

# 富山大学工学部紀要

第 2 2 卷

昭和 46 年 3 月



# 目 次

1. 順序回路の幾何学的状態割り当て法に関する研究	四谷平治, 八木 寛, 酒井 俊	1
2. G。単結晶の Etching における Etchpits の成長変化と Etchant 濃度, 流量の関係について	八木 寛, 岡崎武志	9
3. Neutomime について	村井忠邦, 八木 寛	17
4. 市販ポリアクリルアミド系凝集剤によるカオリンならびにケイソウ土懸濁液の凝集	浅岡忠知, 横堀博則	23
5. 含イオウシアナミド誘導体の熱分解生成物の IR, UV およびX線回折による検討	浅岡忠知, 島崎長一郎, 堀 修平	27
6. ダイカルシウムシリケートによる自硬性鋳型の研究	養田 実, 高山藤一郎, 小松弘昌, 今村 徹, 村端 彰	33
7. 回転軸の危険速度の問題についての一考察	長 元 亀久男	45
8. 接触面の流体漏れ論 (第1報)	風 卷 恒 司	47
9. サーボ機構の平衡点付近の動作について	留岡 正, 中川孝之	61
10. 試作アナログデジタル変換器について	高瀬博文, 細川孝光, 河原 守, 中川孝之	67
11. Zn—Cu 二元系合金の機械的性質におよぼす微量元素添加の影響	山田正夫, 時沢 貢, 松木賢司	73
12. Zn—Cu 二元系合金の硬度におよぼす微量 Mg 元素添加の影響	山田正夫, 時沢 貢, 松木賢司	85
13. 水平管型蒸発冷却器の操作条件	宮下 尚, 中山義明	105
14. 薄い導体を用いたアンテナの給電間隙における電界分布について	三日市政司, 井上 浩	115
15. $Cu_{2-x}Se-CdSe$ 光起電力素子	大竹 勉, 女川博義, 宮下和雄	121
16. ネマチック液晶の電気光学効果	女川博義, 大竹 勉, 広岡脩二, 宮下和雄	133
17. 気相成長によるシリコン結晶について	近藤正男, 中谷訓幸	143
18. 硫酸グリシンの分極反転	中谷訓幸	149





# 順序回路の幾何学的状態割り当て法に関する研究

四 谷 平 治  
八 木 寛  
酒 井 俊

This paper states on a method for state assignment of sequential machines design. This is very excellent means for its design from the viewpoint of the easiness. This is constructed of the combination between the hamming distance on cube and the state of sequential circuit. This is understood directly by us, because the design depends upon the aid of vision.

## 1. まえがき

順序回路は、その内部状態と入力とによって、そのときの出力およびつぎの状態を決めることができるような回路である。この順序回路を簡単に実現するためには、状態遷移表あるいは状態図を単純化する状態数最小化という問題がある。これは Huffman-Mealy の方法、Paull-Unger の方法等と、すでに確立されている。この状態数の最小化によって、状態数を減じてから実際の回路の構成に移るのである。だが、この状態数最小化されたはずの論理関数に状態割り当てをする。その際の状態割り当て方法によって、論理回路が簡単になったりしなかったりする。したがって、与えられた論理関数にいかにか状態割り当てをするのが最良かという問題が提起される。ところで、いま順序回路の状態数が  $n$  個あるとして、組み合わせ法により状態割り当てを行えば、 $n!$  回になる。 $n!$  回すべての割り当てを行えば、たしかに一番簡単な順序回路を得ることができる。しかし、これが不可能であることは  $n$  に実数値を入れてみれば明らかである。万が一この  $n$  の小さい場合があったにしても、その割り当てに必要な労働力、時間の浪費は避けなければならない。本報告は、このようなすべての割り当てを行なうことなしに、筆者らの考案した、 $n$  次元立方体と状態図とを結合した状態遷移立方体というものをを用い、この  $n$  次元立方体の各頂点に状態を割り当てることにより、かなり簡単な順序回路が得られるということに関するものである。

なお、本論で扱う状態遷移表はすでに最小化された状態であるとし、これ以上状態数を減ずることはできないものとする。また、本論では同期順序回路についての状態割り当て法であって、非同同期順序回路が有する

特異性である自己振動や race condition 等は考察しない。さらに、高信頼度の順序回路を設計するに際しても、状態割り当てをするさいに考慮することがあるが本論では、それも考察の対象にしない。

## 2. 状態割り当て問題の意義

### 定義 1

$q_1, q_2, \dots, q_p$  を論理式の組とし、それぞれに含まれる項数を  $a_1, a_2, \dots, a_p$  とする。文字数が 1 である項数を  $b$  とする。異なる項を  $c_1, c_2, \dots, c_r$  とし、 $d_j$  を  $c_j$  に含まれる文字数としたとき、 $q_1, q_2, \dots, q_p$  の論理式を実現するために必要な論理素子 (ダイオード等) の総数  $S$  は

$$S = \sum_{i=1}^p a_i + \sum_{j=1}^r d_j - b$$

であらわされる。但し、 $q_i$  の項数が 1 の場合、 $a_i = 0$  とする。

[例]

$$q_1 = y_1 y_2 y_3 + y_4 y_5 y_6$$

$$q_2 = y_1 y_2 + y_3 + y_4$$

を実現するに要する論理素子の数を求める。

$a_1 = 2, a_2 = 3, b = 2, d_1 = 3, d_2 = 3, d_3 = 2, d_4 = d_5 = 1$  であるから、

$$S = a_1 + a_2 + d_1 + d_2 + d_3 + d_4 + d_5 - b = 13$$

となり、論理素子は 13 個必要となる。

順序回路の構成には、状態を表現するのに必要な遅延素子もあるが、本論では、このような遅延素子や否定回路を構成するトランジスタの数は数えないものとする。

図 2.1 の状態遷移表によって与えられる順序回路を構成するために必要な論理素子の数を求めてみよう。図 2.1 は状態 1 の場合、入力として、 $x = 0$  が入ったと

状態	入力		出力
	x=0	x=1	
1	4	7	0
2	3	8	0
3	5	6	1
4	6	6	0
5	8	3	0
6	7	4	0
7	1	2	0
8	2	2	0

図 2・1

状態	変数		
	y <sub>1</sub>	y <sub>2</sub>	y <sub>3</sub>
1	0	0	1
2	1	1	0
3	1	0	1
4	1	0	0
5	0	1	1
6	0	1	0
7	1	1	1
8	0	0	0

図 2・2(a)

	y <sub>1</sub>	y <sub>2</sub>	y <sub>3</sub>
1	0	0	1
2	0	0	0
3	1	0	1
4	1	1	1
5	0	1	1
6	0	1	0
7	1	0	0
8	1	1	0

図 2・2(b)

き状態4に、x=1のとき状態7に遷移し、いずれも出力0をしめす。いま、図2.2の2種類の状態割当てを行なった場合の論理素子の数Sを比較しよう。割当てαの場合、図2.1と図2.2(a)とを合成して、図2.3を作成する。図2.3の真理値表より

$$y_1 = \overline{y_1} \overline{y_2} y_3 \overline{x} + y_1 y_2 \overline{y_3} \overline{x} + \overline{y_1} y_2 y_3 \overline{x} + y_1 \overline{y_2} y_3 \overline{x} + \overline{y_1} \overline{y_2} y_3 x + \overline{y_1} y_2 y_3 x + \overline{y_1} \overline{y_2} y_3 x + y_1 y_2 y_3 x + \overline{y_1} \overline{y_2} \overline{y_3} x$$

$$y_2 = y_1 \overline{y_2} y_3 \overline{x} + y_1 y_2 y_3 \overline{x} + \overline{y_1} y_2 y_3 \overline{x} + y_1 \overline{y_2} y_3 \overline{x} + \overline{y_1} \overline{y_2} \overline{y_3} x$$

$$y_3 = y_1 \overline{y_2} y_3 \overline{x} + y_1 y_2 y_3 \overline{x} + \overline{y_1} y_2 y_3 \overline{x} + y_1 \overline{y_2} y_3 \overline{x}$$

				x=0			x=1			Z
	y <sub>1</sub>	y <sub>2</sub>	y <sub>3</sub>	y <sub>1</sub>	y <sub>2</sub>	y <sub>3</sub>	y <sub>1</sub>	y <sub>2</sub>	y <sub>3</sub>	
1	0	0	1	1	0	0	1	1	1	0
2	1	1	0	1	0	1	0	0	0	0
3	1	0	1	0	1	1	0	1	0	1
4	1	0	0	0	1	0	0	1	0	0
5	0	1	1	0	0	0	1	0	1	0
6	0	1	0	1	1	1	1	0	0	0
7	1	1	1	0	0	1	1	1	0	0
8	0	0	0	1	1	0	1	1	0	0

図 2・3 割り当てαに対する真理値表

$$+ \overline{y_1} \overline{y_2} y_3 x + y_1 \overline{y_2} y_3 x + y_1 \overline{y_2} \overline{y_3} x + y_1 y_2 y_3 x + \overline{y_1} \overline{y_2} \overline{y_3} x$$

$$y_3 = y_1 y_2 \overline{y_3} \overline{x} + y_1 \overline{y_2} y_3 \overline{x} + \overline{y_1} y_2 y_3 \overline{x} + y_1 y_2 y_3 \overline{x} + \overline{y_1} \overline{y_2} y_3 x + \overline{y_1} y_2 y_3 x$$

となる。さらに、ブール代数、karnangh 図表、Veitch 図表、立方体を用いる方法で論理式を簡単にすると

$$y_1 = \overline{y_1} \overline{y_2} + y_2 \overline{y_3} \overline{x} + y_2 y_3 x + \overline{y_1} x$$

$$y_2 = \overline{y_1} y_3 \overline{x} + y_1 \overline{y_2} + y_2 y_3 x + y_1 y_3 x + \overline{y_1} y_2 y_3$$

$$y_3 = y_2 \overline{y_3} \overline{x} + y_1 y_3 \overline{x} + \overline{y_1} y_3 x$$

また

$$Z = y_1 \overline{y_2} y_3$$

となるから、論理素子の数はS=48となる。

同様に、割り当てβの場合

$$y_1 = \overline{y_1}$$

$$y_2 = y_3 \overline{x} + y_1 y_3 + \overline{y_1} \overline{y_3} x$$

$$y_3 = \overline{y_2} \overline{x} + \overline{y_1} y_2 x$$

$$Z = y_1 y_2 y_3$$

となる。これよりS=20となり、割り当てαの場合の論理素子の半分以下となる。それ故に、この順序回路の状態割当て問題は重要になることがわかる。

### 3. 状態遷移立方体の定義

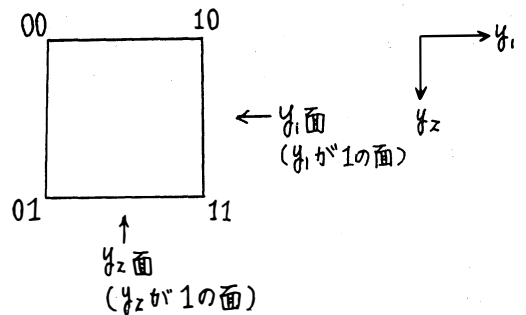


図3.1 2変数の状態遷移立方体

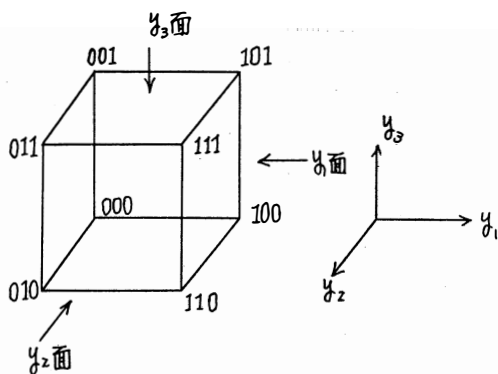


図3.2 3変数の状態遷移立方体

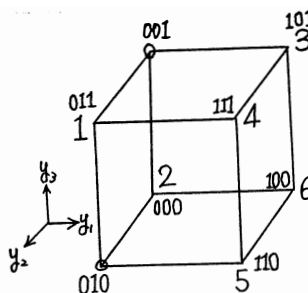


図3.5 状態割り当て

	$y_1$	$y_2$	$y_3$
1	0	1	1
2	0	0	0
3	1	0	1
4	1	1	1
5	1	1	0
6	1	0	0
don't care	0	0	1
	0	1	0

図 3.6 図3.5との対応

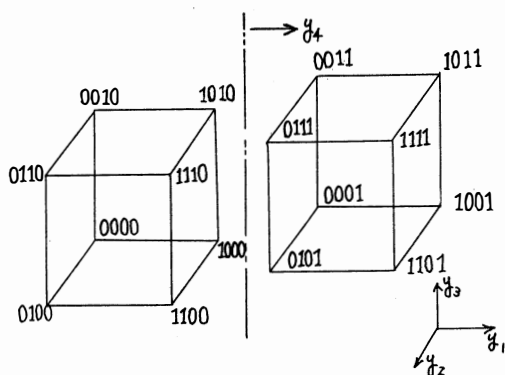


図3.3 4変数の状態遷移立方体

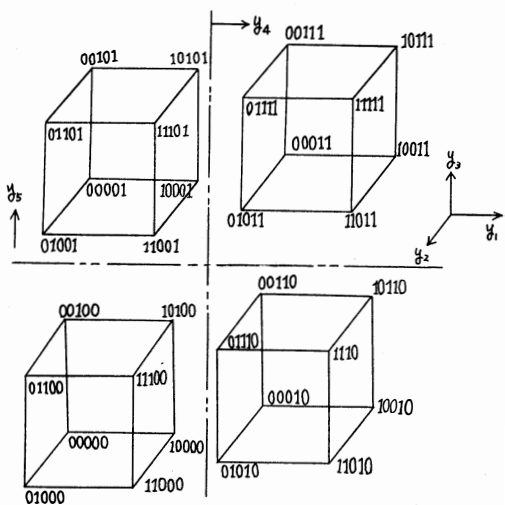


図3.4 5変数の状態、移立方体

図3.1, 図3.2, 図3.3, 図3.4と変数が増すにつれて、立方体を並べて、右側, 上側……の変数を1にすればよいこれらのすべての稜は、Hamming距離1となっている。一般に、 $n$ 次元立方体の頂点の位置  $(y_1, y_2, \dots, y_n)$  を、その状態の変数割当てとすればよい。

い。例として、図3.5, 図3.6にその対応をしめた。この例では、状態5の頂点の位置が  $(110)$  であるから、状態の変数割当てでは、図3.6のように  $y_1=1, y_2=1, y_3=0$  とすればよい。図3.5の立方体に状態が割当てていない頂点  $(010), (001)$  は don't care のある場合で、後ほど論理式の簡単化の際利用できる。図3.7に、ある入力が入った場合、 $Q_i$  から  $Q_j$  に遷移した際のあらわしかたをしめた。

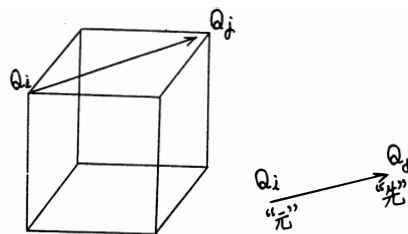


図3.7 状態遷移

図3.8に、状態遷移立方体から論理式を求める方法をしめた。 $y_1$  がすべて1の面であるから、状態遷移の矢印の先が  $y_1$  面の頂点にあるならば、その矢印の元の頂点を、図3.8(b)のように印を付け、その位置  $(y_1, y_2, y_3)$  を論理関数  $f(y_1, y_2, y_3)$  とすれば、 $y_1$  の主加法標準形式の論理式を得ることができる。また、この立方体は、Hamming距離1の稜を有

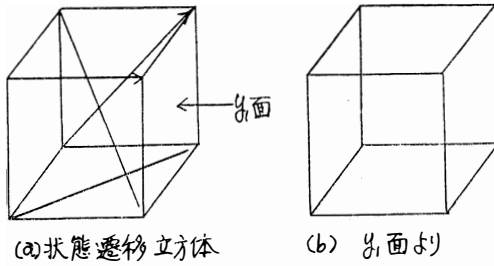


図3.8 状態立方体から論理式を求める方法

する性質であるから、ただちに簡単化できる。図3・8の例では、

$$y = y_1$$

となる。

4. 状態遷移立方体を用いた状態割り当て

状態割り当て(1)

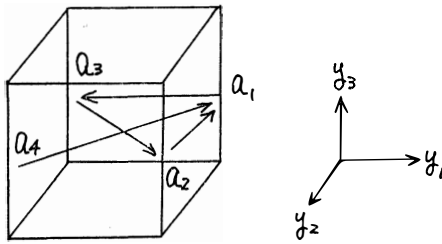


図4.1 遷移 $a_j$ の状態遷移 ( $x=0$ の場合)

図4.1のように、2状態を1つのグループとして、そのグループ $a_1, a_2, a_3, a_4$ が1つの状態のように状態遷移すると考えると、1次元立方体を1つの状態と考えられる。図4.1において、 $a_2, a_4 \rightarrow a_1, a_3 \rightarrow a_2$ と遷移しているから、 $y_1$ 面、 $y_2$ 面より、 $y_1, y_2$ の論理式を求めると

$$y_1 = y_2 \bar{x} + y_1 x$$

$$y_2 = y_1 y_2 \bar{x}$$

となる。 $y_3$ の論理式は、これだけでは決定できない。(4.1)(4.2)の論理式には $y_3$ の変数はない。これは $a_i$  ( $i=1, 2, \dots, 4,$ ) が1次元立方体を形成しているから、1つの変数と無関係となる。 $y_3$ の論理式には確実に無関係となるべき変数は存在しない。

以上のことから、ある状態遷移表が与えられたときグループからグループへと遷移するようなグループ族に分けることができるとき、いくつかの論理式はいくつかの変数と無関係となる。

$a_1$ の求める方法 ( $q$ 状態)

最初に、基本である1次元立方体を1つのグループ

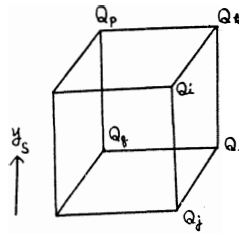


図 4.2

と考えると、任意の $Q_i, Q_j$ を $y_s$ 方向の1次元立方体に割当て (図4.2), 任意の入力での $Q_i, Q_j$ の遷移先 $Q_k, Q_l$ を同じく、 $y_s$ 方向に割当てて。この作業をすべての状態の任意

の状態がある1つのグループにのみ存在し、どんな入力がかわっても、そのグループが自分自身のグループか他のグループにしか遷移しないまでに続ける。つまり $y_s$ 方向の1次元立方体の間でのみ遷移するまで続ける。

ここで、もし、 $Q_i, Q_j$ のいずれかが、 $Q_k, Q_l$ のいずれかと等しい状態であるならば、例えば、 $Q_i = Q_{k4}$ とすると、 $Q_i, Q_j, Q_k$ を1つのグループとし、 $y_s, y_{s+1}$ 方向の2次元立方体に割当てして前と同様に繰り返す。(図4.3)

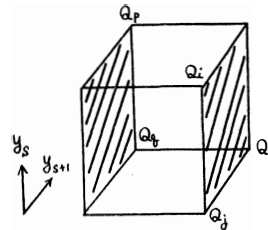


図 4.3

また、すべての状態がただ1つのグループとなったとき、明らかに、無関係となる変数は存在しないから最初の $Q_i, Q_j$ を変えて再び始める。

$q$ 状態の場合、 $a_i$ を求めるには、最大 $q$  ( $q-1$ )/2回行なわ

ねばならないが、すべての割当て回数 $q!$ と比較すると非常に少ない試行でよい。 $a_i$ を求める例として、図4.4のmachine Aの $a_i$ を求める。

状態	入力		Z
	$x=0$	$x=1$	
1	4	3	0
2	6	3	0
3	5	2	0
4	2	5	1
5	1	4	0
6	3	4	0

図4.4 machine A

最初に、1次元立方体として状態1, 2を選び、

入力 $x=0$ において、状態4, 6に遷移し、入力 $x=1$ において、状態3に遷移するから、図4.5のように割当て。次に、状態4, 6は入力 $x=0$ では状態2, 3に遷移する。ここで、状態2, 3は同一グループとなるから、状態1, 2, 3は同一グループとなり、2次元立方体を形成する。また、状態4, 6の $x=1$ では、状態5, 4へ遷移するから、状態4, 5, 6は同一グループとなり、

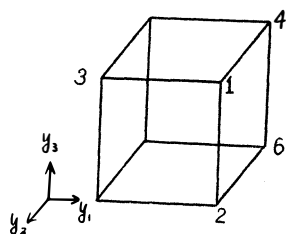


図 4.5

図4.6となる。状態1, 2, 3と状態4, 5, 6の2つのグループはどんな入力に加わっても、自分自身のグループか他のグループにしか遷移しないから、これ

らは $a_1$ となる。状態1, 6を最初に1次元立方体としたとき、入力 $x=0$ のとき状態4, 3へ、 $x=1$ のとき同じく状態4, 3へ、入力 $x=0$ のとき状態4, 3は、状態2, 5へ遷移する。これ以上続けても、新しいグループは形成されないから $a_1$ である。(図4.7)

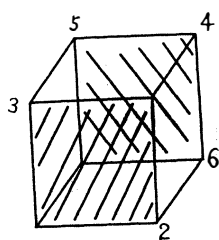


図 4.6

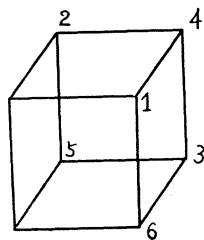


図 4.7

状態1, 4を最初に、1次元立方体としたとき、入力 $x=0$ で状態4, 2に遷移するから、状態1, 2, 4は同一グループであり、入力 $x=1$ で状態3, 5に遷移するから図4.8となる。さらに、 $x=0$ のとき、状態1, 2, 4は状態4, 6, 2へ遷移するから、状態1, 2, 4, 6は同一グループとなり、さらに $x=0$ のとき、状態1, 2, 4, 6は状態4, 6, 2, 3へ遷移し、状態3とも同一グループとなるから、すべての状態は同一グループとなる。(図4.9)

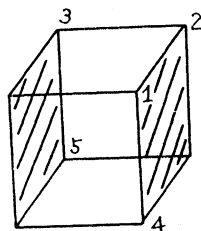


図 4.8

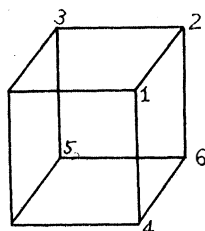


図 4.9

次に、論理式と変数との関係をしめす。

グループの数を $n$ 、すべてのグループ内で状態の最大数を $m$ とする。 $N, M$ を $N \geq \log_2 n, M \geq \log_2 m$ なる最小の整数とする。(これを $N = \lceil \log_2 n \rceil, M =$

状態	入力		出力
	$x=0$	$x=1$	
1	6	4	0
2	1	5	0
3	2	5	0
4	3	1	0
5	4	2	1
6	5	2	0

図4.10 machine B

次元立方体が必要ということは、 $(N+M)$ 個の変数つまり、順序回路の実現には、 $(N+M)$ 個の記憶回路が必要であることをしめす。特殊な場合として、 $M=1$ のとき、 $(N+1)$

$\lceil \log_2 m \rceil$ と書くことにする)。この場合、状態割当てをするのに、 $(N+M)$ 次元立方体が必要でありこの割当てにより $N$ 個の論理式は $M$ 個の変数と無関係となる。 $(N+M)$

個の論理式が得られ、そのうち、 $y_1$ 以外の論理式は変数 $y_1$ と無関係となる。例として図10の machine Bの論理素子の数 $S$ を求めてみよう。前述した $a_1$ を求める方法により、

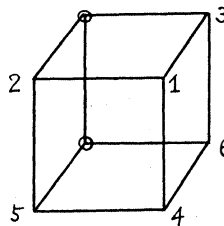
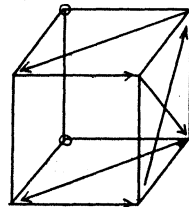
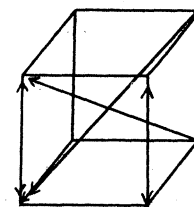


図 4.11

図4.11を得る。図4.12、図4.13より

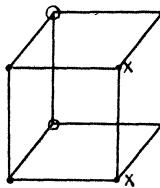


(a)  $x=0$

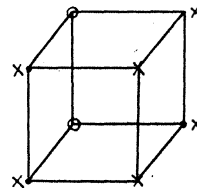


(b)  $x=1$

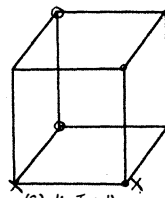
図 4.12



(a)  $y_1$ 面より



(b)  $y_2$ 面より



(c)  $y_3$ 面より

- $x=0$
- ×  $x=1$
- don't care

図 4.13

$$y_1 = y_2 \bar{x} + y_1 y_2$$

$$y_2 = x + \bar{y}_1 + \bar{y}_2$$

$$y_3 = \bar{y}_3 x + y_1 y_2 \bar{x} + y_1 y_3 \bar{x}$$

となる。

一方、 $n=2, n=3$ であるから、 $N = \lceil \log_2 3 \rceil = 2, M = \lceil \log_2 2 \rceil = 1$ となる。これより、3次元立方体が必要となり、2つの論理式は1つの変数と無関係となる。

(4.3)式、(4.4)式の2つの論理式は1つの変数つまり $y_3$ と無関係となることは明らかである。

また、 $Z = y_1 y_2 y_3$ となる。よって、論理素子の数 $S$ は、 $S = 2^3 = 8$ となる。これは任意な割当てによって得られる論理素子の数と比較すると、いかにも少ないことは明らかである。

状態割当て(2)

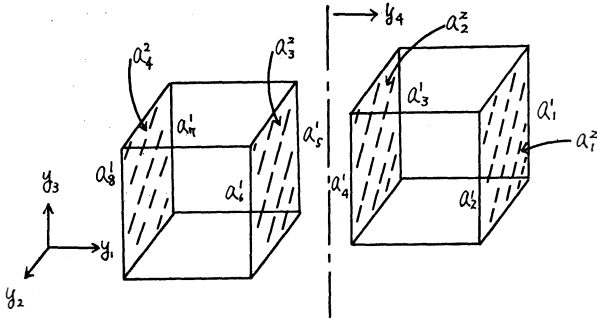


図 4.14

図4.14のように、1次元立方体 $a_i (i=1, 2, \dots, 8)$ のグループ間で遷移しているとし、さらに、2次元立方体 $a_j^2 (j=1, 2, \dots, 4)$ のグループ間で遷移しているとき、得られる論理式が簡単化される。

図4.14の例では、

$y_1$ の論理式は、 $y_2, y_3$ に無関係

$y_2$ の論理式は、 $y_3$ に無関係

$y_4$ の論理式は、 $y_2 y_3$ に無関係

となる。しかし

$y_3$ の論理式には、無関係となる変数はない。一般に、最初のグループ族 $a_i^1$ の $N$ 、を $M$ を $N_1, N_2$ とする。次に、その $a_i^1$ を1つの状態とみなして、グループ族 $a_j^2$ を得る。同様にして、 $n$ 個、同作業を繰り返して、グループ族 $a_i^n$ を得る。そして、それ以上続けてもはや、グループ族はないものとする

$$N_n \text{個の論理式は} \sum_{k=1}^n M_k \text{個の変数と無関係}$$

$(N_n + M_{n-1})$ 個の論理式は $\sum_{k=1}^{n-1} M_k$ 個の変数と無関係

(これは $M_{n-1}$ 個の論理式のみ $\sum_{k=1}^{n-1} M_k$ 個の変数と無

関係である。)

$N_n$ 個の論理式は $M_1$ 個の変数と無関係

となる。

また、このとき、 $(N_n + \sum_{k=1}^n M_k)$ 次元立方体が必要となる。特殊な場合として、 $n$ 回続けて $m=2$ のとき、つまり、 $N_n=1$ のとき

ただ1つの $(y_i)$ 論理式はその変数 $(y_i)$ のみに関係して他の変数とは無関係となる。

$a_j^2$ の求め方は、 $a_i^1$ を1つの状態と考えて、状態割当て(1)の $a_i$ の求め方と等しい。

状態割当て(3)

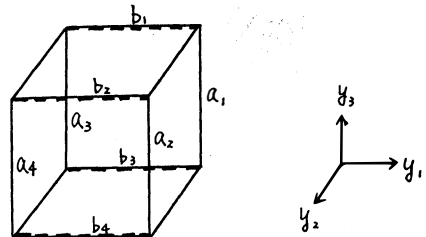


図 4.15

図4.15のように、 $a_i (i=1, \dots, 4)$ だけでなく、 $b_j (j=1, \dots, 4)$ もグループ間で遷移しているとする

$y_1$ の論理式は $y_3$ に無関係

$y_2$ の論理式は $y_1, y_3$ に無関係

$y_3$ の論理式は $y_1$ に無関係

となる。

状態割当て(1)の図4.1と比較すると、 $y_2, y_3$ の論理式に無関係となる変数が存在している。それ故に、一段と簡単化されると考えられる。

割当て方法は、状態割当て(1)の $a_i$ を求める方法と同じで、最初、 $a_i (b_j)$ を求め、次に、 $b_j (a_i)$ を求めれば状態割当てができる。

### 5. 結 言

$n$ 次元立方体と状態図とを組合せた状態遷移立方体というものを考え、これを用いて、論理式が簡単になる状態割当てが存在することをしめし、その割当て法を幾何学的にしめした。

この割当て法は与えられた状態遷移表が $a_i, b_j$ な

るそれぞれのグループ間で遷移する場合に、適用されることをしめした。

この割当てにより、確実に一番簡単な論理式を得ることはできないが、論理式に無関係となる変数が存在することから、かなり簡単な論理式を得、数少ない論理素子で与えられた仕様を満足する順序回路の実現可能性をしめした。

$a_i$ なるグループ間で遷移するような性質は、集合論的観点から導いた Hartmanis の Substitution Property と等しくなったが、本文では幾何学的にしめしたので容易にその性質を理解できる。

1. J.Hartmanis; on the state assignment problem for sequential machines. I.IRE. Trans. EC-10 (1961)
2. R.E.Stern et al; On the state assignment problem for sequential machines; IRE. Trans. EC-10 (1961)
3. J.Hartmanis; Algebraic structure theory of sequential machines, Preutice-Hall, Inc. (1966)
4. 宇田川銈久他; 高信頼度順序論理回路の動的計画法による状態割当てについて, 電・信・誌第47巻6号 (昭39)
5. 尾崎弘他, デジタル数学, 共立出版 (1966)
6. 当麻喜弘; デジタル技術演習, オーム社 (1964)
7. R.E.Miller; Switching theory Vol I. Vol II  
John-wiley & Sons, Inc
8. 酒井俊; 富山大学工学部修士論文





# Ge単結晶の Etchingにおける Etchpitsの成長変化 と Etchant濃度, 流量の関係について

八 木 寛  
岡 崎 武 志

Growing process of etchpits in etching has scarcely been clear. Etching of Ge single crystals which orientations are (100), (111) with Superoxol is observed continuously in order to investigate the effect of Condensation and flow of etchant for surface etch pits. The results are following. (1) There is a remarkable relationship between growing rate of etch pits and condensation on flow of etchant. (2) In growing process, there are special patterns in variance of length of bottom plane and side plane, and growing rate of bottom plane, and they are effected on another. (3) Growing process of Surface etchpit is divided into four terms, initial, stable, side plane interruption, and bottom plane interruption.

## 1. 序

エッチングは光像法による結晶方位の決定, 結晶格子欠陥の観察などのために簡便な方法として, よく使用されているが, その際生ずるエッチピットの成長過程および成長形態については, いまだ明らかにされていない。従来の研究においては, エッチャント濃度と特定結晶面のエッチング速度<sup>(1)(2)</sup>, 結晶方位によるエッチング速度分布<sup>(3)</sup>およびこれらの結果からの幾何学的にエッチピットの形状を解析<sup>(3)(4)(5)</sup>しようとするものが主であった。本研究は, そのうちの前者について, 単一結晶面ではなく, ピット全体の成長変化がどのようになるかについてが特徴である。

エッチピットには前処理時の機械的研摩に原因するといわれている表層ピットと結晶欠陥に原因するといわれている深層ピットとがあるが, 本研究においては(100), (111)面のGe単結晶について Superoxol に, よるエッチングを行い, 対象を表層ピットに限定して連続的に観察をし

(1) エッチングにおけるエッチャント流量濃度の影響

(2) エッチピットの成長過程について考察することにつとめた。その結果は以下にのべるように, かなり著しい因果関係を明らかにすることができた。

## 2. 実験方法

(1) 試料: 過去においてよく研究の対象となってい

るGe単結晶を選び, 第1表のような諸元をもつWaferを使用した。

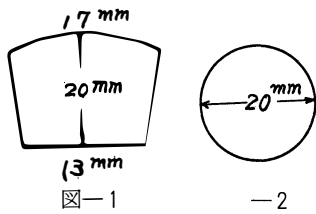
結 晶 面	(100)	(111)
形 状	〔図(表1)1〕 厚さ 1 mm	〔図(表1)2〕 厚さ 1 mm
伝 導 型	N 型	N 型
添 加 不 純 物	Sb	Sb
ピ ッ ト 密 度		
top	760	5100
bottom	800	5400
比 抵 抗	1.30, 1.32 1.31, 1.30	1.50, 1.43 1.50, 1.20

第1表 Ge単結晶の諸元

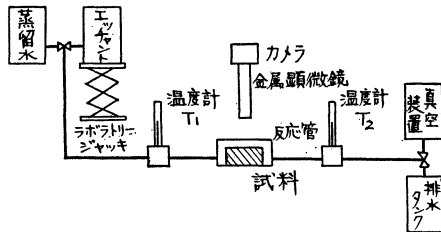
(2) エッチャント: 方向選択性にすぐれ, 比較的弱い腐食性を持ち光像法による方位決定によく使用されるSuperoxol (HF:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>O) を用いた。

(3) 前処理: Ge単結晶をエミリー紙(%, %, %)で順次ラッピングし, 酸化クロムでバフ研摩して鏡面仕上げをする。その後, 表面加工層および付着イオン性物質を除去するためにHNO<sub>3</sub> (0.1N) で, 油脂類を溶解するためにエチルアルコールで超音波洗滌をそれぞれ3~5分間行ったのち, Ge単結晶を反応管に封入した。

(4) 装置<sup>(6)</sup>: 第1図にその概要を示すように反応管



は Ge 単結晶を連続して同一個所の観察を行えるようにと、結晶性がよく透明度の高いアクリル樹脂で作った。ラボラトリージャッキはエッチャント・タンクの高さを変化させエッチング液流量を 0~100ml/min になるように調整するために、真空装置は蒸留水を流し始めるときに使用する。



実験装置の概要

(5) 実験方法：真空装置によって蒸留水を反応管中に流しラボラトリージャッキを調整して所定の流量になるように調節する。次に Ge、単結晶表面の適当な個所に金属顕微鏡の焦点を合わせ、バルブV<sub>1</sub>を切換えてエッチャントを流し写真撮影を始める。エッチングを中止するときは、バルブV<sub>1</sub>を逆に切換えて、蒸留水を流し Ge 表面を十分に水洗する。

(6) 実験条件：実験は第2表のような条件で行った。

結晶面	エッチャント 濃度 (体積比) HF, H <sub>2</sub> H <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O	エッチャント 流量 (ml/min)
(100)	1 : 1 : 4	100
(111)	1 : 1 : 10	50
	1 : 1 : 20	0

第2表 実験条件

注 1. 流量 0 ml/min の場合は、最初の 1~2 分間エッチング液を流し、反応管中がほぼ所定のエッチャント濃度になった時にエッチャントを停止した。

注 2. 液温は温度計 T<sub>1</sub>, T<sub>2</sub> の平均温度とし調整しなかった。

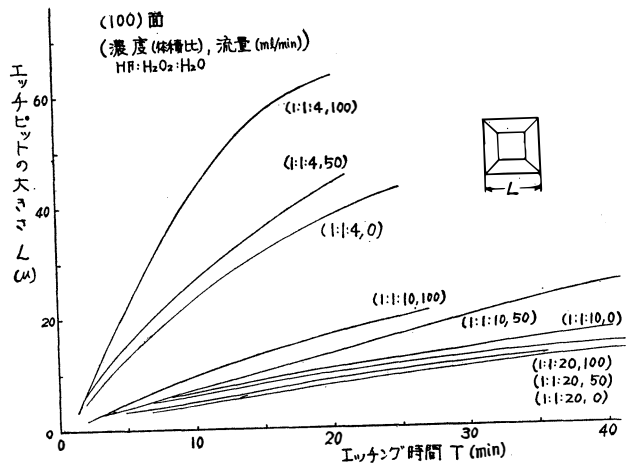


図 2

3. 実験結果

<実験結果一>第2図, 第3図は各実験条件における(100)面, (111)面上のエッチピットの大きさの時間的変化を示すものである。エッチピットの大きさはそれら, 約10個の平均値として算出することにした。

この結果の特徴は次のようである。

- (1) エッチピットの成長とエッチャント濃度, 流量の間には著しい因果関係がある。
- (2)(100), (111)面のエッチピットの成長速度が著しく異なる。
- (3) エッチピットの大きさは, 初期には直線的に増加するが, 次第に飽和しはじめる。

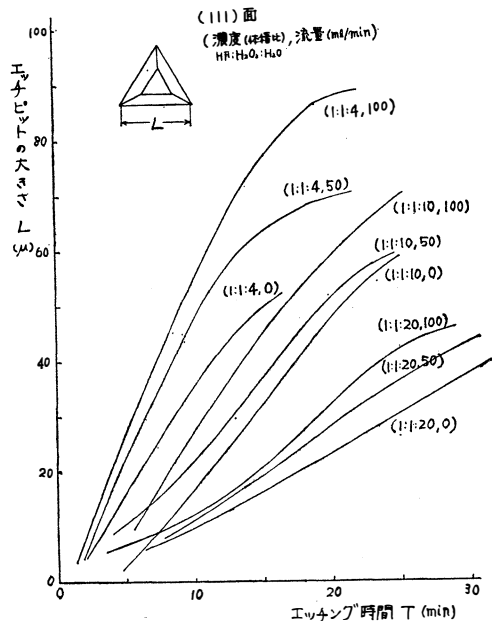


図 3

第3表は第2図、第3図の成長曲線の直線部の傾きからエッチピットの成長速度を求めたものである。

結晶面	成長速度 ( $\mu/\text{min}$ )			
	濃度 HF:H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> :H <sub>2</sub> O	流量 (ml/min)		
		100	50	0
(100)	1:1:4	4.00 (9.5)	1.25 (8.5)	1.03(10.5)
	1:1:10	0.76(10.0)	0.66 (8.0)	0.37(12.5)
	1:1:20	0.30(12.0)	0.33 (9.0)	0.33 (7.0)
(111)	1:1:4	5.90(10.5)	5.10 (8.5)	4.00 (6.5)
	1:1:10	3.50 (8.6)	3.20(12.0)	3.10(10.5)
	1:1:20	2.30(12.0)	1.70 (6.5)	1.40(14.5)

( ) 内はエッチャント温度 (°C)

第3表 エッチピットの成長速度

<実験結果一2>第4図~第10図は各実験条件におけるエッチピットの大きさを、底面の長さとして側面の底面への射影長さ（以下側面の長さという）に分けて、その時間的変化を示すものである。

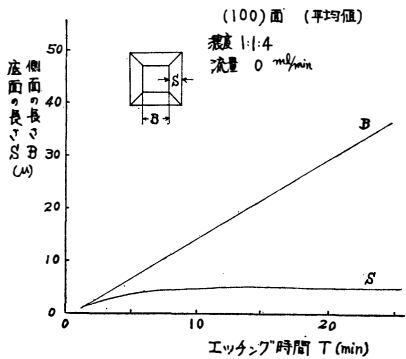


図 4

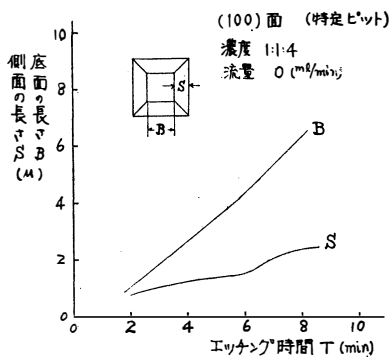


図 5

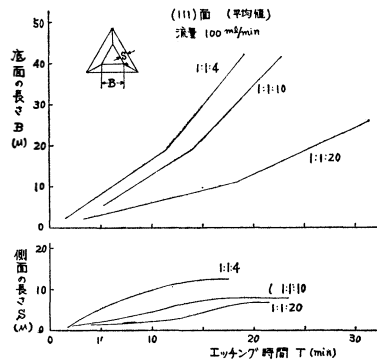


図 6

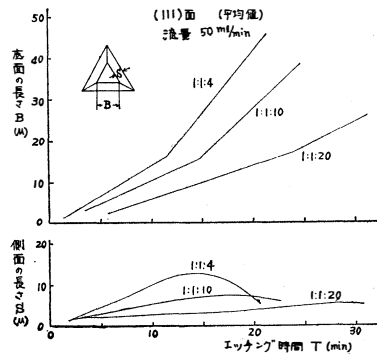


図 7

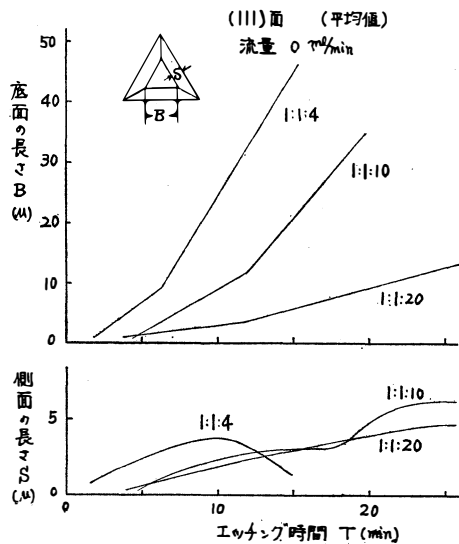


図 8

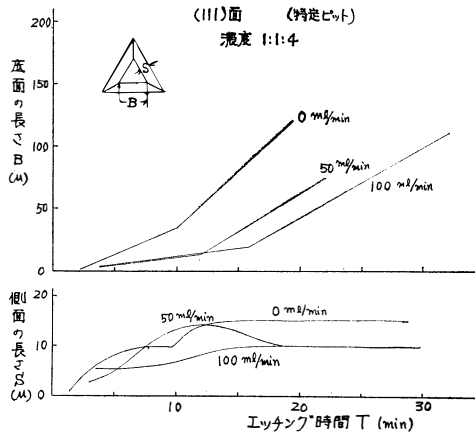


図 9

これらから次のことがわかる。

- (1) (100) 面ではエッチャント濃度 1:1:4, 流量 0 ml/min の場合を除き側面, 底面が曲率をおびて, ほとんど区別できないが (111) 面ではいずれの場合でもはっきりと区別できる。
- (2) 側面の長さは初めは増加するが, のちにある一定値に飽和する。

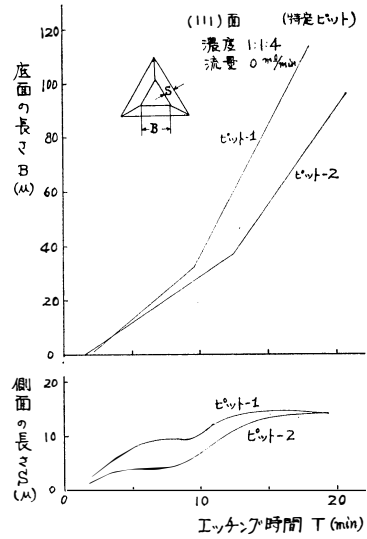


図 10

- (3) 底面の成長速度が急に増加する点が, 存在するがこの時の底面の長さはほぼ一定である。
- (4) (2), (3)の現象はほぼ同時に発生する。
- (5) 以上をまとめると第4表のようになる。

結晶面	エッチャント		底面の成長速度 (μ/min)		V <sub>2</sub> /V <sub>1</sub>	増加時の底面長さ (μ)	側面の飽和長さ (μ)	測定値	
	濃度	流量 (ml/min)	増加前 V <sub>1</sub>	増加後 V <sub>2</sub>				平均値	特ビット
100	1:1:4	0	0.16	0.16	1.0	5	8	0	0
			0.08	0.09	1.3	4	2		
111	1:1:4	100	0.16	0.31	2.0	18	12	0	
			0.15	0.26	1.7	18	8	0	
			0.11	0.13	1.2	10	6	0	
	1:1:4	50	0.15	0.31	2.1	16	13	0	
			0.11	0.24	2.2	15	7	0	
			0.11	0.13	1.3	17	6	0	
	1:1:4	0	0.19	0.41	2.2	8	4	0	
			0.14	0.30	2.1	12	6	0	
			0.03	0.07	2.3	3	6	0	
1:1:4	100	0.14	0.56	4.0	20	16		0	
		0.16	0.61	3.8	25	14		0	
		0.46	1.00	2.2	35	15		0	
		0.34	0.76	2.2	40	15		0	

第4表 側面安定前後の諸値

#### 4. 結果の解析

エッチピットの成長速度 $V$ はエッチャント流量 $F$ 、濃度 $C$ の影響をうけ

$$V = f(C, F) \quad (1)$$

なる関数で表せるが、第11図からわかるように、 $V$ が大きくなると(1)式なる曲線は原点から遠ざかる傾向にある。 $C$ 、 $F$ の効果は相乗的なものと考えてよい。

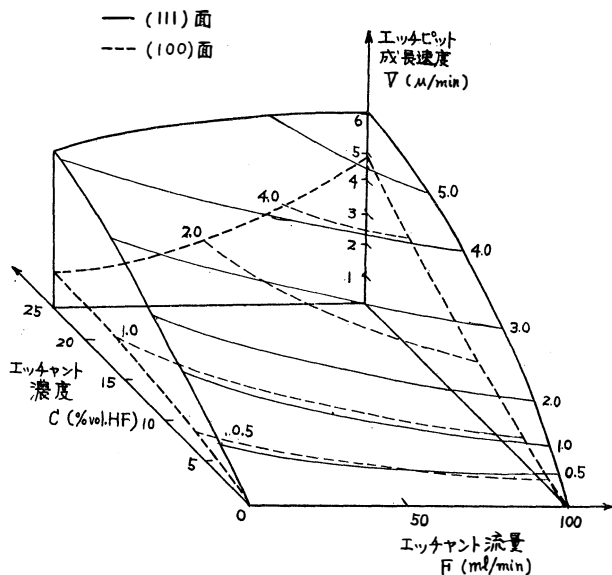


図 11

エッチングは Ge 結晶表面とエッチャントとの界面における化学反応であるからエッチャント流量を大きくすると、Ge 表面付近はエッチャントの移動速度が大きくなり、イオンの交換が頻繁に行なわれるようになり、エッチングが促進させられる。エッチャント濃度 $C$ が小になるにつれて流量 $F$ の影響はだんだんと小さくなる。また濃度 $C$ についても、大きくなる程、エッチング速度 $V$ が大きくなるという影響を与える。

ここで結晶面のエッチング速度とエッチピットの成長速度について考えると、エッチピットの幾何学的解析からエッチピットの成長速度 $V$ は次式で与えられる。

$$V = R_g \operatorname{cosec} \theta - R_h \cot \theta \quad (2)$$

$R_g$  : 底面 $g$ のエッチング速度

$R_h$  : 側面 $h$ のエッチング速度

$\theta$  :  $gh$ の交角

したがって、 $V$ は $R_h$ 、 $R_g$ 、 $\theta$ の相互関係によって決定されるから結晶面のエッチング速度が $C$ 、 $F$ の影響

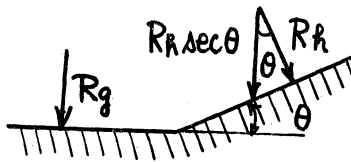


図 12

をうけて増加したとしても必ずしもエッチピットが成長するとは限らない。すなわち $V > 0$ となることは必ずしもいえない。このためには

$$R_g < R_h \sec \theta \quad (3)$$

の関係が成立していなければならない。ところが実験結果から明らかなように $V > 0$ であるから(3)式の条件は満足されている。また第11図からわかるように(100)、(111)面のエッチピットの成長速度 $V$ への濃度 $C$ 、流量 $F$ の影響の程度が異なり、特に高濃度、大流量においては著しい差異がみられるが、これについては次の理由が考えられる。

(1) 結晶面のエッチング速度はエッチャント条件 $C$ 、 $F$ の影響を受けて変化し、その程度は結晶方位によって異なる動的な方位対エッチング速度分布によって表現される。

(2) エッチピットの安定な側面を構成する結晶方位は $C$ 、 $F$ によって変化する。

(3) エッチピットの側面が曲面であることはすでに述べたように、またすでに報告されている事実(7)であるが底面との交点で接線を与えると同様である場合と同様に(2)式を得る。この場合、側面の曲率が $C$ 、 $E$ によって変化する。

しかしいずれの場合も詳細を進める必要がある。

次にエッチピットの成長過程について考察するが、これは側面の安定な面への移行およびエッチピット内の Ge 化合物の拡散現象による過程とピットの相互干渉による過程に大別できる。

まず側面の長さが飽和するまでの過程について考える。第13図のようエッチング初期にはピット側面は不安定な面 $P_0Q_0$ によって構成されていると、エッチングの進行によって、より安定な面へと移行していくが、それと共に側面の長さ $S$ も増大してゆき、最終的にはピット側面は安定な面 $P_nQ_n$ によって構成され側面の長さ $S$ も一定の飽和値を示すことになる。

側面 $PQ$ の成長いかえると安定面への移行過程は相対的には第14図のようになる。エッチング初期の側面 $P_0Q_0$ が安定な側面 $P_nQ_n$ に移行することによって側

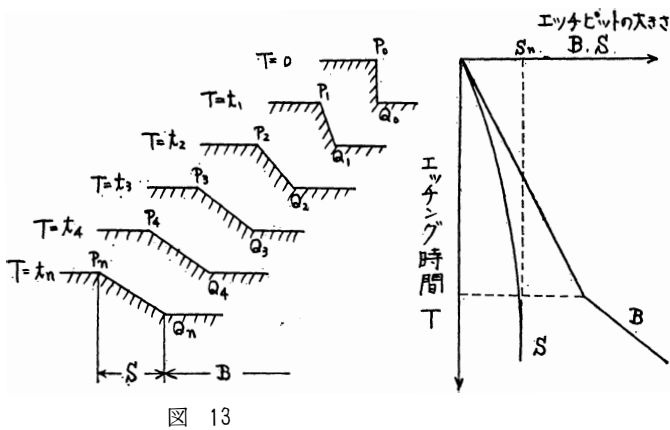


図 13

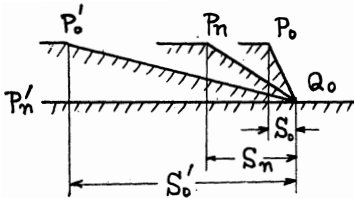


図 14

面の長さも  $S_0$  から  $S_n$  に増大し一定となる。一方、初期の側面が安定な側面  $P_nQ$  よりもゆるやかな面  $P_0'Q$  であるとすれば  $P_nQ$  に移行してゆくためには、 $P_0'$  点の速度が  $Q$  点の速度よりも大で、かつ側面の長さ  $S$  がそのことによって減少してゆかねばならないが、実験においては  $S$  の減少するエッチピットは存在しないので、安定面  $P_nQ$  よりもゆるやかな側面はエッチングの進行に伴いさらにゆるやかな面となってついには底面に一致しピットとし認められなくなると考えてよい。また、エッチングの進行に際して、エッチピットが小さければ、当然、第14図において  $P_0$  と  $Q$  点の付近の  $Ge$  化合物あるいはイオンの濃度差による影響が大きく、そのために拡散現象が生じて、反応速度においても差異が生じる。一般には  $P_0$  点の速度は  $Q_0$  点の速度よりもはやい筈である。したがって側面はエッチングの経過によって、 $P$ 、 $Q$  点の速度が等しくなるよ

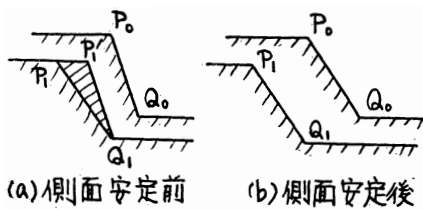


図 15

うな  $P_nQ_n$  まで変化していくことになる。

底面の成長速度の急増する現象も側面の長さが飽和するのとはほぼ同時に発生するが、その理由もさきのべたのと同様に説明できる。

エッチングが面  $P_0Q_0$  から一定時間後、側面は  $P_1Q_2$  に移動するが、第15図 (a) のように側面の安定前であれば (b) の安定後に比較し体積  $P_1P_1'Q_1P_1$  の分の  $Ge$  単結晶が溶解しなければならないから、ピットの成長速度は遅くなる。すなわち、 $Q$

点の速度は安定前より安定後の方がはやく、安定後は速度が一定となって成長をつづける。

この時、急増点が側面の長さがほぼ  $15\mu$  以内の一定の範囲に存在しているのは、エッチピットの大きさが  $15\mu$  程度で拡散現象の影響が少なくなって、ピット上面と下面の成長速度が等しくなるためともいえる。これはまた、エッチピットの側面の安定化とエッチングにおける拡散現象とを関係づけるものといえる。

このようにしてエッチピットはエッチングの進行に伴って成長を続けるが、ある程度の大きさになると隣接するピットとの間に干渉を起してピットの形が崩れるようになる。

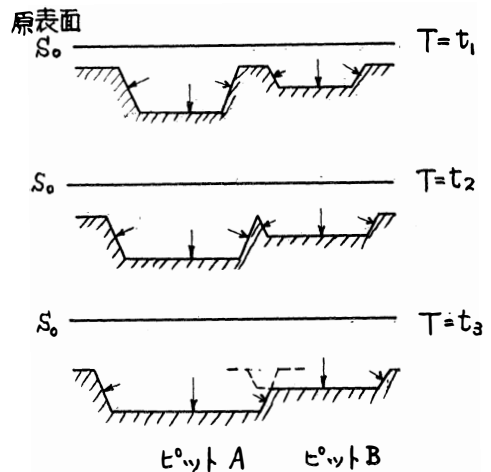


図 16

第16図のようにある速度で成長しているピットが  $T=t_2$  で干渉を始め、側面の大きさは  $T=t_2$  の値が最大となる。さらに時間が経過すると、浅いピットの側面が干渉によって消滅し始める。干渉が底面まで及ぶ

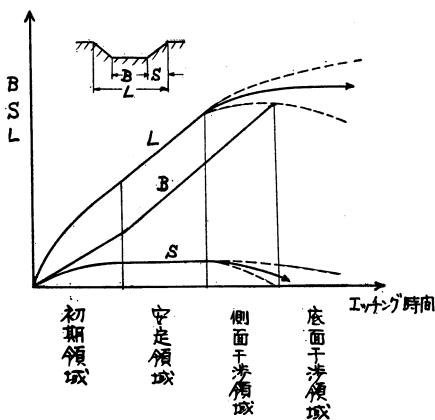


図 17

と浅いピットから時間とともに消滅しはじめ、深いピットのみが成長を続ける。この干渉が底面までに及び浅いピットがほとんど消滅し結晶表面が網目状になる現象はコルゲーションと一般によばれているものである。

以上をまとめるとエッチピットの成長過程は次の4領域に分けることができる。

(1) 初期領域：不安定な面で構成されている側面が安定な側面へと移行しながらピットが成長する過程

(2) 安定領域：側面が安定な面で構成され側面の長さが飽和して一定となり、底面の成長速度が初期領域よりも大きい領域

(3) 側面干渉領域：側面が隣接するピットとの相互干渉で消滅し始め、ピットの形状が崩れ、側面の長さはピットの深さの影響をうける領域

(4) 底面干渉領域：浅いピットの側面が消滅し、さらに底面にまで干渉がおよび、浅いピットから順次消滅し深いピットのみが成長を続け、底面の長さもピットの深さの影響をうける領域である。

エッチピットの深さに起因する特徴はいままで述べてきたようであるが、表層ピットにおいて深さを決定する要因は前処理時の機械的研摩による結晶配置の乱れであるといわれている。この時、表面加工層の存在とその厚さが問題となってくるが、前処理時の結晶表面状態の定量的表現は現在なされておらず、単に研摩方法による表現しかなされてない。第4表のように側面長さの飽和値、底面の成長速度の急増時の底面の長さなどにかなりバラツキが見られるのは前処理の程度の差異が原因するものと考えられる。

## 5. 結 言

Ge単結晶のエッチングを連続観察することによって、表層ピットの成長過程の詳細が明らかになったが、今回の実験からは次のことが結論される。

(1) エッチピットの成長速度はエッチャント濃度、流量と著しい因果関係にあり、濃度、流量が大きくなるほど成長速度は速くなる。

(2) (100),(111)面のエッチの成長速度には非常に大きい差異がある。

(3) エッチピットが成長する際、側面のみかけ長さには一定の飽和値がある。

(4) 底面の成長速度の急増点が存在し、その時の底面の長さはほぼ一定であり、側面のみかけ長さが飽和するのとほぼ同時に発生する。

(5) エッチピットの成長過程は、初期領域、安定領域、側面干渉領域、底面干渉領域の4領域に大別できる。

しかし、今後の問題点として

(1) 側面の安定とエッチャント流量、濃度の関係

(2) 拡散現象のエッチピットに与える影響

(3) 前処理のエッチピットへの影響

などがあり今後の研究が必要であるが(1)(2)については、計算機によるシミュレーションを行い考察を進めたいと考えている。

最後に、本研究をすすめるにあたり、暖い御援助をいただいた本学四谷平治教授、いろいろ御忠告、助言をいただいた、本学教養部手塚昌郷助教授、また、常日頃の討議に加わってくださった本研究室の村井忠邦技官、早川和男氏に深く感謝いたします。

## 6. 参考文献

- (1) Bloem, Vessem: Etching Ge with mixtures of  $\text{HF}-\text{H}_2\text{O}_2-\text{H}_2\text{O}$  J. Electrochemical Society, 109-1 (Jan, 1962)
- (2) Camp: A Study of the Etching Rate of Single Crystal Germanium, J. Electrochemical Society, 102 (1955)
- (3) Battermann: Hillocks, Pits and Etch Rate in Germanium Crystals, J. Applied Physics, 28-11 (Nov, 1957)
- (4) Irving: Shapes of Etch Hillocks and Pits and Their Correlation with Measured Etch Rates, J. Applied Physics, 31-1 (Jan, 1960)
- (5) Riessler: Kristallversetzungen und Wachstum von Atzgrübchen, Zeitschrift für angewandte Physik 12-10 (Okt, 1960)
- (6) 八木, 早川, 水木: Ge単結晶 (111) 面の Dislocation Etch Pits の形成過程について, 44電気4学会北陸支部大会
- (7) Yagi, ShimaKawa, Tsukada: On the Reflection Pattern Made by a Laser Beam on the Etched Surface of Germanium, Proc. IEEE (DEC, 1969)





# Neutomime について

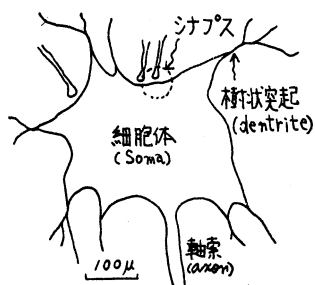
村 井 忠 邦  
八 木 寛

TADAKUNI MURAI HIROSHI YAGI

Recently, a superior function of the lives has been recognized, and the enineering application of this biological function has become prospered. This article discribes the gelectronic neuron model. Neuron, a basic unit of nervous system, has a characteristics of threshold and refractorinesetc, and closely relates to information processing. This neuron model (called Neutomime), we created, has a good agreement with a practical neuron characteristics.

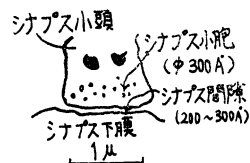
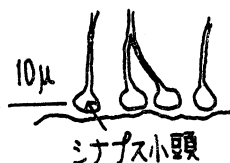
## 1. はじめに

近年、生体の持つすぐれた機能が注目をあび、これを工学的に活用しようとする気運が非常に高くなってきている。本研究は、これらの一環として、情報処理の面からみた神経系を取り上げ、その基礎的な単位をなすニューロンの電子回路モデルを作製したものである。ニューロンについては、過去、幾多の実験による生理学的検討がなされてきており、それと同時に、いくつかの数学モデルや電子回路モデルも報告されてきている。反面、これらの研究は、解明されていない点が非常に多く、ニューロンの情報処理機能についての性質の一部が明らかにされているだけである。筆者等の作製したニューロンの電子回路モデル (Neutomime と呼ぶ。) も、この観点から、初期の域を脱しきれないが、閾値作用、不応期など、特に情報処理において重要と思われる機能に注目してモデルを作製した。実験の結果、実際のニューロンの入出力特性にかなり一致したものが得られたので報告する。



## 2. ニュロンの構造と一般的性質

ニューロンの一般的な形態を図-1に示す。神経線維は、その末端が分岐し、他の神経 (ニューロン) に接合されているが普通、線維の先端 (シナプス前部) と、細胞体の表面 (シナプス後部) とは、 $200\sim 300\text{\AA}$  の間隙があるといわれている。(図-2, 3)。ニューロ



ンにおける情報処理は次のようになされている。まず、信号がシナプス前部に到達すると、シナプス小頭内のシナプス小胞から、アセチルコリンなどの化学物質が、この間隙に向かって放出され、その結果、シナプス後部には、シナプス後電位 (PSP) と呼ばれる電位変化を生ずる。このPSPには、興奮性シナプス後電位 (EPSP) と抑制性シナプス後電位 (IPSP) の2種があり、このいずれが発生するかは、シナプス自身の興奮性、抑制性によるといわれている。

これらの電位は細胞内で局所的に発生し、この電位の和が、一定の値 (閾値) を越すと、細胞体の末端部付近で興奮が発火しスパイクを生ずる。この電位がニューロンの活動電位であり、軸索部分を通過して、次段のニューロンの入力となる。いったん、ニューロンのスパイクが発生すると、ある期間、どのような刺激に対しても応じない絶対不応期があり、その後、相対

不応期と呼ばれる閾値の時間的変化が続いた後、やがて正常な閾値に復元するようになる。

また、単一のニューロンには無数のシナプス結合が存在し、これらのシナプスによる空間的加重、あるいは単一シナプスからの刺激の時間的加重によって、これらのスパイク電位が発生し複雑な情報処理を行っていると考えられている。図-4~7に、運動ニューロ

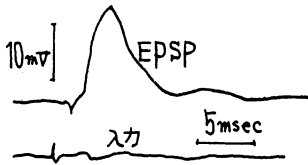


図-4 EPSP

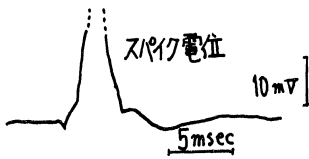


図-5 スパイク電位

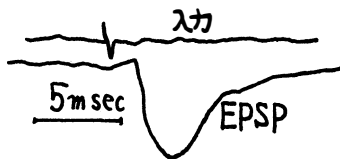


図-6 IPSP

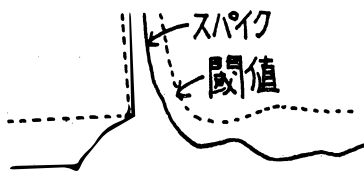


図-7 スパイク発生による閾値の時間的変化

ンにおけるEPSP, IPSP電位, 閾値の変化の例を図示した。さらに、この他、一定の刺激が長時間継続すると、スパイク出力頻度が次第に減少する順応や、ゆっくりと増加する刺激に対して、閾値を越えても発火しない適応などの性質をも持っている。これらを含めたニューロンの性質を列挙すると次のようになる。

- (a) 一方向性伝送
- (b) 多入力一出力

- (c) 興奮性, 抑制性の2種の結合
- (d) 空間的加重
- (e) 時間的加重
- (f) 閾値作用
- (g) 絶対不応期
- (h) 相対不応期
- (i) シナプス遅延
- (j) パルスの発生
- (k) 促進と反促進
- (l) 順応と適応
- (m) 波型整形作用
- (n) シナプス前部抑制
- (o) 後電位

3. Neutomime の動作

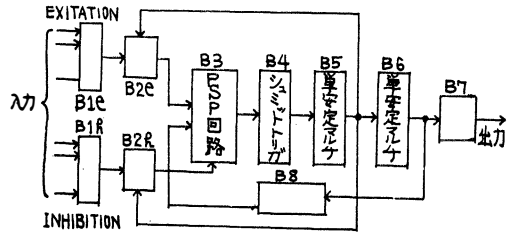


図-8 Neutomime ブロック線図

図-8にNeutomimeのブロック線図を、図-9に回路を示した。入力端子は興奮性入力端子B1・e, 抑制性入力端子B1・hに分けた。まず図-10に示した入力が興奮性入力端子から入ると、B2・e通過後B3で積分される。この積分されたB3出力がシナプス後電位に対応している。B4はシュミットトリガ回路であり、閾値作用を持ち、PSPが一定以上の電位になると、その期間、出力パルスを生ずる。このB4出力が単安定マルチ通過後、入力波形と同じ波形に整形されて最終段の出力となっている。ここで、絶対不応期は、B5の単安定マルチ出力をB2にフィードバックさせ、この期間中は新しい入力が到達してもB2には出力を生じないようにした。相対不応期としては、閾値を変化させる代りとして、出力パルスが出たとき、PSPの大きさそのものを、B8のフィードバック回路を通して相対的に変化することによって実現した。なお、空間的加重については、B1で各入力が抵抗を介して減衰加算されるようにし、入力パルスについては、出力パルスを得ると同じ回路を用い、すなわちB7のRLC回路にパルス入力を与えて実現した。その他、抑制入力に対しては後述するようにPS

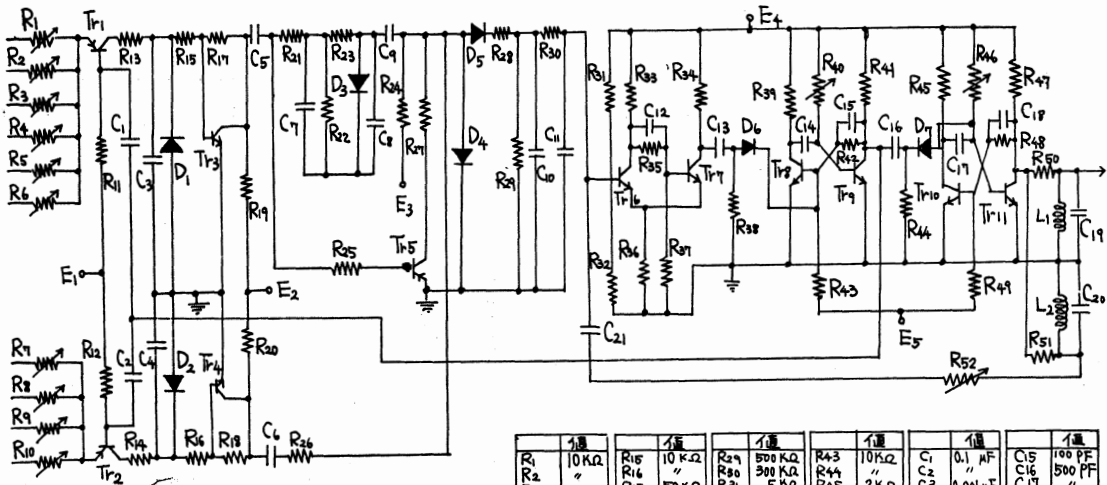


図-9 回路

C1	10 K $\Omega$	R15	10 K $\Omega$	R29	500 K $\Omega$	R43	105 $\Omega$	C1	0.1 $\mu$ F	C5	100 PF
R16	10 K $\Omega$	R16	10 K $\Omega$	R30	300 K $\Omega$	R44	300 K $\Omega$	C2	500 PF	C6	500 PF
R17	50 K $\Omega$	R17	50 K $\Omega$	R31	5 K $\Omega$	R45	2 K $\Omega$	C3	0.001 $\mu$ F	C7	100 PF
R18	10 K $\Omega$	R18	10 K $\Omega$	R32	20 K $\Omega$	R46	20 K $\Omega$	C4	0.05 $\mu$ F	C8	0.1 $\mu$ F
R19	10 K $\Omega$	R19	10 K $\Omega$	R33	5 K $\Omega$	R47	1 K $\Omega$	C5	0.05 $\mu$ F	C9	0.1 $\mu$ F
R20	300 $\Omega$	R20	300 $\Omega$	R34	2 K $\Omega$	R48	5 K $\Omega$	C6	0.001 $\mu$ F	C10	500 PF
R21	300 $\Omega$	R21	300 $\Omega$	R35	2 K $\Omega$	R49	10 K $\Omega$	C7	0.001 $\mu$ F	C11	100 PF
R22	500 $\Omega$	R22	500 $\Omega$	R36	50 $\Omega$	R50	2 K $\Omega$	C8	0.1 $\mu$ F	C12	100 PF
R23	50 K $\Omega$	R23	50 K $\Omega$	R37	500 $\Omega$	R51	1 K $\Omega$	C9	0.1 $\mu$ F	C13	500 PF
R24	100 K $\Omega$	R24	100 K $\Omega$	R38	10 $\Omega$	R52	10 K $\Omega$	C10	500 PF	C14	500 PF
R25	5 K $\Omega$	R25	5 K $\Omega$	R39	2 K $\Omega$			C11	100 PF	C15	500 PF
R26	200 $\Omega$	R26	200 $\Omega$	R40	20 K $\Omega$			C12	100 PF		
R27	500 $\Omega$	R27	500 $\Omega$	R41	1 K $\Omega$			C13	500 PF		
R28	30 K $\Omega$	R28	30 K $\Omega$	R42	5 K $\Omega$			C14	500 PF		

トランジスタ: 2SA311, 2SC371

ダイオード: 1S1516

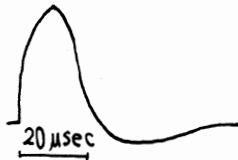


図-10 入力波形

Pの上昇を抑制するようにのみ働くようにした。

#### 4. Neutomime 各部の入出力波形

##### (i) 閾値以下興奮性入力の場合

入力の大きさが比較的小さいとき、もしくは、入力がB1の変抵抗で大幅減衰されたとき、PSPも小さくなり、閾値を越すに至らない。したがって、この場合、出力パルスを生ずることはなく、B4~B8の部分は動作しない。このときのEPSPの波形を図-11に示す。

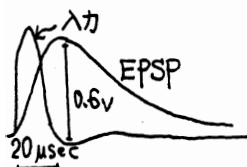


図-11 閾値を越さないときのEPSP

##### (ii) 閾値を越す入力の場合

入力量が大きく、閾値を越える入力を用いるとB4のシュミットトリガ回路は出力パルスを生ずる。このとき、B8からのフィードバックがあるため、B4の入力波形そのものも、この影響を受ける。いったん、B4に出力パルスを生ずると、B5によって一定時間幅のパルスに変換し、さらに、B6の単安定マルチで遅延させ、最終段の出

カパルスとした。このときの初段入力、B4入力、B4出力、B5出力、B6出力、最終段出力の波形を図-12に示した。さらに入力量が大きくなると、一発の出力パルスが生じた後、PSPは再び閾値に達し、もう一発の出力パルスを生ずるようになる。すなわち一発の入力パルスにより、2発の出力パルスが生ずる。(図-12(B))

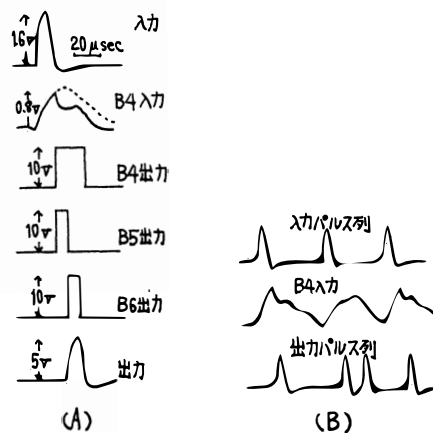


図-12 閾値を越す入力の際の各部波形

##### (iii) 抑制性入力に関して

抑制性入力は、スパイクの発火に直接の関係は

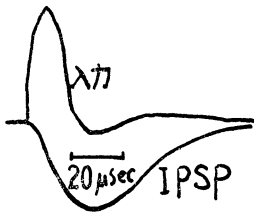


図-13

なく、 $B2 \cdot h$ の出力として図-13の波形を作り出しこれによってPSPの上昇を抑制するだけの働きを持つようにした。したがって抑制入力

のみの場合、 $B4$ 以下の回路は動作せず、出力には全く関与しない。

5. 実験結果

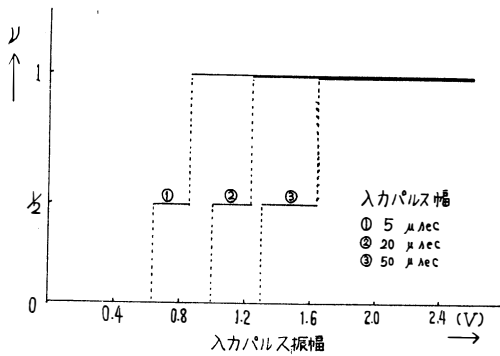


図-14 入力パルス量と出力パルス数

本回路の入出力特性を示す。図-14に単一興奮性入力の振幅に対するその出力パルス数の関係を、また、時間的に続いて、同じ大きさのバルスが入るときの入力パルス間隔に対するその出力パルス間隔の関係を図

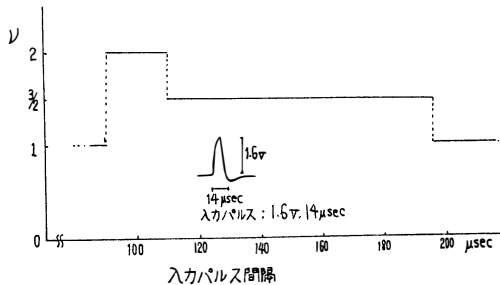


図-15(A) 入力パルス間隔と出力パルス数

15に示した。ただし、 $\nu$ は次の関係を示す。

$$\nu = \frac{\text{出力パルス数}}{\text{入力パルス数}}$$

また、閾値の大きさ、フィードバック量を変えると、その出力パルス数も変化するが、この場合、ほんのわずかの調整によって、その出力パルス数が著しく

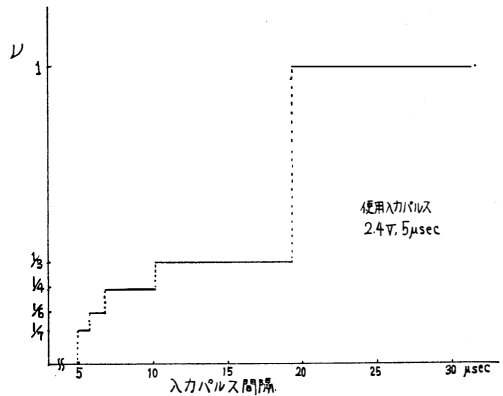


図-15(B) 入力パルス間隔の短いときの入出力パルス数

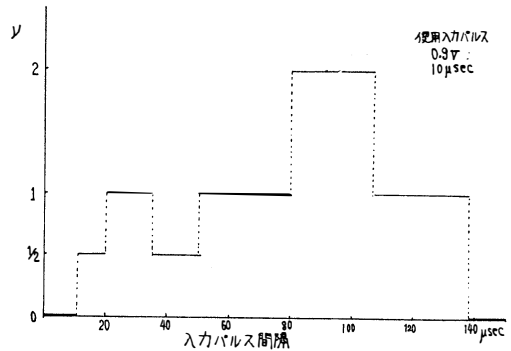


図-15(C) フィードバック量を大きくしたときの入出力パルス数

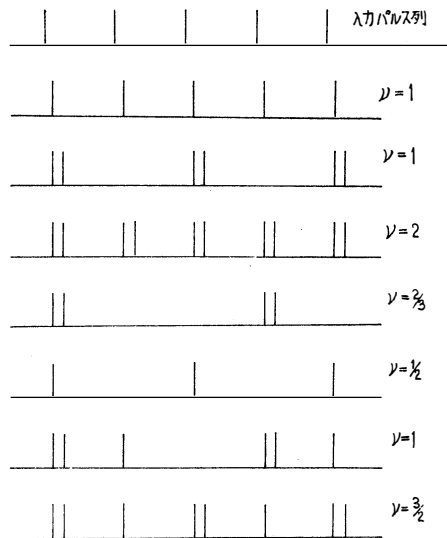


図-16 様々な出力パルス列

変化するので、図-16に閾値やフィードバック量を変えたときの、出力波形の変化の様子を示すだけとする。図に示されるように、同一の $\nu$ であっても異なる出力パルスの出し方をしている。

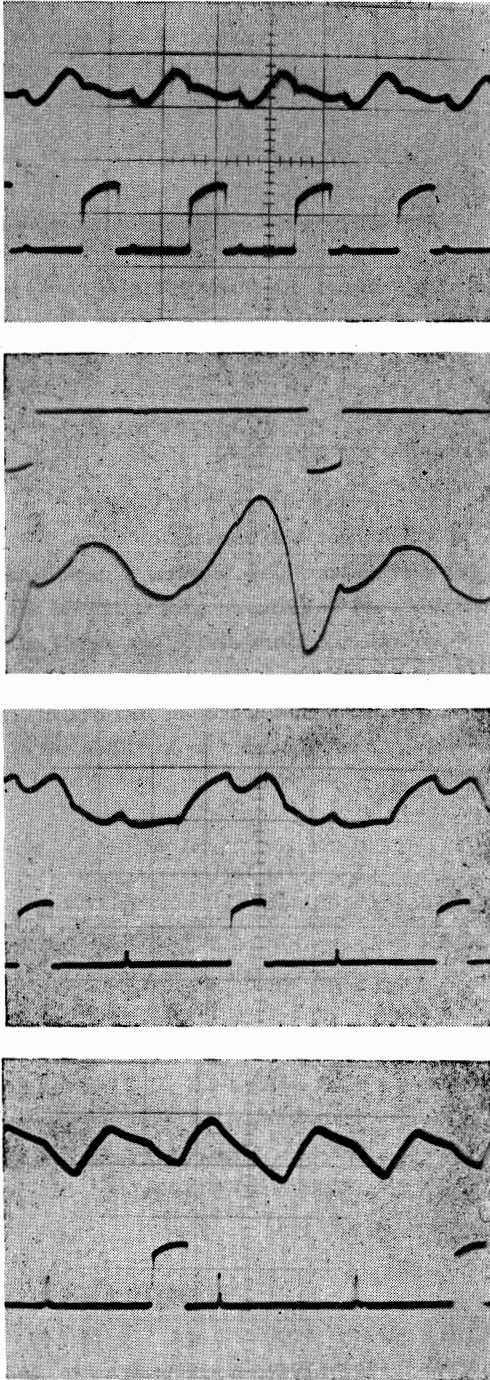


図-17 シュミットトリガ入出力波形

## 6. 考 察

以上のように、本回路の特性は主として図-14, 15に代表されるが、(1)入力振幅、(2)入力パルスの時間幅、(3)入力パルス間隔、(3)閾値の大きさ、(4)絶対不応期、(5)相対不応期、などを変化することによって、非常に多くの入出力関係が得られる。これらの特性は、すべて単一のシナプス入力に対してのものである。多入力の場合および入力パルス間隔の一定でない入力については、更に複雑な特性を示すと思われるが、これについては後に報告する予定である。

### 参 考 文 献

1. 神経の生物物理 (日本生物物理学会編)
2. L.D.Harmon:Kybernetik, 1,3Dez, 89-101, 1961
3. E.R.Lewis:IEEE Trans.BIO.-MED.ELECTRON-ICS Oct.130-137.1963
4. F.Jenik:Neural Theory and Modeling.  
Proc.1962, Ojai Symp. (ed.by.R.F.Reises)  
Stanford University Press.



