

学位論文審査報告

<https://doi.org/10.15017/17728>

出版情報：九州大学大学院総合理工学報告. 10 (2), pp.231-271, 1988-09-30. 九州大学大学院総合理工学研究科
バージョン：
権利関係：

学位論文審査報告

氏名(本籍) 菅 博 幸 (広島県)
学位記番号 総理工博甲第42号
学位授与の日附 昭和63年3月26日
学位論文題目 新しい官能化ニトリルオキシドを用いた合成化学的研究

論文調査委員

(主査) 九州大学 教授 柘 植 乙 彦
(副査) 〃 〃 谷 口 宏
 〃 〃 竹 下 齋
 〃 〃 田 代 昌 士

論文内容の要旨

ニトリルオキシドは、オレフィンあるいはアセチレン親双極子との環状付加反応によりそれぞれ 2-イソオキサゾリン体あるいはイソオキサゾール体を与える。これらの複素環は還元的 N-O 結合の開裂反応により β -ヒドロキシケトン、 α, β -不飽和ケトン、 γ -アミノアルコールなどの有用な化合物に変換できるため、いわゆる合成ブロックとして利用され天然物合成などにも用いられている。

ニトリルオキシドの分子間環状付加反応を利用してある標的とする化合物の合成を設計するには、これら複素環の合成ブロックとしての官能性以外に新たな官能基が必要である場合が少なくない。そして、その官能基はニトリルオキシド及び親双極子の置換基として導入することができる。従って、官能化ニトリルオキシドはニトリルオキシドの化学において重要な位置をしめている。しかし、既知の官能化ニトリルオキシドはニトリルオキシド部に直接官能基が置換したタイプのニトリルオキシドや特定の化合物の合成のために設計されたものがほとんどで、ニトリルオキシドの化学において官能化ニトリルオキシドの開発とその多官能性を利用する合成化学的研究は、いまだ未開発の部分を残す分野であると言える。

以上の観点から本論文では、合成ブロックの導入剤として有効で、かつ、多目的合成試剤として利用できる新しい官能化ニトリルオキシドの開発を目的に、ニトリルオキシドの α -位に炭素-炭素結合形成に有用なリン及び硫黄官能基を導入した新規な(ジエトキシ

ホスホリル)アセトニトリルオキシド及び(フェニルチオ)アセトニトリルオキシドを開発し、その合成化学への利用を研究した。

本論文は6章からなり、第1章は緒論で官能化ニトリルオキシドの有用性と本研究の目的及び意義について述べた。

第2章では、リン及び硫黄官能化ニトリルオキシド体の生成と親双極試剤との環状付加反応を検討した。まず(ジエトキシホスホリル)アセトニトリルオキシドは、(ジエトキシホスホリル)アセトアルデヒドオキシムを前駆体として NBS によるブロム化とそれに続く脱臭化水素により、一方(フェニルチオ)アセトニトリルオキシドは、(フェニルチオ)アセトアルデヒドオキシムの次亜塩素酸ナトリウムによる直接酸化あるいは(2-ニトロエチル)フェニルスルフィドを前駆体とする向山反応により生成する方法をそれぞれ開発した。これらの新規なニトリルオキシドは電子不足型あるいは電子過剰型などの広範囲のモノ置換オレフィンとレギオ選択的に反応し、対応する 2-イソオキサゾリン体を与えることを明らかにした。

第3章では、これらリン及び硫黄官能化ニトリルオキシド体が 2-イソオキサゾリン合成ブロックの導入試剤として有用であることを確立するため、各 2-イソオキサゾリン体の脱プロトン化、ついで親電子試剤との反応について検討した。一般の 3-アルキル-2-イソオキサゾリン体では困難な 3位側鎖上での選択的脱プロトン化反応を経て、リン官能化イソオキサゾリン体からは 3-(1-アルケニル)-及び 3-アシル-2-イソオキサゾリン体が、また硫黄官能化イソオキサゾリン体からはアルデヒド、 α, β -不飽和エステル、ハロゲン化アルキル、 α, ω -ジハロアルカンとの付加体及びアルキル化体が得られ、各官能化イソオキサゾリン体の特長と有用性を明らかにした。

第4章では、リン及び硫黄官能化イソオキサゾリン体の Raney Ni による還元的開環反応と合成化学への利用について検討した。リン官能化イソオキサゾリン体はホウ酸存在下の水素化分解によりリン官能基を損なうことなく、一方、硫黄官能化イソオキサゾリン体は硫黄残基の脱離を伴って、それぞれ対応する β -ヒドロキシケトン体へ変換されることを明らかにした。また、リン官能化イソオキサゾリン体から得られた 4-ヒドロキシ-2-オキソアルキルホスホナート体は、臭化リチウム及び 3級アミン存在下アルデヒド類との反

応により 1-ヒドロキシ-4-アルケン-3-オン類を与えることを見出した。さらに、以上の方法を β -ヒドロキシケトン骨格を有する天然物である (±)-Gingerol, (±)-Yashabushiketol, (±)-Dihydroyashabushiketol の合成に応用した。

第5章では、リン官能化ニトリルオキシドの環状付加体からのフラン系化合物合成への応用について述べた。すなわち、リン官能化ニトリルオキシド体の環状付加反応で得られる 5-[1-(2-テトラヒドロピラニルオキシ)アルキル]-3-(ホスホリルメチル)-2-イソオキサゾリン体及び 5-(1-ヒドロキシアルキル)-3-(ホスホリルメチル)イソオキサゾール体から 2-(ホスホリルメチル)フラン体及び 5-(1-ホスホリルエチル)-3(2H)-フランオン体への誘導及びそのオレフィン化反応によりフラン系天然物に多く存在する 2-(1-アルケニル)フラン骨格及び 5-(1-アルケニル)-3(2H)-フランオン骨格の合成法を確立した。また、本法を利用してフラノセキテルペン型の天然物及び Geiparvarin の合成に成功した。

第6章は、第2章から第5章までの総括である。

論文調査の要旨

ニトリルオキシド 1,3-双極子とオレフィンまたはアセチレン類との反応は、 β -ヒドロキシケトン、 α 、 β -不飽和ケトン、 γ -アミノアルコールなどの合成等価体である 2-イソオキサゾリン体またはイソオキサゾール体を生成することが知られ、合成化学的観点から最も関心がもたれている 1,3-双極性環状付加反応の1つである。そして、新しい官能化ニトリルオキシドを開発し、その官能基を利用する合成化学的研究は、この分野において重要な研究課題である。

本研究は、この観点に立って新しい官能化ニトリルオキシドを開発し、その環状付加反応を1つの鍵反応として、新しく導入された官能基を利用しての合成化学的展開を行った結果をまとめたもので、主な成果を挙げれば以下の通りである。

1) 新しい官能化ニトリルオキシドとして、ニトリルオキシド基の α -位に炭素-炭素結合形成に利用できる官能基をもつ (ジエトキシホスホリル)アセトニトリルオキシド (リン官能化ニトリルオキシドと略) と (フェニルチオ)アセトニトリルオキシド (硫黄官能化ニトリルオキシドと略) の合成法を確立した。

2) リン官能化及び硫黄官能化ニトリルオキシドとモノ置換オレフィン類との反応はレギオ選択的に進行

し、3位にリンまたは硫黄官能基をもつ 2-イソオキサゾリン体を生成すること、そしてこれら 2-イソオキサゾリン体の脱プロトン化反応は3位側鎖上で選択的に起こることを明らかにした。この成果は、2-イソオキサゾリン体の3位側鎖上に選択的にカルボアニオンを生成させることを初めて可能にしたものとして特筆すべきである。

3) リン官能化及び硫黄官能化イソオキサゾリン体の水素化分解反応を詳細に研究し、前者からはリン官能基を保持した β -ヒドロキシケトン体、後者からは硫黄官能基の還元的脱離を伴った β -ヒドロキシケトン体がそれぞれ合成できることを見出し、種々の β -ヒドロキシケトン体の合成法を確立した。

4) リン官能化 2-イソオキサゾリン体及び β -ヒドロキシケトン体の Horner-Emmons 反応の最適条件を確立し、種々の対応するアルケニル体を合成すると共に、この反応を (±)-Gingerol, (±)-Yashabushiketol 及びそのジヒドロ体の合成へ展開した。

5) リン官能化ニトリルオキシドとアリルテトラヒドロピラニルエーテル類との環状付加反応によってリン官能化イソオキサゾリンアルコール体を合成し、任意の位置に置換基をもつ 2-(ホスホリルメチル)フラン体の合成法を見出した。さらに、オレフィン化反応を検討し、フラノセキテルペン型天然物の合成に成功した。

6) リン官能化ニトリルオキシドとアセチレンアルコール類との環状付加反応によって得られるリン官能化イソオキサゾールアルコールから 5-(1-ホスホリルメチル)-3(2H)-フランオン体への変換及びそのオレフィン化反応を検討し、天然に多く存在する 5-(1-アルケニル)-3(2H)-フランオン骨格の合成法を確立した。さらに、この方法を適用して従来法より遙かに簡便に天然物 Geipavarin を合成した。

以上要するに、本論文は新しいリン官能化ニトリルオキシド及び硫黄官能化ニトリルオキシドを開発し、オレフィン類、アセチレン類との環状付加反応を鍵反応として多官能化 β -ヒドロキシケトン、 α 、 β -不飽和ケトン、フラン、フランオン体などの新しい合成法を確立すると共に、数種類の天然物の合成に成功し、これらの骨格をもつ天然物合成への道を拓いている。これらの成果は有機合成化学及び複素環化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) 大垣英明(福岡県)
学位記番号 総理工博甲第43号
学位授与の日附 昭和63年3月26日
学位論文題目 高ガス増幅度領域における位置検
出型比例計数管の特性に関する研究

論文調査委員

(主査) 九州大学 教授 的場 優
(副査) 〃 〃 隈部 功
〃 〃 〃 神田 幸則
〃 〃 〃 青峰 隆文

論文内容の要旨

1928年ガイガーとミュラーにより発明されたガス計数管は、その後の開発研究により理工学、医学、農学等の基礎研究用はもとより医療機関、原子力産業、宇宙利用等における技術開発、管理用として広く応用されてきた。1960年代にはガス計数管を放射線通過位置の検出に用いる方法が考案された。この型の計数管は、まず原子核研究の分野で磁気分析器用焦点検出器として重要な役割を果たすようになり、更にイメージング装置用として様々な分野に波及し始めている。このガス計数管の動作モードには電離箱モード、比例モード、ガイガーモードの3種があることが知られており、目的に応じて使い分けられている。位置検出用としては主に比例モードが使用されている。1970年代後半、高ガス増幅度領域に自己消滅ストリーマモードと呼ばれる新しい動作モードが発見された。このモードはガス増幅率が極めて大きく、放電が局所的に起こるという位置検出に適した特性をもつ。しかし、このモードに関するこれまでの研究は放電電荷量測定に関するものが大半であり、位置検出特性について詳しく調べた例は少ない。また、比例計数管を焦点面検出器として用いる場合、高位置分解能を得るためにはガス増幅率を高くし、S/Nを良くする必要があるが、その動作領域は比例モードから自己消滅ストリーマモードへの遷移領域に達することになるため、この領域での位置検出特性の詳細な研究が望まれている。比例モードでの位置分解能は $100\mu\text{m}$ 以下と考えられるが、これまでの位置検出技術では、到達し得る位置分解能が半値幅で $300\mu\text{m}$ 前後であり、この領域での特性の測定には

不十分であった。

本研究は、位置検出比例計数管について、絶対分解能の良好な分割陰極技術を利用した位置読み出し法に関する理論的、実験的研究を行い、これを用いて高ガス増幅度領域での位置検出特性を調べ、その応用範囲を拡げ、信頼性を向上させることを目的とする。本論文は以下に述べる6章により構成される。

第1章では、序論としてガス計数管における自己消滅ストリーマモードに関するこれまでの研究の成果を整理するとともに、原子核研究における位置検出型比例計数管の役割について述べ、本研究の目的を述べた。第2章では、 $100\mu\text{m}$ 付近の位置分解能を実現する位置読み出し法として分割陰極を用いた電荷分割法を採用し、計数管から整形回路までをモデル化して取り扱い、位置検出特性に関する諸量を公式で与え、この方法による高精度の位置検出が可能であることを示した。また計数管内での電子雪崩の発生位置が、読み出し電極上の誘起電荷に影響を与えることを定量的に示した。

第3章では、本研究に用いた実験装置について述べた。まず、ガス計数管とガス供給系について述べ、次に信号読み出し系について述べた。特に、電荷分割型位置読み出し法に必要な高精度のランダムパルスの比出力演算を行うパルス波高比デジタル変換器の実用化について述べた。更に、線源として用いた軟X線源及びビームコリメート用スリットシステムについて述べた。

第4章では、分割陰極位置読み出し法を用いた小型の計数管による位置検出特性の測定結果を示した。この結果から、陽極-陰極間距離が 3mm の場合、読み出し電極の幅を 5mm 以下とすれば読み出しの両端部を除いて出力の直線性が保たれること、本研究で公式化した理論による予測値は実験データとよく一致すること、位置分解能に対して電極の幅が観測にかかるような影響を与えないこと等を示した。また、焦点面検出器として用いるためには、多重分割位置読み出し技術の開発が必要なことを提示した。

第5章では、高ガス増幅度領域での位置分解能の測定について述べ、考察を行った。この測定により比例モードでの位置分解能は半値幅 $150\mu\text{m}$ になったが、自己消滅ストリーマモードでは半値幅 $600\mu\text{m}$ であること、また第2消滅ガスとしてエタノールを添加した場合、自己消滅ストリーマモードでの位置分解能は半値幅 $300\mu\text{m}$ に向上すること等を示した。次に、複数

のストリーマが発生していると考えられる多重ストリーマ現象を利用した位置測定について述べた。この測定では半値幅 $110\ \mu\text{m}$ の位置分解能を実現したが、この現象の発生に関しては不安定な要素が多いこと、特に陰極材料の検討が必要なることを指摘した。次に、位置分解能に関わる様々な要因について考察し、比例モードでの位置分解能が入射 X 線の幅と初期電離電子の飛程によって決まることを示した。また、自己消滅ストリーマモードにおけるガス増幅過程について光子を媒介とするガス増幅を考慮した理論モデルにより考察した。このモデルによる計算結果と実験データとの比較から、電子雪崩の空間電荷効果を考慮することにより、自己消滅ストリーマモードにおけるガス増幅度の定量的説明が可能であることを示した。

次に、高ガス増幅度領域での位置検出特性を配慮した比例計数管と本研究で開発したデータ収集装置から構成される計測システムによる原子核反応の実験的研究について述べた。このシステムの開発による実験データの質の向上を、測定スペクトルの例により示した。

第 6 章では、本研究で得られた結果をまとめ、今後の課題を示した。

論文調査の要旨

1900年代初頭、ガイガー等により発明されたガス計数管は、その後の開発研究により理工学、医学、農学等の基礎研究用はもとより原子力産業、医療機関、宇宙利用等における技術開発、管理用として広く応用されてきた。1960年代にガス計数管を放射線通過位置の検出に用いる方法が考案され、まず原子核研究の分野で荷電粒子運動量測定用の磁気分析器の焦点面検出器として利用され、更にイメージング装置用として様々な分野に応用され始めている。ガス計数管の動作モードには電離箱モード、比例モード、ガイガーモードの 3 種があることが知られており、目的に応じて使い分けられ、位置検出用としては主に比例モードが利用されている。1970年代後半、高ガス増幅度領域に自己消滅ストリーマモードと呼ばれる新しい動作モードが発見された。このモードはガス増幅度が極めて大きく、放電が局所化されており、位置検出に適していると考えられている。しかし、このモードに関するこれまでの研究は放電電荷量測定に関するものが大半であり、位置検出特性について詳しく調べた例は少ない。

また比例計数管を位置検出器として用い高位置分解能を得るためには、ガス増幅率を高くし S/N 比を良くする必要があるが、その動作領域は比例モードから自己消滅ストリーマモードへの遷移領域に達することになるため、この領域での比例計数管の動作に関する詳細な研究が望まれている。

本論文は、位置検出型比例計数管について、分割陰極技術を利用した位置読み出し法に関する実験的、理論的研究を行い、これを用いて高ガス増幅度領域での位置検出特性を調べ、この技術の応用範囲を拡げ、信頼性を向上させることを目的として行われた研究をまとめたもので、本論文中に示された主な成果ならびに知見は次のとおりである。

(1) 0.1mm 程度の位置分解能を実現する位置読み出し法として分割陰極を用いた電荷分割法を採用した。そして、ガス計数管における電荷パルスの発生から整形回路によるその処理までモデル化して取り扱い、位置検出特性に関する諸量を公式で与え、この方法による高精度の位置検出が可能なることを示している。

(2) 分割陰極を用いた計数管では、計数管内での電子雪崩の成長方向が読み出し電極上の誘起電荷に影響を与えることを定量的に示している。

(3) 電荷分割型位置読み出し法に必要な高精度のランダムパルスの比演算を行うパルス波高比デジタル変換器の実用化を行い、これとマイクロコンピュータを用いた位置検出システムを開発している。

(4) 分割陰極位置読み出し法を用いた小型の計数管により、位置検出特性の測定を行っている。この結果から、陽極-陰極間距離が 3mm の場合、読み出し電極の幅を 5mm 以下とすれば読み出しの最両端部を除いて出力の直線性が保たれること、また本研究で公式化した理論による予測値が実験データとよく一致することを示している。更に、位置分解能に対して読み出し電極の幅が観測にかかるような影響を与えないことを確かめている。

(5) 高ガス増幅度領域での位置分解能の測定を行い、比例モードでは半値幅 0.15mm が得られるが、自己消滅ストリーマモードでは半値幅 0.6mm となること、また、第 2 消滅ガスとしてエタノールを添加した場合、自己消滅ストリーマモードでの位置分解能が、半値幅 0.3mm に向上することを示している。

(6) 位置分解能を決定する様々な要因について考察し、比例モードにおける位置情報のゆらぎが入射 X

線の幅と初期電離電子の飛程によってきまっていること、従って、自己消滅ストリーマモードにおけるストリーマ発生の空間的ゆらぎが標準偏差で 0.25 mm になることを明らかにしている。

(7) 自己消滅ストリーマモードにおけるガス増幅過程について光子を媒介とするガス増幅を考慮した理論モデルにより考察を行っている。このモデルによる計算結果と実験データとの比較から、電子なだれの空間電荷効果を考慮することにより自己消滅ストリーマモードにおけるガス増幅度の定量的説明が可能であることを示している。

これらに基づいて、荷電粒子検出用高分解能磁気スペクトログラフの焦点面検出器として、高ガス増幅度領域で使用する比例計数管を主装置とする実用システムを製作し様々な実験に使用して、その有用性を確かめている。

以上要するに本論文は、高ガス増幅度領域における位置検出型比例計数管の特性に関して系統的な測定を行うことにより比例、自己消滅ストリーマなどのモードが同時に発生する遷移領域での位置検出特性に関する多くの新知見を得るとともに、この結果に基づいて、実用システムを完成させており、これらの成果は放射線計測装置の設計に有用な指針を与えるもので、原子核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) 饒 燕 飛 (中国)
 学位記番号 総理工博甲第44号
 学位授与の日附 昭和63年3月26日
 学位論文題目 Analyses of Natural Convection in Horizontal Cylindrical Annuli (水平環状空間内自然対流に関する解析)

論文調査委員

(主査) 九州大学 教授 長谷川 修
 (副査) " " 藤井 哲
 " " " 小野 信 輔
 " " " 松尾 一 泰
 " " " 尾添 紘 之

論文内容の要旨

内側から過熱され、外側から冷却される水平円環状

多孔質層および流体層内の自然対流は、ソーラコレクター蓄熱層、高温ガス炉配管の断熱などに関連して研究されており、閉空間内自然対流の基本問題の一つとしても注目されている。この問題について、多くの解析的研究が報告されているが、それらのほとんどが二次元単セル流れに限られており、特に実験で観察された多セル流れの発生、三次元スパイラル流れの構造、実験と解析によるヌセルト数のずれなどはまだ解明されていない。本研究では、多孔質層内の自然対流について、二次元および三次元ガラキンスキームを開発して解析を行い、物理的な考察に基づく種々の初期外乱による分岐解の存在やその熱伝達への影響を明らかにした。特に三次元解析の場合、ベクトル積により残差方程式を求める従来のガラキンスキームを用いると本質的な間違いを招きかねないことがわかった。また環状流体層内の自然対流について ADI 法を用いて非定常解析を行い、層内頂部付近の二次流れの発生、それによる対流パターンの周期的変化およびその熱伝達への影響を明らかにした。本論文はこれらを取りまとめたもので、五章からなる。

第一章では研究の目的、背景、従来行われた研究の状況および本論文の構成について述べた。

第二章では水平環状多孔質層内の自然対流について二次元ガラキンスキームを開発し、初期値によって三種類の分岐解が得られ、その解は異なるフローパターンに対応していることを明らかにした。すなわちレイレー数の増加につれて二次および三次モードの分岐解が発生し、そのフローパターンは二セルおよび三セル流れに対応していることがわかった。またその分岐が発生する臨界レイレー数を数値的に求め、これを実験値と比較した結果より一致が得られた。更に従来説明できなかった高レイレー数領域での測定値と計算値とのヌセルト数のずれが二次流れの発生により説明できることがわかった。

第三章では第二章で用いた二次元問題を対象としたガラキンスキームを三次元の場合に拡張し、速度ベクトルポテンシャルを用い、スカラー積により残差方程式を求めるガラキンスキームを開発した。それと従来のベクトル積によるものと比較した結果、後者は一般的に三次元解析には不相当であることがわかった。種々の初Bサイト期外乱による二次元および三次元分岐解の存在や、ランダムな外乱によるそれらの解の安定性および卓越性を調べ、二次元単セルおよび三次元

スパイラル流れが卓越しやすことがわかった。更に三次元スパイラル流れの環状頂部での構造が傾斜矩形内で観察された二重ら旋渦と類似であり、それにより平均熱伝達係数、特に最大局所熱伝達係数が増加することを明らかにした。

