

室蘭工業大學研究報告 第1巻第3号 全1冊

メタデータ	言語: eng
	出版者: 室蘭工業大學
	公開日: 2014-05-15
	キーワード (Ja):
	キーワード (En):
	作成者:
	メールアドレス:
	所属:
URL	http://hdl.handle.net/10258/2924

室蘭工業大學

研 究 報 告

第一卷 第三號 昭和二十七年六月

MEMOIRS

0 F

THE MURORAN UNIVERSITY OF ENGINEERING

VOL. 1. NO. 3 JUNE, 1952

MURORAN, HOKKAIDO JAPAN

Editing Committee

s.	Iguchi	D. Eng.	President, Chairman of the Committee
T.	Horiuchi	Asst. Prof.	Mechanical Engineering
K.	Katsuki	Asst. Prof.	Physics
S.	Kawamura	Prof.	Metallurgical Engineering
M.	Muto	Asst. Prof.	Electrical Engineering
R.	Saheki	Prof.	Civil Engineering
F.	Sato	Prof.	Mining Engineering
H.	Sato	Prof.	Chemical Engineering
D.	Washiyama	Prof.	·Literature

All communications regarding the memoirs should be addressed to the chairman of the committee.

These publications are issued at irregular intervals. When they amount to about 800 pages, they form one volume.

- Notice 1. We have totalized the page numbering in this issue with preceeding two issues. Accordingly the pages of No. II are to be counted between No. I and this issue.
 - 2. The name of our University has been changed from Muroran College of Technology to Muroran University of Engineering.

室蘭工業大學研究報告 第一卷 第三號

目 次

					頁	
On Continuum·····	Y.	Kino	kuni	iya	331	(1)
A Constructive Study of the Functions at the Point	t of	Dis	cont	inu	ity	
in the Theory of Stieltjes Integration	Y.]	Kinol	kuni	ya	319	(7)
シェイクスピア作品に現われたる Shall と Will の考究・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	增	田		貢	325	(13)
Harmonic Resonance on Unbalanced Transmission a Salient-pole Synchronous Generator					334	(19)
ピリジン鹽基類の空氣接觸酸化について(第1報)	小	松	藤	男	337	(25)
海藻類の完全利用に關する研究(第2報)	佐森安	藤田藤	久陸節	次夫夫	349	(37)
海藻類の完全利用に關する研究(第3報)	森佐	田藤	睦久	夫次	355	(43)
泥炭のアンモニア化(第1報)	佐. 佐.	藤 々木	久滿	次雄	361	(49)
線材酸洗いについての二三の考察(第1報)	太	刀川	哲	平	373	(61)
On the Friction between Vibrating Bodies		Nait Kikt			381	(69)
骨材の表面積について	太	田	誠-	一郎	389	(77)
骨材類の表面積によるセメントコンクリートおよびアスフ 配合割合の研究					417	(105)
鐵路コンクリート矩形版の挫屈荷重(第1報)	佐	伯	利	늄	429	(117)

On Continuum

Yoshio Kinokuniya*

Abstract

This paper will serve to report my results of study, if we may find another peep into the mystic land of aggregates introducing the point-measure theory (or the theory of point-dimensions).

I. Introduction.

In the case of an infinite series:

$$a_0+a_1+a_2+\ldots$$

writing

$$s_n = a_0 + a_1 + \ldots + a_n ,$$

there had been established a criterion for convergency that

$$s_n - s_m \to 0$$
 as $n, m \to \infty$;

but, when we had built the conception of the set

$$\{P_k\}_{k=1,2,3,\ldots}$$

as the collected whole of these elements, it was not the analogon of the above; it was the conception of enumerability. In the similar way, we promised the set

$$M = M_1 + M_2 + M_3 + \dots$$

to exist when each of M_k (k=1, 2, 3, ...) is considered to exist.

As Zenon asserted, we cannot have the conception of the set (0, 1) as the collected whole of the points 0 < x < 1, within enumerability, because

$$0+0+0+\ldots=0.$$

But as far as we may not deny the conception of the set (1, 0), there must be promissed a way of collection \mathfrak{S} which asserts that:

He was G. Cantor who had shown the collection of the continuum very exactly for the first time.

^{*} 紀 國 谷 芳 雄

Though this is so, G. Cantor showed another character too, i.e.: One-to-one correspondence is not enough to make the measure of set fixed, whereas (0, 1) can be put in one-to-one correspondence with (a, b), by arbitrarily given finite points a, b. It is a kind of rectifiable propriety of correspondence. To look on this propriety as a clear structive one, there is a convenient representation of measures.

Let us write

$$\underset{A}{\mathfrak{S}}\mu\left(P\right) = m\left(A\right) \tag{I, 2}$$

instead of (I, 1), m(A) being the measure of the set A. $\mu(P)$ be called the *dimension* of the point P. Then, the rectifiable propriety will be sufficiently described by the formulation

$$\mu_1(P_1) = \lambda(P) \mu(P) \tag{I, 3}$$

 P_1 being the image of P and $\lambda(P)$ being a non negative number, when we take $\mu_1(P_1)$ as the transformed dimension and write

$$m(A_1) = \underset{P_1^{-1} \in A}{\overset{\circ}{\otimes}} \mu_1(P_1) = \underset{A}{\overset{\circ}{\otimes}} \lambda(P) \mu(P).$$

In the special case $\lambda(P) = k = \text{const.}$, it will be

$$m(A_1)=k m(A)$$
.

II. Null Measure Assertion.

In this paper, we mean by mapping, a one-to-one correspondence by which

$$P_1 \prec Q_1$$
 in I_1 , whenever $P \prec Q$ in I_2

where P_1 , Q_1 and I_1 denote the images of P, Q and I respectively. Then, for a mapping described by (I, 3), if we give as

$$\lambda(P)=1$$
 for each $P \in A$;

$$\lambda(Q) = \varepsilon > 0$$
 for each $Q \in B \equiv I - A$,

we gain:

$$m(A_1) = m(A)$$
 and $m(B_1) = \varepsilon m(B)$,

where $I_1=A_1+B_1$ and I=A+B.

By the way, there will be no difficulty if we give the axiom: If the power (or, the cardinal) of the set B is not smaller than that of the set A, in every neighbourhood, then

$$m(A) \leq m(B)$$
.

¹⁾ Of course, there arise many questions on our measure, but their discussions shall be left for the future. The measure will be then called a priori measure.

Now, let us suppose the cardinal number of the set A is really smaller than that of continuum, so that the power of B is equal to that of continuum in every neighbourhood in I. Then the power of A_1 must be really smaller than that of B_1 , which must be equal to the power of continuum in every neighbourhood in I_1 . Therefore

$$m(A) = m(A_1) \le m(B_1) = \varepsilon \cdot m(B) \le \varepsilon \cdot m(I)$$
.

ε being arbitrary, it must be

$$m(A) = 0.$$

In the case A is not bounded, we may take a sequence $A^{(k)} = A \cap (-k, k)$ and gain the same result. So we conclude:

THEOREM: If the power of the set A is really smaller than that of continuum, m(A)=0.

III. On Point Dimension.

The conception of a point may not consist without the formulation

$$P = \lim_{\epsilon \to 0} (P - \epsilon, P + \epsilon)$$

when we look on any interval (a, b) as the collected whole of its inner points.

On $\mu(P)$, we will associate with the formulation

$$\mu(P) = \mu(Q) \tag{III, 1}$$

for each pair of points P, Q of $(-\infty, \infty)$, but by any mapping

$$\mu_1(P_1) = \lambda(P) \mu(P)$$
,

we no more take $\mu_1(P_1)$ to be *uniform*. This coincides with the character that: Though I be put in a one-to-one correspondence to I_1 , it cannot always imply $m(I) = m(I_1)$.

Especially it is very important that: To assert sumability of (I, 2) with the character (III, 1), we must understand the dimension $\mu(P)$ as

$$\mu(P) \sim 1/\mathfrak{C}$$
 (III, 2)

E denoting the cardinal number of continuum, though it is not so exact as 1/5. If we do not permit the formulation (III, 2), we will lose our essential idea to take (0, 1) as the collected whole of the continuum. At a fixed point P_1 , let $\mu_1(P_1)$ be fixed, then if we extend this dimension by the formulation

$$\mu_1(P_1) = \mu_1(Q_1)^{-2}$$

²⁾ This means, we take $\lambda(P) = \text{const. everywhere.}$

it will mean that we give another unit of measure on our linear space. This being so, the formulation

$$\mu_1(P_1) \sim 1/\mathfrak{C}$$

should hold always, too.

Now, on dividing as

$$I \equiv (0, 1) = \stackrel{(k)}{I_1} + \stackrel{(k)}{I_2} + \dots + \stackrel{(k)}{I_{2^k}} + \stackrel{(k)}{R}, \ \stackrel{(i)}{I_i} \equiv \{(i-1)/2^k, i/2^k\}, \ \stackrel{(k)}{R} = \{i/2^k\}_{i=1, 2, \dots, 2^{k-1}},$$

we may have $\mu(P)$ to be not less than $\lim_{k \to \infty} m(I_i)$; then according to (III, 2) $1/\mathfrak{C} \gtrsim \lim_{k \to \infty} m(I_i)$, while $\lim_{k \to \infty} m(I_i) = \lim_{k \to \infty} \{1/2^k\} \gtrsim 1/2^{\mathfrak{A}} \sim 1/\mathfrak{C}^{\mathfrak{A}}$ Hence we gain $\mu(P) \sim \lim_{k \to \infty} \{1/2^k\} \sim 1/2^{\mathfrak{A}} \sim 1/\mathfrak{C}^{\mathfrak{A}}$ (III, 3)

$$\mu(P) \sim \lim_{k \to \infty} \{1/2^k\} \sim 1/2^{\Re} \sim 1/\mathfrak{C}^{-4}$$
 (III, 3)

so that this formulation will naturally give the definite structure of our dimension.

Through this consideration, it will be remarkable that we restrict us within the uniform system of dimension by means of the binary scale. When a system of dimension is given as every-where uniform, we will say the system is normal.

IV. Several Remarks.

We can take $\{1/n^k\}_{k=1,2,\ldots}$ instead of $\{1/2^k\}$, but we cannot take $\{1/n\}_{n=1,2,\ldots,5}$. Moreover, when applying (III, 3) we conclude as

$$2^k < \mathfrak{A}^k < \mathfrak{C} \rightarrow \mathfrak{A}^{\mathfrak{A}} \sim \mathfrak{C}$$

there can be no impediment, but we can never determine as

$$\mathfrak{C} \leq \mathfrak{A}$$

though $2^k < \mathfrak{A}$ (k=1, 2, ...) and $2^{\mathfrak{A}} \sim \mathfrak{C}$. These are the circumstances concerned with the representation structure of our points.

In abstract considerations, it will be difficult to look over the destinations of collecting elements, because there can be interpreted no pointdimension such as is of our sense. For such an example, we may take the problem of well-ordered set, on our continuum.

³⁾ A denotes the cardinal number of enumerable infinity.

⁴⁾ When the cardinal number is considered as the inversion of the point dimension, it will be called the inversion number.

⁵⁾ On $\int_{0}^{1} dx = 1$, $dx \sim 1/\mathfrak{A}$.

If we give an order to the set (0, 1), it must be operated on condition that the formulation (III, 1) might be hold. But, it is well-known that, we cannot regard the set (0, 1) as well-ordered in its present structure (say: x < y, if x < y), so that many changes of elements on their ordering will be necessarily needed, whereas our point-dimensions may lose their senses described in (I, 2), (III, 1) and (III, 2) by these changes, because by such an abstract treatment no exact structure shall be maintained on these formulations. Besides, if we persist to believe in (I, 3), $\lambda(P)$ must emerge to be too random to be caught by any means. Such must be a terribly chaotic state to our reason.

On the number-theoretical points of view, we shall find important distinctions from the classical ones introduced by R. Dedekind and G. Cantor, who showed the positions of the real numbers but completely neglected the propriety of the measure of point which cannot be posited as empty. For instance, Cantor posited as:

$$1 = 0.999...$$

but this is not evident. As 0.9, 0.99,... are all different from 1, if we posit the limiting position of the sequence (0.999...), it will give us the point 1-o very naturally, but it must not overlap with the point 1 itself. This is not a new idea, but is to be considered as of Zenon, who asserted that Achilles might not outrun Hector. With Zenon, we may assert that $1-o \equiv 1$, whereas in the classical theory of numbers it has been guessed that $1-o \equiv 1 \equiv 1+o$.

The idea "zero" as the measure of point will not be a naturally evident one, but it will be interpreted as the inversion of "infinity" as the number of points to be summed up to make the measure of the set of them, i. e. the inversion of the cardinal number. To complete the conception (O, 1) as a continuum, we must define the scale of the point P as:

$$((P))=(P-o)+(P)+(P+o).$$

This is the ground on which we posit the point-dimensions to be flexible in the sense of the transformation (I, 3).

(Received August 7, 1950)

A Constructive Study of the Functions at the Points of Discontinuity in the Theory of Stieltjes Integration

Yoshio Kinokuniya*

Abstract

When we test some limiting deformation to fit for the expression $f(\xi) dG(\xi) = f(\xi) \{G(\xi_+) - G(\xi_-)\}$

there emerges a constructive problem between the functions $f_1(x)$ and $G_1(x)$ which are taken in this process of deformation. Two important constructions are defined and discussed in this paper.

1. Introduction

When there is given a function of a variable of bounded variation G(x), we may define a function of a set $\tilde{G}(e)$ as follows:

(i)
$$\tilde{G}(e) = G(b_+) - G(a_-)$$
 for $e = [a, b]$;

(ii)
$$\tilde{G}(e) = G(b_{-}) - G(a_{+})$$
 for $e = (a, b)$;

(iii)
$$\tilde{G}(e) = G(b_+) - G(a_+)$$
 for $e = (a, b]$;

(iv)
$$\tilde{G}(e) = G(b_{-}) - G(a_{-})$$
 for $e = [a, b]$;

where] and [mean closed;) and (mean open; $a_+ = a + 0$ and $a_- = a - 0$; and basing on these four definitions make a system of additive values $\widetilde{G}(e)$ corresponding to any Borel sets. This system is no other than the system which bases on the following two:

(i)
$$\tilde{G}(e) = G(b_{-}) - G(a_{+})$$
 for $e = (a, b)$;

(ii)
$$\tilde{G}(P_t) = G(t_+) - G(t_-)$$
, P_t denoting the point $x = t$;

because we have then, for e=[a, b]

$$\tilde{G}(e) = G(b_{-}) - G(a_{+}) + G(P_{a}) + G(P_{b})$$

$$= G(b_{-}) - G(a_{+}) + G(a_{+}) - G(a_{-}) + G(b_{+}) - G(b_{-})$$

$$= G(b_{+}) - G(a_{-})$$

and similarly (iii) and (iv) are implied. It is evident that no other system can be defined than that of $\tilde{G}(e)$ above shown when we demand:

$$\hat{G}(e) = \overline{W}(G) + W(G),$$

^{*} 紀 國 谷 芳 雄

 $\overline{W}(G)$ and $\underline{W}(G)$ being the upper and lower variations of G(x) over an open set e respectively.

At the points of discontinuity the Stieltjes integration thus gets the convenient representation by the above modification:

$$f(x) dG = f(x) \{G(x_{+}) - G(x_{-})\}.$$
 (1, 1)

If we conform to the rule (1, 1) and compute any integral of Stieltjes type, there may be left no question by itself, but when we try to test some constructive interpretation on the formula (1, 1) we come across a special problem.

Let us suppose any pair of curves γ_{δ} and Γ_{δ} of which γ_{δ} passes through the three points $\{\xi-\delta, f(\xi_{-})\}, \{\xi, f(\xi)\}, \{\xi+\delta, f(\xi_{+})\}$ and Γ_{δ} passes through the three points $\{\xi-\delta, G(\xi_{-})\}, \{\xi, G(\xi)\}, \{\xi+\delta, G(\xi_{+})\}$ ($\delta > 0$), and define tow functions $f_{1}(x, \delta)$ and $G_{1}(x, \delta)$ by the curves γ_{δ} and Γ_{δ} respectively, then we may have a Stieltjes integral:

$$J_{\delta} = \int_{\xi-\delta}^{\xi+\delta} f_{1}(x, \delta) dG_{1}(x, \delta).$$

After positing so, let us define the relations between $f_1(x, 1)$ and $f_1(x, \delta)$ and between $G_1(x, 1)$ and $G_1(x, \delta)$ by

 $f_1(x, \delta) = f_1(x_1, 1),$ $G_1(x, \delta) = G_1(x_1, 1):$

and

where

$$x_i = \frac{1}{\delta} (x - \xi) + \xi$$
 i. e. $x - \xi = (x_i - \xi) \delta$.

Then it can be easily seen that

$$J_{i} = J_{\delta} = \lim_{\delta = 0} J_{\delta} \tag{1, 2}$$

whenever the limit exists.

If we demand the construction

$$\lim_{\xi \to 0} J_{\delta} = f(\xi) \{ G(\xi_{+}) - G(\xi_{-}) \}, \tag{1, 3}$$

there will arise the problem to determine the relevant functions f_1 and G_1 satisfying (1, 3), or to determine the relevant curves γ_1 and Γ_1 to give the functions f_1 and G_1 satisfying (1, 3). Being informed by (1, 2), we can use the formula:

$$J_{1}=f(\xi)\{G(\xi_{+})-G(\xi_{-})\}$$

in place of (1, 3). In this paper we consider the continuous curves γ_1 and Γ_1 as differentiable except the finite number of points. Let us write $f_1(x)$ and $G_1(x)$ in lieu of $f_1(x, 1)$ and $G_1(x, 1)$.

2. Linear Construction.

This construction is defined by

$$f_{1}(x) = t \{ f(\xi) - f(\xi_{-}) \} + f(\xi) \text{ and }$$

$$G_{1}(x) = t \{ G(\xi) - G(\xi_{-}) \} + G(\xi) \text{ in } \xi - 1 \leqslant x = \xi + t \leqslant \xi ;$$

$$f_{1}(x) = t \{ f(\xi_{+}) - f(\xi) \} + f(\xi) \text{ and }$$

$$G_{1}(x) = t \{ G(\xi_{+}) - G(\xi) \} + G(\xi) \text{ in } \xi \leqslant x = \xi + t \leqslant \xi + 1 ;$$

$$f(\xi) \{ G(\xi_{+}) - G(\xi_{-}) \} = J_{1} = \int_{\xi_{-1}}^{\xi_{+1}} f_{1}(x) dG_{1}$$

$$= \int_{\xi_{-1}}^{\xi_{+1}} f_{1}(x) G'_{1}(x) dx$$

and

where $G'(x) \equiv dG(x)/dx$. In this case, since

$$J_{1} = \int_{-1}^{0} \left[t \left\{ f(\xi) - f(\xi_{-}) \right\} + f(\xi) \right] \left\{ G(\xi) - G(\xi_{-}) \right\} dt$$

$$+ \int_{0}^{1} \left[t \left\{ f(\xi_{+}) - f(\xi) \right\} + f(\xi) \right] \left\{ G(\xi_{+}) - G(\xi) \right\} dt$$

$$= \frac{1}{2} \left\{ f(\xi_{-}) + f(\xi) \right\} \left\{ G(\xi) - G(\xi_{-}) \right\}$$

$$+ \frac{1}{2} \left\{ f(\xi) + f(\xi_{+}) \right\} \left\{ G(\xi_{+}) - G(\xi) \right\}$$

$$= \frac{1}{2} \left[f(\xi_{-}) \left\{ G(\xi) - G(\xi_{-}) \right\} + f(\xi) \left\{ G(\xi_{+}) - G(\xi) \right\} \right]$$

$$+ f(\xi_{+}) \left\{ G(\xi_{+}) - G(\xi) \right\} \right],$$

it must be

$$f(\xi) \{G(\xi_{+}) - G(\xi_{-})\} = f(\xi_{-}) \{G(\xi) - G(\xi_{-})\} + f(\xi_{+}) \{G(\xi_{+}) - G(\xi)\}.$$
 (2, 1)

Therefore, when $G(\xi_+) \neq G(\xi_-)$ we have

$$f(\xi) = \lambda f(\xi_-) + \mu f(\xi_+)$$
; $\lambda + \mu = 1$.

Especially, it will be notable that it is sufficient for this case:

$$f(\xi) = \frac{1}{2} \{ f(\xi_{-}) + f(\xi_{+}) \}, \qquad G(\xi) = \frac{1}{2} \{ G(\xi_{-}) + G(\xi_{+}) \}.$$

This means both f and G are regular at the point $x=\xi$.

(2, 1) shows the special possibility of λ , μ , so there arises the question for the value given by an arbitrary pair of λ , μ ($\lambda + \mu = 1$): Does there exist any construction (γ_1 , Γ_1) or not?

3. Quasi-linear Construction.

This construction is defined by

$$f_1(x) = \frac{1+t}{1-\alpha}(k-a) + a$$
 in $-1 \le t \le -\alpha \le 0$, $(t=x-\xi)$;
 $= \frac{t-1}{\beta-1}(k-b) + b$ in $0 < \beta \le t \le 1$;
 $= k$ in $-\alpha \le t \le \beta$;
 $G_1(x) = t(K-A) + K$ in $-1 \le t \le 0$;
 $= t(B-K) + K$ in $0 \le t \le 1$;
 $k=f(\xi), a=f(\xi_-), b=f(\xi_+)$; $K=G(\xi), A=G(\xi_-), B=G(\xi_+)$.

In this case, since

$$\begin{split} J_{\mathbf{i}} &= \int_{\xi-1}^{\xi+1} f_{\mathbf{i}}\left(x\right) dG_{\mathbf{i}} = \int_{-1}^{-a} \left\{ \frac{k-a}{1-\alpha} \left(1+t\right) + a \right\} \left(K-A\right) dt \\ &+ \int_{\beta}^{\mathbf{i}} \left\{ \frac{k-b}{\beta-1} \left(t-1\right) + b \right\} \left(B-K\right) dt + \int_{-a}^{0} k \left(K-A\right) dt + \int_{0}^{\beta} k \left(B-K\right) dt \\ &= \left\{ \frac{k-a}{1-\alpha} \frac{1}{2} \left(1-\alpha\right)^{2} + a \left(1-\alpha\right) \right\} \left(K-A\right) + \left\{ \frac{k-b}{\beta-1} \left(\frac{-1}{2}\right) \left(\beta-1\right)^{2} + b \left(1-\beta\right) \right\} \left(B-K\right) \\ &+ k \left\{ \left(K-A\right) \alpha + \left(B-K\right) \beta \right\} \\ &= \left\{ \frac{1}{2} \left(K-A\right) \left(1-\alpha\right) + \frac{1}{2} \left(B-K\right) \left(1-\beta\right) + \left(K-A\right) \alpha + \left(B-K\right) \beta \right\} k \\ &+ \frac{1}{2} \left(K-A\right) \left(1-\alpha\right) a + \frac{1}{2} \left(B-K\right) \left(1-\beta\right) b, \end{split}$$

to be $J_1 = f(\xi) \{G(\xi_+) - G(\xi_-)\} = (B - A) k$ it must be

$$\frac{(K-A) (1-\alpha)}{(B-K) (1-\beta)} = \frac{\lambda}{\mu} . \tag{3, 1}$$

Since $\frac{1-\alpha}{1-\beta} > 0$ we must have $\frac{K-A}{B-K} \cdot \frac{\lambda}{\mu} > 0$

i. e.
$$\frac{G(\xi) - G(\xi_{-})}{G(\xi_{+}) - G(\xi)} \cdot \frac{\lambda}{\mu} > 0$$
 (3, 2)

when $\lambda \mu \neq 0$ and $G(\xi_+) \neq G(\xi)$. On this condition, evidently (3, 1) is solved for α and β .

If B=K, we have

$$(B-A)(1-\alpha)k = (K-A)(1-\alpha)a$$
, $[1-\alpha \neq 0]$
 $B-A = K-A$.

and

so that it must be $\lambda=1$ and $\mu=0$. Similarly, when K=A it must be $\lambda=0$ and $\mu=1$.

Consequently, we see that there exists a quasi-linear construction when (3, 2) is satisfied and $\lambda\mu \neq 0$ for the given $f(\xi) = \lambda f(\xi_-) + \mu f(\xi_+)$ ($\lambda + \mu = 1$). When the condition (3, 2) does not hold, if we change the value of $G(\xi)$ to fit (3, 2) for the given pair of λ , μ we may find the value $0 < \alpha$, $\beta < 1$ to suffice a quasi-linear construction on condition that $\lambda\mu \neq 0$ and $G(\xi_-) \neq G(\xi_+)$.

When $a-b \neq 0$ we may find the expression

$$k = \lambda a + \mu b \quad (\lambda + \mu = 1)$$

is possible for any given value of k, because it is solved by

$$\lambda = \frac{k-b}{a-b}$$
, $\mu = 1-\lambda$.

This being so, we will find all the cases of $f(\xi)$ are involved in the form $f(\xi) = \lambda f(\xi_{-}) + \mu f(\xi_{+})$ except when $f(\xi_{-}) = f(\xi_{+})$. For this exceptive case we have, in the quasi-linear construction,

$$\begin{split} \left[\left\{ G\left(\xi \right) - G\left(\xi_{-} \right) \right\} \left(1 - \alpha \right) + \left\{ G\left(\xi_{+} \right) - G\left(\xi \right) \right\} \left(1 - \beta \right) \right] f\left(\xi \right) \\ = & \left[\left\{ G\left(\xi \right) - G\left(\xi_{-} \right) \right\} \left(1 - \alpha \right) + \left\{ G\left(\xi_{+} \right) - G\left(\xi \right) \right\} \left(1 - \beta \right) \right] f\left(\xi_{-} \right), \end{split}$$

so that we may have a quasi-linear construction for any value of $f(\xi)$

when
$$\{G(\xi) - G(\xi_-)\} \{G(\xi) - G(\xi_+)\} > 0$$
 (3, 3) But it must be
$$f(\xi) = f(\xi_-) = f(\xi_+)$$

if (3, 3) does not hold.

(Received August 7, 1950)

シェイクスピア作品に現われた Shall と Will の考究

增 田 貢

An Enquiry into the Use of "Shall" and "Will" in Shakespeare's Works

Mitsugu Masuda

Abstract

As for the use of shall and will, this paper gives a treatment of some important points of difference between Shakespeare's English and Present One. The present author aims to remind students of English of the fact that Shakespeare's general application of these auxiliaries denoting pure future accidentally coincides with their present-day volitional use denoting speakers' will in Present English.

1500年から現代までの英語は總稱的に近代英語(Modern English 1500-1900)となつているが、これを二分すると前期近代英語(Early Modern English 1500-1650),後期近代英語(Late Modern English 1650-1900),および現代英語(Present English 1900-)となる。シェイクスピア(1564-1616)はエリザベス朝の人であるから、おのずから彼の用いた英語は前期近代英語に屬する。シェイクスピアの作品のみならず、欽定譯聖書などもみなこれに屬する、換言すればエリザベス朝英語(Elizabethan English 1558-1603)で書かれたものである。ところが當時は Chaucer(?1340-1400)の英語が次第に標準英語の土台とはなつたというものの、その後年月もあまりたつておらないので、近代英語といつてもその前期のものは語學的にみて確立してはいなかつた。したがつて現代英語と比較すると音聲、綴字、語法、意義その他において相當の相違が見られる。本論文において筆者は現代英語の用法からみて、シェイクスピアが未來助動詞の shall および willをいかに用いているかをその作品を通して結論を與えようとするものである。(譯文は坪內博士のそれによつた)

1. 純粹未來を表わすために二人稱および三人稱に shall を用いること。

She gives it out that you *shall* marry her. (是非, 夫婦になるんだと言つて

た。) Oth., IV, 1.

Our feast *shall* be much honoured in your presence. (わたしら祝宴が更に光 榮を加える譯になる,君らの結婚式を兼ることが出來れば。) Merch. of Ven., III, 2. Of all days in the year,

Come Lammas-eve at night shall she be eighteen.

(初穂節の夜になれば、ちょうどお十八にならつしやります。) Rom. and Jul. I, 3. "Shall she marry him?" — "No." — "How then? shall he marry her?" (「あの嬢さんがお嫁さんになるのか?」「いんにや。」「じや、どうなんだ? 旦那が お智さんになるのか?」)

Two Gent., II, 5.

この用法はシェイクスピアの作品を觀察的に讀むばあい、しばしば注意をひく用法である。これはあらゆる人稱に shall を用いて純粹未來を表わす古代用法の遺物と見なすことができる。

2. 條件法の助動詞として would を用うべきところに should を用いること。

Thou shouldst have better pleased me with this deed,

Hadst thou descended from another house.

(きょうの働きでもしお前が他の血統の者であつたら、滿足にも思つたろうが。)

As you like it, I, 2.

If he should offer to choose, and choose the right casket, you should refuse to perform your father's will, if you should refuse to accept him. (でもあの方が選ぼうとおつしやつて萬一正しい箱をおあてなさいましたなら、その時にやだとおつしやつては、お父様の御遺言にお背き遊ばすことになりましよう。)

Merch, of Ven. I. 2.

1 find thee apt;

And duller shouldst thou be than the fat weed

That roots itself in ease on Lethe wharf,

Wouldst thou not stir in this.

(たのもしげなその言葉。 かく聞きてだに感動せざるようならば、 物忘れ川に生い朽 つるちよう益なき草の鈍きに劣らん。) Haml., I, 5.

ところが同じような場合に should を用いないで現代 英語 におけると同じく would を用いている例がある これはシェイクスピアの用いる語法の不定性を表わすものである。たとえば:-

Had I but served my God with half the zeal I served my king,

He would not in mine age

Have left me naked to mine enemies.

(もしわしが王に仕えたその半分だけの熱誠を以て神にお仕えしていたのであつたら、神はよもやこう年老いた今となつて、わしを裸身で敵中へお見放しになるようなことはなかつたろう。) Henry VIII, III, 2.

"A friendly eye could never see such faults."——"A flatterer's would not, though they do appear

As huge as high Olympus."

(「親友は決してそういう過失なんか見つけ得ないはずだ。「へつらい者ならわざと見んようにするであろう、オリンパスほどの大きな過失をも。」 Jul. Cæs., IV, 3.

- 3. 別の意義を有する他語に言い換えられる shall の純粹未來的用法。
- (a) 「必然」を表わす用法。

If you much note him,

you shall offend him.

(あんまり皆さんがお目をおつけですと、なおと氣嫌がわるくなります。)

Macb., III, 4.

Our son shall win. (ハムレットが勝うたぞよ。)

Haml., V, 2.

Let good Antonio look he keep his day,

Or he shall pay for this.

(アントーニオーさんに注意して約束の期限を間違えさせないようにしないと、この 八當りで、とんでもない目に逢いなさるだろうよ。) Merch. of Ven., II, 8.

(b) 命令または要求の實行承諾を表わす will の代用。

"Collect them all together at my tent: I'll before thee "——"I shall do't, my lord," (「彼等一同をわしのテントへ集らせてください, おまいより 先 きに歸る からっ」「かしてまりました。」)

Henry V, IV, 1.

"Go forth, Agrippa, and begin the fight:

Our will is Antony be took alive;

Make it so known. "---"Cæsar, I shall."

 $(\lceil T / J \rceil)$ アグリッパ進軍して、すぐに戰いを始めい。わしはアントニーを生捕にしたいのじや。」 $(\neg J / J \rceil)$
Ant. and Cleop., IV, 6.

"Brothers both,

Commend me to the princes in our camp;

Do my good morrow to them, and anon

Desire them all to my pavilion." — "We shall, my liege."

(「弟たち、わが陣中の諸公へ朝見舞をして、わしがよろしく言つたと傳えて、それからすぐ揃つて、わしの帷幄へ來いと言つてください。,——「承知いたしました。」)

Henry V, IV, 1.

自分のことを第三人稱でいう場合にも同じく shall を用いている。

"Effect it with some care that he may prove

More fond on her than she upon her love:

And look thou meet me ere the first cock crow."-

"Fear not, my lord, your servant shall do so."