# 市販ポリアクリルアミド系凝集剤によるカオリンならびに ケイソウ土懸濁液の凝集

浅 岡 忠 知  
横 堀 博 則

## Aggregation of Kaolin or Kieselguhr Suspension by Commercial Polyacrylic Amides Coagulants

Tadatomo ASAKA  
Hironori YOKOBORI

In order to increase the applicability of commercial polyacrylic amides coagulants to water treatment, a series of sedimentation velocities of 2% kaolin or kieselguhr suspension are measured for several existing quantities of each coagulant. Seven and ten sorts of coagulants are used for the kaolin and kieselguhr suspension, respectively. The comparison of both cases showed some similarity and considerable difference in the aggregation effects of these coagulants. But, it is presumed that molecular weight and degree of hydrolysis of polyacrylic amide would be related to the ability of each coagulant.

### 1. 緒 言

水処理の凝集剤としてよく使用されているものは、硫酸ばん土とPAC（ポリ塩化アルミニウム）で代表される無機電解質類が主体であるが、近年PAA（ポリアクリルアミド）類で代表される合成高分子電解質の使用が著増している。したがって、PAA類で市販中または市販予定であり、構造のだいたい判っているもの10種を入手して、カオリンならびにケイソウ土懸濁液についてこれらの凝集効果を測定して比較を行なった。

### 2. 試料および実験方法

(I) 試料 カオリンは局方、ケイソウ土は工業用品。PAA類は市販または市販予定品で、表-1に假称、化学構造および分子量を示す。

表-1 使用凝集剤

名称(假称)	化学構造	分子量
A	PAA	200万
AH-1	PAA部分加水分解物	300万
〃 -2	同上、側鎖あり	300万
〃 -3	PAA部分加水分解物	> 100万
〃 -4	〃 (約10%)	50万
〃 -5	〃	〃
H -05	PAA 5%加水分解物	30万
〃 -10	〃 10% 〃	〃
〃 -20	〃 20% 〃	〃
〃 -30	〃 30% 〃	〃

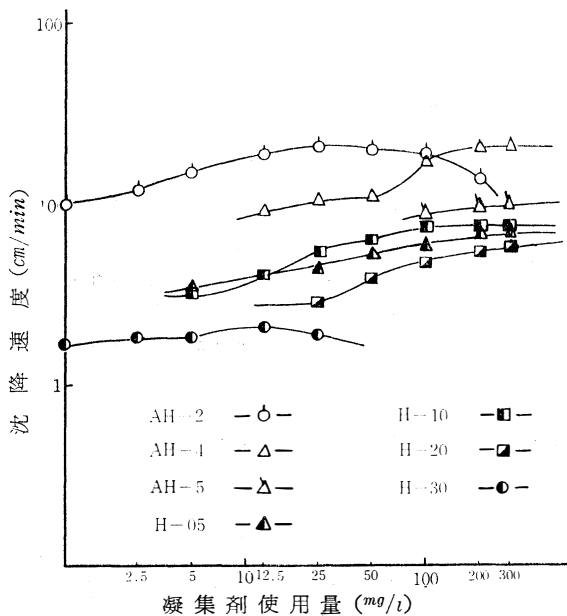
(II) 実験方法 内径 12.8 mm、長さ 300 mm の目盛つき沈降管（すり合せ共栓付）に、カオリンあるいはケイソウ土の 2.0% 懸濁液の溜より、よくかきま

表一 凝集剤濃度と沈降速度 (2%カオリン懸濁液)

凝集剤の種類	各濃度における沈降速度 (cm/min)								
	1 mg/l	2.5mg/l	5 mg/l	12.5mg/l	25mg/l	50mg/l	100mg/l	200mg/l	300mg/l
AH-2	10.16	12.21	15.22	18.34	20.85	19.95	19.72	13.55	—
〃-4	—	—	—	9.06	10.4	10.95	17.30	20.87	20.87
〃-5	—	—	—	—	—	—	8.83	9.54	10.17
H-05	—	—	3.46	4.05	4.51	5.29	5.82	6.79	6.75
〃-10	—	—	3.22	4.14	5.51	6.95	7.60	7.84	7.41
〃-20	—	—	—	2.79	2.89	3.82	4.85	5.60	5.96
〃-30	1.68	1.83	1.83	2.09	1.90	—	—	—	—

表三 凝集剤濃度と沈降速度 (2%ケイソウ土懸濁液)

凝集剤の種類	各濃度における沈降速度 : (cm/min)									
	1 mg/l	2.5mg/l	5 mg/l	12.5mg/l	25mg/l	50mg/l	75mg/l	100mg/l	200mg/l	300mg/l
A	—	5.55	7.21	9.98	11.1	13.93	12.4	12.0	—	—
AH-1	—	4.10	5.87	10.2	10.2	9.1	8.47	8.3	—	—
〃-2	6.88	7.59	8.61	10.0	11.2	11.0	9.80	10.6	—	—
〃-3	—	—	1.52	1.60	1.60	1.68	—	1.60	—	—
〃-4	—	—	—	6.74	6.43	6.43	—	11.2	15.3	15.3
〃-5	—	—	—	—	—	—	—	3.16	0.5	0.5
H-05	—	—	—	4.26	3.95	1.84	—	1.32	—	—
〃-10	—	—	5.10	3.60	2.70	1.17	—	1.17	—	—
〃-20	—	—	—	4.41	3.72	3.50	—	0.89	—	—
〃-30	—	—	—	4.86	3.95	2.86	—	2.10	—	—



図一 2%カオリン懸濁液の沈降

ぜひら濃度を均一にして20mlを採り、各量の凝集剤(添加量が0.2ml以下になるように適当濃度に調製)を加えて静かに10回転倒し、直立に静置して直ちに測定を開始して時間と沈降界面の高さをよみとる。測定は25.0±0.5℃のサーモスタット中で行ない、目盛のよみをcmに換算し、cm/minの単位で沈降速度を示した。時間と沈降界面の高さの関係を図に書き、その曲線の急速沈降と緩速沈降の両部分の切線のなす角の二等分線が曲線と交わる点と曲線の出発点を結ぶ直線の勾配から沈降速度を求める方法によった。



### 3. 実験結果および考察

(I) 実験結果 カオリン懸濁液については表-2, ケイソウ土懸濁液については表-3の結果がえられた。

(II) 実験結果の考察 表-2より図-1が, そして表-3より図-2がえられる。図-1よりカオリン懸濁液については, 凝集効果は凝集剤の分子量の大きい程大であり, 加水分解の程度は5, 10%のものが20, 30%のものより有効であることが知られる。そして, 凝集剤の種類によって有効濃度の範囲の幅および位置が異っている。図-2よりケイソウ土懸濁液については, AH-2とAH-4はカオリンの場合と類似した曲線で示され高い凝集能力をもっていることが知られる。さらに, H-05, H-10, H-20, H-30およびAH-5は低濃度ではかなり効果が高いが, 濃度の増加によって凝集能力を低下している。この低下は H-30を除く四者ではわりに顕著である。ケイソウ土懸濁液の場合はカオリン懸濁液の場合にくらべてずっと複雑になっているが, やはり分子量の大きいもの程有効であると概括されてよい。カオリンとケイソウ土とは凝集剤の適用量範囲についてかなりの差があらわれているが, これは両者の懸濁液中の $\zeta$ -電位や粉体としての内部物理的性質(比表面積など)の差異によるものと推定される。

### 4. 総括

(i) カオリンとケイソウ土とは, その懸濁液のPAA類による凝集について凝集剤の種類によって類似の点とかなり相違する点とがあることが認められた。

(ii) PAA類の分子量や加水分解の程度が凝集能力と関連することが再認識された。

(iii) 凝集剤はその種類と懸濁物質との組合せによって適用量範囲が変化することがかなりあることが認められた。

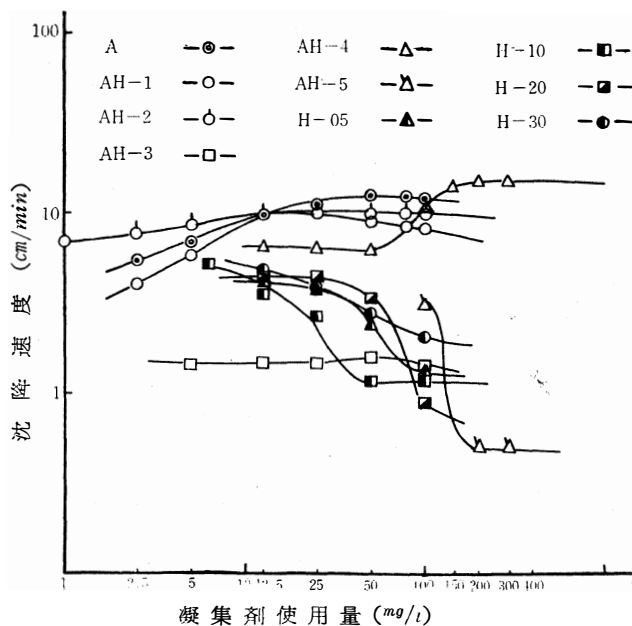


図-2 2%ケイソウ土懸濁液の沈降



# 含イオウシアナミド誘導体の熱分解生成物の IR、UV および X線回折による検討

浅 岡 忠 知  
島 崎 長 一 郎  
堀 修 平

Studies on Thermal-Decomposition of Sulfur containing  
Noncyclic Cyanamide Derivatives by IR, UV and X-ray Techniques

Tadatomo ASAOKA  
Choichiro SHIMASAKI  
Shuhei HORI

Using thiourea, ammonium thiocyanate, 2,4-dithiobiuret and guanylthiourea belonging to sulfur containing noncyclic cyanamide derivatives, these decomposition compounds was followed by utilizing the IR, UV and X-ray diffraction techniques.

From IR remarking the bending band of triazine ring corresponded to  $800\text{ cm}^{-1}$ , the temperatures at which respective compounds cyclize are determined. In UV, the absorption of ammeline, ammelide, melam, melem, thioammelide are clearly decided from which could also be followed the proceeding of cyclization. And, in X-ray diffraction the changes of intermediates in the thermal decomposition are checked as it were qualitative owing to the important information that the diffraction line becomes simple as the cyclization increases. Combining these three techniques mentioned above, the course of thermal decomposition was qualitatively presumed.

## 1. 緒 言

著者らの研究室にて、従来よりトリアジン系化合物の分解と生成についての研究<sup>1)~3)</sup>を行なっている。そのうちの含イオウシアナミド誘導体(チオ尿素, チオシアン酸アンモニウム, 2,4-ジチオピウレット, グアニルチオ尿素)の熱分解の研究<sup>3)</sup>については熱分解生成物の X線回折の測定結果が未報告であるのでここに吸収スペクトル(IR, UV)とともに総括して報告する。3種の測定手段を組み合わせる手法はこの反応については新規であってこれにより、定性的に熱分解機構を解明することができた。

## 2. 実験方法

### 2.1 試 薬

市販試薬および標準品(当研究室にて合成)はすべて既報<sup>3)</sup>と同じものを使用した。

### 2.2 測定方法

2.2.1 赤外吸収スペクトル 島津 IR-27型. 自記分光光度計にて KBr 錠剤法で測定した。

2.2.2 紫外吸収スペクトル 日立自記分光光度計 Ep-3 T型を用い, 10mm 石英セルにて測定した。

2.2.3 X線回折 理学電機 X線回折装置 D-3 F を使用し, 回折条件は銅対陰極, ニッケルフィルターを使用し, 電圧 25KV, 電流 21mA, 受光スリット

0.4mm, フルスケール 480c/s, 時定数 2 秒, ゴニオメーター速度  $2^\circ/20/\text{min}$ , 送り速度  $2\text{ cm}/\text{min}$  である。

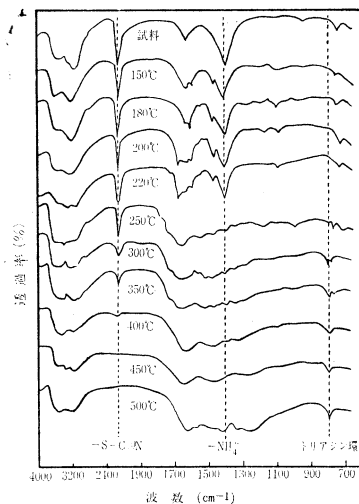
### 3. 実験結果および考察

#### 3.1 赤外吸収スペクトル

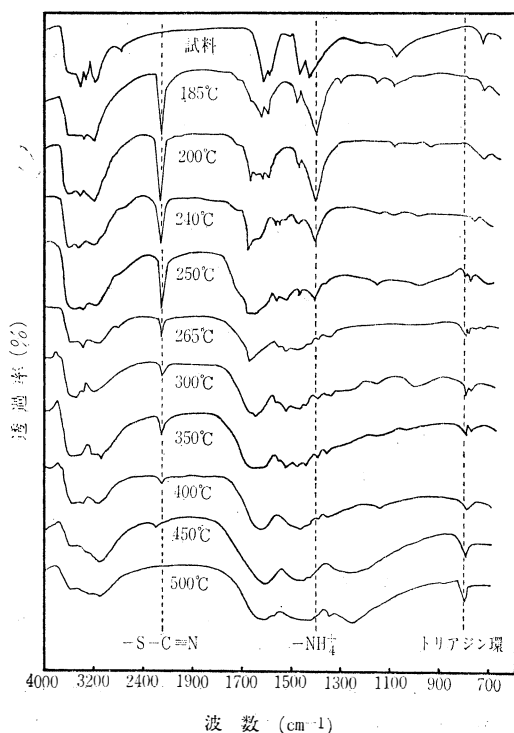
各試料の熱分解生成物の IR 吸収スペクトルを図 1～図 4 に示す。図 1 はチオ尿素の場合であり, チオ尿素の融点を過ぎると同時に  $2,100\text{cm}^{-1}$  付近の  $-\text{SCN}$  基による吸収が生じ,  $1,400\text{cm}^{-1}$  の  $\text{NH}_4^+$  の吸収も生じてくる。これらの吸収が認められなくなるのは  $400^\circ\text{C}$  を過ぎてからである。

環状化合物としてメラミン, シェナル酸はノルマル型とイソ型構造が考えられるが, 赤外吸収スペクトルやその他の実証によりメラミンはノルマル型 (アミノ型)<sup>4)</sup>, シェナル酸はイソ型 (オキソ型) 構造<sup>5)</sup> を有することが明白となっている。メラミンとシェナル酸の中間の構造を有するアンメリン, アンメリドはシェナル酸同様  $1,720\text{cm}^{-1}$  付近の領域の  $\text{C}=\text{O}$  伸縮振動による吸収帯の存在からイソ型構造を有していると

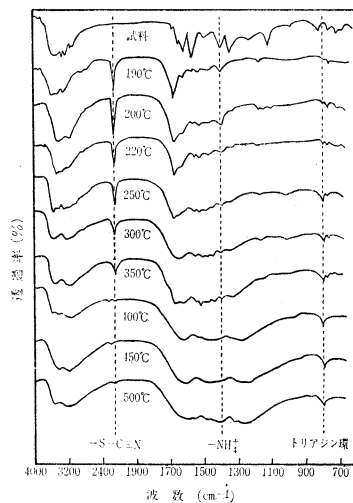
されている<sup>6)</sup>が, さらにイソ型構造に特有の環の NH 変角によると思われる  $1,420\text{cm}^{-1}$  付近の吸収の存在からも裏づけられる。 $800\text{cm}^{-1}$  付近のトリアジン環の面外変角による振動と考えられる吸収は置換基によ



図—2 チオシアン酸アンモニウムの各加熱温度における IR 吸収スペクトル

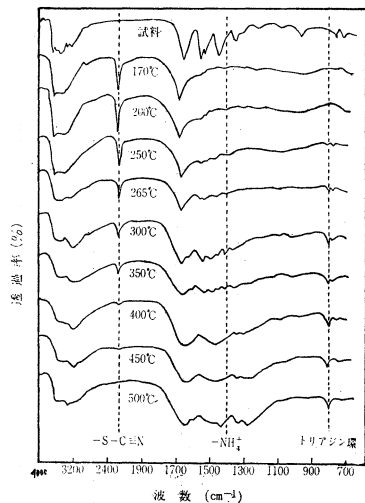


図—1, チオ尿素の各加熱温度における IR 吸収スペクトル



図—3 2,4—ジチオビレットの各加熱温度における IR 吸収スペクトル

りあまり影響をうけない特徴ある吸収帯<sup>7)</sup>であるといわれているので, 特にこの吸収帯に注目して検討すると加熱温度  $250^\circ\text{C}$  付近から生じていることが判る。図2はチオシアン酸アンモニウムの場合であり,  $-\text{SCN}$  基  $-\text{NH}_4^+$  基の吸収がいずれの場合も最初から存在し,

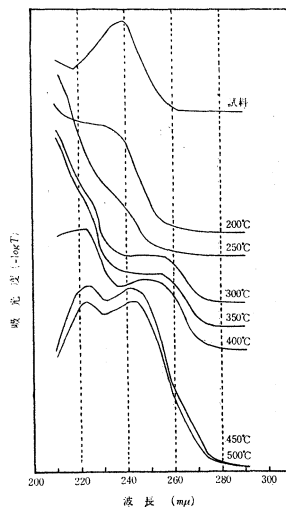


図—4 グアニルチオ尿素の各加熱温度における IR 吸収スペクトル

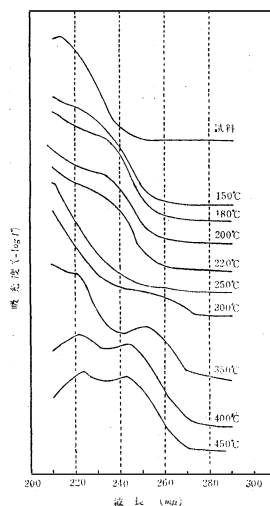
これら両者とも、400°C を過ぎると消失していく。800 $\text{cm}^{-1}$  付近のトリアジン環の形成は250°Cを過ぎてから生じ始めることはチオ尿素の場合と同じである。図3は2,4-ジチオピウレットの場合で、チオ尿素と同様融点を過ぎると  $-\text{SCN}$  基、 $-\text{NH}_4^+$  の吸収が生じ始め、両者とも、350°C を過ぎると消失してしまう。また、トリアジン環の吸収スペクトルは200°C からすでに生じ始め、図1、図2の場合より、かなり低温度で環化が行なわれることを示している。図4のグアニルチオ尿素の場合では融点を過ぎると、 $-\text{SCN}$  基の吸収は生じるが、 $-\text{NH}_4^+$  の吸収は生じてこない。またトリアジン環の吸収は250°C を過ぎてから生じてくる。

### 3.2 紫外吸収スペクトル

各試料の加熱生成物のUV吸収スペクトルを図5～図8に示す。チオ尿素の各加熱温度におけるUVは図5に示してある。これらの試料は純水にて煮沸溶解した中性溶液で50～100 $\mu\text{g}/\text{ml}$  の濃度のものである。200°C加熱生成物ではチオシアン酸アンモニウムのUV吸収スペクトルとよく一致しており、これからチオ尿素がチオシアン酸アンモニウムに転移していくことが判る。250, 300, 350, 400°Cと加熱温度が上昇するにつれ、230～250 $\mu\text{m}$  の間でフラットが生じてくる。また223 $\mu\text{m}$  のところで屈曲点(変曲点)が生じ、400°Cでは明瞭な吸収を示す。この吸収は既報<sup>2)</sup>の尿素の熱分解過程で生じた吸収と同じであり、アンメリドによるものと考えられ、イオン交換クロマトグラフィーでの測定では明らかにアンメリドとアンメリンが分離、確



図—5 チオ尿素の各加熱温度におけるUV吸収スペクトル



図—6 チオシアン酸アンモニウム各加熱温度におけるUV吸収スペクトル

認された。450°Cと500°Cは全く同じUV吸収スペクトルを示し、これは滝本<sup>3)</sup>によるメラムの中性溶液におけるUV吸収スペクトルと一致し、シヤメルリル環を含む化合物であると推定される。また300～400°Cでの253～256 $\mu\text{m}$ の吸収はメラムによる吸収と一致しており、Jona<sup>4)</sup>らにより270°C付近の温度でメラムのチオシアン酸塩が生じていると報告していることとよく一致している。図6～図8にそれぞれチオシアン酸アンモニウム、2,4-ジチオピウレット、グアニルチオ尿素のUVを示した。図6はチオ尿素とほぼ同

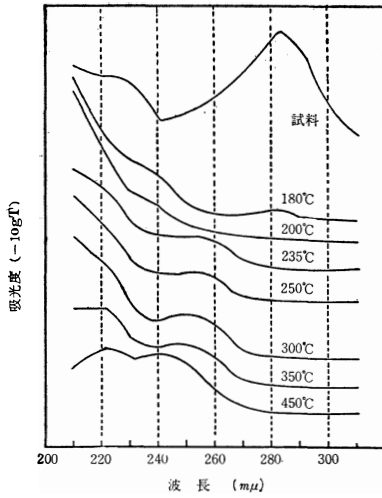


図-7 2,4-ジクロロベンゼンの各加熱温度におけるUV吸収スペクトル

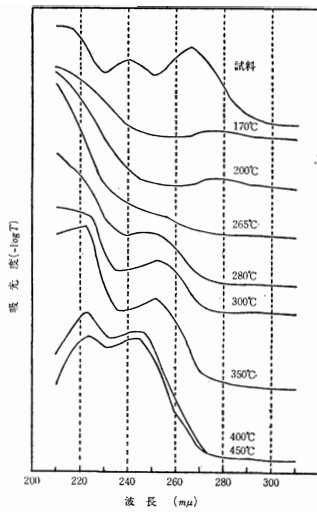


図-8 グアニルチオ尿素の各加熱温度におけるUV吸収スペクトル

じ傾向を示していることが判る。図7, 図8については融点付近から200°C内外までの間に278~281μmの間でかなり強い吸収が認められる(チオアンメリンによる吸収)他は前二者と比較して, かなり低温で環化生成物の吸収スペクトルを示しており, IRの結果と良く一致する。同様に最終的にはシメルリル環を含む化合物が出来ていると見做すことが出来る。

### 3.3 X線回折

熱分解過程を結晶化学的観点から検討するためにX

線回折を行なった。各試料の加熱生成物のX線回折図を図9~図12に示した。

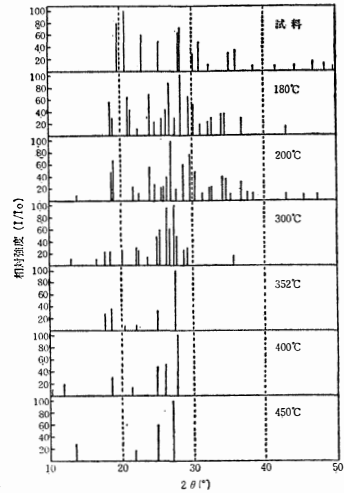


図-9 チオ尿素の各加熱温度におけるX線回折

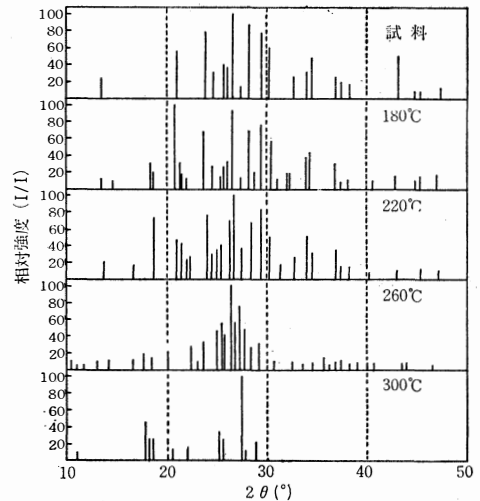
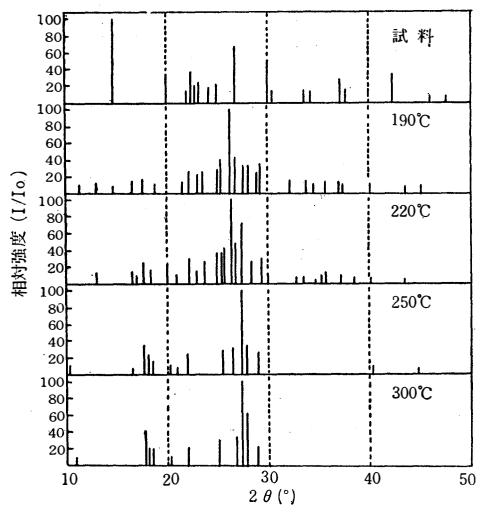


図-10 チオシアン酸アンモニウムの各加熱温度におけるX線回折図

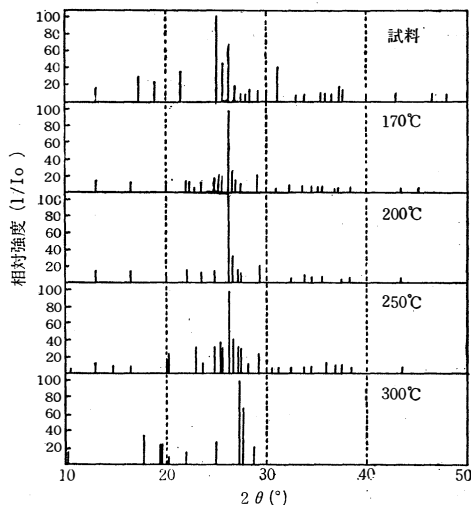
図9のチオ尿素の場合と図10のチオシアン酸アンモニウムの場合を比較すると, 両者とも200°C内外まではチオシアン酸アンモニウムの回折線は残っているが, チオ尿素の回折線は消失し, 非晶質になっていると推定される。300°C以上になると, 回折線はシャープでなく, ベースラインもかなり上昇し, 結晶化度が悪くなる傾向が認められる。図11の2,4-ジクロロベンゼンの場合にはチオシアン酸アンモニウムの回折線が220°Cの温度まで一応認めることが出来るが, 図12の

グアニルチオ尿素の場合にはかなりの低温でも認められなくなるのでIR吸収スペクトルの結果と対比してチオシアン酸アンモニウムは形成されないことが明確

である。表一で示した3強線のみでは判別し難いが、300℃以上の加熱生成物は同じ化合物を生じていることが判る。表一より、2,4-ジチオピウレットは



図一11 2,4-ジチオピウレットの各加熱温度におけるX線回折図



図一12 グアニルチオ尿素の各加熱温度におけるX線回折図

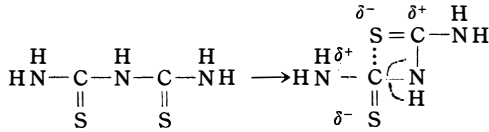
表一 各試料の加熱生成物の3強線

試料	加熱温度 (°C)	2θ (dA)			相対強度 (I/I₀)		
チオ尿素	試料	20.6(4.31),	19.7(4.50),	28.7(3.11)	100,	78,	73
	180	28.4(3.14),	26.7(3.34),	{24.0(3.71) 29.5(3.03)}	100,	87,	{65 65}
	200	26.9(3.31),	29.7(3.01),	18.9(4.69)	100,	78,	68
	300	27.4(3.25),	26.4(3.37),	27.8(3.21)	100,	98,	54
	352	27.5(3.24),	18.5(4.79),	25.1(3.55)	100,	37,	32
	400	27.6(3.23),	26.3(3.39),	24.9(3.57)	100,	50,	46
450	27.0(3.30),	25.0(3.56),	13.5(6.55)	100,	55,	27	
チオアンモニアム	試料	26.6(3.35),	28.3(3.15),	23.9(3.72)	100,	84,	78
	180	20.8(4.27),	26.6(3.35),	29.4(3.04)	100,	90,	78
	220	26.7(3.34),	29.5(3.03),	24.0(3.71)	100,	81,	75
	260	26.4(3.37),	27.2(3.28),	26.7(3.34)	100,	75,	57
	300	27.3(3.26),	17.8(4.98),	25.1(3.55)	100,	43,	33
2,4-ジチオピウレット	試料	14.7(6.02),	26.8(3.32),	29.9(2.99)	100,	83,	50
	190	26.3(3.39),	26.7(3.34),	25.4(3.50)	100,	42,	40
	220	26.4(3.37),	27.4(3.25),	26.8(3.32)	100,	72,	46
	250	27.4(3.25),	27.8(3.21),	17.7(5.01)	100,	36,	34
	300	27.4(3.25),	27.8(3.21),	17.8(4.98)	100,	61,	39
グアニルチオ尿素	試料	25.2(3.53),	26.3(3.39),	25.6(3.48)	100,	64,	44
	170	26.3(3.39),	26.6(3.35),	29.2(3.06)	100,	24,	20
	200	26.4(3.39),	26.7(3.34),	{25.4(3.50) 29.2(3.06)}	100,	27,	{20 20}
	250	26.4(3.37),	26.7(3.34),	25.4(3.50)	100,	41,	38
	300	27.3(3.26),	27.7(3.22),	17.7(5.01)	100,	65,	36

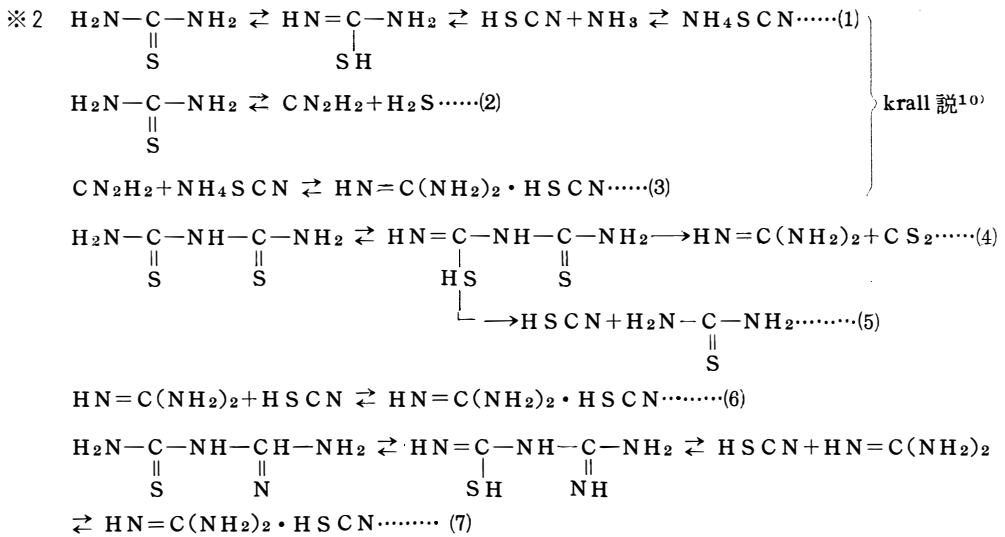
190~220°C, 250~300°Cの2群に分類出来る。またグアニルチオ尿素は170~250°C, 300°Cの2群に分類可能である。チオ尿素, チオシアン酸アンモニウムは各温度により異なり, 結晶構造的に混合物であると推定される。2θ=27.3°~27.5°(3.24~3.26Å)の回折線が生じ始める温度がちょうどIR吸収スペクトルにおいてトリアジン環の形成に基く吸収スペクトルが現われる温度であり, 環化による特性線と推定される。

3.4 熱分解機構

熱分解機構については既報<sup>3)</sup>で報告してあるので, 脚註 ※<sup>2</sup> に参考として化学式だけを示す。ここでは2,4-ジチオピウレットについて一つのモデル反応を考えたので, これについて報告する。既報で述べたように本物質は封管反応を行なったところ二硫化炭素が遊離したので, この過程を次のように推定している。

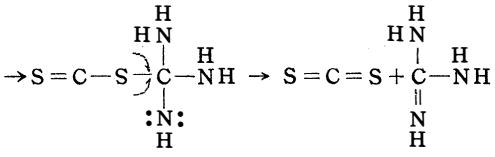
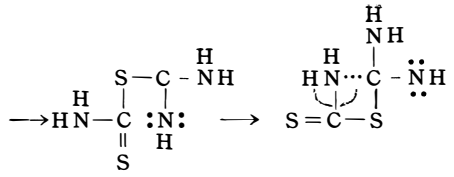


※1 日本化学会第22年会(昭和44年4月2日)にて発表



(文献)

1) 浅岡, 島崎, 久住, 坂東, 工化誌 **69**, 1743 (1966)  
 2) 浅岡, 島崎, 鳥山, 山田, 坂野, 工化誌, **72**, 1056 (1969)  
 3) 浅岡, 島崎, 堀, 工化誌 **73**, 2919(1970)  
 4) W. J. Jones, W. J. Orville-Thomas, Trans Faraday Soc. **55**, 203 (1959)  
 5) R. Newman, R. M. Badger, J. Am. Chem. Soc., **74**, 3545 (1952)



終りに臨み, X線回折の測定に種々と御便宜を計って下さった本学の近藤正男教授および中谷訓幸助手に深謝致します。

6) E. N. Boitsov, A. I. Finkel'shtein, Optics and Spectroscopy **7**, 307 (1959)  
 7) 滝本, 工化誌, **85**, 168 (1964)  
 8) 滝本, 横山, 沢田, 山下, 工化誌, **66**, 793 (1963)  
 9) E. Jona, T. Sramko, Chem Zvesti. **20**(8), 569 (1966); Chem. Abstr. **65**, 16856 h (1966)  
 10) H. Krall, J. Chem. Soc., **103**, 1378 (1913)



# ダイカルシウムシリケートによる自硬性鑄型の研究

養田 実・高山 藤一郎  
小松 弘昌・今村 徹  
村端 彰

## On the Study of the Selfhardening Mould making use of Dicalcium-Silicate.

Minoru YOHTA · Touichiro TAKAYAMA  
Hiromasa KOMATU · Tooru IMAMURA  
Akira MURAHATA

Studying on the selfhardening mould, the authors obtained the following results. The various properties of selfhardening mould seem to be influenced remarkably by temperature. And in case of relatively low temperature such as five or ten degrees, it is preferable to use sodium-silicate mixed respectively with molecular ratio 2.5 and 3.0 as equal amounts.

According to the authors' experimental results, it is best to use the mould sand mixed with six percent sodium-silicate and three percent dicalcium-silicate from the viewpoint of collapsibility of the mould after casting and also of economy. In case of high temperature for instance eighteen or twenty-three degrees, to use sodium-silicate of molecular ratio 2.5 is most desirable. And the authors obtained the best result by using five percent of sodium-silicate and three percent of dicalcium-silicate.

The higher the value of molecular ratio of sodium-silicate, the shorter the useable time of the mould. The residual strength of this self hardening mould is stronger than that of the mould making use of CO<sub>2</sub> process.

### 1. 緒 言

鑄物工業においては造型作業に、多くの人手と労働時間を必要としている。しかし近年作業環境の悪さ等から人手不足が生じてきている。そのためにも、型のつき固めや、型の乾燥が省略でき、また造型が容易で、熟練工が不必要である自硬性鑄型の研究、開発が盛んに行なわれ、広く採用されるようになってきた。自硬性鑄型といっても、硬化機構、粘結剤等により種々あるが、前報（第20巻）では主に抗圧力、硬度に及ぼすダイカル添加量、水ガラス量等配合割合について報告した。ここでは放置時間と強度の関係をはじめ、水ガラスのモル比、温度、硬化促進剤を変化させた場合の通気度、表面安定度、可使時間、残留強度等基礎的実験を行ない検討を試みた。

### 2. 実験方法

実験に用いた材料の粒度及び化学成分は表-1～5に示す。

表-1 三河珪砂5号の粒度分布

粒 度 (mesh)	20	28	35	48	65	100	150	200	270	PAN
重 量 (%)	0.1	3.5	27.1	45.8	19.7	2.9	0.5	0.2	0.1	0.1

表-2 ダイカルの粒度分布

粒 度(mesh)	100-200	200-300	300 以上
重 量 (%)	8.9	15.6	75.5

表-3 三河珪砂5号の化学成分

化学成分	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Ig.loss
重量%	98.00	0.98	0.32	0.09	0.07	0.29

表-4 ダイカルの化学成分

化学成分	SiO <sub>2</sub>	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO
重量%	26.62	50.41	6.62	4.35	9.84

表-5 水ガラスの化学成分

	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	ポ-メ度 (20°C)	モル比
J I S 2号	34 ~ 36	14 ~ 15	54	2.5
J I S 3号	28 ~ 30	9 ~ 10	40	3.0

配合割合は珪砂に対して、水ガラス量5.6.7w%ダイカル量3, 4, 5w%を夫々添加し、36r.p.m小型シンブソミルで混練した。混砂順序、時間は次の通りである。

20sec

珪砂+ダイカル+ベントナイト → グリオキザール

40sec      180sec

→ 水ガラス → 作成

混練後直ちに50mmφ×50ℓ標準試験片並びに25mmφ×50ℓ試験片を作成し、抗圧力、通気度、表面安定度を測定した。抗圧力は鑄物砂万能試験機、アムス

ラー万能試験機を使用し、通気度はJIS規格による通気度試験法によって、表面安定度(SSI)は、6 mesh篩で1分間篩後、篩後の重量/篩前の重量×100(%)で測定した。その他可使時間、残留水分、吸湿水分、残留強度を測定した。可使時間は混練後10分ごとに試料を作成し、24時間後測定。残留水分は試料を110°Cで2時間乾燥後、デシケーター中で冷却し、(乾燥前の重量-乾燥後の重量)/(乾燥前の重量)×100(%)で測定、吸湿水分は24時間放置後底に水をはったデシケーター中に入れ測定、残留強度は24時間放置後200, 400, 600, 800, 1000, 1200°Cの各温度に1時間保持後常温で24時間放置して測定した。

実験は気温5~10°C、湿度75~85%で行なった。

### 3. 実験結果

モル比2.5の水ガラス使用によるダイカルを一定にした場合の放置時間と強度の関係を図-1に示す。水ガラス添加量、ダイカル添加量共増加するにつれて、抗圧力は上昇しているが水ガラス5%, ダイカル3%配合で抗圧力は5時間で1.2kg/cm<sup>2</sup>、水ガラス7%、ダイカル5%配合でも抗圧力は5時間で3kg/cm<sup>2</sup>と硬化反応は非常に遅い、モル比3.0の水ガラス使用でのダイカル一定にした場合の放置時間と強度の関係を図-2に示す。

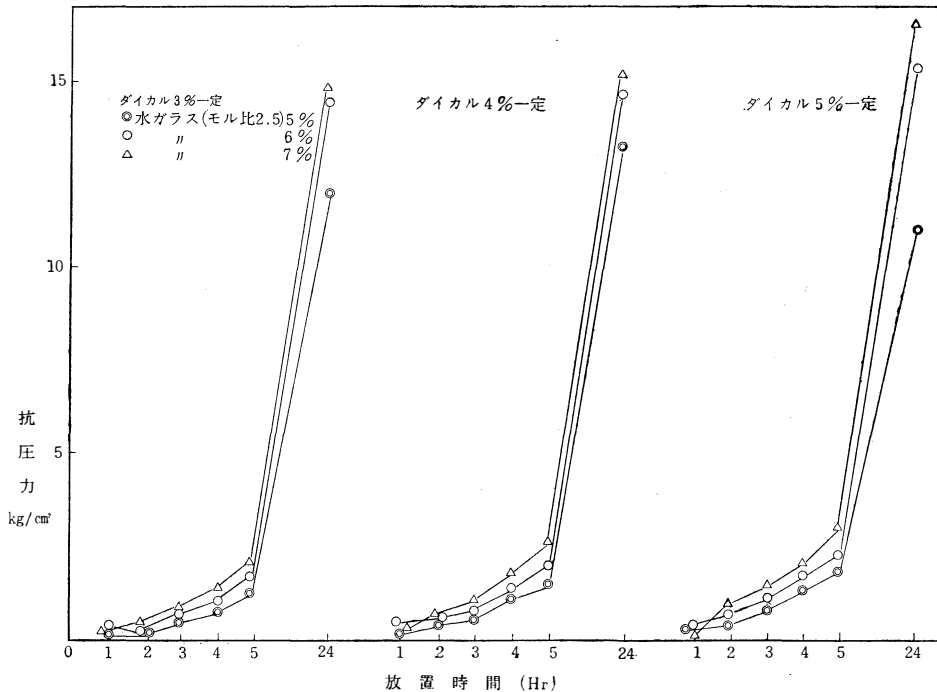


図-1 各ダイカル量における水ガラス量変化及び放置時間と強度の関係

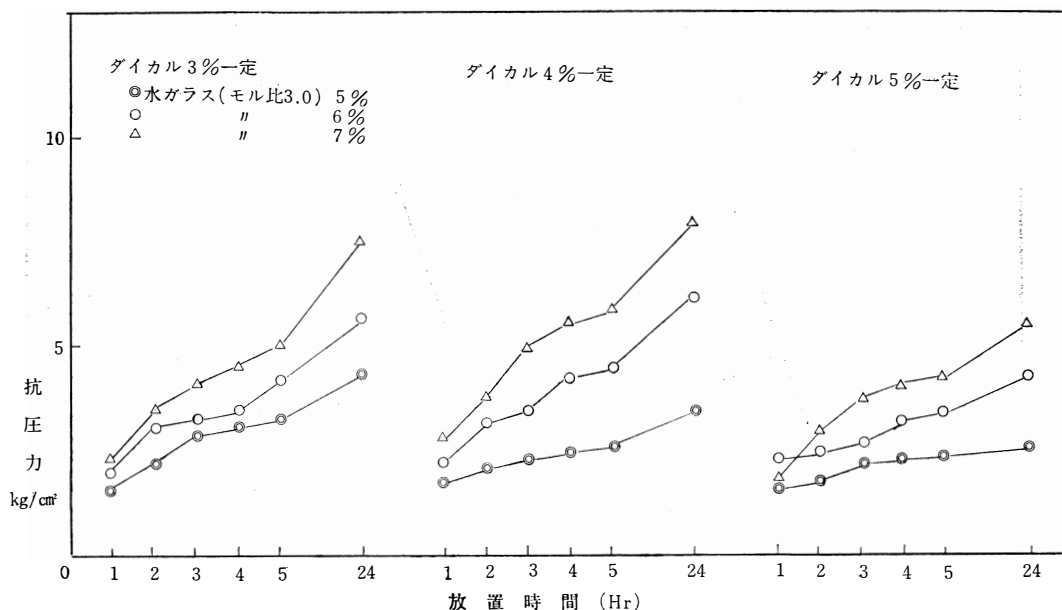


図-2 モル比3.0水ガラスに於けるその添加量及びダイカル量変化による放置時間と強度の関係

水ガラス添加量の増加につれ、抗圧力は上昇し立り強度は高く、水ガラス7%、ダイカル4%配合で1時間で2.8 kg/cm<sup>2</sup>と高いが、その後の放置時間に対する抗圧力の上昇は緩慢で24時間で8 kg/cm<sup>2</sup>である。また水ガラス5%、ダイカル4%配合では1時間で1.7 kg/cm<sup>2</sup>、24時間で3.5 kg/cm<sup>2</sup>と1.8 kg/cm<sup>2</sup>

の抗圧力上昇であり、同じように水ガラス5%、ダイカル5%配合では1時間から24時間の間に1 kg/cm<sup>2</sup>の抗圧力上昇が見られるだけで、ほとんど平行線の状態になっている。

モル比3.0の水ガラス使用での水ガラス一定にした場合の放置時間と強度の関係を図-3に示す。水ガラ

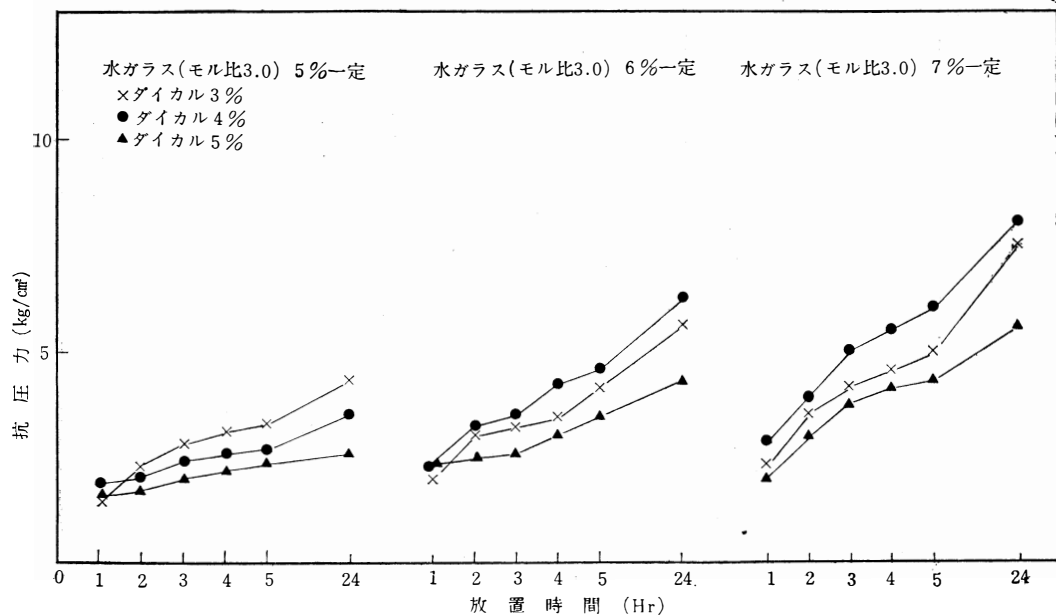
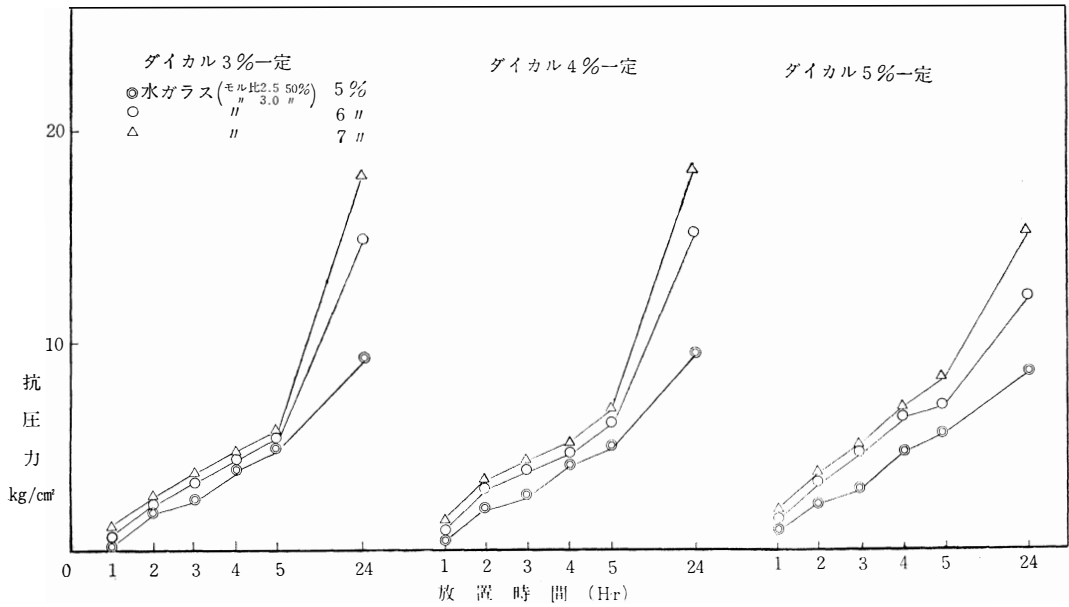


図-3 モル比3.0水ガラスに於けるダイカル量及び水ガラス量変化による放置時間と強度の関係

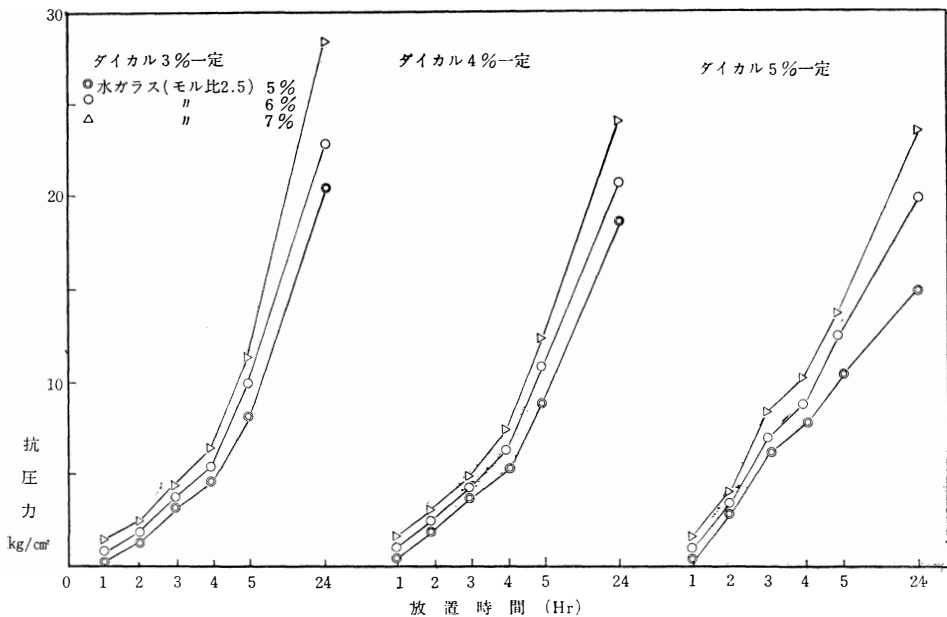


図一四 水ガラス（モル比2.5及び3.0混合）の変化とダイカル変化による放置時間と強度の関係

ス5%添加では2時間以後、ダイカル量が多い程抗圧力が低下し、同様に水ガラス量6、7%一定のもので、ダイカル5%添加のものはいずれも抗圧力は低下している。

モル比2.5とモル比3.0の水ガラスを50%ずつ混合して使用した場合のダイカル一定での放置時間と強度

の関係を図一四に示す。水ガラス、ダイカル添加量の増加につれ抗圧力は上昇しているが、24時間でダイカル5%添加のものはそれぞれダイカル3%、4%添加のものより低下している。しかし水ガラス7%、ダイカル5%配合では抗圧力が1時間で1.9 kg/cm<sup>2</sup>、5時間で8.2 kg/cm<sup>2</sup>と硬化反応は速く、それぞれの配



図一五 高温におけるモル比2.5の水ガラスを変化した場合の放置時間と強度の関係

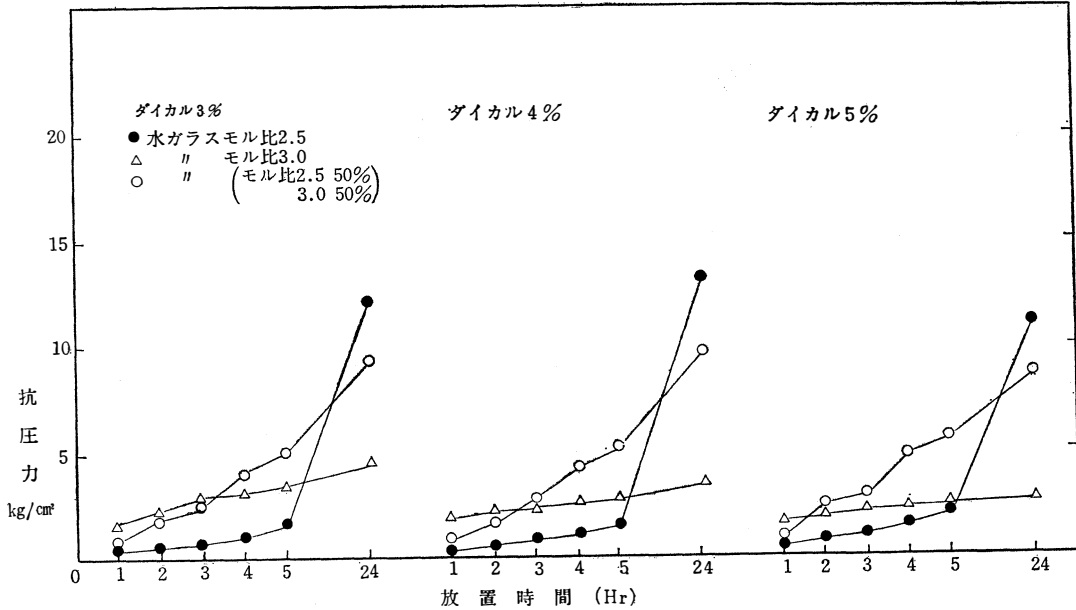


図-6 水ガラス5%の場合のモル比変化による放置時間と強度の関係

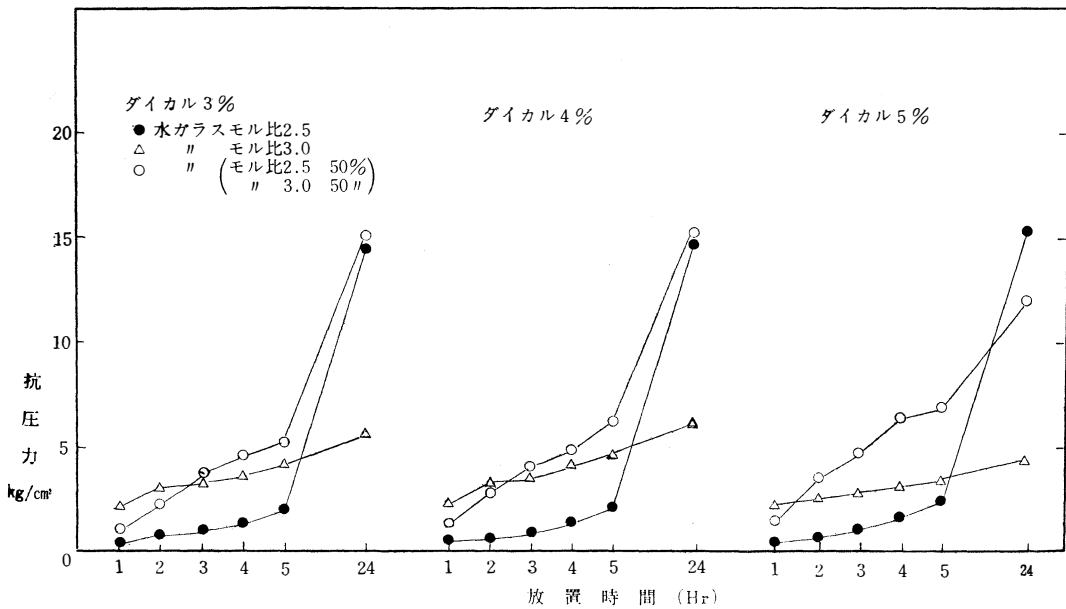


図-7 水ガラス6%の場合のモル比変化による放置時間と強度の関係

合でも1時間で抗圧力は $0.6 \sim 1.9 \text{ kg/cm}^2$ であり、約1~2時間で離型可能である。

モル比2.5の水ガラスの使用では初期強度が非常に低かったので温度 $18 \sim 23^\circ\text{C}$ 、湿度 $60 \sim 65\%$ での放置時間と強度の関係を調べてみた。その結果を図-5に示した。硬化速度は速く、水ガラス、ダイカル添加量が増加するにつれて抗圧力は上昇しているが、24時

間では逆にダイカル添加量少ない方が抗圧力は上昇している。次にそれぞれの配合で水ガラスのモル比を変えたものを図-6~8に示した。

水ガラスのモル比3.0は、ダイカル量増えるにつれ硬化速度は緩慢であるが、水ガラスのモル比2.5と3.0を混合したものは硬化が非常に速い。ダイカル3, 4%添加では、水ガラス5%の場合水ガラスモル

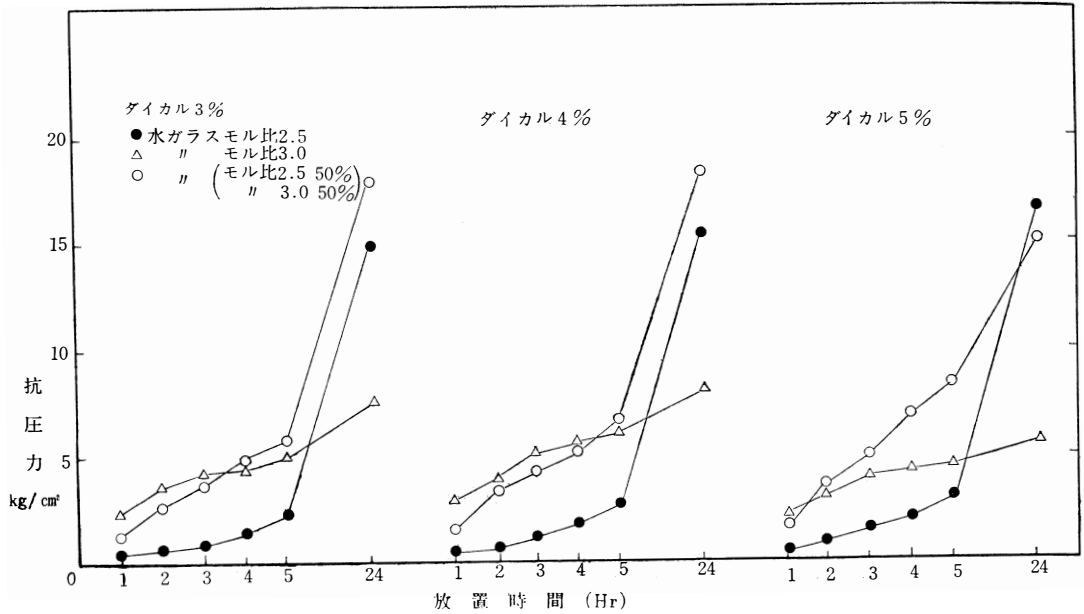


図-8 水ガラス7%の場合のモル比変化による放置時間と強度の関係

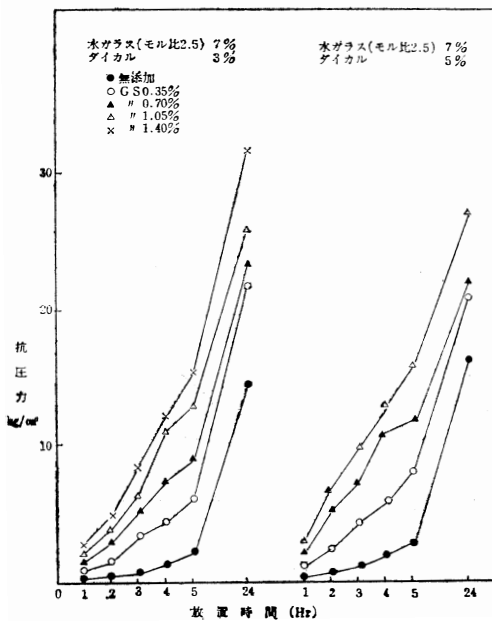


図-9 グリオキザール(GS)添加の影響

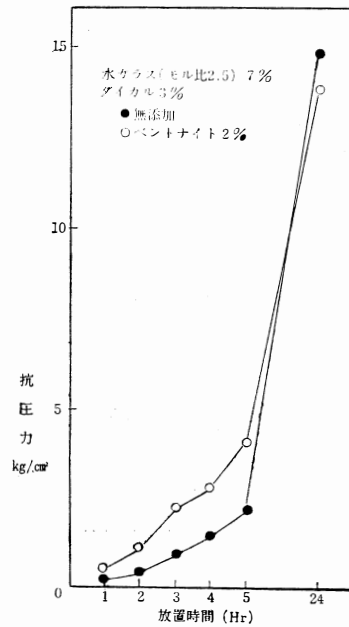


図-10 ベントナイト添加の影響

比2.5が最も抗圧力は高くなっているが、水ガラス量増加するにつれ、モル比2.5と3.0を混合した水ガラスの方が、抗圧力は高くなってくる。全体的にみれば、水ガラスのモル比2.5%使用では硬化速度が遅過

ぎ、モル比3.0の水ガラス使用では、ゲル化が速すぎることによる最終強度が低く、水ガラスのモル比2.5とモル比3.0を混合した水ガラスが最も適しているようである。

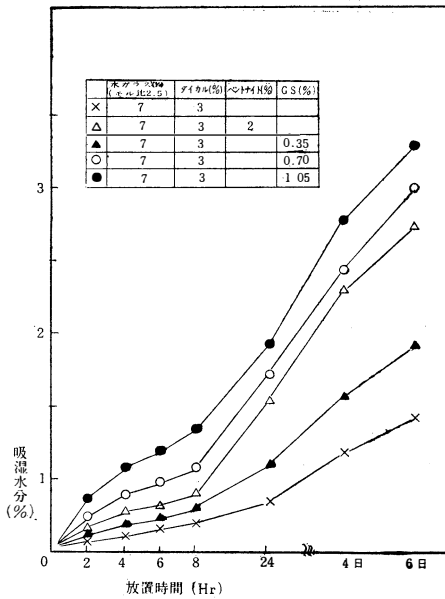


図-11 恒湿(湿度100%)中における吸湿水分

表-6 各配合における湿態通気度

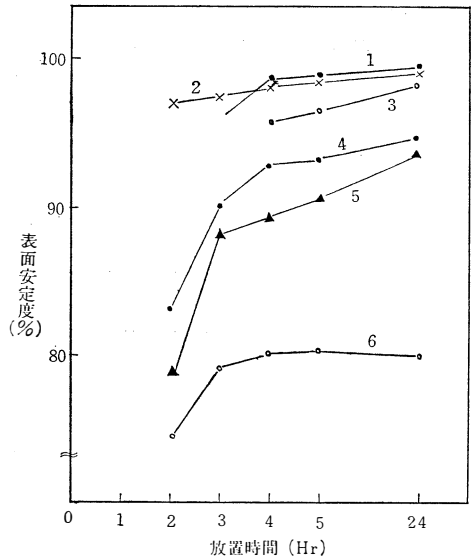
珪砂	水ガラス	ダイカル	ベントナイト	グリオキザール	通気度
5号	n=2.5	5	3		437
〃	〃	5	5		426
〃	n=3.0	5	3		450
〃	n=2.5	7	3		455
〃	〃	7	4		438
〃	n=3.0	7	3		478
〃	n=2.5	7	3	2	403
〃	〃	7	3		0.35
〃	〃	7	3		0.70

モル比2.5%の水ガラスを使用した場合、硬化速度が非常に遅いため硬化促進剤としてのグリオキザール(G.S)，ベントナイトの影響を調べた。その結果を図-9，図-10に示す。

ベントナイト2%添加では硬化速度を速めるが24時間放置では、ベントナイト無添加のものより低下しているのに対し、G.S添加は少量でも抗圧力を上昇させ、初期強度および最終強度とも添加量を増すにつれ著しく増加している。また吸湿水分を調べた結果を図-11に示す。通気度測定では珪砂5号と砂が粗いため非常に良好であった。

湿態通気度測定の結果は表-6に示す通りである。

砂のポロツキ性すなわち表面安定度 (SSI) 測定の結果代表的なものを取りあげ図-12に示した。



	水ガラス(%)	ダイカル(%)	ベントナイト(%)	GS(%)
1	モル比2.5	7	4	
2	" 2.5	7	3	0.70
3	モル比 $\frac{2.5}{3.0}$	6	4	
4	モル比3.0	7	3	
5	モル比2.5	7	3	2
6	モル比3.0	5	5	

図-12 各種配合に於ける放置時間と表面安定度の関係

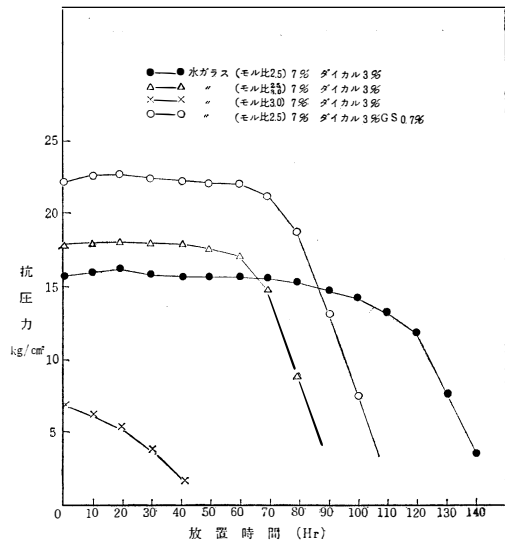


図-13 8°Cに於ける各種配合の場合の可使用時間

水ガラス添加量多い程良くなり、ダイカル添加量多い程悪くなっている。可使用時間については8°Cに於ける水ガラス添加量7%ダイカル添加量3%配合での結果

を図-13に示す。

モル比2.5の水ガラスでは120分、モル比3.0の水ガラスでは20分、モル比2.5と3.0の水ガラス50%ずつ混合のものでは70分、モル比2.5の水ガラスにグリオキサール (G.S) 0.70%添加では80分の可使用時間があつた。

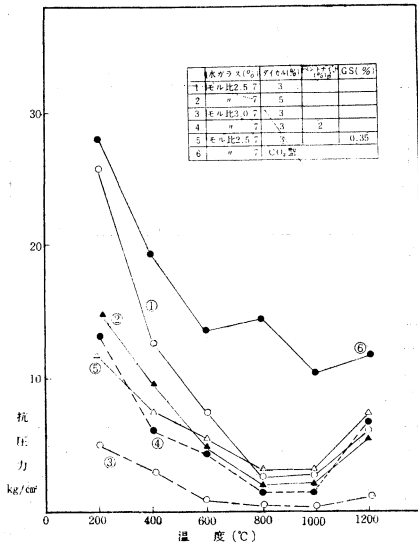


図-14 各水ガラス配合に於ける残留強度

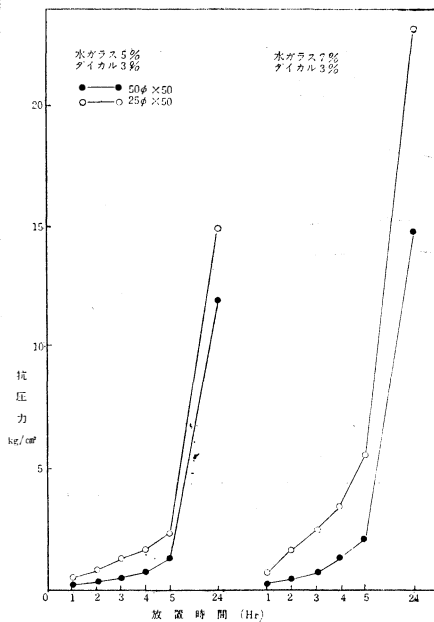


図-15 試験片の寸法差による強度の変化

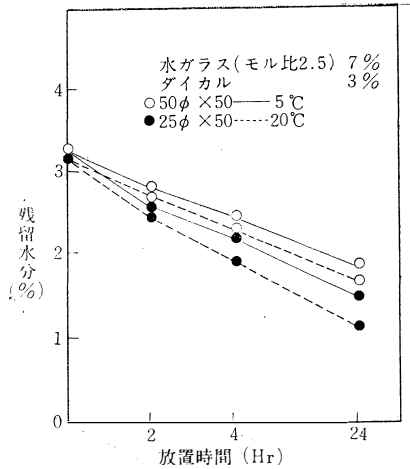


図-16 保持温度と残留水分の関係

モル比2.5と3.0の50%ずつ配合のものはモル比2.75程度と考えられるので、水ガラスのモル比が高くなる程可使用時間は短くなっている。

崩壊性を調べるため残留強度を測定した結果を図-14に示す。200°C付近で抗压力は高くなり、温度の上昇と共に低下し、自硬性では800°C付近で最低を示すが1200°C付近になると焼付によって再び抗压力が上昇している。水ガラスのモル比の高い方がまたダイカク、ペントナイト等添加物の多い方が抗压力は低下している。G.S添加のものも、ほぼ崩壊性良く、特に200°C付近での崩壊性は良好となっている。全般的に自硬性は残留強度が低くなっており、崩壊性は良好である。