第四章では、水平環状流体層内の自然対流に対してADI法による非定常数値解析を行った。狭い環状空間については、従来の実験で観察されていた二次流れに対応する数値解が得られたが、解の分岐は起らなかった。またレイレー数が高くなるにつれて環状頂部付近の二次流れが不安定になり、渦の大きさが周期的に振動し、それに伴って平均熱伝達係数も振動していることがわかった。広い環状空間の場合については、従来の研究よりも高いレイレー数まで解析することができたが、実験で観察されていた振動流は得られなかった。

第五章は本論文の総括である。

論文調査の要旨

水平環状多孔質層内の自然対流の研究は、高温ガス炉における高温断熱配管内のヘリウムの挙動を解明する上で重要であり、また水平環状流体層内の自然対流の研究は、その基礎研究としての必要性に加えて、太陽熱集熱器などのエネルギー機器への応用の面を持っている。

本論文は、水平環状多孔質層内の自然対流について二次元および三次元のガラキンスキームを開発して解析的研究を行い、また水平環状流体層についてADI法を用いた非定常解析により、層内頂部付近の二次流れの不安定が発生することを示し、その熱伝達への影響について検討を行ったものである。本研究で示された特色ある結果ならびに知見はつぎの通りである。

(1) 水平環状多孔質層内の自然対流について、ガラキン法による解析に必要な試行関数を固有値問題により求めている。またその第一次近似は解析的に求められ、低レイレー数の場合にはその解析解でも良好な精度でフローパターンおよびヌセルト数を求め得ることを示している。高レイレー数の場合の数値解の結果では二次元単セルの解は従来の差分解と一致しているが、その他に、初期外乱を与えることにより二次元二セル、二次元三セルおよび三次元スパイラル流れに対応する分岐解が存在することを見出している。分岐解の結果は局所および平均ヌセルト数が単セル流れのそ

れより増加することを示し、それにより、高レイレー数域でのヌセルト数の測定値が単セル流れの解とずれていたが、この分岐解の結果とは良く一致することを明らかにしている。

(2) ガラキンスキームを三次元の場合に拡張して、スカラー積により残差方程式を求める方法を開発し、これと従来のベクトル積による方法とを比較し、前者は一般的に正しいが、後者は特定の条件の下でしか使えないことを示し、環状空間および矩形領域についてその特定条件を求めている。その結果三次元ガラキン法により傾斜矩形多孔質層内の自然対流の解析を行った従来の結果について再検討する必要があることを指摘している。

(3) 高レイレー数の場合、環状頂部付近の逆温度勾配の不安定性により、三次元スパイラル流れが発生すること、またそのスパイラル流れの微細構造を調べ、その流線が傾斜矩形内自然対流で観察されていた共軸二重ら旋渦と類似のものであることを明らかにしている。

(4) 水平環状流体層内の自然対流に対してADI法による非定常二次元数値解析を行っている。狭い環状空間の場合に、レイレー数が高くなると単セル流れが多セル流れに遷移するが、解の分岐は起らず、多孔質層の場合と遷移のパターンが異なっていることを示している。また更に高いレイレー数域で、環状頂部で二次流れの周期的振動現象が起るが、その平均ヌセルト数への影響は小さいことを明らかにしている。

以上要するに、本論文は水平環状空間多孔質層内の自然対流について、従来の方法に比べてより一般性のあるガラキンスキームを開発し、これにより多セル流れに対応する分岐解が存在することを示し、高レイレー数域における測定と従来の解析の不一致の原因を明らかにし、また同じ形状の流体層についても、非定常解析により二次流れの不安定の存在を見出すなど、数々の新しい知見を得ており、エネルギー変換熱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) 幾原雄一(高知県)

学位記番号 総理工博甲第45号

学位授与の日附 昭和63年3月26日

学位論文題目 共有結合性セラミックスの強度と

粒界構造および接合に関する研究

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
〃	〃	〃	根	本實

論文内容の要旨

耐熱性の高い構造材料を開発することは材料工学の重要な課題の一つであるが、金属材料では限界があるため、セラミックス材料が期待されている。なかでも、共有結合性の高いSiCやSi₃N₄は高温強度が高く化学的安定性に優れているため、この要望を満たす材料として注目されている。この種の材料は一般に粉末冶金法によって作製されているが、難焼結性であるため、これを改善する目的でしばしば助剤が添加される。助剤は焼結体の高温強度低下の原因となることが多いが、原因とならない場合もある。また、反応焼結法では助剤無添加でもよく焼結緻密化する場合もある。優れた高温構造材料を開発するためには、このような助剤の強度に及ぼす効果や難焼結性の原因を明らかにする必要があるが、未だ十分な知見が得られていない。

本研究では、上述の原因が焼結体の粒界構造と密接に関係しているものと考え、助剤無添加の反応焼結Si₃N₄と常圧焼結SiC、および助剤添加SiCを取り上げ、粒界構造と高温強度の関係を調べるとともに、粒界での接合機構と焼結機構の解明を行った。また、得られた知見に基づいて、高温強度の高い接合体を得るための接合法の開発を行った。本論文はこれらを取りまとめたもので、以下の11章から構成される。

第1章では、粒界構造の解明の重要性と本研究の目的、従来の研究の状況および本論文の構成について述べた。

第2章では、用いた各種試料の作製法、強度試験法、透過電子顕微鏡(TEM)観察用薄膜試料の作製法、TEM観察法、接合法などの実験方法を一括して述べた。

第3章では、2種類の助剤添加および1種類の助剤無添加SiC常圧焼結材について、その高温強度と粒界構造との関係を明らかにした。AlN添加材は高温強度が低下するが、B+C添加材、助剤無添加材には強度低下がないこと、しかしいずれの粒界にも2~5nmの薄い非晶質状の層が存在することを明らかにし

た。強度低下のない材料の粒界層は粒界エネルギーを下げるための構造緩和層である可能性が高いことを考察し、拡張粒界と名付けた。この種の粒界構造は共有結合の強い材料の特徴であると推論した。

第4章ではα-SiC単結晶同士を接合して、いろいろな角度関係の<0001>ねじり粒界を有する双結晶を作製し、その粒界構造と強度を調べた。その結果、強度はねじり角にほとんど依存しないこと、その原因は拡張粒界の等方性にあることを明らかにした。

第5章では100%共有結合性のSi双結晶について行った研究について述べ、粒界強度が対応粒界説から期待されるようなねじり角依存性を示すこと、粒界はほとんど拡張していないことを明らかにした。SiCとの相違は、原子間結合力の相違と極性の有無によるものと推定した。

第6章では反応焼結Si₃N₄の粒界構造を示し、対応粒界は拡張幅が狭いこと、SiCと同様の拡張粒界の他に格子が湾曲してつながる粒界もあることを明らかにした。なお、この材料も高温強度の低下は見られなかった。

第7章では拡張粒界説をモデルで説明するとともに、その妥当性を電子線照射下における粒界層の構造変化の観察によって示した。また、難焼結性の原因を拡張粒界説に基づいて説明した。

第8章では、拡張粒界説を応用した接合法、すなわち、SiCの接合ではPCSを、反応焼結Si₃N₄の接合ではシラザンおよびアモルファスSi₃N₄を用いた接合の結果について述べた。その結果、接合条件の選択によって接合が可能になることを示した。

第9章では、高温で母材に固溶消失するAl箔とCu箔をインサート材として用いたSiCの接合について述べた。

第10章では、高温でセラミックス化するAl箔をインサート材として用いたSi₃N₄の接合について述べた。

第11章は本論文の総括である。

論文調査の要旨

高温構造材料として共有結合性の高いSiCやSi₃N₄が注目されているが、この種のセラミックス材料は一般に難焼結性で、通常の焼結法ではほとんど緻密化しない。そのため、焼結性を改善する目的でしばしば助剤が添加される。しかし、助剤を添加すると焼結材の高温強度が著しく低下することが多い。優れた高温構

造材料を開発するためには、このような助剤の強度に及ぼす効果や難焼結性の原因を明らかにする必要があるが、未だ十分な知見が得られていない。

本論文は、上述の原因が焼結材の結晶粒界の構造と密接な関係にあるとの予測に立ち、いろいろな方法で作製した SiC と Si₃N₄ の焼結材を中心にして共有結合性セラミックスの粒界構造と高温強度との関係を調べ、その知見をもとに粒界での接合機構と焼結機構を推論するとともに、それを応用して高温強度の高い接合体を得るための接合法の開発を行ったもので、以下の結果を得ている。

(1) AlN を添加した SiC は高温で強度が低下するが、B と C の同時添加材と助剤無添加材は高温で強度の低下がないこと、しかし、いずれの粒界にも 2~5 nm の薄い非晶質状の層が存在することを明らかにしている。AlN 添加材の粒界層は助剤を主成分とする相で、これが高温で粘性流動するために強度低下が生じるものと考えられるのに対し、強度低下のない材料の粒界層は粒界エネルギーを下げるために形成された構造緩和層である可能性が高いことを指摘して、拡張粒界と名付けている。

(2) 助剤無添加の反応焼結 Si₃N₄ にも高温で強度の低下がなく、SiC と類似の拡張粒界の他に、幅の狭い対応粒界や、格子湾曲粒界が存在することを明らかにし、SiC との相違の原因を製法の相違と原子間結合力の相違から考察している。また、同様に非晶質状の粒界層が見い出された AlN 系サイアロンについて、電子線照射による粒界構造の変化から、粒界層が不純物相ではなく、母相とほぼ同組成の拡張粒界である可能性が高いことを示している。

(3) 方位制御した SiC と Si それぞれの双結晶を接合法によって作製し、SiC の粒界強度は従来の理論的予測に反し方位にほとんど依存しないのに対して、Si の粒界強度は対応粒界説から期待されるような方位依存性を示すことを明らかにしている。また、SiC ではどの粒界も拡張しているのに対し、Si の粒界はほとんど拡張していないことを示し、粒界強度の方位依存性の有無と対応することを明らかにしている。さらに、これらの結果から、拡張粒界の幅は共有結合性ばかりでなく、原子間結合力の大小や界面の極性の有無とも関係しているものと推論している。

(4) 助剤無添加 SiC のポアにおける二面角を測定し、それがすべて臨界角 60° より大きいことから、拡

張粒界のエネルギーは十分低く緻密化に必要な駆動力が存在することを明らかにしている。したがって、難焼結性の原因は、分解昇華しない温度範囲で表面拡散が粒界拡散や粒内拡散より優先的に起るためであると推論している。また、高圧を加えて分解昇華を抑え、粒界拡散や粒内拡散が表面拡散より優先するような高温で焼結を行えば、助剤なしでも緻密化し得ると考えられることを示している。

(5) 拡張粒界の考えを接合に応用して、インサート材として非晶質セラミックスを用いた場合と、高温で母相に固溶するような金属箔を用いた場合について調べ、いずれも高温で強度低下のない接合体が得られることを明らかにしている。また、高温で母相または雰囲気ガスと反応してセラミックス化するような金属をインサート材とした場合についても調べ、異相セラミックスによる接合は熱応力の発生による強度低下があるため、拡張粒界による接合の方が優れていることを示している。

以上要するに、本論文は共有結合性セラミックスの各種の焼結材ならびに方位制御した双結晶についてその粒界構造を詳細に観察し、この種の材料に特有な緩和構造を見出すとともに、粒界構造と強度ならびに焼結性との関係を明らかにし、さらにその知見を接合に応用したものであって、材料科学および材料強度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) 張 華 民 (中国)
 学位記番号 総理工博甲第46号
 学位授与の日附 昭和63年3月26日
 学位論文題目 ペロプスカイト型複合酸化物の欠陥構造と酸化触媒機能に関する研究
 論文調査委員
 (主査) 九州大学 教授 山 添 昇
 (副査) " " 荒 井 弘 通
 " " 森 永 健 次
 " " 持 田 勲

論文内容の要旨

ペロプスカイト型複合酸化物 (ABO₃) は高い完全酸化活性を示し、燃焼触媒プロセス用の実用触媒とし

て期待されている。しかし高活性発現の理由やAサイト、Bサイトの部分置換による活性制御の機構などについての基礎的理解が欠けており、また実用面からは触媒の比表面積が小さすぎるという問題があった。本論文はこのような状況に鑑み、最も比活性の高いコバルト系およびマンガン系のペロブスカイト型複合酸化物を中心として、触媒酸素の性質を欠陥構造や置換効果との関連で検討することにより触媒作用機構を明確化するとともに、高比表面積触媒や高分散担持触媒の調製法を開発したものである。本論文は以下に述べる7章から構成されている。

第1章では、ペロブスカイト型複合酸化物（以下ペロブスカイトと略記する）について、その構造および触媒作用に関する既往の研究をまとめ、本研究の意義および目的を述べた。

第2章では、昇温脱離法（TPD）によりCo系およびFe系のペロブスカイトの酸素収脱着挙動を調べ、それとAサイト部分置換、欠陥構造および触媒作用の関連を検討した。これらのペロブスカイトは昇温過程で格子中から多量の酸素を容易に脱離し、その脱離酸素には、Aサイトの部分置換によって生ずる酸素欠陥構造に由来する α 酸素とBサイト遷移金属の低原子価への還元に対応する β 酸素の二種類があり、 α 酸素が触媒作用と密接に関連していることを明らかにした。また、これらの結果から、Co系およびFe系ペロブスカイト触媒では酸素欠陥構造が重要であり、Aサイトの部分置換による触媒特性の変更は、酸素欠陥の導入による α 酸素量の増加とその反応性の低下の兼ね合いによりもたらされることを明らかにした。

第3章では、Co系ペロブスカイト $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ へのBサイトの複合効果を調べ、Bサイト複合によっても酸素収脱着挙動や触媒活性が変化することを認めた。そのうちBサイトにCoとFeを複合した系について詳細に検討し、本来低活性なFeをCoと複合することにより触媒活性や酸素収脱着能が向上することを認め、AサイトのみならずBサイト部分置換によっても特性の向上が可能であることを示した。

第4章では、Mn系ペロブスカイト $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ について、TPDによる酸素収脱着挙動の解明と欠陥構造との関連、ならびに触媒特性について検討し、Co系やFe系ペロブスカイトとは大きく異なることを明らかにした。すなわち、この系の酸素収脱着挙動はSr組成の増加とともにカチオン欠陥型から定比組

成型へと変化するという欠陥構造モデルによりよく説明できるとともに、この系においては緩く結合した表面酸素が活性種であり、その量と反応性の改変がAサイト置換効果であることを推測した。さらに $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ 系のBサイトのMnの一部をCoで置換することにより、従来にない高活性触媒となることを見出した。

第5章では、高比表面積のペロブスカイトの調製法としてクエン酸錯体前駆体法をとりあげ、検討した。クエン酸錯体前駆体の熱分解過程を詳細に追及し、この方法によれば、550~650℃でペロブスカイトの結晶化が起こること、この結晶化温度は従来より多用される酢酸塩分解法での単相生成温度（850℃）よりも200~300℃低く、その結果として3~7倍の比表面積や完全酸化活性の増大が可能であることを明らかにした。また、このようなクエン酸錯体前駆体の特徴は金属イオンがクエン酸と錯体を形成することにより、均一に分散することに由来すると推測した。

第6章では、ペロブスカイトの実用性を高める観点から、耐熱性高表面積担体である $\text{La}\cdot\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上へのMn系ペロブスカイトの高分散担持法について検討した。ペロブスカイトだけの担持では酢酸塩やクエン酸錯体から出発する水溶液法よりもエチレングリコール化合物を用いる非水溶媒法が活性成分の高分散担持法として優れているが酸化マンガンを前担持した後クエン酸錯体法によりペロブスカイトを担持すれば、活性がさらに著しく高い担持触媒が得られることを見出した。これら担持ペロブスカイト触媒の活性と耐熱性は、担持白金触媒より優れており、貴金属代替触媒として強く期待できることを示した。

第7章では、以上の結果を総括し、結論とした。

論文調査の要旨

ペロブスカイト型酸化物（ ABO_3 ）のうち、BサイトにCoやMnを含む酸化物は、炭化水素類の完全酸化に対してPt系などの担持金属触媒に匹敵するかそれ以上の触媒活性を示し、自動車排ガス処理などのための燃焼触媒として期待されているが、まだ解明、解決すべき問題点が少なくない。本研究は、AサイトあるいはBサイトに種々の元素を含む酸化物を合成し、酸素昇温脱離法によって欠陥構造と酸化触媒機能との関連を明らかにするとともに、実用的な見地から高比表面積酸化物や担持触媒の調製法を確立したものであ

る。本研究で得られた主な成果は以下の通りである。

(1) BサイトにCoやFeを含む酸化物 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MO}_3$ ($M=\text{Co}, \text{Fe}$)では、Aサイト部分置換によって酸素欠陥が生成し、それが酸素吸着点として作用すること、部分置換量を変化すれば吸着酸素量は増大するものの反応性が低下し、その兼ね合いで触媒としての最適置換量が定まることを明らかにしている

(2) $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ のCoを種々の元素で部分置換してその効果を調べ、このようなBサイトの部分置換によっても酸素吸脱着挙動や触媒活性が変化すること、Feによる部分置換によりCoやFeを単独で含有する系よりも高い触媒活性が発現することを見い出している。

(3) BサイトにMnを含む酸化物 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ では、 $x=0$ ではカチオン欠陥型であるが、 x の増大とともにカチオン欠陥が減少し、 $x \geq 0.4$ では定比組成型酸化物へ移行すること、この系での触媒反応では緩く結合した表面酸素が活性種であり、活性種の改質がAサイト部分置換効果であると推測されることを示している。さらにこの系でもBサイトMnの一部をたとえばCoで置換すれば酸素欠陥型となり、より高い触媒活性が発現することを見い出している。

(4) ペロブスカイト型酸化物の調製法としてクエン酸錯体前駆体を用いる方法を検討し、硝酸塩や酢酸塩を用いる従来法に比べ表面積が格段に大きな酸化物が得られることを見出すとともに、それが前駆体中では各成分金属原子がペロブスカイト組成で高分散しているため、低い焼成温度で酸化物の結晶化が達成されることに由来することを明らかにしている。

(5) $\text{La}-\beta-\text{Al}_2\text{O}_3$ 担体へのペロブスカイト型酸化物の高分散担持法を種々検討し、ペロブスカイト型酸化物だけの担持ではエチレングリコール化合物法が最も優れていること、しかし酸化マンガンを前担持した後、クエン酸錯体前駆体法によりペロブスカイト型酸化物を担持すれば、さらに高活性な実用担持触媒が得られることを見出すとともに、得られた触媒が耐熱性にも優れた貴金属代替触媒として有用であることを確認している。

以上要するに本論文は、ペロブスカイト型酸化物の酸化触媒機能をその欠陥構造や酸素吸脱着挙動にもとづいて基礎的に解明し、高活性触媒の設計指針を明らかにするとともに、比活性および耐熱性の優れた実用触媒の調製法を見出すことに成功したもので、触媒

化学および無機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) 中島邦彦(福岡県)
 学位記番号 総理工博甲第47号
 学位授与の日附 昭和63年3月26日
 学位論文題目 酸化物系ガラスの状態図に関する基礎的研究

論文調査委員

(主査) 九州大学 教授 森永健次
 (副査) " " 吉永日出男
 " " 沖憲典
 " " 大城桂作

論文内容の要旨

科学技術の進歩は新しい種類のガラス、アモルファスの作成を可能にし、この進歩は同時に新しい機能をもつガラス、アモルファスの開発も要求している。新しい機能を持つ酸化物ガラスはニューガラスと呼ばれ、材料分野では重要な位置を占めつつある。ニューガラスの開発動向としては、(1)新しい製造法、(2)新しい組成、(3)熱処理の利用、の三つに分類される。この中で(1)(2)については多くの研究が報告されているものの、(3)についての系統的、基礎的研究例は少ない。

そこで本研究では、酸化物系ガラスの熱処理の利用の基礎的研究として、融体からの冷却条件や過冷却液体状態での等温保持条件の違いにより生じる諸現象(ガラス化、準安定相の晶出、分相、結晶化)を理解するため、TTT(時間-温度-変態)図およびCCT(連続冷却変態)図を作成した。また、これらの現象を速度論的立場から検討した。

第1章では、ニューガラスに関する開発動向および従来の研究を紹介し、本研究の目的を明らかにした。

第2章および第3章では、ガラス形成系の高温度状態図作成のために、DTA機能を付加したホットサーモカップル装置の試作、開発研究を行い、二成分 TeO_2 系のTTT図およびCCT図を実測した。さらに、冷却速度による析出相(ガラス、準安定結晶、安定結晶)の相違を整理するため、冷却速度と組成の状態図を用いることを提案した。また、理論式から計算されるTTT曲線と実測のTTT曲線とでは高温度領域で

大きな差が認められ、現時点での理論から求めた TTT 曲線は、理想化された理論が先行しており、実測値を蓄積し、それらを基に理論の改良を行う必要があることを示した。

第4章では、酸化物系融体のガラス形成能について、BaO-SiO₂, Fe₂O₃, TiO₂, TeO₂ 系を取り上げて、ガラス化のための臨界冷却速度と液相線粘度との関係から検討した。ガラス化のための臨界冷却速度の対数 logQc と液相線粘度の対数 log η_L の間には直線関係が得られることを示した。また、理論式から求める logQc と log η_L の直線の傾き α は系によらず -1 であり、理論式導出の際の粘度に関する項が理想化されているため、理論的に説明できない系が存在することを明らかにするとともに、粘性値を補正することによりこれらの系の logQc と log η_L が一本の直線で整理できることを見いだした。

結晶とガラスの中間状態には、ガラス相と結晶相の混在状態と微結晶の集合状態の二つの状態が存在すると推定した。ガラスを“ガラス転移点 T_g が存在し、かつ結晶化熱量が一定となった状態”と定義し、結晶化熱量を用いて 0~1 で規格化した非晶質度を提案した。さらに、非晶質材料の物性値の冷却速度による変化を結晶化熱量を用いた非晶質度により整理できる可能性を示した。

