

## 学位論文審査報告

林, 洋司

古賀, 啓子

新里, 寛英

安達, 充

他

<https://doi.org/10.15017/17187>

---

出版情報 : 九州大学大学院総合理工学報告. 12 (1), pp.59-72, 1990-06-01. Interdisciplinary Graduate School of Engineering Sciences, Kyushu University

バージョン :

権利関係 :

## 学位論文審査報告

氏名(本籍) 林 洋 司(愛知県)  
学位記番号 総理工博乙第121号  
学位授与の日附 平成元年12月22日  
学位論文題目 磁界中の低気圧高周波放電  
論文調査委員

(主査) 九州大学 教授 赤 崎 正 則  
(副査) 〃 〃 村 岡 克 紀  
〃 〃 河 合 良 信  
〃 〃 原 雅 則

### 論文内容の要旨

磁界が印加されていない低気圧中の高周波放電は、これまで多くの理論的・実験的研究が行われ、その破壊機構は超高周波領域を除いてほぼ明らかにされている。すなわち比較的気圧が高い場合は通常の気体中の破壊機構で説明されるが、気圧が著しく低い場合には、電子が印加高周波に同期して電極間を往復して、電極から二次電子を放出して破壊を生ずるのでマルチパクタ放電として知られている。

しかし電極間に磁界が印加されると放電の機構が変化する。たとえば、核融合プラズマの加熱や電流駆動等の目的で、大電力のマイクロ波や高周波(たとえば低域混成波帯: Lower Hybrid Range of Frequency: LHRF, 0.5~数 GHz) 電力を給電する際に、給電用導波管の装置本体内部と同じ気圧 ( $10^{-4}$ Torr 程度以下) になっている部分で、絶縁破壊が生ずることがある。この放電が生ずると、真空封じ窓や導波管の損傷が発生するために導波管一本あたりの給電可能電力が制限される。核融合実験装置では導波管先端付近には数テスラの磁界が加わっており、導波管内にも弱い漏れ磁界がある。したがって、この放電を防止して充分の電力を供給するためには、磁界中の低気圧高周波放電の開始機構の解明が不可欠である。

本論文は、磁界中の低気圧高周波放電の機構を解明して、放電開始電圧向上法の開発を行うことを目的として、小型の装置を用いて LHRF の 2.45GHz のマイクロ波およびイオンサイクロトロン共鳴加熱に用いられる 100MHz 帯の高周波により、放電開始電圧を定める実験および理論的検討を行った結果をまとめたも

ので、6章よりなる。

第1章では、低気圧中のマイクロ波放電および高周波放電に関するこれまでの研究について、マルチパクタ放電機構を中心として歴史的事項について簡単にまとめ、本研究の位置づけを行った。

第2章では、まず、高周波電界と静磁界を加えた場合の気体中の電子の運動について述べた。次に拡散支配放電領域よりも低い気圧について、Brown の理論を拡張して、電極から放出された電子が熱運動速度で電極または器壁へ衝突して失われると考えると、低気圧中の高周波放電開始電圧の理論式を導出した。さらに低い電圧で起きるマルチパクタ放電開始電圧機構について Hatch 等の理論に沿ってその基本式を導出した。

第3章では、2.45GHz のマイクロ波による放電について述べた。マイクロ波電界のみを加えた場合、 $10^{-3}$  Torr 以下では高次モードのマルチパクタ放電が起こり、放電開始電圧  $V_s$  は気圧によらず  $f \cdot \ell$  ( $f$  は印加周波数で、 $\ell$  はギャップの長さ) に比例する。従ってこの放電によって伝送可能電力は制限されるので、相似形の断面形状をもった導波管を用い同一モードで導波管1本当りに伝送できる電力の上限は、周波数によらず一定となることを示した。これに対して  $10^{-3}$  Torr 以上では、気中放電が起こり放電開始電圧は急激に低下する。また、マイクロ波電界に垂直な磁界を加えると  $10^{-3}$ Torr 以下でも  $V_s$  が著しく低下する。この  $V_s$  の低下は気中放電開始電圧がマルチパクタ放電開始電圧よりも低くなるためであることを、第2章で提案した理論を用いた計算によって示し、測定結果と定性的に一致する結果を得た。さらに、直流電圧の重畳による耐圧の向上法を試み、その有効性を示した。すなわち直流を重畳するとマルチパクタ放電開始電圧は上昇するが、片側マルチパクタ放電のためその効果は飽和すること、および直流電圧の重畳は垂直磁界の印加による  $V_s$  の低下を減殺する効果があり実用性があることを示した。

第4章では、マルチパクタ放電に対する磁界の影響について述べた。100MHz における  $V_s$  の値を、両側マルチパクタ放電および片側マルチパクタ放電の機構に基づく理論計算によって求め、実測値との比較を行った。また印加角周波数  $\omega$  がサイクロトロン角周波数  $\omega_c$  より高くなる ( $b = \omega_c / \omega < 1$ ) 垂直磁界を印加すると、両側マルチパクタ放電の開始電圧と消滅電圧はともに上昇すること、磁界の印加により放電可能な最

小の  $f \cdot l$  (cut-off) が大きくなること, ある値以上の垂直磁界を加えると両側マルチパクタ放電は起きないこと, などを実験および理論計算で明らかにした。

第5章では, 前章で扱ったよりもやや高い気圧について,  $b > 1$  となる磁界を印加した場合について述べた。磁界がなければマルチパクタ放電も気中放電も生じない条件でも, ある臨界値以上の磁界が加わると第2章で提案した理論式で示された気中放電が起こり得ることを示した。この放電では電子が間隙に捕捉されることが必要であり磁界の臨界値は捕捉の条件で決まる。また,  $\omega_c > \omega > \nu$  ( $\nu$  は電子の衝突周波数) では  $V_s$  は周波数に無関係で,  $B \cdot l$  ( $B$  は磁界の強さ) に比例し  $\sqrt{pR}$  ( $p$  は気圧で,  $R$  は放電管の半径) に反比例することを導き, 測定結果と定性的な一致を得た。

第6章は結論で, 以上の結果をまとめるとともに今後の課題について述べた。

### 論文調査の要旨

低気圧中の高周波放電は, 電力伝送システムの構成と高精度の測定が困難なため, その現象解明は必ずしも十分でなかった。磁界が印加されていない場合には,  $10^{-3}$ Torr 程度以上の気圧範囲に適用できると考えられている Brown の拡散支配放電の理論的研究, およびマルチパクタ放電ならびに高周波無電極放電に関する理論的・実験的研究によって, 放電開始電圧が推定され, これに基づいて高周波応用機器の開発が進められている。

最近になって磁界閉じ込め核融合実験装置での大電力マイクロ波加熱や電流駆動のために, またプラズマプロセスの分野でも, 磁界中の低気圧高周波放電の定量的研究が不可欠となってきている。

以上の観点から, 著者は,  $10^{-6}$ Torr $\sim 10^{-2}$ Torr の広い気圧範囲での, 磁界中の低気圧高周波放電の研究を行って, 以下の成果を得ている。

(1) 低気圧高周波放電に関する Brown の拡散支配放電理論を  $10^{-6}$ Torr の気圧まで適用できる形に拡張している。すなわち, 電離による電子の生成と熱運動を考慮して器壁または電極への衝突による損失を考えた放電開始電圧  $V_s$  の新しい理論式を導いている。Brown の拡散支配放電理論では, 電子の衝突周波数が高周波角周波数  $\omega$  より小さい場合には  $V_s$  は気圧  $p$  に反比例するが, 新しい理論式によると  $\sqrt{p}$  に反比

例することを指摘して, 気圧が低くなると拡散支配放電からこの拡張理論へ移行することを明らかにしている。

(2) 気圧が十分低く,  $f \cdot l$  ( $f = \omega/2\pi$ ,  $l$ : ギャップ長) が大きい場合には, 高次モードのマルチパクタ放電が起こり, 最低放電開始電圧は  $f \cdot l$  に比例することを 2.45GHz のマイクロ波による実験と理論的検討により実証している。マイクロ波による輸送電力はこのマルチパクタ放電によって上限が定まるので, 周波数が違って, 相似形の導波管を用いて同じモードでマイクロ波を送ると, 導波管1本当りの伝送可能電力は周波数によらず一定になることを示している。