(「いいか、よく注意して女よりも男の方がずつと夢中になるような。そして一番鶏の鳴く前に俺の許へ戻つて來るんだ。」――「お氣づかいなさいますな。きつとうまく爲おわせます。」) Mids., II, 1.

(c) ある行為や狀態がよく起ることを表わす will の代用。

Look, what is done cannot be now amended:

Men shall deal unadvisedly sometimes,

Which after hours give leisure to repent.

(だつて、爲てしまつたことは仕方がない。 人間は往々無分別な事をするが、後に至ると悔むのです。) Rich. III, IV, 4.

You shall mark

Many a duteous and knee-crooking knave,

That, doting on his own obsequious bondage,

Wears out his time, much like his master's ass,

For nought but provender, and when he's old, cashier'd.

(
随分世間には膝をひよこつかせて忠義 三昧をする馬鹿正直な奴等もある,そいつらは主のろ馬も同様に柔順くくびきを掛けられて飼料だけ貰つて滿足して,ぼけるまで働いてから追い出される。)

Othello, I, 1

To see, now, how a jet shall come about!

(冗談が今となつてほんとの事になつたと思うと!) Rom. and Jul., I, 3.

よく起るということはある條件を滿たさなければ、ある行為や狀態を起せないという概念と結ぶことがある。たとえば: ---

A dog of that house shall move me to stand.

(はて、飼犬を見ただけでも向うてゆくわい。)

Rom. and Jul., I, 1.

現代英語の慣用と同じくシェイクスピアは頻發と意志の兩概念を含ませて will を用いている。

What great ones do the less will prattle of.

(とかく大身のなさることは下の者共がいろいろ噂をするものだから。)

Twelfth Night, I, 2.

Foul deeds will rise,

Though all the earth o'erwhelm them, to men's eyes.

(悪事はやがて露われようぞ,たとい大地が人の目を遮るとも。)

Haml., I, 2

(d) 叙述に對する話者の心的態度を示すいわゆる法助動詞(modal auxiliary)としてのmay の代用。とくに關係代名詞 as もしくは what のつぎに用いられる。

You can play no part but Pyramus; for Pyramus is a sweet-faced man; a proper man, as one *shall* see in a summer's day.

(お前さんはピラマスしか演られねえだよ。 ピラマスはお前さん, 綺麗な顔の人だに 立派な人だに, 夏の日永にでも見ていたい人だに。) Mids-Night's Dream, I,2.

Be merry, and employ your chiefest thoughts

To courtship and such fair ostents of love

As shall conveniently become you there.

(心を思いきり愉快に持つて、ひとえに先方の氣に入るよう、また貴下の眞情をその場合に應じて最も都合よく發表するようにお力めなさるがいいつてね。)

Merch. of Ven., II, 8,

What Antony shall speak, I will protest

He speaks by leave and by permission.

(アントニーの弔辭は吾々が許してやらせるのだと言います。) Jul. Cæs., III, 1.

4. 未來時制または條件法の純助動詞として一人稱に will (would) を用いた例が多い。 Perhaps I will return immediately. (おれは多分直に戻って來るだろう。)

Merch. of Ven., II, 5.

Perchance I will be there as soon as you.

(多分わたしはその頃までに歸りましよう。)

Com. of Er., IV, 1.

I would be loath to foil him. (負かしたかないだろうが。)

As you like it, I, 1.

I would have thought her spirit had been invincible against all assaults of affection. (わしはあの婦人ばかりは、どんな戀愛の襲撃を以てしても、難攻不落だと思つていたにねえ。) Much ado, II, 3.

5. 矛盾した文例も多いことは前述のとおりシェイクスピアの語法上の不定性を物語つている。 つぎの引用文において will および shall の助動詞が現代用法と正反對に彼は用いている。

I will sooner have a beard grow in the palm of my hand than he shall get one on his cheek, (あのあごひげが生えるようなら、おれのこの掌にも生える だろうつてくらいのものだ。) Henry IV, B, I, 2.

結語としてシェイクスピアの未來助動詞 shall および will の用法はもちろん彼の氣まぐれな使い方も多く見られるが,大体現代英語の正反對をゆくものと考えて差支えないように思う。すなわち純粹未來のこれらの用法を對照してみるとつぎのようになる。

垷	代英語	1 .	シエイク	スピアの英語
I shall	we	shall	I will	we will
you will	you	will	you shall	you shall
he she will it	they	will	he she shall it	they shall

以上から推論して注目すべきことはシェイクスピアの shall, will の用法は現代英語の話者の意志 (speakers' will) を表わす 用法 と その軌を一にしているということがいえる。前期近代英語を代表するシェイクスピアのこの未來助動詞の慣用から四百年を經過した現代英語の用法、それから今後現にアメリカにおいてその傾向が見えているとおり、 will に統一されそうなきざしがあることを考えて英語の變遷に思いをいたすのである。

[文 献]

Jespersen: Modern English Grammar

" : Essentials of English Grammar

Poutsma: Grammar of Late Modern English

Onions: Advanced English Syntax

Schmidt: Shakespeare-Lexicon

Sweet : A Short Historical English Grammar

大塚高信: シエイクスピア及聖書の英語

(昭和 26 年 11 月 10 日受付)

Harmonic Resonance on Unbalanced Transmission Lines with a Salient-pole Synchronous Generator

Goro Miura*

Abstract

On account of the saliency of poles of an alternating current generator, a lot of harmonics can be emerged on transmission lines when some kinds of unbalanced faults occur. This paper deals with the mathematical development of a fundamental equation with the case of one line-fault, and clarifies critical conditions of the occurrence of this harmonic resonance.

The author has lately a chance to assist and cooperate Mr. Ogushi, Professor in Hokkaido University, with his research for the problem of harmonic resonance of a transmission line caused by an unbalanced line-fault. As a part of the theoretical development of this research was already published (1), the treatment of mathematics is one of considerably complicated and it would be liable to obstruct the clear understanding of the physical nature of the phenomena.

Soon after, the author succeeded to manage it in the more systematic and more direct procedure by using "tensor"—a powerful mathematical tool in the engineering—and obtained the same results as before; of which process of the treatise is felt valuable and so published here.

As all the winding-axes of a balanced three-phase salient-pole synchronous generator will revolve with synchronous speed because of these holonomic natures, its impedance tensor is represented by a single equation, [Z]=[R]+p[L], according to the Maxwell's equation. If it is assumed [R]=0 as a justifiable approximation,

		f	d_a	d_b	d_c	q_c	q_b	q_a
	f	x_f	x_{af}	x_{af}	xaf	0	0	0
	d_a	x_{af}	x_d	x_{rd}	x_{rd}	0	0	0
(2)	d_b	x_{af}	x_{rd}	x_d	x_{rd}	0	0	0
[Z]=p	d_c	x_{af}	x_{rd}	x_{rd}	x_d	0	0	0
	q_o	0	0	0	0	x_q	x_{rq}	x_{rq}
	q_b	0	0	0	0	x_{rq}	x_q	x_{rq}
	q_a	0	0	0	0	x_{rq}	x_{rq}	x_q

^{*} 三 浦 五 郎 (1). G. Miura: A Prompt Memoir of The Muroran College of Technology Vol. I, No. 2. (2). The nomenclature owes to: G. Miura; An Analytic Method of the Synchronous Machines, Memoirs of The Muroran College of Technology, Vol. 1, No. 1.

332 G. Miura

On	the	other	hand.	the	current	transformation	tensor	is
-								

		f	a	b	c
	f	1			
	d_a		$\cos \theta_1$		
	d_b			$\cos \theta_2$	
[C]=	d_c			The second secon	$\cos \theta_3$
	q_c				$\sin \theta_3$
	q_b			$\sin \theta_2$	
	q_{it}		$\sin \theta_1$		

Then, a new impedance tensor is calculated from

$$[Z'] = [C]_{\iota}[Z][C] = p[L']$$

In the tensor [Z'], the following simplification shall be made:

$$A = \frac{x_d + x_q}{2} , \qquad B = \frac{x_d - x_q}{2} .$$

Then, the above machine constants shall be replaced by the three-phase constants; namely x_{rd} by $\frac{2}{3}(x_d-x_o)$, x_d by $\frac{2}{3}(x_d+\frac{x_o}{2})$,

$$x_{rq}$$
 by $\frac{2}{3}(x_q-x_o)$, x_q by $\frac{2}{3}(x_q+\frac{x_o}{2})$.

If the unnecessary term f is eliminated (assuming the excitation voltage $E_f=0$) by a short-circuit matrix, the final impedance tnsor is

 $x_a(p)$ and $x_q(p)$ in this case should be equal to x_a' and x_q respectively from the approximation [R]=0. Now, since the steady state phenomena will be discussed here, p=j should be permitted in all above equations (using the per-unit-method, $\omega=1$).

Nextly, it is assumed that the transmission line which is treated here has no resistance, inductance and leakance but has only capacitance between line-to-earth and line-to-line; of which capacitance can be transformed to the equivalent balanced star circuit capacities, one side of capacity being *C*.

So,
$$\frac{1}{vwC} = -j\frac{1}{C} = -jx_c$$
 is taken.

Then, the phenomena with a line-earth fault can be represented by a next equivalent circuit, Fig. 1.

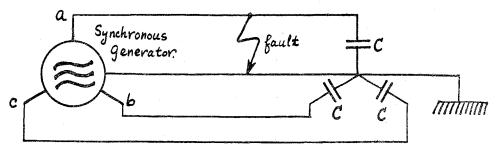


Fig. 1. Equivalent circuit of a line-fault.

The circuit, Fig. 1. may be considered as equal to a circuit Fig. 2,

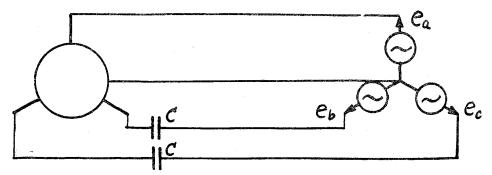


Fig. 2. Equivalent circuit of Fig. 1.

where $e_a = e \sin \theta_1$, $e_b = e \sin \theta_2$, $e_c = e \sin \theta_3$, and exitation D.C. source in a generator is assumed to be absence.

Accordingly, the differential equation will be

$$-e = j(Z - x_o) i.$$

Since j means differentiation, the both sides of the equation should be integrated, resulting

$$\begin{bmatrix} 3 \ e \cos \theta_1 \\ 3 \ e \cos \theta_2 \\ 3 \ e \cos \theta_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x_o + 2A + 2B \cos 2\theta, \\ x_o - A + 2B \cos \overline{2\theta + 120}, \\ x_o - A + 2B \cos \overline{2\theta + 120}, \\ x_o - A + 2B \cos \overline{2\theta + 120}, \\ x_o + 2A + 2B \cos \overline{2\theta - 120} - 3x_c, & x_o - A + 2B \cos 2\theta \\ x_o - A + 2B \cos 2\theta, & x_o + 2A + 2B \cos 2\theta + 120 - 3x_c \end{bmatrix} [i].$$

(21)

334 G. Miura

The inverse calculation may be made as follows:

$$[i] = \frac{e}{D} \left[\begin{array}{ccc} a & b & c \\ g & h & k \\ l & m & n \end{array} \right]$$

where

$$D = 2x_{c} (x_{c} - x_{o}) B \cos 2\theta + (A^{2} - B^{2}) (3x_{o} - 2x_{c}) + x_{c}^{2} (x_{o} + 2A) - 4x_{c}x_{o}A.$$

$$a = A^{2} - B^{2} + 2x_{o}A + 3x_{c}^{2} - 2x_{c} (x_{o} + 2A) + 2B (x_{c} - x_{o}) \cos 2\theta.$$

$$b = A^{2} - B^{2} - x_{o}A - x_{c} (A - x_{o}) + 2B (x_{c} - x_{o}) \cos 2\theta + 120.$$

$$c = A^{2} - B^{2} - x_{o}A - x_{c} (A - x_{o}) + 2B (x_{c} - x_{o}) \cos 2\theta - 120.$$

$$h = A^{2} - B^{2} + 2x_{o}A - x_{c} (x_{o} + 2A) - 2B (x_{c} \cos 2\theta + x_{o} \cos 2\theta - 120).$$

$$k = A^{2} - B^{2} - x_{o}A - 2x_{o} B \cos 2\theta.$$

$$n = A^{2} - B^{2} + 2x_{o}A - x_{c} (x_{o} + 2A) - 2B (x_{c} \cos 2\theta + x_{o} \cos 2\theta + 120).$$

$$g = b, \qquad l = c, \qquad m = k.$$

Accordingly,

$$egin{aligned} -i_a &= rac{3e}{D} \left(x_c - x_o
ight) \left(A - B - x_o
ight) \cos heta, \ -i_b &= rac{e}{D} \left\{ -3x_o \left(A - B
ight) \cos heta_2 + x_o \left(A - B
ight) \left(\cos heta_2 - \cos heta_3
ight) - x_o x_o \left(\cos heta_1 - \cos heta_2
ight)
ight\}, \ -i_c &= rac{e}{D} \left\{ -3x_o \left(A - B
ight) \cos heta_3 + x_o \left(A - B
ight) \left(\cos heta_3 - \cos heta_2
ight) - x_o x_o \left(\cos heta_1 - \cos heta_3
ight)
ight\}. \end{aligned}$$

From the equation of i_a , the resonance condition can be obtained. Namely, if

$$lpha = (A^2 - B^2) (3x_o - 2x_c) + x_c^2 (x_o + 2A) - 4x_c x_o A,$$
 $\beta = -x_c (x_c - x_o) B,$
 $\gamma = 3e (x_c - x_o) (A - B - x_c),$

then

$$i_a = rac{-\gamma \cos \theta}{\alpha - 2\beta \cos 2\theta} = rac{-2\gamma}{\alpha - 2\beta + \sqrt{\alpha^2 - 4\beta^2}} \sum_{n=1, 3, ...}^{\infty} \eta^{\frac{n-1}{2}} \cos n\theta.$$

$$\eta = \frac{1}{2\beta} \left\{ \alpha - \sqrt{\alpha^2 - 4\beta^2} \right\} < 1.$$

When $\alpha-2\beta=0$, i_a diverts to ∞ . The resonance condition is then:

$$(A^2-B^2)(3x_o-2x_c)+x_c^2(x_c+2A)-4x_cx_oA+2x_c(x_c-x_o)B=0.$$

Introducing

$$A = \frac{x_d' + x_q}{2} \quad \text{and} \quad B = \frac{x_d' + x_q}{2},$$

$$x_{c} = \frac{2x'_{d} x_{q} + x_{o} (3x'_{d} + x_{q}) \pm \sqrt{\{2x'_{d} x_{q} + x_{o} (3x'_{d} + x_{q})\}^{2} - 12x'_{d} x_{q} x_{o} (2x'_{d} + x_{o})}}{2(2x'_{d} + x_{o})}.$$

Assuming $x_o \ll x_d'$, $x_o \ll x_q$, the expression inside the root can be approximated. And the final result will be

$$x_c = x_q$$
 or $\frac{3x_o x_d'}{2x_d' + x_o}$.

However, as $x_c=x_q$ will made also, γ , the numerator of i_a , equal to zero, it should be excluded. Accordingly,

$$x_c \bigg/ \frac{3x_o x_d'}{2x_d' + x_o} = n^2$$

where n is the dimension of the harmonics considered. This coincides with the result in the former publication as stated before.

As already stated in the former publication, this research had been made during two months of the last summer vacation at Hokkaido University. The author wishes to express his gratitude for much valuable guidance of Prof. Ogushi of the university, and for much assistance recieved from Dr. Iguchi, the president, and proffesors of Electrical Department, of the Muroran University of Engineering.

(Received March 9, 1950)

ピリジン塩基類の空氣接觸酸化について(第1報)

小 松 藤 男

On the Air Catalytic Oxidation of Pyridine Bases (1)

Fujio Komatsu

Abstract

To make study of the utillization on the pyridine bases, the author synthesized pyridine by the air catalytic oxidation of α -picoline using V_2O_5 as the catalyst, simplified in one process the synthetic way that had been prosecuted from the oldest time by the two processes of the oxidation and the dry distillation, and used the salt bath or sulphur-bath for control of the catalyst furnace to industrialize this way intermediately. But pyridine could be only produced in yields of 10,30% of theory. Secondly using the Nernst's approximate equation, calculated the logkp, the author showed this reaction thermodynamically to be possible.

I. 緒 言

Pyridine bases の利用法については、精製分離が困難なために、現今に至るまで余り研究されていなかつた。本實驗はこれらの鹽基類の利用に主眼を置き、まづ接觸空氣酸化 $^{(1)}$ ($^{(2)}$ ($^{(3)}$ ($^{(4)}$ ($^{(5)}$) による Pyridine bases の脱メチル化の方法によつて、古來二段階で合成された方法、すなわち KMnO $_4$ およびその他の酸化劑によるカルボン酸の合成 $^{(6)}$ ($^{(7)}$ ($^{(8)}$)と、**CaO** による乾餾とによって、Pyridine を合成する方法を一段階に行わしめて、利用價値の高い Pyridine を合成するにあった。その一例を示せば、

⁽¹⁾ Kiprianov and Shostak, J. Applied Chem. (U.S.S.R.) 11. 471 (1938)

⁽²⁾ Maxted, J. Soc. Chem. Ind., 47. 101 T (1938)

⁽³⁾ Maxted and Dunsby, J. Chem. Soc., 48. 1439 (1928)

⁽⁴⁾ Maxted and Hassid, J. Soc. Chem. Ind., 50. 399 (1931)

⁽⁵⁾ Milas and Walsh, J. Am. Chem. Soc., <u>58</u>. 1389 (1935)

⁽⁶⁾ Neumann, Z, Elektrochem. 41. 589 (1935)

⁽⁷⁾ 日本化學總覽 1932 (261)

⁽⁸⁾ 日本化學總覽 1932 (392)

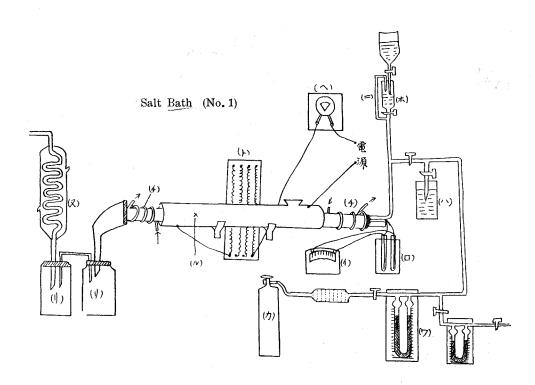
(1),(2)の反應を(3)の反應に代行せしめて、Pyridineを合成する。此の(3)の反應の收率を高める為に數度に渡る實驗裝置の改善によって、現在中間工業的試驗の方向に進みつる。未定收率は芳しくないが、その實驗經過について、大要を述べる。

Ⅱ. 實驗の部

- (1) 實驗裝置
 - (イ) Salt Bath による裝置
 - (ロ) Sulphur Bath による装置
- (イ) Salt Bath による装置は反應爐、反應管が連結され、鐵製である。浴には NaNO $_2$: KNO $_2$ = 3:1 mol 比で 3kg 充填されてある。約 $300^\circ\sim500^\circ$ C 附近の反應溫度に適 當のもので、長さ 70cm、 爐の直徑 15cm、反應管の直徑 3cm、長さ 1m である。その装置については、(No. 1) に略圖する。
 - (イ) milli voltmeter.
 - (ロ) 接合點((イ),(ロ),アルメル,クロメル熟電對に接合す)
 - (^) ampere meter.
 - (1) 雷氣抵抗器
 - (チ) (鐵または銅製) 眞鍮のpipe, 反應の前後を冷却す。
 - (リ) 捕 集 瓶
 - (ヌ) (リ) にて充分凝縮せざる溜分をさらに冷却せしめるためにある。
 - (ル) 2kw の電熱線1本を外側に捲き、asbestos にて被覆保温せしめる。
 - (=) 空氣送風による液の head を一定に保つ。
 - (ホ) 原 料
 - (ハ) 空氣一定に保つための調整瓶
 - (オ) NaNO₂, KNO₂ を入れる口。

(ワ) flow meter

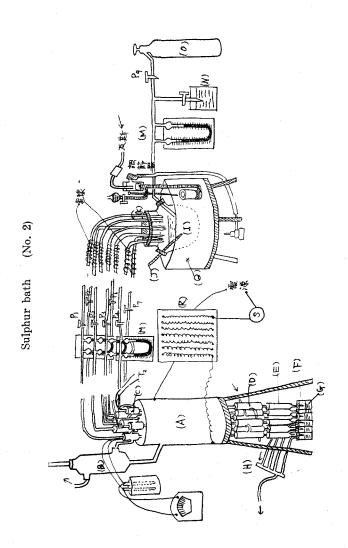
(カ) 空氣充塡用 Bombe

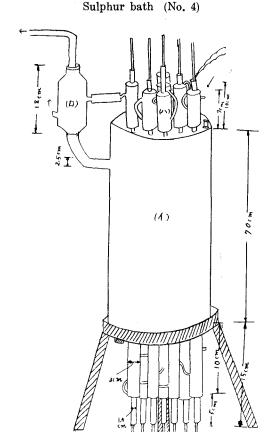


(ロ) Sulphur Bath による装置

この装置は Al 製で熱の傳導が良好であるが、中間工業試驗的に Sulphur を用いている場合がほとんどなく、とくに安價な點をも考慮し使用した。直徑 1.4cm, 7本の反應管を備う。 (No. 4) (No. 2) に略圖する。

- (A) 反應爐 4kw の電熱線を asbestos で被覆す。(B) 冷却槽 (Sulphur の沸騰を防止す)
- (C), (D) 冷却管 (E) 受器 (F) 捕集瓶 (硫酸溶液 50% を 100 c.c. 宛注加せしめる。)
 (G) 硫酸溶液 (H) 廢氣管 (I) 恒溫槽 (水浴) における 1.L 入れの容器に Sample を仕込む。
- (Q) 水浴 (J) 溫度計 (L) Gas Burner (K) 7本の Glass Tube を cork 栓に通す。 (M) Flow meter, 水、硫酸溶液、Glycerine を入れておく。
 - (N) 水 (O) 空氣入 Bombe





(2) 原料および觸媒

(イ) 原 料

Pyridine bases 中, α-Picoline について研究せんがために、東京瓦斯會社より購入せる 118°~130°C 溜分の Tar bases中より分離した。すなわち、これら溜分中より、conc. HClO4 溶液で Pyridine perchlorate の白色沈澱を生ぜしめ、Pyridine の痕跡を除去し、127°C—131°C 溜分を數囘 Widmer 精溜器で精溜し、これを試料に用いた。129°C に精溜せるものは計算量の HCl 溶液を加え、HgCl。を加熱下に投入し、m.p. 152°C の C₆H₇N-HCl-2HgCl₂を確認し、これを H₂S を通しHg をHgS の形で定量、つぎの實驗値を得た。

Hg:計算値 (59.63%) 實驗値 (59.57%) $D_4^{25} = 0.9613$ で文献とほとんど一致した。

(口) 觸 媒

(a) 單一觸媒

 V_2O_5 を調整するために、 NH_4VO_3 を $100 \, \mathrm{g} \, \, \mathrm{c} \, \mathrm{b} \, \mathrm{j}$ 、蒸溜水 $400 \mathrm{c.c.}$ 、添加して加熱、

容易に溶解せざるために、 NH_s 水 (20%) 100c.c. と蒸溜水 500c.c. とを加え、さらに强熱す。これに擔体として $10\sim20$ メツシの輕石 200 g を投入加熱し、蒸發脱水せしむ。 さらに NH_4VO_s の NH_s を分解除去するために、反應管に充填し、 500° C にて 4 時間加熱し、充分 NH_s を除去これを粉碎し、觸媒として用う。

(b) 複合觸媒 (V₂O₅+MoO₃)

 NH_4VO_3 と $3(NH_4)_2O$. 7. MoO_3 . $4H_2O$ とを適當の比にして前記同様, 蒸溜水および NH_3 水を相當量加えて行つた。その溶解度を示せば,

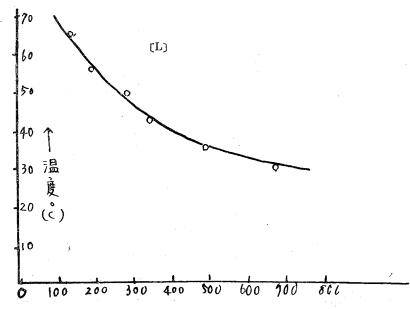
- (c) 空氣量は flow meter で檢定す。空氣は compressor で 150 氣壓に充塡し, 500~600L/hr で約15時間, 保ち得る。
 - (d) 反應爐 (Sulphur bath)

B.P. 445° C なる硫黄浴を使用するため 400° C 附近の反應に用いて,適當であることと安價で入手し易い點、また A1 を用いてあるために熱傳導良く、觸 媒中に金 屬を加える必要がなくなる點において良好である。昇華硫黄 10kg 添入する。

(3) 実驗操作

(イ) Sulphur bath による實驗

恒溫槽 Q は瓦斯調節により、一定溫度に保たしめる。精度は ± 0.2 °C 程度である。つぎに一定量の α —Picoline を仕込み、理論量の $5\sim10$ 倍程度の空氣を送り、溫度と蒸發量との關係を實驗的に求めた 400°C 附近では理論量の 5 倍程度の空氣を吹き込み、約 5°C ~10 °C 上昇した。7本の反應管の流量を一定にするために、G における泡沫の程 度より、 $P_1\sim P_7$ までの \cos 0 の調節を行つた。約 $7\sim8$ 時間、反 應せしめ、これらの反應生成物を \cos 0 \cos 2 にて



Air L/hr. 35 g a-Picoline

⁽⁹⁾ Constam and White, Amer, Chem, J., 29, 4 (1903)

⁽¹⁰⁾ 江口, Bull. Soc. Chim., 2, 176 (1927). 3, 2279 (1928)

⁽¹¹⁾ Heap Jones and Speakman, J. Amer. Chem. Soc., 43, 1921 (1936)

⁽¹²⁾ Bailey and Mc. Elvain, J. Amer. Chem. Soc., 43, 1921 (1936)

⁽¹³⁾ Othmer, Ind. Eng. Chem., <u>18</u>, 456 (1946)

⁽¹⁴⁾ Othmer, Ind. Eng. Chem., 90, 168 (1948)

⁽¹⁵⁾ Lidstone, J. chem. Soc., <u>60</u>, 243 (1940)

中和せしめ、さらに CaSO₄ を濾過、残液に NaOH 濃厚液を加え、アルカリ性とし、固形アルカリを加え、脱水せしむ。遊離した鹽基を粗蒸溜し、過鹽素酸濃厚溶液 910 11 12 13 14 15 15 0 を加え、Pyridine perchlorate を沈勝濾過し、風乾して秤量しPyridine を求めた。 また Pyridine perchlorate を加熱分解するか、またはアルカリにて分解し、直接 Pyridine を秤量したが、理論値の 1% 程度減少して得られた。 [L] 圖では 1 時間 35g の α -picoline の飛散するに要する温度と空氣量とを實驗的に求めた。

(ロ) Salt bath による實驗

この装置では溜出液は condenser で凝縮するのみで、中和の必要なく、これを粗蒸溜し、求むる溜分 110° C $\sim 130^{\circ}$ C のものに conc.HClO₄ を加え、上記同様の操作を繰返した。ただし、 92° C $\sim 94^{\circ}$ C で溜出する水加物は强アルカリで分解し、遊離する Pyridine を蒸溜し秤量した。この實験では、picolinic acid の臭が盛に出るが、抽出するまでには行かなかつた。

(4) 実驗結果

(b)

(イ) Salt bath による實驗

その一例を示せば、觸媒層約 10cm、觸媒 V_2O_5 、擔體輕石 $10\sim20$ メツシ、觸媒全容積 67.5c.c. α -picoline 5g/hr、air 45L/hr、反應溫度 400°C、反應時間 10hr. その物質收支を示せば、

收率 2.82% であつた。上記と同様の條件で温度のみを變えた結果は、 V_2O_5 …… 觸媒

 $450^{\circ}\mathrm{C}$

(a)
$$\begin{cases} 300^{\circ}C & 350^{\circ}C & 400^{\circ}C & 450^{\circ}C & 500^{\circ}C & T^{\circ}C \\ (0) & (0) & (2.82) & (5.10) & (0) & (yield) (\%) \end{cases}$$

400°C

(2.11)

觸媒の種類を變えた場合、V₂O₅: MoO₃=3:1 mol 比

350°C

(0)

(31)

(3.41)

500°C

(0)

 $T^{\circ}C$

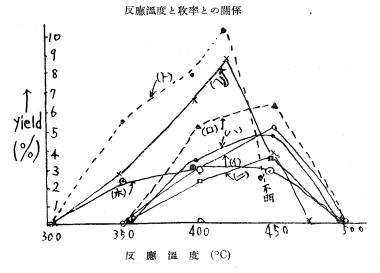
(yield) (%)

$$\begin{array}{l} \text{(e)} & \left\{ \begin{array}{l} V_2O_5: MoO_3\!=\!5: 1 \text{ mol } \text{!L} \\ 300^\circ\text{C} \quad 350^\circ\text{C} \quad 400^\circ\text{C} \quad 450^\circ\text{C} \quad 500^\circ\text{C} \quad T^\circ\text{C} \\ \text{(0)} \quad (2.12) \quad (3.03) \quad (2.50) \quad (0) \quad (\text{yield}) \, (\%) \\ \end{array} \right. \\ \text{(f)} & \left\{ \begin{array}{l} H_2O: C_6H_7N=1: 1 \text{ mol } \text{!L} \quad C_6H_7N \; 5g/hr.} \\ V_2O_5: MoO_3=3: 1 \\ 300^\circ\text{C} \quad 350^\circ\text{C} \quad 400^\circ\text{C} \quad 420^\circ\text{C} \quad 450^\circ\text{C} \quad 470^\circ\text{C} \quad T^\circ\text{C} \\ \text{(0)} \quad (2.52) \quad (6.31) \quad (8.51) \quad (3.05) \quad (0) \quad (\text{yield}) \, (\%) \end{array} \right.$$

- (p) Sulphur bath
- (f) と同様の條件の下で行つた すなわち 7 本の反應管の8 本について、上記の條件を適用し、結局 7 倍量の charge を行つた。

Space velocity 一定、 V_2O_5 : $MoO_3=3:1$ の觸媒、輕石 67.5c.c. 水蒸氣添加の場合、收率が上昇した。水蒸氣が反應熱の稀釋に利用されると同時に觸媒の働きがあるように思われる。つぎに Salt bath よりも Sulphur bath を用いた場合にやや收率が良好になつている。これは同一條件にても A1 製であることと反應管の小徑であることにより、反應が均一に、そ

して温度分布が一様で熱傳 導が良好になつていること に歸因する。觸媒、その他 の條件を變えて行う研究は 今後にあるが、いままでの 實驗からは V_2O_5 : MoO_3 = $3:1 \, mol \, \text{L}$, 反應温度 420° C, $C_6H_7N: H_2O=1:1 \, mol$ 比、air 45L/hr. 5g. α -picoline, 輕石 67.5c.c (反應 管 1 本) が良好であつた、



III 反應機構

 α -, β -, γ -Picoline, 2: 6 lutidine, 2: 4: 6—Collidine 等につき,平衡恒數を求めて、この實驗の可能性を研究した。熱力學第三法則より導かれた Nernst の近似式 $^{(16)}$ を用いると,

 $\log Kp = Wp/4.573T + 1.75 \log T \sum nj + \sum nj Cj$

Cj: chemical constant, nj: mol 數

Wp: heat of reaction Kp: equilibrium constant

T: absolute temperature.