第5章では、従来研究されていない液相線温度以下、結晶化温度以上に準安定不混和領域が存在する二成分 GeO₂ 系での核生成-成長型分相機構について検討した。分相粒子の成長の初期段階では、核生成-成長により粒子の平均半径 \bar{r} は時間 t の $\frac{1}{2}$ 乗に比例して成長した。後期段階においては、分相粒子の占める体積分率が小さい領域 ($V_i < 20\%$) では、従来報告されているように \bar{r} は t の $\frac{1}{2}$ 乗に比例したオストワルド成長を示し、体積分率が大きい領域 ($V_i \geq 20\%$) では、分相粒子は連結-合体という過程により成長するため、 \bar{r} は体積分率に依存した大きな成長速度を示すことを明らかにした。また、この後期段階における分相粒子の成長速度の体積分率依存性は、二成分液体系での粒子の成長理論により説明できることを示した。

第6章では、高温に二液相領域(液-液不混和)が存在する二成分 B₂O₃ 系での二液相分離過程について検討した。均一な融体を二液相領域に急冷した直後の微細な粒子が分散した白濁状態から完全な二液相状態への相分離過程は、分散粒子の連結-合体による粒子

の成長過程と、二液相界面形成後の分散粒子の移動過程とによって進行することを示した。また、各組成での任意の時間における相分離状態を相分離係数 Ω を定義することにより整理し、この相分離係数 Ω が分散粒子の体積分率および融体の密度、表面張力、粘度に支配されることを見いだした。

第7章では、本研究で得られた結果を総括した。

論文調査の要旨

新しい機能を持つニューガラスは、光ファイバー、屈折率分布レンズなど先端技術分野に使用され、材料として重要な位置を占めつつある。ニューガラスの開発は、(1)製造法、(2)組成、(3)熱処理法の三分野に分類される。この中で(1)(2)については多くの研究が報告されているが、(3)についての系統的、基礎的研究は少ない。

本論文は、酸化物系ガラスの熱処理効果に関する基礎的研究として、融体からの冷却条件や過冷却液体状態での等温保持条件により生じる諸現象(ガラス化、準安定相の晶出、分相、結晶化)を理解するため、TTT(時間-温度-相変態)および CCT(連続冷却相変態)図を作成し、各現象を速度論の立場から検討するとともに、ガラス形成系で生じる不混和現象を系統的に解明したもので、その主な成果は以下のとおりである。

1. ガラス形成系の高温状態図作成用に、DTA 機能を付加したホットサーモカップル装置を試作、開発して、TeO₂ を主成分とする二成分系について、融体からの熱処理による相変態に関する TTT および CCT 図を作成し、ガラス、準安定結晶および安定結晶の生成過程を明らかにしている。また、従来の核生成に関する理論式では実測した TTT 曲線を説明できないことを示し、その原因が高温域での結晶化機構の取り扱いにあることを指摘している。

2. 酸化物系融体のガラス形成能を支配する主要因は液相線粘度であることを示し、ガラス化のための臨界冷却速度は液相線粘度のべき乗に比例することを明らかにしている。

3. 結晶とガラスの中間状態には、ガラス相と結晶相が混在した状態と微結晶が集合した状態の二つが存在することを示し、ガラスを“ガラス転移点が存在し、かつ結晶化熱量が一定となった状態”と定義し、結晶とガラスの中間状態を結晶化熱量を用いた非晶質度で

規定できることを明らかにしている。さらに、非晶質材料の物性値の冷却速度による変化を、非質度により整理できる可能性を示している。

4. 従来研究されていない準安定不混和領域での液滴の核生成—成長型の分相機構を、実験、理論の両面から検討している。分相粒子の成長の初期段階では、粒子の平均半径 \bar{r} は時間 t の $1/2$ 乗に比例して成長することを見だしている。一方、後期段階においては、分相粒子の占める体積分率 V_f が 20% 以下の領域では、従来報告されているように \bar{r} は t の $1/3$ 乗に比例して増大することを確認したが、 $V_f \geq 20\%$ になると分相粒子の成長に集合—合体の効果が入るためにその成長速度が V_f に依存して増大することを明らかにしている。また、この後期段階における成長速度の V_f 依存性は、二成分液体系での液体粒子の成長理論により説明できることを示している。

5. 均質な融体を安定不混和領域に急冷すると、微細な液体粒子が分散した白濁状態から、完全に二液相に分離した状態へ変化し、この相分離過程が分散粒子の合体による粒子の成長過程と、二液相界面形成後の分散粒子の移動過程とによって進行することを明らかにしている。また、相分離状態の定量的評価を可能とする相分離係数 Ω を定義し、 Ω が分散粒子の体積分率および融体の密度、表面張力、粘度に支配されることを見だしている。

以上、本論文は、ガラス形成系融体の冷却速度や過冷却液体状態での等温保持時間などの熱処理条件に依存する諸現象を、時間軸を含む状態図に表示することを提案し、ガラス形成系で生じる不混和現象を、実験、理論の両面から系統的に解明したもので、材料科学および非晶質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) 村上慎一(福岡県)
 学位記番号 総理工博甲第48号
 学位授与の日附 昭和63年3月26日
 学位論文題目 10b, 10c-ジヒドロピレン類およびその関連化合物のホトクロミズムに関する研究
 論文調査委員
 (主査) 九州大学 教授 斎藤省吾

(副査) 〃 〃 尾山外茂男
 〃 〃 〃 田代昌士
 〃 〃 〃 荒井弘通

論文内容の要旨

有機化合物のホトクロミズムは超高密度の光記憶材料への応用が期待されている。このような応用を実現するためには、光感度の向上、熱による異性化の抑制、繰り返し耐久性の向上、ならびに固体中の反応挙動の解明という課題を克服する必要がある。本研究では、ホトクロミック化合物の分子構造が光感度(光反応量子収率)や熱反応速度に与える影響を明らかにすること、および高分子固体中における光反応・熱反応挙動の解明を目的に研究を行った。ホトクロミズムに対する分子構造の効果については、置換基の効果を 10b, 10c-ジヒドロピレンを用いて研究し、分子の骨格構造の効果 [2.n] メタシクロファン-1-エンを用いて明らかにした。一方、固体中における反応挙動については、まず固体中における光反応量子収率の評価法を確立した後、非晶質高分子媒体中における 10b, 10c-ジヒドロピレンの反応挙動を明らかにした。

第1章では、ホトクロミズムについての研究の動向を紹介し、ホトクロミズムを実際に利用する際の問題点を指摘して、本研究の目的を明らかにした。

第2章では、固体中における光反応量子収率を評価するための理論式を提案し、フルギド誘導体を分散させたポリメタクリル酸メチル (PMMA) フィルムを用いて理論式の正当性を実験的に証明し、この新しい量子収率の評価法を確立した。この理論式は、固体中の反応だけでなく溶液中における反応にも適用することができ、さらに補正を加えることによって、光反応と熱による逆反応が共存する場合にも適用可能になることを示した。また、PMMA 中におけるフルギド誘導体の T℃ の光消色反応量子収率 ϕ は次式で表すことができた。

$$\phi = 4.8 \times 10^{-4} T + 0.039$$

第3章では、10b, 10c-ジヒドロピレンのホトクロミズムに対する置換基の効果を調べた。10b, 10c 位の置換基効果については、メチル基をエチル基などのより大きな置換基に変えることによって、吸収スペクトルが長波長シフトし、光消色反応量子収率が減少し、熱着色反応速度が増加することを明らかにした。また、

共役環の部分の置換基効果については、4位にアセチル基などの電子吸引基を導入することによって吸収スペクトルが長波長シフトし、光消色反応量子収率が増加し、熱着色反応速度は変化しないことがわかった。さらに、合成を容易にするために導入した α -ブチル基は、吸収スペクトルを長波長シフトさせ、光消色反応量子収率および熱着色反応速度を減少させるものの、酸素による劣化を引き起すということをも明らかにした。

第4章では、高分子固体中における10b, 10c-ジヒドロピレンの熱着色反応および光消色反応の挙動を研究した。熱着色反応は溶液中では一次反応であったが、PMMA中では一次反応では進行しないことを明らかにした。しかし、この一次反応からのずれは他のホトクロミック化合物に比べると小さいものであった。さらに、3種類のジヒドロピレンのPMMA中の熱着色反応挙動を比較することにより、反応に伴う分子の外形変化が大きな化合物ほど、一次反応からのずれが大きいことを明らかにした。一方、光消色反応の場合も、PMMA中ではわずかではあるが一次反応からのずれが観測された。

第5章では、[2.n]メタシクロファン-1-エンのホトクロミズムに対する分子の骨格構造の効果、ここではメチレン鎖の長さの効果を調べた。まず、このメチレンの数が3個および4個の化合物のホトクロミズムを初めて確認した。次いで、メチレン鎖が長いほど無色種の吸収ピークは短波長側へ、着色種の吸収ピークは長波長側へシフトすることを明らかにした。さらに、このメチレンの数が1個増えることによって、熱消色反応速度が約3桁も大きくなることを明らかにし、分子骨格中に生じる歪の効果が著しいことを示した。

第6章では、第2章から第5章までの研究成果をまとめ、さらに、今後の展望と課題について述べた。

論文調査の要旨

有機化合物のホトクロミズムは、一分子を単位とする二つの状態間の可逆的变化に基づくものであり超高密度の光情報記憶媒体への応用が期待されている。このような応用を実現するためには、光反応収率の向上、熱異性化反応の制御、繰り返し耐久性の向上など、多くの解決すべき課題が残されている。

本論文は、繰り返し耐久性にすぐれたホトクロミズムを示す化合物としてジヒドロピレン類を選び、その

分子構造と光反応量子収率および熱異性化反応速度の関係性を明らかにし、光情報記憶に用いる有機分子の設計に関する基本指針を示している。ついで、固体媒体中における光反応の量子収率決定法を確立した後、ジヒドロピレン類の非晶性高分子媒体中の反応挙動を明らかにして光記憶材料設計の指針を示している。

本研究で得られた主な成果は次の通りである。

1. 固体中の光反応の量子収率を評価するため、反応光の固体試料透過成分の時間依存性を測定する新しい方法を提案した。透過光強度に関する理論式を導出し、モデル化合物を分散させたポリメタクリル酸メチルフィルムを用いて理論式の正当性を実験的に証明し、光反応量子収率に関する新しい測定法を確立した。この方法は、溶液中の光反応に適用できる上、光反応と熱による逆反応が共存する系に対しても補正項の付加により適用可能であることを示した。

2. 20数種の10b, 10c-ジヒドロピレン類のホトクロミズムを測定し、分子構造変化の影響を明らかにした。すなわち、反応部位である10b, 10c位の置換基の変化、 π 共役系に関連する4位への電子吸引基の導入、合成経路の簡易化に関連する α -ブチル基の導入、という分子構造変化の効果を、吸収スペクトル、光反応量子収率および熱異性化反応速度を尺度として明らかにした。光情報記憶媒体の観点からは、10b, 10c位にメチル基を、4位にはアセチル基を含み、 α -ブチル基の導入されていないジヒドロピレンがすぐれた特性をもつことを示した。

3. ジヒドロピレン類の分子骨格構造の変化を拡張し、[2.n]メタシクロファン-1-エンのホトクロミズムに対するメチレン鎖長の効果を明らかにした。まず、メチレン基の数が4の化合物でホトクロミズムの存在を初めて確認し、さらにメチレン鎖長の効果を吸収スペクトルおよび熱異性化反応速度を尺度として明らかにした。メチレン基数が1個増えるとともに熱異性化反応速度は約3桁も大きくなるという特異性を発見し、分子骨格中の歪の影響が非常に大きいことを示した。

4. 10b, 10c-ジヒドロピレン類の非晶性高分子固体中の光反応および熱異性化反応挙動を明らかにした。特に、この熱反応の動力学について詳細に研究し、固体中の熱反応はみかけ上一次反応では進行しないことを明らかにした。この一次反応からの外れを反応速度定数に分布が存在するというモデルを用いて数値的に表現し、それは反応に伴う分子外形変化と密接に関係

することを示した。

以上、本論文は 10b, 10c-ジヒドロピレン類およびその関連化合物のホトクロミズムを系統的に明らかにし、この機能を制御するための分子設計および材料設計に関する基本指針を確立したもので、材料科学および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) 池山信秀(長崎県)
 学位記番号 総理工博甲第49号
 学位授与の日附 昭和63年3月26日
 学位論文題目 CO-H₂反応における担持貴金属触媒の金属-担体間相互作用

論文調査委員

(主査) 九州大学 教授 持田 勲
 (副査) " " 小川 禎一郎
 " " " 西村 幸雄
 " " " 荒井 弘通

論文内容の要旨

一酸化炭素の水素化反応に対する活性・選択性の優れた触媒の開発と反応機構に立脚する活性と選択性支配因子の解明とが進められている。そのなかで、貴金属と担体との組合せおよび調製法が活性、選択性に大きな影響を与えることが注目され、優れた触媒の開発の指針のひとつになっている。相互作用が触媒機能発現に最適となる調製法を探索し、優れた触媒の開発を試みた。さらに、本研究で見出した触媒の上での一酸化炭素およびアセトンの水素化反応の反応機構を速度論、吸着能および吸着種の同定・反応性の定量的観点から解明し、触媒機能の発現機構について考察した。本論文は以下の8章で構成されている。

第1章では、一酸化炭素の水素化に関する研究文献を調査し、金属-担体間相互作用が触媒の活性・選択性・吸着能に対して大きな効果を持つことに注目し、本研究を立案した経過および本研究の目的と意義を述べた。

第2章では、チタニア担持 Rh 触媒の活性に及ぼす還元温度および時間の影響を詳細に調べ、400℃、2時間の特定の還元条件で最大活性がえられることを見出した。さらに、本反応を速度論により解析するとともに、一酸化炭素および水素の吸着を調べて、反応

機構を議論し、担持ロジウムは適度に還元されたチタニア表面と最も適切に相互作用し、最大活性を示す活性点を発現すると推論した。

第3章では、室温および反応条件下での吸着 CO および H₂ の挙動を in situ の赤外吸収スペクトル分析を適用して調べた。触媒上には室温および反応条件下で可逆吸着 CO 種および不可逆吸着 CO 種が存在し、そのうち不可逆吸着 CO 種は気相の水素と素早く反応して、メタンを与え、その反応性は触媒活性に比べて著しく高いことを見出した。このことから、一酸化炭素の水素化反応における反応中間体が不可逆吸着 CO 種であることを提案した。さらに、400℃で2時間還元した触媒は一酸化炭素の水素吸着に対する阻害が最も小さいことから、最大の触媒活性を示すことを明らかにした。

第4章では還元処理後の排気温度が TiO₂ に担持した Rh 触媒の活性に著しい影響を及ぼすことを見出し、排気温度500℃で最大活性が得られることを明らかにした。同排気条件でメタン生成が顕著に減少し、C₂~C₄ の低級炭化水素の生成が顕著に増加する興味ある事実も見出した。RhCl₃ を前駆体とする触媒では高温排気により CO の H₂ 吸着阻害が低下し、この結果、活性が著しく向上する。この活性向上は ESR により検出された担体上の Ti³⁺ の増加と対応しており、排気が担体の活性促進効果を向上すると推論した。

第5章では微量のカリウムの Rh/TiO₂ 触媒に対する添加効果について検討した。カリウムを添加した触媒では無添加触媒に比べて、触媒活性は著しく低下し、不可逆吸着 CO 種のメタンへの水素化は遅くなり、そのほとんどが表面炭素に転換することを見出した。カリウム添加は同時に表面炭素を生成する Boudouard 反応も著しく促進する。しかし、表面炭素生成およびそのメタンへの転換速度のいずれも触媒活性よりも相当に低いことから、炭素は反応中間体ではありえないことも明らかにした。このような結果から、カリウム添加が触媒活性の著しい低下をもたらすのは水素の吸着を阻害する表面炭素の生成を促進し、かつロジウム水素能を低下せしめるためと結論した。

第6章では、チタニア、アルミナおよびシリカの3種の酸化物担体と Rh 触媒の相互作用の触媒活性におよぼす影響について検討した。担体により顕著に変化する触媒活性序列はそれぞれの触媒上の不可逆吸着 CO 種の H₂ に対する反応性の序列と一致した。アル

ミナ触媒上の不可逆吸着 CO 種の反応性は触媒活性とほぼ一致し、チタニア担持触媒の場合と同様、同吸着種が中間体であるが、その活性化程度が著しく低いことが触媒活性を規定していることを明らかにした。シリカ担持触媒では、中間体は不可逆吸着 CO 種ではなく、活性化程度の低い可逆吸着 CO 種であることが低活性の主な要因であると考察した。

第7章では TiO₂ に担持した Rh, Pd および Ru の3種の貴金属触媒の一酸化炭素の水素化反応における活性差異の要因について検討した。触媒活性序列 Rh > Ru > Pd は不可逆吸着 CO 種のメタンへの転換速度の序列と一致した。Rh, Pd 両触媒では不可逆吸着 CO の大部分が表面炭素に転換されることを見出し、活性低下の一因となると結論した。同時に、水素が Ru, Pd 触媒の表面での炭素生成を促進することを実験的に明らかにした。

第8章では本研究の成果を総括した。

論文調査の要旨

一酸化炭素を水素化して炭化水素を製造する反応はポスト石油の炭化水素資源を確保するプロセスのひとつとして広く研究されている。このプロセスの確立の鍵は優れた活性・選択性を有する触媒開発にあり、金属と酸化物担体とを複合させた触媒が研究されている。しかし、この複合化によって生じる金属-担体間の相互作用が触媒機能に与える影響は充分には解明されていないので、一層優れた触媒の開発のために触媒機能発現の機構を解明することは重要な研究課題となっている。

本論文はこのような背景の下に、一酸化炭素の水素化反応における貴金属触媒の活性・選択性に対する酸化物担体の効果を触媒調製法の検討、反応速度論解析、吸着種の同定とその反応性の解析を通して研究した結果をまとめたもので、主な成果を挙げれば以下の通りである。

1. チタニアに塩化ロジウムを担持した触媒を 400℃、2時間という特定の条件で水素還元したとき、高い活性が発現することを認めた。引き続き、500℃で真空排気することにより、活性は数倍向上し、これまでの報告例と比較して極めて高い活性を示すことを見出した。塩化ロジウムの代わりに硝酸ロジウムを用いた場合には高い活性が発現しないことから、塩化物イオンの効果を明らかにした。

2. 1.で見い出した高活性触媒上での反応機構を詳細な反応速度論、および IR を駆使した吸着 CO 種の同定とその反応性の解析によって考察し、不可逆吸着 CO 種が反応中間体となっていることを確認した。また、触媒活性がこの CO 種の反応性と水素吸着能とによって決定されていることを明らかにした。

3. 高活性触媒の表面を ESCA, IR, ESR を用いて解析し、ロジウムの分散、還元状態、およびチタニア上に生成した Ti (III) イオン量が活性に強く影響することを確認した。

4. 微量のカリウム塩の添加が触媒活性を著しく低下させるのはカリウム塩の添加によって、不可逆吸着 CO 種が水素と反応して炭素質に転換されるためであることを明らかにした。

5. アルミナ、シリカの担体としての作用をチタニアと比較し、チタニアが担持されたロジウムと相互作用して、ロジウム上に吸着した CO 種の反応性を著しく向上させるとともに水素吸着に対する阻害を減少させることを明らかにし、担体の科学的機能の重要性を示唆した。

6. チタニア上に担持されたパラジウムおよびルテニウムが触媒としてロジウムに劣るのは不可逆吸着 CO 種が主として炭素質に転換されるためであることを立証した。

以上、要するに本論文はチタニアに担持した塩化ロジウムを特定の水素還元および真空排気条件で処理することにより一酸化炭素の水素還元反応に対して極めて高い活性が発現することを見出し、この高活性発現が金属-チタニア間の相互作用に強く依存することを明らかにして、触媒調製法に指針を与えるとともに反応機構を解明した。これらの成果は触媒化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) 山口 澄夫(愛媛県)

学位記番号 総理工博甲第50号

学位授与の日附 昭和63年3月26日

学位論文題目 ヘリウム活性種とIVb族水素化物との反応による二原子水素化物イオンの研究

論文調査委員

(主査) 九州大学 教授 西村 幸雄

(副査)	〃	〃	小川 禎一郎
	〃	〃	荒井 弘通
	〃	〃	持田 勲

論文内容の要旨

分子スペクトルは、回転に関する情報を含めた分子定数を与え、反応生成物の同定や分子構造の決定を行うことができる。反応生成物のスペクトルを解析することにより、反応の分岐比、反応速度定数や生成物の内部エネルギー分布が求められ、反応の動力学について議論することができる。IVb 族水素化物イオンの研究は、天文学や化学工業などの分野において重要である。分子イオンの生成法の一手段である放電フロー法の主な利点は装置が簡単で取り扱い易く、生成物からの発光強度が大きいことである。また、この方法は光励起や電子衝撃のような垂直遷移では生成困難な電子励起状態を生成しうることも見いだされており、分光学的研究の面から興味もたれている。しかし、圧力が比較的高いために、生成物の内部エネルギー分布は、希ガスや試料との衝突緩和の影響を考慮しなければならない。従って、発光励起種の寿命が長い場合、希ガスイオンや希ガス準安定原子の反応の研究は衝突緩和の影響の小さい低圧反応装置により行う必要がある。

本研究では、ヘリウム活性種とIVb 族水素化物との反応による二原子水素化物イオンの発光の同定・帰属とその内部エネルギー分布について研究を行った。本論文は以下の7章から構成されている。

第1章では、本研究の概要および目的について述べ、本論文の構成を説明した。

第2章では、実験に用いた放電フロー装置や低圧装置や検出系を説明した。さらに発光スペクトル解析に必要な基本的事項や解析法について記述した。

第3章では、He 活性種と GeH₄ の反応による GeH⁺ ($a^3\Pi_0^+, 1-X^1\Sigma^+$) 発光の高分解能スペクトルを観測し、各状態に対する精度の良い分子定数 (振動: ω_e , $\omega_e x_e$, 回転: B, D_e) を決定した。また、GeD⁺ 発光を測定し、同位体効果を用いて、GeH⁺, GeD⁺ の $a^3\Pi_0^+, 1$ 状態に対する振動定数を見積ることに成功した。得られた分子定数を用い、Morse ポテンシャル曲線に基づいた Franck-Condon 因子と r-centroid を計算し、電子遷移モーメントの r-centroid 依存性を求めた。