(3) マルチパクタ放電に対する磁界の効果明らかにしている。100MHz 帯の高周波による実験と理論的検討から, 高周波電界に垂直な磁界を印加すると, 両側マルチパクタ放電の開始電圧と消滅電圧, ならびに両側マルチパクタ放電が起こり得る最低の  $f \cdot l$  (cut-off 値) はともに上昇することを示している。また, 磁界が加わった場合の片側マルチパクタ放電については,  $V_s$  は  $f \cdot l$  に比例し,  $f \cdot l$  のある値で cut-off となることを理論計算によって導いている。さらに, 磁界がある値以上になると両側ならびに片側のマルチパクタ放電ともに起こり得ず, この臨界磁界は電子サイクロトロン周波数  $\omega_c$  が  $\omega$  より大きい範囲 ( $b = \omega_c/\omega > 1$ ) にあることを明らかにしている。

2.45GHz のマイクロ波による実験において示された, 磁界が無い場合の  $10^{-3}$ Torr 以上の気圧での  $V_s$  の低下, および磁界の印加によるさらに低い気圧での  $V_s$  の低下は, 上記の拡張理論で説明できてマルチパクタ放電ではないことを指摘している。

(4) 100MHz の高周波による実験で磁界が無ければ,  $10^{-3}$ Torr 以下の低気圧でマルチパクタ放電ならびに気中放電が検出できない  $p \cdot l$  であっても,  $b > 1$  となる垂直磁界の印加によって気中放電が起こることを示している。次に,  $10^{-3}$ Torr 以下の低気圧では, 電子サイクロトロン共鳴となるよりも強い磁界で,  $V_s$  が最小となることを見出し, この  $V_s$  の最小値が捕捉の条件により定まることを, 前記(1)に述べた理論計算により明らかにしている。

(5)  $V_s$  を上昇させる手段として直流電圧を重畳する方法を提案している。この直流電圧重畳法は, 両側のマルチパクタ放電の  $V_s$  を上昇させるが, 片側マルチパクタ放電の  $V_s$  は 1000V 程度で飽和し, その抑

制効果は顕著でないことを示している。また、この方法は  $10^{-2}$ Torr 程度の比較的高い気圧の気体中の  $V_0$  をも上昇させる効果があることを見出している。

以上要するに、本論文は、磁界中の低気圧高周波放電に関して、広い気圧範囲に適用できる放電開始電圧の理論式を導くとともに、実験によってその有効性を確かめ、大電力のマイクロ波および高周波の機器の設計に役立つ資料を与えたもので、放電工学に寄与するところが大きい。よって本論文は工学博士の学位論文に値するものと認められる。

氏名(本籍) 古賀啓子(佐賀県)

学位記番号 総理工博乙第122号

学位授与の日附 平成2年1月22日

学位論文題目 電気的機能をもつ高分子に関する  
構造論的研究

論文調査委員

(主査) 九州大学 教授 齋藤省吾

(副査) " " 高見澤 徹一郎

" " 荒井弘通

" " 入江正浩

## 論文内容の要旨

本論文は2部からなり、前半(第1章から第3章)はフッ化ビニリデン-三フッ化エチレン共重合体 P(VDF<sub>x</sub>-TrFE<sub>1-x</sub>) の圧電性および強誘電性を、後半(第4章から第6章)は著者の見出した電析アラミド膜とポリピロロールおよびポリアニリンとの複合膜の導電性および電気化学的特性をそれぞれ構造の面から論じたものである。

第1章では、P(VDF<sub>x</sub>-TrFE<sub>1-x</sub>) ( $x$  はフッ化ビニリデンのモル分率を表す) の厚み方向の圧電定数として電気機械結合定数  $k_t$  をはじめて評価し、 $0.6 \leq x \leq 0.82$  の共重合体において、強誘電-常誘電相転移温度  $T_c$  以上で熱処理することにより、 $k_t$  が飛躍的に増大する事実を見いだした。圧電膜を超音波トランスデューサーとして使用する場合、超音波の受信・発信の効率は、 $k_t$  の2乗によって決まる。これまで高分子ではポリフッ化ビニリデン(PVDF)の  $k_t=0.2$  が最も高い値として知られていたが、より大きな  $k_t$  をもつ膜が望まれていた。ここで得られた  $k_t$  は0.3に達し、高分子では最大であり、無機圧電体とも比較しう

る値である。

$T_c$  以上での熱処理によって、高分子ラメラでは予測されなかった厚み  $0.1 \mu\text{m}$ 、幅数  $\mu\text{m}$  の巨大な  $\beta$  型板状晶(ラメラ)を成長させ、しかも板面は膜面に垂直に積層している高配向膜であることを電子顕微鏡観察およびX線回析の結果から明らかにした。このような厚い板状晶では電場による双極子の回転が協同的に起こり、配向した双極子は安定で、大きな残留分極  $P_r$  が維持されることを示した。本共重合体の高い圧電性と顕著な強誘電性はこれらの現象に起因することを明らかにした。 $T_c$  以上での弾性率の急激な減少などの結果から、常誘電相では分子鎖が  $c$  軸のまわりに回転していることを示し、回転相の存在が厚いラメラの成長を可能にし、このラメラ結晶からさらに大きな単結晶( $\sim 1 \mu\text{m}$ )が生成することを見出した。

第2章では、組成比  $0.37 \leq x \leq 1$  の範囲の未延伸膜について分極反転挙動と圧電性を調べた結果、それらが組成比に強く依存することを明らかにした。 $0.6 \leq x \leq 0.9$  の範囲の共重合体で、 $k_t$  は0.25以上と大きい。結晶化度が高く、 $c$  軸の面配向度が大きい膜ほど大きな  $k_t$  が得られることを電子顕微鏡観察、X線回折、密度測定の結果から明らかにした。また、この範囲の共重合体では未延伸膜でも大きな  $k_t$  が得られ、応用範囲を広げることが出来た。従来の熱エレクトレット化によるポーリング方法に代わって、室温で抗電場  $E_c$  以上の電場を交互に印加する反転ポーリング法が共重合体のもつ性能を有効に引き出す方法であることを示した。

第3章では、 $x \geq 0.82$  の共重合体における結晶相転移を明らかにすることにより、共重合体全体の相図を示した。 $0.82 \leq x \leq 0.9$  の共重合体は、 $\beta$  型のほかに  $\alpha$  型と  $\gamma$  型を含む厚いラメラ結晶を生成する。強い電場で反転ポーリングすると、混合相は完全に  $\beta$  型に変換し、こうして得られた  $\beta$  型結晶は融点  $T_m$  ( $160 \sim 180^\circ\text{C}$ ) まで強誘電性であることを明らかにした。

以上の結果から、厚いラメラを形成し、かつ十分にポーリングして得られた P(VDF<sub>x</sub>-TrFE<sub>1-x</sub>)  $\beta$  型結晶の膜についての明確な相図を作製した。 $T_c$  は  $x$  とともに直線的に増加し、 $x \doteq 0.82$  で融点  $T_m$  に一致した。この直線を  $x=1$  に外挿した値は文献に見られる PVDF ホモポリマーの高圧結晶化  $\beta$  相膜の融点に一致した。

第4章では、ポリ(p-フェニレンテレフタルアミ

ド) (PPTA) のポリアニオン溶液の電解による新規な製膜法を示した。PPTA はゲル状で陽極に析出し、これを塩酸水で洗浄し乾燥して得られた膜はヤング率 11GPa, 引張強度 155MPa を示し、耐熱性に優れる。熱処理すると、結晶の水素結合面の配向が、膜面に垂直から平行へと変化する。この変化の起こる温度が動的粘弾性に現れる  $\beta$  緩和 (約 220°C) の温度領域と一致し、また熱処理後、この緩和が著しく減少することから、水素結合面の配向の変化が、この緩和における結晶内の分子鎖周りの回転運動を通して起こると結論した。

第 5 章では、PPTA 電析膜と導電性高分子ポリピロール (PPy) を電解重合法により複合化した。PPTA 膜を 250°C 以上で熱処理すると複合化が起こらないこと、また、ピロールの重合後残存溶媒による DSC のピークが消失することから、PPTA 膜中のフィブリル間の不規則な構造の存在と溶媒とがピロールモノマーおよび電解質イオンの拡散する場を与え、複合化に必要であることを明らかにした。

