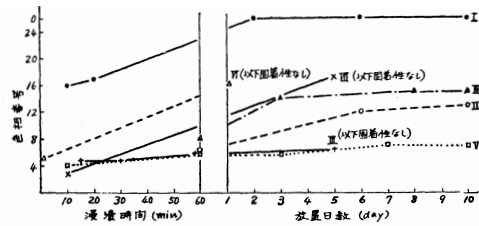


図-4 15% Sn の浸漬及び放置時間と色相番号の関係

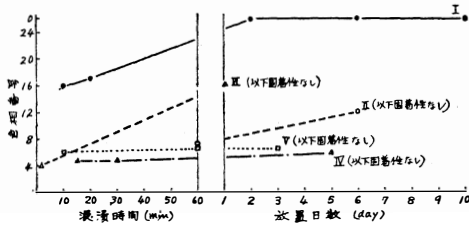


図-5 20% Sn の浸漬及び放置時間と色相番号の関係

3) では5% Sn の場合と大差はないがⅢ, V液では10% Bronze の色がそのまま変化しない。更に15, 20% Sn (図-4, 図-5) では図のように全般に初めは薄い色を示すが、一昼夜位すると表面に沈澱していた附着物が剥離する傾向にあり固着性が薄くなる。従ってSnの量が増すにつれ着色が困難となる。又浸漬時間及び放置時間と成分による色の変化を図示すると図-6~図-12の如くである。

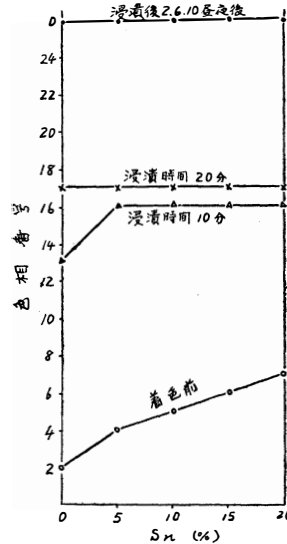


図-6 I液におけるSn%と色相番号の関係

b) 高岡銅器の成分に準じた銅合金の着色
用いた試料は高岡市内のある着色業の方より着色前の半成品(花瓶)を1個入取し、これの化学組成を調べCu, Zn, Pb, Snを調整して表-3の配合合金試料を作り実験に供した。

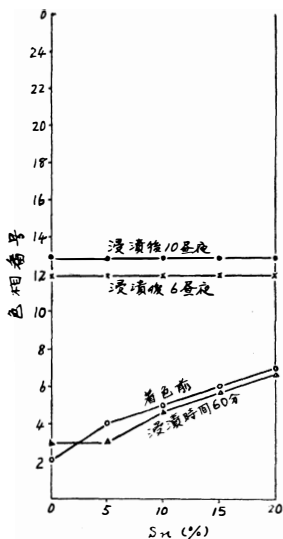


図-7 II液におけるSn%と色相番号の関係

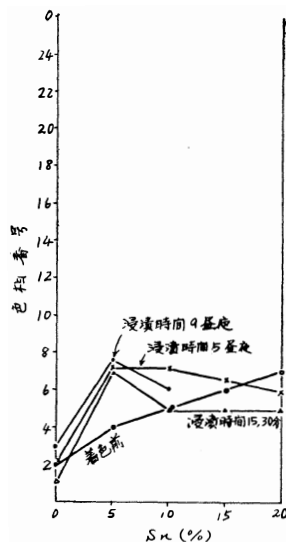


図-8 III液におけるSn%と色相番号の関係

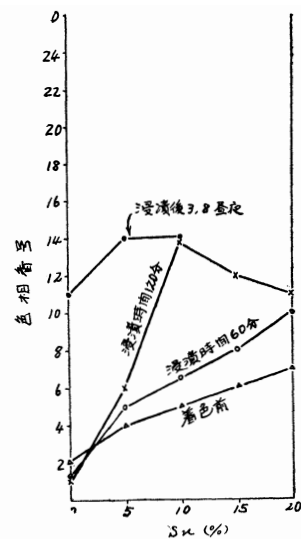


図-9 IV液におけるSn%と色相番号の関係

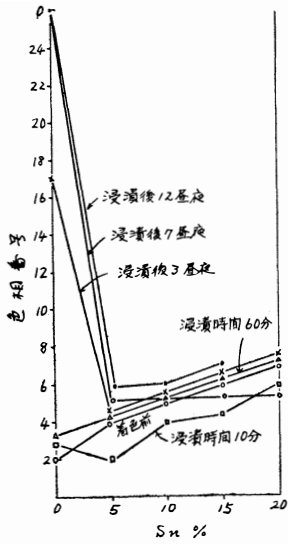


図-10 V液における Sn % と色相番号の関係

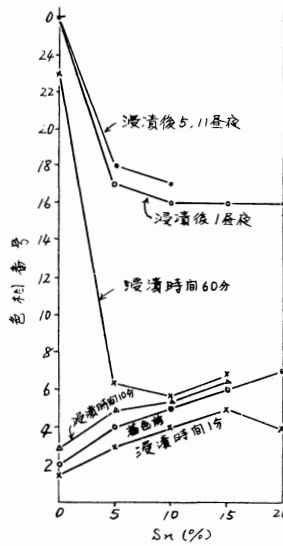


図-11 VI液における Sn % と色相番号の関係

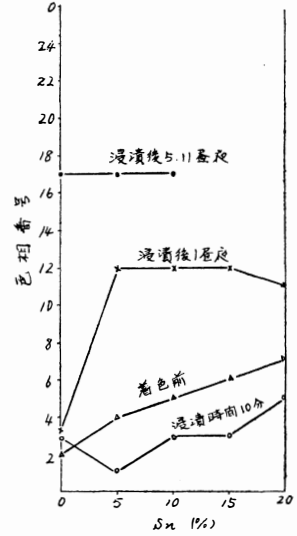


図-12 VII液における Sn % と色相番号の関係

表-3 供試材の化学組成

試料 No	化 学 成 分 %				
	Cu	Zn	Pb	Sn	Fe
6	91.25	8.74	—	—	—
7	95.11	—	4.89	—	—
8	97.01	—	—	2.99	—
9	87.46	8.04	4.50	—	—
10	88.13	9.16	—	2.71	—
11	92.4	—	4.75	2.84	—
12	76	17.54	3.91	2.34	0.21

これは現場より入手した花瓶の Cu 成分に対する Zn, Pb, Sn の割合を同一に揃え何れの成分が着色に大きく影響するかを調べるためである。試料の作成、脱脂、着色液の保温、処理方法、測色法は青銅の場合と同一とした。

着色液は下記(表-4)の通りで、着色液別試料 No と色相番号の関係は図-13 の如くなり多くの着色液を用いた割に影響がはっきり現われるものが少なく 7 種類の液による結果にとどめた。

表-4 試料 No. 6~12 に用いた着色液と処理方法

着 色 液		量	温 度	浸 漬 時 間	浸 漬 試 料
No.	薬 品 名				
Ⅶ①	次亜硫酸ソーダ水	62g 200cc	90°C	20分	No. 6~No. 12
Ⅶ②	醋酸鉛水	19g 200cc	90°C	20分	No. 6~No. 12
Ⅷ③	硝酸銅水	20g 200cc	90°C	60分	No. 6~No. 12
Ⅷ④	食塩水	20g 200cc	90°C	60分	No. 6~No. 12
X⑤	硫酸銅水	5g 250cc	50°C	30分	No. 6~No. 12
X⑥	明礬水	5g 250cc	50°C	30分	No. 6~No. 12

X⑦	緑 青 水	5g 250cc	50°C	30分	No. 6~No. 12
X⑧	硫 酸 銅 明 礬 水	5g 5g 250cc	50°C	30分	No. 6~No. 12
X⑨	硫 酸 銅 緑 青 水	5g 5g 250cc	50°C	30分	No. 6~No. 12
X⑩	緑 青 明 礬 水	5g 5g 250cc	50°C	30分	No. 6~No. 12
XI⑪	醋 酸 銅 水	6g 200cc	100°C	60分	No. 6~No. 12
XI⑫	醋 酸 アンモン 水	10g 200cc	100°C	60分	No. 6~No. 12
XI⑬	塩 化 アンモン 水	0.1g 200cc	100°C	60分	No. 6~No. 12
XII⑭	(イ) 硫 酸 銅 水	80g 200cc	50°C	15分	No. 6~No. 12
	(ロ) 塩 化 アンモン 水	5g 200cc	50°C	10分	
XII⑮	(イ) 緑 青 水	3g 200cc			No. 6~No. 12
	(ロ) 塩 化 アンモン 水	5g 200cc			
XII⑯	(イ) 食 塩 水	5g 200cc	50°C	15分	No. 6~No. 12
	(ロ) 塩 化 アンモン 水	5g 200cc	50°C	10分	
XII⑰	(イ) 酢 (3%)	200cc	50°C	15分	No. 6~No. 12
	(ロ) 塩 化 アンモン 水	5g 200cc	50°C	10分	
XII⑱	(イ) 硫 酸 銅 酢 (3%)	80g 200cc	50°C	15分	No. 6~No. 12
	(ロ) 塩 化 アンモン 水	5g 200cc	50°C	10分	
XII⑲	(イ) 緑 青 酢 (3%)	3g 200cc	50°C	15分	No. 6~No. 12
	(ロ) 塩 化 アンモン 水	5g 200cc	50°C	10分	

VII ^②	(イ) { 食 塩 酢 (3%) 塩化アンモン	5 g 200cc 5 g	50°C	15分	No. 6 ~ No. 12
	(ロ) { 水	200cc	50°C	10分	
VII ^①	次亜硫酸ソーダ 酢 酸 鉛 水	62g 19g 200cc	90°C	10, 20, 30分	No. 12
K ^②	硝 酸 銅 食 水 塩	20g 20g 200cc	90°C	60分	No. 12
X ^③	硫 明 酸 銅 明 緑 水 攀 青	5 g 5 g 5 g 250cc	50°C	15, 30分	No. 12
XI ^④	醋 酸 銅 醋 酸 アンモン 塩 化 アンモン 水	6 g 10g 0.1g 200cc	100°C	60, 120分	No. 12
XII ^⑤ ⑤	(イ) { 硫 酸 銅 緑 青 酢 (3%)	80g 3 g 200cc	50°C	⑤15分 ⑤30分	No. 12
	(ロ) { 食 塩 塩化アンモン 水	5 g 5 g 200cc	50°C	10, 30, 45, 60分	
XIII ^⑥ ⑥	硫 酸 銅 緑 酢 (3%) 青 食 塩	80g 3 g 200cc 5 g	⑥100°C ⑥50°C	1, 10, 20, 30, 40, 50, 60分	No. 12
XIV ^⑦	硫 酸 銅 緑 酢 (99%) 青 食 塩	80g 3 g 200cc 5 g	50°C	1, 10, 20, 30 40, 50, 60分	No. 12

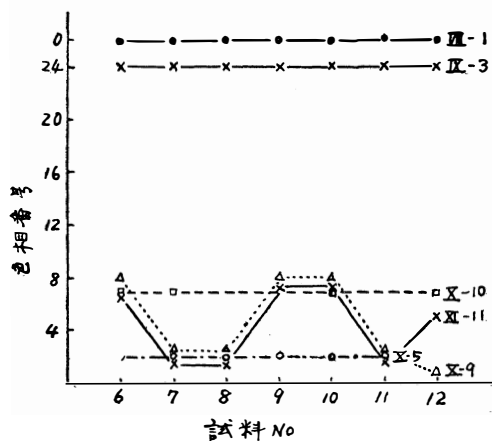


図-13 着色液の違いによる試料No.と色相番号の関係

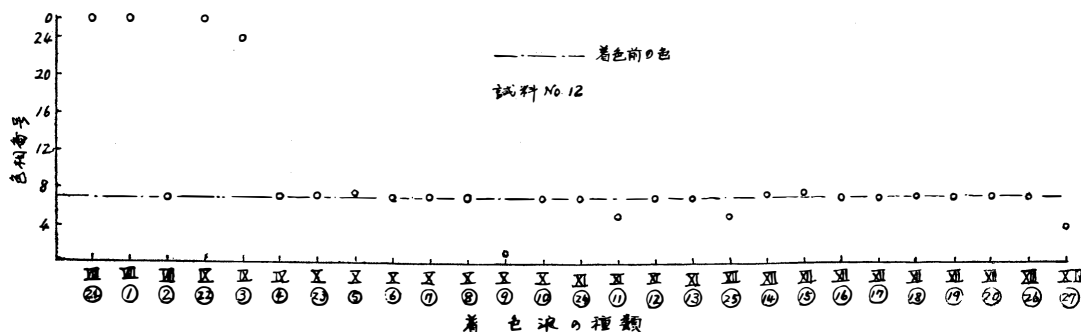
又No. 12 (高岡銅器) の各着色液と色相番号の関係は図-14となり、浸漬直後ではVII, K液の外は一般に変化を示していない。

然しこれら実験結果を個々に着色液別に検討を加えると

○VII①の次亜硫酸ソーダでは配合成分に関係なく黒色系 (図-13) に着色され Zn を含むものは光沢が激しく黒色でも濃い。そして放置日数を経ると茶色系に変化してゆき他のものは明度が減る、又 Fe を含むものは青味を帯びてくる。

○VII②では試料No. 7, 9, 11つまり Pb を含むものは沈澱直後着色反応は見られない。以後大気中に放置しておくで淡茶色に変化する。

○K③では成分の如何にかかわらず黒味に近い暗赤色 (図-13) となる。大気中に放置しても色の変化は



図—14 試料No.12の各着色液による着色効果

認められない。

○K④では何れも着色変化はないが Zn を含む試料 No. 6, 9, 10はマクロ組織が出る。又 Pb を含むもの (No. 7, 9, 11) は光沢が減少した。

○X⑤ではさして色の变化はなく、ただ Sn を含むものと含まないものとは採度が異り25日放置後 Sn を含むものは暗茶色に、含まないものは濃褐色に変色する。

○X⑥～⑧では全試料とも変化がみられない。

○X⑨では Zn を含むと黄色系になり、含まないものは淡赤色になる。21日放置後はすべて光沢が出て来る。

○X⑩では Zn を含むものは黄色系に着色され、21日後では薄れて来る。Zn を含まないものでは沈漬終了時には着色反応はないが、日が経つと含むものと同一となる。

○X⑪では Zn を含む試料 No. 6, 9, 10は黄色系に他は赤色系に区別される。何れも金属光沢が激しい。

○X⑫何れも着色は殆んどしていない、唯各試料共マクロ組織が出た。特にPbを含むと顕著である。沈漬後大気中に放置すると表面が濁って来る。

○X⑬Znを含む合金はマクロ組織が出た。Zn を含まない試料 (No. 7, 8, 11) は(3—15.5—4)となりにぶい赤味を帯びた橙色となる。大気中に放置すると光沢が失われ濁って来る。

○X⑭～⑳では特に顕著な変化は認められなかった。

○VII⑳, K㉑, X㉒, XI㉓, XII㉔㉕, XIII㉖㉗, XIV㉘は試料 No.12のみについて実験を行ったもので(図—14) 而も青銅の着色に用いた試薬と同一であり、特筆する結果が得られなかったので略し次の考察で含めて述べることにする。

3. 考 察

a) 青銅について I液(図—6)では Sn %による差違は認められないが、10～20分浸漬による青色は、 $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ の生成によるもので、2昼夜以後黒くなるのは、硫化物 CuS 、 Cu_2S 、 PbS の沈澱固着とみられる。II液の場合(図—7)では、やはり Sn %の影響はみられなく、短時間の浸漬では殆んど変化なく、6～10昼夜放置で漸く硝酸銅の固着沈澱がみられ、日時経過と共に濃くなる。これは空気中の炭酸と化合して塩基性炭酸第二銅 $\text{CuCO}_3\text{Cu}(\text{OH})_2$ による真の緑青色ともみられる。又、III液(図—8)では、5% Snで何れの処理でも黄色を呈し、以後 Sn %が増すにつれ元の純銅の褐色に戻るようで、これは、他の着色液にみられぬ現象であり、緑青中の鉛が PbO に、アンチモンが Sb_2O_4 に、鉄が Fe_2S_3 となって着色したものとみられる。V, VI, VII液(図—9, 11, 12)では、浸漬或いは放置時間によるバラツキが多いようであるが、V液(図—10)のみは、前記のIII液(図—8)を、全く逆にした形となった。原因究明には、以後実験を続ける必要があるが、ともかく、5% Sn附近の青銅の着色には、面白い問題が、残っていそうである。

b) 高岡銅器の成分に準じた銅合金についてVII①液の黒色は、次亜硫酸ソーダの酸化作用で CuO の黒色を呈したもので、大気中に於いて Cu_2O (赤色)が、酸化されて CuO になるものと推定される。従って、VII②液で No.12が黒色に変化したのも、この $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ と Cu の反応とみられる。又、VII③液で Pb を含む合金が着色されなかったのは、Pb イオンが、飽和しており、合金中の Pb は溶けず、イオン化傾向の大きな Zn、Snのみ含む試料だけが溶解、反応したものと考えられる。VII④液で青銅の場合と比較すると同結果を得た。この着色液では、Sn含有量の多いもの、及びβ組織のものが、着色結果が良いようである。K㉑ No.12では 90°C 60分浸漬後大気中におくと激し

く変化するが、これは空気中の炭酸と化合して塩基性炭酸第二銅の褐色を生じたものと考えられる。X㉓ No.12では緑青と硫酸銅により ZnO の黄色を呈したものと考えられる。XI㉔液で試料 No.12が黄色となっているが、アンモニウムイオンは銅合金の腐食液に使用されており、従って醋酸アンモン、塩化アンモンは着色促進剤と云える。XI㉕より試料 No. 7, 10, 11の Zn を含むものは ZnO の黄色を呈しており 醋酸銅によるものと考えられる(イオン化傾向はZnの方が Sn, Pb, Cuより大), XI㉖㉗液ではXI㉘の結果の如く醋酸のためXI㉙の結果が起らないで緑青によってXI㉚, XI㉛に示されるように ZnO を生じ黄色となる, ㉖, ㉗の差は殆んど認められなかった。XIII㉜, ㉝液, 温度が高いと短時間でも低温, 長時間の結果と同一となる。加熱すると酸化作用で表面に酸化膜が生ずる。これは多くの場合, 金属自体よりも空気中に於いて安定するもので適当に加熱せられて得た酸化膜は金属の防食にもなる。

4. 総 括

以上の実験結果より総括すると、

- a) 浸漬時間が長くなると色相番号は一般に増す。(赤—茶—黄—緑—青—紫—黒の順)
- b) 浸漬後放置時間が長くなると、今迄浸漬によって出来た色が色相番号で12(緑)—16(青)の色に近づく。これは銅合金は大気中に放置されると、湿気を含んだ酸素によって、初めは黄色次に褐色より褐黒色迄の酸化銅被膜(第一酸化銅, 第二酸化銅)を生じ次に炭酸によって塩基性炭酸銅 ($\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) による緑色の厚い被膜を生ずるからである。この緑色は青銅製品が当初の黄赤色の表面が永年の間に大気的作用によって、古色蒼然たる蒼錆を作る本来の性質を示すものと考えられる。このような結果から美術工芸品用の青銅の着色には「蟻止め」「パラフィン」「オハグロ」「茶汁」等を用いて空気との接触をさげ、金属表面に製品としての美感を保つべきである。
- c) 高温で短時間作用すれば、低温で長時間作用したと同様の効果を得る。しかも低温で長時間作用した方が、着色効果は良いようで、これは酸化物の層が固着性を増すからで、又強熱すれば出来た酸化銅は剝離

する現象からも察せられる。

d) 青銅の着色の原因は、金属の酸化銅被膜、硫化物被膜が色の本体を示すもので、銅の硫黄に対する親和力は酸素に対するよりも大であるから化学処理に於いて容易に着色される。しかし硫化物は大気中で硫黄を分解し易い性質より着色には酸化銅被膜が良いようである。

e) 化学的着色法において、溶液中に生成する帯色化合物が固着性の層として金属表面に沈澱した場合は、手で触れるだけで剝離する。

f) 純銅に近い程着色は容易で且つ濃く着色出来る。錫の含有量が0→5%に変わる時、浸漬放置後色の変化が最も著しく変わり、錫の%がそれ以上増すに従って減少する傾向がある。これは金属には夫々固有色を有し金属合金を作るときその固有色の保持力は各金属で大小があるからである。

g) 発色作用を起こすのは硫酸銅、次亜硫酸ソーダで、その反応の促進剤・抑制剤の添加で変った。

h) 試料成分による影響は Sn, Zn の他では殆んど認められなかった。

終りに本実験のデータ整理に協力した正門, 中川両4年学生に対し感謝の意を表します。

参 考 文 献

1. 村上透「金属着色」
2. 樋田竜太郎「金属化合物の色と構造」
3. 浜田八之助「金属蝕ろう及び着色法」
4. 橋本宇一「金属の着色」
5. 呂成辰「金属の着色と染色」「金属表面加工法入門」
6. 後藤正治「合金学」(銅及び銅合金)
7. 常磐書房「工業材料便覧」

昭和39.11.11受付

鑄鉄に対する SiC の接種効果に関する研究

養 田 実 平 木 道 幸
石 島 栄 法 小 林 恒 雄
武 田 修 二

On the study of the Inoculation Effect of SiC to Cast Iron

Minoru YOYODA Michiyuki HIRAKI
Eihoh ISHIJIMA Tsuneo KOBAYASHI
Syuji TAKEDA

In order to investigate the effects of silico carbide as inoculant to cast iron, the authors tried to inoculate on the molten iron consisted of carbon equivalent from 3.3 to 3.9 percent. And as inoculants, used silico-carbide, silico-carbide mixed with 5 percent of aluminium compared with those of ferro-silicon. The inoculation of silico-carbide had not special nice influence when it was used in similar range of carbon equivalent which have been studied on the inoculation effects of calcium-silicon and ferro-silicon. The authors are going to research on the effective application of silico-carbide inoculation to the mechanical and other properties of cast iron.