第4章では、He 活性種と SnH₄ (SnD₄) の反応によるスペクトルを観測し、新しい発光を検出した。GeH⁺

(GeD⁺) との類似性により、新しい発光を SnH⁺ (SnD⁺) ($a^3\Pi_0^+, 1-X^1\Sigma^+$) 遷移に帰属した。振動・回転解析により、SnH⁺, SnD⁺ 各状態の分子定数を決定した。 $a^3\Pi_0^+$ と $a^3\Pi_1$ 状態の回転定数は、Hund's case (a) ($B(a^3\Pi_0^+) < B(a^3\Pi_1)$) に従わず、大小関係が逆転している。また、 $a^3\Pi_0^+ - a^3\Pi_1$ 分裂幅は、経験側から求めた値の約半分であった。SnH⁺ (SnD⁺) の $a^3\Pi_0^+ - a^3\Pi_1$ 分裂幅や $a^3\Pi_1$ 状態の回転定数の異常性は、 $a^3\Pi_1$ と $^1\Pi$ 状態の相互作用に起因すると考えた。

第5章では、He⁺ と C₂H₂ の反応により CH⁺ ($A^1\Pi - X^1\Sigma^+$) 発光を低圧条件で検出し、スペクトルシミュレーションより CH⁺ (A) の初期振動・回転分布を決定した。CH⁺ (A: $v' = 0-3$) の振動分布は Boltzmann 温度 2,300K で表される。また、CH⁺ (A) は高回転励起されており、回転分布を表す Boltzmann 温度は $v' = 0$ の 3,000K から $v' = 3$ の 2,000K まで、振動準位と共に減少している。得られた振動・回転分布から反応の余剰エネルギー (1.13 eV) の回転および振動への分配率は、それぞれ21%, 9%と見積られた。観測した振動・回転分布が三体解離モデルの統計分布と良く一致することから、He⁺ と C₂H₂ との反応では、錯合体 (HeC₂H₂⁺)^{*} を形成し、CH⁺ (A) + CH (X) + He に解離する過程で余剰エネルギーが統計的に分配されると推定される。

第6章では、He⁺ と SiH₄ の反応により SiH⁺ ($A^1\Pi - X^1\Sigma^+$) 発光が観測された。SiH⁺ (A-X) 発光に対する電子遷移モーメントの r-centroid 依存性をも求め、さらに SiH⁺ (A) の初期振動・回転分布を決定した。SiH⁺ (A) $v' = 0-3$ の振動分布は、Boltzmann 温度 820K で表され、各振動準位に対する回転温度は、600K ($v' = 0$) から 300K ($v' = 3$) へ減少している。これらの値を基に反応の余剰エネルギー (2.9 eV) の内部エネルギーの分配率は約3%と見積られ、大部分が解離生成物の並進エネルギーに移行していることが解った。また、SiH⁺ (A) の生成速度を $1.7 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ S}^{-1}$ と決定した。この値は、全 SiH⁺ イオン生成の約25%に相当し大部分は、 $a^3\Pi$ または $X^1\Sigma^+$ 状態にあることが示された。

第7章では、本研究で得られた成果についてまとめた。

論文調査の要旨

ヘリウム活性種 (ヘリウムイオンおよびヘリウム準

安定原子)は分子をイオン化させ、しばしば生成物として電子励起種を与える。この電子励起種からの発光スペクトルは、電子励起種の分光定数やエネルギー状態分布について有用な知見を与え、分子分光学的にも反応のダイナミックスを解明する上からも重要な研究課題となっている。IVb 族水素化物とヘリウム活性種との反応は、一部の分子について反応速度定数および分岐比の決定がなされている。しかし、反応生成物の初期振動・回転分布や反応エネルギー分配を決定し、反応機構を議論した研究はほとんど行われていない。また、 CH^+ および SiH^+ を除いては IVb 族水素化物イオンの電子励起状態についての詳細は明らかではない。

本論文は、ヘリウム活性種と IVb 族水素化物との反応による二原子水素化物イオン生成について発光スペクトル法を用いて研究したもので、主な成果は次の通りである。

1. ヘリウム活性種とゲルマンおよびスタンタンとの反応によって観測される 500~750nm 領域のバンドを、それぞれ、 GeH^+ および SnH^+ の $a^3\Pi - X^1\Sigma^+$ 遷移に帰属し、同位体効果を用いて振動・回転定数を精度よく決定している。また、 $\text{SnH}^+(a^3\Pi)$ にみられる分光定数の異常性が電子状態間相互作用によるものであることを示している。

2. 発光スペクトルの帰属に基づいて、 GeH^+ および SnH^+ の低エネルギー位置にある電子励起状態の結合性について論じ、IVb 族二原子水素化物イオンの電子遷移の特徴を明らかにしている。

3. ヘリウムイオンとの解離性電荷移動反応による (1) アセチレンからの $\text{CH}^+(A)$ の生成、(2) シランからの $\text{SiH}^+(A)$ の生成について、初期振動・回転分布を決定することに初めて成功している。振動・回転分布を統計モデルと比較することにより、(1) の反応が長寿命錯合体機構により進行すると結論している。一方、(2) の反応の余剰エネルギーは大部分が生成系の並進エネルギーに分配され、反応が SiH_4^+ の電子励起状態を経由して起ると推定している。

4. $\text{CH}^+(A)$ および $\text{SiH}^+(A)$ 生成の分岐比を決定し、ヘリウムイオンによるアセチレンとシランの解離性電荷移動反応に、それぞれ、基底状態または準安定状態にある CH^+ 、 SiH^+ を生成するチャンネルが存在することを示唆している。

5. $\text{CH}^+(A)$ と $\text{SiH}^+(A)$ の振動・回転分布をヘリ

ウム放電フロー中の結果と比較し、高い圧力 (0.5~10数 Torr) では、振動・回転分布に衝突緩和の影響が現れることを実証している。

以上要するに、本論文は $\text{GeH}^+(a, X)$ および $\text{SnH}^+(a, X)$ の精密な分子定数を決定し、IVb 族二原子水素化物イオンの電子遷移の特徴を明らかにするとともに、ヘリウムイオンと IVb 族水素化物の反応における $\text{CH}^+(A)$ および $\text{SiH}^+(A)$ の生成機構を解明し、解離性電荷移動反応について有用な知見を得たものである。これらの成果は、化学反応論、分子分光学、プラズマ化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) 芝 剛 史 (福岡県)

学位記番号 総理工博甲第51号

学位授与の日附 昭和63年3月26日

学位論文題目 慣性核融合炉用アドバンスト燃料ペレットの燃焼過程に関する研究

論文調査委員

(主査) 九州大学 教授 神田 幸 則

(副査) " " 的 場 優

" " " 河 合 良 信

" " " 工 藤 和 彦

論文内容の要旨

DD, D^3He といったアドバンスト燃料の核融合点火条件を緩和するために、DT/DD 及び DT/ D^3He 慣性核融合ペレットが提唱されている。これはペレットの中心部に少量の DT 燃料を点火材として配置し、DD, D^3He 主燃料の点火を図る概念である。主燃料中で起こる DD 反応の分岐のひとつ、 $\text{D} + \text{D} \rightarrow \text{p} + \text{T}$ によって点火材へのトリチウム供給を図るので、リチウムによるトリチウム増殖は不要となる。このようなアドバンスト燃料ペレットの適用で、多量のトリチウムの取り扱い、また、中性子による材料損傷や誘導放射能等、DT 核融合炉で懸念されている炉工学上の困難が緩和される。

この種の燃料の核融合燃焼特性は現在のところ不明な点が多い。その理由として、今迄に行われたアドバンスト燃料の燃焼シミュレーション研究では、核融合反応で生成された高速中性子及び荷電粒子の輸送・減速過程の考慮が不十分であったことが挙げられる。こ

これらの物理過程を詳細に考慮したシミュレーションにより、燃焼特性を明らかにすることが望まれている。

本研究は以上の認識から、DT/DD 及び DT/D³He 燃料を用いた炉用ペレット設計の基礎データとなるスケーリング則の確立を目的として、核融合生成中性子及び荷電粒子の輸送・減速過程をペレットの燃焼シミュレーションに組み入れ、それらの燃焼特性を調べたものである。

第1章は序論であり、目的と意義を明らかにした。

第2章では、慣性核融合の基本的概念について述べた。本研究において重要なペレット利得、燃料利得などのパラメータを定義した。次に、純粋 DD 燃料にたいして ρR (プラズマの密度と半径の積) 条件や点火エネルギー等を簡単な計算によって見積もった。純粋 DD 燃料の点火は困難であり、これを緩和するために、DT/DD ペレットの導入が有効であることを示した。また燃料ペレットの圧縮状態について議論し、以後の燃料シミュレーションで用いるペレット・モデルを定めた。

第3章では、DT/DD 及び DT/D³He ペレットの燃焼シミュレーションの結果について述べた。

DT/DD ペレットの燃焼過程においては、中性子によるプラズマ加熱が燃焼特性に大きく影響を及ぼすことを明らかにした。DT 点火材の ρR_{DT} が 2.5 g/cm² 以上で DD 主燃料が自己点火し、 ρR_{DT} が 2.5~10 g/cm² の領域で中性子加熱の影響が顕著なことが明らかとなった。DT 点火材の ρR_{DT} と DD 燃料の ρR_{DD} の2つのパラメータの組み合わせで、燃焼率やトリチウム増殖比などの燃焼特性量を決定できることが判った。よって、 $\rho R_{DT}-\rho R_{DD}$ 平面上に燃料の燃焼率とトリチウム増殖比をプロットして、これらの燃焼特性量に対するスケーリング則を求め、これから、DT/DD を用いた実用炉用ペレットの圧縮条件として、密度は液体密度の2,500倍、 ρR_{DT} は 5 g/cm²、全 ρR は 13 g/cm² を得た。この圧縮状態は、DD 燃料の燃焼率20%、トリチウム増殖比1、核融合出力約3,000 MJ を同時に達成する。また、実効 ρR_{DT} を導入して、本研究で用いたペレット・モデルと異なる密度分布を持つ圧縮状態に対しても、スケーリング則による燃焼特性の予測を可能とした。

DT/D³He ペレットの場合、D³He が自己点火するのは ρR_{DT} が 3 g/cm² を超えてからであることを示した。このペレットに対しても、 $\rho R_{DT}-\rho R_{D^3He}$ 平面上

で燃焼率とトリチウム増殖比のスケーリング則を求めた。燃料の燃焼率20%、トリチウム増殖比1を満たすペレットの圧縮状態は、 ρR_{DT} が約 4 g/cm²、全 ρR が約 13 g/cm² であることが判った。DT/D³He ペレットでは、DT 点火材を小さくすることで、ペレットからの中性子放出数を DT/DD に比べ3桁程度低減できる。また、放出エネルギーのうち、プラズマの持つ割合は DT/D³He で約70%、DT/DD で約60%であり、直接発電システムの適用が有効であることを明らかにした。

第4章では、核融合生成荷電粒子によるプラズマ加熱過程に対する考慮の詳細化を進めた。このために、ボルツマン・フォッカー・プランク方程式の解法の定式化及び1次元球対称座標系における計算コードの開発を行った。D³He 反応で生じる 14MeV 陽子の輸送・減速過程では、従来考慮されてきたクーロン散乱のほか、核弾性散乱の効果が重要である。本研究では、ボルツマン衝突項を有限要素法の枠組内で記述する手法を開発し、核弾性散乱などの離散的減速過程の考慮を可能とした。開発したコードを用いて、14MeV 陽子の重水素プラズマ中での輸送計算を行い、プラズマ温度が約 100keV 以上であれば、核弾性散乱の効果が無視できないことを示した。また、プラズマに付与されるエネルギーのうち、イオンへ付与される割合が核弾性散乱の効果により増加することを明らかにした。

第5章では本研究で得られた結論をまとめた。

論文調査の要旨

エネルギー資源の観点から、核融合炉に対する期待は大きく、その実現に向けて多くの開発研究が進められて居る。その中で、磁気閉込め方式による DT 核融合炉が最も早期に実現しうる目標と考えられているが、DD や D³He といったアドバンス燃料の使用こそが核融合炉開発本来の目的にかなうものである。しかし、アドバンス燃料は核融合点火条件が DT 燃料に比べて厳しいという欠点がある。その解決策として、慣性核融合方式並びに中心部に少量の DT 燃料を点火材として配置する DT/DD 及び DT/D³He ペレットの採用が提案されている。しかし、これらペレットの核融合燃焼特性に対する研究は十分に為されていない。特に、現在までのアドバンス燃料の燃焼過程シミュレーションでは、この過程に重要な物理現象の

考慮が不充分であることが挙げられる。DD 等アドバンスト高密度燃料の燃焼では、核融合反応で生成された高速中性子及び荷電粒子の輸送・減速過程が重要であり、これらの過程を詳細に考慮したシミュレーションによって燃焼特性を明らかにすることが望まれている。

本論文は以上の認識から、核融合生成中性子及び荷電粒子の輸送・減速過程をペレットの燃焼シミュレーションに組み入れ、慣性核融合炉用 DT/DD 及び DT/D³He ペレット設計の基礎データとなるスケーリング則の確立を目的とし、燃料の燃焼率、トリチウム自己増殖比及びペレットの圧縮状態の関係を調べている。このために、既存のシミュレーションコードを新たに中性子輸送計算及び荷電粒子輸送計算が可能となるよう改良している。また、新たな手法として注目されている有限要素法に基づく荷電粒子輸送計算法の定式化と計算コードの開発を行っている。本論文で示された主な成果は以下の通りである。

1. DT/DD ペレットの燃焼過程においては、DT 点火材の ρ_{RDr} (プラズマ密度とその半径の積) が 2.5 g/cm^2 程度以上で DD 主燃料が自己点火すること、並びに ρ_{RDr} が $2.5 \sim 10 \text{ g/cm}^2$ で中性子によるプラズマ加熱が燃焼特性に大きく影響を及ぼすことを明らかにしている。

2. DT 点火材の ρ_{RDr} と DD 燃料の ρ_{RDb} をそれぞれ両軸とする平面上に燃料の燃焼率とトリチウム増殖比をパラメータとした図を描き、これが燃焼特性量に対するスケーリング則を与えることを明らかにしている。DT/D³He 燃料についても同様の結果を得ている。

3. DT/DD のスケーリング則から、DT/DD 燃料を用いた実用炉用ペレットの圧縮条件として、密度は液体密度の2,500倍、 ρ_{RDr} は 5 g/cm^2 、全 ρR は 13 g/cm^2 を得ている。この圧縮状態は、DD 燃料の燃焼率20%、トリチウム増殖比1、核融合出力エネルギー約 3,000 MJ を同時に達成することを示している。

4. DT/D³He 燃料の場合、D³He が自己点火するのは ρ_{RDr} が 3 g/cm^2 を超えてからであることを示している。また、スケーリング則より、燃料の燃焼率20%、トリチウム増殖比1を満たすペレットの圧縮状態は、 ρ_{RDr} が約 4 g/cm^2 、全 ρR が約 13 g/cm^2 であることを明らかにしている。DT/D³He 燃料では、DT 点火材を小さくすることで、ペレットからの中性

子放出数を DT/DD ペレットに比べ3桁程度低減できることを示し、中性子による誘導放射能の点から有利であることを明らかにしている。

5. 実効 ρ_{RDr} を導入して、本論文で用いたペレット・モデルと異なる密度分布を持つ圧縮状態に対しても、スケーリング則から燃焼特性の予測を可能としている。

6. 放出エネルギーのうち、プラズマの持つ割合は DT/D³He で約70%、DT/DD で約60%であり、直接発電システムへの適用が有効であることを明らかにしている。

7. ボルツマン・フォッカー・プランク方程式の有限要素法に基づく解法の定式化及び計算コードの開発により、D³He 反応で生成される 14MeV 陽子の重水素プラズマ中での輸送計算を行い、プラズマ温度が約 100keV 以上で、核弾性散乱の効果が重要となることを示している。本論文では、ボルツマン衝突項を有限要素法の枠組内で記述する新しい手法を開発して、核弾性散乱などの離散的減速過程の考慮を可能としている。

以上、本論文は、DT/DD 及び DT/D³He ペレットを燃料に使用した慣性核融合を対象として、反応生成中性子並びに荷電粒子の輸送・減速過程を詳細に考慮した燃焼シミュレーションを行い、それらの燃焼特性を明らかにし、スケーリング則を確立するとともに、ペレット設計の指針を示したもので、核融合工学上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) 三木康臣(愛媛県)
学位記番号 総理工博甲第52号
学位授与の日附 昭和63年3月26日
学位論文題目 水平環状流体層の自然対流に関する研究

論文調査委員

(主査)	九州大学	教授	長谷川	修
(副査)	〃	〃	藤井	哲
〃	〃	〃	小野	信輔
〃	〃	〃	松尾	一泰
〃	〃	〃	尾添	紘之

論文内容の要旨

内側から加熱され、外側から冷却された水平環状空間に生じる自然対流の問題は、高温断熱層、地下埋設高電圧絶縁ケーブルの冷却などへの応用が考えられ、閉空間内自然対流の基本問題の一つとして研究されている。環状空間内の自然対流は、その幾何学的形状が簡単であるにもかかわらず、流れの様子が主にレーレー数と半径比によって複雑に変化するため、古くから研究されてきた。しかしながら、従来その取扱いは二次元的であるか、三次元的であっても低いレーレー数域に限られている。実験的によく知られているように、環状空間内の自然対流はレーレー数が高くなると安定な流れは存在しなくなり、内外半径比に依存してそれぞれ、振動する三日月型の流れ、三次元スパイラル流れ、多セル流れに変化する。これらの流れは、局所熱伝達に大きな影響をもたらすと考えられる。

また、高レーレー数領域の自然対流を取扱う場合、数値解法にも注意が必要である。すなわち、現象が定常状態にならないので非定常三次元解析として取扱うことが必要になり、非定常二次元および定常三次元解析に比較して計算時間が桁はずれに大きくなるからである。本研究では、水平環状空間内自然対流について、混合蛙跳び法あるいは交互方向陰解法 (ADI 法) を用いた非定常三次元解析を行い、振動する三日月型の流れ、三次元スパイラル流れを得ている。また、解析結果を検証するために熱線風速計および熱電対を用いた速度および温度に関する測定、空気およびグリセリンを作動流体とした流れの可視化を行った。

第 I 章では、本研究の目的、背景ならびにこの問題に関連した従来の研究について述べる。

第 II 章では、水平環状空間内自然対流について差分法による非定常三次元解析を行った。解析を行うにあたって陽的な蛙跳び法を用いて時間積分し、圧力のポアソン方程式の解法には高速フーリエ変換を用いた。これにより、内外半径比が 0.5 で管軸方向に周期的長さを与えた場合について、レーレー数が 6×10^5 までの数値解析を行い、振動する三日月型の流れを求めることができた。また、対流振動が生じると平均ヌセルト数も振動することがわかった。あわせて、速度分布および温度分布の平均量だけでなく、乱れ強さなどの統計量についても計算した。この数値解析結果の検証のために、環状頂部の温度の測定実験を行い、求めた

温度変数とそのパワースペクトルは解析結果と良く一致した。数値解析で与えた管軸方向の周期的長さについても、実験との比較を行うことによりその影響を議論した。

第 III 章では、第 II 章の解析の検証のために、水平環状空間内自然対流について速度の測定を行った。熱線風速計で自然対流の速度を測定する場合、微風速で速度場とともに温度場が変動するので、市販の温度補償システムをそのまま使用することはできない。そこで、熱線風速計についてフォトセンサとカウンター回路を用いた独自の較正を行い、しかも速度について熱電対の出力に応じた補正を行うことにより速度と温度を分離する方法を開発した。これより、内外半径比が 0.5 で、レーレー数が 6×10^5 までの領域で速度を測定し、速度分布および温度分布の平均量だけでなく乱れ強さなどの統計量についても情報を得、これを数値解析と比較した結果、定性的に良い一致を得た。しかしながら、極低速での温度変動の影響は避けられなかったと思われる。

第 IV 章では、水平環状空間内自然対流について差分法による非定常三次元解析を行った。ところで、環状空間内の自然対流は内外半径比によって複雑に変化するが、解析的研究は内外半径比が 0.5 以下の場合に限られていた。その主な理由は、狭い環状空間では流れが三次元となるため、少なくとも定常三次元解析を行わねばならないからと思われる。内外半径比が 0.641 と 0.7 の場合について、レーレー数がそれぞれ 8,000 と 8,100 までの領域で非定常三次元解析を行った。第 II 章とは異なり、過度、ベクトルポテンシャルと温度を基礎変数とした基礎方程式を差分近似し、ADI 法により数値的に解いた。従来、実験的に報告されていた三次元スパイラル流れを解析的に求め、その微細構造を明らかにした。また、三次元スパイラル流れが生じることにより、局所ヌセルト数分布が環状頂部でかなり増加することを示した。解析結果の検証を行うために、内外半径比が 0.641 と 0.7 の場合について作動流体として空気とグリセリンを用いた可視化実験を行った。空気の場合はステアリン酸亜鉛、グリセリンの場合はアルミ粉をトレーサーとして、対流粒子の軌跡の写真を得た。従来、実験的に報告されていた三次元スパイラル流れを確認し、これを解析結果と比較して良い一致を得た。さらに高レーレー数領域ではスパイラルの部分不安定になり、管軸方向に振動することを得た。

これに対応する数値解析については、今後の検討課題である。

第V章では、本論文の総括を行う。

論文調査の要旨

水平環状流体層内の自然対流は、閉空間内自然対流の基本問題の一つである上に、高温断熱層や太陽熱集熱器などのエネルギー機器への応用面を持つため、古くから研究されてきた。従来、この体系も含めて閉空間内の自然対流の解析的研究は、二次元的であるか、三次元的であっても低いレーレー数域に限られていた。実験的には環状流体層内の自然対流では、主にレーレー数と半径比によって流れの様子が複雑に変化することが知られているが、流動および熱伝達のより詳細な情報を得るためには、非定常三次元解析の必要性が痛感されていた。