で、これを picoline の酸化反應について求めるに、

(1)
$$CH_3 + \frac{31}{4}O_2 = 6 CO_2 + \frac{7}{2}H_2O + \frac{1}{2}N_2 + 815 \text{ kcal/mol}$$

(2)
$$+\frac{25}{4}O_2 = 5CO_2 + \frac{5}{2}H_2O + \frac{1}{2}N_2 + 658 \text{ kcal/mol}$$

$$(1)$$
— (2)

(3)
$$CH_3 + \frac{3}{2}O_2 = N + CO_2 + H_2O + 157 \text{ kcal/mol}$$

Wp = 157000,
$$\sum nj = (|+\frac{3}{2}) - (|+|+|) = -\frac{1}{2}$$

$$\sum \text{nj Ci} = (3.03 + \frac{3}{2} \times 2.8) - (3.07 + 3.2 + 3.6) = -2.64$$

$$\therefore \log kp = \frac{147000}{4.573T} - 0.875 \log T - 2.64$$

Picoline
$$Cj = 0.14 \times \frac{8695.5}{402} = 3.03$$

Pyridine
$$Cj = 0.14 \times \frac{8476.7}{386} = 3.07$$

一般に
$$Cj \simeq 0.14 \times \frac{Ls}{Ts} = 0.14 \times \frac{MLv}{273+t}$$

Ls: 分子蒸發潜熱, t: b.p. (°C)

Ts:b.p の絕對溫度 Lv:lg當りの蒸發潜熱

T (kel)	1000	900	800	700	600	500	400
logkp	29.069	32.926	37.734	44.916	52.148	63.663	80.912

2:6-lutidine

(1)
$$+\frac{37}{4}O_2 = 7CO_2 + \frac{9}{2}H_2O + \frac{1}{2}N_2 + 982.5 \text{ kcal/mol}$$

 CH_3 CH_3

⁽I6) 化學平衡原論

⁽¹⁷⁾ Introduction to Chemical Physics.

(2)
$$+\frac{25}{4}O_2 = 5CO_2 + \frac{5}{2}H_2O + \frac{1}{2}N_2 + 658.7 \text{ kcal/mol}$$

$$(1)$$
— (2)

$$(3) + \frac{12}{4}O_2 = 2CO_2 + \frac{4}{2}H_2O + \boxed{ +323.8 \text{ kcalmol} } \\ CH_3 + CH_3$$

$$\sum n\mathbf{j} = +(1+3) - (2+2+1) = -1$$

$$\sum \text{niCj} = +(3.6+2.8\times3) - (3.07+2\times3.2+2\times3.6) = -5.33$$

$$\log Kp = \frac{323800}{4.573T} + 1.75 \log T (-1) - 5.33$$

T (kel)	1000	900	800	700	600	5 00
logkp	60, 6	68. 2	78, 21	90.7	101.7	131.0
400		·		· · · · · ·		
167.0						

Collidine (2:4:6)

$$CH_3$$

$$+ \frac{43}{4} O_2 = 8 C O_2 + \frac{1}{2} N_2 + \frac{1}{2} H_2 O + 1150 \text{ kcal/mol}$$
 CH₃ N CH₃

$$+\frac{18}{4}O_{2}=3CO_{2}+\frac{6}{2}H_{2}O+\sqrt{+491.3 \text{ kcal/mod}}$$

$$\log Kp = \frac{49130}{4.573 T} - 1.5 \times 1.75 \log T - 8.17$$

T °K	1000	800	600	400
log kp	83.19	103. 63	163. 6	253

上表の程度の温度では熱力學的に Kp が正である故に、これらの反應はいずれも可能 である。 β -、 τ -Picoline についても同様のことが言えるが、 α —Picoline と大差のない値であるため、ここでは省略する。

IV 結 論

すべての條件について行うべきであつたが、Sulphur bath において、水分を不注意に入れたため、工業的試験ができなくなり、さらに事故を起し、一應中止した。一般に NaNO $_2$ 、

KNO。の Salt bath よりも直径小なる Sulphur bath 装置の方が良い結果を 興えている。 つぎに U 字管 (鐵製) にて Sulphur bath と同様の大きさ(直徑)の反應管 3 本を有する Salt bathを設計したが、行い得なかつた。

當實驗について色々ご指導をいただいた永廻登教授(東京工業大學), 松本基太郎助手, ならびに室蘭工業大學紀要に記載推奨し下さつた佐藤久次教授,進藤益男教授に感謝の意を表する次第である。

23

(昭和 25 年 10 月 31 日受付)

海藻類の完全利用に關する研究 (第2報)

アルギン酸製造法の改良(その2)

佐藤久次 森田睦夫 安藤節夫

On the Perfect Utilization of Sea-weeds (II)

On the Improvements in Manufacturing of Alginic Acid (2)

Hisatsugu Sato, Mutsuo Morita and Setsuo Ando

Abstract

In present paper, we gave numerical data on filtration velocity of extract, yield, viscosity and nature of ashes of Sodium alginate, which was prepared by our newly devised extracting process. We critized our process comparing with ordinary one. We also found the fact that alginic acid of high viscosity was obtained when extracted with alkaline solution of rather high concentration.

I. 緒. 言

著者らはさきに第1報(1)においてアルギン酸製造法に関する二,三の改良法を提案したのであるが、本報告においてはそのうちの改良抽出法(第1報においては冷抽出法と呼ばれている)と他の抽出法とを、濾過速度、收率、粘度、灰分等につき數値的に比較検討し、各法の特徴、さらに改良すべき點を明かにした。

II. 實 驗

實驗に用いた褐藻は本年五月室蘭追直濱において採集したちがいそ $^{(2)}$ である。 原藻は風乾し、さらに $105\sim110^{\circ}$ C において 2 時間乾燥し 10 メッシュの篩を通過する程度に粉碎する。 この試料 5g について次の三種の抽出法を試みた。

⁽¹⁾ 室工大研報 Vol. 1, No. 2, p. 78

⁽²⁾ Alaria crassifolia Kjellman

A. 冷抽出法、4g, 3g, 2.4g, 2g, 1.4g, 1g, 0.6g, 0.2g の無水炭酸ソーダを 60cc の水に溶解した水溶液にそれぞれ試料を加えて、 $90^{\circ}C$ に 30 分加熱し、後加熱をやめて 10 分間激しく担和し、水を加えて 200cc として、常温において 1 時間攪拌抽出する。

- B. 熱抽出法. 2%, 1.5%, 1.2%, 1%, 0.7%, 0.5%, 0.3%, 0.1% の炭酸ソーダ水溶液 200cc にそれぞれ試料を加えて 60°C に保ちながら 2 時間攪拌抽出する。
- C. 熱水前處理法. 200cc の水とともに試料を 1 時間, 95°C に加熱し後 60°C に冷却しそれぞれ 4g. 3g. 2.4g, 2g. 1.4g, 1g, 0.6g, 0.2g の無水炭酸ソーダを加え 60°C において 1 時間攪拌抽出する。

以下,上の三抽出法をそれぞれ A 法, B 法, C 法と呼ぶ。

かくて得られた原藻抽出物を次に著者らの考案になる成層濾過器(第 1 報,第 I 圖参照)により減壓濾過する。すなわち内徑 $8.5 \, \mathrm{cm}$,深さ $4 \, \mathrm{cm}$ のヌツチェに壓搾せるガラス綿を $0.5 \, \mathrm{cm}$,石英砂を $2.5 \, \mathrm{cm}$ の厚さに下より成層的に充填したものを用い,最高減壓度 $6 \sim 7 \, \mathrm{mmHg}$ に達するに $3.5 \, \mathrm{分を要する減壓装置によつて濾過を行う。濾過が終れば原薬残滓を <math>60^{\circ}\mathrm{C}$ の温湯 $100\mathrm{cc}$ をもつて洗淨し洗液は濾液に加える。

かくて得られた各抽出液には用いたアルカリを中和してなお液を 0.03N 程度の酸性に保つだけの 5N 鹽酸をそれぞれ加え,充分攪拌して放置, アルギン酸を凝集せしむ。後 50° C に 5 分間加熱しアルギン酸ゲルを離漿(加溫離漿法,第 1 報参照)せしめ濾過する。

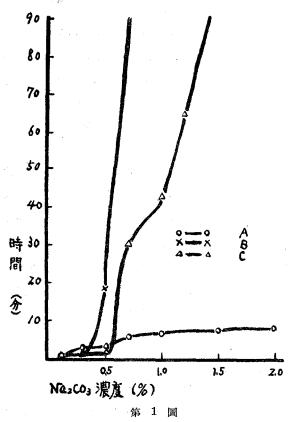
次にアルギン酸ゲルには 0.5g の無水炭酸ソーダを加え、少量の水とともに担和し、全体が一様に糊狀となつたとき、メタノール 150cc を添加し敷時間放置する。後メタノールを同量宛さらに 2 度とりかえ、脱水されたアルギン酸ソーダを濾別し、真空乾燥器中に一晝夜以上放置して乾燥する。

さて濾過速度は、原藻抽出物を上述の成層濾過器上に加え、濾過を始めてから濾過器上の原 藻残滓層に 空隙を生じ外氣が侵入するまでの時間を測定して 濾過時間 としこれを以て表わした。

濾過速度については,第 1 表および第 1 圖に見るように全般的に A 法が最もすぐれ次で C法,B 法の順である。濾過速度が抽出液の粘度と密接な關連を有することは當然考えられる

	2%	1.5%	1.2%	1%	0.7%	0.5%	0.3%	0.1%
A	7′15′′	7/3//	6′50′′	6′38′′	5'47''	2′56′′	2'47''	5′′
В	>90'	>90'	>90'	>90'	>90'	18′30″	42′′	5′′
C	>90'	>90'	65′0′′	43'6"	30'47''	1/34//	1′28″	10′′

第 1 表



ところであるが各法の製品の粘度は 後述するように、C 法が最低で次で A 法、B 法の順に高くなり、濾過速 度の大小の順とは一致しておらない。この點については、濾過速度を 規定する因子として、抽出物の粘度 以外に抽出物中の不溶性殘滓の狀態 を考慮に入れると説明することができる。すなわち A 法においては冷 溫であるためまた C 法においてはアルカリとの接觸時間が短いため薬体中の纖維質等が抽出液中において水和、膨潤し、また分散することが少いためであろうと考えられる。

牧率は各法において得られたアルギン酸ソーダの乾燥原藻に對する百分率で表わす。

收率については第一に注目される

てとは 2%, 1.5%, 1.2%, 1% 等高アルカリ度においては、ほとんど見るべき差がないのに對し、0.5%, 0.3%, 0.1% 等低アルカリ度において特に C 法がすぐれている點である。 これは A 法あるいは B 法においては抽出が不完全となるような低アルカリ度においても C 法においては充分あるいは相當程度に抽出が行われることを示すものである。これは最高收率を興えるアルカリ度が A 法, B 法, C 法においてそれぞれ 1%, 0.7%, 0.5% と漸減している事實とともに抽出の難易において C 法がもつとも容易であり、ついで B 法, A 法の順であることを表わすものと解釋されよう。原薬中のアルギン酸含量を 35% としたとき、アルギン酸が全部ウェン酸無水物のみから構成されているとすると 理論 アルカリ量が正しく 0.5%

	2%	1.5%	1.2%	1%	0.7%	0.5%	0.3%	0.1%
A	25.4	27. 2	28.0	31.0	26.0	24.0	15. 4	6.0
В	25.4	25.0	29.8	30.6	34.0	31, 4	18, 6	2.4
C	26. 4	25. 6	29.6	29.3	32.0	33.0	30.0	8.0

第 2 表

40 20 W 本 20 Na₂(O₃ 濃度 (%) 第 2 圖

に對應し、C 法の最高收率のアルカリ度と一致することは興味深い。第二に注目されることは各法において、最高收率を與えるアルカリ度において、最高收率を與えるアルカリ度においても收率が減少する事實である。低アルカリ度における收率の低下は抽出の不完全をもつて説明せられるが高アルカリ度における收率の減少には何等かの他の原因を考えなければならない。一因として高アルカリ度の場合には低分子アルギン酸の崩壊が起り、酸を加えても析出しない程度の一層低分子のものになることも考えられるであろう。

粘度は 1% のアルギン酸ソーダ溶液の 20°C におけるものでオストワルド粘度計を用いて測定しセレチポ

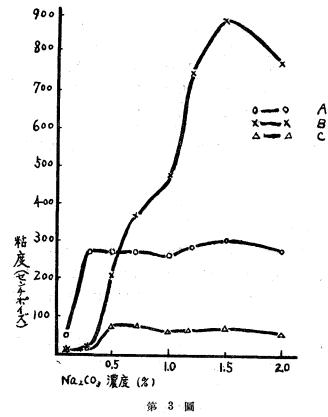
イズで表わした。

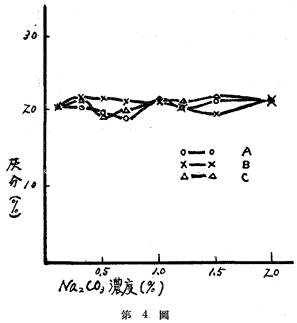
粘度については全般的に B 法が壓倒的に高粘度であるのに對して C 法が極端に低粘度であり, A 法が略兩者の中間にある點が注目される。從來の研究 $^{(3)}$ によれば抽出アルカリ度の増加は製品アルギン酸ソーダの粘度に對して少くとも好影響を與えず $60^{\circ}C$ において炭酸ソーダをもつて B 法により抽出する場合,最高濃度は 0.4% であると報告されている。これに反し著者らの得た結果は 1.5% までは上昇し,2% に至って始めて漸減の傾向を示している。こ

第 3 表

	2%	1.5%	1.2%	1%	0.7%	0.5%	0.3%	0.1%
Α	278	305	285	263	272	270	272	50
В	770	888	746	476	370	211	21	12
C	56	69	65	6 0	75	77	19	11

(3) 高橋武雄; 增訂海藻工業 (昭和 26 年) 272 頁





の從來とは異なつた結果を說明 するためには原藻中のアルギン 酸は一般高分子物質の通例のよ うに低分子量から高分子量に至 る種々の重合度のアルギン酸の 混合系であつて、低アルカリ度 の場合には低分子量のアルギン 酸は抽出されるが高分子量のア ルギン酸は抽出されずアルカリ 度の上昇とともにしだいに高分 子量のアルギン酸が抽出され, 1.5% に至つて始めて望ましい 高分子量のアルギン酸の抽出が 行われるものと考えなければな らない。またアルカリのアルギ ン酸の膠質性に及ぼす惡影響は 少くとも炭酸ソーダを使用し、 60°C の範圍においてはあまり 著しいものとは考えにくい。

C法の極端な低粘度については、熱水處理によりアルギン酸の膠質性に大きな變化が起きたことは想像されるが、單なる熱水中の1時間の浸漬がそれ程苛酷な處理とも考えられず、この點については今後の研究にまちたい。

灰分は各法におけるアルギン酸ソーダの一部を 650°C において1時間灼熱し得られた灰分の乾燥原薬に對する百分率で表わした。

第 4 表

	2%	1.5%	1.2%	1%	0.7%	0.5%	0.3%	0.1%
A	21.40	21.50	20.56	21.98	19.08	19. 75	20.10	20.43
В	21.71	19.67	20.33	21.65	21, 14	21.80	21.91	20.87
C	21.85	22.00	21, 27	21.57	20. 23	19.25	21.75	20.12

ちなみにアルギン酸ソーダの規格によれば⁽⁴⁾ 暗赤色を越えない 程度灰化 した場合の灰分が 18~24% の範圍内にあれば合格である。

III. 總 括

以上の實驗結果を總括するに C 法においては高粘性アルギン酸を得ることはできないが, 略理論量のアルカリ量で充分抽出を行うことができ、使用藥劑の節約は著しい。又濾過が容易 であり迅速にアルギン酸を得ることができる特徴がある。しかし低粘性アルギン酸に特殊の用 途が拓けない限り工業的には望みない。

A 法は濾過時間が最少である點,加熱燃料費の少なき點など長所はあるがやはり高粘性アルギン酸を得ることができない憾みがある。しかし最近は中程度の粘度のアルギン酸の販途もあるようであるからそのためには良好な方法といえよう。

B 法は粘度において最もすぐれているから製品の白度を高めることに努力すべきである。 なを原料に用いたちがいそは雑海藻として従來用途を見出し得なかつたものであるが本研究 の結果 含量の點において、また品質の點において、優秀なアルギン酸原料であることが認め られた。

終りに本研究に對しご好意をいただいた北海道水產試驗場長大島博士に對し厚く感謝の意を 表する。

(昭和 25 年 10 月 31 日受付)

⁽⁴⁾ 高橋武雄; 增計海藻工業 (昭和 26 年) 429 頁

海藻類の完全利用に關する研究(第3報)

褐藻類中のマンニットに關する研究 (その1)

風乾ちがいそおよびまこんぶからマンニットを主要 構成因子とする新物質の分離

森田睦夫佐藤久次

On the Perfect Utilization of Sea-weeds. III.

A Study on the Mannitol in Sea-weeds (Phaeophyceae) (I)
Separation of a new substance mainly composed of mannitol from in drying Alaria crassifolia Kjellman and Laminaria japonica Areschoug

Mutsuo Morita and Hisatsugu Sato

Abstract

We have separated a new substance mainly composed of mannitol from air drying Alaria crassifolia Kjellman and L. japonica Areschoug. Then, we concluded that it is a molecular compound constructed with mannitol and other unknown matters by the fact that which easily releases mannitol when recrystalize from aq. methanol by ordinary manner. Still more, we devised the special method for its recystallization, and deduced a tentative explanation for the mechanism of this case. Lastly, we gave some technological meanings of the new substance on utilization of sea-weeds.

I. 緒 言

マンニットが褐藻類中に存在する事實は古く 1884 年に Stenhouse⁽¹⁾ により認められた。 その後、Tollens & Müther⁽²⁾ Kylin,⁽³⁾ および Nelson & Cretcher⁽⁴⁾ 等が廣範圍に亘る

⁽¹⁾ Stenhouse: Ann., 51 349 (1884)

⁽²⁾ Tollens & Müther: Ber., 37 301

⁽³⁾ Kylin: Z. Physiol. Chem., 83 174; 94 351; 101 237

⁽⁴⁾ Nelson & Cretcher; J. Amer. Chem. Soc., 51 (1917)

褐藻類につきその存在を證明している。これらの研究では勿論褐藻類中よりマンニツト單体を分離しているのである。また Stenhouse⁽¹⁾⁽⁵⁾ によれば褐藻を風乾するとき藻体表面を被う白色粉末は大部分がマンニツトであり、この事も事實として廣く承認されている。

著者らは褐藻類をマンニツト資源として利用するにあたり、まず最も合理的抽出溶劑の研究に着手したのであるが、たまたま褐藻の含水メタノール抽出物中よりはマンニツト單体を得られずしてマンニツトを一構成因子とする白色微針狀結晶 (m.p. 151°C) を分離した。

さらに著者らは上の褐藻抽出物の他に風乾褐藻の表面に折出せる白色粉末を集めてのものにつき抽出を行つた所やはり同様にマンニツト單体に代つて m.p. 151°C の白色微針狀結晶を分離し上と同一物質であることを確認した。

さらに興味ある事實は本結晶を無水あるいは含水メタノールより常法に従つて再結晶するときは常に純粹なるマンニット單体を得るのみで決して原結晶を興えず、ふたたび m.p. 151°C の結晶を得るためには特殊な再結晶法をとらなければならないことである。この事實は本結晶がマンニットをその一構成因子として含有することを證明するものであるとともに、本結晶の構成がマンニットと他の一種あるいはそれ以上の特定物質とが緩く結合した、いわば分子化合物的なものであることを推測せしめるものである。

II. 實驗

[試料]. 試料として使用した褐藻は 昭和 25 年 5 月 本輪西陣屋海岸において採集せるちがいそ (Alaria crassifolia Kjellman) およびまこんぶ (Laminaria japonica Areschoug) を風乾せるものである。

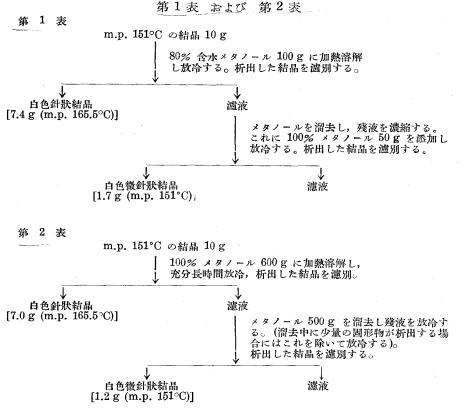
[ちがいそ、およびまこんぶ抽出物の調製] 風乾ちがいそをさらに 105~110°C において 4 時間乾燥し粉碎せるもの 1.5 kg をとり 70% 含水メタノール 2 kg とともに 8 時間煮沸抽出する。終れば温時に抽出メタノールを他器に移し、残渣の試料にはさらに 2 kg の 70% 含水メタノールを加えふたたび 6 時間抽出する。抽出メタノールは兩回のものを合しメタノールを溜去する。メタノールの溜出が終れば蒸溜フラスコ中の残液を分液漏斗にとり始め石油エーテル、次にエーテルを加えて振り脂肪、色素等を除く。かくして得られた淡褐色透明な水溶液を濃縮する。濃縮が進むとともに液の褐色度は増し、同時に著しく粘調となる。激しく捏和しながら濃縮を續け、ついに褐色糊状物となったとき濃縮をやめ冷却して無水メタノール200g を加えさらに充分捏和混合する。しかるときはメタノールが濃褐色に着色するとともに白色粉末状物質が不溶物として折出する。このまま一夜放冷し、白色不溶物質を濾別し、さら

⁽⁵⁾ 高橋武夫: 增訂海藻工業 (昭 26) 103 頁

に 2~3 回少量の無水メタノールで洗滌してほとんど全く白色となつたとき乾燥し、粉末とする。 收量は 216.5 g、風乾まこんぶについても同様操作して白色粉末 446.3 g を得た。

[ちがいそ及びまこんぶ抽出物の再抽出] 上のようにして調製せられたちがいそ抽出物から含水メタノールをもつて再抽出を行う。すなわち抽出物 40gを 80% 含水メタノール 120gとともに 2 時間煮沸抽出し濾過する [不溶解発査 21.6g]、濾液は水冷しながら放冷すると微針狀結晶が析出する(結晶が析出し難い時は硝子棒で器壁を整擦するとよい)から充分結晶が析出したとき結晶を濾別し少量の 80% 含水メタノールで 2 回洗滌し乾燥する。收量 8.8g. m.p. 151°C。まこんぶ抽出物については抽出物 40g、80% 含水メタノール 200gをもつて同様操作し不溶解残渣 7.3g、m.p. 151°C の結晶 24.5gを得た。

[m.p. 151°C の結晶の再結晶] m.p. 151°C の結晶を水あるいは 70%, 80%, 90%, の各含水メタノールおよび 100% メタノールより常法にしたがつて再結晶するとき、直接えられる結晶は常に m.p. 165.5°C のマンニツトであつて決して原結晶を興えない。しかるに含水および無水メタノールよりの再結晶において、マンニツトが析出した残留母液をそれぞれ第 1表および第 2表のように處理するときは常に m.p. 151°C の原結晶を得ることができた。



[風乾ちがいその藻体表面に析出せる白色粉末試料の調製] 風乾ちがいその藻体表面に析出した白色粉末を羽毛をもつて拂い落し集めたものを一度溫水に溶解して濾過する。濾液は濃縮乾固しさらに 105°C~110°C に 1.5 時間乾燥し粉末とする。

[表面析出の白色粉末試料の再抽出] 40g の試料を 80% 含水メタノールの同量とともに 2 時間煮沸抽出し濾過する。[不溶解殘渣 34.2g]。濾液は水冷しながら放冷し,充分結晶が析出したとき結晶を濾別し少量の 80% メタノールをもつて 2 回洗滌し乾燥する。收量 2.4g, m.p. 151~151.5°C。ここに得られだ結晶を上の [m.p. 151°C の結晶の再結晶] の場合と同様に再結晶すると m.p. 151°C の結晶を得る。

[ちがいそ抽出物およびちがいそ表面析出粉末よりそれぞれ單離せられた m.p.~151°C の結晶の混融] 混融試験にあたつては何等 m.p. の降下なく雨者が全く同一結晶であることを確認した。

III. 考察

本實驗において單離された m.p. 151°C の結晶は上に示したように再結晶に際してはなは だ興味ある特異な擧動をとるものである。

この點に關しては著者等は定性的に一應次のような假定的見解をもつている。すなわちその 第一は m.p. 151°C の結晶の構成はマンニツトと他の一種あるいはそれ以上の不明物質, X, Y, Z, ・・・・との化學量論的な分子化合物であるという假定であり,その第二はマンニツトおよ $\forall X, Y, Z, \cdots$ の混合熱溶液を冷却する場合、これらの成分が或る一定の比に結合して m.p.151°C の結晶となり、析出するためにはマンニツトを除くこれらの成分のうちの何れかについ て、溶存する量比が m.p. 151°C の結晶中における各成分の量比より大きくなければならない という假定である。第一の假定は m.p. 151°C の結晶か常法による再結晶にあたつて容易にマ ンニツトを遊離する事實、あるいはマンニツト單体に比べてメタノールに對する沸點附近の溶 解度が約2倍程度に大きい事實等から推論されたものであり、第二の假定は原藻抽出物から再 抽出する場合には,80% 含水メタノールを用いて直接 m.p. 151°C の結晶を得ることができる 事實, および m.p.~151°C の結晶の再結晶にあたつて原結晶を再現せしめるためにマンニツト 析出後の母液に對してとられる特殊な處理である。この二つの事實は前者においては,原藻抽 出物中に m.p.~151°C の結晶における各成分の量比以上に X,Y,Z,\cdots が存在し、抽出にあ たつては、溶液がこれらの成分について、m.p. 151°C の結晶を析出せしめるべく望ましい量 比になるものと考えられ、また後者においては、第2表によるも、第3表によるもいずれの 場合においても溶液中の X,Y,Z,\cdots の量比を m.p.~151°C の結晶中における成分比より大 きくするための處理と考えられるからである。

IV. 結 語

上の實驗事實は、マンニット資源として褐藻類を利用する場合、マンニットの抽出および精製における合理的な抽出溶劑を選擇するにあたつて、これまで考慮されなかつた重大な事實を提供するものと考えられる。すなわち從來試みられた單にマンニットそのものに對する溶解度の大きな溶劑の選擇というような考えは改められなければならない。あるいはまた、風乾褐藻類中のマンニットがはたしてマンニット單体として存在するものであるか、 m.p. 151°C の新物質として存在するものであるかについても植物生理學上再考すべきであろう。

なお III において述べた事柄の當否は m.p. 151°C の結晶から X, Y, Z, ····, の不明物質をそれぞれ純粹に單離し、ふたたびある條件の下で m.p. 151°C の結晶を、これらの成分を含む溶液中から析出せしめ得なければ飽くまでも單なる假説の域を出ないものである。この點に關して著者らは鋭意研究中である。また m.p. 151°C の新物質に對して著者らは Mannix の名を提案したい。本研究の實施にあたり北海道水産試驗場長大島博士のご好意をいただいた。こゝに厚く感謝の意を表する。

(昭和 26 年 10 月 13 日受付)

泥炭のアンモニア化 (第1報)

佐藤久次·佐々木滿雄

Ammoniation of Peat

Hisatsugu Sato and Mitsuo Sasaki

Abstract

It is the object of our study to prepare a fertilizer from peat, total N-content of which was increased by the ammoniation of peat. Scholl and his collaborators prepared an ammoniated peat, N-content of which reached to 21.62%, mainly about 13 or 15%, in an autoclave under high pressure.

Total N-content in the ammoniated peat increases proportional to the content of humic acid in the original peat, and those of humic acid increases when peat is oxidized. As the oxidiz, agent dil. aq. sol. of NaOH is generally used. We used dil. HNO₃ as an oxidiz, agent and on comparison air was also used.

On oxidation by air, humic acid content in peat increased related to time and temp., and the maximum content of which was 54% at 180°C., 8hrs.

On oxidation by 5% HNO₃ at 60° C., 6hrs. total amount of humic acid was about 63%.

Ammoniation of peat was carried out under common press. As the material, we used the reed peat from Ishikari and the moss peat from Bibai, and made a comparison on the both. The most favourable results were obtained at $180\,^{\circ}$ C. on temp. and 12hrs. at time (space velocity of NH₃ was 100 cc/min). In this case, the total N-content in the ammoniated reed peat was about 13.3% and the moss peat was about 11.0%.

本研究は泥炭にアンモニアを作用させて有機質窒素肥料を製造する目的で開始した。現在一般に使用せられている窒素肥料は、その大部分が無機質化學肥料たる硫安である。最近になつて漸く尿素が有機質窒素肥料として市販されるようになつたが、まだその生産量は硫安に比べて問題にならない(1)。硫安の普及は大量生産による價格の低廉とその速効性に基因するものである。しかして硫安施肥の結果は硫酸を遊離殘存して土壌を酸性化し、これが改良のためには大量の石灰を消費し、それによつて生ずる石膏のために土壌硬化現象を誘起し、食量増産に悩む本邦としては由々しき問題である。

なお硫安の原料たる硫酸は,硫黄の資源不足のためにその增産は今後相當の困難に直面して

⁽¹⁾ 通產統計月報 昭和25年废生產量, 硫安 1,554,154 t, 尿素 20,163 t.