複合膜は導電率 20S/cm で、引張弾性率 6.2GPa, 引張強度 140MPa が得られ、複合化により力学的性質が大きく向上した。

PPy/PPTA 複合膜を塩酸水で処理すると、導電性とその熱安定性および力学的性質がさらに向上する事実を見いだした。これは、塩酸水処理により、ポリピロールのドーパントである p-トルエンスルホン酸イオンと塩素イオンの交換が起こり、ポリピロール分子の充填率が向上したことによることを明らかにした。

第 6 章では、ポリアニリンと PPTA 電析膜の複合膜を作成し、複合膜を正極、亜鉛を負極、硫酸亜鉛水溶液を電解液とする二次電池を構成し、その特性を検討した結果、ポリアニリン単独膜とほぼ同等のクーロン効率、繰り返し特性を示し、PPTA 電析膜がポリアニリンの電気化学的性質を損なわずに、力学的特性を向上させるマトリックス材料として優れていることを明らかにした。

## 論文調査の要旨

電気絶縁材料と見なされてきた高分子材料に圧電性や導電性のような新機能を与える研究が活発である。このような研究は、付加価値の高い機能性高分子の開発を通して、有機エレクトロニクス材料という新分野の開拓を志向するものである。圧電性高分子等におい

て幾つかの実用化例が認められるものの、有機エレクトロニクス材料という新領域を確固たるものにするには、新規高分子材料の電気的機能と高分子の化学構造及び凝集構造の関係を解明し、これを制御することがきわめて重要である。

本論文は、構造論的な立場から電気機能性高分子の設計に関する研究を行い、(1)新しい高分子圧電膜の提案、(2)新しい導電性高分子複合膜の提案を行ったものであり、以下の成果を得ている。

1. フッ化ビニリデン-三フッ化エチレン共重合体膜に関し、圧電機能としての電気機械結合定数  $k_t$  を広い組成範囲ではじめて決定した。さらに、同高分子膜を強誘電-常誘電相転移温度  $T_c$  以上で熱処理した後にポーリング処理することにより、 $k_t=0.3$  という従来にない優れた圧電膜を開発し、膜状超音波トランスデューサを提案した。

2. 同共重合体の  $T_c$  以上の熱処理は大きな極性板状晶を成長させ、しかも板状晶の板面は膜面に垂直に積層している高配向膜であることを示した。また、このような高配向膜がポーリング処理を有効なものとし、大きな残留分極をもつ圧電膜の実現を可能にすることを明らかにした。

3. 同共重合体の広い組成範囲にわたり結晶相転移現象を明らかにし、常誘電相、強誘電相、さらには結晶混合相を含む明確な相図を作成した。これは、広い組成範囲にわたり高い圧電機能をもつ高分子膜を製作するための基礎を確立したことに相当する。

4. ポリ (p-フェニレンテレフタルアミド) (PPTA) のポリアニオン溶液の電解による新規製膜法を開発した。この方法によって得られた電析膜は優れた機械的強度と耐熱性を有し、導電性高分子との複合膜を製作するための母体になることを示した。

5. PPTA 電析膜で覆われた電極を用いてピロールを電解重合することにより、導電性ポリピロールを含むポリピロール/PPTA 複合膜を開発した。PPTA 膜中のフィブリル間の不規則な空隙構造の存在がピロールモノマーと電解質イオンが拡散する場を与え、複合膜を形成させることを明らかにした。

6. ポリアニリンと PPTA からなる導電性複合膜をも開発した。この複合膜を正極、亜鉛を負極、硫酸亜鉛水溶液を電解液とする二次電池を試作し、ポリアニリン/PPTA 複合膜が機械的強度に優れた電極材料であることを明らかにした。

以上、本論文はフッ化ビニリデン-三フッ化エチレン共重合体系の結晶構造と結晶相転移を基礎とした優れた圧電膜を作製する指針を確立し、さらにポリ(p-フェニレンテレフタルアミド)電析膜を新たに開発して多くの導電性複合膜を提示したもので、高分子科学、物理化学、電子材料工学に寄与するところが大きい。よって、本論文は工学博士の学位論文に値するものと認める。

氏名(本籍) 新里 寛 英 (沖縄県)  
 学位記番号 総理工博乙第123号  
 学位授与の日附 平成2年1月22日  
 学位論文題目 管外面局所加熱方式による管内汚  
 れ係数および管内流速の測定法の  
 開発

#### 論文調査委員

(主査) 九州大学 教授 藤 井 哲  
 (副査) 〃 〃 本 田 博 司  
 〃 〃 藤 井 丕 夫  
 〃 〃 宮 武 修

### 論文内容の要旨

海水や河川水あるいは硬水を冷却水として使用するプラント(火力・原子力・海洋温度差発電所、化学工場等)の熱効率は、熱交換器内の鉱物質や生物の付着のために稼動初期に比して著しく低下する。この汚れ付着の問題は省エネルギーの観点から早急に解決されるべき課題であり、現在、熱工学、電気化学、生物学等の広範囲の学問分野にわたって、汚れの付着・生長機構、汚れの除去法等に関して学際的基礎研究が行われつつある。一方、当面の課題として、実機プラントの熱交換器の汚れ係数の実時間診断装置の開発は、汚れに関する研究の飛躍的進展をもたらすものとして、また、稼動中のプラントの汚れ除去対策費を著しく軽減させようものとして切望されている。

本論文は、管外面局所加熱方式による管内の汚れ係数および管内流速の測定法の開発を行い、その実用可能性を実証したものであり、タービン復水器冷却管への応用を想定している。

第1章は、本研究に関連した従来の研究について調査し、問題点を明らかにし、本論文の目的および構成を述べた。

第2章では、円管外面の加熱区間が比較的短い場合から十分長い場合までについて、管内対流と管壁内の熱伝導の複合伝熱問題を数値解析し、温度分布、熱流束分布および平均熱伝達係数に及ぼす加熱長さ、汚れ係数および管壁内熱伝導による影響を理論的に明らかにした。また、固体壁内の管軸方向熱伝導がない場合の加熱長対管内径比が1と40以上の場合の管内強制対流乱流熱伝達について、本計算結果と従来の整理式および推奨式を比較し、従来の式の間で平均ヌセルト数のレイノルズ数に対する傾向に差異があることを示した。また従来明らかにされていなかった加熱区間が管内径よりも短い場合の平均熱伝達特性を明らかにした。

第3章では、第2章で得られた基礎データをもとに汚れ係数および流速の同時測定法の提案を行った。そして復水器冷却管について管内流速が0.5~2m/s、汚れ係数が $0\sim 12.5\times 10^{-5}\text{m}^2\text{K/W}$ の範囲で、実用可能であることを予測した。

第4章では、試作センサの寸法および実験範囲の条件で数値解析を行い、得られた管壁温度、流体温度および加熱量の関係を用いて、管内面汚れ係数および管内流速を求める際に必要な諸式および線図を作成する手順を詳述した。そしてそれを適用する方法を示した。第5章では、加熱によって付着生物の生態を壊すことおよび実機への装着が容易であることを考慮して、稼動中の熱交換器の汚れ係数および流速を実時間で同時にモニターできるセンサの原形を試作し、試験装置および実験方法について詳述した。

第6章では、実験で得られた流体と壁面の温度差、加熱量のデータから本方法の精度を実験的に明らかにした。すなわち、(1)管内汚れがない場合の流速測定の精度は、標準偏差で2.4%以下であり、汚れた場合には相対誤差で $\pm 20\%$ 程度であった。(2)流速が既知の場合の汚れ係数測定の精度は、無次元汚れ係数のばらつきが最大 $0.14\times 10^{-3}$ ( $0.5\times 10^{-5}\text{m}^2\text{K/W}$ )であった。(3)汚れ係数と流速の同時測定の場合には無次元汚れ係数のばらつきが約 $0.5\times 10^{-3}$ ( $2\times 10^{-5}\text{m}^2\text{K/W}$ )であった。以上の測定精度は、水温が $10\sim 30^\circ\text{C}$ 、レイノルズ数が $2\times 10^4\sim 7\times 10^4$ (約0.8~3m/s)、無次元汚れ係数が $0\sim 5\times 10^{-3}$ ( $0\sim 2\times 10^{-4}\text{m}^2\text{K/W}$ )の範囲で得られたものであり、実用上十分である。以上の成果は復水器に限らず、一般の熱交換器や配管の内面に汚れが付着する場合の流量および汚れ付着の監視装置への応用が可能である。また各種汚れのトレンド測定