1. 結 言

鑄鉄に対する接種剤としては Ca-Si 及び Fe-Si などが用いられているが最近 SiC も接種剤として種々検討されているようである。本実験ではこの SiC の接種効果を調べるために、とりあえず従来 Ca-Si や Fe-Si について行っていた炭素当量の範囲内で Fe-Si との比較実験を行った。尚 Fe-Si は接種効果を有するためには少量の活性元素 Ca 又は Al を含有することが必要ともいわれているので本実験では SiC 単独のものとは SiC に 5% の Al を混合したものも用いてみた。

2. 実 験 方 法

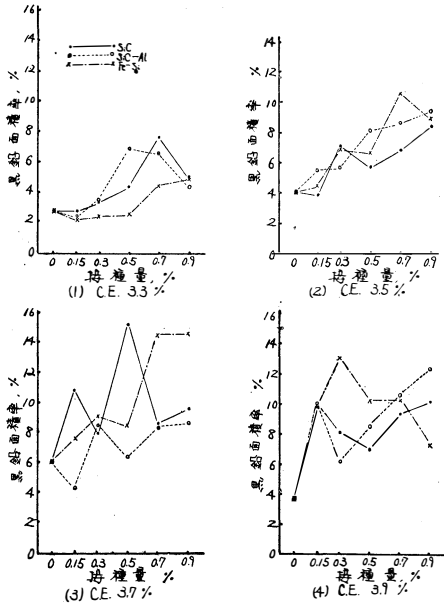
実験用鑄鉄として従来行ってきた炭素当量 (C.E.) 3.3, 3.5, 3.7, 3.9% の 4 種を選び、これらの鑄鉄を熔製するために C 3.71%, Si 1.84%, Mn 0.5%, P 0.13% S 0.03%, Cu 0.02% なる組成を有する砂鉄銑に軟鋼を配合し、又 Mn 量が 0.5% になるように Fe-Mn を配合して 8kg ずつ黒鉛ルツボに入れクリトル電気炉で熔解し、棒状の砂型に流した。更にこれら鑄鉄を溶解接種するために 350g ずつ 1 番黒鉛ルツボに入れクリトル電気炉で熔解し、1,500°C で炉内で接種後直ちに石英管で攪拌し約 1,400°C で乾燥砂型に鑄込んだ。乾燥砂型は 110°C で約 24 時間乾燥したもので

鑄物寸法は 25mm ϕ × 100mm である。接種剤の粒度は 6 ~ 12 メッシュで SiC-Al は SiC に 5% の Al のドリル屑を加えたものである。接種量は鑄鉄の各系列とも 0, 0.15, 0.3, 0.5, 0.7 及び 0.9% である。上記のようにして鑄込んだ棒状試料の中央部から幅 15mm の試料を切り出して硬度、各種面積率及び共晶セル数測定用試料とした。

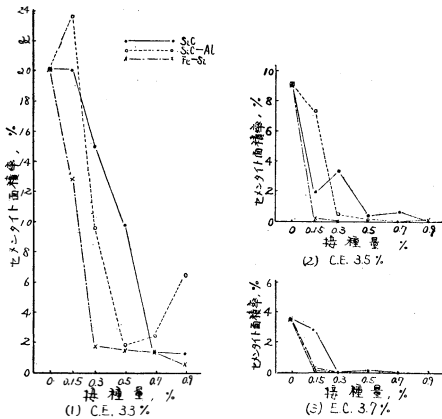
3. 実験結果及び総括

i) 黒鉛、セメントタイト及びフェライト面積率
鑄鉄の材質判定の一手段として最近黒鉛面積率の測定を利用することが多いので、本実験でもこれを利用したが元来黒鉛面積率の測定結果は可成りバラツキが大きいからここでは黒鉛の生成量と一体関係にあるセメントタイト量も同時に測定して黒鉛面積率測定の不완性を補うことにした。一方、鑄鉄の組成、接種剤の種類及び量により可成りフェライトの発生量に変化が見られたのでこれらの関連性も調べるためにフェライトの面積率も測定した。面積率の測定方法は種々あるが、ここでは鉄鋼の非金属介在物量の測定に利用されている点算法を利用した。この方法は縦横夫々 20 本の等間隔の格子線があり、それらの交点即ち格子点が 400 個ある倍率 10 倍の顕微鏡の接眼鏡を用い総合倍率 100 倍で試料を顕微鏡観察し格子内の視野にある目的

組織上の格子点を数え、格子内の視野に於ける目的組織の面積割合を算出する方法である。1 試料当りの測定視野数は20で、その平均値をもって面積率とした。黒鉛面積率の測定の場合は試料は腐蝕しなかったがセメントタイト及びフェライトの場合は、先ずピクリン酸アルコールで腐蝕するとこの両組織は腐蝕されずに白く残るからこの面積率を求め、次にその試料を更にピクリン酸ソーダで数分間煮沸するとセメントタイトは黒色又は褐色に着色してフェライトのみが白く残るからここでフェライトの面積率が求められ、又先に求められた白色部分の面積率とフェライトの面積率との差がセメントタイト面積率となる。これらの測定結果を図一1

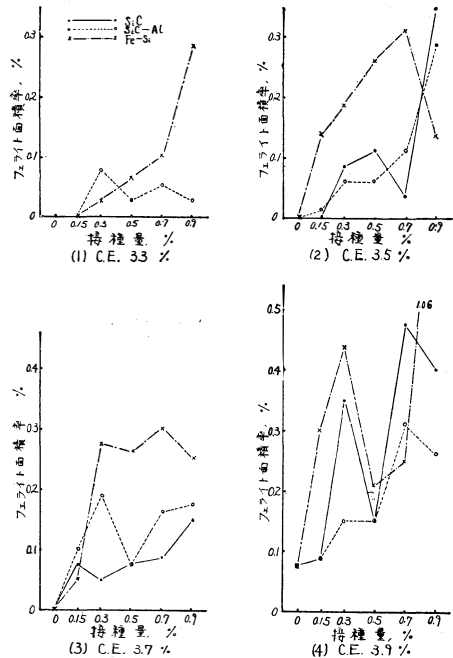


図一1 各種 C.E. の铸铁に於ける接種量と黒鉛面積率との関係



図一2 各種 C.E. の铸铁に於ける接種量と遊離セメントタイト面積率との関係
注) C.E. 3.9%では遊離セメントタイトは存在しない。

2, 3に示す。図一1によると黒鉛面積率は大体 C.E. 及び接種量の増加とともに大となる傾向を有するが可成りのバラツキがあるため相互関係は明瞭でない。これは同一黒鉛量であっても黒鉛組織により断面積に可成りの差異が現われること及び同一試料でも断面により面積率に差が生ずるためではないかと思われる。しかし、Fe-Si 接種の場合は C.E. が高くなるにつれて SiC や SiC-Al 接種の場合より黒鉛面積率が高くなる傾向があるように思われる。図一2によると Fe-Si が最も黒鉛化力が強く SiC が最も弱い。SiC に Al が混入されていると単独のものより黒鉛化力が強いのは前述の Fe-Si の場合と同様、Al の脱酸が協同作用するためであろう。C.E. 3.3% で 0.7% 及び 0.9% の SiC-Al 接種でセメントタイトが多くなっているのは接種剤が充分混入されなかったためであろう。フェライトは黒鉛に接して極めて少量みられるのみであるが、図一3によるとフェライト生成量に及ぼす各接種剤の効果は黒鉛化と同様な順序である。



図一3 各種 C.E. の铸铁に於ける接種量とフェライト面積率の関係

ii) 共晶セル

铸铁に見られる共晶セルは黒鉛とパーライトからなる組織で铸铁にセメントタイトがある場合、セメントタイトはその周辺に存在する。このセルの大きさは凝固時に発生する核数とその成長速度により支配される。従って铸铁の成分、凝固速度或いは熔湯処理法等により

著しく影響される。又この共晶セルの大きさと機械的性質の間にも密接な関係があることは当然予想される。近年この共晶セルの存在が明かとなり、これと凝固機構或いは機械的性質との関係が注目されるにつれ、これらに関する研究が多くなって来た。本実験でも接種効果の判定手段として共晶セル数を測定した。共晶セルの検出のためにステッド試薬で腐蝕し又数の測定のために1.6mm×2.4mmの矩形の枠のある倍率10倍の顕微鏡接眼鏡を用い50倍の低倍率で枠内のセル数を数え1試料につき10視野の平均値を以て共晶セル数とした。測定結果は図-4に示す如くである。全般に接種量及びC.Eが増すと共に共晶セル数は多くなるが、C.E.が3.9%と高くなると少くなっている。又共晶セル数を多くする効果はSiC、SiC-Al、Fe-Siの順に大となっている。従って鑄鉄の凝固時に於ける核生成触媒としての能力はSiCはFe-Siよりも劣っていることが明らかである。

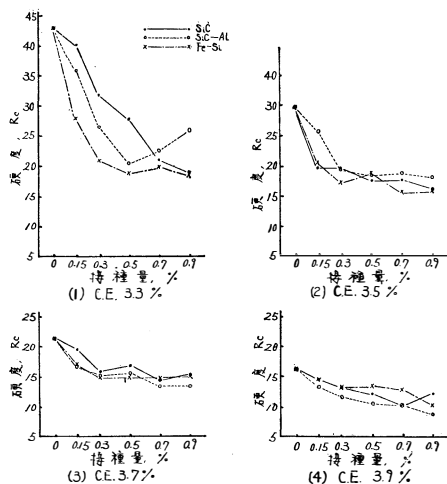


図-4 各種 C.E.の鑄鉄に於ける接種量と共晶セル数との関係

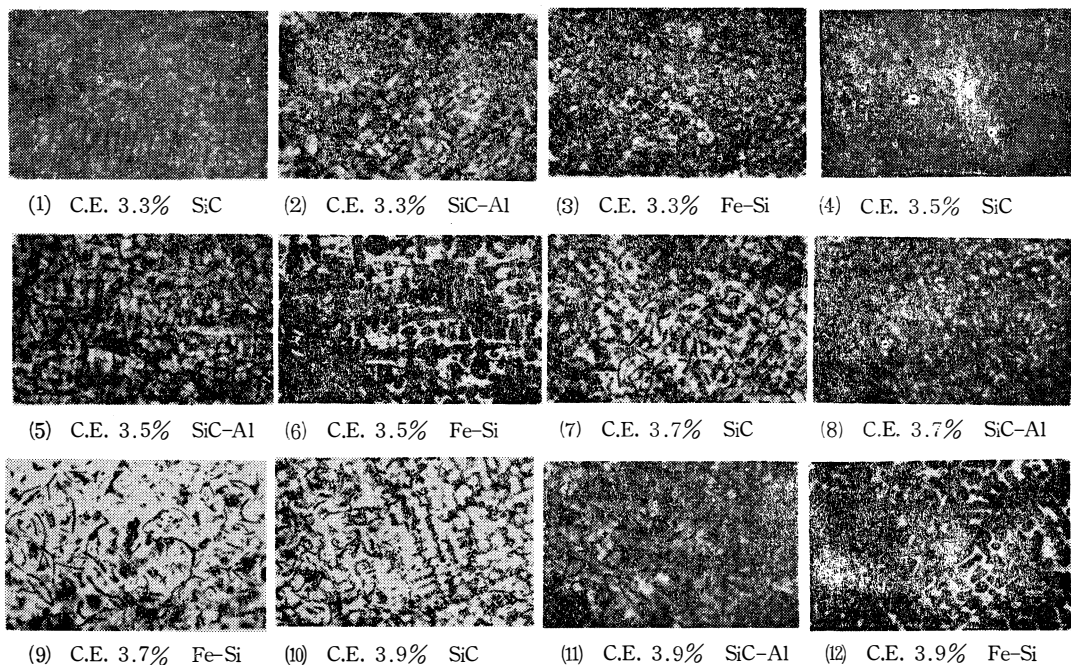


写真-1

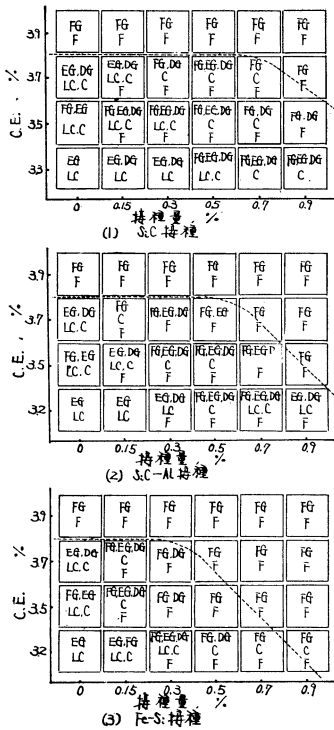
iii) 顕微鏡組織

写真-1は各種 C.E.の鑄鉄に0.3%接種した場合の組織である。前述の組織面積率の測定結果から Fe-Siが最も有効であることを認めたが図-5は各組織の形態に及ぼす影響を示したものである。図中に示されている点線より上の部分は黒鉛組織として最も安定な片状黒鉛のみの部分で且つ遊離セメントが存在しないか若しくは極めて少い部分であるが、これによると

黒鉛組織改良効果の強さの順位についても黒鉛化と同様なことが云える。

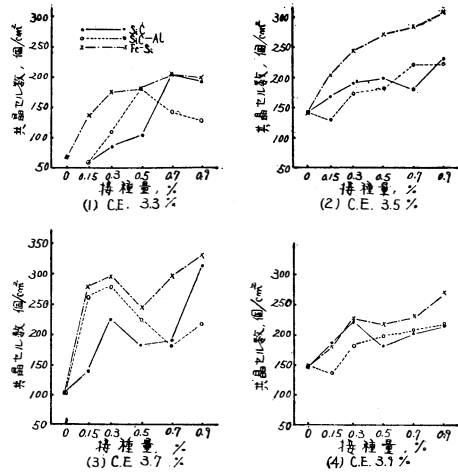
iv) 硬 度

硬度の測定結果は図-6に示す如くでセメントイト面積率と極めて類似した結果を示している。以上の実験結果から考察するとSiC及び SiC-Al よりも Fe-Siの方が鑄鉄の黒鉛化、黒鉛組織の改良効果及び共晶セルの微細化作用に優れて居り、又 SiC よりも SiC-Al



図—5 各種接種剤に於ける接種量と C.E. が鑄鉄組織に及ぼす影響
 注) FG:片状黒鉛 EG:共晶状黒鉛
 DG:樹枝状黒鉛
 LC:レデーブライト・セメントイト
 C:セメントイト, F:フェライト

の方が時々このような接種作用に優れている。従来 Fe-Si 及び Ca-Si などについて実験を行って来た炭素



図—6 各種 C.E. の鑄鉄に於ける接種量と硬度の関係

当量の試料については大要以上のような結果となったが尚機械的な諸性質特に抗張力以外についての特性並びに実験に使用する別種の炭素当量試料に関する結果については次回に報告することとする。

参考文献

- 1) 草川, 中村, 飯島 : 鑄物, 31 (1959), 9
- 2) 鑄鉄の材質
- 3) M. Ferry, J.C. Margerie : A.F.S. Trans. (1955), P.41
- 4) A.G. Fuller : British Foundrymen (1958), 7
- 5) G.N.J. Gilbert : B.C.I.R.A. Jour, 8 (1960), 5
- 6) A.G. Fuller : B.C.I.R.A. Jour, 7 (1959), 12

(昭和39. 11. 11受付)

微量 Zr を含む Zn-Cu 合金の加工性に関する研究

山 田 正 夫

Study on the Working of Zn-Cu Alloy Containing of the Small Amount of Zr Element

Masao YAMADA

The relations between the rolled ratios of the Zn-1.5%Cu-0.01%Zr alloy and the Vickers hardness were studied and then the specimens were annealed at the temperatures 50°C, 100°C, 125°C.

At the 30% ratio the maximum hardness and at the about 70%ratio the minimum obtained. This relation didn't changed all over the experiment.

1. 緒 言

Zn-Cu 加工用亜鉛合金に対する微量 Zr 添加の影響については既に研究¹⁾し発表した。その結果この合金はいわゆるハイドロ-T-メタルに類似の持性を示し、その機械的性質、とくに高温硬度に関しては極めて良好な性質を示すことを知った。²⁾Zn-Cu 系合金の圧延率と硬さに関しては A, Burkhardt 等の研究があるが、筆者はさらに微量 Zr を添加した場合につき、それ等の関係と時間的硬度変化につき系統的に研究したので、その結果の一部を報告する。

2. 実験試料および実験方法

実験に使用した亜鉛合金はすべて99.999%の高純度のものを用い、銅は7/3黄銅の0.4m/m厚みのリボンを用いて添加した。Zrは99.92%の板材をさらに0.5m/m程度に冷間圧延して使用した。Zrの微量は1%のZn-Zr母合金を予め作成し、それを用いて添加した。試料の溶解量は1回約2kgにて、120×110×15mmの鋳型に水中傾斜法にて鋳造し、鋳塊は出来るだけ層状に急冷される様にした。冷却は5ℓ/min程度の水道水によった。

試料の成分は表-1の如きものである。

表-1 試 料 成 分

目 標 成 分		分 析 値	
Cu%	Zr%	Cu%	Zr%
1.5	0.01	1.46	0.0081

銅分は殆んど合金しているが、Zrはやや目標成分を下回った様である。これはZrの酸化による損失の

為と思われる。

以上の様にして作成した鋳塊は両面で5m/mとやや多めに面削した。

表-2に圧延の実際の行程を表示した。

表-2 圧 延 方 法

マ-ク	厚 さ (mm)					
	(hot)	(hot)	(hot)	(Cold)	(Cold)	
1	15	→10	→5	→1.12	→0.56	→0.5
3	15	→10	→5	→1.42	→0.71	→0.5
5	15	→10	→5	→2.00	→1.00	→0.5
7	15	→10	→5	→3.34	→1.67	→0.5
8	15	→10	→	→5.00	→2.50	→0.5
9	15	→10	→	→10.00	→5.00	→0.5

(均熱処理および中間焼鈍はすべて200°C, 20~30分とする。)

試料の最終板厚はすべて0.5m/mとなる様にしてその圧延率を10, 30, 50, 70, 80および90%になる様に調整し、最終とその前の段階は冷間圧延であり、それ以上はすべて高温圧延とした。高温圧延の際のロール温度は130~180°とし5m/m厚み迄は約6~8パスである。

本来亜鉛板は方向性が著しい為実際には交互圧延を行っている様であるが、本実験においては圧延方向はすべて一方向とした。

実験試料としては圧延のままのものと50°, 100°および125°に熱処理したものとがあるが焼鈍はすべて油浴を用いた。

硬度測定はビッカースを使用し荷重はすべて1kgと一定にした。

3. 実験結果

(圧延率と硬さ変化)

図-1にその結果を示す。これは冷間加工のままの試片で、例えば3時間後のビッカース硬さでは30%圧延で硬さは最高となり、それ以上圧延率が増すに従って軟化している。しかるに27時間後には全般的に硬化し、118時間常温(約20°C)放置では10%圧延率では軟化するに反して30%圧延率のものでは最高硬さ 113を示すに至る。50%圧延率以上のものにおいてもそれぞれ軟化の過程に入っている。しかるに528時間放置後のものでは、30%圧延率のものでは甚だしく軟化するに反してむしろ他の圧延率のものでは硬化している。

これ等の結果については、純亜鉛について従来云われていた常温における再結晶軟化の機構と或程度符合するが、しかし乍ら本合金系については後でも述べるように合金としての時効硬化の現象をも組み合はされる為に非常に複雑な軟化と硬化の繰返しを経るものと思はれる。次に図-2であるが、これは冷延材を50°C、100°Cおよび125°Cに5分間 anneal したものを約20°Cの常温に92時間放置後の測定値である。前図の場合と同様に30%圧延率の処が硬さは最高で大体70%圧延率のところ硬さの谷が見られる。

図-3では図-2の試料を更に常温で552時間放置した場合のビッカース硬さの測定値であるが、この図でも矢張30%圧延率で硬さが最高となる。多少バラつきがあるが、図-2と比較して詳細に見ると全般的に

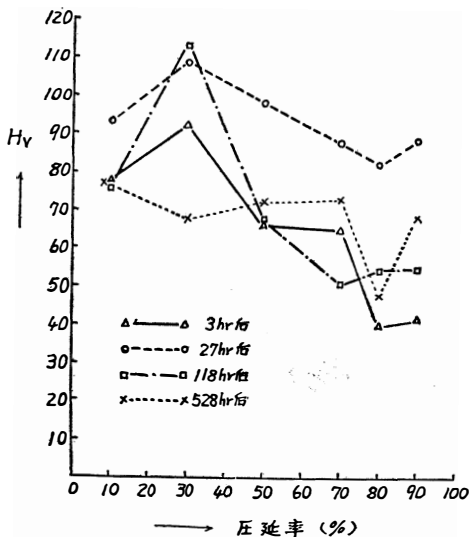


図-1 圧延率と硬さ変化 (冷間圧延)

軟化しているとき圧延率70%を境としてそれ以上の圧延率のものでは軟化している状態がよく判る。

以上を要するに前に報告した実験に於て冷間圧延率を66%と一定にしたことは偶然とは云へ、丁度硬さの変動の最も少い圧延率を撰んでいた訳である。

4. 結論

Zn-1.5% Cu-0.01 Zr 三元合金についてその冷間圧延率とビッカース硬さとの関係について研究を行ったが圧延率30%のところ硬さの最高値を得るところがあり、この関係はそれ等の試料を 50°C~125°C に

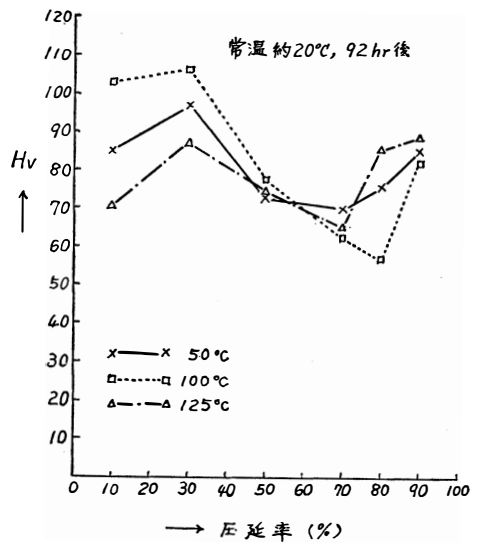


図-2 圧延率と硬さ変化 (anneal)

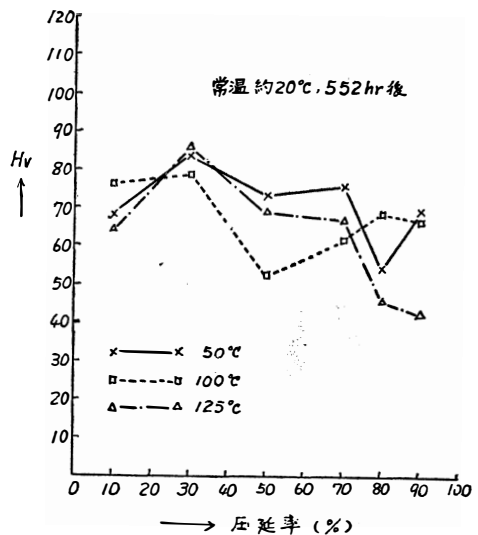


図-3 圧延率と硬さ変化 (anneal)

anneal しても殆んど変化しない。

ただ常温保持の時間と共に全般的に軟化するのみである。なおこれ等の合金の硬さの時間的变化に対しては Zn—Cu 系の η 相の溶解度変化にもとづく時効硬化と、亜鉛および亜鉛合金の再結晶温度が常温以下であるということに基因するものと思われる。

亜鉛合金の冷延材の常温硬度曲線は加工軟化と時効硬化との組合せの為に極めて複雑な様相を呈することが判った。これ等の過程はさらに金属組織学的あるいは物理冶金学的研究によるより詳細な研究が必要であ

るが今後の課題である。

- (1) 山田 : 日本金属学会名古屋大会 (1963.10)
- (2) A. Burkhardt : **Technologie der Zink Legierungen.** (1940)

(昭和39. 11. 11受付)

キングポストトラスにおける不静定力構成について

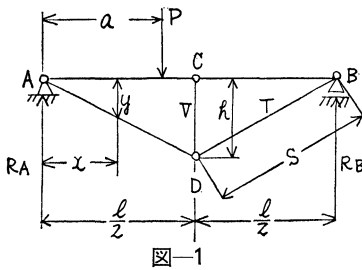
長 元 亀 久 男

Constitution Theory Of An Indeterminate Force On A King post Truss.

Kikuo NAGAMOTO

This paper explained that an indeterminate force of a kingpost truss with general loading is superposed by its force regard as one concentrated load.