いる。しかも硫酸は肥料としては單に窒素の擔体にすぎず,その上無効有害である。これを他の有効無害の擔体に代えて硫酸を節約し,硫酸はこれを必要とする他の化學工業に振り向けるべきであること論を俟つまでもない。本研究は窒素擔体として泥炭を用い,叙上の目的を達成しようとする試みである

有機質肥料が地味回復用として最も有効であることは古くから知られたところで,現在有機質窒素は混合肥料に相當使用せられている。しかし有機質窒素肥料は硫安に比べて高價である。そこで有機質原料として天然に廣く分布している褐炭や泥炭に着目し,その肥効性を認め,これを加工して施肥する提案は古くから發表されている(3)。泥炭および褐炭の肥効理論についても色々考察されていて,主として保温性や通氣性が强調されているが,ホルモン的作用を認めた報告もある(3)。

泥炭はミズゴケ、スゲ、ヨシ等の植物が枯死堆積し腐朽腐敗して生成したもので、一種の堆肥的物質と見ることができる。これを藁堆肥に比較すれば稍有効であるとされ、窒素および炭素源として利用されているものであるが、これのみでは窒素含有量乏しく肥料と稱することはできない。そこで含窒素量増加の目的でこれに含窒素物質を混合して使用する方法と(4)、直接アンモニアを作用させていわゆるアンモニア泥炭(又は褐炭)とする方法が考えられる。

泥炭のアンモニア化に關する研究は Davis, Scholl 等によつて創められたもので、彼らはオートクレーブを用い、高温高壓下において、 NH_2 (10)又は NH_3 と CO_2 (10) を 同時に作用させる方法について研究した。彼らはこれらの方法によつて 窒素含有量普通 $13\sim15\%$,最高 21. 62% に達するアンモニア化泥炭を得たことを報告した。なおその作用機構および生成物中の

(2) Kissel: Brennstoff-chem., 11 257 (1930); 12 101 (1931)

Vonk: Denkschriften der Akademie der Wissenschaften in Wien, Math-nat. Klasse, 103 (1931)

Lieske: Brennstoff-chem., 12 81; 426 (1931)

Lieske: Angew. chem., 45 121 (1932)

Lieske: Ges. Abb. Kenntnis Kohle, Bd., 11 70 (1933)

M.Gordon: Forschungsdienst, 1 521 (1936); Chem. Zentr., 1937 I 694

Liehr and Dyckerhoff: Chem. Abst., 30 565 (1936)

Max. Dickmann: Swiss Patent, (1938)

Hernann: Boden Kunde u. Pflanzenernahr, 17 124 (1940)

(3) Aschheim u. Hohlweg: Deut. Medizin. Wochenschrift, 59 1 (1933)

Bottomley: Annales of Botany, 28 501 (1914)

Bottomley: Biochem. J., 14 432 (1920)

Lieske u. Winzer: Brennstoff-chem., 16 24 (1935)

(4) Osker Flieg: U.S. Patent (1936)
 Dragunov, Zaikin. & Benzebrazov: Soviet Pat. (1937)
 Rozanov & Krntian: Chimie & Industrie, 42 725 (1938)

- (5) W. Scholl & R.O.E. Davis: Ind. Eng. Chem., 25 1074 (1933)
- (6) Davis, Scholl, & Miller: Ind. Eng. Chem., 27 69 (1935)

窒素形態に關しても分析を行い論及している(?)。

本邦においても泥炭のアンモニア化ははやく着目されていたが(8)最近野田、齋藤氏等が一連 の研究を發表した(9)。

アンモニア化泥炭中の導入された窒素は吸着のような物理的結合をしているのではなく,化 學的結合をしており,アンモニアと結合する泥炭成分はフミン酸にほかならないことを本研究 で知ることができた。泥炭中のフミン酸を增加させる目的で、野田氏等はアルカリ處理による 空氣酸化または乾式空氣酸化^(ω)を採用し,また硫酸處理を施した實驗もあるが*,本 研 究にお いては稀硝酸處理による方法を創案した。けだし 200°С以下の溫度では空氣酸化によつてはフ ミン酸の増加量は著しく小さく,また硫酸による酸化は木來この研究が硫酸の節約をその目的 の一としていることに鑑みこれを避けた。しかして硝酸による酸化は他のいずれの方法による よりも大なるフミン酸量の増加を示した。瀝青炭や褐炭に對する硝酸の作用についての研究は あり、それによつてフミン酸や可溶性成分の増加することも報告せられているが(¹¹⁾, 泥炭の硝 酸處理については未だその報告は少ない。

アンモニア化において、温度、壓力、流速、および反應時間等は反應の速度、生成物の性質 等に重大な影響を及ぼすと考えられるから,本研究においてはそれらの最適條件を求めること に努めた。ただし壓力については定性的實驗において常壓でも高壓によるものと比べて大差の ない生成物を得ることを知り、また野田氏らも同様の結果を得ているので、工業化に際しても 技術的困難の少い常壓法を採用することとした。

實験の部

I 試 料

本研究においては北海道泥炭すなわち石狩金澤産ョシ泥炭ならびに美唄産コケ泥炭を用い、

3ヶ月間風乾したものを30メツシュに粉碎して試料とした。

試料の工業分析結果は第1表に示す通りである(12)。

- (7) Howard, Pink, & Hilbert: Ind. Eng. Chem., 27 440; 1508 (1935) Yee & Davis: Ind. Eng. Chem. Analyt. Ed., 7 259 (1935)
- [註] 褐炭のアンモニア化については次の研究がある。 Lieske & Winzer: Brennstoff-chem., 16 24 (1935)

Winzer: Ibid., 169 (1935)

- (8) 上田鶴吉: 工化, 42 766 (1939)
- (9) 野田稻吉, 齋藤肇: 工化, 52 203 (1949). 53 20; 83 (1950). 54 122; 538 (1951)
- (10) 野田稻吉, 齋藤 肇: 工化 52 203 (1949); 53 20 (1950)
- 坂田初三: 泥炭肥料; 窒素懇談會發表(昭昭24年7月)
- (11) Juettner, Smith, & Howard: J. Amer. Chem. Soc., 57 2322 (1935) Fuchs & sandhoff: Fuel, 19 45; 69 (1940) Fuchs, Polansky, & Sandhoff: Ind. Eng. Chem., 35 343 (1943)
- (12) 林 嘉吉: 君野留雄: 北工試報告 第5號 (1925) 參照。

實驗	番 號	水 分(%)	灰	分(%)	揮發分 (%)	固定炭素(%)	窒素量 (%)
I	-1	13.4		10. 3	56.35	19.87	2.08
Ĭ	-2	11.67		7.8	59. 28	21.29	2, 12
I	-3	13.0		9.5	57. 15	20. 35	2.49
平	均	12.68		9.23	57. 59	20.50	2, 23

第1表 石狩金澤産ョシ泥炭工業分析表

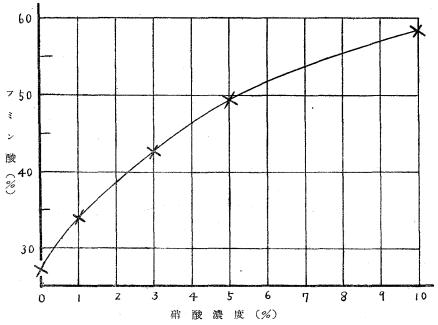
美唄産コケ泥炭工業分析表

實驗番號	水 分(%)	灰 分(%)	揮發分 (%)	固定炭素(%)	窒素量 (%)
I -4	15. 26	5.82	60.72	18, 20	1.13
I-5	17.08	5.43	56.77	20.72	1. 15
平 均	16.17	5.625	58, 745	19.46	1.14

Ⅱ前處理

a) 硝酸酸化法

三頭コルベンに 500 cc の稀硝酸をとり、これに試料 50g を装入し、良く攪拌しつ」硝酸 濃度、温度および時間等の各種條件を變えて酸化を行つた。酸化終了後は硝酸根が消失するまで水洗し、乾燥後 Fischer 法(13)に從つてフミン酸を定量した



第 1 圖 硝酸濃度とフミン酸量との關係

⁽¹³⁾ 小林久平; 草炭,75 (1942)

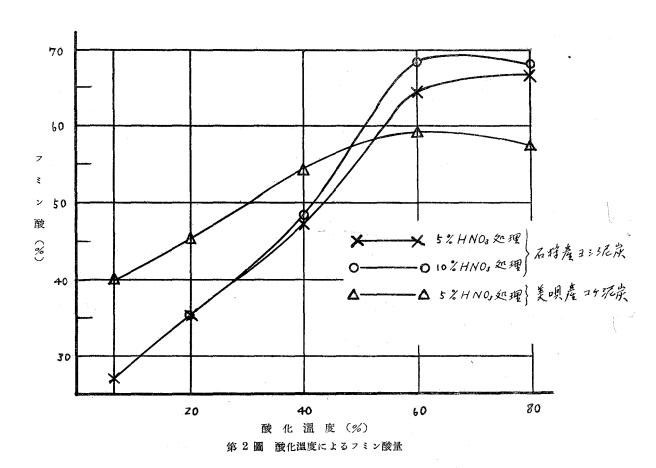
i) 硝酸濃度による影響

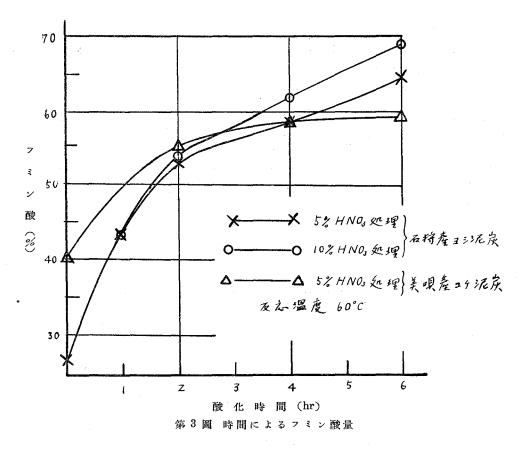
石狩金澤産ョシ泥炭のみについて行い、反應條件は室溫で 48 時間酸化を行つた。 實驗結果第1圖に示す通りである。

ii) 酸化溫度ならびに酸化時間による影響

實驗結果は第2圖および第3圖に示す通りである。

實驗結果によればフミン酸の増加量は石狩金澤産ヨシ泥炭においては顯著であるが美唄産コケ泥炭では比較的少なかつた。反應溫度によるフミン酸 増 加 量は溫 度上昇とともに増加するが、60°C 以上では余り増加は見られなかつた。なお酸化時間に對するフミン酸の増 加は石狩産ヨシ泥炭においては時間とともに増加の傾向がある。しかしおよそ 6 時間で酸化は十分である。





b) 空氣酸化法

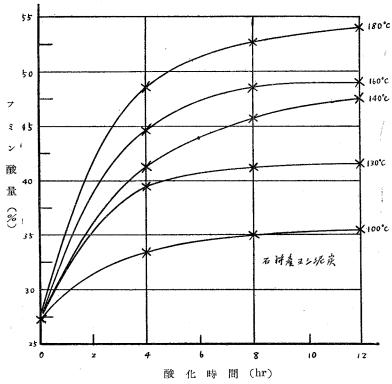
最も安價な酸化劑として考えられるものは空氣である。しかし本研究においては稀硝酸で酸化を行うのが主目的であるため空氣酸化は比較研究のために行ったに過ぎない。 齋藤氏(14) は空氣をアンモニアで稀釋しつよ 200°C以上で酸化を行っている。

本研究においてはアンモニア化用反應管に石狩金澤産ョシ泥炭 20g を採り、 空氣は稀釋せず 20 cc/min 位の流速で通しつ \ 酸化を行つた。反應溫度を種々變えて行つたが、 190° C 以上では常に燃燒を起して實驗できなかつた。

實驗結果第4圖に示す通りである。

この場合 150° C までは余り炭化は進まないが、 150° C 以上では 泥炭 はかなり 黑くなり、 170° C 以上では眞黑になつていた。 また本法において注意深く空氣量を加減しつ、酸化を行えば第4 圖のような結果を得るが、一般には 140° C 以上になると燃燒を始める場合が多く、 140° C 以下の低溫で酸化を行えばフェン酸の増加を望むことはできなかつた。

⁽¹⁴⁾ 野田稻吉, 齋藤肇: 工化, 53 20 (1950)

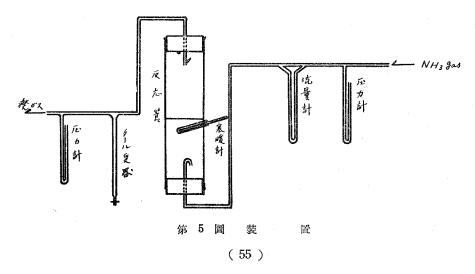


第4圖 空氣酸化によるフミン酸量

Ⅲ アンモニア化

a) 裝 置

第5圖のような装置を用い常壓のもとでアンモニア化を行つた。反應管は內徑 40mm 長さ 300mm で電熱によつて外部から加熱した。試料は目皿に乗せ反應管の中央に位するように懸垂させた。



b) 操 作

酸化處理を施した泥炭 10g を反應管に装入し、100 cc/min の流速でアンモニアを通した。 反應終了後試料を時計皿の上に擴げ2日ないし3日放置し、吸着されている遊離のアンモニア を追いだし、のちデシケーター中で乾燥し、Kjeldahl 法により全窒素量を求めた。

c) 實驗結果

i) フミン酸量と全窒素量との關係

泥炭中のフミン酸の増加にともないアンモニア化泥炭中の全窒素量も増加するものとし、フミン酸量と全窒素量との間にある一定の關係があるものと考え、各種濃度の硝酸で酸化處理を行つた泥炭につき 180°C、12 hr の條件でアンモニア化を行つた。試料としては室 溫 で酸化處理を行つた石狩産ヨシ泥炭を用いた。

實驗結果は第2表,第6圖に示す通りである。

	3 4 3X					
實驗	番 號	前處理に於 ける硝酸の 濃度(%)	フミン酸量	反應溫度 (°C)	反應時間 (hr)	生成物の全 窒素量(%)
I -	-1	末處理	27.0	180	12	6.1
Ⅱ -	-2	1	34.0	" .	"	7.0
· II -	-3	3	42.5	Ŋ	<i>"</i>	9.1
1 -	_4	5	49.5	"	"	11.2
11 -	-5	10	58. 5	"	"	12. 7
1 -	6	フミン酸 拔泥 炭	- <u>-</u>	"	4	1.5
1 -	-7	同上		, "	8	1.52

第2表

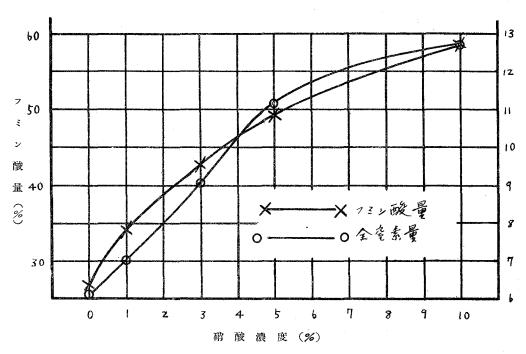
實驗結果前處理に使用した硝酸の濃度すなわちフミン酸量に大体比例して全窒素量が増加することが判つた。また II-6, II-7 のようにフミフ酸拔き泥炭の場合には少しも窒素量の増加は見られなかつた この事實よりしてアンモニア化泥炭中の全窒素量の増加は主としてフミン酸量の増加によるものと推察された。

ii) 反應溫度による全窒素量の變化

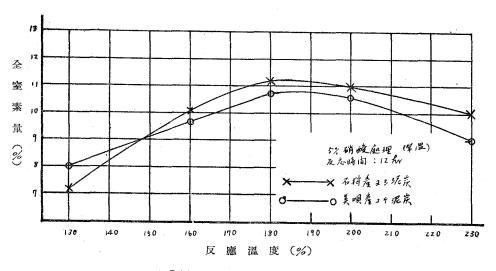
常温で硝酸酸化處理を施した泥炭を試料とし反應時間 12 hr でアンモニア化を行つた。 實驗結果は第7 圖に示す通りである。

實驗の結果最適反應溫度は 180°C であることが判つた。

- iii) 反應時間による全窒素量の變化 實驗結果は第3表に示す通りである。
- iv) 生成物はすべて黑褐色粗鬆な輕質の固体である。



第 6 圓 フミン酸量と全窒素量との關係



第7圖 温度による窒素量

表

實驗番號	前處理に於 ける硝酸の 濃度(%)	前處理に於ける條件	反應溫度 (°C)	反應時間 (hr)	生成物の全 窒素量(%)
I – 1	5	室溫, 48hr	1 80 °C	4	7. 35
${\rm I\hspace{1em}I}-2$	5	"	"	6	8, 30
I - 3	5	"	"	8	9.62
1 - 4	5	"	"	12	11.20
H — 5	5	"	"	20	11.98
$\mathbf{II}-6$	10	"	"	4	9. 02
I — 7	10	"	"	8	11.50
Ⅲ — 8	10	"	"	12	12.70
II — 9	10	"	"	20	13.30
Ⅲ —10	5	60°C, 6hr	"	4	11. 3 0
Ⅲ —11	5	"	"	6	12.20
I -12	5	. "	"	8	12.6 0
I −13	5	"	"	12	13, 30
II — 1 4	5	"	77	4	9.75
I —15	5	"	"	6	10.25
II —16	5	"	"	8	10.60
Ⅲ —17	5	"	"	12	11.00

實驗番號 Ⅱ-13 迄は石狩金澤産ョシ泥炭。

■-14 より以下は美唄産コケ泥炭。

考察 及 結 語

以上の結果からアンモニア化泥炭中の全窒素量は大体フミン酸量の増加に比例して 増大 す る。フミン酸の増加は硝酸處理における硝酸の濃度、反應溫度および反應時間にともなつて増 大することが判つた、又硝酸の濃度は 5% ないし 10% が適當であることを知つた。硝酸處 理温度は 60°C, 時間は 6 hr が最適であつた。

空氣酸化は硝酸處理に比して一般にフミン酸增加量少く, かつ增加量を增進させるために溫 度を上昇させると炭化度が進み、空氣量の少しの 增 加 によつても燃燒を開始するので 140°C 以上で空氣酸化を行うことは困難であつた。ゆえに北海道産泥炭においては空氣酸化法を採用 することは不利である。

硝酸酸化によつてフミン酸の増加する機構については、現在まだフミン酸の組成が明かでな いので正確にこれを論ずることは困難である。しかし酸化によつて高分子のフミン酸の結合が 切れて低分子になるため分子數を増加するとともにアンモニアと結合するカルボキシル基も増 加すると考えられる,そのほか泥炭中のリグニン質等も酸化をうけて炭素鎖の切斷または炭素 環の開環が行われ、同時にカルボキシル基の生成を見るであろう。

泥炭のアンモニア化は高壓のもとで行われた研究もあるが、本研究においては常壓でアンモニア化を行つた。結果は高壓の場合と大体同程度の結果を得ることができた。なお本研究においては 10% 硝酸で加温酸化處理した泥炭についてのアンモニア化は行わなかつたが、この場合には含窒素量大体 15% 位のものを得ることができると推察される。しかして工業化の場合 5% 硝酸を用いるか、10% 硝酸を用いるかは硝酸の消費量と含窒素量との 關係より決定せられる問題である。なお硝酸消費量に關しては目下研究中で第2報で報告する予定である。

原料としての石狩金澤産ョシ泥炭と美唄産コケ泥炭とを比較した場合は前者の方が硝酸前處 理によつてフミン酸量の増加が顯著で有利である。

泥炭のアンモニア化は結局フミン酸とアンモニアとの作用であることは實驗結果から明かである。この場合物理的吸着なきものとして、一應化學的結合のみ行われるものとすれば、アンモニアと作用する基はカルボキシル基および水酸基であるから次のような結合様式が考えられる。

(1)(5)の反應生成物は水溶性且つ肥料として速効性であるが、(2)(3) および(4)の生成物は遅効性となりかつ(2)(3)(4)(6)のような生成物は分子内で他のカルボキシル基と作用して分子內鹽を作り環狀化し不溶性物質を生じ易い。また反應が高温で行われる場合は(2)以下の反應が相當程度進行するものと考えられる。

在來の文献においてはアンモニア化において反應溫度が上昇すれば全窒素量も増加するのが一般であつた。本研究の結果が著しく在來の文献記載と違う點は二種の泥炭を用いてアンモニア化を比較研究した結果 いずれの場合でも 180°C 乃至 200°C で含窒素量最大値を示し、それ以上の溫度ではかえつて含窒素量の低下を示したことである。これは一應在來の研究者の使用した泥炭との種類差によるものと考えられる。しかし一方アンモニア化を行う際でてくるタールの狀態を見るに、180°C までにでてくるタールは淡黄色を呈しその量は大變少いが、180°C 以上では急激にタール發生量が増加しその色も褐色または濃褐色となつた。すなわち 180°C 以上では泥炭は分解乾溜されかつフェン酸も分解を始め、アンモニアとの化學結合が妨げられ

るのではないかと思われる。泥炭の熱分解については二三の研究もある(15)。またアンモニア化によつてできたフミン酸のアンモニウム鹽または酸アミド等も 180°C 以上では熱分解し窒素量が減少するものと思われる。この問題に關してはさらに詳細な反應解析を行つて後報で論するつもりである。

總 括

- 1) 泥炭のアンモニア化において作用する泥炭中の因子はフミン酸であることを知つた。
- 2) 泥炭中のフミン酸を増加する方法として 5% 乃至 10% の硝酸による酸化を 採用して 満足すべき結果を得た。酸化は攪拌しつつ 60°C, 6 hr が適當である。
- 3) アンモニア化は常壓で十分高壓の場合と對比し得るものが得られ 180° C, 流速 $_{\bullet}$ 100 cc/min, 6 ないし 12 hr が適當である。
 - 4) 生成アンモニア化泥炭の窒素含有量は最高 13.3% であつた。
 - 5) 原料としては北海道産ョシ泥炭の方がコケ泥炭より好適である。

本研究は文部省科學研究費の補助を得て遂行されたものである。ここに附記して謝意を表する。 (昭和26年4月6日日本化學會第4年會講演) (昭和26年10月31日受付)

⁽¹⁵⁾ Ivan: Fuel, 14 43; 86 (1935)

線材酸洗いについての二三の考察^(第1報)

太刀川哲平

Consideration on the Acid Pickling of Steel Wire Rod (I)

Tetsuhei Tachikawa

Abstract

The single potential-time curves of steel wire rods (5.5 mm dia, 0.15%C) in $\rm H_2SO_4$ solution were measured. Those of roughly polished wire rods were also measured.

At the same time the changes of thier potential with agitation were observed.

I. 序 論

製線あるいは製釘過程において酸洗作業は重要な意義を持つているものである。しかして一般にこの原材料として酸化物(Scale)被覆のものを使用しておりいままで鐵と酸(H_2SO_4 或は HCI)との關係については種々研究せられているがこの酸化物被覆狀態における酸洗に 關してはあまり詳細な報告がない。

とてろで衆知のように酸洗いにおいては水素吸藏(Hydrogen occlusion)およびそれに伴う酸脆性(Acid brittleness)が起りそののちに實施せられる引抜き作業に大なる影響を與えるのである。現在の製線あるいは製釘工場における酸洗作業を見るに使用せられている酸は H_2SO_4 ,HCl でその使用條件も前者は高溫度,低濃度,後者は低溫度,高濃度という常道に則りあまり理論的根據によらず従來の經驗により適當條件を定め機械的に實施している現状である。しかしていわいる良好な酸洗いとは最良の酸濃度酸洗時間溫度において機械的性質を余り低下させず表面に存在せる酸化物を除去することである。したがつて著者はその三者の關係および酸化物剝離機構を究明するため富士製鐵株式會社の線材(5.5 mm dia., 0.15%C)を試

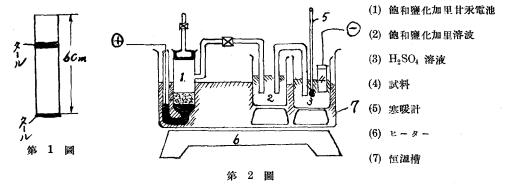
料とし H_2SO_4 溶液の酸化物被覆狀態における單極電位(鐵)を測定しまた攪拌せる場合如何に變化するかを觀察した。と同時に粗研磨狀態のものを比較するため行つた。

II. 試料および實驗装置

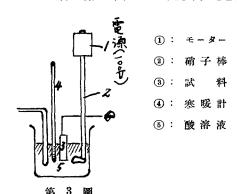
a). 試料……試料は富士製鐵株式會社の酸化物(Scale)被覆せる線材である。($5.5\,$ mm dia., 0.15%C) ただこの場合酸化物は如何なる組成よりなつているかが問題に与る。

しかしてこの酸化機構ならびに組成については種々論議せられておりたとえば Pfeil¹⁾ の説によると表層は Fe₂O₃ つぎの層は Fe₃O₄, Fe₃O₄+FeO, 內層は FeO よりなつていると説明せられている。著者もこの説を採用した。ただし試料の表面は一様に被覆されているとは考えられずすなわち酸化物はある個所においては亀裂あるいは剝離しておりそのため地鐵が露出しているものと考えるのが安當であろう。この際の大氣中における腐蝕は無視した。實際に用いた試料は長さ 6 cm また切斷面および液面接觸部はタールにて被覆した。(第 1 圖の如し。)

b). 装置……本實驗においては電位差計による單極電位差測定装置を用いた。(第2圖の如し。)



溶液攪拌の際は第3圖のような攪拌裝置を用いた



III. 會驗方法

本實驗においては H_2SO_4 のみを使用し測定の際の溫度および濃度はつぎのようである。

溫度: +25°C

濃度: 31.5%, 40%, 50%, 70% H₂SO₄

つぎに各試料(14 本)の酸濃度(+25°C)表面狀態處理條件を示せば第 1 表のようである。

1) L. B. Pfeil: J. Iron & Steel Inst., 123, 237/258 Trans. Amer. Soc. Steel. Treat., 21, 868

武料番號 温 度 濃度(%) 表 面 狀 態 處 理 條 件 1 +25°C 31.5% 酸化物複覆のまま 攪 拌 せ ず 2 " 粗 研 磨 浸漬後 30 分より攪拌 3 " " 浸漬後直ちに攪拌 4 " 40% 酸化物被蜀のまま 攪 拌 せ ず 5 " " " " " " " " " " " " " " " " " " "					
2 " 粗 研 磨 浸渍後 30 分より攪拌 3 " 没渍後直ちに攪拌 4 " 40% 酸化物被靭のまま 攪 拌 せ ず 5 " " 超 研 磨 浸渍後直ちに攪拌 6 " 和 研 磨 浸渍後直ちに攪拌 7 " 50% 酸化物被覆のまま 浸渍後 45 分より攪拌 8 " 粗 研 磨 浸渍後 33 分より攪拌 9 " " 浸渍後直ちに攪拌 10 " " " 浸渍後直ちに攪拌 11 " 70% 酸化物被覆せず 攪 拌 せ ず 12 " " 浸渍後 30 分より攪拌 13 " " 攪 拌 せ ず	試料番號	溫度	濃度 (%)	表面狀態	處理條件
3	1	+25°C	31.5%	酸化物複覆のまま	攪搾せず
4 " 40% 酸化物被蜀のまま 提出 押 せ ず 5 " " 鬼 で で で で で で で で で で で で で で で で で で で	2	,,	, "	粗 研 磨	浸漬後 30 分より攪拌
5 " " " " " " " " " " " " " " " " " " "	3	"	"	"	浸漬後直ちに攪拌
6 " 相 研 磨 浸漬後直ちに攪拌 7 " 50% 酸化物被覆のまま 浸漬後 45 分より攪拌 8 " 粗 研 磨 浸漬後 33 分より攪拌 9 " " 浸漬後直ちに攪拌 10 " " " " " " " " " " 浸漬後 30 分より攪拌 11 " 70% 酸化物被覆せず 攪 拌 せ ず 12 " " " 浸漬後 30 分より攪拌 13 " " " 攪 拌 せ ず	4	"	40%	酸化物被覇のまま	攪拌せず
7	5	"	"	"	"
8 " 粗 研 磨 浸渍後 33 分より攪拌 9 " " 浸渍後直ちに攪拌 10 " " " 11 " 70% 酸化物被覆せず 攪 拌 せ ず 12 " " 浸渍後 30 分より攪拌 13 " " 攪 拌 せ ず	6	. "	"	粗 研 磨	浸渍後直ちに攪拌
9 " " " 浸渍後直ちに攪拌 10 " " " " " " " " " " " " " " " " " " "	7	"	50%	酸化物被覆のまま	浸漬後 45 分より攪拌
10	8	"	"	粗 研 磨	浸漬後 33 分より攪拌
11 " 70% 酸化物被覆せず 攪 拌 せ ず 12 " " 浸漬後 30 分より攪拌 13 " " 攪 拌 せ ず	9	"	"	"	浸渍後直ちに攪拌
12 " " 浸渡後 30 分より攪拌 13 " " 攪 拌 せ ず	10	"	"	"	"
13 " " 機 排 せ ず	11	"	70%	酸化物被覆せず	攪拌せず
	12	"	"	"	浸漬後 30 分より攪拌
14 ″ ″ 浸渍後直ちに攪拌	13	"	"	"	攪拌せず
	14	"	"	"	浸漬後直ちに攪拌

第 1 表

※ 粗研磨-エメリー紙 0 番にて研磨せるもの

上記の條件の下に各試料につき時間に伴う電位變化を測定した。 たゞし測定最大時間は 60 分までとした。

IV. 實驗結果および所見

試料 ①、②、③、について得られた時間-電位曲線を示せば第4圖のようである。

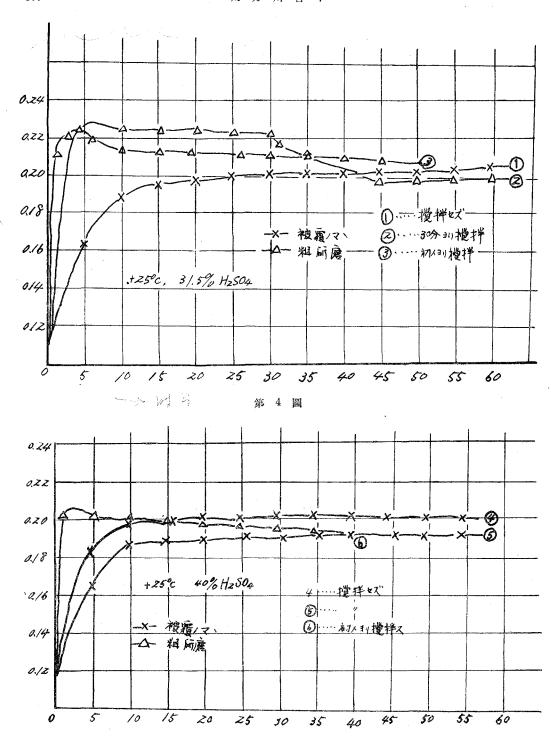
試料 ④, ⑤, ⑥, について得られた時間-電位曲線は第5 圖のようである。

また試料 ⑦、⑧、⑨、⑩、について得られた時間-電位曲線は第6 圖のようである。

試料 ⑪、⑫、⑬、⑭、について得られた-時間電位曲線は第7圖のようである。

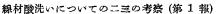
(i) 酸化物被覆と粗研磨との比較

各試料の酸化物被覆と粗研磨との電位を比較して見ると第 4 圖および第 6 圖の示すように前者は後者より低い電位を示し叉第 4 圖の ① 曲線第 5 圖の ④,⑤ 曲線第 6 圖の ⑦ 曲線第 7 圖の ⑪, ⑬,曲線を見るに試料を酸中に浸漬して 5~20 分 (最高) 間において電位は上昇しそれ以後は大体直線的すなわち安定的な状態を示した。唯同一温度,濃度下において同一電位が表われなかつたのは表面状態が均一相をなしていないことを示すものであろう。第

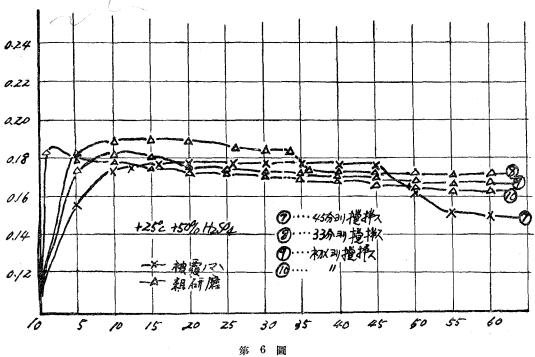


第 5 圖

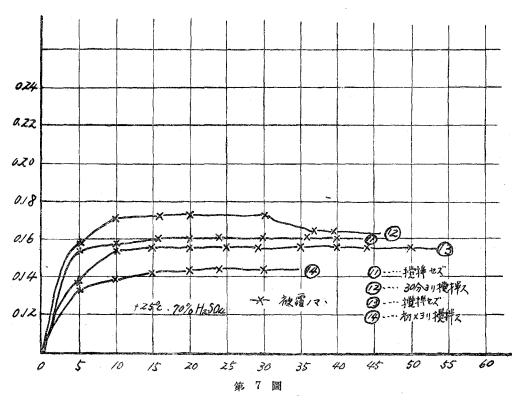
(64)







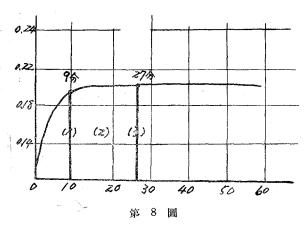
第

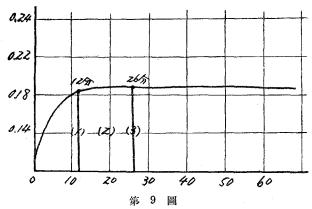


(65)

4 圖の ①,②,曲線および第 6 圖の ⑦,⑧ 曲線の示すように粗研磨のものは被覆のものより初めの上昇勾配は大であつた。また發生せる水素は兩者の場合電位曲線と平行的であつた。 がしかし肉眼的觀察であつたためその量的關係については分らなかつた。ここで第 5 圖の ④,⑤ 曲線の場合ほかには現われなかつた 射離現象 が現われた。すなわちその狀態を圖示すれば第 8 圖,第 9 圖のようである。

第8 圖および第9 圖の示すよう に 9~12 分に剝離現象が開始したが この時間のずれは 酸化物被覆が均一 でなくかつその 酸化物層の弱さによ るものであろう。またそれ以後20分 位まで最も激しかつたが 漸次時間經 過とともに減じ 26~27 分にてこの 剝離現象は停止した。 しかして剝離 が現われる原因としては酸の 濃度あ るいは 酸化物層の强弱等如何なる因 子が支配しているか 不明てあつた。 ただこの剝離現象が開始せられてか ら電位はほとんど急激な變化を示さ ず剝離せぬものと同じ型を示した。 ここて剝離過程を考えるにつぎの二 過程がある。すなわち一次過程とし て最初に酸化物および龜裂のため露 出している地鐵が酸と反應し溶解し (前者は多孔性になる) 水素 および FeSO4 が生成せられる。つぎに二次 過程としてこの水素が地鐵と酸化物





- (1): 剝離現象開始
- (2): 剝離現象が盛んな域
- (3): 剝離現象終了

間にあつて時間とともに壓力を増し機械的に剝離される。しかして前述のように剝離現象が起った場合電位に特異變化がなかったところを考えると一次過程すなわち化學反應過程より二次過程が大なる因子になっているのではないかと推定したが例が少なかったため今後大いに確認しなければならね。(ただしこの測定装置ではその變化が感ぜぬのかも知れない。)

(ii) 濃度との關係

測定温度は $+25^{\circ}$ C のみで行つたが第 4 圖の ① 曲線,第 5 圖の ④,⑤ 曲線,第 6 圖

の ⑦ 曲線、第 7 圖の ⑪、⑬ 曲線の示すように濃度上昇するにしたがい最高電位に達するまでの時間が左にずれた。すなわち短時間において安定的状態になる傾向を示した。ここで遠藤、森岡氏 $(^{\circ})$ によれば硫酸中に鐵を浸漬すればその溶解度は水素イオン濃度(液の電導度)に比例して増加するがしかし 50% 以上では溶解度が減じている。これは生成された $FeSO_4$ が約 60% で不溶になるからでありまた同時に液の粘性も 60% 附近より著しく大なるため $FeSO_4$ が鐵面より機械的に除去され難くなることを述べている。しかして研磨面の場合はこれに大体沿うものと考えられるが酸化物被覆の場合は研磨せる場合に比して複雑性があるため 若干の差異があるように見受けられる。

(iii) 攪拌による影響

攪伴の影響を見るため被覆および研磨の兩狀態について浸漬直後およびある時間經過後に攪拌して電位の時間的變化を觀察した。すなわちある時間經過後攪拌せる場合被覆研磨の兩狀態においても電位は時間とともに急激に降下した。この原因は(ii)において説明せるように機械的運動を與えることにより生成せられた FeSO4 の酸溶液への擴散を大ならしめかつ發生せる水素を放散させ反應速度を大ならしめるためであろう。一方浸漬直後研磨狀態のものを攪拌すれば第 5 圖の ⑥ 曲線,第4圖の ③ 曲線,第6圖の ⑨,⑩ 曲線の示すように浸漬後數分にして最高電位に達しそれ以後直線的に電位が時間經過とともに降下する傾向があることが分つた。また被覆狀態のものを浸漬後直ちに攪拌せる場合一例であるが第 7 圖の ⑭ 曲線の示すように 10 分頃まで急激に電位は上昇しそののちは余り變化なく直線的變化をなした。しかして 31.5%,40%,50% の各濃度については次報告に記載する。

V. 結 論

以上はなはだ簡單な實驗を行つたが得られた結論としてつぎの三項が擧げられる。

- 1) 表面が酸化物被覆の場合研磨せる場合に比して電位は低く現われ、しかして前者の電位の時間的變化は5~20分にして最高電位に達しそれ以後は直線的に變化した。
 - 2) 剝離現象が現われた際電位には變化がなかつた。
- 3) 研磨せる試料を浸漬直後攪拌せる場合浸漬後數分にして最高位に達しそれ以後は直線的 に降下した。また被覆狀態のものをある時間經過後攪拌せる場合急激の電位降下を示した。

最後に本實驗に種々御指導を賜つた北海道大學工學部生產冶金學科幸田教授ならびに本學金屬學教室西田助教授に深甚なる感謝の意を表するものである。

(昭昭 26 年 9 月 日本化學會北海道支部 日本金屬學會北海道支部ならびに 日本鐵網協會北海道支部の合同學術講演會にて發表) (昭和 25 年 10 月 31 日受付)

⁽²⁾ 金屬大系 9 卷 47/48

On the Friction between Vibrating Bodies

Masachika Naito* and Kazuyuki Kikuchi**

Abstract

The investigators have measured the frictional force between mutually vibrating bodies of the same material, and found the apparent coefficient of the kinetic friction to be decreased by the increase of amplitudes and frequencies in comparison with the coefficient of the static friction.