にも応用可能である。

第7章は、総括である。

### 論文調査の要旨

熱交換器が汚れると性能が低下し、エネルギーの損失が増す。アメリカにおいては、その損失が年間一兆ドルに達すると見込まれ、熱交換器の汚れについて近年活発な学際的研究が行われている。汚れの付着と生長のメカニズムの解明や汚れの防止法や除去法の工夫のためには、熱工学、流体力学、電気化学、生物学等の知見の総合が必要だからである。我が国においては、高性能伝熱面の開発研究が盛んに行われている。しかし、高性能熱交換器ほど汚れによる性能低下が顕著であるから、汚れの研究は、開発研究と同程度に重視されるべきであるにもかかわらず、その成果がほとんど公表されていない。

本論文は、熱交換器の管内汚れのオンライン検出法に関するものであり、具体的には伝熱面積が数万平方メートル程度の大型のタービン復水器への応用を前提としたものである。汚れのオンライン検出は、実器の汚れの発生と生長の過程をそのままの状態で推定することを可能にするので、汚れの研究の基本的情報を提供するものである。同時に実用的には経済的に洗浄時間の判断の資料を提供するものである。

著者はまず、復水器の冷却管の汚れ熱抵抗と真空度低下の関係を推算して、本研究の重要性を示している。また、著者の調査によれば、復水器の汚れの最新の測定法は、復水器本体の外部にバイパス流路を作り、その流路の熱通過係数を従来の方法で随時測定し、その結果から実器の汚れを間接的に推定するものである。実器においては数万本の冷却管が均一に汚れることはないので、著者は実器の本体内で直接的に測定が出来るような簡便かつ高精度の汚れ測定器の開発を目的としている。そして、そのためには、従来の多種の汚れ測定法を比較検討して、管を外部から局所加熱し、加熱用ヒータの温度上昇を測定する方法が最適であるとされている。本論文の成果は以下のように要約される。

(1) 次の系一管は市販の黄銅管とチタン管、均一の内面汚れ、流体の流れは完全に発達した乱流、管外は管周方向に均一で長さ方向に局所的に加熱、管外の他の部分は断熱一について、伝導と対流の熱伝達の連成問題を数値的に解き、温度と熱流束の分布を求めた。これは非常に複雑な計算であって、著者によって初め

てなされたものである。結果の特徴の一つは次のことである。管壁内の熱伝導によって外部から加えられた熱が上流側および下流側に伝わるため、加熱長が短いほど加熱部の温度低下が大きく、また加熱長がある程度以上になると加熱量と加熱部の温度上昇との関係が一定になる。そしてそれぞれの特性に対して汚れの影響が現れる。

(2) 管内流速が既知であれば、上述の伝熱特性を応用して汚れの測定が可能であるが、それを実器に応用する場合には、個々の管で流速が異なる場合があり、それが汚れの程度によっても変わる可能性があるため、流速も同時に測定する必要がある。著者は加熱長が短い場合と長い場合の伝熱特性を組み合わせることによって、汚れと流速の同時測定が可能であることを数値解を用いて明らかにした。

(3) 著者は実験室内に実器と同じ条件の二つの加熱長が異なるセンサーを試作し、管内に数種の人工的汚れをつけ、与えられた管内流速と汚れ熱抵抗について、加熱量とヒータの温度上昇の関係を測定した。そして、これらの測定値と数値解より作成した線図を表す式を用いて、管内流速と汚れ熱抵抗を逆算し、測定精度を明らかにした。そしてこの測定法が実用可能であることを明らかにした。

要するに本論文は、円管を外部から局所加熱した場合の伝熱特性を利用した管内汚れと管内流速のオンライン同時測定法を示し、その精度を実験的に明らかにすることによって汚れの診断に有効な手段を提供したものである。その過程で得られた熱伝達の連成問題の数値解とともに熱エネルギーシステム工学上価値ある成果である。よって本論文は工学博士の学位論文に値するものと認められる。

氏名(本籍) 安達 充(福岡県)

学位記番号 総理工博乙第124号

学位授与の日附 平成2年1月22日

学位論文題目 鑄造用 Al-Si-Mg 系合金の組織改良に関する研究

論文調査委員

(主査) 九州大学 教授 吉 永 日出男

(副査) 〃 〃 沖 憲 典

〃 〃 〃 森 永 健 次

〃 〃 〃 大 城 桂 作

## 論文内容の要旨

材料間の競合が厳しさを増している今日、アルミニウム鋳物製品に対しても品質の向上、省エネルギー、用途の多様化という観点からかつてない種々の要求が生じている。他合金系に比べて鋳造性、機械的性質が優れているために、その使用量が鋳造品の90%を占めるAl-Si系およびAl-Si-Mg系合金においては、上述した品質の向上などの要求がとりわけ強い。なかでもFeなどの不純物を低く抑えた熱処理型のAl-7%Si-0.3%Mg系合金(AC4CH合金)は、航空機部品や自動車部品などに大量に用いられているために、軽量化、安全性の面から高強度、高靱性の要求が強い。

本研究は、AC4CH合金の重力鋳造法において、最も高靱性が期待されるSb改良処理合金の実用上の諸問題を他の改良処理合金との比較の上で明らかにし、同合金の特性改善をはかると共に、加圧効果により緻密性の高い製品が得られる溶湯鍛造法において、重力鋳造法では改良組織を示さない微量のP不純物を含む合金を用いて、その凝固組織と機械的性質に及ぼす熱処理条件の影響を重力鋳造材と比較して調べ、その特長を明らかにしたもので、以下の7章より構成される。

第1章では、重力鋳造材に高強度と高靱性を付与するために検討されてきた種々の鋳造組織改良処理法と低速加圧鋳造を特長とする溶湯鍛造法に関して、従来の知見と未解決の問題点を明らかにし、本研究の目的と本論文の構成について述べた。

第2章では、これまで不明確であった鋳造性に及ぼす改良処理の効果を、種々の改良処理法について調べ、比較検討した。その結果、Sb処理においては、Na処理などの他改良処理に比べて、水素ガス含有量が少なく、鋳造性も優れていること、そのために鋳造欠陥が少なくなることを明らかにした。

また溶湯保持時間が長くなってもSbの酸化損耗がまったく認められないことを明らかにし、Sb処理は実作業上有利であることを示した。

第3章では、Sb処理について、製品の機械的性質および凝固組織に及ぼす鋳造温度、冷却速度、Sb量、Sbの添加方法、溶湯保持時間の影響について検討し、(1)共晶部に晶出する化合物は六方晶の $\alpha$ -Mg<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub>と考えられること、(2)その板状比(六角状晶出物の粒径と粒子厚さの比)は鋳造温度、冷却速度、保持時間により変化すること、(3)鋳造温度が低下すると、共

晶Siが粗くなること、また、この粗さはSbと合金元素の添加順序によっても変わること、(4)鋳造温度の低下に伴い糸状および棒状のMg-Sb化合物の発生割合が増し、それによって機械的性質、特に延性が劣化することなどを明らかにした。

第4章では、Sb処理が鋳造組織の改良に極めて有効であることに着目して、省エネルギーの観点から重要な溶体化処理時間の短縮化が可能で、かつ高靱性のAl-Si-Mg系合金を得る方法について検討し、低Si、高MgのSb処理合金が従来合金にない優れた性質を示すことを明らかにした。すなわち、(1)従来のAC4CH合金と同等の引張強さを示し、かつ極めて短時間の溶体化処理でAC4CH合金よりも高い延性を示すこと、(2)従来汎用されていたNa処理よりさらに細かい共晶Siを示すこと、(3)鋳造温度が低下しても糸状、棒状Mg-Sb化合物の発生割合が低いこと、などを明らかにした。

