東海大学紀要

工　学　部

Vol.61, No.1 2021

目次

論文

Pd/C 触媒による鈴木–宮浦反応を利用した 5-アリールイソフタル酸類の合成
…… 毛塚智子・陳　曦杰・倉橋知温…… 1
複合成膜手法で作製した低屈折率光学薄膜の光学的・機械的特性の評価
…… 速水　舞・室谷裕志・都野義樹・松本繁治…… 7
教育用核種生成・崩壊計算コード S-Decay の開発
……松村哲夫・亀山高範……13
大気圧プラズマジェット照射によるマラカイトグリーン水溶液の脱色
…… 佐藤大輔・小田慶喜・桑畑周司……21
多項式関数の等高線を利用した波板シェルの波目方向の最適化
……土井健太郎・山本憲司……29
多段配筋とした RC 梁の許容曲げモーメント算定式の提案
……柳町涼太・野村圭介……37
ペロブスカイト型 Mn 酸化物の超巨大磁気抵抗効果の発現機構
……千葉雅史・小泉義晴……43
境界構造による音波伝搬制御の基礎検討
……本多友紀・森下達哉……49
速度振動を受けるワックス燃料の振動燃焼の可視化
……阿部宗生・森田貴和……57

2021 年度　新任教員研究紹介

建築学科 ……山川　智……61
建築学科 ……稲益裕太……63

PROCEEDINGS
OF THE
SCHOOL OF ENGINEERING
OF
TOKAI UNIVERSITY
CONTENTS

VOL.61, No.1 2021

Technical Papers

Pd/C-catalyzed Suzuki–Miyaura Coupling for the Synthesis of Symmetrical 5-Arylisophthalate Derivatives
…… Satoko KEZUKA, Xijie CHEN and Tomoharu KURAHASHI… 1

Evaluation of Optical and Mechanical Properties of Low Refractive Index Optical Thin Films Prepared by Combination Deposition
…… Mai HAYAMIZU, Hiroshi MUROTANI, Yoshiki TSUNO and Shigeharu MATSUMOTO… 7

Development of Educational Code "S-Decay" on Nuclides Generation and Depletion
…… Tetsuo MATSUMURA and Takanori KAMEYAMA…13

Decolorization of Malachite Green Aqueous Solution by Atmospheric-Pressure Plasma Jet Irradiation
…… Daisuke SATO, Yoshiki ODA and Hiroshi KUWAHATA…21

Optimization of Corrugation Pattern on Corrugated Shells Using Contour Lines of Polynomial Function
…… Kentarou DOI and Kenji YAMAMOTO…29

Proposal of a Formula for Calculating the Allowable Bending Moment of RC Beams with Multi-Layer Reinforcement
…… Ryota YANAGIMACHI and Keisuke NOMURA…37

The Mechanism of the Colossal Magnetoresistance Effect on Perovskite-Type Mn Oxide
…… Masafumi CHIBA and Yoshiharu KOIZUMI…43

A Basic Study of Sound Wave Propagation Control by Boundary Structure
…… Yuki HONDA and Tatsuya MORISHITA…49

Visualization of Oscillatory Combustion of Wax Fuel Subject to Velocity Oscillation
…… Hiroki ABE and Takakazu MORITA…57

Introduction of research activities of new faculty members (2021)

Dept. of Architecture and Building Engineering …… Satoshi YAMAKAWA… 61

Dept. of Architecture and Building Engineering …… Yuta INAMASU… 63

東海大学紀要工学部
Vol.61 , No.1 , 2021, pp. 1-5
DOI: 10.18995/24343633. 61-1. 1

Pd/C 触媒による鈴木-宮浦反応を利用した 5-アリールイソフタル酸類の合成

毛塚　智子*1　陳　曦杰*2　倉橋　知温*3

Pd/C-catalyzed Suzuki–Miyaura Coupling for the Synthesis of Symmetrical 5-Arylisophthalate Derivatives

by

Satoko KEZUKA*1, Xijie CHEN*2 and Tomoharu KURAHASHI*3

(Received on Mar. 31, 2021 and accepted on Jul. 7, 2021)

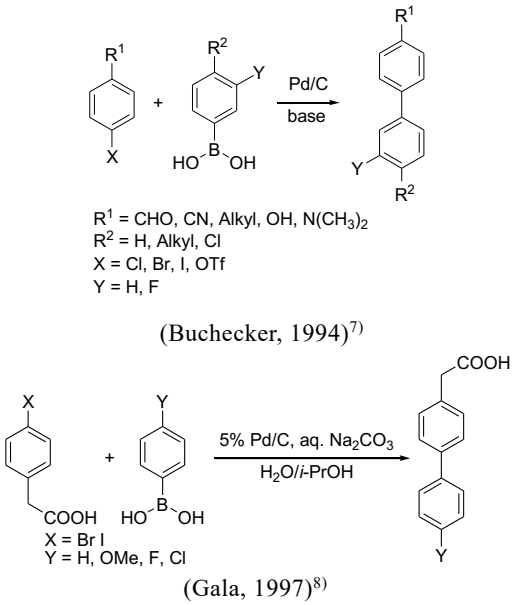
Abstract

Aromatic dicarboxylic acids are used as precursors for polymers that have excellent thermal, chemical, and radiation resistance. 5-Arylisophthalic acids are such precursors and can modify the aromatic ring in various ways. Various symmetrical 5-arylisophthalates and 5-arylisophthalic acids were prepared by 10% Pd/C catalyzed Suzuki–Miyaura cross coupling of the corresponding 5-bromoisophthalates or 5-bromoisophthalic acid and arylboronic acids. The reactions proceeded at moderate temperature to afford symmetrical 5-arylisophthalate and 5-arylisophthalic acids with high yields and high selectivities.

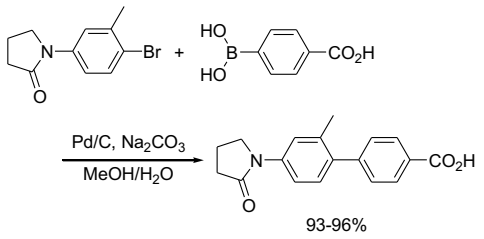
Keywords: Pd/C, Suzuki–Miyaura coupling, 5-Arylisophthalate, Transition metal

1. 緒言

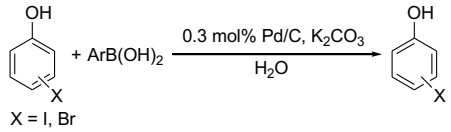
炭素－炭素結合形成反応は有機化合物の骨格を構築する手段であり，医薬品や農薬，有機 EL 材料など精密化学製品の合成において重要な位置を占めている．特に，ベンゼン環が複数連結したビフェニルなどの骨格構造は様々な有機材料にもみられ，望みの位置で高効率に結合を形成するための手法の開発は不可欠である．代表的な方法として，2010 年にノーベル化学賞を受賞したクロスカップリング反応が挙げられる [1-4]．その１つである鈴木－宮浦反応 [5,6]は有機ホウ素化合物と有機ハロゲン化物のカップリング反応で，塩基存在下でパラジウム触媒ないし安価なニッケル触媒を触媒とする炭素－炭素結合形成反応であり，これまで困難とされてきた sp^2 炭素を反応点とする基質を用いる反応を可能としてきた．この反応は，単純な芳香族－芳香族カップリングだけでなく，ヘテロ芳香族とのカップリングやヘテロ芳香族同士のカップリングに適用可能である．さらに，反応条件を検討することにより置換基の立体的ないし電子的な影響を受けることなく効率的な反応が進行する．これまで均一系触媒を利用した反応例が数多く報告されてきたが，不均一系触媒，特に Pd/C を利用した研究も活発に行われている．1994 年，Buchecker らは初めて，Pd/C を触媒とする鈴木－宮浦反応を報告した [7]．Gala らは 1997 年にこの方法を用いてキログラムスケールで 4’-フルオロビフェニル酢酸を [8]，1999 年には Ennis らもキログラムスケールで欝病治療薬の製造を行っている [9]．2002 年，平尾らはヨードフェノールとフェニルボロン酸のカップリングで Pd/C 触媒の再使用が可能であることを報告した [10]．2005 年には，佐治木らが加熱条件や配位子の添加を必要としない効率的かつ適用範囲の広い芳香族臭素化合物とフェニルボロン酸とのカップリング反応を報告した [11,12] (Scheme 1).



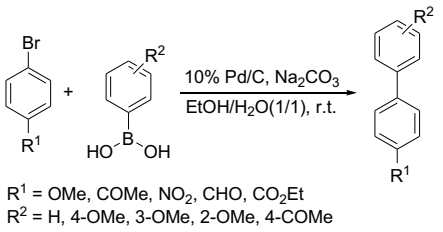
*1　工学部応用化学科准教授
*2　工学研究科工業化学専攻修士課程
*3　工学部応用化学科



(Ennis, 1999)[9)]



(Hirao, 2001)[10)]



(Sajiki, 2005)[11,12)]

Scheme 1　Pd/C catalyzed Suzuki-Miyaura coupling.

当研究室ではこれまでに，様々な官能基をパラ位に有するフェニルアセチレン類とメチルプロピオレートの環化三量化をおこない，高分子材料のモノマーとして利用可能な 3,5-ジアリール安息香酸類および 5-アリールイソフタル酸類の合成を試みた [13)]．3,5-ジアリール安息香酸類の合成では，$[Ir(cod)Cl]_2$/F-dppe 錯体触媒を用いることにより高収率かつ高選択的な合成を可能としたが，5-アリールイソフタル酸類の合成では，$[Rh(cod)Cl]_2$/F-dppm 錯体が最適な触媒であることを見出したものの副生成物も 30%程生成した．そのため，5-アリールイソフタル酸類の新たな合成法として鈴木－宮浦反応を 5-アリールイソフタル酸類の合成に利用すれば，効率的で触媒の再利用も可能な環境にやさしい合成法に転換できると考えた．鈴木－宮浦反応を利用するメリットとして，望みの位置に置換基を導入した基質を用いれば望みの位置で結合を形成できるカップリングの特徴を利用することにより位置異性体の生成を考慮する必要がないことも挙げられる．そこで，様々な官能基を有する芳香族ボロン酸と 5-ブロモイソフタル酸のカップリングをおこない，5-アリールイソフタル酸類の効率的な合成を試みた．

2. 実験

2.1　試薬および一般的測定方法

ジエチルエーテルは，市販の溶媒に脱水剤として金属ナトリウムを加え，二時間還流後蒸留することにより得た．他の試薬は，市販品をそのまま用いた．TLC はメルク株式会社から購入したシリカゲル 60 F_{254}, アルミニウムシートを，カラムクロマトグラフィーは関東化学株式会社から購入したシリカゲル (シリカゲル 60N (球状，中性)，63-270 μm) を用いた．^{1}H NMR および ^{19}F NMR の測定にはブルカー社製 DRX-500 (500 MHz) を使用し，テトラメチルシランを内部標準物質とした．

2.2　原料の合成

5-ブロモイソフタル酸は文献に倣い，過マンガン酸カリウムを用いる 5-ブロモ-*m*-キシレンの酸化 [14)]ないしイソフタル酸の臭素化 [15)]により合成した．5-ブロモイソフタル酸ジメチルは，5-ブロモイソフタル酸のエステル化 [15)]により合成した．4-メチルフェニルボロン酸 [16)]，4-フルオロフェニルボロン酸 [17)]，4-カルボキシフェニルボロン酸 [16)]，ペンタフルオロフェニルボロン酸 [17)]は，文献に記載の方法により合成した．

2.3　鈴木－宮浦反応

2.3.1　5-(4-ヒドロキシメチルフェニル)イソフタル酸ジメチル (**3aa**)の合成

50 mL 二口ナスフラスコに 10%Pd/C (30.4 mg, 0.0288 mmol)，5-ブロモイソフタル酸ジメチル (**1a**, 273 mg, 1.01 mmol)，4-(ヒドロキシメチル)フェニルボロン酸 (**2a**, 162 mg, 1.07 mmol)，炭酸カリウム (399.3 mg, 2.89 mmol)を入れ，窒素置換した後，メタノール (4 mL)と水 (0.4 mL)を加えて 24 時間室温で撹拌した．ガラスフィルター(G4)を用いて反応液を濾過し，ろ液を濃縮した．シリカゲルクロマトグラフィー (CH_2Cl_2 : MeOH = 1 : 1)にて精製し，白色固体 189 mg (収率 63 %)を得た．

^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ(ppm) 3.97 (s, 6H), 4.75 (s, 2H), 7.46 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H), 7.62 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H), 8.42 (d, *J* = 1.6 Hz, 2H), 8.62 (t, *J* = 1.6 Hz, 1H).

2.3.2　5-フェニルイソフタル酸 (**3cb**)の合成

50 mL 二口ナスフラスコに 10%Pd/C (36.1 mg, 0.0289 mmol)，5-ブロモイソフタル酸 (**1c**, 280 mg, 1.14 mmol)，フェニルボロン酸 (**2b**, 141 mg, 1.16 mmol)，炭酸カリウム (84.9 mg, 0.601 mmol)を入れ，窒素置換した後，メタノール (5 mL)と水 (0.5 mL)を加えて 48 時間室温で撹拌した．ガラスフィルター (G4)を用いて反応液を濾過し，少量の飽和炭酸水素ナトリウムを入れた後，濃塩酸を pH=1 になるまで加えた．沈殿物を濾過して真空乾燥したところ，白色固体 268 mg (収率 87%)を得た．

^{1}H NMR (500 MHz, d-DMSO) δ (ppm) 7.46 (t, *J* = 7.3 Hz, 1H), 7.54 (t, *J* = 7.4 Hz, 2H), 7.75 (d, *J* = 7.4 Hz, 2H), 8.38 (d, *J* = 1.5 Hz, 2H), 8.47 (t, *J* = 1.5 Hz, 1H), 13.4 (brs, 2H).

5-(4-ヒドロキシメチルフェニル)イソフタル酸 (**3ca**)，5-(4-メトキシフェニル)イソフタル酸 (**3cc**)，5-(4-メチルフェニル)イソフタル酸 (**3cd**)，5-(4-フルオロフェニル)イソフタル酸 (**3ce**)，5-(4-カルボキシフェニル)イソフタル酸 (**3cf**)，5-(ペンタフルオロフェニル)イソフタル酸 (**3cg**)は，化合物 **3cb** と同様に合成した．

5-(4-ヒドロキシメチルフェニル)イソフタル酸 (**3ca**) :
収率 83%，白色固体．

^{1}H NMR (500 MHz, d-DMSO) δ (ppm) 2.58 (s, 1H), 4.58 (s,

2H), 7.48 (d, *J* = 7.4 Hz, 2H), 7.73 (d, *J* = 7.4 Hz, 2H), 8.43 (d, *J* = 1.6 Hz, 2H), 8.47 (t, *J* = 1.5 Hz, 1H), 13.5 (brs, 2H).

5-(4-メトキシフェニル)イソフタル酸 (**3cc**)：
収率 76%，白色固体.
^{1}H NMR (500 MHz, d-DMSO) δ (ppm) 3.82 (s, 3H), 7.08 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H), 7.70 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H), 8.33 (d, *J* = 1.6 Hz, 2H), 8.40 (t, *J* = 1.6 Hz, 1H), 13.4 (brs, 2H).

5-(4-メチルフェニル)イソフタル酸 (**3cd**)：
収率 90%，白色固体.
^{1}H NMR (500 MHz, d-DMSO) δ (ppm) 2.37 (s, 3H), 7.24-7.38 (m, 2H), 7.55-7.73 (m, 2H), 8.36 (d, *J* = 1.6 Hz, 2H), 8.43 (t, *J* = 1.6 Hz, 1H), 13.4 (brs, 2H).

5-(4-フルオロフェニル)イソフタル酸 (**3ce**)：
収率 84%，白色固体.
^{1}H NMR (500 MHz, d-DMSO) δ (ppm) 7.35 (t, *J* = 8.7 Hz, 2H), 7.73 (t, *J* = 8.0 Hz, 2H), 8.36 (d, *J* = 1.2 Hz, 2H), 8.45 (d, *J* = 1.2 Hz, 1H), 13.4 (brs, 2H).
^{19}F NMR (471 MHz, d-DMSO) δ (ppm) -114.0.

5-(4-カルボキシフェニル)イソフタル酸 (**3cf**)：
収率 95%，白色固体.
^{1}H NMR (500 MHz, d-DMSO) δ (ppm) 7.24-7.38 (m, 1H), 7.55 (d, *J* = 7.5 Hz, 2H), 8.34 (d, *J* = 1.6 Hz, 2H), 8.43 (t, *J* = 1.6 Hz, 1H), 13.4 (brs, 3H).

5-(ペンタフルオロフェニル)イソフタル酸 (**3cg**)：
収率 73%，白色固体.
^{1}H NMR (500 MHz, d-DMSO) δ (ppm) 8.43 (d, *J* = 1.2 Hz, 2H), 8.47 (d, *J* = 1.5 Hz, 1H), 13.5 (brs, 2H).
^{19}F NMR (471 MHz, d-DMSO) δ (ppm) -162.3, -154.1, -132.4.

2.3.3　5-(4-ヒドロキシメチルフェニル)イソフタル酸ジベンジル (**3aa**)の合成

30 mL 二口ナスフラスコに 5-(4-ヒドロキシメチルフェニル)イソフタル酸 (271 mg 0.997 mmol)、炭酸カリウム (881 mg, 6.37 mmol)を入れ，窒素置換した後，臭化ベンジル (359 mg 2.94 mmol)とジメチルホルムアミド (6 mL) を加えて 40 時間室温で攪拌した．ガラスフィルター (G3)を用いて反応液をセライトろ過し，ろ液をジクロロメタンで３回抽出した後に抽出液を硫酸マグネシウム(無水)で乾燥した。シリカゲルカラムクロマトグラフィー(CH_2Cl_2 : MeOH = 9 : 1) にて精製し，白色固体 369 mg (収率 82 %)を得た。
^{1}H NMR (500 MHz, $CDCl_3$) δ(ppm) 4.72 (s, 2H), 5.39 (s, 4H), 7.32-7.47 (m, 12H), 7.58 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H), 8.43 (d, *J* = 1.6 Hz, 2H), 8.69 (t, *J* = 1.6 Hz, 1H).

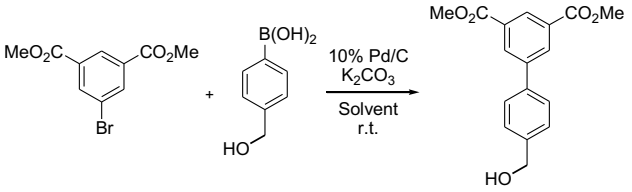
3. 結果及び考察

3.1　溶媒・溶媒量の検討

鈴木－宮浦反応では様々な溶媒を利用することが可能であるが，多くの場合水と有機溶媒の二層系を選択することが多い．その理由として，水溶性の高い塩基と基質の双方を溶解して反応の進行を促進することが挙げられる．また、触媒と溶媒の組み合わせ，官能基の溶解性や反応性に与える影響も考慮する必要がある．そのため，Pd/C 触媒による鈴木-宮浦反応を利用した 5-アリールイソフタル酸類の合成における溶媒を検討した (Table 1).

佐治木らの報告[11,12]を参考に，極性の高い有機溶媒と水を組み合わせ用いてジメチル 5-ブロモイソフタル酸 (1**a**)と 4-ヒドロキシメチルフェニルボロン酸 (**2a**)の反応を検討したところ，メタノールと水の組み合わせが最も良かった(Entries 1-4)．次に，水の割合を変えて同様の検討をしたところ, 4 mL のメタノールに対して水を 0.4 mL 加えた溶媒を用いる条件が収率 63%と最も良い結果を与えた (Entries 4-8)．最も収率がよかった溶媒比（MeOH/H_2O = 10/1）での総溶媒量を検討したが，収率が 63%を超えなかった (Entries 9,10)．水の割合だけでなく総溶媒量が収率に影響したことから，基質や塩基が溶解する必要があるものの，溶媒の増加は基質や触媒の衝突頻度の低下を招くため収率の低下に繋がったと考えている．溶媒の入手容易さも考慮すると，Entry 6 に示した条件で検討したときに最も良好な収率で目的物が得られたことから，以降の実験ではこの条件を採用することにした。

Table 1 [a)]　Effect of solvents.



Entry	Solvent	(mL)	Yield (%)
1	DMF/H_2O	4/0.8	46
2	DME/H_2O	4/0.8	34
3	EtOH/H_2O	4/0.8	32
4	MeOH/H_2O	4/0.8	52
5	MeOH/H_2O	4/0.2	35
6	MeOH/H_2O	4/0.4	63
7	MeOH/H_2O	4/1.6	47
8	MeOH/H_2O	4/3.2	45
9	MeOH/H_2O	2/0.2	44
10	MeOH/H_2O	8/0.8	36

a) 10% Pd/C (0.03 mmol), dimethyl 5-bromoisophthalate (1.0 mmol), 4-(hydroxymethyl)phenylboronic acid (1.1 mmol), K_2CO_3 (3.0 mmol), r.t., 24 h.

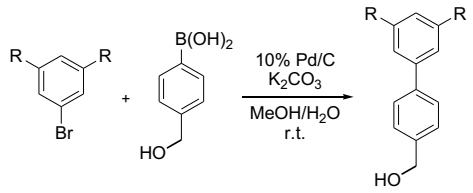
3.2　イソフタル酸ないしイソフタル酸エステルの検討

ジメチル 5-ブロモイソフタル酸 (**1a**)との反応では収率 63%で目的物が得られたが，合成した化合物を原料として他の反応に利用するとき，エステルの脱保護が必要になる場合がある．また，エステルのままもう一箇所の官能基を変換するときにも保護基の架け替えにより対応することが可能である．そこで，メチルエステルを他のエステルないしカルボン酸に変更することにより鈴木－

宮浦反応の収率向上を目指した.汎用性が増すと考えた.そこで,メチル 5-ブロモイソフタル酸 (1**a**)をジベンジル 5-ブロモイソフタル酸 (1**b**)および 5-ブロモイソフタル酸 (1**c**)に代えて,4-ヒドロキシメチルフェニルボロン酸 (**2a**)との鈴木-宮浦反応をおこなった (Table 2).

その結果,ベンジルエステルに変更した場合には目的物がほとんど得られなかったのに対し (Entry 2),カルボン酸に変更した場合には収率が 90%まで向上した.生成物 **3ca** が反応溶媒にほとんど溶解せず反応中に析出したことから,生成物が反応を阻害することなく触媒サイクルの各段階が速やかに進行して収率が向上したと考えられる.

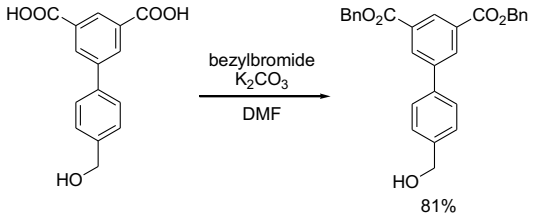
Table 2 [a] Various 5-bromoisophthalates.



Entry	R	Yield (%)
1	CO_2Me (**1a**)	63
2	CO_2Bn (**1b**)	Trace
3	CO_2H (**1c**)	90

a) 10% Pd/C (0.03 mmol), dimethyl 5-bromoisophthalate (1.0 mmol), 4-(hydroxymethyl)phenylboronic acid (1.1 mmol), K_2CO_3 (3.0 mmol), methanol (4 mL)-water (0.4 mL), r.t., 24 h.

また,ベンジルエステルはパラジウムを触媒とした水素添加反応によっても脱保護できることから,水酸基を変換して酸や塩基で容易に反応する官能基を導入しても問題ないと考えた.そこで,ベンジルエステル体を得るために Table 2 の Entry 3 に示す反応とベンジルエステル化を組み合わせ用いることを考えた.検討の結果,目的物を収率 81%で得ることができた(Scheme 2)。

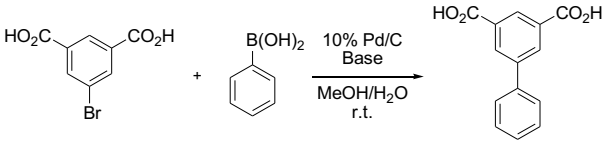


Scheme 2 Esterification of benzyl bromide with 5-(4-hydroxymethyl)phenylisophthalic acid.

3.3 塩基の検討

鈴木ー宮浦反応では,塩基はボロン酸をアート錯体化する段階で使用する.一般的には弱酸性の炭酸塩を用いることが多いが,水酸化物を用いたときに劇的に反応性が向上する例も報告されている.また,対カチオンが反応性に影響する例もみられることから,基質を 5-ブロモイソフタル酸 (**1c**)とフェニルボロン酸 (**2b**)に単純化して塩基を検討した (Table 3).

Table 3 [a] Effect of bases.



Entry	Base	Yield (%)
1	K_2CO_3	87
2	Na_2CO_3	77
3	KOH	70
4	NaOH	68

a) 10% Pd/C (0.03 mmol), 5-bromoisophthalic acid (1.0 mmol), phenylboronic acid (1.1 mmol), base (0.6 mmol), methanol (5 mL)-water (0.5 mL), r.t., 48 h.

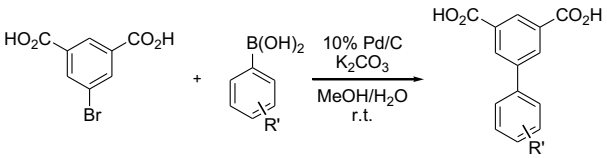
その結果,対カチオンをナトリウムにした場合 (Entry 2)や水酸化物を用いた場合 (Entries 3,4)と比較して,Table 1 および Table 2 で利用していた炭酸カリウムが最も良く,塩基の量を基質に対して 0.6 当量まで減らしても収率に大きな影響はなかった.水酸化物より弱塩基の炭酸塩が容易にホウ素原子に配位してアート錯体を形成するため,炭素の求核性が増加しトランスメタル化を促進するためと考えている.

3.4 様々なアリールボロン酸との反応

最適条件下,様々な芳香族ボロン酸と 5-ブロモイソフタル酸 (**1c**)の鈴木ー宮浦反応をおこなった (Table 4).

その結果,これまで検討してきた 4-ヒドロキシメチルフェニルボロン酸 (**2a**)やフェニルボロン酸 (**2b**)だけでなく,電子供与性基を有する芳香族ボロン酸との反応 (Entries 3-5)や電子求引性基を有する芳香族ボロン酸との反応 (Entries 6,7)が円滑に進行し,高収率で目的物が得られた.

Table 4 [a] Various arylboronic acids.



Entry	Arylboronic acid	R'	Yield (%)
1	**2a**	4-CH_2OH	83
2	**2b**	H	87
3	**2c**	4-OCH_3	76
4	**2d**	4-CH_3	90
5	**2e**	4-F	84
6	**2f**	4-CO_2H	95
7	**2g**	pentafluoro	73

a) 10% Pd/C (0.03 mmol), 5-bromoisophthalic acid (1.0 mmol), arylboronic acid (1.1 mmol), K_2CO_3 (0.6 mmol), methanol (5 mL)-water (0.5 mL), r.t., 48 h.

4. 結論

本論文では，Pd/C 触媒による鈴木-宮浦反応を利用した5-アリールイソフタル酸類の効率的な合成法について反応条件を検討し，5-ブロモイソフタル酸と様々なフェニルボロン酸類の反応により様々な官能基を有する5-アリールイソフタル酸類を得た．得られた5-アリールイソフタル酸類は，筆者らが既に報告した $[Rh(cod)Cl]_2$/F-dppm 錯体触媒を用いる反応でも合成可能であるが，本論文で示した反応は反応条件が温和で官能基許容性が高く，副生成物も生じにくい点が優れていると考えている．また，Pd/C はろ過のみで簡便に回収できるため後処理が容易であり，処理が必要な場合もあるが再利用の報告例もあることから，環境にやさしい合成法といえる．

得られた化合物には２種類の反応性置換基が３箇所存在するため，それらの官能基を起点とした特徴的な高分子化合物の合成に応用できると考え,現在検討中である．

参考文献

1) T. Mizoroki, K. Mori and A. Ozaki: Arylation of olefin with aryl iodide catalyzed by palladium, Bull. Chem. Soc. Jpn., Vol. 44, pp. 581 (1971).
2) R. F. Heck and J. P. Nolley Jr.: Palladium-catalyzed vinylic hydrogen substitution reactions with aryl, benzyl, and styryl halides, J. Org. Chem., Vol. 37, pp. 2320-2322 (1972).
3) A. O. King, N. Okukado and E. Negishi: Highly general stereo-, regio-, and chemo-selective synthesis of terminal and internal conjugated enynes by the Pd-catalysed reaction of alkynylzinc reagents with alkenyl halides, J. Chem. Soc., Chem. Commun., pp. 683-684 (1977).
4) E. Negishi, A. O. King and N. Okukado: Selective carbon-carbon bond formation via transition metal catalysis. 3. A highly selective synthesis of unsymmetrical biaryls and diarylmethanes by the nickelor palladium-catalyzed reaction of aryl- and benzylzinc derivatives with aryl halides, J. Org. Chem., Vol. 42, pp. 1821-1823 (1977).
5) N. Miyaura and A. Suzuki: Stereoselective synthesis of arylated (*E*)-alkenes by the reaction of alk-1-enylboranes with aryl halides in the presence of palladium catalyst, J. Chem. Soc., Chem. Commun., pp. 866-867 (1979).
6) N. Miyaura, K. Yamada and A. Suzuki: A new stereospecific cross-coupling by the palladium-catalyzed reaction of 1-alkenylboranes with 1-alkenyl or 1-alkynyl halides, Tetrahedron Lett., Vol. 20, pp. 3437-3440 (1979).
7) G. Marck, A. Villiger and R. Buchecker: Aryl couplings with heterogeneous palladium catalysts, Tetrahedron Lett., Vol. 35, pp. 3277-3280 (1994).
8) D. Gala, A. Stamford, J. Jenkins and M. Kugelman: One-step synthesis of biphenylacetic acids via Pd/C-catalyzed arylation, Org. Process Res. Dev., Vol. 1, pp. 163-164 (1997).
9) D. S. Ennis, J. McManus, W. Wood-Kaczmar, J. Richardoson, G. E. Smith and A. Carstairs: Multikilogram-scale synthesis of a biphenyl carboxylic acid derivative using a Pd/C-mediated Suzuki coupling approach, Org. Process Res. Dev., Vol. 3, pp. 248-252 (1999).
10) H. Sakurai, T. Tsukuda and T. Hirao: Pd/C as a reusable catalyst for the coupling reaction of halophenols and arylboronic acids in aqueous media, J. Org. Chem., Vol. 67, pp. 2721-2722 (2002).
11) H. Sajiki, T. Kurita, A. Kozaki, G. Zhang, Y. Kitamura, T. Maegawa and K. Hirota: Efficient protocol for the phosphine-free Suzuki-Miyaura reaction catalyzed by palladium on carbon at room temperature, Synthesis, pp. 537-542 (erratum, pp. 852) (2005).
12) H. Sajiki, T. Kurita, A. Kozaki, G. Zhang, Y. Kitamura, T. Maegawa and K. Hirota: Ligand-free Suzuki–Miyaura reaction catalysed by Pd/C at room temperature, J. Chem. Res., pp. 593-595 (2004) [erratum, pp. 344 (2005)].
13) 毛塚智子, 塩井達朗, 成田生駒, 森田智之: イリジウムないしロジウム錯体触媒を用いる 3,5-ジアリール安息香酸類および 5-アリールイソフタル酸類の合成, 東海大学工学部紀要, Vol. 60, No. 1, pp. 9-15 (2020).
14) M. Murakami, K. Ohkubo, T. Hasobe, V. Sgobba, D. M. Guldi, F. Wessendorf, A. Hirsch and S. Fukuzumi: Implementation of redox gradients in hydrogen bonded complexes containing *N*,*N*-dimethylaniline, flavin and fullerene derivatives, J. Mater. Chem., Vol. 20, pp. 1457-1466 (2010).
15) C. Song, Y. Ling, Y. Feng, W. Zhou, T. Yildirim and Y. He: A NbO-type metal-organic framework exhibiting high deliverable capacity for methane storage, Chem. Commun., Vol. 51, pp. 8508-8511 (2015).
16) F. Xue, C.-G. Li, Y. Zhu and T. -J. Lou: Synthesis of 2-amino-4-(methoxycarbonyl)phenylboronic acid hydrochloride, a key intermediate for the synthesis of quinolines derivatives, J. Chem. Res., Vol. 38, pp. 719-721 (2014).
17) H.-J. Frohn, N. Y. Adonin, V. V. Bardin and V. F. Starichenko: Polyfluoroorganoboron-oxygen compounds. 1. Polyfluorinated aryl(dihydroxy)boranes and tri(aryl)boroxins, Z. Anorg. Allg. Chem., Vol. 628, pp. 2827-2833 (2002).

東海大学紀要工学部
Vol.61, No.1, 2021, pp. 7-11
DOI: 10.18995/24343633. 61-1. 7

複合成膜手法で作製した低屈折率光学薄膜の光学的・機械的特性の評価

速水　舞[*1]　室谷　裕志[*2]　都野　義樹[*3]　松本　繁治[*4]

Evaluation of Optical and Mechanical Properties of Low Refractive Index Optical Thin Films Prepared by Combination Deposition

by

Mai HAYAMIZU[*1], Hiroshi MUROTANI[*2], Yoshiki TSUNO[*3] and Shigeharu MATSUMOTO[*4]

(Received on Apr. 15, 2021 and accepted on July 7, 2021)

Abstract

High-performance optical devices are being increasingly miniaturized, driving the demand for higher-performance optical thin films for optical components. However, the mechanical strength of low-refractive-index optical thin films fabricated by conventional methods is insufficient for practical use: the films peel during ultrasonic cleaning and are easily crushed. Combination deposition can be used to deposit low-refractive-index films with a columnar structure by performing sputtering and electron beam vacuum deposition in the same vacuum chamber, controlled by dome rotation. We fabricated low-refractive-index optical thin films of SiO_2, MgF_2, and Al_2O_3 by combination deposition with refractive indices of 1.35, 1.34, and 1.50, respectively. Lower crystallinity resulted in a lower refractive index in the films. The films could withstand ultrasonic cleaning and had mechanical properties suitable for practical applications.

***Keywords*:** Thin films, Low refractive index, Sputtering, Electron beam vacuum deposition

1. まえがき

近年，光学機器の小型化・高性能化が進んでいる．それに伴って，光学機器に用いられる光学薄膜の需要も増加している．その一方で，光学薄膜に対する性能の向上も求められるようになった．特に，スマートフォンの高性能化や自動車の自動運転化に伴って，高感度，広画角，小型といった性能を適える薄膜が求められるようになった[1)]．

これらの要求を適える手段のひとつに，光学薄膜の入射角依存性の改善が挙げられる．たとえば，光学機器の小型化には光学素子の焦点距離の短縮が有効である．しかし，短焦点化が進むと入射角の広角化に繋がる．中には入射角を 60 度以上にするという要求もあることから，光学薄膜の入射角依存性の改善は大きな課題である．光学多層膜の入射角依存性を改善する手段として，超低屈折率膜を最表層に用いることが有効とされる．超低屈折率膜には水よりも低い屈折率($n \leqq 1.33$)が求められる．一般に，屈折率の低減には膜の密度を下げる方法が挙げられる．代表的な成膜手法としては，ゾル・ゲル法や斜め蒸着による柱状構造を利用した低密度膜，ナノインプリントによる剣山構造などがある[2-5)]．ところが，これらの手法で作製された薄膜は超音波洗浄での剥離や接触による潰れなどが発生し，実用上十分な機械的強度を持たないという問題を抱えている[6,7)]．本研究室では，複合成膜装置を用いることによって機械的強度が高く屈折率が 1.35 以下の低屈折 SiO_2 膜の作製に成功した[1,8)]．この複合成膜装置の特徴は，成膜時に圧力差が 100～10000 倍程度ある真空蒸着とスパッタリングを同一真空容器内で行う点にある．そのため，真空蒸着とスパッタリングそれぞれの長所を併せ持った薄膜を作製できる(Table 1)．真空蒸着で作製された薄膜は，膜密度が低いため屈折率が下がりやすく内部応力が小さい傾向を持っている．一方，スパッタリングにより作製された薄膜は高い機械的強度と密着性を示す．複合成膜手法で作製した薄膜は，低い屈折率を持ちながら高い機械的特性を示した[1)]．しかし，これまでの研究では複合成膜手法で作製した薄膜は SiO_2 のみであり，SiO_2 以外の材料でも複合成膜手法を用いれば高い機械的特性を持った低屈折率膜が作製できるか明らかになっていない．本報告では，複合成膜手法を用いて薄膜材料としてよく用いられる MgF_2，Al_2O_3 について低屈折率化を試みるとともに SiO_2 膜も作製し，成膜した SiO_2，MgF_2，Al_2O_3 膜の光学的特性、機械的特性及び膜の構造について報告する．

*1　総合理工学研究科 総合理工学専攻
　　情報理工学コース博士課程
*2　工学部　光・画像工学科
*3　興和光学株式会社
*4　株式会社シンクロン

Table 1 Comparison of characteristics of electron-beam vacuum deposition and sputtering.

Deposition method	Film density	Internal stress	Adhesion	Deposition particle energy
Electron-beam vacuum deposition	Low	Low	Poor	Low
Sputtering	High	High	Excellent	High

2. 実験の概要

2.1 成膜条件

本研究で用いた複合成膜装置の概略図を Fig. 1 に示す．この手法の特徴は，スパッタリングと電子ビーム蒸着を同一真空容器内で行うことである．それぞれの成膜領域は差圧容器によって区切られている．また，基板は基板取り付けドームの回転に伴って電子ビーム領域とスパッタリング領域を行き来する．この装置では，電子ビーム蒸着とスパッタリングを連続または同時に行う事が可能である．本研究では，連続で行う場合を連続成膜，同時に行う場合を同時成膜と定義した．連続成膜では電子ビーム蒸着とスパッタリングを交互に起動させる．その起動に合わせて基板をそれぞれの領域で停止させて成膜する．そのため，それぞれの成膜による層が形成されるので多層構造を持った薄膜が作製できる(Fig. 2(a))．一方，同時成膜では電子ビーム蒸着とスパッタリングを同時に起動させる．その上で基板取り付けドームの回転を止めずにそれぞれの成膜領域に基板を通過させる．そのため，成膜基板は電子ビーム蒸着粒子とスパッタリング粒子が混ざりあった成膜領域も通過することになり，得られた膜は単層膜の構造を示し多層膜状にはならない (Fig. 2(b))．本実験では電子ビーム蒸着とスパッタリングを同時に稼働させ，ドーム回転も止めない同時成膜によって単層膜を作製した．成膜時の基板は N-BK7(SCHOTT 社製)光学ガラスを用いた．なお，使用した基板の表面粗さ *Ra* は 0.8～0.9 nm である．この表面粗さは薄膜の構造に

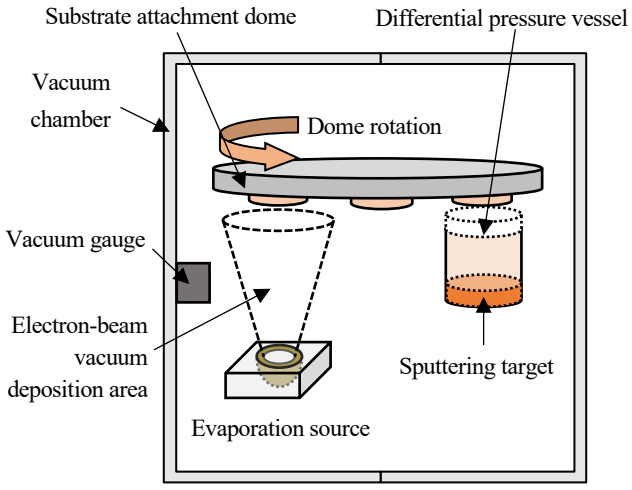


Fig. 1 Schematic diagram of the combination deposition system.

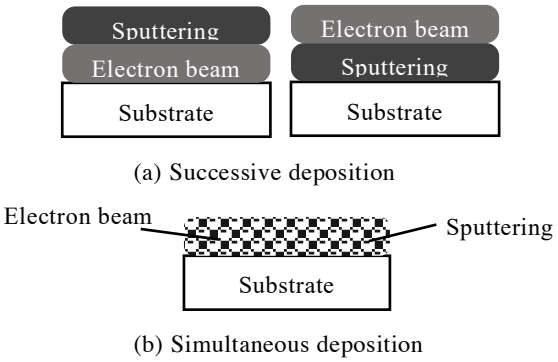


Fig. 2 Structure of thin films by the combination deposition method.

影響を与えない [9]．基板洗浄にはイソプロピルアルコール(IPA)とアセトン(ともに和光社製；1 級)を用い，IPA，IPA とアセトンの混合液，アセトンの順に超音波洗浄を 3 分間ずつ行った．各成膜条件を Table 2 に示す．蒸着材料には SiO_2，MgF_2 および Al_2O_3 (Merck 社製)を用いた．成膜時の基板温度は 200 ℃，ドーム回転数は 10 rpm，膜の物理膜厚は 500 nm で統一した．また，本報告での複合成膜の成膜レートは 12Å/sec であった．装置内の真空度は Fig. 1 に示す位置において 1.0×10^{-1}～1.0×10^{-2} Pa であった．ただし，本装置ではスパッタリング領域からの漏洩ガスの影響によって，基板付近の真空度が低下していると考えられる．真空度を測定している装置内の真空計の位置から，その真空度は約 1.0×10^{-1} Pa 以下と推察される．また，電子ビーム蒸着領域での真空度は異常放電が起きていないことよりおよそ 1.0×10^{-3}～1.0×10^{-4} Pa と推測される．装置内の圧力差は，スパッタリング領域を覆う差圧容器と排気効率の調整によって行った．差圧容器は円筒形で，底部にスパッタリングターゲットを取り付けている．差圧容器と基板の隙間の距離は 10～20 mm である．複合成膜におけるスパッタリングの役割は膜の機械的強度を上げるためと考えられている．なお，MgF_2 の複合成膜では，スパッタリングターゲットに Si を用いた．これは，MgF_2 をスパッタリング法で成膜すると成膜中に MgF_2 のフッ素が分離して酸化マグネシウムになり，波長 400 nm 付近から光学吸収が発生するという問題点があるためである [10, 11]．MgF_2 のスパッタリングターゲットに Si を選んだ理由は 3 つある．第一に，先行研究によって安定的に光学吸収のない SiO_2 を成膜できるからである．第二に，SiO_2 が MgF_2 と同様に屈折率が低い材料であることが挙げられる．第三に，SiO_2 であれば透過帯域が本実験における目的の範囲内なので，膜に混入しても吸収の影響が出ないことである．本実験でのスパッタリングのレートは 0.14 Å/sec であり，蒸着レートに対して 1/100 程度である．従って，膜中に占めるスパッタリング粒子の割合は，最大でも膜全体の粒子数の 1 %程度である．そのため，今回の実験ではターゲットに Si を用いた反応性スパッタリングを行うことにより光学的吸収を抑えることを目指した．また，Al_2O_3 ではターゲットに Al_2O_3 を用いた．これは，Al をターゲットにした反応性スパッタリングの場合，Al_2O_3 以外の化学量論的組成からずれた酸化物が発生する可能性があるからである．

Table 2 Deposition conditions of each thin film.