I. Preface

Under the stationary state of machines and structures, the parts fixed by frictional force generally keep tight. But if machines move and cause any vibration, small crevices come about on these parts. These crevices are stored up one after another, and mutual displacements or relaxations come about finally. The mechanisms or causes of relaxations are supposed in different ways, and it is supposed that one of the causes is attributed to a decrease in the frictional force between vibrating bodies.

As testing materials the same material for both sliding plates and weights were taken, because if they were not the same material, cracks would come about and could not be gotten a constant condition. As materials mild steel, brass and ebonite were taken. The vibration was horizontal, and the frictional force was measured by sliding weights with a constant speed parpendicular to the direction of the vibration. Frequencies and amplitudes were changed severally.

II. The Arrangement and Method of the Experiment

The arrangement of the experiment is summarized in Fig. 1. To get horizontal vibrations the "Piston-Crank" mechanism is used. The sliding plate is fixed to the position which corresponds to the piston part, and reciprocates through the guide. The crank radius is adjustable from zero to 40 mm to get any amplitude. The revolutions of the primover are changed to six steps—75, 125, 155, 175, 290, 450 r.p.m.—, and moreover speeded up by spur gears. The speed up ratio of the gears is 127/25. The range of frequancies is from zero to 38.

^{*} 內藤正鄰 ** 菊地千之

The materials of test pieces are mild steel, brass and ebonite, and the surfaces of contact are ground by the emery fine papar (000 grade). The vibrating plate is rectangular and the sliding weights are cylindrical. These dimensions are shown in Table 1.

For the measurement of the frictional force a spring balance with a

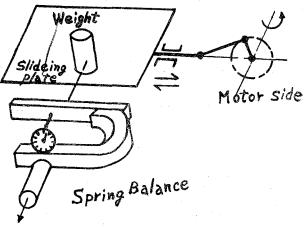


Fig. 1

dial indicator which was calibrated previously is used as shown in the figure. By reading the graduations of the dial gauge frictional forces are known from the calibrating curve.

In this experiment, lubricating oil is not used but the experiment is performed on a dry state. The weight of the sliding weights is changed variously.

Table 1. Dimension of Arrangement

Test Piece	Steel	Brass	Ebonite
Vibrating Plate (mm)	$155 \times 75 \times 8$	$120\times80\times5$	$140\times100\times3$
Weight Brock Dia.	(mm)		
	$D_1 = 37$	$D_1=27$	D=40
	$D_0 = 47$	$D_0 = 40$	
Weigh	nt (gr)		
No.	1 905	938	330
No.	2 1385	1363	
No.	3 1825		
Crank Radius (mm)	0~40		
Connecting Rod (mm)	80		
Gear Ratio	127:25		
Rotational Speed of Motor	Side		
0	, 75, 12 5, 1 55, 175, 29	90, 450.	

III. The Results Obtained

The coefficient of the static friction should be independent of weight, but it increases slightly as the weight increases as shown in Table 2. This

is supposed to be due to the roughness of the surface.

Fig. 2, 3, 4 show the relation between frequencies, frictional forces and amplitudes. If the frequency increases, the frictional force decreases and finally approaches a certain value. And as the amplitude increases, the frictional force decreases. Now we denote by μ the coefficient of the friction (Apparent friction) between vibrating bodies and take the ratio μ/μ_o , where μ_o denotes the coefficient of the static friction.

The relation between μ/μ_o , frequencies and amplitudes is shown in Fig. 5, 6, 7. Seeing from the figures, μ decreases hyperbolally against frequencies in the same amplitude. (To take one example in the case of brass, amplitude 0.1 mm, it is denoted by equation $\mu/\mu_o = 26.4x^{-0.543}$.)

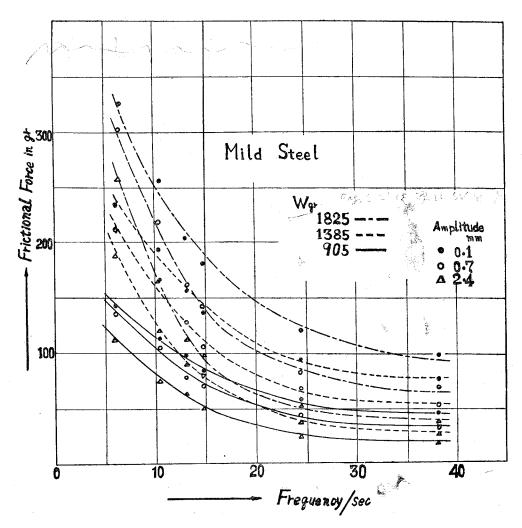


Fig. 2

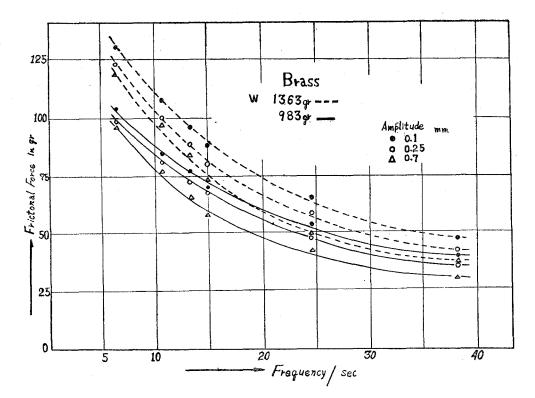


Fig. 3

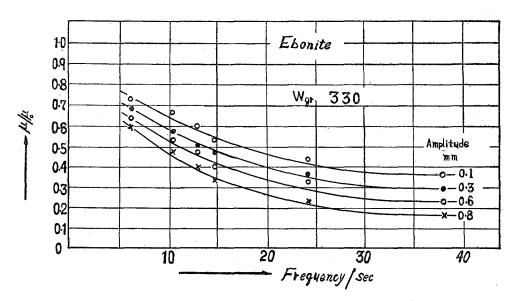


Fig. 4

(72)

Table 2. Values of μ/μ_0

Material	W (gr)	Freq. Amp. (mm)	0	6. 3	10. 1	13	15	24	38	μ_0
		0.1	1.0	0.87	0.69	0.59	0.60	0.36	0. 23	0.19
	905	0.7	1.0	0.82	0.64	0.48	0.45	0.28	0.20	
		2.4	1.0	0.69	0.47	0.39	0,30	0.15	0.11	
Mild		0.1	1.0	0.86	0.71	0.59	0.50	0.35	0.28	0.20
Steel	1384	0.7	1.0	0.78	0.61	0.43	0.39	0.25	0.20	
		2.4	1.0	0.70	0.45	0.34	0.30	0.14	0.10	
,		0.1	1.0	0.86	0.68	0.54	0.48	0.32	0.26	0.21
1	1825	0.7	1.0	0.80	0.58	0.42	0.38	0.22	0.18	
I		2.4	1.0	0.68	0.44	0.30	0.26	0.14	0.10	1
		0.1	1.0	0.97	0.79	0.72	0.64	0.50	0.37	0.11
	938	0.25	1.0	0.92	0.75	0.68	0.63	0.45	0.34	
Duose		0.7	1.0	0.90	0.72	0.61	0.54	0.39	0.28	
Brass		0.1	1.0	0.97	0.80	0.72	0.66	0.48	0.35	0.12
}	1363	0.25	1.0	0.92	0.75	0,68	0.60	0.43	0, 32	1
		0.7	1.0	0.89	0.73	0.63	0.54	0.37	0.28	
		0.1	1.0	0.73	0.67	0.60	0.53	0.43	0.37	0.31
Ebonite	330	0.3	1.0	0.68	0.57	0.50	0.47	0.37	0.30	
13,5511100	550	0.6	1.0	0.63	0.53	0.47	0.40	0.33	0.23	
		0.8	1.0	0.60	0.47	0.40	0.33	0.23	0.17	

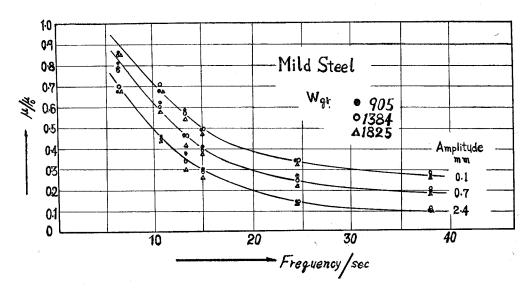


Fig. 5

As the amplitude increases μ decreases, but in this case, the effect of weight is inconsiderable. At the point (N=0) the curve does not pass the point $(\mu/\mu_o=1)$. It is supposed that if the frequency does not come to a certain extent the effect does not come out.

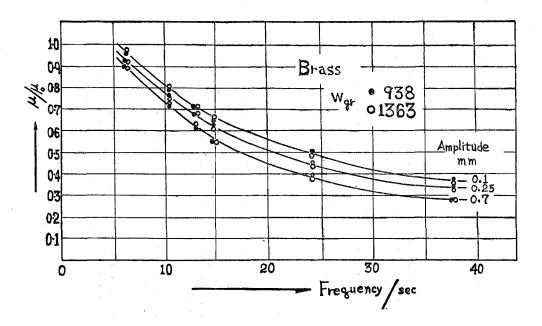


Fig. 6

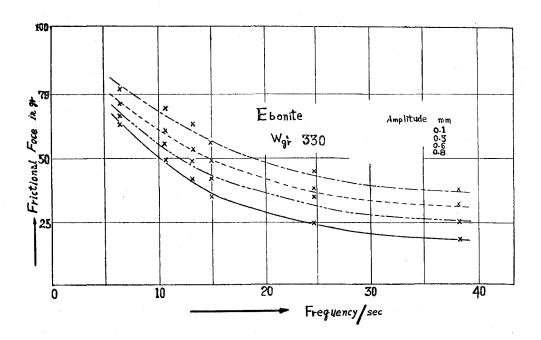


Fig. 7

(74)

Now if we take x for the direction of the vibration and y for the direction of pulling, the motion of the sliding plate and the weight is given by the following equation,

$$\begin{array}{lll}
x = a & \sin \omega t \\
y = bt
\end{array}$$
....(1)

where,

 $a, b \ldots \ldots$ constant

t time

 ω circular frequency.

Accordingly, the locus figured on the plate by the weight is given by equation,

$$x=a\sin\frac{\omega}{b}y$$
. (c.f. Fig. 8)

If we take F for spring force,

where,

 μ' coef. of friction for any direction v_x speed for x direction

 v_y speed for y direction

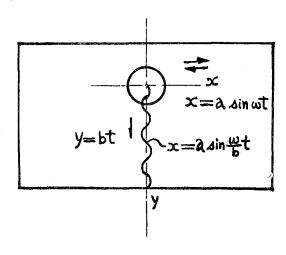


Fig. 8

$$v_x = \frac{dx}{dt} = a\omega \cos \omega t$$
 $v_y = \frac{dy}{dt} = b$ (3)
 $0 \le v_x^2 \le a^2 \omega^2$

As v_x^2 changes from zero to $a^2\omega^2$ (maximum) and v_y is constant, from eq. (2) frictional force F changes every moment. But actually F takes a constant value for the constant frequency and amplitude. So it is supposed to be due to the effect of maximum velocity or mean effect of motion. Accordingly, if v_y is constant, the frictional force or the apparent coefficient of the friction is decreased by the increase of frequencies or amplitudes.

IV. Conclusion

From the experiment on two kinds of metal (mild steel and brass) and one kind of non-metal (ebonite) it was found that the frictional force (parpendicular to the direction of the vibration) between mutually vibrating bodies was decreased by the increase of frequencies or amplitudes.

(Received October 31, 1950)

骨材の表面積について

太田誠一郎

Study on the Specific Surface of the Aggregate

Seiichiro Ota

Abstract

Author believes that the specific surface area of the aggregate is very important for the determination of the rational proportionings of the cement concrete and the asphaltic mixture and also the coefficient of permeability of the sand. Therefore, author, measured acculately the specific surface of the aggregate by several methods and then made the following formulae:

$$A_0 = rac{8}{
ho d_m}.$$

$$A_0 = rac{8K}{
ho} \left[\log_e x - Kx + rac{K^2 x^2}{4}
ight]$$

碎石,砂利,砂および石粉(填充材)等の表面積に關して研究することは、その粒度を調べること以上に各方面すなわちアスフアルト混合物、セメントコンクリートまたは土壌の分野等において應用の範圍が廣いと考えられる。

從來,この問題に關して研究した人も多く,またその結果も發表されているが,その表面積の値は著者の測定したものより小さく,たとえば從來この方面の權威者の Edward 氏¹⁾ の値は約 22% ほど小さい。

著者はこの點に留意して以下述べるような表面積についての研究の結果、

$$A_0 = \frac{8}{\rho d_m}$$

$$A_0 = 9 \left(\frac{N}{\rho^2}\right)^{\frac{1}{3}}$$

$$A_0 = \frac{8Kn}{\rho} \left(\frac{x^{n-1}e^{-Kx^n}}{x}d_x\right)$$

の式で計算した値がよく實測値に合致するものとし、米國型篩を用いたときの値を次のごとく 與えた。

篩目	比表面積 $A_0(ho=2.50)$ cm ² /g
$1\frac{1}{2} \sim 3/4'' (38.1 \sim 19.1^{\text{mm}})$	1.8
$3/4 \sim 3/8$ " (19.1 \sim 9.55 $^{\mathrm{mm}}$)	3.3
$3/8 \sim \text{No.} 4(9.55 \sim 4.76^{\text{mm}})$	6.1
No. $4 \sim$ No. $8(4.76 \sim 2.38^{mm})$	11.2
No. $8 \sim \text{No.} 16(2.38 \sim 1.9^{\text{mm}})$	20.8
No. 16~No. 30(1 19~0.59mm)	38.6
No. $30 \sim$ No. $50(0.59 \sim 0.30^{mm})$	71.0
No. 50~No. $100(0.30~0.15^{mm})$	133.0
No. 100~No. 200(0. 15~0. 074mm) 246.0
No. 200 以下(填充材)	3, 250. 0

他種の篩を用いたときおよび他の平均徑によるものにも著者は圖表を作り、これによつて容易に比表面積を求めるようにした。

I. 表面積を求めるときの篩の平均徑

骨材の表面積をあらわすには、相鱗れる篩間のものについて1g 當りまたは1kg 當りいくらと示すのが普通である。この場合かならずその相隣る篩目の平均徑が問題となつて來る。換言すればその篩間の骨材の實表面積をあらわすのにいかなる平均徑で計算してやれば最も正しいかの問題である。いま、その平均徑 d の求め方について代表的なものを擧げると、

(1) Edward 氏⁽¹⁾

式中、 l_1, l_2 は相隣れる篩目の大きさ。

(2) Vieser 氏(2)

節目の關係が $l_1=2l_2$ のときはその粒群の半數は $\frac{7}{8}l_1$ の徑を有し、殘り半數は $\frac{5}{8}l_1$ の徑を持つものとして、その平均徑 d は、

$$d \left(\frac{7}{8} + \frac{5}{8}\right) l_1 = \frac{3}{4} l_1 \cdots (2)$$

(3) Pöpel 氏(3)

相隣る篩間の骨材の表面積は l_1 徑の篩目に相當する表面積 A_1 と, l_2 徑の篩目に相當する表面積 A_2 との平均値であるとして,

- (1) L. N. Edward (A. S. T. M. Tech. Paper, 1918)
- (2) Vieser (Zement, 35-41, 1926)
- (3) F. Pöple (Der Moderne Asphalt Strassenbau)(日本ポルトランドセメント業技術會報告 No. 23, 1936)

$$A_1 = \frac{\lambda}{\rho l_1}, \qquad A_2 = \frac{\lambda}{\rho l_2}$$
 $A = \frac{A_1 + A_2}{2} = \frac{\lambda}{2\rho}, \quad \frac{l_1 + l_2}{l_2 l_2}$
 $d = \frac{2l_1 l_2}{l_1 + l_2} \qquad (3)$

今, $l_1=2l_2$ のときは,

$$d = \frac{2}{3}l_1 \cdots (4)$$

式中、 λ: 骨材に關するある定數

ρ: 骨材の比重

(4) Jung 氏(4)

 d_m を實測表面積に相當する平均徑として、

$$\eta = \frac{d_m}{d}, \qquad d = \frac{2l_1 l_2}{l_1 + l_2}$$

角目篩のときは,

$$\eta = \frac{a}{d^n} = \frac{1.025}{d^{1/9}} \qquad (5)$$

丸目篩のときは,

II. 表面積の計算式

從來、表面積を計算する式に種々あるが、それらはその式を誘導するときの假定が多少違う。

(1) 粒形を球と考えるもの,

ρ: 粒の比重

N: 1g 中に含まれる粒數

d: 粒の平均直徑

とすれば、1g の粒群の總容積 $V(cm^3/g)$ は粒を球と假定すると、

$$V = \frac{\pi}{6} d^3N$$

また、その總表面積 $A_0(\text{cm}^2/\text{g})$ は、

$$A_0 = \pi d^2 N$$

この2つの式から,

$$\frac{V}{A_0} = \frac{1}{6}d, \qquad d = \frac{6V}{A_0}$$

(4) F. Jung (Die Bantechnik, 41-42, 1926) (工學研究 No. 90, 1931) この d の値を V 式に代入すると,

$$V = \frac{\pi}{6} \left(\frac{6V}{A_0} \right)^3 N$$
, $\sharp \gtrsim A_0^3 = 36\pi V^2 N$, $V = \frac{1}{\rho}$

であるから,

$$A_0 = 4.836 \left(\frac{N}{\rho^2}\right)^{\frac{1}{3}}$$
(7)

立方体および四面体を考えるとそれぞれ、

一般に、碎石、砂等の不規則な形のものには、

$$A_0 = C_1 \left(\frac{N}{\rho^2}\right)^{\frac{1}{3}} \qquad (10)$$

式中の C_1 は實驗によつて決定する。

(2) 粒形を實表面積を有する規則形と假定する方法,

ρ: 粒の比重

N:1g 中の粒の數

v: 各粒の容積

d: 各粒の直徑

a: 各粒の表面積

とすれば,初め球形と假定して,

$$v=rac{1}{
ho N}, \qquad v=rac{\pi}{6}d^3, \qquad a=\pi d^2$$

$$\therefore \quad v=rac{ad}{6} \qquad したがって, \qquad a=rac{6v}{d}=rac{6}{cdN}$$

1g 當りの表面積即ち比表面積の A_0 は、

$$A_0 = aN = \frac{6}{ad} \qquad (11)$$

Pöpel 氏 $^{(3)}$ は $l_m=d=rac{2l_1\,l_2}{l_1+l_2}$ を用い、一般粒形のものには、

$$A_0 = \frac{6}{\rho l_m}$$

とした。

Jung 氏(4) は實測表面積と $A_0=\frac{6}{\rho l_m}$ との間には、或る程度の差があるとして、實測表面積に相當する平均徑の d_m と l_m との比、 $\eta=\frac{d_m}{l_m}=\frac{1.025}{l_m^{1/9}}$ で計算すべきであるとした。これは角目篩である。

砂利、碎石には丸目篩を使用する場合が多い。このときは $\eta_r = \eta - 0.136$ て計算する。

しかし、混合物全体の表面積のうち砂利または碎石の占める表面積の割合はきわめて小さく、 したがつて表面積に闘する限り、角目篩叉は丸目篩の區別の問題は採るに足らない。

(3) 粒形の相似性を有する假定による方法.

骨材の粒形が相似性をなし、しかもその粒子の分布狀態が特別のものでなければ、その建渣の $R_{(a)}$ は、

式中、R(x): x 徑の篩に殘る量、

K,n: 骨材によるある定數

(12) 式を變形して,

$$\log(-\log R) = \log K + n \log x$$

よつて、この式のRに2種以上の篩上に殘る骨材の量を代入して計算すればKとれどが求まる。 この式は填充材、セメント等の粉体の表面積の計算に用いられ、いま、一般の填充材につい てそのときのKとnとを算出するとnは1に近い値であつて、實用的にはn=1として差 支えがない。したがつて以下この略式を用いる。

$$\frac{dR}{dx} = \frac{d}{dx}e^{-Kx} = -Ke^{-Kx}.$$

比表面積 A。は,

$$A_0 = \frac{C_3 K}{\rho} \int_{x_1}^{x^2} \frac{e^{-Kx}}{x} dx \qquad (13)$$

これは不定積分である。

 C_s の値は球形のものとすれば、 $C_s=6$ となり、また積分の範圍は填充材では No. 200 $(0.007\,\mathrm{cm})$ 以下を考え $7.4\times10^{-3}\,\mathrm{cm}$ から微粉の最小のものまでにする。鑛物を粉碎したときば鑛物の種類、粉碎機の種類で多少異なるが、最小粒徑は石灰岩粉では $1.0\times10^{-7}\,\mathrm{cm}$ を用いて良いと云われる。

以上述べた表面積の計算式をまとめると,

(i)
$$A_0 = C_1 \left(\frac{N}{\rho_2}\right)^{\frac{1}{3}}$$

(ii) $A_0 = \frac{C_2}{\rho d_m}$
(iii) $A_0 = \frac{C_2 K}{\rho} \left[\log_e x - Kx + \frac{K^2 x^2}{4} - \dots \right]$

III. 骨材の表面積の測定法

骨材の表面積を測定する方法に,

- (1) 方眼紙を砂利又は碎石の表面に貼つてその方眼紙の目を勘定して測定するもの(5),
- (2) 水および油が骨材の表面に附着する被膜によるもの(4)(6),
- (3) ステアリン酸被膜によるもの(7),
- (4) 水および空氣等の滲透によるもの⁽⁸⁾,
- (5) 薬品による砂等の溶解量によるもの(10),

以上のうち著者は計算式としては前述の通り(15)式を用い、また測定法としては(2)、(3)及び(4)を採用し、計算値と實測値とを比較研究して、實用上簡便でしかも正確な結果を與える式を檢討した。その結果(15)式の C_1 , C_2 , C_3 等の定數はそれぞれ C_1 =9, C_2 =8, C_3 =8 となり、

$$A_{0} = 9 \sqrt[3]{\frac{N}{\rho^{2}}}$$

$$A_{0} = \frac{8}{\rho d_{m}}$$

$$A_{0} = \frac{8K}{\rho} \left[\log_{e} x - Kx + \frac{K^{2}x^{2}}{4} - \dots \right]$$
(16)

すなわち、骨材の比表面積は(16)式で計算すべきであると結論した。

IV. 重油の被膜による骨材の表面積測定

この骨材の表面積測定には、重油と MC (Medium curing cut-back asphalt) の2種類を使用したが、MC はその附着する被膜の厚さが實驗の結果一定でない事が判明したため、その實驗資料は採用しなかつた。

重油によったものは、最初表面積の既知の立方体の安山岩および頁岩(圖-1 イ, \mathbf{n})によった。 一定の室溫(約 30° C)のとき石を重油に浸してからこれを取り出し、1時間そのま」静止(釣る)して余分の重油の滴らし、前後の重量差によりその膜の厚さを計算した。その結果頁岩に對しては $18.3\,\mu$,安山岩に對しては $24.9\,\mu$ の値を得た。

- (5) 彦坂治一氏外 (日本ポルトランドセメント業技術協會報告 No. 23, 1936)
- (6) H. Wolff (Z. Angen Chem. 35, 1922)
 H. V. Euler (S. Electro Chem. 28, 1922)
 G. C. Schmidt U. F. Duran (Z, Phip Chem, 108, 1924)
 G. Martin (Trans. Ceram Soc. 23, 1924)
- (7) Langmuir (Journal Am. Chem. Soc. 58, 1936) 太田誠一郎 (土木學會誌 Vol. 36, No. 8, 1951)
- (8) P. C. Carman (Journal of Soc. of Chem. Ind. 57-58, 1938-39.)
 A. Pechukas, F. W. Gage (Ind. Eng. Chem. Anal. 19, 1948)
- (10) 松尾新一郎氏 (セメント技術年報 昭和 24 年)

圖-1(イ)

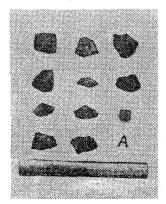
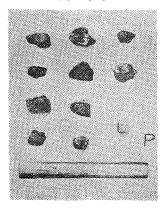


圖-1(口)



つぎに、安山岩 1 よび頁岩の碎石を全く同じ状態で重油に浸し、その前後の重量差を 1 24.9 1 または 1 18,3 1 で除して、その碎石の表面積を算出した。表 1 はその測定結果を示す。

表-I 重油被膜法による骨材の表面積

(1) 安山岩碎石 (ρ=2.63)

\ - /	× 1	41.1 h-4 /1		/					
番號	室溫 (°C)	$W_0(g)$	$W_1(g)$	$W = W_1 - W_1$ (g)	t_0 被膜厚 $t({ m cm})$	表面積 $A(m cm^2)$	珠としての 半徑 <i>r</i> (cm)	半徑rの球の 表面積 A _r (cm²)	$\frac{A}{A_r}$
1	27	37.464	37.606	0.142	0.000249	57.03	1.503	28,39	2.00
2	29	24.888	24.980	0.092	//	36.95	1.312	21.6 3	1.70
3	27	9.133	9.195	0.062	"	24.90	0.939	11.08	2.25
4	27	22.781	22.871	0.090	"	36.14	1.274	20.40	1.77
5	27	23.754	23.857	0.103	"	41.37	1.292	20.98	1.97
6	27	7.349	7.397	0.048	"	19.28	0.874	9.06	2.00
7	29	15.247	15.338	0.091	"	36.55	1.114	15.60	2.34
8	29	26.756	26.863	0.107	#	42.97	1.344	22.70	1.89
9	29	29.434	29.555	0.121	″	48.59	1.388	24 .21	2.00
10	29	16.553	16.628	0.075	//	30.12	1.145	16.4 8	1.83
								平均	1 98

(2) 頁岩碎石 (ρ=2.74)

番號	室溫 (°C)	$W_{\scriptscriptstyle 0}({ m g})$	$W_1(g)$	$W=W_1-W_0$ (g)	被膜厚 t(cm)	表面積 A(cm²)	球としての 半徑 r(cm)	半徑 r の球の 表面積 A_r (cm^2)	$\frac{A}{A_r}$
1	32	18.973	19.041	0.068	0.00183	37.15	1.182	17.56	2.11
2	32	6.882	6.913	0.031	"	16.94	0.843	8.93	1.89
3	32	29.767	29.861	0.094	#	51.37	1.374	23.71	2.17
4	32	15.023	15.076	0.054	17	28.96	1.094	15.04	1.93
5	29	22.646	22.709	0.063	//	34.43	1.254	19.76	1.73
6	32	23,703	23.748	0.045	"	24.59	1.274	20.40	1.20
7	32	18.255	18.304	0.049	"	26.78	1.168	17.14	1.56
8	29	13.010	13.065	0.055	"	30.05	1.043	13.67	2.20
9	32	13.319	13.382	0.063	//	34.43	1.051	13.68	2.48
1 0	29	19.385	19.433	0.031	"	26.23	1.191	17.83	1.47
								平均	1.88

安山岩碎石は比較的粗面であるのに反し,頁岩碎石は比較的平滑であつた。しかして重油はその粗面中の多くの小孔に前記の基準被膜以上に余分量が充たされ,したがつて粗面の安山岩は頁岩の碎石よりも比較的多量の重油が附着されているものと推測される。この理由と多數の小孔を有している 2 つの理由から,その表面積の比A/A,の値の平均値は安山岩の方が大きいのが當然である。圖-1 はこの試験の供試体でA は安山岩,P は頁岩である。

V. ステアリン酸單分子層の被膜による表面積測定

この方法は化學の方面で Langmuir 氏⁽⁷⁾ の方法を著者が碎石の表面積測定にはじめて應用 した新しい方法で獨創的のものであると考える。

この測定に必用な器物および藥品は,

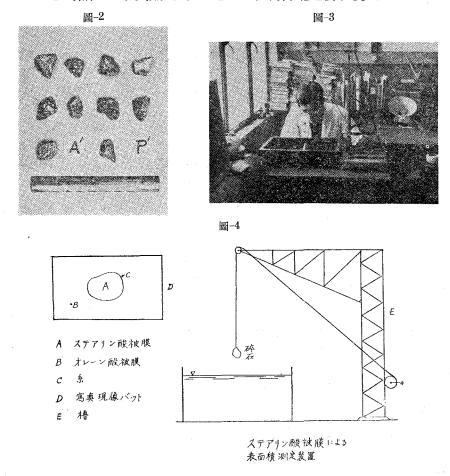
(1)	寫眞現像用四つ切バツト		1
(2)	高さ約 60 cm の櫓		1
(3)	プラニメーター		1
(4)	1 cc の注射器		2
(5)	ステアリン酸	約	10 cc
(6)	オレーン酸またはヒマシ油	″	"
(7)	ベンゾール	約	50 cc
(8)	パラフイン	約	20 g