50φ×50Lと25φ×50Lの試験片を作成して、放置時間に対する抗压力を測定してみると、同じ配合、同じ条件下でも放置時間と共に抗压力に大きな差が生じ、体積に対する表面比の大きな25φ×50Lの方が抗压力は高くなっている。この結果を図-15に、また残留水分について測定の結果を図-16に示した。

#### 4. 考 察

##### 4.1. 放置時間と強度の関係

##### <4.1. A>水ガラスのモル比2.5の場合

水ガラスの添加量、ダイカク添加量共増加するにつれ硬化反応生成物が増加するため抗压力は上昇しているが、図-1でみるように、水ガラス量5%、ダイカク量5%の配合のものは24時間での抗压力がダイカク3,4%配合のものより低くなっている。これは、5時間後硬化反応と共に脱水が起り、20時間では水ガラス量に対するダイカク添加量が多いため未反応水ガラ



スが少く、水ガラスの粘結力による接着強さが小さいため、抗圧力がダイカル3, 4%配合のものより低下していると考えられる。水ガラスのモル比2.5の場合には硬化が非常に遅いため、離型に必要な抗圧力1~2 kg/cm<sup>2</sup>を得るのに4~5時間も必要となっている。そのため、低温時での使用の場合は一時的にでも加熱によって硬化を速進させるとか、あるいは硬化促進剤（ベントナイト、グリオキザール等）の添加等が必要である。24時間では15 kg/cm<sup>2</sup>と特に高い値を示している。

#### <4.1.B.> 水ガラスのモル比3.0の場合

図-2,3に示すように、水ガラス5%添加では2時間以後ダイカル添加量が多い程抗圧力は低下している。同様に水ガラス6, 7%, 添加にダイカル量5%配合のものも、ダイカル量3, 4%配合のものより抗圧力が低下している。これは、高モル比の水ガラス程ゲル化を起こし易く、脱水縮合反応によって水分の蒸発も著しくなるため硬化反応は速くなる。しかし水ガラスのモル比3.0の場合、3分間の混練中にゲル化が進むために立上り強度は高くなるがその後の抗圧力はほとんど上昇せず、モル比2.5と比較して24時間の場合非常に低い値を示した。又水ガラス添加量少なく、ダイカル添加量多い程混練中におけるゲル化が激しいためダイカル添加量5%配合のものがダイカル添加量3, 4%配合のものより抗圧力が低くなっていると考えられる。このことは、添加水ガラス全部がゲル化し、その縮合反応が進んで無水珪酸に近づくと水ガラスの粘結性は失われ、その強さが逆に低下することは、ガス型において炭酸ガスを過剰に通気すると強さが逆に低下する。<sup>2)</sup>このことは放置時間と共に抗圧力が上昇するためには未反応水ガラスの存在が必要なわけである。水ガラスモル比3.0では立上り強度が高いため30分で離型に十分な抗圧力が得られるが、24時間後の最終強度が低いため鑄込みに必要な抗圧力8 kg/cm<sup>2</sup>程度を必要とする場合水ガラス7%にダイカル量3, 4%配合のものは良いが他は強度面、ポロツキ性等からみて不適當である。

#### <4.1.C> 水ガラスのモル比2.5とモル比3.0を混合した場合

水ガラスのモル比が高くなる程硬化速度は速くなり、硬化反応生成物等の増加によって抗圧力は高くなることは先に述べたが、水ガラスのモル比2.5と3.0を50%ずつ混合した水ガラス全体のモル比は2.75程度と考えられ、モル比3.0のように混練中にゲル化を起こすこともなく、ほぼ1~2時間で離型可能であり

最終強度も水ガラス5%配合で8~10 kg/cm<sup>2</sup>、水ガラス量6, 7%配合で12~18 kg/cm<sup>2</sup>と抗圧力も十分であり低温時では最も実用的なものとなっている。

#### <4.1.D> 室温を変えた場合の水ガラスモル比2.5の強度

水ガラスのモル比2.5の場合硬化速度が遅いため温度18~23°C湿度60~65%での強度を調べた。図-5に示すように硬化は非常に速く、水ガラス7%, ダイカル5%配合では、放置後3時間(8.2 kg/cm<sup>2</sup>)で鑄込み可能である。24時間放置ではダイカル量の多い方が抗圧力低下しているのは、水ガラスとダイカルによる反応生成物の接着よりも5時間後では未反応水ガラスがダイカル量の少い程多く存在するため脱水と共に水ガラスの粘結力による硬化作用の方が優先しているためと考えられる。24時間での抗圧力も水ガラス7%, ダイカル3%配合で28.5 kg/cm<sup>2</sup>、強度では最も高くなっている。実際的には強度面、経済性、鑄型の耐火度からみれば水ガラス5%, ダイカル3%配合のものは、高温時において十分実用的である。

#### 4.2 硬化促進剤としてのグリオキザール、ベントナイトの影響

SUプロセス等に使用されているグリオキザールは水ガラスと反応することによって水ガラス中のNa<sub>2</sub>Oを消費して、モル比を高め、発熱を伴うため水ガラスとダイカルの硬化反応を促進する。グリオキザール

(G.S)は  $\begin{array}{c} \text{CHO} \\ | \\ \text{(G.S)} \\ | \\ \text{CHO} \end{array}$  なる化学式をもち次のように水ガラスと反応する。<sup>2)</sup>

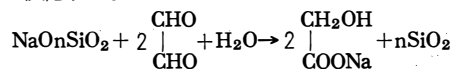


図-9に示されるようにG.Sを少量添加しても抗圧力の上昇には著しいものがある。しかし水ガラス量7%, ダイカル量3%配合にG.S1.05%および1.40%添加の24時間後の残留水分は2.81%, 3.05%と非常に高くなっている。また図-11に示すように、G.S添加量が増す程水分の吸湿力も大きくなっている。これは水ガラスとG.Sの反応によってシリカゲルが生成されるためと考えられる。これらのことからG.S添加は0.35%程度にしておく必要がある。ベントナイトによる影響では、図-10に示すように初期の抗圧力は上昇するが、42時間放置では低下している。

#### 4.3 通気度

鑄込みの際、鑄型中のガスや蒸気の放出が不完全であれば、吹かれ、ピンホール等の欠陥を生ずることからも通気性は十分でなければならぬ。表-6に示す

ように湿態通気度は400~500の間であり、生型では良くて25程度、乾燥型でも生型の1.5~4倍程度であるから非常に良好である。本実験では粗い珪砂5号を使用したためと考えられる。実際には差し込み等の欠陥を防ぐため珪砂6号、7号等の細かい砂が混合して使用されているため通気度はより悪くなるはずである。この試験法は空気の通気量を時間で測定するわけであるが、空気は他のCO<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>等のガスに比べて通気の悪いものであるから実際鑄型に適用して間違いない。しかし鑄込んだ時は、鑄型中の水分の膨脹やガスの膨脹等によって、実際には、非常に悪くなると考えられる。その他にも塗型をすれば一層悪くなると考えねばならない。

#### 4.4 表面安定度

表面安定度 (SSI) すなわち砂のボロツキ性のことであるが、SSIが悪いと鑄込みに際し、すくわれ、しぼられ、洗われ等鑄物に色々な欠陥を生ずる。実験での代表的なものを図-12に示す。水ガラス添加量の少ない程、ダイカル添加量が多い程悪くなっている。またモル比高くなる程悪くなり、特に水ガラスのモル比3.0では水ガラス量5%のものと、ダイカル量5%のものは非常に悪くなっている。

一般にSSIは90%以上必要とされているが、モル比2.5の水ガラスを使用したものは非常に良好であった。モル比2.5とモル比3.0の水ガラスを混合したものもほぼ良好であり、グリオキザール添加のものは一層、SSIを良くするようであるが、ペントナイト添加は悪くなっている。グリオキザール添加では良くなるのは、強度が大きいことと、水分量が多いためと考えられる。

#### 4.5 可使時間

図-13に示すようにモル比2.5の水ガラスでは120分、水ガラスのモル比2.5と3.0を混合したものでは70分、水ガラスのモル比3.0では20分、水ガラスモル比2.5にグリオキザールを0.7%添加では80分の可使時間があつた。モル比2.5では一致するのに、モル比3.0では著者の実験では非常に短いのは、岡林氏<sup>3)</sup>らの混練時間(1分間、著者3分間)、混練量(50kg、著者4kg)であるから、水ガラスのモル比3.0では、ゲル化が早いいため差が生じてきたと考えられる。いずれにしても高モル比の水ガラス程可使時間は短くなるわけである。また温度によっても当然影響がでてくるわけで、温度が高くなれば可使時間も短くなるから、冬期間には高モル比の水ガラス、夏期間には低モル比の水ガラスを使用すればよ

い。その他水ガラス量、ダイカル量、硬化促進剤(グリオキザール、ペントナイト等)によっても違ってくるから、必要な可使時間に合わせて選択、配合すればよい。しかし、水ガラス-ダイカル系自硬性鑄型では、造型して数時間放置した鑄型の上に新しく混練した砂をつき固めても、うまく接着するため可使時間は短かくても、次々に新しく混練してゆけば、何ら支障がないことから、ある程度の可使時間があれば、あまり問題にする必要はないと考えられる。

#### 4.6 残留強度

ガス型は一般に、水ガラス-ダイカル系自硬性鑄型に比べ崩壊性が悪いと言われているが、岡見氏<sup>4)</sup>はガス型中には未反応の水ガラスが35%程度残留しており、これが崩壊性の悪い原因であろうと述べている。このことから我々の実験で、ダイカルを多く添加した方が残留抗圧力が低くなっているのは、水ガラスとダイカルの硬化反応により、ダイカル添加量の多い方が残留している未反応水ガラスは少ないわけであり、そのため崩壊性は良くなると考えられる。また、ダイカル添加量の多い方が850°C付近におけるダイカル中の2CaO・SiO<sub>2</sub>の結晶形によるα'→γ変態、すなわちα'→γへの転移は冷却に際し、比重3.31のα'から比重2.96のγに変化するため約12%の急激な容積膨脹をする。この粉塵化もダイカル量が多い程大きくなるわけであるから、800°C付近においても抗圧力は低下すると考えられる。水ガラス系自硬性鑄型では高温域での溶融した水ガラスが、砂粒子を溶融侵食するために生ずる焼着によつての砂落ちの悪さあるいはそれによる鑄肌の不良が問題となっている。この焼着による崩壊性の悪さを改善するために色々な崩壊剤が研究されているが、まだ適当な崩壊剤がみつからないのが現状である。しかし低温域においてはピッチ粉、コークス、木粉、パルプ廃液、糖蜜等が効果があるとされている。

#### 4.7 試験片形状の違いによる強度

水ガラス-ダイカル系自硬性鑄型の硬化については、外部からの因子(温度、湿度、大気中のCO<sub>2</sub>等)に影響を受け易いことや、硬化機構の複雑さのためまだ不明な点も多い。硬化は①水ガラス溶液とダイカル反応②ダイカルの水和反応③鑄型中の水分の蒸発④大気中のCO<sub>2</sub>ガスと水ガラス溶液との反応、等によつて起こると考えられる。そこで水ガラス量7%、ダイカル量3%と同じ配合で50φ×50と25φ×50の試験片を作成して抗圧力を測定した結果、図-15に示すように1時間で0.4kg/cm<sup>2</sup>、5時間で3.4kg/cm<sup>2</sup>、

24時間で $8.3 \text{ kg/cm}^2$ と放置時間と共に抗圧力に差が生じ、 $25\phi \times 50$ の方が大きくなっている。これは同じ配合であるから①②については同じ条件であるため③④の影響によると考えられる。

また残留水分も放置時間につれ水分に差が生じ、温度が高くなれば一層差が大きくなっている。その他水ガラス添加量が多い程、抗圧力の差も大きくなることなどから③による鑄型中の水分の蒸発による水ガラス粘度の上昇に伴う接着強さが非常に大きく鑄型の強度に影響していると考えられる。

## 5. 結 言

これまでの実験結果をまとめてみると次のようになる。

(1) 低温時 ( $5 \sim 10^\circ\text{C}$ ) においては、硬化速度が遅いので高モル比の水ガラスの使用が良好である。水ガラスのモル比2.5とモル比3.0を50%ずつ混合して使用したものが、硬化速度、最終強度の面から最も良かった。そのうちでも水ガラス6~7%、ダイカル3~5%添加のものは24時間放置で抗圧力 $12 \sim 18.2 \text{ kg/cm}^2$ を得ているが、崩壊性、経済性、表面安定性等を考えれば、水ガラス6%、ダイカル3%配合のものが良い。水ガラスのモル比3.0の場合では、ダイカル4%に水ガラス7%添加のものが3時間で $5 \text{ kg/cm}^2$ 、24時間で $8 \text{ kg/cm}^2$ と抗圧力は最も高く良好である。

(2) 高温時 ( $18 \sim 23^\circ\text{C}$ ) では水ガラスモル比2.5が良い。最終強度を考えれば水ガラス7%添加のものは $23.6 \sim 28.4 \text{ kg/cm}^2$  (24時間) の抗圧力があり申し分ないが、経済性、崩壊性等を考えれば水ガラス5%、ダイカル3%配合でも十分である。

(3) 気温の変化に対して、あるいは可使時間の調節には、高モル比と低モル比の水ガラスを適当に混合して使用すれば効果がある。

(4) 低温時での硬化促進剤としてベントナイト、グリオキザールの添加は有効である。特にグリオキザールの添加による抗圧力上昇は著しいが、残留水分、吸湿水分等を考えて添加量を0.35%程度で止めておく方が良い。

(5) 通気度は湿態で400~500と良好である。

(6) 表面安定度は水ガラスのモル比が高くなる程悪くなり、水ガラスのモル比3.0でダイカル5%のものと、水ガラス5%のものは悪く、他は大体良好であった。

(7) 可使時間は温度 $8^\circ\text{C}$ で水ガラス7%、ダイカル3%配合のものでは、水ガラスのモル比2.5で120

分、水ガラスのモル比2.5とモル比3.0を混合したもので70分、水ガラスのモル比3.0で20分、水ガラスのモル比2.5にグリオキザール0.7%添加のもので80分であった。水ガラスのモル比が高くなる程、可使時間は短くなっている。

(8) 残留強度はガス型に比べ良好であった。水ガラスのモル比が高くなる程、ダイカル添加量が多い程、崩壊性は良くなっている。

(9) 鑄型中の水分の脱水による強度の上昇には大きなものがあり、造型後、1時間から水分の脱水による水ガラス粘度の接着力による抗圧力の上昇がみられる。

## 参 考 文 献

- 1) 森田：近代鑄型の作り方。新日本鑄造協会
- 2) 渡辺、浅羽、山下、鞆飼：鑄物 39 (1967) 9,666
- 3) 岡林、浜田、中林、大橋：鑄物 39 (1967) 9,660
- 4) 岡見：鑄物 39 (1967) 9,774



# 回転軸の危険速度の問題についての考察

長元 亀久男

## One Consideration on a Critical Speed of Rotating Shaft.

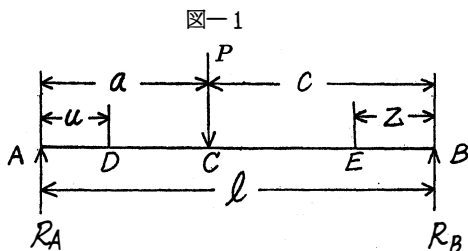
kikuo MAGAMOTO

One calculating method for a critical speed of rotating shaft is described here.

いま  $P_1 P_2 \dots$  (kg) を軸各部に作用する荷重として、この荷重による軸のたわみを  $y_1 y_2 \dots$  (cm) とする。 $g$  を重力の加速度 (cm/sec<sup>2</sup>) とし、 $N_c$  を軸の毎分の危険回転数とすれば、 $N_c$  はつぎのように求められている。(1)

$$N_c = \frac{30}{\pi} \sqrt{\frac{g \sum_{i=1}^n P_i y_i}{\sum_{i=1}^n P_i y_i^2}} \dots\dots\dots(1)$$

ここで、たわみ  $y$  を求めるには拙著理論を応用すればつぎのように計算することができる。(2)



水平におかれた、はりABがA点、B点にて支えられ、任意の点Cにて荷重Pをもつ場合、任意の点Dのたわみ  $y_u$ 、任意の点Eのたわみ  $y_z$  とすれば図-1を照参してつぎのように求め得られる。

$$E I y_u = \frac{Pc}{6l} \{ a(l+c)u - u^3 \} \dots\dots\dots(2)$$

$$E I y_z = \frac{Pa}{6l} \{ c(l+a) - z^3 \} \dots\dots\dots(3)$$

但し、Eはヤング係数、Iは断面の2次モーメントとする。 $R_A, R_B$  を支点A、B、における反力とすれば

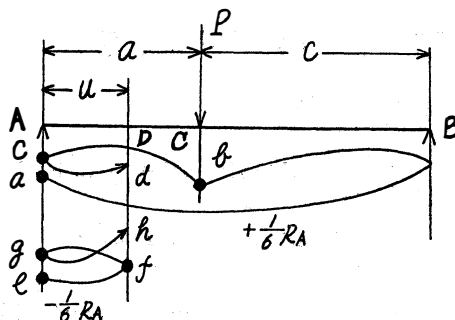
$$\frac{Pc}{l} = R_A \quad \frac{Pa}{l} = R_B \quad \dots\dots\dots(4)$$

しからば、(2)(3)はつぎのように書くことができる。

$$E I y_u = \frac{R_A}{6} (l+c) au - \frac{R_A}{6} u^3 \dots\dots\dots(5)$$

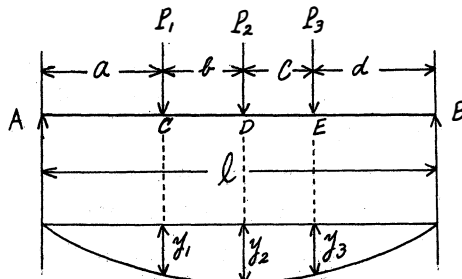
$$E I y_z = \frac{R_B}{6} (l+a) cz - \frac{R_B}{6} z^3 \dots\dots\dots(6)$$

図-2



(5)式の構成について考えてみるに、図-2において  $+1/6 \cdot R_A$  に  $a$  から出発して、 $ab$  の長さ、 $bc$  の長さ、それに、 $cd$  の長さを、かけたものから  $-1/6 \cdot R_A$  に、 $e$  から出発して、 $ef, fg, gb$  の長さを、かけたものを加えたものである。(6)式はこたを裏返したものである。任意点のたわみは、このような構成特性

図-3



をもっているのである。

荷重がどのようにかかっているとしても、たわみを求める場合には、この構成特性を利用すれば便利である。以下このことについて述べることにする。

いま図-3のように、はりABがC, D, E, 点にそれぞれ  $P_1, P_2, P_3$ , の荷重をもつとき、これらの荷重によるC, D, E 点のたわみを  $y_1, y_2, y_3$  とすれば、いま述べた、たわみ構成特性を利用すれば、つぎのように記述することができる。

荷重  $P_1, P_2, P_3$  によるA点における反力を  $R_{A1}, R_{A2}, R_{A3}$ , B における反力を  $R_{B1}, R_{B2}, R_{B3}$  とする。

$$\begin{aligned} EI y_1 = & \frac{R_{A1}}{6} (l+d+c+b)a^2 - \frac{R_{A1}}{6} a^3 \\ & + \frac{R_{A2}}{6} (l+d+c)(b+a)a - \frac{R_{A2}}{6} a^3 \\ & + \frac{R_{A3}}{6} (l+d)(c+b+a)a - \frac{R_{A3}}{6} a^3 \\ & \dots\dots\dots(7) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} EI y_2 = & \frac{R_{B1}}{6} (l+a)(b+c+d)(d+c) \\ & - \frac{R_{B1}}{6} (d+c)^3 \\ & + \frac{R_{A2}}{6} (l+d+c)(b+a)^2 - \frac{R_{B2}}{6} (d+c)^3 \\ & + \frac{R_{A3}}{6} (l+d)(c+b+a)(a+b) \\ & - \frac{R_{A3}}{6} (a+b)^3 \dots\dots\dots(8) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} EI y_3 = & \frac{R_{B1}}{6} (l+a)(b+c+d)d - \frac{R_{B1}}{6} d^3 \\ & + \frac{R_{B2}}{6} (l+a+b)(c+d)d - \frac{R_{B2}}{6} d^3 \\ & + \frac{R_{A3}}{6} (l+d)(c+b+a)^2 - \frac{R_{A3}}{6} (a+b+c)^3 \\ & \dots\dots\dots(9) \end{aligned}$$

(7)(8)(9)式から  $y_1, y_2, y_3$  が求め得られる。

いま、はりABを回転軸ABに置き換えれば、(7)(8)(9)の結果を用いて、(1)により回転軸ABの危険速度を求めることができる。

$$\begin{aligned} \sum P_i y_i &= P_1 y_1 + P_2 y_2 + P_3 y_3 \\ \sum P_i y_i^2 &= P_1 y_1^2 + P_2 y_2^2 + P_3 y_3^2 \end{aligned}$$

計算機の発達した今日、このようにすれば図式によらなくとも容易に回転軸の危険速度を求めることがで

きる。

参 照 文 献

- (1) 谷口修, 機械力学Ⅰ P155 (昭37)
- (2) 長元亀久男, はりにおけるたわみ, 傾斜の数学的構造論  
機械学会論文集 5-22-1 (昭15-2)

# An Investigation of Air-leakage between Contact Surfaces

By Tsuneji KAZAMAKI

In this paper, the mechanism of air-leakage between contact surfaces was studied. The mechanical properties of modeled surface irregularities in a shape of truncated cones were assumed to be ideally plastic or elastic.

The results obtained can be summarized that the theoretical values of equivalent gap between contact surfaces agree with those obtained from experiments within an error of about 7%.

## 1. Introduction

Fluid leakage between contact surfaces is a phenomenon resulting from the interaction of the microgeometric forms of surface irregularities of the contact surfaces and their elastoplastic deformations and the fluid pressure distribution between them.

In the past some studies on the contact surfaces including surface roughness and the deformation of contact surfaces in relation to leakage were published<sup>(1) (2)</sup>.

In this paper, we assumed the microscopic truncated cones for the surface irregularities and considered two cases in which the mechanical property of the microscopic irregularities was assumed to be ideally elastic or plastic.

Theoretical expressions for the equivalent gap between contact surfaces with respect to fluid leakage were derived and verified with the experimental results.

## 2. Nomenclature

$H$ : height of various surface irregularities  
 $H_{\max}$ : maximum height of various surface irregularities  
 $h_c$ : central height of surface irregularities  
 $H_e$ : equivalent gap between contact surfaces (without applied load)  
 $H_{ep}$ : ditto (with applied load)  
 $\Delta H$ : displacement of surface irregularities due to applied load  
 $Z_0 = H_{\max} - \Delta H$   
 $s_0$ : upper area of various truncated cones  
 $s_a$ : bottom area of various truncated cones  
 $s = s_a/s_0$

$s_z$ : sectional area at different positions of various truncated cones  
 $S_a$ : total bottom area for various truncated cones  
 $S_n$ : nominal area of contact surface  
 $2r$ : conical angle of various truncated cones  
 $\xi_{e1}, \xi_{p1}$ : displacement due to elastic and plastic deformations for various truncated cones  
 $P_m$ : applied load on any truncated cone  
 $P_c$ : total applied load on nominal area  
 $M$ : total number of various truncated cones  
 $N$ : number of various truncated cones in contact due to applied load  
 $V$ : total volume of various truncated cones  
 $f_{(H)}$ : distribution function for surface roughness irregularities  
 $\alpha$ : parameter of  $f_{(H)}$   
 $\beta = Z_0/\alpha$   
 $\varphi_{(\beta)}, \Phi_{(\beta)}, \Psi_{(\beta)}$ : functions for  $\beta$   
 $E$ : Young's modulus of specimens  
 $\sigma_s$ : yield point of specimens  
 $h$ : function of conical angle of various truncated cones  
 $q$ : air flow rate per unit width at contact surface  
 $Q$ : total flow rate of air-leakage  
 $Q_i$ : total flow rate of air-leakage converted into a state of outlet air pressure  
 $G$ : total weight of air-leakage  
 $p_a$ : inlet air pressure; absolute pressure  
 $p_a^*$ : ditto; gauge pressure  
 $p_i$ : outlet air pressure; absolute pressure  
 $\Delta p = p_a - p_i$   
 $r$ : radius of any point on contact surface  
 $r_o$ : outer radius of contact surfaces  
 $r_i$ : inner radius of contact surfaces  
 $r_{oi} = r_o/r_i$   
 $\mu$ : absolute viscosity of air  
 $v$ : specific volume of air at any position on contact surfaces

$v_i$  : specific volume of outlet air

### 3. Equivalent gap between contact surfaces; $H_{ep}$

Assuming that the profile of surface irregularities is given as shown in Fig. 1, the equivalent gap between contact surfaces may be defined in the case of no load being applied as follows.

$$H_e = H_{\max} - h_c \dots\dots\dots(1)$$

Hence, the gap when a body having this surface roughness is pressed against a rigid body having an ideal smooth surface is given as follows:

$$H_{ep} = H_e - \Delta H = Z_0 - h_c \dots\dots\dots(2)$$

Where the values of  $H_{ep}$  may be related to the geometrical forms of the surface irregularities, their elastoplastic properties and the applied load. In deriving the theoretical expressions we assumed the mechanical property of the surface irregularities to be ideally elastic or plastic.

Furthermore, we make assumptions as follows:

(1) The irregularities have a form of geometrically similar truncated cone.

(2) The irregularities have their respective cone bases in the supposed base plane.

#### 3.1 The case in which the truncated cones are assumed to be ideally elastic

Let the truncated cone be as shown in Fig. 2, then  $s_z$  is given as follows:

$$s_z = \pi \tan^2 \gamma \left( \frac{H}{\sqrt{s}-1} + z \right)^2$$

It follows that the displacement  $d\xi_{ei}$  of a small portion  $dz$  of a truncated cone subjected to load  $P_m$  becomes

$$d\xi_{ei} = \frac{P_m}{E} \frac{dz}{\pi \tan^2 \gamma \left( \frac{H}{\sqrt{s}-1} + z \right)^2}$$

Then

$$\begin{aligned} \xi_{ei} &= \int_0^H \frac{P_m}{E} \frac{dz}{\pi \tan^2 \gamma \left( \frac{H}{\sqrt{s}-1} + z \right)^2} \\ &= \frac{P_m}{\pi E \tan^2 \gamma} \frac{(\sqrt{s}-1)^2}{\sqrt{s} H} \dots\dots\dots(3) \end{aligned}$$

Since, in this case, the surface irregularities are pressed against a rigid surface, the irregularities subjected to actual contact must be at the height  $Z_0$  from the base plane.

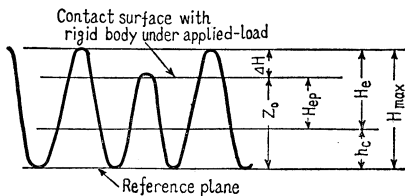


Fig. 1 Profile of surface irregularities

Therefore

$$H - \xi_{ei, pi} = Z_0 \dots\dots\dots(4)$$

Thus, Eq. (3) becomes

$$P_m = \pi E \tan^2 \gamma \frac{\sqrt{s} H}{(\sqrt{s}-1)^2} (H - Z_0) \dots\dots\dots(5)$$

Here, Krasavin<sup>(3)</sup> obtained the following experimental expression for the distribution function of surface roughness  $H$ :

$$f_{(H)} = CH^2 \exp(-H^2/\alpha^2) \dots\dots\dots(6)$$

If we apply this relation to Eq. (5), the total applied load is obtained as follows:

$$P_c = N \int_{Z_0}^{\infty} P_m f_{(H)} dH \dots\dots\dots(7)$$

Substituting Eq. (5) in Eq. (7) gives

$$\begin{aligned} P_c &= \frac{\pi E \tan^2 \gamma \sqrt{s}}{(\sqrt{s}-1)^2} NC \int_{Z_0}^{\infty} (H - Z_0) H^3 e^{-H^2/\alpha^2} dH \\ &= \frac{\pi E \tan^2 \gamma \sqrt{s}}{(\sqrt{s}-1)^2} NC \left[ \int_{Z_0}^{\infty} H^4 e^{-H^2/\alpha^2} dH \right. \\ &\quad \left. - Z_0 \int_{Z_0}^{\infty} H^3 e^{-H^2/\alpha^2} dH \right] \\ &= \pi E \tan^2 \gamma \frac{\sqrt{s}}{(\sqrt{s}-1)^2} NC \left[ \frac{3}{8} \sqrt{\pi} \alpha^5 \right. \\ &\quad \left. + \frac{\alpha^5}{2} e^{-Z_0^2/\alpha^2} \frac{Z_0^3}{\alpha^3} + \frac{\alpha^5}{2} \frac{3}{2} e^{-Z_0^2/\alpha^2} \frac{Z_0}{\alpha} \right. \\ &\quad \left. - \frac{3}{4} \alpha^5 \int_0^{Z_0/\alpha} e^{-\lambda^2} d\lambda \right. \\ &\quad \left. - Z_0 \left\{ \frac{\alpha^4}{2} e^{-Z_0^2/\alpha^2} \left( \frac{Z_0^2}{\alpha^2} + 1 \right) \right\} \right] \\ &= \pi E \tan^2 \gamma \frac{\sqrt{s}}{(\sqrt{s}-1)^2} \frac{3}{8} \sqrt{\pi} NC \alpha^5 \\ &\quad \times \left[ 1 + \frac{2}{3\sqrt{\pi}} \beta e^{-\beta^2} - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\beta e^{-\lambda^2} d\lambda \right] \dots\dots(8) \end{aligned}$$

Here, the distribution of surface roughness signifies a probability distribution ranging from zero to infinity, and the distribution function  $f_{(H)}$  must satisfy the following relation:

$$\int_0^{\infty} f_{(H)} dH = 1$$

If we apply this relation to Eq. (6), the coefficient  $C$  is determined as follows:

$$\left. \begin{aligned} C \int_0^{\infty} H^2 e^{-H^2/\alpha^2} dH &= C \frac{\sqrt{\pi}}{4} \alpha^3 = 1 \\ C &= 4/(\sqrt{\pi} \alpha^3) \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots(9)$$

Also, from Fig. 2,  $s_a$  is given as follows:

$$s_a = \pi \tan^2 \gamma H^2 s / (\sqrt{s}-1)^2$$

Then

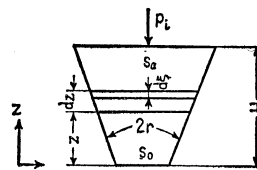


Fig. 2 A truncated model of surface irregular part



$$S_a = \int_0^\infty s_a f_{(H)} dH$$

$$= \pi \tan^2 \gamma (3/2) \alpha^2 s / (\sqrt{s} - 1)^2 \dots \dots \dots (10)$$

Here, from the assumption (2) the total number  $M$  of the irregularities becomes

$$M = S_n / S_a = \frac{S_n}{\pi \tan^2 \gamma} \frac{2}{3} \frac{1}{\alpha^2} \frac{(\sqrt{s} - 1)^2}{s} \dots \dots \dots (11)$$

Then, the number  $N$  of the irregularities may be calculated as

$$N = \int_{z_0}^\infty M f_{(H)} dH$$

$$= M \left[ 1 + \frac{2}{\sqrt{\pi}} \beta e^{-\beta^2} - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\beta e^{-\lambda^2} d\lambda \right]$$

Here, we replace the terms of the brackets by dimensionless quantities  $\varphi_{(\beta)}$  as follows:

$$N = M \varphi_{(\beta)}$$

$$\varphi_{(\beta)} = 1 + \frac{2}{\sqrt{\pi}} \beta e^{-\beta^2} - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\beta e^{-\lambda^2} d\lambda$$

For varying values of  $\beta$  we have calculated  $\varphi_{(\beta)}$ , and the values of this function for  $\beta = 0.1 \sim 2.0$  are listed in Table 1.

Therefore, the number  $N$  will be expressed as

$\beta$	$\varphi_{(\beta)}$	$1.117e^{-0.72\beta^2}$
0.1	0.9992	1.1089
0.2	0.9941	1.0850
0.3	0.9807	1.0468
0.4	0.9562	0.9954
0.5	0.9189	0.9330
0.6	0.8685	0.8619
0.7	0.8060	0.7849
0.8	0.7338	0.7046
0.9	0.6549	0.6234
1.0	0.5724	0.5437
1.1	0.4899	0.4674
1.2	0.4105	0.3960
1.3	0.3367	0.3308
1.4	0.2703	0.2723
1.5	0.2123	0.2208
1.6	0.1631	0.1764
1.7	0.1226	0.1385
1.8	0.0902	0.1083
1.9	0.0651	0.0830
2.0	0.0460	0.0626

$0.4 \leq \beta \leq 1.5$  error  $\leq 5.5\%$

$\beta$	$\Phi_{(\beta)}$	$0.771e^{-0.958\beta^2}$
0.1	0.9247	0.7636
0.2	0.8496	0.7420
0.3	0.7745	0.7073
0.4	0.6998	0.6614
0.5	0.6259	0.6067
0.6	0.5536	0.5460
0.7	0.4835	0.4821
0.8	0.4165	0.4176
0.9	0.3537	0.3548
1.0	0.2956	0.2957
1.1	0.2431	0.2418
1.2	0.1966	0.1940
1.3	0.1562	0.1527
1.4	0.1219	0.1178
1.5	0.0933	0.0893
1.6	0.0701	0.0663
1.7	0.0517	0.0483
1.8	0.0373	0.0345
1.9	0.0265	0.0242
2.0	0.0184	0.0167

$0.4 \leq \beta \leq 1.6$  error  $\leq 6\%$

follows:

$$N = M (1.117 e^{-0.72\beta^2})$$

$$= \frac{0.7446}{\pi} \frac{S_n}{\tan^2 \gamma} \frac{(\sqrt{s} - 1)^2}{s} \frac{e^{-0.72\beta^2}}{\alpha^2} \dots \dots \dots (12)$$

Introducing Eqs. (9) and (12) into Eq. (8), the total applied load will be described as follows:

$$P_c = 1.117 \frac{S_n}{\sqrt{s}} E e^{-0.72\beta^2} \left[ 1 + \frac{2}{3\sqrt{\pi}} \beta e^{-\beta^2} - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\beta e^{-\lambda^2} d\lambda \right]$$

In the same manner as above we put

$$\Phi_{(\beta)} = 1 + \frac{2}{3\sqrt{\pi}} \beta e^{-\beta^2} - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\beta e^{-\lambda^2} d\lambda$$

For varying values of  $\beta$  we have calculated  $\Phi_{(\beta)}$ , and the values of this function for  $\beta = 0.1 \sim 2.0$  are listed in Table 2.

Therefore

$$P_c = 1.117 \frac{S_n}{\sqrt{s}} E e^{-0.72\beta^2} (0.771 e^{-0.958\beta^2})$$

$$= 0.861 \frac{S_n}{\sqrt{s}} E e^{-1.678\beta^2} \dots \dots \dots (13)$$

Then the height from the base plane will be described by

$$Z_0 = \alpha \sqrt{\frac{1}{1.678} \ln \left\{ \frac{0.861}{\sqrt{s}} \frac{S_n}{P_c} E \right\}} \dots \dots \dots (14)$$

The unknown term  $\alpha$  in Eq. (14) may be obtained from the following expression for the total volume  $V$  of the truncated cones.

$$V = M \int_0^\infty \left[ \frac{\pi}{3} \left\{ \left( \frac{H}{\sqrt{s} - 1} + H \right)^3 \tan^2 \gamma - \left( \frac{H}{\sqrt{s} - 1} \right)^3 \tan^2 \gamma \right\} f_{(H)} dH \right]$$

$$= \frac{8}{9\sqrt{\pi}} \frac{(s + \sqrt{s} + 1)}{s} S_n \alpha \dots \dots \dots (15)$$

We now introduce the idea of "mean plane" for the central height  $h_c$ , which is the plane such that the volume of the truncated cones above it is equal to the volume of empty space below it:

$$V = S_n h_c$$

Then

$$\alpha = \frac{9\sqrt{\pi}}{8} \frac{s}{(s + \sqrt{s} + 1)} h_c = \frac{9\sqrt{\pi}}{8} h_c \zeta \dots \dots \dots (16)$$

where  $\zeta = 1 / \{ 1 + (1/\sqrt{s}) + (1/s) \} \dots \dots \dots (17)$

Therefore, the equivalent gap  $H_{ep}$  is given by the following expression.

$$H_{ep} = Z_0 - h_c = \left[ 1.539 \zeta \sqrt{\ln \left\{ \frac{0.861}{\sqrt{s}} \frac{S_n}{P_c} E \right\}} - 1 \right] h_c \dots \dots \dots (18)$$

The characteristic curves represented by Eq. (18) are shown in Fig. 3.

### 3.2 The case in which the truncated cones are assumed to be ideally plastic

The amount of plastic deformation of a truncated cone caused by the applied load is given by

Marochkin<sup>(4)</sup> as

$$\xi_{pl} = \sqrt{\frac{P_m}{\pi k \sigma_s}} \frac{1}{\tan \gamma} \dots \dots \dots (19)$$

where  $k$  is a function of the angle  $\gamma$ .

Introducing Eq. (19) into Eq. (4),  $P_m$  is given as follows:

$$P_m = \pi k \sigma_s \tan^2 \gamma (H - Z_0)^2 \dots \dots \dots (20)$$

By a similar procedure to the above section, the total applied load is obtained as follows:

$$P_c = N \int_{Z_0}^{\infty} P_m f(H) dH$$

$$= 1.117 \frac{(\sqrt{s}-1)^2}{s} S_n k \sigma_s e^{-0.72\beta^2} \left[ 1 + \frac{2}{3}\beta^2 - \frac{2}{3\sqrt{\pi}} \beta e^{-\beta^2} - \left(1 + \frac{2}{3}\beta^2\right) \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\beta e^{-\lambda^2} d\lambda \right]$$

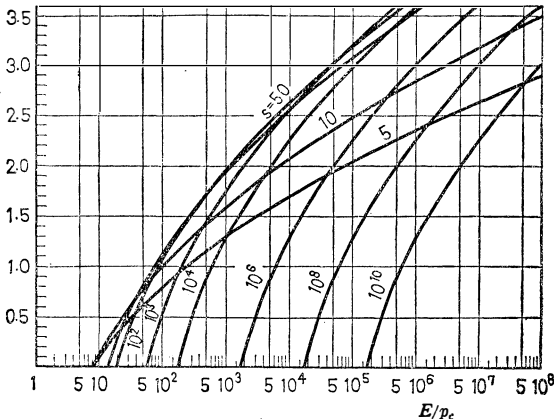
Here, we replace the terms of the brackets by dimensionless quantities  $\Psi_{(\beta)}$  as follows:

$$\Psi_{(\beta)} = 1 + \frac{2}{3}\beta^2 - \frac{2}{3\sqrt{\pi}} \beta e^{-\beta^2} - \left(1 + \frac{2}{3}\beta^2\right) \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\beta e^{-\lambda^2} d\lambda$$

Table 3

$\beta$	$\Psi_{(\beta)}$	$0.516e^{-1.365\beta^2}$
0.1	0.8562	0.5090
0.2	0.7257	0.4886
0.3	0.6085	0.4563
0.4	0.5044	0.4147
0.5	0.4130	0.3668
0.6	0.3338	0.3156
0.7	0.2661	0.2643
0.8	0.2093	0.2154
0.9	0.1621	0.1707
1.0	0.1238	0.1317
1.1	0.0930	0.0989
1.2	0.0688	0.0722
1.3	0.0501	0.0513
1.4	0.0358	0.0355
1.5	0.0253	0.0240
1.6	0.0175	0.0156
1.7	0.0120	0.0098
1.8	0.0080	0.0062
1.9	0.0052	0.0037
2.0	0.0034	0.0022

$0.6 \leq \beta \leq 1.6$  error  $\leq 6.5\%$



$$H_{ep}/h_c = 1.539 \zeta \sqrt{\ln \frac{0.861}{\sqrt{s}} \frac{S_n^2 E}{P_c} - 1}$$

Fig. 3 Characteristic curves; assumed that the truncated cones are ideally elastic

For varying values of  $\beta$  we have calculated  $\Psi_{(\beta)}$ , and the values of this function for  $\beta=0.1 \sim 2.0$  are listed in Table 3.

Therefore

$$P_c = 1.117 \frac{(\sqrt{s}-1)^2}{s} S_n k \sigma_s e^{-0.72\beta^2} (0.516 e^{-1.365\beta^2})$$

$$= 0.576 \frac{(\sqrt{s}-1)^2}{s} S_n k \sigma_s e^{-2.085\beta^2} \dots \dots \dots (21)$$

Then the height from the base plane will be described by

$$Z_0 = \left[ 1.38 \zeta \sqrt{\ln \left\{ 0.576 \frac{(\sqrt{s}-1)^2}{s} \frac{S_n k \sigma_s}{P_c} \right\}} \right] h_c \dots \dots \dots (22)$$

Therefore, the equivalent gap  $H_{ep}$  is given by the following expression.

$$H_{ep} = \left[ 1.38 \zeta \sqrt{\ln \left\{ 0.576 \frac{(\sqrt{s}-1)^2}{s} \frac{S_n k \sigma_s}{P_c} \right\}} - 1 \right] h_c \dots \dots \dots (23)$$

The characteristic curves represented by Eq. (23) are shown in Fig. 4.

#### 4. Fluid leakage between contact surfaces under the applied load

Assuming that the fluid flow is a laminar incompressible flow, the flow rate per unit width of leakage between contact surfaces due to the inlet fluid pressure when a thick cylinder as shown in Fig. 5 is pressed against a rigid body having an ideal smooth surface, i.e., surface roughness  $H \approx 0$ ,

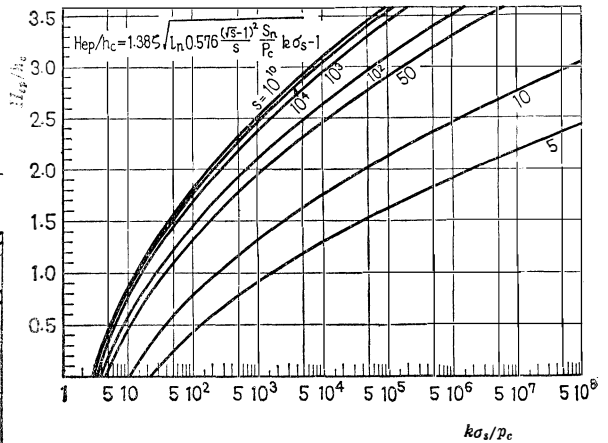


Fig. 4 Characteristic curves; assumed that the truncated cones are ideally plastic

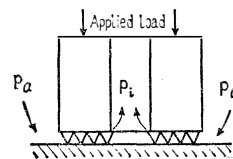


Fig. 5 Schematic diagram for contacts

is given by

$$q = \frac{(H_{ep})^3}{12\mu} \frac{dp}{dr}$$

Assuming that the leakage flow is isothermal, then the expressions are given by

$$\left. \begin{aligned} G = Q/v = Q_i/v_i \\ pv = p_i v_i = \text{const.} \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (24)$$

Therefore

$$\frac{p_i}{p} Q_i = 2\pi r \frac{(H_{ep})^3}{12\mu} \frac{dp}{dr}$$

From above expressions, we have

$$Q_i = \frac{\pi (H_{ep})^3}{12\mu \ln r_{o1}} \frac{(p_a^2 - p_i^2)}{p_i} \dots \dots \dots (25)$$

### 5. Experiments

#### 5.1 Experimental procedure and specimens

Figure 6 shows the outline of the experimental apparatus and Fig. 7 the process of measurement. In order to avoid moisture and dust in the air flow we put desiccant in the first filter and used the second and third filters with a progressively finer mesh.

Using a precision pressure gauge to measure the inlet air pressure, we held the variation of air pressure below 0.01 kg/cm<sup>2</sup> during the measurement. In the measurement of air-leakage the leaked air was led into an air storage tank submerged in water and the air-leakage quantity was calculated from the rate of weight decrease of the air storage tank before and after the measurement.

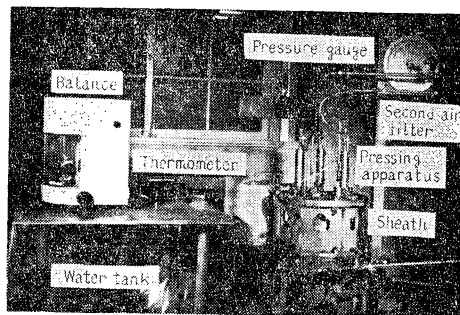


Fig. 6 Experimental apparatus

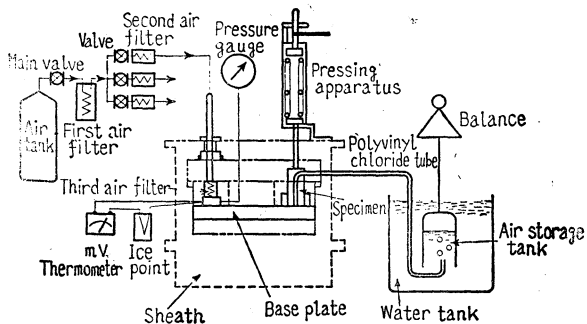


Fig. 7 Process of measurement

Hardened meehanite was used for base plate, and mild steel and carbon steel were used for specimens, the mechanical properties being listed in Table 4 and the form of specimens shown in Fig. 8.

Figure 9 shows the profiles of the surface roughness of the experimental materials, and the numerical values of their surface roughness are listed in Table 5.

Table 4 Mechanical properties of specimens

Specimens	Yield point $\sigma_s$ , kg/mm <sup>2</sup>	Young's modulus $E \times 10^4$ kg/mm <sup>2</sup>	Hardness $H_B$
SS41	23.0	2.1	206
S45 C	35.0	2.1	230

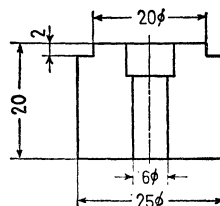
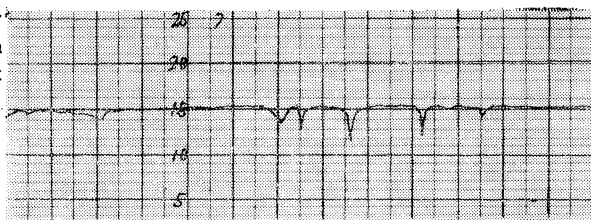


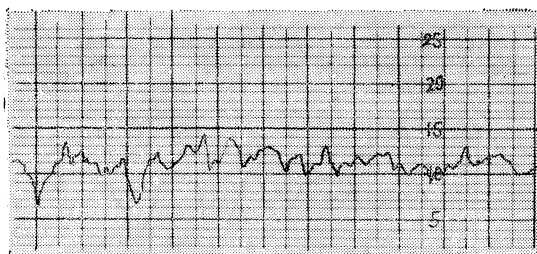
Fig. 8 Form of specimens



Base plate M-GA Magnification (Ordinate  $\times 10\,000$  / Abscissa  $\times 500$ )



Specimen SS 41 Magnification (Ordinate  $\times 1\,000$  / Abscissa  $\times 100$ )



Specimen S 45 C Magnification (Ordinate  $\times 1\,000$  / Abscissa  $\times 100$ )

Fig. 9 Profiles of surface roughness

Since in this experiment we are discussing air-leakage between contact surfaces, we need the numerical values having undulating profiles of the whole contact surface. For this purpose, the surface roughness was recorded at three sampled places in radial and tangential directions, respectively, of the contact surface and their mean values were used for theoretical calculation.

Values in the brackets in Table 5 were obtained by using the base plane length prescribed by Japan Industrial Standards.

5.2 Experimental results

(1)  $\gamma$ -values

The conical angle of the truncated cones was determined by using the profiles of the surface roughness obtained in six sampled directions of the specimens. The distribution is shown in Fig. 10;

Table 5 Numerical values of surface roughness

Materials	Surface roughness		Processing methods
	$H_{max}$	$h_c$	
Base plate M-GA	0.5		Lapping
Specimens	SS41	18.0 (13.0) 5.80 (5.50)	# 60 carborundum powder Lapping
	S45 C	17.0 (12.0) 5.70 (5.50)	

(Base plate; hardened Meehanite, Hardness  $H_B=260$ )

Table 6 Values of  $\gamma$  and  $k$

Specimens	$\gamma$ (°)	$k$
SS41	76	2.385
S45 C	80	2.46

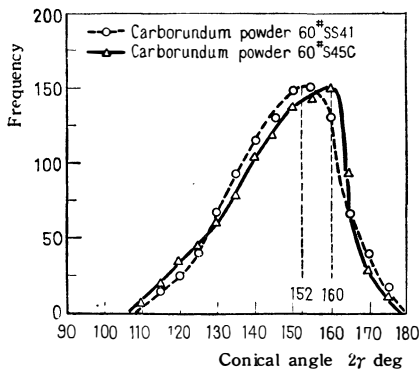


Fig. 10 Distribution of conical angle of surface irregularities

No.	I	II	III	IV	V
Frequency Classification					
	47	15	9	13	5

Fig. 11 Profiles of surface irregularities

the number of samples is nearly 1000.

The values of  $k$  in Eq. (19) are listed in Table 6.

(2)  $s$ -values

Figure 11 shows five main types of profiles of surface irregularities, and they are reduced to the type I after detailed examination.

As a method to transform the various surface irregularities into those profiles of truncated cones, we enlarged by photography the profiles of the irregularities as shown in Fig. 12 and the profiles were drawn to the same scale in both ordinate and abscissa.

After that we obtained dimension  $d_0$  by the method shown in Fig. 13 and then calculated the  $s$ -values.

The distribution is shown in Fig. 14. From the figure we see that the specimens have nearly 10 to 20 for  $s$ -values.

(3) Amount of air-leakage

As above mentioned, amount of air-leakage  $Q_i$  is given by Eq. (25), the experimental results of which are shown in Figs. 15 and 16.

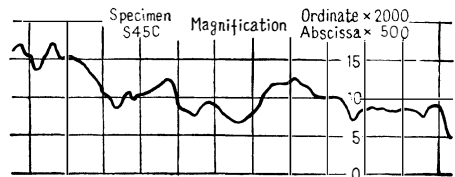


Fig. 12 Enlarged profile of surface irregularities

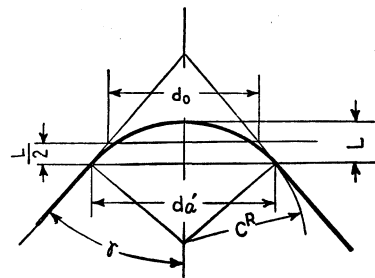


Fig. 13 Calculation method of dimension  $d_0$

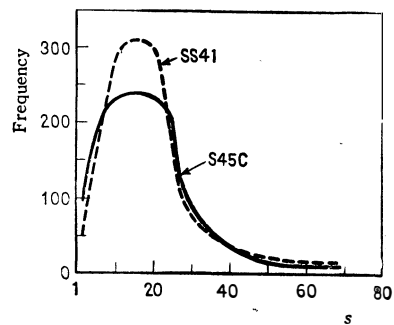


Fig. 14 Distribution of  $s$ -values

### 6. Considerations

(1)  $\gamma$ -values The values are regarded as the functions of materials and the processing conditions and others, and have a fairly dispersed distribution as shown in Fig. 10. This phenomenon seems to be caused by using of rough lapping so that an  $\gamma$ -values may be obtained by using the more raised lapping grade.

(2)  $s$ -values In the measurement of surface roughness we used Talysurf. As is well known

this does not give a true profile of surface roughness because of the roundness at the tip of the palpating needle. However, as is seen from Fig. 12, the minimum size of roundness of the irregularities actually recorded was in the order of 5 microns, so that error in the calculations of  $s$ -values is supposed to be small.

(3) The values of equivalent gap As shown in Figs. 15 and 16, the air-leakage flow rate at a low initial applied load and that at a low applied load equal to the initial load after applying a maximum applied load show a fairly large difference in spite of identical applied load.

From these results it is inferred that the surface irregularities may be considered practically plastic deformation.

$H_{ep}$ -values calculated from these experimental results by means of Eq. (25) are shown in Figs. 17 and 18. From these figures we see that the gap between contact surfaces is practically unchanged in the experimental range; maximum inlet air pressure was below about 1 kg/cm<sup>2</sup> g. But the deformation

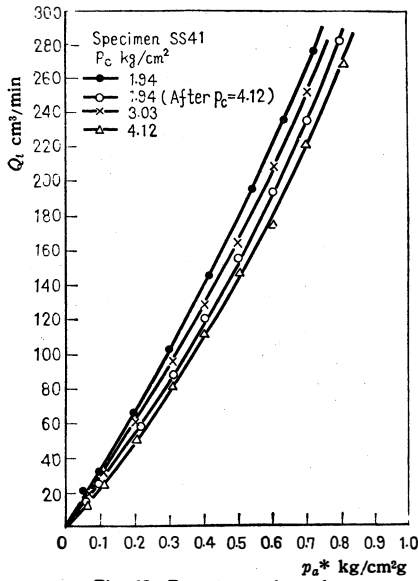


Fig. 15 Experimental results

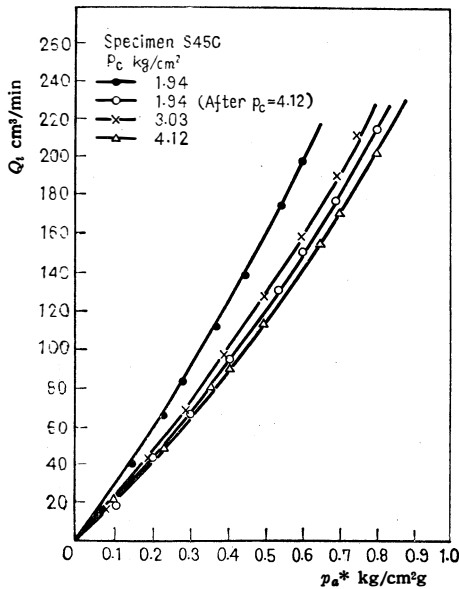


Fig. 16 Experimental results

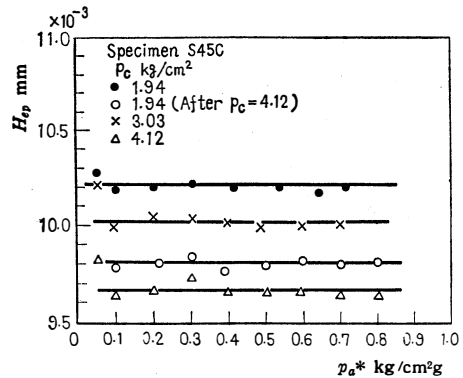


Fig. 17 Values of equivalent gap of experimental results

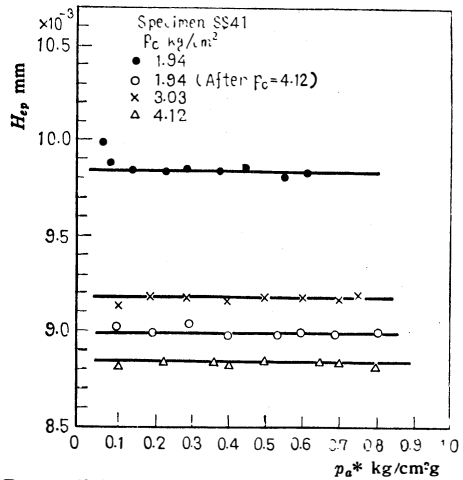


Fig. 18 Values of equivalent gap of experimental results

is not always plastic.

Here, in consideration of the spring back of the surface irregularities, we define as follows:

$$\kappa = \frac{\left[ \begin{array}{c} \text{Equivalent gap at} \\ \text{initial load after} \\ \text{maximum load} \end{array} \right] - \left[ \begin{array}{c} \text{Equivalent gap at} \\ \text{maximum load} \end{array} \right]}{\left[ \begin{array}{c} \text{Equivalent gap at} \\ \text{initial load} \end{array} \right] - \left[ \begin{array}{c} \text{Equivalent gap at} \\ \text{maximum load} \end{array} \right]} \% \quad \dots\dots\dots(26)$$

The elastic behavior rate  $\kappa$  for the materials SS41 and S45 C, respectively, may be calculated from experimental values as follows.

SS 41 :  $\kappa = (9.82 - 9.68) / (10.22 - 9.68) \approx 26 \%$

S 45 C :  $\kappa = (8.98 - 8.84) / (9.86 - 8.84) \approx 13.7 \%$

Hence, the values of  $\kappa$  for SS41 is about twice that for S45 C.

Next, Reynolds number for leakage flow between contact surfaces is given as follows:

$$R_e = u(H_{ep})/\nu$$

where

$\nu$ : kinematic coefficient of viscosity of air

$u$ : mean flow velocity of leaking air;

$$u = Q/2\pi r(H_{ep})$$

From above expression, the maximum value of  $R_e$  is obtained as approximately 6, so that the state of leakage flow may be regarded as laminar. The theoretical values of equivalent gap calculated

by Eqs. (18) and (23) are listed in Table 7.

According to above considerations, the deformation of surface irregularities is not elastic, so that the  $H_{ep}$ -values calculated by Eq. (18) do not apply to either of the materials SS41 and S45 C.

Figures 19 and 20 show a comparison between the theoretical values of equivalent gap for plastic deformation listed in Table 7 and the  $H_{ep}$ -values calculated from experimental results.

As a result of distribution characteristics of  $s$ -values and  $\gamma$ -values, theoretical and experimental values of equivalent gap are not necessarily in agreement. Especially in S45 C, the theoretical values become larger than the experimental values. However, it may be explained as follows. From Figs. 9 and 12 we see that actual surface irregularities do not have their respective cone bases in the supposed base plane. For this reason, the number of surface irregularities actually pressed by applied load becomes smaller than the theoretical value, so that the amount of plastic deformation becomes also larger than its theoretical value and the equivalent gap becomes smaller. Theoretical and experimental values of the rate of decrease of equivalent gap are nearly similar.

The reason why the tendency of the rate of decrease is reversed in the case of SS41 is not clear.

The deviation of the theoretical values from the

Table 8 Deviations between theoretical and experimental values

$p_c$ kg/cm <sup>2</sup>	Deviations %	
	SS 41	S 45 C
1.94	2.5	4.7
3.03	6.0	7.0
4.12	6.4	6.9

Table 7 Equivalent gap (theoretical values)

$p_c$ kg/cm <sup>2</sup>	$H_{ep} \times 10^{-3}$ mm			
	SS41		S 45 C	
	Plastic deformation	Elastic deformation	Plastic deformation	Elastic deformation
1.94	9.96	17.92	10.29	17.61
3.03	9.43	17.49	9.79	17.19
4.12	9.06	17.19	9.44	16.89
$s$	15			

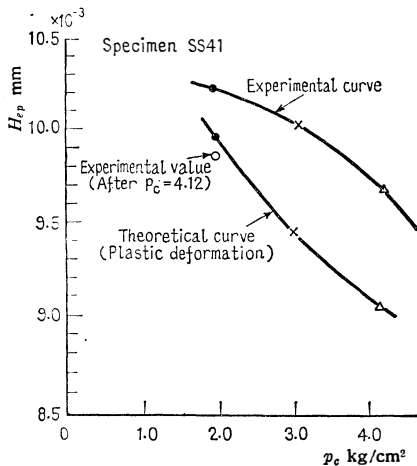


Fig. 19 Characteristic curves; applied load versus equivalent gap

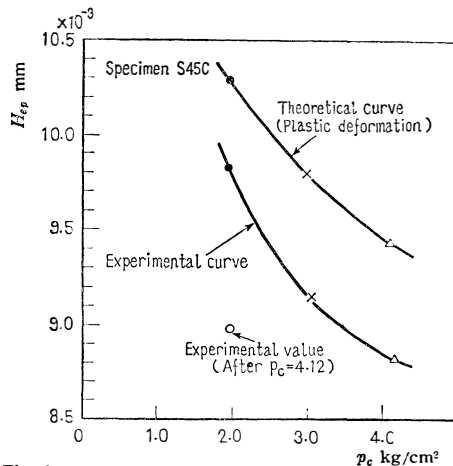


Fig. 20 Characteristic curves; applied load versus equivalent gap

experimental values is listed in Table 8, in which the maximum deviation is about 7%.

## 7. Conclusions

The phenomenon of fluid leakage between contact surfaces may be considered to be influenced by the following factors:

- 1) Microgeometric form of the surface irregularities.
- 2) Elastic and plastic properties of the surface irregularities.
- 3) Applied load.
- 4) Fluid pressure.

In this paper, the theoretical expressions with consideration on factors 1), 2) and 3) are obtained, and the results of comparison with experiments are as follows.

(1) In the case in which the specimen was pressed against a rigid smooth surface, assuming its surface irregularities had a form of similar truncated cone, the theoretical values of equivalent gap for the fluid leakage between them were derived as a function of the above three factors. The values obtained by assuming the surface irregularities as

ideally plastic were in agreement with the experimental values with deviation within about 7%.

(2) The deformations of the surface irregularities are fairly plastic. The values of elastic behavior rate  $k$  for SS41 was about twice that for S45C.

## Acknowledgement

The author wishes to express his hearty gratitude to Prof. T. Maki, Prof. Y. Furuya, Prof. M. Murakami, Nagoya University and to Prof. Y. Yamada, Nagoya Institute of Technology for their helpful advices. The present study was subsidized by the 1966 Scientific Research Fund, Ministry of Education.

## References

- (1) T. Tsukizoe: *Trans. Japan. Soc. Mech. Engrs.*, Vol. 32, No. 239 (1966), p. 1083.
- (2) T. Tsukizoe and T. Hisakado: *Trans. ASME*, Ser. D, Vol. 87, No. 3 (1965), p. 666.
- (3) V. S. Krasavin: *Report of the Mach. Design Inst., AN SSSR* (1938).
- (4) V. N. Marochkin: *Friction & Wear in Machines*, Vol. 13, *Izd., AN SSSR* (1959), p. 79.

## Discussion

S. IWANAMI, Tokyo Metropolitan University:

(1) I would like to ask the author about the relation between roughness  $H$  and distribution function  $f_{(H)}$ , the location of the line  $H=0$  drawn in Fig. 1, and the relation between the line  $H=0$  and the base plane.

(2) I would like to know why the values of  $\beta$  are limited in the range of 0.1~2.0, as shown in Tables 1 and 2.

(3) I would like to ask about the fastening mechanism between specimen and base plate. If they are clamped by bolts, how much is the elongation of the bolts when fluid pressure is applied?

If the load is induced by the spring force, and a separation between contact surfaces takes place by the contraction of the spring, my question is modified as follows: the contraction of the spring results in a separation between contact surfaces, or does not.

(4) If the experiments in which leakage flow vanished by somewhat large clamping force were performed, I would like to know about the magnitude of the clamping force, the elongation of bolts, and the degree of elastic recovery of the test surface.

**Editorial Director:** (5) As an applied load per unit area is about 2 to 4 kg/cm<sup>2</sup>, if fluid pressure is around 0.8 kg/cm<sup>2</sup>g, the actual applied load on the contact surfaces must be less by around 20%.

The variation of equivalent gap for this change

of the applied load is, as shown in Figs. 19 and 20, of the order of 0.2 microns at most, even if it is considered to be elastic deformation, and it is concluded pertinently that no variation appears on a dial gauge.

Accordingly, it is controversial to conclude that the applied load is constant because of no variation of measured value in the dial gauge. I would like to ask whether or not it is supposed that pressure change on the contact surfaces due to variation of inlet air pressure does not influence the equivalent gap because of the plastic deformation of the surface irregularities.

(6) I would like to ask about the comparison with the theoretical results reported in References (1)

T. KONISHI, Kyoto University: (7) I would like to know how to determine  $d_0$  from Fig. 13.

(8) The author stated that the deformation of the tip end of surface irregularities was plastic. What were the states of surface irregularities of specimens and of base plate after removal of the applied load? And how did the values of  $\gamma$ ,  $s$  and  $k$  change as a result? Further, I would like to ask about the relation between the theoretical values of  $H_{ep}$  calculated by using these supposedly variable values and the values of  $H_{ep}$  obtained from the experiments.

H. ISHIWATA : Nippon Oil Seal Industry Co. Ltd.

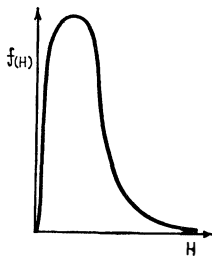
(9) I would like to ask the author about the following matter. It is considered that the theoretical values shown in Figs. 19 and 20 vary according to the values of  $h_c$  because of the characteristics of Eqs. (18) and (23). Therefore, I think that the determination of the values of  $h_c$  is of large importance.

Consequently, I think that the values of  $h_c$  should be determined from the profiles of the surface roughness after the deformation.

(10) The number of surface irregularities actually subjected to deformation by the applied load is supposed to vary with the condition of waviness of surface.

What is the magnitude of waviness? How did you consider the effect of anisotropy of surface roughness?

**Author's closure**



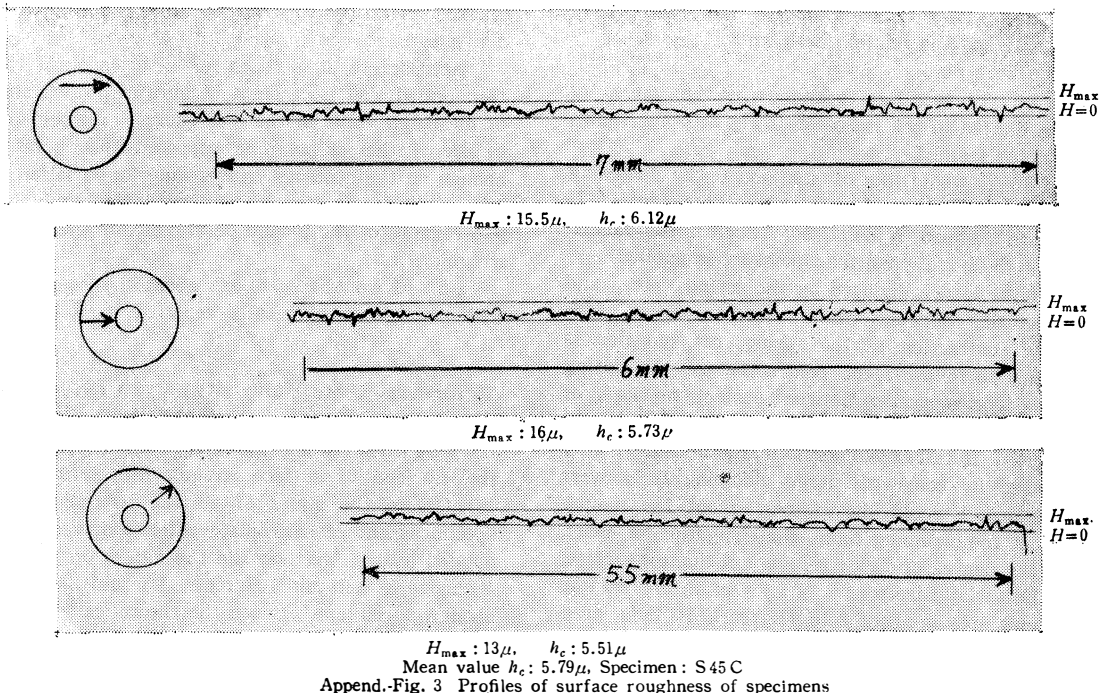
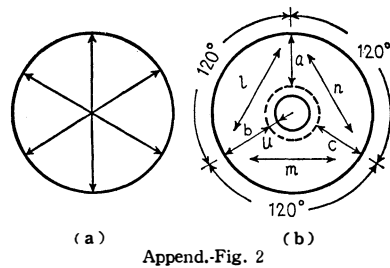
(1) The relation between distribution function  $f(H)$  and roughness  $H$  may be represented graphically as in Append.-Fig. 1.

The principal points in the determination of the values of surface roughness for fluid leakage between contact surfaces may be as follows.

- (i) Reference length and its location
- (ii) Base plane for roughness  $H$
- (a)  $H=H_{max}$ : on the side of contact surfaces
- (b)  $H=0$ : on the base side of truncated cones
- (iii) Calculation of the values of  $\gamma$ ,  $k$ , and  $s$

Fundamentally it may be necessary to measure at least more than three places over the whole nominal contact surface as shown in Append.-Fig. 2 (a). In the experiments, the method as shown in Append.-Fig. 2 (b) was used; that is, radial directions;  $a$ ,  $b$ ,  $c$ =about 5 to 6 mm and tangential directions;  $l$ ,  $m$ ,  $n$ =about 7 to 8 mm.

In Append.-Fig. 2 (b), the circle shown by a dotted line illustrates the location of the guide metal of the palpating needle.



Append.-Fig. 3 Profiles of surface roughness of specimens



In the range within this circle, the irregularities of the surface can not be surveyed. To the profiles of surface irregularities recorded by the above described method, we draw a plane contacting them at least at three points and denote it by  $H = H_{max}$ .

Next, let the plane  $H=0$  be the plane parallel to this  $H_{max}$ -plane and cross the deepest part through it at least three points.

For the values obtained in six directions by the above method, the numerical values in Table 5 are given as follows; maximum value for  $H_{max}$ , and mean value for  $h_c$ . An example is given as Appendix-Fig. 3.

(2) Determination of the limit of  $\beta$ .

The following expression may be derived from the definition of  $\beta$ .

$$0 \leq \beta \leq Z_0/\alpha \leq H_{max}/\alpha \dots\dots\dots(i)$$

Using the  $\alpha$ -value of Eq. (16) in Eq. (i), we have

$$0 \leq \beta \leq H_{max}/(9\sqrt{\pi} \zeta h_c/8) \cong H_{max}/2\zeta h_c \dots\dots(i')$$

Here, if we use the relation  $1 \leq s \leq \infty$  in Eq. (17), we have

$$1/3 \leq \zeta \leq 1 \dots\dots\dots(ii)$$

Now

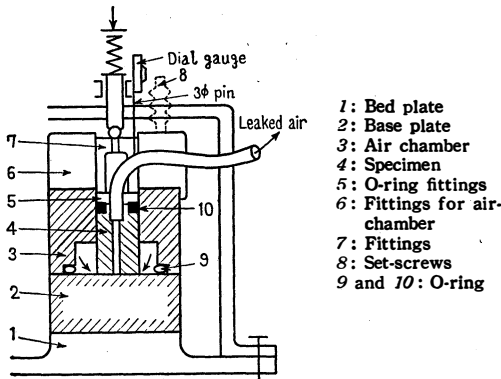
$$\left. \begin{aligned} h_c/H_{max} &= (1/3) \sim (35/40)^{(a)} \\ &= (1/3) \sim (1/2) \sim (2/3)^{(b)} \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots(iii)$$

(Turning, Grinding, and Buffing, respectively)

So using Eqs. (ii) and (iii) on the right side of Eq. (i)', we have

$$\begin{aligned} H_{max}/2\zeta h_c &= \frac{1}{2} \left\{ \frac{1}{(1/3) \sim 1} \right\} \left( 3 \sim \frac{40}{35} \right) \\ &= 4.5 \sim 1.7 \text{ for } s=1 \\ &= 1.5 \sim 0.6 \text{ for } s=\infty \end{aligned}$$

However,  $s=1$  is impossible. In the case of the



Append.-Fig. 4

- (a) Y. Tanaka and T. Saitō: Precision Working, (1962), p. 98, Yokendō.
- (b) P. E. D'yachenko, N. N. Tolкачева, G. A. Andreev, and T. M. Karpova: The Actual Contact Area between Touching Surfaces, (1964), p. 47, Consultants Bureau.

base plate used in the experiments, the measurement gave  $s=1.5$  as minimum.