Film	Electron-beam vacuum deposition			Sputtering			
	Material	Beam current (mA)	O_2 (sccm)	Target	RF power (W)	O_2 (sccm)	Ar (sccm)
SiO_2	SiO_2	120	12	Si	50	5	160
MgF_2	MgF_2	25	0	Si	50	1	160
Al_2O_3	Al_2O_3	450	12	Al_2O_3	50	1	160

2.2 薄膜の評価方法

作製した薄膜の分光特性を分光光度計(V670，日本分光製)にて測定した．吸収がない薄膜では光学膜厚 n_d が $\lambda/4$ の整数倍に達すると分光スペクトルにピークが見られる．そのピークにおける反射率や透過率の値から，その波長における薄膜の屈折率を求めることができる．本実験では，求めた屈折率をもとに Hartmann の分散式を用いて，作製した各光学薄膜の屈折率分散を算出した[12]．Hartmann の分散式を以下に示す．

$$n = A + \frac{C}{\lambda - B} \quad \cdots (1)$$

n　：波長 λ における薄膜の屈折率
λ　：ピーク波長
A, B, C　：定数

測定した正透過スペクトルから，屈折率の計算に選んだ波長は SiO_2 : 399 nm，518 nm，724 nm，MgF_2 : 389 nm，542 nm，899 nm，Al_2O_3 : 422 nm，601 nm，962 nm である．これらの値と式(1)を用いて屈折率分散を算出した．

また，作製した薄膜の結晶構造を X 線回折装置(XRD, X' Pert PRO MRD, Philips)を用いて計測した．そして，膜の表面及び破断面観察には走査型電子顕微鏡(SEM, S4800, HITACHI)を使用した．また，薄膜の密着性をクロスハッチ試験(ISO 9211-4)[13]で，硬度を鉛筆硬度試験(JIS K 5600-5-4)[14]で測定した．さらに，摩耗試験機(TYPE: 38, HEIDON)を用いて耐摩耗性を評価した．摩耗試験は ISO 9211-4 に準拠しており，基板に対しチーズクロスを取り付けた試験ヘッドを往復摩耗させた．摩耗試験には Table 3 に示す試験条件(01)と(02)を使用した．

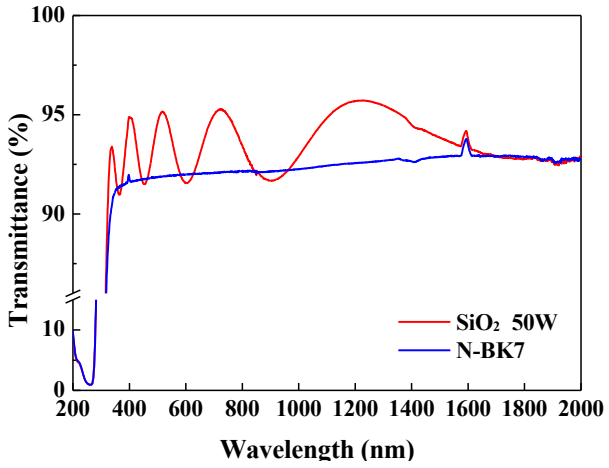
Table 3 Abrasion test (ISO 9211-4).

Degree of severity	01	02	03	04
Abrader	Cheese cloth	Cheese cloth	Eraser	Eraser
Number of strokes	50	100	20	40
Force [N]	5±1	5±1	10±1	5±1

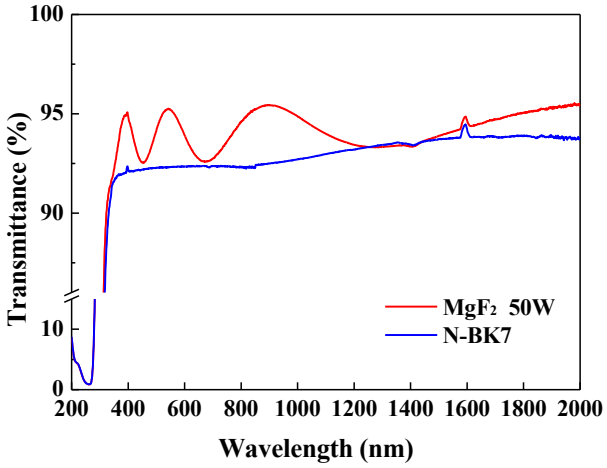
3. 結果・考察

3.1 薄膜の分光特性

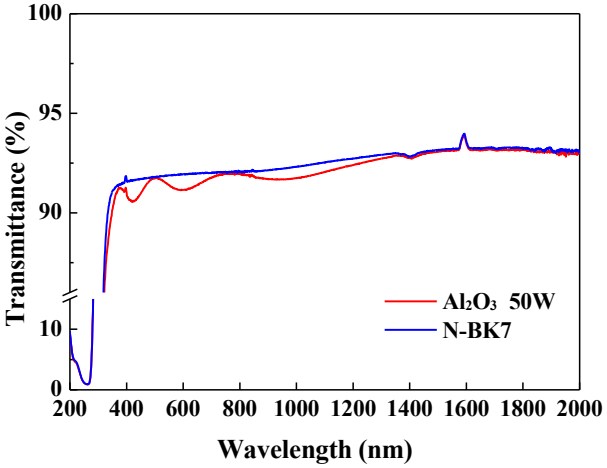
Fig. 3 は，本実験で作製した SiO_2，MgF_2，Al_2O_3 膜の分光スペクトルである．このスペクトルから分かるように可視領域において顕著な光学吸収は認められない．これ



(a) SiO_2



(b) MgF_2



(c) Al_2O_3

Fig. 3 Transmittance spectra of each film.

らの分光スペクトルから各薄膜の屈折率を導出した．さらに，導出した屈折率から各薄膜の充填密度を式（2）により算出した（Table 4）[15]．

$$P = \frac{n_f - n_0}{n_B - n_0} \quad \cdots (2)$$

P　：充填密度
n_0　：膜中の空間の屈折率
n_B　：バルクの屈折率
n_f　：薄膜のみかけの屈折率

ここで，膜中の空間の屈折率n_0は空気と同等であると仮定し，n_0＝1.00 とした [16]．今回の実験における各光学薄膜の屈折率分散は Hartmann の分散式より計算した屈折率の値から，波長 550 nm において SiO_2：1.35，MgF_2：1.34, Al_2O_3：1.50 となった．一方，従来手法で作製された各成膜材料の屈折率は SiO_2：1.46，MgF_2：1.38，Al_2O_3：1.63 である．したがって，すべての成膜材料において従来手法で作製された薄膜よりも低屈折率の膜を作製することに成功した．

Table 4 Refractive index and packing densities of the films.

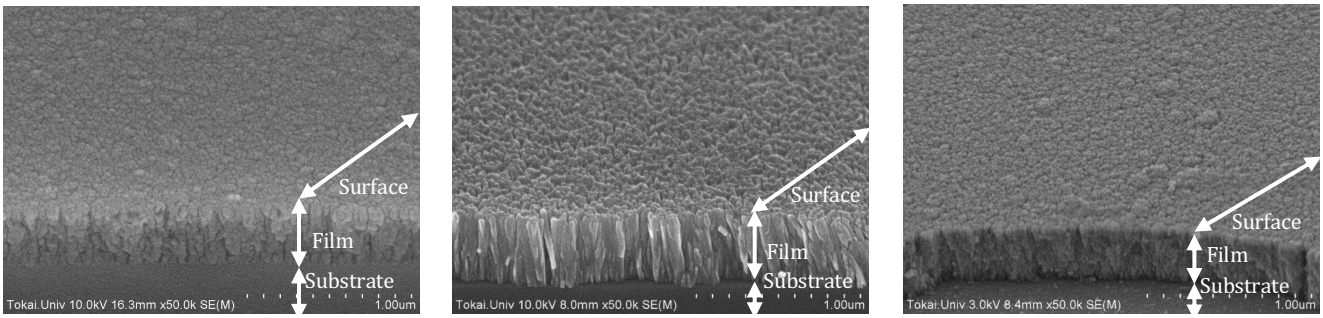
Material (refractive index)	RF power (W)	Refractive index λ=550 nm	Decrement of refractive index (%)	Packing density (%)
SiO_2 (1.46)	50	1.35	7.5	76
MgF_2 (1.38)	50	1.34	2.9	89
Al_2O_3 (1.63)	50	1.50	7.9	79

3.2　薄膜の構造

複合成膜で作製した薄膜の SEM 画像を Fig. 4 に示す．SEM 像から分かるように，作製した低屈折率光学薄膜は柱状構造を示した．柱状構造を持った薄膜では，屈折率の低下は膜密度の低下として説明され，Pulker のモデルを用いて議論されている [15]．したがって，低屈折率化が生じた理由は膜の柱状構造によるものであると考えられる．作製した薄膜が柱状構造をもった理由として，スパッタリング領域より漏洩したプロセスガスが蒸着領域の基板近傍の真空度を悪化させることにより成膜粒子の平均自由行程を短くしたことや，柱の内部にプロセスガスが入り込むことで密度が低下したためであると考えられる．さらに，X 線回折スペクトルを Fig. 5 に示す．SiO_2 と Al_2O_3 は非晶質構造を示し，MgF_2 は結晶構造を示した．Table 4 と Fig. 5 より非晶質膜の方が結晶質膜よりも低屈折率化する可能性があると考えられる．その理由として，非晶質膜の構成原子の空間的配置に関する自由度が結晶質膜よりも大きいことに起因していると考えられる．

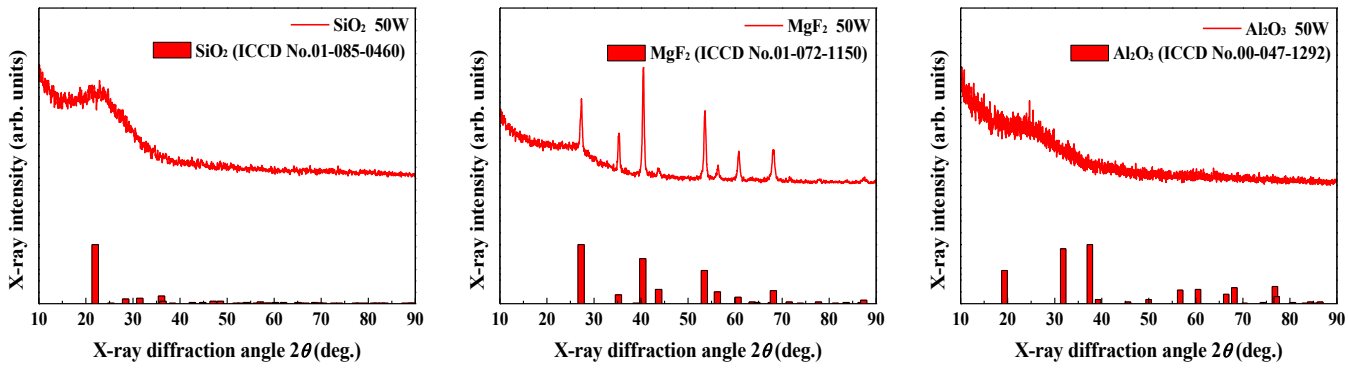
3.3　薄膜の機械的特性

クロスハッチ試験，鉛筆硬度試験および摩耗試験(ISO9211-4)の結果を Table 5 に示す．Table 5 より，クロスハッチ試験ではいずれの薄膜においても膜剥がれは確認されなかった．また，鉛筆硬度試験においても実用上問題ない程度の硬度を示した．さらに，摩耗試験においても膜剥がれは確認されなかった．以上の結果から，複合成膜手法によって作製された光学薄膜は，実用上十分な機械的特性を持つことがわかる．また，この複合成膜



(a) SiO_2　(b) MgF_2　(c) Al_2O_3

Fig. 4 SEM images of each film.



(a) SiO_2　(b) MgF_2　(c) Al_2O_3

Fig. 5 X-ray diffraction pattern for each film.

によって作製された低屈折率光学薄膜は，超音波洗浄においても膜剥がれがないことが確認された．このように複合成膜手法で作製した薄膜が実用上十分な機械的強度を持った理由として，高いエネルギーを持ったスパッタリング粒子の衝突が考えられる．これは，本実験の複合成膜においてスパッタリング出力が 0 W のとき，作製された薄膜の機械的強度が著しく低下して，触れることができないほど低い密着性になったことからも類推できる．このような高いエネルギーを持った粒子の働きは，イオンアシスト蒸着(IAD：Ion Assisted Deposition)における高エネルギーイオン粒子が薄膜の機械的強度に影響を与える仕組みと類似していると考えられる．

Table 5 Results of crosshatch test, pencil hardness test and abrasion test.

Material	Crosshatch test (Test number/ residual number)	Pencil hardness	ISO 9211-4 (01) and (02) test
SiO_2	25/25	4H	No peeling
MgF_2	25/25	2B	No peeling
Al_2O_3	25/25	Over 9H	No peeling

4. 結論

複合成膜手法を用いることにより，MgF_2，Al_2O_3 においても低屈折率光学薄膜の作製に成功した．また，SiO_2 低屈折率光学薄膜も先行研究をもとに作製した [1)]．作製した低屈折率 SiO_2，MgF_2，Al_2O_3 光学薄膜は，今回の結果から，非晶質の薄膜よりも結晶性を持つ薄膜の方が低屈折率化しにくい可能性が示唆された．これは，非晶質膜の構成原子の空間的配置に関する自由度が結晶質膜よりも大きいことに起因していると考えられる．

また，複合成膜手法によって低屈折率光学薄膜の作製に成功した理由は，スパッタリング領域からの漏洩ガスが薄膜の構造に影響を与えたことで，柱状構造を持った薄膜が堆積されたことが考えられる．また，複合成膜手法により作製された低屈折率光学薄膜は，実用上十分な機械的強度を持つものであった．これは，スパッタリングによる高エネルギー粒子の衝突に起因すると考えられる．

参考文献

1） 室谷裕志: 複合成膜により成膜された低屈折率 SiO_2 光学薄膜，表面技術，Vol. 68, No. 12, pp. 699-701 (2017).

2） 菊田久雄: 反射率低減技術の新展開，光学，Vol. 40, No. 1, pp. 2-10 (2011).

3） S. H. Woo and C. K. Hwangbo: Optical anisotropy of microstructure-controlled TiO_2 films fabricated by glancing-angle deposition (GLAD), J. Korean Phys. Soc Vol. 48, No. 6, pp. 1199-1204 (2006).

4） J.-Q. Xi, M. F. Schubert, J. K. Kim, E. F. Schubert, M. Chen, S.-Y. Lin, W. Liu and J. A. Smart: Optical thin-film materials with low refractive index for broadband elimination of Fresnel reflection, Nat. Photonics Vol. 1, pp. 176-179 (2007).

5） G. Beydaghyan, A. N. Ajjou and P. V. Ashrit: Fabrication of blue light-blocking optical interference coating by the solgel method, Appl. Optics, Vol. 57, No. 3, pp. 428-431 (2018).

6） 村田剛: ナノ粒子を用いた高性能反射防止膜”ナノクリスタルコート”の開発，日本写真学会誌，Vol. 73, No. 5, pp. 243-248 (2010).

7） T. Nishikawa, H. Ono, H. Murotani, Y. Iida and K. Okada: Analysis of long-term internal stress and film structure of SiO_2 optical thin films, Appl. Optics, Vol. 50, No. 9, C210-C216 (2011).

8） 学校法人東海大学,ファインクリスタル株式会社，株式会社シンクロン: 成膜方法.特許第 5901571 号. 2016-03-18.

9） 室谷裕志: 基板の表面粗さが光学薄膜の光散乱に与える影響について，精密工学会誌，Vol. 60, No. 6, pp. 519-523 (2014).

10） 吉田正寛: 自己再結合スパッタにおけるフッ化物成膜，光学，Vol. 32, No. 3, pp. 170-175 (2003).

11） 川俣健: スパッタリング法による反射防止膜の形成，真空，Vol. 43, No. 8, pp. 773-778 (2000).

12） 小檜山光信: 光学薄膜の基礎理論，オプトロニクス社 (2011).

13） ISO 9211-4: Optics and photonics - Optical coatings - Part 4: Specific test methods (2012).

14） JIS K 5600-5-4: 塗料一般試験方法 − 第 5 部 : 塗膜の機械的性質−第 4 節 : 引っかき硬度（鉛筆法）(1999).

15） H. K. Pulker and E. Jung: Correlation between film structure and Sorption behavior of vapor deposited ZnS, cryolite and MgF_2 films, Thin Solid Films, Vol. 9, pp. 57-66 (1971).

16） 成田彩希，室谷裕志，奥田良，原田敏憲，杉本洋己: 水の吸着における光学薄膜特性の評価，東海大学工学部紀要，Vol. 56, No. 2, pp. 13-20 (2016).

東海大学紀要工学部
Vol.61, No.1, 2021, pp. 13-20
DOI: 10.18995/24343633. 61-1. 13

教育用核種生成・崩壊計算コード S-Decay の開発

松村　哲夫[*1]　亀山　高範[*2]

Development of Educational Code "S-Decay" on Nuclides Generation and Depletion

by

Tetsuo MATSUMURA[*1] and Takanori KAMEYAMA[*2]

(Received on April 14, 2021 and accepted on May 27, 2021)

Abstract

We developed the educational code "S-Decay" on nuclides generation and depletion. We used Microsoft Excel and VBA to fulfill an intuitive and user-friendly interface in the compact code. The neutron cross section library ORLIBJ40 based on JENDL-4.0 is used for reaction calculations in the code. Verification calculations with the S-Decay code were performed for changes of nuclide mass, radioactivity, decay heat, and emission rates of neutron or gamma rays in light water reactor fuel, and the calculation results were validated with those of the ORIGEN2.2 code and the ORLIBJ40 library. In the S-Decay code, discrete gamma ray emission data are also extracted from JENDL/DDF-2015, and the data table is also available. Since the code has compact calculation functions and visualizes the data of calculation inputs and outputs on Excel, it is easy for beginners to learn and handle the code properly. The S-Decay code is open for the public, and is useful for both students and trainees.

Keywords: Generation and depletion, Nuclide, Neutron, Gamma ray, Decay heat, Excel + VBA, Bateman method

1. まえがき

使用済燃料内の放射性核種の質量，放射能，発熱量，中性子照射による放射化量などの評価は原子力施設での被ばく線量などの安全評価の基礎となる数値である．放射性核種の生成と崩壊を計算する計算コードとしては ORIGEN2[1-3]，DCHAIN[4]などが既に開発され，実務でも広く使われている．

学生などの初学者がコードのインストール作業なく簡便に利用するため，Microsoft 社 Excel＋VBA を用いた核種の生成・崩壊計算コード S-Decay を開発した．

放射性核種の生成と崩壊の計算には Bateman 法，Matrix Exponential 法，これを改良した Krylov Subspace 法 [5]など幾つかの計算手法が開発されているが，それぞれの手法には一長一短がある．Bateman 法は，放射性核種の生成・崩壊方程式を解析的に解く手法であり，簡便で計算精度は高いが，後述する循環問題を解けないなどの欠点がある．

S-Decay では簡便な Bateman 法を採用し，循環・重根問題などについては近似法を採用することで，それらの問題を回避している．

米国オークリッジ国立研究所 ORNL で開発された核種崩壊生成計算コード ORIGEN2 は日本国内でも広く利用されているが，ORIGEN2 に付属するライブラリセットが更新されない課題があった．このため，国立研究開発法人原子力研究開発機構 JAEA で最新の評価済み核データライブラリ JENDL -4.0 をもとにした ORIGEN2.2 用の断面積ライブラリセット ORLIBJ40 が開発された [6]．S-Decay では ORLIBJ40 を変換処理した計算ライブラリを使用し，その計算結果を，ORIGEN2.2 と ORLIBJ40 の組み合わせによる計算結果と比較し，検証した．また，任意のエネルギー群の γ 線放出量を計算するため，JENDL 崩壊データファイル JENDL/ DDF-2015[7]から抽出した個別 γ 線放出テーブルの利用も可能である．

*1　工学部原子力工学科非常勤講師
*2　工学部原子力工学科教授

2. 放射性核種の崩壊と中性子との核反応

放射性核種は半減期 $T_{1/2}$ で種々の崩壊を起こし，その際に γ 線を放出する．原子力施設での主要な γ 線源である ^{60}Co と福島第一原子力発電所事故後の主要な環境放射線源である ^{137}Cs の核崩壊を Fig. 1 に示す．^{60}Co は β$^-$ 崩壊を起こし，^{60}Ni の 2 段の高エネルギー励起準位に移るが，この 2 段の励起準位から直ちに 1.173MeV と 1.332MeV の 2 本の γ 線を放出して基底状態に移行するため，^{60}Co は ^{60}Ni の基底状態に直接崩壊すると見なされる．一方，^{137}Cs は 94.6%の割合で ^{137}Ba の励起準位（^{137m}Ba: 核異性体）に崩壊し，^{137m}Ba は半減期 2.552 分で 0.662MeV の γ 線を放出して基底状態 ^{137}Ba に移る．^{137m}Ba の半減期は長いため，^{137m}Ba と ^{137}Ba を区別して取り扱う．^{137m}Ba が ^{137}Ba に移る際に γ 線を放出せず，エネルギーを核外

電子に移す内部転換(internal conversion)を起こす場合もあり（発生率 9.9%），^{137}Cs の崩壊毎の γ 線の放出率は85.1%となる．

S-Decay では，ORIGEN2.2 を参考に Table 1 に示す核崩壊を考慮する．β⁻崩壊，β⁺崩壊については，基底状態と励起状態の核（^{137}Ba と ^{137m}Ba など）を区別する．また，^{89}Br から ^{88}Kr への変化など β⁻崩壊と中性子放出が連続して起こる核崩壊も考慮する．

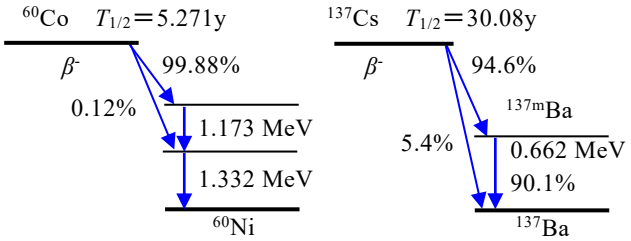


Fig. 1 Decay scheme of ^{60}Co and ^{137}Cs.

中性子と核種の反応のうち(n, γ)と(n, 2n)反応については基底状態と励起状態への変化を区別し，その他には(n, 3n)，(n, p)，(n, α)，(n, f)反応を考慮する．Table 1 には親核種の原子番号 Z，質量数 A として，核崩壊および中性子反応による原子番号，質量数の変化も示す．

Table 1 Types of decays and neutron reactions in S-Decay.

Decay type of Nuclide (Z, A)		
β⁻ decay　(ground / excited level)	Z+1	A
β⁺ decay　(ground / excited level)	Z-1	A
α decay	Z-2	A-4
γ decay　i.e. IT (isomeric transition)	Z	A
β⁻ decay + neutron	Z+1	A-1
Spontaneous Fission	-	-
Neutron reaction type of Nuclide (Z, A)		
(n, γ)　(ground / excited level)	Z	A+1
(n, 2n)　(ground / excited level)	Z	A-1
(n, 3n)	Z	A-2
(n, p)	Z-1	A
(n, α)	Z-2	A-3
(n, f)	-	-

3. 計算方法

3.1 生成・崩壊方程式

放射性核種 i の崩壊定数 λ_i ($\lambda_i = \ln 2 / T_{1/2i}$, 1/s)，原子数 $N_i(t)$とすると N_i の時間変化は式(1)の崩壊方程式に従う．

$$\frac{dN_i}{dt} = -\lambda_i N_i. \tag{1}$$

初期の原子数 $N_i(0)$とすると $N_i(t)$は式(2)となる．

$$N_i(t) = N_i(0)\exp(-\lambda_i t). \tag{2}$$

原子炉内などで中性子により照射される ^{56}Fe の核変化を例として説明する．^{56}Fe は安定核種であり，^{56}Fe の核変化は中性子との核反応に限られる．中性子との核反応を考慮した核種 i の実効崩壊定数 λ_i^*を式(3)で定義する．

$$\lambda_i^* = \lambda_i + \sigma_{a,i}\,\phi(t). \tag{3}$$

核種 i の 1 群の吸収断面積 $\sigma_{a,i}$ (barn=10^{-24}cm^2)，時刻 t での中性子束 $\phi(t)$ (1/cm^2/s)である．ORLIBJ40 のうち，^{235}U 濃縮度 4.7%の PWR 燃料用ライブラリ PWR47J40 に収められている ^{56}Fe, ^{57}Fe, ^{58}Fe の 1 群の断面積を Table 2 に示す．ここで，^{56}Fe, ^{57}Fe, ^{58}Fe,の核種名 i=1, 2, 3 とする．^{56}Fe は(n, γ)，(n, 2n)反応などを起こし，^{56}Fe の核反応断面積を合計した 1 群の吸収断面積 $\sigma_{a,1}$ = 0.1837 (barn)である．^{56}Fe の λ_1=0 より中性子束 ϕ =10^{14} (1/cm^2/s)の場合には λ_1^*=1.837×10^{-11} (1/s)となる．

Table 2 One-group neutron cross sections.

Nu-clide	Abun-dance	(n, γ) [barn]	(n, 2n) [barn]	(n, α) [barn]	(n, p) [barn]
^{56}Fe	9.18E-1	1.83E-1	5.62E-5	1.20E-4	3.83E-4
^{57}Fe	2.12E-2	1.79E-1	6.63E-4	1.84E-4	1.69E-4
^{58}Fe	2.82E-3	1.16E-1	1.92E-4	9.57E-6	5.09E-6

中性子束 ϕ =10^{14} (1/cm^2/s)，100 日間(8.64×10^6 s)にて照射した 10g の ^{56}Fe の原子数は照射前の N_1 (0) = 1.07663×10^{23} から，式(2)により照射後の N_1 (t) = 1.07646×10^{23} となる．

^{56}Fe は(n, γ)反応を起こして ^{57}Fe へ変化する．^{57}Fe の原子数 N_2，実効崩壊定数 λ_2^*，^{56}Fe→^{57}Fe の分岐率 $f_{1\to2}$ とすると生成・崩壊方程式は式(4)になる．

$$\frac{dN_2}{dt} = -\lambda_2^* N_2 + f_{1\to2}\lambda_1^* N_1. \tag{4}$$

式(4)の解析解は式(5)となる．

$$N_2(t) = N_2(0)\exp(-\lambda_2^* t) + N_1(0)\frac{f_{1\to2}\lambda_1^*}{(\lambda_2^* - \lambda_1^*)}[\exp(-\lambda_1^* t) - \exp(-\lambda_2^* t)]. \tag{5}$$

^{57}Fe の実効減衰係数 λ_2^*=1.799×10^{-11}(1/s)，分岐率 $f_{1\to2}$= 0.9970 となるため，100 日間の照射後に ^{57}Fe の原子数 N_2= 1.703×10^{19} となる．

さらに，^{57}Fe は(n, γ)反応により ^{58}Fe へ変化する．^{58}Fe の原子数 N_3，実効減衰係数を λ_3^*，^{57}Fe→^{58}Fe の分岐率 $f_{2\to3}$ とすると生成・崩壊方程式は式(6)になる．

$$\frac{dN_3}{dt} = -\lambda_3^* N_3 + f_{2\to3}\lambda_2^* N_2. \tag{6}$$

N_2 は式(5)に従うため，^{56}Fe→^{57}Fe→^{58}Fe に対応する N_1 →N_2→N_3 を求めるには式(5)と式(6)を連立して解く必要がある．この解析解は式(7)となる．

$$N_3(t) = N_3(0)\exp(-\lambda_3^* t) + N_1(0)\,A + N_2(0)\,B,$$
$$A = f_{1\to2} f_{2\to3} \lambda_1^* \lambda_2^* \left[\frac{\exp(-\lambda_1^* t)}{(\lambda_2^* - \lambda_1^*)(\lambda_3^* - \lambda_1^*)} + \frac{\exp(-\lambda_2^* t)}{(\lambda_3^* - \lambda_2^*)(\lambda_1^* - \lambda_2^*)} + \frac{\exp(-\lambda_3^* t)}{(\lambda_1^* - \lambda_3^*)(\lambda_2^* - \lambda_3^*)} \right],$$
$$B = \frac{f_{2\to3}\lambda_2^*}{(\lambda_3^* - \lambda_2^*)} [\exp(-\lambda_2^* t) - \exp(-\lambda_3^* t)]. \quad (7)$$

一方，^{57}Fe は(n, 2n)反応も起こし ^{56}Fe に戻る．この場合の ^{56}Fe の生成・崩壊方程式の解析解は式(8)となる．ここで，(n, 2n)反応で生成される ^{56}Fe の実効減衰係数を$\overline{\lambda_1^*}$とする．

$$N_1(t) = N_1(0)\exp(-\lambda_1^* t) + N_1(0)\,C + N_2(0)\,D,$$
$$C = f_{1\to2} f_{2\to1} \lambda_1^* \lambda_2^* \left[\frac{\exp(-\lambda_1^* t)}{(\lambda_2^* - \lambda_1^*)(\overline{\lambda_1^*} - \lambda_1^*)} + \frac{\exp(-\lambda_2^* t)}{(\lambda_1^* - \lambda_2^*)(\overline{\lambda_1^*} - \lambda_2^*)} + \frac{\exp(-\overline{\lambda_1^*} t)}{(\lambda_2^* - \overline{\lambda_1^*})(\lambda_1^* - \overline{\lambda_1^*})} \right],$$
$$D = \frac{f_{2\to1}\lambda_2^*}{(\overline{\lambda_1^*} - \lambda_2^*)} [\exp(-\lambda_2^* t) - \exp(-\overline{\lambda_1^*} t)]. \quad (8)$$

しかし，C項の中では$(\overline{\lambda_1^*} - \lambda_1^*) = 0$ になるため，数値を計算することができない．これは重根問題と呼ばれる．また，^{56}Fe から ^{57}Fe 経由で ^{56}Fe に戻る反応は以下のように無限に続くことになる．これは循環問題と呼ばれ，解析解は得られない．

^{56}Fe→^{57}Fe→^{56}Fe→^{57}Fe→^{56}Fe→^{57}Fe→・・・・

重根問題については，これを回避した解析解を求めることができるが，循環問題の場合，二重根，三重根などが発生し，解析解を求めることが極めて複雑になる．

S-Decay では$\overline{\lambda_1^*}$を僅かに補正し（補正値=1.0001 などを掛算する．補正値を入力で指定できる），重根，二重根，三重根問題などを回避している．

循環問題については，計算系列の段数で考えると，計算段数 1 では式(2)で，段数 3 では ^{56}Fe→^{57}Fe→^{56}Fe となり，$\overline{\lambda_1^*}$を補正した式(8)で，それぞれ計算できる．段数 5 では ^{56}Fe→^{57}Fe→^{56}Fe→^{57}Fe→^{56}Fe となる．

Table 3 に示すように計算段数毎の ^{56}Fe の質量変化は，考慮する段数が増加すると大幅に低減する．このため，計算段数を指定し，その影響を確認すれば循環問題についても実務的に核種 i の原子数 N_i を得ることができる．

核種 i=1～j の計算チェインで，それらの核種の原子数は N_1→N_2→・・→N_n→・・→N_j となる場合，計算チェインの 1 番目の核種の原子数 N_1 から j 番目の核種の原子数 N_j への寄与は式(9)の Bateman の一般式で計算される．

$$N_j(t) = N_1(0)\sum_{n=1}^{j} d_n \exp(-\lambda_n^* t),$$
$$d_n = 1, \quad f_{0\to1} = 1 \qquad (n = 1),$$
$$d_n = \prod_{k=1}^{j-1} \lambda_k^* f_{k-1\to k} \Big/ \prod_{k=1}^{j} (\lambda_k^* - \lambda_n^*) \quad (\mathrm{k} \neq \mathrm{n}, n \geqq 2). \quad (9)$$

計算チェイン n 番目の核種の原子数 N_n から N_j への寄与も，同様に N_n から N_j へ計算チェインを設定し，式(9)をもとに計算できる．

初期 10g の ^{56}Fe 試料が 100 日間，中性子束 ϕ=10^{14} (1/cm^2/s)にて照射された際に生成される主要な核種の質量を計算段数毎に Table 4 に示す．表には ORIGEN2.2 の計算結果 O も示す．計算段数 3 と 4 の間で質量変化がなかったため，計算段数 3 以上で計算すれば，^{56}Fe の照射後の実務的な核種の質量・原子数が得られる．

Table 3 Mass changes of initial ^{56}Fe 10(g) by decay step.

Step	1	3	5
Mass change [g]	1.59E-3	4.54E-10	0.0

Table 4 Nuclide mass in sample of initial ^{56}Fe 10(g) by decay step after neutron flux 10^{14}(1/cm^2/s)×time 100(d) irradiation.

Step	1	2	3	4	O
Mass [g]					
^{55}Mn			1.61E-8	1.61E-8	1.61E-8
^{56}Mn		5.12E-9	5.12E-9	5.12E-9	5.12E-9
^{55}Fe		4.61E-7	4.61E-7	4.61E-7	4.61E-7
^{56}Fe	9.99841	9.99841	9.99841	9.99842	9.99842
^{57}Fe		1.61E-3	1.61E-3	1.61E-3	1.61E-3
^{58}Fe			1.27E-7	1.27E-7	1.27E-7

O: ORIGEN2.2.

3.2 計算チェインの設定

核種 i から核種 j への変化を計算する際には，計算チェインを設定する必要がある．Table 1 に示したように核種の崩壊，中性子反応には種々なものがある．^{238}U から ^{239}Pu へ変化する例によって計算チェインの設定方法を説明する．

^{238}U について Fig. 2(a)に示すような崩壊と中性子反応を取り扱う．Fig. 2(a)-1 では ^{238}U が α 崩壊で ^{234}Th に変化し，Fig. 2(a)-2 では ^{238}U が(n, γ)反応で ^{239}U に変化する反応を示す．■の色は中性子との反応を示す．なお，核分裂反応は別途取り扱う．^{238}U (n, γ)反応で生成される ^{239}U についても Fig. 2(b)に示すように 3 種類の娘核種への変化がある．^{239}U の β-崩壊で ^{239}Np，さらに ^{239}Np の β-崩壊で ^{239}Pu へ変化する．^{239}Pu の原子数は，^{238}U を起点とする 4 段の計算チェインで計算される．

S-Decay では核種 i を起点として，計算段数毎に計算チェインを設定する．計算段数 1 の場合，式(2)で核種 i（Fig. 2 では ^{238}U）の原子数 N_i を計算する．計算段数 2 では Fig. 2(a)の娘核種（4 核種）について計算チェインを設定し，N_j をそれぞれ式(9)で計算する．計算段数 3 では Fig. 2(a)の 4 つの核種について Fig. 2(b)のような娘核種への変化を考慮し，計算チェイン数は ^{234}Th の娘核種数，^{239}U の娘核種数，^{237}U の娘核種数，^{236}U の娘核種数の合計となる．この合計数の核種について N_j をそれぞれ式(9)で計算する．計算段数が増える毎に，計算チェイン数は等比級数的に増加する．S-Decay では計算段数の最大値を入力し，その範囲で計算チェインを設定する．

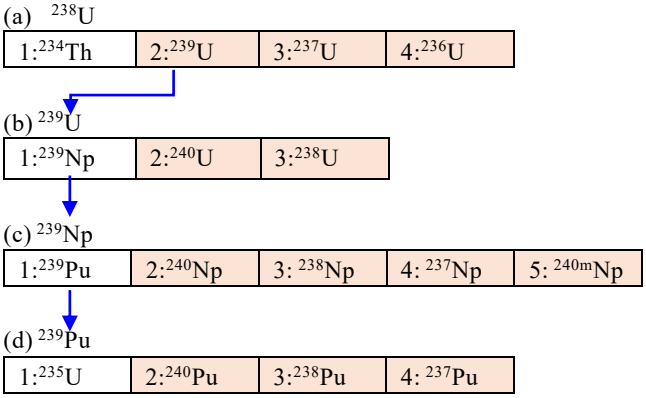


Fig. 2 Examples of calculation chains from ^{238}U to ^{239}Pu.

S-Decay では後述する Excel の DECDATA シートに Fig. 3 のような娘核種データのテーブルを予め用意し，計算の効率化と可視化を図っている．核種番号 327：^{238}U，312：^{234}Th，328：^{239}U，326：^{237}U，325：^{236}U とし，黄色欄の右側に娘核種（4 核種）の情報が与えられる．正の核種番号には崩壊の，負の核種番号には中性子反応の分岐率 f がそれぞれの下段に示される．その他，^{238}U の核種 ID:922380, 崩壊定数 λ=4.92E-18, 吸収断面積 σ_a = 0.995 (barn)である．

327	922380		312	-328	-326	-325
4.92E-18	0.995		1.00	8.87E-01	5.38E-03	3.12E-05

Fig. 3 Chain data of ^{238}U in DECDATA sheet.

3.3 核分裂による生成項の取扱

原子炉内の核燃料の燃焼計算には，核分裂性核種と核分裂生成(FP)核種を取り扱う必要がある．核分裂性核種 m から FP 核種 i の生成を含む生成・崩壊方程式は式(10)となる．

$$\frac{dN_i}{dt} = -\lambda_i^* N_i + \gamma_{m\to i} F_m. \qquad (10)$$

F_m は核分裂性核種 m の核分裂反応率，$\gamma_{m\to i}$ は核種 m による FP 核種 i の核分裂収率である．核分裂反応とともに FP 核種の原子数 N_i に時間 Δt 毎に $\gamma_{m\to i}F_m\Delta t$ が加えられ，続く崩壊によって減少するため，$N_i(t)$は式(2)を時間 t までの経過時間 s で積分した式(11)となる．

$$N_i(t) = \gamma_{m\to i}F_m \int_0^t ds\ \exp(-\lambda_i^* s) = \gamma_{m\to i}F_m \frac{\{1-\exp(-\lambda_i^* t)\}}{\lambda_i^*}. \qquad (11)$$

FP 核種 i=1～j の計算チェインに対応して，原子数 N_1 →・・→N_j と変化する場合，崩壊および中性子核反応による N_1 から N_j への寄与は式(9)の各 exp 項を時間で積分した式(12)となる．

$$N_j(t) = \gamma_{m\to 1} F_m \sum_{n=1}^{j} d_n \frac{\{1-\exp(-\lambda_n^* t)\}}{\lambda_n^*},$$
$$d_n = 1, \quad f_{0\to 1} = 1 \qquad (n=1),$$
$$d_n = \prod_{k=1}^{j-1} \lambda_k^* f_{k-1\to k} \Big/ \prod_{k=1}^{j} (\lambda_k^* - \lambda_n^*) \quad (k \neq n, n \geqq 2). \qquad (12)$$

初期 10g の ^{235}U 試料が 100 日間，中性子束 ϕ=10^{14} (1/cm^2/s)にて照射された際に生成される主要なアクチニド核種と FP 核種の質量を，S-Decay の計算段数毎に Table 5 に示す．この表には ORIGEN2.2 の結果(O)も示す．ただし，ORIGEN2.2 では ^{235}U などの主要なアクチニド核種の断面積を燃焼度で補正する機能があり，この表ではその機能を働かせていない計算結果を示す．計算段数 5 と 6 の間で質量に変化がなく，ORIGEN2.2 の計算結果にも一致したため，計算段数を 5 段以上とすれば，実務的な核種の生成・崩壊量が得られる．

^{90}Sr などの FP 核種の質量には ORIGEN2.2 と比較して 2%程度の差異があった．S-Decay では燃焼期間中に $\gamma_{m\to i}F_m$=（一定）としている近似が，この差異の一因と考えられる．

Table 5 Nuclide mass in sample of initial ^{235}U 10(g) by decay step after neutron flux 10^{14}(1/cm^2/s)×time 100(d) irradiation.

Step	3	4	5	6	O
	Mass [g]				
^{234}U	3.90E-5	3.90E-5	3.90E-5	3.90E-5	3.90E-5
^{235}U	9.65E+0	9.65E+0	9.65E+0	9.65E+0	9.65E+0
^{236}U	6.87E-2	6.87E-2	6.87E-2	6.87E-2	6.87E-2
^{90}Sr	5.87E-3	6.39E-3	6.40E-3	6.40E-3	6.30E-3
^{90}Y	2.44E-7	1.43E-6	1.57E-6	1.57E-6	1.60E-6
^{137}Cs	9.73E-3	1.05E-2	1.05E-2	1.05E-2	1.03E-2

O: ORIGEN2.2.