図一に示すようなキングポストトラスにおいて種々の荷重状態における不静定力を求めるために、その基本としてPなる1個の集中荷重が図一に示すような位置に作用する場合について考えることにする。いま、はりAD, DBのヤング係数 E_1 , 断面積 A_1 , 断面力T, キングポストCDのヤング係数 E_2 , 断面積 A_2 , 断面力Vとする。Tの水平分力Xを不静定力にとる。Sをつなぎ材, 及び支柱に $X = 1$ によって生ずる応力とする。sをつなぎ材の長さ, hをキングポストの長さ, $\rho = \text{材の長さ}/EA$, ℓ をスパン, 荷重によるモーメントを M_o とすれば、図一を参照して不静定力は次の式で求め得られる。¹⁾但しABのヤング係数E, 断面積A, 断面2次モーメントIとする。



図一

$$X = \frac{\int_0^{\ell} \frac{M_o}{EI} y dx}{\int_0^{\ell} \frac{y^2}{EI} dx + \frac{\ell}{EA} + \Sigma S^2 \rho} \tag{1}$$

y は次の式で与えられるものとする。

$$y = \frac{2h}{\ell} x \tag{2}$$

(1)式の分母について計算すれば次のようになる。

$$\int_0^{\ell} y^2 dx = 2 \left(\frac{2h}{\ell} \right)^2 \int_0^{\ell} x^2 dx = \frac{h^2 \ell}{3} \tag{3}$$

$X = 1$ によるT, Vは次のように求め得られる。

$$T = +1 \frac{2s}{\ell} \quad V = -1 \frac{4h}{\ell} \tag{4}$$

$$\begin{aligned} \Sigma S^2 \rho &= 2 \left(\frac{2s}{\ell} \right) \frac{s}{E_1 A_1} + \left(\frac{4h}{\ell} \right)^2 \frac{h}{E_2 A_2} \\ &= \frac{8s^3}{E_1 A_1 \ell} + \frac{16h^3}{E_2 A_2 \ell} \end{aligned} \tag{5}$$

然らば(1)の分母は次のようになる。

$$\ell \left[\frac{h^2}{3EI} + \frac{1}{EA} + \frac{8}{E_1 A_1} \left(\frac{s}{\ell} \right)^3 + \frac{16}{E_2 A_2} \left(\frac{h}{\ell} \right)^3 \right] \tag{6}$$

図一を参照し、図のように1個の集中荷重力が作用する場合のモーメントは次のように求め得られる。

$$M_o = \frac{P(\ell - a)}{\ell} x \quad 0 \leq x \leq a \tag{7}$$

$$M_o = \frac{Pa}{\ell} (\ell - x) \quad a \leq x \leq \ell \tag{8}$$

(1)式の分子を計算すれば次のように求め得られる。

$$\begin{aligned} \int_0^{\ell} M_o y dx &= \frac{P(\ell - a)}{\ell} \frac{2h}{\ell} \int_0^a x^2 dx + \frac{Pa}{\ell} \frac{2h}{\ell} \\ &\times \int_a^{\ell} (\ell - x) x dx + \frac{Pa}{\ell} \frac{2h}{\ell} \int_a^{\ell} (\ell - x)^2 dx \\ &= \frac{Ph\ell a}{4} - \frac{Pha^3}{3\ell} = \frac{Ph\ell^2}{3} \frac{a}{\ell} \left(\frac{3}{4} - \frac{a^2}{\ell^2} \right) \end{aligned} \tag{9}$$

この場合の不静定力は(1)式に代入し次のように求め得られる。

$$X = \frac{\frac{Ph\ell}{3EI} \frac{a}{\ell} \left(\frac{3}{4} - \frac{a^2}{\ell^2} \right)}{\frac{h^2}{3EI} + \frac{1}{EA} + \frac{8}{E_1 A_1} \left(\frac{s}{\ell} \right)^3 + \frac{16}{E_2 A_2} \left(\frac{h}{\ell} \right)^3} \tag{10}$$

さて、図一に示すように集中荷重Pが $0 \sim \frac{\ell}{2}$ までの間にある場合の $M_o y$ は次のような関係から成立している。²⁾

$M_o y$ について考えるに(9)式により3段階から成立していることがわかる。すなわちxがaより小さいとき、xがaを越して $\frac{\ell}{2}$ より小さい場合、xが $\frac{\ell}{2}$ を越し

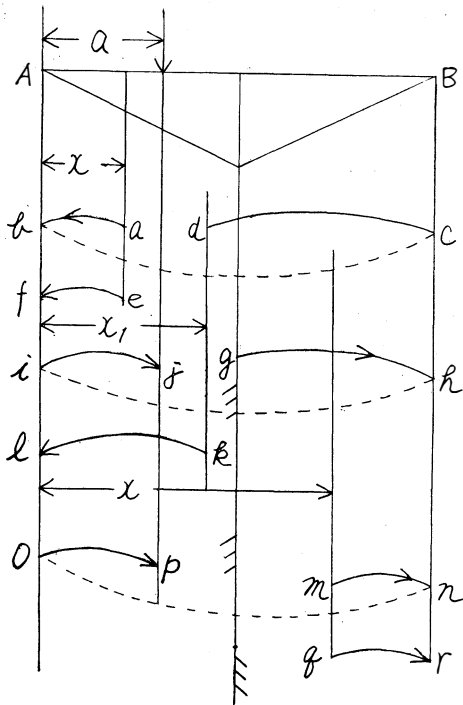


図-2

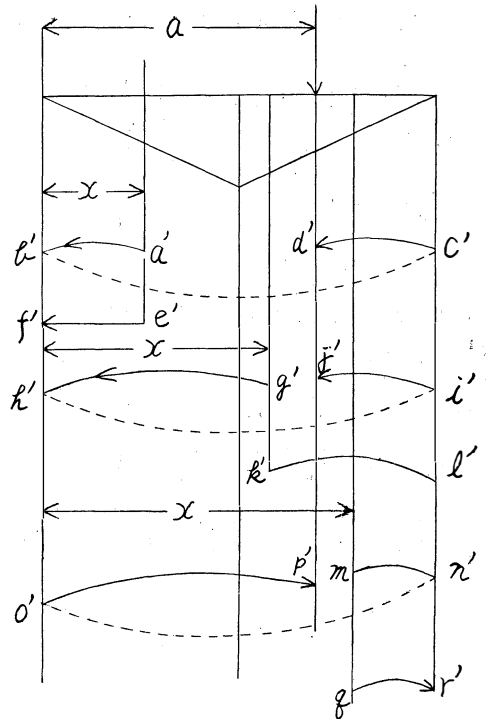


図-3

た場合とである。これらの関係を図で示せば図-2のようになる。

この図において実線は掛け合わさるべき長さを示し、点線は除する長さを示すものとする。a が図のような位置にあるとしてxがaより小さい場合には、Pにabの長さ、cdの長さを掛けて、bcの長さで割りそれに2h/eとefの長さを掛けたものを掛け合せたものである。xがaを越えて $\frac{e}{2}$ より小さい場合はPにghの長さにijの長さを掛けたものを掛け合しihの長さで割り、2h/eとkeの長さを掛けあわしたものである。xが $\frac{e}{2}$ を越えた場合にはPにmnの長さにopの長さを掛けてnoの長さで割り、それに2h/eとqrの長さを掛けたものを掛けあわしたものである。aが $\frac{e}{2}$ からeまでの間にある場合のMoyはxがaより小さく $\frac{e}{2}$ よりも小さい場合、xがaより小さく $\frac{e}{2}$ より大きい場合、xがaを越す場合があり図-3のような関係が成立っている。

図-3の関係を見れば図-2を裏返しにしたものであることが判る。すなわち、aが $\frac{e}{2}$ からeの間にあ

る場合は $\int_0^e \text{Moy} dx$ を考えるとき(9)式のaの代わりに $(e-a)$ を代入すればよい。

然らば全経過にわたって集中荷重をもつキングポストトラスの $\int_0^e \text{Moy} dx$ を考える場合には集中荷重群を $0 \sim \frac{e}{2}$ の間にある荷重群 P_{1i} ($i = 1, 2, 3 \dots n$) と $\frac{e}{2}$ からeの間にある荷重群 P_{2i} ($i = 1, 2, 3, \dots k$) に分けて考えればよいわけで、この場合の(9)式は次のように記すことができる。

$$\int_0^e \text{Moy} dx = \sum_{i=1}^n \left[\frac{P_{1i} h e a_{1i}}{4} - \frac{P_{1i} h a_{1i}^3}{3e} \right] + \sum_{i=1}^k \left[\frac{P_{2i} h e (e - a_{2i})}{4} - \frac{P_{2i} h (e - a_{2i})^3}{3e} \right] \quad (11)$$

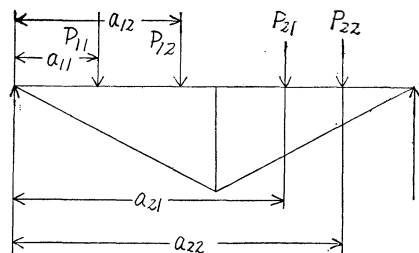


図-4

この場合の不静定力は(1)に代入して次のように求め得られる。

$$X = \frac{\sum_{i=1}^n \frac{1}{EI} \left[\frac{P_{1i} h \ell a_i}{4} - \frac{P_{1i} h a_i^3}{3\ell} \right] + \sum_{i=1}^k \frac{1}{EI} \frac{h^3}{3EI + EA + E_1 A_1 \left(\frac{8}{\ell} \right)^2}}{\times \left[\frac{P_{2i} h \ell (\ell - a_i)}{4} - \frac{P_{2i} h (\ell - a_i)^3}{3\ell} \right] + \frac{16}{E_2 A_2} \left(\frac{h}{\ell} \right)^3} \quad (12)$$

いま p なる等分布荷重が全径間にある場合の

$\int_0^1 M_{oy} dx$ は荷重を $0 \sim \frac{\ell}{2}$ の 1 群と $\frac{\ell}{2} \sim \ell$ までの一群に分ち次のように計算することができる。

$$\int_0^{\ell} M_{oy} dx = \int_0^{\frac{\ell}{2}} \frac{phx}{4} da - \int_0^{\frac{\ell}{2}} \frac{pha^3}{3\ell} da + \int_{\frac{\ell}{2}}^{\ell} \frac{ph\ell(\ell-a)}{4} da + \int_{\frac{\ell}{2}}^{\ell} \frac{ph(\ell-a)^3}{3\ell} da = \frac{6ph\ell^3}{192}$$

$$-\frac{ph\ell^3}{192} + \frac{6ph\ell^3}{192} - \frac{ph\ell^3}{192} = \frac{5ph\ell^3}{96} \quad (13)$$

この場合の不静定力は(1)式に代入して次のように求め得られる。

$$X = \frac{\frac{5ph\ell^2}{96EI}}{\frac{h}{3EI} + \frac{1}{EA} + \frac{8}{E_1 A_1} \left(\frac{s}{\ell} \right)^2 + \frac{16}{E_2 A_2} \left(\frac{h}{\ell} \right)^3} \quad (14)$$

参 照 文 献

- (1) 福田武雄 構造力学 河出書房(昭和19年)
- (2) 長元亀久男 梁における撓及び傾斜の数学的構造論
日本機械学会論集第5巻22号(昭和15年2月)
(昭和39.10.27受付)

機械運動の問題についての一考察 (第二報)

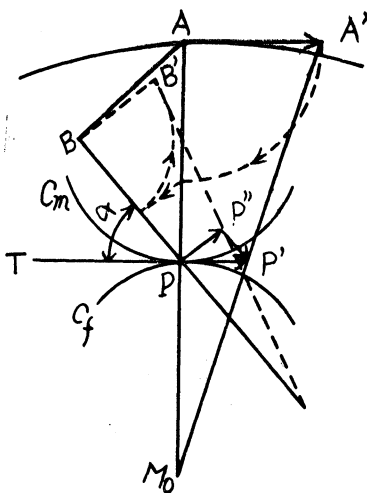
長元 亀久男

One Consideration On A Problem of Kinematics
of Machinery (2nd report)

Kikuo NAGAMOTO

One graphical consideration of Euslr-Savarys equation and Bobiller's law in Kinematics is described in this paper.

一般に平面運動をしている剛体の一瞬間を考えると、図~1のように瞬中心Pにて接し相対的にころがりをなすセントロイド C_m C_f なる2つの曲率円の運動におきかえて考えても差支えがない。この場合 M_0 をA点の運動軌跡曲線の曲率中心とする。いまA点における速度 $V_a(=AA')$ が与えられているとして同じ運動系のB点の速度はAを中心に AA' を半径として円弧を描きAPとの交りの点からBPに垂線をおろしBPとの交点を求める。つぎにBを中心にしてこの交点までの長さを半径として円弧を描きBPに垂直なる BB' 線との交点 B' を求める。瞬間中心Pにおける速度 V_p をBPに垂直な方向の $V_{pt}(=PP')$ とBP方向の $V_{pn}(=PP'')$ に分ける。そしてBPの延長と BP'' を結んだ直線との交点Oを求めればこれがB点



図~1

の運動軌跡曲線の曲率中心を与えるものである。この場合、 $AP=R$, $M_0P=R_0$, $BP=\rho$, $OP=\rho_0$, $\angle BPT=\alpha$, とすればオイレルザワリの式はつぎのように導かれて⁽¹⁾いる。

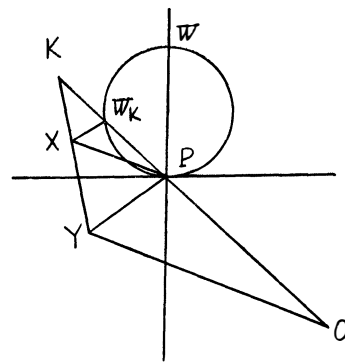
$$\left(\frac{1}{\rho_0} + \frac{1}{\rho}\right) \sin \alpha = \frac{1}{R_0} + \frac{1}{R} \dots\dots\dots(1)$$

ρ_0 が無限大となる場合には(1)式はつぎのように記される。

$$\frac{1}{\rho} \sin \alpha = \frac{1}{R_0} + \frac{1}{R} \dots\dots\dots(2)$$

$$\rho = \frac{RR_0}{R+R_0} \sin \alpha \dots\dots\dots(3)$$

いまP点にて $PW=RR_0/R+R_0$ を直径とする円を図~2のように画けばこれは幾何学的意味から変曲円となるのである。



図~2

この変曲円を用いて、この運動系のK点の運動軌跡の曲率中心をOとすれば直線 KOP が変曲円と交る点を W_K とし $KP=\rho$, $PO=\rho_0$ とすればつぎのような関係のあることが知られている。

$$\frac{\rho_0}{\rho} = \frac{PW_K}{KW_K} \dots\dots\dots(4)$$

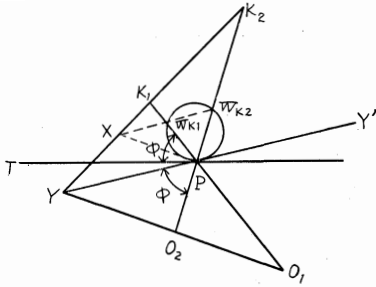
このことから図~2にて、K, P, Y, O, の間にはつぎのような幾何学的関係のあることを前報において報告した。⁽²⁾

Yはこの運動系に属する点Kを通る任意の直線KYと運動軌跡の曲率中心Oを通る任意の直線OYとの交点である。

Xはこの運動系に属している点Kを通る直線KY上に瞬間中心PからOYに平行に引いた直線との交点である。

W_K はこの運動系に属している点Kと瞬間中心Pと運動軌跡曲線の曲率中心Oを通るKPO直線とXからYPに平行に引いた直線との交点である。

もしも運動系に属する K_1, K_2 なる2点を考えれば第3図を参照し2点 K_1, K_2 を通る直線とそれぞれの曲率中心 O_1, O_2 を通る直線との交点を前記理論によるYとするのである。このYにつき前記理論を応用する。すなわちYPを結びPから O_1Y に平行線を引き K_2, K_1Y と交る点がXである。XからYPに平行線を引き K_1P, K_2P と交る点が W_{K1}, W_{K2} である。瞬間中心Pと W_{K1}, W_{K2} 点を通る円が変曲円となるのである。



図~3

この作図理論からつぎのような関係が導き得られる。

$$\begin{aligned} \angle TPK_1 &= \angle W_{K1}W_{K2}P = \angle K_2PY' = \angle YPO_2 \\ \angle TPK_1 &= \angle YPO_2 = \phi \end{aligned} \quad (5)$$

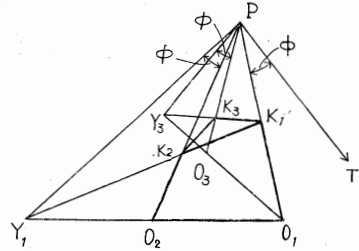
これについて前と同じように幾何学的考察をすればつぎのようなことがいえる。

Yは運動系に属する2つの点 K_1, K_2 を通る直線と、その運動軌跡曲線の曲率中心 O_1, O_2 を結んだ直線との交点である。

瞬間中心Pを通りこの運動系に属する1つの点 K_2 とその曲率中心 O_2 を結んだ直線とYP(基準線)とのなす角を ϕ とすれば、同じ瞬間中心を通り、この

運動系に属する他の点 K_1 とその曲率中心 O_1 を結んだ直線と ϕ の角をなす直線は極接線TPとなる。

いまこのような図的構成理論を図~4のような四つ棒リンク機構において K_3 点の曲率中心について考えてみよう。



図~4

図において曲率中心 O_1, O_2 を通る直線とこの運動系に属する点 K_1, K_2 とを結ぶ直線との交点を Y_1 とする。瞬間中心Pと1つの運動点 K_2 とその曲率中心 O_2 とを結ぶ直線と Y_1, P とのなす角を ϕ とすると、他のこの運動系に属する点 K_1 とPと O_1 とを結ぶ直線と ϕ の角をなす直線PTを引けば、これが極接線となる。

この運動系に属する他の点 K_3 について考えるに曲率中心は瞬間中心Pと K_3 を結ぶ直線の延長上にある。また PK_3 と ϕ の角をなす PY_3 を引き、運動系に属する2つの点 K_1, K_3 を結ぶ直線との交点を Y_3 とする。 O_1Y_3 を結び PK_3 の延長と O_1, Y_3 直線との交点 O_3 とすれば、前に述べた図的構成理論により K_3 運動点の曲率中心であることは明かである。この図的構成理論を応用すれば平面運動をなす剛体の一瞬間における運動軌跡の変曲円を画き得る。また四つ棒リンク機構の運動の考え方⁽³⁾を用いさらに加速度中心を求める作図の考え方⁽⁴⁾を用うれば、これから接線円が画き得られる。

本稿は日本機械学会北陸地方講演会(昭39-11-17)における講演要旨である。

参考文献

- (1)野口尚一;機械運動理論。日刊工業, 昭29,
- (2)長元 亀久男;機械運動の問題についての一考察。富大工紀, 15巻, 昭39。
- (3)長元 亀久男;4節リンク機構の運動についての一考察。精機学会北陸支部講演会前刷, 昭和37-6-29。
- (4)渡辺 茂;機構学講義。I, 共文全書。昭36

(昭和39.10.27受付)

ライン バランシング の一手法

佐 伯 弘 子

A Computational Procedure for a Line Balancing

Hiroko SAEKI

In the last few years analytical reports of a line balancing problem have been published by university and industry of America. I think that Jackson-Hoffman's method is exhaustive and practical. So I wrote a FORTRAN program of the method for a more practical and larger model but described the basic procedure in this paper.

1. まえがき

周知のように、自動車など多くの製品は、流れ作業によって組立てられている。この流れ作業における重要な問題の一つに、ライン・バランシングの問題（合理的な作業割付の仕方）がある。

現在のところ、工業界における作業割付は、各ポジションの何人かのエンジニアの経験といわば試行錯誤的な努力に依存しているようである。しかし最近アメリカにおいて、この問題の解析的な研究論文がいくつか発表されている。

これらの研究結果は五種類に大別できるが、現在のところ Jackson—Hoffman 流の考え方が最も実際の（電子計算機を使うならば）と考え、その展開をそれよりも大きくかつ実際問題を考慮したモデルについて FORTRAN で試み、ほぼよい結果を得た*。

ここでは、その Logic のみを報告する。

2. 問題の概要

2—1. Cycle time

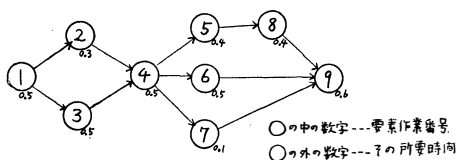
1日の実働時間をT、1日の生産目標台数をNと置くと、cycle time $C=T/N$ ごとに1台の割で生産されるように、コンベア スピードを決めればよい。又Cは1人の作業者に許される最大作業時間である。

2—2. 要素作業

各組立ラインでは、I.E.の手法で、その組立作業をいくつかの要素作業*i*($i=1\sim m$)に分割し、その所要時間 t_i も測定されている。又これらの要素作業は、図1のような組立順序図によって、相互間の作業順序が決められている。

2—3. Balance delay

組立順序図の作業順序を守りながら、Cを越さぬよう、そしてなるべくCに近く要素作業を各作業者に割



図—1 組立順序図

付けていくとき、この組立作業には何人の作業者が必要であろうか、又各作業者にどのように要素作業を割付ければよいか。これがライン バランシングの問題である。

今 n 人の作業者に割付けたとすれば、1台当り $C \times n - \sum_{i=1}^m t_i$ の遊び時間（遅れ）が生じる。この遊び時間を1台当りの作業時間 $C \times n$ で割ったものを割付け方の効率を測る目安とする。この%表示を Balance delay と呼び、普通5%前後ならば、この組立ラインのバランスはほぼ良好であるといっている。

$$\text{Balance delay } d = \frac{C \times n - \sum_{i=1}^m t_i}{C \times n} \times 100$$

尚 d が最小となることと n が最小となることは同等である。

3. 解析的手法

3—1. 解析的手法の必要性

ライン バランシングの問題は、原理的には順列 $\sum_{y=1}^m mPy$ 組を作り、そのなかから最適順列を見出すことである。しかし実際の組立ラインは何百個の要素作業から成り立っているため、全順列の数は非常に大きくなり、普通のやり方では、たとえ電子計算機を使っても不可能である。そこで何らかの実際的な解析手法が必要となってくる。

3-2. 要素作業表の作成

要素作業に一連の番号 i ($i=1\sim m$) をつける。各要素作業の所要時間 t_i 及び先行要素 P_{ik} (直前の要素作業番号) を記入する。Control key は最初全部 0 (又は空白) にしておく。表 1 のように J_j と B_j の二列を追加し、最初は 0 にしておく。

表 1 は図 1 の要素作業表である。

表 1 要素作業表

i	t_i	先行要素 P_{ik}			Control key C_{ij}					
		k=1	2	3	j=0	1	2	3		4
1	0.5	0	0	0	0	0	0	0	0	
2	0.3	1	0	0	0	0	0	0	0	
3	0.4	1	0	0	0	0	0	0	0	
4	0.5	2	3	0	0	0	0	0	0	
5	0.4	4	0	0	0	0	0	0	0	
6	0.5	4	0	0	0	0	0	0	0	
7	0.1	4	0	0	0	0	0	0	0	
8	0.4	5	0	0	0	0	0	0	0	
9	0.6	6	7	8	0	0	0	0	0	時間合計
just now					J_j	0	0	0	0	0
Best					B_j	0	0	0	0	0

3-3. 諸記号

C_{ij} : 要素作業 i の j 番目の control key を示す。 $i=1\sim m$, $j=0\sim L$ ($L \leq m$)。 L は 1 人の作業者に割付け得る最大の要素作業の個数を表し、常識的に又は t_i と C から決定される。 C_{ij} は通常 0 であるが次のとき 1 となる。

$$(j=0) \quad C_{i0} \begin{cases} =1 & \dots\dots \text{要素作業 } i \text{ が割付けられているとき,} \\ =0 & \dots\dots \text{そうでないとき.} \end{cases}$$

$$(i \neq 0) \quad C_{ij} \begin{cases} =1 & \dots\dots \text{要素作業 } i \text{ が } j \text{ 番目に割付けられているとき.} \\ =0 & \dots\dots \text{そうでないとき.} \end{cases}$$