いま、この測定の要點を述べる。まずオレーン酸またはヒマシ油、ステアリン酸およびパラフインをベンゾールに溶して溶液をつくる。碎石、糸はパラフイン溶液につけてパラフイン塗布を行う。パツトに水を盛り、その上に輪にした糸を浮かせ、その内側に注射器によりごく少量のステアリン酸溶液を水面に落とす。ステアリン酸溶液は單分子層で水面上に擴散してある程度糸の輪を押し擴げ圓形とする。つぎに糸の輪の外側にオレーン酸溶液を少量落とすと、オレーン酸の方は複分子層で水面上に擴散が出來、その表面壓がステアリン酸よりも弱いから、糸の輪の内側はステアリン酸の單分子膜、外側はオレーン酸(ヒマシ油とともにこれをピストン油と云う)の複分子層の被膜で充たされ、糸はこの2種の油の釣合で靜止する。ピストン油の方は少し多い目に擴散させる。この間溶劑のベンゾールは揮發してしもう。

つぎに、サンプルの碎石を糸で釣り、靜かに輪の中に下げて水中に浸けると、碎石の表面にステアリン酸の被膜が單子膜で附着し、それに相當する水面のステアリン酸被膜が失われて表面壓が低下する。これを補わんとして輪の外側のオレーン酸が複分子の重りを崩して糸を押しつけるため輪の形を變える。碎石を水中に沈めたまゝの輪の形を紙に寫して最初の輪の面積から引き去ると、骨材の表面積が求められる。實際の測定では、碎石を一度水から引きあげいま

一回ステアリン酸被膜を重ね、糸の輪には2倍の面積の變形をやらせ、その前後の面積差を2 で除して骨材の表面積とする。もし數回にわたつてこの操作を繰り返し、その回數で表面積差 を割つてやればなお一層精度の高い結果が得られる。要は糸の輪の變形をにらんでその測定の 上げ下げの回數を決める。また、前後の糸の輪の形を寫真に撮せば、實驗後ゆつくりその面積 の測定および計算等が出來る外に記錄を保存するに都合が良い。

要するに、この測定を行えばきわめて高精度の結果が得られ到底重油被膜その他の測定の比でない、たゞその操作にかなり微妙なものがあるから十分注意を要する。



いま、著者の經驗からその注意すべき諸點をあげると、

- (1) 實驗室は淸淨で,埃など飛散せず,風のない靜かな部屋であること,このために著者は夕方から夜にかけて實驗した。
- (2) 室温および水温は 20° C 前後であること, このためには夏の夜 (仙台) が適當であった。

- (3) バットの中の水は pH=6.8 の蒸溜水を使用すること,
- (4) 試驗器物は測定でとによく掃除し、糸は毎回新しいものと取り換えること、

著者は以上の注意のもとに實驗を行って表-II の結果を得た。このとき供試体は前記重油のときのものを再び使用してその表面積を比較した。ただし,個々の碎石の重量は再計量し試驗中の重量の變化を確めた。

表-II ステアリン酸被膜による表面積測定

(1) 安山岩碎石 (ρ=2.63)

番號	$W_{\scriptscriptstyle 0}(\mathrm{g})$	$rac{Ar}{(\mathrm{cm}^2)}$	$A \ (m cm^2)$	$\frac{A}{A_r}$
1	37.8	26.64	47.59	1.66
2	25.0	21.85	32.18	1.47
3	9.3	11.30	19.04	1.68
4	22.8	20.22	35,23	1.74
5	23.9	21.23	35.14	1.65
6	7.4	9.68	15.02	1.55
7	15.4	15.7 0	31.27	1.99
8	26.9	22.61	39.49	1.75
9	29.7	24.24	47.70	1.96
10	17.7	17.21	26.47	1.54
			平	均 1.699

(2) 頁岩 (ρ=2.74)

番號	$W_0(g)$	(cm^2)	$^{A}_{ m (cm^2)}$	$\frac{A}{A_r}$
1	19.2	17.84	30.63	1.72
2	6.9	9.04	13.61	1.51
3	29.9	23.86	43.62	1.83
4	15.2	15.2 0	26.79	1.76
5	22.7	19.59	28.88	1.48
6	23.9	20.60	26.45	1.28
7	18.3	17.21	26.77	1.55
8	13.0	13.56	29.87	2.20
9	10.8	12.06	26.95	2.23
10	19.5	17.84	26.14	1.46
			平均	1.703

(註) $A=ステアリン酸法による表面積,<math>A_r$ =半徑 r の球 $(
ho,W_{
m o})$ の表面積

重油被膜法による實測表面積と、ステアリン酸被膜法のそれとの間にはかなりの差があり、また $\frac{A}{A_r}$ の値にも同じように相當の差違が認められる。

つぎに、安山岩碎石と頁岩碎石の表面の狀態かろ見て、兩碎石を比較すると、 $\frac{A}{A_r}$ の値には相當のへだたりがあると思われるが、實際の測定の結果からはあまり差違は認められない。これは重油の塗布で碎石の表面の小孔および凹凸が塞がれ、ステアリン酸測定の際の供試体の表面の状態が變つているためと思われる。したがつて著者はまつたく新しい他の碎石をとり出し、これについて再びステアリン酸法を行い、その結果を表-III に示した。このとき使用した碎石は圖-2 である。

表-III ステアリン酸法による表面積測定

(3) 安山岩碎石 (ρ=2.649)

番號	$W_{\scriptscriptstyle 0}({ m g})$	d(cm)	$rac{A_r}{(\mathrm{cm}^2)}$	$rac{A_r}{(\mathrm{cm}^2)}$		$\frac{A}{A_r}$
1	22.70	2.54	20.30	38.34		1.89
2	17.4 0	2.32	16.85	27.97		1.66
3	14.40	2.18	15.00	27.67		1.85
4	13.80	2.15	14.5 0	24.67		1.70
5	14.40	2.18	15. 00	30.24		2.01
					平均	1.822

(4) 流紋岩碎石 (ρ=2.544)

番號	$W_{\scriptscriptstyle 0}({ m g})$	d(cm)	$rac{A_r}{(\mathrm{cm}^2)}$	$A angle (m cm^2)$	$\frac{A}{A_r}$
1	19.20	2.43	18.54	29.74	1.60
2	15.10	2.24	15.73	28.66	1.83
3	14.10	2.19	15.10	25.53	1.69
4	13.70	2.17	14.77	21.24	1.44
5	12.7 0	2.11	14.00	19.23	1.37
		,		李	均 1.586

(3) の安山岩碎石は(1) のものとは産地が違い、表面に多數の小孔があり粗面である。これに反し(4) の流紋岩碎石はその表面の狀態は前の頁岩のそれとやや似た比較的平滑なものであった。

この試験で留意することは、表-III の結果は、重油試験法を行わないまつたく新しい碎石であるが、ステアリン酸の附着を良くするために供試体にはあらかじめパラフィン溶液の塗布をやつてる關係上、やはりある程度表面の小孔が塞がれていることである。したがつて、表面積値に多少の誤差を生ずる。これをなるべく軽減するためにはパラフィン溶液はなるべく薄いものを塗布すべきである。

以上の測定結果を觀察するに、その測定表面積は實表面積に比較して、重油法によるものは 大なる値が得られ、重油被膜試験 すみひものにステアリン酸法を用いたものは反對に小なる値 を與える。また、最後のまつたく新しい碎石をステアリン酸法で測定したものは、その實測表 面積の値が少しく小さくあらわれていると推察される。

以上のごとく,それぞれ多少の修正を必要とするがその誤差は \pm の符號であるから,いま,以上の測定の $\frac{A}{A}$ 値の平均をもつて最後の公値とすれば,

$$\frac{A}{A_r} = \frac{1.98 + 1.88 + 1.70 + 1.70 + 1.82 + 1.59}{6} = 1.78$$

つぎに、表-IV は表-I および表-III の安山岩、頁岩および流紋岩の碎石について調べた細長率、扁平率等であつて、これらの値で判るようにこれらの供試体は比較的形の良いものであり、ひどい扁平のものまたはごく細長いものはない。

しかし、一般に使用する碎石には、相當扁平のものまたは細長いもの等腫々であつて、この點を考えると $\frac{A}{A_r}$ の比は $1.40 \sim 2.30$ の間を往來し、 普通の場合の平均値は $1.80 \sim 1.90$ 位と思われる。したがつて著者はそのまた平均値の 1.85 をもつて表面積計算の基準とした。

表-IV 碎石の扁平率、細長率其他

(1) 安山岩碎石 (ρ =2.63)

Person 表面積 表面積A'平均値 Am 1|1 厚サ 扁平 長サ 容積 球形 細長 方形 ステア A_m リン酸 (cm^2) (cm^2) 率 R 徑 d_p A重油 (cm) (cm³)fS (cm) (cm) e (cm) (cm^2) 4.5 3.2 2.3 14.4 0.436 0.832 1.960 6.270 1.406 3,21 57.03 47.59 52.31 16.3 1 4.1 3.5 2.1 9.5 0.315 0.602 1.952 6.833 1.171 3.11 36.95 32.18 34.57 3 3.4 2.0 3.5 0.343 0.655 2.267 4.533 1.700 24.90 19.04 21.97 1.5 3.174.2 3.1 2.2 **8.7 0.3**94 0.581 1.909 5.918 1.355 3.06 36.1435,23 35,69 11.7 3.2 9.1 0.429 0.819 2.294 7.341 1.219 35.14 38.26 13.8 5 3.91.7 2.7741.376 19.28 15.02 17.15 3.5 1.8 1.3 2.8 0.342 0.653 2.692 4.846 1.944 2.01 8.6 7 3.9 2.2 1.4 5.9 0.349 0.938 2.786 6.129 1.773 2.29 36.5531.2733.91 14.8 42.9739.4941.2315.0 4.52.22.1 10.2 0.490 0.936 2.143 4.7142.045 2.75 48.59 47.70 48.15 9 4.3 2.2 11.3 0.341 0.651 1.955 6.860 1.229 3.21 15.0 3.5 2.8 2.5230.12 26.47 28.30 11.2 10 4.1 1.4 6.9 0.417 0.697 2.927 8.200 1.464 12.76 平均

(註)
$$K = \frac{V}{abc}$$
, $R = \frac{6V}{\pi abc}$, $e = \frac{a}{c}$, $f = \frac{ab}{c}$
 $S = \frac{a}{b}$, Person $\mathfrak{A} = \frac{a}{c} = \frac{A+A'}{2}$, $V = \frac{W_0}{\rho}$.

(2) 頁岩碎石 (p=2.74)

容積 容積 V 係數 細長 Person 表面積 表面積 平均表 長サ 球形 扁平 方形 徑 d_p 率R率 率f率SA' ステ 面 積 a(cm³) 重 油 アリン酸 (cm) (cm) (cm) (cm) 4.0 $^{2.1}$ 1.9 7.0 0.4390.8382.105 4.421 1.905 2.5237.15 30.63 33.89 13.4 3.2 0.2940.562 2.284 4.343 1.684 2.0416.94 13.61 15.28 7.51.9 1.4 2.54.2 2.42.5 10.9 0.433 0.827 1.680 4.032 1.750 2.93 51.37 43,62 28.96 26.79 27.88 11.3 3.0 2.61.9 5.5 0.371 0.709 1.579 4.105 1.154 2.46 8.3 0.398 0.760 2.625 8.138 1.355 34.43 28.88 31.66 11.5 4.23,6 1.6 2.75

6	4.0	3.0	1.7	8.7	0.426	0.814	2.353	7.059	1.333	2.73	24.59	26.45	25.52	9.3
7	3.7	2.8	1.7	6.7	0.380	0.726	2.178	6.094	1.321	2.60	26.78	26.77	26.78	10.3
8	2.6	2.2	1.6	4.7	0.514	0.982	1.625	3.575	1.182	2.09	30.05	29.87	29.96	14.3
9	3.3	1.9	1.7	3.9	0.366	0.699	1.941	3.688	1.737	2.20	34.43	26.95	30.69	13.9
10	4.2	3.0	1.6	7.1	0.352	0.672	2,625	7.875	1.400	2.72	26.23	26. 14	26.19	29.6
													平均	11.73

(3) 安山岩碎石 (ρ=2.65)

番號	長サ a (cm)	ф (cm)	厚サ c (cm)	容 積 V (cm³)	容積 係數 <i>K</i>	球形 率 <i>R</i>	細長 率 <i>e</i>	扁平 率 <i>f</i>	方形 率 S	Person 徑 d_p (cm)	表面積A ステア リン酸 (cm ²)	$\frac{A}{d_p}$
1	3.8	3.7	2.3	8.6	0.266	0.508	1.652	6.113	1.027	3.19	38.34	12.0
2	4.4	2.7	2,3	6.6	0.242	0.462	1.913	5.165	1.630	3.01	27.97	9.3
3	3.7	2.9	1.8	5.4	0.280	0.534	2.056	5.961	1.276	2.68	27.67	10.3
4	3.2	2.7	1.8	5.2	0.334	0.639	1.778	4.800	1.185	2.50	24.67	9.9
5	3.4	2.4	1.8	5.4	0.368	0.703	1.889	4.533	1.417	2.45	30.24	12.3
											平均	10.76

(4) 流紋岩碎石 (p=2.54)

番號	長サ a (cm)	іјі <i>b</i> (ст)	厚サ c (cm)	容 積 V (cm³)	容積 係數 <i>K</i>	球形 率 <i>R</i>	細長 率 <i>e</i>	扁平 率 <i>f</i>	方形 率 S	Person 徑 d_p (cm)	表面積A ステア リン酸 (cm ²)	$\frac{A}{d_p}$
1	4.1	3.3	2.0	7.5	0.277	0.530	2.050	6.765	1.242	3.00	29.74	9.9
2.	4.2	3.6	1.2	5.9	0.325	0.620	3.500	12.600	1.167	2.63	28.66	10.9
3	3.9	2.4	1.4	5.5	0.420	0.802	2.786	6.685	1.625	2.36	25.53	10.8
4	3.9	3.1	1.4	5.4	0.319	0.610	2.786	8,636	1.258	2.56	21.24	8.3
5	3.9	2.7	1.5	5.0	0.317	0.605	2.600	7.020	1.444	2.52	19.23	7.6
											平均	9.50

 $\frac{A}{d_p}$ の平均は

$$\frac{A}{d_p} = \frac{12.76 + 11.73 + 10.76 + 9.5}{4} = 11.19 = 11.2$$

次に、一定重量の骨材の個数については藤井眞透氏⁽⁹⁾ の研究の結果から、

砂利, 砂,
$$N=521,195.$$
 d^{-3} $\rho=2.60$ 碎石, 篩屑, $N=696,626.$ d^{-3} $\rho=2.60$

N:1 kg 當りの骨材の個數

d: 骨材の平均徑 (mm)

いま, この式により, 各篩間の個數を計算すると表-V になる。

表-V 各篩間の骨材の個數と表面積

番號	篩 目	$= \frac{l_1 + l_2}{2} $ (mm)	$N = 696,626d^{-3}$ /kg	$N=521,195d^{-3}/g$	a₀=1個の骨材 の球としての 表面積 (mm²)	$1.85a_0$ (mm ²)	1kg當りの表面積 1.85a。N cm²/kg (ρ=2.50)
1	$1\frac{1}{2} \sim \frac{3}{4}''$	28.6	29.78		2,659	5,052	1,563(1.563cm ² /g)
2	3 3"/ 4 8	14.3	238.23	* -	667	1,268	3,150(3.150 ")

⁽⁹⁾ 藤井眞透氏 (土木試驗所報告, 第 27 號, 1934)

3	3″~No.4	7.2	1,866.39		16 8	320	6,200(6,200 ")
4	No.4~No.8	3.6	14,931.11		42	80	12,400(12.400 ")
5	No.8~No.16	1.79		90.875			
6	No.16~No.30	0.89	<u></u>	739.32			
7.	No.30~No.50	0.44		6,118.00			Marrie Carlo
8	No.50~No.100	0.23		42,838.00	*		
9	No.100 ~ 200	0.112		376,976.00			 .
10	No.200以下			-			
(#F)	with a later	~) ~ #					

(註) 不明の個所――のところは他の方法による。

VI. 透水法による表面積測定

Carman 氏®は Kozeny 氏の式から表面積を計算する式を誘導し、

$$S_0 = 14\sqrt{\frac{1}{K\nu} \cdot \frac{\varepsilon^3}{(1-\varepsilon)^2}} - \frac{2}{D(1-\varepsilon)}$$

$$A_0 = \frac{S_0}{\rho}$$

$$(17)$$

式中 S_0 : 1 cm³ あたりの表面積 (cm²/cm³)

A₀: 1g あたりの表面積 (cm²/g)

K:透水係數 (cm/sec)

ν: 水の動粘性係數 (cm²/sec)

ε: 間隙率

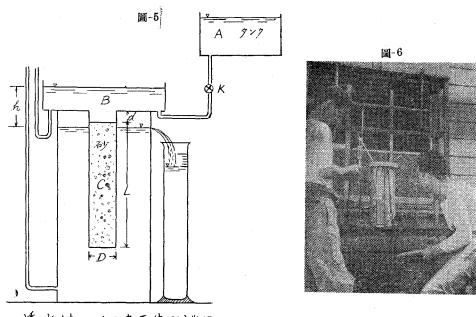
D: 試驗筒の直徑 (cm)

ρ: 骨材の比重

測定器具としては,

透水試驗器 (圖-5,6)	1
寒暖計 100°C	1
秒時計	1
メスシリンダー 100, 250, 500, 1,000 cc	1
突きかため棒	1
d なる深さを測る目盛桿	1
スケール(mm 目盛)	1

充分篩い分けした各粒につき乾燥重量を測り、これを少量ずつ C なる容器の中に入れて、突き棒である程度突き固める。この突き固めの程度には別に制限がない、要は砂等の試料の中に空洞がないようにする。この突き固めのときは突き棒でかき廻しながら締め固め、なるべく砂の間の空氣を追い出すよう注意が要る。 砂の粒の大きさにより d の深さを加減して試料を



透水法による表面積測定装置

つめ,表面を平にしてから目盛桿(尖端に圓板をとり付けたもの)でその深さ d を測る。 x に水槽 x から水を送り,余分の水ば x から溢流するようにして, x を一定の水位に保つ。一定の水量が何秒間で滲透するかを秒時計で數回測定を試みる。その測定時間がだんだんに増すのは,砂のまわりに空氣の附着増進していることを示し,このことは滲透時間の測定でわかる。例-1 はこの場合を示す。

この空氣の附着を防ぐ意味において、水槽 A の水は一旦溫め、また試料は溫水に浸し、その冷却するのを待つて攪拌した後、試驗筒 C に投入すれば、砂の周りに附着する空氣は認められない。しかしその乾燥重量が不明であるから、測定後乾燥して計量する。 例-2 は後者の例である。

例-1 廣瀨川砂 (No.16~No.30)

ho=2.60, W_0 =800 g, h=5.2 cm, L=15.55 cm, D=6.9 cm(面積 F=37.3 cm²) 水溫 T=26.8°C, ν =0.0085 (圖-7)

	渗透時	間 t sec	
Q cc	1回	2回	3 回
200	25.6	28.6	32.7
400	51.2	58.0	67.0
600	77.0	87.0	102.0
800	102.0	117.0	138.0
1,000	130.0	148.0	173.0

第一回目の測定を調べると、 $200 \, \mathrm{cc}$ から $1,000 \, \mathrm{cc}$ までは滲透時間の變化が認められないから、このときの時間 t を採用して、

$$K = \frac{v.L}{h} = \frac{1,000 \times 15.55}{130 \times 37.3 \times 5.2} = 0.610.$$

試験筒内の砂の容積 V は、

$$V = 37.3 \times 15.55 = 581 \text{ cm}^3$$
.

間隙なしに砂が填充されたときの重量をWとすれば、

$$W = \rho V = 2.60 \times 581 = 1,510 \text{ g}$$

$$1 - \varepsilon = \frac{W_0}{W} = \frac{800}{1510} = 0.53$$

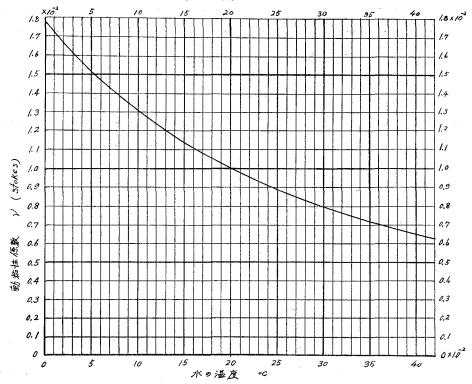
$$\epsilon = 0.47$$

$$p = \frac{\varepsilon^3}{(1 - \varepsilon)^2} = 0.370$$
 (MB-8)

$$S_0 = 14 \times \sqrt{\frac{p}{K\nu}} - \frac{2}{D(1-\varepsilon)} = 14 \times \sqrt{\frac{0.370}{0.0085 \times 0.610}} - \frac{2}{6.9 \times 0.53}$$

圖-7

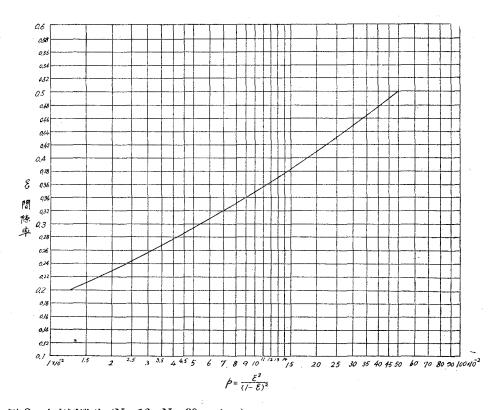
水温と動粘性係数



 $=117.85 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$

$$A_0 = \frac{117.85}{2.50} = 47.2 \,\text{cm}^2/\text{g}$$
 $(\rho = 2.50)$

圖-8



例-2 小高標準砂 (No.16~No.30 のもの) $\rho=2.65,\ W_0=600\ \mathrm{g},\ h=5.3\ \mathrm{cm},\ L=9.65\ \mathrm{cm},\ D=6.9\ \mathrm{cm}(F=37.3\ \mathrm{cm}^2)$ $T=29.2^\circ\mathrm{C},\ \nu=0.008$

$$K = \frac{1000 \times 9.65}{111 \times 37.3 \times 5.3} = 0.438$$

$$S_0 = 83.6 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$$
, $A_0 = \frac{83.6}{2.50} = 33.4 \text{ cm}^3/\text{g}$ $(\rho = 2.50)$

表-VI は川砂、濱砂及び篩等についての測定結果である。この表の中には空氣の附着が認められた測定値は除いた。また、各回の測定値は少くとも 12 回の平均である。

表-VI 透水法による表面積の測定結果

(1	\ 1	Vo	۹.	No.	16
(I	, ,	·UF	$\circ \sim$	INO.	70

No.	骨材種類	$D\mathrm{cm}$	W_0 g	ρ	ε	p	K	T° c	$S_0 \mathrm{cm}^2/\mathrm{cm}^3$	$A_0 \text{ cm}^2/\text{g}(\rho = 2.50)$)
5	廣瀨川砂	4.5	3 80	2.48	0.433	0.254	1.74	27.0	57.5	23.0	
25	"	77	350	2.45	0.423	0.228	1.47	25.7	58.4	23.3	
26	n	"	404.6	2.45	0.431	0.246	1.49	26.5	69.7	24.2	
5 9	篩屑(流紋岩)) "	372.0	2.667	0.517	0.500	2.04	19.2	63.7	25.4	
										平均 24.0	

(2) No.16~No.30

No.	骨材種類	$D\mathrm{cm}$	$W_{\scriptscriptstyle 0}$ g	ρ	. 8	p	K	T°c	$S_0 m ~cm^2/cm^3$	$A_0 \text{ cm}^2/\text{g}(\rho = 2.50)$
1	廣瀬川砂	6.9	800	2.58	0.466	0.354	0.618	26.8	114.5	45.8
6	"	4.5	300	2.58	0.480	0.408	0.623	27.0	122,2	49.0
28	"	4.5	414	2.56	0.442	0.275	0.434	27.2	121.2	48.6
30	"	6.9	1000	2.58	0.433	0.250	0.276	21.5	119.5	47.8
49	篩屑(流紋岩)	4.5	312.6	2.56	0.498	0.500	0.689	23.5	123.7	49.4
										平均 48.12

(3) No. 30~No. 50

No.	骨材種類	$D\mathrm{cm}$	$W_{\mathfrak{o}}$ g	ρ	8	p	K	Tc	$S_0 \mathrm{~cm^2/cm^3}$	$A_0 \text{ cm}^2/\text{g}(\rho = 2.50)$
2	名取川砂	6.9	500	2.63	0.453	0.313	0.160	26.7	212.2	85.0
7	"	4.5	250	2.63	0.457	0.323	0.21 8	28.1	187.2	* 75. 0
11	廣瀬川砂	4.5	300	2.63	0.438	0.266	0.219	27.0	167.7	67.2
12	"	6.9	700	2.60	0.442	0.280	0.134	27.0	221.5	88.6
29	"	4.5	408	2.60	0.445	0.317	0.154	27.8	217.2	86.8
35	" .	6.9	500	2.60	0.436	0.260	0.106	21.5	222.0	88.8
48	篩屑(流紋岩)	4.5	194	2.52	0.508	0.500	0.254	28.2	216.4	86.7
										平均 82.6

(4) No. 50~No. 100

No.	骨材種類	$D\mathrm{cm}$	$W_{\scriptscriptstyle 0} \; {f g}$	ρ	ε	p	K	T°c	$S_0 m cm^2/cm^3$	$A_{\mathfrak{o}}$ c	$m^2/g(\rho = 2.50)$
8	名取川砂	4.5	300	2.65	0.456	0.321	0.0533	25.2	363.4		145.0
31	"	4.5	212	2.65	0.446	0.289	0.0472	27.8	380.2		152.0
37	濱砂	4.5	144.7	2.712	0.440	0.275	0.0507	28.0	356.2		142.1
47	篩屑(流紋岩)	4.5	67.5	2.57	0.458	0.330	0.0605	27.4	356.2		142.7
										巫妇	145.45

(5) 小高標準砂 (No.16~No.30 のもの)

No.	砂種類	$D\mathrm{cm}$	$W_{\mathfrak{o}}$ g	ρ	ε	p	K	$T^{\circ}c$	$S_0 \mathrm{cm}^3/\mathrm{cm}^3$	$A_0 \text{ cm}^2/\text{g}(\rho = 2.50)$
13	小高砂	6.9	600	2.65	0.370	0.128	0.438	29.2	83.5	33.4
14	"	6.9	1000	″	0.373	0.132	0.432	29.3	86.0	34.4

15	"	6.9	1000	″	0.366	0.122	0.447	30.4	82.0		32.8
17	"	10.1	2400	"	0.362	0.116	0.385	25.5	81.5		32.6
1 8	"	10.1	2400	"	0.360	0.114	0.387	25.5	81.0		32.4
19	"	6.9	1000	//	0.363	0.118	0.368	27.0	85.5		34.2
21	, #	6.9	800	v	0.366	0.120	0.434	27.1	79.1		31.6
22	"	6.9	800	"	0.380	0.143	0.463	27.1	84.5		33.8
23	"	6.9	800	"	0.363	0.117	0.476	28.5	76.5		30.6
										平均	32.67

(6) 九味浦標準砂 (No. 50~No. 100 のもの)

No.	砂種類	$D\mathrm{cm}$	W_{0} g	ρ	ε	p	K	T°c	$S_0 \mathrm{cm}^2/\mathrm{cm}^3$	$A_0 \text{ cm}^2/\text{g}(\rho = 2.50)$
24	九味浦砂	4.5	194.8	2.66	0.399	0.180	0.034	28.7	356.3	142.5
25	"	4.5	199.7	2.66	0.392	0.165	0.033	28.6	345.3	138.0
27	"	4.5	199.8	2.66	0.392	0.165	0.032	29.0	351,3	140.4
										水炒 140 2

(7) 九味浦標準砂(No.50以下)

No.	砂種類	$D\mathrm{cm}$	$W_{\mathfrak{g}}$ g	ρ	ε	p	K	T'c	$S_{ m 0}~{ m cm}^{ m 2}/{ m cm}^{ m 3}$	$A_{\scriptscriptstyle 0}$ c	$m^2/g(\rho = 2.50)$
9	九味浦砂	4.5	199.0	2.66	0.393	0.165	0.022	23.5	400.0		160.0
10	"	"	198.5	"	0.400	0.180	0.023	25.7	420.0		168.0
11	"	"	199.6	'n	0.395	0.170	0.021	23.5	410.5		164.3
31	"	"	300.0	"	0.410	0.200	0.028	27.0	405.0		162.0
										平均	163.58

(註) 小高標準砂はわずかに No. 16 に残り、あとはほとんど No. 30 に残留する。そして粒徑は No. 16 に近いものが多いようである。また、九味浦標準砂は約半分ずつ No. 50~No. 100 および No. 100~No. 200 に篩い分けられ、そのうち No. 100 から No. 200 の粒徑は No. 100 に近いようである。後者 (7) の測定は、No. 50 で篩つたもの全部について測定した結果である。

以上の結果を検討すると、一定の篩間の骨材の測定表面積にある程度の差を見る。まず第1は特にこの表中に掲載されなかつた缺番はその測定表面積の差がはなはだしく、大きな誤差を示し空氣の附着が認められ、したがつてこの測定値は除いた。第2の問題は、同じ試料を測定ごとに再篩して見ると、そのつど若干の通過量を見ることで、細かな方の篩で篩う度ごとに若干量が通過している。すなわち、通過する微粉の大きさ、その量によつてその表面積の測定値に差を生する點である。いま、その適例として、濱砂について實驗したものを擧げると表-VIIの通りである。この表の値は上から下へその測定のつど再篩いしたものの表面積の實測値である。

表-VII 濱砂 (No. 50~No. 100)

No.	$D\mathrm{cm}$	$W_{\mathfrak{o}}\mathrm{g}$	ρ	ε	p	K	$T^{\circ}\mathbf{c}$	$S_{ m 0}~{ m cm^2/cm^3}$	$A_0 \text{ cm}^2/\text{g}(\rho = 2.50)$
33	4.5	198.0	2.712	0.470	0.370	0.0426	25.0	437.2	174.5
34	4.5	194.7	" "	0.445	0.290	0.0351	24.0	423.2	169.0
36	4.5	171.0	"	0.450	0.305	0.0442	25.5	393.2	157.0
37	4.5	144.7*	"	0.440	0.275	0.0507	28.0	356.2	142.1

^{*} この分は再飾分の結果通過した量と,比重の兩測定のために試料の一部をとつたため, 相當そ の重量が減つている。

測定ごとにおけるこの濱砂の No. 100 を通過したものの平均徑は次のごとくして計算出來る。すなわち、No. 33 と No. 34 の測定の砂の重量差は $3.3\,\mathrm{g}$ また、No. 34 と No. 35 とのそれは $3.7\,\mathrm{g}$ であり、また、No. 33 の試料の全表面積は $174.5 \times 198 = 34,511\,\mathrm{cm}^2$ 、また、No. 34 および No. 35 のそれらはそれぞれ、 $169 \times 194.7 = 32,904.3\,\mathrm{cm}^2$ および $157 \times 171 = 26,847\,\mathrm{cm}^2$ であるから、それぞれの表面積差は $499\,\mathrm{cm}^2/\mathrm{g}$ 、 $1,637.1\,\mathrm{cm}^2/\mathrm{g}$ で、これを $\frac{8}{\rho d_m}$ でその該當する d_m を求めると、最初 No. 100 の篩を通つた粒の平均徑は $d_m = 0.0642\,\mathrm{cm}$ 、その次の試料 No. 34 の實測の No. 100 篩を通つたものの平均徑は $d_m = 0.0021\,\mathrm{cm}$ であつて 次第にその粒徑の細かくなつていることに氣がつく。