3.4 燃焼計算

^{235}U 濃縮度 4.7%の PWR 燃料中の U 10g (^{235}U 0.47g + ^{238}U 9.53g)を 2000 日間 300W の熱出力で燃焼し，その後 2000 日間冷却(cooling)した場合を S-Decay により計算し，ORIGEN2.2 による計算結果と比較する．熱出力を規定する場合，^{235}U などの核分裂性核種 m の核分裂時の発生エネルギーが必要である．核種 m の核分裂発生エネルギー K_m は，原子量 Z，質量数 A から，ORIGEN2.2 で使用されている以下のフィッテング式により計算される．

$$K_m = 1.29927\times10^{-3}(Z^2 A^{0.5}) + 33.12(\text{MeV/fission}). \qquad (13)$$

燃焼度(MWd/t)は核分裂反応とともに発生する熱出力と ^{235}U 核種などのアクチニド核種の初期の合計質量から，熱出力(MW)×燃焼日数(d)／質量(t)で計算されることが通例である．2,000 日間の燃焼後に燃焼度は 60(GWd/t) = 0.0003(MW)×2000(d)／0.00001(t)となる．

S-Decay では，ORIGEN2.2 と同様に ^{235}U などの主要なアクチニド核種の断面積を燃焼度で補正する機能を装備

している．ORLIBJ40 では ^{234}U, ^{235}U, ^{236}U, ^{238}U, ^{237}Np, ^{238}Pu, ^{239}Pu, ^{240}Pu, ^{241}Pu, ^{242}Pu, ^{241}Am, ^{243}Am, ^{244}Cm の 13 核種の (n, γ)反応および ^{235}U, ^{238}U, ^{239}Pu, ^{241}Pu の 4 核種の(n, f) 反応について，燃焼度で補正する断面積データセットを用意し，軽水炉 LWR 用 24 種類，高速炉 FR 用 36 種類のセットをプログラムに組み込んでいる．S-Decay では任意の核種の(n, γ) 反応と(n, f) 反応について，燃焼度補正の断面積データセットがあればこれを入力し，利用する機能を装備している．

^{235}U 濃縮度 4.7%の PWR 燃料の(n, γ) 反応と(n, f) 反応の燃焼度補正の断面積データセットを用いて，その効果を確認した．^{235}U，^{239}Pu, ^{240}Pu について， ORIGEN2.2 の計算結果(O)，^{235}U, ^{238}U, ^{239}Pu の 3 核種の断面積を燃焼度で補正した S-Decay の計算結果(S)と S/O 比(R)，断面積を燃焼度補正しなかった S-Decay の計算結果(S)と S /O 比(R)をそれぞれ Table 6 に示す．^{235}U および ^{239}Pu の質量に，断面積を燃焼度で補正した効果が見られたが，^{240}Pu の質量には，断面積の燃焼度補正の有無に関わらず最大 20%の差異があった．燃焼にともなう ^{235}U, ^{239}Pu, ^{240}Pu の質量変化の比較を Fig. 4 に示す．S-Decay の計算では ^{235}U, ^{238}U, ^{239}Pu のみに燃焼度補正の断面積データセットを用いたが，^{240}Pu の計算結果の差異から ^{240}Pu などの断面積の燃焼度補正も必要になると考えられる．

重要な FP 核種 ^{90}Sr, ^{90}Y, ^{137}Cs の質量について 60GWd/t の燃焼後の冷却期間 2000 日までの比較を Table 7 に示す．S-Decay と ORIGEN2.2 の計算結果は 4%未満の差で一致した．これらの FP 核種の計算結果には，^{235}U, ^{238}U, ^{239}Pu の断面積を燃焼度で補正した効果は小さかった．

Table 6 Mass of ^{235}U, ^{239}Pu and ^{240}Pu in fuel of initial ^{235}U 0.47(g) and ^{238}U 9.53(g) during PWR irradiation to 60(GWd/t).

	Burnup [GWd/t]				
	12	24	36	48	60
	^{235}U [g]				
O	3.43E-1	2.44E-1	1.67E-1	1.08E-1	6.65E-2
S	3.44E-1	2.46E-1	1.70E-1	1.13E-1	7.07E-2
S	3.34E-1	2.47E-1	1.71E-1	1.14E-1	7.26E-2
R	1.00	1.01	1.02	1.04	1.06
R	1.00	1.01	1.03	1.05	1.09
	^{239}Pu [g]				
O	3.70E-2	5.42E-2	6.13E-2	6.35E-2	6.32E-2
S	3.78E-2	5.46E-2	6.16E-2	6.37E-2	6.35E-2
S	4.03E-2	5.63E-2	6.21E-2	6.38E-2	6.40E-2
R	1.02	1.01	1.00	1.00	1.00
R	1.09	1.04	1.01	1.01	1.01
	^{240}Pu [g]				
O	5.16E-3	1.29E-2	2.01E-2	2.59E-2	3.04E-2
S	6.21E-3	1.47E-2	2.07E-2	2.42E-2	2.59E-2
S	6.05E-3	1.47E-2	2.09E-2	2.42E-2	2.56E-2
R	1.20	1.14	1.03	0.93	0.85
R	1.17	1.15	1.04	0.94	0.84

O: ORIGEN2.2, S: S-Decay, R=S/O,
S: S-Decay without burnup correlation, R=S/O.

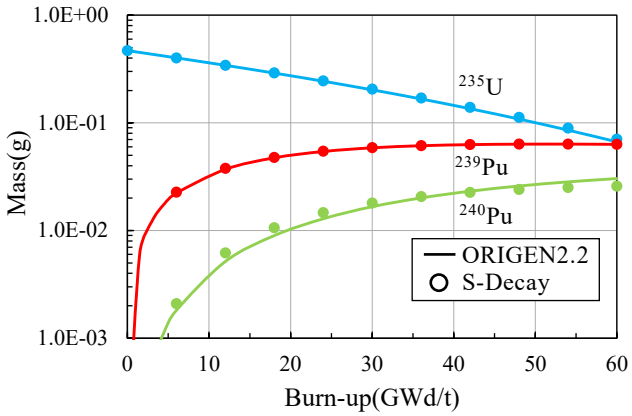


Fig. 4 Comparison of ^{235}U, ^{239}Pu and ^{240}Pu mass between S-Decay and ORIGEN2.2 in fuel of initial ^{235}U 0.47(g) and ^{238}U 9.53(g) during PWR irradiation to 60(GWd/t).

Table 7 Mass of ^{90}Sr, ^{90}Y and ^{137}Cs in fuel of initial ^{235}U 0.47(g) and ^{238}U 9.53(g) during cooling time 2000(d) after PWR irradiation to 60(GWd/t).

	Cooling time [d]				
	0	200	500	1000	2000
	^{90}Sr [g]				
O	8.97E-3	8.84E-3	8.68E-3	8.39E-3	7.86E-3
S	9.31E-3	9.19E-3	9.01E-3	8.72E-3	8.16E-3
R	1.04	1.04	1.04	1.04	1.04
	^{90}Y [g]				
O	2.35E-6	2.24E-6	2.20E-6	2.13E-6	1.99E-6
S	2.44E-6	2.33E-6	2.28E-6	2.21E-6	2.07E-6
R	1.04	1.04	1.04	1.04	1.04
	^{137}Cs [g]				
O	2.14E-2	2.11E-2	2.07E-2	2.01E-2	1.89E-2
S	2.13E-2	2.11E-2	2.07E-2	2.00E-2	1.88E-2
R	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00

O: ORIGEN2.2, S: S-Decay, R=S/O.

3.5 放射能および崩壊熱

放射化材料，使用済燃料内の放射能 R (Bq)は核種 i の原子数 N_i と崩壊定数 λ_i から式(14)で計算される．

$$R = \sum_i \lambda_i N_i. \tag{14}$$

崩壊熱 Q (W)は核種 i の崩壊毎の発熱量 Q_i を用いて式(15)で計算される．

$$Q = \sum_i \lambda_i N_i Q_i. \tag{15}$$

3.4 節と同様に 60GWd/t の燃焼後の冷却期間 2000 日までの U 10g 中の放射能と崩壊熱を Table 8 および Fig. 5 に示す．S-Decay と ORIGEN2.2 の計算結果は 3%未満の差で一致した．

Table 8 Radio activity and decay heat in fuel of initial ^{235}U 0.47(g) and ^{238}U 9.53(g) during cooling time after PWR irradiation to 60(GWd/t).

	Cooling time [d]				
	0	200	500	1000	2000
	Radio Activity [10^{10}Bq]				
O	6.69E+3	1.62E+2	9.13E+1	5.46E+1	3.35E+1
S	6.72E+3	1.60E+2	9.01E+1	5.41E+1	3.38E+1
R	1.01	0.99	0.99	0.99	1.01
	Decay Heat [W]				
O	1.81E+1	2.05E-1	1.10E-1	5.98E-2	3.24E-2
S	1.86E+1	2.01E-1	1.06E-1	5.78E-2	3.15E-2
R	1.03	0.98	0.97	0.96	0.97

O: ORIGEN2.2, S: S-Decay, R=S/O.

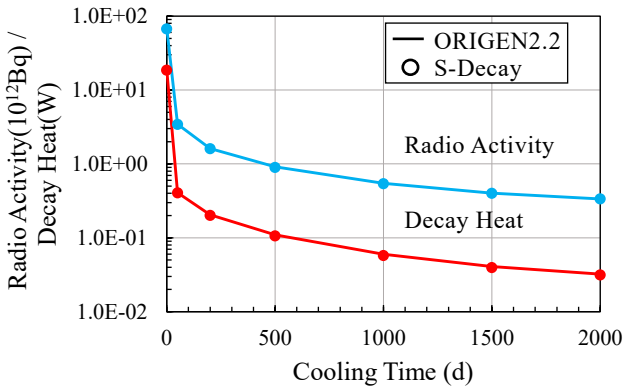


Fig. 5 Comparison of radio activity and decay heat between S-Decay and ORIGEN2.2 in fuel of initial ^{235}U 0.47(g) and ^{238}U 9.53(g) during cooling time after PWR irradiation to 60(GWd/t).

3.6 中性子発生量

使用済燃料内では，アクチニド核種の自発核分裂 SF 反応にともなう中性子，アクチニド核種から発生する α 線と燃料中の ^{17}O, ^{18}O による(α, n)反応にともなう中性子がそれぞれ発生する．SF 反応による中性子発生量 F^{SF} (1/s)は式(16)で計算される．

$$F^{SF} = \sum_i \lambda_i N_i R_i^{SF} \nu_i^{SF}.s \qquad (16)$$

R_i^{SF} は核種 i の崩壊時の SF 反応割合，ν_i^{SF} は核種 i の SF 反応毎の中性子発生数である．(α, n)反応にともなう中性子発生量 $F^{(\alpha,n)}$ (1/s)は式(17)で計算される．

$$F^{(\alpha,n)} = \sum_i N_i R_i^{(\alpha,n)}. \qquad (17)$$

$R_i^{(\alpha,n)}$は実験的に得られた α 崩壊核種 i からの(α, n)反応の中性子発生数である．ORIGEN2.2 で使用されている ν_i^{SF}, $R_i^{(\alpha,n)}$ の値を S-Decay でも使用した．3.4 節と同様に 60GWd/t の燃焼後の冷却期間 2000 日までの U 10g 中の中性子発生量を Table 9 に示す．S-Decay と ORIGEN2.2 の計算結果を比較して 10%未満の差異があった．中性子発生に大きく寄与する高次のアクチニド核種 ^{241}Am, ^{244}Cm などの原子数 N_i の計算結果の差が主な要因であり，それらの核種の断面積の燃焼度補正の有無によると考えられる．

Table 9 Neutron emission rates in fuel of initial ^{235}U 0.47(g) and ^{238}U 9.53(g) during cooling time 2000(d) after PWR irradiation to 60(GWd/t).

	Cooling time [d]				
	0	200	500	1000	2000
	Spontaneous fission [1/s]				
O	2.85E+4	2.30E+4	1.96E+4	1.77E+4	1.58E+4
S	2.57E+4	2.09E+4	1.80E+4	1.63E+4	1.46E+4
R	0.90	0.91	0.92	0.92	0.92
	(α, n) reaction [1/s]				
O	1.77E+3	9.08E+2	4.39E+2	2.75E+2	2.45E+2
S	1.83E+3	9.25E+2	4.33E+2	2.63E+2	2.34E+2
R	1.03	1.02	0.99	0.96	0.96

O: ORIGEN2.2, S: S-Decay, R=S/O.

3.7 γ線放出量

γ 線放出量 G (1/s)は，核種 i の原子数 N_i, 崩壊定数 λ_i および γ 線放出率 R_i^{γ} から式(18)で計算される．

$$G = \sum_i \lambda_i N_i R_i^{\gamma}. \qquad (18)$$

ORIGEN2.2 では，核種崩壊により放出される γ 線のエネルギーを Table 10 に示すように 18 群に分け，各群への γ 線の放出割合をデータとして与えている．Table 10 には ^{60}Co ならびに ^{137}Cs の娘核種の ^{137m}Ba の各群への γ 線の放出割合を併せて示す．^{60}Co の崩壊毎に主に 1.173MeV と 1.332MeV の γ 線 2 本が放出されるため，^{60}Co の γ 線放出割合は 11 群(1.0-1.5MeV)で 2.00 となり，その他の群では γ 線の放出割合は相対的に小さい．Fig. 1 に示したように ^{137}Cs は，基底状態 ^{137}Ba に直接崩壊する場合と励起状態 ^{137m}Ba に崩壊する場合があり，^{137m}Ba から ^{137}Ba に移る際に，主に 0.662MeV の γ 線が放出される．^{137m}Ba の γ 線放出割合は 9 群(0.45-0.7MeV)で 0.901 となり，その他の群では相対的に小さい．^{137}Cs が ^{137m}Ba へ崩壊する割合 0.946 と ^{137m}Ba の γ 線の放出割合 0.901 から，実際には，^{137}Cs の崩壊毎に 0.662MeV の γ 線 0.851 本が放出されるように認識される．

S-Decay では JENDL 崩壊データファイル 2015 (JENDL / DDF-2015)から γ 線のエネルギーと放出割合を抜き出し，個別 γ 線放出テーブル(Discrete gamma ray table)を用意している．このテーブルを用いる場合，例えば，^{60}Co の γ 線の 1.173MeV と 1.332MeV の γ 線エネルギーのデータはそのままテーブルに収納されているため，放出される γ 線のエネルギー群構造を任意に指定できる．ここでは，ORIGEN2.2 と同じエネルギー群構造を用いた．

Table 10 Energy groups, ranges and intensities of gamma ray.

Group	Energy range [MeV]	Intensity ^{60}Co	Intensity ^{137m}Ba
1	0.00 - 0.02	5.30E-2	1.00E-2
2	0.02 - 0.03	9.16E-3	0.0
3	0.03 - 0.045	5.23E-3	7.32E-2
4	0.045 - 0.07	5.90E-3	0.0
5	0.07 – 0.10	2.32E-3	0.0
6	0.10 – 0.15	8.91E-4	0.0
7	0.15 – 0.30	2.93E-4	0.0
8	0.30 – 0.45	8.22E-5	0.0
9	0.45 – 0.70	4.72E-6	9.01E-1
10	0.70 – 1.0	7.47E-5	0.0
11	1.0 – 1.5	2.00	0.0
12	1.5 – 2.0	0.0	0.0
13	2.0 – 2.5	1.06E-5	0.0
14	2.5 – 3.0	3.28E-8	0.0
15	3.0 – 4.0	0.0	0.0
16	4.0 – 6.0	0.0	0.0
17	6.0 – 8.0	0.0	0.0
18	8.0 - 11.0	0.0	0.0

3.4 節と同様に 60GWd/t の燃焼後の冷却期間 2000 日時点で U 10g 中の各エネルギー群の γ 線放出量を Fig. 6 に示す．8 群以下の低エネルギー群では ORIGEN 型 γ 線データよりも個別 γ 線データを用いた計算結果 S-Decay (Dis.)が ORIGE2.2 の計算結果とよく一致した．

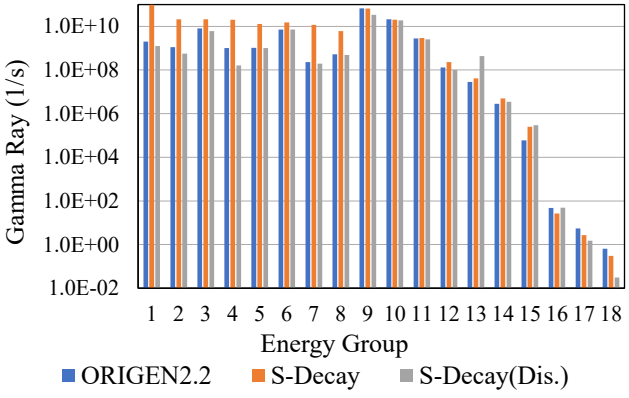


Fig. 6 Comparison of gamma ray emission rates between S-Decay and ORIGEN2.2 in fuel of initial ^{235}U 0.47(g) and ^{238}U 9.53(g) on 2000(d) cooling time after PWR irradiation to 60(GWd/t).

4. 計算の流れと可視化

S-Decay の計算には，半減期などの崩壊データと中性子反応断面積データを DECDATA，FP 核種収率データを FPDATA, ORIGEN 型 18 群 γ 線放出データを G18DATA，個別 γ 線放出データを GDATA から，それぞれを Excel のシート毎に収納する必要がある(Fig. 7).

ORIGEN2.2 用の断面積ライブラリセット ORLIBJ40 には，半減期などの崩壊データを収めた DECAYJ40，^{235}U 濃縮度 4.7%の PWR 燃料の断面積ライブラリセット PWR47J40，18 群 γ 線放出データ JNUO2BREM などがあり，これらはテキスト形式ファイルで提供される．ORLIBJ40 には，PWR47J40 などの LWR 用 24 種類，FR 用 36 種類の断面積ライブラリセットが格納されている．

Pre-process では，ORLIBJ40 などから，S-Decay に装備されている変換処理プログラム LIBtoSheet を用いて DECDATA，FPDATA，G18DATA の各シートを作成する (Fig. 7(a))．ORLIBJ40 内の崩壊データ DECAYJ40 には，^{5}Li, ^{9}B など娘核種データの不足している部分があり，補足の娘核種データ，核種質量データを XSCOR シートから読み, DECDATA シートへ書き出す. また, JENDL/DDF-2015 から個別 γ 線変換計算プログラム Gamma Ray Process を用いて GDATA のシートを作成する．

DECDATA には，燃焼計算に必要な核種の崩壊データ，中性子反応データ，燃焼チェインデータを収納する．Fig. 3 に示した ^{238}U の例のように崩壊定数 λ, 吸収断面積 σ_a, 分岐率 f, 娘核種などの各データセットが含まれる．このため，DECDATA を参照すれば核種毎の崩壊・中性子反応・分岐のデータが容易に理解され，初学者の教育に活用できる．FPDATA には FP 核種データを収納し，その例として ^{90}Sr(380900)および ^{90}Y(390900)に対する ^{232}Th, ^{233}U, ^{235}U, ^{238}U, ^{239}Pu, ^{241}Pu, ^{245}Cm, ^{249}Cf の核分裂収率データを Table 11 に示す．

核種の崩壊・生成計算 Main calculation では DECDATA, FPDATA を使用する(Fig. 7(b)). ^{235}U などの主要なアクチニド核種の燃焼度補正した 1 群断面積データセットを使用する場合，それらのデータを用意し，XSCOR シートに入力する必要がある．核種の崩壊・生成計算では 3.2 節に記した計算チェインの設定，式(9)による核種の崩壊計算，式(12)による FP 核種の計算を順に実施し，燃焼ステップ毎に各核種の質量を Burnup Data シートに書き出す．

Post-process では Burnup Data シートに書き出された核種質量を用いて次のデータを出力する(Fig. 7(c))：①放射能(Bq)，②崩壊熱(W)，③中性子発生量（SF 反応および(α, n)反応），④Hazard（大気中の摂取限度），⑤Hazard（水中の摂取限度），⑥α 崩壊(Bq)，⑦ORIGEN 型 18 群 γ 線放出量，⑧個別 γ 線放出テーブル利用 γ 線放出量 である．⑦の計算には G18DATA シートが，⑧の計算には GDATA シートがそれぞれ必要である．③の計算には核種毎の中性子発生率データを XSCOR シートから読み込む必要がある．

S-Decay では上記の計算に用いられるデータセットおよび計算結果が全て Excel のシートに収納されるため，Excel の機能により，それらを直接利用した図表の作成（可視化）も容易である．

Table 11 Fission yield data of ^{90}Sr and ^{90}Y in FPDATA sheet.

	^{232}Th	^{233}U	^{235}U	^{238}U	^{239}Pu	^{241}Pu	^{245}Cm	^{249}Cf
380900	1.76E-03	3.35E-01	7.36E-02	1.12E-03	9.69E-02	8.51E-03	6.26E-03	2.76E-02
390900	5.35E-08	5.82E-05	3.70E-06	9.09E-08	7.97E-05	2.88E-06	3.50E-06	2.01E-04

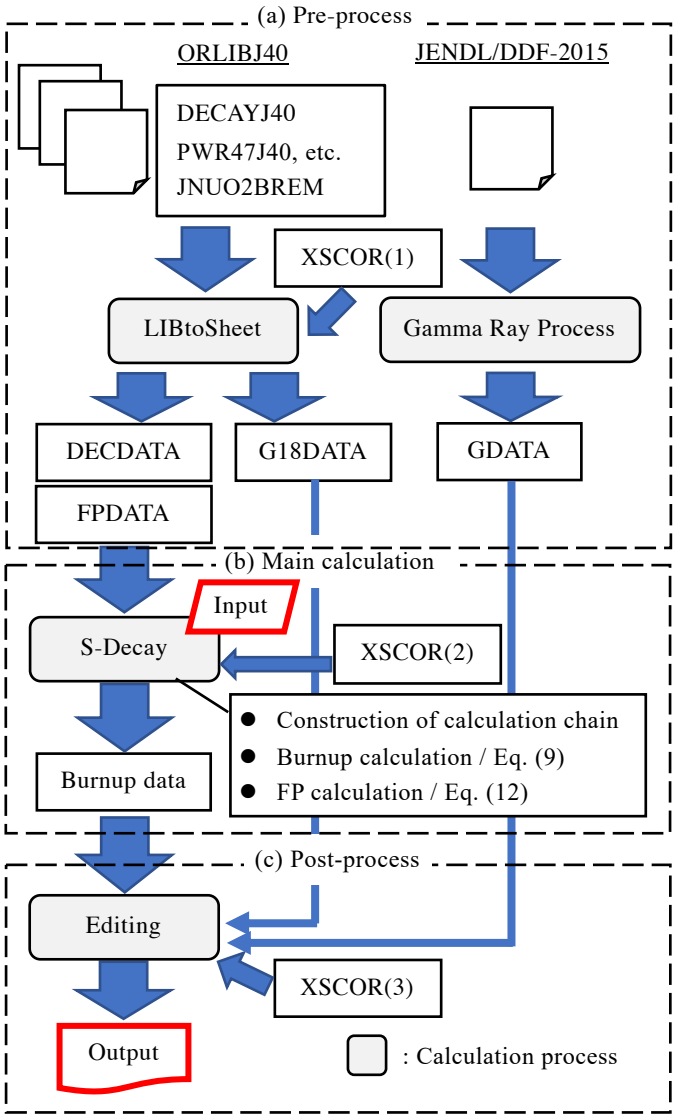


Fig. 7 Calculation flow of S-Decay.

5. まとめ

学生などの初学者がコードのインストール作業なく，簡便に利用することを目的に，放射性核種の生成・崩壊計算コード S-Decay を Microsoft 社 Excel＋VBA を用いて開発した．

S-Decay では放射性核種の生成・崩壊方程式の解法には簡便な Bateman 法を採用し，独自の近似法の採用により循環・重根問題を回避している．最新の評価済み核データライブラリ JENDL-4.0 をもとに JAEA で開発された ORIGEN2.2 用の断面積ライブラリセット ORLIBJ40 を，S-Decay 内の Excel シートに変換し，使用する．また，任意のエネルギー群の γ 線放出量を計算するため，JENDL/DDF-2015 から抽出した個別 γ 線放出テーブルの利用も可能である．計算に用いられるデータセットと計算結果は Excel シートに収納され，Excel の機能により容易に可視化される．

燃焼・冷却時の核種の質量，放射能，崩壊熱，中性子発生量，γ 線放出量について，S-Decay と ORIGEN2.2 の計算結果を比較し，S-Decay は教育用として充分な計算精度を持つことを検証した．本文で利用した ^{235}U 濃縮度 4.7%の PWR 燃料の断面積ライブラリ PWR47J40 に加え，ORLIBJ40 から BWR 用燃料，PWR 用 MOX 燃料，高速炉 FR 用燃料などの断面積ライブラリセットをそれぞれ Excel のシートに変換・収納することによって，炉型毎の燃料の燃焼特性を確認することも可能である．

今後，S-Decay を本学の授業に活用するとともに，幅広く公開して初学者の教育訓練に役立てる計画である．また，S-Decay と同様に Excel＋VBA 上で動作するコンパクトで簡便な次の 2 コードを既に開発，検証している
・中性子拡散計算コード S-Dif [8]
・モンテカルロ法光子中性子輸送計算コード S-Monte [9].
原子炉・核燃料・放射線を対象とする S-Decay, S-Dif, S-Monte の 3 コードを組み合わせ，教育訓練から実践現場へも展開していきたい．

参考文献

1) A. G. Croff: A User's Manual for the ORIGEN2 Computer Code, ORNL/TM-7175 (1980).
2) A. G. Croff: A Versatile Computer Code for calculating the Nuclide Compositions and Characteristics of Nuclear Materials, Nuclear Technology, Vol. 62, pp. 335-352 (1982).
3) RSICC COMPUTER CODE COLLECTION: ORIGEN 2.2 Isotope Generation and Depletion Code, Matrix Exponential Method, CCC-371 (2002).
4) 田坂完二：DCHAIN 放射性ならびに安定核種の生成崩壊解析コード，JAERI 1250 (1976).
5) A. Yamamoto, M. Tatsumi and N. Sugimura: Numerical Solution of Stiff Burnup Equation with Short Half Lived Nuclides by the Krylov Subspace Method, J. Nucl. Sci. Technol., Vol. 44, No. 2, pp. 147-154 (2012).
6) 奥村啓介，杉野和輝，小嶋健介，神智之，岡本力，片倉純一：JENDL-4.0 に基づく ORIGEN2 用断面積ライブラリセット：ORLIBJ40, JAEA-Data/Code2012-032 (2013).
7) J. Katakura and F. Minato: JENDL Decay Data File 2015, JAEA-Data/Code 2015-030 (2016).
8) 松村哲夫，亀山高範：コンパクトかつ便利な教育・訓練用の中性子拡散計算コード S-Dif の開発，東海大学紀要工学部 Vol. 60, No. 1, pp. 17-24 (2020).
9) 松村哲夫，亀山高範：教育用のモンテカルロ法光子中性子輸送計算コード S-Monte の開発，東海大学紀要工学部 Vol. 60, No. 1, pp. 25-32 (2020).

東海大学紀要工学部
Vol. 61, No. 1, 2021, pp. 21-27
DOI: 10.18995/24343633. 61-1.21

大気圧プラズマジェット照射によるマラカイトグリーン水溶液の脱色

佐藤 大輔[*1]　小田 慶喜[*2]　桑畑 周司[*3]

Decolorization of Malachite Green Aqueous Solution by Atmospheric-Pressure Plasma Jet Irradiation

by

Daisuke SATO[*1], Yoshiki ODA[*2] and Hiroshi KUWAHATA[*3]

(Received on Mar. 29, 2021 and accepted on Jul. 8, 2021)

Abstract

The decolorization of Malachite green aqueous solution by the irradiation of an atmospheric-pressure argon (Ar) plasma jet was examined by absorbance spectrum measurement and mass spectrometry (MS) analyses. An atmospheric-pressure Ar plasma jet was generated at a frequency of 10 kHz with an applied voltage of 10 kV and an Ar gas flow rate of 10 L/min. When10 mL of 100 mg/L Malachite green aqueous solution was irradiated with this plasma jet, the blue solution gradually became lighter with increasing irradiation time and was decolorized after 50 min of irradiation. The decolorization was caused by the destruction of a central carbon double bond (>C=C<) in a Malachite green molecule. Atmospheric-pressure Ar plasma jet irradiation is useful for the decolorization of colored organic waste water.

Keywords: Atmospheric-pressure plasma, Malachite green aqueous solution, Decolorization, OH radical

1. はじめに

現在，染色工場などから出る有色廃水の処理は，凝集剤を用いた凝集沈殿処理,活性炭などを用いた吸着処理，バクテリアを用いた生物学的処理などを組み合わせて行われている[1, 2]．この方法では，処理に時間がかかり，発生する汚泥の処理も必要となるなどの問題がある．そのためこれに代わる処理方法として物理的方法[3, 4]，オゾン酸化法[5, 6]，光触媒法[7, 8]，電気化学的方法[9, 10]などが研究されている．物理的方法では，水中で超音波を発生させるためにピエゾ素子が必要である．オゾン酸化法では，水中でオゾンを発生させるためオゾナイザーやポンプが必要である．光触媒法では，酸化チタン(TiO_2)光触媒を用いるためスパッタリング装置が必要あるいは複数の薬品を用いた光触媒の作製が必要であり，さらに TiO_2 光触媒への紫外(UV)光照射を行うための UV 光源も必要となる．電気化学的方法では，ダイヤモンド薄膜電極を用いる場合は化学気相成長(CVD)装置やスパッタリング装置を用いた電極の作製が必要であり，酸化金属多層薄膜電極を用いる場合は複数の薬品を用いた電極の作製が必要である．これらの方法にも，一長一短がある．

最近，大気圧プラズマや放電を用いて有色水溶液を脱色する研究が注目されており，水上での大気圧プラズマによるもの[11, 12]，水上でのパルス放電によるもの[13, 14]，水上での気層沿面放電によるもの[15]，水中でのパルス放電によるもの[16, 17]，水中での気泡内放電によるもの[18, 19]などがある．

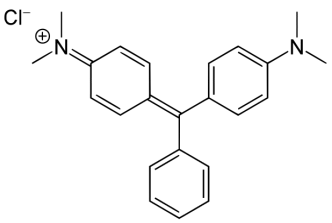
我々は大気圧アルゴン(Ar)プラズマジェットを用いて有色水溶液を脱色する研究を行っている．以前我々は，大気圧 Ar プラズマジェットをフェノチアジン系染料のメチレンブルー($C_{16}H_{18}ClN_3S$)の水溶液(10 mL，10 mg/L)へ 20 分間照射すると青色の水溶液が脱色されることを見出した[20]．この脱色はメチレンブルー分子のどの部分の破壊によるものであるのかを明らかにするために，核磁気共鳴(NMR)解析とエレクトロスプレーイオン化質量分析(ESI-MS)を行った．ESI-MS は装置内で試料(液体)に高電圧を印可し帯電させた微細な液滴として噴霧し，更に熱を加えることでイオン化し，そのイオンの質量電荷比(m/z)を測定することができる．NMR 解析と ESI-MS の結果から，この脱色はメチレンブルー分子のフェノチアジン骨格の破壊によるメチレンブルー分子の分解のためであることを報告した[21]．また，アゾ系染料のタートラジン($C_{16}H_9N_4Na_3O_9S_2$)の水溶液(10 mL，100 mg/L)へ 50 分間照射すると黄色の水溶液が脱色されることを見出した[22]．NMR 解析と ESI-MS の結果から，この脱色はタートラジン分子のアゾ結合(-N=N-)の切断によるタートラジ

*1　工学研究科電気電子工学専攻修士課程
*2　研究推進部技術共同管理室
*3　工学部電気電子工学科准教授

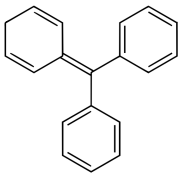
ン分子の分解のためであることを報告した．さらに，アゾ系染料のアマランス($C_{20}H_{11}N_2Na_3O_{10}S_3$)の水溶液(10 mL，100 mg/L)へ 70 分間照射すると赤色の水溶液が脱色されることを見出した [23]．ESI-MS の結果から，この脱色もアマランス分子のアゾ結合(-N=N-)の切断によるアマランス分子の分解のためであることを報告した．これらの分子の分解は，プラズマ中の高エネルギー電子が水溶液表面の水(H_2O)分子と衝突し発生した水酸(OH)ラジカルによる酸化分解(電子の引き抜き)であると考えられている．これまでの研究結果から，染料の約 65%を占めるアゾ系染料やフェノチアジン系染料の水溶液の脱色が可能であることがわかってきた．これら以外の染料の水溶液に対しても，この大気圧 Ar プラズマジェット照射で脱色が可能であるのかを明らかにするために，アゾ系染料やフェノチアジン系染料以外の染料としてよく使用されるトリフェニルメタン系染料の一つであるマラカイトグリーンを照射対象とした．

マラカイトグリーンは，トリフェニルメタン系青緑色塩基性染料である．Fig. 1 に分子構造を示す．(a)はマラカイトグリーン($C_{23}H_{25}ClN_2$)，(b)はトリフェニルメタン($C_{19}H_{16}$)である．マラカイトグリーンの分子量は 364.911 で，青緑色の粒または粉末状の固体である．米国化学会(American Chemical Society)の Chemical Abstracts Service (CAS)登録番号は，569-64-2 である．マラカイトグリーン分子は，国際純正・応用化学連合(International Union of Pure and Applied Chemistry， IUPAC)名が「4-[（4-ジメチルアミノフェニル）-フェニル-メチル]-N,N-ジメチル-アニリン」であり，(b)のトリフェニルメタンを基本骨格とし二つのジメチルアミド(-N(CH_3)$_2$)を側鎖としている．このトリフェニルメタン骨格中央の炭素二重結合(＞C=C＜)が発色団であり，呈色の主原因となる [24-26]．水溶液中では，マラカイトグリーン分子は正にイオン化し，塩素イオン(Cl^-)は離れている．マラカイトグリーンは，着色力が強く安価であることからよく用いられ，羊毛・綿などの繊維の他に紙やプラスチック製品などにも用いられている [27,28]．また殺菌剤として魚の水カビ病にも用いられているが，発がん性が示唆されているため [29]，米国では 1981 年に，EU では 2002 年に食品関連への使用が禁止され，ウナギへの残留が問題になった中国でも，2002 年に食用動物への使用が禁止された [30]．日本では食品衛生法により食品中から検出されてはならないと規定されている [31]．そのため種々の方法を用いたマラカイトグリーン分子の分解(マラカイトグリーン水溶液の脱色)が研究されている．Parshetti らは，濃度 50 mg/L のマラカイトグリーン水溶液を *Kocuria rosea* 菌を用いて 5 時間で脱色できたことを報告した [27]．Chen らは，濃度 50 mg/L のマラカイトグリーン水溶液を TiO_2 光触媒を用い 4 時間の UV 光照射で脱色できたことを報告した [32]．Berberidou らは，濃度 10 mg/L のマラカイトグリーン水溶液を TiO_2 光触媒への UV 光照射と超音波照射を組み合わせて 2 時間で脱色できたことを報告した [28]．Ju らは，濃度 20 mg/L のマラカイトグリーン水溶液を TiO_2 光触媒への UV 光照射とマイクロ波照射を組み合わせて 3 分間で 85%脱色できたことを報告した [33]．Zhou らは，濃度 100 mg/L のマラカイトグリーン水溶液を超音波照射とオゾン酸化法を組み合わせて脱色できたことを報告した [34]．Putri らは，濃度 20 ppm のマラカイトグリーン水溶液を TiO_2 光触媒への UV 光照射と酸素(O_2)ガスバブリングを組み合わせて 6 時間で 60%脱色できたことを報告した [35]．上記のように様々な方法が研究されているが，それぞれ時間や手間がかかる．

本研究では，大気圧 Ar プラズマジェットを用いてマラカイトグリーン水溶液の脱色が可能であるのかを明らかにする．マラカイトグリーン水溶液の吸光度スペクトル測定と EIS-MS 測定を行い，マラカイトグリーン分子の分解過程を調べた．さらにサーモカメラを用いてプラズマ照射に伴うマラカイトグリーン水溶液の温度の変化を調べた．これまでの我々が行ったアゾ系染料やフェノチアジン系染料水溶液の脱色において，それぞれの分子の破壊箇所を明らかにしてきた．本研究においては，トリフェニルメタン系染料では分子のどこが破壊されるのかを明らかにする．



(a) Malachite green



(b) Triphenylmethan

Fig. 1 Molecular structures.

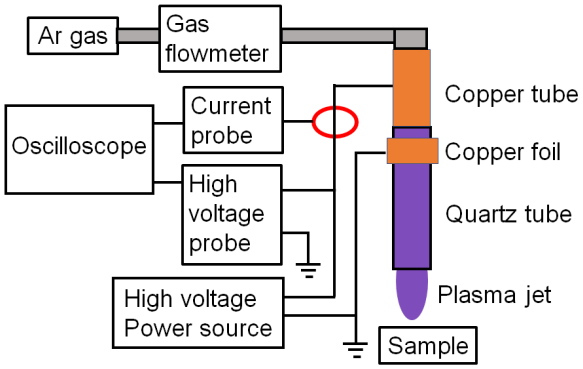


Fig. 2 Schematic of experimental setup.

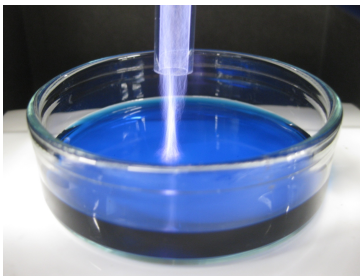
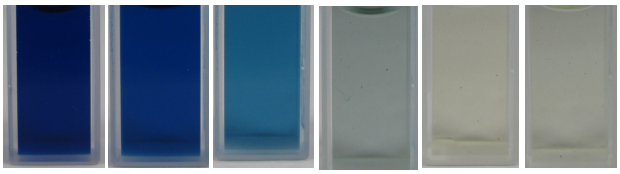


Fig. 3 Photograph of plasma jet irradiation onto Malachite green aqueous solution.



(a) (b) (c) (d) (e) (f)

Fig. 4 Change in color of Malachite green aqueous solution irradiated with plasma jet: (a) before irradiation and after (b) 10, (c) 20, (d) 30, (e) 40, and (f) 50 min of irradiation.

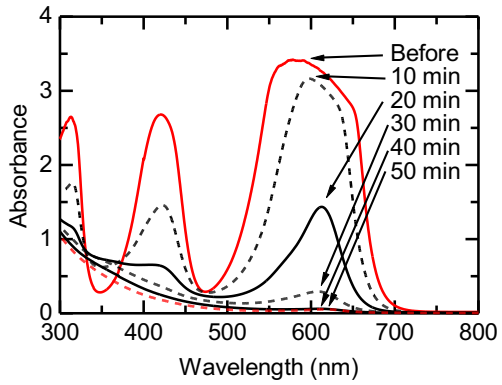


Fig. 5 Dependence of absorbance spectra of Malachite green aqueous solutions on plasma irradiation time.

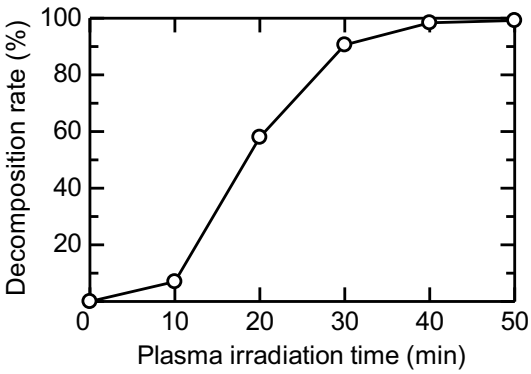


Fig. 6 Dependence of decomposition rate of Malachite green molecules on plasma irradiation time.

2. 実験

Fig. 2 に実験装置の概略図を示す．装置は，誘電体の石英管(長さ 50 mm，内径 6 mm，外径 8 mm)に放電電極の銅管(内径 4 mm，外径 6 mm)を挿入し，石英管の外側に接地電極の銅箔(厚さ 0.05 mm，幅 10 mm)を巻いた構造である．交流高電圧を印加することで，電極間の石英管内部に誘電体バリア放電を生成し，流入した Ar ガスをプラズマ化し，そのプラズマが大気中にジェット状に噴出する．プラズマジェットは，Logy 製高電圧電源 LHV-10AC を用いて周波数 10 kHz，印加電圧 10 kV，Ar ガス流量 10 L/分間で発生させた．印加電圧と電流の測定には，Tektronix 製オシロスコープ TDS10001B および高電圧プローブ P6015A および電流プローブ A621 を用いた．
プラズマ照射中の消費電力は，SANWA SUPPLY 製の消費電力計 TAP-TST8N を用いて測定され約 20 W であった．Ar ガス流量は，Koflok 製 Ar ガス流量計 RK-1250 を用いて調節された．このプラズマジェットを，直径 60 mm のガラス製ペトリ皿内の濃度 100 mg/L(100 ppm)のマラカイトグリーン水溶液 10 mL に 10～50 分間照射した．照射距離(石英管先端から水溶液までの距離)は，15 mm で行った．マラカイトグリーン試薬は，富士フイルム和光純薬製のものを用いた．

マラカイトグリーン水溶液の吸光度スペクトル測定には，日本分光製分光光度計 V-630 を用いた．ESI-MS 測定には，日本電子製 Accu TOF LC-plus JMS-T100LP を用い，測定モードはポジティブで行った．プラズマ照射中のマラカイトグリーン水溶液の温度測定には，NEC Avio 製のサーモカメラ F30 を用いた．

3. 結果および考察

Fig. 3 にマラカイトグリーン水溶液へのプラズマジェット照射の様子を示す．石英管内のプラズマ中に多数のストリーマが見られ，それらが水溶液にあたっていた．ストリーマは電子の流れであるため，電子は水溶液表面の H_2O 分子にあたっていると考えられる．従って，水溶液中には H_2O 分子が解離した OH ラジカルが発生していると考えられる．この OH ラジカルによりマラカイトグリーン分子が酸化分解されることが期待される．

Fig. 4 にプラズマジェット照射に伴うマラカイトグリーン水溶液の色の変化を示す．プラズマ照射前では青色であったものが，プラズマ照射時間の増加に伴い徐々に薄くなり，50 分間照射後には透明になった．この結果から，マラカイトグリーン水溶液は大気圧 Ar プラズマジェット照射により脱色されることがわかった．

Fig. 5 にマラカイトグリーン水溶液の吸光度スペクトルのプラズマ照射時間依存性を示す．プラズマ照射前のスペクトルにおいて波長 580 nm 付近に極大ピークが，波長 420 nm 付近および波長 310 nm 付近にもピークが観測された．プラズマ照射時間の増加に伴いこれらのピークの吸光度は減少した．吸光度はマラカイトグリーン分子の濃度に比例するため，この吸光度の減少はマラカイトグリーンの濃度が減少したことを示している．

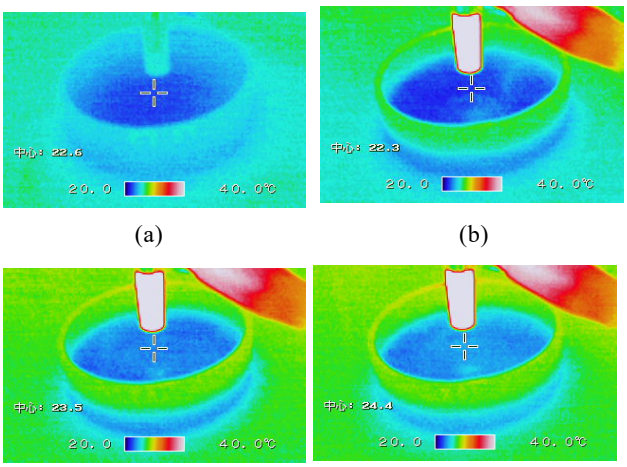


Fig. 7 Thermographic images of Malachite green aqueous solution irradiated with plasma jet: (a) before irradiation, and after (b) 10, (c) 30, and (d) 50 min of irradiation.