即ち i が j 番目に割付けられたとき $C_{i0}=C_{ij}=1$ とおく。

P_{ik} : i の k 番目の先行要素。 $k=1\sim k_0$ (k_0 は各ラインで決定。)

J_j : 今考えている順列の j 番目の要素作業番号。

JT : J_j の所要時間合計。

$$K_i = \begin{cases} 1 & \dots\dots J_k (k=1\sim j) \text{ の順列が組立順序を満足しているとき. 即ち } A_i (i=1\sim j), A_k (k=1\sim k_0) \text{ に対して } (P_{ik}=0) \text{ or } \exists r (r < i) P_{ik}=J_r \\ 0 & \dots\dots \text{そうでないとき} \end{cases}$$

B_j : いままで調べた順列のうち、最もよい順列の番目の要素作業番号。

BT : B_j の所要時間合計

3-4. 手順

手順の要旨を図式化して図 2 に示す。

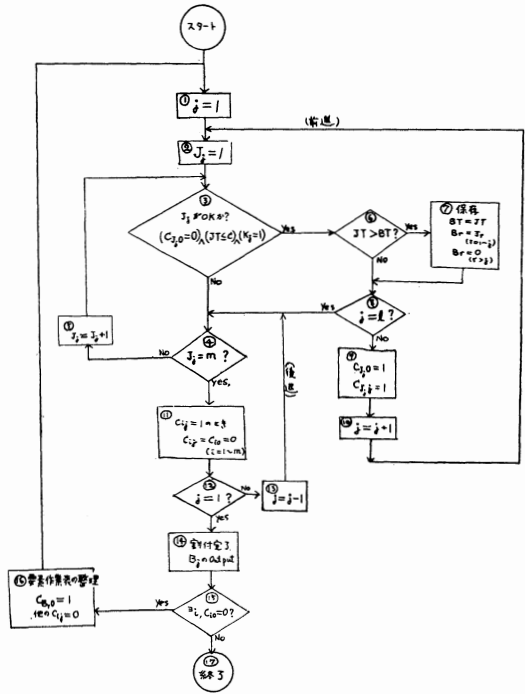


図 2 手順

図 2 の手順は、大きくわけて①から②への前進、及び③から④への後退という二つのルートからなるきわめて自然なやり方である。しかも C_{ij} に記録しておいた情報を使って調べる必要のない順列はカットしていく。

手順をいいかえると図 3 のように L 個の箱があり、各箱の中には任意の i ($i=1\sim m$) が入り得る。この決め方を実線の前進、点線の後退を繰返し、最後に J_1 の箱から後退したときで終了するのである。

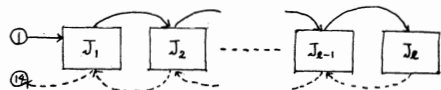


図 3. 手順の説明図

- (1) 前進ルート. ② {③④⑤を何回か繰返し} ⑥(⑦)⑧⑨⑩の繰返しによってがどんどん増し $j=r$ までいったとする。そのときの順列を $J_1' \dots J_r'$ とする。前進ルートのその都度の処理は⑨である。
- (2) 後退ルート. $j=r+1$ では③④⑤を m 回繰返しても③の条件を満たすものがなく⑪へきたとする。これは $J_1' \dots J_r'$ の次に来る要素作業のないことを示しているから、 $J_1' \dots J_r'$ と後何個かの要素作業の順列といった型のもの $J_1' \dots J_r' \dots$ は、もう調べる必要がないことを示している。そこで次に他の型の順列を考える。まず r 番目を変えようとして後退ルート⑪⑫⑬を通っ

て④にもどる。②でなく④にもどしたのは、既に $J_1' \dots J_{r-1}X \dots (X \leq J_r)$ の型は調査済み故、 J_{r+1} から調べ始めればよいからである。

後退ルートの C_{ij} 処理は⑩である。この処理は最初の後退のときは何もしないが、二回目以後の後退には必要である。即ち上の例で $j=r$ も調べつくして $j=r-1$ に後退するとき、 $j=r$ でやったことを御破算にするのだから C_{ij} の状態を $J_1' \dots J_{r-1}'$ の状態にもどさねばならない。その後 $J_1' \dots J_{r-2}'X \dots (X \leq J_{r-1}')$ の型の調査に入る。

以上からわかるようにこの手順で $J_1 \dots J_k \dots$ の J_k はすべての i を考慮しており、従って $j=1$ から後退したときは、すべての順列を調べたのと同等であることがわかる。従ってその時の B_j は最適解である。

3-5. 例題

この手順は図1のように視察のきく小さなものでなく非常に大きい m の場合の手法であるが、図1にこの手法を適用してみた。表2に第1番目の作業員への割付決定についての J_j と B_j の変化を、表3に表2の**印の時点での C_{ij} 表を示した。一番目の作業員への割付終了後、要素作業表から先行要素欄では1と3が消され、 C_{ij} 欄では $C_{10}=C_{30}=1$ で他の C_{ij} は0にもどる。この表をもとにして同じことを繰返せば第2番目の作業員への割付けを得る。

最終結果は表4の通り、当然のことながら視察と同じ結果を得た。

表-2 第1作業員についての J_j と B_j の変化

j	J_j				JT	不可の理由	B_j				BT
	j=1	2	3	4			j=1	2	3	4	
1	1	0	0	0	0.5	$\bar{0}$	1	0	0	0	0.5
2	1	1	0	0		$C_{10}=1$	1	0	0	0	0.5
	1	2	0	0	0.8	$\bar{0}$	1	2	0	0	0.8
3	1	2	1	0		$C_{10}=1$	1	2	0	0	0.8
	1	2	2	0		$C_{20}=1$	1	2	0	0	0.8
	1	2	3	0	1.2	$JT > C$	1	2	0	0	0.8
	1	2	3	4 9		$K_3=0$	1	2	0	0	0.8
2	1	3	0	0	0.9	$\bar{0}$	1	3	0	0	0.9
3	1	3	1	0		$C_{10}=1$	1	3	0	0	0.9
	1	3	2	0		$C_{12}=1$	1	3	0	0	0.9
	1	3	3	0		$C_{13}=1$	1	3	0	0	0.9
	1	3	4 9	0		$K_3=0$	1	3	0	0	0.9
2	1	4 6	0	0		$K_2=0$	1	3	0	0	0.9
1	2 9	0	0	0		$K_1=0$	1	3	0	0	0.9

表-3 **印での C_{ij} 表

i	C_{ij}				
	j=0	1	2	3	4
1	1	0	0	0	0
2	1	0	0	0	0
3	1	0	0	0	0
4	0	1	0	0	0
5	0	1	0	0	0
6	0	0	0	0	0
7	0	0	0	0	0
8	0	0	0	0	0
9	0	0	0	0	0

表-4 割付表

作業員 番号	B_j (割付)	BT (作業時間)
1	①③	0.9
2	②④⑦	0.9
3	⑤⑥	0.9
4	⑧⑨	1.0

Balance delay = 7.5%

4. 結言

この手順は、単にライン バランシングのための手法でなく、類似した問題にも適用できる。即ち「ある制限下のもとで目的函数を最大(又は最小)にする順列をみい出す手順」ということができる。

終りに長元教授の御指導に感謝の意を表します。

* 1964年度春季日本 OR 学会で発表した。

文献

1. Jackson ; A computing procedure for a Line Balancing Problem; Management Science 2.1956
2. Burg:son & Danm ; Production Line Balance , IBM File No.10.3.002.1958
3. Hoffman , Assembly Line Balancing with A Precedence Matrix, management science 1963
4. Bowman ; Asembly Line Balancing By Linear Programming, ORSA 8 1960
5. Kilbridge and wester ; Heuristic line Balancing A case, journal industrial engineer, 7, 1962 ; A review of Analytical System of line Balancing, ORSA.10. 1962

(昭和39.11 2 受付)

Green 関数による境界値問題の解法 (第1報)

古 谷 嘉 志

Study on Boundary value problem using Green function. (1)

Yoshiyuki FURUYA

One boundary value problem of parabolic differential equations are treated. Aurther tried to solve them by using a Green function of Sturm-Liouville type.

はしがき

一様でない棒の熱伝導の問題には

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{1}{\psi(x)} \frac{\partial v}{\partial x} \right) - q(x)v = \zeta(x) \frac{\partial v}{\partial t}$$
 なる放物線型偏微分方程式が表われる。(1)この論文ではこの式をある境界条件のもとに考察しようというものである。ここではラプラス変換を用いて Sturm-Liouville 型の微分方程式に変形して考察した。

1. $q(x)=0$ の場合

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{1}{\psi(x)} \frac{\partial v}{\partial x} \right) = \zeta(x) \frac{\partial v}{\partial t} \dots\dots\dots(1)$$

を境界条件

$$v(0, t) = 1 \quad v(b, t) = 0 \dots\dots\dots(2a)$$

$$\text{初期条件} \quad v(x, 0) = 0 \dots\dots\dots(2b)$$

で解く問題を考える。

(1) (2b) を Laplace 変換すると

$$\frac{d}{dx} \left(\frac{1}{\psi(x)} \frac{\partial v}{\partial x} \right) = \zeta(x) P \bar{v} \dots\dots\dots(3)$$

$$\bar{v}(0) = \frac{1}{P} \quad \bar{v}(b) = 0 \dots\dots\dots(4)$$

次に

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{1}{\psi(x)} \frac{\partial G(x, \xi)}{\partial x} \right) = -\delta(x - \xi) \dots\dots\dots(5)$$

$$G(0, \xi) = G(b, \xi) = 0 \dots\dots\dots(6)$$

なる Green 関数を作る。

(3)の両辺に $G(x, \xi)$ をかけ(5)の両辺に $\bar{v}(x)$ をかけて辺々相減した後 (0, b) で積分すると

$$\bar{v}(\xi) = \frac{1}{p\psi(0)} \frac{\partial G(0, \xi)}{\partial x} - p \int_0^b \zeta(x) \bar{v}(x) G(x, \xi) dx \dots\dots\dots(7)$$

逐次代入法により第二近似解を求めると、

$$\bar{v}(\xi) = \frac{1}{p\psi(0)} \frac{\partial G(0, \xi)}{\partial x} - \int_0^b \zeta(x) G(x, \xi) \frac{1}{\psi(0)} \frac{\partial G(0, x)}{\partial x} dx \dots\dots\dots(8)$$

$t=b$ において t 時間内に放出する熱量

$$Q(t) = -\frac{1}{\psi(b)} \int_0^t \frac{\partial v(b, t)}{\partial x} dt \dots\dots\dots(9)$$

を計算する。

Laplace 変換すると

$$\bar{Q}(P) = -\frac{1}{\psi(b)} \frac{1}{P} \bar{v}(b) \dots\dots\dots(10)$$

(8)より

$$\bar{v}(\xi) = \frac{1}{P\psi(0)} \frac{\partial^2 G(0, \xi)}{\partial x \partial \xi} - \int_0^b \frac{1}{\psi(0)} \zeta(x) \frac{\partial G(x, \xi)}{\partial \xi} \frac{\partial G(0, x)}{\partial x} dx$$

$$\bar{v}(\xi) = \frac{1}{P\psi(0)} \frac{\partial^2 G(0, b)}{\partial x \partial \xi} - \int_0^b \frac{1}{\psi(0)} \zeta(x) \frac{\partial G(x, b)}{\partial \xi} \frac{\partial G(0x)}{\partial x} dx$$

(10)に代入して、

$$\bar{Q}(p) = -\frac{1}{P^2\psi(0)\psi(b)} \frac{\partial^2 G(0, b)}{\partial x \partial \xi} + \frac{1}{P\psi(0)\psi(b)} \int_0^b \zeta(x) \frac{\partial G(x, b)}{\partial \xi} \frac{\partial G(0, x)}{\partial x} dx \dots\dots(11)$$

次に $G(x, \xi)$ を

[I] $x \neq \xi$ で $\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{1}{\psi(x)} \frac{\partial G(x, \xi)}{\partial x} \right) = 0$

$$G(0, \xi) = G(b, \xi) = 0$$

[II] $G(x, \xi)$ は連続。

[III] $G'_x(x, \xi)$ は $x = \xi$ で $-\psi(\xi)$ のとびを持つ。

という性質に従って求める。(2)(3)

性質 [I] より

$$G(x, \xi) = \begin{cases} A(\xi) \int_0^x \psi(\eta) d\eta & (x < \xi) \\ B(\xi) \int_b^x \psi(\eta) d\eta & (x > \xi) \end{cases} \dots\dots(a)$$

性質 [II] より

$$A(\xi) \int_0^\xi \psi(\eta) d\eta = B(\xi) \int_b^\xi \psi(\eta) d\eta \dots\dots(b)$$

性質 [III] より

$$B(\xi) - A(\xi) = -1 \dots\dots(c)$$

(b), (c) より $A(\xi)$, $B(\xi)$ を求めると

$$A(\xi) = -\frac{1}{S} \int_b^\xi \psi(\eta) d\eta$$

$$B(\xi) = -\frac{1}{S} \int_0^\xi \psi(\eta) d\eta$$

$$S = \int_0^b \psi(\eta) d\eta$$

これを(a)に代入して

$$G(x, \xi) = -\frac{1}{S} \int_0^\xi \psi(\eta) d\eta \int_b^x \psi(\eta) d\eta \quad (x > \xi)$$

$$= -\frac{1}{S} \int_b^\xi \psi(\eta) d\eta \int_0^x \psi(\eta) d\eta \quad (x < \xi)$$

$$\dots\dots\dots(12)$$

(11)を逆変換すると

$$Q(t) = -\frac{1}{\psi(0)\psi(b)} \frac{\partial^2 G(0, b)}{\partial x \partial \xi} t + \frac{1}{\psi(0)\psi(b)} \int_0^b \zeta(x) \frac{\partial G(x, b)}{\partial \xi} \frac{\partial G(0, x)}{\partial x} dx \dots\dots\dots(13)$$

(12)より

$$\begin{aligned} \frac{\partial G(x, b)}{\partial \xi} &= -\frac{1}{S} \psi(b) \int_0^x \psi(\eta) d\eta \\ \frac{\partial G(0, x)}{\partial x} &= -\frac{1}{S} \psi(0) \int_b^x \psi(\eta) d\eta \dots\dots\dots(14) \\ \frac{\partial^2 G(0, b)}{\partial x \partial \xi} &= -\frac{1}{S} \psi(0)\psi(b) \end{aligned}$$

(14)を(13)に代入すると

$$Q(t) = \frac{1}{S} t + \frac{1}{S^2} \int_0^b S(x) dx \int_0^x \psi(\eta) d\eta \int_b^x \psi(\eta) d\eta \dots\dots\dots(15)$$

2. $q(x) \neq 0$ の場合

$$\zeta(x) \frac{\partial v}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{1}{\psi(x)} \frac{\partial v}{\partial x} \right] - q(x) v \dots\dots\dots(1)$$

を境界条件

$$V(0, t) = 1, V(b, t) = 0 \dots\dots\dots(2a)$$

$$\text{初期条件 } V(x, 0) = 0 \dots\dots\dots(2b)$$

で解く。

(1)を Laplace 変換すると

$$\frac{d}{dx} \left[\frac{1}{\psi(x)} \frac{dv}{dx} \right] = \{P\zeta(x) + q(x)\} \bar{V} \dots\dots\dots(3)$$

(2)は $\bar{V}(0) = \frac{1}{P}, \bar{V}(b) = 0$

前節(7)を導いたのと同じ方法で

$$\bar{V}(\xi) = \frac{1}{\psi(0)} \frac{1}{P} \frac{\partial G(0, \xi)}{\partial x} - \int_0^b \{P\zeta(x) + q(x)\} \bar{V}(x) G(x, \xi) dx \dots\dots\dots(4)$$

$$\bar{V}(\xi) = A_{-1}(\xi) \frac{1}{P} + A_0(\xi) + A_1(\xi) P + \dots\dots\dots$$

とおいて(4)に代入し両辺を比較してPの係数を求め

$A_1(\xi)P$ 以上の項を略して近似すると,

$$\begin{aligned} \bar{V}(\xi) &= \left[\frac{1}{\psi(0)} \frac{\partial G(0, \xi)}{\partial x} - \int_0^b b(x) G(x, \xi) \right. \\ &\quad \left. \frac{1}{\psi(0)} \frac{\partial G(0, x)}{\partial x} dx \right] \frac{1}{P} - \int_0^b \zeta(x) G(x, \xi) \\ &\quad \frac{1}{\psi(0)} \frac{\partial G(0, x)}{\partial x} dx \dots\dots\dots(5) \end{aligned}$$

前節と同様

$$Q(t) = -\int_0^t \frac{1}{\psi(b)} \frac{\partial v(b, t)}{\partial x} dt$$

を計算する。

Laplace 変換すると

$$\bar{Q}(P) = -\frac{1}{\psi(b)} \frac{1}{P} \bar{V}_x(b) \dots\dots\dots(6)$$

(5)より

$$\begin{aligned} \bar{V}(\xi) &= \left[\frac{1}{\psi(0)} \frac{\partial^2 G(0, \xi)}{\partial x \partial \xi} - \int_0^b \frac{1}{\psi(0)} q(x) \right. \\ &\quad \left. \frac{\partial G(x, \xi)}{\partial \xi} \frac{\partial G(0, x)}{\partial x} dx \right] \frac{1}{P} - \int_0^b \frac{1}{\psi(0)} \\ &\quad \zeta(x) \frac{\partial G(x, \xi)}{\partial \xi} \frac{\partial G(0, x)}{\partial x} dx \end{aligned}$$

ξ に b を代入した式を(6)に代入して

$$\begin{aligned} \bar{Q}(P) &= -\frac{1}{\psi(b)} \frac{1}{P^2} \left[\frac{1}{\psi(0)} \frac{\partial^2 G(0, b)}{\partial x \partial \xi} \right. \\ &\quad \left. - \int_0^b \frac{1}{\psi(0)} q(x) \frac{\partial G(x, b)}{\partial \xi} \frac{\partial G(0, x)}{\partial x} dx \right] \\ &\quad + \frac{1}{P} \frac{1}{\psi(b)} \int_0^b \frac{1}{\psi(0)} \zeta(x) \frac{\partial G(x, b)}{\partial \xi} \\ &\quad \frac{\partial G(0, x)}{\partial x} dx \dots\dots\dots(7) \end{aligned}$$

逆変換して

$$\begin{aligned} Q(t) &= -\frac{1}{\psi(0)\psi(b)} \left[\frac{\partial^2 G(0, b)}{\partial x \partial \xi} - \int_0^b q(x) \right. \\ &\quad \left. \frac{\partial G(x, b)}{\partial \xi} \frac{\partial G(0, x)}{\partial x} dx \right] t + \frac{1}{\psi(0)\psi(b)} \\ &\quad \int_0^b \zeta(x) \frac{\partial G(x, b)}{\partial \xi} \frac{\partial G(0, x)}{\partial x} dx \end{aligned}$$

前節(14)を代入して

$$\begin{aligned} Q(t) &= \left[\frac{1}{S} + \frac{1}{S^2} \int_0^b q(x) dx \int_0^x \psi(\eta) d\eta \int_b^x \psi(\eta) d\eta \right] t \\ &\quad + \frac{1}{S^2} \int_0^b \zeta(x) dx \int_0^x \psi(\eta) d\eta \int_b^x \psi(\eta) d\eta \dots\dots\dots(8) \end{aligned}$$

結語

$q(x) = 0$ の場合と $(x) \neq 0$ の場合の $Q(t)$ が (1-15) と (2-8) で比較できる。後者の場合 t の一次の項の係数に $q(x)$ を含んだ附加項が加わることがわかる。

これは特殊な境界条件に対する解であるが、一般の場合の研究は今後の問題としたい。

なお本研究を行うにあたり、御支援を賜った本学教授長元亀久男先生に感謝の意を捧げる次第である。

参考文献

- (1) T.A.S Jackson, "Note on Calculation of Time-Lag." Q. Mech. Appl. Math. Vol. XVII, Part I, 1964-2
- (2) イ・ゲベトロフスキー "偏微分方程式"
- (3) 犬井鉄郎 "偏微分方程式とその応用"

Green 関数による境界値問題の解法 (第2報)

古 谷 嘉 志

Study on Boundary Value problem using Green function. (2)

Yoshiyuki FURUYA

Study (2)

Boundary value problems of finite and semi-infinite regions are treated. Author tried to solve them using adjoint Green functions and Green's theorem.