So, if we use  $s=1.5$ , we have  $\zeta \cong 1/2.48$ , so that, using this value in Eq. (i)' and taking into consideration the values of Eq. (iii), we have

$$\begin{aligned} H_{max}/2\zeta h_c &= (1/2) \cdot (2.48) \cdot (3/2 \sim 40/35) \\ &= 1.86 \sim 1.4 \end{aligned}$$

Hence, we defined the limit of  $\beta$  as  $0 \leq \beta \leq 2.0$

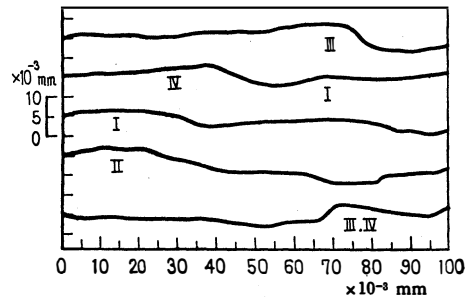
(3) ~ (4) As the fastening mechanism for specimens and base plate is as shown in Appendix-Fig. 4, there is no influence of the clamping bolts on the contact surfaces.

Here, we kept observing the motion of the pin of 3mmφ placed on the upper end of push-fittings, Part number 7 in Appendix-Fig. 4.

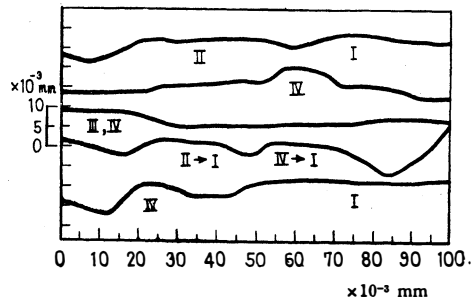
During the experiments a variation of the motion of the pin could not be recognized. The motion was measured by a dial gauge.

Strictly speaking, the contraction of specimens, O-ring fittings, and push-fittings should be taken into consideration. But, since the spring and these parts are connected in series, no variation of the motion of the pin results in rather little variation of the applied load.

(5) In the range of experiments, the equivalent gap is almost constant as shown in Figs. 17 and 18. But, as a force to separate specimens from the contact surfaces is generated by fluid pressure in the empty space between contact surfaces, the applied load has to be varied as the result. The variations of the applied load are so small that they do not



(a) SS41



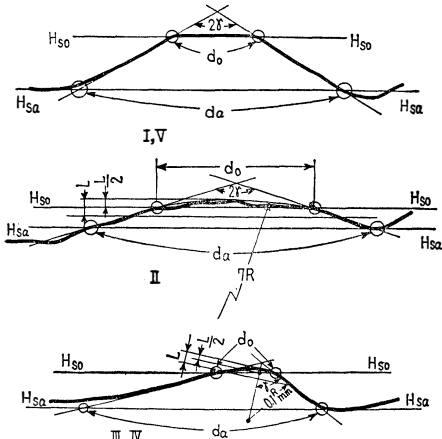
(b) S45C

Append.-Fig. 5 Profiles of surface roughness

appear in the dial gauge.

But, as you pointed out, the reduction of the applied load is considered not to influence the equivalent gap because the surface irregularities are plastic.

(6) The theoretical results in References (1) were obtained by assuming that the value of flow



Append.-Fig. 6 Calculation methods for  $d_o$  and  $d_a$

pressure  $p_m$  concerned in contact phenomena between metal surfaces might be constant during plastic deformation of the metal at the contact under an applied load.

In this paper, the theoretical values of equivalent gap were derived by assuming that the surface irregularities had a form of similar truncated cone. Accordingly, it seems to be difficult to make an exact comparison of their contents.

However, if compared, the following conclusions may be obtained.

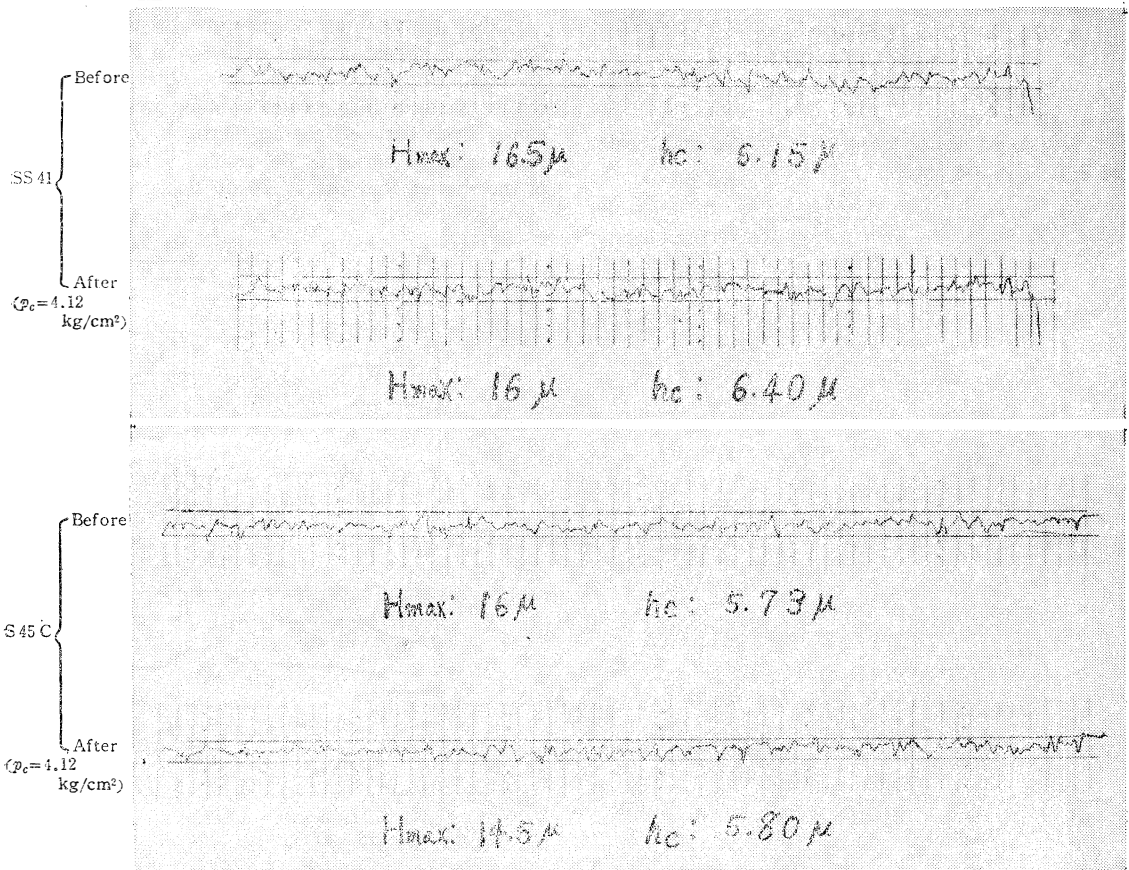
According to Reference (1);

$\delta$  (average clearance)  $\propto H$  (maximum height of asperities) in this paper;

$H_{ep}$  (equivalent gap)  $\propto h_c$  (central height of surface irregularities)

(7) From the profiles of the surface irregularities enlarged to the same scale for ordinate and abscissa as shown in Append.-Fig. 5, we determined the values of  $d_a$  and  $d_o$  by using the methods as shown in Append.-Fig. 6, and calculated the  $s$ -values.

Now, the line  $H=0$  given in Append.-Fig. 6 is the one described in the closure to Discussion (1).



Append.-Fig. 7 Comparison of profiles of surface roughness

(8) As far as the measurements using Talysurf and interference microscope are concerned, there is no confirmation of the change in surface roughness of the base plate before and after the experiments.

As for specimens we think as follows. The profiles of the surface irregularities before and after experiments for supposedly identical places are shown in Append.-Fig. 7.

However, it is difficult to record completely identical places.

Moreover, as is well known, steel has no reproducibility of the profiles of surface irregularities. And the fraction of elastic deformation of the surface irregularities is also included.

Therefore, we cannot draw a strict conclusion, but as a result of statistical investigation of the profiles of the surface irregularities, there was practically no change in the distribution of  $\gamma$ .

For this reason, we may conclude that  $k$ -value is also unchanged.

Next, the distribution of  $s$  tends to swell slightly toward smaller value but no apparent difference was observed.

The reason may be stated as follows. As is shown in Append.-Fig. 7, since the surface roughness is fairly large, the actual contact area is considered to be small.

Furthermore, the small applied load used in the experiments also results in a small actual contact area.

However, the values of  $\gamma$  and  $s$  are theoretically

considered to be a function of materials (including the condition of heat treatment), applied load, surface roughness, etc., and a study on these points will be continued in future.

Radii  $7R(\text{II})$  and  $0.1R(\text{III, IV})$  given in Append.-Fig. 6 are the sizes of the examples.

(9) We think you are right so far as the deformation is concerned which takes place only in the contacting parts without any change in other parts and in which moreover the surface irregularities are ideally plastic. In supplement to the above, we should like to add that the  $h_c$ -values under the condition of an applied load acting should be used.

By the reason described in the closure to Discussion (8), it is difficult to discover the changed state of surface roughness, but as a result of measurement we could not confirm any difference in  $h_c$ -values before and after the applied load.

For this reason, we used the  $h_c$ -values before the load application.

(10) Magnitudes of the waviness of surface are given in Table 5. The actual size of specimens is smaller than the standard length prescribed by JIS, i.e.; the length more than  $3\text{ mm} \times 5 = 15\text{ mm}$ , so that the length described in the closure to Discussion (1) was used. And we used the maximum values for  $H_{\text{max}}$  and the mean values for  $h_c$ . Further, in this paper, it was assumed that the surface roughness were isotropic.

---

This paper is the reprinted one with somewhat modification from that were described in Bulletin of JSME, Vol.12, No.53, Oct., 1969.



## サーボ機構の平衡点附近の動作について

留 岡 正  
中 川 孝 之

### On the Movements in Stability of Servomechanism

Tadashi TOMEOKA  
Takayuki NAKAGAWA

The nonlinear movements of equilibrium points and their environs were analyzed on the phase plane by the experiment and with the analog computer, in the typical servomechanism that was constructed.

As the result of the analysis, it was found that the nonlinearities were due to the frictions, the backlash and the spring of the split antibacklash gear used as the output shaft.

#### 1. ま え が き

ある物体の位置を制御するサーボ機構において、この系を構成する種々の要素の非線形性のため、この系の動作の平衡点附近においても特別な動きをするので、特に平衡点附近の動作と種々の非線形性をもつ要素の特性間の関係を解明したいと考えた。

そこで筆者等は代表的なサーボ機構、すなわち、入出力信号の検出、増幅は電氣的に動作し、操作部を機械系とした装置を用いることにした。

なお系の複雑さはその動作の解明を困難にするので、歯車列は必要最小限度（1列）とし、かつ出力軸においては2分割のばね負荷形バックラッシュ防止歯車を使用し、出力軸摩擦とバックラッシュ防止用のばねが、この動作におよぼす影響に注意することにした。

そしてこの系の動作の速度一変位の関係を位相平面上の問題とし、実験とアナログコンピュータによる解析を試みた。

その結果筆者等は定性的にこの動作の機構が明らかになったので、このことを報告する。

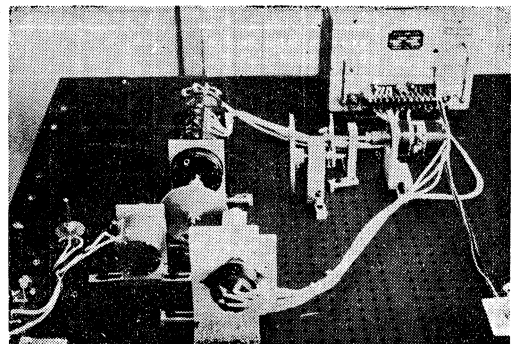


写真1 実験装置

#### 2. 実験的観測

##### <2.1> 実験装置

シンクロ発信機、サーボ増幅器、サーボモータジェネレータ、歯車列、シンクロ制御変圧機を用いて図-1のごときブロック線図を有する装置（写真-1）を組立てた。サーボモータジェネレータと、バックラッシュ防止歯車を直結し、それを出力軸すなわち制御物体とみなし、バックラッシュ防止歯車にポテンシヨメ

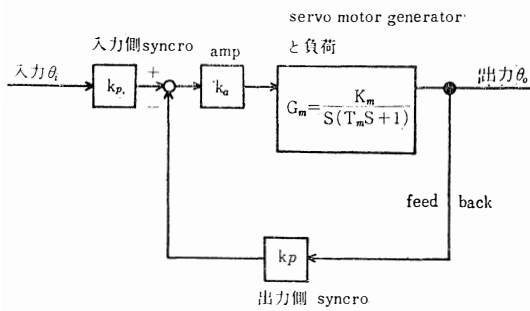


図-1 装置のブロック線図

ータを歯車でかみ合わせ、そのポテンシヨメータの出力とその信号の微分回路から求まる出力を速度-変位の関係をあらわすものとし、動作のトラジェクトリーをX-Yレコーダにし記録して位相平面上で実験記録を求めた。

またシンクロ発信機、シンクロ制御変圧機からの低レベルの偏差信号をサーボモータジェネレータを駆動しうるように図-2の回路の増幅器で増幅した。

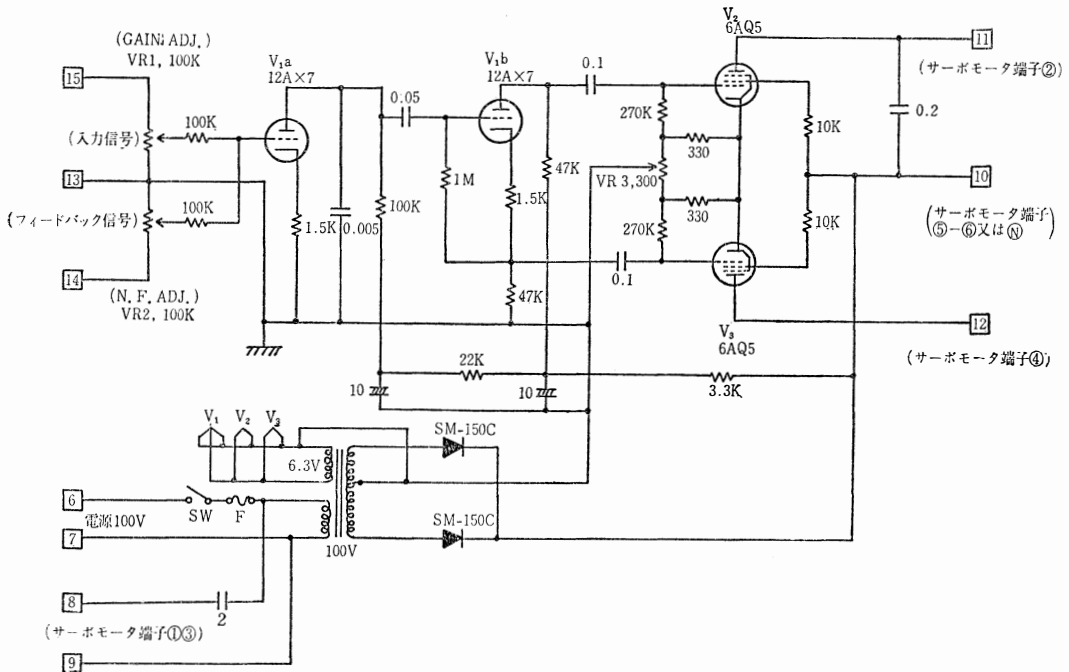


図-2 サーボ増幅器

<2.2> 実験方法

(1) 図-2の回路における可変抵抗器のVR-1を12等分し、これを増幅器のゲイン量の変化に対応させ、最大のゲイン量の読みを12とした。フィードバック量もまた、可変抵抗器によって変化させ得るが一定(5)とした。

(2) フィードバック信号を変化する可変抵抗VR-2を10等分して、その変化からフィードバック量を変えた。ゲイン量は一定(10)とした。すなわち表-1にて表わされる条件にしたがって速度-変位の関係を位相平面上において記録し、つぎの実験結果を得た。

<2.3> 実験結果

(1) フィードバック量を一定として、ゲイン量を表

一のように変化させた場合に得られたトラジェクトリーは写真-2, 写真-3, 写真-4, そして写真-5のようになった。

これらから安定点が2個所で、安定点の幅が、ゲイン量が増加するに従って狭くなっていることがわかる。

(2) ゲイン量を一定として、フィードバック

写真番号	ゲイン量	フィードバック量
2	8	5
3	10	5
4	11	5
5	12	5
6	10	3.5
7	10	5
8	10	6.5
9	10	8

表-1 ゲイン及フィードバック量の変化

ク量を表一の如く変化させた場合に、写真一六、写真一七、写真一八、そして写真一九が得られた。

これらからフィードバック量が増加するに従って安定点附近の動作が次第に振動性をおびる。特に写真一九においては安定点附近で振動的であるのがよくわかる。

写真二から、写真一九まですべての写真に共通して見られる特徴は、安定点附近のトラジェクトリーが波を打つように乱れていることである。

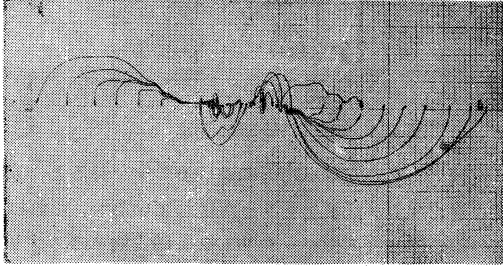


写真2

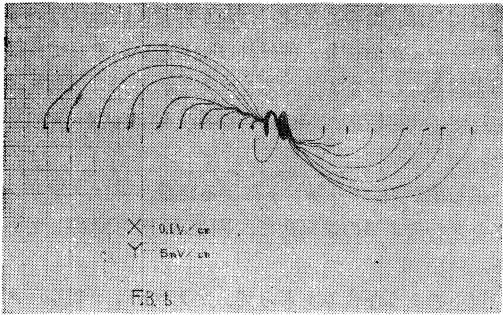


写真3

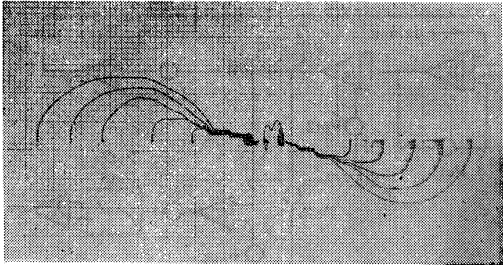


写真4

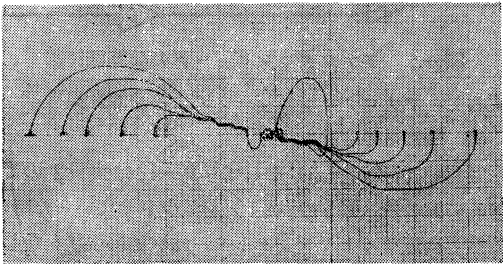


写真5

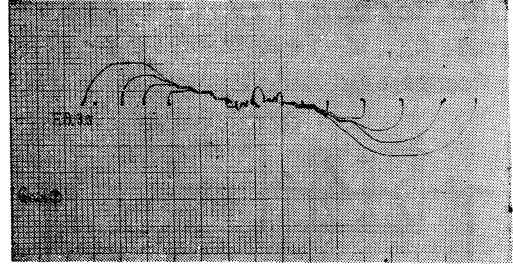


写真6

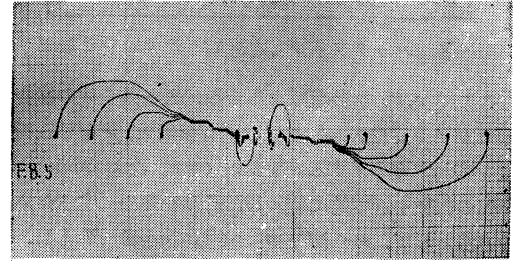


写真7

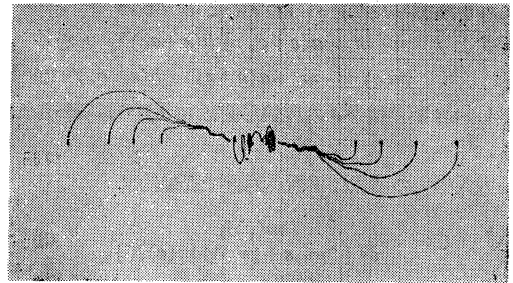


写真8

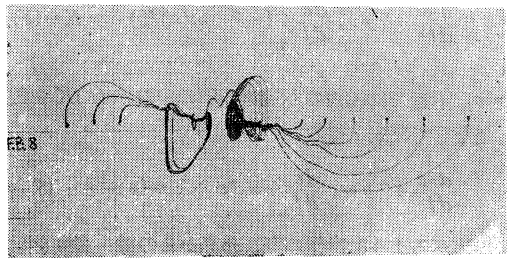


写真9

これは後で特に考察したい。

### 3. アナログコンピュータによる模擬的観測

以上に説明した実験結果は、このサーボ機構を構成する各要素がこの動作におよぼす影響を示しているもので、この系の運動を方程式化するため、アナログコンピュータによる模擬回路から考察したいと考えた。

まず模擬回路を考えるため以下の事項を考える。

#### <3.1> 摩擦による影響

実験データにおいて安定点が2個所出来ているが、

これは歯車の摩擦、バックラッシュ等による不感帯要素の為と考え、図-1を図-3のごときブロック線図②に置換える。

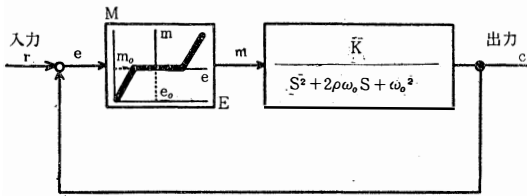


図-3 バックラッシュを考慮したブロック線図

ここで  $a, b$  を装置による定数、 $K$  を系全体の総合したゲイン定数、 $\omega_0^2$  を系の固有振動数、 $\rho$  を粘性抵抗を表わす定数とする。また  $r-c=e$ 、なお Coulomb 摩擦の特徴を近似的に表わし、計算を簡単にするための方法として、 $m=M-m_0$ 、そして  $e=E-e_0$  とし、

$$M = aE + bE^3 \quad (1)$$

これを摩擦の特性をあらわすことにする。

(1)式より  $m+m_0 = a(e+e_0) + b(e+e_0)^3$  となり

$$m(e) = -m_0 + a(e+e_0) + b(e+e_0)^3 \quad (2)$$

但し  $m$  は誤差信号  $e$  の非線形関数  $m(e)$  であらわされる。

一方入出力の関係は平衡点付近で近似的に

$$C \doteq \frac{m(e)K}{s^2 + 2\rho\omega_0 s + \{\omega_0^2 + m(e)K\}} \quad (3)$$

(3)式より運動方程式を表すと

$$\frac{d^2c}{dt^2} + 2\rho\omega_0 \frac{dc}{dt} + \{\omega_0^2 + m(e)K\}c = Km(e) \quad (4)$$

$e=e_0$ 。付近では(4)式の左辺第3項の中の  $m(e)K \doteq 0$  と見なして次式を得る

$$\frac{d^2c}{dt^2} + 2\rho\omega_0 \frac{dc}{dt} + \omega_0^2 c \doteq Km(e) \quad (5)$$

後で述べるように動作の際、外界からの微小変動を受けるので、これを  $d\sin\omega t$  で表し、(5)式を一般的にすると次のように表わされる。

$$\frac{d^2c}{dt^2} \doteq -2\rho\omega_0 \frac{dc}{dt} - \omega_0^2 c + Km(e) + d\sin\omega t \quad (6)$$

(6)式の中の  $m(e) = a(e+e_0) + b(e+e_0)^3 - m_0$  の項は非線形要素を表わしていると考え、この項を近似的に不感帯要素に置換える。

この不感帯要素はダイオードの特性を利用して図-4の回路で模擬した。

<3.2> バックラッシュ防止歯車のスプリングによる

影響

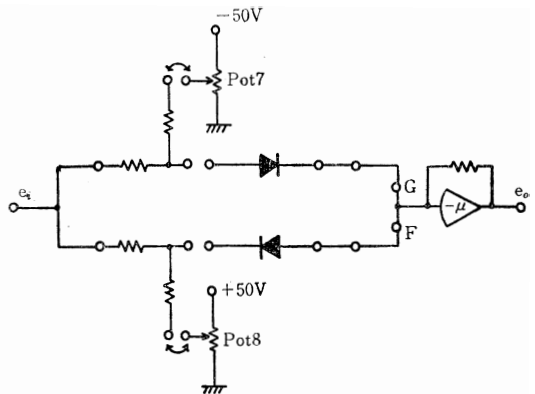


図-4 不感帯要素の回路

実験データの安定点付近における動作を見ると、安定点近くでトラジェクトリーが乱れているが、これは2分割のばね負荷形バックラッシュ防止歯車のスプリングと負荷に左右される見かけ上の強制力が働くと予想して見た。このことは、ばねが非常に弱ければバックラッシュがおこり、強ければ生じない。そして負荷の大きさも影響をあたえると考えられるからである。それで(4)式の右辺に  $d\sin\omega t$  を加えて(5)式を予想した。

但し  $d$  は慣性モーメントによる定数、 $\omega$  はスプリングを含む歯車系の振動数で、固有周期と関係している。

以上のような含みをもって、アナログコンピュータのプログラムとして図5の回路を用いた。

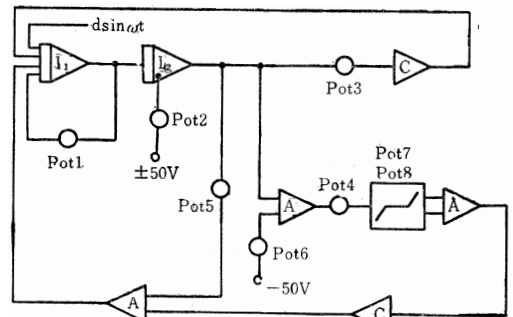


図-5 アナログコンピュータの演算回路図

<3.3> アナログコンピュータによる演算結果

(1) 減衰量の変化

写真-10、写真-11そして写真-12は表-2のごとくに減衰量(図5のpot1)を減少させていった時、安定点に近づくトラジェクトリーは次第に渦状をなししていく。



これは実験における  
フィードバック量の変  
化に対応する。

写 真 番 号	Potlの 値
10	2.0
11	0.8
12	0.6
13	4.0
14	4.0

表一 減衰量の変化

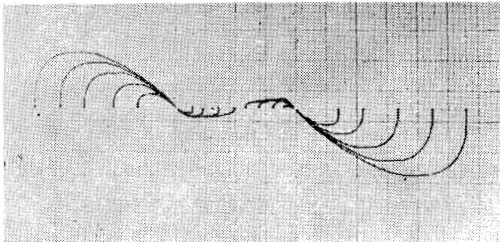


写真10

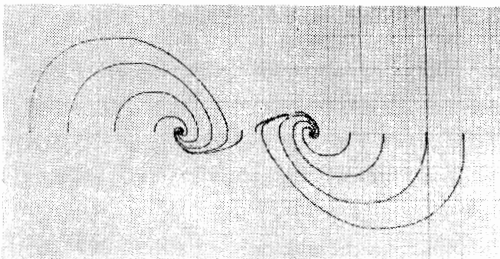


写真11

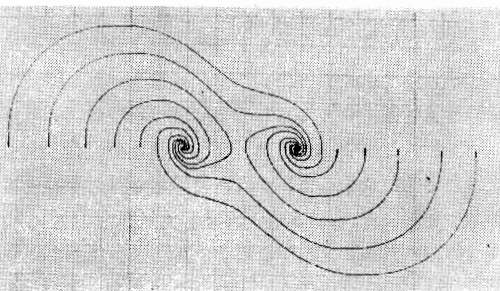


写真12

## (2) 摩擦等による影響

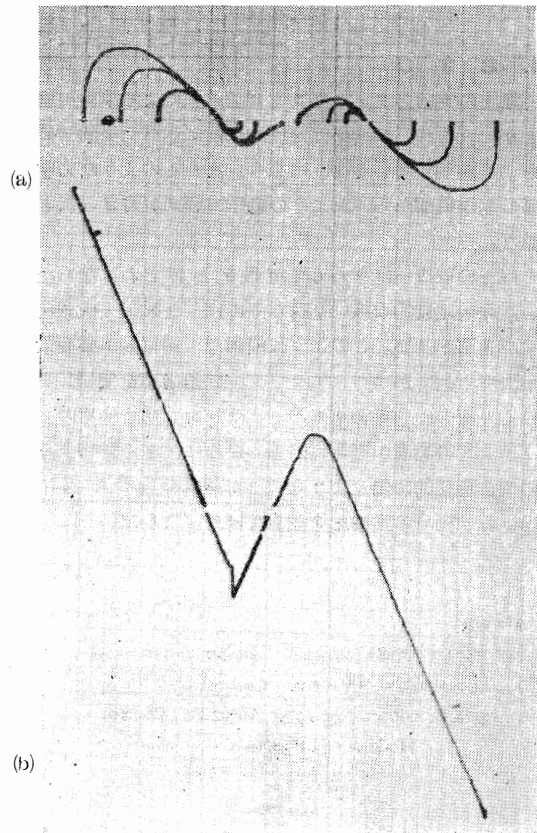
写真13(a)は実験データ(写真一7)に対応するもので、写真一13(b)は写真一13(a)のトラジェクトリーを描いている時の非線形的特徴を同時に記録したものである。

すなわち写真13(b)の非線形要素の為に安定点が2個所出来ている。

これは摩擦とバックラッシュの影響によって生ずるものである。

また、この2個所の安定点の幅は写真13(b)の非線形要素の折線の変化によって変る。

これは実験において、ゲイン量を変化させると、安定点の幅が変化した場合と同じ意味をもっているものと考えられる。



写真一13

## (3) バックラッシュ防止歯車のスプリングによる影響

写真一14は写真一13を記録した状態に特別な入力信号として  $d \sin \omega t$  を加えた結果である。この信号は超低周波発振器から加えられる  $0.9 \text{ Hz}$  の正弦波振動である。

実験データに共通して見られる安定点附近のトラジェクトリーの乱れは写真一14によってシミュレート出来ているように思われる。

これはすでに述べた理由で、バックラッシュ防止歯車のスプリングと負荷によると考えたい。

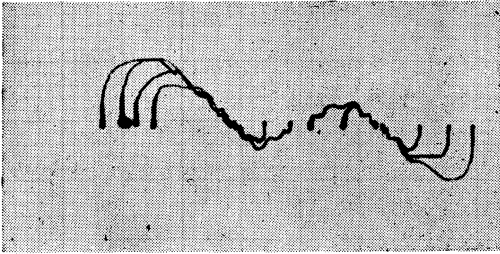


写真-14

#### 4. む す び

以上の実験とアナログコンピュータによる模擬実験とから、これらの結果は定性的に前に述べた実験結果をよく説明しているように思う。またこのような力学系の動作機構から、およそその動作方程式が定まったと思う。

以上の取扱いはきわめて定性的と言わねばならない。今後定量的取扱いを行う際には、なお工夫改善をすべき事が多い。このように簡単な、歯車列が必要最小限度1列でかつバックラッシュ防止歯車を使用してさえ、その出力軸歯車とバックラッシュ防止歯車のスプリングの両者が平衡点附近の動作に大きく影響するので、理想的に働くようなサーボ機構を設計するには、この両者の影響を考慮しなければならない。

#### 参考文献

※ 電気4学会北陸支部連合大会（昭和45年10月13日）に発表

- 1) 大島康次郎 サーボ機構 オーム社
- 2) J.E. Gibson Nonlinear Automatic Control  
McGraw-Hill Book Co., 1963

# 試作アナログデジタル変換器について

高瀬 博文・細川 孝光  
河原 守・中川 孝之

## On an Analogue to Digital Converter.

Hirobumi TAKASE  
Takamitsu HOSOKAWA  
Mamoru KAWAHARA  
Takayuki NAKAGAWA

We tried to make up an A-D converter for detector of signal, which is consisted of the D. C. Amp., Schmitt circuit, and monostable multivibrator.

This report is concerned with the explanation of the operations and characteristics of it.

### 1. 緒 言

制御系や装置が複雑、高度化するに従って取扱う信号量の増加と、それらの処理操作が複雑化する。そして処理操作や伝送中の雑音の混入や信号の大きさの低下によって、アナログ的な処理方法には限界がある。

近年アナログ的信号のデジタル化によってこれらの欠点を実質的に小さくするため、アナログデジタル変換方式の計測器や、デジタル制御系などがさかんに利用されるようになってきた。

現在まで良く用いられてきた各種の検出器は、その信号がアナログ量としての取扱いが多く、これらをデジタル的な取扱いをするには、アナログ信号をデジタル化する必要がある。そして、その変換器の性能が、系全体の性能を支配する。それで、各社で製作されている A-D 変換器は高価であるため、実験室で或特定の目的のため市販のものを使用するのは不経済と考え、使用目的に応じた適当なものを、安価に設計、製作し、その目的を果す事が出来ないだろうかと考え、積分型電圧周波数変換方式の A-D 変換器を試作した。そして実験の結果によれば、その取扱い方にある注意をすれば実用になると思われるものが出来たので、その性能と、制作上特に留意した点について報告する。

### 2. 装置概要

試作器のブロック図を図-1に示す。これはデジタ

ル電圧計などに実用されている積分型電圧周波数変換方式のものである。この動作は次のようである。

入力信号電圧が積分器に加わると、その出力電圧は入力の極性によって正、負いずれかの方向のランプ電圧を生ずる。

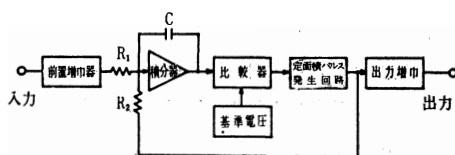


図-1

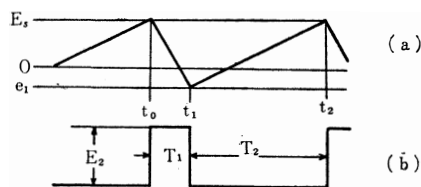


図-2

(図-2a) これがある基準電圧  $E_s$  に達するところで入力と逆極性の定面積パルスが作られ積分器の入力側に負帰還され、その出力電圧を最初の零レベルにもどすように動作する。言いかえると入力電圧に比例し

て積分器出力のランプ電圧の傾斜が変化すると、基準電圧  $E_s$  に達するまでの時間が変り、結局、単位時間内の定面積パルスの発生回数が入力電圧に比例して変ることになる。

この原理は近似的につぎの理由によるものである。いま、入力信号  $E_1$  が加わり積分電圧が  $E_s$  になった時刻を  $t_0$ 、フィードバックされる定面積パルス幅を  $T_1$  とすれば図-2 の  $t_1$  は、 $t_1 = t_0 + T_1$  の関係にあり、パルスの無い時間を  $T_2$  とすれば、 $E_1$ 、 $E_2$ 、 $E_s$ 、 $T_1$  および  $T_2$  間につぎの関係がある。

$$e_1 = E_s + \left( \frac{E_1}{CR_1} - \frac{E_2}{CR_2} \right) T_1$$

$$E_s = \frac{E_1}{CR_1} T_2 - e_1$$

両式から  $e_1$  を消去したものととして、これらの関係を求めるとつぎのようになる。

$$\therefore T_2 = \frac{CR_1 E_2 T_1 - T_1}{CR_2 E_1}$$

繰返し周波数  $F$  は  $\frac{1}{T_1 + T_2}$  であるから、

$$F = \frac{1}{T_1 + T_2} = \frac{R_2 E_1}{R_1 E_2 T_1} = k E_1 \dots\dots(1)$$

$$k = \frac{R_2}{R_1 E_2 T_1}$$

3. 各回路について

<3.1> 前置増幅器

この増幅器は信号源と積分器とのバッファを主目的としており、必要に応じて0.1~100倍に利得を変化するようにした。

前置増幅器として要求されることは、伝達利得が正確で所定の出力範囲内で、充分な直線性を保ち、雑音、ドリフト、が小さく、温度、電源電圧などによる変化が少ないことである。このような特性を持っている必要上、増幅器は、演算増幅方式がよく用いられる。

そこで我々は、この為の直流増幅器として、原理的にある程度の安定度の期待できる差動増幅器を主体にした図-3のような直流増幅回路を用いた。動作電流の設定に当っては、ゲインと雑音、周波数特性、それから入出力電圧の大きさ、等を総合的に考慮して、コレクタ電流を初段  $50\mu A$ 、2段目  $100\mu A$ 、そして終段を  $2mA$  に選んだ。

入力信号周波数がごく低く、これを直流と見做せるので増幅器の周波数帯域は、特に考慮しなかった。し

かし、負帰還量が最大となる  $\times 0.1$  倍の時でも発振せぬように局部帰還によって周波数特性や、位相特性に考慮をはらい適当な補償を加えた。

この装置に於て、入力回路が不平衡形なので入力線への誘導ハムに対する除去作用をもたない。また、特にドリフトの影響をなるべく、小ならしめる為、NP N型とPNP型を交互に用いて電源効率を良くし、エミッタ共通抵抗が大きくなるように工夫した。

このようにして作られた前置増幅器の特性を次に記す。

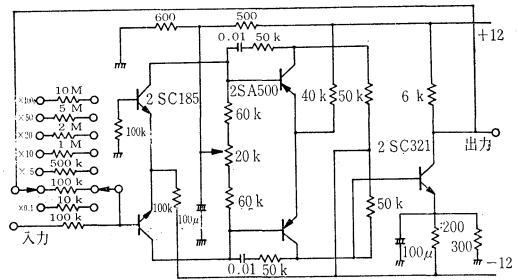


図-3

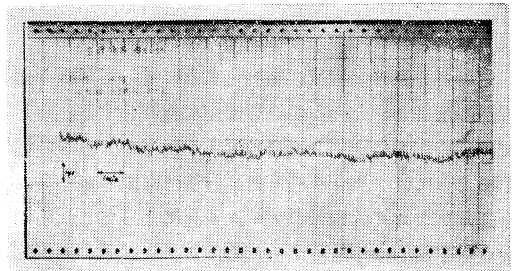


写真-1

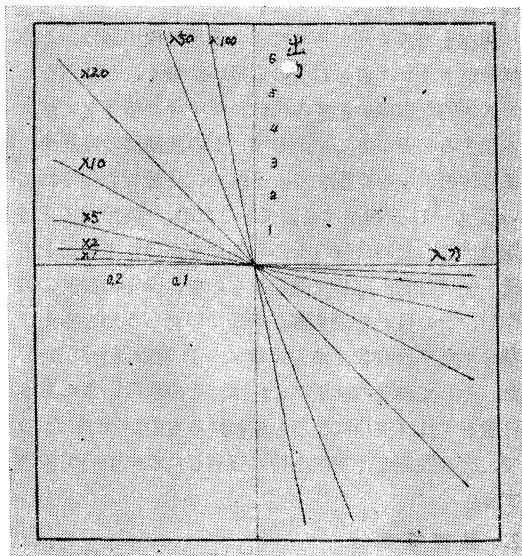


写真-2

総合利得は約80 dbで、雑音、ドリフト、入出力特性は写真-1および写真-2のようである。

### <3.2> 加算積分器

積分演算用の直流増幅器についても、すでに述べた、前置増幅器と同様である。ただ、この場合は帰還イピーダンスがコンデンサーであるため低周波域で負帰還量が減少して、ドリフトや低周波雑音などの影響が大きくなる点異なる。それで、利得を必要以上に大きくすることはかえって好ましくないと考え、これを約67db程度になるように、各段毎に直流負帰還をかけて安定化を計った。そして、全体の周波数特性が1kc付近から直線的に下降する一次おくれに近い形になるように調整した。

又、必要な出力電圧は、この後に接続されるレベル検出器の基準電圧を後に述べる理由から0.6Vに選び、将来負のレベル検出器を増設する場合、基準電圧は±0.6V、計1.2Vのせまい範囲となるから、動作点の選定は容易であり、±12Vの電源にて動作するように、この積分器は全てNPN型トランジスタを用いた。

図-4はこの回路を、図-5は周波数特性を示し、そして写真-3は雑音とドリフトを示す。

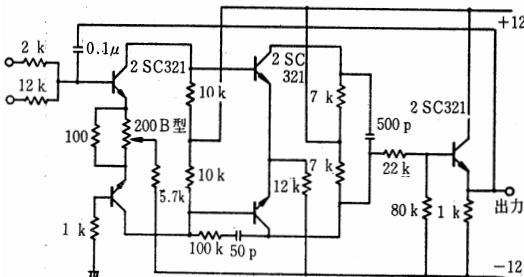


図-4

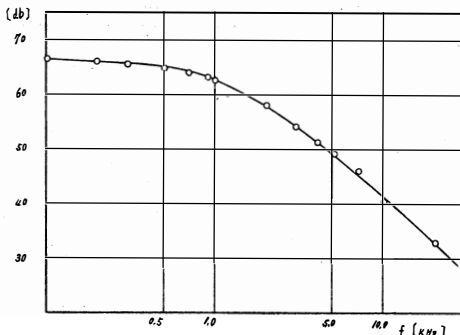


図-5

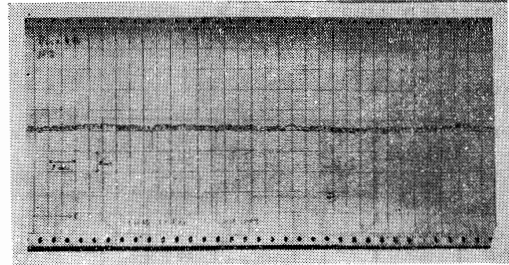


写真-3

写真-3の雑音がやや大きいのは、これは初段に使用したトランジスタによるものである。このトランジスタは、適当なものが無かったので、やや大型のスイッチング用のものを用いたため、動作電流数百 $\mu$ A以下では、 $h_{fe}$ が非常に小さくなるので、これを1mAに選んだため雑音が大きくなったものである。もし、小信号増幅用の適当なトランジスタを数十 $\mu$ Aの動作電流で使用すれば、この雑音は、いちじるしく小さくなると思われる。

積分時定数C、 $R_1$ 、 $R_2$ については、積分誤差の点では、なるべく大きい程良いのであるが安定性、その他を考慮して、 $C=0.02\mu$ F、 $R_1=2$ K $\Omega$ 、 $R_2=12$ K $\Omega$ とした。

### <3.3> 比較検出回路

図-6に示すように、振幅比較回路とシュミット回路を組合せて、+0.6Vの基準電圧と入力電圧とを比較して両者が等しくなった時、トリガパルスを出す回路である。

シュミット回路にわずかのヒステリシスを持たせて、雑音や、その他の微少な変動に対して動作の安定化をはかり、検出感度を増大させた。

検出電圧の大小は、入出力の関係には影響しないが、その基準電圧の決定には、次の点を配慮した。

まず第一に、分解能に相当する最小入力電圧 $E_{min}$ を印加したとき、積分器出力はその瞬間から、立上って比較電圧 $E_s$ に達する。この $E_s$ に達するまでの時間が比較的短かく、すくなくとも、積分時定数以内に容易に達し得るという条件を満足するような $E_s$ でなければならない。この電圧が大となると入力信号の小さい所で直線性が失われる。

又、入力によるランプ電圧が、 $E_s$ に達したあと逆方向に引きもどされる最低レベルが、負の比較電圧に達してはならないので、低過ぎても、動作しなくなる。

この二つの条件を満足するようにC、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $E_2$ 、そしてTなど前にのべたように定めた。即ち、

前述した通り +0.6 ボルトである。

図-6はこの回路を、写真-4は検出特性を示している。

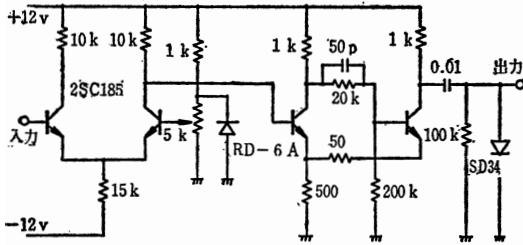


図-6

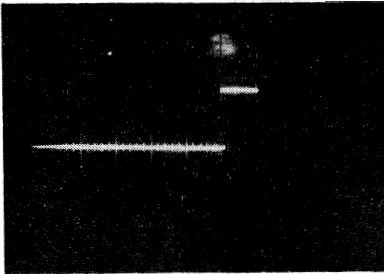


写真-4

<3.4> 定面積パルス発生回路

直流的な電位を一定に保つことは比較的容易であるが、一発毎のパルスの高さや巾を外部条件に関係無く一定に保つことはかなりむずかしい。

我々が、このパルス発生回路を図-8のような簡単な単安定マルチバイブレーターによって行おうと考えたのは、このパルス幅  $T_1$ 、および高さ  $E_2$  と出力周波数  $F$  とは (1) 式で示される関係にあるから、 $T_1$ 、及び  $E_2$  を或る程度大きく選べば  $F$  への影響は比較的小さくすることが可能であろうと考えた。しかし当然のことながら先程の  $E_{min}$  との関係で、大きさにも限界がある。これは定面積パルスによって最低レベルまで引もどされたあと、最小入力  $E_{min}$  が積分され、再び  $E_s$  に達するまでの時間が積分コンデンサの充電時定数以内になれば直線性が失われ、場合によっては全く動作しなくなる。図-8の  $T_1$  をパラメータとした入出力特性の直線が途中で消えているのがこの性質をあらわしている。 $E_2$  についても、 $T_1$  と同様のことが言えるが、これについては動作原理上最大入力  $E_{max}$  の時に

$$\frac{E_{max}}{R_1} < \frac{E_2}{R_2}$$

となるために下限も存在する。

図-7にこの回路を示す。

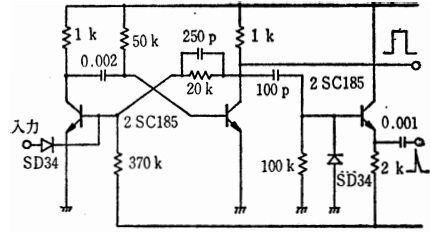


図-7

これは  $T_1=60 \mu s$ 、 $E_2=10V$  のときの定数である。

4. 実験結果

以上のような考えにもとずいて作られた装置の特性の2, 3を以下に記す。

図-8はパルス幅をパラメータとして入、出力関係を実測したものである。この図から各直線群が全体に右へ平行移動しており、各直線が原点を通らないことがわかる。

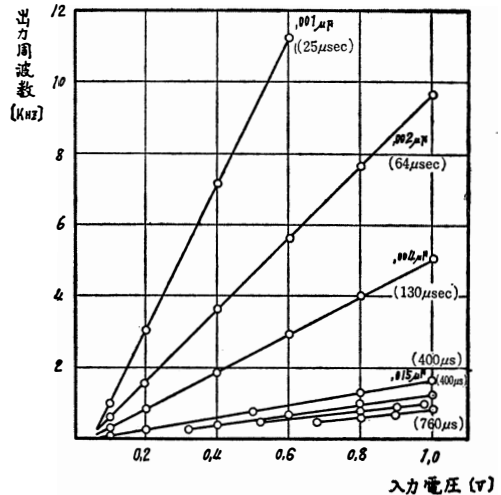


図-8

これは定面積パルスの零レベルが完全に、零ボルトではなくて、トランジスタの  $V_{CEs}$  に相当する +0.2V 程の直流電圧が重畳しているためであって、入力電圧に換算すると約 33mV に相当する。

つぎに、この問題を解決のため我々は、前置増幅器の零レベルを、あらかじめ負の方向へずらしてセットすることによって、これを解決して見た。その結果が図-9である。

つぎに温度による指示値の変動を実測した結果を

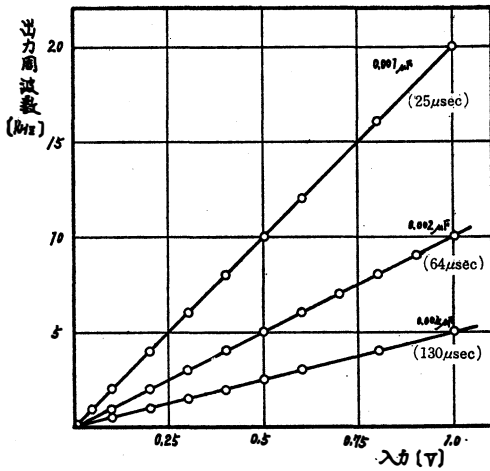


図-9

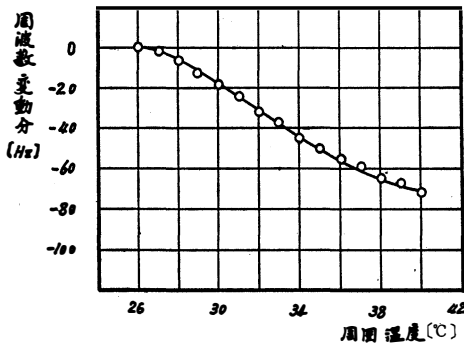


図-10

図-10に示す。

これは26°Cに於て1Vを印加し、10,000サイクルの出力周波数が、1°C上昇に対して約5サイクルの割合で減少する傾向を示している。又、室温で放置した場合は、2~3時間で平均2サイクル程度のバラツキがあった。しかし信号源の安定度や、カウンターの1カウント誤差を考えると、実用上ほとんど問題ないものとする。したがってこの装置は、はじめの期待にそう、A-D変換器と見られることがわかった。

## 5. むすび

計算上は、0.2mVの入力に対し、2サイクル程度まで出力が出るはずであるが、実際には約20サイクル程度までしか出ない。これは、前述の $V_{CEs}$ に対する打消しが非常に微妙な調節となるため、正確に行うことの困難性にもとづくものと考えられる。

さらに、このような方法では、負のレベル検出器が

増設出来なくなる。

従って、多少装置が複雑化しても、原理的に、このような $V_{CEs}$ による影響の生じない回路を備えるように工夫すべきであると思われる。





# Zn-Cu二元系合金の機械的性質におよぼす 微量元素添加の影響

山 田 正 夫  
時 沢 賢 貢  
松 木 賢 司

## Effects of Small Amounts of Alloying Elements on the Mechanical Properties of Zn-Cu Binary Alloys

Masao Yamada  
Mitugu Tokizawa  
Kenji Matuki

Effects of additions of 0.1–0.2 at % of each alloying elements, Ti, Cr, Ni, V, Fe, Co, Sb, Mg and Mn on the mechanical properties have been studied in the alloy of Zn–2.0 % Cu.

From the results obtained, it was found that the effects of alloying elements can be divided into four groups, such as Ti group, sub-Ti group, Fe group and Mg group.

The greatest effect was caused by an addition of the Mg group element. For instance, the addition of 0.16 at % Mg has proved to increase considerably the mechanical properties of a Zn–2.0 % Cu alloy.

The tensile strength of about 25 kg/mm<sup>2</sup> was found to be increased up to about 35 kg/mm<sup>2</sup>.

### 1. 緒 言

展伸用亜鉛合金としては現在 Zn-Cu 合金が主体とされていることは明らかである。最近ハイドロ-T-メタルとして知られている Zn-Cu-Ti 系合金がその高い耐クリープ性のために実用材として著名である。しかしこの合金系についての系統的な研究は少ない。Pelzel<sup>(1)~(4)</sup>および梶山, 鈴木, 貴堂<sup>(5)~(7)</sup>らの Zn-Cu-Ti 系合金に関する一連の研究結果によれば, この系の合金の高温強度とくに高温クリープ特性が他の亜鉛合金に比して優れているのは結局 ZnとTiの金属間化合物ZnTi<sub>15</sub>の粒子分散硬化に基因するものであるとし, Cu成分については何等の言及をしていない。もしそうであるとするならば第3添加元素としてTi元素にのみ限定する必要がない訳であってZnとの平衡状態図において溶解度が少なくて強力な金属間化合物粒子を微細に析出する可能性のあるものであればあえて高価なTiを使用する必要がないわけである。著者らはこのような考えのもとにTiを含む9個の元素をHansenの二元系状態図を基礎にして選び出し, Zn-2%Cu合金の圧延材におよぼす強度とくにその

焼なまし強度をTi添加の場合と比較して検討した。第3添加元素は結局Ti, Ni, Cr, V, Fe, Co, Sb, Mg, Mnの9種類であり, 添加量は原子%で0.1~0.2%に一定となるようにした。表-1にこれらの添加元素とZnとの間にできる金属間化合物のうちZnリッチのものについて, それに関する金相学的データを表示したものである。Vのみは現在までのところZnとの間の状態図はほとんどわかっていない。この表は後述の実験結果に基づいて分類してあり, いまこれをTiグループ, 準Tiグループ, Feグループ, Mgグループと名づける。いずれにしてもこれらの元素はすべて, Znとその融点のやゝ下の温度で共晶反応をもち, MgとMn以外の元素はほとんどZnとの一次固溶体を形成しない。またMg元素以外の元素の金属間化合物は450~500°C前後で包晶分解をするものであることも知られる。

### 2. 実験方法

まず試料の作成であるが使用したZn地金は99.995%以上の最純Znを使用し, 銅は中間合金(Cu66.5

表一 Znと添加元素との間の金属間化合物およびZnとその金属間化合物との状態図に関するデータ

添加元素名	化合物の融点	金属間化合物の結晶造構			包晶点		共晶点		共晶点の固溶限
		化学式	晶結型	格子常数kx	原子%	温度°C	原子%	温度°C	
Ti	1680	TiZn <sub>15</sub>	—	—	2.3	485	0.16	418.5	—
Ni	1453	NiZn <sub>8</sub>	六方晶系	$a=8.92$ $c/a=1.037$	2.0	490	1.30	418.5	—
Cr	1903	CrZn <sub>17</sub>	六方晶系	$a=12.89$ $c/a=2.366$	1.2	464	0.30	415.0	0.04
V	1847	—	—	—	—	—	—	—	—
Fe	1539	FeZn <sub>13</sub>	単斜晶系	$a=13.65$ $b=7.66$ $c=5.10$ $\beta=128.44$	0.3	530	<0.1?	419.4	—
Co	1492	CoZn <sub>13</sub>	単斜晶系	$a=13.41$ $b=7.49$ $c=5.06$ $\beta=127.5$	0.8	566	<0.1?	419.3	—
Sb	630.5	Zn <sub>3</sub> Sb <sub>2</sub>	ダイヤモンド	$a=6.218$ $b=7.741$ $c=8.115$	6.0?	455	1.4	413.8	—
Mg	650	MgZn <sub>11</sub>	立方晶系	$a=8.535$	8.5	383	4.4	367.0	0.4
Mn	1244	MnZn <sub>13</sub>	単斜晶系	FeZn <sub>13</sub> 型と同じ	1.8	428	1.4	416.0	0.6

表二 実験試料の組成

添加元素名	化学分析			
	原子%		重量%	
	Cu	添加元素	Cu	添加元素
なし	2.10	—	2.03	—
Ti	2.03	0.13	1.96	0.10
	2.15	0.18	2.08	0.13
Ni	2.10	0.11	2.04	0.10
	2.13	0.20	2.06	0.18
Cr	2.14	0.09	2.07	0.07
	2.10	0.20	2.04	0.16
V	2.12	0.10	2.05	0.075
Fe	2.10	0.15	2.03	0.13
Co	2.22	0.14	2.15	0.13
	2.05	0.19	1.99	0.18
Sb	2.09	0.08	2.02	0.14
Mg	2.08	0.16	2.02	0.06
Mn	2.00	0.16	1.93	0.14

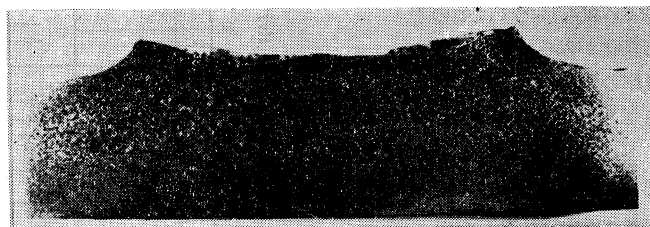
%)によって添加した。第3元素は、重量で約1%をZnに添加した中間合金によって、計算量にしたがって添加した。これらの中間合金は純Znと一緒に黒鉛ルツボ中で溶解された。表二に化学分析の結果を示す。Cuは原子%で2.00%より2.22%の範囲内にあるが、重量%では約2%前後に一定と考えてよいであろう。第3添加元素も原子%で0.1~0.2%の範囲内にあることがわかる。溶解凝固は著者ら<sup>9)</sup>の考案による特殊な真空加圧溶解炉と底部水冷平金型を使用し、

表三 圧延過程(厚さmm)

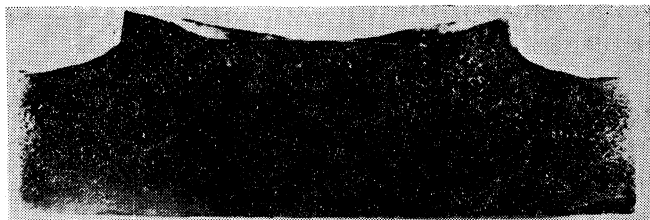
(熱間圧延)	20.0	$\frac{180^\circ\text{C}}{\text{交差}}$	17.0	$\frac{180^\circ\text{C}}{3\text{回パス}}$	3.0 (中間焼なまし)
(冷間圧延)	3.0	$\frac{20^\circ\text{C}}{\text{一方向}}$	2.0 (中間焼なまし)	$\frac{20^\circ\text{C}}{50\% \text{圧延}}$	1.0 (一方向)
(中間焼なまし): 290°C × 1時間					

真空溶解ののち6 kg/cm<sup>2</sup>のアルゴンガス圧力下で約600°Cまで加熱してから約500°Cで炉の下部に設置した平金型中に鑄込んだ。同一試料成分のものについてこれら鑄塊を3個鑄込み、1個はマクロ組織観察と成分分析用とし、他の2個は引張り試験用試料とした。

鑄塊は面削して110mm角、20mm厚みとしたのち380~390°Cで約2時間焼なましてから圧延を行なった。表三に圧延過程を表示した。最終冷間圧延率はすべて厳密に50%としたが全試料ともほとんど耳割れなどを生ぜず1mm厚の板に圧延することができた。最終冷間圧延率を50%と厳密に一定とし、最終仕上板の板厚は±0.02mmの範囲で正確に規定した。冷間圧延率を50%と一定にしたのは筆者<sup>9)</sup>のZn-1.5%Cu-0.01%Zn合金の圧延率と焼なまし硬さに関する研究の結果、この圧延率附近の試料は焼なまし温度による硬さ変化がもっとも少く、またそれらの焼なまし



0.15原子% Fe 添加



0.18原子% Ti 添加



0.20原子% Cr 添加

写真-1 Zn-2.0% Cu 合金に第3微量元素を添加した合金の平铸塊マクロ組織

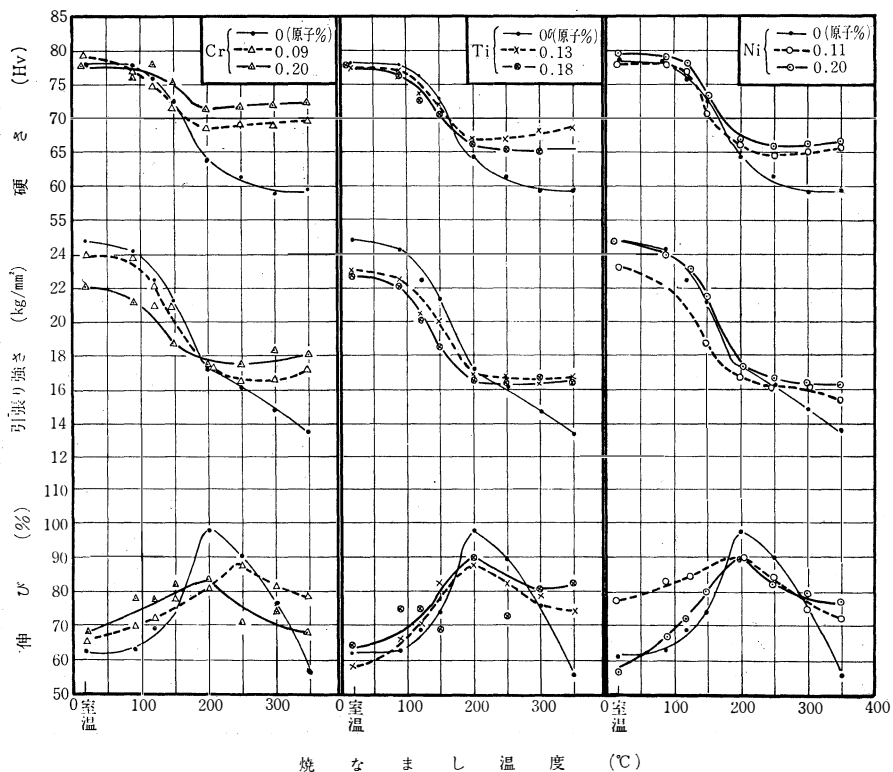


図-1 Zn-2.0%Cu合金にTiグループ元素(Ti, Cr, Ni)を添加した冷間圧延板の焼なまし軟化曲線

し試料を常温放置した場合も硬さは96時間内では他の圧延率のものに比べてほとんど変化がみられなかったからである。すなわちこの圧延率の常温放置試料は時間に対してもっとも安定であることが知られているからである。

以上のようにして冷間圧延で得られた各組成につき、それぞれ2枚の板よりJIS5号の寸法をもつ引張試験片をできるだけ多数採取した。さらにこの引張試験片を切り取った残りの部分から硬さ測定試片と顕微鏡観察用試片を採取した。

実験は常温より350℃まで50℃間隔の温度にそれぞれ1時間焼なました試料について、機械的性質の測定および光学顕微鏡組織の観察を行なった。機械的性質としては引張り強さ(引張り速度は5mm/分)、伸びおよびビッカース硬さなどである。

3. 実験結果

(1) 鋳塊のマクロ組織

6 kg/cm<sup>2</sup> のアルゴンガス圧下で平型に鋳造凝固せしめた鋳塊の中央部断面のマクロ組織を写真-1に示した。写真でも明らかなようにいずれの元素を添加したのももきわめて微細であり健全な鋳塊であることが

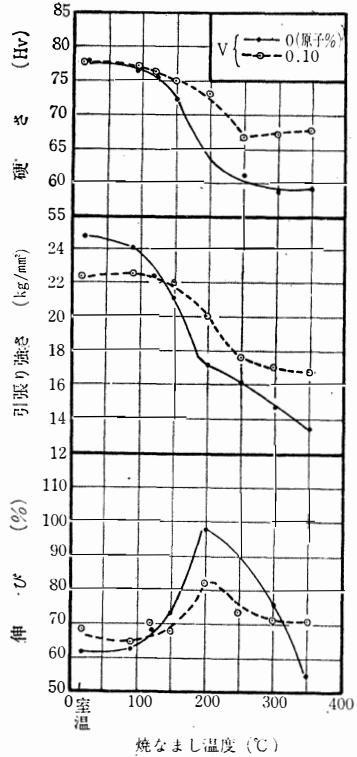


図-2 Zn-2.0%Cu合金に準Tiグループの元素(V)を添加した冷間圧延板の焼なまし軟化曲線

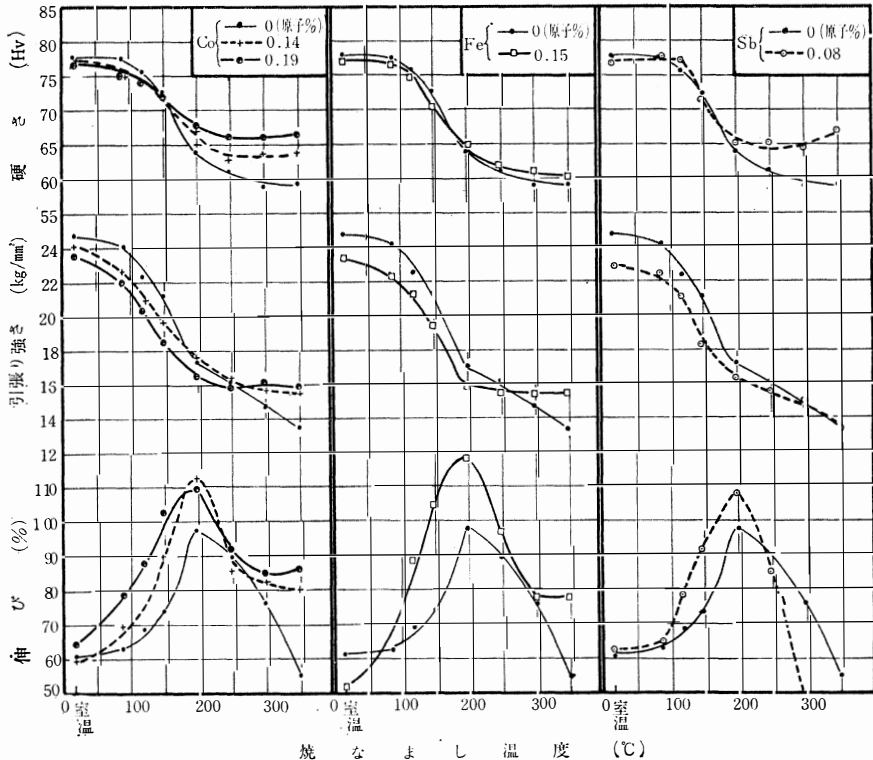
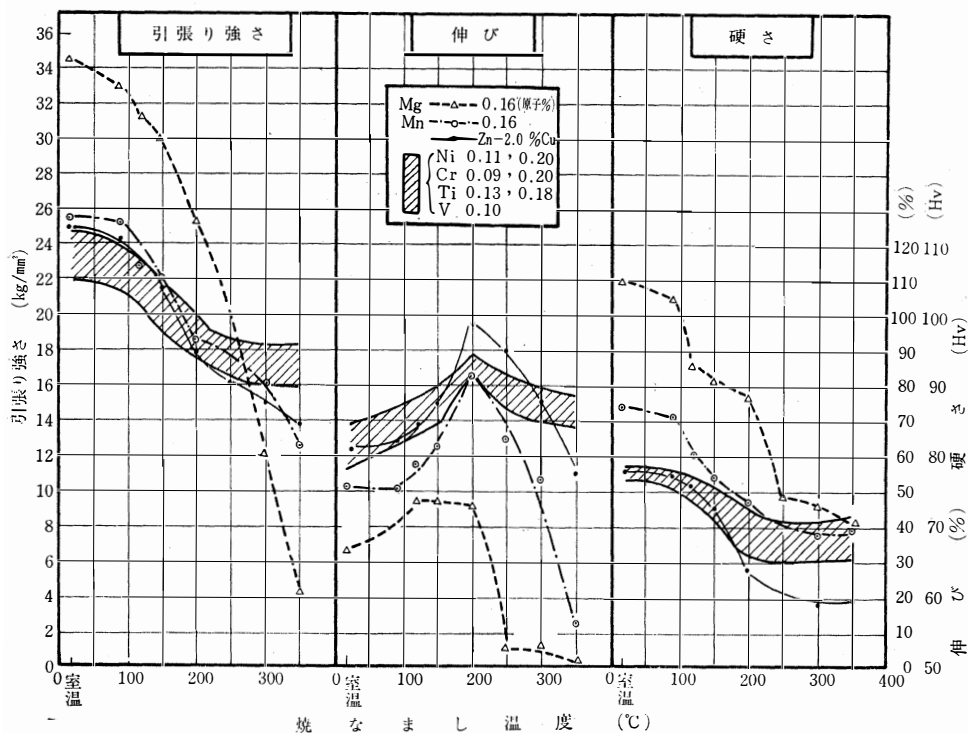


図-3 Zn-20%Cu合金にFeグループの元素(Fe, Co, Sb)を添加した冷間圧延板の焼なまし軟化曲線



図—4 Zn—2.0%Cu合金にMgグループの元素 (Mg, Mn) を添加した冷間圧延板の焼なまし軟化曲線

わかる。写真では、Fe, Ti, Cr のもののみを示したが、他の元素の場合も全く変らなかった。

#### (2) 機械的性質の測定

緒言でも述べたように、これら第3添加元素の添加によってその機械的性質の焼なまし軟化曲線の形がやや趣きを異にするので次の4個のグループに分類した。下記にそれぞれのグループの特徴を述べるが、その際には全く第3添加元素を含まない Zn—2.0%Cu 2元合金の焼なまし軟化曲線を基準とした。第3添加元素を含まない2元合金の焼なまし軟化曲線は下記の図—2より図—5までの図中に記入されている細線の曲線のように、まず200°Cまでは焼なまし温度の増加とともにビッカース硬さと引張り強さは低下し伸びは増大する。しかしその変化は約100°Cまではそれほど大きくはないが150°C、200°Cとなるにしたがって急激に変化する。常温から100°Cまでビッカース硬さ約78、引張り強さ約25kg/mm<sup>2</sup>伸び約63%であったものがそれぞれ200°Cになると64、17.2kg/mm<sup>2</sup>、98%となった。それ以上焼なまし温度が上昇すると350°Cまでビッカース硬さは徐々に低下し、引張り強さも比例的に減少する一方であり、それにとまって伸

びもしいに低下する。のちの組織観察でも述べるように、50%冷間圧延された Zn—2.0%Cu合金の組織は200°C以上では完全に再結晶を完了している。すなわちこの合金では200°Cは再結晶完了の温度でありこの温度以上ではもはや粒成長の段階であることが明瞭である。このような冷間圧延材の焼なまし軟化曲線におよぼす第3添加元素の影響を以下に各グループ別に述べる。

#### (1) Tiグループ

このグループにはもちろんTiを中心としてCrとNiの元素が属している。これらの曲線はいわゆる Zn—Cu—Ti系合金の特徴を持っているわけであって、その結果を図—1に示した。その第1の特徴は何よりも再結晶温度200°C以上の機械的性質の劣化が少いことであって、硬さ、引張り強さは350°Cで1時間焼なましてもほとんど変化がないか、あるいはむしろCr添加のものとかTi添加の一部のものでみられるようにむしろ強くなっている。しかし伸びはやはり徐々に低下している。200°C以下の焼なましではやはり二元系の変化とよく似ている。全般的に第三元素の添加で硬さは二元合金とほとんど

変わらないようであるが引張り強さは大きく低下し、伸びは逆に大きいようである。各元素別にみた場合 Cr と Ni では 0.20 原子%のほうが全体的に約 0.1 原子%のものより強度は大きいようであり、Ti 添加の場合は 0.13 原子%の方がより多量に添加した 0.18 原子%のものより強度が大きい。これはおそらくそれぞれの共晶点 (Cr, Ni は 0.3 原子%, Ti は 0.13 原子%) に関連していると考えられる。以上の焼なまし曲線でみる限り、やはりこのグループのものは高温強度が大きいという Zn—Cu—Ti 系合金の特徴を現わしている。しかし必ずしも Ti 元素の添加のみが絶対的なものでなく、Cr あるいは Ni の添加でも同じ効果を示すことがわかる。

#### (ロ) 準 Ti グループ

このグループに属するのは V 元素のみであり、その焼なまし軟化曲線を図—2 に示す。Ti グループと類似の曲線を示すがこの元素の場合ピッカース硬さと引張り強さは 250°C で一応最低値となるようである。しかし伸びは 200°C で Ti グループと同じく最高値を示している。すなわち 200～250°C に再結晶完了温度があるようであり、Ti グループよりもやや再結晶開始および完了温度が高温側にずれていることがわかる。光学顕微鏡組織によってもこのことは確かめられているので、準 Ti グループとして Ti グループと区別した。

#### (ハ) Fe グループ

Fe 元素は Zn 地金の不純物として考えられているが、これはダイキャスト合金に使用した場合、合金元素の Al と Fe が化合物を作り、ハード・スポットを生ずるためである。加工材に対してはそれほど不都合とは考えられなかったので 0.15 原子%添加した合金について、その冷間圧延材の焼なまし軟化挙動を調べた。その結果を図—3 に示した。

Co 元素と Sb 元素もこのグループに属する。

Fe は図示のように硬度曲線には全く影響はなく引張り強さも 200°C 以上の部分にやや効果がみられる程度である。しかし伸びの曲線を見ると Ti および準 Ti グループとは異なって非常に大きいことがわかる。200°C で 1 時間焼なますと約 120% にまでも達する。このことがこのグループの特徴であって、他の Co, Sb 元素でもそれぞれ 200°C, 1 時間焼なましで約 110% にも達している。しかしこれらの元素を添加した合金の場合、ピッカース硬さと引張り強さの曲線は Ti および準 Ti グループとそれほど異なっていない。しかし伸び曲線の形が前のグルー

プとは異なっているため別のグループとして分類した。結局このグループの元素を添加した Zn—2.0% Cu 合金の圧延材は 200°C 以下の低温焼なましで強度が低下するとともに伸びがはなはだしく大きくなり、耐グループ性はむしろ劣化すると考えられる。しかも 200°C 以上の焼なましでは逆に伸びは急速に低下することになり、Ti グループの元素に比べて実用性の観点からみるとやはり不都合な元素と考えられる。