Fig. 6 にマラカイトグリーンの分解率のプラズマ照射時間依存性を示す. 吸光度スペクトルにおける 580 nm 付近の極大ピークによる光の吸収(赤色)が，この水溶液の呈色(青色)の主な原因となっている．310 nm および 420 nm 付近の吸光度ピークは, 水溶液の呈色にはほとんど関係がない．水溶液の色が薄くなり脱色されるのは，主にこの極大ピークの吸収が減少し消失するためである．吸光度の変化は，マラカイトグリーン分子の濃度の変化に依存する. 従って, この極大ピークでの吸光度の減少は，マラカイトグリーン分子の分解による濃度の減少を示すことになる．分解率は，Fig. 5 中の吸光度スペクトル中の極大ピークにおけるプラズマジェット照射前後の吸光度の比から求めた．プラズマジェット照射時間の増加に伴いマラカイトグリーン分子の分解が進み，50 分間照射後にはほぼ 100%分解されたことがわかった．マラカイトグリーンの呈色の原因である発色団はトリフェニルメタン骨格中央の炭素二重結合(>C=C<)であるので，脱色されたということはこの炭素二重結合(>C=C<)が切断され，トリフェニルメタン骨格が破壊されたことを示している．

Fig. 7 にプラズマ照射されたマラカイトグリーン水溶液のサーモ像を示す．像中には+印での測定温度(水面の温度)が表示されている．温度を表すカラーバーは，最低が 20.0 ℃で最高が 40.0 ℃である．Fig. 7(a)のようにプラズマ照射前のマラカイトグリーン水溶液の温度は 22.6 ℃であり，Fig. 7(b)のように 10 分間プラズマ照射後では 22.3 ℃であり，Fig. 7(c)のように 30 分間プラズマ照射後では 23.5 ℃であり，Fig. 7(e)のように 50 分間プラズマ照射後では 24.4 ℃であった．この結果から，マラカイトグリーン水溶液の温度はプラズマジェット照射ではほとんど変化しないことがわかった．従って，上記で述べられたマラカイトグリーン水溶液の脱色は，プラズマ照射による熱のためではないことがわかった．

Fig. 8 にマラカイトグリーン水溶液の MS スペクトルのプラズマ照射時間依存性を示す．Fig. 8(a)のようにプラズマ照射前のスペクトルには質量電荷比(m/z)=329 にピークが見られた．この m/z=329 のピークは，質量 364 のマラカイトグリーン分子から質量 35 の塩素イオン(Cl^-)が取れたものである．Fig. 8(b)のように 10 分間プラズマ照射後では，m/z=329 のピーク以外に m/z=315 にピークが見られた．この m/z=315 のピークは，Cl^-が取れたマラカイトグリーン分子からさらに質量 15 のメチル基($-CH_3$)が取れ，そこに質量 1 の水素(H)原子が付いたものであると考えられる. m/z=329 のピーク強度は減少した．この結果は，10 分間のプラズマ照射で水溶液中のマラカイトグリーン分子は分解され始めていることを示してい

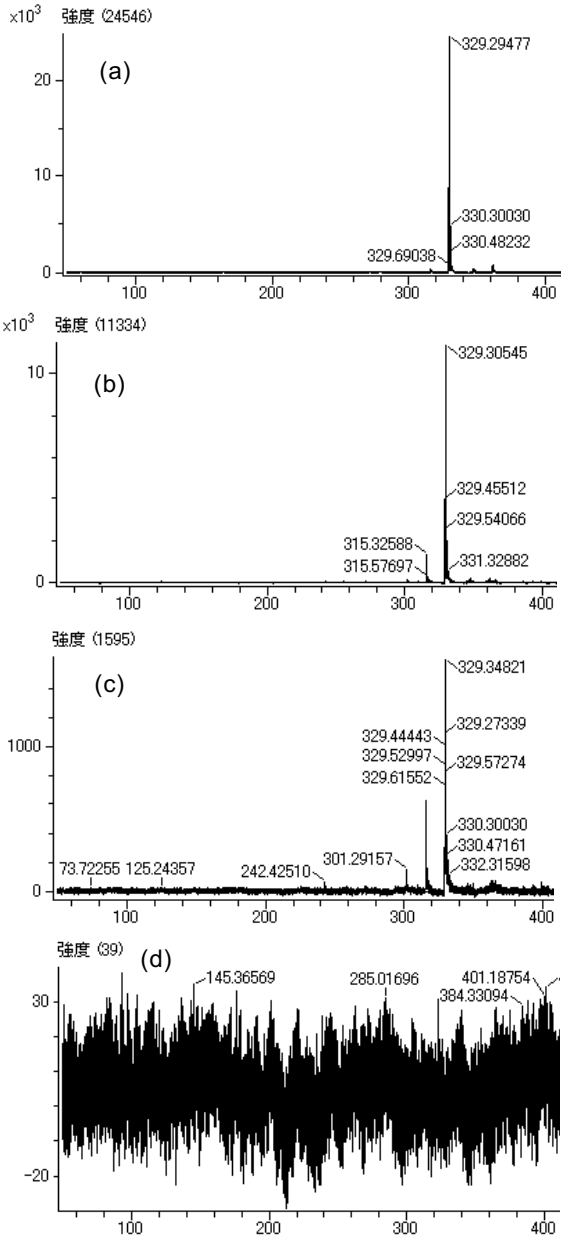


Fig. 8 Dependence of MS spectrum of Malachite green aqueous solution on plasma irradiation time. (a) before irradiation and after (b) 10, (c) 20, and (d) 40 min of irradiation.

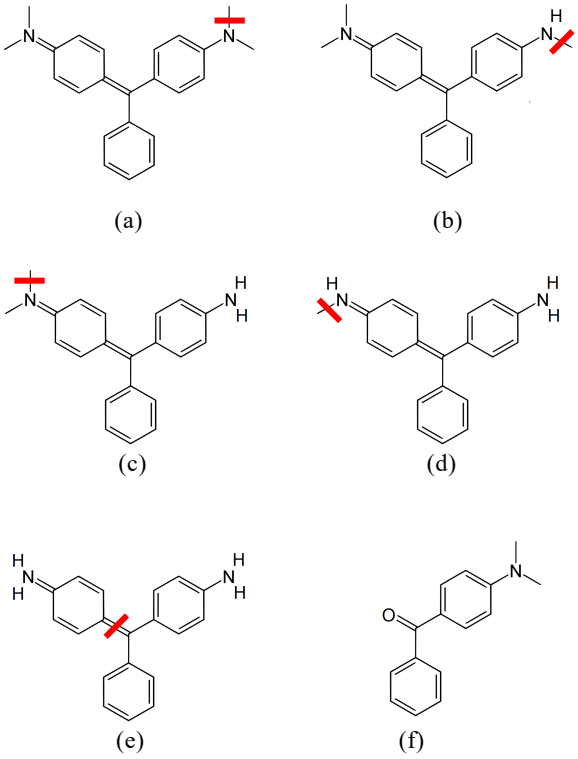


Fig. 9 Decomposition of Malachite green molecules: (a) m/z=329, (b) m/z=315, (c) m/z=301, (d) m/z=287, (e) m/z=273, and (f) m/z=225.

る．Fig. 8(c)のように 20 分間プラズマ照射後では，m/z=301 にもピークが見られた。この m/z=301 のピークは，上記の m/z=315 の分子からさらに質量 15 のメチル基(-CH_3)が取れ，そこに質量 1 の水素(H)原子が付いたものであると考えられる．Fig. 8(d)のようにこれらのピークは消失した．Fig. 8(b)～(d)のようにプラズマ照射時間の増加に伴い m/z=329 のピーク強度は減少した．この結果は，40 分間のプラズマ照射によりマラカイトグリーン分子は分解され，検出感度以下になったことを示している。但し，マラカイトグリーン分子の分解に伴い生じる分解生成物のピークは見られなかった．これは、分解生成物がイオン化しづらいため検出できなかったと考えられる．以上より，プラズマ照射に伴う m/z=329 のピーク強度の減少はマラカイトグリーン分子の減少を示しており，水溶液の脱色の原因がマラカイトグリーン分子の分解であることがわかる．

Chen らは，TiO_2 光触媒を用いてマラカイトグリーン水溶液の脱色を行い，ESI-MS 測定において m/z=329，m/z=315，m/z=301 の他に m/z=287 も検出している [29]．彼らは，この m/z=287 は m/z=301 からメチル基(-CH_3)が取れ，そこに質量 1 の H 原子が付いたものである考察している．この結果は我々の結果と同様であり，マラカイトグリーン分子の分解過程では，メチル基(-CH_3)の解離が生じていることがわかった．Putri らは，TiO_2 光触媒と O_2 ガスバブリングを組み合わせてマラカイトグリーン水溶液の脱色を行い，ガスクロマトグラフィー質量分析(GC-MS)において，m/z=330，m/z=329，m/z=316 の他に m/z=225 を検出している [32]．彼らは m/z=225 はマラカイトグリーン分子の左半分が取れたもの(マラカイトグリーン分子からジメチルアミド(-$N(CH_3)_2$)が付いたベンゼン環が一つ取れたもの)に酸素(O)原子が付いたものであると考察している．

Fig. 9 にマラカイトグリーン分子の分解を示す．これらの分子構造の変化は，我々の MS 解析の結果(質量の変化)，Chen ら [32]および Putri ら [35]の考察を合わせて考えられた．赤色の実線は切断部分を示している．(a) m/z=329 はマラカイトグリーン分子から塩素イオン(Cl^-)が取れたもの，(b) m/z=315 は m/z=329 からメチル基(-CH_3)が取れたもの，(c) m/z=301 は m/z=315 からメチル基(-CH_3)が取れたもの，(d) m/z=287 は m/z=301 からメチル基(-CH_3)が取れたもの，(e) m/z=225 は(a)m/z=329 から左半分が取れたもの(マラカイトグリーン分子からジメチルアミド(-$N(CH_3)_2$)が付いたベンゼン環が一つ取れたもの)に酸素(O)原子が付いたものである．従って，マラカイトグリーン分子の分解過程では，トリフェニルメタン骨格中央の炭素二重結合(>C=C<)が切断されトリフェニルメタン骨格が破壊され，同時に四つあるメチル基(-CH_3)が解離していくと考えられる．以上より，マラカイトグリーン水溶液の脱色は，(e)に示すトリフェニルメタン骨格中央の炭素二重結合の切断によるマラカイトグリーン分子の分解のためであることがわかった．

4. 結論

トリフェニルメタン系青緑色塩基性染料であるマラカイトグリーンの水溶液(10 mL，100 mg/L)が，周波数 10 kHz，印加電圧 10 kV，Ar ガス流量 10 L/分間で発生させた大気圧 Ar プラズマジェットの 50 分間照射で脱色されることがわかった．

脱色の過程では，マラカイトグリーン水溶液の呈色の原因(発色団)であるトリフェニルメタン骨格の中央にある炭素二重結合(>C=C<)が切断され骨格の破壊が生じ，同時に側鎖の四つあるメチル基が解離していくと考えられる．

以上のことから，大気圧 Ar プラズマジェット照射は，有色有機廃水の脱色に有用であることがわかった．

謝辞

本研究において，ご協力頂きました研究推進部技術共同管理室の蟹江善美博士に感謝致します．

参考文献

1) 塚林和雄: 染色排水処理，有機合成化学, Vol. 33, No. 5, pp. 377-383 (1975).
2) 杉本太，礒野禎三: 繊維染色系排水の脱色処理技術とその動向，環境技術, Vol. 29, No. 9, pp. 71-81 (2000).
3) N. H. Ince and G. Tezcanli-Güyer: Impacts of pH and

molecular structure on ultrasonic degradation of azo dyes, Ultrasonics 42, pp. 591- 596 (2004).
4) S. P. Pavanelli, G. L. Bispo, C. C. Nascentes, and R. Augusti: Degradation of Food Dyes by Zero-Valent Metals Exposed to Ultrasonic Irradiation in Water Medium: Optimization and Electrospray Ionization Mass Spectrometry Monitoring, J. Braz. Chem. Soc. 22, pp. 111-119 (2011).
5) N. Daneshvar, S. Aber, V. Vatanpour, and M. H. Rasouli-fard: Electro-Fenton treatment of dye solution containing Orange II: Influence of operational parameters, J. Electroanal. Chem. 615, pp. 165-174 (2008).
6) M. F. Elahmadi, N. Bensalah, and A. Gadri: Treatment of aqueous wastes contaminated with Congo Red dye by electrochemical oxidation and ozonation processes, J. Hazard. Mater. 168, pp. 1163-1169 (2009).
7) M. Karkmaz, E. Puzenat, C. Guillard, and J. M. Herrmann: Photocatalytic degradation of the alimentary azo dye amaranth Mineralization of the azo group to nitrogen, Appl. Catal. B: Environ. 51, pp. 183-194 (2004).
8) M.-C. Rosu, C. Socaci, V. Floare-Avram, G. Borodi, F. Pogacean, M. Coros¸ L Magerusan, and S. Pruneanu: Photocatalytic performance of graphene/TiO_2-Ag composites on amaranth dye degradation, Mater. Chem. Phys. 179, pp. 232-241 (2016).
9) M. Panizza and G. Cerisola: Electrocatalytic materials for the electrochemical oxidation of synthetic dyes, Appl. Catal. B 75, pp. 95-101 (2007).
10) W. R. P. Barros, J. R. Steter, M. R.V. Lanza, and A. J. Motheo: Degradation of amaranth dye in alkaline medium by ultrasonic cavitation coupled with electrochemical oxidation using a boron-doped diamond anode, Electrochim. Acta, 143, pp. 180-187 (2014).
11) G. Chen, M. Zhou, S. Chen, and W. Chen: The different effects of oxygen and air DBD plasma byproducts on the degradation of methyl violet 5BN, J. Haz. Mater. 172, pp. 786-791 (2009).
12) F. Huang, L. Chen, H. Wang, and Z. Yan: Analysis of the degradation mechanism of methylene blue by atmospheric pressure dielectric barrier discharge plasma, Chem. Eng. J. 162, pp. 250-256 (2010).
13) 生駒晋, 佐藤孝紀, 伊藤秀範: 大気圧パルス放電によるメチレンブルー分解, 電学論 A, 129, pp. 237-244 (2009).
14) Wahyudiono, S. Machmudah, and M. Goto: Pulsed Discharge Plasma over a Water Surface Induces Decoloration of Dyes, J. Phys.: Conference Series 441, pp. 012008-1～7 (2013).
15) 見市知昭: 気層沿面放電を用いたインジゴカルミン水溶液の脱色処理, 電学論 A, 126, pp. 851-856 (2006).
16) A. T. Sugiarto, S. Ito, T. Oshima, M. Sato, and J. D. Skalny: Oxidative decoloration of dyes by pulsed discharge plasma in water, J. Electrostat. 58, pp. 135-145 (2003).
17) E. Njatawidjaja, A. T. Sugiarto, T. Ohshima, and M. Sato: Decoloration of electrostatically atomized organic dye by the pulsed streamer corona discharge, J. Electrostat. 63, pp. 353-359 (2005).
18) T. Maehara, H. Toyota, M. Kuramoto, A. Iwamae, A. Tadokoro, S. Mukasa, H. Yamashita, A. Kawashima, and S. Nonura: Radio frequency plasma in water, Jpn. J. Appl. Phys. 45, pp. 8864-8868 (2006).
19) I. Miyamoto, T. Maehara, H. Miyaoka, S. Onishi, S. Mukasa, H. Toyota, M. Kuramoto, S. Nomura, and A. Kawashima: Effect of the temperature of water on the degradation of methylene blue by the generation of radio frequency plasma in water, J. Plasma Fusion Res. SERIES, 8, pp. 627-631 (2009).
20) H. Kuwahata, K. Kimura, and R. Ohyama: Decolorization of methylene blue aqueous solution by atmospheric-pressure plasma jet, e-J. Surf. Sci. Nanotech. 8, pp. 381-383 (2010).
21) 内田雅人, 毛塚智子, 小田慶喜, 磯村雅夫, 桑畑周司:プラズマジェット照射によるメチレンブルー水溶液の脱色 : NMR および MS 解析, 東海大学工学部紀要, Vol.56, No. 1, pp. 9-14 (2016).
22) T. Inoue, T. Tsugane, Y. Oda and H. Kuwahata: Decolorization of tar dye aqueous solution by atmospheric-pressure plasma jet, J. Adv. Sci. 30, pp. 30107-1～-6 (2018).
23) H. Kuwahata, D. Sato, Y. Kezuka, and Y. Oda: Decolorization of Amaranth aqueous solution by atmospheric-pressure plasma jet irradiation, Jpn. J. Appl. Phys. 59, SAAB06-1～-7 (2020).
24) J. R. Dyer: Applications of absorption spectroscopy of organic compounds (Prentice-Hall Inc., New Jersey, 1965) pp. 9.
25) J. March: Advanced organic chemistry: reactions, mechanisms, and structure 2nd Ed., (McGraw-Hill, New York, 1977) pp. 212.
26) 中原勝儼: 色の科学 (培風館, 東京, 1985) pp. 101
27) G. Parshetti, S. Kalme, G. Saratale, and S. Govindwar: Biodegradation of Malachite Green by *Kocuria rosea* MTCC 1532, Acta Chim. Slov. 53, pp. 492-498 (2006).
28) C. Berberidou, I. Poulios, N. P. Xekoukoulotakis, and D. Mantzavinos: Sonolytic, photocatalytic and sonophotocatalytic degradation of malachite green in aqueous solutions, Appl. Catal. B: Environ. 74, pp. 63-72 (2007).
29) S. Srivastava, R. Sinha, and D. Roy: Toxicological effects of malachite green, Aquat. Toxicol. 66, pp. 319-329 (2004).
30) 内閣府食品安全委員会:マラカイトグリーンについて, 平成 22 年 8 月 17 日(2010).
31) 厚生省告示第 370 号: 食品､添加物等の規格基準, 昭和 34 年 12 月 28 日(1959), マラカイトグリーン, 平成 29 年 11 月 24 日告示(2017).
32) C. C. Chen, C. S. Lu, Y. C. Chung, and J. L. Jan: UV light

induced photodegradation of malachite green on TiO_2 nanoparticles, J. Hazard. Mater. 141, pp. 520-528 (2007).
33) Y. M. Ju, S. G. Yang, Y. C. Ding, C. Sun, A. Q. Zhang, and L. H. Wang: Microwave assisted rapid photocatalytic degradation of malachite green in TiO_2 suspensions: mechanism and pathways. J. Phys. Chem. A112, pp. 11172–11177 (2008).
34) X.-J. Zhou, W.-Q. Guo, S.-S. Yang, H.-S. Zheng, and N. N.-Q Ren: Ultrasonic-assisted ozone oxidation process of triphenylmethane dye degradation: Evidence for the promotion effects of ultrasonic on malachite green decolorization and degradation mechanism, Bioresour. Technol. 128, pp. 827-830 (2013).
35) E. M. M. Putri1, M. Rachimoellah, C. S. Rahendaputri, Y. Adisti, and Y. Zetr: Photocatalytic Degradation of Malachite Green using TiO_2 and O_2/UV, AIP Conf. Proc. 2049, 020092-1〜-8 (2018).

東海大学紀要工学部
Vol. 61, No. 1, 2021, pp. 29-36
DOI: 10.18995/24343633. 61-1.29

多項式関数の等高線を利用した波板シェルの波目方向の最適化

土井　健太郎[*1]　山本　憲司[*2]

Optimization of Corrugation Pattern on Corrugated Shells Using Contour Lines of Polynomial Function

by

Kentarou DOI[*1] and Kenji YAMAMOTO[*2]

(Received on Mar. 31, 2021 and accepted on Jul. 7, 2021)

Abstract

This paper proposed an optimization technique to obtain the optimal wave directions of corrugated shells. The finite element method is applied to the structural analysis of the corrugated shells. and the constituted law of an anisotropic flat plate is used for the material of shell element to achieve the same effective stiffness as the corrugated plate. The objective function is the strain energy under self-weight, To obtain a continuous and smooth distribution of wave directions. The wave directions are expressed as the contour line directions of a polynomial function. And the design variables are the weight coefficients of the polynomial function. The Quasi-Newton method is used as optimization method. The optimal solutions for a cylindrical shell and an EP shell are investigated as numerical examples. The optimal solutions with low strain energy, high stiffness under self-weight and smooth distribution of wave directions were obtained and the effectiveness of the proposed method was confirmed. It was found that membrane forces and bending moment on the optimal corrugated shells occur in almost one direction towards the support points. And the wave orthogonal direction of the shells tends coincide with the principal stress direction.

Keywords: Shape optimization, Anisotropic plate, Corrugated plate, Quasi-Newton method

1. はじめに

薄肉の板はそのままでは曲げ剛性，曲げ耐力が小さいが，幾何学的な或いは立体的な効果を与えることで構造性能を高めることが出来る．折板構造は平板を繰り返し折り曲げることで，板に厚みを持たせて曲げモーメントに抵抗する構造形式である．一方で，シェル構造は板に 2 方向の曲率を与えることで面内方向に力を流し，曲げモーメントの発生を小さくする構造形式である．一方で自然界にはこれらの二つの構造形式を複合的に有するような形態も見られる．シェル構造の語源にもなっている貝殻には，殻の表面が小刻みに波打ったものが多くある．過去に建設されたシェル構造の中には，薄肉のシェルの滑らかな曲面を小刻みに波打たせ折板構造のように曲げ剛性を高めている事例が幾つかある，CNIT La Defense[1)] は 1959 年に建設された三角形プランを有し，スパン 206m の RC シェル構造であり，シェル面は外に向かって凸状に波打っている．Torino Esposizioni[2)]はピエール・ルイジ･ネルビの設計で 1948 年に建設されたヴォールト状のシェル構造である．シェル面はプレキャストで建設されており明り取りの為に多くの穴があけられているが，全体のプロポーションは波板状である．

本論文では Fig. 1 に示すように波板が曲率を持たない（シェル状の場合は曲率が小さい）波板の稜線の方向を波目方向（Wave direction）と呼び，これと直交する方向を波目直交方向（Wave orthogonal direction）と呼ぶことにする．平面を波打たせると，波目方向の面内剛性と曲げ剛性は大きくなるが，波目直交方向はバネのように蛇行している為，面内剛性が極端に小さくなる．シェル曲面に波板を適用した場合，波目の向きによっては構造的に不利になる場合も考えられる．シェル面を波板にして構造性能を高める場合，力の流れに応じた適切な波目の配置が存在するものと考えられる．

著者らの既報 [3)]において波板の有効剛性を用いて異方性平板に置換し，有限要素法により離散化された各シェル要素の波目の向きを設計変数として歪エネルギーが最小となる波目の向きを非線形計画法を用いて解く方法を示した．しかし，この解法では要素ごとに独立して波目方向を表現できるため隣り合った要素で直交した波目など波目の向きが急激に変化する箇所が現れ，実際の構造物として実現するのが難しい最適解が得られる結果となった．

そこで本報では，波目の向きが連続的な滑らかな分布となるように，幾何学的な拘束を加える方法について検討した．波目の向きを別途与えた多項式関数の等高線の方向とし，設計変数をこの多項式関数の重み係数とする．

*1　工学研究科建築土木工学専攻修士課程
*2　工学部建築学科教授

この手法によって滑らかな波目の分布を持ちながら歪エネルギーの小さい形態が得られることを示す．

本報と類似の既往の研究に文献 4),5)などがある．例えば　P.Winslow ら [4]は，2 方向格子シェルの網目の交差角と方向の最適化を行っている．2 方向格子の有効剛性を用いて連続体シェルとして解析しており，最適化手法にはヒューリスティクスを用いている．松村，下田 [5] は直交異方性材料で造られるシェルの材料配向の最適化に数理計画法を用いて行っている．

本田ら [6]は複合屋根の応力集中を最小化するために曲線状繊維の向きを三次多項式関数の等高線を用いて表現し，この多項式関数の重み係数を設計変数とする方法を検討している．

2. 最適化方法

2.1　波板の有効剛性

波板シェルの構造解析には三角形平面シェル要素による有限要素法を用いる．ただし波板状のシェル面を直接離散化することはせず，本研究では波板を異方性平板として近似することとし(Fig. 1) ， 次の異方性平板の構成則を扱う．

$$\begin{Bmatrix}\bar{N}_x\\ \bar{N}_y\\ \bar{N}_{xy}\end{Bmatrix}=\begin{bmatrix}\bar{A}_{11} & \bar{A}_{12} & 0\\ \bar{A}_{12} & \bar{A}_{22} & 0\\ 0 & 0 & \bar{A}_{66}\end{bmatrix}\begin{Bmatrix}\bar{\varepsilon}_x\\ \bar{\varepsilon}_y\\ \bar{\varepsilon}_{xy}\end{Bmatrix},\quad\begin{Bmatrix}\bar{M}_x\\ \bar{M}_y\\ \bar{M}_{xy}\end{Bmatrix}=\begin{bmatrix}\bar{D}_{11} & \bar{D}_{12} & 0\\ \bar{D}_{12} & \bar{D}_{22} & 0\\ 0 & 0 & \bar{D}_{66}\end{bmatrix}\begin{Bmatrix}\bar{\kappa}_x\\ \bar{\kappa}_y\\ \bar{\kappa}_{xy}\end{Bmatrix} \tag{1),(2)}$$

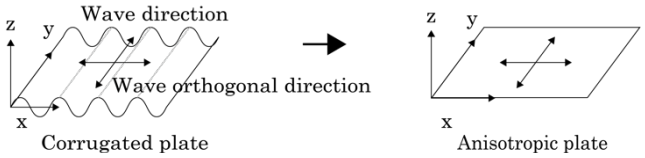


Fig. 1　Replacement of corrugated plate with anisotropic flat plate.

ここに，$\bar{\varepsilon}_x,\bar{\varepsilon}_y,\bar{\varepsilon}_{xy}$ は異方性平板の中立面における面内ひずみ，$\bar{\kappa}_x,\bar{\kappa}_y,\bar{\kappa}_{xy}$ は曲率を表す．$\bar{N}_x,\bar{N}_y,\bar{N}_{xy}$ は膜力成分，$\bar{M}_x,\bar{M}_y,\bar{M}_{xy}$ はモーメント成分を表す．Y.Xia ら [7]は周期性を持った波板に対する異方性平板の有効剛性をひずみエネルギーを等価とする条件のもと導出している．波の形状を限定しておらず，汎用性のある構成則を導出しているが，本研究では波板の形状を Fig. 2 に示すような正弦波とする．Xia らの定式に従い，(1),(2)式の構成則を導出すると，次式が得られる．

$$\bar{A}_{11}=\frac{2ch^2}{h^2I_1+12I_2}\frac{Eh}{1-\nu^2}\qquad \bar{A}_{12}=\nu\bar{A}_{11}\qquad \bar{A}_{22}=\nu^2\bar{A}_{11}+\frac{l}{c}Eh$$

$$\bar{A}_{66}=\frac{c}{l}\frac{Eh}{2(1+\nu)}\qquad \bar{D}_{11}=\frac{c}{l}\frac{Eh^3}{12(1-\nu^2)}\qquad \bar{D}_{12}=\nu\bar{D}_{11}$$

$$\bar{D}_{22}=\frac{1}{2c}\left(I_2\frac{Eh}{(1-\nu^2)}+I_1\frac{Eh^3}{12(1-\nu^2)}\right)\qquad \bar{D}_{66}=\frac{l}{c}\frac{Eh^3}{24(1+\nu)} \tag{3}$$

ここに　E はヤング率，ν はポアソン比であり，$I_1=\int_s\left(\frac{dx}{ds}\right)ds$, $I_2=\int_s z^2ds$　である．s は波の曲線に沿った座標である．式中の変数の意味は Fig.2 に示してある．

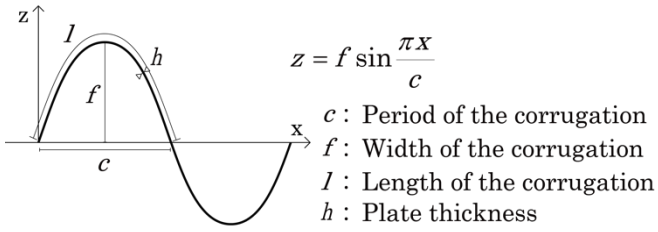


Fig. 2　Shape of corrugated plate.

(3)式の有効剛性の面内剛性を等方性平板の剛性との比で Fig. 3 に示す. 波の形状は板厚 h=0.1m, 波幅 c=0.5m, ポアソン比 ν =0.17 とし，波高さ f をパラメーターとして剛性の変化を表現している．横軸は波幅と波深さとの比で，縦軸は等方性平板の剛性との比を表す．同様に面外剛性の比を Fig. 4 に示す.

Fig. 3 を見ると波高さが高くなるほど，$\bar{A}_{11}$ (波目直交方向)は大きく減少するが，$\bar{A}_{22}$ (波目方向)は増加する．$\bar{A}_{66}$ は緩やかに減少する．

Fig. 4 を見ると波が高くなるほど $\bar{D}_{11}$ (波目直交方向)は緩やかに減少するが，$\bar{D}_{22}$ (波目方向)は急激に増加する．$\bar{D}_{66}$ は緩やかに増加した．なお,本研究で扱う波の形状は f=0.25m を扱っており，上記のグラフに直線で記入した．

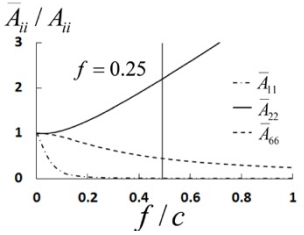


Fig. 3　In-plane stiffness ratio.

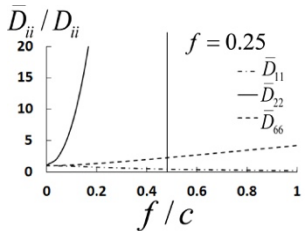


Fig. 4　Out-of-plane stiffness ratio.

次に上記構成則の有限要素法での取り扱いについて述べる．三角形平面シェル要素の i 要素の要素 x 座標と，波板(異方性平板)の主軸(波目直交方向)となす角度を θ_i とする(Fig. 5).

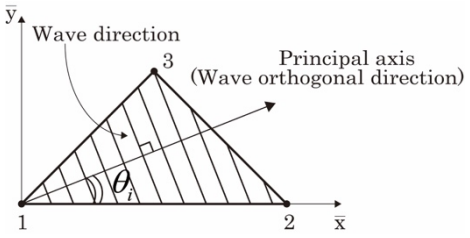


Fig. 5　Triangle plane shell element.

要素の構成則は θ_i 方向への座標変換を伴うため，次式のように表せる．

$$\mathbf{D}=\mathbf{H}^T\mathbf{D}^*\mathbf{H} \tag{4}$$

ここに

$$\mathbf{H}=\begin{bmatrix}\cos^2\theta_i & \sin^2\theta_i & \sin\theta_i\cos\theta_i\\ \sin^2\theta_i & \cos^2\theta_i & -\sin\theta_i\cos\theta_i\\ -2\sin\theta_i\cos\theta_i & 2\sin\theta_i\cos\theta_i & \cos^2\theta_i-\sin^2\theta_i\end{bmatrix} \quad (5)$$

であり，$\mathbf{D}$は要素座標の応力―歪マトリクスであり，$\mathbf{D}^*$は(1)，(2)式の応力―歪マトリクスである．

2.2 各要素の波目方向を設計変数にした最適化

各要素の波目方向を設計変数にした最適化(以下既往手法)について述べる．目的関数はシェルの自重作用下における歪エネルギーとする．

$$U(\boldsymbol{\theta})=\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{M}\mathbf{d}_i{}^T\mathbf{k}_i(\boldsymbol{\theta}_i)\mathbf{d}_i \quad (6)$$

ここに$\boldsymbol{\theta}=[\theta_1,....\theta_M]^T$は各要素の主軸角であり，$\mathbf{d}_i$は要素$i$を構成する節点の変位ベクトルであり通常の構造解析により求める，$\mathbf{k}_i$は要素剛性マトリクスである．Mは要素数を表す．(6)式は制約条件なしの非線形計画問題であり，最適化手法には準ニュートン法[8)]を用いる．

上式をθ_iで偏微分することで次のような最適性条件式を得る．

$$\frac{\partial U(\boldsymbol{\theta})}{\partial\theta_i}=\frac{1}{2}\mathbf{d}_i{}^T\frac{\partial\mathbf{k}_i}{\partial\theta_i}\mathbf{d}_i=0 \quad (i=1,\cdots,M) \quad (7)$$

準ニュートン法により上式を満たす$\boldsymbol{\theta}$を求めることになる．要素剛性マトリクス$\mathbf{k}_i$は次式のように表せる．

$$\mathbf{k}_i=\int_S\mathbf{B}^T\mathbf{D}\mathbf{B}dS \quad (8)$$

ここに，$\mathbf{B}$ は歪―節点変位マトリクスであり，Sは要素面積である．従って，$\partial\mathbf{k}_i/\partial\theta_i$は次式のように表せる．

$$\frac{\partial\mathbf{k}_i}{\partial\theta_i}=\int_S\mathbf{B}^T\frac{\partial\mathbf{D}}{\partial\theta_i}\mathbf{B}dS \quad (9)$$

$$\frac{\partial\mathbf{D}}{\partial\theta_i}=\frac{\partial\mathbf{H}^T}{\partial\theta_i}\mathbf{D}^*\mathbf{H}+\mathbf{H}^T\mathbf{D}^*\frac{\partial\mathbf{H}}{\partial\theta_i} \quad (10)$$

$$\frac{\partial\mathbf{H}}{\partial\theta_i}=\begin{bmatrix}-2\sin\theta_i\cos\theta_i & 2\sin\theta_i\cos\theta_i & \cos^2\theta_i-\sin^2\theta_i\\ 2\sin\theta_i\cos\theta_i & -2\sin\theta_i\cos\theta_i & -\cos^2\theta_i+\sin^2\theta_i\\ -2(\cos^2\theta_i-\sin^2\theta_i) & 2(\cos^2\theta_i-\sin^2\theta_i) & -4\sin\theta_i\cos\theta_i\end{bmatrix} \quad (11)$$

2.3 多項式関数の等高線を利用した波目方向の最適化

多項式関数の等高線を利用した波目方向の最適化(以下提案手法)について述べる．本田らは複合屋根の応力集中を最小化するために曲線状繊維の向きを三次多項式関数の等高線を用いて表現し，この多項式関数の重み係数を設計変数とする方法を検討している．本研究では，この方法に倣い波目の向きを次の多項式関数の等高線で与えるものとする(Fig. 6)．

$$F(\mathbf{a},\xi,\eta)=a_1\xi^2+a_2\eta^2+a_3\xi^4+a_4\xi^2\eta^2+a_5\eta^4+a_6\xi^4\eta^2+a_7\xi^2\eta^4+a_8\xi^4\eta^4 \quad (12)$$

ここに，ξ，ηはシェルのx，y座標に相当する無次元化座標であり，矩形平面を持つシェルのx座標の最小値を$x_{\min}$，最大値を$x_{\max}$，y座標の最小値を$y_{\min}$，最大値を$y_{\max}$とした場合，$x=x_{\min}$のとき$\xi=-1$，$x=x_{\max}$のとき$\xi=1$，$y=y_{\min}$のとき$\eta=-1$，$y=y_{\max}$のとき$\eta=1$となるように正規化する．$\mathbf{a}=[a_1,....a_8]^{\mathrm{T}}$は各項の重み係数である．本報の解析例では x，y 軸に対して対称なモデルのみを扱うため，ここでは偶関数のみを用いているが，勿論任意の関数も適用できる．三角形要素iの重心位置に対応する無次元座標をξ_i,η_iとする．この位置における(12)式の多項式関数の全体座標系のx軸と等高線直交方向の角度$\bar{\theta}_i$は，次式により表せる．

$$\bar{\theta}_i(\mathbf{a})=\tan^{-1}\left(\frac{\partial F_i(\mathbf{a},\xi_i,\eta_i)}{\partial\eta}\Big/\frac{\partial F_i(\mathbf{a},\xi_i,\eta_i)}{\partial\xi}\right) \quad (13)$$

要素座標のx軸と全体座標のx軸がなす角度をϕ_iとすると，要素座標のx軸と主軸のなす角度θ_iは次式となる．

$$\theta_i(\mathbf{a})=\bar{\theta}_i(\mathbf{a})-\phi_i \quad (14)$$

目的関数はシェルの自重作用下における歪エネルギーとする．

$$U(\mathbf{a})=\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{M}\mathbf{d}_i{}^T\mathbf{k}_i(\mathbf{a})\mathbf{d}_i \quad (15)$$

(12)～(14)式により各要素の主軸角が与えられるので，この重み係数が設計変数となる．

上式(15)をa_jで偏微分することで次のような最適性条件式を得る．

$$\frac{\partial U(\mathbf{a})}{\partial a_j}=\sum_{i=1}^{M}\frac{\partial f}{\partial\theta_i}\frac{\partial\theta_i}{\partial a_j}=\sum_{i=1}^{M}\left(\frac{1}{2}\mathbf{d}_i{}^T\frac{\partial\mathbf{k}_i}{\partial\theta_i}\mathbf{d}_i\right)\left(\frac{\partial\theta_i}{\partial a_j}\right)=0 \quad (j=1,\cdots,8) \quad (16)$$

(16)式中の$\partial\mathbf{k}_i/\partial\theta_i$は(8)～(11)式により表せる．(16)式中の$\partial\theta_i/\partial a_j$は次式で与えられる．

$$\frac{\partial\theta_i}{\partial a_j}=\frac{\partial\bar{\theta}_i}{\partial a_j}=\frac{\partial}{\partial a_j}\tan^{-1}\left(\frac{\partial F_i}{\partial\eta}\Big/\frac{\partial F_i}{\partial\xi}\right)=-\frac{\dfrac{\partial^2F_i}{\partial a_j\partial\xi}\dfrac{\partial F_i}{\partial\eta}-\dfrac{\partial^2F_i}{\partial a_j\partial\eta}\dfrac{\partial F_i}{\partial\xi}}{\left(\dfrac{\partial F_i}{\partial\xi}\right)^2+\left(\dfrac{\partial F_i}{\partial\eta}\right)^2} \quad (17)$$

(9)式，(17)式により(16)式の最適性条件が算定できる．(17)式を満たす重み係数$\mathbf{a}=[a_1,....a_8]^T$を準ニュートン法により求める．

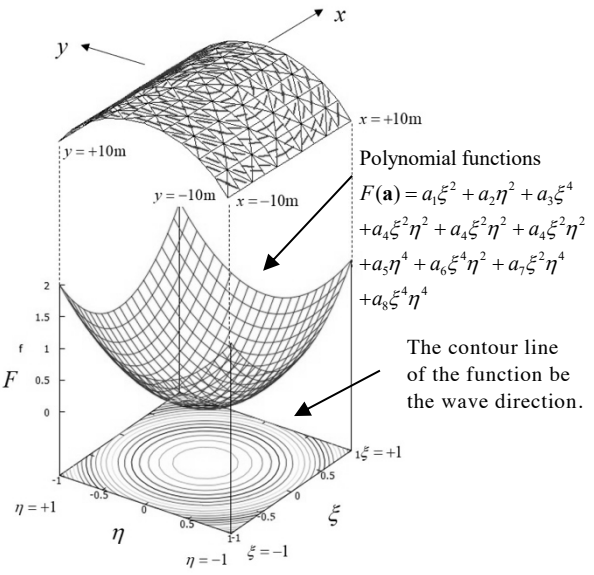
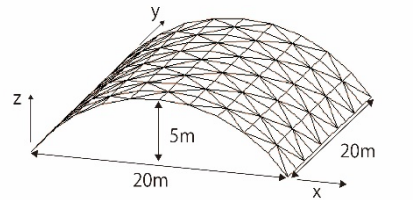


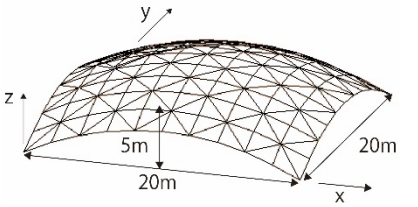
Fig. 6　Wave direction represent of using contour lines.