本論文は、水平環状流体層内の自然対流について、混合蛙跳び法および交互方向陰解法（ADI法）を用いた非定常三次元解析を行った結果およびこの解析結果を検証するために熱線風速計と熱電対により速度と温度を良い精度で測定し、さらに空気とグリセリンを作用流体として流れを可視化して実験した結果をまとめたものである。本研究で示された特色ある結果ならびに知見は次の通りである。

(1) 非定常三次元数値解析を行うに当たって、時間積分には陽的な蛙跳び法を用い、圧力のポアソン方程式の解法には高速フーリエ変換を用いている。これにより、内外半径比が0.5でレーレー数が 6×10^5 までの数値解析を行って、これまで実験的に報告されていた環状頂部において振動する流れが発生することを初めて求め、振動流が発生すると平均ヌセルト数も変動することを示している。また平均速度分布および温度分布だけでなく、解析結果から乱れ強さなどの統計量についても計算している。

(2) 同じ半径比で実験を行い、環状頂部の温度を詳細に測定し、温度変動とそのパワースペクトルは、解析結果とよく一致することを示している。

(3) 水平環状流体層内の自然対流の速度の測定を行うに際して、熱線風速計についてフォトセンサーとカウンター回路を用いた独自の較正を行い、しかも速度について熱電対の出力に応じた補正を行うことにより、速度と温度を分離して検出する方法を開発している。これにより、内外半径比が0.5で、レーレー数が

6×10^5 までの領域で速度場を測定し、平均速度分布、平均温度分布および乱れ強さなどの統計量を求めることに成功している。またこの結果を解析結果と比較し、定性的に良い一致を得ている。

(4) 内外半径比の影響を調べるために、内外半径比が0.641と0.7の場合について、レーレー数が8,100までの領域でADI法を用いた非定常三次元解析を行っている。従来、実験的に報告されていた三次元スパイラル流れを解析的に求め得ることを示し、またその流れの微細構造を明らかにし、熱伝達では環状頂部で局所ヌセルト数が増加することを示している。

(5) 三次元スパイラル流れを実験的に調べるために、解析と同じ内外半径比の場合について、作用流体として空気とグリセリンを用いた可視化実験を行っている。空気の場合はステアリン酸亜鉛、グリセリンの場合はアルミ粉をトレーサーとして、粒子の軌跡写真を得、解析結果と比較して良い一致を得ている。さらにレーレー数が大きくなると三次元スパイラル流れが不安定になることを実験的に確認している。

以上要するに本論文は、水平環状流体層の自然対流について、レーレー数や半径比などの因子を広い範囲に変えて三次元非定常解析を行い、また実験によってその結果を検証したもので、多くの新しい知見を得ており、エネルギー変換熱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) 前田 幸治 (福岡県)
 学位記番号 総理工博甲第53号
 学位授与の日附 昭和63年4月28日
 学位論文題目 高分子溶液における密度相関の分子量および濃度依存性に関する研究

論文調査委員

(主査) 九州大学 教授 尾山 外茂男
 (副査) " " 高見沢 徹一郎
 " " 斎藤 省吾
 " " 梶山 千里

論文内容の要旨

高分子希薄溶液の物性については、理論的にも実験的にも多くの研究がなされ、物性を支配するもっとも基

本的なパラメータは高分子鎖の拡がりであることが確かめられている。一方、有限濃度溶液の物性を支配する基本的パラメータが何であるかに関しては、スケーリング理論が提案されるまで未解決であった。スケーリング理論によれば、高分子鎖が互いに孤立している希薄領域とセグメントどうしが密に接触している濃厚領域の間には、高分子鎖間の接触は無視できないがセグメント濃度は十分希薄であるとみなすことのできる準希薄領域が存在する。準希薄領域と濃厚領域では鎖内のセグメント密度の相関は他の分子鎖の侵入により遮蔽されるため、物性を支配する基本的なパラメータは分子鎖の拡がりではなく、セグメント密度の相関の長さを表わす相関距離になることが予測されている。

このスケーリング理論に基づいてさまざまな実験が行われ、希薄、準希薄領域について理論の予測と一致する結果が得られているが、残されている問題も多い。その一つは濃厚領域の実験的な確認である。また、多分散系に対するスケーリング理論の適用についてもわかっていない。

本論文は、良溶媒系であるポリスチレンのベンゼン溶液を試料として光およびX線散乱法により実験的にこれらの未解決の問題について検討した結果をまとめたもので1編6章よりなる。

第1章は序論であり、これまでの研究成果をまとめた問題点を指摘した。

第2章では、この研究の理論的背景となるスケーリング理論について温度-濃度ダイアグラムを中心に解説した。また散乱実験より相関距離を求める方法についてまとめた。

第3章では、2,800から77.5万までの比較的低い分子量について広い濃度範囲にわたって光散乱および小角X線散乱法を用いて相関距離および浸透圧の測定を行い、その結果について考案した。

希薄、準希薄領域では相関距離をその希薄極限の値である慣性半径で、また濃度をクロスオーバー濃度で還元すると分子量によらず1本のユニバーサルカーブで整理できることが高分子量試料について確かめられていたが、このことが2,800という低分子量試料についても成り立つことを明らかにした。これらの還元量の分子量依存性も分子量が1万以上ではほぼスケーリング理論の予測と一致したが、分子量が2,800では良い一致を示さないことを見いだした。この原因として、セグメント数が少なくなることにより排除体積効果の

寄与が変化したと考えた。

濃度がさらに濃くなると、相関距離の濃度に対する傾きは-2に漸近しスケーリング理論の予測している濃厚領域の出現を確認できた。さらに濃度が 0.4gcm^{-3} 以上では、相関距離が濃度によらず一定になることを見いだした。これは、スケーリング理論では予測されていない領域で、この理論がセグメントの大きさを考慮しないのに対し、高分子のセグメントの大きさが無視できなくなる濃度に達したことを指摘した。また、浸透圧の濃度依存性より、準希薄領域は相関距離の場合より狭いことが分かった。

第4章では、多分散系におけるスケーリング理論の適用について検討した。分子量分布の狭い高分子試料の混合によって調製した多分散高分子溶液について、希薄から準希薄領域の相関距離、浸透圧の濃度変化を光散乱法を用いて測定した。その結果、多分散溶液の相関距離がその成分分子の慣性半径および浸透圧の濃度依存性から評価できることを示した。多分散系溶液の相関距離および浸透圧の濃度変化は、実験的にクロスオーバー濃度を決めることにより、分布によらずユニバーサルリティが成立し、得られたユニバーサルカーブはこれまで知られている単分散溶液のそれと一致することを見いだした。また、クロスオーバー濃度は高分子の拡がりが増え始める濃度に対応していると考えて、多分散系溶液とその成分分子のクロスオーバー濃度の関係式を導いた。

第5章では、広角X線散乱法によりアモルファスハローの濃度、分子量依存性を測定し、比較的近距离における原子間の相関について検討を行った。まず、動径分布関数の比較により溶液中の高分子鎖の1nm以下での充填状態は、溶媒と溶質の単純な平均より溶媒の充填状態に近く、溶液中の高分子鎖のフェニル基は溶媒と同様な充填をしていることを見いだした。

散乱曲線をピーク分離し分子量および濃度依存性について検討した。 $2\theta \sim 10^\circ$ 付近のピークはモノマーや2量体のモデル物質では存在せず、2量体では微かなショルダーとして観測され、重合度とともに大きくなることを見いだした。このピークは濃度によっても大きく変化し、濃度が小さくなるに従って強度は弱くなり、散乱角は小さくなることを見いだした。 $2\theta \sim 10^\circ$ 付近のピークに対応する距離は高分子液体では0.89nmであるが、約25%の溶液では1.6nmに拡がることを明らかにした。これより、このピークは局所

的ではあるが主鎖間の構造を反映していると考えられる。また、低角度領域で求められた相関距離に対応する距離は、濃度が増加するに従って減少し、濃度 0.5gcm^{-3} 以上ではほぼ一定になり小角 X 線散乱の結果と良く対応した。

これらの広角 X 線散乱実験より、高分子鎖間に溶媒が侵入し主鎖間の相関が失われていく様子が、定性的に明らかになった。

第6章では、これらの結果をまとめて総括した。

以上の実験および考察により高分子溶液の希薄から濃厚領域に至るまでのセグメント密度相関の分子量および濃度依存性に関する知見が得られた。

論文調査の要旨

高分子溶液やバルク無定形高分子は、排除体積効果をもつ単位（以下、セグメントと呼ぶ）の自由に屈曲できる連鎖（以下、単に連鎖と略記）の集合体としてモデル化される。構造は個々の連鎖の形態分布と全セグメントの空間分布によって特徴付けられるが、物性は無限希薄溶液では前者の分布のみに支配され、濃度が高くなるに従い後者の分布が関係するようになり、やがて後者の分布が支配的となる。従って、高分子材料の物性研究では、セグメントの空間分布の解明が基礎的課題である。この分布は散乱現象によってセグメント密度の空間相関（以下、密度相関と略記）として観測される。

本論文は、広い分子量および濃度範囲にわたり、また分子量分布を持つ系について、高分子溶液の密度相関を光および X 線の散乱を用いて測定し、解析した結果をまとめたもので、主な成果は以下の通りである。

(1) 3 桁に及ぶ広い分子量範囲の種々の単分散ポリスチレンを試料として、そのベンゼン溶液について約 50% までの濃度範囲にわたって、相関距離および浸透圧の濃度微分を光散乱および X 線散乱によって測定している。この測定結果から、分子量 2,800 の低分子量までユニバーサリティが成立することを確認したのみでなく、スケーリング理論で予測されながらこれまで実験的に確認されていなかった、相関距離が濃度の逆数に比例するいわゆる濃厚領域の存在を確認した。さらにスケーリング理論では予測されなかった、相関距離が濃度に依存しなくなる新しい濃厚領域を発見している。これらの成果は単に理論の実験的確認にとどまらず、今まで知られていなかった物性領域を初めて

見出したもので高分子溶液物性学上重要な知見を得たものと評価される。

(2) 高分子溶液におけるスケーリング関係の展開およびその実験的検証は従来、単分散試料についてのみなされてきた。このため実際使用する多分散試料についてもスケーリング関係が成立するか、またもし成立する場合クロスオーバー濃度 C^* のモデルはどのように考えるべきか、多分散試料の C^* と成分単分散試料の C^* の間にはどのような関係があるか等は全く未解決であった。本論文はこれらの点に着目し、二様分布を持つ試料について測定を行い、多分散試料においても単分散試料と同じユニバーサリティが成立すること、多分散試料の C^* の逆数は各成分の C^* の逆数の重量平均に等しいという綺麗な合成則を見出し、 C^* のモデルは等価球の緊密充填状態と考えることが妥当であることを示している。この成果は従来、理想系に限られていたスケーリング理論の適用を実在系に広げたもので応用上特筆すべきものである。

(3) 非晶ポリスチレンの X 線広角散乱には散乱ベクトルの大きさが 7nm^{-1} 付近に特徴的なピークが存在する。この存在は古くから知られていたが、その帰属は不明であった。本論文ではこのピークに注目し、ポリスチレン、そのオリゴマーおよび 2 量体と単量体のモデル化合物を試料として、各バルク試料およびポリスチレン溶液の X 線広角散乱を測定している。その結果、このピークの発現にはある程度のスチレン連鎖が必要であること、溶液ではピークの位置および形状に顕著な濃度依存性があることを見出し、また散乱ベクトルの大きさが零の近傍から求まる特性長は、X 線小角散乱で求めた相関距離とよく対応することを見出している。これらの結果から、著者はこのピークは従来云われている結晶形態をとった連鎖の接触によるものではなく、連鎖間と連鎖内の相互作用の総合されたものであろうと推論している。この成果はモデル化合物および溶液論的手法を用いてバルク非晶状態の微視的構造を解析し得ることを示したものである。

以上要するに、本論文は光および X 線散乱を用いて、広い分子量および濃度範囲にわたり高分子溶液の密度相関を測定することにより、相関距離・浸透圧のスケーリング則および多分散系におけるユニバーサリティを実験的に確立し、併せてバルク非晶状態の解析に新しい実験手段を提起したものである。これらの成果は高分子溶液論および高分子材料物性学に寄与すると

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) 藤村謙裕(山口県)  
 学位記番号 総理工乙第78号  
 学位授与の日附 昭和63年3月25日  
 学位論文題目 電気集塵装置における Deutsch  
 の式の修正式の検討

論文調査委員

(主査) 九州大学 教授 赤崎正則  
 (副査)       〃       〃 藤井哲  
               〃       〃 村岡克紀  
               〃       〃 原雅則

## 論文内容の要旨

電気集塵装置(以下 ESP と略記)の集塵性能を予測計算するための比例則の実用式としては、Deutsch の式の修正式である Matts の式が広く使用されている。Deutsch の式は単一粒径ダストを集塵対象として導出されているため粒径が広く分布しているダストを集塵対象とする一般工業用 ESP に適用すると計算誤差が大きいのにに対し、Matts の式は原式に1個の定数を追加したのみであるが特性が大きく改善されており、適切に運用すれば良い精度で工業用 ESP の集塵率を予測計算できる。

しかしながら、Matts の式にもなお(1)ダストの種類およびその粒径分布特性が違えば追加された定数も異なる値となり、しかも両者の関係が定量的に明らかになっていない、(2)同じダストを集塵する場合でも比集塵面積(以下 SCA と略記)が違えば定数は異なった値になるなどの問題点があり、この式を有効に使用するには実際には多くの経験とノウハウを必要とする。

本研究は、ESP の集塵率に関する比例則の式におけるこのような問題点について解析計算を主とした検討を行い、集塵率の予測計算がより正確かつ容易に行えるようにしたものであり、5章からなっている。

第1章では緒論として本研究の意義と目的および内容構成について述べるとともに、第2章以降において検討を進めるうえで必要な ESP の構造、作用および基本となる計算式についてその要点をまとめた。

第2章では上記の Matts の式における問題点の

(2)を解決して同じ定数の値で任意の SCA 値における集塵率を計算できるようにするために、Deutsch の式の新しい修正式(以下、新修正式と略記)を提案した。

この新修正式は原式の Deutsch の式に2個の定数を追加して Matts の式の定数を SCA の関数に置き換えた構成になっており、その構成は Matts の式よりもやや複雑ではあるが集塵率の計算は容易である。また、この式が実際の工業用 ESP の集塵率特性にどの程度適合するかを見るために構造や運転条件の異なる5例の実測値と計算値を比較検討し、その結果いずれもよい一致が見られ実用性の高いことを確認した。

第3章では Deutsch の式の修正式である Matts の式ならびに新修正式の定数の値を集塵対象ダストの粒径分布特性に応じてどのように決定すれば良いかを検討した。これは上記の Matts の式の問題点の(1)に対応するものであり、新修正式もその構成上同様な問題をかかえている。

検討はつぎのように行った。まず指定された粒径分布特性に対応する SCA~集塵率特性(以下 f~ $\eta$ 特性と略記)を粒径別計算法により計算する。つぎにこの f~ $\eta$ 特性に Matts の式の f~ $\eta$ 特性ができるだけよく一致するような Matts の式の定数の大きさを調べる。その結果、SCA が 40s/m および 120s/m において両特性曲線が同じ集塵率となるように Matts の式の定数の値を決定すると、両曲線は少なくとも 150s/m 以下では全般的によく一致した。このことから、与えられた粒径分布特性値に対してまず粒径別計算法により SCA が 40s/m および 120s/m における集塵率を求め、その集塵率から逆算した Matts の式の定数の値を与えられた粒径分布特性値に対応する値とすればよいことを明らかにした。

しかしこの計算過程はかなり複雑でありコンピュータの援用を必要とするので図表または略算式により算定できるようにした。新修正式についても Matts の式の場合に準じた方法でその定数の値を決定でき、同様に図表および略算式も提示した。

第4章では ESP のスケールアップ計算上の問題点の解決を試みた。従来から試験用小形 ESP の集塵データをもとに比例則計算により大形機の集塵率を予測すると実測値と大きく外れることがあった。しかしその原因が定量的に把握できないために小形 ESP による集塵データはスケールアップ計算用としては信頼

性がないとされ、設計上の問題点となっていた。

一方、第3章で行った計算法で Matts の式の定数値を求める際に SCA が大略 30s/m 以下の小さいところにおける粒径別計算法の集塵率から逆算した定数の値を用いて、大きい SCA における集塵率を計算してみると粒径別計算法のそれと大きく異なる値となることがある。そしてこの誤差の発生傾向はダストの粒径分布特性に依存しており、したがって逆算された定数の値を粒径分布特性に応じて修正すれば、この誤差の発生を防止できることが試算の結果明らかとなった。

粒径別計算法による計算結果を小形 ESP の測定値に置き換えると、この解析計算の結果は上記の小形 ESP の集塵データがスケールアップ計算用としては信頼性がないとされてきたこととよく符合している。したがってスケールアップ計算においてこのような誤差の発生を防ぐには、試験用小形 ESP の集塵率から逆算した Matts の式の定数の値をダストの粒径分布特性値に応じて修正すればよいことになり、その具体的な計算方法をまとめた。新修正式を使用する場合も同様である。なお実際の計算は繁雑であるため図表を用いて容易に結果が得られるようにした。

第5章では本研究で得られた主な研究成果をまとめて結論とした。

## 論文調査の要旨

電気集塵装置 (Electrostatic Precipitator: ESP) は、構造簡単、取扱い容易で、かつ高い集塵率を有しているから、粉状材料の回収や排煙中のダストの除去などの粉体プロセス用に広く利用されている。ESP の設計製作に当たっては、集塵率を推定するために Deutsch の理論式と、これに1個の定数を加えた Matts の実験式が提案されて設計基準になっていた。しかしながら、前者は単一粒径のダストを対象として導かれているため、粒径分布をもつ一般のダストには適応ができず、後者は粒径分布に対してはある程度改善されているが、粒径分布が異なると定数の値を変える必要がある。また、比例則が成立しないためスケールアップによる大容量の産業用装置の設計は困難であった。このため実際の装置の設計に当たっては、これらの点を考慮した補正が施されている。

本研究は、ESP の集塵率を精度よく推定するために、Matts の式に新しい補正項を加えた修正式を提案するとともに、実用上取扱う機会が多い粒径分布のダ

ストに関して、小容量の試験用装置から大容量の工業用装置まで適用できるように、修正式に含まれた定数の具体的な数値と有用な図表を作製して ESP の設計法を確立したもので、以下の成果を得ている。

1) 試験用および大容量の工業用集塵装置について、装置の構成、電極形状、ダストの種類と物理・化学的性質、ガス流速、比集塵面積 ( $f$ ) などを詳細に調査した結果に基づいて、集塵率 ( $\eta$ ) を求める新しい比例則の式を提案している。この式は、Deutsch の式に1個の係数と、この係数が  $f$  の関数となることを示す補正項を追加した形になっている。この補正項は装置の大形化による  $f \sim \eta$  特性のずれを補正するのに有用であるが、逐次近似計算によって  $\eta$  を推定する必要がある。著者はこのための計算手順を示している。

2) 実用上重要な23種類のダストを対象に、構造・構成が異なる各種の集塵装置について粒径別計算法を提示している。まず、実際のダストの粒径を調査した結果ダストの粒径は  $0.01 \sim 100 \mu\text{m}$  で、多くはその粒径が対数正規分布を示し、残りは Rosin-Rammuler 分布に従うことを明らかにしている。そこで、ダストの粒径区分毎に Deutsch の式を用いて個々の装置の基準の  $f$  に対する部分集塵率を計算し、この部分集塵率と粒径部分率との積を集計することによって、そのダストに対する  $\eta$  を求める方法を示している。その場合、分割の数はいずれの粒径分布に対しても約80が適当で、これ以下では誤差が大になり、これ以上では精度の向上は期待できないことを指摘している。

3) 大容量装置のためのスケールアップ計算法を提示している。Matts の実験式を使用する場合には、 $f$  の値が 40s/m と 120s/m における粒径別計算法の  $\eta$  から求めた等価粒子移動速度を使用すると、 $f$  が 150s/m と 30s/m の範囲で  $f \sim \eta$  曲線は実用上問題ない精度で推定できるが、30s/m 以下では誤差が生じることを明らかにするとともにその対策を示している。著者が提案した修正式を用いる場合には、ダストの粒径分布から求めた質量基準の幾何標準偏差と残滓率が 50wt% となる粒径から、等価粒子移動速度および修正式の補正項を求めて、これらの値を用いて全体の  $\eta$  を求める。著者はこの方法のために必要な多くの数表と図表を作製して実用に供している。

以上要するに、本論文は電気集塵装置の集塵率を予測するための修正式を提案するとともに、この式を用いて粒径分布の異なるダストに対して段数の異なる各

種形式の集塵装置に適用するために必要な多数の数表と図表を作製して、実用的な設計法を確立したもので、静電気応用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) 小山隆行(鹿児島県)  
 学位記番号 総理工乙第79号  
 学位授与の日附 昭和63年3月25日  
 学位論文題目 円柱背面の熱伝達に関する実験的研究

論文調査委員

(主査) 九州大学 教授 長谷川 修  
 (副査)       〃       〃 小野 信 輔  
               〃       〃 松尾 一 泰  
               〃       〃 藤田 恭 伸

## 論文内容の要旨

円管内を一方の流体が流れ、他方の流体がこれに直交して流れる直交流形熱交換器は、空調用の蒸発器として使用されている。このような熱交換器の円管外面からの熱伝達の基礎的な研究として、一様流に直交する円柱からの熱伝達は重要であり、これに関しては古くから数多くの研究が行われている。

円柱からの熱伝達は主流乱れやブロックage等の諸因子により異なり、それぞれの因子による背面熱伝達の変化が調べられている。けれども、はく離流にさらされる円柱背面からの熱伝達の結果は各研究者により異なり、例えば、主流乱れ強さの増加により背面熱伝達は増加したり、減少したりする結果が報告されている。本論文は、このように背面熱伝達の異なる原因を解明するために、これまで十分に調査されていなかった後流の流れ場と背面熱伝達との関係について検討したものである。