つぎに、砂の種類による比表面積の差、砂と篩屑等の比表面積の差については、その試料をNo.30とかNo.50とかの篩別にしてやればほとんど差が認められない。これは比較的角張つている粗面の篩屑等は、その比表面積の増すのが當然であると云う常識から考えると一寸不思議なことであろう。この間の説明としては、ある一定の篩を通つた篩屑はその角張つているためにその球としての徑は、丸味のある砂の同じ篩を通過し得るものの球としての徑に比べると遙かに小さい。したがつてその比表面積にはほとんど變化がないものと推測される。ただし、以上のことは大小種々の粒徑から成る骨材を一連の篩で篩い分けをしたものに限ることは云うまでもなく、九味浦砂、小高砂等の粒揃えのものに對してはおのずからまた別問題である。

以上透水法による各測定値は毎回少くとも $3 \times 4 = 12$ すなわち滲透水量は少くとも4組、および透水時間は3回、都合 12 回以上の測定値の平均値であるから、實際の測定回數は相當なものである。

また、この透水法による表面積測定の應用として、小高標準砂のごとくその粒徑が揃い、その表面積もほとんど一定の値としてあらわれるものを基材とし、これにこの測定法で測定不可能の碎石または砂利等の表面積測定には次の方法で試みた。

例-3 安山岩碎石 (No. 4~No. 8, ρ=2.55)

 $W_0 = 800 + 200 = 1,000 g$ (200 g は碎石,800 g は小高砂)

 $D=6.9 \, \text{cm} \, (F=37.3 \, \text{cm}^2)$

 $L = 15.55 \, \text{cm}$

$$h = 5.25 \, \text{cm}$$

$$T = 28.0$$
°c ($\nu = 0.0083$)

ての混合材の比重
$$\rho = \frac{1 \times 2.55 + 4 \times 2.65}{5} = 2.63$$
 $t \sec 2$
 $Q \cot 1 回 2 回 3 回 200 38 38 38 38 400 76 76 76 76 600 114 114 113.5 800 152 152 152 $K = \frac{800 \times 15.55}{152 \times 37.3 \times 5.25} = 0.418$
 $W = 26.3 \times 37.3 \times 15.55 = 1,526 g$
 $1 - \varepsilon = \frac{W_0}{W} = \frac{1000}{1526} = 0,656$
 $\varepsilon = 0.344$
 $p = 0.0944$ (圖-8)
 $S_0 = 14\sqrt{\frac{0.0944}{0.0083 \times 0.418}} - \frac{2}{6.9 \times 0.656} = 72.66 \,\mathrm{cm}^2/\mathrm{cm}^3$
 $A_0 = \frac{72.6}{2.50} = 29.06 \,\mathrm{cm}^2/\mathrm{g}$ $(\rho = 2.50)$$

いま、求めんとする碎石の表面積を $x \text{ cm}^2/g$ とし、また小高標準砂のそれは前表-VI からその平均値 32.87 cm $^2/g$ (ρ =2.50) を用い、

1 × x = x
4 × 32.87 = 131.48

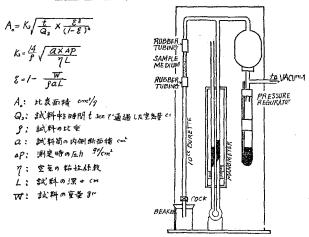
$$\frac{x+131.48}{5}$$
 = 29.06
 $x+131.48$ = 145.30
∴ x = 13.82 cm²/g (ρ = 2.50)

同じょうな測定方法により、 $3/8''\sim$ No.4 の碎石の表面積として、 $A_0=7.02\,\mathrm{cm}^2/\mathrm{g}$ を得た。 空氣の邪魔を除去するには、水の代りにアルコール、アセトン等の薬品を使用すれば良いのであるが、經費の關係でこれを使用した實驗は出來なかつた。

また、No. 200 通過の石粉(填充材)の表面積は同じ滲透法で測定出來るが⁽⁸⁾、その装置は 圖-9 のごとく變える必要がある。 この場合は空氣を滲透させ、その空氣の量は水で測る等の いろいろの方法をとる。

圖-3

石粉の表面積測定



この實驗は,實驗裝置の關係から京都大學化學研究所の理學博士水渡英二氏に依賴し,平均 $A_0=3,250~{
m cm}^2/{
m g}(
ho=2.50)$ を得た。

以上の測定結果をまとめて表-VIII をつくる。

表-VIII 實測表面積と計算表面積との比較

番號	篩	目			平均測 定表面 積 Acm²/g		$A'' = 9\sqrt[3]{\frac{N}{\rho^2}}$ cm^2/g	$A''' = \frac{8K}{\rho} \int \frac{e^{-Kx}}{x} \cos^2/g$	$\int_{a}^{a} dx \alpha = \frac{A}{A'}$	$\beta = \frac{A}{A''}$	$\tau = \frac{A}{A'''}$
1	$1\frac{1}{2} \sim \frac{3}{4}$		1.56		1.56	1.75	1.54		0.89	1.01	
2	$\frac{3}{4} \sim \frac{3}{8}''$		3.15		3.15	3.28	3.07		0.96	1.03	
3	3″~Ne	0.4	6.20	7.02	6.61	6.08	6.16		1.09	1.07	,
4	No.4~	-8	12.40	13.82	13.11	11.19	12.20		1.17	1.07	
5	No.8~	-16′	•	24.00	24.00	20.78	22.80		1.15	1.05	
6	No.16	~3)	48.12	48.12	38.55	44.70		1.25	1.08	
7	No.30	~5)	82.50	82.50	71.11	90.40*		1.16	0.91	
8	No.50	~1(00	145.45	145.45	133,33	173.80		1.09	0.84	
9	No.100)~2	200			246.15	306.00				
1 0	No.200	以	下 3	,250.00	3,250.00			3,400.00			0.96
平均									1.095	1.008	0.96

^{*} 篩 No.30 No.50 の砂粒の數は表-V から,

 $N=6,118.4/g \ (\rho=2.60)$

したがつてその比表面積は

$$A = 9\sqrt{\frac{6,118.4}{2.60^2}} = 87.2 \text{ cm}^2/\text{g}$$
 $(\rho = 2.60)$

これを ρ=2.50 のものに換算すると,

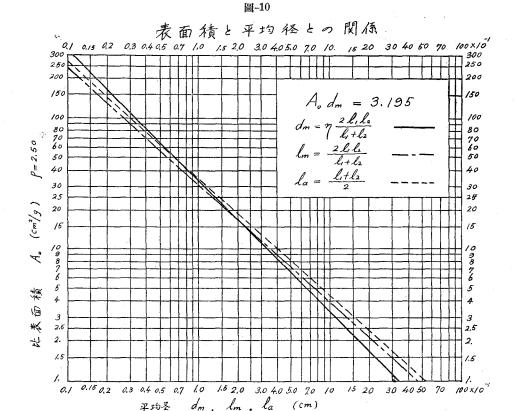
$$A = \frac{87.2 \times 2.60}{2.50} = 90.4 \text{ cm}^{0}/\text{g}$$
 ($\rho = 2.50$)

他の値も同様にして求められる。

表-VIII の比表面積はすべて $\rho=2.50$ の場合のものである。 この表によると $A''=9\sqrt[3]{\frac{N}{\rho^2}}$ の方が粒の比較的大なるときは質測値によく合う。しかし,骨材の微細なものの比表面積が, 徑の大なるもののそれに比較して非常に大なる値であることから,著者はこの細かい方で割合に質測値に合う而も計算の容易な $A'=\frac{8}{\rho d_m}$ の方を採用した。この場合注意することは, 節目の大きさの一應の檢査とその篩い方を出來るだけ正確に行う點とである。

VII. 表面積圖表

以上骨材の測定の結果 $A_0 = \frac{8}{\rho d_m}$ の式がよく實測値と合致し、またその計算が比較的便利であるとしてこの式を採用することとし、さらに實用に便利に使用せんとして以下記述する計算によって圖表(圖-10)を作製した。



番號	篩	目		平均徑 l _m (cm)		長面積 /g)ρ=2.50)				
1	$1\frac{1}{2} \sim \frac{3}{4}$			1.84	1	.74					
2	$\frac{3}{4} \sim \frac{3}{8}''$			0.99	3	3.24					
. 3	$\frac{3}{8}$ ~ No	.4		0.53	6	5.04					
4	No.4~	No.8	•	0.29	11	.00					
5	No.8~	No.16		0.15		.30					
6	No.16~			0.083		.50					
7	No.30~			0.045		.20		*.			
8	No.50~			0.024	133				•		
9	No.100	~ No.20	0	0.013	246	.00					
No.		Ĺ	2	3	4	5	6	7	8	9	
d_m	1.8).99	0.53	0.29	0.15	0.083	0.045	0.024	0.013	
log d			.996	ī.724	ī.462	ī.176	2.919	5.653	2.380	2.114	
$A_{f 0}$ log A	1.' 4 0.9		3.24).511	$6.04 \\ 0.781$	I1.00 1.041	21.30 1.328	38.50 1.58 5	71.20 1.852	133.00 2.124	246.00 2.391	
						1.040	1.000	2.002		2.502	
いま、實驗式を $A_0=md_m^n$ と考え、											
	$\log A_0$	$=\log n$	n+n 1	$\log d_m$							
	$n \log a$	$l_m + \log$	m-1	$\log A_0 = 0$	0						
	$\alpha x \times \beta y$	y-l=0) .	の形	としてや	っると,					
	$\alpha = \log$	d_m	$\beta = 1$	l=10	$\log A_0$						
	α		β		l	, di	X ß	3	XL	122	BL
4	-0.265		1	-(0. 241		•			,	•
<u>-</u>	-0.004		1	_	0.551						
_	-0.276		1	_(0.781						
	-0, 538		1		1.041						
	-0.824	٠	1	-:	1. 328						
	-1.081		1	-:	1.585						
.	-1.347		1	-:	1.852						
	-1.620		1	2	2. 124						
-	-1.886		1	-2	2.391						
	$lpha^2$	lphaeta		αl	$oldsymbol{eta}^2$	1	βl				
0.	070	+0.26	35	-0.064	1		0.241			•	
0.	. 000	-0.00)4	+0.002	1	_	0. 551				
0.	. 076	-0.27	6	+0.216	1	_	0.781				

(100)

 \therefore 10.278 x-7.311 y+13.966=0

$$-7.311 x+9 y-11.894=0$$

これを解いて,

$$x = -0.991949 = -1$$
 $y = 0.5092$

したがつて $-1 \log d_m + 0.5092 - \log A_0 = 0$

$$A_0. d_m = 3.195$$
(18)

この $A_0d_m=3.195$ によつて-10 圖を作製しだ。實線で示したものがそれである。

また、その他の平均徑、すなわち $l_m=rac{2l_1l_2}{l_1+l_2}$ あるいは $l_a=rac{l_1+l_2}{2}$ 等實用的に便利な平均徑による表面積はそれぞれ鎖線および點線で示した。

この圖-10 を使用するときは、他種の標準篩目の場合、または隣り合いの篩目のいかなる寸 法の場合でも、きわめて簡單にそれに該當する表面積が求められる。

次に、Edward 氏の方法で表面積を求めたと云う建設院第一技術研究所概報 No. 14, 1948 所載の表面積と比較せんがため、この圖表から求めた當該篩目の表面積は表-IX の通りである。

表-IX 著者の表面積と Edward 氏の表面積の比較

篩 目	平均徑 l _m (cm)	Edwardの表面積 $A'(\text{cm}^2/\text{g})$ $\rho=2$	著者の表面積 A ₀ * (cm²/g)ρ=2.65	$A^{\scriptscriptstyle 0}{}'/A_{\scriptscriptstyle 0}$
25∼20 mm	2.22	1.3 0	1.84	0.71
20—15 mm	1.71	1.7 0	2.36	0.72
$15\sim10 \text{ mm}$	1.2 0	2.40	3.20	0.75
10~5 mm	0.66	4.40	4.60	0.96
5~3 mm	0.37	7.60	8.40	0.91
3 mm~No.10	0.24	11.00	13.90	0.85
No.10~No.20	0.116	20.00	26.90	0.74
No.20~No.40	0.056	37.00	50.00	0.74
No.40~No.60	0.046	44.00	60.50	0.71
No.60 ~ No.140	0.015	110.00	160.00	0.69
No.140~No,200	0.0086	176.00		
			平均	0.78

^{*} 圖-10 は ρ =2.50 の表面積であるから,これを 2.65 のものに換算する。すなわち, $A_{2.65}=\frac{2.50}{2.65}A_{2.50}$

表-IX であきらかなるごとく,Edward 氏の表面積(ρ =2.65?)と著者の表面積との間には大なる差違,すなわち平均 22% の開きがあるが,この 22% の誤差は特に骨材の表面積による混合物の研究上からはきわめて重大なことである。

アスフアルトコンクリートまたはモルタル等において、アスフアルトの適量を決定する場合は經驗または仕様書等によつても與えられるが、これを理論的に研究しまたは合理的に割り出さんとすれば、この骨材、填充材の表面積の値は表面積法では重大なる基本的の意義を持つことになる。すなわち、アスフアルト量は純理論的にはその混合物の間隙をある程度充す量と、その骨材、填充材の周りに附着する被膜の量との合計であるが、いま問題を簡單にするためアスフアルト量は骨材および填充材の周りの被膜の合計であるとしたとき、さらに特に著者研究の結論として、この被膜の厚さはその骨材の比表面積によつて變化するとした場合には、骨材、填充材の正確な表面積の決定はこの問題のようなときにはきわめて大切なことになると思う。

従來の研究の發表のうちには,填充材の表面積には觸れずに,Edward 氏による砂から碎石までの全表面積でアスファルト量を割つて平均の被膜厚,たとえばその厚さが 25 μ であるのが適當であると云う結論を出しているものがある。著者はこの點に疑問を持ち,石粉のごとき微粉の表面積の測定について鍛意研究し,實用的測定法として,または計算の方法として前述のごときものを採用した,これらはある程度一應成功したものと考えている。しかして,その石粉の比表面積のきわめて大でその少しの誤差も影響するところ顯著なものがあると思うから,著者は實用的と云う見地から,その鋪裝の種類によりアスファルトに適當な量の石粉を混和したアスファルトマステツクを考え,その合理的な被膜厚からアスファルト量を計算出來る圖表を作製した。(次の著者の論文參照)

しかし、著者のこの骨材、石粉およびセメント等の表面積の研究の狙いは、あくまでも正確な比表面積の决定と、これを基としてのすべての混合物の合理的な解決であつて、2,3 その研究を完了したが、後日これが發表を約束してこの稿を終りたい考えである。

VIII. 結 語

以上述べた骨材の表面債の研究を綜合するとその結論として次の事柄が擧げられる。

- 1. 骨材 セメントおよび石粉等の表面積の測定の結果から、碎石、砂利および砂の比表面 積には、 $A_0=\frac{8}{\rho d_m}$ 、また、石粉、セメント等の徴粉のものには $A_0=\frac{8K}{\rho}\left[\log_e x-Kx+\frac{K^2x^2}{4}\right]$ を用うべしとしたこと。
 - 2. 比表面積の計算式を圖表にし、その使用を簡便にして實用的としたこと。
- 3. 碎石、砂利のごとき大粒のものには、その Person 徑 $d_p = \sqrt[3]{abc}$ を計算し、 これを 11 倍して近似的な表面積が求められるとしたこと。

- 4. 骨材の種類のいかんに拘らず、一定の篩間の骨材の比表面積には變りがないとしたこと。
- 5. Edward 氏の比表面積より 22% 大であるとしたこと等である。

なお、この研究につずいて下に示す研究にうつりその結論を得た。すなわち、

- (i) アスフアルト混合物のアスフアルトの被膜の厚さおよび合理的配合割合の決定。
- (ii) 砂の表面積と透水係數との關係,

等である。

また研究中のものは,

- (ii) 上の表面積と最適含水率との關係,
- (iii) セメントコンクリートの水セメント比と骨材の表面積との關係,
- (iv) セメントの表面積を考えた軟練りモルタルの試験法の再檢討,

著者のこの表面積の研究が他の種々な分野において應用されることがあならば幸である。

この研究には一部文部省の科學研究費の交付をうけ、故牧彦七博士の御教示、また東北大學教授富永齊博士(化學), 同教授絹卷烝氏(化學) および東京大學教授星埜和博士, 早稻田大學教授西垣久實博士(數學)等の御指導に負うところが多い。つぎに、實驗に當つては、東北大學理學部大學院學生佐々木圭文氏の多大の御手傳をうけた。

以上の方々に對して深甚の謝意を表します。

骨材類の表面積によるセメントコンクリート およびアスフアルト混合物の配合割合の研究

太田誠一郎

Study on the Proportionings of the Cement Concrete and the Asphaltic Mixture by the Surface Areas of Aggregate, Cement and Stone Dust

Seiichiro Ota

Abstract

Author succeeded to measure the specific surface areas of aggregate, cement and stone dust accurately concerning their sieve analysis, and then discussed the rational proportionings of the cement concerte and the asphaltic mixture by the new surface area method.

かつて、著者は骨材、填充材たる石粉およびセメント等の比表面積を精密に測定し、これを 算出する式を定めかつ實際的に簡便な圖表を作製して發表した。(1)

この骨材、石粉およびセメント等の表面積の値は、これを用いることにより、セメントコンクリート、アスフアルト混合物等の一般混合物の合理的配合割合の研究とか、または土壌の研究とえばその最適含水量の解決等その應用範圍が廣いものがあると考えられる。

著者は種々の方法により骨材類の比表面積の測定の結果、その計算式は從來のものを修正して、次式によって計算されるものとした。

$$A_0 = \frac{8}{\rho d_m} \qquad \cdots \qquad (1)$$

$$A_0 = 9\left(\frac{N}{\rho^2}\right)^{\frac{1}{3}} \qquad \cdots \qquad (2)$$

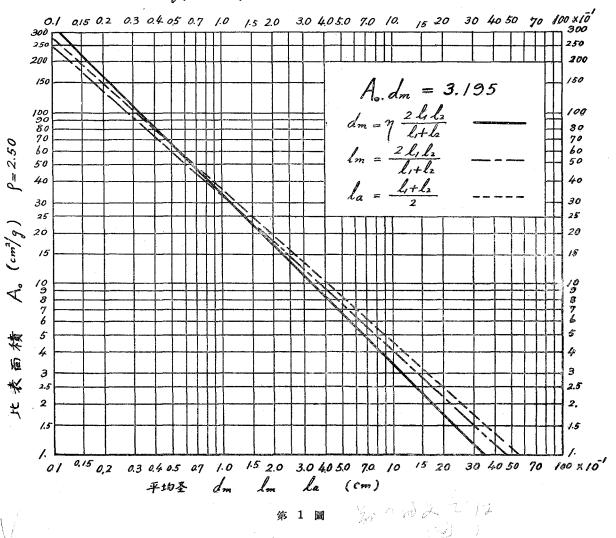
$$A_0 = \frac{8Kn}{\rho} \int \frac{x^{n-1} e^{-Kx^n}}{x} dx = \frac{8K}{\rho} \left[\log_e x - Kx + \frac{K^2 x^2}{4} \right] \cdots (3)$$

⁽¹⁾ 太田誠一郎 室廟工業大學研究報告 第1卷第3號 (昭和27年)

以上 3 つの式の使用上からは、(1) 式は砂, 篩屑等の細骨材に、(2) は砂利, 碎石等の一定 重量の個數の勘定の容易なものに、また、(3)は石粉, セメント等の微粉のものに良い。

しかし、著者は實用的には(1)および(3)式を採用し、なおかつ計算上簡便にせんが爲に \mathbb{a} —1 を作製した。

比表面積と平均径との関係



米國型の一連の篩間の骨材の比表面積の値として著者の與えたものは表-1である。

Son Vy R

節目	比表面積 A。 cm²/g (ρ=2.50)	比 面 率 a a_0 =10.000 cm^2/kg $(ho$ =2.50)
$1\frac{1}{2}$ $\sim \frac{3}{4}$ $(38 \sim 19^{mm})$	1.8	0.2
$\frac{3}{4} \sim \frac{3}{8}^{n} \ (19 \sim 9.5^{mm})$	3.3	0.3
$\frac{3}{8}$ No. 4 (9.5~4.8 ^{mm})	6.1	0.6
No. 4~No. 8 (4.8~2.4 ^{mm})	11.2	1.1
No. 8~No. 16 (2.4~1.2 ^{mm})	20.8	2.1
No. 16~No. 30 (1.2~0.6mm)	38.6	3.9
No. 30~No. 50 (0.6~0.3 ^{mm})	71.0	7.1
No. 50~No. 100 (0.3~0.15 ^{mm})	133.0	13.3
No. 100~No. 200 (0.15~0.074mm)	246.0	25.0
No. 200 以下 (0.074mm 以下)	3,250.0	325.0

表-1. 各篩間の骨材の比表面積 ($\rho=2.50$)

I. セメントコンクリート、アスフアルト混合物の 内容の基本的考え方

セメントコンクリートの混合水、アスフアルト混合物のアスフアルトはともに骨材、セメントおよび石粉等の材料の周りに附着して被膜となり、ここにそれぞれの混合物を造る。しかしてともにその比重は約 1.0 である。

セメントコンクリートはこれに混合用水を多量に用いると軟かい混合物が出來, また反對に 少量を加えると硬練りのコンクリートが出來るが, 强度の差こそあれともに最後はかたまつて コンクリート構造物となる。

しかし、アスファルト混合物ではアスフアルトを多量にもまた少量にも混ずるわけに行かない。ともにこれらは實際には用に立たない、著者はこの適量のアスファルトに着目し、米國の道路局、アスファルト協會および著者の過去において成績の優秀なアスファルト混合物をとりあげ、以下に示す 14 種の代表的混合物を決定した、表—2 はこれを示す。

表—2.	アスフアル	ト混合物の	代表的配合割合
------	-------	-------	---------

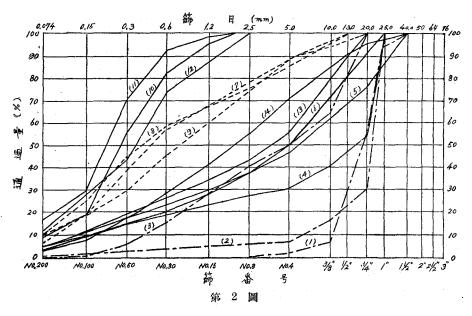
篩目	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)	(11)	(12)	(13)	(14)
112~11	42	70	0	46	24	10	0	0	0	0	0	0	0	5
3/ 3 //8//	51	14	37	13	14	20	4	4	6	0	0 1.	0	20	10
$\frac{3}{8}$ No. 4	5	₇ 9	13	10	15	1 0	8	1 0	6	0	0	0	15	14
No. 4~No. 8	2	1	10	4	10	23	11	10	14	0	0	0	12	17
No. 8~No. 16	0	2	1 2	4	7	1 0	1 0	9	14	5	2	13	9	13

No. 16~No. 30	0	1	13	5	7	7	10	8	15	12	5	13	7	13
No. 30~No. 50	0	1	9	4	6	6	17	14	16	28	23	31	. 8	11
No. 50~No. 100	.0	0	4	5	5	5	22	19	1 0	37	41	16	7	10
No. 100~No. 200	0	1	2	4	7	5	12	16	12	9	13	15	8	4
No. 200 以下	_0	1	0	5	5	4	6	10	_7_	9	16	12	4	_3
	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
アスフアルト %	4.5	4.5	5.0	5.5	6.5	5.0	8.5	8.8	8.3	9,1	11.0	10.0	4.7	9.2

- (1) 混合式マカダム (RC)
- (2) マカダム型アスフアルトコンクリート (AC)
- (3) 粗配合アスフアルトコンクリート (AC)
- (4) 密配合アスフアルトコンクリート (AC)
- (5) 密配合アスフアルトコンクリート (AC)
- (6) 密配合アスフアルトコンクリート (RC, MC)
- (7) トペカ (AC)
- (8) トペカ (AC)
- (9) トペカ (AC)
- (10) シートアスフアルト (AC)
- (11) シートアスフアルト (AC)
- (12) シートアスフアルト (AC)
- (13) 密配合アスフアルトコンクリート (RC, MC)
- (14) 密配合アスフプルトコンクリート (エマルジョン)
- (註) ○印はこの研究の資料としたもの

表-2 を圖-2 に示した。

アスファルト混合物の骨材篩分図



以上のうち、今研究している問題の資料としては (1), (2) および (3) は間**除**率の多い為に、また、 (1), (6), (13) および (14) はそれぞれアスフアルトセメントと異なる材料すなわちカットバックおよび乳劑を使用したものであるからこれは除いて考えた。すなわち、番號の右肩に〇印のあるものだけを採り上げて檢討することにした。

これら8つの混合物ではいずれも骨材の有する間隙は石粉及びアスファルトセメントによつて充分填充され、最後に残る間隙率は5%以下である。いま、以上の間隙の少い混合物のアスファルト量は骨材、石粉の周りにそれぞれの厚さで附着した被膜の總量と考えると、ここに次のような2つの考え方が産まれる。すなわち、

- (1) アスフアルト被膜は均一の厚さである。
- (2) アスフアルト被膜の厚さは骨材の粒徑のいかんによつて變化する。

まず第一に著者は(1)の考え方で研究し、

として發表した事がある(2)。

そのとき研究發表の席上に居られた故牧彦七博士に興味ある研究であるから續けてこの被膜の厚さを研究するようにと勵まされ、その後研究の結果第二の問題に移つた。すなわち、もし 被膜の厚さが骨材等の粒徑の大きさ換言すればその比表面積によつて變化すると、

なる基本式において、いかなる種類のアスフアルト混合物もこれを滿足しなければならない。 式中 p は骨材を篩い分けしたときのその篩間の骨材の百分率、 A_o はその篩間の比表面積、 又 x はアスフアルトセメントの被膜の厚さである。

先に採り上げた 8 個の代表的混合物の平均配合割合の値を (4) に代入し、最小自乘法によって x すなわち被膜厚さ (表-3 では $t\mu$) を計算出來るわけで早稻田大學の西垣博士の御好意により目下計算中である。表-3 の値は試算で求めたものである。

篩 目	比表面積 $A_{ m o}$ cm $^2/{ m g}$ ($ ho$ =2.50)	比面率 a $a_0=10,000~\mathrm{cm^2/kg}~(ho=2.50)$	被膜厚サ tμ
$1\frac{1}{2}$ ~ $\frac{3}{4}$ "	1.8	0.2	175
3 ~3"	3.3	0.3	130
³ / ₈ ∼No. 4	6.1	0.6	80
No. 4~No. 8	11.2	1.1	52

表-3 比表面積と被膜の厚さ

⁽²⁾ 太田誠一郎 第6回土木學會年次大會 東京大學 昭和25年5月

No. 8~No. 16	20.8	2.1	32
No. 16~No. 30	38.6	3.9	19
No. 30~No. 50	71.0	7.1	13
No. 50~No. 100	133.0	13.3	8
No. 100~No. 200	246.0	25.0	5
No. 200 以下	3, 250.0	325.0	0.7

次に表-3 の被膜厚さ $t(\mu)$ すなわち x (cm) と A_0 (cm $^2/g$) との關係を A_0^n x=c なる形と考え,10 組の數字を代入して最小自乘法で解けば,

$$n=\frac{3}{4}, \qquad c=0.03$$

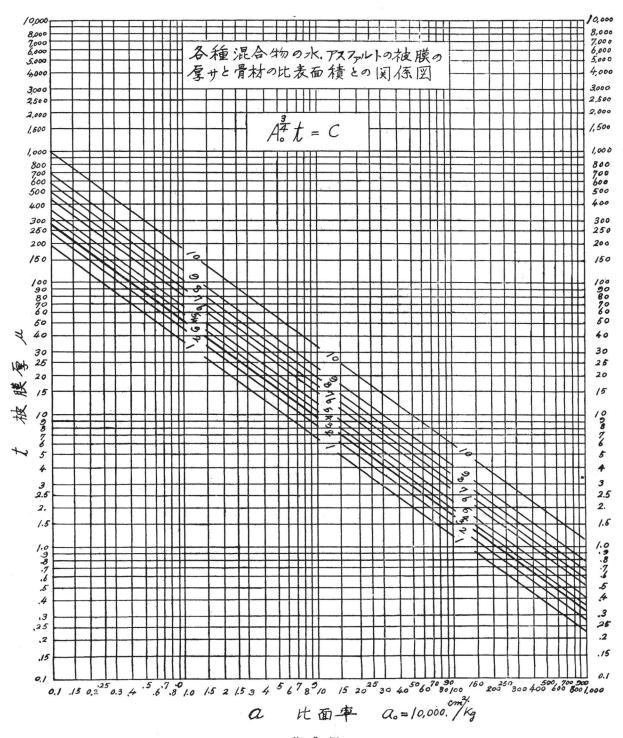
 A_0 の代りに比面率 a, また x の代りに $t(\mu)$ を用いて圖-3 を作製した。 この場合は圖中の No. 3 の線となる。

この $A_o^{\frac{3}{2}}x=0.03$ なる No. 3 の式は、以上 8 個の混合物の結論として歸納的に到達した 理想的の線であるが、實際問題として工事現場では この線の上下に一本ずつの上限、下限の線で圍まれだある巾を持つたものすなわち $C=0.03\pm e$ なる式で示された混合物でも成功するはずである。

また $A_o^{\frac{3}{4}}$ x=0.03 で示される混合物は三軸安定度試驗器 (triaxial stability tester) あるいはハバード氏安定度試驗器 (Hubbard stability testing apparatus) 等で今一度その混合物を試驗して再檢討すべさであつて、場合によつては多少の修正が加えられることも考えられるが、その修正がもしあつてもきわめて微々たるものであり、基本的考えには豪も變りがない。すなわちその基本的考えとは粒徑の大なるものにはアスフアルト被膜は厚くつき、反對に粒徑の小なるものには薄い被膜であると云う事である。なおここで注意することは間隙を埋める多少のアスフアルト量または水量はすべて被膜として取扱われることであつて、しかもこの研究ではあくまでも混合物に限定され、個々の骨材の周りの被膜の厚さの問題はまた別であると云うことである。

この問題で除かれた混合物のうちマカダム式、粗配合アスフアルトコンクリート等においては上限の線はなお一層遠ざかり、 $C=0.03+e_1$ 、 $C=0.03-e_2$ のとき $e_1>e_2$ なる關係となることは當然うなすかれる。

要するに、將來安定度試驗の結果および現場でのその鋪裝の成績結果等によつて、No. 3 の 線は今一度再檢討を必要とするが、著者としてはセメントコンクリートの內容の檢討すなわち その混合物の軟度試驗によつてある線であらわされた種々の混合物の軟さはみな同じであると 云う點には自身が持てる。



第 3 圖

(111)

II. セメントコンケリートの水被膜厚さと現場軟度

アスフアルト混合物のアスファルトの代りに水で置き換えると、No. 1 から No. 10 の No. 3 の線に平行する C の値の違つた線が引かれる。この番號の數の大なるもの程軟いコンクリートで普通の場合には No. 3 から No. 8 間に納まる。しかしてそのコンクリートの骨材の内容にいかなる粒徑またはいかなる粒度でも同一の番號のしかもセメントに對する骨材の割合が同じでも同じでなくともそれに關係なくそれらのコンクリートはみな同じ軟度の混合物である。したがつてこの研究はこれを應用することにより種々の配合割合のコンクリートを練り、强度その他の性質を檢討してコンクリートの用途、目的に應じ最も良い骨材の粒徑、配合割合を定めるのに役立つものがあると思う。

いま、その實例を擧げて説明したい。

例,

材料: 豆碎石 (仙台三瀧安山岩, No. 8 以上)

空隙率 $\varepsilon=49\%$ (壓縮のとき), 比重 $\rho=2.53$

砂 (名取川砂, No. 16 以下)

 $\varepsilon=38\%$ (壓縮のとき), $\rho=2.63$

セメント (常陸セメント)