3. 解析モデル

解析モデルは円筒シェルと EP シェルの 2 つのモデルを使用し，モデルの寸法はともに x 方向スパン 20m，y 方向スパン 20m，ライズ 5m である(Fig. 7)．波板寸法は波幅 $c=0.5$m，波高さ $f=0.25$m（波長さ $l=0.731$m），板厚 $h=0.1$m と定義し，材料は RC を想定しているためヤング率 $E=2.1\times10^4$ N/mm^2，ポアソン比 $\nu=0.17$，単位体積重量 $\rho=24$kN/m^3 として解析を行う．荷重は自重とし，単位面積当たり $\omega=\rho hl/c$ の自重を等価節点力により与える．支持条件は円筒シェルは隅角部をピン支持とし，それ以外の節点は境界辺に水平直交方向に移動可能なローラー支持とする(Fig. 8(a))．EP シェルの境界点の隅角部を 4 点ピン支持とした(Fig. 8(b))．最適化には 2.2 節の手法(以下，既往手法と呼ぶ)と 2.3 節の手法(以下，提案手法と呼ぶ)の 2 通りでそれぞれ行う．なお初期の波目方向はいずれのモデルも y 方向となるように与えるものとし，提案手法では $a_1=1$ それ以外の重みを 0 として初期値を与えた．

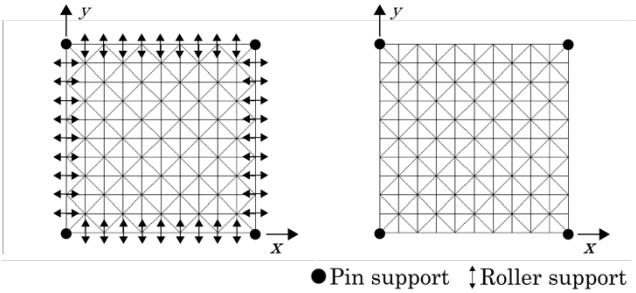


(a) Cylindrical shell



(b)EP shell

Fig. 7　Analysis model.



(a) Cylindrical shell　　(b) EP shell

Fig. 8　Support conditions.

4. 最適化結果

円筒シェル：円筒シェルの初期解(波目方向の初期値)を Fig. 10 に，既往手法の最適解を Fig. 11，提案手法の最適解を Fig. 12 にそれぞれ示す，図の水平方向は x 軸方向に対応する．Fig. (a)は Fig. 9 のように各要素の波目方向を線で描いている．初期値は波目を y 方向に与えたが，既往手法の最適解では隅角部のピン支持部に向かった波目が見られ，シェル中央部では不規則な波目が見られる．提案手法の最適解では同様に支持部に向かった波目が見られ，シェル中央部での不規則な波目は解消された．

既往手法と提案手法の波目の滑らかさの定量化のために手法ごとの辺で隣り合った要素での波目の角度の差の最大値，最小値，平均および分散を Table 1 に示す．Table 1 の一行目は円筒シェルの既往手法の結果であり二行目は提案手法の結果である．二行目を見ると提案手法の差の平均と分散が既往手法と比べて値が小さくなっており差が少なく滑らかであることがわかる．

Fig. (b)は膜力図であり，主応力方向の膜力の大きさを線の長さで表している．色の濃い線が圧縮力，色の薄い線が引っ張り力を表す．図中には最大値も記入してある．初期解の Fig. 10(b)を見ると各要素の膜力は 2 方向に生じているが既往手法の最適解の図 Fig. 11(b)と提案手法の最適解の Fig. 12(b)を見ると膜力は主に 1 方向に生じており，どちらも最適解の波目の方向に似た方向に生じている．

Fig. (c)は曲げモーメント図を同様に示したものである．Fig. 10(c)を見ると y 方向に曲げモーメントが生じているが Fig. 11(c)と Fig. 12(c)の最適解では膜力と良く似た方向に曲げモーメントが生じており，y 方向スパン中央部に大きな曲げモーメントが生じている．なお，二つの最適解の応力図のスケールは比較のために同じにしてある．また，これらの膜力，曲げモーメントはあくまで波板を異方性平板と見なした時の合応力であることに注意されたい．

Fig. (d)は変形図であり，自重作用時の変形を拡大して表している．横の数字は変形の倍率である．変形図を見ると初期解ではモデル中央部に大きな変形が見られるが既往手法と提案手法を見ると変形が少なくなっている．Fig. 13(a)は既往手法の最適解について各要素ごとの波目の角度を横軸に，主膜力の角度を縦軸に表現したものである．主膜力の大きさを図中の点の色の濃淡で表す．図中の直線上に点が存在する場合，波目の角度と主応力の角度が一致することを表す．図を見ると波目の角度と膜力の角度は概ね一致していることが分かる．Fig. 13(b)も同様に波目の角度と主曲げモーメントの角度を比較したものである．この場合も両者はほとんど一致している．同様に提案手法の波目の角度と主応力の角度の比較を Fig. 14 に示す．両者は一致する傾向にあるが既往手法に比べてばらつきが見られた．これは波目が要素ごとに自由に表現できる既往手法に比べて提案手法は滑らかな波目を得るために幾何学的な拘束を加えた為である．

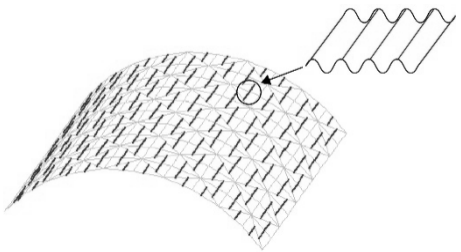
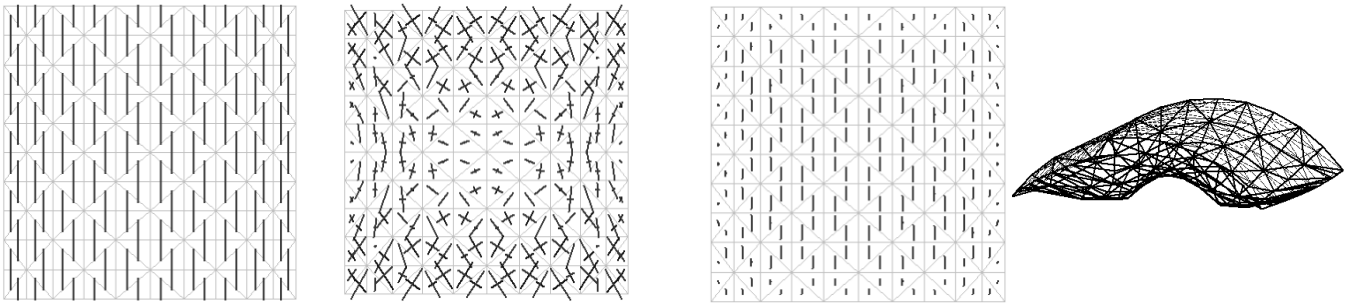


Fig. 9　Expression of wave direction.



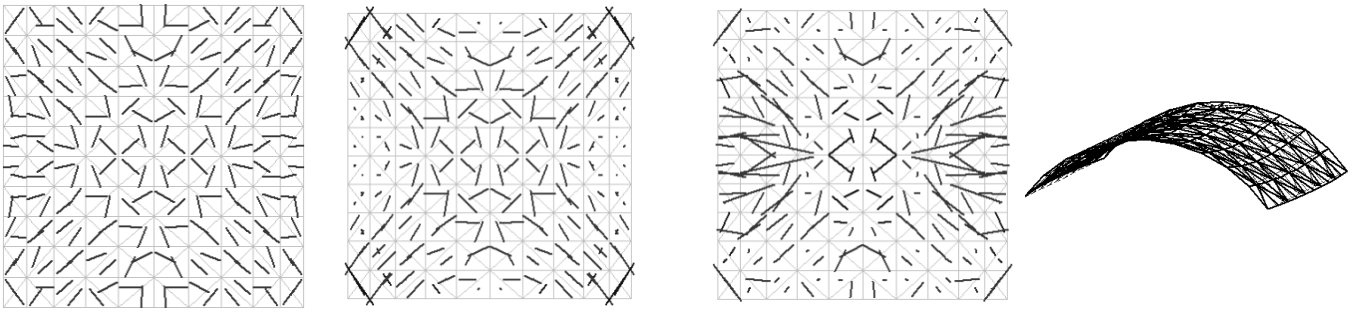
$U = 4.07$kNm
(a) Wave direction

Max:146.9kN/m
(b) Membrane force diagram

Max:16.2kN-m/m
(c) Bending moment diagram

Max:0.0104m
(d) Deformation diagram (×100)

Fig. 10 Initial solution
(Cylindrical shell, roller support).



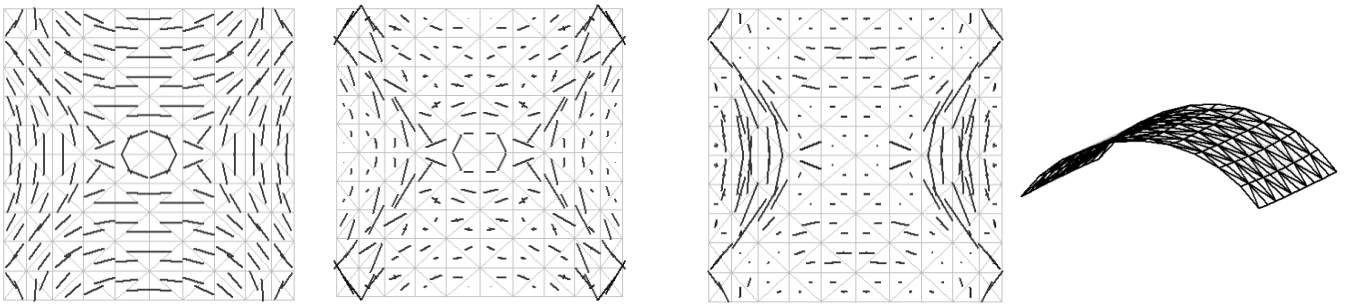
$U = 0.60$kNm
(a) Wave direction

Max:168.1kN/m
(b) Membrane force diagram

Max:12.1kN-m/m
(c) Bending moment diagram

Max:0.00151m
(d) Deformation diagram (×100)

Fig. 11 Optimal solution of previos method
(Cylindrical shell, roller support).



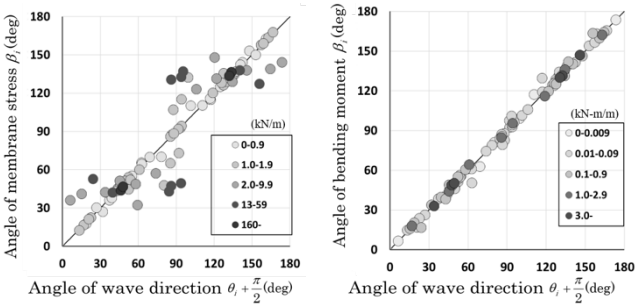
$U = 1.05$kNm
(a) Wave direction

Max:209.8kN/m
(b) Membrane force diagram

Max:13.2kN-m/m
(c) Bending moment diagram

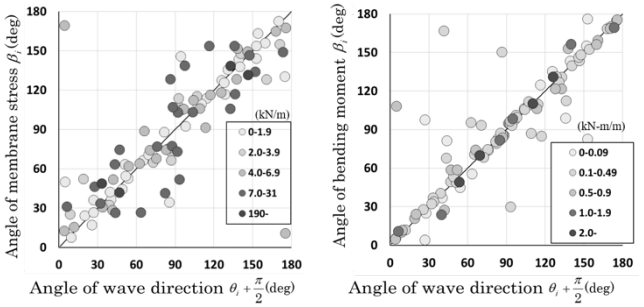
Max:0.00295m
(d) Deformation diagram (×100)

Fig. 12 Optimal solution of proposed method
(Cylindrical shell, roller support).



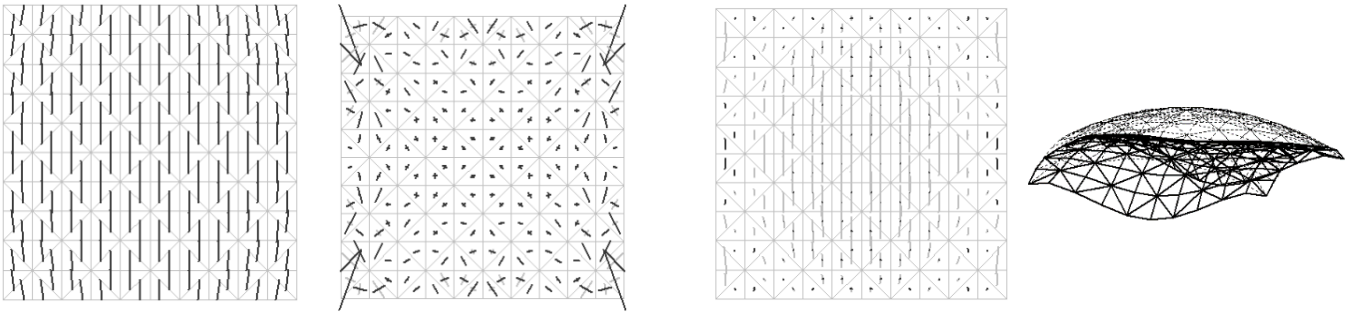
(a) Principal membrane force (b) Principal bending moment

Fig. 13 Relationship between angle of wave direction and stress (previos method).



(a) Principal membrane force (b) Principal bending moment

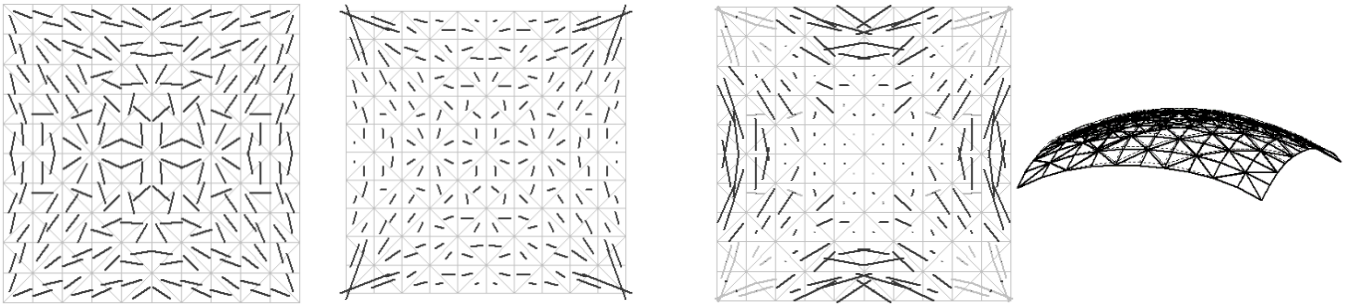
Fig. 14 Relationship between angle of wave direction and stress (proposed method).



$U = 15.7$kNm　Max:709.1kN/m　Max:39.2kN-m/m　Max:0.0508m

(a) Wave direction　(b) Membrane force diagram　(c) Bending moment diagram　(d) Deformation diagram (×100)

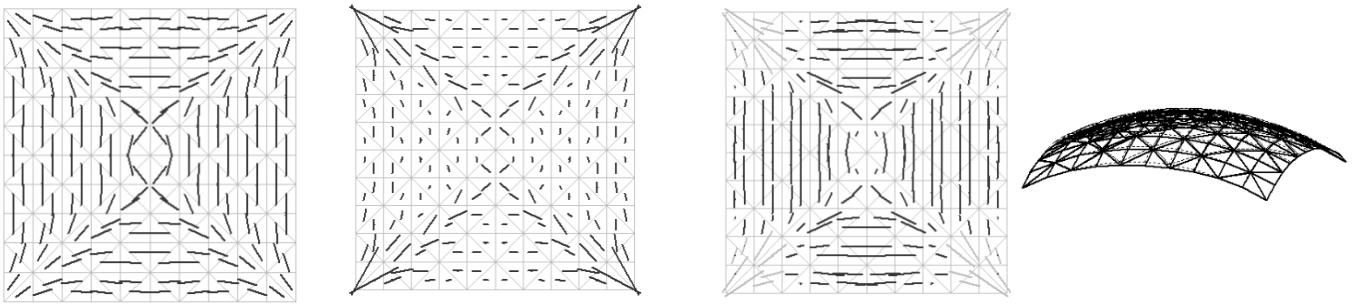
Fig. 15　Initial solution
(EP shell, 4-point pin support).



$U = 1.09$kNm　Max:405.9kN/m　Max:10.4kN-m/m　Max:0.00284m

(a) Wave direction　(b) Membrane force diagram　(c) Bending moment diagram　(d) Deformation diagram (×100)

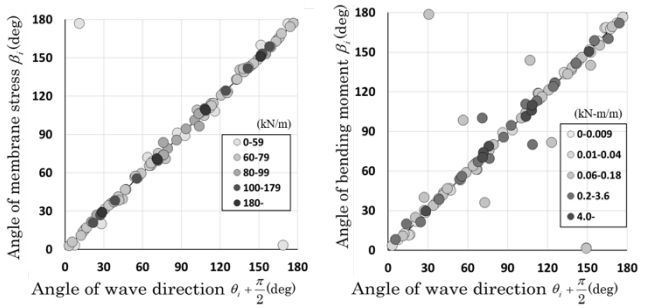
Fig. 16　Optimal solution of previos
method.



$U = 1.50$kNm　Max:424.2kN/m　Max:14.6kN-m/m　Max:0.00354m

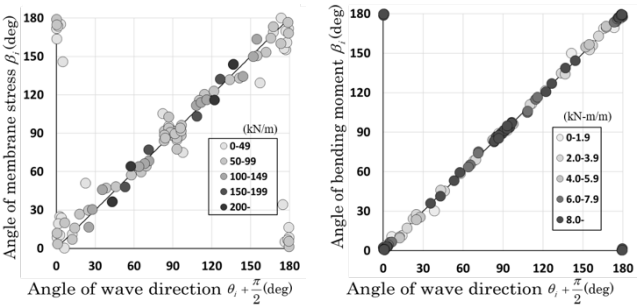
(a) Wave direction　(b) Membrane force diagram　(c) Bending moment diagram　(d) Deformation diagram (×100)

Fig. 17　Optimal solution of proposed method
(EP shell, 4-point pin support).



(a) Principal membrane force　(b) Principal bending moment

Fig. 18　Relationship between angle of wave direction
and stress (previos method).



(a) Principal membrane force　(b) Principal bending moment

Fig. 19　Relationship between angle of wave direction
and stress (proposed method).

Table 1—Angle misalignment per element (unit:deg.)

	Max.	Min.	Ave.	Var.
Cylindrical shell Previous method	89.249	0.095	36.644	699.405
Cylindrical shell Proposed method	79.284	0.238	12.599	257.433
EP shell Previous method	89.614	0.573	30.796	611.969
EP shell Proposed method	88.685	0.074	10.920	395.832

応力の大きさごとに見ると，主曲げモーメントでは応力が大きい要素ほど角度が一致する傾向にある．

波目の角度と主応力の角度の誤差 $\Delta\theta_i$ の最大値，最小値，平均および分散を Table 2 に示す．ここに $\Delta\theta_i = \left|\beta_i - \theta_i + \frac{\pi}{2}\right|$ とし，$\Delta\theta_i > \frac{\pi}{2}$ の場合は $\pi - \Delta\theta_i$ を誤差 $\Delta\theta_i$ として扱う．

Table 2—Misalignment of wave direction and stress (unit:deg.)

		Max.	Min.	Ave.	Var.
Cylindrical shell Previous method	N	44.450	0.127	8.263	149.209
	M	12.548	0.017	1.937	5.635
Cylindrical shell Proposed method	N	51.256	0.439	12.997	160.807
	M	77.051	0.102	11.116	341.781
EP shell Previous method	N	14.376	0.002	1.946	7.677
	M	41.683	0.074	4.532	87.491
EP shell Proposed method	N	39.274	0.019	8.037	58.915
	M	8.405	0.042	1.307	2.008

Table 2 の 1 行目は円筒シェルの既往手法の結果であり，N と表記している欄は主膜力と波目角度の誤差 $\Delta\theta_i$ であり M と表記している欄は主曲げモーメントと波目角度の誤差 $\Delta\theta_i$ である．Table 2 の 1 行目を見ると M に比べて N の平均と分散が大きくなっており，波目の角度と主曲げモーメントの角度は一致していることが分かる．

同様に提案手法の波目の角度と主応力の角度の誤差 $\Delta\theta_i$ が Table 2 の 2 行目に示されている．Table 2 の 2 行目を見ると既往手法よりも N, M ともに誤差が大きくなっている．

EP シェル：EP シェルの初期解を Fig. 15，既往手法の最適解を Fig. 16，提案手法の最適解を Fig. 17 に示す．Fig. 16(a)を見ると波目が支持部に向かっているが，中央部では不規則な向きに向いた．Fig. 17(a)を見ると既往手法の波目方向と同様に波目が支持部に向かっており，中央部の不規則な波目がなくなり全体で滑らかな波目が生じた．Table 1 の四行目を見ると提案手法の差の平均と分散が既往手法と比べて値が小さくなっており差が少なく滑らかであることがわかる．なお，初期解の波目方向が完全な y 方向になっていないのは要素座標の y 方向に与えており曲率のあるモデルを真上から見た場合端部が歪んで見えるためである．

Fig. 15(b)の初期解では各要素の膜力は 2 方向に生じているが，Fig. 16(b)の提案手法と Fig. 17(b)の既往手法の最適解では膜力は 1 方向に生じている．

Fig. 15(c)を見ると主に y 方向に曲げモーメントが生じているが，Fig. 16(c)の最適解では(b)の膜力とよく似た方向に力が生じている．中央部では曲げモーメントは小さい．Fig. 17(c)では同様に膜力とよく似た方向に力が生じた．

同様に波目の角度と主応力の関係を既往手法は Fig. 18，提案手法は Fig. 19 に示し，同様に既往手法の波目の角度と主応力の角度の誤差 $\Delta\theta_i$ を Table 2 の 3 行目に，提案手法を 4 行目に示す．既往手法の Fig. 18 を見ると波目の角度と主応力の角度は一致する傾向が見られるが Table 2 の 3 行目を見ると M の方が差が大きい．提案手法の Fig. 19 を見ると波目の角度と主膜力の角度はばらつきがみられる．Table 2 の 4 行目を見ると N の場合の差が大きくなり，M の角度の差は小さくなった．

5. まとめ

本報では，波板シェルの最適な波目方向を検討した．波板を異方性平板として近似し，波目の向きを多項式関数の等高線で与えた波目方向を設計変数とし準ニュートン法を用いて最適化を行った．

その結果，以下のような知見を得ることができた．

(1)提案した手法によって既往手法でよく見られた隣り合った要素で直交した波目の向きなど波目の向きが急激に変化する箇所が概ねなくなり，全体で滑らかな波目が得ることが出来た．

(2)既往手法と比べて歪エネルギーの 1.3~1.8 倍の増加が見られた．これは波目が要素ごとに自由に表現できる既往手法に比べて提案手法は滑らかな波目を得るために幾何学的な拘束を与えたためである．既往手法によく似た良好な結果が得られた．

今後は更に合理的な形態となるように波高さ f を設計変数とする最適化を検討していく．

謝辞

本研究を行うにあたり助力を得た，東海大学工学部建築学科 2020 年度卒業生の，伊藤英佑君，豊岡継史君に感謝の意を記します．

参考文献

1) 日本建築学会: 世界の構造デザインガイドブック I, 建築技術 (2019.4).
2) 小澤雄樹: 20 世紀を築いた構造家たち，オーム社 (2014.2).
3) 土井健太郎，山本憲司: 波板シェルの波目方向の最適化日本建築学会関東大会梗概集，構造 I, pp. 937-938 (2020).
4) P. Winslow, S. Pellegrino and S. B. Sharma: Mapping

two-way grids onto free-form surfaces, Journal of the International Association for Shell and Spatial Structures, Vol. 49, No. 2, pp. 123-130 (2008.8).

5) 村松吉晃, 下田昌利: 直交異方性材料からなるシェル構造体の材料自由配向のための最適化手法, 日本機械学会論文集, Vol. 83, No. 851, pp. 1-15 (2017).

6) 本田真也, 大渡康介, 成田吉弘: 曲面状繊維によって強化された複合材積層板の応力集中最小化, 日本機械学会論文集. A 編, 76 (769), pp. 1139-1146 (2010).

7) Y. Xia, M. I. Friswell and E. I. Saavedra Flores: Equivalent models of corrugated panels, International Journal of Solids and Structures, Vol. 49, pp. 1453–1462 (2012).

8) 茨木俊秀, 福島雅夫: FORTRAN77 最適化プログラミング, 岩波書店 (1991.4).

東海大学紀要工学部
Vol. 61, No. 1, 2021, pp. 37-42
DOI: 10.18995/24343633. 61-1.37

多段配筋としたRC梁の許容曲げモーメント算定式の提案

柳町　涼太[*1]　野村　圭介[*2]

Proposal of a Formula for Calculating the Allowable Bending Moment of RC Beams with Multi-layer Reinforcement

by

Ryota YANAGIMACHI[*1] and Keisuke NOMURA[*2]

(Received on, Mar. 31, 2021 and accepted on May. 25, 2021)

Abstract

A method for calculating the allowable bending moment of RC beams is provided in the design standard. The method assumes that the cross-section of RC beams will remain flat after bending. The standard provides an example of calculating the allowable bending moment of RC beams with multi-layer reinforcement, and it is commonly referred to in structural design. However, the example does not assume plane preservation of the cross section, and the calculated allowable bending moment is probably incorrect.

In this paper, we propose a formula for calculating allowable bending moment by applying the assumption of plane preservation to multi-layer RC beams. The stress distributions of the reinforcing bars are different between the proposed method and the calculation example in the standard, and the obtained allowable bending moments are different. The range of these differences in general cross-sectional shapes is described. In addition, the calculation process of the proposed method is more complicated than the example calculation, and so a method to simplify the calculation was considered. The differences between the proposed method and the example are formulated and added to the equation of the example, and a simplified method is proposed.

Keywords: Reinforced concrete, Allowable bending moment, Multi-layer reinforcement, Calculation formula

1. 序論

鉄筋コンクリート構造計算規準・同解説（以降は規準と呼ぶ）にはRC梁の許容曲げモーメントを求める方法[1)]が示されている．この方法では，曲げによるわん曲後も断面は平面を保つと考えられており，その時の応力度は中立軸位置で0であり，そこから線形に変化すると仮定されている．この仮定を基にコンクリート・鉄筋の応力度の算定式が導かれ，さらに，許容曲げモーメントは最大の応力度を許容応力度と置いた時の偶力とされている．また，規準には多段配筋としたRC梁の計算例が示されており，全ての引張鉄筋の応力度は，それらの鉄筋群の重心位置に発生する前提で求められている．これより規準に示されている計算例の方法（以降は現行方法と呼ぶ）では，Fig. 1(a)のように，鉄筋群内で応力度が同一と考えられていることになる．しかし，平面保持が成り立つとすれば，Fig. 1(b)のように，中立軸から離れた鉄筋ほど応力が大きくなると考えられる．この考えを元に基準の方法で許容曲げモーメントを求めると，現行方法とは最大応力度の発生位置と偶力の作用距離が異なると考えられるが，これらの影響について規準では言及されていない．多段配筋での適切な許容曲げモーメントを得るには，これらの影響を明確にする必要がある．

多段配筋RC梁に関する研究として趙らと島津らの研究がある．趙らは，RC梁の曲げ試験を行い，多段配筋がひび割れ性状に与える影響について報告している[2)]．島津らは,鉄筋量を同一とした多段配筋と普通配筋のRC梁で曲げ試験を行い，終局曲げ強度の差異を調査し，従来の理論を拡張した終局曲げ強度の算定式を提案している[3)]．これらの研究では，平面保持の仮定が許容曲げモーメントに及ぼす影響については論及されていない．

以上を踏まえ本研究では，鉄筋群内での応力の差異を考慮した多段配筋RC梁の許容曲げモーメント算定式の提案を目的とする．本論文では，鉄筋群内でも平面保持の仮定を遵守して許容曲げモーメント算定式を導出しており，さらに現行方法との差異も述べている．以降は，この方法を精算方法と呼ぶ．なお，精算方法は現行方法に比べて算定式が複雑であった．そのため，精算方法による許容曲げモーメントの近似値を簡便に求める方法も検討している．既に周知された現行方法を基準に，その算定式に精算方法と現行方法の差異を考慮した式を乗じ，近似値を求める算定式を導出している．以降は，この方

*1　工学研究科建築土木工学専攻修士課程
*2　工学部建築学科　講師

法を拡張現行方法と呼ぶ．なお，拡張現行方法は，引張側鉄筋が鉄筋の許容引張応力度 f_t に達した場合についてのみ提案している．また，この拡張現行方法についても精度を述べている．

本論文の構成を述べる．2 章では計算例として示されている現行方法を定式化し，さらに，精算方法の導出過程を述べる．3 章では，現行方法と精算方法の許容曲げモーメントの比例式を導出し，この式を用いて精算方法の近似値を得られるように，拡張現行方法を検討する．4 章では，様々な断面形状の RC 梁に対して現行方法，精算方法，拡張現行方法による許容曲げモーメントの差異を求め，各方法の精度を述べる．5 章では，得られた知見を述べる．

(a)Current method　　(b)Proposed method

Fig. 1 Assumed stress distribution in cross section.

2. 現行方法の概要と精算方法の提案

2.1 現行方法の概要

現行方法の概要について述べる．RC 規準には多段配筋での計算例は示されているが，算定式としてまとめられていない．精算方法と比較するために，本論では現行方法の算定式を定式化する．また，精算方法と比較するため，変数の名称を RC 規準から変えて表現している．

本論文に用いる変数を Fig. 2 に示す．b は梁幅，D は梁せい，x_n は圧縮縁から中立軸位置までの距離を表している．各段を i 段目と表現し，i 段目に配置された鉄筋の本数を m_{ci},m_{ti},1 本あたりの断面積を a_{ci},a_{ti}, 圧縮縁からの距離を d_{ci},d_{ti} とした(Fig. 2)．なお，i は引張縁あるいは圧縮縁側を 1 としている．c は圧縮，t は引張の属性であることを表している．

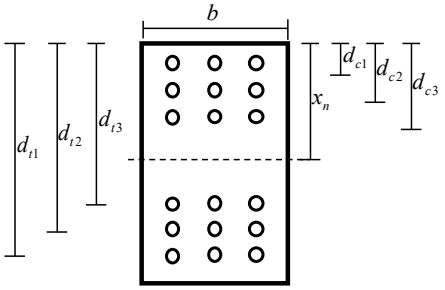


Fig. 2 Cross section variable.

現行方法では，Fig. 1(a)に示したように，鉄筋群内の応力度を同一と考える．これにより，現行方法では鉄筋の断面積，本数，圧縮縁からの距離を引張側あるいは圧縮側で一律に扱うことができる．鉄筋の全断面積 A_t,A_c は(1)式，圧縮縁から鉄筋重心位置までの距離 d_t,d_c は(2)式と表せる．

$$A_t = \sum a_{ti} m_{ti} \ , \ A_c = \sum a_{ci} m_{ci} \tag{1}$$

$$d_t = \frac{\sum d_{ti} a_{ti} m_{ti}}{\sum a_{ti} m_{ti}} \ , \ d_c = \frac{\sum d_{ci} a_{ci} m_{ci}}{\sum a_{ci} m_{ci}} \tag{2}$$

2.1.1 断面内の各合力

規準には，曲げモーメントの計算は，「RC 梁の曲げモーメントに対する断面算定は曲げ材の各断面は材のわん曲後も平面を保ち，コンクリートの圧縮応力度は中立軸からの距離に比例する」という仮定に基づいて行うと示されている．この仮定に基づくと，コンクリートの応力分布は Fig. 3 の赤線のように三角形分布となる．この時の圧縮コンクリート合力 C_c はコンクリートの圧縮縁応力度 σ_c と b，x_n を用いると(3)式と得られる．圧縮・引張鉄筋合力は，中立軸から各鉄筋重心位置までの距離比に応じた応力度に圧縮・引張鉄筋の全断面積を乗じることで求められ，引張鉄筋合力 T_s は(4)，圧縮鉄筋合力 C_s は(5)式と得られる．

$$C_c = \frac{b \sigma_c x_n}{2} \tag{3}$$

$$T_s = n \sigma_c \frac{(d_t - x_n)}{x_n} A_t \tag{4}$$

$$C_s = (n-1) \sigma_c \frac{(x_n - d_c)}{x_n} A_c \tag{5}$$

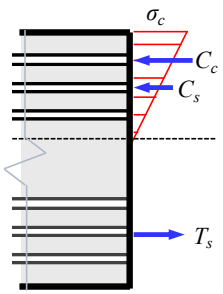


Fig. 3 The resultant force assumed by the current method.

2.1.2 中立軸の算出

断面内の力の釣り合いから中立軸を求める．断面内の力の釣り合いは(6)式の関係になり，これを x_n についてまとめると(7)式と表せる．

$$T_s = C_c + C_c \tag{6}$$

$$x_n = \frac{-\{(n-1)A_c + nA_t\} + \sqrt{\{(n-1)A_c + nA_t\}^2 + 2b\{(n-1)S_c + nS_t\}}}{b} \quad (7)$$

$$S_c = \sum d_{ci} a_{ci} m_{ci} \,,\; S_t = \sum d_{ti} a_{ti} m_{ti}$$

2.1.3 許容曲げモーメントの算定式

梁が許容曲げモーメントに達する条件を考える．規準には，「許容曲げモーメントは，圧縮縁がコンクリートの許容圧縮応力度 f_c に達したとき，あるいは引張側鉄筋が鉄筋の許容引張応力度 f_t に達したときに対して求まる値のうち小さい方の数値」と示されている．圧縮縁が f_c に達する条件は(8)式となる．また，鉄筋の応力度は鉄筋群重心位置に発生すると考えられているため，許容応力度に達する引張鉄筋位置は引張鉄筋重心位置 d_t となり，引張鉄筋が f_t に達する条件は(9)式となる．

$$\sigma_c = f_c \quad (8)$$

$$n\sigma_c \frac{(d_t - x_n)}{x_n} = f_t \quad (9)$$

これまでに求めた変数と RC 梁が許容曲げモーメントに達する条件を用いると，現行方法における許容曲げモーメント ${}_cM_a$ は(10)式と得られる．式中の ${}_cM_t$ は引張鉄筋が f_t に達した場合，${}_cM_c$ は圧縮縁がコンクリートの f_c に達した場合の許容曲げモーメントであり，${}_cM_a$ はそれらの小さい方の値である．${}_cM_t$ と ${}_cM_c$ は引張あるいは圧縮合力に応力中心距離 ${}_cj$ を乗じた構成である．なお，規準では応力中心距離に略算式 $7/8d_t$ を用いる方法が示されているが，本論文では精算方法との比較のため，応力中心距離は圧縮側と引張側の合力間距離を詳細に求めている．${}_cj$ は圧縮・引張鉄筋応力が圧縮・引張鉄筋重心位置に発生するという考えから，合力中心を引張側は鉄筋重心位置，圧縮側は(3),(5)式の合力によって重み付きした距離比として求めている．

$${}_cM_a = \min({}_cM_t \,,\, {}_cM_c) \quad (10)$$

$${}_cM_t = {}_cjT_s = {}_cj\, f_t A_t$$

$${}_cM_c = {}_cj(C_s + C_c) = {}_cj\, f_c \left\{ \frac{bx_n}{2} + (n-1)\frac{(x_n - d_c)}{x_n} A_c \right\}$$

$${}_cj = d_t - \frac{C_c \frac{x_n}{3} + C_s d_c}{C_c + C_s} = d_t - \frac{bx_n^3 + 6(n-1)(x_n - d_c)A_c d_c}{3\{bx_n^2 + 2(n-1)(x_n - d_c)A_c\}}$$

2.2 精算方法の提案

鉄筋群内での応力の差異を考慮し，精算方法を提案する．Fig. 1(b)に示したように，各段の鉄筋の応力が中立軸からの距離に応じて変わるものと考える．これにより，現行方法では引張側あるいは圧縮側で一律に扱われている鉄筋本数，断面積，圧縮縁からの距離を各段で個別に扱う必要がある．

2.2.1 断面内の各合力

鉄筋群内での応力の差異を考慮すると断面内の合力は Fig. 4 のようになる．精算方法における各段の圧縮・引張鉄筋合力は，中立軸から各段の鉄筋位置までの距離比に応じた応力度に各段の圧縮・引張鉄筋の断面積を乗じることで求められ，それぞれ(11),(12)式と得られる．なお，T_{si} は i 段目引張鉄筋合力，C_{si} は i 段目圧縮鉄筋合力である．圧縮コンクリート合力 C_c は現行方法と考え方が変わらないため，現行方法と同じ(3)式である．

$$T_{si} = n\sigma_c \frac{(d_{ti} - x_n)}{x_n} a_{ti} m_{ti} \quad (11)$$

$$C_{si} = (n-1)\sigma_c \frac{(x_n - d_{ci})}{x_n} a_{ci} m_{ci} \quad (12)$$

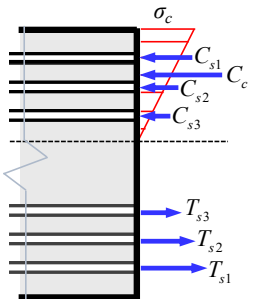


Fig. 4 The resultant force assumed by the proposed method.

2.2.2 中立軸の算出

断面内の力の釣り合いから中立軸を求める．各鉄筋重心位置までの距離 d_t と d_c を用いずに x_n の算定式を表すと，(13)式となる．

$$x_n = \frac{1}{b}\left[-\{(n-1)A_c + nA_t\} + \sqrt{\{(n-1)A_c + nA_t\}^2 + 2b\{(n-1)\sum d_{ci} a_{ci} m_{ci} + n\sum d_{ti} a_{ti} m_{ti}\}} \right] \quad (13)$$

なお，特定の曲げモーメントにおける引張・圧縮合力は精算方法と現行方法で変わらないため，(7)式と(13)式で得られる x_n は一致する．

2.2.3 許容曲げモーメントの算出

RC 梁が許容曲げモーメントに達する条件を考える．現行方法では，f_t に達する引張鉄筋の位置を引張鉄筋重心位置としていた．しかし，平面保持の仮定が成り立つとすれば，最も早く f_t に達する鉄筋は 1 段目引張鉄筋となり，引張鉄筋が f_t に達する条件は(14)式の関係となる．なお，圧縮縁がコンクリートの f_c に達する条件は現行方法と同じであり，(8)式である．

$$n\sigma_c \frac{(d_{t1} - x_n)}{x_n} = f_t \quad (14)$$

これまで求めた変数と条件式を用いると，精算方法における許容曲げモーメント算定式は(15)式と得られる．精算方法でも，${}_sM_a$ は ${}_sM_t$（引張鉄筋が f_t に達する）と ${}_sM_c$（圧縮縁がコンクリートの f_c に達する）の小さい方としている．現行方法では，引張あるいは圧縮鉄筋重心位置に鉄筋合力が発生する前提で応力中心距離を求めているが，精算方法では，鉄筋群内での応力の差異を考慮し，応力中心距離 ${}_sj$ は各段鉄筋の合力によって重み付きした距離比から求めている．

$$ {}_sM_a = \min\left({}_sM_t\,,\,{}_sM_c\right) \tag{15}$$

$$ {}_sM_t = {}_sj\sum T_{si} = {}_s\,j\,f_t\frac{\sum(d_{ti}-x_n)a_{ti}m_{ti}}{(d_{t1}-x_n)} $$

$$ {}_sM_c = {}_sj\left(C_c+\sum C_{si}\right) = {}_s\,j\,f_c\left\{\frac{bx_n}{2}+(n-1)\frac{\sum(x_n-d_{ci})a_{ci}m_{ci}}{x_n}\right\} $$

$$ {}_sj = \frac{\sum(d_{ti}-x_n)a_{ti}m_{ti}d_{ti}}{\sum(d_{ti}-x_n)a_{ti}m_{ti}} - \frac{bx_n^3+6(n-1)\sum(x_n-d_{ci})a_{ci}m_{ci}d_{ci}}{\left\{3bx_n^2+6(n-1)\sum(x_n-d_{ci})a_{ci}m_{ci}\right\}} $$

3. 現行方法の拡張

3.1 概要

精算方法は現行方法に比べて算定式が複雑である．また，現行方法は規準に計算例が示されていることもあり，一般的に広く用いられている．そこで本論文では，現行方法の式を基準として，精算方法による許容曲げモーメントの近似値を求められる算定式を提案することとした．具体的には，現行方法の算定式に，現行方法に対する精算方法の比率の式を乗じて求めており，この方法を拡張現行方法と呼んでいる．なお，この比率の式は非常に煩雑であったため，計算値に影響の少ない変数を省略して式の簡略化を試みている．また，一般的な形状の RC 梁においては，引張鉄筋の本数が極端に多い場合や梁せいが極端に小さい場合を除いて，引張鉄筋が許容応力度に達する条件で許容曲げモーメントが求まる．そのため本論文では，この条件に限って拡張現行方法を提案している．

ここで，精算方法の許容曲げモーメント算定式は(16)式と表せる．(16)式中の ${}_cr_s$ は現行方法に対する精算方法の許容曲げモーメントの比率であり，(10)式の ${}_cM_t$ と(15)式の ${}_sM_t$ を用いると，${}_cr_s$ は(17)式と表すことができる．${}_cr_s$ の算定式から ${}_cr_s$ への影響が少ない要因を段階的に簡略化した 3 つの算定式を提案した．

$$ {}_sM_t = {}_cM_t \times {}_cr_s \tag{16}$$

$$ {}_cr_s = \frac{{}_sj\sum T_{si}}{{}_cjT_s} \tag{17}$$

3.2 定式化

3.2.1 手法 1

まず，圧縮鉄筋に着目した．圧縮鉄筋は，圧縮側のコンクリートに対して断面積が非常に小さいために，負担する応力も小さい．そのため，この応力を無視しても許容曲げモーメントに与える影響は小さいと考えた．(17)式から圧縮鉄筋の項目を削除することで，拡張現行方法の算定式は(18)式と表せる．

$$ {}_sM_t \approx {}_cM_t \times {}_{e1}r_s \tag{18}$$

$$ {}_{e1}r_s = \frac{{}_sJ\sum T_{si}}{{}_cJT_s} $$

T_{si} と T_s は精算方法および現行方法における引張鉄筋合力であり，T_{si} は(11)式，T_s は(4)式である．${}_sJ$ と ${}_cJ$ は精算方法と現行方法の応力中心距離 ${}_sj$ と ${}_cj$（(15)式および(10)式を参照）から，圧縮鉄筋の項目を削除した応力中心距離である．ここに，

$$ {}_sJ = \frac{\sum T_{si}d_{ti}}{\sum T_{si}} - \frac{x_n}{3} = \frac{3\left(1+\sum A_k\lambda_k\lambda_{xk}\right)-X_n\left(1+\sum A_k\lambda_{xk}\right)}{3\left(1+\sum A_k\lambda_{xk}\right)}d_{t1} $$

$$ {}_cJ = d_t - \frac{x_n}{3} = \frac{3\left(1+\sum A_i\lambda_k\right)-X_n\left(1+\sum A_k\right)}{3\left(1+\sum A_k\right)}d_{t1} $$

$$ A_k = \frac{a_{tk}m_{tk}}{a_{t1}m_{t1}},\ \lambda_k = \frac{d_{tk}}{d_{t1}},\ \lambda_{xk} = \frac{d_{tk}-x_n}{d_{t1}-x_n},\ X_n = \frac{x_n}{d_{t1}} $$

である．なお，式中の k は 1 段目を除いた鉄筋段数である．また，$\sum T_{si} \div T_s = \left(1+\sum A_k\lambda_{xk}\right)\div\left(1+\sum A_k\right)$ であるので，(18)式中の ${}_{e1}r_s$ は，

$$ {}_{e1}r_s = \frac{3\left(1+\sum A_k\lambda_k\lambda_{xk}\right)-X_n\left(1+\sum A_k\lambda_{xk}\right)}{3\left(1+\sum A_k\lambda_k\right)-X_n\left(1+\sum A_k\right)} \tag{19}$$

と表すことができる．

3.2.2 手法 2

次に，(19)式中の λ_k に着目した．λ_k は圧縮縁から 1 段目引張鉄筋までの距離 d_{t1} と 2,3 段目までの距離 d_{t2},d_{t3} の比率である．これらの鉄筋までの距離の差異は小さく，λ_k を 1 としても許容曲げモーメントへの影響は小さいと考えた．(19)式中の λ_k =1 と置いた時の拡張現行方法の算定式は(20)式と得られる．

$$ {}_sM_t \approx {}_cM_t \times {}_{e2}r_s \tag{20}$$

$$ {}_{e2}r_s = \frac{1+\sum A_k\lambda_{xk}}{1+\sum A_k} = \frac{\sum\left(d_{ti}-x_n\right)a_{ti}m_{ti}}{\left(d_{t1}-x_n\right)\sum a_{ti}m_{ti}} \tag{21}$$

3.2.3 手法 3

次に，圧縮縁から中立軸までの距離 x_n に着目した．(21)式では，分母と分子にどちらも「- x_n」が含まれている．この項目は，中立軸位置から各段引張鉄筋までの距離(d_{ti}-x_n)であるが，これを単に d_{ti} と置くと式を簡略化できる．(21)式から圧縮縁から中立軸までの距離 x_n を省略した場合の拡張現行方法の算定式は(22)式と得られる．

$$ {}_sM_t \approx {}_cM_t \times {}_{e3}r_s \tag{22} $$

$$ {}_{e3}r_s = \frac{\sum d_{ti}a_{ti}m_{ti}}{d_{t1}\sum a_{ti}m_{ti}} \tag{23} $$

4. 現行方法と拡張現行方法の精度

4.1 概要

複数のモデルについて，現行方法，精算方法，拡張現行方法で求めた許容曲げモーメントの差異を調査した．計算条件を Tabel.1 に示す．

梁幅 300,700mm，梁せい 300,2000mm を全て組み合わせた 4 通りの断面を検討対象とした．鉄筋は，呼び径は D16,22,29（全て SD345），段数は圧縮・引張でそれぞれ 1,2,3 段，鉄筋間距離は鉄筋呼び径の 1.5,2.0,2.5 倍，各段の鉄筋本数は下限値を 0 本，上限値を鉄筋間距離が確保できる最大本数とし，その間を 1 本ずつ変化させた．Table.1 中の 50 はかぶり厚＋あばら筋の合計である．なお鉄筋の本数は，内側の段の本数は外側の段の本数を超えないように配置している．圧縮縁から圧縮 1 段目鉄筋までの距離を 50mm，コンクリートを Fc=21（ヤング係数比 n=15）とし，引張鉄筋比が 0.4%以上かつ釣合い鉄筋比以下，複筋比 0.4 以上の条件を満たす 6992 種類を対象とした．また，許容応力度には長期許容応力度を用いた．

Table 1 Analysis condition.