第5章では、AC4CH合金におけるマイナスの二段時効効果(焼入れ後室温放置すると焼戻し後の強度が低下する効果)を改善する方法を検討し、低温時効速度を遅滞させる効果を有する元素として知られているCd、InおよびSnのうち、Snのみが改善効果を有することを明らかにした。また、この効果をSnが溶体化処理により導入された凍結空孔を捕捉することで室温放置中のクラスターの生成を抑え、焼戻し時に空孔を放出するという機構で説明した。また、このSnの効果は従来の改良処理剤であるNaを用いた場合には低融点のNa-Sn化合物を生成するために得られないことを明らかにした。

第6章では、溶湯鍛造法を用いて鋳造したAC4CH合金の機械的性質に及ぼす熱処理条件と不純物の影響を重力鋳造法と比較して検討した。(1)重力鋳造材で改良組織を示さない低Na合金でも、P量が低ければ改良組織となるが、P量が7ppmに増すと改良組織が得られないこと、(2)しかし、溶湯鍛造法ではSiが微細となるためその形態に関係なく極めて短時間の溶体化処理で球状化すること、(3)このため、溶湯鍛造法においては改良処理の必要がないこと、(4)デンドライト二次枝が細かいことと(2)の効果により、機械的性質に対する最適熱処理時間は大幅に重力鋳造材に比べて短縮化されること、などを明らかにした。

第7章では、本研究の成果を総括し、結論とした。

## 論文調査の要旨

材料間の競争が厳しさを増している今日、アルミニウム casting 製品に対しても品質の向上、省エネルギー、用途の多様化等の観点からかつてない種々の要求が生じている。Al-Si 系および Al-Si-Mg 系合金は他のアルミニウム合金に比べて casting 性と機械的性質に優れているために、その使用量が全アルミニウム casting 製品の約 90% を占めており、上述の要求が特に強い。なかでも、Al-7%Si-0.3%Mg を基本組成とする AC4CH 合金は、熱処理によって機械的性質を大幅に改善できる合金で、自動車用部品や航空機用部品に大量に使用されているために、軽量化や安全性の立場から高強度化、高靱性化の要求が強い。

本研究は、AC4CH 合金の重力 casting 法と溶湯鍛造法について、組織改良の立場から機械的性質の向上を図ったものである。重力 casting 法においては、その casting 組織を微細化するのに有効な各種改良処理法を比較検討するとともに、その結果に基づいて、生産効率のよい新合金の開発を試みたものである。また、溶湯鍛造法においては、加圧によって casting 組織がどのように変化し、機械的性質にどのような効果を及ぼすかを調べたもので、以下の結果を得ている。

(1) これまで不明確であった casting 性に及ぼす改良処理の効果を、Na 処理、Sr 処理及び Sb 処理について調べ、Sb 処理は他の改良処理に比べ、溶湯の水素ガス吸収量が少なく、casting 性も優れているために、casting 欠陥の少ない健全な铸件が得られることを明らかにしている。また、Sb 処理では、溶湯保持時間を長くしても、Na 処理に見られるような改良処理添加剤の酸化消耗が全く認められず、実作業上有利であることを明らかにしている。

(2) Sb 処理した重力 casting 材について、その組織と機械的性質に及ぼす casting 温度、冷却速度、溶湯保持時間及び Sb の添加量と添加方法の影響について検討している。共晶部に晶出する  $\alpha$ -Mg<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub> 化合物の寸法と形状は casting 条件により変化し、casting 温度が低く溶湯保持時間が長い程、また冷却速度が速い程、粒状のものが減少し、糸状及び棒状のものが増加すること、また共晶 Si も casting 温度が低い程粗くなることを示し、そのため機械的性質、特に延性が劣化することを明らかにしている。さらに、良好な改良処理効果を得るには、Sb 添加を Mg 添加前に行う必要があること、Sb の最

適添加量は約 0.1% であることを見出している。

(3) Sb 処理の効果を利用して、溶体化処理時間を短縮できる高靱性 Al-Si-Mg 合金の開発を行い、AC4CH 合金よりも Si を低くし Mg を高めた Al-4.5% Si-0.5% Mg-0.15% Ti-0.10% Sb 合金が短時間の溶体化処理で従来の合金にない優れた特性を示すことを見出し、その原因が共晶 Si が極めて微細になることと糸状および棒状の化合物が減少するためであることを明らかにしている。

(4) AC4CH 合金は、焼入れ後室温に放置すると焼戻し後の強度が低下する、いわゆるマイナス二段時効効果を示すが、これを防止する方法として、室温における時効速度を低下させるのに有効な Cd, In 及び Sn の添加の効果について検討し、Sn のみが顕著な防止効果を有することを明らかにしている。また、この効果を、溶体化処理により導入された過剰空孔を Sn 原子が捕捉することにより室温放置中の溶質原子クラスターの形成を抑え、焼戻し時に空孔を放出するという機構で説明している。また、従来の Na 処理では、Sn が Na と反応して低融点の化合物をつくるために、Sn 添加による防止効果は得られないことも明らかにしている。

(5) 溶湯鍛造法により casting した AC4CH 合金の casting 組織について調べ、重力 casting 材で改良組織を示さない低 Na 合金でも改良組織と同様の微細な共晶組織が得られることを明らかにしている。また、組織と機械的性質に及ぼす熱処理の効果について調べ、デンドライト二次枝が細かく、微細な共晶 Si も高温で容易に球状化するため、良好な機械的性質を得るための最適熱処理時間が重力 casting 材に比べて大幅に短縮されることを明らかにしている。

以上要するに、本論文は使用量の多いアルミニウム casting 用合金である AC4CH 合金について、重力 casting 法においては、Sb 処理の優位性とその最適処理条件を明らかにするとともに、Sb 処理法に基づいた新合金の開発を行い、溶湯鍛造法においては、重力 casting 法と比較してその特徴を明らかにしたものであって、金属材料学及び casting 工学に寄与するところが大きい。よって本論文は工学博士の学位論文に値するものと認める。



氏名(本籍) 米光直志(石川県)  
学位記番号 総理工博乙第125号  
学位授与の日附 平成2年1月22日  
学位論文題目 重水素標識芳香族化合物の合成と核磁気共鳴スペクトルに関する研究

#### 論文調査委員

(主査) 九州大学 教授 田代昌士  
(副査) 〃 〃 竹下 齊  
〃 〃 〃 斎藤省吾  
〃 〃 〃 小林 宏

### 論文内容の要旨

近年高分子や生体物質の構造解明において、安定同位元素標識化合物の利用価値に対する認識が高まりつつある。更に、近い将来には、それら同位体の合成が工業的規模で行われることが予測される。特に、同位体標識化合物の位置選択的合成法は重要である。また、核磁気共鳴(NMR)スペクトルの研究において、重水素標識化合物は溶媒やロックオン試薬として広く使用されてきた。また、通常の有機化合物のNMRスペクトルにおいて、プロトンの化学シフト及びスピン結合定数の帰属が極めて困難な場合、部分的に、かつ、位置選択的に重水素が標識された化合物のスペクトルを測定して比較検討することが有効であることが知られている。重水素標識化合物の合成は種々の方法でなされているが、それらは散発的な研究であり、系統的な合成に関する研究はほとんど知られていなかった。従って、重水素標識化合物のNMRスペクトルに関する系統的な研究は現在までなされていないのが現状である。特に、芳香族環上のプロトンの化学シフトに対する重水素同位体効果は小さいために、それらの詳細については殆ど知られていない。

そこで、著者は芳香族化合物の化学シフトに対する重水素の同位体効果を明らかにする目的で、まず、重水素標識ベンゼン類、ナフタリン類及びピリジン類を位置選択的に合成し、これら重水素標識化合物のNMRスペクトルを詳細に検討した結果を本論文にまとめた。

本論文は六章から成っている。第一章では本研究の背景、目的、及び意義などについて述べた。第二章では、プロモベンゼン類をアルカリ水溶液中亜鉛末で処理するRenaud-Leitch法を適用することによって、容