第1章においては、その問題点を明らかにし、本研究の意義と目的について述べ、第2章では本実験に用いた実験装置および実験方法について述べた。

第3章では、背面熱伝達への諸因子による後流の流れ場の変化、そして背面熱伝達との関係を明らかにするための実験について述べた。ここでは、はく離せん断層の形状と背面熱伝達は密接な関係があることを明らかにした。すなわち、はく離せん断層が厚く、渦形

成領域の短いほど背面熱伝達はよくなる。そして、後方岐点のヌセルト数は、主流速度の代りに後方岐点近くの速度を代表速度とした修正レイノルズ数を用いると、よく整理されることを明らかにした。

第4章では、主流乱れがかなり低いレベルでそのわずかの増加により背面熱伝達が増大する原因を明らかにするための実験を行った。ここでは、はく離せん断層の乱流遷移に先駆けて現われる、遷移波の周波数以上の成分が主流乱れに含まれると、はく離せん断層の乱流への遷移が早まり、その拡散効果のため、死水域からの熱流出はよくなり、背面熱伝達は増加することを明らかにした。

第5章では、円柱直径の小さい場合、主流乱れがかなり低いレベルでそのわずかの増加により背面熱伝達が減少する原因を明らかにするための実験を行った。その結果、これは主流乱れの低周波成分の違いによりせん断層の発達の遅れるためであり、更に、円柱背面の熱伝達にはせん断層の拡散効果の大きく背面からの熱伝達の良いタイプとそうでないタイプがあり、どのタイプが生じるかは主流乱れに非常に敏感であることが明らかになった。

第6章では、ほぼ等しい主流条件下で円柱直径による背面熱伝達のタイプの違いを明らかにするための実験を行った。ここでは、直径20mmと16mmの熱伝達の相違はせん断層の拡散効果の違いによることが明らかになった。そして、直径8mmの円柱の場合、低いレイノルズ数では主流乱れの低周波成分によりせん断層渦の発達が妨げられ、せん断層の拡散効果は弱められるが、円柱背面近くの流れのエネルギーとともに熱伝達は増加すること、主流が高速になるとせん断層のエネルギーと拡散効果が増大し、また背面近くの流れのエネルギーも高まるので熱伝達は急増することが明らかになった。

第7章では、直径16mmと20mmの加熱円柱を用いた後流の温度場の測定により円柱直径によるせん断層の拡散効果の相違の確認を行った。

第8章は総括である。

## 論文調査の要旨

円管内の流体と、これに直交して流れる流体との間に熱交換をさせる方法は、広くエネルギー変換機器に使用されているが、このような熱交換器の設計の基礎として、一様流中に直交して配置された円柱からの熱

伝達に関する知識は不可欠であり、古くから数多くの研究が行われてきた。しかし、はく離流にさらされる円柱背面からの熱伝達に関する研究は少なく、またそれはに及ぼす主流乱れや円柱直径などの影響は研究者によって異なっているのが現状である。

本論文は、背面熱伝達に及ぼす主流乱れや円柱直径の影響を解明するために行った実験的研究をまとめたものである。すなわち数種類の乱れ発生装置により主流乱れを変化させ、また直径を7~20mmにかえて、レイノルズ数が7,000~30,000の領域において実験し、後流の速度分布、圧力分布および温度分布を詳細に測定して、この結果からはく離せん断層の形状を求め、これと熱伝達の測定結果との関連を検討している。本研究で示された特色ある結果ならびに知見は次の通りである。

(1) 主流と円柱背面の死水域との間に形成されるはく離せん断層は、主流乱れや円柱直径により、その形状が異なっており、またこの形状と背面熱伝達とは密接な関係があって、この層が厚く、渦形成領域の流れ方向の長さが短いものほど背面熱伝達が良くなることを明らかにしている。

(2) 円柱背面からの熱伝達には、はく離せん断層の拡散効果が大きく、死水域からの熱流出がよいタイプと、そうでないタイプの2種類があり、どちらのタイプが生じるかは主流乱れに非常に敏感であることを明らかにしている。

(3) 主流乱れ成分の背面熱伝達への影響を検討し、主流乱れの中に、はく離せん断層の乱流遷移に先立って現れる遷移波よりも、高周波の成分が含まれていると、せん断層の乱流への遷移が早まり、その拡散効果のために背面熱伝達が増加することを明らかにしている。

(4) 背面の熱伝達は、主流乱れや円柱直径の影響が複雑で、主流速度を代表速度とするレイノルズ数により熱伝達を統一してあらわすことは困難であるが、後流岐点近くの速度を代表速度にとって修正レイノルズ数を用いると、背面熱伝達を統一的に整理し得ることを示している。

以上要するに本論文は、円柱背面の流れ場と温度場を詳細に検討し、主流乱れや円柱直径などの熱伝達に及ぼす影響を実験的に解明したものであり、エネルギー変換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) 下原孝章(鹿児島県)

学位記番号 総理工乙第80号

学位授与の日附 昭和63年3月25日

学位論文題目 低石炭化度炭の炭化性、液化反応性支配因子に関する研究

論文調査委員

(主査) 九州大学 教授 持田 勲

(副査) " " 小林 宏

" " 西村 幸雄

" " 山添 昇

## 論文内容の要旨

低石炭化度炭をコークスおよび液化用の原料炭として利用を拡大するには、石炭構造の的確な理解に立脚して、これら石炭の炭化および液化反応の機構を把握した上で、影響する石炭構造および反応条件の諸因子を明らかにし、その制御法を考案することが必要である。

本研究では、炭化あるいは液化反応に影響する石炭の構造因子のひとつとして、石炭高分子間を架橋する金属イオンならびに含酸素官能基に着目し、これらの因子の作用ならびにこれら因子の除去法および除去による石炭改質効果を単独炭化、共炭化および水素移動液化において検討した。この石炭改質の効果をさらに明確にするため、共炭化添加剤ならびに水素供与性溶剤および反応条件設定の最適化についても検討した。

本論文は以下の7章で構成されている。

第1章では、低石炭化度炭の利用に関連して、石炭構造と炭化性、液化反応との相関を要約し、本研究の意義、目的およびアプローチについて述べた。

第2章では、石炭に対し、熱水還流、希酸加熱還流あるいはキレート剤による脱金属イオン前処理法を検討し、強固な架橋性金属イオンの除去による、石炭の共炭化被修飾性の改善を認めた。さらに、強力な添加剤(石油系A240ピッチ)およびその水素化物(HA240ピッチ)の添加による石炭の溶融性の付与を試み、炭化反応がさらに効果的に制御できることを見いだした。

第3章では、炭化性に関与するこれら金属イオンを穏和を室温条件下で、希酸あるいは炭化炉、反応器にキャリアオーバーされても腐食の少ない、中性の酢酸

アンモニウムおよび弱酸性の酢酸による脱金属イオン前処理を試み、これらの処理も炭化性改質に顕著な効果を発揮することを見いだした。さらに、脱金属イオン程度と炭化性改質の程度を比較し、相関を認め、金属陽イオンの溶出、除去に伴う異方性組織発達の機構を考察した。

第4章では、石炭化度が極めて類似の Zontag Vlei, Metla の2種の石炭に対し、炭化性、共炭化被修飾性の差異を比較し、その原因を検討した。炭化性、共炭化被修飾性を支配していると推定される主な因子が含酸素官能基の影響、石炭の単位芳香族分子間を架橋していると推定される2価陽イオンおよび分子間の水素移行であることを認め、金属イオン除去前処理あるいはO-メチル化による水素結合の解除を施した上で、水素供与性溶剤の添加により Metla 炭の炭化性が改善できることを見いだした。

第5章では、含酸素官能基を多く含むと推定される低石炭化度炭を中心に予熱処理を施し、重縮合反応が起こる以前の低温領域での加熱による石炭分子の化学変化、特に含酸素官能基の変化を追跡し、予熱処理がその後の共炭化被修飾性に及ぼす影響を調べた。その結果、予熱処理を厳密に制御することにより、炭化性を改質できることを見いだした。

第6章では、オーストラリア褐炭に対し、水素化 A240 ピッチを用いた常圧および1,2,3,10b-テトラヒドロフルオランテンを溶剤として用いた低圧(30kg/cm<sup>2</sup>)における高温短接触時間条件での水素移動液化を試みた。この水素移動液化により、高収率でオイルが得られることを見だし、さらに脱金属イオンおよび予熱処理による油収率の向上を明らかにした。これらの効果を液化反応における石炭高分子の解膠と結びつけて議論した。

第7章では、本研究の成果を要約した。

## 論文調査の要旨

石炭は燃料およびコークスあるいは液化油の原料となる主要な化石炭化水素資源であり、その簡便な品質向上は炭素資源確保の観点から重要な研究課題である。しかし、石炭が芳香族性高分子の複雑な混合物であるため、化学的な品質向上法を固体構造の特性に基づき考察することには多くの困難が存在している。

このような石炭化学の現状において、本論文は石炭を構成する高分子鎖が金属イオンまたは水素結合を通

して架橋され、これら架橋結合が石炭の熱溶解性および液化反応性に強く影響すると考えて、その簡便な除去法および効果を研究した結果をまとめたもので、主な成果は以下のとおりである。

1. 数種の石炭を温水、温希塩酸、キレート剤水溶液で洗浄することにより、カルシウムイオン、マグネシウムイオン等架橋金属イオンを溶出除去でき、これら石炭の単独炭化およびピッチを添加した共炭化において溶解性、さらには生成コークスに展開する光学的異方性組織を顕著に改善できることを見出した。水素供与性ピッチの添加により、石炭化度の低い石炭の炭化においても、同様に脱金属イオンの効果が確認できた。

2. 室温で酢酸水溶液あるいは酢酸アンモニウム水溶液を用いる温和な条件でも、金属イオンを除去でき、前項と同様の炭化性向上の効果を認めた。

3. 石炭化度がほぼ等しいにも拘わらず、炭化性が著しく異なる2種の石炭について、その相異が架橋金属イオン量、含酸素水素結合の数、水素供与性成分の含有量に基づくことを明らかにした。その上で、金属イオンの除去、アルキル化による水素結合の解除および水素供与性ピッチの添加により、劣質の石炭の炭化性が改善できることを確認した。

4. 適度な予熱処理によって石炭の含酸素基が分解され、石炭高分子鎖間の水素結合を解除できることを見出した。さらに予熱条件の厳密な選択により、石炭の共炭化性が改善できることを見出した。過度の予熱処理を行うと石炭の共炭化性は低下するが、その条件は石炭の種類とくに含酸素基量に依存することを明らかにした。

5. 架橋性の金属イオンを相当量含有している褐炭の水素移動液化において、上述の高分子鎖間架橋解除が液化反応を促進し、液化油収率を向上させることを見出した。この結果に基づき、低圧でしかも高効率な石炭液化法の可能性を示唆した。このような金属イオンの除去により液化反応プロセスにおける反応管閉塞を抑制できることも明らかにした。

以上要するに本論文は石炭の複雑な固体構造のなかで金属イオンあるいは水素結合を通した高分子鎖間架橋結合に着目して、この結合が石炭の炭化、液化反応における溶解性、反応性に強く影響することを明らかにし、さらに脱金属イオンおよび水素結合に与える含酸素基の熱分解による架橋結合解除の方法を確立して

それにより低石炭化度炭の炭化性、液化反応性を顕著に改善することに成功したもので、燃料化学、石炭工業化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) 櫻村 秀男(熊本県)  
学位記番号 総理工博乙第81号  
学位授与の日附 昭和63年3月25日  
学位論文題目 断面積変化のある管内を伝ばする  
衝撃波の数値解析  
論文調査委員  
(主査) 九州大学 教授 松尾 一 泰  
(副査) 〃 〃 高松 康 生  
〃 〃 〃 小野 信 輔  
〃 〃 〃 村上 昭 年

## 論文内容の要旨

衝撃波が断面積の縮小あるいは拡大する管路、曲がりをもつ管路などを伝ばする際の挙動は、衝撃波管を用いる実験では基本的な問題であり、衝撃波管の末端に超音速ノズルを設けた衝撃波風洞や衝撃波管の高圧気体を利用するルトピーク管における始動過程、デトネーション波や爆発波の管内の伝ばなどにも関連し、工学上重要な問題である。

このような断面積変化のある管内を伝ばする衝撃波の問題は、1950年の Hertzberg と Kantrowitz の研究に始まり、その後、多くの研究がなされてきた。しかし、この問題は伝ばする衝撃波の固体壁での反射と回折や、伝ばする衝撃波によって誘起された流れの中に発生する衝撃波、圧縮波あるいは膨張波とそれらの相互干渉などを伴う極めて複雑な現象であるため、例えば、ラバルノズルや曲がり管における衝撃波の伝ば形態、急縮小管における不確定領域の問題、実在気体効果の影響など、現在まだよく分かっていない点が多い。

本論文は、これらの問題について数値解析による研究を行うとともに、パーソナルコンピュータを用いた流れの可視化システムを開発し、数値解析の結果に基づいた流れの可視化による研究を行ったもので、9章より構成されている。

第1章では、管内を伝ばする衝撃波に関する諸問題を明らかにして、本研究の目的と意義を述べるとともに、本論文の内容と構成を概説した。

第2章では、断面積変化のある管内を伝ばする衝撃波に関する従来の理論についての記述である。すなわち、定常理論と非定常理論について述べ、この二つの理論から得られる結果について検討を加えるとともに、これらの理論による限界を示し、数値解析の重要性を示した。

第3章では、本論文において用いた数値解析法すなわち、ランダムチョイス法とピースワイズリニア法について述べた。ランダムチョイス法は波の伝ばを伴う非定常な流れ場を一次的に解析するには極めて有用な方法であるが、二次元非定常流れ場への適用は適当でない。そこで、本論文では、前述の曲がり管における衝撃波の伝ばや急縮小管における不確定領域の問題など、流れ場を二次元的に考察する必要がある場合には、適切な境界条件を設定し、時間分割法を併用してピースワイズリニア法を二次元の数値計算に拡張して用いた。

第4章は、衝撃波がラバルノズルを伝ばする際に生じる流れ場についての記述である。この流れ場は、二次衝撃波の発生の有無およびノズル面から生じる反射波の性質により、ラバルノズルの形状と入射衝撃波の強さとの組合せに応じて、五つのパターンに分類できることを明らかにした。また、この問題の工学的応用として、衝撃波風洞とルトピーク管の始動特性を数値解析し、始動衝撃波の発生機構などを解明した。

第5章は、実在気体効果を考慮した衝撃波のノズル内の伝ばについての記述である。まず、分子振動緩和による内部エネルギーの非平衡を考慮した数値解析に関して、解析の基礎となる理論を定式化し、分子振動緩和効果がラバルノズル内を伝ばする衝撃波の強さに及ぼす影響を定量的に明らかにした。また、衝撃波が伝ばしたあとに形成される定常流れについて解析し、流れ場の特性はノズルの断面積比のみならず、ノズルの形状と大きさ、ノズル上流のよどみ点圧力と温度に関係していることを初めて明らかにした。

第6章は、数値解析で得られた結果を基にして流れを可視化するシステムを開発した結果についての記述である。すなわち、コンピュータによる新しい流れの可視化法として、従来より光学的可視化法として用いられているシュリーレン法とシャドウグラフ法に対応するコンピュータシュリーレン法とコンピュータシャドウグラフ法を提唱し、これらの方法による結果が実験結果とよく一致することを示した。さらに、流線お

およびそれと垂直方向の圧力と密度勾配の変化に着目して、流れ場に現れる衝撃波、圧縮波、膨張波、すべり面、せん断層などを明確に区別し得る全く新しい可視化法を提唱し、その有用性を明らかにした。

第7章では、前章で開発したコンピュータシュリーレン法を曲がり管内を伝ばする衝撃波の問題に適用した。曲がり管内側のコーナーで衝撃波が回折したとき、回折衝撃波の三重点位置および膨張波の中心とその半径は古典理論で正しく計算できることを示すとともに、伝ばする衝撃波の形状や強さの変化および衝撃波背後の流れの圧力分布などを明らかにした。

第8章は、急収縮管における衝撃波の伝ばについての記述である。定常理論において、特定の衝撃波マッハ数と管路断面積比の場合に反射衝撃波の強さが一意的に定まらない不確定領域の問題を二次元的に数値解析することにより、解が一意的に決定されることを示し、急収縮管内の流れを明らかにした。

第9章は、本論文の結論である。

## 論文調査の要旨

衝撃波が断面積の変化する管内を伝ばする際の挙動は、衝撃波管を用いる実験では基本的な問題であり、衝撃波風洞やルトピーク管など、実験の目的に応じて標準形の衝撃波管を変形した各種の実験装置における流れの始動過程、デトネーション波や爆発波の管内の伝ばなどの問題にも関連し、従来より多くの研究が行われている。しかるにこれは極めて複雑な現象であるため、たとえば急縮小管における不確定領域や実在気体効果など、現在分かっていない問題点は多く、その解明が望まれている。

本論文は、これらの問題について数値解析的に研究を行うとともに、コンピュータを用いた流れの画像化システムを開発し、それを用いて行った研究をまとめたもので、本論文中に示された主な成果ならびに知見は次の通りである。

(1) 衝撃波がラバルノズル内を伝ばする際に生じる流れは、二次衝撃波の発生の有無、ノズル面から生じる反射波が衝撃波であるか、膨張波であるかなどの性質により五つのパターンに分類できことを示し、ノズル形状と入射衝撃波の強さとの組合せに応じて、それぞれのパターンが起る条件を明らかにしている。また、この問題の工学的応用として、衝撃波風洞とルトピーク管における始動衝撃波の発生機構を解明して

いる。

(2) ガスダイナミックレーザーの起動時など、強い衝撃波がノズル内を伝ばする際には、分子振動エネルギーの励起などの実在気体効果が問題となるが、分子振動緩和過程における内部エネルギーの非平衡を考慮したの衝撃波のラバルノズル内の伝ばを数値解析し、この効果が伝達衝撃波や反射衝撃波の強さに及ぼす影響を定量的に明らかにしている。また衝撃波が伝ばしたあとに形成される定常流れについて解析し、流れ場の圧力分布や温度分布などの特性に及ぼす諸因子の影響を明らかにしている。

(3) 衝撃波が急縮小管に入射する問題を従来の一次元理論で解くと、特定の入射衝撃波マッハ数と縮小断面積比に対して、反射衝撃波の強さが一意的に定まらないという問題があるが、この問題を二次元的に数値解析することにより、流れ場が一意的に決定されることを示し、急縮小管内の流れを明らかにしている。

(4) 従来、数値解析結果を表示するのに、圧力や密度などの状態量の三次元表示、等高線図あるいは流速のベクトル表示などが用いられてきたが、数値解析結果を表示する新しい方法として、従来の光学的可視化法であるシュリーレン法とシャドウグラフ法に対応するコンピュータシュリーレン法とコンピュータシャドウグラフ法を提唱するとともに、これらの方法による結果が実験結果とよく一致することを示している。更に、流線およびそれと垂直方向の圧力、密度および流速のこう配に着目して、衝撃波、圧縮波、膨張波などの特性を明瞭に判別し得る全く新しい画像表示法を提唱し、その有用性を明らかにしている。

(5) 前項で述べたコンピュータによる流れの画像表示法を、衝撃波が曲がり管内を伝ばする問題に適用し、入射衝撃波背後の流れが亜音速の場合と超音速の場合に分けて、伝ばする衝撃波の形状や強さの変化および衝撃波背後の流れの圧力分布などを明らかにしている。

以上要するに、著者は本論文において、衝撃波が断面積変化のある管内を伝ばする問題に関し、数値解析的な研究を行い、ラバルノズルの流れ、衝撃波風洞やルトピーク管の始動過程、急縮小管における不確定領域の問題に関して多くの新知見を得るとともに、数値解析結果を基にした流れの新しい画像化システムを開発している。これらの成果は、流動工学および流体力学上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) 上野和則(佐賀県)  
 学位記番号 総理工博乙第82号  
 学位授与の日附 昭和63年3月25日  
 学位論文題目 N-( $\alpha$ -シアノアルキル)イミン類  
 を用いる複素環合成

#### 論文調査委員

(主査) 九州大学 教授 柘植乙彦  
 (副査)       〃       〃 竹下 齋  
               〃       〃 斎藤 省吾  
               〃       〃 田代 昌士

### 論文内容の要旨

従来 $\alpha$ -アミノ酸エステルイミン体を用いた合成研究が数多く報告されているのとは対照的に、類似の化学構造のN-( $\alpha$ -シアノアルキル)イミン体を用いる合成化学的な研究は殆どなされていなかった。N-( $\alpha$ -シアノアルキル)イミン体に期待される化学的特性としては、1) イミン窒素隣接位に酸性度の高い $\alpha$ -水素を有する、2) 電子求引性基で立体的嵩高さが小さいシアノ基を $\alpha$ -位に有する、3) 同一分子内に求核反応点と求電子反応点とを有する、4) シアノ基はアニオン安定化基であると同時に脱離基としても機能する、などが挙げられる。このような化学的特性を活かした新しい合成試剤としてのN-( $\alpha$ -シアノアルキル)イミン体を用いた合成反応、特に複素環合成への展開を研究し、その結果をまとめたのが本論文で、7章からなっている。

第1章は結論で、N-( $\alpha$ -シアノアルキル)イミンの特性と本研究の目的及び意義について述べた。

第2章では、種々のN-(シアノメチル)イミン体と活性オレフィン類との1,3-双極性環状付加反応を検討し、N-(シアノメチル)イミン体がN-プロトン化アゾメチンイリドとして立体選択的、かつレギオ選択的に環状付加体であるピロリジン体を与えることを見出した。さらに、環状付加体からの脱HCN反応を検討し、N-(シアノメチル)イミン体がアゾメチンイリドとしてのみならず非安定化型ニトリルイリド等価体として機能し得ることを明らかにした。

第3章では、N-( $\alpha$ -シアノベンジル)イミン体とオレフィン類との1,3-双極性環状付加反応を検討した。

この反応の立体選択性は高くないが、多くの場合初期付加体からHCNが脱離した1-ピロリン体が生成物として得られた。従って、N-( $\alpha$ -シアノベンジル)イミン体はアゾメチンイリドとしてよりもむしろニトリルイリド等価体として機能することを見出した。