#### (ニ) Mg グループ

このグループに属する元素は Mg と Mn であってその焼なまし軟化曲線を図—4 に示した。同図には比較のため Ti および準 Ti グループの曲線が入る範囲を斜線の部分で示してある。図示のごとく Zn—2.0% Cu に Mg の 0.16 原子%を添加した合金の冷間圧延のままのピッカース硬さや引張り強さは異常なほど高く、ピッカース硬さは 109, 引張り強さは約 35 kg/mm<sup>2</sup> にもなった。しかし伸びは 34% で、添加しない 2 元合金の約半分であった。Mn 添加の合金ではそれほど大きくはないが、しかしやはり今までのグループのものとは異なりその硬さ、強度は 200°C までの焼なましでは二元合金よりも大きい。伸びは Mg ほどではないがやはりやや低下している。

すなわちこのグループの特徴は Mg 元素で代表されるように、その引張り強さおよび硬さはきわめて大きく、200°C 焼なましで Zn—2.0% Cu 合金の常温強度以上の値 25.5 kg/cm<sup>2</sup> の引張り強さと、ピッカース硬さ 88 を示した。伸びは 200°C 焼なましでやや回復して 46% 程度となった。しかしながら 200°C 以上の焼なましでは高温になるにしたがって極端に引張り強さは低下し、硬さもやはり急落した。伸びの低下も極端であり 350°C 焼なましでほとんど 0% に近づく。このような傾向は Mn 添加の合金にもみられるが、Mg 元素ほど極端ではなかった。200°C 以上での耐熱性の点から考えれば、このような曲線の傾向は Ti および準 Ti グループの曲線群のそれとは全く対照的であることがわかる。すなわち Mg あるいは Mn 元素の微量を添加した Zn—2.0% Cu 合金圧延材は 200°C 以下の温度ではきわめて良好な機械的性をもつ合金であるということがわかった。

#### (3) 光学顕微鏡組織

本実験の組成範囲内の Zn—2% Cu 合金に 0.1～0.2 原子%の Ti を添加した場合の合金組織としては、ま

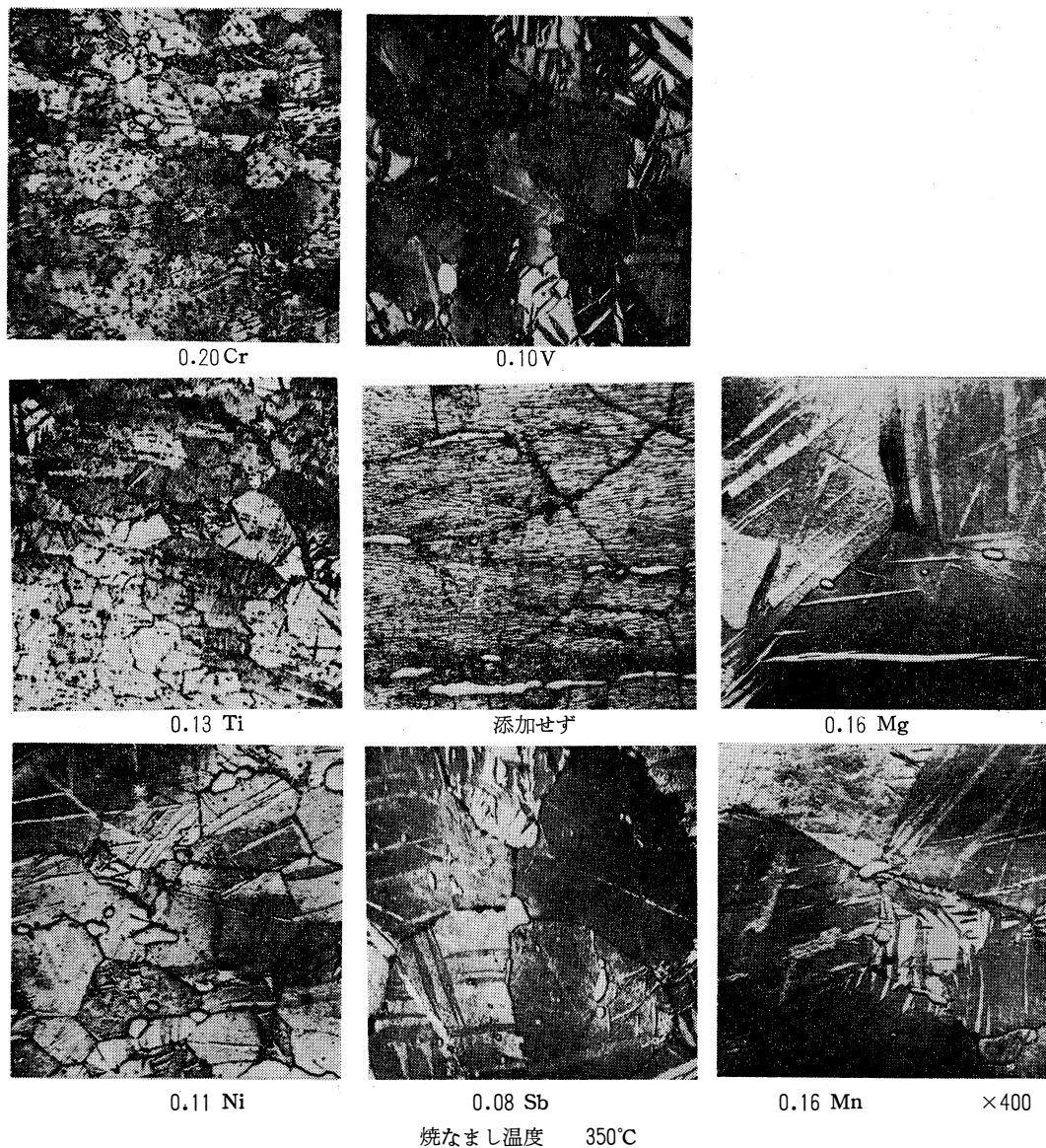


写真-2 Zn-2.0% Cu 合金に微量の第3元素を添加した冷間圧延材の圧延のままの組織

ず Zn-Cu 二元系状態図の Zn 側固溶体相の基地に、初晶としての  $\epsilon$  相がみられる。そのほかに  $\eta$  相の溶解度曲線にしたがって折出した微細折出  $\epsilon$  相、および Zn-Ti 二元系状態図によるところの  $TiZn_{15}$  の微細折出相がみられる。ハイドロ-T-メタルすなわち Zn-Cu-Ti 三元系合金加工材に現われる特性は主としてこの金属間化合物相の微細な均一分系に基づくとされている。

また梶山<sup>(6)</sup>らも述べているように、本実験においても微細折出  $\epsilon$  相と金属間化合物相との区別は光学顕微鏡下では区別できなかった。そのため、冷間圧延のま

まの加工組織としては二元合金もまた微量添加元素をもつ三元合金もほとんどその組織に差異は認められなかった。しかしながら再結晶完了温度、すなわちおよそ 200 ~ 250°C 以上の温度での焼なまし組織では、その再結晶粒度が比較的良好に判別されたので、この点に主眼をおいて、機械的性質との対応について調べた。そのため、まず 350°C で 1 時間焼なました組織から調べた。なお写真はすべて圧延試片の横断面の組織で 400 倍の倍率に一定とした。腐食はすべて電解腐食の方法によった。

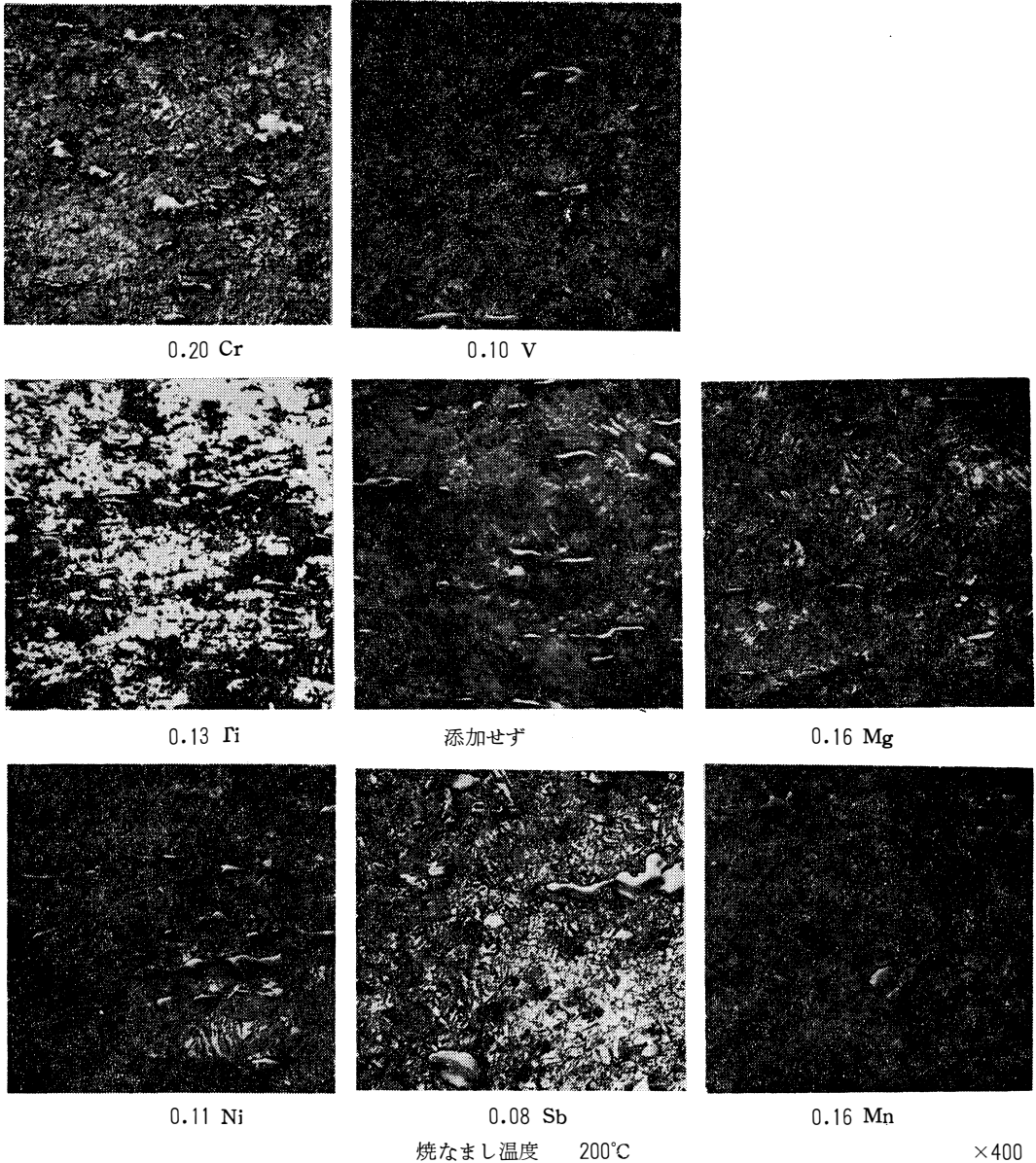


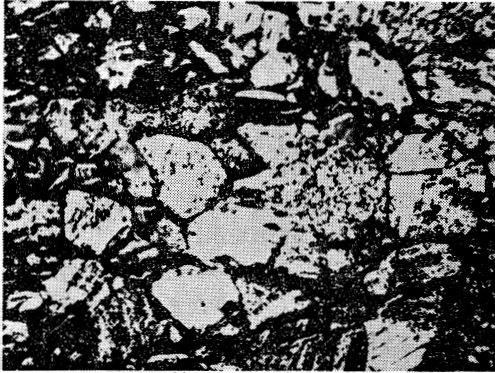
写真-3 Zn-2.0% Cu 合金に微量の第3元素を添加した冷間圧延材の焼なまし組織

(イ) 350°C 焼なまし組織

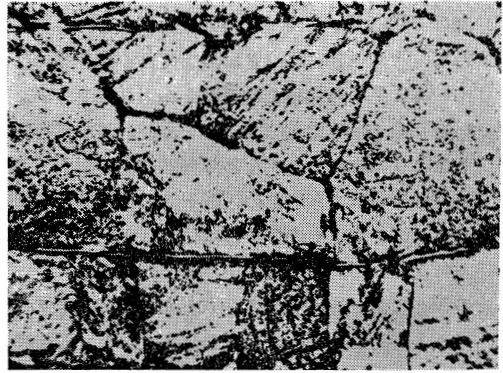
写真-2にその組織写真を示した。中央部に第3元素を添加しない Zn-2.0% Cu合金のものを示した。この写真のみ電解腐食せず普通のバネメルトン溶液で腐食したのですこし趣きは異なるが結晶粒度はよくわかる。左側の列に Ti グループの元素すなわち Cr, Ti, Ni を添加した合金の組織を示す。Cr と Ti を添加した三元合金ではその結晶粒度が非常に小さいことがわかる。Ni を添加した合金はその

機械的性質は Ti 添加合金と類似の挙動を示したが結晶粒度はいくぶん粗く、かつ微細粒子の数もあまり多く認められない。図-1の機械的性質と組織観察によるかぎり、Zn-Cu-Ti 系合金の Ti は Cr で置き換えることができる。写真-1の中列上部の写真は準 Ti グループの V 元素を添加した合金の焼なまし組織であるが、結晶粒度および微細析出粒子の状況はどちらかといえば Ti グループの Ni 元素添加のものに酷似している。中列下部の Sb 元素添



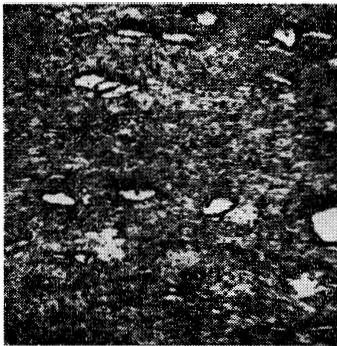


焼なまし温度250°C ×400

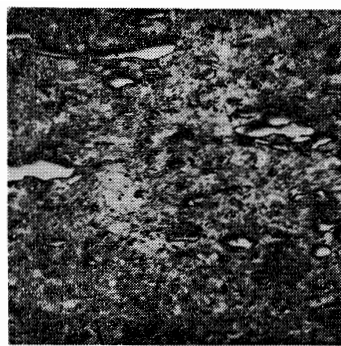


焼なまし温度300°C ×400

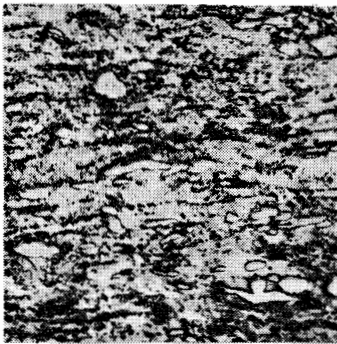
写真-4 第3添加元素として0.16原子% Mgを添加した Zn-2.0% Cu合金の冷間圧延材の焼なまし組織



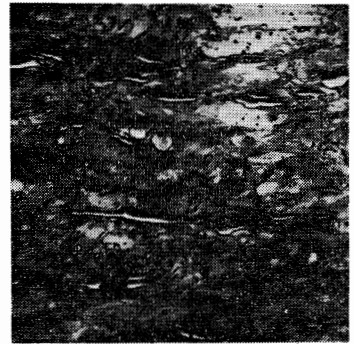
0.20Cr



0.10V



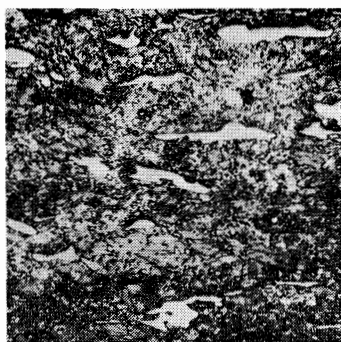
0.13Ti



0.16Mg



0.11Ni



0.08Sb



0.16Mn

焼なまし温度120°C

×400

写真-5 Zn-2.0% Cu合金に微量の第3元素を添加した冷間圧延材の焼なまし組織

加の写真は F。グループの元素を代表したものであって、その結晶粒度はきわめて大きく微細相は僅かに粒界に認められるだけでほとんど存在しない。しかも初晶 $\epsilon$ 相も比較的まるみを帯び、基地に再固溶したようにみえる。すなわち再結晶温度以上での粒成長が非常に大きいため、図-3の機械的性質でも述べたごとく、その伸びの劣化がはなはだしくなると考えられる。右側列の中段と下段に Mg グループの Mg 元素と Mn 元素を添加した合金の場合の 350 °C、1 時間焼なましの組織を示した。Sb 元素添加

の合金の場合と同じくその結晶粒度はきわめて大きく、微細析出相は全然認めることはできない。とくにこの傾向は Mg 元素を添加したものにはなはだしいことがわかる。

(四) 200 °C 焼なまし組織

この焼なまし温度における機械的性質は一般に再結晶完了と思われる性質を示し、硬さ、引張り強さはある低い一定値に落ち込み、逆に伸びは最大となり山を形成している。その焼なまし組織も写真-3 に示すように一般にほとんど同じような組織を示し

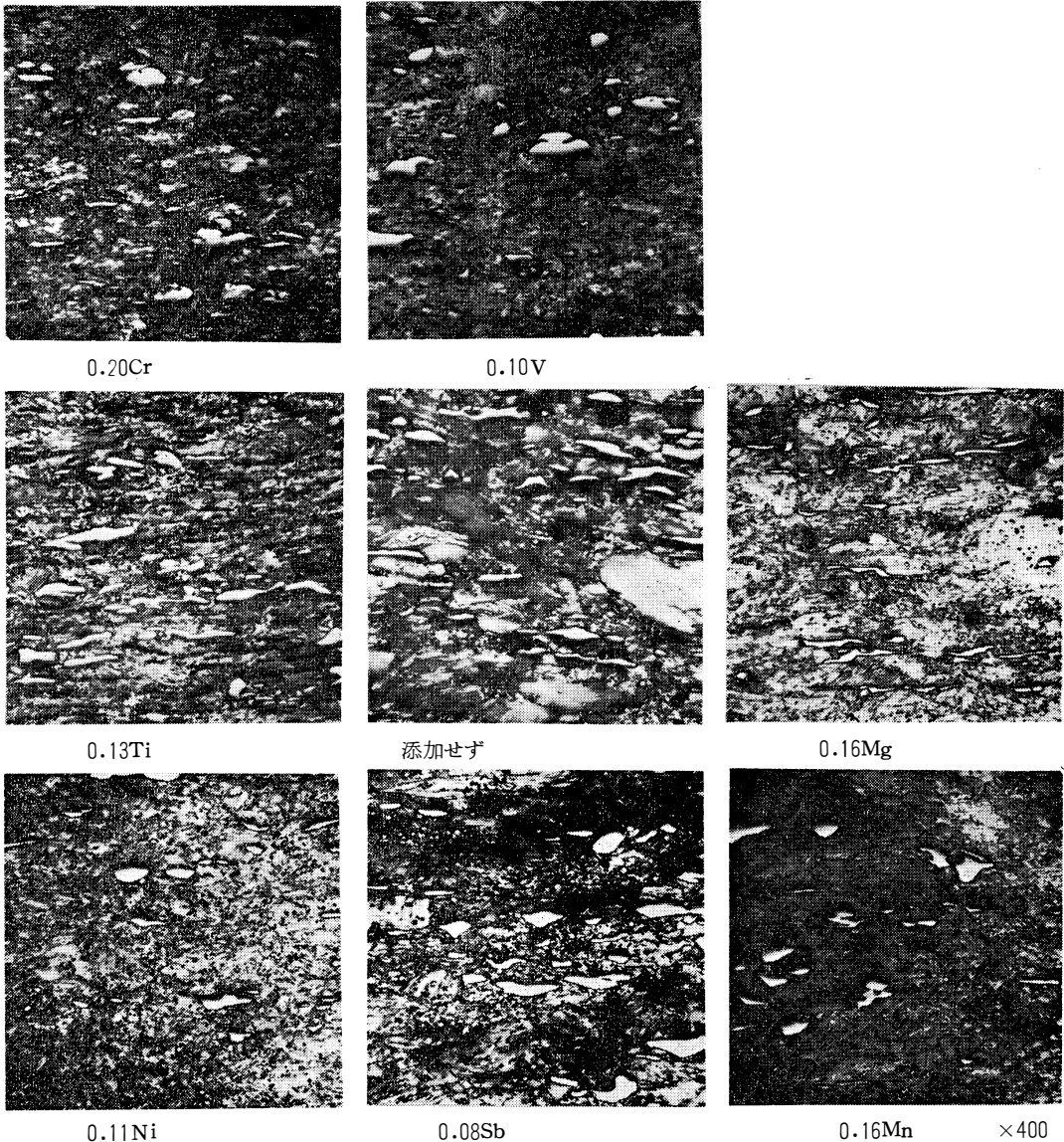


写真-6 Zn-2.0% Cu 合金に微量の第 3 元素を添加した冷間圧延材の焼なまし組織

圧 延 の ま ま

ている。写真の配列は前の写真—2と全く同一である。しかしこれらの組織をさらに仔細に観察すると、Tiのみは多少例外的で、明瞭ではないが各組織の基地中に微細な線状組織の群が認められ、それらの線状の方向は種々である。冷間圧延で引き伸ばされた初晶 $\epsilon$ 相の流れよりみると、むしろそれとは異なる方向のものが多い。焼もどし軟化曲線よりみてこれらの組織は完全に再結晶しているはずであって、第3添加元素のない二元合金では明らかに再結晶粒が認められる。しかし微量の添加元素をもつ三元合金ではこの線状組織の存在のためか明瞭な再結晶組織が現われない。しかしたとえばMg添加の合金ではその強さと硬さの絶対値は200°C焼なましによってもそれほど低下していないが、その伸びは他の元素のものに比較していちじるしく低い値を持っている。しかもその組織は写真でも明らかなように比較的粗大である。これに反して200°C焼なましで伸び値が異常に高かったFeグループのSbを添加した合金の組織は写真で示されるように、この線状組織は微細であった。結局この微細線状組織は合金の伸び値に大きな影響をもつものであることがわかる。写真—4にたとえばMg添加合金の場合の250°Cおよび300°Cの焼なまし組織を示した。すなわち250°C焼なましのものでは明瞭に再結晶粒界が現われ、300°Cではその再結晶粒が急速に成長し、写真—2で示したように350°Cでは異常に再結晶粒が粗大化するわけであり、その途中の段階である。しかしこれらの組織では写真—3で示されたような微細な線状の組織はみられず、ただ粒内には焼なまし双晶のみである。以上のような観察結果よりこの微細線状組織はおそらく初期の双晶と考えられ、さらにその部分での成分の偏析ということも考えられる。

#### (v) 120°C焼なまし組織

写真—5に120°Cで1時間焼なました冷間圧延材の組織を示した。この写真ではZn—2.0%Cuの二元合金のものは示されていないが、つぎに述べる圧延のままの組織とまったく同一であった。なお他の三元合金のものもつぎに述べる圧延のままの組織とほとんど変わらず、ただその焼なまし軟化曲線より考えられるように、ほとんどこの温度から再結晶軟化が開始されるため、幾分全般的に基地の塑性流れがゆるんでいる。しかしながらたとえばCrとかTi元素添加のもののようにいまだ塑性流れの強く残っているもの、あるいはMg元素添加のもののように既

に充分組織的な回復の完了しているものというような相違は認められる。しかしこのMgグループの元素を添加した合金の硬さ、強さは、他のすべての合金よりも大きい値を示したことは既に述べたとおりであって、このことより本質的に基地そのものが強化されていると考えられる。

#### (vi) 圧延のままの組織

写真—6に室温で圧延したままのものの組織を示した。50%冷間圧延したままのもので、これらの試料はその組成ごとにみればそれぞれその焼なまし軟化曲線において硬さ、引張り強さが最高値を示し、伸びはだいたいにおいて最低値を示したものである。それゆえ全般的にみるとすべてほとんど同一の様相を示し、初晶 $\epsilon$ 相が白く圧延方向に流れ、その間に微細な化合物相と析出 $\epsilon$ 相とが、基地の $\eta$ 固溶体中に塑性流れ線に沿って分散している。ただやや詳細に観察するとそれぞれの添加元素によって多少の違いが観察される。たとえばTi元素のものでは初晶 $\epsilon$ 相の偏平度は他のものに比してやや大きく、微細相の流れがやや強く現れる。(この流れ線はTiの場合だけであるが300°C程度まで加熱しても消失しなかった。)このTiともっとも類似の組織を示すものはCr元素であることも明らかであり。一方Mg元素添加の場合も初晶 $\epsilon$ 相の偏平度は非常に大きく、基地自身の強さがうかがわれる。その他に微細な角ばった黄色を帯びた相もみられた。これはMg<sub>2</sub>Zn<sub>11</sub>(立方晶系)にCuが微量固溶した金属間化合物相であると考えられる。Mgグループの元素を添加した合金では硬度、強さが非常に大きく伸びが比較的低いことなども、これらの組織から推定できる。

## 4. 結果の考察

以上の焼なまし軟化曲線と組織観察の結果、従来Zn—Cu—Ti系合金の場合に述べられていた、この合金系の良好な耐クリープ性ということは、この合金の再結晶完了温度200°C以上の温度における高温強度の保持性にあることがわかる。すなわち耐高温性ということが、この合金の室温での耐クリープ性に寄与すると考えられる。しかも本実験ではこのようなTiと同様な焼なまし軟化曲線を示すものは、他にCr、NiあるいはVの元素も考えられるが、その組織観察の類似性よりCr元素がもっともよい類似を示していると考えられる。すなわちZn—Cu—Ti系合金のTiは少くともCrで置換することも可能であることが示され

た。

つぎに本実験の焼なまし軟化曲線できわめて特徴的な結果は、いわゆる Mg グループの元素とくに Mg 元素を 0.16 原子% 添加した合金の冷間圧延材が、室温ならびに 100°C 前後の温度範囲にわたって異常に高い強度を示したことであり、焼なまし温度 150°C よりその値が急落するとはいえ、なおかつ 200°C 1 時間焼なましで、他のいかなる元素を添加した合金の常温強度よりも強いことを示した。しかし光学顕微鏡によるその組織観察の結果では、それほど異常な組織は認められず、むしろ回復過程がより早く進行し、200°C 以上では再結晶粒がむしろ異常なほど大きく成長を起していることがわかった。もちろんこのような組織は機械的性質を著しく劣化させるものであることも当然であった。すなわち Mg あるいは Mn 元素の微量を添加した Zn—2.0%Cu 合金の圧延材は 200°C 以下の温度であれば高い強度を保持する実用上有望な合金系であることがわかった。この原因については現在のところあまりはっきりとしないが、少なくとも表—1にもみられるとおり Mg と Mn 元素は Zn との二元系状態図で包晶反応と共晶反応も持つわけで、このことは他の添加元素の場合に於ても同じである。ただその元素の共晶点濃度が比較的大きく、また共晶温度における Zn 中への固溶限も、他の元素ではほとんどみられないにかかわらず、Mg で 0.4 原子%、Mn で 0.6 原子% 固溶するという点で異なっている。Mg 原子の原子半径は F. Erdmann-Jesnitzer 氏<sup>(10)</sup>の文献によれば 1.598 Å といわれ、Zn の原子半径 1.33 Å<sup>(11)</sup> よりも約 20% 大きい。しかし Mn は α Mn で 1.12 Å<sup>(11)</sup> であり約 16% も小さい。このような点を考慮すれば、Mg グループ元素の微量を Zn—Cu 合金に添加することにより、その強度が異常に高い値をもつことは、これらの元素が η 固溶体中で歪を発生させる効果を持つこともその一因と考えられる。すなわち従来 Zn—Cu—Ti 系合金の特徴は緒言でも述べたごとく、微細な金属間化合物相 TiZn<sub>15</sub> の粒子分散による効果といわれていたし、本実験の結果によっても、ある程度そのことはうなづかれる。また Cr 元素の場合も、おそらく Cr Zn<sub>17</sub> 相の粒子分散によると考えられる。しかし Mg グループ元素の場合には、むしろ Zn 基固溶体そのものと、溶質原子との相互作用に原因を求める方がより妥当と考えられた。

## 5. 総 括

Zn—2.0% Cu 合金に第 3 添加元素として、Ti を含

んで 9 個の元素を、それぞれ約 0.1~0.2 原子% 添加した合金を、真空溶解してから 6 kg/cm<sup>2</sup> アルゴンガス加圧下で底部水冷平型に鑄造した。このようにして作られた鑄塊より、最終的に厚さ 1 mm の 50% 冷間圧延板を作製して、Zn—2.0%Cu 合金の強度におよぼす微量添加元素の影響を調べた。この際これらの冷間圧延試料を 350°C までの温度に各 1 時間焼なまししたときのピッカース硬さと引張強さ、伸びの測定を行なって、それぞれの第 3 添加元素ごとに焼なまし軟化曲線を作成し、元素無添加の場合の曲線と比較した。それらの焼なまし曲線の形より、9 個の元素は Ti グループ (Ti, Cr, Ni)、準 Ti グループ (V)、Fe グループ (Fe, Co, Sb) および Mg グループ (Mg, Mn) の 4 つのグループに分類されることを知った。このうち Ti グループでは再結晶完了温度 200°C 以上の高温でも強度の低下はほとんどなく、その原因は Zn との金属間化合物相の微粒により、再結晶粒の成長阻止にあることを知った。さらに Ti にもっとも類似した作用をもつものは Cr であることもわかった。Mg グループの元素、とくに Mg の微量を添加したものは、常温で圧延のままの硬さ、強さは非常に高く、200°C に焼なまされた状態でも Mg を添加しない Zn—2.0%Cu 合金の強度にまさることを知った。この原因はおそらく Zn 基固溶体 η 相そのものが、溶質原子との相互作用によって強化されたためであると考えられた。しかしこのグループの強度は焼なまし温度とともに急激に低下し、200°C 以上ではむしろ添加しないものよりも劣化した。これは再結晶粒成長が非常に促進され、結晶粒が異常に粗大化するためである。すなわち実用の面から考えれば 200°C 以上に焼なましすることはかえって危険であることを示した。準 Ti グループおよび Fe グループ元素の添加は実用の面から、本二元合金の強化にあまり効果のない添加元素であることもわかった。本研究は、昭和 41 年 10 月 16 日、日本金属学会第 59 回 (尼崎) 大会で発表したものである。

### 参 考 文 献

- (1) E. Pelzel, H. Schneider: Metall, 14 (1960), 7822
- (2) E. Pelzel: Metall, 15 (1961), 1081
- (3) Pelzel: Metall, 15 (1961), 8814
- (4) P. Paschen: Metall, 16 (1962), 7505
- (5) 相山, 鈴木, 貴堂, 森田: 日本金属学会誌, 27 (1963), 906
- (6) 相山, 鈴木, 貴堂: 日本金属学会誌, 28 (1964), 867
- (7) 相山, 鈴木, 貴堂: 日本金属学会誌, 28 (1964), 8438
- (8) 山田, 時沢, 松木: 鋳物, 38 (1966), 6459
- (9) 山田: 富山大学工学部紀要, 16 (1965), 109
- (10) F. Erdmann-Jesnitzer, G. Wieghardt: Neu 31 Hütte, 4, [3] (1959), 152
- (11) C. J. Smithells: Metals reference book, (1962), 136

# Zn-Cu二元系合金の硬度におよぼす 微量Mg元素添加の影響

山 田 正 夫  
時 沢 賢 司  
松 木 賢 司

## Effects of Small Amounts of Mg on the Hardness of Zn-Cu Binary Alloys

Masao Yamada  
Mitugu Tokizawa  
Kenji Matuki

The effects of small amounts of Mg on the hardness of wrought Zn-Cu alloys have been studied as the function of amounts of deformation by compression and deformation temperatures by hardness test and microscopic observation.

From the results obtained, it was found that an addition of about 0.1—0.3 at % Mg can increase considerably the hardness of a Zn-2.0%Cu alloy and the most suitable content is about 0.1 at %. Every alloys with Mg caused no work softening up to 70%compression, although the alloys without Mg caused such a phenomena at more than 40—50% compression. On the other hand, the alloys with Mg showed a large temperature dependency of the hardness, and that is the hardness decreased very rapidly when the alloys were annealed at the temperatures higher than 90°C. It was also suggested as one of the main characteristics of this alloy that natural age hardening occurs in the alloys when they are cold-worked.

### 1. 緒 言

前報においてZn-2.0%Cu合金の50%冷間圧延材の硬度におよぼす微量添加元素の影響を、主としてその焼なまし軟化曲線によって調べた。その際0.1~0.2原子%のMgを添加した試料では、その常温における引張り強さが約35kg/cm<sup>2</sup>もあった。この値は添加しない二元合金の約25kg/cm<sup>2</sup>に比べて非常に大きな値であり、しかも伸びは34%もあり、かなりの値を示した。しかしこの大きな引張り強さは焼なまし温度とともに急激に低下した。再結晶完了温度とみなされる

200°C以上の温度での急落ははなはだしく、300°C1時間焼なましで引張り強さ12kg/cm<sup>2</sup>、伸び約5%、350°C1時間焼なましで引張り強さ4.5kg/cm<sup>2</sup>、伸び約0%となった。しかもこの場合はその再結晶粒が異常成長をし、非常に大きく粗大化していることがわかった。しかし200°Cでの焼なましでは、いまだ引張り強さ25.5kg/cm<sup>2</sup>、伸び46%もあり充分実用性に対する強度を保持していた。

そこでこの強力なZn-Cu合金をより詳細に検討し、以上のような良好な性質が果たしていかなる組成の合金でも、またいかなる加工度でも示されるものかどうか

か、その最適添加量および加工度を調べた。さらにその合金組織をも観察した。なおこのようなZn—Cu—Mg系合金の機械的性質については従来研究されたものは全くみあたらず、本実験が最初のものであると考えられる。

## 2. 試料および実験方法

### (1) 試料

後述するような組成をもつ Zn—Cu 二元系合金と、これに第3元素を添加した三元系合金の鋳塊を前報と全く同様に底部水冷平型で作製した。すなわち配合量の地金類を真空中で溶解してから、アルゴンガス 6 kg/cm<sup>2</sup> 加圧下で約 600°C に加熱し 10 分間保持してから 500°C で鋳造凝固せしめたものである。

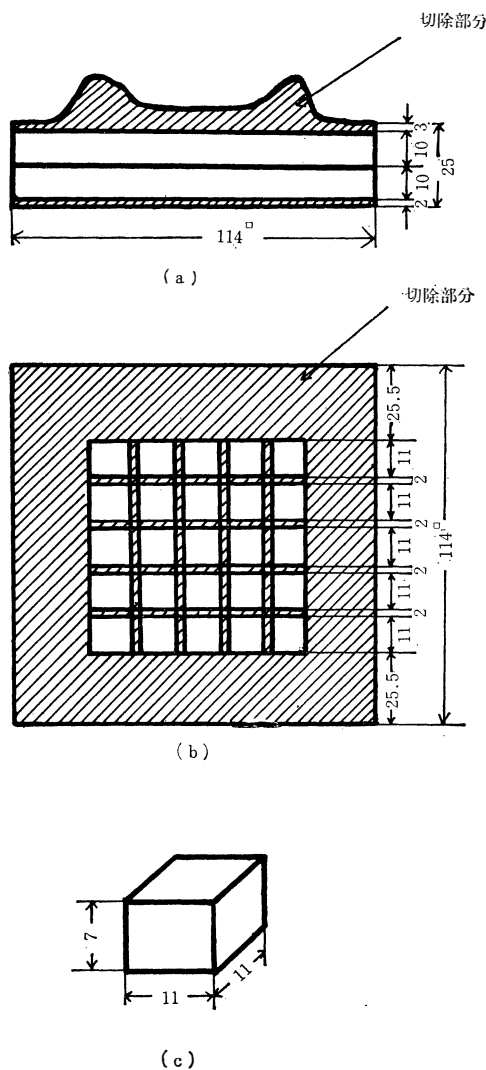
本実験に使用した試料の目標成分は、Zn に 1.5%、2.0% および 2.5% Cu を含有せしめた二元系合金と、Cu を 2.0% と固定してこれに 0.03%、0.06% および 0.12% の Mg 元素の微量を添加した三元系合金の 6 種類とした。それらの試料のそれぞれの記号と分析結果を表—1 に示した。Mg 元素は合金する際中間合金を

表—1 実験に使用した試料の記号と化学分析値

記号	第3 添加元素	化 学 分 析 値			
		原 子 %		重 量 %	
		Cu	添加元素	Cu	添加元素
M <sub>1</sub>	Mg	2.17	0.079	2.1	0.03
M <sub>2</sub>		2.10	0.139	2.03	0.053
M <sub>3</sub>		2.17	0.342	2.1	0.13
C <sub>1</sub>	なし	1.56	—	1.51	—
C <sub>2</sub>		2.13	—	2.06	—
C <sub>3</sub>		2.52	—	2.42	—

用いた。その中間合金も Zn—1% Mg 合金であるが、酸化消耗を見込んで 1.3% に相当する Mg 量を 99.998% 純度の Zn 地金に配合して目的の中間合金とした。この際 Mg は Zn 箔に包んでからそれをフォスフォライザーで溶湯中に押し込み 15 分間そのまま保持した後よく攪拌してから棒状金型に鋳込んだ。中間合金の作製は普通どおり大気圧下で行なった。このようにして作った中間合金で Mg を添加したが、Cu 成分は前報と全く同じように銅—亜鉛中間合金 (65% Cu) によって添加した。このようにして作られた合金鋳塊の「押湯下」と「端部」数箇所より分析試料を採取したが、その分析結果は表—1 にみられるようにほとんど目標値を示していた。鋳込んだ鋳塊は各成分につき 1 個宛合計 6 個を作製した。

試料の加工は圧縮の方法によったが、圧縮試片の切り出しは図—1 (a) の位置より上側と下側より合計 2 枚



図—1 圧縮試片採取位置(a)(b)および試片寸法(c)

の板を切り出したがその両面は堅フライス盤でごく平滑に仕上げた。つぎにそれらの板より 11 mm 平方の立方体を図—1 (b) のように 25 個切り出した。したがって鋳塊 1 個より 50 個の圧縮試片を採取した訳である。前報のマクロ組織観察の結果によればこれら試片採取の位置は均一なマクロ組織範囲内にあることは確実であると思われる。圧縮試片の両端面はグラインダーで軽く研削してからエメリーペーパーで最終仕上げをした。結局試片 1 個の寸法は図—1 (c) のようになった。全部の圧縮試片は 380°C で 2 時間加熱してから炉冷して焼なまし処理を行なった。そのあともう一度エメリ

ーパー 6 番で磨いて酸化膜を除去するとともに鏡面に仕上げた380°Cで焼なまし処理をした試料と、鑄放のましまの場合とで、それぞれのピッカース硬さを測定した。その結果を図-2に示した。この際 Zn にMgを

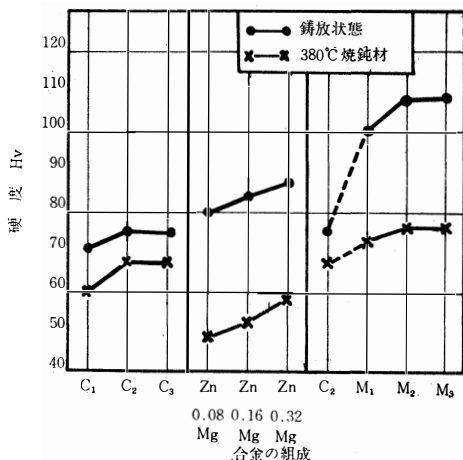


図-2 各種合金材料の鑄放しおよび焼鈍硬度について

0.08, 0.32原子%添加した試料についても測定した。いずれの二元合金試料も焼なましによって軟化しているが、とくにMg添加のものが著しい。ZnにCuとMgの両方含有せしめたM<sub>1</sub>, M<sub>2</sub>, M<sub>3</sub>三元合金では両元素の効果が合成されたような結果を示した。これはMg添加の合金では再結晶粒度の粗大化傾向に原因があると考えられる。

## (2) 実験方法

試料の加工には前にも述べたように静的圧縮によったが、圧縮率すなわち加工度その他の条件は前記6種類の各合金について室温100°C, 150°C, 200°Cおよび250°Cの温度でそれぞれ0%, 10%, 30%, 40%, 50%, 70%の圧縮加工をほどこした。加工したすべての試料は最後に50°, 90°, 120°および200°Cの各温度で1時間焼なましをした。以上のような加工と熱処理をほどこした試料について硬さ測定と組織観察をした。なお圧縮の際にはそれぞれの場合の圧縮変形抵抗を参考のために測定した。

圧縮は30トンのアムスラー型万能試験機にダイス鋼製のダイスを取りつけて行なった。このダイスの圧縮面は研削盤で仕上研削をし十分に平滑(鏡面)に仕上げている。また室温以上の加工温度で圧縮する場合にはダイスの周囲に取りつけた電気抵抗炉で所定の温度に加熱、保持するが正確を期するため圧縮のつど、表面温度計でダイス温度を測定し±5°C以内に温度範囲を押さえるようにした。

試片の加熱は100°C, 150°C, 200°C加熱は油浴を用い、250°C加熱に対しては塩浴(KNO<sub>3</sub>:NaNO<sub>3</sub>=55:45の混合浴)を用いた。加工温度に試片を30分間保持してから、ダイスまで手早く移して圧縮するのであるが、予備試験の結果所定の温度より最高10°C高めに加熱しておけば所定の温度になることがわかった。圧縮に際しては、試料の両圧縮面に潤滑剤として黒鉛グリースを充分にかつすばやく塗り、ダイヤルゲージを使用して各加工度にし圧縮、加工後試片は取出して水冷した。歪速度はストレンパーサーで調節し $1 \times 10^{-2}$ /秒に一定とした。

硬さ測定は各試片につき2時間以内にピッカース硬度計(荷重5kg)によって測定した。なお24時間および120時間常温放置後の硬さも測定して時効硬化現象の有無をも調べた。

光学顕微鏡組織観察用試料は、圧縮加工した試片の縦断面を普通の方法でバフ研磨した後に下記のような条件で電解腐食を行った。

- イ) 電解液……リン酸185cc, エチルアルコール315ccの混合液
- ロ) 電極……銅板陰極
- ハ) 電流……1.1アンペア
- ニ) 電圧……6~8.5ボルト
- ホ) 極間距離……50mm
- ヘ) 時間……2~3分

以上の条件は前報までのミクロ組織観察で行なってきたものとまったく同一である。

電子顕微鏡観察は電解腐食した光学顕微鏡試料をもとにして2段階レプリカ法により、クロームシャドリングをした。なお圧縮の際に参考として各試片の圧縮変形抵抗をも測定したが、それは各加工度の圧縮に要した最大荷重を圧縮後の断面積で割った値をもってその値とした。このようにして変形抵抗—加工度の曲線図を作った。なお常温加工の場合に著しいのであるが、高加工度になるに従って摩擦の影響が大きく現われるので、加工度5%ごとに潤滑を行なって摩擦の影響をできるだけ小さくするようにした。

## 3. 実験結果

### (1) 硬さ測定結果

常温, 100°C, 150°Cおよび200°Cの各温度でいろいろな圧縮率で加工し、それぞれの試料を50°C, 90°C, 120°C, 200°Cの各温度に1時間加熱して焼なましした全試料のピッカース硬さ測定値を次のようないろいろな観点より分類してまとめた。

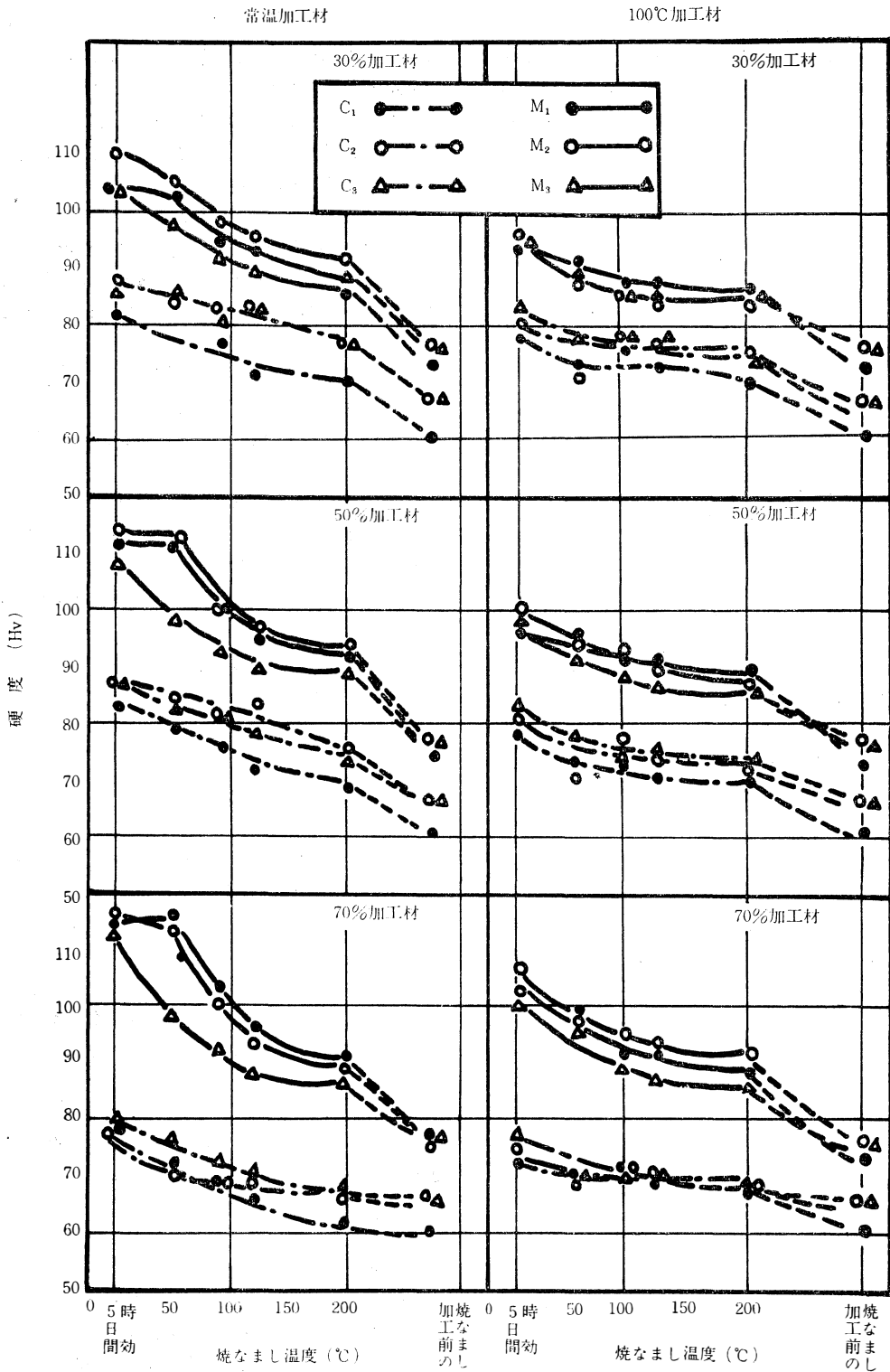
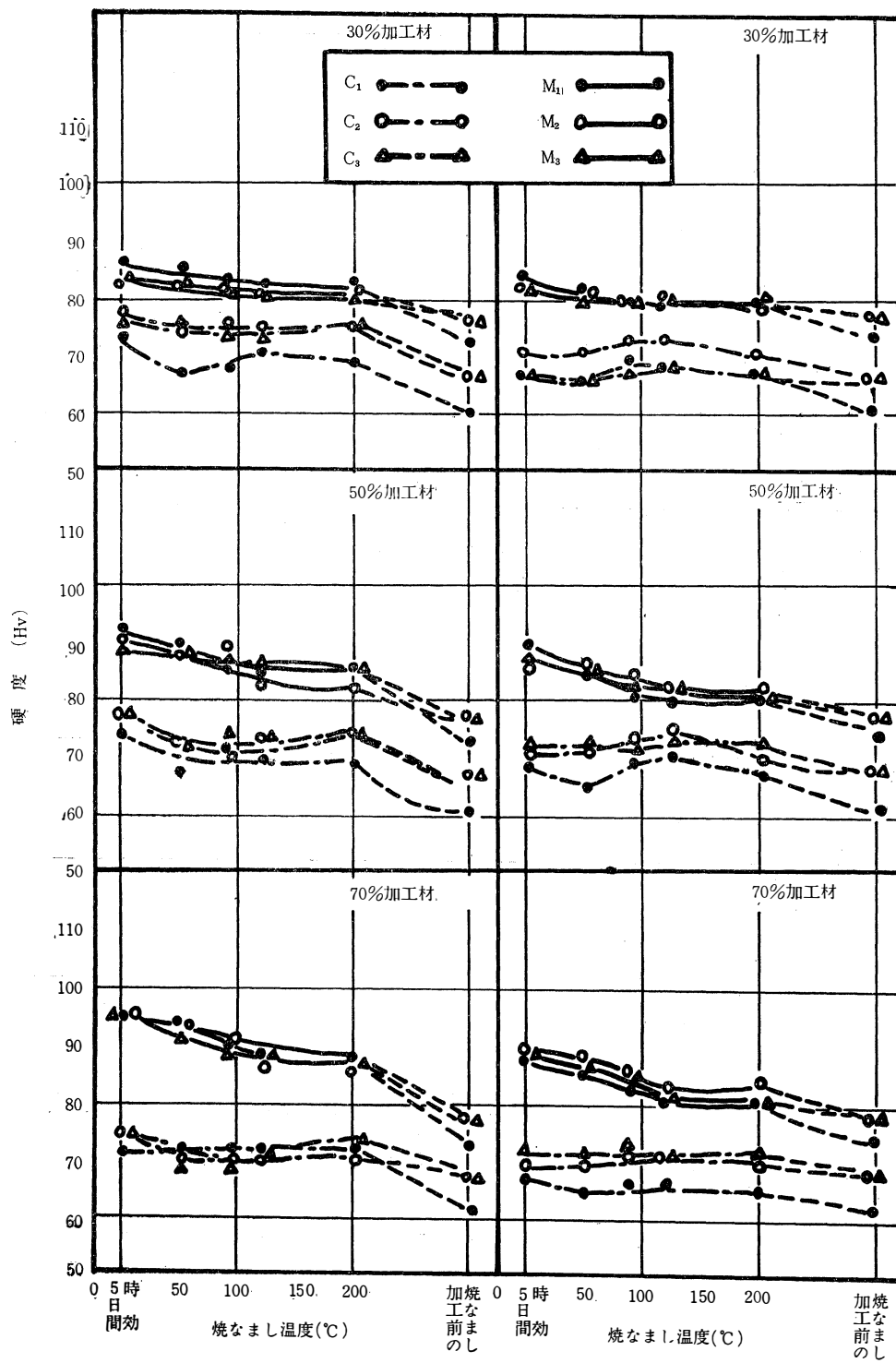


図-3 C (Zn-Cu)合金およびM (Zn-Cu-Mg)合金の焼なまし軟化曲線—常温および100°Cで加工した場合



150°C加工材

200°C加工材



図一四 C(Zn-Cu)合金およびM(Zn-Cu-Mg)合金の焼なまし軟化曲線—150°Cおよび200°Cで加工した場合

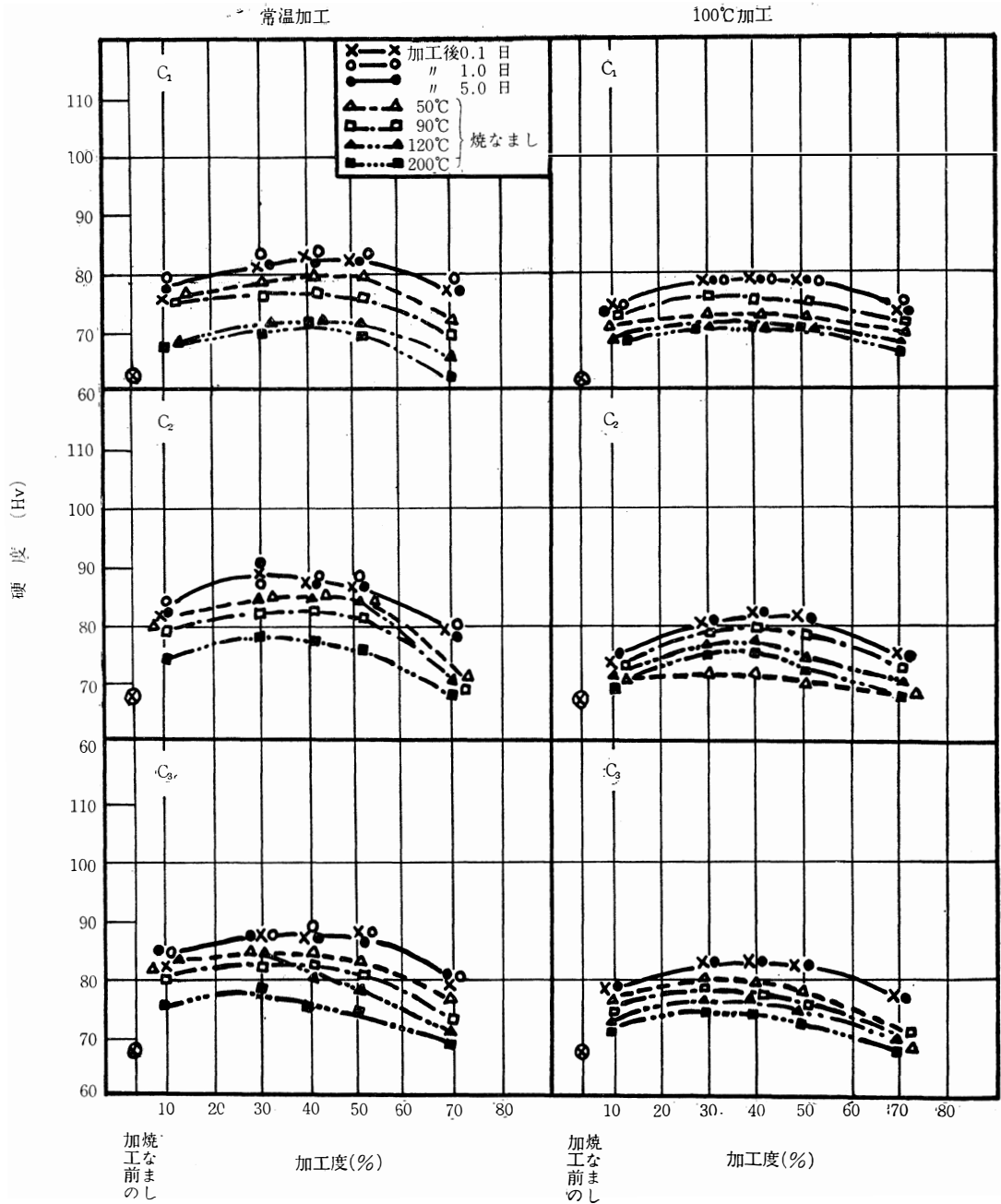


図-5 C合金の加工度とビッカース硬さとの関係—常温および100°Cで加工した場合—

(イ) 焼なまし軟化曲線について

結果を図-3および図-4に示した。あとで述べるようにMg添加の合金では時効硬化の現象がみられたので圧縮加工のままの試料は5日間常温に時効せしめた後の硬さである。また意味が多少違うのであるが

圧縮加工する前の鑄造材の硬さ、すなわち380°Cで2時間加熱のあと炉冷した測定値をすべての試料について、曲線の右端に丸で囲み、200°Cの焼なまし温度の測定値と点線で結んだ。常温で50%加工したC<sub>2</sub>曲線とM<sub>1</sub>およびM<sub>2</sub>曲線は、前報で50%冷間圧延

によって得られたピッカース硬さによる焼もどし軟化曲線とその曲線の形がほとんど等しい。すなわち圧縮材で行なった本実験の場合もそのまま圧延材に適用できると考えられる。

図-3を通覧してわかることはやはり前報の結果と同じく、Mgを添加した三元合金の方が全般的にその硬さは高く微量添加の効果を示す。とくに常温で加工したものでその加工度の高い場合に明らかで、その場合Mg添加量の多いM<sub>3</sub>試料では他のM<sub>1</sub>およびM<sub>2</sub>合金よりもかえって軟い。すなわちMgは約0.1原子%程度の添加量がかえってその強度におよぼす効果は大きく、0.3原子%程度ではかえって逆の効果になる。なおCuの添加量はC合金の軟化曲線よりもわかるようにやはり約2.0原子%のC<sub>2</sub>の合金で大きく、それ以上の添加によってもそれほど強度は大きくならないということもわかる。各加工度の試料ともMg添加の三元合金は200°C焼なましでピッカース硬さ約90程度に落ち着いてくるが、ただ常温より50°Cの焼なまし温度の低温側の試料は加工度とともにその硬さを増加した。このことはMgを含有していない二元合金のC合金では逆で70%加工材ではむしろ加工軟化を示した。

以上の傾向は同図の100°C加工の場合にもあてはまる。ただやはり加工温度が高いために焼なまし温度の低温側では硬度が低い。しかしMgを添加しないC合金では常温加工の場合とほとんどその軟化曲線の傾向と硬度値とは変っていない。

図-4に150°Cおよび200°Cで加工した試料の焼なまし軟化曲線であるがやはり加工温度の上昇とともにその低温側の硬度値は低くなったが150°Cと200°Cとではそれほど大きな相違はない。この場合もMg添加のM合金と添加しないC合金との硬度差はやはりある程度存在するが、Mg含有量による差は全くなくなってしまふ。このような高温加工においてもM合金では加工硬化(200°C加工では明瞭ではない)を示すがC合金ではやはり多少の加工軟化を伴っている。そのためにその焼なまし軟化曲線はほとんど温度軸に平行かあるいは微少ではあるが低温焼なまし硬化の傾向を示した。前報の実験結果によればこれらの合金系では200°Cが再結晶完了温度であった。再結晶開始温度は約120°Cであったので150°Cおよび200°C加工はその中間の温度の加工ということである。普通一般にZn合金では150°C以上での加工を熱間加工と称し、それ以下の温度での加工を冷間加工と称している。

#### (ロ) 加工度と硬さの関係について

前項での焼なまし軟化曲線について調べた70%までの加工度で、M合金は加工硬化傾向を示すにもかかわらずC合金では逆に加工軟化の傾向をもつことを示唆した。この傾向をより明瞭にするために各合金の加工度と硬度値の関係を図示したのが図-5、図-6、図-7、図-8である。図-5と図-6はC合金についてまた図-7と図-8はM合金について図示したものである。

図-5よりわかることはMgを添加しない合金で、焼なまさない試料ではいずれもだいたい50%加工度までは加工硬化するが70%加工度のものでは軟化する。すなわち加工軟化の現象がみられる。これらの各試料を焼なましていくと焼なまし温度が高くなるにしたがって硬さは低下するが、このことは前項でも明らかであった。ただこの場合加工軟化を示す加工度が、低い方に移動する傾向をもち、この傾向はCuが2.5原子%含有するC<sub>3</sub>の合金で著しく、たとえば加工後120°Cおよび200°Cで焼なましたものでは30%加工度から加工軟化を示すようである。また100°C加工の場合では全体的に硬度値は低下しているが加工軟化の傾向を知ることができ70%加工度で明らかに軟化している。しかしこの場合加工後200°Cで焼なました硬度値そのものは常温加工の場合とそれほど違いはない。図-5でとくに強調したいことは、加工後常温に120時間(5日間)まで放置してもその硬度値が全く変わらないことである。すなわち従来の文献でもいわれていたようにZn-Cu二元系合金には時効硬化現象が全くみられないことである。いずれにしても加工後焼なました場合には全く平行的に軟化するのみである。またC<sub>1</sub>合金ではその硬さの絶対値は多少低いがC<sub>2</sub>とC<sub>3</sub>合金ではほとんど等しい値を示している。ところが図-6に示すように加工温度を高めると150°C加工のものではすこし加工軟化の傾向が認められ、焼なまし処理をしないものでは50%および70%加工度より軟化の傾向が認められる。しかしこれを焼なまし処理すると多少の硬さの低下はあるがほとんど軟化が認められなくなっている。200°Cの加工ではさらにこの傾向ははなはだしくC<sub>1</sub>、C<sub>2</sub>、C<sub>3</sub>各合金とも加工度に関係なく横軸に平行となってくる。200°Cが再結晶完了温度であるとすればこのことは当然のことかも知れないが、結局最終的にはすべて図示してある加工前の焼なまし材の硬さに移行してゆくようである。

つぎにMgの微量を添加したM合金の場合である

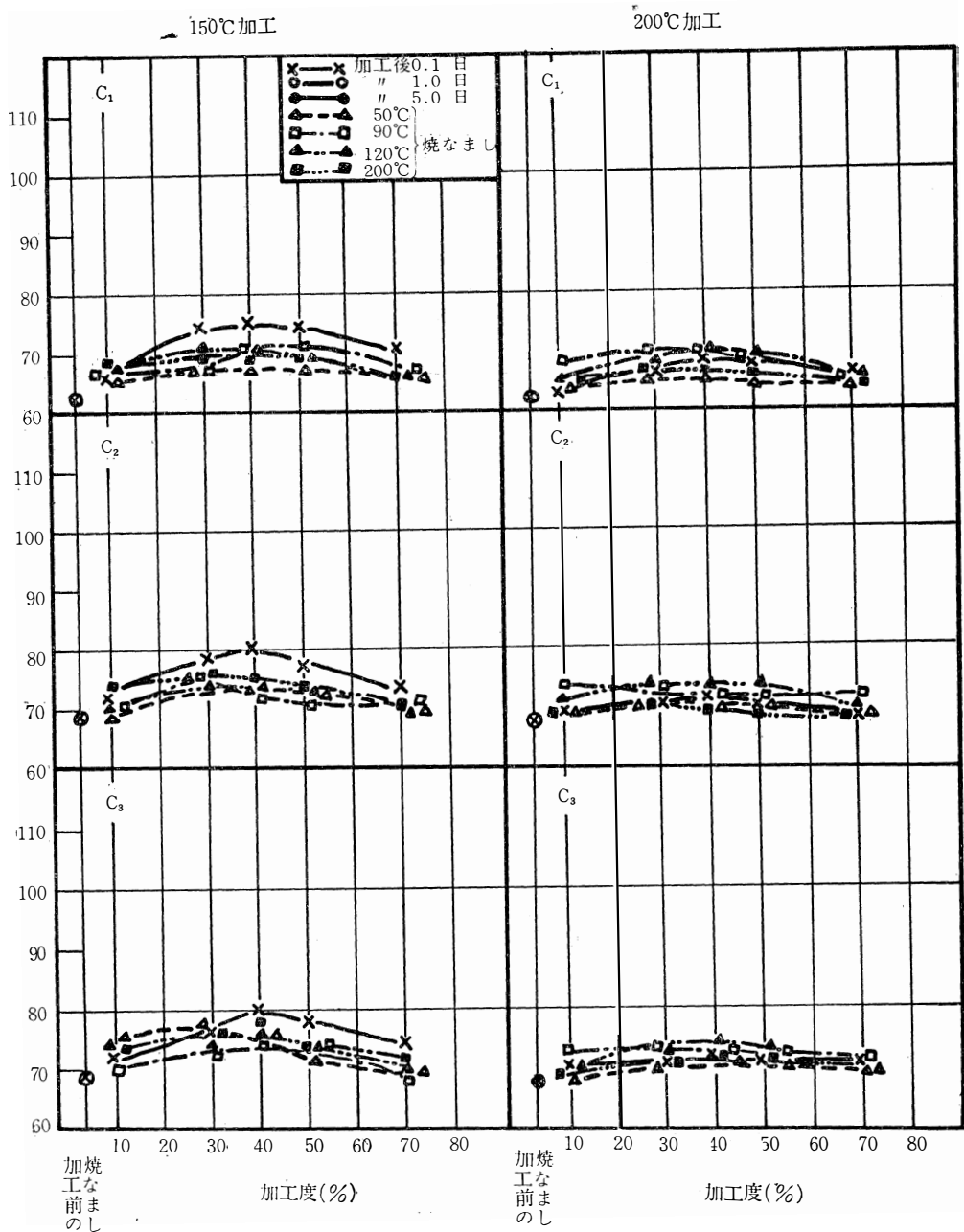
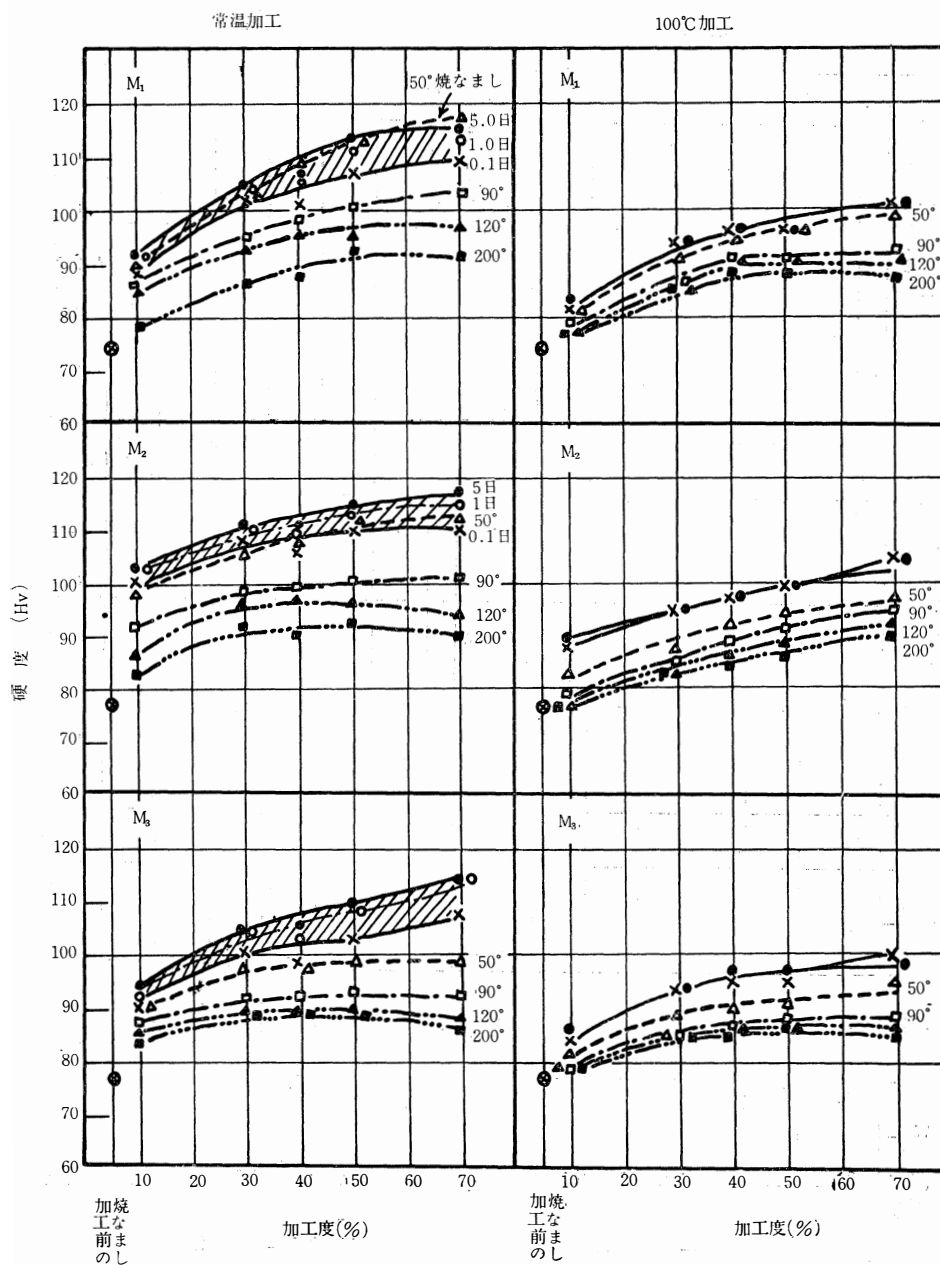


図-6 C合金の加工度とピッカース硬さとの関係—150°Cおよび200°Cで加工した場合—

がまず図-7に示すように明らかにC合金とは異な  
 って、いわゆる加工軟化の現象がみられなくなる。  
 すなわち常温加工の試料ではいずれも70%までは加  
 工度とともに加工硬化を示し、その硬度値はM<sub>2</sub>合  
 金が最も高い。焼なましによってもその傾向は変ら

ず平行的に硬度は低下する。しかしM<sub>2</sub>合金とM<sub>3</sub>合  
 金の高温度での焼なまし、すなわち120°Cと200°C焼  
 なまし曲線ではやや加工軟化の傾向を示している。  
 しかしC合金ほど大きなものではない。いずれにし  
 ろ焼なまし温度による硬さの低下はC合金に比較し



図一七 M合金の加工度とピッカース硬さとの関係—常温および100°Cで加工した場合—

てやはり大きいようである。

この場合とくに注目すべき現象として室温放置による時効硬化性のあることで図示の斜線を施した部分が、加工後の硬化部分である。加工度の大きいものほど硬化量は大きい。70%加工度のものでは1日間室温に放置することによりいずれのMg添加量の

ものもピッカース硬さで約10位の硬化を生じその後5日間までの放置ではそれ程大きな硬化はない。

100°Cの温度で加工した試料の場合は、同図左側の図でみられるように、当然硬度値は全般的に低下する。しかし加工軟化の現象はみられない。焼なまし処理によって当然硬度値は低下するが、常温加工

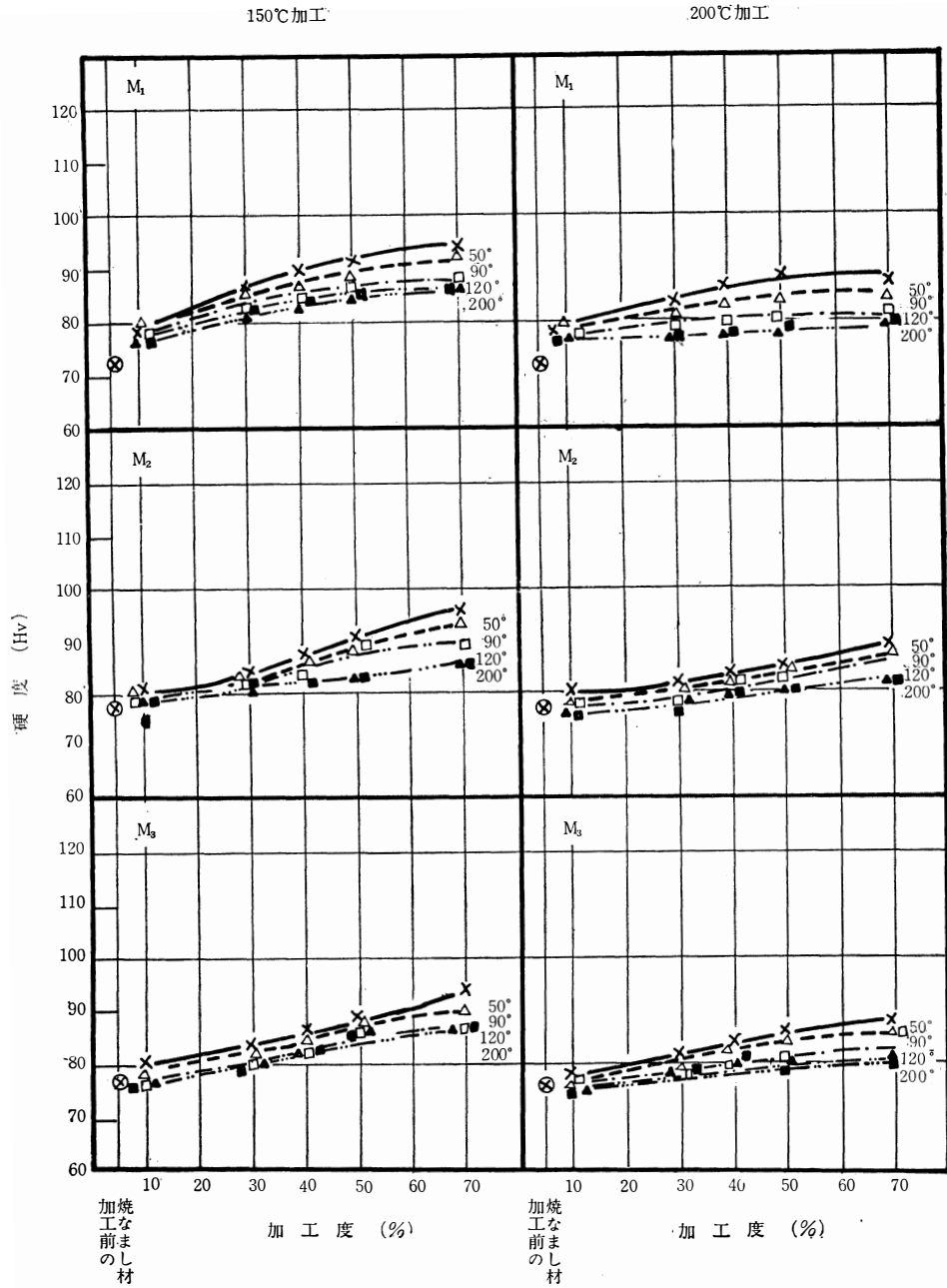
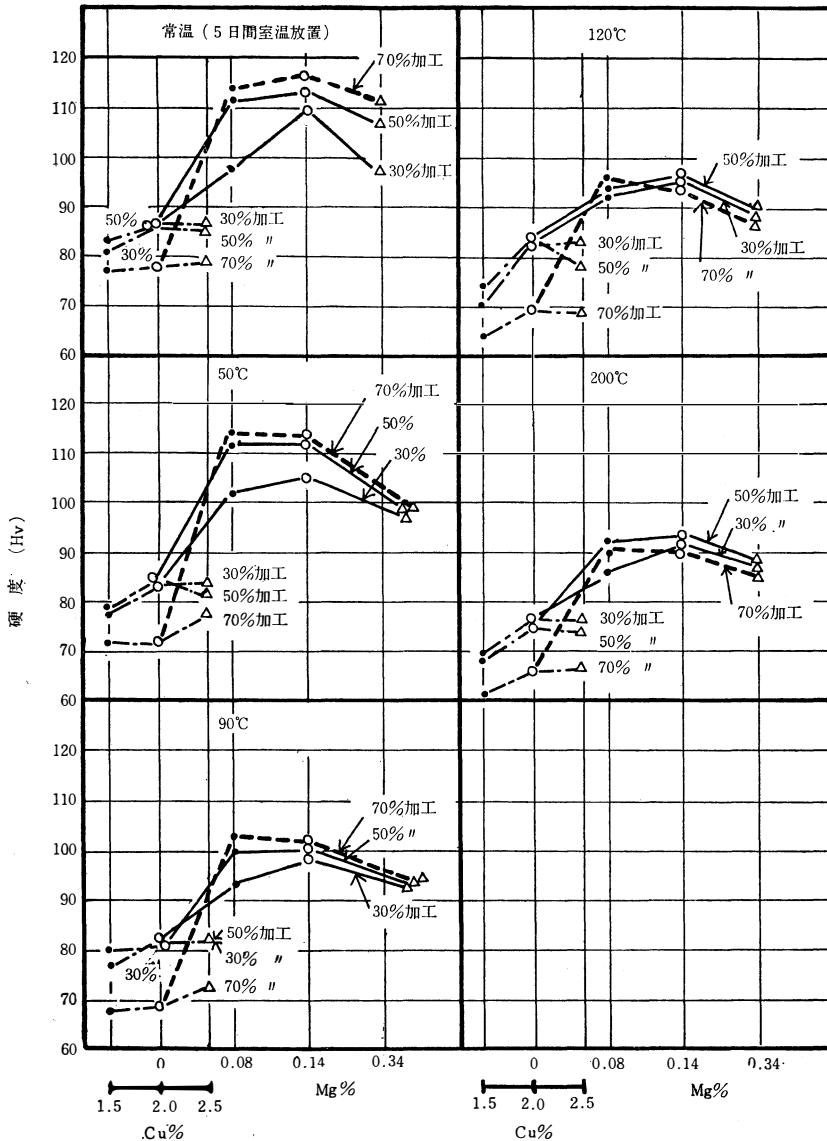