Beam width b (mm)	300, 700
Beam depth D (mm)	300, 2000
Nominal diameter of Reinforcing bar d (mm)	16, 22, 29
Reinforcing bar type	SD345
Number of layers i	1, 2, 3
Space between reinforcing bars S	1.5d, 2.0d, 2.5d
Number of reinforcing bars in each layer m_{ci}, m_{ti}	Lower limit: 1 (i=1), 0 (i=2,3) Upper limit: Integerize (b-50+50)/S+1
Fc (N/mm^2)	21
Allowable stress	Long

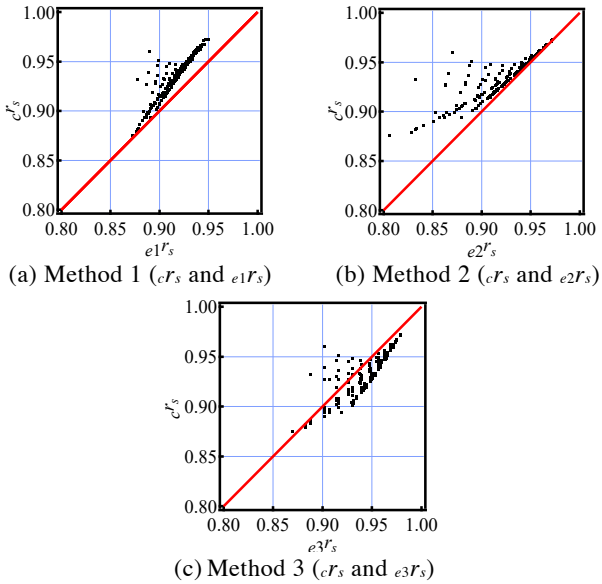
4.2 拡張現行方法における式の簡略化の影響

拡張現行方法では，式を簡略化するために変数を省略している．変数の省略による解への影響を調査した．ここで，現行方法に対する精算方法の比率 ${}_cr_s$ は(17)式である．拡張現行方法でも現行方法との比率の式があり，手法 1 における比率 ${}_{e1}r_s$ は(19)式，手法 2 の比率 ${}_{e2}r_s$ は(21)式，手法 3 の比率 ${}_{e3}r_s$ は(23)式である．これらの関係を Table.1 のモデルに対して求め Fig. 5 に示す．Fig. 5(a)は精算方法と手法 1 の関係，(b)は手法 2，(c)は手法 3 との関係である．縦軸は精算方法の比率 ${}_cr_s$，横軸は各手法の比率 ${}_{e1}r_s$，${}_{e2}r_s$，${}_{e3}r_s$ である．各モデルの結果を黒点で表しており，図中の赤線より左上側だと拡張現行方法が精算方法より小さな値を得ていることになる．

手法 1 では ${}_{e1}r_s$ が ${}_cr_s$ より小さい．精算方法と拡張現行方法の応力中心距離の差異が原因である．拡張現行方法では，圧縮鉄筋を無視しているため圧縮側の合力位置がコンクリートの合力位置になる．これにより，精算方法に比べて応力中心距離が短く，許容曲げモーメントも小さくなっている．また，${}_cr_s$ が 1 に近いほど ${}_{e1}r_s$ がより小さいが，${}_cr_s$＝1 近傍は精算方法と現行方法に差が少ない，つまり，鉄筋の段数が少ない条件が該当する．圧縮鉄筋の段数が少ないと，精算方法と拡張現行方法の圧縮側合力位置のズレが大きく，差が顕著になったためである．なお，${}_cr_s$ と ${}_{e1}r_s$ の相関係数は 0.823 であった．

手法 2 でも ${}_{e2}r_s$ が ${}_cr_s$ より小さいが，こちらでは，圧縮縁から 1 段目までと 2,3 段目までの比率λ_k を 1 と置いているため，鉄筋段数が多く，${}_cr_s$ が 1 から離れるほど ${}_{e2}r_s$ の差が大きい．なお，相関係数は 0.769 であった．

手法 3 では(d_{ti}-x_n)を d_{ti} と省略している．精算方法では，現行方法に比べて引張側合力位置が外側にあり，中立軸からその合力位置までの距離が(d_{ti}-x_n)で考慮されていた．手法 3 では距離の基準が圧縮縁からの距離 d_{ti} に伸びたため，精算方法と現行方法での距離比よりも差が縮まり，手法 3 の方が精算方法よりも大きな値となる結果が表れている．なお，相関係数は 0.700 であった．



(a) Method 1 ($_cr_s$ and $_{e1}r_s$) (b) Method 2 ($_cr_s$ and $_{e2}r_s$)

(c) Method 3 ($_cr_s$ and $_{e3}r_s$)

Fig. 5 Difference between exact method and extended current method.

4.3 精度

現行方法と拡張現行方法の精度を調査した．ここで，精算方法に対する現行方法，拡張現行方法の許容曲げモーメントの比率を安全率と呼ぶ．安全率が 1 を超えていれば，現行方法や拡張現行方法の許容曲げモーメントが精算方法に比べて過大であり，危険側と判断できる．この安全率を，現行方法では $_cR_s$，拡張現行方法の手法 1 では $_{e1}R_s$，手法 2 では $_{e2}R_s$，手法 3 では $_{e3}R_s$ と表す．Fig. 6 に安全率の累積頻度分布を示す．縦軸は%表記した累積頻度，横軸は安全率である．

$_cR_s$ は 1.028～1.143 の範囲に分布しており，精算方法よりも許容曲げモーメントを最大で 14.3%分大きく求めていた．$_{e1}R_s$ は 0.927～0.999，$_{e2}R_s$ は 0.906～0.999，$_{e3}R_s$ は 0.939～1.032 の範囲に分布している．精算方法との最大の差は，手法 1 で 7.3%，手法 2 で 9.4%，手法 3 で 6.1%であった．

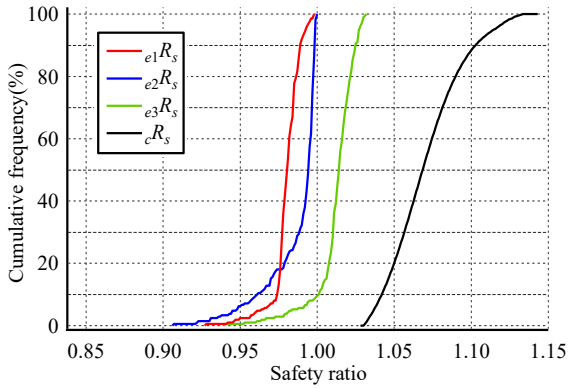


Fig. 6 Cumulative frequency distribution of safety ratio.

手法 1 と手法 2 は，本論文で扱った全てのモデルで安全側の評価であった．手法 1 は比率 $_{e1}r_s$ を計算するのに多くの変数が必要であり，計算過程も長いが，その他の拡張現行方法に比べて最も精度が高い．許容曲げモーメントの差が 3%未満のモデル数は，全体の約 90%であった．手法 2 は比率 $_{e2}r_s$ の計算過程が簡易であるが，手法 1 と比べると精度が劣る．手法 1 と同様に，差が 3%未満のモデル数であれば，全体の約 80%であった．手法 3 は比率 $_{e3}r_s$ の計算で変数 x_n を必要とせず，鉄筋の断面積，本数と位置だけで計算ができるため，非常に簡易である．一方，本論文で扱ったモデルの約 90%で危険側の評価であった．差は-6.9～3.2%であり，精度としては手法 2 と大きな差は無い．

拡張現行方法はいずれの手法においても現行方法よりも精度よく精算方法の近似値を求められている．

5. 結論

本論文で得られた知見を述べる．

2 章では，現行方法と精算方法の許容曲げモーメント算定式を示した．平面保持の仮定から，精算方法では中立軸から離れた鉄筋ほど応力が大きくなると考えており，これにより，応力中心距離および許容曲げモーメントの式の構成が現行方法と異なることを示した．

3 章では，拡張現行方法として，現行方法に対する精算方法の比率の式を段階的に簡略化し，現行方法の算定式に乗じることで精算方法の近似値を求める方法を提案しており，圧縮鉄筋の応力度を無視した手法 1，λ_k=1 とした手法 2，x_n を省略した手法 3 を提案した．

4 章では， 2 節で拡張現行方法の簡略化による解への影響を調査した．手法 1 では $_cr_s$ が 1 に近づくほど精算方法との差が大きくなり，その原因が応力中心距離の相対的な比率の増大であることを示した．手法 2 では，$_cr_s$ が 1 から離れるほど精算方法との差が大きくなり，その原因が鉄筋段数の増加によって，λ_k を 1 とすることの影響が大きくなったためであることを示した．手法 3 では，手法 2 に近い傾向が見られたが，精算方法より大きくなるモデルがあり，その原因が$(d_{ti}-x_n)$を d_{ti} とすることで $_{e3}r_s$ が相対的に大きくなるためであることを示した．3 節では，精算方法に対する現行方法，拡張現行方法の許容曲げモーメントの比率を累積頻度分布で示し，現行方法と拡張現行方法の精度を調査した．現行方法は本論文で扱った全てのモデルで許容曲げモーメントを危険側に評価し，精算方法よりも許容曲げモーメントを最大で 14.3%分大きく求めていた．手法 1 と手法 2 では，本論文で扱った全てのモデルで安全側の評価であった．手法 1 は比率 $_{e1}r_s$ を計算するのに多くの変数が必要であり，計算過程も長いが，その他の拡張現行方法に比べて最も精度が高く，許容曲げモーメントとの差が 3%未満のモデル数は，全体の約 90%であった．手法 2 は比率 $_{e2}r_s$ の計算過程が簡易であるが，手法 1 と比べると精度が劣っていた．手法 1 と同様に，精算方法との差が 3%未満のモデル数であれば，全体の約 80%であった．手法 3 は比率 $_{e3}r_s$ の計算で変数 x_n を必要とせず，鉄筋の断面積，本数と位置だけで計算ができるため，非常に簡易であるが，本論文で扱ったモデルの約 90%で危険側の評価であった．精算方法との差は-6.9～3.2%であり，精度としては手法 2 と大きな差は無かった．

拡張現行方法は，現行方法の計算に加え，手法毎の比率の計算を必要とするが，いずれの手法においても現行方法より精度よく精算方法の近似値を求められていた．

参考文献

1) 日本建築学会 鉄筋コンクリート構造計算規準・同解説, pp. 120-129, 131-132, 191-198 (2010).
2) 趙　唯堅，丸山久一: 多段配筋を有する鉄筋コンクリートはりの曲げひびわれ性状に関する実験的研究, 土木学会論文集, Vol. 23, No. 490, pp. 137-145 (1994.5).
3) 島津孝広: 多段配筋鉄筋コンクリート材に関する研究,コンクリート・ジャーナル, Vol. 4, No .8, pp.1-12 (1966.8).

東海大学紀要工学部
Vol.61, No.1, 2021, pp. 43-48
DOI: 10.18995/24343633. 61-1. 43

ペロブスカイト型 Mn 酸化物の超巨大磁気抵抗効果の発現機構

千葉　雅史*1　小泉　義晴*2

The Mechanism of the Colossal Magnetoresistance Effect on Perovskite-Type Mn Oxide

by

Masafumi CHIBA*1 and Yoshiharu KOIZUMI*2

(Received on Feb. 01, 2021 and accepted on May. 27, 2021)

Abstract

This paper discusses the mechanism of appearance of colossal magnetoresistance in manganese based oxide materials, focusing on the essential physics of the colossal magnetoresistance of the perovskite type crystal $Re_{1-x}A_xMnO_3$ (RAMO; where Re is a rare earth element such as La, and A is a divalent element). The state of the electron spin for Mn(3d) of RAMO is shown as $Mn^{3+}[3d^4(t_{2g}(3)e_g(1))]$-$Mn^{4+}[3d^3(t_{2g}(3)e_g(0))]$. The electrical conduction of RAMO material comes from the interplay between a strong electron–phonon coupling and the "double exchange" effect of spin alignment on electron kinetic energy and is caused by the electronic hopping phenomenon. The magnetic and magneto-transport properties of RAMO are governed mainly by the mixed-valence Mn ions and are less affected by the oxygen ions. This coupling, which is a type of dynamic extended-system version of the Jahn–Teller effect, in conjunction with the double-exchange interaction, is also given by $G_k^{CMR}(T) = AT/\left(\omega_k^2 + (CT)^2\right)$ according to the Green function calculation with the temperature parameter.

***Keywords*:** Colossal magnetoresistance, Perovskite type, Jahn-Teller effect, Double exchange interaction

1. 諸言

3d 強磁性遷移金属の Fe，Co，Ni および Mn 反強磁性の電気的磁気的特性は，3d バンドの電子状態とそのスピン配向に依存する．これらの金属は酸素と結合すると，超交換相互作用により反強磁性酸化物をつくり絶縁体となる．この酸化物に金属を注入していくと，モット一転移などにより [1]，マグネタイト，コバルトフェライト [2]，およびペロブスカイト型マンガン酸化物（$Re_{1-x}A_xMnO_3$: RAMO, Re=希土類金属, A=2 価の金属イオン）などは [3)~6)]，フェロ磁性で金属的電気伝導性が出現する．特に RAMO は $0 \leqq x \leqq 0.1$ で反強磁性絶縁体であるが，$0.2 \leqq x \leqq 0.4$ の領域で大きな電気伝導度を示す．この酸化物の結晶は立方晶の各格子点に Mn イオン，体心点に Re イオン，面心点に O イオンをそれぞれ配置し，金属強磁性で電気伝導特性を示す．磁化特性はフント結合により，系全体として格子点の原子間距離をパラメータとして結合エネルギー状態が Mn 原子のスピンを平行に，同じ向きに有利であれば強磁性，逆の反平行にとれば反強磁性となる．モットーの理論によると，結晶が金属-絶縁体転移は格子定数aの臨界値$a_c\left(= 1.62/n^{1/3}\right)$（Mott 転移の臨界値）で決まる [1]．ただし，nは単位体積当たりの自由電子の数である．RAMO の伝導機構はヤーン - テラー（Jahn-Teller: J-T）効果を伴う Mn^{3+}-Mn^{4+}間の電子（および正孔）ホッピングと，Mn(3d)局在スピンと自由電子とのフント結合の二重交換相互作用によると考えられているが [7]，その磁気・伝導特性の理論的解明は未完成である．

一方，Mn 酸化物における超巨大磁気抵抗(Colossal Magneto-resistance: CMR）の発現メカニズムおよびデバイス応用については，絶縁層を介した層状構造の電子輸送を実験に基づいて考察した体系的な研究がなされている [8]．また，磁性体の CMR 効果をはじめ，異常磁気特性はスピン配列の規則性が関係し，キュリー温度 T_c で顕著に現れる．このことは温度によるスピンの揺らぎが関係しているためと考えられる．二重交換相互作用が働く物質では，磁性に関わる電子の↑スピン($N_\uparrow$)と↓スピン($N_\downarrow$)の占める比率の差 $(N_\uparrow - N_\downarrow)/(N_\uparrow + N_\downarrow)$が，スピンと作用磁場との相互作用エネルギーに対して強い相関関係を有する．Searle-Wang は系の Mn 局在スピンと伝導電子スピン間の強い相互作用について分子場近似を用いた [9]．その結果，Zener による二重交換相互作用に基づいて，格子点における Mn イオンの局在電子スピンは伝導電子スピンに沿って飛び移りが生じることが示された．この場合，担体（電子もしくは正孔）は外部磁場との相互作用により移動するための駆動力を得ると考えられる．それゆえ，伝導（電子スピン）が外部作用磁場との相互作用によるものと，そうでないものに分けられる．このことから伝導電子スピンが Mn 局在スピンと平行で同じ向きであればホッピング伝導が許される．この過程における電子散

*1　工学部精密工学科教授
*2　東海大学名誉教授

乱確率は平均化されたスピン分極の関数であり，伝導特性は規格化された磁化($M(T)/M(0)$)の関数で表わされる．すなわち，↑スピンバンドと↓スピンバンドの抵抗率は電子スピン散乱に比例することから，規格化された磁化（磁化率）の関数で表示できる．これらの視点から，本論文では RAMO 系における CMR 効果の発現機構について考察を行う．

2. 相互作用のハミルトニアン

2.1 理論構成

RAMO の Mn(3d)電子スピン状態は $Mn^{3+}[3d^4(t_{2g}(3)e_g(1))]$-$Mn^{4+}[3d^3(t_{2g}(3)e_g(0))]$ で与えられる．$Mn^{3+}(t_{2g})$ と $Mn^{4+}(t_{2g})$は，各格子点に局在スピンをそれぞれ$S=2$と$S=3/2$をもち，Mn^{3+}は J-T 効果により $e_g(1)$の縮退を解いてエネルギー準位を下げ，電子スピン$s(=1/2)$は原子内でフント則結合にあるがホッピング電子として伝導に寄与する．3d-e_g 電子は，原子内の強いフント則結合により移動できないが，J-T 歪みにより結合力が弱められて移動しうる．

一方，Mn^{4+}の $e_g(0)$は空席状態にあり，同じ向きの局在スピンを有する Mn^{3+}-Mn^{4+}間で電子ホッピングがなされる．そのため伝導過程には両 $Mn(t_{2g})$局在スピンS間の相互作用，および e_g 電子スピンsとSとの相互作用の二重交換相互作用を取り入れる．また格子振動と局在スピン揺らぎによるスピン配列の偏り考慮した．

系の伝導機構に関わる全ハミルトニアンを$\mathcal{H}$とすると，

$$\mathcal{H} = (\mathcal{H}_{Ss} + \mathcal{H}_t) + \mathcal{H}_{ex} + \mathcal{H}_{JT} \tag{1}$$

である．上式の右辺第 1 項の$\mathcal{H}_{Ss}$は局在スピンSが z 軸に対して偏角θで配列し，フント則結合が働く系でのホッピング電子スピン$s_l(=s)$と局在スピン$S_l(=S)$の相互作用を表わす基本ハミルトニアンである．第 2 項の$\mathcal{H}_t$は格子系を運動するホッピング伝導電子の運動のハミルトニアンである．ただし，$\mathcal{H}_{Ss}$と$\mathcal{H}_t$はホッピング電子に直接関わるので一組の演算子$\mathcal{H}_D$としてあつかう．第 3 項の$\mathcal{H}_{ex}$は Mn-Mn 格子点の局在スピン間相互作用のハミルトニアンで，第 4 項の$\mathcal{H}_{JT}$は J-T 効果を表わすハミルトニアンである．各項のハミルトニアンは以下に示す．これらを用いて式(1)を書き表す．

2.2 S-s とホッピング電子相互作用

伝導電子のホッピングと S-s 相互作用のハミルトニアン$\mathcal{H}_D(=\mathcal{H}_{Ss}+\mathcal{H}_t)$は，

$$\mathcal{H}_D = -J_{eff}\sum_{f=l,m} S_f \cdot s_f - t\sum_{s_f}\left(c_{l\sigma}^{\dagger}c_{m\sigma} + h.c.\right) \tag{2}$$

で与えられる．ただし，J_{eff}は有効交換定数，tはホッピングパラメータ，$c^{\dagger}$とcはそれぞれ電子の生成と消滅演算子である．Fig. 1 は RAMO の局在スピン配向配列と電子ホッピングの概念図である．基本格子の c 軸を量子化 z 軸にとり，これと直交する a および b 軸を $r(x, y)$軸に選び，z 軸に平行に r 軸上の格子位置での t_{2g} 局在スピンをS_lと$S_l = S_m = S$とし，ホッピング電子スピンを$s_l(=s)$とする．Fig. 1(a)は温度$T=0$ [K]の場合のスピン配列を示すもので，S_l，S_mおよびs_lの向きが同じ（↑ ↑），あるいは（↓ ↓）であり，電子は移動過程において障壁となる格子点のポテンシャルエネルギー差がないので，散乱されることなくホッピングしうる．格子点lの位置をr_l，格子点mの位置をr_mとし，Fig. 1(b)は温度$T>0$ [K]の場合のスピン配列を示したものであり，格子振動および揺らぎなどにより局在スピン系に偏角を生じる．ここでは局在スピンの偏角を平均化してθとすると（擬似スピン波），各スピンの z 軸上へのスピン成分は$S_z = S\cos(\theta/2)$であり，z 軸方向に強磁性成分のスピン配向配列が与えられる．また 2 次元表示で z 軸に直交する $r(x, y)$軸を x 軸にとると，$S_x = \pm S\sin(\theta/2)$の反強磁性的配列となる．このことから，電子ホッピングはスピンが同じ z 軸向きに配列している r 軸に沿って行われ，それ以外の方向に関しては散乱を生じる．このことを考慮して，式(2)のハミルトニアン（対角化）は Table 1 のように表わせる．ここで，ホッピングtは格子点lとmの間のホッピングマトリックス$\langle m|\tilde{t}|l\rangle$で与えられる．

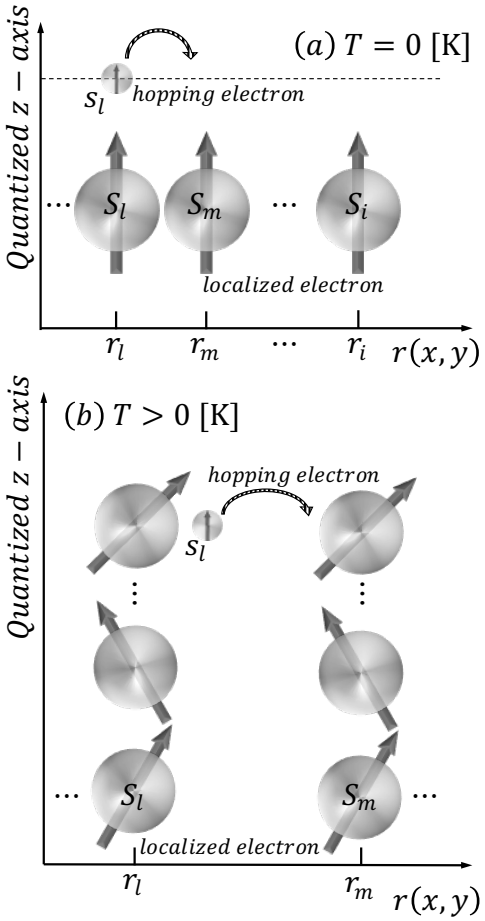


Fig. 1 The conceptual models of the localized electrons S and the hopping electrons s for RAMO: (a) ferromagnetic spin ordering at temperature T=0 [K] and (b) anti-ferromagnetic spin ordering at T>0 [K].

Table 1　Hamiltonian of the spin interaction between the localized electrons *S* and the hopping electron *s*.

θ	$f = l - site, m - site$	$\mathcal{H}_D = -J_{eff}\sum_{f=l,m} S_f \cdot s_f - t\sum_{sf}(c_{l\sigma}^{\dagger}c_{m\sigma} + h.c.)$
$\theta = 0$	s_f: ↑ S_f: ↑	$= -JS(1/2) + 0 - t + 0$
	s_f: ↑ S_f: ↓	$= JS(1/2) + 0 - t + 0$
$\theta \neq 0$	s_f: ↑ S_f: ↑ (θ/2)	$= -J(1/2)S\cos(\theta/2) - J(1/2)S\sin(\theta/2) - t + 0$
	s_f: ↑ S_f: ↓ (θ/2)	$= -J(1/2)S\sin(\theta/2) - J(1/2)S\cos(\theta/2) - t + 0$

$$\mathcal{H}_D = \begin{bmatrix} -JS/2 & 0 & -t & 0 \\ 0 & JS/2 & 0 & t \\ -t & 0 & (-JS/2)\cos(\theta/2) & (-JS/2)\sin(\theta/2) \\ 0 & -t & (-JS/2)\sin(\theta/2) & (JS/2)\cos(\theta/2) \end{bmatrix} \tag{3}$$

および固有値は，

$$E_D = -\left\{\left(\frac{JS}{2}\right)^2 + t^2 + JSt\left|\cos\left(\frac{\theta}{2}\right)\right|\right\}^{1/2} \tag{4}$$

である．ただし，$J_{eff} = J$であり，既知の計算結果を用いる[10]．

2.3　S-S交換相互作用

Fig. 1 の擬似スピン波模型にホルスタイン-プリマコフの方法を適用し，Mn スピン間の交換相互作用を検討する．調和振動の生成と消滅演算子をそれぞれ$a^{\dagger}$とaとし，スピン偏差演算子を$\tilde{n_l}(= S - S_l^z)$およびその固有値をn_lとする．また，局在スピン$\pm S$に対しては，

$$\begin{cases} S_l^+ = \sqrt{2S}F_l(S)a_l \\ S_l^- = \sqrt{2S}a_l^{\dagger}F_l(S) \\ S_l^z = -S + a_l^{\dagger}a_l \end{cases} . \tag{5}$$

ただし，$F(S)$はスピン偏差の重み因子（非線形）で，$F(S) = \left(1 - a_l^{\dagger}a_l/2S\right)^{1/2}$であるが，ここでは単純に$F(S) = 1$をとる．いま，$l$と$m$番目の Mn 格子点の位置$r_l$と$r_m(r_m - r_l = R)$の交換定数を$J_{ex}$とし，単位体積当たりの Mn イオン数を$N$，Mn-Mn イオン相互作用の最近接 Mn イオン数をZとすると，交換相互作用ハミルトニアンは付録により，

$$\begin{aligned} &\mathcal{H}_{ex} \\ &= -J_{ex}S\left\{\sum_k\sum_R exp(-ikR)a_k\, a_k^{\dagger} + \sum_k\sum_R exp\,(ikR)a_k^{\dagger}\, a_k\right\} \\ &- NZS^2 + 2ZJ_{ex}\sum_k a_k^{\dagger}\, a_k \end{aligned} \tag{6}$$

となる．ここで，格子系における Mn-Mn イオンは格子定数をαとする立方晶型を成しており，格子の周期性を表わす因子γ_kは，

$$\begin{aligned} \gamma_k &= \frac{1}{z}\sum_R exp(ikR) \\ &= \frac{1}{3}\{\cos(k_x\alpha) + \cos(k_y\alpha) + \cos(k_z\alpha)\} \end{aligned} \tag{7}$$

で表わされる．したがって，

$$\mathcal{H}_{ex} = -J_{ex}NzS^2 + 2J_{ex}zS\sum_k(1 - \gamma_k)a_k^{\dagger}a_k \tag{8}$$

およびその固有値は，Mn($3d_{z^2}$)と Mn($3d_{x^2-y^2}$)の軌道の直交性から，余弦因子が 0 であるので，

$$E_{ex} = -J_{ex}NzS^2 + 2J_{ex}zS \tag{9}$$

である．

2.4　ヤーン-テラー効果

CMR-Mn 化合物における J-T 効果は，軌道準位の状態と電気的磁気的性質に強く関わっている．RAMO 母体物質の $LaMnO_3$ 中の $Mn^{3+}(d^4)$は非常に強い J-T イオンであり，共同 J-T 効果と軌道準位の規則性をもち，相互作用ハミルトニアンは，

$$\mathcal{H}_{JT} = Kq\left\{A_z\cos\left(\frac{\theta}{2}\right) + A_x\sin\left(\frac{\theta}{2}\right)\right\} + \frac{1}{2}M\omega^2q^2 \tag{10}$$

および，固有値は[11]，

$$E_{JT} = -Kq\left\{\cos\left(\frac{\theta}{2}\right) + \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)\right\} + \frac{1}{2}M\omega^2q^2 \tag{11}$$

で与えられる．ただし，Mは Mn イオンの質量，qは J-T 歪みによる格子点の変位である．

以上の結果，全ハミルトニアンに対する固有値$E(= E_D + E_{ex} + E_{JT})$は，

$$\begin{aligned} &E \\ &= -\left\{\left(\frac{JS}{2}\right)^2 + t^2 + JSt\left|\cos\left(\frac{1}{2}\right)\right|\right\}^{1/2} - J_{ex}NzS^2 + 2J_{ex}zS \\ &- Kq\left\{\cos\left(\frac{\theta}{2}\right) + \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)\right\} + \frac{1}{2}M\omega^2q^2 \end{aligned} \tag{12}$$

である．したがって，偏りスピン系における電子のホッピング可能な条件は，z 軸に対するスピンの偏り成分が$S\cos(\theta/2) > 0$で同じ向きに配列し，反強磁性を示す正弦成分$(S\sin(\theta/2))$より大きいことが要請される．この条件のもとで，伝導電子のホッピングのための最小ポテンシャルエネルギーは，

$$\left[\frac{d}{d\theta}E\right]_{\theta\to 0} = -\frac{1}{2}Kq \tag{13}$$

である．このことから，RAMO 系の伝導過程における電子ホッピングは，系の J-T 効果における磁性イオン間の結合および歪みに支配されることが明らかとなった．

3. 温度グリーン関数とスペクトル表示

ここで重要なのは，θが温度Tによって変化するので，Tの演算子$\tilde{\theta}(T)$とすることで，揺らぎによるホッピング電子の散乱率が伝導過程の抵抗率として導かれる．そこで，ホッピング電子は $3de_g$-状態にあり，Fig. 1 の Mn 格子点$(r_l, r_m, \cdots)$を周期的境界条件とする r-表示で$\langle l|m\rangle = \left(\sqrt{1/R}\right)exp(ikR)$で与えられる．ただし，状態関数$|l\rangle$の完全集合は$\sum_l |l\rangle\langle l|$ である．kはホッピング電子の波数で，Rは$R = r_l - r_m$であり，J-T 歪みによるqが平衡状態での r-表示である．

この系における伝導特性を，温度グリーン関数のスペクトル表示として求める．系の温度グリーン関数（遅れのグリーン関数表示）は以下のように示される．系の温度グリーン関数の運動方程式は，

$$\left(\frac{d^2}{dT^2} - \Omega_0^2\right) G_{lm}(\tau) = -\frac{1}{M}\delta_{lm}\delta(\tau) + K\sum_m D_{lm}\, G_{lm}(\tau) \tag{14}$$

で与えられる．この方程式を解くために，以下の演算子を導入する．温度パラメータをτとするハイゼンベルグ形式にしたがって変位演算子$\tilde{q}(\tau)$は，

$$\tilde{q}(\tau) = e^{\mathcal{H}}\tilde{q}(0)e^{-\mathcal{H}} \tag{15}$$

で，格子点lに着目し，変位に伴うフォノン生成と消滅演算子を，

$$b_l^\dagger(\tau) = e^{\omega_0\tau}b^\dagger \qquad b_l(\tau) = e^{-\omega_0\tau}b \tag{16}$$

$$\left[b_l, b_m^\dagger\right] = \delta_{lm} \qquad [b_l, b_l] = \left[b_l^\dagger, b_l^\dagger\right] = 0 \tag{17}$$

のように表し，基本振動の周波数ω_0のフォノンの数n_0を表わす演算子は，

$$\langle b_l^\dagger b_l\rangle = n_0 = \frac{1}{exp(\beta\omega_0) - 1}$$
$$\langle b_l b_l^\dagger\rangle = n_0 + 1 = \frac{1}{1 - exp(\beta\omega_0)} \tag{18}$$

である．これらの演算子を用いて式(14)の基本解$G_0(\tau)$は，$K = 0$の場合，

$$G_0(\tau) = h(\tau)\langle\mathcal{T}[\tilde{q}_l(\tau)\tilde{q}_l(0)]\rangle$$
$$= \frac{1}{2M\omega_0}\langle\mathcal{T}\left\{\left(e^{\omega_0\tau}b_l + e^{-\omega_0\tau}\right)\left(b_l^\dagger + b_l\right)\right\}\rangle \tag{19}$$

で与えられる．ただし，$\mathcal{T}$は順序規則，$h(\tau)$はヘビサイド関数である．式(19)は式(15)～(18)を用いて，

$$G_0(\tau) = \frac{1}{2M\omega_0}\left\{(n_0+1)e^{-\omega_0|\tau|} + n_0 e^{\omega_0|\tau|}\right\} \tag{20}$$

と得られる．ただし，この系では温度パラメータτが負になることはない．温度の順序規則$0 < \tau < \beta$, $\beta < \tau < 2\beta$, …なる領域の周期性を考慮して式(20)をフーリエ級数に展開すると，

$$G_0(\tau) = \sum_\upsilon exp\left(2\pi i\upsilon\tau/\beta\right) G_0(\upsilon) \tag{21}$$

ただし，$\beta = 1/k_BT$で，k_Bはボルツマン定数，$\upsilon = 0, \pm1, \pm2, \cdots$である．そこで，式(17)の温度$(0 < \tau < \beta)$についてフーリエ積分を行うと，

$$G_0(\zeta) = \frac{1}{\beta}\int_0^\beta e^{-i\zeta\tau}\, G_0(\tau)d\tau$$
$$= \frac{1}{2M\omega_0\beta}\left\{\int_0^\beta e^{-i\zeta\tau}\,(n_0+1)e^{-\omega_0\tau}d\tau + \int_0^\beta e^{-i\zeta\tau}\, n_0 e^{\omega_0\tau}d\tau\right\}$$
$$= \frac{1}{\beta M}\frac{1}{\omega_0^2 + \zeta^2} \tag{22}$$

次に，式(14)の一般解は逐次展開法の第 1 近似を用いて，$K \neq 0$の場合，

$$G_{lm}(\zeta) = G_0(\zeta)\delta_{lm} + K\beta M G_0(\zeta)\sum_l D_{lm}G_{lm}(\zeta) \tag{23}$$

である．ただし，ω_0は個々の格子点の基本振動周波数，$\zeta = (2\upsilon+1)\pi/\beta$は便宜のための変数変換行った．これより，

$$G_{lm}(\zeta) = -\frac{G_0(\zeta)}{\zeta^2 + \omega_{lm}^2} \tag{24}$$

を得る．ただし，$\omega_{lm}^2 = \omega_{lm}^2 + KD$である．この形式表示は格子座標（$r$-表示）においてグリーン関数の極が$\omega_0$から$\omega_{lm}$へシフトしたことを示している．

ここで，k-空間でのホッピング伝導電子の温度グリーン関数の形式表示を導くため，式(24)のフーリエ変換を行うと，

$$G_k(\zeta) = \sum_l G_{lm}e^{-ik(r_l - r_m)}$$
$$= -\frac{G_0(\zeta)}{1 + K\beta M D_k G_0(\zeta)} = -\frac{1/\beta M}{\zeta^2 + \omega_k^2} \tag{25}$$

さらに先に示した$\zeta = (2\upsilon+1)\pi/\beta = (2\upsilon+1)\pi k_BT$であるから，上式を温度$T$で表わすと，

$$G_k(T) = -A\frac{T}{\omega_k^2 + (CT)^2} \tag{26}$$

と書ける．ただし，$A(= k_B/M)$と$C(= (2v+1)\pi k_B$はともに温度に独立な定数である．式(26)はホッピング伝導の温度依存性を示すグリーン関数スペクトルであるので，CMR の温度特性は式(26)が示すスペクトルの反対称であり，

$$G_k^{CMR}(T) = A\frac{T}{\omega_k^2 + (CT)^2} \tag{27}$$

式(27)は物質固有の格子振動のもとで，温度を変数とする CMR のグリーン関数形式表示である．定数A，Cおよびω_kをパラメータにとり，スペクトル表示すると Fig. 2 のようになる．図からわかるように CMR は，温度上昇にともない格子振動が増大し，減少傾向を示しており実験結果をよく説明している．

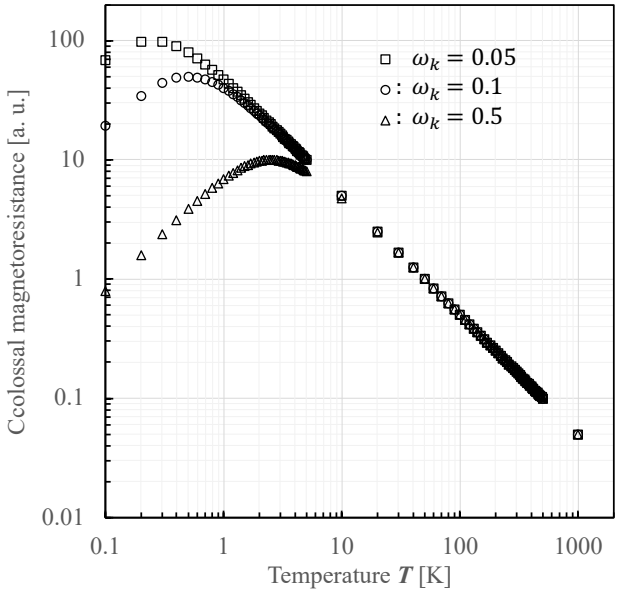


Fig. 2 The calculated simulation for the colossal magneto-resistance dependence on the temperature as a functions of the angular frequency ω_k.