易に対応する重水素標識ベンゼン類が合成できることを明らかにした。

また、この還元的脱臭素反応を詳細に検討して新しい反応機構を提案した。更に、このようにして得られた重水素標識ベンゼン類の $^1\text{H}$ 、 $^{13}\text{C}$ -サテライト- $^1\text{H}$ 、 $^2\text{D}$ 、 $^{13}\text{C}$ スペクトルを詳細に検討した結果、ヘテロスピンデカップリングにより、すべての $J_{\text{HH}}$ 及び $J_{\text{HC}}$ を直視的に得ることができた。また、シミュレーション計算によりプロトン化学シフトに対する同位体効果及び $^{13}\text{C}$ 同位体シフトを求めた。この過程において、同位体効果には単純な加算則が成立することを見いだした。第三章では、モノ置換ベンゼン類であるトルエン、アニリン、安息香酸及びクロロベンゼンの重水素標識体を第二章で述べた方法若しくはラネーCu-Al合金を用いる方法で合成した。また、それぞれの場合における、還元反応の機構を詳細に検討し、本還元反応に及ぼす置換基の影響は大きくないことを明らかにした。 $^1\text{H}$ 及び $^{13}\text{C}$ 化学シフトに対する同位体効果について検討したが、この場合にも、置換基の種類に因る大きな差異は認められなかった。第四章では、多環芳香族化合物のナフタリン及びアントラセンの重水素標識体の合成及びNMRスペクトルについて述べた。興味あることに、 $^{13}\text{C}$ 化学シフトに対する同位体効果の検討において、隣接環の炭素原子の遠距離効果が認められる事を明らかにした。第五章では、ヘテロ環化合物としてピリジンを選び、その重水素標識体の合成とNMRスペクトルについて述べた。即ち、重水素標識ヘテロ六員環化合物がベンゼン類に適応したのと同じ方法で容易に得られることを明らかにした。

更に、重水素の置換位置をNMRスペクトルより決定し、それらの同位体純度が極めて高いことを明らかにすると共に、重水素標識ピリジンを用いることにより現在まで帰属ができなかった炭素-水素カップリング定数を初めて帰属し得た。第六章は第二章から第五章までの総括である。

### 論文調査の要旨

核磁気共鳴(NMR)法の進歩は著しく、現在有機化学の研究遂行のために必要不可欠の装置の一つである。しかしながら、測定された有機化合物の全てのシグナルが必ずしも帰属されている訳ではないし、分裂したシグナルの結合定数の決定も時には容易でない。特に、芳香族化合物のプロトンNMRスペクトルにはしばし

ば複雑なパターンが観測される。このような場合には、特定の位置に重水素を標識した化合物の NMR スペクトル比較によってシグナルを極めて正確に帰属決定できることが知られている。しかしながら、重水素標識芳香族化合物の選択的な合成については一般法が確立されていないため、これら重水素標識体の NMR スペクトルに関する系統的研究は現在まで行われていない。

本論文において、著者は理論上可能な総ての重水素標識ベンゼンを合成するなど、種々の重水素標識芳香族化合物の位置選択的合成を行い、それら重水素標識化合物の各種 NMR スペクトルを詳細に検討して興味ある結果を得ている。

主な成果は、次の通りである。

1. アルカリ水溶液中  $\{Ca(OD)_2/D_2O\}$ 、臭素化芳香族化合物を亜鉛末で処理する方法、即ち、Reaud-Leitch 法の反応条件を詳細に検討して、対応する重水素標識ベンゼン類、トルエン類、クロロベンゼン類、ナフタレン及びアントラセン類が高収率かつ高い同位体純度で合成できることを明らかにしている。尚、これらベンゼン誘導体のみならず、重水素標識ピリジンの合成にも同法が適用できることを見いだしている。

2. 重水素標識安息香酸及び重水素標識アニリン類は、対応する臭素置換体を 10% NaOD/D<sub>2</sub>O 中ラネー Cu-Al 合金で処理することによって高収率かつ高同位体純度で合成できることを明らかにしている。以上の知見は、応用範囲の広い位置選択的な重水素標識芳香族化合物の合成法を確立したもので合成化学的に価値ある成果である。

3. 上に述べた還元的脱臭素化反応の機構を詳細に検討して、反応機構を提案している。即ち、この脱臭素化反応は立体障害を解消する様に進行することを、臭素化ベンゼン類のみならずモノ置換ベンゼン、ナフタレン、及びアントラセンの臭素誘導体の還元反応について検証している。これらの成果は理論有機化学の分野に寄与すること大である。

4. このようにして得られた重水素標識芳香族化合物の <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C-サテライト-<sup>1</sup>H, <sup>2</sup>D, <sup>13</sup>C スペクトルを詳細に検討した結果、ヘテロスピンデカップリングにより、総ての  $J_{HH}$  及び  $J_{HC}$  が、直視的に得られること、及びシミュレーション計算によりプロトンの化学シフトに対する重水素同位体効果及び <sup>13</sup>C 同位体シフトが求められる事を明確にしている。更に、この過程において、重水素同位体効果には単純な加成則が成立するこ

とを見いだしている。

5. ナフタレン及びアントラセン等の多環芳香族化合物の重水素標識体においては、それらの <sup>13</sup>C 化学シフトについて隣接環の炭素原子への遠隔重水素同位体効果が認められる事を明らかにした。

6. 重水素標識ピリジンの <sup>13</sup>C NMR スペクトルによって、従来、解析が困難であったピリジンの炭素-水素カップリング定数を測定することに成功している。

上述の成果は芳香族化合物の NMR スペクトルによる構造解析法に有用な手段を与えるとともに、有機機器分析化学の分野に大きく寄与するものである。

以上要するに本論文は、主要な芳香族化合物の重水素標識体の位置選択的合成法を開発するとともに、それらの核磁気共鳴スペクトルについて詳細に検討して重水素の同位体効果を明らかにしたものであり、有機構造化学、有機分析化学、有機合成化学上、価値ある成果である。よって、本論文は、工学博士の学位論文に値するものと認める。

氏名(本籍) 安藤喜代美(福岡県)

学位記番号 総理工博乙第126号

学位授与の日附 平成2年2月27日

学位論文題目 電子ビームを注入した低気圧気体の放電開始過程に関する研究

論文調査委員

(主査) 九州大学 教授 赤崎正則

(副査) " " 村岡克紀

" " 渡辺征夫

" " 河合良信

## 論文内容の要旨

高電圧工学及びプラズマ工学にとって、放電開始過程を明らかにすることは、基本的に重要な研究課題である。絶縁保護を主たる目的とする高電圧工学にとって、放電開始から絶縁破壊に至るまでの機構を知ること、絶縁性能向上のための有効な対策を確立する上で必要である。また、絶縁破壊後の電離気体を利用するプラズマ工学にとっては、放電開始過程の解明はプラズマの生成機構の解明や高効率発生の立場から重要である。

今日まで、この放電開始過程を明らかにするために放電開始電圧、放電遅れ、放電発光等を主な観測パラ

メータとして多くの実験結果が得られている。しかし、パッシェンの法則に於ける  $p \cdot d$  ( $p$  は気体圧力で、 $d$  はギャップ長) が非常に小さい領域では、電子と中性粒子との衝突確立は小さいので、従来の実験方法の延長では必ずしも適当ではなく、多くの未解決の問題を残している。

放電開始過程に於ては電子が中性粒子と衝突して電離を生じるという意味から、電子は放電開始過程に於て非常に重要な役割を果たす。従って、陰極表面から電子ビームを注入して放電開始過程を調べることは、従来の高電圧工学とは異なった新しい観点に於て放電現象を考察できる。しかも、この様な方法を用いると低気圧放電の再現性が良くなり、放電開始過程の本質が理解できるものと思われる。

本論文では、電子の平均自由行程がギャップ長より十分長い低気圧気体中に、電子ビームを注入した場合の放電開始過程の実験的研究結果について述べ、次のことを重要なパラメータと考える。(1) 陰極からの初期電子として作用する電子ビームの注入エネルギーと電子の個数。(2) 気体の圧力と気体が放電開始前から荷電粒子を含んでいるかどうか等の放電空間の媒質。(3) 陰極陽極間に印加する電圧波形。

放電の開始過程を測定する時、陰極面から初期電子として電子ビームの注入を行う場合、[a] 電子ビームを定常的に注入している状態で、陽極にインパルス電圧を印加する場合、[b] 陽極に直流電圧を印加している状態でパルス的に電子ビームを注入する場合の2つの方法が考えられる。この2つの方法による放電現象では、電極間に外部から補助的に供給される荷電粒子の有無が放電開始電圧に与える影響や、放電開始過程の中での荷電粒子の振舞、空間電位の形成と崩壊の過程、放電遅れ等に相違が生じると予測される。従って、本研究では [a]、[b] 両方の場合に関する実験的研究を行った。