第4章では、種々のN-( $\alpha$ -シアノアルキル)イミン体に塩基を作用させて生成する2-アザアリアルアニオンとハロゲン化アルキル及びマイケル受容体との反応により種々の $\alpha$ -アルキル化イミン体が得られることを見出すと共に、マイケル付加体から4,5-シス-1-ピロリン体の立体選択的な合成法を確立した。

第5章では、新しい活性種であるN-メタル化アゾメチンイリドの生成及びその反応を検討した。N-( $\alpha$ -シアノアルキル)イミン体にリチウムジイソプロピルアミド(LDA)を作用させることによりN-リチオ化アゾメチンイリドの生成に成功した。第2章及び第3章で検討した同じイミン体から生成するN-プロトン化アゾメチンイリドに比して、この新規イリドは非対称オレフィン類に対し極めて高い反応性と立体選択性を示し、種々の4,5-シス-1-ピロリン体の合成を可能にすることができた。また、金属塩基としてLDA以外にグリニヤール試薬、ブチルリチウム及びそれとの種々の複合塩基を用いてもN-メタル化アゾメチンイリドが発生することを明らかにした。

第6章では(o-ヒドロキシベンジリデン)アミン体から生成させたN-プロトン化アゾメチンイリド及びその水酸基を保護したN-(o-トリメチルシリルオキシベンジリデン)アミン体とLDAとから生じたN-メタル化アゾメチンイリドと $\alpha$ , $\beta$ -不飽和エステル類との反応を検討した。この際、生成した立体選択的な環状付加体、4,5-シス-1-ピロリン体は容易にラクトン化し、含窒素カンナビノール前駆体であるベンゾピラノピロール類を与えることを見出した。さらに、同一分子内にオレフィンまたはアセチレン親双極子をもつN-( $\alpha$ -シアノアルキル)イミン体を用いてN-プロトン化アゾメチンイリド及びN-メタル化アゾメチンイリドの分子内1,3-双極性環状付加反応による多環型複素環化合物の合成についても検討した。

第7章は、これらの結果を総括したものである。

### 論文調査の要旨

$\alpha$ -アミノ酸エステル体とそのエステル基をシアノ基で置き換えたN-( $\alpha$ -シアノアルキル)イミン体とは



類似の構造をもつが、シアノ基は立体的に小さな強い電子求引性基であり、アニオン安定化基としてのみならず脱離基としても機能しうる。従って、N-( $\alpha$ -シアノアルキル)イミン体には $\alpha$ -アミノ酸エステル体のイミン体には見られない化学的特性が期待できる。従来、 $\alpha$ -アミノ酸エステル体のイミン体を用いた合成反応については多くの研究がなされているが、N-( $\alpha$ -シアノアルキル)イミン体を用いた合成化学的研究は皆無であった。

有機合成化学の分野において、新しい合成試剤の開発は極めて重要な研究課題であることにかんがみ、本論文はN-( $\alpha$ -シアノアルキル)イミン体の化学的特性に着目して、炭素-窒素-炭素結合単位の新しい導入試剤としてのN-( $\alpha$ -シアノアルキル)イミン体を用いた複素環合成について研究し、この新しい試剤の特性及び有用性を明らかにしたもので、主な成果を挙げれば以下の通りである。

1) アミノアセトニトリルと種々のカルボニル化合物との縮合で合成できるN-( $\alpha$ -シアノアルキル)イミン類は、熱的に互変異性化して対応するN-プロトン化アゾメチンイリドを生成して、種々のオレフィン親双極子と立体選択的、レギオ選択的に環状付加することを見出すと共に、アゾメチンイリドの構造と反応の選択的関係を明確にしている。また、環状付加体の脱HCN反応を検討し、脱離反応の難易は付加体の立体化学に依存することも明らかにしている。

2)  $\alpha$ -アミノフェニルアセトニトリルと種々のカルボニル化合物とから得られるN-( $\alpha$ -シアノベンジル)イミン体から熱的互変異性化によって生じた対応するN-プロトン化アゾメチンイリドは、フェニル基のイリド安定化効果のためにオレフィン親双極子に対して高い反応性を示し、かつ、主生成物としてピロリン体を与えることから、このイミン体はニトリルイリド等価体として機能することを見出している。

3) N-( $\alpha$ -シアノアルキル)イミン類に塩基を作用させて生じる2-アザアリアルアニオンのアルキル化反応によって種々の新しい $\alpha$ -アルキル化イミン体が合成できることを見出すと共に、 $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和エステルとのマイケル付加体からヨウ化リチウム (LiI)・リチウムジイソプロピルアミド (LDA) 系を用いた高立体選択的な4,5-シス-1-ピロリン体の新しい合成法を確立している。

4) 従来報告例がなかったN-メタル化アゾメチン

イリドの生成に成功している。すなわち、N-( $\alpha$ -シアノアルキル)イミン類にLDAを作用させると対応するN-リチオアゾメチンイリドが生成し、このアゾメチンイリドはオレフィン親双極子に対して高い反応性、立体選択性、レギオ選択性を示すなどの特性を明らかにしている。

5) さらに、金属塩基としてLDA以外にグリニヤール試薬、ブチルリチウム及びそれとの複合塩基を用いても対応するN-メタル化アゾメチンイリドが生成し、窒素上に配位する金属の性質と付加反応の立体選択性とレギオ選択性との関係を明らかにしている。

6) 同一分子内に親双極子をもつN-( $\alpha$ -シアノアルキル)イミン体の熱反応から生じたN-プロトン化アゾメチンイリドの分子内1,3-双極性環状付加反応による多環型複素合成並びにN-( $\alpha$ -シリルオキシベンジリデン)アミン体から生成されたN-メタル化アゾメチンイリドと $\alpha$ ,  $\beta$ -不飽和エステル類との反応で4,5-シス-1-ピロリン体を経由するベンゾピラノピロリン体の合成にも成功している。

以上要するに、本論文は炭素-窒素-炭素結合単位の新しい導入試剤としてのN-( $\alpha$ -シアノアルキル)イミン類の特徴及び有用性を明らかにし、含窒素複素環合成の新しい道を拓いている。これらの成果は有機合成化学及び複素環化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) 長谷川 隆 三 (兵庫県)

学位記番号 総理工博乙第83号

学位授与の日附 昭和63年3月25日

学位論文題目 データフロー計算機方式に関する研究

論文調査委員

(主 査) 九州大学 教授 富田 眞 治

(副 査) " " 有 川 節 夫

" " " 相 良 節 夫

" " " 牛 島 和 夫

## 論文内容の要旨

近年、知識情報処理や各種シミュレーションなど複雑かつ高度な処理を高速に実行する計算機システムの要求が高まってきており、高度並列処理を可能にする

新たな計算機方式の確立が重要な課題となっている。

データフロー計算機は並列処理性、分散制御の容易さ、VLSI 技術との適合性などの点で、ノイマン型計算機の欠陥を克服しうる有望な計算機方式であり、また、記述および検証能力の点で優れた性質を持つ関数型言語を効率良く実行できる計算機としても注目されている。これまで、MIT を始めとし、内外でも活発にデータフロー計算機の研究が進められてきたが、従来の研究は数値処理を対象にしたものが多く、構造データ処理方式を含め、記号処理分野への適用性は不明確であった。

本論文では、データフロー計算機による高並列記号処理方式の確立を目的に、再帰関数の評価法とデータフロー計算機構造の関係を究明し、並列性の抽出、制御手法として、先行評価および遅延評価機構を提案するとともに、これを用いたリスト処理向きデータフロー計算機の方式を提示した。さらに、プロトタイプ実験機 DFM の試作、および関数型言語 Valid の開発を通じて得た提案方式の有効性を具体的に示した。

第1章では、データフロー計算機に関する研究の歴史的背景について言及し、計算機構造、言語、構造データ処理方式の各側面から内外の主要な研究を紹介し、本研究の目的、意義ならびに概要を述べた。

第2章では、本論への準備として、関数型言語とリスト処理に関する基本概念を説明するとともに、これまでに提案された並列計算モデルおよび非ノイマン型計算機の特徴を概観し、関数型言語とデータフロー計算機の親和性について要点を述べた。

第3章では、まず、データフロー計算モデルをデータ機構（トークンとデータの対応関係）に着目して考察し、データ機構と先行・遅延評価などの関数評価法との関係を明らかにした。また、データフロー計算モデルを基礎とした先行・遅延評価機構を提案し、値呼び、参照呼びの2種のデータ機構を併合した効果的実現方法を提示した。次に、データフロー制御下での並列リスト処理について論じ、引数の並列評価、関数本体の部分実行、構造データ操作の先行評価（具体的には先行 cons 操作）などの並列性抽出手法ならびに構造データ操作の遅延評価（具体的には遅延 cons 操作）を積極的に利用した並列性制御手法を提示した。さらに、木評価型および線型評価型の処理構造を持つ代表的プログラムの時間計算量を解析し、先行評価機構の使用により、いずれの型の処理構造も入力要素数に比

例する時間で実行可能となることを示した。

第4章では、データフロー計算機用高級言語として開発した Valid の設計思想とその言語構造、関数評価法の特徴を述べ、言語処理系の構成法を示した。言語処理系の構成法として、再帰関数で記述したプログラムからデータフローグラフへの変換方式を提案し、有限資源である色およびセルの再利用を考慮したコード生成法を示した。特に、セルの並列ガーベジコレクション法については、関数単位の効率的な参照カウント管理法を提案し、そのコンパイルアルゴリズムを示した。Valid は再帰概念を基本にしており、色付きトークン方式のデータフロー計算機の持つ能力を最大限に活用できるよう、実際の見地から設計した関数型言語である。先行・遅延評価機構を用いたリスト処理の記述が可能であるほか、パタン照合、高階関数などの機能を現状のデータフロー技術で可能な範囲で実現している。

第5章では、先行・遅延評価機構の応用としてストリーム処理の典型例をいくつか取り上げ、オブジェクト、コルーチン制御、非決定性処理などが両機構を用いて効果的に実現されることを示した。さらに、これらの機構の記号処理への具体的な応用として、並列推論制御への適用を検討し、計算機資源の利用状況に応じて、幅優先、深さ優先の探索戦略を適且切り換えることにより並列性を制御する、論理型プログラムの新たな並列実行方式を提示した。

第6章では、高並列記号処理の実現上の問題点を整理し、記号処理用データフロー計算機の設計指針と構成法を与え、試作されたプロトタイプ実験機 DFM の概要を述べた。DFM では、多数の処理エレメントと構造メモリでの並列実行、およびこれら間でのパイプライン実行を可能とするパラレル・パイプライン統合方式によって高並列性を引き出しており、また、先行・遅延評価のためのデータ（セル）同期機構を構造メモリ内で効率良く実現している。さらに、メモリアクセス競合を回避するため、構造メモリを多バンク分割し、セルの生成命令を各バンクに均等配分する方策を採り、メモリアクセスの分散化と負荷の平滑化を図っている。

第7章では、ソフトウェアシミュレーションおよびDFM 実験機によるデータフロー計算機方式の評価結果について述べ、データフロープログラムの処理特性ならびに提案方式の有効性を具体的に論じた。これら

の評価を通じ、データフロー計算機方式の導入により、小粒度の関数を単位とした超多重処理、および線形リスト構造操作のパイプライン処理が達成され、単一の処理エレメントと構造メモリからなるシステムにおいても従来機 (VAX11/750) の5~7倍のリスト処理性能が得られること、また、複数構成のシステムでは係数0.8以上の台数効果が得られることを確認した。

第8章は本論文の総括であり、得られた主要な結果と今後の研究課題について述べた。

## 論文調査の要旨

近年、知識情報処理や各種シミュレーションなど複雑かつ高度な処理を高速に実行する計算機システムへの要求が高まってきており、高度並列処理を可能にする新たな計算機方式の確立が重要な課題となっている。データフロー計算機は並列処理性、分散制御の容易さ、VLSI 技術との適合性などの点で、ノイマン型計算機の欠陥を克服しうる有望な計算機であり、また、記述および検証能力の点で優れた性質を持つ関数型言語を効率良く実行できる計算機としても注目されている。これまで、MIT を始めとし、内外でも活発にデータフロー計算機の研究が進められてきたが、従来の研究は数値処理を対象にしたものが多く、構造データ処理方式を含め、記号処理分野への適用性は不明確であった。

本論文では、データフロー計算機による高並列記号処理方式の確立を目的に、再帰関数の評価法とデータフロー計算機構造の関係を究明し、並列性の抽出・制御手法として、先行評価および遅延評価機構を提案するとともに、これを用いたリスト処理向きデータフロー計算機の方式を提示している。さらに、実験機の試作および関数型言語の開発を通して、提案方式の有効性を具体的に示している。本研究で得られた主な成果は次の通りである。

1. データフロー計算モデルをデータ機構に着目して考察し、データ機構と先行・遅延評価などの関数評価法との関係を明らかにしている。また、データフロー計算モデルを基礎とした先行・遅延評価機構を提案し、値呼び、参照呼びの2種のデータ機構を併合した効果的実現方法を示している。さらに、データフロー制御下での並列リスト処理について論じ、引数の並列評価、関数本体の部分実行、構造データ操作の先行評価などの並列性抽出手法、ならびに構造データ操

作の遅延評価を積極的に利用した並列性制御手法を提案している。

2. データフロー計算機用高級言語を開発し、その設計思想、言語構造、関数評価法の特徴および言語処理系の構成法を示している。言語処理系の構成法として、再帰関数で記述したプログラムからデータフローグラフへの変換方式を示し、有限資源である色およびセルの再利用を考慮したコード生成法を提案している。また、セルの並列ガーベジコレクション法については、関数単位の効率的な参照カウント管理法を提案し、効率のよいコンパイルアルゴリズムを示している。

3. 先行・遅延評価機構の応用として、並列推論制御への適用を検討し、幅優先と深さ優先の探索戦略を適宜切り換えることにより並列性を制御する、論理型プログラムに対する新たな並列実行方式を提示している。

4. 高並列記号処理の実現上の問題点を整理し、記号処理用データフロー計算機の設計指針と構成法を与え、斬新な実験機を開発している。実験機では、多数の処理エレメントと構造メモリでの並列実行、およびこれらの中でのパイプライン実行を可能とするパラレル・パイプライン統合方式によって高並列性を引き出ししており、また先行・遅延評価のためのデータ同期機構を分散方式の構造メモリ内で効率良く実現している。

5. ソフトウェアシミュレーションおよび実験機によるデータフロー計算機方式の評価結果について述べ、データフロープログラムの処理特性、ならびに提案方式の有効性を具体的に示している。これらの評価によって、データフロー計算機方式の導入により、小粒度の関数を単位とした超多重処理、および線形リスト構造操作のパイプライン処理が達成され、単一の処理エレメントと構造メモリからなるシステムにおいても従来機 (VAX11/750) の5~7倍のリスト処理性能が得られること、また、複数構成のシステムでは係数0.8以上の台数効果が得られることを明らかにしている。

以上、本論文はデータフロー計算機のハードウェア、ソフトウェア、応用と評価についての研究成果を詳細にまとめ、計算機方式や並列言語の構成方式に新たな知見と指針を与え、情報システム学に寄与するところが極めて大きい。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) 中村 裕一 (福岡県)  
学位記番号 総理工博乙第84号  
学位授与の日附 昭和63年4月28日  
学位論文題目 爆発衝撃波の伝ばに関する研究  
論文調査委員

(主査) 九州大学 教授 松尾 一 泰  
(副査) 〃 〃 高松 康 生  
〃 〃 〃 小野 信 輔  
〃 〃 〃 村上 昭 年

## 論文内容の要旨

爆発によって発生する衝撃波, すなわち爆発衝撃波の気体力学的研究は種々の自然現象や工学的問題を理解, 解明するために重要であるだけでなく, 爆薬のもつ巨大なエネルギーの有効利用や安全工学的立場からも必要である。本論文は, このような観点から爆薬の爆ごうによって発生する爆発衝撃波の伝ば特性を実験的および理論的解析によって明らかにするとともに, 爆薬を使用することによって簡単に大気圧下で強い衝撃波を発生させることが可能であることに着目して, 爆発エネルギーの変換技術の開発を意図した新しい収束する衝撃波の発生方法の確立とその伝ば特性の解明をめざした研究の成果をまとめたもので, 8章より構成されている。

第1章では, 爆発衝撃波の研究の意義を明らかにし, 従来の研究の展望を行い, 解明すべき問題点を指摘した。そして, これらの点をふまえ, 本研究の目的と本論文の内容を概説した。

第2章では, 爆発衝撃波の伝ばに関する基礎理論として自己相似解について論じた。まず, 次元解析によって問題の系の物理量に関する無次元変数を構成し, 自己相似変数を導出した。次に, 自己相似解の概念を説明し, 発散および収束する衝撃波に関する第一種および第二種の自己相似解の成立条件とその解の特性を示した。特に, 収束する衝撃波に関しては, 収束中心付近での流れの自己相似性を理論的に引き出すことの必要性を指摘した。

第3章では, 本研究で使用した諸計測法の原理や測定法について述べた。まず, 爆発現象の写真観察に使用した高速度カメラの構造と性能や爆発衝撃波を瞬間写真としてとらえるためのQスイッチ・ルビーレー

ザーを光源に用いたシャドウグラフ法の観察システムを示した。次に, 本研究のために確立した電氣的計測方法として, イオンプローブ法や圧電ゲージ法について詳述した。

第4章では, 点源爆発によって球面状に発散する衝撃波の伝ば特性を解析した。このような爆発衝撃波の伝ばは爆風理論によって解析することができるが, 従来提案されている種々の理論による解析結果には弱い衝撃波の領域において相違が見られる。このため, 本実験では大気圧下において球状の爆薬を電気雷管で起爆し, 球面衝撃波を発生させ, 衝撃波の伝ばマッハ数が2以下の弱い領域での衝撃波の圧力, 伝ば速度, 伝ば時間を計測した。実験結果と理論値との比較によってOshimaが提案した準相似仮定に基づく解析結果がこの領域での爆発衝撃波の伝ばをよく表すことを明らかにした。

第5章では, レーザーシャドウグラフ法を用いて行った雷管の爆発現象の光学観察の成果について述べた。すなわちQスイッチ・ルビーレーザーを光源とする短時間露光, 高分解能撮影により雷管の爆発によって発生する衝撃波や爆発ガスの挙動だけでなく, 従来の観察では明瞭にとらえられていなかった雷管の微小破片の撮影に成功し, さらに爆発現象の再現性が良いことから微小破片のおおよその飛散速度も求めることができた。

第6章では, 従来の収束波発生方法と異なる新しい方法として, 衝撃大電流による円環状爆薬の面起爆によって直接的に気体中に収束する衝撃波を発生させる方法を詳述し, その有効性を種々の実験によって明らかにした。まず, 高速度カメラによる円環状爆薬の爆発現象の写真観察によって衝撃波の自己発光面が円筒状に収束し, 収束中心に近づくにつれて自己発光強度も増大することを示した。また, 自作した圧電ゲージを用いた衝撃波の圧力履歴の測定によって, 収束する衝撃波の自己増幅作用を確認するとともにイオンプローブによる測定から収束中心付近での衝撃波の伝ばの軌跡がGuderleyの自己相似解の式で近似できることを明らかにした。この理論式と実験結果の比較から, 収束中心付近での衝撃波の伝ばを決定する定数と薬量で決まる爆発エネルギーとの関係を表す近似式を求め, これを用いて任意の薬量に対する衝撃波の収束中心付近での強さの推定が可能になった。

第7章では, 収束する衝撃波の伝ばの理論解析を行

い、面積収縮効果による衝撃波の自己増幅作用や収束中心付近での流れの自己相似性について論じた。まず、衝撃波の伝ば速度や衝撃波背後の流れの空間分布を変化させてこの問題を考えるために、有限の初速度で運動を始める円筒状および球面状のピストンによって生じる収束する衝撃波の伝ばを摂動法を用いて数値解析した。その結果、ピストン速度が一定の場合、非自己相似領域における衝撃波の伝ば速度は始めから増大し、その割合は衝撃波の初期伝ば速度が大きいほど顕著であることを示した。また、衝撃波が増幅する場合には、衝撃波背後の流れの空間分布は圧縮波の分布となることや、収束中心付近での衝撃波の伝ば速度の変化は非自己相似領域における衝撃波の履歴に無関係に自己相似解の式で表されることを明らかにした。衝撃波の伝ば速度の変化から求めた自己相似指数の値は Guderley らの理論値と一致し、衝撃波背後の流れの空間分布と自己相似解との比較によって、収束中心付近での自己相似流れの存在を理論的に明らかにした。

第8章は、本研究の総括である。

## 論文調査の要旨

爆薬のもつ巨大なエネルギーは、材料の爆発加工や土木建設分野における爆破工法など、いろいろな分野で利用されている。しかし爆発現象が瞬間的であることや、爆薬の取り扱いに関する安全上の制約もあって、爆発によって発生する衝撃波の特性に関する実験的資料は十分でなく、不明な点が多く残されており、気体力学的観点からだけでなく、爆薬エネルギーの有効利用や安全工学の観点からもその解明が望まれている。

本論文は、爆発現象の研究のために特別に設計された実験室ならびに実験装置を用いて、爆薬の爆発によって発生する衝撃波の伝ば特性を高い測定精度で実験的に研究するとともに、理論的に行った研究をまとめたもので、本論文中に示された主な成果ならびに知見は次の通りである。

(1) 点源爆発によって球面状に発散する衝撃波の強さについて、従来提案されている種々の理論による解析結果は、衝撃波が弱い領域において相互に異なっていたが、この問題についての実験的検討は従来ほとんどなされていなかった。著者は、小さな球状爆薬の爆発実験により、爆発衝撃波の圧力や伝ば速度を測定し、衝撃波の伝ばマッハ数が2以下の領域では、Oshima の準相似仮定に基づく解析結果が実験結果と

最もよく合うことを明らかにしている。

(2) 爆薬の起爆に使用される電気雷管の爆発現象をレーザーシャドウグラフ法により詳細に観察し、爆発によって発生する衝撃波だけでなく、爆発ガスや飛散する微小破片の挙動も明らかにしている。