4. 結言

ペロブスカイト型マンガン酸化物（$Re_{1-x}A_xMnO_3$: RAMO）の超巨大磁気抵抗（CMR）効果の発現機構について，伝導電子スピンと局在スピンの二重交換相互作用，ホルスタイン - プリマコフの方法による Mn スピン間の交換相互作用，および J-T 効果による局在スピン配向配列と伝導電子スピンの相関関係が強く作用していることを示し，ホッピングに要する最小エネルギーは量子化軸に対するスピン配向角に依存することを明らかにした．

その上で CMR 効果の温度依存性について，温度グリーン関数のスペクトル形式表示を導出し，実験結果をよく説明しうることを示した．また，RAMO 系の伝導過程における電子ホッピングは，系の J-T 効果における磁性イオン間の結合および歪みに支配されることを明らかにした．

参考文献

1) N. F. Mott: Metal-Insulator Transition, Taylor & Francis Ltd. (1974).
2) 千葉雅史，上村税男，小泉義晴: 薄膜酸化法による Co-フェライト磁性膜の微視的構造，表面科学, Vol. 13, No. 5, pp. 294-299 (1992).
3) Y. Tokura, A. Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido, and N. Furukawa: Giant Magnetotransport Phenomena in Filling-Controlled Kondo Lattice System: $La_{1-x}Sr_xMnO_3$, J. Phys. Soc. Jpn., Vol. 63, No. 11, pp. 3931-3935 (1994).
4) T. Ogawa, H. Shindo, H. Takeuchi, and Y. Koizumi: Electrical and Magnetic Properties and Colossal Magnetoresistance Effect of $La_{1-x}Bi_xMnO_3$, Jpn. J. Appl. Physics, Vol. 45, No. 11, pp. 8666–8672 (2006).
5) T. Ogawa, H. Shindo, H. Takeuchi, and Y. Koizumi: Magnetoresistance of $La_{0.8}Bi_{0.2}MnO_3$/MgO/Co trilayer devices, J. Mag. Mag. Mat., Vol. 316, pp. e868-e871 (2007).
6) T. Ogawa, H. Shindo, H. Takeuchi, and Y. Koizumi: Magnetoresistance Effect of $La_{0.8}Bi_{0.2}MnO_3$/MgO/Co Heterojunction Device, Adv. Sci. Techn., Vol. 45, pp. 2566–2571 (2006).
7) P. W. Anderson and H. Hasegawa: Considerations on Double Exchange, Phys. Rev. Vol. 100, No. 2, pp. 675-681 (1955).
8) Y. Tokura, Colossal Magnetoresistive Oxides (Advances in Condensed Matter Science), Gordon and Breach Science Publishers (2000).
9) C. W. Searle and S. T. Wang: Studies of the Ionic Ferromagnet (LaPb)MnO_3. V. Electric transport and Ferromagnetic Properties, Canadian J. Phys., Vol. 48, No. 17, pp. 2023-2031 (1970).
10) M. Ziese and M. J. Thornton: Spin Electronics, Springer (2001).
11) 小川卓，竹内宏昌，岡本毅，小泉義晴: $La_{1-X}Bi_xMnO_3$ 系磁性と超巨大磁気抵抗効果，東海大学紀要工学部, Vol. 44, No. 1, pp. 21-27 (2004).

付録　スピン - スピン交換相互作用

系の相互作用を議論するのに，便宜的に調和振動のスピン偏り演算子について，マグノンの生成と消滅演算子（k-表示）として，$a_k^\dagger$とa_kを用いてフーリエ展開すると，

$$a_l^\dagger = \frac{1}{\sqrt{N}}\sum_k e^{-ikr_l}a_k^\dagger;\ a_l = \frac{1}{\sqrt{N}}\sum_k e^{ikr_l}a_k \tag{A1}$$

.

これらにより，式(5)のスピン演算子はそれぞれ次のように表わせる．

$$S_l^+ = \sqrt{\frac{2S}{N}}\sum_k e^{ikr_l}a_k - \frac{1}{N\sqrt{8NS}}\sum_{k,k',k''} e^{-i(k-k'-k'')r_l}a_k^\dagger a_{k'}a_{k''} + \cdots \quad \text{. (A2)}$$

$$S_l^- = \sqrt{\frac{2S}{N}}\sum_k e^{-ikr_l}a_k - \frac{1}{N\sqrt{8NS}}\sum_{k,k',k''} e^{-i(k+k'-k'')r_l}a_k^\dagger a_{k'}^\dagger a_{k''} + \cdots \quad \text{. (A3)}$$

$$S_l^z = -S + \frac{1}{N}\sum_{k,k'} e^{-i(k-k')r_l}a_k^\dagger a_{k'} \quad \text{. (A4)}$$

ここで，調和振動ハミルトニアンは，$\bar{h}\omega_k a_k^\dagger a$の形式で与えられる．したがって，ホルスタイン-プリマコフ形式は式(A2)～(A4)よりハミルトニアンの 2 次の項を表わせる．そこで，l番目の Mn イオンと，m番目の Mn イオンとの交換結合定数をJ_{ex}とすると，交換相互作用は次のように書ける．

$$\begin{aligned}\mathcal{H}_{ex} &= -J_{ex}\sum_{l,m} S_l S_m = -J_{ex}\sum_{l,m}\left\{\frac{1}{2}(S_l^+ S_m^- + S_l^- S_m^+) + S_l^z S_m^z\right\} \\ &= -J_{ex}\sum_{l,m}\left[\frac{S}{N}\left\{\sum_{k,k'} e^{i(kr_l - k'r_m)}a_k\, a_{k'}^\dagger + \sum_{k,k'} e^{-i(kr_l-k'r_m)}\, a_k^\dagger a_{k'}\right\}\right. \\ &\left. + \left\{S - \frac{1}{N}\sum_{k,k'} e^{-i(k-k')r_l}a_k^\dagger a_{k'}\right\}\left\{S - \frac{1}{N}\sum_{k,k'} e^{-i(k-k')r_m}a_k^\dagger a_{k'}\right\}\right]\end{aligned} \quad \text{(A5)}$$

ただし，式(5)の$F(S) = 1$とした．また，この展開では 4 次以上の項は無視した．ここで，Mn-Mn イオンの最近接イオン数をzとすると式(A5)は次のように書ける．

$$\begin{aligned}&\mathcal{H}_{ex} \\ &= -J_{ex}S\left(\sum_k\sum_m e^{-ikr_m}a_k\, a_{k'}^\dagger + \sum_k\sum_m e^{ikr_m}\, a_k^\dagger\, a_k\right) \\ &- J_{ex}\left(NzS^2 + 2zS\sum_k a_k^\dagger\, a_k\right)\end{aligned} \quad \text{(A6)}$$

ここで，式(A6)に式(7)を適用すると，

$$\mathcal{H}_{ex} = -J_{ex}NzS^2 + 2J_{ex}zS\sum_k(1-\gamma_k)a_k^\dagger\, a_k \quad \text{(A7)}$$

である．

東海大学紀要工学部
Vol.61, No.1, 2021, pp. 49-55
DOI: 10.18995/24343633. 60-1. 49

境界構造による音波伝搬制御の基礎検討

本多　友紀[*1]　森下　達哉[*2]

A Basic Study of Sound Wave Propagation Control by Boundary Structure

by

Yuki HONDA[*1] and Tatsuya MORISHITA[*2]

(Received on Apr. 14, 2021 and accepted on Jul. 8, 2021)

Abstract

The purpose of this paper is to reduce the area exposed to noise by controlling the propagation direction of noise, in addition to suppressing noise energy by optimizing the boundary structure. Numerical simulations of the sound field characteristics radiated from the waveguide were performed for each of the cases where the waveguide was provided with a tapered termination, a termination with sound-absorbing materials, and a termination with an acoustic metamaterial. The simulation clarified the radiated acoustic energy characteristics and directivity characteristics when each termination was used. A future task is to integrate the characteristics of various boundary structures.

***Keywords*:** Acoustic radiation, Directivity, Absorbing material, Acoustic metamaterial, Waveguide

1. はじめに

内燃機関や空調・換気システムにおける吸排気ダクト系では，受動的な騒音抑制法が主流となっている[1-3]．受動的騒音抑制には，断面積変化部によって音響インピーダンスの不連続部を作ることによって生じる，音波の反射や干渉，共鳴を利用する方法がある[4]．また，繊維系材料[5]や微細多孔板[6]などによる吸音効果を利用する方法がある．

ダクト系騒音は，多くの場合有限長ダクト内を騒音が伝搬し大気中に放射される問題となっている．ダクト系騒音の対策においては，騒音抑制デバイスの音響的特性のみならず，騒音抑制デバイス前後の通常のダクト部の音響的特性を考慮に入れて計画立案することが重要であると指摘されている[7]．

騒音対策では，騒音の低周波成分の抑制が検討対象とされるため，ダクト直径に対して波長が十分に長いことを仮定して，ダクト内を平面波のみが伝搬するとして検討がなされている．ダクト系全体の音響特性を考慮する際には，ダクト終端部の音響インピーダンスを明らかにすることで，ダクト内部の音響特性を明らかにできる．さらに，ダクト終端部から大気中に放射される騒音のエネルギー量も求めることができる．以上のように，ダクト系騒音の抑制について，ダクト系全体の音響的特性を考慮した騒音抑制デバイスの検討がなされている[7]．

しかしながら，現実の騒音対策では，騒音のエネルギーを十分に抑制できないこともある．騒音のエネルギーを抑制するだけでなく，騒音を特定方向に限定して放射するように制御することができれば，騒音に暴露される領域を減少させ，騒音による被害を軽減可能と考えられるが，そのような検討はこれまでなかった．

以上をふまえて本研究では，ダクト系騒音の抑制効果のさらなる改善のため，騒音抑制デバイスの性能を維持しつつ，大気中への騒音放射方向を適切に制御することができるダクト終端の構造を見出すことを目標としている．検討する終端部構造としては，均一な断面だけでなく，テーパ状やホーン形状，ダクト終端部に吸音材を設置した場合の音響伝搬特性について検討する．また，扱う音の波長に比べて短い周期構造を有する音響メタマテリアルと呼ばれる音響材料が近年着目されている[8,9]．音響メタマテリアルは，騒音エネルギーの抑制や音波進行方向の変更に用いられた例がある．本研究においては，ダクト終端部に音響メタマテリアルを設置する場合の音響伝搬特性についても検討する．

2. 境界構造による伝搬特性の変化

2.1　音響特性の計算

本研究では，ダクト状空間の終端部境界構造を変更する場合の，放射音響エネルギー特性及び大気中での音波伝搬特性について計算コストを過度に増大させることなく基礎的検討を行うため，音場を 2 次元空間として扱う．

音場を記述する連続の式と運動方程式に基づいて，差分法を用いて音圧と粒子速度を計算する．なお，本論文においては，吸音材を含む空間内の音場を対象とする．音圧 p，粒子速度ベクトルを $\boldsymbol{q}=[q_x, q_y]$と表すことにする．このとき吸音材を含む 2 次元空間内の音場について

*1 工学研究科機械工学専攻修士課程
*2 工学部動力機械工学科教授

の連続の式及び運動方程式が以下の式で表される．

$$\frac{\sigma}{\rho c}\frac{\partial p}{\partial t}+\nabla\cdot\boldsymbol{q}=0, \tag{1}$$

$$\frac{\rho}{\sigma}\frac{\partial \boldsymbol{q}}{\partial t}+R_f\boldsymbol{q}+\nabla p=0. \tag{2}$$

ここで c は音速を表す．σ $(0<\sigma\leq 1)$ は媒質の多孔度を表す係数であり，σ が 1 に近いほど媒質中での空気の割合が高く，多孔質材料の充填率が小さいことを表す．

R_f は，多孔質材料の単位厚さあたりの流れ抵抗を表す．多孔質材料は一般には不均質であるものの簡単のため，σ，R_f は空間的に均一であり，時間的には変化しないものとする．なお，媒質が空気の場合にはσ=1，$R_f=0$である．式(1)，(2)を中心差分近似することで空間内の音圧，粒子速度を逐次的に求めるための更新式が導かれる [10]．以上により，空間内音場の音圧及び粒子速度を計算して，ダクト状空間からの放射音響エネルギーと空間内での音波伝搬特性を調べる．

2.2 計算モデル

本論文における数値シミュレーションで用いる計算モデルを Fig. 1 に示す．計算対象の空間は，一辺が 18 m の正方形としている．計算モデル下部に高さ 4 m の剛体部を設け，幅 d=0.1 m の空間を設ける．以下，本論文ではこの空間部分を導波路と称する．幅 d の導波路に面する剛体壁上それぞれに音源を配置する．どちらの音源も，壁面上 y = 1 m の位置を中心として 40 mm の範囲に壁面に垂直な y 軸方向の粒子速度成分のみを発生させる．対抗する音源で発生する粒子速度が，互いに同振幅，y 軸方向について互いに逆方向に伝搬するように，2 つの音源を駆動し導波路内に音波伝搬を生じさせる．音源駆動には，1 ショットパルス信号を用いて，周波数特性を求めることができるようにしている．

計算においては，空間格子刻みを 0.2 m，時間刻み20 μs として計算の安定性を確保している．計算モデルの周囲には，計算打ち切り部における数値知的な音波の散乱を防ぐため，Perfectly Matched Layer と呼ばれる吸収境界 [11] を設ける．

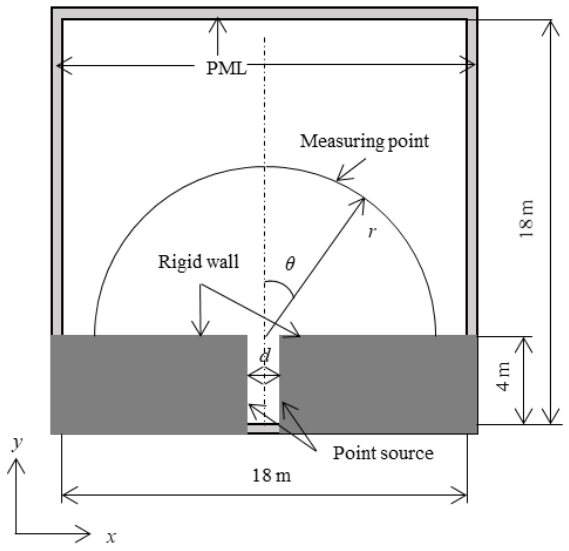


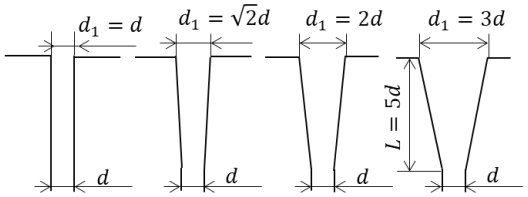
Fig. 1 Sound field model for numerical simulation.

2.3 境界構造の変更

2.3.1 テーパ状終端

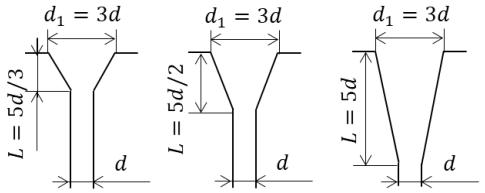
平面波とみなせる音波がダクト内を伝搬するとき，ダクト終端に近づくにつれて徐々にダクト面積が拡大するテーパ管とすることによってダクト終端部での音響インピーダンスとダクトの特性インピーダンスとが整合し，音波の放射効率が向上することが知られている．その他にも，導波路終端をホーンと呼ばれる形状にすることによって，ダクト終端からの音響エネルギーの放射効率が向上することが知られている [12]．

本論文では，まず，音波の伝搬経路をテーパ形状とする場合の音響特性を検討する．Fig. 2, Fig. 3 に示す計算モデルは，2 次元空間内でテーパ管を模擬した導波路形状としている．まず，音響放射特性に対する導波路終端部寸法の拡大率の影響を調べるため，Fig. 2 に示すように，断面積変化区間長 L を同一として，導波路終端幅d_1を変化させる場合の，放射音響パワー及び放射音の指向特性を計算する（Model 0, 1, 2, 3）．



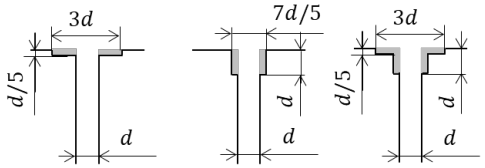
(a) Model 0 (b) Model 1 (c) Model 2 (d) Model 3

Fig. 2 Tapered waveguide model (1)



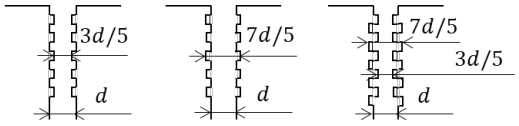
(a)Model 4 (b) Model 5 (c) Model 3

Fig. 3 Tapered waveguide model (2)



(a)Model 6 (b) Model 7 (c) Model 8

Fig. 4 Waveguide model terminated with absorbing materials



(a) Model 9 (b) Model 10 (c) Model 11

Fig. 5 Waveguide model terminated with acoustic metamaterials

次に，音響放射特性に対する導波路終端部の寸法変化率の影響を調べるため，Fig. 3 に示すように，導波路終端幅d_1を固定し，断面積変化区間長 L を変化させる場合の，放射音響パワーレベル及び放射音の指向特性を計算する（Model 3, 4, 5）．

2.3.2　吸音材付加

ダクト終端部の反射特性の決定要因となるのは，ダクト終端部での音波の回折現象であると考えられる．回折現象は，ダクト終端のエッジ部で生じる．ダクト終端形状を変化させるのは，ダクト終端部における回折現象に変化をもたらす効果もあると考えられる．ダクト終端部に吸音材を設置することによってもダクト終端部の回折現象を変化させることが可能と考えられ，音波の放射特性を制御できる可能性がある．

本論文では，Fig. 4 に示すように導波路終端に吸音材を設置する場合の，放射音響パワーレベル及び放射音の指向特性を計算する（Model 6, 7, 8）．

2.3.3　音響メタマテリアル付加

扱う音の波長に比べて短い周期の構造体を有する音響メタマテリアルと呼ばれる音響材料が近年着目されている．薄板による遮音特性を改善する効果や音波の伝搬方向を変更する効果が示されている．

本論文では，消音器が設置されたダクト系に音響メタマテリアルを付加する効果を調べるため，Fig. 5 に示すような音響メタマテリアルを導波路に設置する場合の放射音響パワーレベル及び放射音の指向特性を計算する．

Fig. 5 (a) に示す Model 9 は，導波路内に高さ $d/5$ の突起が間隔 $d/5$ で周期的に設置されているモデルである．Fig. 5 (b) に示す Model 10 は，導波路壁面から深さ $d/5$ の溝が間隔 $d/5$ で周期的に設けられているモデルである．Fig. 5(c) に示す Model 11 は，Model 9 と Model 10 とを合わせた形状となっており，突起先端部と溝底部との間の長さが $2d/5$ となっている構造物が，間隔 $d/5$ で設けられるモデルである．

3. 計算結果

3.1　放射音圧分布

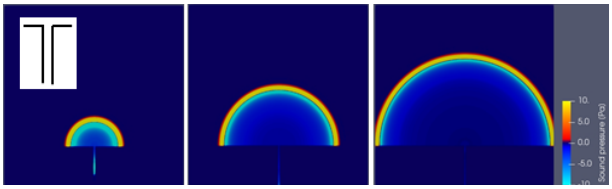
導波路幅を変化させる場合の空間内での音波の伝搬特性を調べるため，音波発生後の音圧分布の伝搬状況を可視化する．可視化結果については，均一な d の導波路からの放射音場特性との比較を行うことによって，その特徴を調べる．まず，Fig. 6 (a) は，Fig. 2 (a) に示す均一な d の導波路モデル Model 0 を用いた場合の放射音圧分布の時間経過である．音源による音波生成開始を t=0 ms として，t = 18 ms，27 ms，36 ms における音圧分布を表示している．導波路から，同心円状に空間内に伝搬する様子が認められる．

Fig. 6 (b) は，Fig. 2 (d) に示すテーパ状の導波路モデル Model 3 を用いた場合の放射音圧分布の時間経過である．Model 0 の結果と比べて音圧振幅が広範囲に渡って大きくなっており，放射音響エネルギーが増大していることが示唆される結果となっている．放射音響エネルギー量については次節で数値的に検討する．

Fig. 6 (c) は，Fig.4 (c) に示す，導波路終端に吸音材を設置した Model 8 を用いた場合の放射音圧分布の時間経過である．導波路に吸音材を設置した場合には，Fig. 6 の他の結果と比べて，音圧振幅が小さくなった．

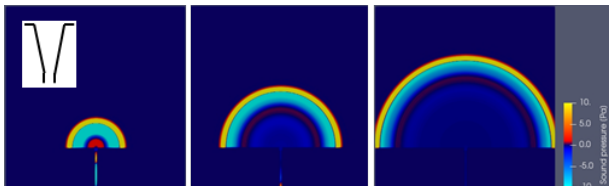
Fig. 6 (d) は，Fig. 5 (c) に示す導波路終端部に音響メタマテリアルを設置した Model 11 を用いた場合の放射音圧分布の時間経過である．音響メタマテリアル部では，凹凸のある構造によって反射波が生じ，放射音圧は，入射パルス波形に反射波が重畳された時間領域波形となる．Fig. 6 (d) の結果では，進行波先頭部の後で音圧が振動している様子が認められる．さらに時間が経過すると反射波は減衰し，音圧の振動が減少することを確認している．

Fig. 6 の結果から，導波路終端構造の違いによって，放射音響特性が異なることが明らかとなったため，次節では，放射音響エネルギー及び放射音の指向特性について定量的検討を行うことにする．



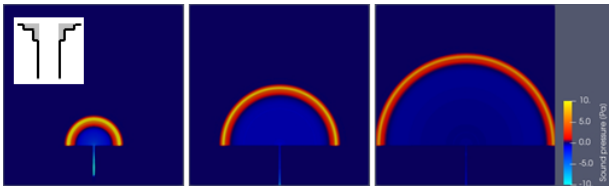
t =18 ms　　t =27 ms　　t =36 ms

(a) Straight waveguide (Fig. 2 (a) Model 0)



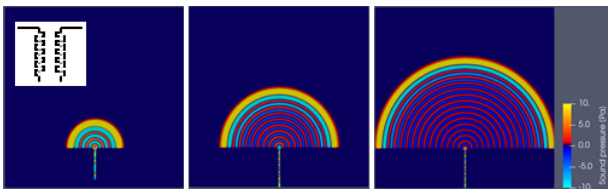
t =18 ms　　t =27 ms　　t =36 ms

(b) Slanting waveguide (Fig. 2 (d) Model 3)



t =18 ms　　t =27 ms　　t =36 ms

(c) Waveguide with absorbing material (Fig. 4 (c) Model 8)



t =18 ms　　t =27 ms　　t =36 ms

(d) Waveguide with acoustic metamaterial (Fig. 5 (c) Model 11)

Fig. 6 Time history of sound pressure radiation from the waveguide outlet.

3.2　放射音響エネルギーと放射音の指向特性

音圧分布の可視化結果から明らかになった，導波路の終端形状の変更や音響的材料の付加といった構造変更による放射音特性の変化を定量的に調べるため，放射音響エネルギー量を表す放射音響パワーレベル及び放射音の指向特性を調べる．本論文では，求める放射音響パワーレベルの基準値を Model 0 の導波路から放射される音響パワーW_0とする．導波路から放射される音響パワーがWのときの放射音響パワーレベルΔLは，

$$\Delta L = 10 \times \log_{10} \frac{W}{W_0} \quad [\mathrm{dB}] \tag{3}$$

で求められる．

まず，導波路終端をテーパ状とし，導波路終端幅d_1を変化させた場合（Model 1, 2, 3）の放射音響パワーレベル周波数特性を Fig. 7 に示す．導波路終端幅d_1拡大とともに放射音響エネルギーが増加する．導波路終端幅d_1の増加とともに導波路終端部での反射が減少した結果，放射音響エネルギーが増加したものと考えられる．Fig. 8 に放射音の指向特性を示す. Fig. 8 (a) が 500 Hz 成分, Fig. 8 (b) が 800 Hz 成分， Fig.8 (c) が 1250 Hz 成分の結果である．比較的低い周波数では，導波路出口から全方向に均一な音圧分布となった．周波数が高くなるに従い，導波路終端幅d_1が大きい場合に，0° 方向の音圧レベルが大きくなる傾向が顕著になった．

次に，テーパ形状の変化区間長 L を変化させた場合（Model 3, 4, 5）の放射音響パワーレベル周波数特性を Fig.9 に示す．周波数振幅特性については，400 Hz 以下で最大で 2 dB 程度異なる周波数帯があるものの，導波路終端部の幅が同一のため，放射音響パワーレベルについてはほぼ同様な値となった．Fig. 10 に示す，放射音の指向特性についても，導波路終端幅d_1が同じ値のため，異なるレベルとなる方向があるものの，その差は 3 dB 未満である．以上のことから，導波路終端幅の変化による放射音の指向特性への影響が認められるものの，導波路テーパ形状の変化区間長の変化による，放射音響エネルギー及び放射音の指向特性への影響は僅かであることがわかった．

続いて，Fig. 11 に導波路終端部に吸音材を設置した場合（Model 6, 7, 8）の放射音響パワーレベル周波数特性を示す．Model 6 の吸音材配置では，放射音響パワーレベルの減少量は 4 dB 未満であった．一方の Model 7 の吸音材配置では，300 Hz～1100 Hz で 10 dB 以上の減少量となった．この結果から明らかなように，導波路内部に吸音材を設置すると，放射音響エネルギーが大幅に減少する．吸音材の吸音効果は，音場の粒子速度振幅に比例するためである．Model 8 の吸音材配置では，Model 7 の場合と同様の結果となった．これも導波路内部の吸音材による放射音響エネルギーの減少が支配的であることを裏付ける結果となっていると考える．

Fig. 12 に放射音の指向特性を示す. 比較的高い周波数では，Model 6, 8 を用いた場合に，Model 0, 7 における放射音の指向特性とは異なる傾向を示した. Model 6, 8 のような吸音材配置では，放射音響エネルギーを減少させる働きは認められないものの，導波路終端と外側において，回折波を減衰させる働きによって，放射音の指向特性に差異が生じたものと著者らは考えた．

Fig. 13 に，音響メタマテリアルを導波路終端に設置した場合（Model 9, 10, 11）の放射音響パワーレベルの周波

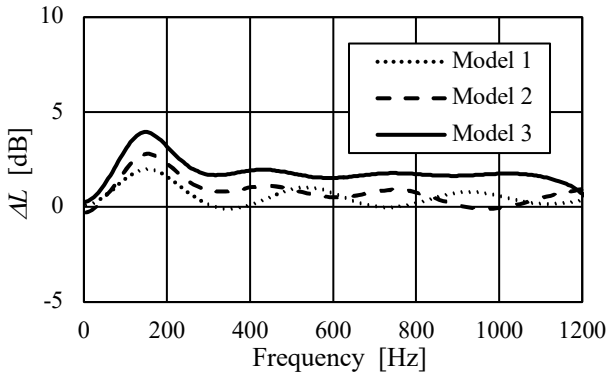
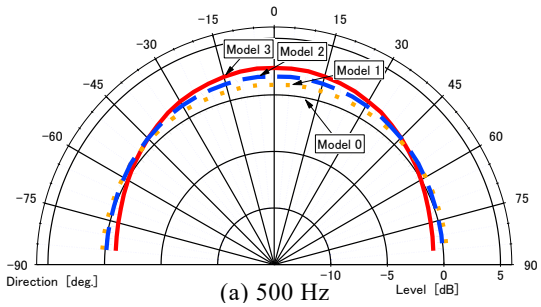
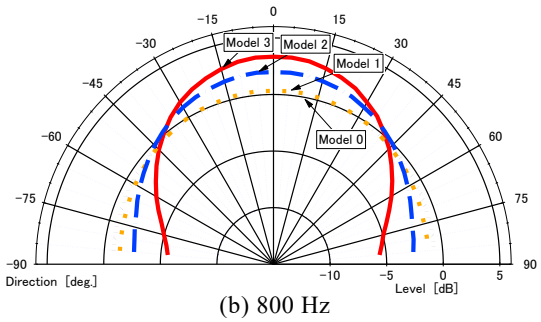


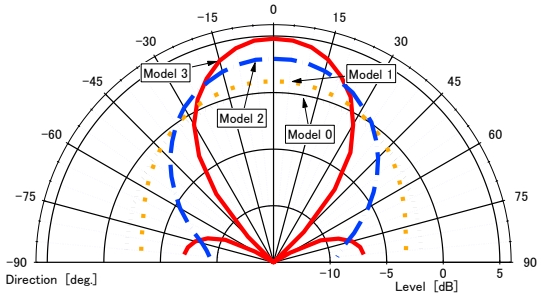
Fig. 7　Frequency characteristics of acoustic power levels of radiated sound from the Model 1, 2, 3



(a) 500 Hz



(b) 800 Hz



(c) 1250 Hz

Fig. 8　Directivity characteristics of sound pressure levels of radiated sound from the Model 1, 2, 3.

数特性を示す．Model 11 の構成では，放射音響パワーレベルが 620 Hz～970 Hz で 10 dB 以上，最大で約 50 dB 減少した．これは，構造物部分が共鳴器として作用し，さらに共鳴器が多数設置されているために減少量及び減少帯域幅ともに大きくなったと考えられる．構造物先端部と溝底部との間の長さがおおよそ 1/4 波長に相当する周波数において，放射音響パワーレベルが大幅に減少した．

他の Model 9, 10 では，解析対象周波数において放射音響パワーレベルの著しい増減は観測されなかった．Model 11 での結果や構造物寸法から類推すると，解析対象周波数域より高周波数側で共鳴が生じるものと予測される．最後に，Fig. 14 に放射音の指向特性を示す．導波路終端幅d_1の値が指向特性を決定するパラメータとなっていることがこれまでの検討で明らかになっている．音響メタマテリアルを導波路終端部に設置しても，導波路終端幅d_1を変更することにはなっていないため，音圧レ

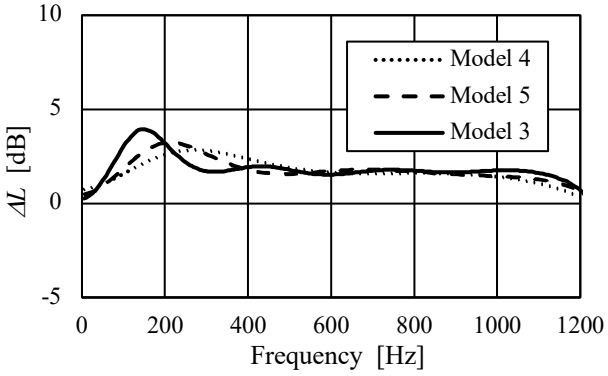


Fig. 9　Frequency characteristics of acoustic power levels of radiated sound from the Model 3, 4, 5.

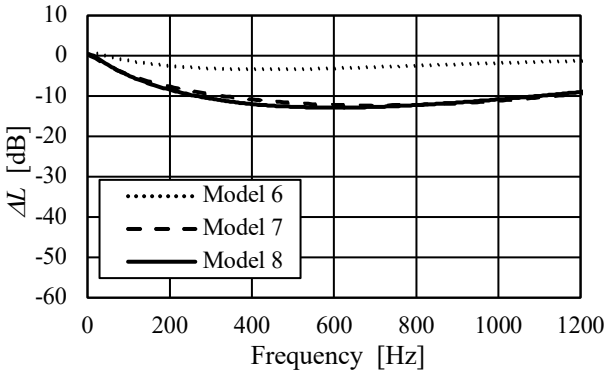
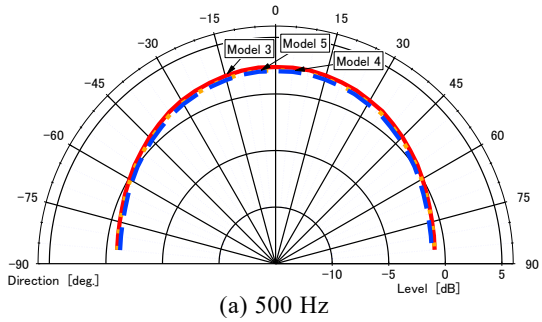
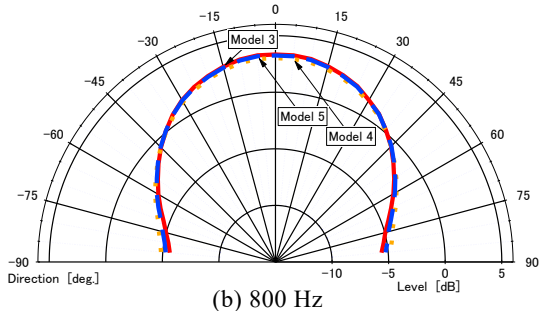


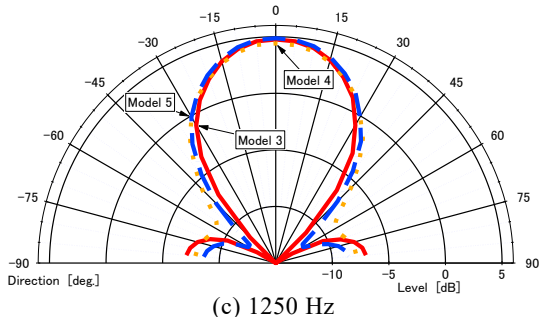
Fig. 11　Frequency characteristics of acoustic power levels of radiated sound from the Model 6, 7, 8.



(a) 500 Hz

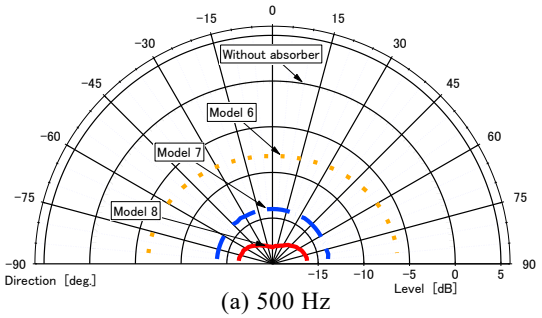


(b) 800 Hz

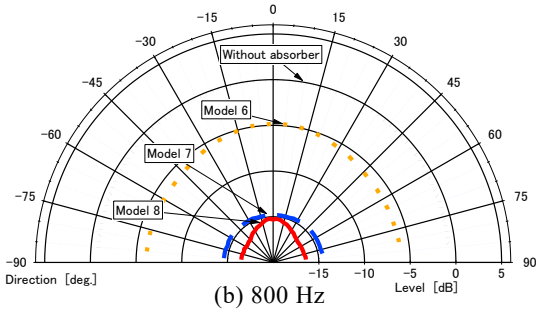


(c) 1250 Hz

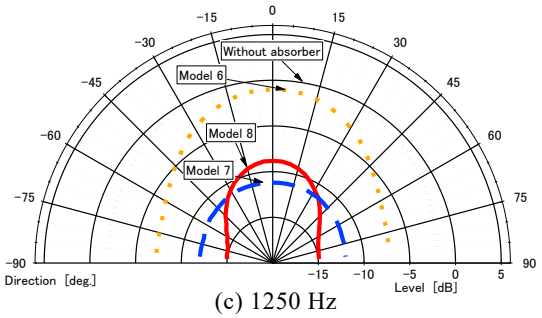
Fig. 10　Directivity characteristics of sound pressure levels of radiated sound from the Model 3, 4, 5.



(a) 500 Hz



(b) 800 Hz



(c) 1250 Hz

Fig. 12　Directivity characteristics of sound pressure levels of radiated sound from the Model 6, 7, 8.

ベルの増減はあるものの，放射音の指向特性については，Model 0 の場合と同様に全方向に均一な音圧レベル分布となった．以上の結果から，導波路終端部に音響メタマテリアルを設置すると，構造体の寸法を適切に選べば，所望する周波数で放射音響エネルギーを抑制可能ということがわかった．空間内に流れがあるような場合には，構造体が音源になることもあるため，構造体の寸法を無制限に決定できることは多くないと考えられるものの，

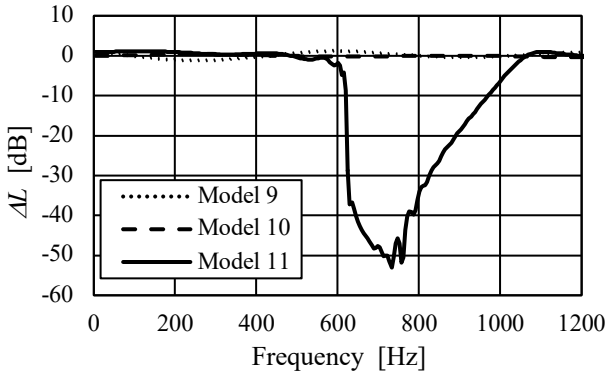
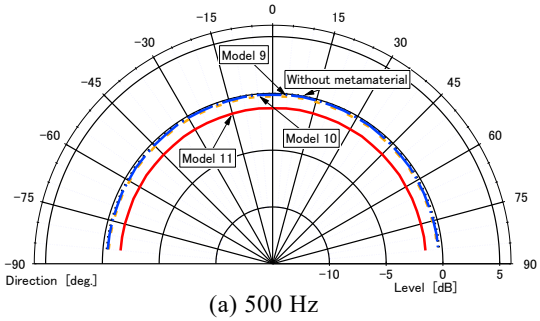
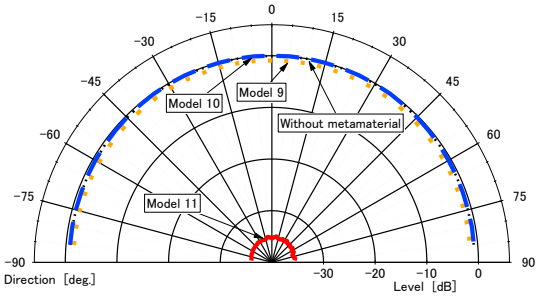


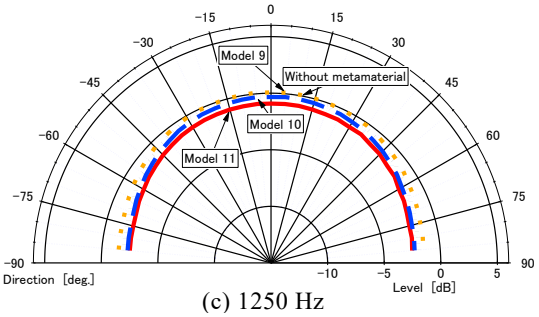
Fig. 13　Frequency characteristics of acoustic power levels of radiated sound from the Model 9, 10, 11.



(a) 500 Hz



(b) 800 Hz



(c) 1250 Hz

Fig. 14　Directivity characteristics of sound pressure levels of radiated sound from the Model 9, 10, 11.

構造体寸法を大きくすれば低周波数域で放射音響エネルギーの抑制が可能である．また，寸法の異なる構造体を複数用いると，広い周波数域で音響放射エネルギーの抑制の可能性もある．

4. まとめ

本研究では，ダクト系における騒音抑制効果のさらなる改善のため，騒音抑制デバイスの性能を維持しつつ，大気中への騒音放射方向を適切に制御することができるダクト終端の構造を見出すことが目標である．本論文では，その基礎検討として，導波路終端部構造を変化させた場合の放射音響エネルギー及び放射音の指向特性を検討した．

その結果，テーパ状導波路終端によって，主流部より終端部導波路境界壁間距離を拡大すると，放射音響エネルギーは増加する．境界壁間距離拡大部寸法と音波の波長が同程度になると，放射音圧レベルは全指向特性ではなくなる．音響メタマテリアルを設けた場合には，音響メタマテリアル部寸法で決まる周波数において共鳴現象が生じることによって，放射音響エネルギーが減少する．導波路終端部に吸音材を設置する場合には，その吸音効果によって放射音響エネルギーが減少することに加えて，終端での回折を抑制することによって放射音の指向特性を変更し得ることが示唆された．

最後に今後の課題を述べる．本研究では，直交格子を用いた導波路形状を模擬し数値シミュレーションを行った．導波路終端としては，テーパ形状に加えて，ホーン形状も用いられる．さらに終端部を曲面で構成することもある．以上のような形状を直交格子で扱うことは困難なため，埋め込み境界法 [13]と呼ばれる手法などを用いて，扱う構造物形状の自由度を増すとともに，本論文で扱ったものとは異なる形状の音響メタマテリアルについても検討を行う．また，計算モデルと同様の形状を有する装置による実験を行って，計算結果の検証を進める．

参考文献

1) 奥田襄介，福田基一：騒音対策と消音設計，共立出版 (1973).
2) I. L. Ver and L. L. Beranek: Noise and vibration control engineering second edition, John Wiley & Sons (2006).
3) D. A. Bies and C. H. Hansen: Engineering noise control fourth edition, CRC Press (2009).
4) 安田仁彦：機械音響学，コロナ社 (2004).
5) 山口誉夫，津川純一，榎本秀喜，黒沢良夫：固有ベクトルを重み係数とした減衰寄与度を用いた三次元室空間内への吸音材の配置，日本機械学会論文集 (C 編), Vol.74, No.747, pp.30-36 (2008).
6) 山極伊知郎：微細多孔板防音壁,可視型山形防音壁，騒音制御, Vol.36, No. 6, pp.410-414 (2012).
7) M. L. Munjal: Acoustics of ducts and mufflers second edition, John Wiley & Sons (2014).

8) John P. Hollkamp and Fabio Semperlotti: Application of fractional order operators to the simulation of ducts with acoustic black hole terminations, Journal of Sound and Vibration, Vol. 476, 115316 (2020).
9) A. Pelat, F. Gautier, S. C. Conlon and F. Semperlotti: The acoustic black hole: A review of theory and applications, Journal of Sound and Vibration, Vol. 465, 115035 (2020).
10) 森下達哉，青木琢哉，多氣昌生: 時間領域差分法を用いた多孔質材料の音響特性解析.日本音響学会誌, Vol.59, No.2, pp.63-69 (2003).
11) Q. H. Liu and J. Tao: The perfectly matched layer for acoustic waves in absorptive media, Journal of the Acoustical Society of America, Vol. 102, pp. 2072-2082 (1997).
12) 岸憲史，久保田秀美，吉川茂：楽器の物理学，丸善出版,8 章 (2014).
13) 原田基至，玉置義治，高橋悠一，今村太郎：直交格子法における埋め込み境界法と Cut-Cell 法の比較-壁関数を用いた乱流解析 -，第 29 回数値流体力学シンポジウム，講演番号 B07-1 (2015).