第1章は序論で、本研究の必要性と意義、及び従来の研究について述べた。

第2章では、本研究に用いた実験装置と実験方法を纏めて記述した。実験に用いた電子ビーム放出電極の特性、ギャップ電圧の印加及び電子ビームのパルスの注入法について説明した。更に、計測法として、放電電流・電圧の時間推移をはじめとして、プローブによるギャップ間の空間電荷分布、空間電位分布及び光ファイバーによる放電発光強度等の計測法についての説

明を行った。

第3章では、放電開始過程に於ける空間電位の分布について述べた。電子ビームを注入すると、陰極前面に仮想陰極であるV形の電位分布(電位の谷)が形成され、谷の深さと電位がフラットな部分との差(実効電位差)が気体の電離電圧を越えるときに放電開始に至ることを示した。更に、イオンの流入によってV形電位分布が崩壊し、全路破壊に至る過程を明らかにした。測定には、サンプリング技術を用いるため、現象の繰り返し発生が必要で、[b]の実験方法を適用した。同時に、放電電流・電圧の時間推移との対応についても明らかにした。

第4章では、[a]の実験方法を用いて、外部から予備的に与える荷電粒子が放電開始電圧に与える影響を示した。また、ギャップにインパルス電圧を印加した場合のギャップ間の荷電粒子の振舞を、電子ビームのエネルギーが気体の電離電圧より高い場合と低い場合について明らかにした。更に、荷電粒子の空間分布が放電開始過程に与える影響を、より一層明確にするために、ギャップにインパルス電圧を印加する前にギャップ中に予備的に荷電粒子を供給している場合についても検討した。

第5章では、[a]、[b]二通りの実験方法における放電開始時間(放電遅れ)が、形成遅れであることを明らかにした。この放電遅れは、ギャップに電圧を印加した瞬間、又は電子ビームを注入した瞬間から放電が生じるまでの時間を放電電流の時間推移から考察した。この放電遅れが、陽極電圧、電子ビームエネルギー、気体圧力及びギャップ長に対しては強く依存性を示すが、注入する電子の密度に対しては殆ど依存性を示さないことを明らかにした。

第6章では、[a]、[b]二つの実験方法に於て、放電電流と放電発光強度の計測から $\alpha$ 作用による放電が起きていることを示した。更に、放電発光強度の最大値の生じる時間の測定から放電遅れを明らかにし、電子ビームエネルギー、陽極電圧、気体圧力が放電発光強度に及ぼす影響についても明確にした。

第7章では、放電開始過程の空間電荷の二次元構造を明らかにした。定常的に電子ビームが注入されている場合に於て、陽極に電圧が印加される前と放電が生じているときの電子密度を半径方向、軸方向の二次元方向に測定した。更に、分割電極にした陽極に流入する電子の半径方向の分布と時間推移から放電の二次元

構造を明らかにした。

第8章では、本研究の結果を纏め、今後の展望について述べた。

## 論文調査の要旨

電子ビームを真空中に注入する技術は、宇宙における人工オーロラの発生や真空スイッチの制御など、放電応用の分野において多くの利用が試みられている。このため、真空中の放電開始機構の理論的研究は古くからおこなわれているが、陰極表面状態の影響が大きいので再現性の良い実験は困難である。これに対して真空に近い低気圧気体中に電子ビームを注入すると、気体中の衝突電離によって放電が開始され、陰極の影響を受けないので高精度の実験が期待できる。

本研究は、電子の平均自由行程がギャップ長よりも長い低気圧アルゴン気体中で、初期電子（電子ビーム）を陰極から、定常的に注入する場合と、パルス的に供給する場合について、空間電位分布・荷電粒子密度分布・発光強度等を詳細に測定して放電開始過程の体系化を試みたもので、以下のような成果を得ている。

1. 放電開始に至る条件を空間電位分布の時間的推移から検討している。低気圧放電管の陰極側から電子ビームを注入すると、陰極前面にV字形の電位分布を持つ仮想陰極（これを谷とよんでいる）が形成され、その谷の電位が陰極に対して電子ビームのエネルギーに相当する値になるまで低下すること、およびこの電位差がアルゴンの電離電圧を越えるときに放電を開始することを見出している。さらに、谷へのイオンの流入によってV字形電位分布が消滅してゆく過程を、 $1\ \mu\text{s}$ の時間分解能をもつエミッシブプローブを用いて測定し、そのときに急激に増大する放電電流との対応を明らかにして、放電開始過程を説明している。

2. 電位分布と強い相関がある荷電粒子の密度分布を測定し、放電開始電圧との関係を調べている。その結果、ギャップ中に予備的に荷電粒子を一定量供給するときに放電開始電圧が低下する割合が大になるのは、ギャップ長が長い場合または電子ビーム加速電圧がアルゴンの電離電圧よりも大きいときであることを見出している。この理由として、前者はギャップ中に含まれる多量の荷電粒子が放電開始を促進するためであり、後者は電子ビーム自身による陰極近傍の局部電離に起因すると説明している。次に、定常的に注入した電子が放電開始過程に与える効果を荷電粒子密度の時間推

移から検討している。その結果、陽極に電圧が印加されると陽極付近の正イオンが電位の谷の方へ移動し負の空間電荷を中和してV字形電位分布が崩壊するため放電を開始すること、予備的に空間電荷を供給すると印加電圧に同期してギャップ間全域の電位が急激に上昇し放電に至ることを明らかにしている。

3. 一般に、低気圧気体中では電子と中性原子との衝突確率が低いために放電遅れは大きくなることが知られている。本研究においては放電形成遅れとして、定常的電子供給の場合はギャップに電圧を印加した瞬間から、またパルスの電子供給の場合は電子を注入した瞬間から、それぞれV字形電位分布が崩壊するまでの時間と定義している。両者の放電形成遅れは、電子ビームの密度には関係せず、電子ビームのエネルギー・陽極電圧・気体圧力およびギャップ長に依存することを示している。前者の放電形成遅れは、電子ビームのエネルギーがアルゴンの電離電圧を越える付近から急速に短くなることを見出し、このことをギャップ間全域に電離が進んでいることと関連させて説明している。

4. 放電開始過程を空間電位・荷電粒子の二次元分布の測定から明らかにしている。放電開始前に陰極前面に集中していた負の荷電粒子の分布が、放電後にはギャップ間でほぼ様になり、放電電流の分布も均一になって陽極に流入することを示している。

以上要するに、本論文は低気圧気体中に電子ビームを注入したときの放電開始過程を、空間電位・荷電粒子密度・放電発光強度の時間的・空間的分布および放電形成遅れから明らかにしたもので、放電工学に寄与するところが大きい。よって本論文は工学博士の学位論文に値すると認められる。

氏名(本籍) 岡本 巖(山口県)  
 学位記番号 総理工博乙第127号  
 学位授与の日付 平成2年2月27日  
 学位論文題目 第4級アンモニウムポリハライドを合成試剤として用いる反応設計に関する研究

### 論文調査委員

(主査) 九州大学 教授 田代 昌 士  
 (副査) 〃 〃 竹下 齊  
 〃 〃 〃 斎藤 省 吾

〃 〃 〃 金 政 修 司

## 論文内容の要旨

新しい合成試薬の創製は合成化学者に課せられた重要な研究課題の一つである。最近、標記化合物は芳香族化合物のハロゲン反応に極めて有効な試薬であることが明らかにされている。一方、これらの化合物は多くの反応に対しても活性で優れた合成試薬として有用であることが期待されるにも拘らず、合成試薬としての適応範囲については殆ど知られていない。

そこで、著者は反応の操作性、選択性及び汎用性の面において満足すべき合成試薬の開発を目的として、テトラアルキルアンモニウムポリハライドを用いる二重結合に対するハロゲン付加反応、ホフマン分解反応、ハロホルム反応及びハロアルキル体合成反応を系統的、かつ、詳細に検討するとともに、テトラアルキルアンモニウムポリハライド成分をもつ高分子化合物を新たに調整して、その反応性を明らかにした。これらの成果を本論文にまとめた。