はしがき

第1報に続き放物線型微分方程式

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \kappa^2 \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} - lu$$

の無限問題と半無限問題を取り扱う。ここではデルタ関数を使用して与えられた方程式の随伴 Green 関数を求め Green の定理を用いて解を求めようとするものである。

1. 無限問題

$$\frac{\partial u}{\partial t} = \kappa^2 \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} - lu \quad (l > 0) \dots\dots\dots(1)$$

$$\text{を } -\infty < x < \infty \text{ で初期条件 } u(x, 0) = f(x) \dots\dots\dots(2)$$

で解く問題を考える。

$$L[u] = \kappa^2 \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} - \frac{\partial u}{\partial t} - lu \dots\dots\dots(3)$$

とおくと随伴微分表式は

$$M[v] = \kappa^2 \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + \frac{\partial v}{\partial t} - lv \dots\dots\dots(4)$$

随伴 Green 関数 $G(x, t; \xi, \tau)$ を求める。

$$\kappa^2 \frac{\partial^2 G}{\partial x^2} + \frac{\partial G}{\partial t} - lG = -\delta(x-\xi)\delta(t-\tau) \dots\dots\dots(5)$$

(5)の右辺をフーリエ積分の形に書くと⁽¹⁾

$$\kappa^2 \frac{\partial^2 G}{\partial x^2} + \frac{\partial G}{\partial t} - lG = -\frac{1}{(2\pi)^2} \int_{-\infty}^{\infty} d\alpha \int_{-\infty}^{\infty} d\omega e^{-i\omega(t-\tau)} e^{i\alpha(x-\xi)} \dots\dots\dots(6)$$

$$G(x, t; \xi, \tau) = \frac{1}{(2\pi)^2} \int_{-\infty}^{\infty} d\alpha \int_{-\infty}^{\infty} d\omega S(\alpha, \omega) e^{-i\omega(t-\tau)} e^{i\alpha(x-\xi)} \dots\dots\dots(7)$$

とおくと

$$\frac{\partial G}{\partial t} = \frac{1}{(2\pi)^2} \int_{-\infty}^{\infty} d\alpha \int_{-\infty}^{\infty} d\omega S(\alpha, \omega) (-i\omega) e^{-i\omega(t-\tau)} e^{i\alpha(x-\xi)}$$

$$\frac{\partial^2 G}{\partial x^2} = \frac{1}{(2\pi)^2} \int_{-\infty}^{\infty} d\alpha \int_{-\infty}^{\infty} d\omega S(\alpha, \omega) (i\alpha)^2 e^{-i\omega(t-\tau)} e^{i\alpha(x-\xi)}$$

これを(6)に代入して両辺を比較すると

$$S(\alpha, \omega) = \frac{1}{i} \frac{1}{\omega - i(\kappa^2 \alpha^2 + l)}$$

$$\therefore G(x, t; \xi, \tau) = \frac{1}{(2\pi)^2 i} \int_{-\infty}^{\infty} e^{i\alpha(x-\xi)} d\alpha \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{-i\omega(t-\tau)}}{\omega - i(\kappa^2 \alpha^2 + l)} d\omega \dots\dots\dots(8)$$

$$I = \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{\omega - i(\kappa^2 \alpha^2 + l)} e^{-i\omega(t-\tau)} d\omega$$

図-1 のような積分

路を取り

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{\omega - i(1 + \kappa^2 \alpha^2)} e^{-i\omega(t-\tau)} d\omega$$

を $t-\tau > 0$ のときは

下半円 $t-\tau < 0$ のときは

上半円に沿って積分

し半径を無限大にする

と

$$I = 0 \quad (t > \tau)$$

$$= 2\pi i e^{-(1 + \kappa^2 \alpha^2)(\tau - t)} \quad (t < \tau)$$

(8)に代入して積分を実行すると

$$G(x, t; \xi, \tau) = \frac{1}{2\kappa\sqrt{\pi(\tau-t)}} \exp\left[-\frac{4\kappa^2(\tau-t)}{(x-\xi)^2} - l(\tau-t)\right] \quad (t < \tau)$$

$$= 0 \quad (t > \tau) \dots\dots\dots(9)$$

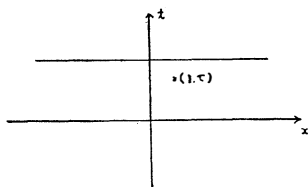
(3)に v を(4)に u を乗じて辺々相減じると

$$UL[u] - uM[v] = \kappa^2 \frac{\partial}{\partial x} \left(v \frac{\partial u}{\partial x} - u \frac{\partial v}{\partial x} \right) - \frac{\partial}{\partial t} (uv)$$

両辺を $x-t$ 平面の領域 D で面積分すると

$$\int \int_D \{vL[u] - uM[v]\} dx dt = \kappa^2 \int_C \left(v \frac{\partial u}{\partial x} - u \frac{\partial v}{\partial x} \right) dt + \int_C uv dx \dots\dots\dots(10)$$

C は D の境界である。



D を図-2 のような無限状領域にとり D 内に点 (ξ, τ) をとる。 $L[u] = 0$ とし(10)の v に $G(x, t; \xi, \tau)$ を代入すると

$$u(\xi, \tau) = \int_{-\infty}^{\infty} u(x, 0) G(x, 0; \xi, \tau) dx$$

(2)を考へに入れて

$$u(\xi, \tau) = \frac{1}{2\kappa\sqrt{\pi\tau}} \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left\{-\frac{(x-\xi)^2}{4\kappa^2\tau} - l\tau\right\} f(x)dx \dots\dots\dots(11)$$

2. 半無限問題

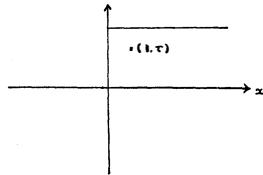
$$\frac{\partial u}{\partial t} = \kappa^2 \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} - lu$$

を $0 \leq x < \infty$ で $u(0, t) = \varphi(t)$, $u(x, 0) = 0$

で解く問題を考へる。

領域Dを図-3 のよ
うな半無限領域にと
る。(8)で求まった

Green 関数と鏡像の方
法⁽¹⁾⁽²⁾を用いて $x=0$
で零になる Green 関数
を求めると



$$G(x, t; \xi, \tau) = \frac{1}{2\kappa\sqrt{\pi(\tau-t)}} \left[\exp\left\{-\frac{(x-\xi)^2 - 4\kappa^2 l(\tau-t)^2}{4\kappa^2(\tau-t)}\right\} - \exp\left\{-\frac{(x+\xi)^2 - 4\kappa^2 l(\tau-t)^2}{4\kappa^2(\tau-t)}\right\} \right] \begin{matrix} (t < \tau) \\ = 0 & (t > \tau) \end{matrix} \dots\dots\dots(12)$$

Green の公式(10)より

$$\int \int_D \{vL[u] - uM[v]\} dxdt = \kappa^2 \int_C \left(v \frac{\partial u}{\partial x} - u \frac{\partial v}{\partial x} \right) dt + \int_C uv dx \dots\dots\dots(13)$$

$L[u] = 0$ として(13)のvに(12)の $G(x, t; \xi, \tau)$ を代入する

と

$$u(\xi, \tau) = - \int_0^\tau \kappa^2 u(0, t) \left(\frac{\partial G}{\partial x} \right)_{x=0} dt$$

$t < \tau$ では

$$\left(\frac{\partial G}{\partial x} \right)_{x=0} = \frac{1}{2\kappa\sqrt{\pi(\tau-t)}} \frac{\xi}{\kappa^2(\tau-t)} \exp\left\{-\frac{\xi^2}{4\kappa^2(\tau-t)} - l(\tau-t)\right\}$$

であるから

$$u(\xi, \tau) = \int_0^\tau \frac{\xi}{2\kappa\sqrt{\pi(\tau-t)^3}} \exp\left\{-\frac{\xi^2}{4\kappa^2(\tau-t)} - l(\tau-t)\right\} \varphi(t) dt \dots\dots\dots(14)$$

となる。

結語

$l=0$ の場合の無限及半無限及半無限問題と比較する
(1)と \exp の中に l を含む附加項が加わることがわか
る。

無限問題, 半無限問題は第1報のような有限問題と
異なり取扱いがむづかしい。又 κ を x の関数として
取扱うことも困難である。又 Green 関数は一般に求
まりにくい。この一般的な方法論は今後の問題にした
い。

最後に本研究を行うにあたり御支援を賜った本学
教授長元亀久男先生に感謝の意を表する次第である。

参考文献

- (1) 犬井鉄郎 “偏微分方程式とその応用”
- (2) 犬井鉄郎 “応用偏微分方程式”

純剪断比研削抵抗と作業条件

村 中 利 吉
能 登 谷 久 公

Relation of the Specific shear energy ratio with Grinding conditions.

Rikiti MURANAKA.

Hisakimi NOTOYA.

Specific grinding shear energy ratio involved in the total specific energy varies with work materials and grinding condition.

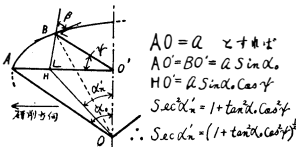
In this paper the critical analysis and some experiments have been attempted by assuming a rit edge as a combined tool with various top rake angle and side rake angle.

基礎算式

1. 砥粒の有効掬角

砥粒の先端を円錐と考える場合、研削方向の投射円錐角は砥粒の各部分によって異なる。研削方向と ψ なる角度における研削方向の投射円錐角は図-1の如くである。

今 $\alpha_0=60^\circ$ とし
て ψ の 0° から 90° までの α_n' の平均値を求めると $\alpha_n=45^\circ$ となる。一方砥粒先端の各位置における側斜角 β は研削方向と



問-1 投射円錐角と平均掬角
任意の点との間の角 ψ に等しく、その平均値は 45° である。砥粒による研削

を図-2に示すように側斜角 45° 、掬角 -45° のバイトによる二次元切削として取扱う。この場合、掬面上の切屑流出角は接線抵抗と垂直抵抗との比が砥粒切込深さによって左右されないものと仮定すれば、次式の如く求められる。

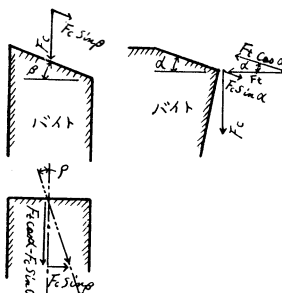


図-2 研削抵抗と流れ角の関係

$$\tan \theta = \frac{F_c \sin \beta}{F_t \cos \alpha - F_c \sin \alpha} = \frac{R \sin \beta}{\cos \alpha - R \sin \alpha} \quad \dots \dots \dots (1)$$

但し $R = \frac{F_c}{F_t}$

切屑が ρ なる角度で流出するものとすれば図-3に示すように有効掬角は次式の如くなる。

$$\tan \alpha e = \cos \rho \cdot \tan \alpha n - \sin \rho \cdot \tan \beta \quad \dots \dots \dots (2)$$

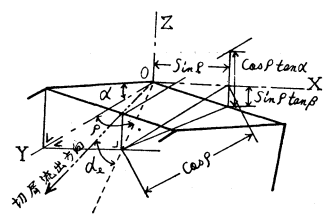


図-3 切屑流出角と有効掬角

(1), (2)式による有効掬角は接線抵抗と垂直抵抗との比Rの値によって変化することを知る。

2. 単粒研削による切屑、剪断角、剪断歪、剪断及び摩擦エネルギー。

単粒による平面研削においては切屑長さは図-4にみられるように次式で示される。

$$l = \frac{\pi D v}{2V} + \sqrt{\Delta D} \quad \dots \dots \dots (3)$$

上式中 V; 単粒周速
v; テーブル送り速度
D; 単粒円板直径
 Δ ; 切込量
l; 切屑長さ

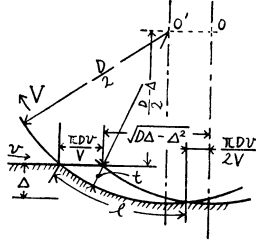


図-4 単粒による切屑長さlと最大砥粒切込深さt

又剪断角は次式によって示される。

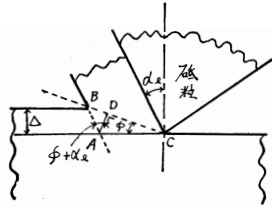
$$\tan \phi = \frac{l + \gamma c \sin \alpha e}{\gamma c \cos \alpha e} \quad \dots \dots \dots (4) \quad \text{但し } \gamma c = \frac{l c}{l}$$

ϕ ; 剪断角
lc; 実測切屑長さ
 γc ; 切屑長さ比

一方剪断歪は 図-5 に示すように次式で表わされる。

$$\epsilon = \frac{AD}{BC} = \cot\phi + \tan(\phi + \alpha e) \dots\dots\dots(5)$$

剪断エネルギー- W_s , と
 摩擦エネルギー- W_f .
 A_0 ; 切屑平切横断面積



F_c ; 接線抵抗
 F_t ; 垂直抵抗
 F_s ; 剪断面上の抵抗
 τ_s ; 剪断応力

図-5 有効切角と剪断歪

とすれば、剪断応力 τ_s は

$$\tau_s = \frac{F_s \sin\phi}{A_0} = \frac{(F_c \cos\phi - F_t \sin\phi) \sin\phi}{A_0} \dots\dots\dots(6)$$

で表わされる。したがって剪断エネルギー W_s は

$$W_s = \tau_s \cdot \epsilon = \frac{(F_c \cos\phi - F_t \sin\phi) \sin\phi}{A_0} \{ \cot\phi + \tan(\phi + \alpha e) \} \dots\dots\dots(7)$$

$$\frac{F_c}{F_t} = R$$

とすれば

$$\frac{W_s}{F_t} = \frac{(R \cos\phi - \sin\phi) \sin\phi}{A_0} \{ \cot\phi + \tan(\phi + \alpha e) \} \dots\dots\dots(8)$$

一方摩擦エネルギー W_f は

$$W_f = \frac{(F_t \cos\alpha e - F_s \sin\alpha e) \sin\phi}{A_0 \cos(\phi + \alpha e)} \dots\dots\dots(9)$$

同じく R を用いると

$$\frac{W_f}{F_t} = \frac{(R \cos\alpha e - \sin\alpha e) \sin\phi}{A_0 \cos(\phi + \alpha e)} \dots\dots\dots(10)$$

それ故研削エネルギーの中で剪断エネルギーの占める割合は次式の如く求める。

$$\frac{W_s}{W_T} = \frac{W_s}{W_s + W_f} \dots\dots\dots(11)$$

但 W_T : 全エネルギー

図-6 に研削抵抗の各分力の関係を示す。

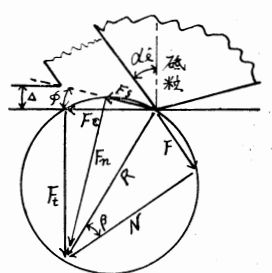


図-6 研削における各分力の関係

3. 単粒による粒子の切込深さ。

単粒による切込深さは図4に示した如くであり、最大切込深さは次式で表わされる。

$$t = \frac{D}{2} - \sqrt{\left(\sqrt{Dd - d^2} - \frac{\pi Dv}{V}\right)^2 + \left(\frac{D}{2} - d\right)^2} \dots\dots\dots(12)$$

粒子の切込量 d が小さくなると、切込深さ t は次第に d に近づく。 $d=t$ となる様な d の限界量は次式の通りである。

$$d = \frac{D - \sqrt{D^2 - 4 \frac{\pi^2 D^2 v^2}{V^2}}}{2} \dots\dots\dots(13)$$

実験の概要

1. 切屑長さ l_c の測定

供試片を平面研削盤に取付け、アルミニウムの直径180mmの円板に先端角をほぼ120°に成形したダイヤモンド円錐粒子を植え込み、単粒周速 $V=1900$ m/min、テーブル送り速度 $v=4.5$ m/min、切込量 $d=0.01 \sim 0.05$ mm に変化せしめ、その各々の切屑のうち比較的長いものを30個宛抽出して工具顕微鏡にて長さを測定しその算術平均値を求めた。

2. 接線抵抗と垂直抵抗の比 R の測定

両抵抗の比は被削材質、切込量、砥石の構成要素、研削速度等によって異なるものと考えられる。抵抗の測定は八角形弾性リングを使用した二次元抵抗線歪計式動力計を自作し、新興通信工業製歪計及び渡辺測器製ペン記録計に結線、記録した。使用機械は岡本製作所製精密平面研削盤で、研削条件は乾式研削を行い、研削速度 $V=1900$ m/min、テーブル送り速度 $V=4.5$ m/min、砥石切込量 $d=0.01 \sim 0.05$ mm に変化させた。尚砥石修正条件は切込量 0.05mm、送り量 4mm/sec の粗修正の後、切込量 0.01mm、送り量 2mm/sec の精密修正を行った。

供試片は C;0.15% でピッカース硬度 178 の軟鋼と、C;3.42%, Si;2.27%, Mn;0.40%, ピッカース硬度 234 の鋳鉄を使用した。

実験結果

実測切屑長さとして(3)による計算長さの比、即ち切屑長さ比と平均粒子切込深さとの関係を図-7に示す。図によると切屑長さ比 γ_c は平均砥粒切込深さ t_m の増

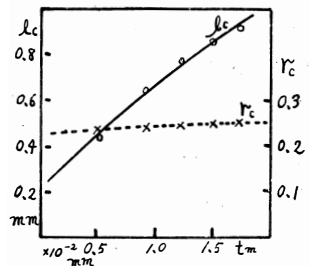


図-7 (A) 平均砥粒切込深さと実測切屑長さ l_c 及び切屑長さ比 γ_c の関係 (軟鋼) から増加する。

平均有効切角は図-8の如く、研削抵抗比 R の値によって変化し、砥粒円錐半角を 60° とすれば、正常研削の場合 $R=0.5$ とすると有効切角 αe は +1°12' であり R の値が減少すると次第に負の側に増加する。

剪断角 ϕ は R の値によって変化し、又砥粒切込深さによっても変化する。剪断角と平均砥粒切込深さの関係を図示すると図-9の如くなる。

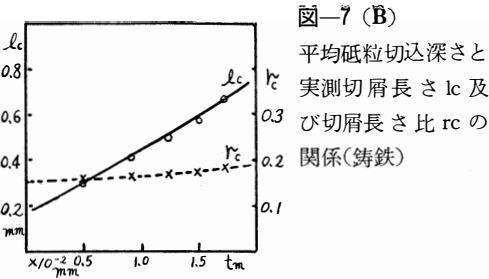


図-7 (B)

平均砥粒切込深さと
実測切屑長さ l_c 及
び切屑長さ比 r_c の
関係(鑄鉄)

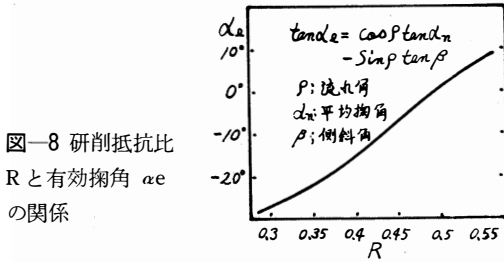


図-8 研削抵抗比
R と有効切削角 α_e
の関係

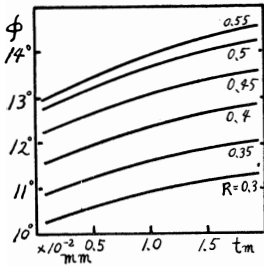


図-9 (A)

平均砥粒切込深さ t_m
と切削角 ϕ の関係
(軟鋼)

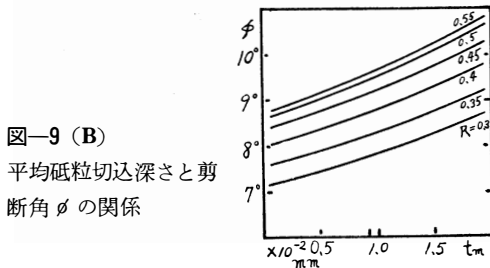


図-9 (B)
平均砥粒切込深さと
切削角 ϕ の関係

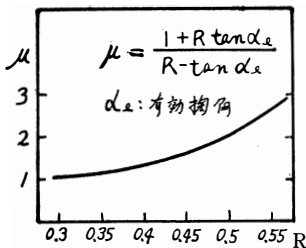


図-10 研削抵抗比
と摩擦係数 μ の関
係

図によれば切削角は砥粒切込深さの増加及び抵抗比の増加とともに増加する。

摩擦係数は抵抗比の値によって図-10の如く変化し、正常な研削作業では約 2.0位を示す。全研削エネルギーに対する剪断エネルギーの割合を図-11に示す。図によると剪断エネルギーの割合は抵抗比の増加

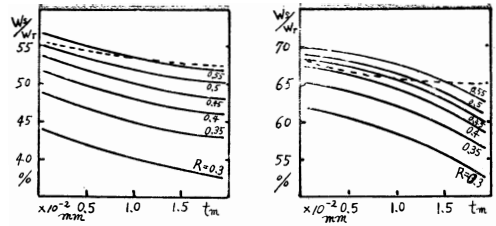


図-11 (A) 平均砥粒切込深さと剪断エネルギーの割合(軟鋼)

図-11 (B) 平均砥粒切込深さと剪断エネルギーの割合(鑄鉄)

とともに増加し、平均砥粒切込深さの増加につれて減少している。

図-12に示す作業条件に於ては抵抗比の値は鋼軟では約0.5、鑄鉄については約0.35である。従って剪断エネルギーの割合は軟鋼では約55%、鑄鉄に対しては約65%である。図-11の実線は何れも抵抗比Rの値が平均砥粒切込深さに無関係であると仮定した場合である。

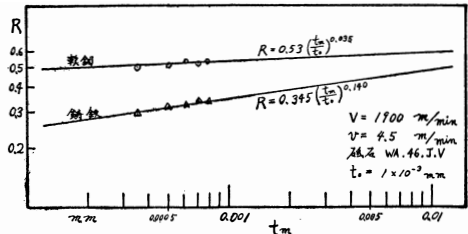


図-12 平均砥粒切込深さと研削抵抗比の関係

しかし乍ら実際の抵抗比Rの値は砥石の切込量、研削速度、被削材質等によって多少の変化を伴うが、平均砥粒切込深さとの関係に統一すれば図-12の如くなる。

図-12における抵抗比Rの値を単粒研削の平均砥粒切込深さの値に転位し、それに相当するRを求め、このRの値を用いて全研削エネルギーに対する剪断エネルギーの割合を補正したものが図-11の点線の如く示される。従って剪断エネルギーの割合は軟鋼では約56%、鑄鉄では約68%となる。

考察

純剪断比抵抗の割合については Backer, Marshall, Shaw等⁽¹⁾はマイクロミーリングの解析よりその割合を算出し、鋼については0.5と見なしている。但し砥粒切刃の切削角を0°と仮定しているが論拠が明らかではない。又佐藤⁽²⁾はプランジカット研削を対象として単位研削距離当りの研削量を測定して摩擦係数を求め、これより比剪断抵抗の値を求め、鋼に対しては乾式研削の場合は0.2~0.3、湿式研削の場合には0.3~

0.5であると述べている。而してこれはプランヂカットと云う特殊な研削方法の場合についてであり、研削方式によってその値が変化することについては的確な説明がなされていない。Colwell 等⁽³⁾は側斜角とバイト寿命との関係を求める際切屑流出角及び有効掬角がバイトの形状と切込、送りによって決まることを示した。筆者はこの理論を基礎として、砥粒を種々の掬角と側斜角とを持った微小バイト片の集成と見なして切屑流れ角及び有効掬角を求め、この有効掬角を一般の切削理論式に取り入れた。

理論式によると有効掬角が正常研削においては約 $1^{\circ}12'$ となり Shaw の仮定である 0° に近くなる。切屑長さ比 γ は Shaw の実験値より小さく鋼に対しては0.24位となる。又平砥均粒切込深さと実測切屑長さの関係は Shaw は直線と見なしているが切込深さの広い範囲については緩い曲線となる。剪断角は接線抵抗と垂直抵抗との比によって異なるもので又砥粒切込深さによっても変化する。今仮りに砥粒切込深さを 1μ と定め、抵抗比 $R=0.5$ とすれば剪断角は鋼に対しては 12.5° 、鋳鉄に対しては抵抗比 $R=0.35$ をとれば剪断角は 7.6° となり小野⁽⁴⁾の実験結果と類似する。

本理論式に於ては剪断エネルギーの割合は R の値によって変化することを示す。勿論 R の値は実験結果に示す如く砥粒切込深さや被削材質又は砥粒の尖鋭度に

よって異なる。

従って比剪断エネルギーの割合は常に一定のものではなく、被削材質や作業条件によって広く変化することを立証している。鋼について見ると正常研削作業においては比剪断エネルギーの割合は約56%となり Shaw の求めた値に近似している。但し摩擦係数の値については今一応の検討が必要である。

結 言

以上の諸計算と実験を総合すると全研削エネルギーに対する剪断エネルギーの割合は主として接線抵抗と垂直抵抗との比によって変化する。この比が大きくなる様な条件、例えば砥石が良好なる切味を持続する様な砥石の選定や作業条件では剪断エネルギーの割合が大きい。

文 献

1. Backer, Marshall, Shaw
"The Size effect in Metal cutting"
Transactions of the ASME January 1952
PP. 61~66
2. 佐藤健児 プランヂカット研削方法の研究(第1報)
精密機成224 (1956) P.127
3. L.V.Colwell and Arbor Mich
"Predicting the Angle of chip flow for
Single-Point cutting tools"
Trans action of the ASME February 1954, PP200~
203
4. 機械学会編 精密工作便覧 P411

(昭和39.11.2受付)

トランジスタ特性とトランジスタチョッパの動作について

中 川 孝 之

On the Characteristics of the Transistor, and the Mechanisms of the Operation of Transistor Chopper.

Takayuki NAKAGAWA

On the basis of Ebers-Moll equations of the transistor, I have studied the methods for the indication of the characteristics of the transistor, with aid of the X-Y recorder.

I have concluded that the characteristics are analogous to the experiments, and that it is useful to explain the mechanisms of the operation of both transistor and its chopper, as to the input signals.