(3) 円筒状に収束する衝撃波については、従来衝撃波管を応用した装置などを用いて実験が行われており、強い衝撃波を発生させることが困難であったが、従来の方法と異なる新しい方法として、円筒状容器の内壁に円環状に爆薬を装てんし、容器内壁にはりつけた金属細線の衝撃大電流による導線爆発によって面起爆させることにより、気体中に直接強い収束衝撃波を発生させる方法を開発している。また、この方法による実験を行い、収束中心付近での衝撃波の伝ば軌跡は Guderley の自己相似解とよく一致することを明らかにするとともに、使用する爆薬量と衝撃波の強さとの関係を表す実験式を求め、任意の爆薬量に対する衝撃波の収束中心付近での強さの推定を可能としている。

(4) 円筒状および球面状に収束する衝撃波に関して、衝撃波とその背後の流れを含めた全流域にわたって摂動法と特性曲線法を用いて数値解析し、収束する衝撃波の伝ば特性を解明している。すなわち流れの面積収縮効果による収束衝撃波の自己増幅特性や収束中心から離れた非自己相似領域から収束中心付近の自己相似領域への遷移過程を明らかにするとともに、自己相似領域における衝撃波の伝ば特性は非自己相似領域における衝撃波の履歴に無関係に自己相似解の式で表されることを示している。

以上要するに、著者は本論文において、爆薬の爆発によって発生する衝撃波に関し、実験と理論の両面から研究を行い、点源爆発および雷管の爆発による発散する衝撃波、円筒状および球面状に収束する衝撃波の伝ば特性について多くの新知見を得るとともに、強い収束衝撃波を発生させる新しい方法を開発している。これらの成果は、衝撃波工学および気体力学上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) 下茂徹朗(鹿児島県)

学位記番号 総理工博乙第85号

学位授与の日附 昭和63年4月28日

学位論文題目 2-ピロン類と不飽和化合物との環

## 状付加反応と誘導体合成に関する研究

### 論文調査委員

|      |      |    |    |    |
|------|------|----|----|----|
| (主査) | 九州大学 | 教授 | 柘植 | 乙彦 |
| (副査) | 〃    | 〃  | 竹下 | 齋  |
| 〃    | 〃    | 〃  | 齋藤 | 省吾 |
| 〃    | 〃    | 〃  | 小林 | 宏  |

## 論文内容の要旨

環状付加反応は合成化学において重要な位置を占めており、天然物合成などその利用が益々広がっている。また、ヘテロ原子を含む系の付加反応の系統的研究は、新しい複素環系を開発する上で基礎的且つ重要な知見を与えることが期待される。本論文では、複素環化合物の基底及び光励起状態における反応性の基礎的解明に適当な材料と思われる含酸素環不飽和ラク톤の基本物質である 2-ピロン体を取り上げ、オレフィン及びアセチレン類との熱及び光化学的 6 員環または 4 員環形成反応を検討すると共に新しい化合物の合成、さらにそれからの誘導体合成を目的として研究を行った結果をまとめたもので、7 章からなっている。

第 1 章は緒論で、2-ピロン体に関する従来の研究の概要と本研究の目的、意義について述べた。

第 2 章では、2-ピロン体と電子不足オレフィンとの Diels-Alder (DA) 反応を検討し、ピロン体の基底状態での反応性及びモノ付加体の熱安定性に及ぼす置換基効果を明らかにした。すなわち、電子豊富ピロン体は通常の DA 反応を経て、モノ付加体からの脱炭酸物に親ジェンまたはピロン体がさらに DA 反応した生成物を与えることを見出した。一方、電子不足ピロン体の DA 反応性は低いが、反応は立体選択的に進行した。そして、モノ付加体の熱安定性は高く、その熱安定性は置換基の電子的性質によって説明できた。また、N-置換マレイミドとはマレイミドの HOMO が反応に寄与していることが示唆された。これは 2-ピロン体の強い求電子性を示す。

第 3 章では、電子不足ピロン体と電子豊富オレフィンとの逆電子要求型 DA 反応を動力学的研究も含めて検討した。まず、この反応はレギオ選択的に進行し、その活性化エネルギーが小さく ( $\Delta E_a = 13.7 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) 極めて起こり易い反応であることを明らかにした。次に、この反応の反応性及びレギオ化学はピロン体とオレフィンとの分子軌道における LUMO-HOMO 相互作用の効果で合理的に説明できた。また、この反応で生

成したモノ付加体は安定で、その *exo/endo* 生成比は反応条件によって変化すること及びモノ付加体はアルコール分解により立体制御された多官能シクロヘキセン体などへ誘導できることを明らかにした。

第 4 章では、2-ピロン体とオレフィン及びアセチレン類との低温反応を含む光付加反応を検討し、2-ピロン体の光励起状態に関する知見を得た。すなわち、ピロン体の光付加反応はすべて三重項増感反応であり ( $E_T \cong 56 - 62 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ )、見掛け上ピロン環の 3 位は求電子的で、6 位は求核的な性質をもち、オレフィンとのペリ、レギオ及び立体選択的な光 [4+2] 付加体及び/または [2+2] 付加体を与えることを見出した。すなわち、先ず電子不足オレフィンのマレイミドなどの環状オレフィンとの反応では主生成物の *exo*-[4+2] 付加体及びピロンの 5,6 位での [2+2] 付加体を得た。またアクリロニトリルとの反応では、8-シアノ-[4+2] 付加体及び 7-シアノ-5,6 位-[2+2] 付加体を得、両者の生成比はピロンの置換基の性質に依存した。次に、電子豊富オレフィンのエチルビニルエーテルとの反応では、主に 2-ピロンの 3,4 位での [2+2] 付加体を与えた。一方、アセチレン類との反応では 2-ピロン体の置換基に関係なく不安定な光 [4+2] 付加体を経たベンゼン誘導体のみを与え、ビシクロ環系の骨格の安定性に及ぼす因子も明らかとなった。このような 2-ピロンの光付加のペリ及びレギオ選択性は、分子軌道法を用いて 'LUMO'-LUMO, 'HOMO'-HOMO 相互作用によって始まるラジカル機構で説明できた。

第 5 章では、2-ピロン体の光 [2+2] 付加体の環変換による新化合物合成の一環として、クロロエテン類との脱離反応を検討し、ビシクロ環の形、置換基の種類及び反応条件が本反応に大きく影響を及ぼすことを明らかにした。先ず、6 位に活性水素をもつ 5,6 位-[2+2] 付加体の塩化水素脱離反応では 2-オキサビシクロ [4.2.0] オクタ-4,6-ジエン-3-オンを経て、5-エチニル-及び/または 5-エチニル-2-ピロン体を順次与え、これら一連の反応は 4 員環部の開環、塩化水素の *anti*-脱離機構によるものと結論した。6 位に活性水素をもたない同型の付加体は厳しい条件下に開環と閉環を経てジピロン体を与えた。

一方、1 位に活性水素をもつ 3,4 位-[2+2] 付加体は 3-オキサビシクロ [4.2.0] オクタ-4-エン-2-オン体を与え、この反応は  $S_N2'$  反応を経る機構で説明

することができた。また、5,6位-[2+2]付加体の脱塩素反応ではアセチレンとの[2+2]付加体に対応する2-オキサビシクロ[4.2.0]オクタ4,7-ジエン-3-オン体が得られ、この化合物は熱的に[2 $\pi$ +2 $\sigma$ +2 $\sigma$ ]の開環、6 $\pi$ 系の閉環を経てベンゼン誘導体を与えることを明らかにした。

第6章では、第2章から第4章で得られたジエン等価体としての[4+2]付加体を用いて交差付加反応を検討した。すなわち、第4章で得られた熱で容易に脱炭酸する光[4+2]付加体は、容易にアクリロニトリル及びp-ベンゾキノンと付加し、前者とはレギオ及び立体選択的な付加体を与え、後者とはendo-endo型交差付加体のみを与えること、そしてendo-endo付加体は光照射により容易にかご型化合物へ変換できることを明らかにした。またベンゼン誘導体とビス付加体が同時に得られるアセチレン類との反応は、交差付加体のretro-DA反応を経る機構で合理的に説明できた。

第7章は結論で、本研究の成果を総括した。

## 論文調査の要旨

環状付加反応は合成化学の分野で最も重要な鍵反応の一つである。ジエン構造をもつ $\delta$ -ラクトンの2-ピロン類は、環状付加反応の研究対象として恰好な材料であるが、そのDiels-Alder付加体が脱炭酸し易いため2-ピロン類の環状付加反応を用いた合成には大きな進展は見られない状況にあった。従って、2-ピロン類の付加体の安定性に及ぼす諸因子、付加反応のレギオ及び立体化学を解明することは、2-ピロン類の化学において重要な研究課題である。

本論文は、このような観点から電子的性質の異なる置換基をもつ種々の2-ピロン類とオレフィン及びアセチレン類との熱及び光付加反応を研究したもので、主な成果を挙げれば次のようである。

1) 電子不足オレフィンを用いたDiels-Alder反応の反応性及び付加体の熱安定性に及ぼす2-ピロン類の置換基の電子的効果を明らかにしている。

2) 電子求引性基をもつ2-ピロン類と電子豊富オレフィンとのDiels-Alder反応を解析し、レギオ選択的に安定な付加体が生成することを見出して、この反応が2-ピロン類(LUMO)-オレフィン(HOMO)相互作用による協奏的反応であることを明らかにしている。

3) 2-ピロン類とオレフィンとの光付加三重項増感

反応であり、オレフィンの電子的性質と付加のペリ及びレギオ選択性との関係を明らかにするとともに、この反応は'LUMO'-LUMO, 'HOMO'-HOMO相互作用で始まるラジカル機構であることを示唆している。

4) 2-ピロン類とアセチレン類との光付加も三重項増感反応であり、2-ピロン類の電子的性質に関係なく光[4+2]付加体を経由してベンゼン誘導体が生成することを見出し、ビシクロ環系の骨格の安定性に及ぼす因子を明らかにしている。

5) 塩素置換オレフィン類との光[2+2]付加体の脱塩化水素化反応及び脱塩素化反応は、ビシクロ環の形、置換基の性質に著しい影響を受けること、並びに生成物に至る開環及び閉環各過程の機構を明らかにしている。

6) [4+2]付加体をジエン等価体として用いる交差型付加反応のレギオ及び立体化学を明らかにすると共に、p-ベンゾキノンを用いた交差型付加体の光照射によってかご型化合物の合成にも成功している。

以上要するに、本論文は2-ピロン類とオレフィン及びアセチレン類との熱及び光化学的6員環または4員環形成反応の特徴と合成化学的有用性を明らかにし、2-ピロン類を用いる合成に新たな道を拓いてる。これらの成果は有機合成化学及び複素環化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) 塩月 義隆(福岡県)

学位記番号 総理工博乙第86号

学位授与の日附 昭和63年4月28日

学位論文題目 日射遮蔽物を有する窓の成分別熱移動に関する研究

論文調査委員

(主査) 九州大学 教授 浦野 良美

(副査) " " 片山 忠久

" " 前川 道郎

" " 中村 洋

## 論文内容の要旨

建物の窓における日射調整は、省エネルギーや快適な室内気候の形成などの観点から極めて重要である。

窓面積が大きく十分な日射遮蔽が構じられていない場合には、冷房負荷に占める窓からの日射熱取得の比率

は他の外壁等に比べて非常に大きくなり、日射の影響を受けて窓際の室内熱環境は悪化される。従って、年間を通した適切な日射調整を図る必要がある、そのためには日射遮蔽物を有する窓の熱的特性を詳細に検討することが肝要である。

しかし、窓ガラスと日射遮蔽物に吸収された日射熱が対流や再放射によって室内に流入する熱移動は、室内外気流や周囲表面温度等に影響され複雑な伝熱機構を呈するため、これを実験的に解明した研究例は少ない。特に、窓ガラスと日射遮蔽物間の半密閉空気層の熱移動は日射遮蔽だけでなく窓の断熱性を検討する上で重要であるにも拘わらず、その実測資料は殆ど見られない。

本論文は、日射遮蔽物を有する窓の熱移動現象を透過、対流、再放射および空気層からの換気による各成分別に分離して解明し、日射遮蔽物の高効率化を図ることにより、建物冷暖房負荷および快適な室内熱環境形成のための基礎資料を得ることを目的とする。本論は、序論と総括を含めて全8章よりなる。

第1章では、本研究の背景と目的、関連する既往の研究について述べた。

第2章では、本研究を進めて行く上で重要となる窓ガラスの表面温度測定法について論じた。窓ガラスの表面温度は、窓の熱収支を算出する上で基本的な測定項目であるにも拘わらず、日射を透過するため正確な測定は困難であり、従来その精度についての系統的な資料は少なく、未だその測定法も確立されていない。建築の分野では、窓ガラスの表面温度測定に通常熱電対が使われている。従って、ここでは熱電対を用いて表面温度測定を行う場合の測定誤差要因を分類整理するとともに、実験および数値計算により測定精度を検討した。

主な外界気象条件である日射量・風速・気温および周囲の表面温度を入力パラメータとして、一般的によく使用されているアルミ箔、白色ビニールテープおよび透明テープで窓ガラス表面に熱電対を貼付する場合の測定誤差を実験および数値計算により求めて図示した。さらに、日射吸収率および長波放射率を小さくすることを目的としてハンダ被覆された線径  $50\mu\text{m}$  以下の熱電対を透明接着剤で接着することにより、放射環境の厳しい条件の場合でも約  $0.3^\circ\text{C}$  以内の精度で測定できることを明らかにした。

第3章では、放射環境下での気温およびグローブ温

度の測定精度に関して実験および数値計算より検討した。気温測定では熱電対を使用することが多いが、表面がハンダ被覆された線径  $50\mu\text{m}$  の熱電対を用いることにより、無風時でさらに感温部および素線が曝露された状態でも気温を精度良く測定できることを明らかにした。

従来、室内放射環境の測器として用いられているグローブ温度計に関して、直達日射の影響を受ける屋外においても精度良く測定できることを確認し、日射量や風速の2分前からの移動平均値を用いて計算したグローブ温度計の平均表面温度とグローブ温度の実測値がよい精度で一致することを明らかにした。

第4章では、窓面積の大きい既存事務所ビルを測定対象として、各方位別の室内熱環境の実態調査を行い、窓における日射調整の必要性を明らかにした。また、同建物の南面する2室を対象として、その一室に日射反射性の高いフィルム（熱線反射フィルム）を窓ガラスの室内側に貼付した場合の日射遮蔽効果について、従来室と比較検討することにより透過日射が大幅に削減され、室内熱環境が改善されることを示した。

しかし、上記の方法で日射遮蔽効果を大にすれば室内照度が低下すること、在室者に心理的圧迫感を与えることなど、日射調整が必要ない時期に対しての配慮が必要なことを示唆した。

第5章では、前章で得られた知見に基づき、窓の日射遮蔽法として熱線反射フィルムで作製された開閉可能なロールカーテンを提案し、カーテンの左右両端にスリットがある場合の日射遮蔽特性を実験的に検討した。まず日射熱取得率測定装置を建物屋上に製作して、日射熱取得率を精度よく測定できることを示し、ロールカーテン付窓が日射を受けた場合の熱移動を調べた。従来、窓ガラスとロールカーテン間の半密閉空気層の熱移動については不明確な部分が多かったが、赤外線放射カメラで得られた熱画像と空気層内気温分布を詳細に検討し、実際の日射を受けた状態での窓の伝熱機構を明らかにした。

次に、人工気候室内に熱流測定装置を製作し、装置内温度を制御することにより、窓ガラスに日射吸収が生じたと仮定して、カーテン両端にあるスリットからの換気熱量を求める方法を提案した。左右にスリットのあるロールカーテン付窓の日射熱取得を透過、対流、再放射、換気の各成分別に測定できることを示し、同一フィルムを窓ガラスの室内側に貼付する従来の方法



に比べて日射熱取得率は約12%低減することを明らかにした。

第6章では、従来の測定法では測定することが難しい窓ガラスと遮蔽物間の半密閉空気層の換気による移動熱量を測定できる“成分別熱移動測定装置”の製作と測定法について述べた。本装置は、窓ガラスと日射遮蔽物を面発熱体で置き換えた窓供試体を簡易風洞の側壁に設置して、風洞内を屋外側と想定し、面発熱体の発熱量を調節して実際の窓の日射吸収を実験室内で等価的に再現できるものであり、ロールカーテン付窓の成分別熱移動量を5%程度の誤差内で測定可能であることを示した。

第7章では、ロールカーテンをモデル化した窓供試体を成分別熱移動測定装置に設置して、ロールカーテン付窓に吸収される日射熱の室内側への移動熱量を対流、再放射および換気に分離して詳細に検討した。その結果、①窓ガラスとロールカーテンに吸収される日射熱量に対する対流、再放射および換気による室内側への移動熱量の比率（流入比）は、窓への入射日射量および窓の外表面熱伝達率が変動しても一定値であること、②窓ガラスの日射吸収熱量に対してロールカーテンの日射吸収熱量の比率が大きくなるほど、対流流入比および放射流入比は増加するが、空気層厚が30~65mmの範囲内ではそれに関係なく換気流入比はほぼ一定値であること、③室内側総流入熱量に対する換気熱量の比率、すなわち換気成分比は、窓ガラスの日射吸収熱量に対してロールカーテンの日射吸収熱量の比率が大きくなるほど小さくなることを明らかにした。

さらに、左右にスリットがある窓を含めてスリットの位置が異なる5つの窓タイプについて、熱画像および窓の断面温度分布から空気層の熱対流による換気性状の差異を定性的に把握するとともにその移動熱量を成分別に求めた。

第8章では、各章で得られた知見をまとめて総括した。

## 論文調査の要旨

窓は採光、換気、在室者に心理的開放感を与えるなど、多くの機能を有するため、他の外壁等に比較して日射遮蔽および室内外温度差に対する断熱化が非常に難しい部位である。また、冷房期には日射遮蔽を必要とするが、暖房期では逆に日射の有効利用を図ることが重要なため、年間を通じた適切な日射調整手法が必

要である。しかし、窓ガラスと日射遮蔽物に吸収された日射熱が対流や再放射によって室内に流入する熱移動は、室内外気流や周囲表面温度等に影響されて複雑な伝熱機構を呈するため、その実測資料はほとんど見られない。特に、窓ガラスと日射遮蔽物間の半密閉空気層内での熱移動を含めて、窓の日射遮蔽効果および断熱性能を総合的に検討している研究例は少ない。

本論文は、このような観点から日射遮蔽物を有する窓の熱移動現象を透過、対流、再放射および空気層からの換気による各成分別熱量に分離して解明することを目的として行った研究成果をまとめたものである。

まず著者は、本研究を進めて行く上で重要な日射環境下における窓ガラス表面温度の測定法に関して、その測定精度を実験および数値計算より検討している。窓ガラスは日射を透過・吸収するため、その表面に温度センサーを貼付することにより表面温度分布が乱れ表面温度の真値を測定することは注意を要する。しかし、著者は非接触方式の赤外線放射カメラで測定された窓ガラスの熱画像より求めた値と、窓ガラス断面を1mm等間隔に分割した2次元差分法による計算値を比較検討して、表面温度の真値を推定できることを示している。さらに、屋外の自然条件下での窓ガラス表面温度測定によく用いられている熱電対の使用についても熱電対素線の径、日射吸収率および長波放射率が測定精度に及ぼす影響について詳細に検討を加えている。

次に著者は、窓面積の大きい既存事務所ビルを対象として、各方位別の室内熱環境の実態調査を行い、各方位の窓からの日射熱取得の時刻別変動から、方位別に日射調整計画を図る必要があることを指摘している。また、既設ブラインドだけでは冷房負荷を大幅に低減することができないことを明らかにし、それを改善する方法として日射反射性の高いフィルム（熱線反射フィルム）を窓ガラスの室内側に貼付した場合の日射遮蔽効果を実験的に解明している。しかし、上記の方法で日射遮蔽効果を大にすれば、室内照度が低下すること、在室者に心理的圧迫感を与えることなど、日射調整が必要ない時期に対しての配慮が必要なことを示唆した。著者は窓の日射遮蔽法として、日射反射性の高いフィルムで作製された開閉可能なロールカーテンを提案し、その日射遮蔽特性をJISの測定法に準じて実験的に検討している。その結果、同一フィルムを窓ガラスの室内側に貼付する従来の方法に比べて開閉可能

なロールカーテンの使用は、冬期日中の日射熱直接利用および夜間の断熱性能の向上、さらに夏期の日射遮蔽効果等に有効であることを示した。

さらに著者は、窓ガラスと遮蔽物間に形成される半密閉空気層の換気による熱移動を詳細に検討するための「成分別熱移動測定装置」を開発した。本装置は、窓ガラスと日射遮蔽物を面発熱体で置き換えた窓供試体を簡易風洞の側壁に設置して、風洞内を屋外側と想定し、面発熱体の発熱量を調整することによって、実際の窓の日射吸収を実験室内で等価的に再現できる。窓に吸収された日射熱の室内側への熱移動を対流、再放射および空気層内の換気に分離して測定できることを実験的に検証し装置の有効性を示している。

最後に著者は、成分別熱移動装置に種々の隙間（スリット）をもったロールカーテン付窓供試体を設置して、1) 窓への入射日射量、2) 窓ガラスの外表面熱伝達率、3) 窓ガラスの日射吸収熱量とロールカーテンの日射吸収熱量の比（日射吸収比）、4) 空気層厚およびスリット幅と窓から室内側への成分別移動熱量との関係を定量的に解明している。ロールカーテ

ンを窓ガラスの室内側に設置した場合の日射の室内に与える熱的影響は、それを透過する熱量、カーテンから室内側への対流および再放射による熱量、窓ガラスとロールカーテン間の空気層の換気による移動熱量が考えられるが、本研究では透過日射量については別途計算により求める方法を採用し、窓に吸収される日射熱の室内側への熱移動を対流、再放射および換気に分離して詳細に検討している。

以上要するに本論文は、日射遮蔽物を有する窓の熱移動現象を透過、対流、再放射および空気層からの換気による各成分別に分離して解明し、日射遮蔽物の設計指針に関して重要な知見を得たものであり、熱エネルギーシステム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。