図-8 M合金の加工度とビッカース硬さとの関係—150°Cおよび200°Cで加工した場合—

の場合ほどではない。もちろんこの試料は加工時にすでに100°Cに加熱されているため圧縮のままの試片のビッカース硬さが、右側の図の90°C焼なましの曲線に近いのは当然のことかも知れない。

したしながらこの場合は図示のように室温に5日間放置しても時効硬化現象は示さなかった。

図-8に示すように加工温度が高くなるにつれ、いずれの合金もその硬度値は全般的に低下し、焼なましによる硬度低下はそれほど大きくはない。しかしC合金の場合と異なりやはり加工硬化の傾向は認められ加工のままの曲線では横軸に平行になることはない。しかもこれらの曲線の焼なましによる硬度



図一〇 各Zn合金の添加量と常温加工材のビッカース硬さとの関係

は、添加しない二元合金（C合金）の場合と同じく加工軟化の現象がみられる。

いずれにしても強力な加工用Zn合金としてはCuは2.0%とし、これに0.1~0.15原子%のMgの微量を添加して、常温で50~70%の加工を施すことが望ましく、なるべく100°C以上の加熱をさける。そのようにすればビッカース硬さ約110程度のきわめて強力なZn合金を得ることができると考えられる。

(2) 光学顕微鏡による組織観察

Hansenの状態図によればZn-CuおよびZn-Mgの各二元系状態図のZn側は図一〇に示されるようであって、Zn中へのCuの溶解度は表一に示すとおりとなる。Zn-Cu-Mg三元系平衡状態図は著者らの研究以外ほとんど調べられておらない。本実験に使用した範囲内程度の微量のMg添加の部分には三元金属間化合物相には関係のないことを著者の別の研究ですでに明らかにしている。Zn中への

値はいずれも加工前の焼なまし材のそれに近ずいて行くようである。

(イ) 加工温度と硬さの関係について

図-9にZn合金の加工温度と、そのときのピッカース硬さとの関係を图示してみた。すなわち焼なましせず、加工のままの状態硬さを測定してみたわけである。この場合は250°Cで圧縮加工した値も示してあり、さらにそれぞれの合金の加工前の380°C焼なまし材の測定値も横軸右端に示した。この図でみるかぎり加工温度とともにその硬さは低下し焼なまし軟化曲線と類似の曲線群が得られた。しかしその傾きはMg添加のM合金の方が大きく50%加工材までのものでは150°Cで屈曲点がみられるようである。C合金ではやはりCu2.0%含有のものと2.5%含有のものではその値はまったく一致しているが1.5%含有のものでは全体的に硬さは低い。しかしこの図でみるかぎりMg含有量による相違というものはほとんどみられない。

(ニ) 添加元素量と硬さの関係について

今までみてきた各添加元素の添加量の関係をより明瞭

にするために常温加工材について硬さとの関係を調べてみた。その結果は図-10に示すとおりであって、各焼なまし温度別に、横軸にはCu%とMg%をとった。Mg元素はCu2%の試料にのみ添加されている。

まずZn-Cu合金の場合であるが、加工軟化を示すために70%加工の試片ではやや例外的なものもあるが、加工度30および50%のものでみるかぎり

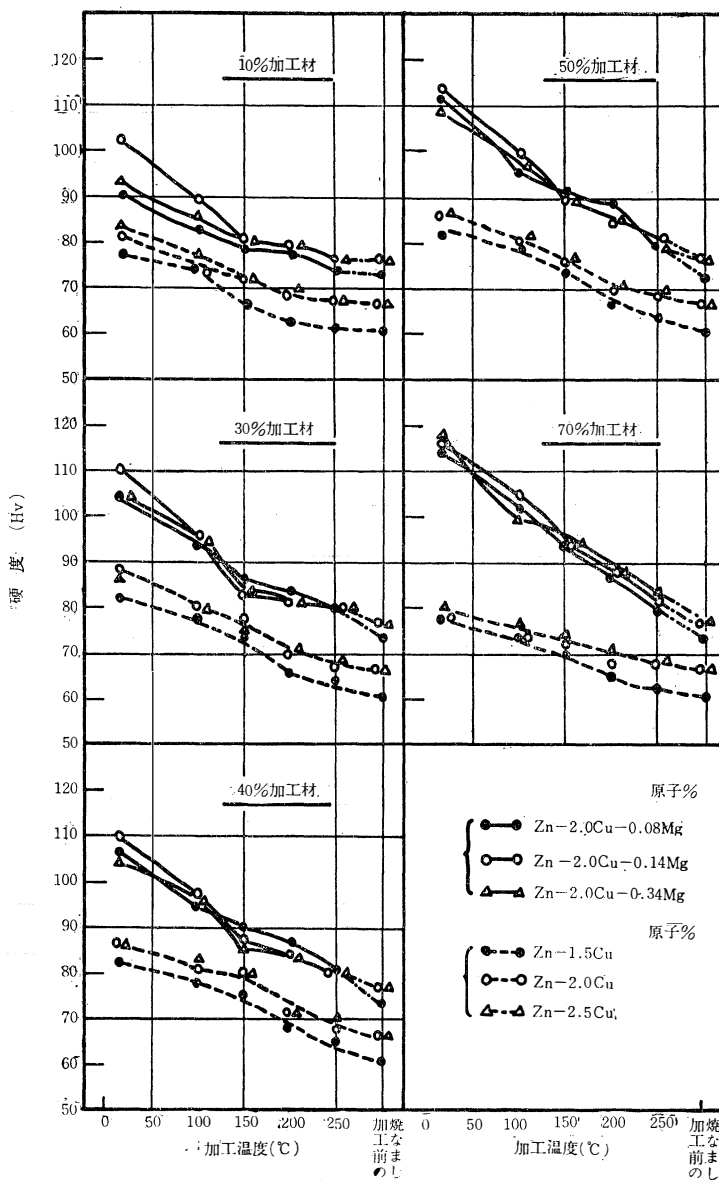


図-9 各Zn合金の加工温度と、そのときのピッカース硬さとの関係図

Cu量は2.0%でそのピッカース硬さは飽和していることがわかる。

この2%Cu合金にさらにMgを添加した場合その硬度は急激に上昇し、その硬度値は0.14原子%のMg添加で大体最高値に達しそれ以上のMgの添加ではかえって硬さが低下することがわかる。この関係は試料の焼なましによっても、ほとんど変わらないがただ120°Cおよび200°Cで焼なましした試料の場合に



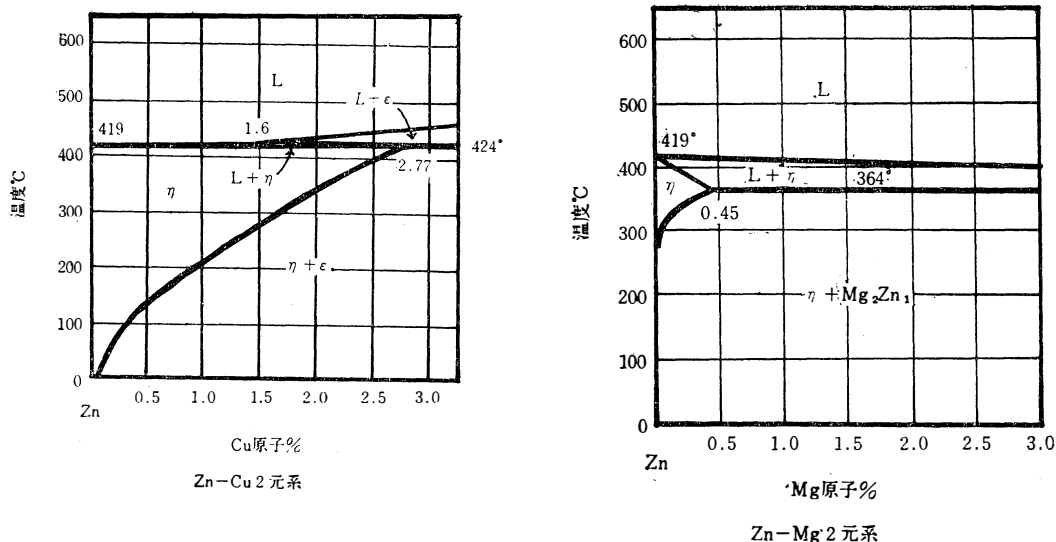
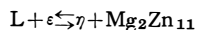


図-11 Zn-CuおよびZn-Mg二元系平衡状態図 (Zn側)

表-2 Zn中に固溶するCuおよびMgの溶解度 (原子%)

温度°C	Cu溶解度%	温度°C	Mg溶解度%
424	2.77	364	0.43~0.45
400	2.56	350	0.32
300	1.69	325	0.13
200	0.92	300	0.05
100	0.31	200	0.02

Cuの溶解度は表-2に示したように比較的多いのであるが室温では0.3%以下となるし、Mgでは364°Cで最大0.45%固溶するも300°Cでは0.05%となりそれ以下の低温ではほとんど固溶しないことがわかっている。結局予想される組織としては、初晶のε相と2次析出するε相およびMg<sub>2</sub>Zn<sub>11</sub>相が考えられる。なお著者のZn-Cu-Mg系状態図の研究でも知られているように、367°Cの温度では次の包共晶反応面をもっている。すなわち



である。また本実験のM合金の場合添加したMgが原子%で0.079, 0.139および0.342%ときわめて微量であるのでMg<sub>2</sub>Zn<sub>11</sub>相が存在してもきわめて少量であり、主としてη+ε二相領域に存在すると考えられる。

室温で圧縮加工し、室温で48時間時効したCおよびM合金の顕微鏡組織を観察したが、その結果の例を写真-1に示した。

まず10%までの加工では、いずれの合金もただ基地

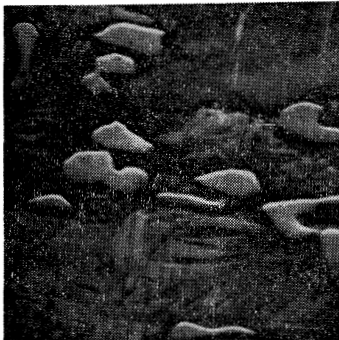
粒内に多少双晶がみとめられるのみで、写真のM<sub>2</sub>合金と類似の組織であった。すなわち基地のη相内に初晶ε相が存在するのみである。しかしMgの微量を添加した合金とくにM<sub>2</sub>とM<sub>3</sub>合金の場合に顕微であったが、この大きく細長い白色の初晶ε相に付着してやや黄色をおび角びったMg<sub>2</sub>Zn<sub>11</sub>相の存在が認められた。これは前述のごとく包共晶反応によって生成されたものと考えられるが添加Mg量が少いために初晶ε相に付着した形をとったものと考えられる。もちろん基地に単独に存在するものもみられる。またこの金属間化合物相は前報の表-1にも示したごとく立方晶系に属しきわめて硬脆であると考えられる。

加工度がさらに30%, 50%と増加するにつれて変形組織は、より明瞭になってくる。写真-1に50%加工のものを示した。すなわち初晶ε相は圧縮方向に直角にならんでくるが、C合金もM合金も外観的にはあまり違ってはいない。M合金ではやはりMg<sub>2</sub>Zn<sub>11</sub>の化合物相がみられ、それはMg量の多いM<sub>2</sub>とM<sub>3</sub>合金で明瞭であった。Mg量が0.08原子%のM<sub>1</sub>合金では、この薄い黄色の化合物相はよくみられなかった。しかし後述するように電顕観察ではその存在が確認されたので、微細なこの化合物相の存在することは確かなことであろう。前項の硬さ測定でも明らかのようにMg微量添加では硬度は急増した。すなわちC<sub>2</sub>合金の50%加工した試片のビッカース硬さは87であったがM<sub>1</sub>合金の50%加工試片のそれは112であった。M<sub>2</sub>合金およびM<sub>3</sub>合金ではそれぞれビッカース硬さは114および

107であって、0.14原子%のMgを添加したM<sub>2</sub>合金の硬さが最高を示す。0.34原子%Mgを添加したM<sub>3</sub>合金ともなるとM<sub>1</sub>合金よりも軟化している。しかし組織的にはM<sub>2</sub>とM<sub>3</sub>合金にはウィドマンステッテン的な棒状析出物ならびにラメラーな組織がみられこのような組織はM<sub>2</sub>合金の70%加工材にも明瞭に出ており、とくに塑性流れ線のない場所でみられた。M<sub>3</sub>合金でもみられたがそれほど多くは出なかった。従来このような特殊組織（ウィドマンステッテン的とラメラー的な組織）は圧延材でもみられなかったものである。しかしながらこれらの相そのものの存在がM合金



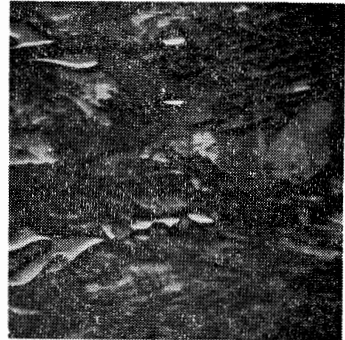
M<sub>2</sub> 10%加工 ×400



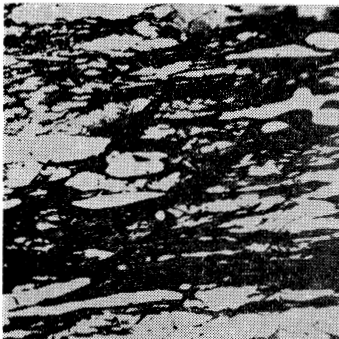
C<sub>2</sub> 50%加工 ×400



M<sub>1</sub> 50%加工 ×400



M<sub>2</sub> 50%加工 ×400



C<sub>2</sub> 70%加工 ×400



M<sub>1</sub> 70%加工 ×400



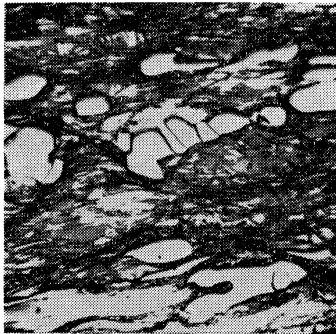
M<sub>2</sub> 70%加工 ×400

写真一 常温で圧縮加工し、そのまま48時間時効したCおよびM合金の顕微鏡組織

の強化にそれほど効果があるとは考えられなく、やはり基地の $\eta$ 相に固溶したMg原子そのものに原因を求めるべきであろう。それはMg添加量の多いM<sub>3</sub>合金ではかえってM<sub>1</sub>合金より軟化していることから明らかである。70%加工の試料の場合では、たとえばC合金であるが加工軟化をしたものの組織を写真-1に示す。特別に変った組織は現れていない。たんに初晶 $\epsilon$ 相が細長になり塑性流れ線が多くなったにすぎない。つぎにM合金の70%加工試料の組織であるが、やはり50%のものよりたんにその塑性流れ線が多く、初晶 $\epsilon$ 相がより細長になったにすぎない。しかしM<sub>2</sub>と



M<sub>3</sub> 50%加工 ×400



M<sub>3</sub> 70%加工 ×400

M<sub>3</sub>合金には前にも述べた黄色色のMg<sub>2</sub>Zn<sub>11</sub>と考えられる相の存在が認められた。なお塑性流れ線に垂直な方向にやはり双晶が認められM<sub>2</sub>合金には白色のとくに大きい双晶も観察された。いずれにしてもM合金の70%加工の試料では加工軟化は認められず、M<sub>2</sub>合金は最高のピッカース硬さを示す合金である。

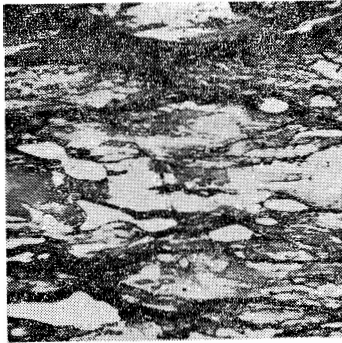
なおM合金では硬脆なMg<sub>2</sub>Zn<sub>11</sub>相が散在しておりとくにその状態はM<sub>3</sub>合金のものに明瞭である。加工温度を上げた場合の組織観察も行ったが、もっとも明瞭なM<sub>2</sub>合金について70%加工した組織例を写真-2に示した。150°C位の加工温度より初晶 $\epsilon$ 相の周囲が崩れはじめ、200°Cの加工温度ではそれが割れ状に内部にまで入り込み、250°Cの加工温度にもなるとポロポロに崩壊し再固溶して行く状態が認められた。しかしMg<sub>2</sub>Zn<sub>11</sub>相の角ばった化合物相はこの温度においても依然として変化はなく、そのままの状態で散在していた。なお加工温度を上げた場合にはウィドマンステッテン的な特別相はみられず、またラメラ的な特別相も100°C加工のものでも、ほとんど観察されなかった。なお加工温度とともにピッカース硬さは急落し、200°C加工のM<sub>2</sub>合金のそれは85であった。

250°C加工の組織には再結晶粒が明らかに観察される。

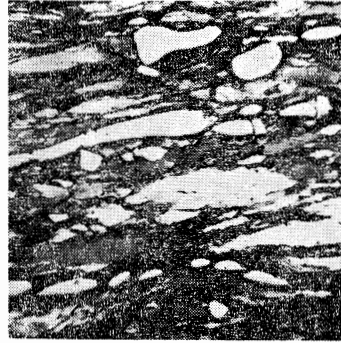
### (3) 電子顕微鏡による組織観察

前項の光学顕微鏡による組織観察の結果では、結局Zn-2.0%Cu合金に0.1~0.2原子%の微量のMgを添加することによる強度の増加に対応する変化が適確に把握することができず、たんに硬脆なMg<sub>2</sub>Zn<sub>11</sub>相の存在を確かめ、むしろこれがより多く存在する合金M<sub>3</sub>ではかえって軟化の傾向をもつことを知った。それでむしろ基地の $\eta$ 相の微細な相様を知る必要を感じたので、2段レプリカ法による電子顕微鏡観察を行なった。観察した試料はすべて50%常温で圧縮加工したC<sub>2</sub>、M<sub>1</sub>、M<sub>2</sub>、M<sub>3</sub>合金でその結果を写真-3に示した。倍率はすべて原版で2000倍のものを2.0倍に引き伸ばしたものである。

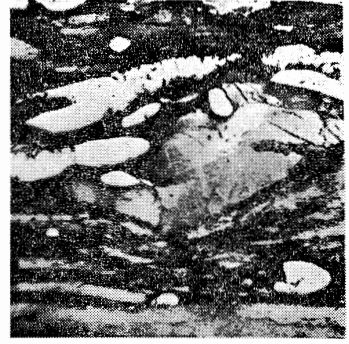
まずMgを添加しないC<sub>2</sub>合金であるが、写真-3(a)で明らかなように基地一面に約0.01~0.1 $\mu$ 程度の微細な析出 $\epsilon$ 相が観察された。とくにもとの結晶粒界と思われるところには連続した約0.2 $\mu$ 程度の $\epsilon$ 析出相がみられる。これは析出型硬化粒子としては大き過ぎるように考えられる。このC<sub>2</sub>合金に0.08原子%のMgを添加したM<sub>1</sub>合金の組織は写真-3(b)に示すとおりであって結晶粒はより微細化され、やはりもとの結晶粒界とか変形領域に微細な析出相がみられる。こ



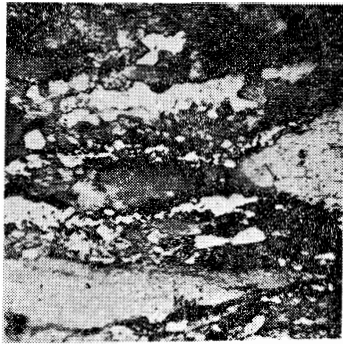
100°C 加工 ×400



150°C 加工 ×400



200°C 加工 ×400



250°C 加工 ×400

写真-2 各温度で70%圧縮加工したM<sub>2</sub>合金の顕微鏡組織

の場合の析出相は、相他にMg<sub>2</sub>Zn<sub>11</sub>相に関連した析出相も考えられるはずであるが、電顕観察でもその区別は不可能であった。しかし明らかにそれらの析出量は少くなっている。すなわちMgの添加により析出が抑制されたと考えられる。なお光学顕微鏡ではあまりその存在がよく、観察されなかった立方晶系Mg<sub>2</sub>Zn<sub>11</sub>相が写真左上方にみられる。この試料のピッカース硬さは112であった。

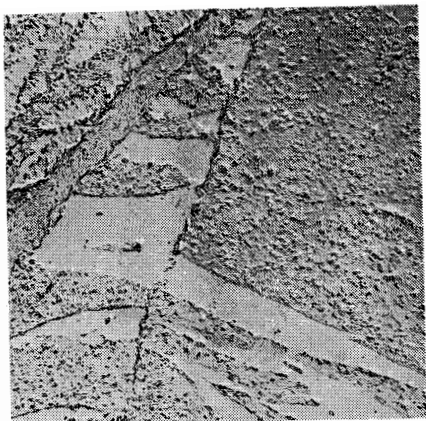
0.14原子%と、さらに多くのMg原子を含有したM<sub>2</sub>合金の組織は写真3-(c)に示すとおりであって、だいたいにおいて(b)と同じ組織が観察されるがやや析出相の量は多くなっている。この合金のピッカース硬さは114であった。なお光学顕微鏡でラメラ-的な特殊な相と言っていたものも観察したが写真3-(c)に示す。この組織の存在する場所は変形されていなかったが、電子顕微鏡的に拡大してもやはり変形されてい

い。しかし微細析出相は同じく存在していた。

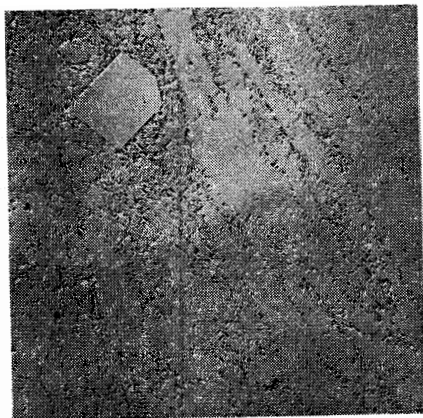
0.3原子%とさらに含有Mg量を増加したM<sub>3</sub>合金の組織は写真(d)に示した。微細析出相はさらに大きくなっているが、しかしそれでもC<sub>2</sub>合金の写真3-(a)とはやや趣きが異なっており、やはりMg原子の析出相抑制の効果が作用していると考えられる。ピッカース硬さは107であった。

#### (4) 圧縮変形抵抗の測定

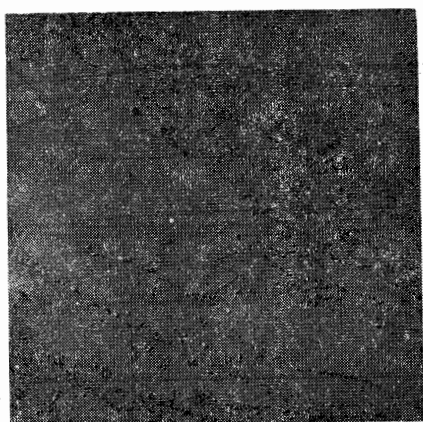
図-12にC合金の各加工度、加工温度における圧縮変形抵抗の変化を示した。変形抵抗に対するCu量の影響はあまりみられない。しかし加工温度の上昇とともに変形抵抗は著しく低下することがわかる。また常温加工では加工硬化の傾向を示している。ピッカース硬さ測定の場合は圧縮加工後ある時間を経過していたためか、C合金は常温加工の場合でも70%加工で加工軟化を示したが、圧縮変形抵抗値では加工軟化はみら



(a)



(b)



(c)



(c')



(d)

写真-3 常温で圧縮加工(50%)をし48時間時効したCおよびM合金の電子顕微鏡組織(2×2,000倍)

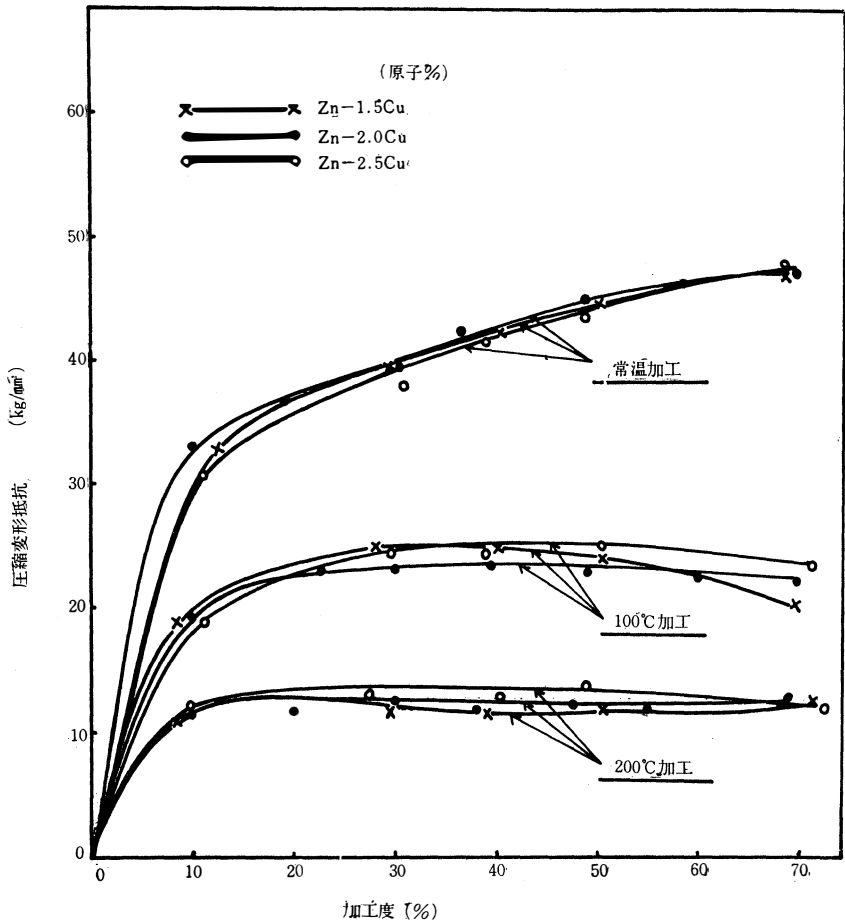
れなかった。しかし加工温度が100°Cあるいは200°Cであった場合には図示のごとく50%以上の加工で加工軟化の傾向を示した。とくに1.5% Cu含有合金を100°Cで加工した場合に著しかった。

図一13にM合金の場合の各加工度、加工温度における圧縮変形抵抗の変化を示した。この場合もC合金の場合と同じく加工温度の影響が大きく、加工温度が上昇すると圧縮変形抵抗は低下する。常温加工の場合は加工度とともに変形抵抗は著しく増大する。100°C、200°C加工ではやや増加する程度で加工度による変化はそれほどみられない。しかしC合金の増加とは異なり加工軟化の傾向は認められなかった。Mg添加量の影響については常

温と100°C加工ではMg添加量が0.14原子%のものが最も高い値を示し、Mg添加量の多い0.34原子%のものは最低の値を示している。200°C加工ではこの関係が逆になったがM<sub>2</sub>合金とM<sub>3</sub>合金の相違はほとんど認められない。結局M<sub>2</sub>合金の変形抵抗値は全体的にみて最高というべきであろう。

つぎにZn-2.0%Cu合金とZn-2.0%Cu-0.14% (原子%) Mg合金との圧縮変形抵抗の比較を図一14で示した。この図では150°C加工および250°C加工の場合の測定値をも示してある。

すなわちZn-2.0%Cu合金にMgを0.14原子% (0.05重量%)程度の微量を添加すると、圧縮変形抵抗はかなり増加し、とくに常温加工において著しい。しかし加工温度の上昇とともにその増大の中は狭くなり250°C加工ではほとんどその値は等しくなる。また前述のとおり常温加工では両合金ともに加工度とも



図一12 Zn-1.5~2.5Cu合金の加工度および加工温度による変形抵抗の変化

にその変形抵抗は増大し加工硬化の傾向をもったが、C合金の場合の加工硬化率は比較的少ないことが明らかである。

#### 4. 結果の考察

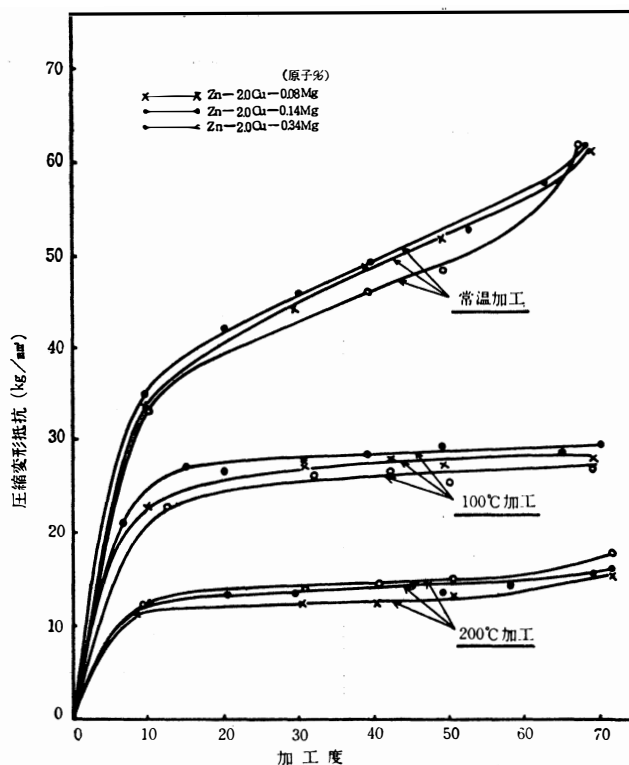
以上の本実験結果は前報の結果にもとずいて、ZnにCuおよびCuとMgを同時に添加した場合の機械的性質におよぼす影響を主として硬さの測定によって再確認したことになる。その原因を加工度と加工温度および組織の面より追究した。前報の結果でも述べたごとく、Zn-2.0%Cu合金に0.1~0.2原子%のMgを添加するとその強度は著しく強化され、さらに他のZn合金とは異なり加工度70%までは加工軟化を示さなかった。しかし本実験のZn-Cu-Mg合金も、さらに加工を加えれば加工軟化することも考えられるが、少くとも70%程度までの加工度であればZn-2.0

%Cu合金の加工軟化は添加Mg元素の微量で阻止されることは明らかである。

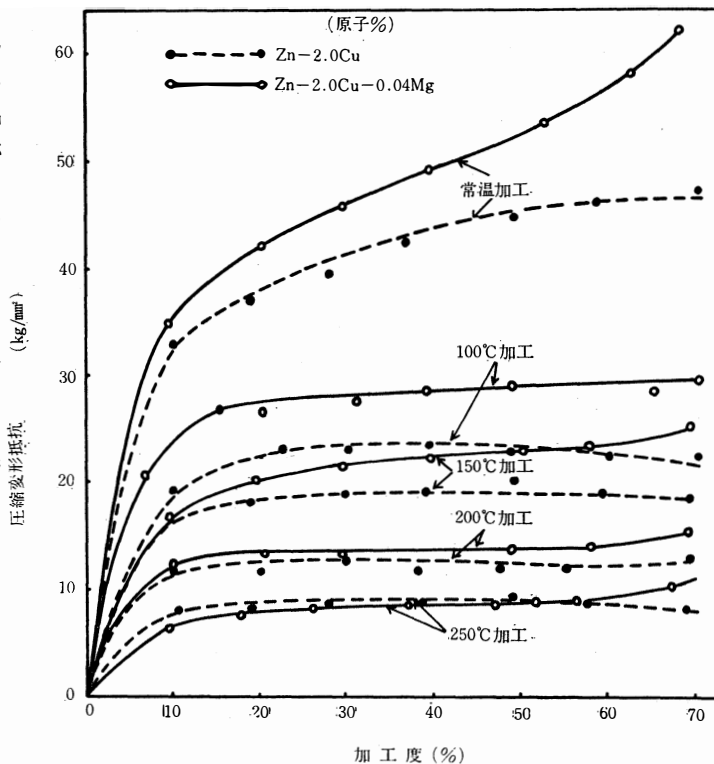
その他にZn—2.0% Cu合金に0.1~0.2原子%のMgを添加した場合その常温加工試料で室温放置による時効硬化現象が認められた。もっともこの時効硬化はより高温で加工したものとかあるいは加工の後ただちに焼なました試料では認められていない。

以上のようにZn—2.0% Cu合金に微量のMg元素を添加することによって①二元合金の強度を著しく高める。②二元合金の加工軟化現象を阻止する。③室温において時効硬化性を示すようになる。いずれもZn—2.0% Cu本合金の実用性にきわめて良好な性質を付与する。

この理由を考えるために本実験ではまずその光学顕微鏡組織を観察したのであるが、その結果Mg添加のものには初晶ε相他に薄黄色の金属化合物相の存在が認められた。そこでこれらの相のX線マイクロ分析をしたのが図—15の結果である。2ペンレコーダーによるので僅少のタイムラグはあるけれども、白色相はZnとCuのみより成り立ちMgはほとんど含有せずZn—Cu二元系のε相であることは明らかである。黄色相は立方晶系の $Mg_2 Zn_{11}$ 相であると考えられたが図でみるようにCuもある程度固溶することが明らかである。光学顕微鏡組織では初晶のほかに微細な均一析出相がみられたが、その存在は電子顕微鏡観察によってより明瞭となった。しかしその大きさが約 $0.1\sim 0.2\mu$ 程度でありMg含有合金では析出 $Mg_2 Zn_{11}$ 相と析出ε相との区別は電顕によっても不可能であった。しかしMg添加によってこの析出相の析出が抑制されることは確かめられた。なおこのような微細析出相によって前記のMg添加の効果が現れたと考えることは無理である。それはC<sub>2</sub>合金とM合金の析出相の量には差があるが、その析出相の大きさはほとんど同一であったから、これほど大きな強度差を生じる組織変化とは考えられないからである。結局



図—13 Zn—2.0Cu—0.08~0.34% Mg合金の加工度および加工温度による変形抵抗の変化



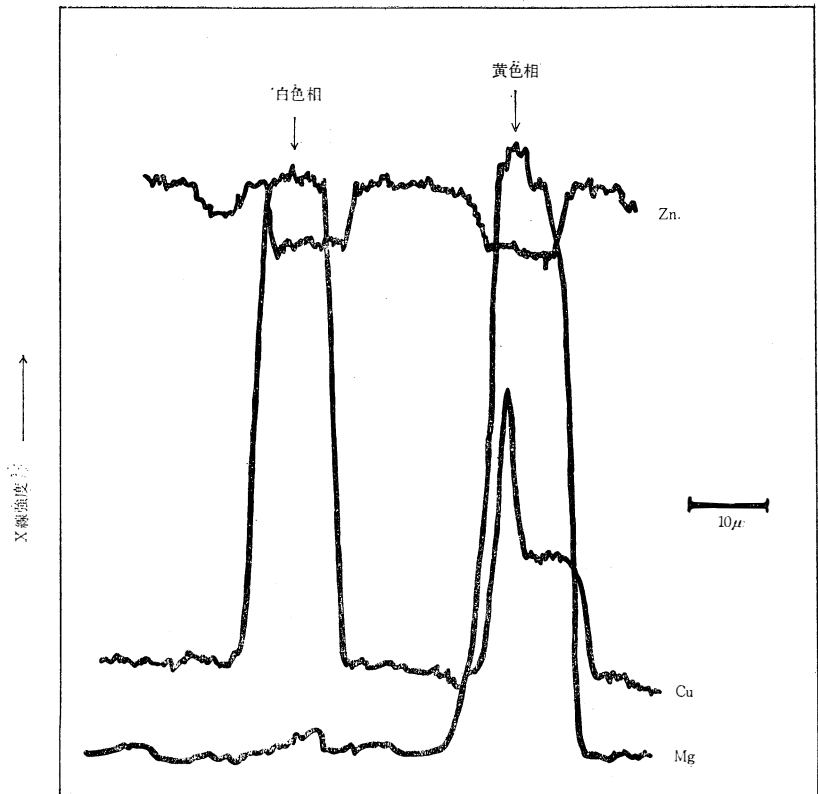
図—14 Zn—2.0Cu合金とZn—2.0Cu—0.14Mg合金の変形抵抗の比較

Zn—Cu—Mg 系合金の強度その他の特徴は基地の相と、それに固溶した Mg 原子そのものとの相互作用に原因を求めざるを得ない。Zn—Cu—Ti 合金の場合の高クリーブ抵抗性は梶山等によれば析出粒子の粒子分散強化に原因を求めたが、Zn—Cu—Mg 合金のきわめて高い強度はそれとは異なり、固溶体中における溶媒原子と溶質原子との相互作用に基づくものと考えらるべきであろう。

## 5. 総括

加工用 Zn 合金の硬さにおよぼす Cu とさらに Mg を添加した場合の影響を圧縮加工度、加工温度および組織の観点より調べたが、その結果をまとめると次のようになる。

- (1) Mg を添加しない Zn—Cu 合金 (C 合金) の場合加工度 40~50% でそのビッカース硬さは最高値となり、それ以上の加工度では加工軟化をする。Cu 添加量 2.0 原子% で硬さは飽和し、2.5 原子% 添加しても硬度値はほとんど変わらない。温度依存性は、焼なまし温度および加工温度を上げると硬さは低下し、加工度にはほとんど関係なく 380°C 焼なまし硬さに近づく。
- (2) Zn—2.0% Cu 合金に微量 Mg を添加した場合  
微量 Mg 添加で、そのビッカース硬さは著しく上昇し、その添加量は約 0.1 原子% のものが最適添加量であり、0.3 原子% も添加するとむしろ硬さは低下する。いずれの添加量の合金も本実験の最高加工度 70% までは加工度に比例して硬さは上昇し、加工軟化を示さない。しかし焼なまし温度、加工温度によってその硬度値は急落するので、90°C 以上の加熱は不適當である。このことはいずれの加工度の試料にもあてはまる。すなわち温度依存性は比較的大き



図—15 XMAによる線分析結果

い。この合金でとくに注目すべきことは常温加工したものを室温放置した場合に時効硬化性を示すようになることである。それも加工度が大きいものほど硬化量は大きく転位と溶質原子との相互作用が考えられる。

### (3) 光学顕微鏡組織

Mg を添加したM合金では包共晶反応によって生じたと思われる硬脆な化合物 $Mg_2 Zn_{11}$ 相が薄黄色でみられた。しかしこの相の存在が異常な強度増加をもたらしたとは考えられない。

### (4) 電子顕微鏡組織

Mg を添加しないC合金も、添加したM合金にもその基地に微細に(0.1~0.2μ)析出した相が認められ、C合金ではε相であるが、M合金の場合には析出ε相とともに析出 $Mg_2 Zn_{11}$ 相もあるはずであるが電顕観察によってもその区別は不可能であった。しかしそれらの析出相はMgの微量添加で抑制される。

- (5) 以上の実験結果よりM合金の強化は固溶した溶質原子と基地原子の相互作用によると考えられた。



# 水平管型蒸発冷却器の操作条件

宮 下 尚  
中 山 義 明

## Operative Condition of Horizontal type Evaporative Cooler

Hisashi MIYASHITA  
Yoshiaki NAKAYAMA

The object of this study is to find the operative condition of horizontal type Evaporative Cooler. For this purpose, we have made the property of Evaporative Cooler clear and analyzed it, and then we have obtained procedure of determining the operative condition. This procedure is so complex that we can not calculate it without computer. We give an example that we have found the operative condition practically, using computer.

この研究の目的は水平管型蒸発冷却器の操作条件の究明である。この目的のために蒸発冷却器の特性を明確にし、それを解析し、それから操作条件を見出すための手順を得た。この手順は非常に複雑であるため電子計算機なしに計算することはできず、我々は計算機を使って、実際に操作条件を究明した例を示した。

### 1. 緒 言

蒸発冷却器を実際に工業用水の不足に対処する目的で使用するためにはその操作条件を明らかにすることが必要である。しかし、従来の研究ではその基礎研究にとどまっております操作条件の究明に至っていない。

そこで本研究では従来の基礎研究をもとにして蒸発冷却器の特性と操作条件を明らかにすることを目的としている。

今日一般的に使用されている多管式熱交換器においてはプロセス流体と冷却水の二種の流体が伝熱に関与し、プロセス流体—冷却管壁、冷却管壁—冷却水間の二個の移動係数が考えられているが、蒸発冷却器においてはさらに空気が伝熱に関与し、プロセス流体—冷却管壁、冷却管壁—冷却水、冷却水—気液界面、気液界面—空気間の4個の移動係数が考えられ多管式熱交換器にくらべて操作条件は非常に複雑になる。<sup>1),3)</sup>したがって操作条件を決定するためには電子計算機を利用しなければならない。本研究では電子計算機を使って操作条件を決定する一例を示した。

### 2. 蒸発冷却器の特性<sup>5),7)</sup>

まず、水平管型蒸発冷却器の概略を図-1に示す。

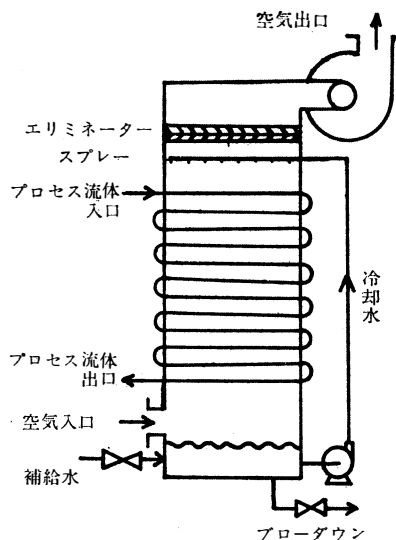


図-1 装置の概略

#### <2.1> 各流体の状態変化

プロセス流体は塔頂部温度  $t_{i2}$  からしだいに冷却され塔底部に至って  $t_{i1}$  となる。空気は塔底部からエンタルピー  $i_{g1}$  で入り、冷却水からしだいに熱をうばって  $i_{g2}$  で塔頂から出る。その間に空気温度は  $t_{g1}$  から

$t_{g2}$  に変化する。冷却水は塔頂から入り、プロセス流体から熱をうばって、しだいに温度が上昇するが途中から下降して  $t_{w1}$  で塔底に出る。この冷却水はそのまま再び塔頂に送られる。したがって冷却水温度は塔頂と塔底で等しくなる。図-2はこの状態変化を图示したものである。

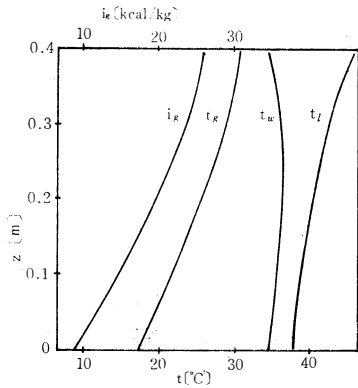


図-2 各流体の状態変化

<2.2> 伝熱機構

装置内の伝熱機構は図-3に示されるとおり、つぎのような5種の伝熱機構から構成される。

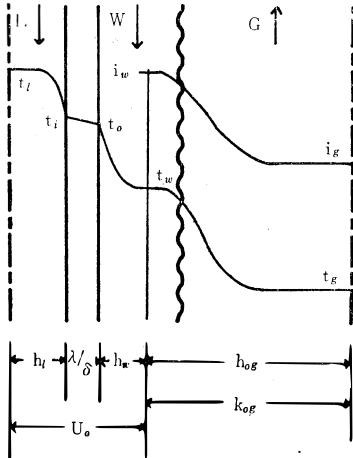


図-3 伝熱機構

- (a) プロセス流体から管壁への伝熱  $q = h_l(t_l - t_i)$  (1)
- (b) 伝熱管壁の熱伝導  $q = \frac{\lambda}{\delta}(t_i - t_o)$  (2)
- (c) 管壁から冷却水への伝熱  $q = h_w(t_o - t_w)$  (3)
- (d) 冷却水から気液界面への伝熱  
伝熱管表面を流下する冷却水が完全に乱れていると

仮定すれば、冷却水膜内の伝熱抵抗は無視でき気液界面の温度は冷却水本体の温度に等しい。

(e) 気液界面から空気への伝熱

界面から空気への全伝熱量は顕熱移動によるものと冷却水の蒸発潜熱によるものとの和で与えられる。冷却水が完全に乱れているならば、ガス境膜の移動係数をもって冷却水本体と空気本体との間の総括移動係数と考えることができる。

$$dq = h_{o,g}a(t_w - t_g)dz + \gamma_0 k_{oH}a(H_w - H_g)dz \quad (4)$$

水-空気系に対しては近似的に、Lewisの法則

$$h_{o,g} = C_H k_{oH}$$

が成立し、さらに湿り空気のエントルピーの定義式

$$i = C_H(t_o - t_o) + \gamma_0 H$$

を用いると(4)式は

$$dq = k_{oH}a(i_w - i_g)dz \quad (5)$$

となる。

<2.3> 熱収支

冷却水は循環使用されるから装置外の流路において熱交換が行なわれないかぎり、定常状態においては冷却水の塔底、塔頂における温度は等しい。

$$t_{w1} = t_{w2} \quad (6)$$

したがって、プロセス流体から放出された熱は全て空気のエントルピー増加になる。塔全体の熱収支は

$$Q = LC_l(t_{l2} - t_{l1}) = G(i_{g2} - i_{g1}) \quad (7)$$

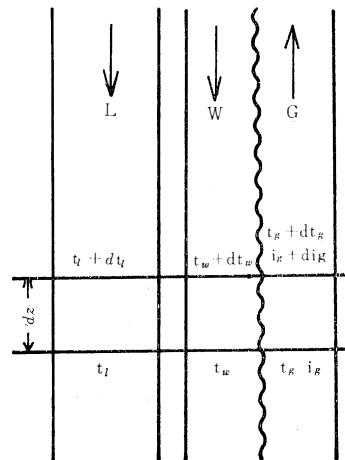


図-4 微小区間における熱移動

また図-4に示す装置内の微小領域における熱収支は冷却水の温度変化を考慮して

$$Gdi = LC_l dt_l + WC_w dt_w \quad (8)$$

である。

### <2.4> 伝熱速度

図-4の任意断面における各流体間の伝熱速度式は

$$LC_I dt_I = U_o a' (t_I - t_w) S dz \quad (9)$$

$$G di_g = k_{oHA} (i_w - i_g) S dz \quad (10)$$

ここで  $U_o$  は、プロセス流体から冷却水本体までの総括伝熱係数であり

$$\frac{1}{U_o} = \frac{1}{h_w} + \frac{\delta}{\lambda_c} \frac{D_o}{D_{av}} + \frac{1}{h_I} \frac{D_o}{D_i} \quad (11)$$

で与えられる。

### <2.5> 各移動係数の実験式

これまでの研究によって  $h_I$ ,  $h_w$ ,  $h_{oHA}$  の実験式は多数、報告されているが、ここでは平均的なものをあげておく。

(a) プロセス流体の管内伝熱係数  $h_I$ <sup>2)</sup>  
円管内乱流熱伝達に対する次式が適用できる。

$$Nu_I = 0.023 Re_I^{0.8} Pr_I^{0.4} \quad (12)$$

$$(8 \times 10^3 < Re_I < 6 \times 10^4)$$

ただし蒸発冷却器では一般に一本の伝熱管が比較的短く、管内の流れは完全に発達した乱流とは異なるため、その補正を必要とする場合がある。

(b) 冷却水の管外伝熱係数  $h_w$ <sup>4)</sup>  
水平円管の外表面を冷却水が膜状に流れる場合は

$$h_w = 118.0 (I/D_o)^{1/8} \quad (13)$$

$$(7 \times 10^2 < I/D_o < 2 \times 10^4)$$

である。ここで  $I$  は単位長さ当りの冷却水量である。

(c) 物質移動総括容量係数,  $k_{oHA}$

$$k_{oHA} = 1.81 \times 10^{-4} Re_g^{0.9} Re_w^{0.15} D_o^{-2.9} \quad (14)$$

$$(1.2 \times 10^3 < Re_g < 1.4 \times 10^4, 50 < Re_w < 240)$$

ここで  $Re_g$ ,  $Re_w$  は次式で与えられるものとする。

$$Re_g = D_o G_{max} / \mu_g \quad (15)$$

$$Re_w = 4 \Gamma / \mu_w \quad (16)$$

ただし(14)式は  $Pt = 2D_o$  の場合である。

## 3. 蒸発冷却器の操作条件

### <3.1> 基礎式

蒸発冷却器の操作条件を決定するためにはその特性つまりプロセス流体流量、冷却水流量、空気流量、プロセス流体温度、冷却水温度、空気温度およびエンタルピー、塔高などの関係を端的に表現する式を基礎式として求める必要がある。

(8)~(10)式を変形して

$$\frac{dt_I}{dz} = \frac{U_o a' S}{LC_I} (t_I - t_w) \quad (17)$$

$$\frac{dt_w}{dz} = \frac{k_{oHA} S}{WC_w} (i_w - i_g) - \frac{U_o a' S}{WC_w} (t_I - t_w) \quad (18)$$

$$\frac{di_g}{dz} = \frac{k_{oHA} S}{G} (i_w - i_g) \quad (19)$$

ここで  $x = t_I - t_w$ ,  $y = i_w - i_g$  とおき、飽和エンタルピーを温度の一次式

$$i_w = \alpha t_w - \beta \quad (20)$$

で近似できるものとする、(17)~(19)式は次式のよりに書き換えることができる。

$$\frac{dx}{dz} + a_1 x + b_1 y = 0 \quad (21)$$

$$\frac{dy}{dz} + a_2 x + b_2 y = 0 \quad (22)$$

ここで  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $b_1$ ,  $b_2$  は次式で与えられる。

$$a_1 = -\left(\frac{1}{LC_I} + \frac{1}{WC_w}\right) U_o a' S \quad (23)$$

$$b_1 = \frac{k_{oHA} S}{WC_w} \quad (24)$$

$$a_2 = \frac{\alpha U_o a' S}{WC_w} \quad (25)$$

$$b_2 = \left(\frac{1}{G} - \frac{\alpha}{WC_w}\right) k_{oHA} S \quad (26)$$

(21), (22) 式が基礎式である。

### <3.2> 基礎式の解

(21)式を微分し、(22)を用いて  $y$  を消去すると  $x$  に関する常微分方程式を得る。

$$\frac{d^2 x}{dz^2} + (a_1 + b_2) \frac{dx}{dz} + (a_1 b_2 - a_2 b_1) x = 0 \quad (27)$$

この微分方程式の特性方程式は

$$r^2 + (a_1 + b_2)r + (a_1 b_2 - a_2 b_1) = 0 \quad (28)$$

$$\text{判別式} = (a_1 - b_2)^2 + 4 a_2 b_1 > 0 \quad (29)$$

したがって二次式は互に異なる二つの実根をもち、それぞれ  $r_1$ ,  $r_2$  とすると(27)式の一般解は次式で与えられる。

$$x = C_1 e^{r_1 z} + C_2 e^{r_2 z} \quad (29)$$

$C_1$ ,  $C_2$  は積分定数である。この解を(21)式に代入すると、 $y$  に対する一般解が導かれる。

$$y = -\frac{1}{b_1} \{C_1 (r_1 + a_1) e^{r_1 z} + C_2 (r_2 + a_1) e^{r_2 z}\} \quad (30)$$

つぎに(29), (30)式中の  $C_1$ ,  $C_2$  を境界条件を用いて決定する。境界条件はつぎのように与えられる。

$$B, C, 1 \quad z = 0 : x = x_1 = t_{I1} - t_{w1}, \\ y = y_1 = i_{w1} - i_{g1}$$

$$\begin{aligned} B, C, 2 \quad z = Z: x = x_2 = t_{12} - t_{w2}, \\ y = y_2 = i_{w2} - i_{w2} \end{aligned}$$

ただし  $t_{w1} = t_{w2}$ ,  $i_{w1} = i_{w2}$  である。

まず (29), (30) 式を (31), (32) 式のように書き変える。

$$(r_2 + a_1)x + b_1y = c_1(r_2 - r_1)e^{r_1z} \quad (31)$$

$$(r_1 + a_1)x + b_1y = c_2(r_1 - r_2)e^{r_2z} \quad (32)$$

これらの式に B, C, 1 を適用する  $c$

$$C_1 = \frac{(r_2 + a_1)x_1 + b_1y_1}{r_2 - r_1} \quad (33)$$

$$C_2 = \frac{(r_1 + a_1)x_1 + b_1y_1}{r_1 - r_2} \quad (34)$$

操作条件として必要なものは塔頂と塔底における状態であるからさらに  $C_1, C_2$  を (31), (32) 式に代入して B, C, 2 を適用すると

$$e^{r_1z} = \frac{(r_2 + a_1)x_2 + b_1y_2}{(r_2 + a_1)x_1 + b_1y_1} \quad (35)$$

$$e^{r_2z} = \frac{(r_1 + a_1)x_2 + b_1y_2}{(r_1 + a_1)x_1 + b_1y_1} \quad (36)$$

したがって塔高は

$$Z = \frac{1}{r_2} \ln \frac{(r_1 + a_1)x_2 + b_1y_2}{(r_1 + a_1)x_1 + b_1y_1} \quad (37)$$

$$Z = \frac{1}{r_1} \ln \frac{(r_2 + a_1)x_2 + b_1y_2}{(r_2 + a_1)x_1 + b_1y_1} \quad (38)$$

$Z$  を求める場合には,  $t_{w1} = t_{w2}$ ,  $i_{w1} = i_{w2}$  として (37), (38) を等置し  $t_{w1}$  を試行法によって解く。得られた  $t_{w1}$  を用いて  $Z$  を決定する。

一方, 装置の大きさが決定されている場合の操作条件を決定するためには, まず (37), (38) 式の  $x_1, x_2, y_1, y_2$  を元にもどし飽和エンタルピー近似式 (20) 式を適用し, さらに  $t_{w1} = t_{w2}$  として (37), (38) 式を書き換えるとそれぞれ (39), (40) 式が得られる。

$$\begin{aligned} TW_1 = t_{w1} = & \frac{(r_1 + a_1)t_{12} - b_1(\beta + i_{g2}) - e^{r_2z}}{(b_1\alpha - (r_1 + a_1))(e^{r_2z} - 1)} \\ & - \frac{e^{r_1z}[(r_2 + a_1)t_{11} - b_1(\beta + i_{g1})]}{(b_1\alpha - (r_1 + a_1))(e^{r_1z} - 1)} \quad (39) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} TW_2 = t_{w1} = & \frac{(r_2 + a_1)t_{12} - b_1(\beta + i_{g2}) - e^{r_1z}}{(b_1\alpha - (r_1 + a_1))(e^{r_2z} - 1)} \\ & - \frac{e^{r_2z}[(r_2 + a_1)t_{11} - b_1(\beta + i_{g1})]}{(b_1\alpha - (r_2 + a_1))(e^{r_2z} - 1)} \quad (40) \end{aligned}$$

いま, 操作因子および装置定数すなわち  $t_{11}, t_{12}, i_{g1}$  および装置の寸法, 物性値が与えられているものとすれば, 未決定の操作変数  $L, W, G, t_{w1}$  の内, 二個を決めれば他の変数は (39), (40) を連立して試

行法によって決定できる。

### <3.3> 操作条件の検討

蒸発冷却器では前述のごとく冷却水は循環使用されるから冷却水の塔頂および塔底における温度は等しくしかも熱はプロセス流体から冷却水へ, 冷却水から空気へ伝わらねばならないから各流体の端温度に関してつぎの大小関係が成立しなければならない。

$$t_{12} > t_{11} > t_{w1} = t_{w2} > t_{g2} > t_{g1}$$

この大小関係を成立させるために生ずる操作条件の制限について検討する。

まず特性方程式 (28) の二根

$$r_1 = -\frac{1}{2} \{ -(a_1 + b_2) - \sqrt{(a_1 - b_2)^2 + 4a_2b_1} \} \quad (41)$$

$$r_2 = -\frac{1}{2} \{ -(a_1 + b_2) + \sqrt{(a_1 - b_2)^2 + 4a_2b_1} \} \quad (42)$$

について考察する。(41), (42) 式より

$$r_1 + a_1 = -\frac{1}{2} \{ (a_1 - b_2) - \sqrt{(a_1 - b_2)^2 + 4a_2b_1} \} \quad (43)$$

$$r_2 + a_1 = -\frac{1}{2} \{ (a_1 - b_2) + \sqrt{(a_1 - b_2)^2 + 4a_2b_1} \} \quad (44)$$

$a_2, b_1$  はその物理的内容から明らかに正であるから  $(a_1 - b_2)$  の符号に関係なく

$$\sqrt{(a_1 - b_2)^2 + 4a_2b_1} > (a_1 - b_2)$$

であるから, 操作条件に関係なくつぎの不等式が成立する。

$$r_1 + a_1 < 0 \quad (45)$$

$$r_2 + a_1 > 0 \quad (46)$$

さらに (23) 式より明らかに  $a_1 < 0$  であるから  $r_2 > 0$  であり  $r_1$  は正負いずれの値をもとりうる。この  $r$  の性質にもとづいて操作条件を検討する。

まず (37) 式において,  $r_2 > 0, Z > 0$  であるから

$$\text{条件 I: } \frac{(r_1 + a_1)x_2 + b_1y_2}{(r_1 + a_1)x_1 + b_1y_1} > 1 \quad (47)$$

これを変形する  $c$

$$\frac{(r_1 + a_1)(t_{12} - t_{11}) - b_1(i_{g2} - i_{g1})}{(r_1 + a_1)x_1 + b_1y_1} > 0 \quad (48)$$

$r_1 + a_1 < 0, t_{12} > t_{11}, i_{g2} > i_{g1}, b_1 > 0$  であるから (48) 式の分子は負。ゆえに分母も負でなければならない。

$$\text{分母} < 0: (r_1 + a_1) < -b_1 \frac{y_1}{x_1} \quad (49)$$

したがって条件Ⅰが成立するためには (43), (49) 式より

$$(a_1 - b_2) + \frac{2b_1y_1}{x_1} < \sqrt{(a_1 - b_2)^2 + 4a_2b_1} \quad (50)$$

一方,  $r_1$  は正負いずれの値も可能であり, その正負によって生ずる制限事項も異なるから,  $r_1 > 0$  の場合と  $r_1 < 0$  の場合とをわけて考える。

(a)  $r_1 > 0$  の場合

$r_1$  が正となる条件は (41) 式より

$$\text{条件Ⅱ: } -(a_1 + b_2) > \sqrt{(a_1 - b_2)^2 + 4a_2b_1} \quad (51)$$

(38) 式において,  $r_1 > 0$ ,  $Z > 0$  を考慮すると

$$\text{条件Ⅲ: } \frac{(r_2 + a_1)x_2 + b_1y_2}{(r_2 + a_1)x_1 + b_1y_1} > 0 \quad (52)$$

分母  $> 0$  であるから

$$(r_2 + a_1)(x_2 - x_1) + b_1(y_2 - y_1) > 0 \quad (53)$$

(7) 式より

$$\frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1} = \frac{i_{g2} - i_{g1}}{t_{i2} - t_{i1}} = -\frac{LC_i}{G}$$

さらに (44) 式を用いて (53) 式を変形すると

$$-(a_1 - b_2) + \frac{2b_1LC_i}{G} < \sqrt{(a_1 - b_2)^2 + 4a_2b_1} \quad (54)$$

以上三個の条件が同時に満たされるには (50), (51), (54) の各式を組み合わせ, 係数  $a$ ,  $b$  などを元にもどすと結局つぎの不等式が導かれる。

$$\alpha G > (LC_i + WC_w) > LC_i \frac{k_{OH} a (i_{w1} - i_{g1})}{U_0 a' (t_{i1} - t_{w1})} \quad (55)$$

(b)  $r_1 < 0$  の場合

この場合, 条件Ⅱ, Ⅲは (51), (54) 式の不等号を逆にしたものとなる。新しい条件Ⅱ', Ⅲ' から

$$\alpha G < LC_i + WC_w \quad (56)$$

条件ⅠとⅢ' からは

$$\left(\frac{LC_i}{G}\right)^2 - \left(\frac{y_1}{x_1} - \frac{U_0 a'}{k_{OH} a}\right) \left(\frac{LC_i}{G}\right) + \frac{WC_w}{G} \frac{U_0 a'}{k_{OH} a} > 0 \quad (57)$$

(57) 式の不等号を等号におきかえ  $LC_i/G$  を  $r$  とおいて  $r$  について解くと

$$r_{\pm} = \frac{1}{2} \left\{ \left( \frac{y_1}{x_1} - \frac{U_0 a'}{k_{OH} a} \right) \pm \sqrt{\left( \frac{y_1}{x_1} - \frac{U_0 a'}{k_{OH} a} \right)^2 - 4 \frac{WC_w}{G} \frac{U_0 a'}{k_{OH} a}} \right\} \quad (58)$$

したがって (57) 式を満たす条件は

$$\frac{LC_i}{G} < r - \text{または} \frac{LC_i}{G} > r + \quad (59)$$

以上のように蒸発冷却器を操作するには少なくとも (55) 式を満たすか, あるいは (56), (59) 式を同時に満たす範囲で操作条件を選ばなければならない。

つぎに冷却水温度  $t_{w1}$  の存在範囲について検討してみる。

蒸発冷却器においては冷却水が循環使用されるため熱力学的には  $i_{g2} < i_{w1}$ ,  $t_{w1} < t_{i2}$  によって存在範囲が限定されるが, 各流量の間に制限条件が存在するため,  $t_{w1}$  の存在範囲に対してもさらに狭い範囲に限定される可能性がある。

蒸発冷却器が正常な冷却機能をはたすためには塔内のすべての断面において, すなわち  $Z$  に無関係に  $x > 0$  でなければならない。 $x$  の一般解 (29) 式において  $Z$  に無関係に  $x > 0$  が成立する条件は

$$C_1 > 0, C_2 > 0$$

である。 $C_1, C_2$  は B. C. I のみを用いて (33), (34) 式で与えられているが, ここでは B. C. I と B. C. 2 の両方を用いて表わすのが都合がいい。

その結果

$$C_1 = \frac{x_1 e^{r_2} - x_2}{e^{r_2} - e^{r_1}} \quad (60)$$

$$C_2 = \frac{x_2 - x_1 e^{r_1}}{e^{r_2} - e^{r_1}} \quad (61)$$

(a)  $r_2 > r_1 > 0$  の場合

(60), (61) 式の分母は共に正であるから  $C_1, C_2$  が正となる条件は分子が正であればよい。したがって

$$C_1 > 0 : t_{w1} > t_{i1} - \frac{t_{i2} - t_{i1}}{e^{r_2} - 1} \quad (62)$$

$$C_2 > 0 : t_{w1} > t_{i1} - \frac{t_{i2} - t_{i1}}{e^{r_1} - 1} \quad (63)$$

(62) 式が満たされると (63) 式も満たされるから  $r_1 > 0$  の場合の  $t_{w1}$  の下限は (62) 式である。

(b)  $r_1 < 0$  の場合

この場合には  $C_1 > 0$  の条件は (62) 式であるが  $C_2 > 0$  の条件は (63) 式の不等号が逆になる。この式は  $t_{i1} > t_{w1}$  が満たされると当然満たされるから  $t_{w1}$  の上限とし中は使えない。

一方,  $i_{w1} > i_{g2}$  からも  $t_{w1}$  の下限が与えられる。熱収支式と飽和エンタルピー近似式とから

$$i_{g2} = \frac{Q}{G} + i_{g1}$$

$$i_{w1} = \alpha t_{w1} - \beta$$

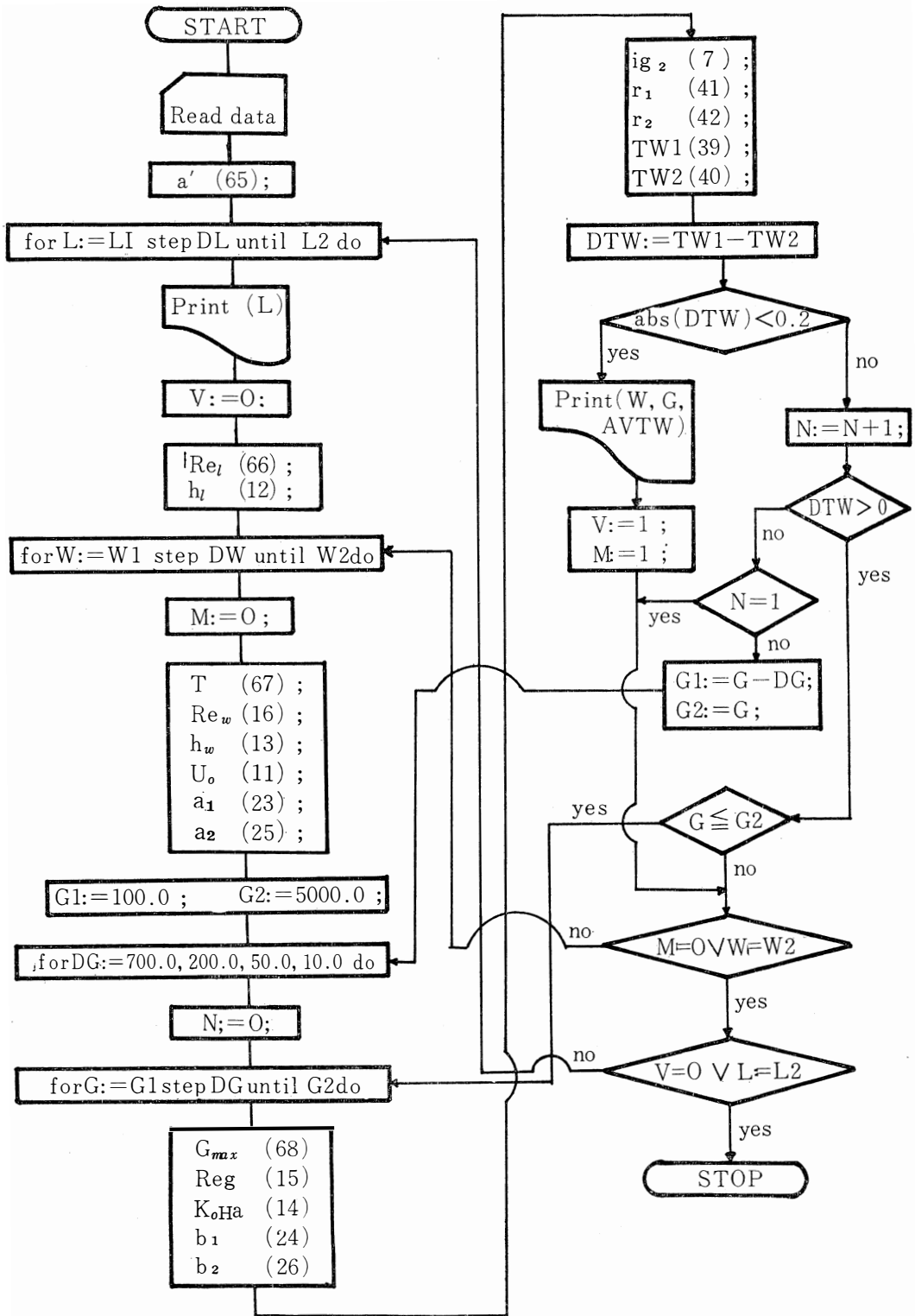


図-5 フローチャート

したがって

$$t_{w1} > \frac{1}{\alpha} \left( \frac{Q}{G} + i_{g1} + \beta \right) \quad (64)$$

以上の結果  $t_{w1}$  の下限としては  $r_1$  の正負に関係なく (62), (64) 式のいずれかを用いればよい。

4. 電子計算機による操作条件決定の例

3.3 では操作変数にどのような制限が生ずるかを述べたが実際に操作条件を決定するには電子計算機によらなければならない。ここではその一例を示す。

装置はつぎに示す構造を有するものとする。

- Z = 0.396
- Y = 0.248
- X = 0.5
- D<sub>o</sub> = 0.01905
- D<sub>i</sub> = 0.01605
- D<sub>av</sub> = 0.01755
- δ = 0.0015
- S = 0.124
- n = 6
- DANSU = 12

管の配列はちどり配置で管軸間の距離は全て 2 D<sub>o</sub> である。プロセス流体は塔頂から入り塔内を12回通過して塔底からでる。

操作定数は以下に示す。

- t<sub>i1</sub> = 37.5
- t<sub>i2</sub> = 44.75
- t<sub>g1</sub> = 17.5
- i<sub>g1</sub> = 9.0

各流体の流量は 0 ~ 5.000 [kg/hr] とする。

物性値は温度に関係なく一定とみなす。

- C<sub>l</sub> = 1.0
- C<sub>w</sub> = 1.0
- μ<sub>l</sub> = 2.3
- μ<sub>w</sub> = 2.88
- μ<sub>g</sub> = 0.0652
- λ<sub>l</sub> = 0.54
- λ<sub>c</sub> = 80.0
- Pr<sub>l</sub> = 4.259

装置の型によって a', Re<sub>l</sub>, Γ, G<sub>max</sub> はそれぞれ次式で与えられる。

$$a' = \pi / \{ \sqrt{3} D_o (2 + 1/n) \} \quad (65)$$

$$Re_l = 4 L / (\pi \mu_l D_o n) \quad (66)$$

$$\Gamma = W / (4 n X) \quad (67)$$

$$G_{max} = G / (S - X D_o n) \quad (68)$$

以上で電子計算機を使用するのに必要なデータ, 式が得られたので計算手順を示すフローチャートを図-5 で与える。なお図中の変数のあとの数字は本分中の計算式の番号である。

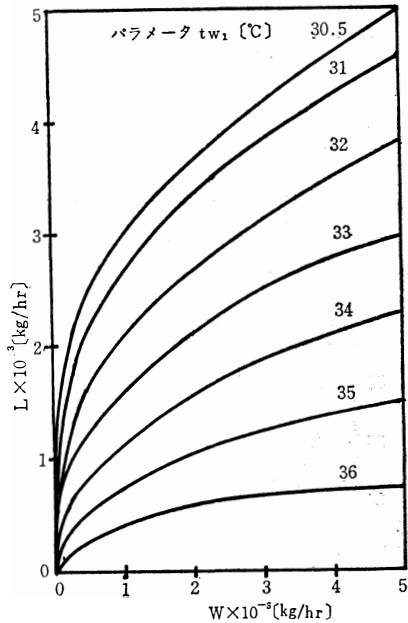


図-6 操作条件 (Lv.s.W)