・ はしがき

トランジスタ特性をあらわすのにエミッタ接地、ベース接地の特性が良く用いられていることは周知の通りである。

筆者はこれらの特性からトランジスタチョッパの微小電流に対する動作を明らかにすることは容易でないことを知ったので、微小電流の増幅作用に注目した特性の表示法を、Ebers-Moll の理論式との関係において考察を加え、さらに XY 記録計の使用によって容易にトランジスタの特性を画けることを示し、さらにまた、この新しい特性曲線を用いてチョッパ回路の動作状況の予想ができることを明らかにしたい。

2. Ebers-Moll のトランジスタ理論式と特性表示法

よく知られているように、Ebers-Moll のトランジスタ理論式⁽¹⁾は次のように示されている

$$I_e = -\frac{I_{e0}}{1-\alpha_n \alpha_i} \left(e^{\frac{qE_{eb}}{kT}} - 1 \right) + \frac{\alpha_i I_{c0}}{1-\alpha_n \alpha_i} \left(e^{\frac{qE_{cb}}{kT}} - 1 \right)$$

$$I_c = \frac{\alpha_n I_{e0}}{1-\alpha_n \alpha_i} \left(e^{\frac{qE_{eb}}{kT}} - 1 \right) - \frac{I_{c0}}{1-\alpha_n \alpha_i} \left(e^{\frac{qE_{cb}}{kT}} - 1 \right) \dots\dots\dots(1)$$

$$I_e + I_b + I_c = 0$$

この場合の各電圧は、ベース接地としてコレクタ、エミッタ電圧をそれぞれ E_{cb} , E_{eb} であらわしている。

いま、チョッパ動作や、エミッタ接地型増幅の動作を考えるための新しい特性表示には、(1)式に或る変換をしなければならない。すなわち

$$I_b = -I_b', \quad I_c = -I_c'$$

$$I_e = I_b' + I_c' \dots\dots\dots(2)$$

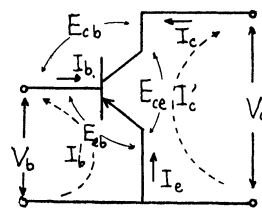
および

$$E_{be} = -E_{eb} \equiv -V_b,$$

$$E_{ce} = E_{eb} - E_{cb} = -V_c = V_b - E_{cb} \dots\dots\dots(3)$$

これ等の関係は、図-1 に示す電圧、電流の表示法から容易にわかる。

図-1



いま、(1), (2)そして(3)の関係から I_b , I_c , E_{cb} , そして E_{eb} を消去して、 I_c' , I_b' , V_c そして V_b の関係式に変換すると次のようになる。

$$e^{\frac{-qV_b}{kT}} - 1 = -\frac{1}{I_{c0}} \{ I_b' + (1-\alpha_i) I_c' \}$$

$$e^{\frac{-qV_c}{kT}} - 1 = \frac{(I_{c0} - \alpha_n I_{e0}) I_b' + \{ (1-\alpha_i) I_{c0} + (1-\alpha_n) I_{e0} \} I_c'}{I_{c0} \{ I_{e0} - I_b' - (1-\alpha_i) I_c' \}} \dots\dots\dots(4)$$

さらに、この式を変形する。

$$I_c' = -\frac{1}{1-\alpha_i} I_b' - \frac{I_{e0}}{1-\alpha_i} \left(e^{\frac{-qV_e}{kT}} - 1 \right)$$

$$\{ I_{c0}(1-\alpha_i) (e^{\frac{-qV_c}{kT}} - 1) + (1-\alpha_n) I_{e0} + (1-\alpha_i) I_{c0} \} I_c' \dots\dots\dots(5)$$

$$= -\left(I_{c0} e^{\frac{-qV_c}{kT}} - \alpha_n I_{e0} \right) I_b' + I_{c0} I_{e0} \left(e^{\frac{-qV_c}{kT}} - 1 \right)$$

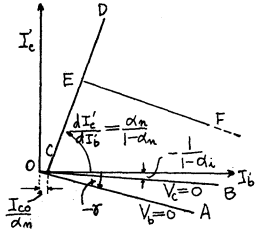
さて、(4), (5)式の特徴を知るために、 V_c , V_b が零となったとすれば、 $e^{\frac{-qV_c}{kT}} = 1$, $e^{\frac{-qV_b}{kT}} = 1$ となるので、(4), (5)式は次のようになる。

$$I_b' + (1-\alpha_i) I_c' = 0$$

$$I'b + \frac{(1-\alpha_n)I_{eo} + (1-\alpha_i)I_{co}}{I_{co} - \alpha_n I_{eo}} I'c \doteq 0 \dots\dots\dots(6)$$

これ等の関係は、縦、横軸に $I'c$, $I'b$ をえらぶと図-2 となる。

図-2



すなわち、 $V_b=0$ および $V_c=0$ なる場合、OA, および OB なる原点を通る直線であらわれ、それぞれの方向係数は、 $\alpha_n < 1$, $\alpha_i < 1$, そして $I_{co} > I_{eo}$ なるため負の傾斜をもつ。一方⁽²⁾ V_c, V_b が大となれば、

$e^{-\frac{qV_c}{kT}} = 0, e^{-\frac{qV_b}{kT}} = 0$ となるので、(4)および(5)式は次のようになる。

$$I'c + \frac{1}{1-\alpha_i} I'b = \frac{I_{eo}}{1-\alpha_i} \dots\dots\dots(7)$$

$$(1-\alpha_n)I'c = \alpha_n I'b - I_{co}$$

したがって、 V_b, V_c が大になれば直線 EF, CD に漸近する傾向をもっていることになる。なを、(6), (7)式より $\frac{dI'c}{dI'b}$ を求めると、 V_b, V_c が零に近いとき次のようになる。

$$\frac{dI'c}{dI'b} = -\frac{1}{1-\alpha_i} \quad (V_c \doteq 0)$$

$$\frac{dI'c}{dI'b} = -\frac{I_{co} - \alpha_n I_{eo}}{(1-\alpha_n)I_{eo} + (1-\alpha_i)I_{co}} \equiv -r, \quad (V_b \doteq 0)$$

また、 V_b, V_c が比較的高いと、次の関係が導かれる。

$$\frac{dI'c}{dI'b} = -\frac{1}{1-\alpha_i}, \quad \frac{dI'c}{dI'b} = \frac{\alpha_n}{1-\alpha_n} \equiv \beta$$

すなわち、 V_c が大である場合に $\frac{dI'c}{dI'b}$ は、よく知られ

ている電流増幅率を示していることになる。また、あとでくわしく述べるつもりであるが、トランジスタチョップの動作は図-2の4つの直線、OA, OB, CD そして EF などの傾斜が重要な役割を果すわけで、これ等の性質は $\alpha_i, \alpha_n, I_{eo}$, そして I_{co} に影響される。

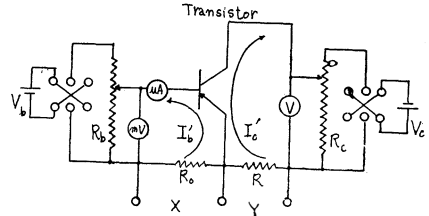
3. 特性測定法

2. で述べた事柄を実証することと、トランジスタチョップの動作機構の解析を行うに都合良くなるように、トランジスタ特性を XY 記録計に直記させるようにする測定回路は、図-3のようにする。

すなわち、 $I'b, I'c$ の電流を計算できるように、 R_b, R を既知の低抵抗とし、 $E_{be}=V_b, E_{ce}=V_c$ を変化できるように、乾電池と可変抵抗器を組合せ、図に示す

ように結んだ。まず、 $V_b=0$ とした状態で V_c を色々の値にとり、 V_b の電圧を変化したとき、XY 記録計の指示曲線は V_c をパラメータとした曲線群となる。

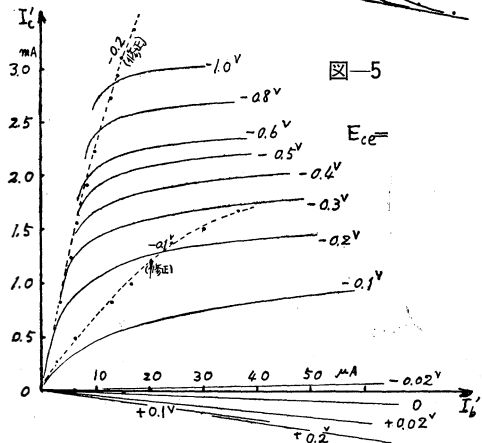
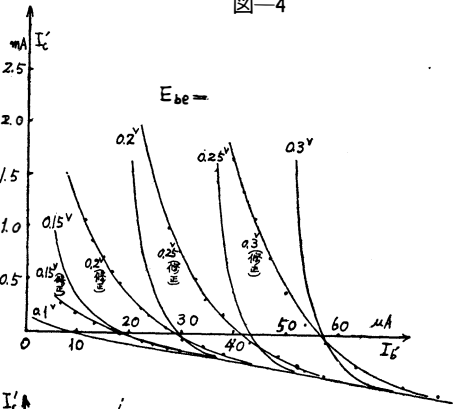
図-3



次に、 $V_c=0$ とした状態で V_b を色々の値にとり、 V_c の電圧を変化したとき、XY 記録計の指示曲線は V_b をパラメータとした曲線群であらわれる。

ここで特筆すべきことは、 $I'c, I'b$ は互に影響し合っているので、一操作中、可変抵抗を側の電圧計の指針は初めと終りとでは変る。この変化は $I'b, I'c$ が大きいほどいちじるしい。このようなわけで、2.に述べたような特性を得るためには、図に示す両方の可変抵抗を共に変化しながら記録計を働かせ、条件にかなった状態で打点し、実験終了後これらの点を結んだ曲線を描けばよい。前にのべた特性はこの意味で不正確で

図-4



はあるが、動作の特徴を考えるには充分役立つと考え

られる。そこで実験結果の一例を示すと図-4、図-5のようになる。とくに打点法によって画いた曲線は、2.にのべた内容を定性的によく満足しているように思われる。

4. トランジスタチョッパ回路の実験とその結果

トランジスタチョッパは、微小直流電圧、電流の交流変換によく用いられているが、きわめて微小な電圧の直交変換には色々問題があると言うことは周知の通りである。筆者は3.にのべた特性から、このような現象の生ずる理由を明らかにし、トランジスタチョッパ改良のための資料を得たいと考える。

そこで、市販のトランジスタを用いて、良く知られているチョッパ回路⁽³⁾を図-6のように作り、直流正、負の入力電圧と、交流出力電圧の関係を励振電圧を変化させて、その動作機構をしらべた。

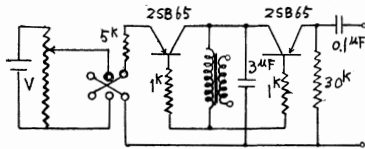


図-6

その結果、励振電圧が比較的大であるときは、正、負何れの直流電圧を入力端子にあたえても、直流電圧にほぼ比例する振幅の交流矩形波出力電圧が得られるが、もし励振電圧が小さいときは、負の直流入力電圧があたえられると、その電圧が小さい間は矩形波交流電圧が得られるが、電圧が大きくなると交流半波整流のような波形に変化し、さらに電圧が大となれば半波整流波で振幅がほぼ一定である波形と、微小な直流電圧と重畳したような電圧として出力電圧が得られる。反対に直流正電圧が加えられるときはこの様な事は生じない。そこでこの有様は写真に示す通りである。なお、直流電圧が正、負に印加されると、出力電圧波は位相を 180° 異にしていることも写真から明らかである。この実験では励振電圧に60サイクルの交流電源を用い、図に示した電気容量は波形を整えるために用い

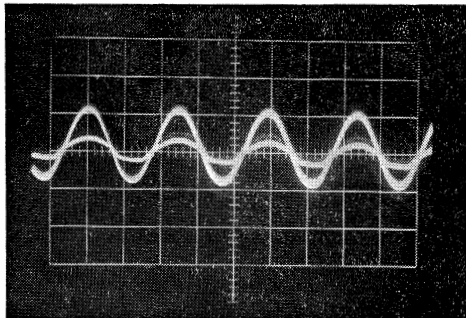


写真 1

ているほか後でのべる役割をしている。

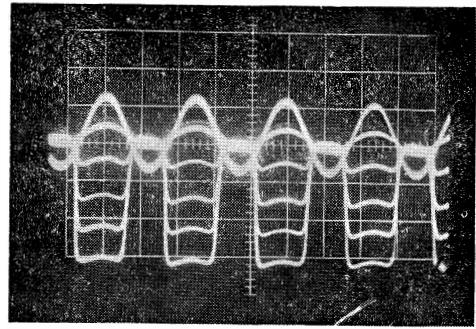


写真 2

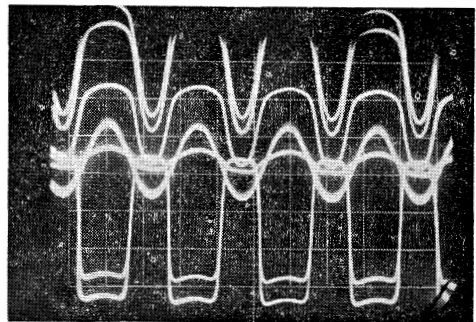


写真 3

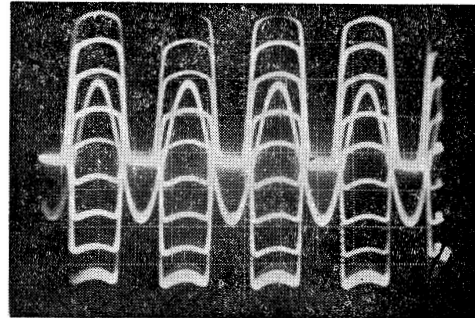


写真 4

次に得られた写真とその図形の説明をする。写真1は励振電圧が小さく0.4Vをあたえ、直流入力電圧0Vの場合の出力波形、および励振電圧の波形であって、両者の位相関係を知るため撮影したものである。写真2は励振電圧0.4Vとし、入力直流電圧を正に加え、この電圧を0V、50mV、100mV、150mV、そして200mVにした場合、二重露出法によって得られた出力波形である。写真3は励振電圧を同様0.4Vとし入力に負の電圧をあたえた場合の波形に注意して撮影しているが、正電圧が入力に加わった場合との位相関係をも観測したものである。おわりに写真4は励振電圧を前の三つの場合より大きく、1Vとし、入力直流電圧50mVづつ異なる電圧を加えた場合で、前と同様二重露出法によるものである。

これ等の写真から励振電圧が小さい場合や。エミッタに負電圧があたえられた場合、そしてエミッタに零電圧があたえられた場合には特にその波形に注意せねばならないであろう。

5. トランジスタチョップの動作機構

動作の概略は次のように思われる。図-6において、エミッタ端子に直流の正、負電圧を加えた場合の写真からチョップ動作は励振電圧は Base が負電位の時だけ出力に出力波形が生じ、正電圧のときはほぼ0に近いことがわかる。またコンテナは励振電圧の正側を接地した事と同じく考えると考えられる。いま励振電圧が充分大きいときは、入力電圧の正負によってスイッチのように、On, off 動作をし、抵抗Rの端子に電圧が生じ、これが出力交流波形となる。次に励振電圧がかなり小さい場合には、後で述べる理由で負の電圧が加ると、A, B トランジスタの働きは一変する。即ちBは前と同じ動作をすると考えられるが、Aはコレクタ接地のような結合になるため、エミッタ、ベース電圧は励振交流電圧と直流電圧と重畳した新しい $E_{be} = E - E_0 \sin \omega t$ が作用することになる。この場合 E は負の直流電圧、 $E_0 \sin \omega t$ は励振電圧である。前に述べたように、励振電圧が小さいとき、または入力電圧が大きいときは、トランジスタAの動作は異なる。この場合トランジスタ特性からわかるように $I_b \sim I_c$ curve の飽和性がいじりしいため、写真3のような出力波形が得られる。これ等の事柄をトランジスタ特性と関連させて考えると次のようである。

トランジスタの特性図-4, 5は3でのべたようにXY 記録計を用いて1枚の図面上に容易に画くことが出来る。図-7はその様にして作った記録をトレースしたものである。

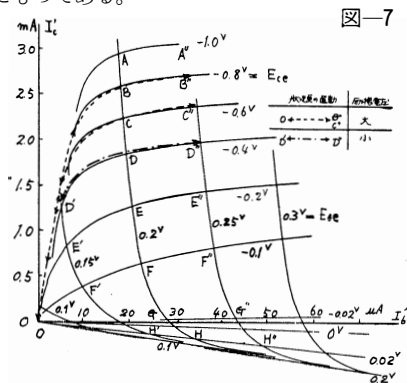


図-7

さてこの図を用いてチョップの動作を考えよう。いま直流入力为正および負にエミッタ端子に加えられると、動作の状況点は図-7の $I_c \sim I_b$ 平面上のある曲線上を繰返し運動をすることが想像される。さらに精細に考えると、入力電圧のいろいろの値に対して、そして励振電圧の大きさによって $\widehat{O'F'F''}$, $\widehat{O'E'E''}$,

$\widehat{OAA''}$ なる曲線に沿う繰返し運動を状況点とする。入力正電圧が加る場合はトランジスタ A, B に E_{be} が正、 E_{cb} が交流として作用するので、A, B 共にスイッチ On, off の動作を励振電圧の加り方によって行うので、抵抗端子に交流出力電圧があらわれる。この様な場合は或る意味でその働きは1個のトランジスタを用いたチョップと同等と見做すことが出来る。然るに負の直流電圧がエミッタに加えられると、トランジスタ B は前述の B と同じ動作をするが、トランジスタ A の動作は異なる。このときはエミッタに負の電圧が加わっているため、見方を変えて考えると、前述のトランジスタ B に $E_{eb} = E - E_0 \sin \omega t$ なる電圧が作用しているのと同様と考えれば、トランジスタ特性曲線を用いてその動作を考えることができる。

いま励振電圧が大きい事は E_{be} を 0 に近づけ得る事を意味し、入力直流電圧が大きいときは状況点は $\widehat{A''B''C'' \dots F''}$ 曲線によって或る制限を受ける。そこで励振電圧が大きければ $E_{be} = 0$ となる事があるので、容易に状況点は $\widehat{O'F'F''}$, $\widehat{O'E'E''}$ として $\widehat{OAA''}$ 曲線上をたどらせる事が出来るが、励振電圧が小さければ例えば $\widehat{D'E'F'H''}$ 曲線を境とし、左側へ状況点を移動させることが出来なくなる。この場合はトランジスタの働きが電流を遮断する瞬間が存在しなくなり、出力電圧が写真3の様にあらわれることになると考えられる。

この様な理由から入力電圧の正負に応じた電圧の交流変換には、出来る限り励振電圧を大にしておく事が望しいわけである。

6. むすび

以上トランジスタの Ebers-Moll の理論式に基礎をおく特性表示法は、実験的にも理論と定性的に良い一致が見られるばかりでなく、トランジスタチョップの動作機構を考えるにも都合が良いことを明らかにした。さらにまた回路に特別な蓄電器を挿入することにより、良く知られたトランジスタインバータに置きかえて考える事もわかった。この場合の蓄電器は励振電源の周波数が高ければ高い程小さな容量で充分であることは明らかである。終りに今まで取扱って来た電圧は極めて小さい電圧とは言いがたい。比較的大信号については以上述べたような考えで説明できるが、極めて微小な電圧に対する範囲では、理論式通りに、測定器は精度上のこともあり、動作していない。この領域内でのチョップの動作に関しては更に研究を進めたいと考えてあることを附言する。

参考文献

- (1) Ebers Moll Proc. of I.R.E. 1954 1761
- (2) 著者 富山大学工学部紀要 9巻 昭和33年3月 昭和39年電気4学会北陸支部講演会前刷
- (3) 川上正光 電子回路V

電子計算機のプログラミングに関する研究 III

永 原 茂
 沢 井 喜 作

A Study of Programming in the Electronic Computer III

Sigeru NAGAHARA

Kisaku SAWAI

We obtained the programs which are used in the calculation of Linear Combined Atomic Orbital SelfConsistent Field Molecular Orbital Method (LCAO SCF MO's Method) for molecular and atomic problems

1. LCAO SCF MO 法の概要
 - ・ 行列要素の個数と番地の計算
2. 行列要素の個数と作業番地の関係
3. プログラミング
 - 1) 初期値
 - 2) 作業番地
 - 3) プリント
 - 4) 四行四列の指示
 - 5) Gpqrs × b × b
 - 6) H + G → L
 - 7) 行列の変換
 - 8) S⁻¹ × L
 - 9) 行列の変換
 - 10) 精度
 - 11) Jacobi 法
 - 12) 大小判別
 - 13) 規格化

分子原子の問題に対して LCAO SCF MO 法がよく用いられるのでこれについての電子計算機にかけるプログラムをつくった。

I LCAO SCF MO法の概要

LCAO SCF MO 法では 分子軌道函数 ϕ_i を次のように展開する。

$$\phi_i = \sum A_{ip} X_p \quad \dots\dots\dots(1)$$

ここでは X_p は Slate 型の原子軌道函数で、 i は分子軌道の種類分けを、 A_{ip} は係数を表わす。

分子軌道函数が相互に直交性を保つ条件は次のように守る。

$$\int \phi_i \phi_j d\tau = \sum A_{ip} S_{pa} A_{jq} = S_{ij} \quad \dots\dots\dots(2)$$

ここに S_{pq} は重なる積分で次のように定義す

る。

$$S_{pq} = \bar{S}pq = \int \bar{X}_p X_q d\tau \quad \dots\dots\dots(3)$$

電子 2 個ずつで満たされた n 個の軌道函数で構成されている 閉殻配置の全波動函数は次のような形をもっているとする。

$$\phi = \left| \begin{array}{c} (\phi_1\alpha)^1 (\phi_1\beta)^1 (\phi_2\alpha)^1 \dots (\phi_N\beta)^1 \\ \sqrt{\frac{1}{2n!}} (\phi_1\alpha)^2 (\phi_1\beta)^2 (\phi_2\alpha)^2 \dots (\phi_N\beta)^2 \\ \dots\dots\dots \\ (\phi_1\alpha)^{2N} (\phi_1\beta)^{2N} (\phi_2\alpha)^{2N} \dots (\phi_N\beta)^{2N} \end{array} \right| \quad (4)$$

ここで $(\phi_1\alpha)$ は $(\phi_1(1)\alpha(1))$ のことである。このとき エネルギーは次式で決定される。

$$E = \int \phi \mathbf{ae} \phi d\tau \quad \dots\dots\dots(5)$$

$$\text{ここで } \mathbf{ae} = \sum_{\mu} H^{\mu} + \frac{1}{2} e^2 \sum_{\mu \neq \nu} \frac{1}{r_{\mu\nu}} \quad \dots\dots\dots(6)$$

$$\text{ただし } H^{\mu} = -\frac{1}{2} \Delta \mu - \sum Z_a / r_{a\mu}$$

で μ 番目の電子が核からクロンカをうけて運動するとしたときのハミルトン演算子で、 $r_{a\mu}$ は核 a と電子 μ との距離である。

最もよい LCAO MO ϕ_i をうるためには変分法の原理で基底状態のエネルギーが極小値をとるようにすることであろう。この結果は次のようになる。

$$(H+G)A_i = LA_i = \epsilon_i A_i \quad \dots\dots\dots(7)$$

ここでベクトル A_i は i 番目の分子軌道函数の係数を表わす。又

$$H_{pq} = \bar{H}pq = \int \bar{X}_p H X_q d\tau \quad \dots\dots\dots(8)$$

$$G_{pq} = \overline{G}_{pq} = \overline{\Sigma} A_i r G_{prqt} A_i t \dots\dots\dots(9)$$

ここで $G_{prqt} = 2J_{prqt} - J_{prtq}$

$$J_{prqt} = e^2 \int \frac{\overline{X}_p^\mu \overline{X}_r^\nu \overline{X}_q^\mu \overline{X}_t^\nu}{r_{\mu\nu}} d\tau_{\mu\nu}$$

かくして(7)を解くことによって $\epsilon_i A_i$ を決定し固有値と波動函数を求めることができるが、Lの中に A^i がGを通してふくまれているから自己無撞着の手續