東海大学紀要工学部
Vol.61, No.1, 2021, pp. 57-60
DOI: 10.18995/24343633. 61-1. 57

速度振動を受けるワックス燃料の振動燃焼の可視化

阿部　宗生[*1]　森田　貴和[*2]

Visualization of Oscillatory Combustion of Wax Fuel Subject to Velocity Oscillation

by

Hiroki ABE[*1] and Takakazu MORITA[*2]

(Received on Mar. 31, 2021 and accepted on Jul. 7, 2021)

Abstract

In order to investigate the effect of vortex shedding on wax fuel combustion, experiments to visualize the combustion were conducted. Due to the well-known hydrodynamic properties of Karman vortices, a Karman vortex street produced by a cylinder installed upstream of the combustion chamber was used as the source of vortex shedding. In these experiments, we observed back-and-forth oscillations of flame on the fuel surface. During the oscillations, pulse combustion occurred intermittently. It was found that the pulse combustion occurred in a certain cycle. When the oscillation was strong, bumping of the liquefied wax on the fuel surface was often observed. It was confirmed that some of the bumping caused jet drops. The bumping temporarily supplied a large number of droplets to the gas phase.

Key words: Hybrid rocket, Wax fuel, Oscillatory combustion, Flame motion, Combustion cycle

1. 緒言

ワックス系燃料などの低融点燃料は，容易にハイブリッドロケットの燃料後退速度を高めるメリットがあるので，近年多くの研究が進められている．これらの燃料が他の燃料と異なる点の一つとして，固相表面上に比較的厚い液層を有することがある．この液層は同燃料の燃焼に大きな影響を与えている．一方，比較的融点の高い HTPB（末端水酸基ポリブタジエン）などの一般的な固体燃料は，低融点燃料と比べて薄い液層が固相表面上に存在している．この厚さはかなり薄いため実験室レベルでその影響について調べることは難しい．しかし，サイズの大きな実用エンジンでは一般的な燃料といえども液層が厚くなることが考えられ，このような燃料についても液層の影響を理解する必要がある．ワックス系燃料は比較的液層が厚く，液層の効果が現れやすいため，燃焼に寄与する液層の影響を調べやすい．そのため，一般的な固体燃料表面上に形成される液層の影響を理解するためにもワックス系燃料の燃焼研究が役立つ可能性がある．

ハイブリッドロケットでは燃焼器内に生じる速度変動から燃焼振動が発生するが，その代表的なものは音波の定在波である．ただし，実験条件にもよるが，小型燃焼器において自発的に発生する定在波では振動燃焼を励起させる力が弱い．本研究では，振動波形を明瞭にするために燃焼器の上流側に円柱を流れに対して垂直に設置し，燃焼中のワックス燃料にそれから生じるカルマン渦による速度振動を加えて，振動波形を捉えやすいようにした．振動の様子は，高応答の圧力変換器を使って圧力変動を測定し，同時に高速度カメラを使って火炎の非定常挙動を観測した．その結果，主流の方向に対して火炎の前後振動が存在することを確認した．この火炎の前後振動によってワックス燃料が間欠的にパルス状の燃焼を起こすことを観測した．また，高速度カメラによってパルス状の燃焼を含む前後区間を詳しく観測した結果，このパルス状の燃焼が火炎の前後振動に関する或るサイクルによって生み出されていることが見出された．パルス状の燃焼が強い時，液層内で突沸が生じることがあり，燃料液滴が気相中に飛散することが確認された[1-5]．また，この突沸の中のいくつかで jet drop と呼ばれる現象が見られた．これは，液面付近で破裂した気泡から液柱が発生し，さらにその先端が分断して液滴を生む現象である．

Karabeyoglu らは，ワックス系燃料が燃焼表面上に形成される液層から燃料液滴が飛沫のように飛散する場合があること（エントレインメント）を理論的に予測し[6]，そのことが Nakagawa らの光学的可視化により実験的に確認された[7]．それに対し，本研究ではワックス燃料の液層の内部から突沸により液滴が間欠的に飛散する現象を対象としている．これは，上記のエントレインメントとは異なっており，このことを実験画像を使って説明した．

2. 実験装置

ワックス燃料の燃焼中の状態を可視化するために使用した２次元燃焼器を Fig. 1 に示す．同燃焼器のノズル径，インジェクター・オリフィス径はそれぞれ 8 mm，2.54 mm である．固体燃料は，日本精蝋株式会社製の Fischer-Tropsch ワックスである FT0070 で，融点は 72 ℃である．燃料の形状は矩形で，代表的な寸法としては長さが 80 mm，幅が 25 mm である．点火薬量は 0.05 g で一定とした．酸化剤には酸素ガスを

*1　工学研究科機械工学専攻修士課程
*2　工学部航空宇宙学科准教授

用いた．また，燃焼停止後のパージガスとして窒素ガスを使った．主流の速度振動を強くして液層のワックスの突沸を観測しやすくするために，燃焼室上流側に酸化剤の流れに対して直交するように円柱を設置した．円柱の直径は 4 mm で，燃焼室底面から円柱の中心までの高さを 4 mm，固体燃料の前縁から円柱中心までの水平距離を 30 mm とした．円柱を選択した理由としては，一般的に渦の放出周波数などが明らかにされており，発生したカルマン渦と振動燃焼の間に相互作用があった場合に，考察が比較的容易になると考えたためである．観測窓の材料には，火炎からの輻射が窓材で反射して燃料表面に吸収される影響を抑えるために溶融石英ガラスを用いている．火炎挙動の観測については，高速度カメラ（フォトロン製 FASTCAM Mini AX200）を使って高速度撮影（フレームレート 10000, シャッタースピード 1/20000）を行った．圧力測定は，小型高応答型圧力変換器（ミネベアミツミ株式会社製 PRC-2MP）を用いた．その固有振動数は 37 kHz で，その 1/3 までは応答性が十分にあるとされている．

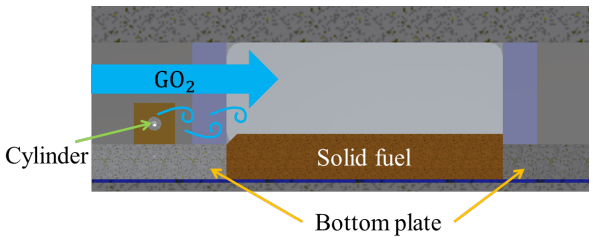


Fig. 1 Schematic of the 2-D combustor.

実験装置全体図を Fig. 2 に示す．

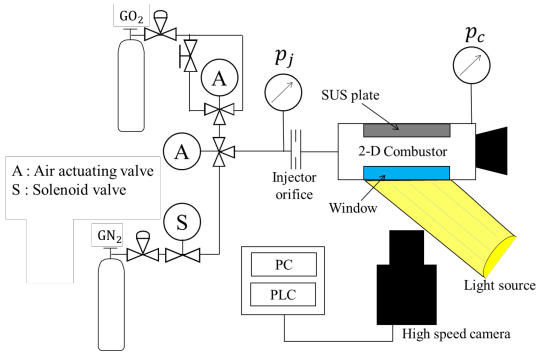


Fig. 2 Schematic of the experimental setup.

3. 結果および考察

燃焼圧の全体の履歴を Fig. 3 に示す．図中にパルスが見られるが，これは単一のパルスではない．全燃焼時間で基本的に振幅が小さい搬送波的な波が存在し，その波の平均圧が変化することでパルス状に見えている．この様子について詳しく見るために, Fig. 3 の赤丸の部分を拡大したものが Fig. 4 である．小さな波が音波の基本周波数に近い値で振動しながら平均圧を急激に上下させる様子が見て取れる．

高速度カメラで撮影した結果からは，固相表面上の火炎が主流の方向に対し前後振動していることが確認された．特に，

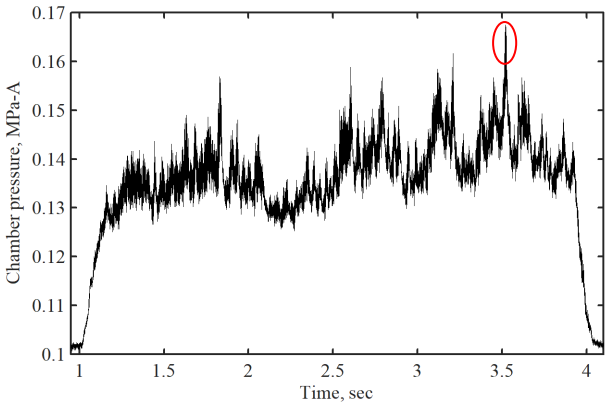


Fig. 3 Time history of the chamber pressure.

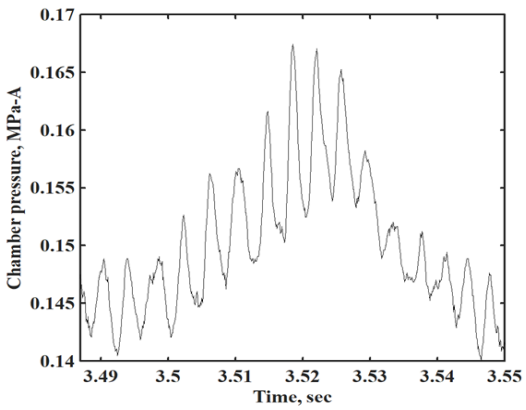


Fig. 4 Enlarged view of the pulsed combustion.

パルス的な燃焼が生じている所を詳細に観測すると，以下に示す一連の過程で構成されていることが分かった．Fig. 5 の A から D は，パルス的な燃焼を生むサイクルの一つを静止画として時間順に切り出したものであり，点火リレーOFF 時より 3.4776 s 以降の現象である．まず，Fig. 5 の A（3.4776 s）の時を詳細に観察すると，火炎の前後振動が主に固体燃料表面上で生じ，かつ火炎の大きさが小さい．火炎の振動の様子がサイクルの中で最も弱く，比較的長く続く．これを本研究では基底振動と呼んでいる．次に，Fig. 5 の B（3.5066 s）では，火炎の前後振動の振れ幅や火炎の大きさが励起されて大きくなる過程である．これを励起過程と呼んでおり，火炎の前後振動が比較的少ない回数で励起される．Fig. 5 の C（3.5183 s）は励起過程の最終段階であり，火炎の移動速度は最も速く，固体燃料を越えて燃焼室上流側に大きく伝播する．この時，大きな圧力パルスが発生する．Fig. 5 の D (3.5215 s) は，液層中のワックスが突沸を起こして周囲に液滴を飛散させる過程で，C の過程に付随してほぼ同時に起きる．D の過程は液塊が燃焼表面近くで分断し，酸化剤流に対して主に垂直方向に高速で飛散する． なお, D の過程は明瞭に存在しない場合がある．特に，酸化剤質量流束が低い場合や燃焼開始初期である．C，D の過程を通して液層から多くの液体ワックスが失われるため，液層厚さが再び薄くなり基底振動に戻ると考えられる．ただし，今回の実験で観測されたサイクルは正弦波的なものではなく，間欠的な挙動を示していた．

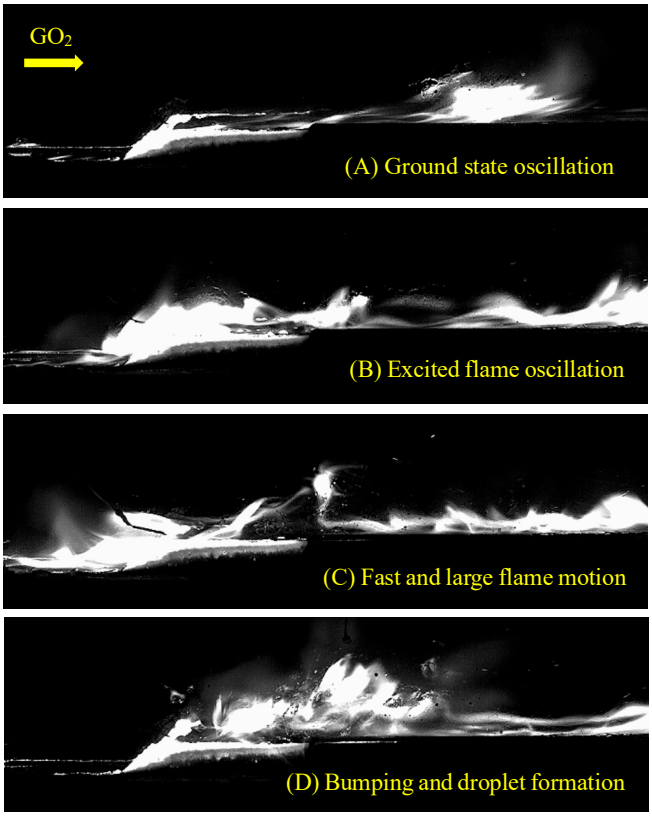


Fig. 5 Flame behavior in the combustion cycle.

Fig. 5 における一連の(A)から(D)までの過程をわかり易く模式図で描き直すと，以下のようになる．

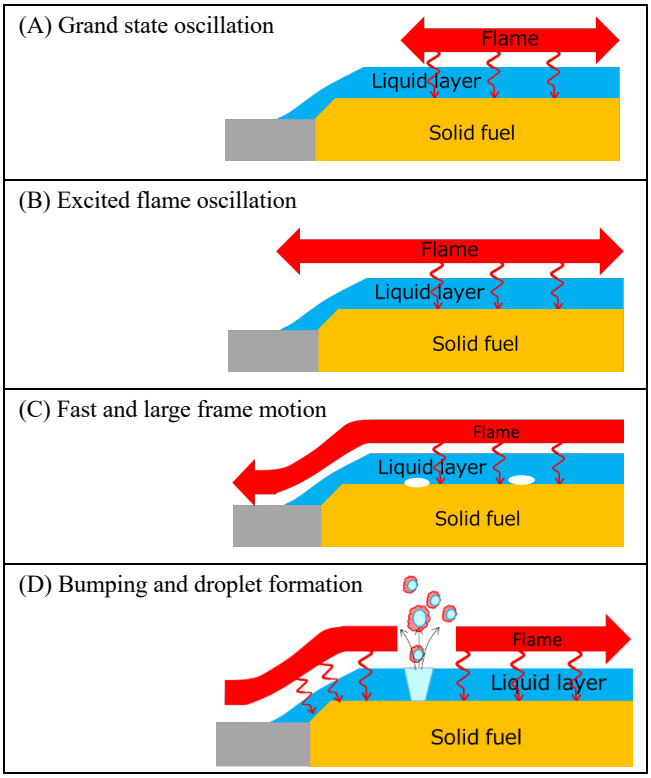


Fig. 6 Schematic of flame behavior in the combustion cycle.

太い赤い矢印は火炎が動く範囲と方向を示しており，細い赤い矢印は火炎からの輻射熱を表している．突沸については，今回の実験条件では広範囲に亘って面状に生じることは無く，どちらかというとスポット的に生じていた．圧力履歴に対して Fig. 6 との対応を模式図で表すと，下図のようになる．

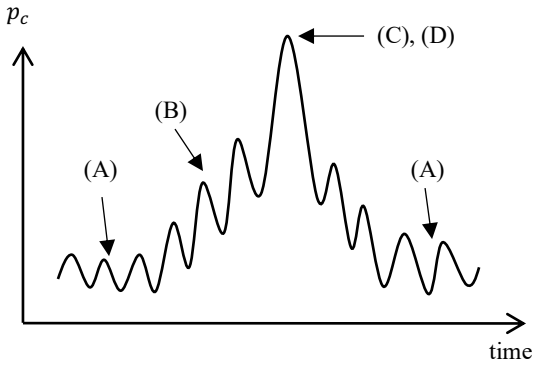


Fig. 7 Schematic of pressure history during the pulsed combustion.

実際の火炎の挙動は複数の振動モードが存在するために必ずしも上記のように単純には見えないが，今回現象の中からパルス状の燃焼を生むサイクルを抽出できたことは，今後の解析モデルの構築に役立つであろう．ただし，励起過程における平均圧の上昇については，その物理的なメカニズムがまだ定まっていない．現段階では，励起過程での火炎の前後振動に伴う流体粒子の挙動が一つの熱力学的なサイクルを構成していて，それから生じる仕事により平均圧の上昇がもたらされると考えている．そのメカニズムを確定するには，ハイブリッドロケット特有の低周波固有不安定（ILFI）との整

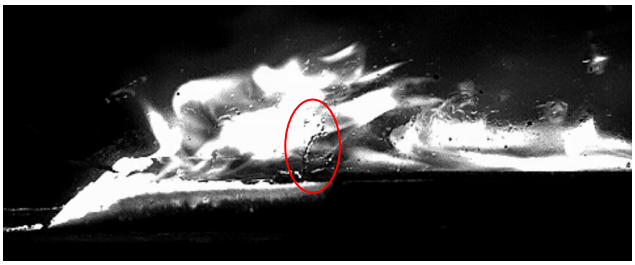


Fig. 8 Liquid column generated by bumping.

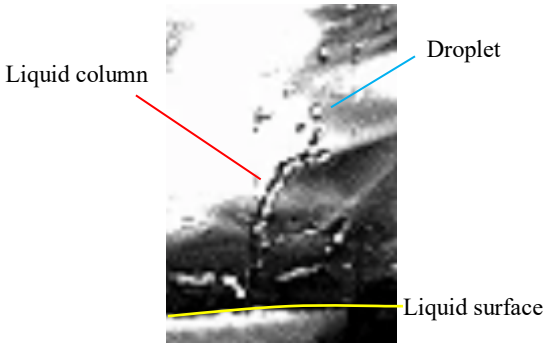


Fig. 9 Enlarged view of the liquid column and droplets.

合性の検討も必要で，別稿にて報告する予定である．

次に，観測されたワックス液滴が突沸に起因して発生している例を示す．エントレインメントの場合，境界層外部の流れによって液層表面近傍の液体ワックスが引きちぎられるようにして液滴が発生する．これに対し，Fig. 8 では液柱がほぼ燃焼表面に対して垂直に突出する様子が確認された．さらに Fig. 8 を拡大したものが Fig. 9 で，液柱の先端が分断して液滴を生成していることが確認できる．これらの現象は，エントレインメントでは説明できない．突沸による液層内部の急激な気化から生じた気泡の崩壊により，液体ワックスが押し出されたと推定される．これは，気泡が崩壊する際に発生する jet drop であると考えられる．ここで，本研究でモデル化した突沸が生じる機構について以下で説明する．まず，火炎から凝縮相に加わる熱流束は対流熱伝達によるものと，放射伝熱によるものがあり，後者は透明な液層を透過して固相表面に加わる．これにより液層の底部周辺が過熱の状態になる．特に，励起過程で放射熱流束が強くなり，その傾向が強くなる．この時，外部から加わる速度振動をトリガーとして突沸が生じる．トリガーとしては燃焼器内の音響定在波でもよいが，突沸が弱く観測しにくい．それに対し，円柱から生じるカルマン渦の速度振動の方が刺激が強く，比較的強い突沸が観測できる．

Fig. 10 は，燃料表面上の液塊が盛り上がって分断し，液滴の集団になり，上方に向かって飛散していく様子を示したものである．黄色の円の中が分断されて生じたワックス液滴である．一方，エントレインメントでは主として流れに沿って液滴が放出されるので，このような状況にはならない．

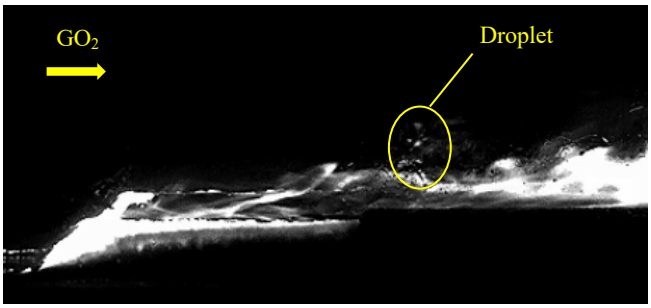


Fig. 10 Wax droplets scattered by bumping.

このことからも今回の実験条件では，エントレインメント以外に突沸が生じていることがわかる．もちろん，液滴発生は他の要因によるものも並行して存在しており，その割合はまだ明確ではないが，幾つかの液滴はエントレインメントにより生じていると思われる．

4. 結言

ワックス燃料で生じたパルス状の燃焼について調べるために，高速度カメラを用いて燃焼中の燃料を光学的に観測した．その結果，固相表面上を伝播する火炎の前後振動の存在を確認し，その中にパルス状の燃焼を発生させる特徴的なサイクルが見出された．さらに，突沸によって液滴が飛散していく様子や液柱から液滴が分断される様子が新たに観測された．また，突沸やパルス状の燃焼の発生機構について定性的なモデル化がなされた．

謝辞

高速度カメラと周辺機器は，株式会社フォトロンより提供して頂いた．また，本学の水書稔治教授には可視化実験に対しご助言を頂いた．併せてここに謝意を表します．

参考文献

1) Lim, S., Deguchi, Y., Kurosawa, Y., Morita, T., Lee, J. : Preliminary Study on the Interaction Between Vortex Shedding and Acoustic Oscillations in Hybrid Rockets, Proceedings of the 31st International Symposium on Space Technology and Science (31st ISTS), 2017-o-5-12 (2017).
2) Imafuku, S., Lim, S., Deguchi, Y., Kurosawa, Y., Morita, T. : Experimental Study on Combustion Instabilities in Hybrid Rockets, The 6th International Symposium on Energetic Materials and their applications (ISEM 2017), P-23 (2017).
3) 今福成徳，小島亮太，三津田椎太，森田貴和 : ハイブリッドロケットモータ内の速度振動に起因する低周波燃焼不安定，日本機械学会関東支部第 24 期総会・講演会講演論文集, GS0508 (2018).
4) 阿部宗生，森田貴和 : 液層を有するハイブリッドロケット用固体燃料の振動燃焼に関する研究, 第 64 回宇宙科学技術連合講演会講演集，JSASS-2020-4559 (2020).
5) 阿部宗生，森田貴和，伊田拓未 : 突沸を伴う低融点燃料の振動燃焼に関する考察, 東海大学工学部紀要, Vol. 60, No. 1, pp. 105-112 (2020).
6) Karabeyoglu, A. : Combustion Instability and Transient Behavior in Hybrid Rocket Motors, Fundamentals of Hybrid Rocket Combustion and Propulsion, Progress in Astronautics and Aeronautics, Vol. 218, Chapter 9, pp. 351-411 (2006).
7) Nakagawa, I., and Hikone, S. : Study on the Regression Rate of Paraffin-Based Hybrid Rocket Fuels, Journal of Propulsion and Power, Vol. 27, No. 6, pp. 1276-1279 (2011).

東海大学紀要工学部
Vol.61, No.1, 2021, pp. 61-62
DOI: 10.18995/24343633. 61-1. 61

新任教員紹介

建築学科・特任教授・山川智

略歴

1993.03　早稲田大学理工学部建築学科　卒業
1995.03　早稲田大学大学院理工学研究科建設工学専攻　修了
1995.04-2021.03　東京電力株式会社
（2016.04 より HD 制移行に伴い東京電力ホールディングス株式会社）
2019.04-2020.09　芝浦工業大学大学院理工学研究科地域環境システム専攻博士課程・博士（工学）
2021.04-　（現在に至る）

担当科目

建築設備、建築設備計画、建築設備設計演習、建築環境工学・演習、入門ゼミナール、卒業研究、卒業論文・卒業設計、建築設備システム設計特論・同演習、空調システム計画特論

研究活動内容

河川水の再生可能エネルギー熱を面的に利用する熱源水ネットワークに関する研究

1. はじめに

4 月 22 日, 40 以上の国や地域の首脳が参加した気候変動サミットがオンラインで開催された. 2030 年の温室効果ガスの排出削減目標について, EU と米国はそれぞれ 55%, 50～52%削減することを表明し, 日本も 46%削減を表明した. これにより世界の主要国は, 2050 年のカーボンニュートラルに向けたマイルストーンとして, 2030 年までに温室効果ガスを半減するという目標を共有した.

日本は従来の 26%より 46%へと大幅に上方修正したが, 意欲的な目標設定の一方で懸念されるのが, 削減に向けた具体策が乏しいことである. 特に再生可能エネルギー（以下, 再エネ）への期待が大きいものの, 実現可能な方策が十分に示されているとは言えない. とりわけ熱分野の再エネ（以下, 再エネ熱）については, 我が国のエネルギー需要の約 75%を熱分野が占めるにも関わらず, 導入実績の把握も定量的な導入計画の立案も未だ行われていない.

そこで EU において太陽光発電と同程度の再エネ量の実績を持つヒートポンプに着眼し, ヒートポンプによって供給される再エネ熱について, 定量評価手法を提案し, 国内の再エネ量を試算した. そして河川水の再エネ熱を面的に利用する熱源水ネットワーク（以下, 熱源水 NW）について検討を行った結果を以下に概説する.

2. 研究の概要

2・1 ヒートポンプが供給する再エネ熱の定量評価

大気や河川水の熱など, 自然界の熱は「エネルギー供給構造高度化法」（2009 年）により再エネと定義された. そして「エネルギー基本計画」（2018 年）において「再生可能エネルギー熱の導入拡大を目指す」と指針が示されたが, 導入実績の把握方法も数値目標も未だに設定されてない. しかし国内エネルギー需要の約 75%を熱分野が占める現状を勘案すると, 実績把握と導入計画の立案が緊要と考える.

本研究では空調設備の高効率化および熱分野における再エネの普及拡大を図るため, 再エネ熱を利用したヒートポンプに着眼した. ヒートポンプのエネルギーフローの概念図を Fig. 1 に示す.

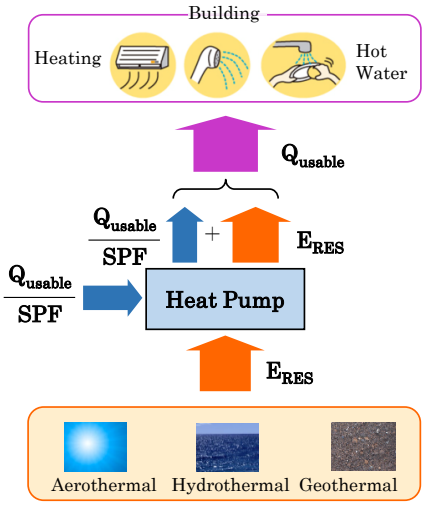


Fig. 1 Schematic diagram of energy flow in a heat pump (during heat generation).

そして 2013 年に EU 委員会が採択した「ヒートポンプからの再生可能エネルギーの計算に関するガイドライン」を参考に，国内における定量評価手法として式(1)を提案した．

$$E_{RES} = Q_{usable} \times (1 - 1/SPF) \quad \cdots (1)$$

E_{RES} ：ヒートポンプによって供給される再エネ量 [kWh]
Q_{usable}：ヒートポンプによって供給される推定合計熱量 [kWh]
SPF ：推定平均季節性能係数 [—]　（すべて温熱製造時）

そして国内の民生部門，産業部門，農業部門の建物で使用されているヒートポンプにより供給された再エネ量の概算方法を検討し，政府や学協会の統計データや熱負荷原単位等を用いて，2013 年度（温室効果ガス削減目標の基準年）の再エネ量の概算を行った．その結果，大気を採熱源としてヒートポンプが温熱製造時に供給する再エネ量の合計は 439.4PJ/年となった．これは既に実績把握されている水力発電等の再エネ量の約 36.1%に相当することを確認した．

2・2 河川水の再エネ熱を利用した熱源水 NW

既成市街地への再エネ熱の面的な普及を目指し，熱源水 NW に着眼した．熱源水 NW とは，従来の地域冷暖房方式（Fig. 2 参照）とは異なり，河川水等の採熱源と需要家建物とを 2 管式または 4 管式の地域導管（熱源水導管）で繋ぎ，熱源水を供給する方式である．ヒートポンプ等の熱製造設備は個々の需要家建物に設置するため，建物の新築・建替え等が個々に行われる既成市街地における需要の増減に柔軟に対応できると考えられる．また熱源水を供給するため，個別分散空調（水冷式）に対しても面的対策が可能となる．

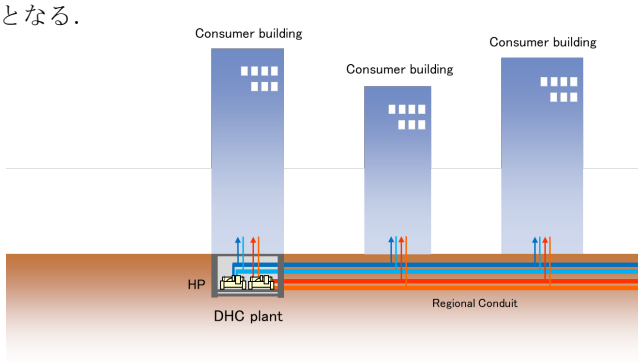


Fig. 2 Diagram of general DHC.

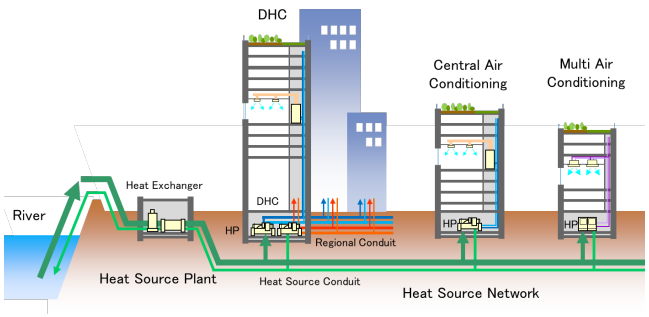


Fig. 3 Diagram of heat source NW utilizing RE of river.

そこで河川水の再エネ熱を利用する熱源水 NW を既成市街地へ導入したモデルスタディを行い，効率向上効果について検証した，河川水の再エネ熱を利用する熱源水 NW のシステム概念図を Fig. 3 に示す．

実際の既成市街地には様々な空調熱源方式，用途，規模の建物が混在する．そのためモデルスタディにあたり，東京湾岸の河川に面した約 1.1k ㎡の地区をモデルに，空調熱源方式は DHC，中央熱源空調，個別分散空調が，建物用途は事務所，商業，ホテル，病院，複合用途が，建物規模は 9,700～46,000 ㎡が混在する 7 棟・1 地区を対象とした．そして河川水の再エネ熱を利用する熱源水 NW についてシミュレーションを行い，従来システムとの比較を行った．その結果，モデルスタディを行ったすべての空調熱源方式，建物用途，建物規模において，熱供給システム効率が向上した．モデル地区全体では，河川水の再エネ熱を利用した熱源水 NW の導入により，熱供給システム効率が約 8.0%向上することを確認した．

3. 今後の展望

地域冷暖房は，カーボンニュートラル実現に向けた都市インフラとして期待を集めている．しかし，大規模開発の減少等により地区数は 1990 年代をピークに減少傾向にある．そのため，既成市街地の新築，建替え等による熱需要の増減に対応しやすい地域冷暖房システムとして熱源水 NW を提案した．

熱源水 NW の整備により，自治体等の事業者が河川水や海水の再エネ熱や，清掃工場，下水等の未利用エネルギーを熱源水 NW に供給し，また民間事業者もデータセンターや工場等の未利用エネルギーを供給することができるようになる．そして個別の需要家や地域冷暖房事業者等が，熱源水を利用して冷暖房等を行い，さらに太陽光発電の余剰電力を活用して製造した熱など，地域に賦存する再エネ熱や未利用エネルギーを広く共用，活用することが可能になると考えられる．

2022 年 4 月，本学に建築都市学部が誕生する．建築設備と都市設備の垣根を超え，“建築都市設備”として一体的に解決するための研究に取り組みたいと考えている．来たるカーボンニュートラルの時代に，低炭素型の建築都市設備の開発，普及への一助となれば幸いである．

参考文献

1) 山川智他: ヒートポンプによって供給される再生可能エネルギー量に関する研究 EU の算定方法に基づく大気熱からの再生可能の概算，日本建築学会環境系論文集, 85 (776), pp. 733-743 (2020).
2) 山川智他: 既成市街地の低炭素化に寄与する再生可能エネルギーインフラに関する研究 －河川水熱を利用した熱源水ネットワークのモデルスタディー，日本都市計画学会都市計画論文集, 53 (3), pp. 965-971 (2018).

東海大学紀要工学部
Vol.61, No.1, 2021, pp. 63-64
DOI: 10.18995/24343633. 61-1. 63

新任教員紹介

建築学科・特任准教授・稲益祐太

略歴

2005.03　法政大学大学院工学研究科建設工学専攻修士課程修了
2005.04-2012.03　法政大学大学院工学研究科建設工学専攻博士後期課程/満期退学
2011.07-2016.03　法政大学　研究補助者
2018.03　博士（工学，法政大学）
2019.04-2021.03　久留米工業大学建築・設備工学科　特任講師
2021.04　現在に至る

担当科目

西洋建築史 1，西洋建築史 2，建築デザイン演習 1，建築デザイン演習 2

研究活動内容

1. はじめに

建築学は一般的に，工学に分類される．そこでは進歩や発展，成長が目指される．それは建設技術だけでなく，都市開発においても目標となっており，近代都市計画では機能性や経済性にもとづく開発モデルが考案され，様々な都市で導入されてきた. しかし, 過剰なまでにスプロールし，どこにでも似たような都市景観を生み出した都市開発を見ると, 人々にとって快適で豊かな生活空間を作り出すのは，もはや新しい思想と技術のみによらず，むしろそれぞれの都市や地域の歴史的，文化的コンテクストへの理解が不可欠であるように思える．

そして，近年の歴史的建造物への興味や関心の高まりは町並みにも広がりを見せ，平成 20 年には「地域における歴史的風致の維持及び向上に関する法律」（通称：歴史まちづくり法）が施行された．それぞれの都市の個性を重んじた都市環境の形成が求められているなかで，歴史のなかで育んできた特徴を読み，都市の形成過程を分析する都市史という分野は，有用な手がかりを与えてくれる．

そこで本稿では，イタリア南部のプーリア州にあるコンヴェルサーノ Conversano の旧市街を事例に，史料と現地での建物実測調査を通して形成過程の解読法を概説したい．

2. 都市を解読する

2.1　都市組織

都市形成の分析方法として，地形，道路網，地割，建築されたところと空地の関係，スケール，建物の形やスタイルなどに寄与する具体的／物質的な要素の総体とこれらの要素を結びつける関係性によって構成された都市の特徴が物理的な形跡で刻み込まれていると考え，空間の差異のなかに形成過程を読み取る．これらのさまざまな要素相互が複合的に関係し合い，織り合わされて組織体を成している状態と捉え，それを糸が織り合わされてつくられる織物に例えて，「都市組織」と呼ぶ.

2.2　古地図から都市組織を読み取る

コンヴェルサーノの旧市街は，1703 年の都市図(Fig.1)から三段階の市域拡大を推察できる．そして，1875 年に作成された課税用不動産登記台帳地図(Fig.2)を用いると，三地区の街区や街路網の形態，敷地割の違いが分析できる．地区 A は 1054 年から 1187 年のノルマン支配期に既存の城塞の上に建てられた領主の居城や 11 世紀後半に創建された大聖堂である中央の区画は最初に建設された地区であり，街区内部には多くの袋小路が奥深くまで延びている．住宅

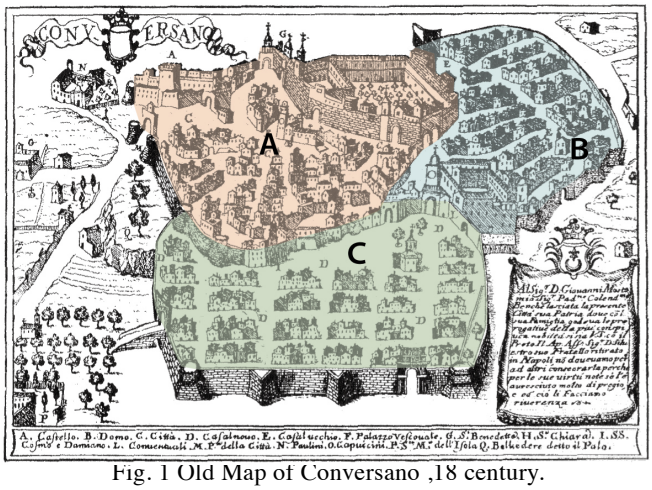


Fig. 1 Old Map of Conversano ,18 century.

の敷地規模は小さい一方，教会や邸宅など規模の異なる建物も混在している．

地区 B は 15 世紀後半に市壁で囲繞され，防御が固められたことから 14，15 世紀に形成された地区と考えられる．この地区は，二つの市門を結ぶ直線の道を主軸とし，そこから枝分かれする街路によって構成されている．細長い街区が形成されており，中央には背割線が通っている．

地区 C を囲繞する市壁には 16 世紀頃に登場した「イタリア式築城」の特徴の一つである角型稜堡が付属していることからも，最も遅くに形成されたことがわかる．この地区は，縦横に走る複数の直線道路によって格子状の街路網が形成されており，主軸となる街路は見られず，背割線が通る細長い地区によって構成されている．

Fig. 2 Old Cadastral Map of Conversano, year 1875.

2.3　建築類型

次に，現地での建物実測調査にもとづいて各地区にある住宅の空間構成を見ていくと，袋小路の多い A 地区の住宅は 1 階に入口がありながら，街路に張り出す外階段を用いて 2 階にも入口を持っていることがわかる(type A)．B 地区の住宅も上下階それぞれの入口を持っているが，通り抜けが可能な街路に面しているため，外階段が建物と平行に取り付けられるように変化していく(type B)．それとともに，建物内に階段が取り込まれて室内化し，1 階と階段への入口の二つの扉を持つ形式が見られるようになる(type C)．C 地区ではこの室内階段を持つ住宅が多くなり，道路を占有する個人住宅のための外階段はみられなくなる．

これらの住宅を 1814 年の課税用不動産登記台帳で確認すると，扉ごとに登記されており，それぞれに所有者名が記載されている．そこから建物の所有形態を分析すると，一般的な住宅には二つの扉があり，一つは 1 階，もう一つは上階の部屋に繋がる入口として区別されているが，所有者は同一であることが多いことが分かる．不動産登記台帳には部屋の用途については明記されていないが，現地調査から 1 階は倉庫や家畜小屋，2 階以上の階は住居として使用されていたことが読み取れる．

これは，コンヴェルサーノの都市内に農民が多く住んでいたことと関係している．南イタリアでは大土地所有制による農業が行われ，農民の多くは日雇い，もしくは季節労働者であった．田園地帯に住む農民は多くなく，農場も日帰りが可能な距離にあったため，都市内に農民が多く住んでいた．そのため，農具を収納し，農場まで人や荷物を運ぶラバなどの家畜を飼育するための空間が必要であった．

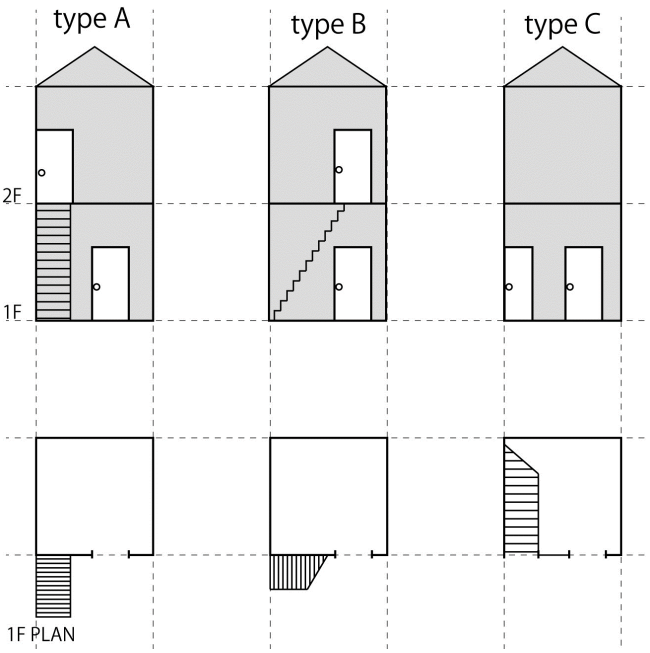


Fig. 3 Architectural typology of Conversano.

3. おわりに

以上のことから，都市の発展に伴って 14 世紀以降に建設された地区 B と地区 C は，主軸となる道の有無に違いはあるが，直線的な道路によって形成され，細長い街区で構成された計画的な都市組織に共通性を見いだすことが出来る．一方で，建物の入口と階段の位置から見る建築類型は変容していったが，上下階でそれぞれの入口を持つという構成と居住空間（上階に住居，下階に倉庫や家畜小屋）の構成は変わっていないことが明らかになった．

都市は形成過程で各時代に都市組織と建築類型の空間特性を有し，また既存の空間も新たな空間特性の影響を受けて都市組織が層のように重なり合う．時間の中で変容しながら形成されていく過程は，史料と空間に刻まれている．それを丁寧に読み解いていくことが都市史の醍醐味である．

参考文献

1)　稲益祐太: 南イタリア・プーリア州コンヴェルサーノ市における都市組織と建築類型の形成過程，民俗建築，148, pp.9-16 (2015).
2)　陣内秀信: 都市を読む＊イタリア，法政大学出版局，p.3 (1988).

東海大学工学部紀要委員会

委員長	高　橋　哲　夫	
委　員	苫米地　祐　輔	竹　下　秀
	堺　　公　明	磯　村　雅　夫
	ブンダリッヒ　ビルフリド	後　藤　純
	笠　井　哲　郎	槌　谷　和　義
	落　合　成　行	坂　本　俊　之
	那賀川　一　郎	新　井　直　樹
	菊　川　久　夫	

EDITORIAL COMMITTEE OF PROCEEDINGS OF THE SCHOOL OF ENGINEERING OF TOKAI UNIVERSITY

Chairman	Tetsuo TAKAHASHI	
Members	Yusuke TOMABECHI	Shu TAKESHITA
	Takaaki SAKAI	Masao ISOMURA
	Wilfried WUNDERLICH	Jun GOTO
	Tetsuro KASAI	Kazuyoshi TSUCHIYA
	Masayuki OCHIAI	Toshiyuki SAKAMOTO
	Ichiro NAKAGAWA	Naoki ARAI
	Hisao KIKUGAWA	

本紀要は、学術刊行誌である。掲載可と判定された原著論文で工学部紀要委員会で査読・審査を受けている。

東　海　大　学　紀　要　　工学部

Vol. 61. No. 1 2021

2021 年 9 月 30 日

発行者　東海大学工学部

〒259-1292　神奈川県平塚市北金目 4 丁目 1 番 1 号

School of Engineering Tokai University

4-1-1 Kitakaname, Hiratsuka-shi, Kanagawa-ken.

Japan