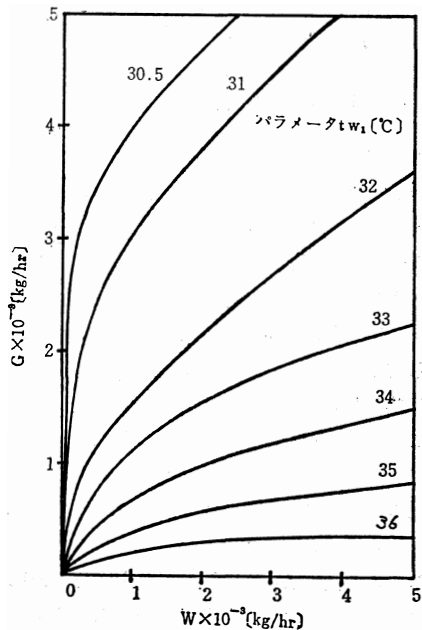


図-7 操作条件 (Gv.s.W)

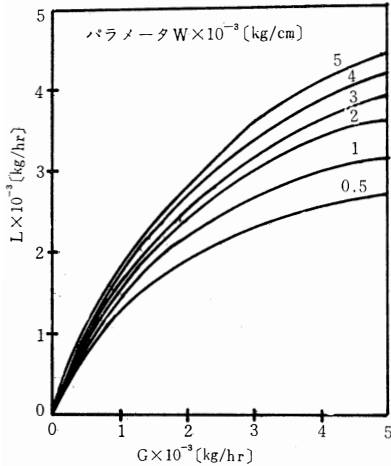


図-8 操作条件 ( $L \cdot v \cdot G$ )

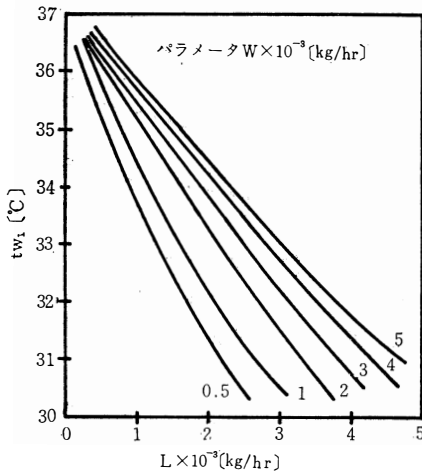


図-9 操作条件 ( $tw_1 \cdot L$ )

計算結果は図-6, 7, 8, 9 のようになった。これらのグラフによって操作条件は即座に与えられる。例えば  $L$  が与えられているとすれば、操作条件の内、 $tw_1$  を決定すれば図-6, 7 から  $W$ ,  $G$  が得られる。また  $W$  を決定すれば図-8, 9 から  $G$ ,  $tw_1$  が得られる。同様に  $G$  をパラメータとしたグラフを作れば  $G$  を決定してから  $W$ ,  $tw_1$  を得ることもできるが、ここでは省略した。

ところで蒸発冷却器を操作するときに、空気のエンタルピーおよび温度の変動、プロセス流体の流量、入口、出口の温度の変更のような状況変化が生ずることが考えられる。これらの状況変化が生じたときは  $W$ ,  $G$ ,  $tw_1$  の変更によって蒸発冷却器をすみやかに新しい定常状態に移さなければならない。ここで導出した結果は  $L$  の変化以外の状況変化がないものとして求め

たものである。いま、 $L$  が変更されたと考えると  $G$ ,  $W$ ,  $tw_1$  の内、少なくとも二つを変化させなくてはならないが、 $tw_1$  を変えると定常状態に移る時間が長くなるので  $tw_1$  一定の条件のもとに  $W$ ,  $G$  の値を変えるのが望ましいであろう。

## 5. 結 語

今まで予測することのできなかった蒸発冷却器の操作条件が以上に述べた方法によって決定できるようになったが、より一般的に操作条件を表示するには、結果を  $Re$  数でまとめることが望ましい。さらに  $i_{g1}$ ,  $t_{g1}$ ,  $t_{i1}$ ,  $t_{i2}$  の変化によってどのように操作条件が変化するかについても検討する必要がある。また、同じ  $L$ ,  $t_{i1}$ ,  $t_{i2}$  に対して操作可能な  $W$ ,  $G$ ,  $tw_1$  の組合せは無数に存在しているが、これらの操作条件の中でどれが最適条件であるかは明確でない。したがって、設計においても  $Z$  を決定する決め手はない。ゆえに最適条件の究明、装置の大きさの変化による操作条件の変化の究明も今後の課題として残される。

### 使用記号

- $a$  : 単位体積当りの有効接触面積 [m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>]
- $a'$  : 単位体積当りの伝熱管表面積 [m<sup>2</sup>/m<sup>3</sup>]
- $a_1, a_2, b_1, b_2$  : (23)~(26)式
- $C$  : 各流体の比熱 [kcal/kg $\cdot$ °C]
- $D$  : 伝熱管径 [m]
- $DANSU$  : 高さ方向の管列数
- $G$  : 空気流量 [kg/hr]
- $G_{max}$  : 流路中の最大空気流速 [kg/m<sup>2</sup>hr]
- $h$  : 境膜伝熱係数 [kcal/m<sup>2</sup> $\cdot$ hr $\cdot$ °C]
- $H$  : 湿度 [kg-H<sub>2</sub>O/kg-dryair]
- $h_{og}$  : 総括伝熱容量係数 [kcal/m<sup>3</sup> $\cdot$ hr $\cdot$ °C]
- $i$  : エンタルピー [kcal/kg]
- $k_{OH}a$  : 物質移動総括容量係数 [kg/m<sup>3</sup> $\cdot$ hr $\cdot$ ΔH]
- $L$  : プロセス流体の流量 [kg/hr]
- $n$  : Y方向の管列数
- $Nu$  : ヌッセלט数 [—]
- $Pr$  : プラントル数 [—]
- $P_t$  : 冷却管ピッチ [m]
- $Q$  : 全伝熱量 [kcal/hr]
- $q$  : 単位面積当りの伝熱量 [kcal/m<sup>2</sup> $\cdot$ hr]
- $r_1, r_2$  : (28)式の根, (41), (42)式 [1/m]
- $Re$  : レイノルズ数 [—]
- $S$  : 塔断面積  $X \times Y$  [m<sup>2</sup>]
- $t$  : 各流体の温度 [°C]



$U_0$ : 総括伝熱係数	[kcal/m <sup>2</sup> ·hr·°C]
$W$ : 冷却水流量	[kg/hr]
$X$ : 冷却器の奥行き	[m]
$x$ : $t_1 - t_w$	[°C]
$Y$ : 冷却器の巾	[m]
$y$ : $i_w - i_g$	[kcal/kg]
$z$ : 高さ方向の距離	[m]
$Z$ : 塔高	[m]
$\alpha, \beta$ : (20) 式	
$\gamma_0$ : 蒸発潜熱	[kcal/kg]
$\gamma_+, \gamma_-$ : (58) 式	
$\Gamma$ : 単位長さ当りの冷却水量	[kg/m·hr]
$\mu$ : 各流体の粘度	[kg/m·hr]
$\delta$ : 伝熱管壁の厚さ	[m]
$\lambda$ : 熱伝導度	[kcal/m·hr·°C]

## 添 字

- 1 : 塔 底
- 2 : 塔 頂
- $i$  : 伝熱管内壁面
- $o$  : 伝熱管外壁面
- $l$  : プロセス流体
- $g$  : 空 気
- $w$  : 冷却水

## 参 考 文 献

- 1) 伊藤龍象, 宮下尚: 最近の化学工学, P. 143 (1968) 丸善
- 2) McAdams, W.H.: 'Heat transmission' 3rd ed.  
McGraw-Hill Co (1954)
- 3) 宮下 尚: 伝熱研究 6 No. 22, 10 (1967)
- 4) 水科篤郎, 伊藤龍象, 宮下尚: 化学工学 31, 469 (1967)
- 5) 水科篤郎, 伊藤龍象, 宮下尚: 化学工学, 32, 55 (1968)
- 6) 水科篤郎, 伊藤龍象, 宮下尚: Inten. Chem. Eng., 7, 727  
(1967)
- 7) 水科篤郎, 伊藤龍象, 宮下尚: Intern. chem. Eng.  
8, 532 (1968)
- 8) 水科篤郎, 宮下尚: 化学工学, 33, 651 (1969)
- 9) 宮下尚, 水科篤郎: 化学工学, 34投稿中
- 10) Parker R O and Treyball: Chem. Eng. progr. Symp.  
Series, 57, No 32, 138 (1962)



# 薄い導体を用いたアンテナの給電間隙における電界分布について

三日市 政 司  
井 上 浩

## 1. 緒 言

最近、各種の電子部品及装置が高度に発達し、益々、それらの高精度、高信頼度が要求されている。この為、それに伴う電磁界の解析も厳密である事が要求されている。

現在、アンテナに於ける電磁界の比較的厳密な解析<sup>1)2)3)</sup>には、アンテナの給電間隙に於ける電界は一様であるという仮定が置かれている。しかし、この仮定は理論的には根拠がない。

本論に於いては、波長に比し給電間隙が狭い場合には間隙及間隙付近の電流は一様であると仮定し、給電間隙に於いて電界分布を未知関数とする積分方程式を立て、給電間隙の電界及入力アドミタンスを求め、これらの結果を従来の仮定を行なった場合の結果と比較し、電磁界の解析の根本となる境界条件の仮定に關し検討を加えた。

## 2. 電磁界理論

図1に解析を行うアンテナの構造及使用する座標を示す。図に示すように直角座標を用い、アンテナは  $y$  方向に一様な構造とし、電源はスリットに挿入される。

図-1

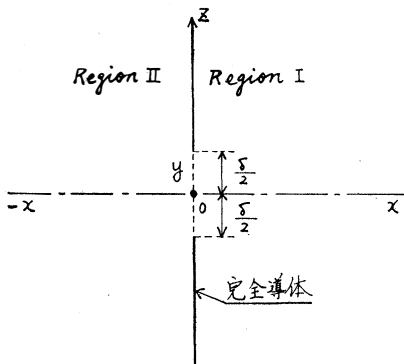


図1. 構造及座標

今、界の時間変化を  $e^{i\omega t}$  とし Region I, Region II に於ける電磁界をそれぞれ  $E^I, H^I$  および  $E^{II}, H^{II}$  とすれば、 $E^I, H^I$  は次の Maxwell の方程式を満足する。

$$\left. \begin{aligned} \nabla \times H^I &= j\omega\epsilon E^I \\ \nabla \times E^I &= -j\omega\mu H^I \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

field は  $y$  方向に一様であるとし、(1)式に直角座標を適用すれば次式となる

$$\left. \begin{aligned} j\omega\epsilon E_x^I &= -\frac{\partial}{\partial z} H_y^I \\ j\omega\epsilon E_z^I &= \frac{\partial}{\partial x} H_y^I \\ -j\omega\mu H_y^I &= \frac{\partial}{\partial z} E_x^I - \frac{\partial}{\partial x} E_z^I \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

Region I に於いて  $H_y^I$  を次式のように置く

$$H_y^I = \int_{-\infty}^{\infty} A(h) e^{-j\gamma x - jhz} dh \quad (3)$$

(2)式より  $E_z^I$  は次のようになる

$$j\omega\epsilon E_z^I = \int_{-\infty}^{\infty} A(h) (-j\gamma) e^{-j\gamma x - jhz} dh \quad (4)$$

Region II に於いても同様にして

$$H_y^{II} = \int_{-\infty}^{\infty} B(h) (j\gamma) e^{j\gamma x - jhz} dh \quad (5)$$

$$j\omega\epsilon E_z^{II} = \int_{-\infty}^{\infty} B(h) (j\gamma) e^{-j\gamma x - jhz} dh \quad (6)$$

となる

$x=0$  に於ける電界分布を  $E(z)$  とすると  $A(h), B(h)$  は次のようになる。

$$A(h) = -\frac{\omega\epsilon}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} E(z) \frac{e^{jh z}}{\gamma} dz \quad (7)$$

$$B(h) = \frac{\omega\epsilon}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} E(z) \frac{e^{jh z}}{\gamma} dz \quad (8)$$

今、 $x=0$  に於ける磁界を  $H_y^I(z), H_y^{II}(z)$  とすれ

ば次式が成立する

$$H_y^I(z) - H_y^I(z) = -\frac{\omega\epsilon}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \left\{ \int_{-\frac{\delta}{2}}^{\frac{\delta}{2}} E(z_1) \frac{e^{jh z_1}}{r} dz_1 \right\} e^{-jh z} dh \quad (9)$$

但し  $\delta$  は給電間隙巾であり、又導体表面に於ける境界条件として、 $|z| > \frac{\delta}{2}$  に於いて  $E(z) = 0$  を用いた。単位長当りの給電間隙に於ける電流を  $J(z)$  とすれば(9)式は次のようになる。

$$J(z) = \int_{-\frac{\delta}{2}}^{\frac{\delta}{2}} E(z_1) K(z_1, z) dz_1 \quad (10)$$

ここに  $K(z_1, z) = -\frac{\omega\epsilon}{\pi} \int_c \frac{1}{r} e^{-jh(z-z_1)} dh \quad (11)$

$$r = \begin{cases} \sqrt{k^2 - h^2} & k > h \\ -j\sqrt{h^2 - k^2} & k < h \end{cases} \quad (12)$$

(11) 式を変形すると次式となる。

$$k(z_1, z) = -j \frac{2\omega\epsilon}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{e^{-\sqrt{s^2 - k^2} |z - z_1|}}{\sqrt{s^2 - k^2}} ds \quad (13)$$

図-2 に  $h$ -plane を示す

図-2

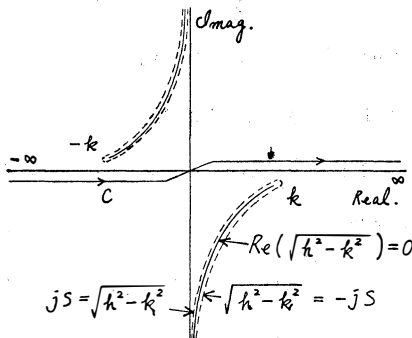


図 2  $h$ -平面

$k\delta \ll 1$  とし  $\{k|Z - Z_1|\}^2$  を無視すれば (13) 式は次のようになる。

但し  $|Z| \leq \frac{\delta}{2}, |Z_1| \leq \frac{\delta}{2}$  とする。

$$k(Z_1, Z) = -j \frac{2\omega\epsilon}{\pi} \left( \frac{\pi}{2j} + \log \frac{2}{k} - \gamma - \log |Z - Z_1| \right) \quad (14)$$

給電間隙に単位長当り  $J$  なる一定電流が存在するとすれば (10) 式を解くことにより次のように電界分布が求まる。

$$E(z) = -\frac{2V}{\pi\delta} \frac{1}{\sqrt{1 - \left(\frac{2z}{\delta}\right)^2}} \quad (15)$$

但し  $V$  は給電電圧である

導体の片側の入力アドミッタンスを  $Y_u$  とすると

$$Y_u = \frac{J}{V} = \frac{\omega\epsilon}{2} + j \frac{\omega\epsilon}{\pi} \log \frac{4}{k\delta\beta} \quad (16)$$

但し  $\log \beta = \gamma - \log 2 = -0.1151$  である。

電界分布が一様であると仮定した場合の導体の片側に流れる単位長当りの電流は次式となる。

$$J_E(z) = V \left[ \frac{\omega\epsilon}{2} + j \frac{\omega\epsilon}{\pi} \left( \log \frac{2}{k} - \gamma \right) - j \frac{\omega\epsilon}{\pi\delta} \left\{ \left( z + \frac{\delta}{2} \right) \log \left( z + \frac{\delta}{2} \right) - \left( z + \frac{\delta}{2} \right) + \left( \frac{\delta}{2} - z \right) \log \left( \frac{\delta}{2} - z \right) - \left( \frac{\delta}{2} - z \right) \right\} \right] \quad (17)$$

この場合の導体の片側の入力アドミッタンスは次のようになる。

$$Y_E = \frac{\omega\epsilon}{2} + j \frac{\omega\epsilon}{\pi} \log \frac{e}{\beta k \delta} \quad (18)$$

### 3. 理論計算結果

表 1 に、従来の理論の場合および本論の結果を示す。表からも明らかなように、電流分布はほぼ同じであるが、電界分布は非常に異っている。又、静電界の場合、電界分布は、本論の結果と一致している、これは  $k\delta \ll 1$  より、妥当な結果である。

図-3 にアドミッタンス  $Y_u, Y_E$  の容量を示す。横軸は  $k\delta$  であり、縦軸は PF である。図より約 1 割未満の差がある。

図-3

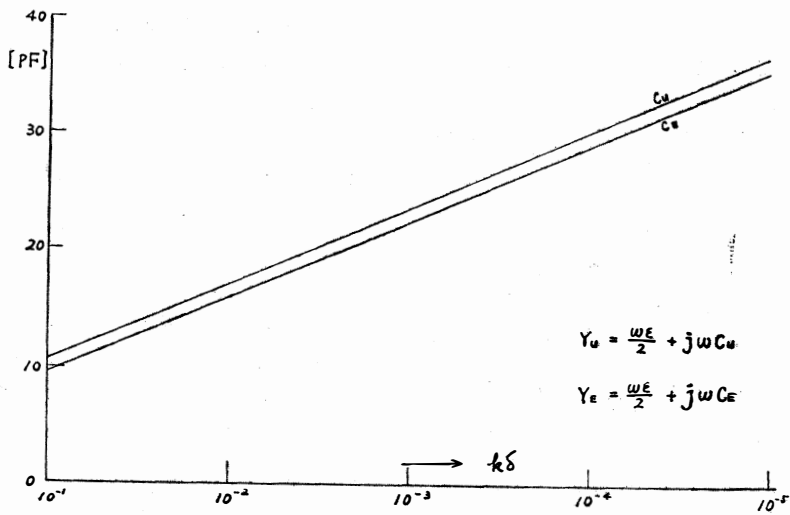


図3 入力容量

表-1

	従来 of 理論	本論 of 結果	静電界
電界分布			
	$E(z) = -\frac{V}{\delta}$	$E(z) = -\frac{2V}{\pi\delta} \frac{1}{\sqrt{1-(\frac{2z}{\delta})^2}}$	$E(z) = -\frac{2V}{\pi\delta} \frac{1}{\sqrt{1-(\frac{2z}{\delta})^2}}$
電流分布			
	$\frac{I(0)}{V} = \frac{\omega\epsilon}{2} + j\frac{\omega\epsilon}{\pi} \ln \frac{2e}{k\delta\beta}$ $\frac{I(\frac{1}{2})}{V} = \frac{\omega\epsilon}{2} + j\frac{\omega\epsilon}{\pi} \ln \frac{e}{k\delta\beta}$	$\frac{I}{V} = \frac{\omega\epsilon}{2} + j\frac{\omega\epsilon}{\pi} \ln \frac{4}{k\delta\beta}$	$\frac{I}{V} = j\infty$

4. 結 論

$k\delta \ll 1$  の場合、従来の理論に於いては、電界分布を一様として解析している。本論に於いては電流分布を一様として解析を行った。電圧、電流の比という全体の量は  $k\delta = 10^{-1}$  で約 1 割の差が生じた。しかし、電界分布は著しく異なる結果となった。昨今の電子技術が非常に発達した状況に於いては、電界そのものが種々の特性に関係している事が観察できるようになり、電界分布そのものが非常に重要となっている。又、最近益々高い周波数帯に移っている事より、1 PF の差は非常に大きな値となっている。以上、 $k\delta \ll 1$  の場合、従来よりも妥当と思われる「電流分布一様」の仮定のもとに電磁界の解析を行い、その結果について検討を行った。

文 献

- 1) L.L Lewin: IRE. TR. AP-7 1959. 4. P162
- 2) 稲垣, 関口: 信学誌 1969. 5. vol 52-BNo. 5
- 3) 三田市, 佐藤: 東北大伝送工研資 1969. 11
- 4) 三田市, 井上: 北陸支部連大 1970. 10.

付 録

(15), (16) 式を導出する  
 (14) 式を (10) 式に代入することにより次式を得る。但し  $J(z) = J$  とする

$$J = -j \frac{2\omega\epsilon}{\pi} \int_{-\frac{\delta}{2}}^{\frac{\delta}{2}} E(z_1) \left( \frac{\pi}{2j} + \ln \frac{2}{k} - \gamma - \ln |Z - Z_1| \right) dz_1 \quad (A-1)$$

ここで次の変数変換をする

$$\frac{2Z}{\delta} = x, \quad \frac{2Z_1}{\delta} = x_1 \quad (A-2)$$

(A-1) 式は次式となる

$$\frac{\pi}{j\omega\epsilon\delta} J = \int_{-1}^1 E\left(\frac{\delta}{2} x_1\right) (\ln |x - x_1| + P) dx_1 \quad (A-3)$$

但し  $P = j \frac{\pi}{2} - \ln \frac{2}{k\delta\beta} \quad (A-4)$

$$\ln \beta = \gamma - \ln 2 = -0.1151$$

今  $E\left(\frac{\delta}{2} x_1\right) \equiv \psi(x_1)$  とする  $(A-5)$

従って、(A-3) は  $\psi(x_1)$  を未知数とする第一種 Fredholm 型積分方程式であり次式の核を持っている。

これを  $k_1(x, x_1)$  とすれば

$$k_1(x, x_1) = \ln |x - x_1| + P$$

ここで次の変数変換をする

$$\left. \begin{aligned} x &= -\cos \alpha \\ x_1 &= -\cos \beta \end{aligned} \right\} (A-6)$$

従って (A-3) 式は次のようになる

$$\frac{\pi}{j\omega\epsilon\delta} J = \int_0^\pi [\ln |\cos \alpha - \cos \beta| + P] \psi(-\cos \beta) \sin \beta d\beta \quad (A-7)$$

今  $K_0(\alpha, \beta) = \ln |\cos \alpha - \cos \beta| + P$  とすれば  $(A-8)$

$K_0(\alpha, \beta)$  は次のように展開できる

$$K_0(\alpha, \beta) = P - \log 2 - 2 \cos \alpha \cos \beta - \frac{1}{2} 2 \cos 2\alpha \cos 2\beta \quad (A-9)$$

$$\begin{aligned} &= \frac{\frac{1}{\sqrt{\pi}} \cdot \frac{1}{\sqrt{\pi}}}{\frac{1}{\pi(P - \log 2)}} + \frac{\sqrt{\frac{2}{\pi}} \cos \alpha \sqrt{\frac{2}{\pi}} \cos \beta}{-\frac{1}{\pi}} \\ &+ \frac{\sqrt{\frac{2}{\pi}} \cos 2\alpha \sqrt{\frac{2}{\pi}} \cos 2\beta}{-\frac{2}{\pi}} \\ &+ \frac{\sqrt{\frac{2}{\pi}} \cos 3\alpha \sqrt{\frac{2}{\pi}} \cos 3\beta}{-\frac{3}{\pi}} + \dots \end{aligned} \quad (A-10)$$

又、(A-7) 式の左辺が仮に  $f(\alpha)$  であるとすれば、次の形に展開できるとする。

$$f(\alpha) = \sum_{n=0}^{\infty} (a_n \cos n\alpha + b_n \sin n\alpha) \quad (A-11)$$

従って

$$\left. \begin{aligned} a_n &= \frac{(2)^n}{\pi} \int_0^\pi f(\alpha) \cos n\alpha d\alpha \\ b_n &= \frac{(2)^n}{\pi} \int_0^\pi f(\alpha) \sin n\alpha d\alpha \end{aligned} \right\} (A-12)$$

(A-10), (A-11) を (A-7) 式に用いる事により次式を得る

$$\left. \begin{aligned} \frac{(2)^n}{\pi} \int_0^\pi \int_0^\pi (-\cos \beta) \sin \beta k(\alpha, \beta) \cos n\alpha d\beta d\alpha &= a_n \\ \frac{(2)^n}{\pi} \int_0^\pi \int_0^\pi (-\cos \beta) \sin \beta k(\alpha, \beta) \sin n\alpha d\beta d\alpha &= b_n \end{aligned} \right\} (A-13)$$

これより

$$\left. \begin{aligned} \frac{1}{\pi} \int_0^{\pi} \phi(-\cos \beta) \sin \beta \pi (P-2) d\beta &= a_0 \\ \frac{2}{\pi} \int_0^{\pi} \phi(-\cos \beta) \sin \beta \frac{\cos 2\beta}{-\frac{2}{\pi}} d\beta &= a_1 \\ &\vdots \\ b_n &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (A-14)$$

従って

$$\phi(-\cos \beta) \sin \beta = \sum_{n=0}^{\infty} C_n \cos n\beta \quad \text{とおけば} \quad (A-15)$$

$$\left. \begin{aligned} C_0 &= \frac{a_0}{\pi(P-2)} \\ C_1 &= -\frac{a_1}{\pi} \\ C_2 &= -\frac{2a_2}{\pi} \end{aligned} \right\} \quad (A-16)$$

今の場合  $f(\alpha) = \frac{\pi}{j\omega\epsilon\delta} J$  であるから (A-17)

$$\phi(-\cos \beta) \sin \beta = \frac{1}{\pi(P-2)} \cdot \frac{\pi}{j\omega\epsilon\delta} J \quad (A-18)$$

$$\therefore \phi(x_1) = \frac{J}{j\omega\epsilon\delta(P-2)} \frac{1}{\sqrt{1-(x_1)^2}} \quad (A-19)$$

従って

$$E(z) = \frac{J}{j\omega\epsilon\delta(P-2)} \cdot \frac{1}{\sqrt{1-\left(\frac{2z}{\delta}\right)^2}} \quad (A-20)$$

$$\text{又, } V = \int \frac{\delta}{2} - E(z) dz \quad (A-21)$$

$$= -\frac{J\pi}{2 \cdot j\omega\epsilon(P-2)} \quad (A-22)$$

これより (15), (16) 式が得られる





# Cu<sub>2-x</sub>Se-CdSe 光起電力素子

大 竹 勉  
女 川 博 義  
宮 下 和 雄

## Cu<sub>2-x</sub>Se-CdSe Photovoltaic cells

Tsutomu OTAKE  
Hiroyoshi ONNAGAWA  
Kazuo MIYASHITA

In order to analyze photovoltaic effect and to investigate the application to solar battery, Cu<sub>2-x</sub>Se-CdSe photovoltaic cells were made by vacuum evaporation.

I-V characteristics, open circuit voltages, short circuit currents, spectral response and load characteristics of these cells were studied. The experimental results lead to the suggestion that the photovoltaic effect of these cells is attributed to the barrier in CdSe.

Conversion efficiencies as high as 3 percent have been obtained in these cells, when illuminated with water filtered tungsten light.

### 1. はじめに

シリコン太陽電池が発明され<sup>1)</sup>, 実用化されて以来, そのほかの半導体, たとえば, CdS<sup>2,3,4)</sup>, CdTe<sup>5,6,7)</sup>, InP<sup>8)</sup>, あるいは GaAs<sup>9)</sup> などの単結晶を用いた太陽電池が研究され, 実用化が進められている。しかし, 改良すべき問題を多く残している。

近年では, 多結晶薄膜を用いた太陽電池の研究も盛んになってきた。多結晶薄膜太陽電池は, 単結晶太陽電池に比べて, 変換効率がやや低いという欠点がある。しかし, 次に述べるいくつかの利点をもっている。

- 1) 製作費が安い
- 2) 軽量である
- 3) 可撓性をもたせることができる
- 4) 大面積の素子を作ることができる
- 5) 製造工程が簡単で, 量産に適する

薄膜太陽電池の研究では, CdS<sup>10-13)</sup> がもっとも盛んに行なわれており, すでに実用化されつつある。

CdS 以外の薄膜太陽電池では, CdTe<sup>14)</sup> や GaAs<sup>15)</sup> の薄膜太陽電池が研究され, 変換効率が数パーセントのものが得られているが, まだ実用化されていない。

太陽電池の材料としては, 図-1 に示すように, 禁

止帯幅が 1~2 eV の半導体が適すると言われている<sup>9,16,17,18)</sup>。

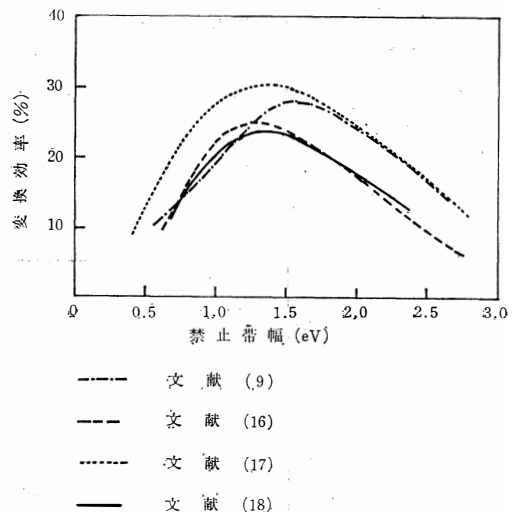


図-1 禁止帯幅と理論計算による変換効率

太陽電池の対象になった前述の半導体で, CdS 以外は, すべて禁止帯幅がこの領域に入っている。本実験で使用した CdSe は, 禁止帯幅が 1.7 eV で, 図-1

1からわかるように、理論的に計算された変換効率はいくかに近い。したがって、禁止帯幅に関しては、太陽電池に適した材料である。さらに、太陽電池に適した抵抗率の薄膜も得られそうに思われる<sup>19,20,21</sup>。それにもかかわらず、CdSeを用いた太陽電池については、研究報告はまったくなされていない。

筆者らは、CdSeの薄膜(n形)とCu<sub>2-x</sub>Se(P形)を用いてp-n接合を作り、接合の諸性質、主として光起電力効果の現象を明らかにし、太陽電池への可能性を実験的に検討した。

後述のように、真空蒸着による方法と、化学反応による方法とによって接合を作製した。今回は主として前者の方法で作製した素子について報告する。

2. 試料の作製

前述のように、CdSe太陽電池に関する報告はまったくなされていないので、実験を行なうにあたって、まずはじめに、光起電力効果のある素子を得るための作製条件を見つけなければならなかった。何回かの試行を経たのち、次の三つの方法で試料を作製することができた。

〔作製法 1〕 CdSe蒸着膜上にCu<sub>2-x</sub>Seを蒸着するとき、CdSeの温度を100°C前後の温度に保ちながら、Cu<sub>2-x</sub>Seを蒸着する。

〔作製法 2〕 CdSe蒸着膜上にCu<sub>2-x</sub>Seを蒸着するときはCdSeの温度を室温にし、Cu<sub>2-x</sub>Se蒸着後に100°Cくらいの温度で熱処理する。

〔作製法 3〕 CdSe蒸着膜を70~80°Cの銅イオン溶液に浸し、化学反応によってCdSe表面をCu<sub>2-x</sub>Seに変えたのち、100°Cくらいの温度で熱処理する。

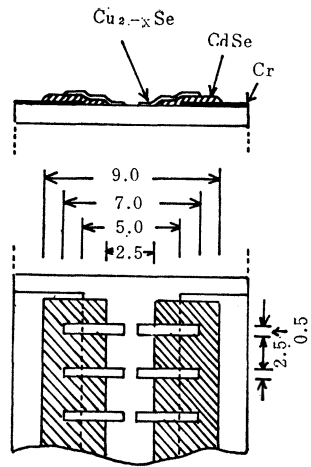


図-2 Cu<sub>2-x</sub>Se-CdSe素子の構造  
Cu<sub>2-x</sub>Seの膜厚 約0.1μ  
CdSeの膜厚 2~3μ

上述のいずれの方法においても、加熱という操作が必要である。すなわち、本実験では、ただ単にP形とn形の材料を接触させただけでは、大きな光起電力および整流性のある素子を得ることはできなかった。

図-2は本実験で作製した素子の構造を示している。

基板はアルミナの磁気基板で、CdSe側の電極には、クロムまたはネサ膜を用いた。

CdSe膜は真空蒸着法によって作製した。CdSe蒸着時の真空度は6~8×10<sup>-6</sup>Torr., CdSe蒸発源の温度は730°C, 蒸着時間は30分とし、基板温度は150°Cから375°Cの範囲で蒸着を行なった。

〔作製法 1〕 または〔作製法 2〕 によって素子を作る場合には、CdSeの蒸着が終了したのち、そのまま排気を続け、CdSeの温度が所定の温度になっ

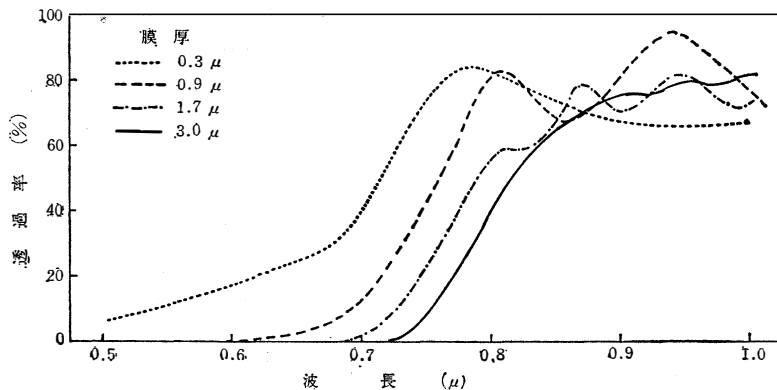


図-3 CdSe蒸着膜の透過特性

たところで、 $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  の蒸着を行なった。

$\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  の蒸発源には、真空中において高温で Cu と Se を反応させて作製した試料を用いた。この試料を蒸発源にして得た  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  蒸着膜は、導電率が  $10^3 \sim 10^4 \Omega\text{-cm}^{-1}$  で、非常に導電率が高いことがわかった。<sup>22, 23)</sup>

P形材料として  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  を用いた理由は、光の透過をよくするために  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  膜を薄くしても、 $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  の導電率が高いので、シート抵抗を小さくできるからである。

〔作製法 3〕によって素子を作製する場合には、CdSe の蒸着が終了したのち、その膜を  $70 \sim 80^\circ\text{C}$  の  $\text{CuCl}$  の溶液に浸し、乾燥させてから、空气中で熱処理を行なった。

### 3. 実験結果

#### 3.1 CdSe 蒸着膜の吸収特性

図-3 はガラス基着した CdSe 蒸着膜の透過率を示している。CdSe の禁止帯幅は  $1.7\text{eV}$  で、 $730\text{m}\mu$  の波長に相当する。図-3 から膜厚が  $3\mu$  の CdSe 膜では、限界波長より短波長の光はほとんど吸収されてしまうことがわかる。

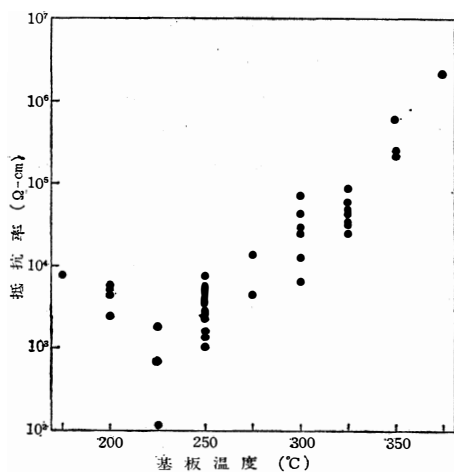


図-4 CdSe蒸着時の基板温度と蒸着膜の抵抗率

膜厚が  $0.3\mu$  の膜、あるいは  $0.9\mu$  の膜についての測定結果から、限界波長よりも短波長領域では、波長が短くなるにしたがって、吸収が大きくなることがわかる。すなわち、この波長領域では、短波長の光ほど入射表面の近くで吸収されることがわかる。

限界波長より長波長領域で、曲線が波状になってい

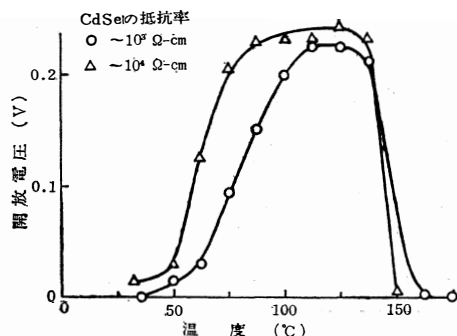


図-5  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  蒸着時の CdSe の温度と開放電圧 (照射光  $20\text{mW}/\text{cm}^2$ )

るのは、干渉効果によるものと思われる。事実、この波状の曲線を干渉効果によるものとして、ピークの波長から CdSe の屈折率を計算してみると、単結晶について測定された値<sup>24)</sup>と一致する。

#### 3.2 CdSe 蒸着時の基板温度と蒸着膜の抵抗率

図-4 は CdSe を蒸着するときの基板温度と、得られた膜の抵抗率の関係を示している。測定は、間かく  $1\text{mm}$ 、幅  $2\text{mm}$  のスリット形電極で行なった。

図-4 に示したように、 $225^\circ\text{C}$  から  $375^\circ\text{C}$  の温度範囲で、基板温度が高くなるにつれて、CdSe 蒸着膜の抵抗率も高くなることがわかった。

この図から、CdSe の抵抗率は、蒸着時の基板温度によって、ある程度コントロールできることがわかった。後述するように、本実験で作製した素子の特性は、CdSe の抵抗率に依存する。以下に述べる実験で CdSe の抵抗率をパラメータとした試料を作る場合には、図-4 のデータをもとにして、蒸着時の基板温度によって CdSe 蒸着膜の抵抗率を制御した。

#### 3.3 $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ 蒸着時における CdSe 基板の温度と開放電圧

図5は〔作製法1〕によって作製した素子について、 $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  蒸着時の CdSe の温度と、得られた素子の光起電力 (開放電圧) の関係を示したものである。CdSe を  $100 \sim 150^\circ\text{C}$  の温度に保って、 $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  を蒸着すれば、光起電力の大きな素子が得られることがわかった。

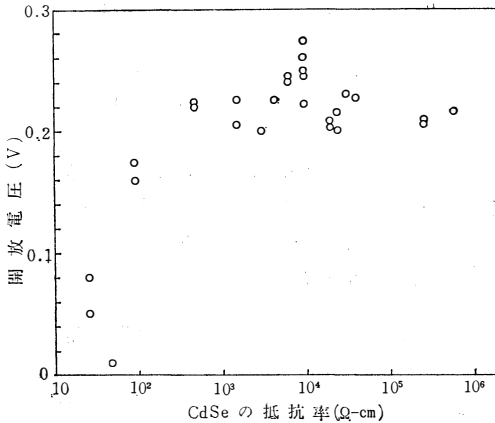
また、一般に、CdSe の抵抗率が高いほど、CdSe 温度は低くてもよいことがわかった。

この実験において、 $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  の蒸着時間は4分で、膜厚は約  $0.1\mu$  である。

3・4 CdSe の抵抗率と開放電圧

図6は〔作製法1〕によって作製した素子について、CdSe の抵抗率と得られた素子の開放電圧の関係を示している。

図6の測定に用いた素子は、Cu<sub>2-x</sub>Se 蒸着時におけるCdSe の温度が110°Cである。この素子の作製過程では、1回の排気操作のうちに、CdSe とCu<sub>2-x</sub>Se の蒸着を行なっているので、CdSe の表面は空气中に露出していない。



図一六 CdSeの抵抗率と開放電圧 (照射光20mW/cm<sup>2</sup>)

図6の測定では、光源にタングステンランプを用い、水フィルタを通して試料に照射した。照射光のエネルギーは約20mW/cm<sup>2</sup>である。図6から、CdSe の抵抗率が10<sup>3</sup>Ω-cm 以上では、開放電圧はほぼ一定の値になることがわかった。

3・5 Cu<sub>2-x</sub>Se-CdSe 素子の電流-電圧特性

図-7はCdSe 蒸着膜の抵抗率をパラメータとしたCu<sub>2-x</sub>Se-CdSe 素子の電流-電圧特性である。この測定に用いた素子は〔作製法1〕によって作製した。図-7から、本実験で作製した素子では、ある電圧領域内で、電流が電圧に対して指数関数的に増加していることがわかる。

p-n 接合、またはショットキーダイオードの電流-電圧特性の理論式は、

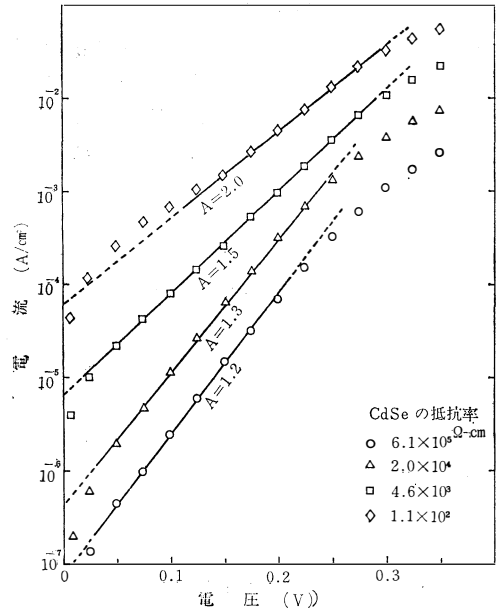
$$J = J_0 \left\{ \exp \left( \frac{qV}{AkT} \right) - 1 \right\} \quad (3.1)$$

で表わされ、

$$\exp \left( \frac{qV}{AkT} \right) \gg 1 \quad (3.2)$$

が成立する電圧領域では (註1)

$$J = J_0 \exp \left( \frac{qV}{AkT} \right) \quad (3.3)$$



図一七 Cu<sub>2-x</sub>Se-CdSe素子の電流-電圧特性 (Cu<sub>2-x</sub>Se蒸着時のCdSeの温度110°C)

または、

$$\ln J = \ln J_0 + \frac{qV}{AkT} \quad (3.4)$$

となる。すなわち、電流の対数は電圧に比例する。

図-7は、ある電圧領域で(3.4)式に従うことを示している。(3.4)式が成立する領域の電流-電圧特性をV=0まで外そうすればJ<sub>0</sub>を求めることができる。そのようにして、実験データからJ<sub>0</sub>を求めると、CdSe の抵抗率の大きいほどJ<sub>0</sub>が小さいことがわかった。

また、(3.4)式に含まれる係数Aは実験的に定まる値であるが、これは図-7の傾斜から求めることができる。図-7からAを求めると、抵抗率の大きいほど、Aの値は小さいことがわかる。

電圧の高いところで電流が直線からずれるのは、直列内部抵抗の影響によるものと思われる。

たとえば、CdSe の抵抗率が2.0×10<sup>4</sup>Ω-cm<sup>2</sup>のグラフでは、電流が10<sup>-8</sup>A/cm<sup>2</sup>のとき、電圧は直線から数mVずれている。一方、この素子はCdSe の膜

(註1) たとえば、 $\frac{qV}{AkT} = 2.30$  のとき、 $\exp \left( \frac{qV}{AkT} \right)$

≒10 となるから、室温において

A=1 ならば  $V \geq 0.058$  V でほぼ(3.2)式が成立する

A=2 としても  $V \geq 0.115$  V で(3.2)式が成立する。

図-11は〔作製法2〕によって作製した素子、すなわち、CdSeを室温にして $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ を蒸着し、その厚が $2.5\mu$ であるから、CdSe母体の抵抗による直列内部抵抗を概算すると、 $2.0 \times 10^4 \times 2.5 \times 10^{-4} = 5\Omega/\square$ となる。(註2)したがって、この素子はp-n接合を表わすダイオードと、上述の直列内部抵抗の直列回路で表わされる。

電流が $1 \times 10^{-8} \text{A}/\text{cm}^2$ のとき、直列内部抵抗による電圧降下は数mVとなり、素子の両端の電圧は、ダイオードに加わる電圧よりも、見かけ上数mV大きくなる。すなわち、電流-電圧特性は(3.4)式の関係よりも、電圧の正の側に数mVずれることになる。これは実験データとも数値的によく一致している。

### 3.6 $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ -CdSe素子の電流-電圧特性から求めた $J_0$ とCdSe蒸着膜の抵抗率

図-8は前節で述べた方法によって電流-電圧特性から求めた $J_0$ と、CdSe蒸着膜の抵抗率の関係を示している。

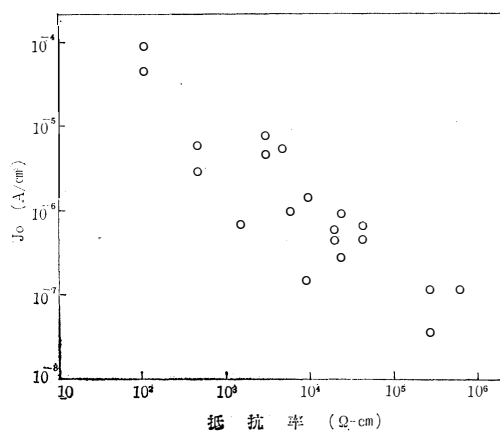


図-8 CdSe蒸着膜の抵抗率と $J_0$   
( $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ 蒸着時のCdSeの温度、 $110^\circ\text{C}$ )

前節では抵抗率の異なる4個の素子の電流-電圧特性について、CdSeの抵抗率の大きな素子の方が $J_0$ は小さいことを示した。図-8は、さらに多くの素子について、同様の方法によってCdSeの抵抗率と $J_0$ の関係を調べたものである。この図から、CdSeの抵抗率の大きいほど、 $J_0$ が小さいことが一層はっきりわかった。

(註2) 厳密に言えば、

$$\text{(抵抗率)} \times \{(\text{CdSeの膜厚}) - (\text{CdSe中の空乏層の幅})\}$$

= (母体の抵抗による直列内部抵抗)

### 3.7 CdSe膜の抵抗率と電流-電圧特性から求めたAとの関係

図-9は、数多くの試料について、図-7と同様に、電流-電圧特性の傾斜から求めたAとCdSeの抵抗率の関係を示したものである。図-9から、CdSeの抵抗率の大きいほど、Aの値は小さいことがわかった。光起電力と $J_0$ 、およびAの関係については考察の章で述べる。

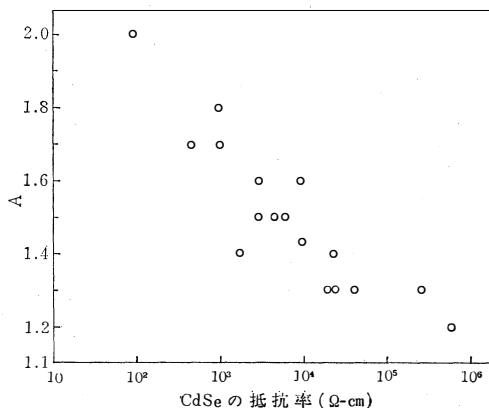


図-9 CdSe膜の抵抗率とAの関係

### 3.8 光の強度と開放電圧および短絡電流

図-10は、光の強度に対して、開放電圧と短絡電流がどのように変化するかを調べたものである。図-10では、短絡電流は光の強度に対してほぼ直線的に変化している。一方、開放電圧は光の強度の対数に比例している。図中の曲線Aと曲線Bは、開放電圧の理論値で、実験値との比較のために同図に示した。詳しくは考察の章で述べる。

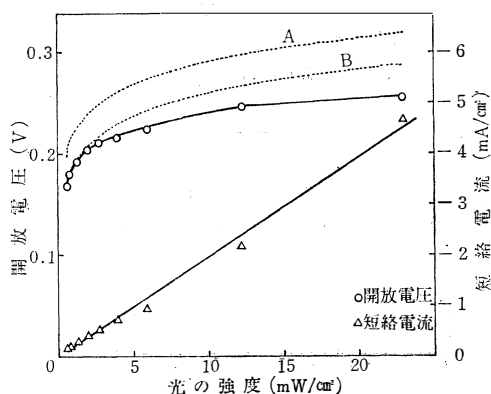


図-10 光の強度と開放電圧および短絡電流

### 3.9 開放電圧と短絡電流の熱処理による変化

後に熱処理する方法で作製した素子の、熱処理時間と開放電圧の関係を示している。同様に、図-12は熱処理時間と短絡電流の関係である。

図-11によれば、これらの素子では、 $Cu_{2-x}Se$ を蒸着しただけの状態では開放電圧が少なく、その後の熱処理によって開放電圧ははだいに増加し、2~3分で飽和値に達する。また、CdSeの抵抗率の大きな素子ほど、短時間の熱処理で飽和値に達することがわかった。

図-12から、短絡電流は熱処理時間を増すにつれて、一度極大に達し、再び減少することがわかった。

図-13は〔作製法1〕によって作製した素子、すなわち、CdSeの温度を110°Cに保ちながら、 $Cu_{2-x}Se$ を4分間蒸着して作製した素子に熱処理を施した場合の開放電圧と短絡電流の変化を示している。熱処理時間が増すにつれて、開放電圧はほぼ一定であるが、短絡電流は減少している。

図-11および図-12と図-13を比べてみると次のことがわかる。図-13に示した素子では、CdSeの抵抗率が $8.4 \times 10^4 \Omega\text{-cm}$ であるから、図-13の曲線と図-11および図-12の△印(抵抗率 $5.8 \times 10^4 \Omega\text{-cm}$ )の曲線とを比較すればよい。

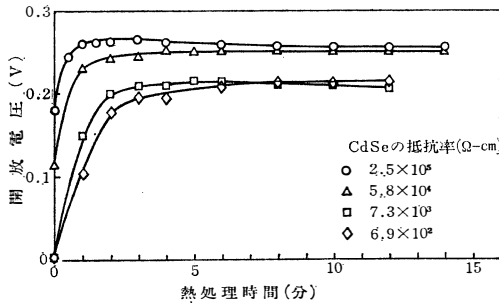


図-11 熱処理時間と開放電圧 (熱処理温度, 110°C)

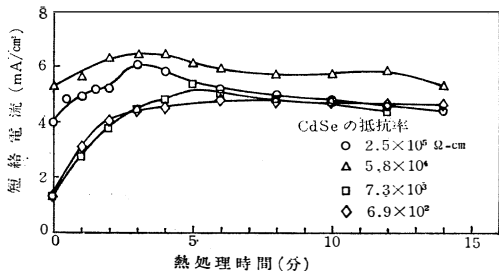


図-12 熱処理時間と短絡電流 (熱処理温度, 110°C)

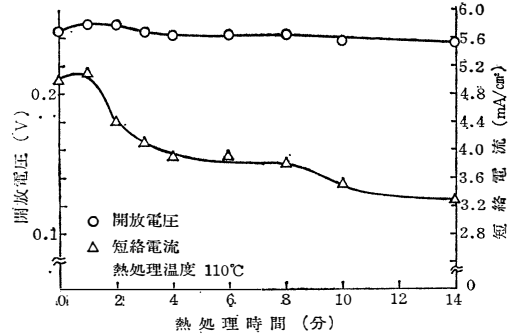


図-13 熱処理による開放電圧と短絡電流の変化 (作製法1, CdSeの抵抗率,  $8.4 \times 10^4 \Omega\text{-cm}$ )

図-13は、図-11および図-12における熱処理時間が4分以後の経過と非常によく似ている。

図-11および図-12は、CdSeの温度を室温にして $Cu_{2-x}Se$ を蒸着し、その後熱処理したものである。一方、図-13の素子は、CdSeの温度を110°Cにして、4分間 $Cu_{2-x}Se$ を蒸着し、その後熱処理を施したものである。したがって、両者の特性の比較から、CdSeの温度を上げて $Cu_{2-x}Se$ を蒸着することは、光起電力に関しては、 $Cu_{2-x}Se$ 蒸着後に熱処理するのと同じ効果を与えることがわかった。

### 3.10 熱処理による分光感度の変化

図-14は熱処理によって、短絡電流の分光感度がどのように変化するか調べたものである。この測定に用いた素子は、図-11および図-12の△印で示した素子である。

未処理のときは長波長(700mμ付近)の感度が少なく、2~4分くらい熱処理したときには、600~700mμの感度が増加した。このとき、図-11と図-12においては、開放電圧が飽和しはじめ、短絡電流は極大に達している。さらに充分熱処理を施すと、分光感度は短波長(500~600mμ)の感度が減少した。短絡電流も減少したが、開放電圧はほとんど変化しなかった。これらの定量的な関係については考察の章で検討する。

図-14で次の三つのことに注目しておきたい。

- (1) CdSeの限界波長(730mμ)付近で感度が急減する。
- (2) 未処理のものでは長波長(700mμ付近)の感度が少ない。
- (3) 充分に熱処理すると、短波長(500~600mμ)の感度が減少する。

これらのことについても、考察の章で再び検討する。

図-15は、図-13の測定に用いた素子、すなわち、

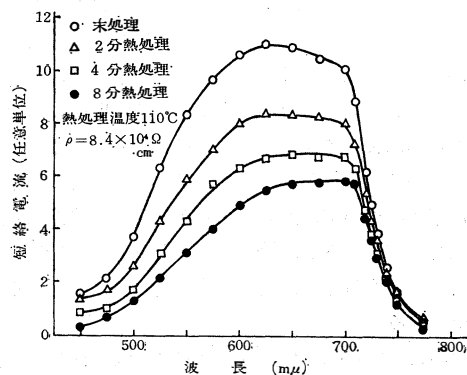


図-14 熱処理による分光感度の変化  
(光子数一定, 作製法1)

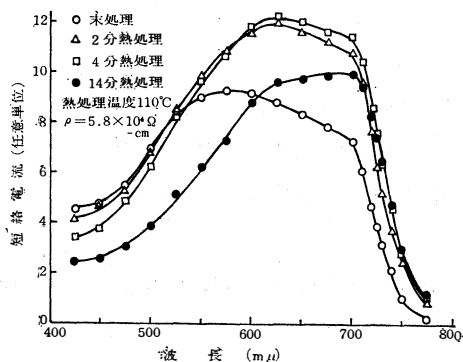


図-15 熱処理による分光感度の変化  
(光子数一定, 作製法2)

〔作製法1〕で作製した素子の分光感度である。

CdSe を室温にして  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  を蒸着した素子を熱処理した場合には、図-14で示したように、熱処理4分後に面積が最大になり、それ以上熱処理すると感度は減少する。とくに短波長側の減少が大きかった。

一方、CdSe を  $110^\circ\text{C}$  に加熱しながら、 $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  を4分間蒸着して作製した素子についての測定結果(図-15)は、図-14の4分以後の熱処理に対する分光感度の変化の状態と似ている。すなわち、図-15では熱処理時間が増すにしたがって感度が減少している。

前節では、開放電圧と短絡電流について同様のことを述べた。本節で述べたことから、CdSe の温度を上げて  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  を蒸着することは、分光感度に対しても、 $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  蒸着後に熱処理することと同じ効果を与えることがわかった。

### 3.11 熱処理による電流—電圧特性の変化

図-16は熱処理による電流—電圧特性の変化を示している。測定に用いた素子は、図-11と図-12の△印、および図-14の測定に用いたものであるから、これらの図を対比させながら図-16を見ると、その関係を知ることができる。

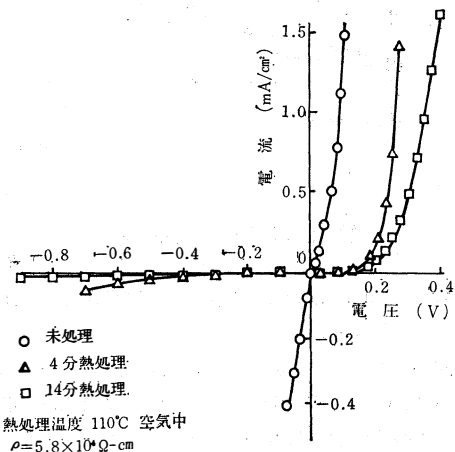


図-16 熱処理による電流—電圧特性の変化

未処理の状態では、電流—電圧特性は直線的である。4分間熱処理したときには、整流性がはっきり現われている。この順方向特性を、電流軸を対数にして書きなおしてみると、直線上に非常によくのっている。すなわち、4分間熱処理したとき、電流は電圧に対して指数関数的に増加している。

一方、4分間熱処理したとき、開放電圧は飽和しはじめたところであった。また、短絡電流は極大に達し、分光感度曲線の面積は最大になっている。

14分の熱処理、すなわち、充分熱処理したときには、電流—電圧特性の傾斜が小さくなる。この実測値を片対数に書き直してみても直線にはのっていない。この原因は、直列内部抵抗が大きくなったことに依るものと思われる。事実、図-16の□印の曲線の傾斜から直列内部抵抗を求め ( $R_s = 74\Omega/\square$ )、素子に印加した電圧から、直列内部抵抗の電圧降下を差し引いて、接合部に加わる電圧と電流の関係を片対数にプロットしてみるとよく直線にのっている。

### 3.12 負荷特性

図-17は熱処理による負荷特性の変化を示している。素子は〔作製法1〕によって作製した。光源はタングステンランプで、照射光のエネルギーは  $20\text{mW}/\text{cm}^2$  である。最大の変換効率は  $3.0\%$  であった。

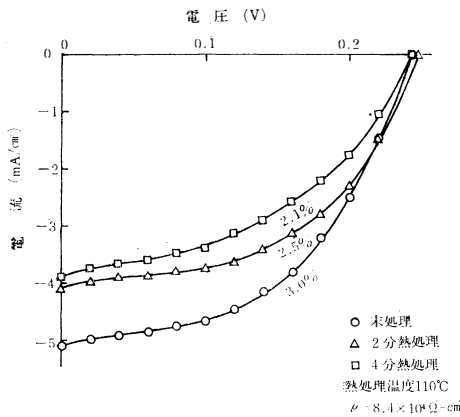


図-17 熱処理による負荷特性の変化

3.13 CdSe の抵抗率と開放電圧の飽和値および短絡電流の最大値

図-18は、〔作製法2〕によって作製した素子について、CdSe 膜の抵抗率と開放電圧の飽和値の関係を、実験的に調べたものである。図-19は、同様に、CdSe の抵抗率と短絡電流の関係を示している。

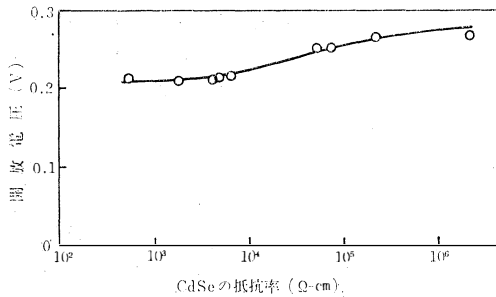


図-18 CdSeの抵抗率と開放電圧の飽和値  
(熱処理温度110°C, 照射光20mW/cm²)

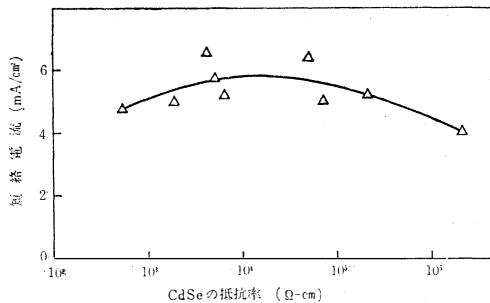


図-19 CdSeの抵抗率と短絡電流の最大値  
(熱処理温度110°C, 照射光20mW/cm²)

3・9 節で述べたように、素子を作製する場合に、Cu<sub>2-x</sub>Se 蒸着時に加熱しても、あるいは蒸着後に加熱しても、光起電力に対する効果は同じであることがわかった。また、開放電圧が飽和に達する熱処理時間、あるいは短絡電流が最大に達する時間は、CdSe の抵抗率によって異なる(図-11, 図-12)ことがわかっていて、それならば、〔作製法2〕によって作製した素子について、開放電圧の飽和値と短絡電流の最大値を測定した方が、図-6よりも正確に、CdSe の抵抗率に対する開放電圧と短絡電流の依存性を知ることができる。

そのような意味から測定した結果が図-18と図-19である。

図-18から、CdSe の抵抗率の増加に伴って、開放電圧はわずかに増加することがわかった。

4. 考 察

4.1 J<sub>0</sub> およびAと光起電力の関係

太陽電池の等価回路は、図-20で表わされる。図20を用いて、電流と電圧の関係式を求めると、

$$\log \left[ \frac{J_L + J}{J_0} - \frac{V - J R_s}{J_0 R_{sh}} + 1 \right] = \frac{q}{AkT} (V - J R_s) \tag{4.1}$$

が得られる。図-20 および (4.1) の記号は次の意味を持っている。

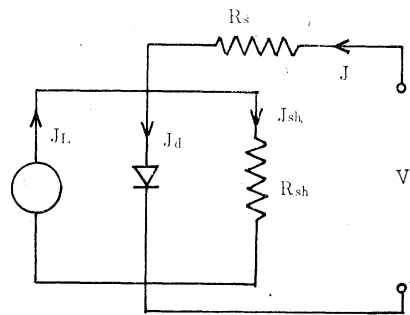


図-20 太陽電池の等価回路

J<sub>L</sub> : 障壁電界領域で吸収された光によって生ずる光電流

J<sub>d</sub> : 接合の両側に生じた電位差によって、接合部を通して流れるダイオード電流

J<sub>sh</sub> : 接合部の不完全性に基づく漏れ電流

R<sub>s</sub> : 母体の抵抗, あるいはリードとの接触抵抗等を含めた直列内部抵抗

R<sub>sh</sub> : 接合部の不完全性による並列抵抗



- J : 外部回路に流れる電流  
 q : 電子の電荷 ( $1.602 \times 10^{-19}$  クーロン)  
 k : ボルツマン定数  
 T : 温度 ( $^{\circ}\text{K}$ )

本実験の素子のように  $R_{sh}$  が大きいときは、開放電圧  $V_{oc}$  は、(4.1) 式で  $J=0$  とおいて、

$$V_{oc} = \frac{AkT}{q} \log \left[ \frac{J_L}{J_0} + 1 \right] \quad (4.2)$$

図-6の測定のように光が強い場合は、 $J_L \gg J_0$  となり、

$$V_{oc} \approx \frac{AkT}{q} \log \left[ \frac{J_L}{J_0} \right] \quad (4.3)$$

となる。(4.3) 式によれば、照射光が一定の場合、開放電圧  $V_{oc}$  は、 $A$  と  $\log \left[ \frac{1}{J_0} \right]$  に比例する。

図-6によれば、CdSe の抵抗率が  $10^8 \sim 10^9 \Omega\text{-cm}$  の領域で、 $V_{oc}$  はあまり抵抗率に依存しなかった。一方、電流-電圧特性は、CdSe の抵抗率によってかなり違っていた。

図-8では、 $J_0$  は CdSe の抵抗率に対して大きく変化し、CdSe の抵抗率が大きいほど  $J_0$  は小さかった。図-9では、CdSe の抵抗率が大きいほど、 $A$  は小さいことがわかった。しかし、その変化は  $J_0$  に比べるとずっと少なかった。これらのことから、CdSe の抵抗率をかえて素子を作製すれば、 $A$  と  $J_0$  を制御できることがわかった。さらに、 $A$  と  $J_0$  は互に相関関係があって、 $A$  が大きくなれば、 $J_0$  も大きくなることがわかった。

この  $A$  と  $J_0$  の変化の方向は、 $V_{oc}$  に対しては相反する方向である。そのために、CdSe の抵抗率によって、 $A$  と  $J_0$  が変化するにもかかわらず、光起電力はあまり変化しないものと考えられる。CdSe の抵抗率が  $10^2 \Omega\text{-cm}$  付近で、開放電圧が小さいのは、接合部の不完全性による漏えい電流に起因していると思われる。これらの素子の漏えい電流が多いことは、図-7の電流-電圧特性からもわかる。

#### 4.2 光の強度と開放電圧および短絡電流について

図-10で、短絡電流は光の強度に対してほぼ直線的に、開放電圧は光の強度の対数に比例していることがわかった。

p-n 接合に光を照射したときの電流と電圧の関係は(4.1)式で表わされる。 $R_{sh}$  が充分大きく、 $R_s$  が小さい場合には、(4.1)式から短絡電流は、

$$J_{sc} = -J_L \quad (4.4)$$

となる。 $J_L$  は光電流で光量に比例するので、短絡電流は光の強度に比例する。図-10に示した短絡電流は、その傾向が上述のこととよく一致している。

開放電圧は、光の強度が大ききときには、(4.3)で表わされ、光の強度の対数に比例する。

照射光のエネルギー分布を黒体放射のエネルギー分布で近似し、禁止帯幅より大きなエネルギーをもった光子が、1対の電子-正孔対を発生させると仮定すると、(4.3)式の光電流  $J_L$  は、プランクの黒体放射の式と光のエネルギーの測定値から計算できる。

光のエネルギーの測定値から上述のようにして計算した  $J_L$  と、図-10の測定に用いた素子の電流-電圧特性から求めた  $A=1.3$ 、 $J_0=3.0 \times 10^{-7} \text{A/cm}^2$  を用いて、開放電圧  $V_{oc}$  を計算した。その計算結果が同図に書き込んである。

曲線Aは素子の表面 ( $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  の表面) に照射された CdSe の限界波長より短波長の光が、すべて有効に働くと仮定して計算したものである。

曲線Bは照射光から、 $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  での吸収量を差し引いて、CdSe 表面に達すると考えられる光に対する結算結果である。 $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  中での吸収量は  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  蒸着膜の吸収特性の測定から求めた。

このように、開放電圧は、図-18の等価回路から導いた理論式に、かなり一致することがわかった。

光のエネルギーに対する  $J_L$  の計算から、照射光のエネルギーが、 $0.56 \text{mW/cm}^2$  くらいの小さい値になっても、 $J_L=5.1 \times 10^{-5} \text{A/cm}^2$  で、 $J_0=3.0 \times 10^{-7} \text{A/cm}^2$  に対して  $J_L \gg J_0$  が成り立つ。したがって、図-10で測定を行なったエネルギー領域では、(4.3)式が成り立っている。

#### 4.3 分光感度について

図-14で、熱処理による分光感度の変化を示した。また、同じ素子における開放電圧と短絡電流は、図-11と図-12の△印で示されている。

図-12で短絡電流(△印)は、4分後に最大になる。この最大値に対する短絡電流の比をとると、未処理の場合も、14分熱処理した場合も0.83である。

同じように、図-14の分光感度曲線の面積比を計算してみると、4分の熱処理に対する値は、未処理の場合が0.82、14分の熱処理が0.77となる。この値は、短絡電流の場合の比0.83に近い。したがって、白色光を照射した場合の短絡電流は、各波長における電流を積分したものと考えてよいことがわかる。

#### 4.4 熱処理による特性の変化に対する考察

熱処理によって、素子の諸特性が変化することが実験からわかった。これらのデータから、接合部がどのようになっているか、また、光起電力が何に起因しているか考察する。

3章で述べた実験データから次のことがわかった。

- (1)  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  と  $\text{CdSe}$  を単に接触させるだけでなく、接合部に熱を加えることによって、はじめて光起電力、整流性が現われる。  
(図-11, 図-16)
- (2) 短絡電流の分光感度は、 $\text{CdSe}$  の限界波長付近で急減する。(図-14, 図-15)
- (3) 短絡電流の分光感度は、熱処理の少ないときは長波長 ( $700\text{m}\mu$  付近) の感度が少なく、充分に熱処理すると、逆に短波長の感度が減少する。(図-14)
- (4) 電流-電圧特性は、未処理のときオーム性であっても、熱処理によって整流性が現われる。  
(図-16)

以上のことから、本実験で作製した素子に対して、以下に述べる事が考えられる。 $\text{CdSe}$  の限界波長付近で、光起電力の感度が急減することから、主として、 $\text{CdSe}$  中で吸収された光が光起電力に寄与していると思われる。

障壁電界領域(空乏層領域)で発生したキャリアだけが、光起電力に寄与すると仮定すると、熱処理によって光起電力が増加すること、および分光感度の変化から、接合の状態は次のように考えられる。

未処理、または熱処理の少ないときは、障壁電界領域は、 $\text{CdSe}$  の光の吸収領域よりも狭く、 $700\text{m}\mu$  付近の光は、何割かがその領域を通過してしまうので、長波長 ( $700\text{m}\mu$  付近) の感度が少ない。また、この状態では空乏層の幅が狭く、完全には整っていないので、不均一部分の漏えい電流が大きく、整流性が悪い。

熱処理を施すと、 $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  と  $\text{CdSe}$  の境界面から  $\text{CdSe}$  中に向かって、アクセプタ不純物の熱拡散が起こり、 $\text{CdSe}$  が高抵抗となる。そのために障壁電界領域が広がり、整流性も整ってくる。障壁電界領域が、 $\text{CdSe}$  の光の吸収領域と等しくなれば、 $\text{CdSe}$  中で吸収された光は、有効に光起電力に寄与する。障壁電界領域が広がって、長波長の光も障壁電界領域内で吸収されるようになれば、分光感度は長波長で増加する。

さらに熱処理を行なった場合には、障壁電界領域が

光の吸収領域を越え、光はすべて障壁電界領域内で吸収される。しかし、障壁電界領域の幅が広くなれば、電界は弱くなり、キャリアの速度は遅くなる。したがって、 $\text{CdSe}$  の  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  の境界面近くで発生したキャリアは、再結合によって失われる割合が増加する。そのために、充分に熱処理した場合には、短波長の感度が減少するものと思われる。

熱処理によって、 $\text{CdSe}$  中に拡散するアクセプタ不純物が何であるかは、実験的に確めていないが、 $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  中の  $\text{Cu}$  ではないかと考えている。

〔作製法 3〕によって素子を作製する場合には、 $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  と  $\text{CdSe}$  の境界面は一度も露出することなく作られるので、真空蒸着で作製したものに比べて、境界面の汚染は少ないと考えられる。

〔作製法 3〕によって素子を作製し、その特性を真空蒸着によるものと比較してみた。抵抗率が  $2.6 \times 10^4 \Omega\text{-cm}$  の  $\text{CdSe}$  膜を用いて、〔作製法 3〕によって作製した素子では、開放電圧が  $0.25\text{V}$ 、変換効率が  $3\%$ 、 $A$  が  $1.4$ 、 $J_0$  が  $2.5 \times 10^{-7}\text{A/cm}^2$  であった。これらの値は、3章で述べた値とかなり近いものであることがわかった。このように P 層の作り方、境界面の状態が異なるにもかかわらず、特性の似たものが得られた。

$\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  が光起電力効果に対して、どのような役割を果しているかを調べるために、次の実験を行った。

ガラス基板上にネサ電極をつけ、その上に真空蒸着法によって、 $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}-\text{CdSe}$  素子を作った。熱処理をして、光起電力が現われるようになった素子に、ガラス側から光を照射し、光起電力を調べた。その後、KCN で  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  を完全に除去し、 $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  のあった場所に  $\text{Al}$  および  $\text{Cr}$  の蒸着膜、ステンレスのスバッタ膜、インジウムアマルガム、銀ペースト等をつけて光起電力を測定したが、光起電力は現われなかった。しかし、 $\text{Cr}$  あるいは  $\text{Al}$  とネサ膜のサンドイッチ構造で抵抗を測定すると、 $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  のあった場所は抵抗が 2 桁くらい高くなっていった。また電流電圧特性はオーム性であった。

また 1 枚の  $\text{CdSe}$  膜上に多くの  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}-\text{CdSe}$  素子を作り、半分の素子は光起電力が大きくなるまで加熱し、残りのものは未処理のままにして、KCN で  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  を取り除いた。再びその場所に  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  を蒸着して光起電力を調べると、未処理のものは小さく、熱処理したものは再び大きな起電力が現われた。

以上のことから、 $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}-\text{CdSe}$  素子では熱処理によって  $\text{CdSe}$  の抵抗が高くなり、 $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  を接触さ

せたときの空乏層幅が広くなると考えられる。この場合 CdSe は  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  に比べて桁違いに抵抗率が大きいので両者を接触させると空乏層は CdSe 側に広がり、光起電力は、この CdSe 中の空乏層に起因していると思われる。

## 5. む す び

光起電力および整流性のある素子を得るためには、 $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  と CdSe を単に接触させるだけでなく、 $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  蒸着中、もしくは蒸着後に、加熱を必要とすることがわかった。

本実験で作製した素子の電流電圧特性から求めた  $A$  と  $J_0$  は、CdSe 抵抗率に依存し、CdSe の抵抗率が大きくなると、 $A$  も  $J_0$  も小さくなることが実験で認められた。

開放電圧、短絡電流、分光感度、電流—電圧特性の熱処理による変化によって、本実験で得られた素子の光起電力効果は、主として、CdSe 中に存在する障壁電界に起因していると考えられる。

筆をおくにあたり、終始本研究の指導をして下さった東北大学の和田正信教授に深厚なる謝意を表します。

### 参考文献

1. D.M. Chapin, C.S. Euller and G.L. Peason, J. Appl. Phys., **25**, 676 (1954)
2. R. Williams and R.H. Bube, J. Appl. Phys., **31**, 968 (1960)
3. E.D. Fabricius, J. Appl. Phys., **33**, 1597 (1962)
4. H.G. Grimmeiss and R. Memming, J. Appl. Phys., **33**, 2217 (1962)
5. Yu. A. Vodakov, G.A. Lomakina, G.P. Naumov and Yu. P. Maslakovets, Soviet Physics-Solid State, **2**, 1 (1960)
6. Yu. A. Vodakov, G.A. Lomakina, G.P. Naumov and Yu. P. Maslakovets, Soviet Physics-Solid State, **2**, 11 (1960)
7. G.P. Naumov and O. V. Nikolaeva, Soviet Physics-Solid State, **3**, 2718 (1962)
8. V.V. Galavanov, R. M. Kundukkov and D. N. Nasledov, Soviet Physics-Solid State, **8**, 2723 (1967)
9. P. Rappaport, RCA Rev., **20**, 373 (1959)
10. J.C. Schaefer, R.J. Humrick, E.R. Hill and R. F. Belt, ASD-TDR-63-743 (1963)
11. H. I. Moss, RCA Rev., **22**, 29 (1961)
12. E. R. Hill and B. G. Keramidias, IEEE Trans. on Electron Devices, ED-14, 22 (1967)
13. R.J. Mytton, Brit. J. Appl. Phys., Ser. 2, **1**, 712 (1968)
14. D.A. Cusano, Solid-State Electronics, **6**, 712 (1963)
15. P. Vohl, D.M. Perkins, S.G. Ellis, R.R. Addiss, W. Hui and G. Noel, IEEE Trans. on Electron Devices, ED-14, 26 (1967)
16. M.B. Prince, J. App l.Phys., **26**, 534 (1955)
17. W. Shockley and J. Queisser, J. Appl. Phys., **32**, 510 (1961)
18. M. Wolf, Proc. I.R.E., **48**, 1246 (1960)
19. F.V. Shallcross, RCA Rev., **24**, 676 (1963)
20. D.E. Brodie and J. LaCombe, Canadian J. Phys., **45**, 1353 (1967)
21. H. Okimura and Y. Sakai, Japan. J. Appl. Phys., **7**, 731 (1968)
22. 大竹, 宮下, 和田, 昭和43年度電気四学連大予稿1617
23. 大竹, 渡辺, 宮下, 和田, 東北大学電通談話会記録, 第33巻第1号, 7 (1969)
24. W.L. Bond, J. Appl. Phys., **36**, 1674 (1965)  
(昭和44年電気4学会北陸支部連合大会に一部発表)  
(昭和45年電気4学会北陸支部連合大会に一部発表)



# ネマチック液晶の電気光学効果

女川博義・大竹勉  
広岡脩二・宮下和雄

## Electrooptic Effect of Nematic Liquid Crystals

Hiroyoshi ONNAGAWA  
Tsutomu OOTAKE  
Syuzi HIROOKA  
Kazuo MIYASHITA

One of the nematic liquid crystals operating at room temperature, N-(p-methoxybenzylidene)-p-n-butylaniline, was synthesized and its electrooptic effect was measured and discussed.