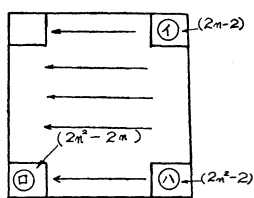
が必要になる。つまり最初に A_i を仮定し、それよりGを求めてLを知る。それから(7)を解いて $\epsilon_i A_i$ を求め、最初に仮定した A_i と比較してみる。この時一般的には一致しないのでここで得られた A_i を用いて再びLを求め(7)により $\epsilon_i A_i$ を計算する。そして A_i が一致するまでくり返す。

2. 行列要素の個数と番地の計算

番地

0	2	4	6	8
10	12	14	16	18
20	22	24	26	28
30	38
40	48

[正方行列]



個数

1	2	3	4	5
6	7	8	9	10
11	12	13	14	15
16	17	18	19	20
21	22	23	24	25

n=5 として上記①②③の番地計算

$$2n-2=10-2=8$$

$$2n^2=2 \times 5 \times 5-2=50-2=48$$

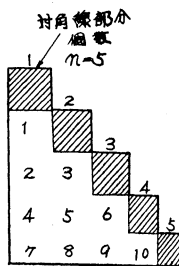
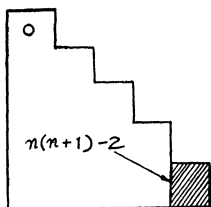
$$2n^2-2n=50-10=40$$

個数の計算

$$n^2=5 \times 5=25$$

番地

0				
2	4			
6	8	10		
12	14	16	18	
20	22	24	26	28



n=5 として最終番地の計算

$$n(n+1)-2=5 \times 6-2=30-2=28$$

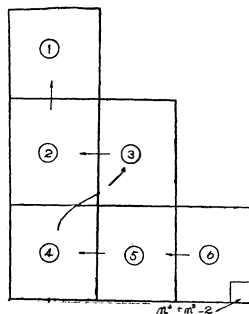
$$\text{個数の計算 } \frac{1}{2}(n+1)n = \frac{1}{2} \times 6 \times 5 = 15$$

非対称線部分

個数の計算

$$\frac{1}{2}(n-1)n=10$$

0	2	4						
0	8	10						
12	14	16						
18	20	22	36	38	40			
24	26	28	42	44	46			
30	32	34	48	50	52			
54	56	58	72	74	76	90	92	94
60	62	64	78	80	82	96	98	100
66	68	70	84	86	88	102	104	106



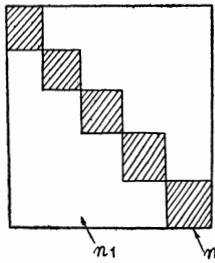
n=3 として最終番地の計算

$$2n^2 \times \frac{1}{2} n(n+1) - 2 = n^4 + n^3 - 2$$

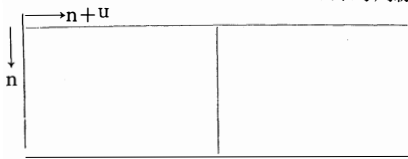
$=81+27-2=106$

これから 番地 n^4+n^3-2 を l で表わす。

3. 行列要素の個数と作業番地の関係

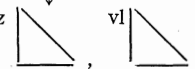




正方形行列において
 対角線部分の個数を n 個とし
 非対角線部分の個数は $\frac{1}{2}(n-1) \times n \rightarrow n1$ とおく。
 このとき
 行列要素の個数は $n1+n1+n$ となり
 作業番地は $n1+n1+n1+n1+n1+n$ となる。
 それで
 三角行列における作業番地は対角線部分の
 $n+n$ と非対角線部分の $n1+n1$ の和となる。



上記の行列のときは
 作業番地は $n1+n1+n1+n1+n1+n1+n1+n1+n1+n1+n1+n$ となる。
 以上の作業番地より 2 を引いた数を最終番地とする。

4. programming の手順

- 1) 初期値の計算 (n=)
- 2) 作業番地の確保 (解説) (v1,
- 3) プリントの subroutine (p,
- 4) プリントを四行四列にする subroutine (q,
- 5) 磁気テープ利用プログラム (m,
- 6) $\rightarrow Gpqrs \times b \times b$ の計算 (m1,
- 7) $H+G \rightarrow L$ の計算 (m2,
- 8) z  , $v1$  を  に配列 (m3,
- 9) $S^{-1} \times L$ の計算 (m4,
- 10) 正方形行列を三角行列に変換 (m5,
- 11) 精度 (m9,
- 12) Jacobi 法による計算 (m6,
- 13) 固有ベクトルの大小判別 (m7,
- 14) 固有ベクトルの規格化 (m8,

1) 初期値の計算

- | | |
|--------------|---------------------|
| (n =) | 行列の次数を決定する |
| rm. r4+130*) | n |
| anm. r7*) | n+1 |
| vm. r4+130*) | n(n+1) |
| clmn. 1*) | $\frac{1}{2}n(n+1)$ |

umn. r4+131*)		$\frac{1}{2}n(n+1)$ をn1とする。
(n2=n1+n1+n+n-2)		n2の内容をきめる。
(n3=n1+n1+n1+n1+n+n-2)		n3の内容をきめる。
rm. r4+130*)	}	n(n+1)
am. r7*)		
vm. r4+130*)		
clm. 48*)	}	$n^2 \times n(n+1)$
vm. r4+130*)		
clm. 48*)		
vm. r4+130*)	}	$e.*n^2 \times n(n+1) - 2$
clm. 48*)		
amn. r7*)		
amn. r7*)		
tm. r4+110*)		
e *)		$n^2 \times (n+1)n - 2$ を ℓ とする



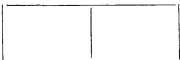
} ℓ の計算

2) 作業番地の確保


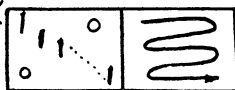
(r);	
(d, . n+n!)	d を先頭とする作業番地の確保
(a, . n1+n1 !)	a //
(b, . n1+n1+n1+nI+n+n !)	b //
(c, # 0.7071067811865) 1)	c=0.70710678.....c+2=1 の内容を与える。
(vl, . n1+n1+n+n !)	vl を先頭とする作業番地の確保
(f, . n1+n1+n1+n1+n+n!)	f //
(h, . n1+n1+n+n !)	h //
(x, . n1+n1+n1+n1+n+n+n1+n1+n1+n1+n+n !)	x //
(z, , n1+n1+n1+n1+n+n !)	z //
(w, 2!)	}
(w1, 2!)	
(w2, 2!)	
(w3, 2!)	
(w4, 2!)	
(w5, n!)	
(w6, 2!)	
(W8, 1!)	
?(w9,256!)	
(t1, 2!)	
(g, 2!)	} working として番地の確保
(u, 2!)	
(v, 4!)	
(e *)	

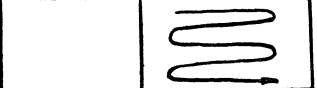
解 説

- ① 最初に $b+n1+n1+n1+n1+n+n !$ の内容として単位行列をとる。変化する。
- ② $f+\ell+2!$ の内容は $Gpqr$ である。不変
- ③ $G=Gpqr \times b \times b$ の計算を行い、結果を $vl+n1+n1+n+n!$ に入れる。
- ④ Hの内容は $h+n1+n1+n+n !$ として不変である。

- ⑤ $H+G \rightarrow h$ 行列と $v1$ 行列の和を $v1+n1+n1+n+n!$ に入れる。
- ⑥ Spq のデータを $Z+n1+n1+n1+n1+n+n!$ に入れておく。不変
- ⑦ 三角行列 Z  と $v1$  を x  の形に置きかえる。

このとき行列は $x+n1+n1+n1+n1+n+n+n1+n1+n1+n1+n+n!$ である。

- ⑧ x  より $S^{-1} \times v1$ を計算して結果を x  に配列する。

- ⑨ x  の右正方形行列を三角行列に配置し対角線部分を $d+n+n!$ へ

非対角線部分を $a+n1+n1!$ とする。

- ⑩ 固有値と固有ベクトルを同時に求めるために Jacobi 法を用いる。
- ⑪ 固有ベクトルの大きさを判別する。
- ⑫ 固有ベクトルの規格化を行なう。

3) プリントの subroutine

(p,
 $\overline{09=r4-4}$
 (S; $\overline{0mn.}$ 2)
 $\overline{0mn.}$ 2)
 $\overline{0mn.}$ 8)
 kn. s+16)
 $\overline{0mn.}$ 4)
 jl. s+16)
 (08; $\overline{0mn.}$ 56)
 $\overline{0mn.}$ 57)
 $\overline{0mn.}$ 48)
 $\overline{0mn.}$ 33)
 $\overline{0mn.}$ 53)
 $\overline{0mn.}$ 60)
 $\overline{0mn.}$ 44)
 $\overline{0mn.}$ 35)
 $\overline{0mn.}$ 45)
 +2048)+10)+100)
 $\overline{0mn.}$ 34)
 yn. 08)
 $\overline{0mn.}$ 39)
 bk. 2048)
 slmn. 12)
 km. r+77)
 slm. 12)
 t. 09)
 an. 07)
 kn. s+16)

r. $\overline{06}$
 t. $\overline{09+2}$
 r. $\overline{09}$
 an. $\overline{09+2}$
 kn. s+5)
 r. $\overline{09+2}$
 v. $\overline{05}$
 yl.)
 zk. s-7)
 r. $\overline{09}$
 d. $\overline{09+2}$
 jl. s+9)
 t. $\overline{09}$
 an. $\overline{07}$
 k. s+5)
 r. $\overline{09}$
 v. $\overline{05}$
 yl.)
 zkn. s-6)
 r. $\overline{09}$
 tn. s+1)
 sln.)
 Rln. r+29)
 amn. $\overline{08+10}$
 tn. s+1)
 cmn.)
 tlm. $\overline{09}$
 xk. s+12)
 jmni.)

rm. $\overline{08+11}$
 jl. $s+3$
 rm. $\overline{05}$
 slm. 28)
 znk. $s-2$
 tlm. $\overline{09+2}$
 rm. $\overline{08+11}$
 slmn. 1)
 dlm. $\overline{09+2}$
 am. r7)
 bk.)
 alm. $\overline{09}$
 klm. $s+2$
 jl. $s+6$
 blk. 1)
 pmn. r6)
 rm. $\overline{08+11}$
 dm. $\overline{08+12}$
 am. r7)
 blenk. 2048)
 xk. $s+10$
 jmni.)
 jl. $s+7$
 vm. $\overline{08+11}$
 am. $r+20$
 tmn. $s+2$
 ulmn $\overline{09}$
 jmn.)
 rlm. $\overline{09}$
 znk. $s-6$
 bk.)
 zmnk. $s+3$
 $\overline{0mn.}$ 40)
 jl. $s+4$
 $\overline{0mn.}$ 34)
 xk. $s+1$
 bnk.)
 rm. r6)
 qlnk.)
 bk. 2)
 xi. $s+11$
 bni. 9)
 amn. $\overline{08+12}$
 kn. $s+2$
 zi. $s-2$

am. $\overline{08+12}$
 jmni. $\overline{08+9}$
 vm. $\overline{05}$
 slm. 28)
 znk. $s-8$
 $\overline{0mn.}$ 4)
 bi.)
 jli. 1)
 ? $\overline{07,}$ $+6710886)+6715389)$
 $\overline{06}$ g)+2049)
 $\overline{05,}$ i)+2052)
 $\overline{05\sim09}$
 e.*)

4) プリントを四行四列にする subroutine

(q, xi. $s+14$)
 bnj.)
 je. $s+6$
 rj.)
 ji. $p+3$
 bk. 10)
 bi.)
 zni. $s+5$
 bi. 3)
 $\overline{0mn.}$ 2)
 $\overline{0mn.}$ 2)
 $\overline{0mn.}$ 8)
 xi. $s-6$
 zlj. $s-10$
 jl.)
 e. *)

5) 磁気テープ利用プログラム

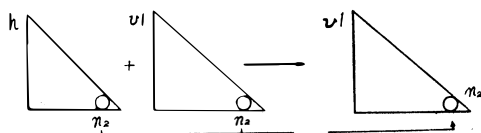
ema. 0)
 (m, bk. 0)
 bnj. $n-1$
 xnj. $w5+n-1$
 xk.)
 blk. $n+n$
 zj. $s-3$
 bk. z)
 xk. p6)
 xk. p8)
 bk. 0)
 xk. p5)
 xk. p10)
 (p3, bk. 0)

	xk.	p7)	(p23,	bj.)
(p4,	j̄.	r2)		jl.	p21)
	bk.	p11)	(p24,	blj.	w9-2+256)
	bk.	p11)		xj.	p25)
	r.	p11)		j̄i.	r2)
(p5,	bk.)		bk.	w9)
(p6,	tk.)	(p25,	bk.)
	zlk.	s+2)		bmj.	p22)
	jl.	p9)		xj.	p26)
	xk.	p5)		jmn.	t1+1)
(p7,	bk.)		j̄i.	p160)
(p8,	tk.)	(p26,	bj.	w8)
	blk.	n+n)		bnj.	254)
	xk.	p7)		olnj.	w9+254)
	jl.	p4)		qln.	0)
(p9,	bm̄k.	p6)		bj.	w8)
	blk.	n+n+2)		jn.	p161)
	xk.	p6)		i.	0)
(p10,	bk.)		jmn.	t1)
	blnk.	2)		jl.	m1)
	xk.	p5)	? (p11,	2!)	
	xk.	p10)		[p1~p26]	
	bm̄k.	p8)		e *)	
	blk.	2)	6) Gp̄qrs b×b の計算		
	xk.	p8)	(m1,	bk.	254)
	blnk.	z+n+n)		xk.	p21)
	zlmnk.	p3)		xm.	p23)
	xm.	p22)		bk.	n1+n-1)
	xm.	w8)		bj.	n-t-1)
	bj.	ℓ+2)		xj.	p13)
(p21,	blnj.	256)		bj.	n1+n1+n+n-2+v1)
	xj.	p23)		xj.	p14.)
	zmnj.	p24)	(p8,	xk.	p7)
	j̄i.	r2)		jn.	p20)
	bk.	w9)	(p1,	bj.	n)
	bk.	w9+254)		xj.	p2)
	jmn.	t1+1)	(p14,	bj.)
	j̄i.	p160)		xlmj.)
(p22,	bj.	w8)		xj.	p9)
	bnj.	254)		xj.	p10)
	olnj.	w9+254)		xj.	p11)
	i.	0)		blnj.	2)
	jmn.	t1)		xj.	p1+2)
	bm̄j.	p22)	(p2,	bj.	0)
	blj.	2)		xnj.	W5-1)
	xi.	p22)		bmi.)

- bli. b)
- blnj. 1)
- xj. p2)
- (p13, blnj. 0)
- zlmj. p11)
- xi. p4)
- xi. p5)
- bi. n+n-2)
- (p12, bk.n1+n1+n1+n1+n+n-2)
- (p3, bj. n+n-2)
- xlm. w)
- (p5, rj. 0)
- (p6, vk. f)
- a. w)
- t. w)
- blnk. 2)
- zlnj. p5)
- (p4, vi. 0)
- (p9, a.)
- (p10, t.)
- zlni. p3)
- jl. p2)
- (p11, r.)
- ela. p7)
- ji. p)
- bk. 10)
- (p7, bk.)
- znk. p8)
- jmn. t1+1)
- qln. 0)
- bj. w8)
- jn. p161)
- i. 0)
- jmn. t1)
- jl. m2)
- (p20, jl.)
- (p21, bk.)
- bnj. n1+n1+n1+n1+n+n-2)
- (p22, blnk. 254)
- zmnk. p25)
- xj. p24)
- imn. t1+1)
- ji. p160)
- (p23,)
- bj. w8)

- bnj. 254)
- ilnj. w9+254)
- bmj. p23)
- blj. 2)
- xj. p23)
- i. 0)
- jmn. t1)
- (p24, bj.)
- bnk. 256)
- (p25, blk. 256)
- blk. 256)
- rk. w9)
- tj. f+n1+n1+n1+n1+n+n-2)
- zlj. p22)
- xk. p21)
- jl. p20)

(7 H + G → Lの計算図

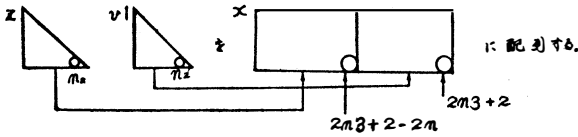


- (m2, bk.)
- xk. p16)
- xk. p17)
- bk. 2)
- xk. p18)
- bnj. n2)
- (p15, rj. h+n2)
- aj. v1+n2)
- tj. v1+n2)
- ela. p20)
- (p16, bk.)
- znk. s+5)
- 0mn. p21)
- rj. v1+n2)
- bk. 3)
- xk. p16)
- ji. p+3)
- bk. 9)
- (p17, bk.)
- zlnk. p19)
- 0mn. 8)
- bk.)
- xk. p16)
- (p18, bk.)

主演算

- xk. p17)
- blk. 2)
- xk. p18)
- jl. s+2)
- (p19, xk. p17)
- (p20, zlj. p15)
- jl. m3)
- ?(p21, 2 !)
- im. p21*)
- m2
- [p15~p21]
- e. *)

)8



- (m3. bj. $x+n_3+n_3+4-n-n-n-n$)
 - xj. p9)
 - bi. n3)
 - (p14, bj. $n+n-2$)
 - ri. 2)
 - (p9, tj.)
 - blni. 2)
 - zlnj. $s-3$)
 - bnj. p9)
 - blnj. $n+n+n+n$)
 - xj. p9)
 - zmi. p14)
 - bi. n2)
 - (p8, bk. n_3+n_3+2)
 - xk. p1)
 - bk. $n+n$)
 - xk. p2)
 - (p1, bj.)
 - xj. p6)
 - xj. p3)
 - blnj. $n+n+n+n+2$)
 - xj. p1)
 - (p2, bk.)
 - blnk. 2)
 - xk. p2)
 - (p11, ri. v1)
 - (p3, bj.)
 - tj. x)
- } x 行列の右半分へもってくる準備
 } x 行列の左半分へもってくる準備
 } x 行列の対角線要素の準備
 } 回転数の set

	zlnk,	p4)	
	jl.	p156)	
(p4,	blni.	2)	
(p12,	ri.	v1)	
	blnj.	2)	
(p5,	tj.	x)	
	xj.	p7)	
(p6,	bj.)	} 列要素の準備
	blnj.	n+n+n+n)	
	xj.	p6)	
	jt.	x)	
(p7,	bj.)	
	zlnk.	p4)	
	blni.	2)	
	jl.	p1)	
(p156,	ela.	m4)	
	om.	p13)	
	bk.	n3+n3+4)	} 印刷
	xk.	q+1)	
	bk.	x+n3+n3+2)	
	xk.	q+3)	
	ji.	q)	
	jl.	m4)	
?(p13,	2 !)	
	im.	p13*)	
	m3		
	[p1~p14]		
	e.	*)	

9) $S^{-1} \times L$ の計算

(m4,

s; bk. $n3+n3+4-n-n-n-n$)

blk. x)

xk. $r+45$)xk. $s+2$)bi. $n+n+n+n-2$)

ri.)

ti. 04)

zlni. $s-2$)xlm. $r4-4$)bi. $n+n-2$)

ri. 04)

yn.)

an. $r4-4$)kn. $s+4$)a. $r4-4$)t. $r4-4$)xi. $r+18$)zlni. $s-7$)

bi.)

r. p17)

di. 04)

t. $r4-4$)bi. $n+n+n+n-2$)r. $r4-4$)

vi. 04)

ti. 04)

zlni. $s-2$)xlm. $r4-4$)bi. $n+n-2$)

ri. 04)

yn.)

an. $r4-4$)kn. $s+4$)

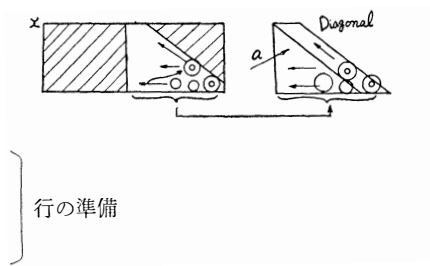
a. r4-4)
 t. r4-4)
 xi. r+18)
 zlni. s-7)
 bi.)
 r. p17)
 di. 04)
 t. r4-4)
 bi. n+n+n+n-2)
 r. r4-4)
 vi. 04)
 ti. 04)
 zlni. s-3)
 bi. n3+n3+4-n-n-n-n)
 bli. x)
 xi. s+4)
 xi. s+5)
 xi. s+6)
 bmj. r+18)
 plmj.)
 bj. n+n+n+n-2)
 rj.)
 wnj. 04)
 tj.)
 zj. s-3)
 blni. x)
 zlmi. s+3)
 blni. n+n+n+n)
 jl. r+28)
 bj. n+n+n+n-2)
 rj. 04)
 tj.)
 zlnj. s-2)
 blnk. x)
 zlmk. r+51)
 blnk. n+n+n+n)
 jl. r+1)
 bi. x)
 bj. x+n+n+n+n-2)
 (p8, bk. x+n+n+n+n-2)
 xi. s+3)
 xj. p11)
 bj. n3+n3+4-n-n-n-n)
 (p9, rj.)