本論文は6章から成っており、第1章は本研究の背景、目的及び意義等をまとめたものである。第2章では、ベンジルトリメチルアンモニウムポリハライド類を用いるアルケン類へのハロゲン付加反応、メチルアレーン類及びアセトフェノン類から対応するベンジルハライド類及びフェナシルハライド類を合成する反応について詳細に検討した。すなわち、ベンジルトリメチルアンモニウムトリブロミド (BTMA Br<sub>3</sub> と省略)、BTMA ICl<sub>4</sub> 及び BTMA ICl<sub>2</sub> とアルケン類との反応ではそれぞれ対応する付加体のジ臭素化体、ジ塩素化体及び塩素-ヨウ素体が容易に生成することを明らかにした。これらの実験事実はハロゲン分子を用いる従来の方法よりも固体である本試薬がより実用的であることを示唆している。また、メチルアレーン類と等モルの BTMA Br<sub>3</sub> 及び BTMA ICl<sub>4</sub> との反応ではそれぞれ対応するプロモメチル体及びクロロメチル体が容易に生成することを見いだした。更に、等モルのテトラブチルアンモニウムトリブロミド (TBA Br<sub>3</sub>) は容易にアセトフェノン類と反応して対応する臭化フェナシル類を与え、2モル比の BTMA Br<sub>3</sub> では  $\alpha, \alpha$ -ジ臭素化体が生成することを明らかにした。なお、2モル比の BTMA ICl<sub>2</sub> を用いても塩化フェナシルが生成することを見いだした。一方、等モルの BTMA ICl<sub>4</sub> との反応では収率よく塩化フェナシルが生成する。第3章

では、BTMA Br<sub>3</sub> を用いる種々のアルコール、エーテル及びケトン類などの酸化反応について種々の条件下に検討した。その結果、一般的にアルコール類の酸化反応では、二量化エステル類が、またベンジルアルコール類の酸化反応は対応するアルデヒド類、カルボン酸類などを反応条件に応じて選択的に与えることを見いだした。また、環状エーテル類及びジオール類との反応では、5,6員環ラクトンが生成することを明らかにした。更に、アセトフェノン類の酸化反応を詳細に検討し、ハロホルム反応によって、対応する安息香酸が収率良く得られる事を見いだした。従来この種の酸化反応に用いられた試薬に比較して上記の化合物 BTMA Br<sub>3</sub> は温和な条件下で反応する優れた酸化剤であることを見だし、更に、本試薬は極めて適用範囲の広いものであることを明らかにした。第4章では、BTMA Br<sub>3</sub> の芳香族及び脂肪族アミド類に対する反応性を詳細に検討した。すなわち、多くの場合には、ホフマン分解反応が容易に進行して対応するアミン誘導体が生成することが明らかとなった。ただし、長鎖脂肪族アミド類の場合には、アシルウレアの生成が認められた。さて、上述のように、本試薬は化学量論的に用い得ることから温和な条件下で反応中間体である N-ブロモ体を単離・精製することに成功した。第5章では、試薬の再生や反応の操作性の改良を目的として、四級アンモニウム型の陰イオン交換樹脂から、ベンジルトリメチルアンモニウムトリブロミド成分をもつ高分子化合物 (Poly-BTMA Br<sub>3</sub>) を新たに調製した。次に、本高分子化合物の試薬としての性質を種々検討した。その結果、Poly-BTMA Br<sub>3</sub> は特に芳香族化合物及びアルケン類のハロゲン化反応に極めて有効であることが明らかとなった。すなわち、Poly-BTMA Br<sub>3</sub> を充填したカラムにアルケン類または芳香族化合物などの基質を通過させるだけでそれぞれ目的とした臭素化合物が流出することが明らかになった。この場合、試薬が高分子化合物であるため生成物を反応系から分離することが容易であり、反応試薬の回収及び再活性が可能であることを見いだした。このことは、本高分子試薬 Poly-BTMA Br<sub>3</sub> は実験室のみならず工業的にも有用な臭素化剤であることを示唆している。第6章は本章の2章から5章までを総括したものである。

## 論文調査の要旨

現在まで多くの有機化学者によって多種多様の新しい合成試薬が開発されたが、基本的な有機化合物として重要な有機ハロゲン誘導体の合成に用い得る試薬については依然として、操作性、安全性等にすぐれ、腐食性のない新しい合成試薬の開発が望まれているのが現状である。最近、著者らによってテトラアルキルアンモニウムポリハライド類が芳香族化合物のハロゲン化反応に極めて有効であり、優れた性質をもつことが見いだされた。

著者は、上記の発見に引き続き、第4級アンモニウムポリハライドを新しい合成試薬として用いる高選択的な反応設計法を確立することを目的として本研究に着手し、以下に述べる注目すべき成果を上げている。

1. ベンジルトリメチルアンモニウムトリプロミド (BTMA Br<sub>3</sub>)、テトラブチルアンモニウムテトラクロロヨードイト (TBA ICl<sub>4</sub>) 及びベンジルトリメチルアンモニウムジクロロヨードイト (BTMA ICl<sub>2</sub>) とオレフィン類との反応では、それぞれ臭素、塩素及び塩素/ヨウ素の二重結合への付加体が容易に生成することを明らかにしている。これらの反応は、炭素-炭素二重結合に対するハロゲン分子の付加反応と同種の生成物を与えるが、本反応で用いた試薬類はいずれも固体であって、操作性、安全性が高く、また、腐食性は殆ど無くハロゲン分子を用いるよりも実用性に富み極めて優れた試薬であることを明らかにしている。

2. BTMA Br<sub>3</sub> 及び BTMA ICl<sub>4</sub> と種々のメチルアレン類との反応をラジカル開始剤存在下に行うと、それぞれ収率良く対応する臭化及び塩化ベンジル体が生成することを明らかにしている。

3. アセトフェノン類及び関連化合物の $\alpha$ 炭素上のハロゲン化反応を、BTMA Br<sub>3</sub>、TBA Br<sub>3</sub>、BTMA ICl<sub>2</sub>、及び BTMA ICl<sub>4</sub> などを用いて詳細に検討し、反応条件を選択することによって、モノハロゲン化体又はジハロゲン化体が収率良く生成することを初めて見いだしている。本反応においてメタノールの添加は、反応

の加速と収率の向上に極めて有効であることが認められた。なお、BTMA ICl<sub>2</sub> との反応においては、期待したヨウ化フェナシル体でなく、塩化フェナシル体が生成することを見いだしている。

4. アルコール類の酸化反応に対しても、BTMA Br<sub>3</sub> は優れた試剤であることを明らかにしている。すなわち、一般的に、第一級アルコール類は二量化エステル類を与えるが、ベンジルアルコール類の場合には等モルの BTMA Br<sub>3</sub> を用いれば対応するベンズアルデヒド類が、2倍モルを使用すれば安息香酸類が収率良く生成することを見いだしている。

さらに、 $\alpha, \omega$ -ジオール類の酸化反応においては、分子内アセタール化を経て対応するラクトン類が得られることを明らかにしている。なお、鎖状及び環状エーテル類の酸化反応では、それぞれ二量化エステル類及びラクトン類が生成することを見いだしている。以上の結果を詳細に検討し、アルコール類の酸化の反応機構を提唱している。

5. 本試薬がハロホルム反応に対しても有効で、塩基の存在下アセトフェノン類から対応する安息香酸類が容易に生成することを明らかにしている。

6. ホフマン転移反応に本試薬を用いると、ベンズアミド類からアニリン誘導体が生成することや、反応中間体である N-Br 体の単離・精製ができることを明らかにしている。

7. ポリスチレンに固定した BTMA 型のトリプロミドを開発し、これがオレフィン類へのハロゲン付加反応および芳香族化合物への親電子ハロゲン置換反応に対して極めて優れた試剤であることを明らかにしている。

以上要するに、本論文は、標記化合物が反応性と実用性に優れたハロゲン化・酸化剤であることを明らかにして、それらの合成化学的有用性を提唱したものであり、有機合成化学及び有機工業化学の分野に於ける価値ある成果である。よって、本論文は工学博士の学位論文に値するものと認める。