It was concluded that mechanism of the electrooptic effect can be explained by two modes, i. e. a static mode at low electric field and a dynamic scattering mode at high electric field.

### 1. 概 要

液晶とは、ある温度範囲で粘性の大きい液体のような流動性を示し、しかも結晶と同様な光学的異方性を備えている特異な一群の物質の状態を指す。また、その色や透明度などの光学的性質が、電場、磁場、温度などの外的条件によって敏感に変わる性質を持っている。液晶は分子の配列の仕方により、ネマチック、スメクチック、コレステリック相に分けられ、物質によっては、固相（結晶）と等方性液体との間に、上記の三つのうちの2～3の中間相を示すものもある。

ネマチック液晶は、電圧印加により光透過度が敏感に変わること注目して、種々の表示装置への応用が考えられている。そして、室温において液晶状態になる物質は応用面からのみならず、液晶の動作機構や物性を解明する上からも、大変好都合である。

ネマチック液晶における光散乱機構の説明には、Williamsの強誘電体モデル<sup>(1)(2)(3)</sup>やHeilmeyerの動的散乱モード(DSM)による説明<sup>(4)</sup>、更に非線型緩和誘電体としての説明<sup>(5)(6)</sup>等が提案されている。このうち、DSMは高電界での光散乱と、それに併う現象を比較的好く説明しているといわれている。しかし、anisylidene-p-aminophenyl acetateに関する電圧—電流特性の高電界領域で $\log I - E^{1/2}$  (I: 電流, E: 電界強度)の関係が成立しているということの他は、電流の温度依存性や、電流の活性化エネ

ルギーとして得られる解離エネルギーの電界依存性や、その比例定数に関する詳細な報告がなされていない。また上記の種々のモデルが他のネマチック液晶にもそのままあてはまるかは明らかでない。

我々は室温でネマチック相を示す液晶物質：N-(p-methoxybenzylidene)-p-n-butylaniline (MBBA)を合成し、その電気光学効果について測定した。特に電界強度—光透過度特性、電圧—電流特性、光透過度の過渡応答、これらの測定と同時に偏光顕微鏡観察を行なった。この結果より高電界領域と低電界領域とでは電気光学効果の動作機構が異なることを見出したのでその結果を報告する。更に電気光学効果に関するMBBAの特性定数及び劣化特性について、p-azoxy anisole (PAA), anisylidene-p-aminophenyl acetate (APAPA)と比較測定した結果についても述べる。

### 2. 材 料

MBBAはanisaldehydeにp-n-butylanilineを滴下して、室温で攪拌することにより、室温で液状の物質として得られた<sup>(7)</sup>。これを2回真空蒸留して精製し、N相範囲が19.5~40°Cの淡黄色の乳状物質を得た。H. Kelker等によればN相範囲は20~41°Cであるが、我々が得た物質を更に真空蒸留を繰返して行えばN相範囲が高電界側へ移行するものと考えられる。

なおネマチック相(N相)—等方性液体相(I相)

の転移点 ( $T_{N-I}$ ) はホールスライドガラスに試料を数滴乗せて空気中に2昼夜放置したところ $\sim 32^{\circ}\text{C}$ まで低下した。図-1のようなセルに試料を入れて水滴のあるシャーレの中に2週間放置したところ、 $T_{N-I}$  は  $27.5^{\circ}\text{C}$  まで低下した。(また試料をホールスライドガラスに数滴乗せたものでは、同様の条件で放置したところ、2昼夜で  $27.5^{\circ}\text{C}$  まで下がった。) これに伴ってセルのコンダクタンスは2倍、静電容量は5~6%増加した。

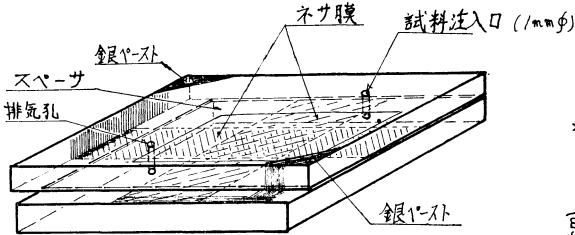


図-1 測定用セルの構造

一方図-1のセルに試料を入れた直後、試料注入孔、排気孔共にふさぎ、気密にしたセルでは、コンダクタンスの増加はなく、キャパシタンスの増加は2%の程度に留まった。以上の結果から  $T_{N-I}$  の低下は水分による影響が大きいものと考えられる。(室温で固体であるAPA PAの場合は空気中に3週間放置しても  $T_{N-I}=110^{\circ}\text{C}$  で初期の値と変らなかった。

3. 電界強度—光透過度特性

直流電圧印加による光透過度 ( $T_r$ ) の変化の様子をセルの厚みをパラメータとして図-2に示した。セルの厚みによって変化の様子が異なり  $10^3 \sim 10^4 \text{ V/cm}$  の電界領域でそれが著しい。

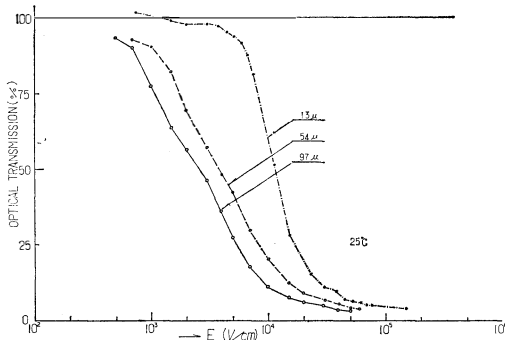


図-2 光透過度の電界強度依存性

また電界強度 ( $E$ ) が  $10^3 \text{ V/cm}$  以下では  $E-T_r$  特性にヒステリシスがみられ (図-3), 電圧上昇時と下降時とでは光透過度が僅かに異なる。また電圧をゼロから次第に上げてゆくと、光透過度が始め僅かず

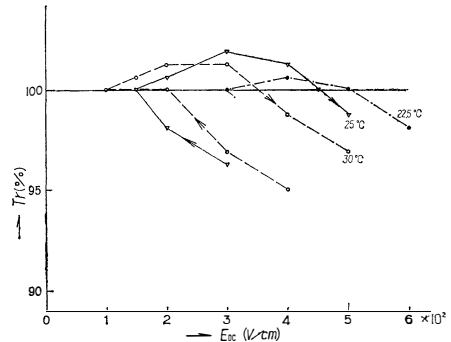


図-3 光透過度—電界強度特性 (低電界)

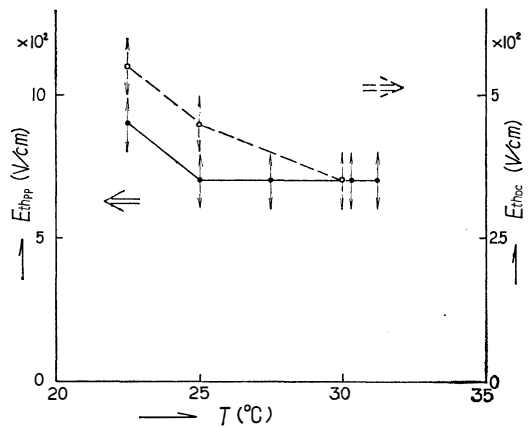


図-4 しきい値電圧 ( $V_{th}$ ) の温度依存性

つ増加しピーク値を過ぎると次第に減少して零電界での値に戻り (この時の電界強度を  $E_{th}$  とする), その後、光透過度が電圧の増加につれて減少し続けて図-2のグラフにつながる。(この現象はPAA, APA PAにも認められた。) 低電界における上記の特性 (図-3) は測定開始までの温度履歴と測定直前の高電圧印加等の前歴や電極面の影響によってピーク値が変化する。試料の厚みが薄いセルでは  $E_{th}$  から更に



写真-1 0V  $T_r=100\%$

電界強度が強くなると僅かに光透過度が下がって次第に飽和し始める (図-2)。セルによっては  $E_{th}$  付

近での光透過度の減少が急しゅんなものもある。 $E_{th}$  は温度によって変化するがこの様子を図-4に示す。



写真-2 0.3V  $Tr > 100\%$

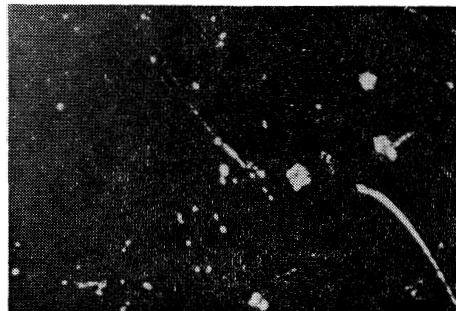


写真-6 0~2V  $Tr = 100\%$



写真-3 4.0V ( $\sim V_{th}$ )

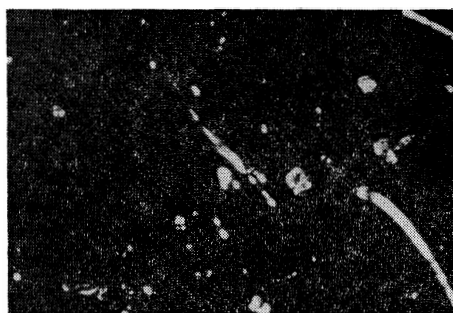


写真-7 3.0V ( $\sim V_{th}$ )  $Tr = 99.4\%$



写真-4 6.0V



写真-8 3.25V  $Tr = 95\%$



写真-5 7.0V

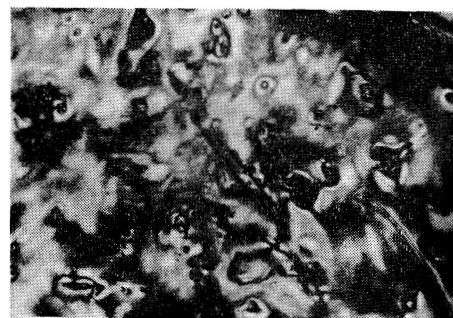


写真-9 3.5V  $Tr = 87.5\%$

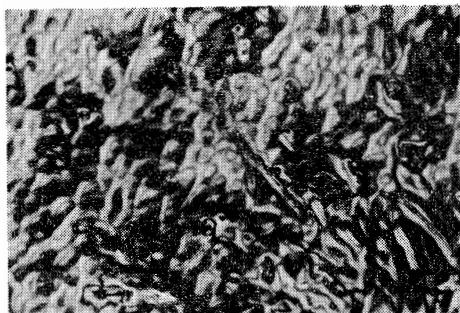


写真-10 4.0V Tr=87.5%

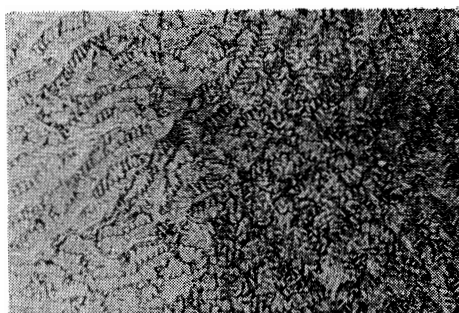


写真-14 9.0V Tr=68%



写真-11 6.0V Tr=85%

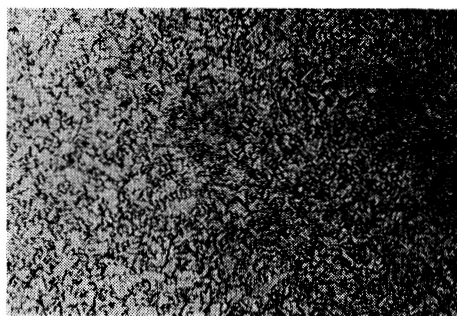


写真-15 100V Tr=50%

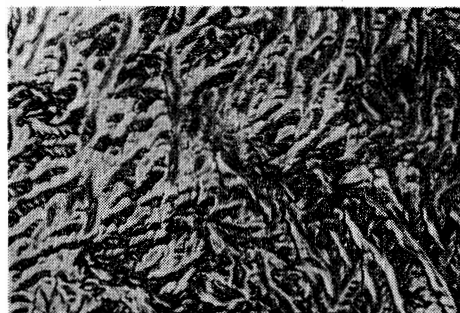


写真-12 7.0V Tr=79%

写真1～5: MBBA  $\lambda/16$  ( $\sim 10^\mu$ )  
23.5°C  
写真6～15: MBBA  $\lambda/18$  (11.4 $\mu$ )  
22°C  
(写真5のみ拡大率他の2倍)



写真-13 8.0V Tr=73%

この間の各電界における偏光顕微鏡下のパターン(反射パターン: 偏光フィルター直交位)は写真1～5, または写真6～10のようになる。これらは全て静止パターンとして現われる。なお電圧0または低電界領域での静止パターンはセルの電極面の影響を受けて様々形のを示すことが既に知られている。

更に電圧を上げてゆくと光透過度は急激に減少する。この間の偏光顕微鏡下のパターンは写真11～15の様に変化する。6～8×10<sup>8</sup>V/cmの電界強度では写真11～13において、山脈の尾根状の線に殆んど直角に走っている細かいヒダ状(波状)のパターンが一定の方向に丁度波面のように移動し、電圧が高くなるにつれて移動速度が速くなる。

更に電圧が高くなると尾根状の線が消えて動きが激



しくなる(写真14~15)。このような電界領域 ( $E > 5 \times 10^8 \text{ V/cm}$ ) での  $E - T_r$  特性は前歴によって殆んど変化せず、またAPAPAと同様に顕著な温度依存性は認められなかった<sup>(8)</sup>。厚いセルでは低電界領域での光透過度の初期飽和現象がみられないが、この点については5節の後半部でのべる。

4. 電圧-電流特性

電圧-電流特性は  $5 \times 10^8 \sim 10^9 \text{ V/cm}$  の範囲では

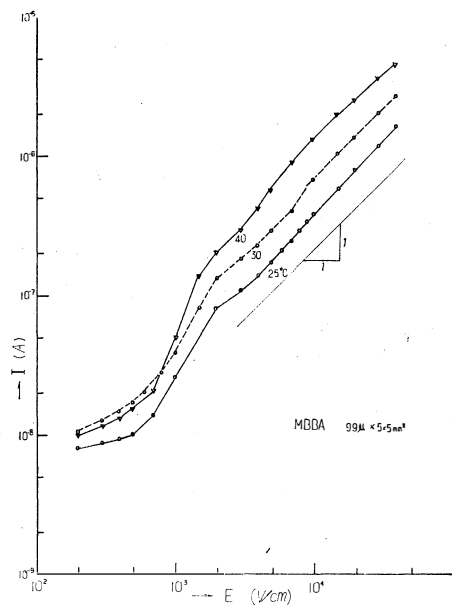


図-5 電界強度-電流特性

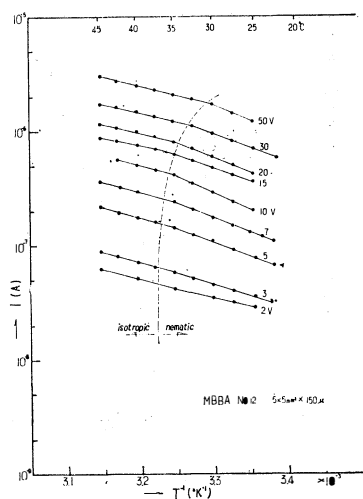


図-6  $\log I - T^{-1}$ 特性

$I \propto V^n$  で近似でき  $n \sim 1.1$  となる(図-5)。PA A, APAPAについても同様の結果が得られているが<sup>(8) (9)</sup>,  $\sqrt{E} \sim I$ 特性 ( $E$ :電界強度,  $I$ :電流)としても、高電界領域での直線性が成立するとみなせる。

電圧をパラメータとする  $\ln I - T^{-1}$  ( $T$ : 絶対温度)特性は図-6のようになり、N相範囲で直線関係を示している。その勾配から求められる活性化エネルギー



写真-16 0V



写真-17 4.0V 印加3秒後

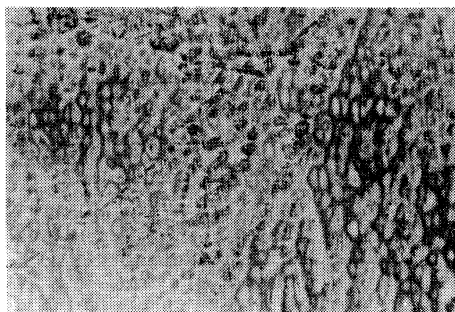


写真-18 4.0V 印加30秒後

写真16~18: MBBA (21#)

25°C

ギー (U) は、 $5 \times 10^8 \text{V/cm}$  以上の電界強度では  $0.3 \sim 0.5 \text{eV}$  となり、PAAやAPAPAと同様、電界強度の増加につれて減少する傾向が認められた。

Heilmeyer の解離モデル<sup>(4)</sup>によれば、

$$I = I_0 \exp(-U/kT) \dots\dots (1)$$

$$U = U_0 - 2 e^{3/2} / (E / 4 \pi \epsilon_s \epsilon_0)^{1/2} \dots\dots (2)$$

ここで U<sub>0</sub> は零電界での解離エネルギー、 $\epsilon_0$  は空気の誘電率、 $\epsilon_s$  は液晶物質の比誘電率、e は単位電荷 ( $1.60 \times 10^{-19}$  クーロン)、k はボルツマン定数である。 $5 \times 10^8 \text{V/cm}$  以上の電界での我々の実験結果は(2)式に妥当性を与えるものである。一方低電界領域では逆に電界強度の増加につれて次第に増加する傾向が認められ、このことは低電界においては高電界での動作機構と違っていることを示すと考えられる。等方性液体相でも  $\ln I - T^{-1}$  の直線性が成立しているが、電界強度によって、その傾斜が殆んど変わっていない。(活性化エネルギー  $0.3 \sim 0.35 \text{eV}$ )

図-6 に於いて高電圧になるにつれて  $T_{N-1}$  が低温側に移動している。原因として、(1)試料の劣化、(2節参照) (2)ジュール熱の影響、(3)電界による転移温度の変化<sup>(10)(11)</sup> 等が挙げられるが(3)による温度変化は高々数度であると推定されるから 図-6 における  $T_{N-1}$  の低下の原因は(1)(2)が支配的であると考えられる。

5. 電気光学効果の過渡応答

3節では印加電圧範囲とセルの厚みによって光透過度の(定常状態における)電界強度依存性が異なることを述べたが、これと共に過渡応答の様子も変化する。図-7 は直流電圧印加開始後の光透過度 ( $T_t$ )

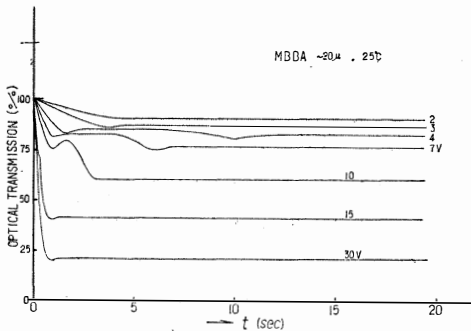


図-7 光透過度の過渡応答の時間的変化を印加電圧をパラメータとして示したものである。図-7 と偏光顕微鏡による観察結果を対応させると、次の三つの電界範囲に分けて考えることができる。

i)  $E \leq 2 \times 10^8 \text{V/cm}$  : 電圧を印加する前に見られたパターン (swarm または domain の配向に関連したパターンであろう) が、電圧印加開始以後次第に薄れてゆく。低電界強度では始めのパターンを僅かに残して静止パターンとなり、電界強度を増すと視野全体が一様の明るさになって静止する。(図-7: 2V, 3Vの曲線)

ii)  $2 \times 10^8 \text{V/cm} \leq E \leq 5 \sim 6 \times 10^8 \text{V/cm}$  : 電圧印加開始後、まず、印加前のパターンが消え(写真16, 17, 図-7, P<sub>1</sub>点)しばらくして急に別のパターンが現われる。この際光透過度が更に減少する。(写真18 または写真 10, 図-7, P<sub>2</sub>点) 電圧が低い場合はこのパターンは殆んど静止しているが、印加電圧が高くなるにつれて、このパターンはゆらぎ始める(写真 11, 12, 13, 図-7, 4~10Vの曲線)。

iii)  $6 \times 10^8 \text{V/cm} < E$  : 図-7 の P<sub>1</sub>P<sub>2</sub> が時間的に重なり、1つの減衰特性として観測される。この領域では激しい乱流現象が観測される(写真 14, 15, 図-7, 15V, 30Vの曲線)。

光透過度が電圧印加開始後定常値の90%まで達する時間を  $\tau$  として、 $\tau^{-1}$  と電界強度 E との関係を両対数グラフに示すと、図-8 のようになる。図-7 と図-8 とでは試料の厚みが異なるが i), ii), iii) に対応した特性がほぼ同一の電界範囲に現われていることがわかる。

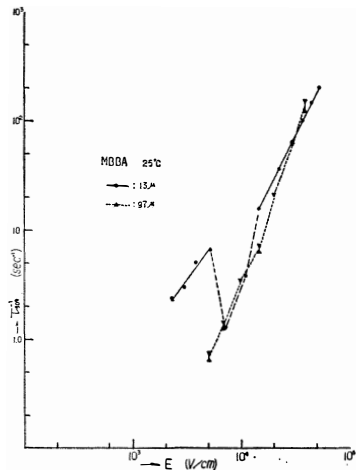


図-8  $\log I^{-1} - \log E$  特性

厚いセルでは低電界における  $i)$  の領域の現われ方が不明瞭になる。これに対応して図-2の電圧-光透過度特性においても、低電界-高電界領域での特性を区別出来ない。しかし厚いセルにおいても  $ii)$  の領域は存在する。実際には  $i)$  に対応する領域も存在するものと考えられるが、図-2、図-7の特性に現われてこないのは、厚みの方向に、沢山のドメインが層状に重なっているためであろう。即ち、低電界では巨視的分極効果と相まって、両電極に接した層では、薄いセルの低電界における同様の現象が起っているにもかかわらず、内部層は、分極効果によって弱められた低電界のため、外部電界の影響をほとんど受けなくなる。この多層積み重なった内部層にマスクされて、電極に接した層の変化が観測されなくなるものと考えられる。また交流電界を印加した場合は薄いセルでも低電界における初期飽和現象が現われなくなる(図-9)。これは低電界における現象が、図-8からもわかる様に遅い現象であるため、電界の周期的変化(100Hz)に追従できず、その分だけ閾値電圧( $V_{th}$ )を高めているものと考えられる。

これらの実験結果から電気光学効果は低電界領域( $E < 5 \times 10^3 \text{ V/cm}$ )の静止パターンが生じるものと、高電界領域( $5 \sim 6 \times 10^3 \text{ V/cm} < E$ )の乱流現象が

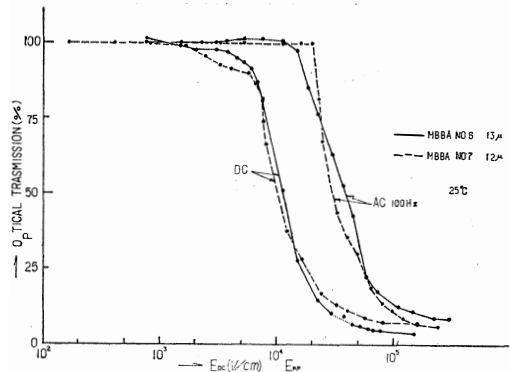


図-9 光透過度-電界強度特性(直流法, 交流法による差異)

生じるものに分けて考えられる。このことは3節, 4節での結果ともよく対応している。更に図-8の薄いセルにおいて低電界側と高電界側の2本の直線で近似される応答特性は、上記の電気光学効果のそれぞれに対応しているものと考えられる。低電界における現象は、図-8にもみられるように高電界側での傾斜よりゆるやかなようであり、その値は1に近く R. Williams と G. H. Heilmeyer による PAA と p-butoxybenzoic acid に関する結果<sup>(12)</sup>と対応するものと思われる。

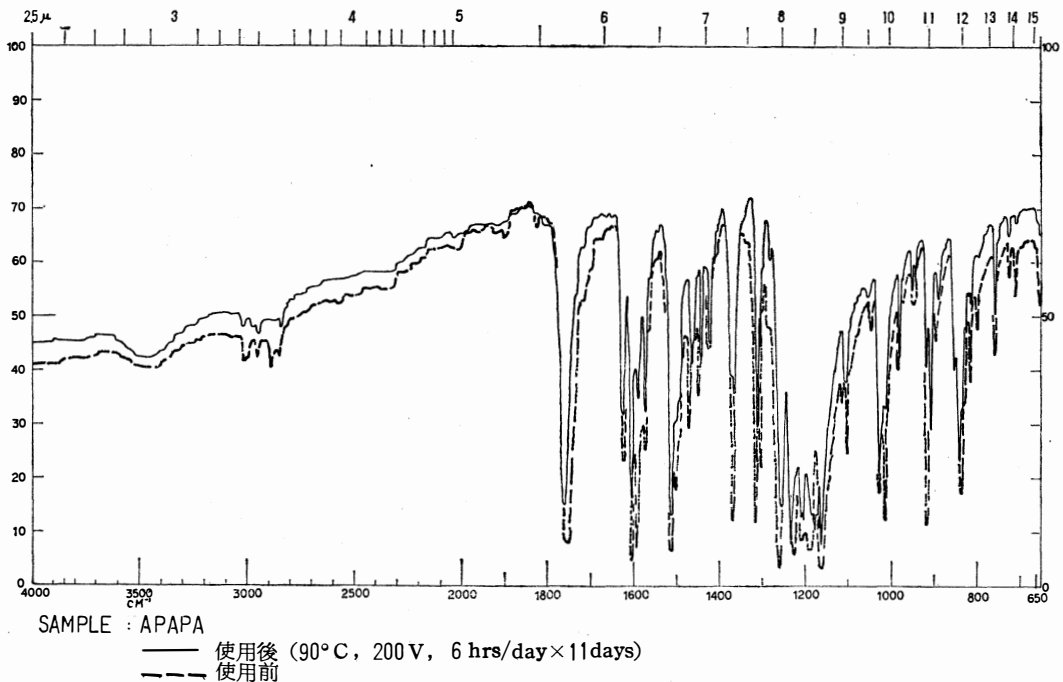


図-10 APAPAの赤外吸収スペクトル

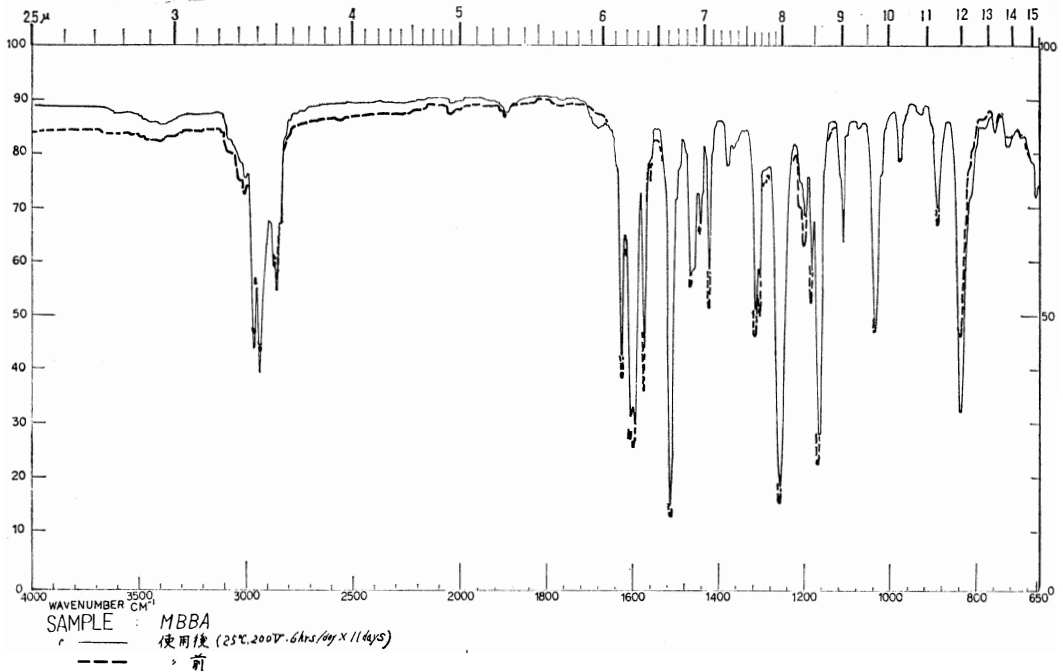


図-11 MBBAの赤外吸収スペクトル

高電界における現象はPAA, APAPAについての我々の実験結果<sup>(8) (9)</sup>と殆んど同様の特性を示しており、定性的にG.H. Heilmeyer<sup>(4)</sup>による動的散乱機構によって説明することができる。低電界領域では上

記のR. Williams等による強誘電体モデルまたは古畑等が提案している非線型緩和電体モデル<sup>(5) (6)</sup>により定性的に説明できる。

	APAPA (~100μ, measured at 90°C)		MBBA (~100μ, measured at 25°C)	
0 after 3 weeks	SAMPLE ① 3 weeks in air at room temp.	SAMPLE ② 90°C, 200V-6hrs/day x 11 days	SAMPLE ① 3 weeks in air at room temp.	SAMPLE ② at room temp, 200V- 6hrs/day x 11 days
NEMATIC RANGE (°C)	82~110 75~110	82~110 75~93	19.5~40 18~32.5	19.5~40 16.3~27.3
OPTICAL TRANSMISSION 200V (%)	~4 ~3	~3 ~6	5~6 5~6	5 5
RISE TIME $T_{90\%}$ (msec)	2.5 2.6~2.8	3.3~3.4 ~5.2	30~36 25	34~35 17~18
DECAY TIME $T_{10\%}$ (sec)	0.13 0.13~0.14	0.13 ~0.28	(~1.5) 0.35	(~1.5) 17~22
LAG TIME (msec)	0.9 0.4~0.5	0.6 ~0	~0 ~0	~0 ~0
$I_{200V}$ ( $\times 10^{-6}$ A)	12.5 20	10~11 54~59	1.6 2.4	1.6 1.1

表-1 劣化特性の比較

	PAA	APAPA	MBBA(PAPB)
STRUCTURE			
SPECIFIC RESISTIVITY ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	$\sim 1.3 \times 10^{10}$ ( $64\mu, 125^\circ\text{C}$ $5 \times 10^4 \text{ V/cm}$ )	$\sim 7.4 \times 10^8$ ( $65\mu, 90^\circ\text{C}$ $5 \times 10^4 \text{ V/m}$ )	$\sim 39 \times 10^{10}$ ( $57\mu, 25^\circ\text{C}$ $5 \times 10^4 \text{ V/cm}$ )
RISE TIME $T_{90\%}$ (msec)	( $\sim 1.3$ )	( $\sim 1.1$ )	( $5.6 \sim 6.0$ )
DECAY TIME $T_e$ (msec)	( $450 >$ )	( $\sim 40$ )	( $\sim 270$ )
CONTRAST	$25 : 1$ ( $\text{max.} \sim 30 : 1$ )	$15 : 1$ ( $\text{max.} > 20 : 1$ )	$25 : 1$ ( $\text{max.} > 30 : 1$ )
AGING	$\rightarrow$ brown $\rightarrow$ black	same as PAA	$\rightarrow$ yellow relatively stable

表—2 ネマチック液晶の電気光学的特性定数

## 6. 劣化特性

PAAやAPAPAは高温で動作させるため、酸化または熱分解によると思われる変色（黒褐色）をする。また比抵抗が下がり絶縁破壊を起し易くなる。赤外吸収スペクトルによっても物質の変化が認められた（図—10）。APAPAについて、 $90^\circ\text{C}$ で200Vを6時間連続印加し、これを11日間繰り返した結果、比抵抗は $1/5 \sim 6$ に低下した。（一方空气中に放置したセルの比抵抗も $1/2$ 程度になったがその変化の割合が小さい。）また $T_{N-1}$ は $110^\circ\text{C}$ から $93^\circ\text{C}$ に低下した。これに較べてMBBAは室温で使用するため比較的安定であり、やや黄変する程度である（図—11）。しかし2節で述べたように、空气中に放置するだけで $T_{N-1}$ が低下し、湿気中に2昼夜放置すると $40^\circ\text{C}$ から $27.5^\circ\text{C}$ まで低下した。このような経時変化の様子をAPAPAと比較してみると表—1のようになる。

## 7. PAA, APAPA, MBBAの比較

我々がこれまで測定した三つのネマチック液晶について、電気光学効果に関する特性定数を比較してみると表—2のようになる。

但し、ここではPAAは市販のものをメタノールで再結晶して用いた。APAPAは特級試薬を再結晶し

ないで使用した。anisaldehydeとp-nitrophenolから合成しベンゼンで2回再結晶したものも、比抵抗は殆んど同じであった。適当な溶媒を選んで再結晶を繰り返せば更に比抵抗が大きくなるものと思われる<sup>(4)</sup>。MBBAは2節で述べた方法で合成し、真空蒸留を2回行なって試料とした。

第31回秋期応用物理学会学術講演会1970年10月11日  
電気四学会北陸支部連合大会 1970年10月14日

## 文 献

- (1) A. kapustin : Soviet phys. (Cryst. 7('62)263, ibid. 9('64) 235, ibid10 ('65)95
- (2) R. Williams : J. Chem. Phys., 39('63)384
- (3) R. Williams : J. Chem. Phys., 44('66)638
- (4) G.H. Heilmeyer : Proc. IEEE, 56('68)1162
- (5) 古畑, 鳥山, 野村 : 固体物理, 4('69)242
- (6) 古畑 : 金属物理, 10('64)257
- (7) H. Kelker, B. Scheurle (Hoechst) : A angew. Chem. 81('69)903
- (8) 女川, 大竹, 宮下 : 第17回応物関係連合大会予稿, ('70春) 2a-c-10
- (9) 女川, 大竹, 宮下 : 第30回応物大会予稿, ('69秋) 12a-K-10
- (10) W. Helfrich : Phys. Rev. Letters, 24, 5('70)201
- (11) Chun-peng Fan & M. J. Stephen : Phys. Rev. Letters, 25, 8('70)500
- (12) R. Williams, G. H. Heilmeyer : J. Chem. Phys., 44('66)644



# 気相成長によるシリコン結晶について

近 藤 正 男  
中 谷 訓 幸

## On Silicon Crystals Grown from the Vapor

Masao KONDO  
Noriyuki NAKATANI

The structure of silicon crystals grown from the carrier gas (argon) with  $\text{SiCl}_4$  reacting with Zn below  $900^\circ\text{C}$ , has been studied with the 120KV electron microscope. With this apparatus the diffraction pattern and micrographs can be obtained. The form of crystals is fibrous with rough-edges, needles or ribbons growing in  $\langle 211 \rangle$  direction, the surfaces of which are  $\{111\}$ . Along the growing direction, we recognized the dislocation.

$\text{SiCl}_4$ 蒸気を含だキャリアガス（アルゴン）を $900^\circ\text{C}$ 以下でZnによって還元して得られたシリコン結晶の構造を120KV電子顕微鏡を用いて研究した。この装置で電子線回折像と拡大像とを得た。結晶の形は、表面粗な繊維状のものや針状のもの、 $\{111\}$ 面から成り $\langle 211 \rangle$ 方向に成長しているリボン状のものであった。成長方向にdislocationが認められた。

### 1. 結 言

珪素はそのハロゲン化物の熱分解、水素又はZn等の金属による還元によってその結晶を生ずる。Znガスによって $\text{SiCl}_4$ が還元されてSi結晶を生ずる反応はDu Pont法としてよく知られているが、Znガスが他の不活性ガスによってうすめられるとSiは繊維状に生ずる。E. R. JohnsonとJ. A. Amickはこの方法で表面の凹凸のはげしいwhiskerを得て、それが $\langle 111 \rangle$ 方向にのびていることを報告している<sup>(1)</sup>。又R. S. Wangerらは $\text{SiI}_2$ の熱分解によって3種の形状の結晶を得ている<sup>(2)</sup>。それは(1)多くの双晶を含む塊状又はフィルム状の多結晶、(2)ミクロンサイズの $\langle 111 \rangle$ にのびた針状結晶、

(3) $\{111\}$ の双晶面をもち $\langle 211 \rangle$ 方向にのびたリボン状結晶、であった。前者はScrew dislocationによって成長するメカニズムを考えているがそのdislocationを確認できなかったし、後者は不純物がSiの融点を下げ、その飽和溶液から液-固境界に徐々にSiが析出して成長するメカニズムを考えた。現在繊維状結晶\*の成長機構はその他にM. VolmerとA. Weber(1925), W. Kossel(1930), R. BeckerとW. Döring(1935)の提唱するような「完全結晶表面上に階段を持った新しい原子層が次々に核形成をしながら成長する2次元核形成理論」がある上。記のようなScrew dislocationによる成長理論を考えている場合の一番の難点は、その転

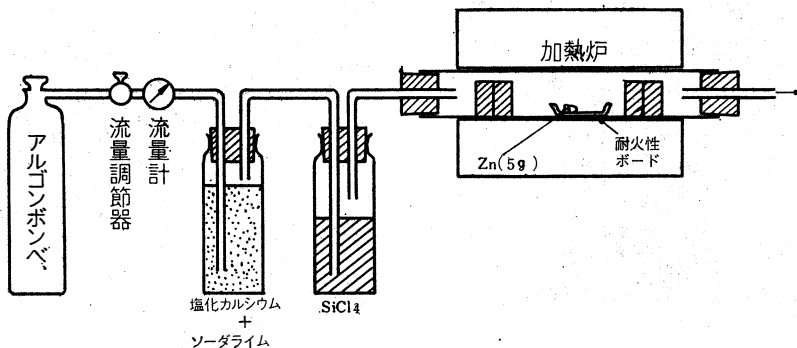


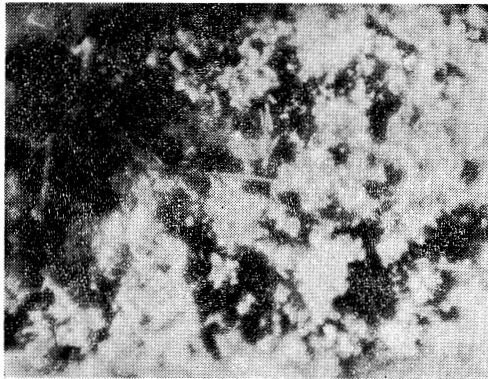
図-1

位を実験的に検出した例が少いということである。これは *Screw dislocation* によって成長が始まっても、結晶が成長している間に転位が上昇運動等によって移動して外部へ出てしまうのではないかと考えられる。よって筆者等は低温短時間で繊維状結晶を生成させ、その転位その他を電子顕微鏡でしらべた。試料は  $\text{SiCl}_4$  を  $\text{Zn}$  によって還元する方法を用いたが、その結果 E.

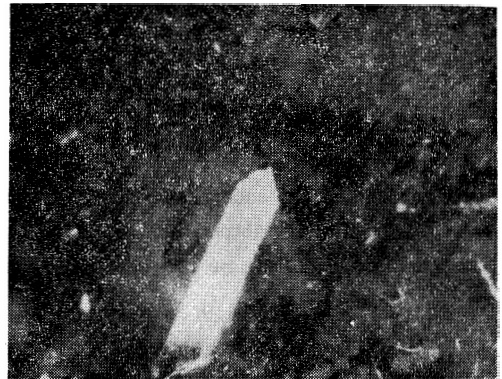
R. Johnson 等の得た表面凹凸のはげしい *whisker* の他に外部が単純に見えるリボン状又は針状の結晶を得た。これらは R. S. Wagner 等の得たものと形状は似ているが多くの点で異なるので、これらを電子顕微鏡でしらべた結果を簡単に報告する。

## 2. Si 結晶の作製

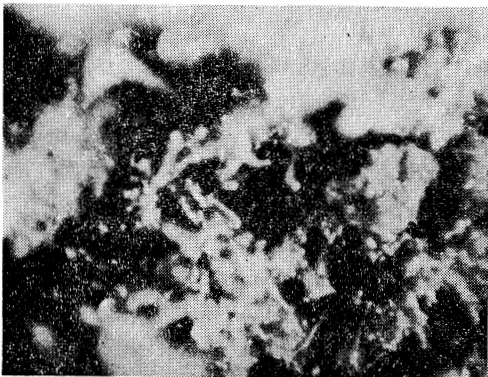
本研究に使用した方法は、 $\text{SiCl}_4$  を含んだアルゴン



(a) 900°C 15min



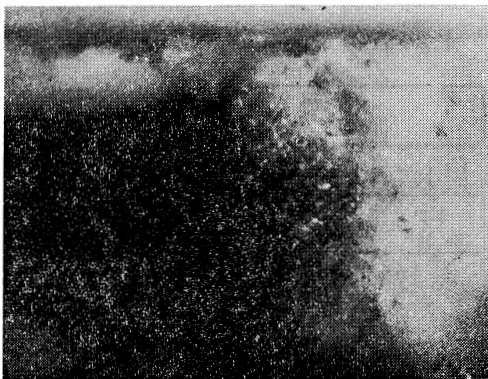
(a) 900°C 15min



(b) 800°C 1 h



(b) 800°C 1 h



(c) 700°C 1 h

図-2



(c) 700°C 1 h

図-3



を、加熱した粒状亜鉛上に流して $\text{SiCl}_4$ をZnで還元してSi結晶を炉内に生じさせる方法であって、E. R. Johnson等が $800\sim 1,000^\circ\text{C}$ での実験を行っているが、本研究の目的に沿うてその下限における実験として特に $900^\circ\text{C}$ 以下を選んだ。アルゴン流量は $0.1\sim 0.4\text{ l/min}$ 、加熱炉は内径 $22\text{ mm}$ 長さ $600\text{ mm}$ の耐火磁性管状炉（均一加熱部は約 $150\text{ mm}$ ）を用いた。（図-1）



図-4  $\times 4000$

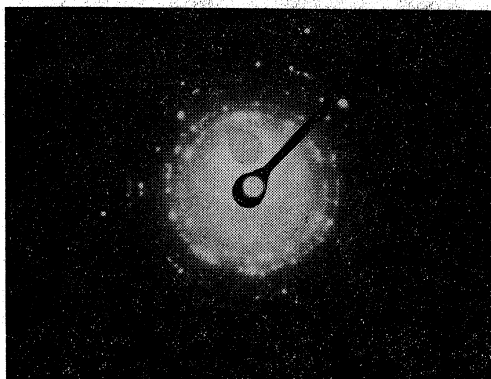


図-5 (図-4)の部分の  
diffraction pattern

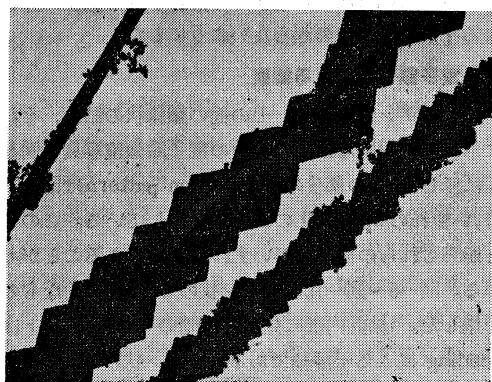


図-6  $\times 5000$

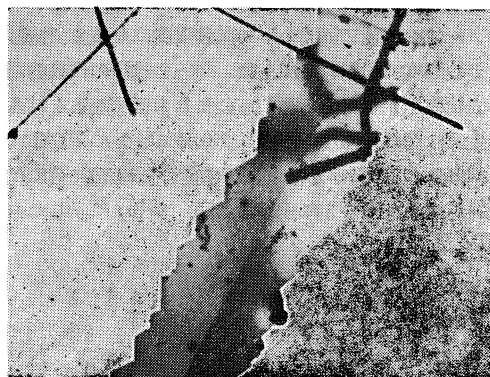


図-7  $\times 4000$



図-8  $\times 2500$



図-9  $\times 1800$



図-10  $\times 8000$

アルゴン流量  $2 \ell / \text{min}$  で試験温度になるまで流し、その温度で  $\text{SiCl}_4$  を加えた。図-2 は Si の代表的な生成状態を示している。700°C よりも低くなると結晶の生成は認められないが図-2 (c) のように 700°C でも whisker 状の Si がかなり明瞭に認められる。更に代表的な結晶を図-3 に示した。図-3 (a) に示したものは

はかなり扁平に近いものであるが表面に凹凸が見られる。図-3 (c) のものは不定形のねじれた繊維状で、図-3 (b) はその両方が混在していて光線のぐあいによって扁平なものも暗く見えている。リボン状のもので巾  $100 \mu$  以下長さ  $0.5 \text{ mm}$  以下、その他の繊維状のもので太さ  $50 \mu$  以下長さ  $2 \text{ mm}$  以下であった。 $\text{SiCl}_4$  は最

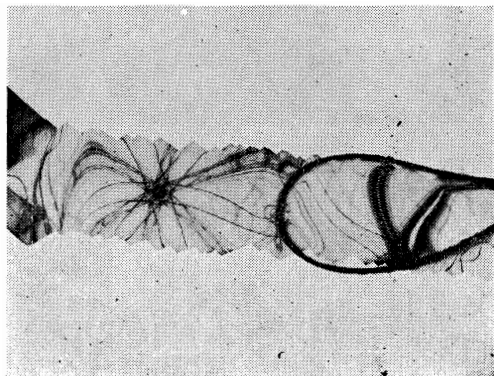


図-11 ×3000

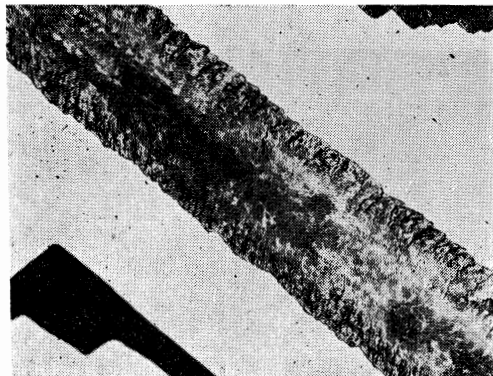


図-14 ×16000



図-12 (図-11)の extinction contour の中心部での diffraction pattern

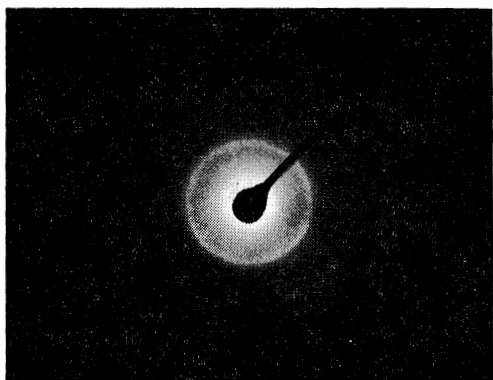


図-15 (図-14-)の部分 diffraction pattern



図-13 ×3000

高温度に達したときに流し始めて、還元作用は一様な温度降下時に行なわれるようにし、温度の上下変動による不規則な現象の起らないようにした。

### 3. 電子顕微鏡による観察

細いリボン状の結晶、その他の繊維状の結晶、それに形状の不規則な結晶の集合の電子顕微鏡写真を図-4 に示した。この部分の diffraction pattern は図-5 で、いずれの Spot も Si の回折線を示している。このことからこれらの微結晶がいずれも Si であることがわかる。図-6~図-10 にリボン状の Si の代表的なものを示した。結晶内部に見える明暗のコントラストは bending による干渉縞である。リボン状の Si の多くのものはリボンの中心で干渉縞の不連続があらわれる

が、これは **dislocation** によるコントラストである。

図-11の結晶内部に見える幾何学的な模様は試料の **bending**による**extinction contour**であり、この部分では結晶の6回対称軸に平行に電子線が入射していることを示している。図-12がこの部分における**diffraction pattern**で、これは正確にSiの(111)逆格子面に対応している。これよりリボンの扁平な面は(111)面で、その成長方向は $\langle 211 \rangle$ であることがわかる。**extinction contour**の縞の間隔より計算すると結晶の厚さは約500Åで、極めて薄いことがわかる。

図-13にはリボン状のSiと針状のSiとが叫ばれるが、リボン状の方は巾が10μ以上もあるが、厚さは電子線が透過するほど薄くて、**bending**による干渉縞が見られる。針状の方は太さが3,000Å程度である。

リボンの鋸状の側面もその角度から推定すると{111}面で形成されているものと考えられるが、結晶がいずれも極めて薄くて側面の形状を直接観察することができなかった。また明確な等厚干渉縞も得ることができなかった。なお図-9、図-10にはリボンの端や内部に結晶成長がさらに進行して厚さの異なる部分があるが、(これは光学顕微鏡によっても反射光あるいは透過光の色の差として観察できる。)この部分の側面も{111}面より成るものと考えられる。

図-14は700°Cでの作製で得られた扁平な試料である。端の部分に若干の規則性は認められるが表面は平坦ではない。この部分の**diffraction pattern**を図-15に示す。この回折リングは相当にdiffuseしていることから試料は非常にこまかい結晶の集合であることがわかるが、このリングはSiあるいはSiの酸化物には対応していない。

#### 4. 考 察

(a) 図-1に示すポート中に置いたZnは化学用純の粒状で、ポートの中央よりもガス入口に近い方であり、アルゴンに含有されたSiCl<sub>4</sub>は気化したZnによって還元されてそのポートのガス出口寄りにSiを析出する。700°Cよりも低い温度では、Znは単に熔融するのみで温度を下げて室温に至って殆んど変化していない。したがってSiの析出も殆んど無いが、700°Cでは図-2(c)のように扁平なリボン状又は針状のSiが互にからみ合って生じている。一定条件では温度が高い程繊維は長くなり数も多くなる。又処理時間の長い程その量が多くなるが今回その関係は定量的にははからなかった。900°Cでは繊維は太くなり、120KV電子顕微鏡で電子ビームを透過しないものが多かった。今回

は透過しないものは外形のみを観察するに止めたが、図-6~図-8のように扁平で凹凸のないものも多かった。又表面凹凸の多いもの、又何か附着しているように見えるものは肉眼で黒みを帯びて見えた。Zn又はZnCl<sub>2</sub>が附着していると言われているが確認できなかった。

b) 扁平な結晶について、その表面には図-9に見えるようにヘリに他の結晶が附着しているように見え、又図-10のように中央に附着しているように見えるものもあったがいずれも母体と同一の原子配列であって、結晶が成長して出来たものと思われる。表面平滑な結晶について**extinction contour**によって厚みを計算したものは500Å, 700Åであった。

c) リボン状の結晶の扁平な面は(111)であるが、その中央部結晶の成長した方向に図-6~図-8に見るように、コントラストが見られる。その方向は $\langle 211 \rangle$ であるが、R. S. Wagner等の研究<sup>(2)</sup>によると、(111)が双晶の境界面になっている。本研究ではこのような双晶の境界面は認められなかった。又図-8に見るように電子ビームが垂直に通る部分の近傍のみこのコントラストが認められた。これらの点からしてこれは**screw dislocation**であろうと思われる。

b) 上記の(111)表面を境する結晶面はマクロ的には直線に見えるものが多いが、ミクロ的には鋸歯状になって互に交斜した2面から成っている。(111)面となす角度から推定するとこれらの面も{111}面と思われる。成長する先端の面も同様と見てよい。この点はR. S. WagnerのX線回折による結果と一致している。

e) 溶液からの引上法によって成長させたSi結晶は扁平な(111)面を持ち、鋸歯状の面で境されていて、結晶成長方向は $\langle 211 \rangle$ であるが<sup>(3)</sup>、本研究で得たリボン状結晶に対応している。

f) 繊維状結晶の成長に対して不純物は影響があるがZnは成長を促進しない。R. S. Wagner等はZnの存在によって繊維状結晶を得ていない。本研究で使用したSiCl<sub>4</sub>は化学用純であるが、SiCl<sub>4</sub>の不純物を除去することはかなり困難であるから、その点では不純物の影響が無いとは言えない。

g) 試料には**bend extinction contours**が認められた。図-11はその一例である。結晶の彎曲状態はこの図形を解析することによって明らかとなるが、これに関する報告及び考察は他に譲りたい。

## 5. 結 論

常温で気化した $\text{SiCl}_4$ を含有するアルゴンを加熱炉に導入し、炉中に置いたZnによって還元させて得たSi結晶について、その結晶状態を電子顕微鏡でしらべた。

- (1) 繊維状の結晶は $700^\circ\text{C}$ 以上の温度で得られる。
- (2) リボン状の結晶は(111)面が広く、その面のヘリや中央に結晶の厚みを増した状態が見られた。
- (3) リボン状結晶の長手方向は $\langle 211 \rangle$ であるが(111)面から見ると(111)面のほぼ中央に $\langle 211 \rangle$ 方向にdislocationが見られる。
- (4) (111)面を境する面は鋸歯状で{111}から成ると見てよい。
- (5) 双晶は認められなかった。

## 文 献

- 1) E. R. Johnson and J. A. Amick : J. appl. phys. **25** (1954) 1204
- 2) R. S. Wagner *et al* : J. appl. Phys. **35** (1964) 2993
- 3) J. W. Faust Jr. and H. F. John : J. Phys. Chem. Solids **25** (1964) 1407

※繊維状結晶又はWhiskerはリボン状、針状の結晶その他細長い結晶の総称である。

# 硫酸グリシンの分極反転

中谷 訓 幸

## Polarization Reversal of Tri-glycine Sulfate

Noriyuki NAKATANI

The hysteresis loop of tri-glycine sulfate was measured from room temperature up to Curie Point  $T_c$ . The loop was well explained by the simple two dimensional model, using the result of J. Janta's calculation. For the high field amplitude  $E_0$ , the coercive field  $E_c$  was shown by the relation  $E_c \propto E_0^\gamma$ , and  $\gamma$  was not depend on the temperature  $T$ . The activation field of domain wall motion was proportional to  $(T_c - T)$ .

硫酸グリシンの履歴曲線を室温からキュリー点 $T_c$ まで測定した。履歴曲線は J. Janta の計算結果を使うと、単純な 2 次元モデルでよく説明される。大きな振幅  $E_0$  に対しては、抗電場  $E_c$  は、 $E_c \propto E_0^\gamma$  の関係であらわされ、そして  $\gamma$  は温度  $T$  によらない。分域壁移動の活性化電場は  $(T_c - T)$  に比例する。

### 1. 緒言

強誘電体の分極反転の機構は<sup>(1)</sup>一般に「分域核生成 (nucleation)」→「縦方向 (電場方向) 成長 (forward growth)」→「横方向成長 (sideways growth)」の 3 段階より成るとみられており、個々の段階を特徴づける量の電場・温度依存性に対していくつかの実験がなされている。一部の特定の場合を除いて分極反転の動的直接観察は実験的に非常に困難であるため、通常は試料に電場を加えて反転電流を測定し、それから間接的に反転機構を解明する方法がとられている。もちろんできるだけ単純な波形の電場 (たとえば立上りの鋭い矩形波) を加えて反転電流を測定した方が、上で述べた 3 段階をそれぞれ分離して論ずることがより容易になるが、この場合には相当の実験技術を要する。できれば正弦波を加えたときの、いわゆる履歴曲線の形状から分極反転機構が解明できるものならば実験的に単純である。J. Janta<sup>(2)</sup> は「縦方向成長」を無視した場合の単純な 2 次元のモデルで、正弦波を加えた場合の履歴曲線の形状を計算したが、この結果を硫酸グリシンの履歴曲線と対応させたところ、かなり正確にこの単純なモデルで説明できることがわかったので、その結果を報告する。

### 2. 実験方法と実験結果

硫酸グリシン (TGS:  $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ )

の単結晶を徐冷法<sup>(3)</sup>によりキュリー点 ( $T_c = 49.7^\circ\text{C}$ ) 以下の温度で作製し、まず無歪切断によって  $b$  軸 (強誘電軸) 方向に細長い棒状部分を切り出し、これからさらに「へき開」によって  $b$  軸に垂直な薄板をつくる。(TGS は  $b$  面がへき開面である。) 試料表面の状態による差異を確認するため  $b$  面はへき開したままの試料と、アルミナ粉末 (粒度  $0.3\mu$ ) によって研磨したものとの 2 種類を作製した。そして  $b$  面に金を真空蒸着して電極とした。

試料の温度制御は恒温水槽で行い、銅・コンスタンタン熱電対で試料温度を測定した。履歴曲線の観測は Sawyer-Tower 回路<sup>(4)</sup>を使用した。引加電圧は 60 Hz の正弦波である。

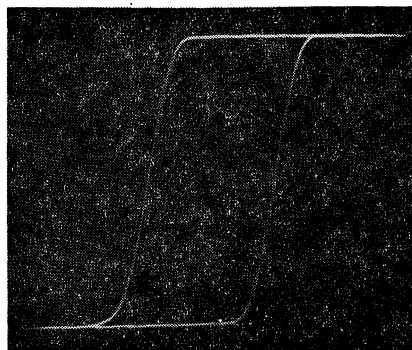


図-1

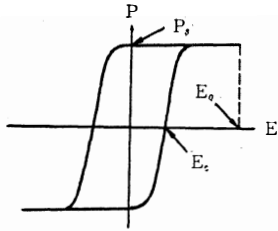


図-2

図-1はTGSの履歴曲線の一例であるが、この形状を特徴づける量として、図-2に示した $P_s$ および $E_c$ を振巾 $E_0$ の函数として測定した。

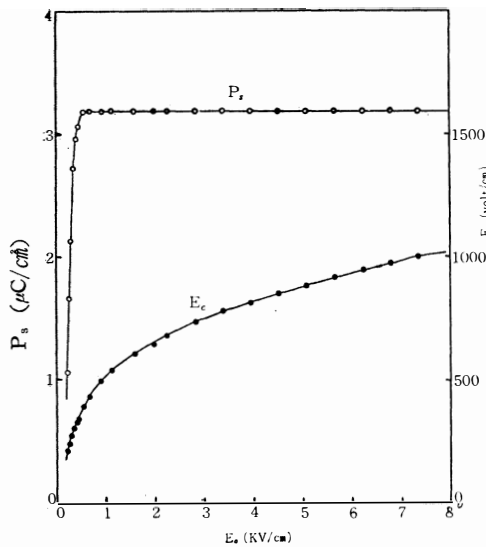


図-3

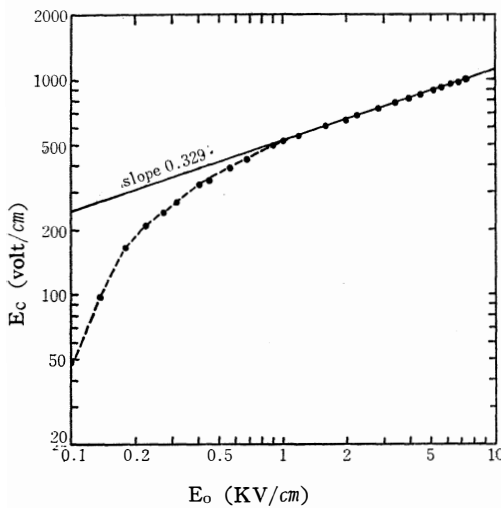


図-4

図-3, 図-4にその結果を示したが、 $P_s$ は $E_0$ が十分大きければ完全に飽和していることがわかり、この値を「自発分極」の値と考えることはほぼ正しいと思われる。しかし $E_c$ の方は $E_0$ とともに大きくなるので、いわゆる「抗電場」として $E_c$ をとる場合、明らかに振巾 $E_0$ の値を(実際には引加電圧の周波数も)指定する必要がある。

図-4によれば $P_s$ が飽和するよう十分大きな $E_0$ に対して

$$E_c \propto E_0^r$$

の関係が成り立ち、 $r=0.32$ (1/3に非常に近い)である。

温度 $T$ をパラメーターとして $E_c$ と $E_0$ の関係を示したのが図-5である。当然のことながら $E_c$ はキュリー点に近づくにつれて小さくなるが、傾き $r$ は温度によらずほぼ一定で0.30~0.33の値をとる。

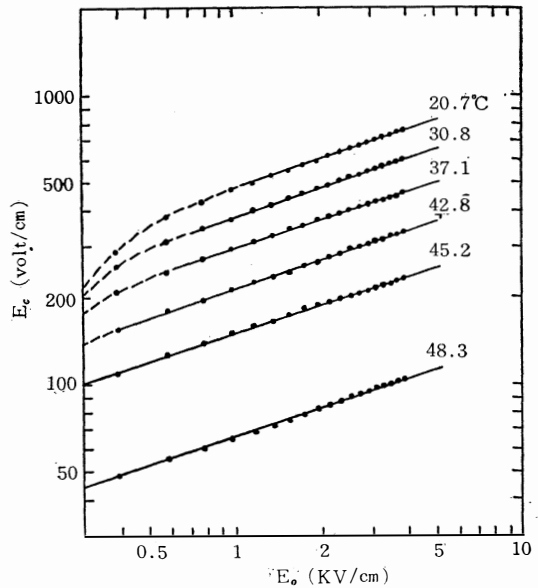


図-5

なお、試料表面の研磨したもの、へき開したままのものとの間にははっきりした差異は認められず、上にあげた結果はほとんど共通して成り立つことが確認された。

### 3. 単純な2次元モデルとJ. Jantaの計算結果

単分域になっている強誘電体の分極が反転するように逆向きの電場を加えると、まず反転した分極をもつ分域「核」が生成され、この核は縦方向に成長して両方の電極間を貫ぬいた針状の分域を形成する。これらがさらに横方向に成長して試料全体をおおって分極反転が完了する。

以上が強誘電体の分極反転のあらましであるが、「核」の縦方向の成長速度は横方向に拡がる速度に比べて非常に大きいので、核は生成されたそのときから両電極間を貫ぬいた針状のものと仮定すれば、横方向成長すなわち円柱の半径の増大のみを考えればよいことになる。さらに核の生成確率は電場によらず一定であるとし、電場の加える前から半径  $\rightarrow 0$  の針状の核 (nucleation site) が常に一定の数だけ存在するものと仮定する。これが分極反転の単純な2次元モデルである。

このような仮定のもとで、J. Janta は  $E = E_0 \sin \omega t$  の外部電場を加えたときの分極  $P$  の変化を計算した。このとき nucleation site の数を単位面積当り  $n$  個とし横方向成長速度の電場依存性は

$$v = v_{\infty} \exp(-\alpha/E)$$

とした。ここで  $\alpha$  は分域壁を動かすための activation field と考えられる量である。J. Janta は  $\omega$  および  $E_0$  による履歴曲線の変化を計算したが、ここで関連のある結果の一部を図-6 に示す。

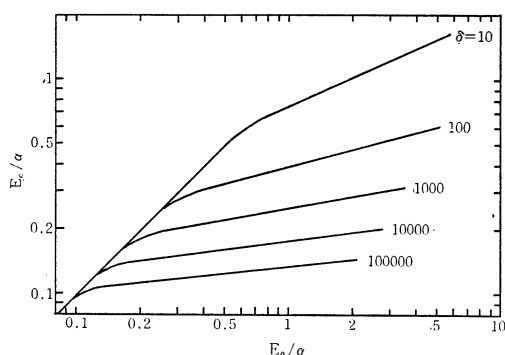


図-6

この計算結果より、十分大きな  $E_0$  に対して

$$E_c = \alpha E_0^{\gamma}$$

が成り立つことがわかる。ただし  $\gamma$  はパラメータ  $\delta = v_{\infty} \sqrt{\pi n / \omega}$  によって定まり、一方  $\alpha$  は activation field  $\alpha$  によって定まる量である。

#### 4. 実験結果の考察

図-4・図-5の結果を図-6と比較すれば、まずこの単純化された2次元モデルがほぼ定性的に正しいことがわかる。そして直線部分の傾き  $\gamma$  が温度によらず一定 ( $\gamma = 0.30 \sim 0.33$ ) であることからパラメータ  $v_{\infty} \times \sqrt{n} = 6,800 \sim 7,700/\text{sec}$  となる。通常  $v_{\infty}$  は数  $10 \sim$  数  $100 \text{ cm/sec}$  と考えられているから nucleation site の密度は  $10^2 \sim 10^4/\text{cm}^2$  となる。しかも結晶の表面状態による差異はあまり認められないので、 $v_{\infty}$  が一

定とすれば nucleation site は試料に固有のものであり、その分布密度は温度によって変化しないという結論になる。なお Toyota *et al*<sup>(5)</sup> は  $50 \text{ Hz}$  の正弦波で  $\gamma = 0.4 \sim 0.5$  を報告している。

図-5においてキュリー点に近づくにつれて  $E_c$  は小さくなってゆくが、図-6と比較して  $\alpha$  を計算した結果が図-7である。これから activation field は  $\Delta T = T_c - T$  にほぼ比例することがわかる。order-disorder type の強誘電相転移をする TGS においては分域壁移動のための activation field は、理想的には ordering parameter の値によって決まるのではないかと思われるが、このように  $\alpha$  が  $\Delta T$  に比例することは意味深いことと言える。ordering parameter と domain wall motion との定量的な関連は現在検討中である。

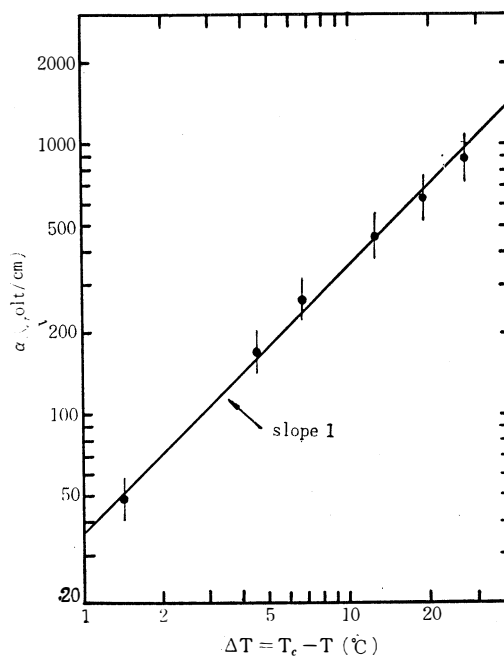


図-7

#### 5. 結論

- (1) TGS の履歴曲線は、J. Janta の計算した単純な2次元モデルでほぼ説明される。
- (2) 電場が十分に大きければ  $E_c \propto E_0^{\gamma}$  が成り立つ。 $\gamma$  は温度にほとんどよらない。
- (3) しかもこのとき  $P_s$  は完全に飽和するので、この  $P_s$  の値を自発分極の値と考えてよいであろう。
- (4)  $v_{\infty} \times \sqrt{n}$  は室温からキュリー点までほとんど変化しない。しかも試料の表面状態によっても顕

著な差は無い。

(5) 分域壁のsideways motionの activation fieldはキュリー点との温度差  $\Delta T = T_c - T$  にほぼ比例する。

なお、この単純な2次元モデルがTGSの場合に厳密に成り立っているかどうかを確認するためには、履歴曲線の周波数依存性あるいは矩形波パルスによる反転電流<sup>(6)</sup>の実験値を計算値と比較する必要があり、さらにはそこで得られた  $v_\infty \cdot n \cdot \alpha$  等の値の妥当性を理論的に導き出さねばならないが、これらの点については現在計画中である。

(日本物理学会・応用物理学会北陸支部合同講演会(昭和45年12月12日)にて発表。)

- 1) 分極反転の総合報告として 中村輝太郎：日本物理学会誌 **16** (1961) 232
- 2) J. Janta : J. Phys. Soc. Jappan **28** (1970) Suppl. p. 340
- 3) 田中陽一, 和久茂：応用物理, **27** (1958) 561
- 4) C. B. Sawyer and C. H. Tower : Phys. Rev. **35** (1930) 269
- 5) H. Toyoda *et al.* : J. Phys. Soc. Jappan **14** (1959) 109
- 6) K. Husimi : J. Phys. Soc. Jappan **28** (1970) Suppl. p. 337



# CONTENTS

1. An approach to the geometric state assignment method of sequential machines.....	1
.....Heiji YOTSUYA, Hiroshi YAGI, Takashi SAKAI	
2. The relationship between growing rate and etchant density, and flowing rate when etching Ge single crystal .....	9
.....Hiroshi YAGI, Takeshi OKAZAKI	
3. Studies with neotomime .....	17
.....Tadakuni MURAI, Hiroshi YAGI	
4. Aggregation of Kaolin or Kieselguhr Suspension by Commercial Polyacrylic Amides coagulants .....	23
.....Tadatomo ASAOKA, Hironori YOKOBORI	
5. Studies on Thermal-Decomposition of Sulfur containing Noncyclic Cynamide Derivatives by IR, UV and X-ray techniques.....	27
.....Tadatomo ASAOKA, Choichiro SHIMASAKI, Shuhei HORI	
6. On the Study of the Selfhardening Mould making use of Dicalcium-Silicate.....	33
.....Minoru YOYODA, Touichiro TAKAYAMA, Hiromasa KOMATSU Tooru IMAMURA, Akira MURAHATA	
7. One consideration on a critical speed of rotating shft.....	45
.....Kikuo NAGAMOTO	
8. An Investigation of Air-leakage between Contact Surfaces .....	47
.....Tsuneji KAZAMAKI	
9. On the Movements in Stability of Servomechanism .....	61
.....Tadashi TOMEOKA, Takayuki NAKAGAWA	
10. On an Analogue to Digital Converter .....	67
.....Hirombumi TAKASE, Takamitsu HOSOKAWA Mamoru KAWAHARA, Takayuki NAKAGAWA	
11. Effects of Small Amounts of Alloying Elements on the Mechanical Properties of Zn-Cu Binary Alloys .....	73
.....Masao YAMADA, Mitugu TOKIZAWA Kenji MATUKI	
12. Effects of Small Amounts of Mg on the Hardness of Zn-Cu Binary Alloys.....	85
.....Masao YAMADA, Mitugu TOKIZAWA Kenji MATUKI	
13. Operative Condition of Horizontal type Evaporative Cooler.....	105
.....Hisashi MIYASHITA, Yoshiaki NAKAYAMA	
14. Study of Electric Field Distribution at the Driving Gap of the Antenna Consisted of thin Conductor .....	115
.....Masashi MIKKAICHI, Hiroshi INOUE	
15. Cu <sub>2-x</sub> Se-CdSe Photovoltaic Cells .....	121
.....Tsutomu OTAKE, Hiroyoshi ONNAGAWA Kazuo MIYASHITA	
16. Electro-optic Effect of Nematic Liquid Crystals .....	133
.....Hiroyoshi ONNAGAWA, Tsutomu OTAKE Syuzi HIROOKA, Kazuo MIYASHITA	
17. On Silicon Crystals Grown from the Vapor.....	143
.....Masao KONDO, Noriyuki NAKATANI	
18. Polarization Reversal of Tri-glicine Sulfate .....	149
.....Noriyuki NAKATANI	

昭和 46 年 3 月 発行

富山県高岡市中川園町1の1

富 山 大 学 工 学 部



Bulletin of  
Faculty of Engineering  
Toyama University

Vol.22

1 9 7 1