10) 正方向列を三角行列に変換

(m5, bi. n3+n3+n+n+n+n+4)

kl. s+3)
 blnj. n+n+n+n)
 jl. s-3)
 xj. s+1)
 blk.)
 sk. p10)
 xk. p12)
 blmnk. p11)
 zlmk. p13)
 bnj. n+n+n+n-2)
 (p10, rj.)
 (p11, tlnj.)
 (p12, tj.)
 zlj. p10)
 (p13, bmi. p9)
 blni. x+n+n-2)
 zlmi. p14)
 bli. x+n+n)
 bmj. p11)
 blj. n+n+n+n)
 jl. p8)
 (p14, ela. m5)
 0m. p18)
 bk. x+n+n+n+n-2)
 xk. p16)
 (p15, bnj. n+n-2)
 (p16, rj.)
 ji. p)
 bk. 11)
 zlj. s-3)
 bmk. p16)
 blk. n+n+n+n)
 xk. p16)
 blnk. x+n3+n3+4+n+n+n+n-2)
 zlmnk. p15)
 jl. m5)
 ?(p17, g.)
 2049)
 (p18, 2 !)
 im. p18*)
 m4
 (04, . n+n+n+n!)
 [p1~p18/04]
 e. *)

$x_i,$ $p2)$
 $b_i.$ $n+n)$
 $x_i.$ $p3)$
 $b_i.$ $n^2-n-n)$
 (p2, $b_j.$)
 $blnj.$ $n+n+n+n+2)$
 $x_j.$ $p2)$
 (p3, $bk.$)
 $blnk.$ $2)$
 $xk.$ $p3)$
 (p6, $r_j.$ $x)$
 $tk.$ $d)$
 $zlnk.$ $p7)$
 $jl.$ $p8)$
 (p7, $blnj.$ $2)$
 $r_j.$ $x)$
 $ti.$ $a)$
 $blni.$ $2)$
 $zlnk.$ $p7)$
 $jl.$ $p2)$
 (p8, $ela.$ $m9)$
 $\overline{0}m.$ $p9)$
 $bk.$ $n^2+2)$
 $xk.$ $q+1)$
 $bk.$ $d+n^2)$
 $xk.$ $q+3)$
 $ji.$ $q)$
 $jl.$ $m9)$
 ?(p9, $2 !$)
 $im.$ $p9^*)$
 $m5$
 $[p2-p9]$
 $e.$ $*)$



対角線部分へもっていく。

非対角線部分へもっていく。

印刷

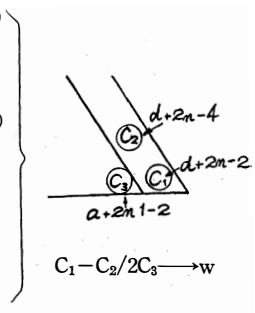
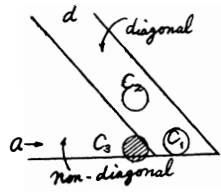
11) 精 度

(m9, $qln.$ $2048)$
 $tm.$ $w6)$
 $b_i.$ $n+n-2)$
 (p1, $r_i.$ $d)$
 $km.$ $p2)$
 $amn.$ $w6)$
 $kln.$ $p2)$
 $am.$ $w6)$
 $tn.$ $w6)$
 (p2, $zlni.$ $p1)$
 $b_i.$ $n1+n1)$

(p3, $r_i.$ $a)$
 $km.$ $p4)$
 $amn.$ $w6)$
 $kln.$ $p4)$
 $am.$ $w6)$
 $tn.$ $w6)$
 (p4, $zlni.$ $p3)$
 $rm.$ $w6)$
 $sn.$ $2048+36)$
 $tn.$ $w6)$
 $[p1-p4]$

12) Jacobi 法による計算

- (m6, xm. w4)
- bk.)
- xk. p50)
- bk. p33)
- xk. p34)
- bk.)
- xk. p41)
- bk. n+n-2)
- xk. c1)
- xk. p31)
- blnk. 2)
- xk. p37)
- xk. c2)
- bi. n1+n-2)
- xi. p40)
- xi. c3)
- xi. p5)
- xi. p6)
- blni. n+n-4)
- xi. p26)
- (p5, bi.)
- xi. p20)
- (p6, bj.)
- xj. p21)
- (c3, bk.)
- rk. a)
- km. p36) if Acc=0 p36~と、s*
- amn. w6)
- kl. s+3)
- xmn. w4)
- jl. c2)
- xlmk. a)
- jl. p36)
- (c2, bj.) (2n-4)
- rj. d)
- tmn.p50)
- (c1, bj.) (2n-2)
- anj. d)
- km. p7)
- dk. a)
- Sn.2048+1)
- t. w)
- yn.)
- t. w1) |w|→w1



- f. w)
- v. w)
- a. c+2)
- y.)
- t. w2)
- r. w1)
- d. w2)
- t. w1)
- a. c+2)
- sn. 2048+1)
- y.)
- t. u)
- v. w)
- s. 2048+1)
- t. w2)
- r. w1)
- d. w2)
- je. s+3)
- (p7, r. c)
- t. u)
- t. v) v = sinψ
- bnk. n-1)
- bmj. c2) j = 2n-4
- bmi. c1) i = 2n-2
- (p1, ri. b) b + 2n-2
- t. w) → w
- v. u)
- t. g) wcosψ ← g
- rj. b) b + (2n-4)
- t. w1) → w1
- vn. v)
- a. g)
- ti. b) -w1sinψ + wcosψ → b + 2n-2
- r. w1)
- v. u)
- t. g)
- r. w)
- v. v)
- a. g)
- tj. b) w1cosψ + wsinψ → b + 2n-4
- bli. n+n)
- bli. n+n)
- zk. p1)
- bk. n+n-4)
- xk. p22)
- (p20, bi.)

$$\left. \begin{array}{l} f. w) \\ v. w) \\ a. c+2) \\ y.) \\ t. w2) \\ r. w1) \\ d. w2) \\ t. w1) \end{array} \right\} \sqrt{1+w^2}$$

$$\left. \begin{array}{l} a. c+2) \\ sn. 2048+1) \\ y.) \\ t. u) \\ v. w) \end{array} \right\} w_1/w_2 \rightarrow w_1 = \cos 2\psi$$

$$\left. \begin{array}{l} sn. 2048+1) \\ y.) \\ t. u) \\ v. w) \end{array} \right\} u = \cos \psi$$

(p40, blni.)	v. u)
zlni. p25)	t. g)
blmi. p40)	r. w)
ri. a)	v. v)
t. w)	a. g)
v. u)	tj. a) $w_1 \cos \varphi + w \sin \varphi \rightarrow a + 2n_1 - 2$
t. g)	blnj. 2)
(p21, bj.)	blmnj. p22)
rj. a)	xj. p29)
t. w1)	bmj. p22)
vn. v)	blnj. 2)
a. g)	xj. p22)
ti. a)	bmj. p29)
r. w1)	Zlnk. p26)
v. u)	jl. p35)
t. g)	(p30, blmj. p26)
r. w)	zlmj. s+2)
v. v)	blnj. 2)
a. g)	ri. a)
tj. a)	t. w)
(p22, blni.)	v. u)
xi. p20)	t. g)
blmnj. p22)	rj. a)
xj. p21)	t. w1)
bmj. p22)	vn. v)
blnj. 2)	a. g)
xj. p22)	ti. a)
zlnk. p20)	r. w1)
jl. p35)	v. u)
(p25, blmi. p20+1)	t. g)
(p41, blni.)	r. w)
bmj. p21)	v. v)
xj. p29)	a. g)
(p26, blnj.)	tj. a)
zlmj. p30)	blni. 2)
ri. a)	blnj. 2)
t. w)	zlnk. p30+3)
v. u)	(p35, bmi. c1)
t. g) $w \cos \psi \rightarrow g$	ri. d)
(p29, bj.)	t. w1)
rj. a)	v. v)
t. w1) $a + n_1 + n_1 - 2 \rightarrow w_1$	v. v)
vn. v)	t. g) $c_1 \sin^2 \varphi$
a. g)	bmj. c2)
ti. a) $w \cos \psi - w_1 \sin \psi \rightarrow a + 2n_1 - 2$	vj. d)
r. w1)	t. w2)

v.	u)	xy.	p31+2)
v.	u) $c_2 \cos^2 \varphi$	bmi.	c1)
a.	g) $c_1 \sin^2 \varphi + c^2 \cos^2 \varphi \rightarrow g$	blni.	2)
t.	g)	xi.	c1)
r.	w4)	blni.	2)
v.	v)	xi.	c2)
v.	u)	Zmi.	p5)
S.	2048+1)	bm.k.	w4)
a.	g)	zlmk.	p50)
tj.	d) $c_1 \sin^2 \varphi + c_2 \cos^2 \varphi + c_3 \sin 2\varphi \rightarrow C_2'$	jl.	m6)
r.	w1)	(p33, bi.	$n1+n1-n-n+2)$
a.	w2)	xi.	p40)
anj.	d)	bi.	2)
ti.	d) $c_1' = c_2 + c_1 - c_2'$	xi.	p41)
(p36, bm.k.	c3)	bi.	p34+1)
xlmk.	a)	xi.	p34)
blnk.	2)	bk.	$n1+n1-2)$
xk.	c3) $c_3 - 2$	fj.	$n1+n1-n-n+2)$
bmj.	p36)	jl.	p32)
blnj.	2)	[p1~p41]	
xj.	p6)	(p51, $\overline{0m.}$	p4)
bmj.	p26)	$\overline{0m.}$	p5)
(p37, blnj.)	bk.	$n+n)$
xj.	p26)	xk.	$q+1)$
bmj.	p37)	bk.	$d+n+n-2)$
blnj.	2)	xk.	$q+3)$
xj.	p37)	ji.	q)
bmj.	c2)	$\overline{0mn.}$	2)
blnj.	2)	$\overline{0m.}$	p4)
xj.	c2)	$\overline{0mn.}$	4)
zmj.	p5)	$\overline{0m.}$	p6)
(p34, jl.	p33)	bk.	$b-2)$
bmi.	p40)	xk.	p2)
(p31, blni.)	bk.	$n-1)$
xi.	p40)	(p1, xk.	p3)
bj.)	bk.)
bm.k.	p5)	blk.	$n+n)$
blnk.	2)	xk.	p2)
xk.	p5)	xk.	$q+3)$
(p32, bmi.	p31)	bk.	$n+n)$
blni.	2)	xk.	$q+1)$
xi.	p31)	ji.	b)
blni.	2)	$\overline{0mn.}$	8)
xi.	p37)	(p3, bk.)
blnk.	2)	znk.	p1)
xk.	p6)	jl.	m7)
blmnj.	p31)	?(p4,	!2)
xj.	p26)		

(p5,	2 !)	r.	u)
bni.	2*)	tj.	b)
ilni.	p5*)	blj.	2)
EIGEN. VALUE		bli.	n+n)
?(p6,	2 !)	blni.	n3)
im.	p6*)	zmn.	S+2)
VECTOr =		jl.	S+3)
[p1~p7]		bli.	n3)
(p50,	bk.)	jl.	p5)
Zlmnk.	m6)	(p10,	bi.)
bi.	n+n)	blni.	n+n+2)
xi.	p10)	xi.	p10)
bj.	2)	(p11,	bmj. p4)
xj.	p4)	blj.	n+n+2)
(p4,	bj.)	xmni.	p4)
(p5,	ri. b)	blnj.	n3)
t.	u)	zj.	p4)
rj.	b)	[p1~p11]	
ti.	b)	e.	*)

13) 固有ベクトルの大小判別

(m7,	rm.	r6)
bni.	n-1)	
tmi.	w5+n-1)	
qm.	n+n)	
am.)	
zi.	s-3)	
bi.	n-1)	
(p4,	xi.	s+1)
bk.)	
jl.	p3)	
(p2,	xnk.	d)
rk.)	
xni.	d)	
ani.)	
k.	p3)	
xni.	d)	
pi.)	
xnk.	d)	
rk.)	
xni.	d)	
ti.)	
xnk.	d)	
uk.)	
pmi.	w5)	
rmk.	w5)	
tmi.	w5)	
umk.	w5)	
(p3,	znk.	p2)

W5 にデータをならべる準備をする。



(d+n-2)の内容を Accへ

Acc から (d+n-1) の内容をひく
Acc20 のとき p3へ no ならば次へ

(d+n-1) の内容を p register へ

(d+n-2) の内容を Acc へおく。

(d+n-1) の番地へ (d+n-2) の内容を入れる。

(d+n-2) の番地へ (d+n-1) の内容をおく

(w5+n-1) を p register へ

(w5+n-2) の内容を Acc へ

Acc → (W5+n-1) の番地へ

(w5+n-2) へ (w5+n-1) の内容をもってくる。

if B^R ≠ 0 (Bに-1) → B^Kp2 へとぶ no のとき次へ

	zni.	p4)		$\overline{0mn.}$	45)
	jl.	p159)		bni.	9)
	[p2~p4]			amn.	$\overline{07}$)
	e.	*)		kn.	s+2)
(p1,	$\overline{0mm.}$	2)		zi.	s-2)
(s;	$\overline{0mm.}$	2)		am.	$\overline{07}$)
	kn.	s+3)		jmni.	08+9)
	$\overline{0mn.}$	4)		vm	$\overline{06}$)
	jl.	s+3)		slm.	28)
	$\overline{0mn.}$	34)		zkn.	s-8)
	ymn.)		$\overline{0mn.}$	4)
	jmni.)		bi.)
	blnk.	7)		jli.	1)
	jl.	s+3)		$\overline{07},$	+1000000)
	vm.	$\overline{06}$)		$\overline{06},$	i.
	slm.	28)		$\overline{06\sim08}$)
	zk.	s-2)		(p159, ela.	m8)
	jmni.)		bnj.	n+n-2)
	xi.	r+35)		rj.	d+n+n-2)
	jl.	s+19)		ji.	p)
$\overline{08},$	$\overline{0mn.}$	56)		bk.	9)
	$\overline{0mn.}$	57)		zlj.	s-3)
	$\overline{0mn.}$	48)		bnj.	n-1)
	$\overline{0mn.}$	42)		rmj.	w5+n-1)
	$\overline{0mn.}$	33)		ji.	p1)
	$\overline{0mn.}$	53)		bk.	5)
	$\overline{0mn.}$	60)		zj.	s-3)
	$\overline{0mn.}$	44)		jl.	m8)
	$\overline{0mn.}$	35)		[p1]	
				e.	*)

14) 固有ベクトルの規格化

$\sum A_{ip} S_{pq} A_{iq} = \delta_{ij}$ 条件を満たす A_{ip} を求める。

$n=3$ の場合について先づ次式の計算を行なう。

$$\begin{pmatrix} A_{11} & A_{12} & A_{13} \\ A_{21} & A_{22} & A_{23} \\ A_{31} & A_{32} & A_{33} \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{13} \\ S_{21} & S_{22} & S_{23} \\ S_{31} & S_{32} & S_{33} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} A_{11}S_{11} + A_{12}S_{21} + A_{13}S_{31}, & A_{11}S_{12} + A_{12}S_{22} + A_{13}S_{32}, & A_{11}S_{13} + A_{12}S_{23} + A_{13}S_{33} \\ A_{21}S_{11} + A_{22}S_{21} + A_{23}S_{31}, & A_{21}S_{12} + A_{22}S_{22} + A_{23}S_{32}, & A_{21}S_{13} + A_{22}S_{23} + A_{23}S_{33} \\ A_{31}S_{11} + A_{32}S_{21} + A_{33}S_{31}, & A_{31}S_{12} + A_{32}S_{22} + A_{33}S_{32}, & A_{31}S_{13} + A_{32}S_{23} + A_{33}S_{33} \end{pmatrix}$$

この結果へ更に

$\begin{pmatrix} A_{11} & A_{12} & A_{13} \\ A_{12} & A_{22} & A_{23} \\ A_{13} & A_{23} & A_{33} \end{pmatrix}$ をかけて上記条件を代入すると、

$$(A_{11}S_{11} + A_{12}S_{21} + A_{13}S_{31})A_{11} + (A_{11}S_{12} + A_{12}S_{22} + A_{13}S_{32})A_{12} + (A_{11}S_{13} + A_{12}S_{23} + A_{13}S_{33})A_{13} = 1$$

$$(A_{21}S_{11} + A_{22}S_{21} + A_{23}S_{31})A_{21} + (A_{21}S_{12} + A_{22}S_{22} + A_{23}S_{32})A_{22} + (A_{21}S_{13} + A_{22}S_{23} + A_{23}S_{33})A_{23} = 1$$

$$(A_{31}S_{11} + A_{23}S_{31} + A_{33}S_{31})A_{31} + (A_{31}S_{12} + A_{32}S_{22} + A_{33}S_{32})A_{32} + (A_{31}S_{13} + A_{32}S_{23} + A_{33}S_{33})A_{33} = 1$$

整理をして

$$A_{11}^2 S_{11} + A_{12}^2 S_{22} + A_{13}^2 S_{33} + 2A_{12}A_{11}S_{21} + 2A_{13}A_{11}S_{31} + 2A_{13}A_{12}S_{32} = 1$$

$$A_{21}^2 S_{11} + A_{22}^2 S_{22} + A_{23}^2 S_{33} + 2A_{22}A_{21}S_{21} + 2A_{23}A_{21}S_{31} + 2A_{23}A_{22}S_{32} = 1$$

$$A_{31}^2 S_{11} + A_{32}^2 S_{22} + A_{33}^2 S_{33} + 2A_{32}A_{31}S_{21} + 2A_{33}A_{31}S_{31} + 2A_{33}A_{32}S_{32} = 1$$

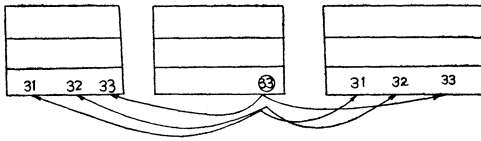
(m8, 12)におけるプログラムでは

A → b S → Z に記号をおきかえて

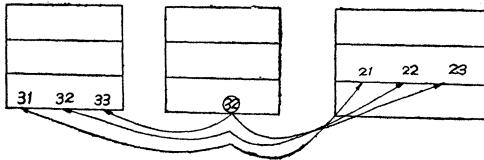
$$\begin{pmatrix} b_{11} & b_{12} & b_{13} \\ b_{21} & b_{22} & b_{23} \\ b_{31} & b_{32} & b_{33} \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} b_{11} & b_{12} & b_{13} \\ b_{21} & b_{22} & b_{23} \\ b_{31} & b_{32} & b_{33} \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} z_{11} & z_{12} & z_{13} \\ z_{21} & z_{22} & z_{23} \\ z_{31} & z_{32} & z_{33} \end{pmatrix} \text{を計算する。}$$

故に 最初に

$$b_{33}b_{33}z_{33} + b_{33}b_{32}z_{32} + b_{33}b_{31}z_{31}$$



$$+ b_{32}b_{33}z_{23} + b_{32}b_{32}z_{22} + b_{32}b_{31}z_{21}$$



同様に

$$+ b_{31}b_{33}z_{13} + b_{31}b_{32}z_{12} + b_{31}b_{31}z_{11}$$

これらの和の平方根を求めてその逆数を元の $b_{31} b_{32} b_{33}$ の各にかけることによって新しく $b_{31}' b_{32}' b_{33}'$ をうる。

全く同様にして $b_{21}' b_{22}' b_{23}'$ 及び、 $b_{11}' b_{12}' b_{13}'$ を求める。

(m8,

(p1, $b_i, b+n3-n-n+2)$

xi. p2)

(p2, $b_i,)$

xi. p5)

xi. p)

xi. p6)

xi. p7)

xi. p8)

blni. $n+n)$

xi. p2)

(p3, xlm. w)

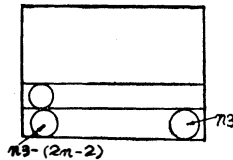
bk. n3)

bi. $n+n-2)$

(p4, xlm. w1)

bj. $n+n-2)$

(p4. xlm. w1)



	bj.	n+n-2)	}	b×b×z の演算
(p5,	ri.)		
	vk.	z)		
	a.	w1)		
	t.	w1)	}	累加して store する。
	blnk.	2)		
	zlnj.	p5)	}	b, z を加減して準備
(p6,	vi.)		
	a.	w)	}	総和の平方根を求める。
	t.	w)		
	zlni.	p4)		
	y.)		
	t.	w)		
	r.	c+2)		
	d.	w)	}	逆数を u へ working
	t.	w)		
	bi.	n+n-2)	}	元の b へ u をかけて b' をもとめる。
(p7,	ri.)		
	v.	w)		
(p8,	ti.)	}	b を 2n へらして 上の方法をくりかえす
	zlni.	p7)		
(p9,	bm.	p2)		
	blnk.	6)		
	zmk.	p2)	}	四行四列の印刷の準備
	elb.	m1)		
	jl.	m1)		
	e.	*)		

本研究は東京大学物性研究所電子計算機室でFACOM-202 の電子計算機を使用した時の実際のプログラムである。

同計算機室長井上謙蔵氏，同室の高橋秀知氏清水公子氏中川雅子氏に大変に御世話になりこのプログラミン

グの大半はその指導によったものであることを記してその御厚情を深く感謝する次第である。

またこの機会を与えられた東大教授柿内賢信博士（物性研究所）には色々と御指導御厚情を頂きまして深く感謝を捧げる次第であります。

C O N T E N T S

Mitsuzo MORI and Kumeji OKADA : On the Inverter using SCR.....	(1)
Sauro TAKAMORI : A Hall Effect Power Factor Meter	(5)
Hiroshi FUJITA : Error of characteristics of deep-slot-squirrel-cage induction motor which is calculated by the circle diagram method(JEC-37-1961)being used now.....	(10)
Hiroshi INOUE and Yasuo KITAGAWA : The Conductor Curve Reproducer using Air Core Coil	(19)
Hirosh INOUE, Youhei TAKASHIMA and Kazuo NAKAGAWA : Parametron Computer. (24)	
Hiroshi INOUE, Yoshio ASAUCHI and Teiichi KAWAGUCHI: 2-Frequency Memory Set. (31)	
Heizi YOTUYA and Hideo MATUDA: On the Dead Time Constituents Using a Few Linear Amplifiers of the Analog Computer.	(35)
Hiroshi TSUKASHIMA, Susumu YOKOYAMA, Mitsuomi ITOH and Gen TAKEYA : A Study of the Structure of Pyridine Extracts from Submerged Wood and Artificial Coals by High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy	(39)
Hiroshi TUKASIMA : On the Formation of the Submerged Forest at Uozu	(46)
Ichiro SHIMAO: Preparation of some Saturated Aliphatic Ketones.....	(57)
Tatsuo YOKOYAMA, Keiichi NISHIBE and Kooichi NIIMI: Studies on The Anodic Oxidation of Aluminum (I) Anodic Oxidation of Aluminum in Aqueous Solutions Containing Sulfuric Acid and Some Organic Acids	(59)
Tatsuo YOKOYAMA, Keiichi NISHIBE and Tsunehisa YAMAZAKI : Studies on The Anodic Oxidation of Aluminum (II) Anodic Oxidation of Aluminum in Aqueous Solutions Containing Sulfuric Acid and Iron Complex Salts etc.	(67)
Tatsuo YOKOYAMA, Keiichi NISHIBE, Takashi SUZUKI and Noriko NISHIDE: Electrolysis of Sodium Chloride Solution with Pt-Plated Titanium Anode.....	(73)
Tadatomo ASAOKA, Eiiti TUKURIMITI, Ryuzo MATUI and Kenzi WASIKITA Effects of Various Substance on the Anhydrous Aluminum Chloride or Allied Catalyst:-VII. Effects of Various Metals and Inorganic Salts on the Anhydrous Tantalum Pentachloride for the Isomerization of α -Bromo Naphthalene or Butyl Naphthalene to β -compounds and the Polymerization of Cyclohexene or Dodecene.....	(78)
Tadatomo ASAOKA, Eiiti TUKURIMITI, Daiei TUNEMOTO and Hiroshi NAGASE: Studies on the Reactivity of Some Halogenohydrocarbons for Various Metals (III) Retarding or Promoting Action of Various Mercaptans, Alcohols, Phenols and Amines on the Reaction between Aluminum Particles and Benzyl Chloride....	(84)
Tadatomo ASAOKA, Eiiti TUKURIMITI, Choitiro SIMASAKI, Tutomu MIYOSI and Hiroshi YASUMOTO: Retarding Action of Various Metallic Diisopropyl Salicylate on the Reaction between Aluminum Particles and Carbon Tetrachloride, and Solvent Effects for this Reaction	(92)

Minoru YOYODA, Touchiro TAKAYAMA, Tetsuo TOKUNAGA and Tadao OBATA:

On the Colouring on the Copper alloys	(97)
Minoru YOYODA, Michiyuki HIRAKI, Eihoh ISHIJIMA, Tsuneo KOBAYASHI and Syuji TAKEDA: On the Study of the Inoculation Effect of SiC to Cast Iron.....	(105)
Masao YAMADA: Study on the Working of Zn-Cu Alloy Containning of the Small Amount of Zr Element.....	(109)
Kikuo NAGAMOTO: Constitution Theory of An Indeterminate Force On A King post Truss.	(112)
Kikuo NAGAMOTO: One Consideration On A Problem of kinematics of Machinery (2nd report)	(115)
Hiroko SAEKI: A Computational Procedure for a Line Balancing.....	(117)
Yoshiyuki FURUYA: Study on Boundary value problem using Green function. (1)	(120)
Yoshiyuki FURUYA: Study on Boundary value problem using Green function. (2)	(122)
Rikiti MURANAKA and Hisakimi NOTOYA: Relation of the Specific shear energy ratio with Grinding conditions.	(124)
Takayuki NAKAGAWA: On the characteristics of the Transistor, and the Mechanisms of the Operation of Transistor Chopper	(128)
Sigeru NAGAHARA and Kisaku SAWAI: A Study of Programming in the Electronic Computer III	(132)

昭和 40 年 3 月 発行

富山県高岡市古定塚

富山大学工学部

Bulletin of
Faculty of Engineering
Toyama University

Vol. 16 No.1.2

1 9 6 5