 $\varepsilon=55\%$ (壓縮のとき), $\rho=3.10$

以上の材料を用い、セメント、骨材の比を 1:6.15 としまた同じ軟度のコンクリートについて検討して見る為 No.5 の線で被膜厚を考えることとする。

(1) 従來の考え方すなわち粗骨材と細骨材の比を $\frac{G}{S}=1.7$ とし、配合割合を 1:6.15 のコンクリートとすれば、

碎石	54 %	3.86
砂	32	$\begin{pmatrix} 3.86 \\ 2.29 \end{pmatrix}$ 6.15
セメント	14	1.00) 1.00
	100	

(a) 碎石の篩分その他の値は,

篩 目	p	$a_{2.53}$	t_5^{u}	pat
3″∼No. 4	$44 \times 0.54 = 23.8$	0.59	100	1,450
No. 4~No. 8	$53 \times 0.54 = 28.6$	1.09	62	1,935
No. 8~No. 16	$3 \times 0.54 = 1.6$	2.08	38	126
	100 54.0			1,511

(112)

(b) 砂の篩分その他

篩目	p	$a_{2.63}$	t_5^{μ}	pat
No. 8~No. 16	$2.0 \times 0.32 = 0.6$	2.0	40	48
No. 16~No. 30	$14.8 \times 0.32 = 4.7$	3.7	25	435
No. 30~No. 50	$46.0 \times 0.32 = 14.5$	6.75	16.5	1,645
No. 50~No. 100	$32.0 \times 0.32 = 10.2$	12.65	11.0	1,420
No. 100~No. 200	$5.0 \times 0.32 = 1.6$	23.8	6.3	239
No. 200 以下	$0.2 \times 0.32 = 0.06$	308.0	0.95	18
	100			3,805

(c) セメント

p	$a_{3,10}$	t_5^a	\mathbf{pat}
14	246	1.20	4,130
		∑ pat =	11.446

故に混合用水は

$$\frac{\sum \text{pat} \times a_o}{1,000 \times 10 \times 1,000} = \frac{11,446 \times 10,000}{1,000 \times 10 \times 1,000} = 11.45 \ ^{l}/100^{\text{kg}}$$

したがつて、水セメント比、 $w/c = \frac{11,45}{14} = 81.7\%$

また, 著者の創案の

軟度表示水セメント比
$$w_0/c = \frac{4.130}{14} = 29.5\%$$

すなわち、コンクリートの軟度を表わす、たとえばフローとての $\frac{w_o}{c}$ = 29.5% のセメントペーストのフローとは等しく同一の軟度を示す。したがつて従來使用される水セメント比は同じ配合割合でもその粒徑、粒度によつてその軟度は變化し、たゞ單に大体の目安としかならない。

(2) 著者の試作せる主として鋪裝用のセメントコンクリートの配合割合。

著者は Bolomey または Füller で示す骨材の粒度曲時は再檢討すべきものであると考え,所謂著者の名付けた "飛び上り粒度曲線" すなわちその曲線は途中において一段または敷段の平坦な階段をなすものが良いとして、粗骨材、細骨材を篩い分けしてその結果から、たとえば粗骨材は No. 8 (2.5mm) 以下の分は取り去り、一方細骨材 (砂) は No. 8 を通過せる分のみを採用すれば、この兩骨材を混じたものは、No. 8~No. 16 間の粒徑は皆無であつて粒度曲線はこの部分で平らとなり階段をつくる。

以上のごとき粒度曲線に合致するように骨材を用意し、一方それらの骨材の有する(壓縮したときの)間隙率を測定し、これを考慮して次の配合割合のものを試作した。

したがつてこのコンクリートの配合割合は、

碎石
$$60$$
 4.30 6.15 G 26 1.85 1.00 1.00 1.00

以上のコンクリートを (1) のものと同じ軟度のものに練り合わす為に t_5 の被膜厚として、

碎石
$$pat = \frac{3511 \times 60}{54} = 3,900$$
砂
$$pat = \frac{3805 \times 26}{32} = 3,090$$
セメント
$$pat = \frac{4,130}{54}$$

$$\sum pat = 11,120$$

故に混合用水は 100kg につき 11.12¹ となり,

$$w/c = \frac{11.12}{14} = 79.5\%$$
 (前混合物と w/c が違つても同じ軟度)

w₀/c=29.5% (前混合物と同じ軟度)

以上は骨材の吸水率を無視し、材料は氣乾のものを使用した計算である。これに吸水率を考慮すれば一層正確な混合物が得られ、また現場で水を含み表面水のある骨材のときはこの表面水を測定して混合に要する水量が計算出來る。

以上 2 種の配合割合のコンクリート供試体をつくり、その壓縮强度を試験した結果は、

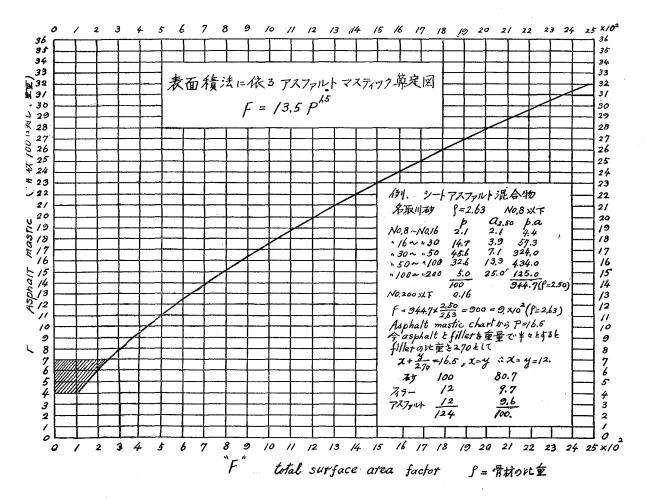
すなわち,(2) と(1) を比較して 1.08 倍,約 1 割の强度の増加である。

なお、この外にコンクリートの龜裂の試驗、磨耗の程度等につき檢討して行けば興味ある研究が出來、さらに AE コンクリート、土壌等の問題にこの線を延ばして行くなどその應用範圍がきわめて廣いものがあると思う。

III. アスファルト混合物の實用的一考案

前述のごとく、No. 200 を通過した填充材の比表面積は約 3,000 cm²/g でその表面積の値が他の骨材のそれと比較して問題にならない程大である。したがつてその填充材の混入量または篩い分けの際の少しの誤差もその表面積に影響すること甚大である。

ここにおいて、著者はアスフアルトセメントに填充材を混じたアスフアルトマステイツクを 考え、このアスフアルトマステイツクの被膜の厚さすなわちその必要量からアスフアルトの量 を決定する方法について研究を進めた、この事はまた實用的にもきわめて便利であるからでも ある。



第 4 圖

著者は別の研究問題として(未發表)アスフアルトの性質におよぼす塡充材の影響と云う問題から結論として、

(1) シートアスフアルト、 塡充材の量アスフアルトの重量に對する百分率 q 100~130%

(2) トペカ " 50~70%

(3) 密配合式アスフアルトコンクリート "10~30%

(4) マカダム式アスフアルトコンクリート " 0~5%

と云う線を出した。

この研究の結果から、アスフアルトマステイツクの量が決定されると、ついでアスフアルト および填充材の量が計算出來る。

以上述べた研究の結果、アスフアルトマステイツクの量を見い出す 圖-4 を作製した。その使用法の例は圖中に示してある。

IV. 結 論

以上の研究の結果結論として,

- (1) すべての混合物において、骨材、石粉およびセメント等の比表面積の大小により、その周りの水およびアスフアルトの被膜の厚さが異なる。
 - (2) 骨材の比表面積と被膜の厚さとの關係から,混合物の配合割合等の理論的研究が出來る。
- (3) 實用的にはアスフアルト混合物のアスフアルトマステイツク量を算出して、次にスフアルト量を決定した方が正確かつ便利である。
- (4) 水セメント比("/。) は嚴格な意味からはそのコンクリートの軟度の指針とはならない。 すなわちセメントのみの水被膜量の "o/。 がそのコンクリートの軟度を正確に示す。

なお、以上の研究の外に表面積法の應用として、

- (1) コンクリートのセメントペーストの濃度および被膜厚さと强度その他の性質の關係。
- (2) 土壌の研究たとえば最適含水量と水被膜厚との關係。

等,混合体に關する限りこの表面積法によって研究が出來るものと確信し、將來その方面の研究に進むと同時に、さらに種々の方法によってこの研究の根本問題たる填充材、セメントおよび骨材等の比表面積を測定の上檢討し、その値を再確認したい考えである。

この研究の費用の一部は文部省科學研究費によったものである。

(昭和 26 年 11 月 8 日受付)

鐵筋コンクリート矩形版の挫屈荷重 (第1報)

佐 伯 利 吉

Buckling Loads of Rectangular Reinforced Concrete Slabs (1)

Rikichi Saheki

Abstract

Rectangular reinforced concrete slabs with uniform thickness may be concidered orthogonally anisotropic plates. Adopting H. Marcus' assumptions on the elastic properties, in this paper, are reduced the formulae for the buckling loads of plates of this kind subjected to uniform pressures on two pairs of sides.

Also their numerical values corresponding to various boundary conditions, side length ratios and rigidity ratios are tabulated to the aid of designing such structural members.

I. まぇがき

矩形板の挫屈についてはすでに多くの研究があるが、主として isotropic plate に闘するもので anisotropic plate として各種の場合における挫屈荷重の數値を廣く算出したものは少い。しかるに鐵筋コンクリート版にあつては、直交2方向に鐵筋の量およびその配置層が異なるため、かような版は異方性板として取扱うのが一層合理的であると考えられる。

本稿においては問題を簡單にするため、版の厚さが一様で、かつ兩邊各方向の鐵筋配置もまたそれぞれ一様であるとする。すなわち鐵筋コンクリート矩形版を直交異方性板と假定して、 邊に平行な一様壓縮荷重による挫屈荷重の公式を求め、各種の兩方向荷重比に對し挫屈荷重が 邊長比および版剛比によつていかに變化するかをあきらかにし、その數値表を作製して實際設計の便に資したいと思う。

この種問題では境界條件によつてその數學的操作や計算過程に著しい繁簡の別あることは周 知のことであるが、まづ比較的簡單で應用の廣いものから始める。

II. 基本方程式

a b を變長とする矩形版中心面の坐標軸を 圖のようにとり、一樣壓縮荷重 p が x 軸の方向に又 q が y 軸の方向に作用し、兩軸方向の版剛 度 が等しくないときの板の撓み w はそれが厚さに比して小さければ一般に次の式 11 で表わされる。

$$D_{1} \frac{\partial^{4} w}{\partial x^{4}} + 2D_{3} \frac{\partial^{4} w}{\partial x^{2} \partial y^{2}} + D_{2} \frac{\partial^{4} w}{\partial y^{4}} + p \frac{\partial^{2} w}{\partial x^{2}} + q \frac{\partial^{2} w}{\partial y^{2}} = 0 \qquad (1)$$

ただし $D_i = \frac{(EI)_x}{1 -
u_x
u_y} : x$ 方向の版の曲げ剛さ

$$D_2=rac{(EI)_y}{1-
u_x
u_y}$$
: y 方向の版の曲げ剛ち

ν_z, ν_y: それぞれ x および y 方向の Poisson's Ratio

$$D_3 = 1/2 (\nu_x D_2 + \nu_y D_1) + 2(GI)_{xy}$$

 $2(GI)_{xy}$: Torsional rigidity

また $H.Marcus^{\circ}$ は E=const. かつ ν は兩方向に等しいものとして、次の關係を出している。

$$D_1 = \frac{EI_x}{1-\nu^2}$$
, $D_2 = \frac{EI_y}{1-\nu^2}$, $D_3 = \frac{E(I_x+I_y)}{2(1-\nu^2)}$

これには異論もあるがなお將來の實驗結果にまつべきもので、今はこれに從う。

よつて

$$I_{x} \frac{\partial^{4} w}{\partial x^{4}} + (I_{x} + I_{y}) \frac{\partial^{4} w}{\partial x^{2} \partial y^{2}} + I_{y} \frac{\partial^{4} w}{\partial y^{4}} + \frac{1 - \nu^{2}}{E} \left(p \frac{\partial^{2} w}{\partial x^{2}} + q \frac{\partial^{2} w}{\partial y^{2}} \right) = 0$$

あるいは

$$\frac{\partial^4 w}{\partial x^4} + (1+k^2) \frac{\partial^4 w}{\partial x^2 \partial y^2} + k^2 \frac{\partial^4 w}{\partial y^4} + \frac{1-\nu^2}{EI_x} \left(p \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} + q \frac{\partial^2 w}{\partial y^2} \right) = 0 \dots (2)$$

$$\not \approx k^2 = \frac{I_y}{I_x}$$

さらに

$$P = \frac{pa^2(1-\nu^2)}{\pi^2 E I_x}$$
 (dimension の無い數)

9,

C

¹⁾ M.T.Huber: Bauing. 1923, Heft 12 u. 13.

²⁾ H.Marcus: Die Theorie elastischer Gewebe und ihre Anwendung auf die Berechnung biegsamer Platten, s. 105.

とすれば(2)式は次のようになる。

$$\frac{\partial^{4}w}{\partial x^{4}} + (1+k^{2})\frac{\partial^{4}w}{\partial x^{2}\partial y^{2}} + k^{2}\frac{\partial^{4}w}{\partial y^{4}} + \frac{P\pi^{2}}{a^{2}}\left(\frac{\partial^{2}w}{\partial x^{2}} + \alpha\frac{\partial^{2}w}{\partial y^{2}}\right) = 0 \quad \cdots (3)$$

$$\approx \frac{q}{b}$$

今後この公式を使用する。なお以下においては $b \ge a$ を採ることにするらか $I_x \ge I_y$ したがって $k^2 \le 1$ である。

III. 四邊共に單純に支承される場合

この場合はすべての境界條件は

$$w = A \sin \frac{m\pi}{a} x \sin \frac{n\pi}{b} y \qquad (4)$$

$$A = \text{const.} (m, n = 1, 2, 3, \dots)$$

によつて滿足される。

これを(3) 式に代入すれば

$$\begin{split} A \Big\{ & \frac{m^4 \pi^4}{a^4} + (1 + k^2) \frac{m^2 n^2 \pi^4}{a^2 b^2} + k^2 \frac{n^4 \pi^4}{b^4} - \frac{P \pi^2}{a^2} \left(\frac{m^2 \pi^2}{a^2} + \alpha \frac{n^2 \pi^2}{b^2} \right) \Big\} \\ & \times \sin \frac{m \pi}{a} x \sin \frac{n \pi}{a} y = 0 \end{split}$$

を得る。(4) 式が恒等的に零でないためには

$$\frac{m^4}{a^4} + (1 + k^2) \cdot \frac{m^2 n^2}{a^2 b^2} + k^2 \cdot \frac{n^4}{b^4} - \frac{P}{a^2} \left(\frac{m^2}{a^2} + \alpha \cdot \frac{n^2}{b^2} \right) = 0$$

これより

$$P = \frac{m^4 + (1+k^2) m^2 n^2 \frac{a^2}{b^2} + k^2 n^4 \frac{a^4}{b^4}}{m^2 + \alpha n^2 \frac{a^2}{b^2}} \dots (5)$$

Pを挫屈荷重と呼ぶことにする。

1. α≤1 の場合

このときは P の最小値は m=1, n=1 のとき起る。すなわち挫屈面は xy 兩方向とにも 半波形となり

$$P_{\min} = \frac{1 + (1 + k^2) \frac{a^2}{b^2} + k^2 \frac{a^4}{b^4}}{1 + \alpha \frac{a^2}{b^2}}$$
(6)

ちなみに、 $k^2=1$ すなわち $I_y=I_x$ のときは

$$P_{\min} = \frac{\left(1 + \frac{a^2}{b^2}\right)^2}{1 + \alpha \frac{a^2}{b^2}}$$

さらに b=∞ では

 $P_{\min}=1$

したがつて

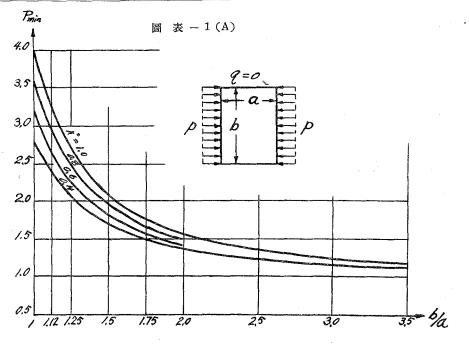
$$p_{\min} = \frac{\pi^2 E I_x}{(1 - \nu^2) a^2} = \frac{\pi^2 E I_x}{a^2}$$
 , $(\nu = 0 \text{ befolt})$

これは長さaなる一様斷面の棒に對する Euler 挫屈荷重である。

公式 (6) によつて P_{\min} の値を $\alpha=0$, a=0.5 及び $\alpha=1$ として計算したのが、それぞれ 表-1 (A), 圖表-1 (A); 表-1 (B), 圖表-1 (B) および表-1 (C), 圖表-1 (C) である。

表-1 (A) 公式 (6) による P_{min} の値 (q=o)

k^2 b/a	1.00	1. 12	1, 25	1.50	1.75	2.00	2. 50	3.00	3, 50	8
1.0	4.000	3. 230	2.690	2.086	1.760	1.563	1.346	1, 235	1.170	
0.9	3, 800	3.087	2.585	2. 022	1. 716	1.531	1, 327	1. 222	1.161	
0.8	3,600	2, 943	2,480	1.958	1.673	1.500	1.308	1.210	1, 152	
0.7	3.400	2.800	2, 375	1.894	1.630	1.469	1. 290	1. 198	1. 143	1.000
0.6	3, 200	2. 657	2. 270	1.830	1.586	1. 438	1.271	1. 185	1.135	
0.5	3,000	2.514	2. 165	1.766	1.543	1. 406	1. 253	1, 173	1.126	
0.4	2.800	2,370	2.060	1.701	1.500	1 375	1.234	1.160	1.117	<u>j</u>



b/a1.00 1.25 1.75 2.00 2,50 1.12 **1.5**0 3,00 3.50 k^2 2.309 2.038 1.707 1.513 1.389 1.246 1.0 2.667 1.124 1.170 0.92.5332.207 1.958 1.655 1.475 1.361 1.229 1.116 1.158 2,400 1.879 1.602 1.438 1.333 0.8 2.105 1.212 1.146 1.107 1.000 2.267 2.002 1.799 1.550 1.099 0.7 1.401 1.306 1.194 1.135 2.133 1.900 1.720 1.497 1.364 1.278 1.090 0.6 1.177 1.123 1.797 0.5 2,000 1.640 1.444 1.327 1.250 1,160 1.111 1.082

1,289

1.222

1.143

1.099

1.073

0.4

1.867

1.695

1.560

1.392

表-1 (B) 公式 (6) による P_{min} の値 (q=0.5p)



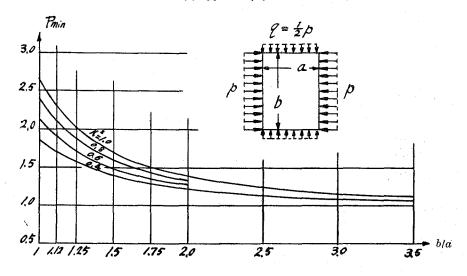
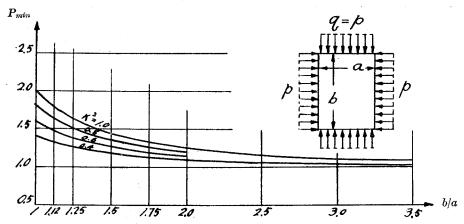


表-1 (C)	公式 (6)	による	P_{min}	の値	(q=p)
---------	--------	-----	-----------	----	-------

k^2 b/a	1.00	1.12	1.25	1.50	1.75	2.00	2.50	3.00	3.50	∞
1.0	2.000	1.797	1.640	1.444	1.327	1.250	1.160	1.111	1.082	
0.9	1.900	1.717	1.576	1.400	1.294	1.225	1.144	1.100	1.073	
0.8	1.800	1.638	1.512	1.356	1.261	1.200	1.128	1.089	1.065	
0.7	1.700	1.558	1.448	1.311	1.229	1.175	1.112	1.078	1.057	1.000
0.6	1.600	1.478	1.384	1.267	1.196	1.150	1.096	1.067	1.049	
0.5	1.500	1.399	1.320	1.222	1.163	1.125	1.080	1.056	1.041	
0.4	1.400	1.319	1.256	1.178	1.131	1.100	1.064	1.044	1.033	j .

圖 表 - 1(C)



2. $\alpha > 1$ の場合

特に p=0 では $lpha=\infty$ となるから (5) 式を用いることができない。このときは P の代りに

$$Q \!=\! \frac{q a^2 (1 - \nu^2)}{\pi^2 E I_x}$$

を挫屈荷重とすれば

$$P = \beta Q$$
, $\alpha P = Q$ $\nearrow \nearrow \downarrow$ $\beta = \frac{p}{q}$

であるから,

$$Q = \frac{m^4 + (1+k^2)m^2n^2\frac{a^2}{b^2} + k^2n^4\frac{a^4}{b^4}}{\beta m^2 + n^2\frac{a^2}{b^2}}$$
 (7)

これは m=1 で最小であるから

$$Q_{\min} = \frac{1 + (1 + k^2)n^2 \frac{a^2}{b^2} + k^2 n^4 \frac{a^4}{b^4}}{\beta + n^2 \frac{a^2}{b^2}}$$
 (8)

n については β 及び k^2 の値に應じて次の關係式 (9) によつて n から n+1 に移行して Q の最小値が得られる。 すなわち b/a が増すときは y 方向には挫屈面の半波形數が増して挫屈を起すのである。

$$\frac{b^2}{a^2} = \frac{2 k^2 n^2 (n+1)^2}{\sqrt{\beta^2 k^4 (n^2 + (n+1)^2)^2 - 4k^2 n^2 (n+1)^2 (\beta(1+k^2)-1) - \beta k^2 (n^2 + (n+1)^2)}} \cdots (9)$$

この値が存在するには

 $\beta(1+k^2) < 1$

なることを要する。

i) $\beta = 0.5$ すなわち p = 0.5 q のとき

 $eta \leq 0.5$ において k^2 のすべての値に對して (9) 式の b/a があり、n=1 より n=2 に移る點は次の表のごとくである。

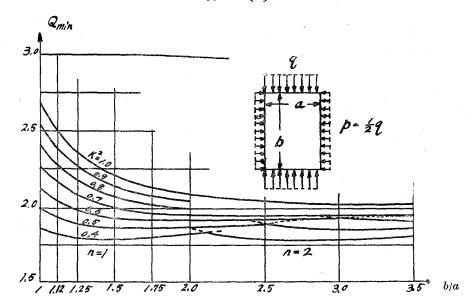
k^{i}	0.7	0.6	0.5	0.4
b/a	3.62	2.98	2.51	2.12

(8) 式によつて Q_{min} の値を求めると 表-1(D) および 圖表-1(D) を得る。

表-1 (D) 公式 (8) による Qmin の値 (p=0.5q)

b/a	1.00	1.12	1.25	1.50	1.75	2.00	2.50	3.00	3.50	8
1.0	2.667	2.490	2.359	2.209	2.129	2.083	2.039	2.020	2.011	2.000
0.9	2.533	2.379	2.267	2.141	2.077	2.042	2.011	2.000	1.996	1.995
0.8	2.400	2.269	2.175	2.073	2.024	2.000	1.983	1.980	1.981	1.980
0.7	2.267	2.159	2.083	2,005	1.972	1.958	1.954	1.960	1.966	1.954
0.6	2.133	2.048	1. 991	1.937	1.919	1.917	1.926	1.937	1.919	1.917
0.5	2.000	1.938	1.899	1.869	1.867	1.875	1.898	1.869	1.867	1.866
0.4	1.867	1.827	1.807	1.801	1.815	1.833	1.807	1.801	1.815	1.800





圖表によつてあきらかなるごとく, k^2 の特定の値において Q_{\min} は b/a が増すと漸減し極小値を經てさらに増加するが,上記の點で半波形數が1つ多い挫屈面の形をとつて再び降下する。

その極小値は

$$Q_{\min}(k^2) = 1 + \sqrt{k^2(2-k^2)}$$

で與えられ、最初に起る b/a の値とともに下表のようになる。

$k^2 \ \mathrm{Qmin}(k^2) \ b/a$	1.0 2.000	0.9 1.995		0.7 1.954	0.6 1.917	0.5 1.866	0.4 1.800
0/a	∞	4. 353	2. 983	2.348	1.947	1.653	1.414

ii) $\beta=0$ すなわち p=0 のとき

式 (8) から求めた Q_{\min} の値が 表-1 (E) および 圖表-1(E) である。 この場合控屈面の y 方向における半波形數が n から n+1 に移る b/a の値は

$$\frac{b}{a} = \sqrt{kn(n+1)}$$

で定まり、次表のごとくなる。

n k^2	1.0	0.9	0.8	0.7	0.6	0.5	0.4
1	1.414	1.377	1.338	1.294	1.224	1.189	1.125
2	2.449	2.386	2.317	2.241	2.156	2.060	1.948
3	3.464	3.374	3.276	3.169	3.049	2.913	2.755

また特定の k^2 についての極小値 $\mathbb{Q}_{\min}(k)^2$ は

$$Q_{\min}(k^2) = (1+k^2)$$

であつて、その最初におこる b/a の値とともに下表に擧げる。

k^2	1.0	0.9	0,8	0.7	0.6	0.5	0.4
$\mathbf{Q}_{\min}(k^2)$	4.000	3. 791	3 . 5 89	3, 373	3.149	2, 914	2, 665
b/a	1.000 (2.000)*	1.891	1.891	1.829	1.76 0	1, 682	1, 591

* 第2回目におこる値

表-1 (E) 公式 (8) による Qmin の値 (p=0)

k^2 b/a	1.00	1.12	1.25	1.50	1.75	2.00	2.50	3.00	3.50	∞
1.0	4.000	4.052	4.203	4.340	4.072	4.000	4.134	4.000	4.072	4.000
0.9	3.800	3.872	4.039	4.063	3.841	3.800	3.890	3.800	3.841	3.797
0.8	3.600	3.692	3.875	3.785	3.611	3.600	3.646	3.600	3.611	3.589
0.7	3.400	3.512	3.711	3.507	3.380	3.400	3.402	3.400	3.380	3.373
0.6	3.200	3.333	3.527	3.229	3.149	3.200	3.158	3.200	3.149	3.149
0.5	3.000	3.153	3.171	2.951	2.919	3.000	2.914	2.951	2.919	2.914
0.4	2.800	2.973	2.815	2.674	2.688	2.744	2.670	2.674	2.688	2.665

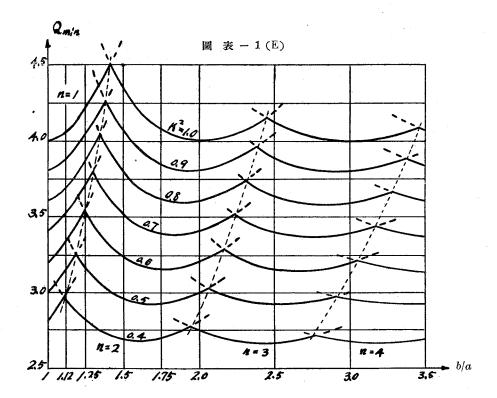
IV. 邊 x=0 および x=a か固定せられ 他の 2 邊が單純に支承される場合

この場合には、 X_n を x のみの函數とし

$$w = X_n \sin \frac{n\pi}{b} y \qquad (10)$$

と置けば、y=0 および y=b に對する境界條件は滿足せられるから、 これを基本微分方程式に代入すれば、

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d^{4}X_{n}}{dx^{4}} - (1+k^{2}) \frac{n^{3}\pi^{2}}{b^{2}} \frac{d^{2}X_{n}}{dx^{2}} + k^{2} \frac{n^{4}\pi^{4}}{b^{4}} X_{n} + \frac{P\pi^{2}}{a^{2}} \left(\frac{d^{2}X_{n}}{dx^{2}} - \alpha \frac{n^{2}\pi^{2}}{b^{2}} X_{n} \right) \right\} \\ \times \sin \frac{n\pi}{b} y = 0$$



これから

$$\frac{d^4X_n}{dx^4} - \left\{ (1+k^2) \frac{n^2\pi^2}{b^2} - P \frac{\pi^2}{a^2} \right\} \frac{d^2X_n}{dx^2} + \left(k^2 \frac{n^4\pi^4}{b^4} - \alpha P \frac{n^2\pi^4}{a^2b^2} \right) X_n = 0 \cdots (11)$$

未知函數 X_n はこの方程式を x=0 および x=a に對する境界條件が滿 足されるように解くことで決定される。(11) 式の特性方程式は

$$\mu^4 - \left\{ (1 + k^2) - \frac{n^2 \pi^2}{b^2} - P - \frac{\pi^2}{a^2} \right\} \mu^2 + \left(k^2 - \frac{n^4 \pi^4}{b^4} - \alpha P - \frac{n^2 \pi^4}{a^2 b^2} \right) = 0$$

ゆえに

$$\begin{split} \mu^2 &= \frac{1}{2} \bigg[(1+k^2) \frac{n^2 \pi^2}{b^2} - P \frac{\pi^2}{a^2} \\ &\qquad \qquad \pm \sqrt{ \Big\{ (1+k^2) \frac{n^2 \pi^2}{b^2} - P \frac{\pi^2}{a^2} \Big\}^2 - 4 \Big\{ k^2 \frac{n^4 \pi^4}{b^4} - \alpha P \frac{n^2 \pi^4}{a^2 b^2} \Big\} \, \bigg]} \\ &= \frac{\pi^2}{2a^2} \bigg[(1+k^2) n^2 \frac{a^2}{b^2} - P \pm \sqrt{ \Big\{ (1+k^2) n^2 \frac{a^2}{b^2} - P \Big\}^2 - 4 \Big\{ k^2 n^4 \frac{a^4}{b^4} - \alpha P n^2 \frac{a^2}{b^2} \Big\} \, \bigg]} \\ &= \frac{\pi^2}{a^2} \, \Big\{ \frac{\lambda_n^2}{\lambda_n^2} \\ \lambda_n^2 \end{split}$$

とおけば次の4つの根をえる。

$$\pm \frac{\pi \lambda_n}{a}$$
, $\pm \frac{\pi \lambda_n'}{a}$

ただし

$$\frac{\lambda_{n}}{\lambda'_{n}} = \frac{1}{1/2} \sqrt{(1+k^{2})n^{2} \frac{a^{2}}{b^{2}} - P \pm \sqrt{\left\{ (1+k^{2})n^{2} \frac{a^{2}}{b^{2}} - P \right\}^{2} - 4\left\{ k^{2}n^{4} \frac{a^{4}}{b^{4}} - \alpha P n^{2} \frac{a^{2}}{b^{2}} \right\}}}$$
.....(12)

よつて (11) 式の一般解は、 $\lambda_n + \lambda_n'$ ならば

$$X_n = Ae^{\frac{\pi\lambda n}{a}x} + Be^{-\frac{\pi\lambda n}{a}x} + Ce^{\frac{\pi\lambda' n}{a}x} + De^{-\frac{\pi\lambda' n}{a}x}$$

積分常數 A.B.C.D は邊 x=0 およびa=a に對する境界條件によつて定められる。 上記の解は別に次のごとく書くことができる

$$X_{n} = A \cosh \pi \lambda_{n} \left(\frac{1}{2} - \frac{x}{a}\right) + B \sinh \pi \lambda_{n} \left(\frac{1}{2} - \frac{x}{a}\right) + A' \cosh \pi \lambda'_{n} \left(\frac{1}{2} - \frac{x}{a}\right) + B' \sinh \pi \lambda'_{n} \left(\frac{1}{2} - \frac{x}{a}\right) \cdots$$
(13)

したがつて

$$w = \left\{ A \cosh \pi \lambda_n \left(\frac{1}{2} - \frac{x}{a} \right) + B \sinh \pi \lambda_n \left(\frac{1}{2} - \frac{x}{a} \right) + A' \cosh \pi \lambda'_n \left(\frac{1}{2} - \frac{x}{a} \right) \right\}$$

$$+ B' \sinh \pi \lambda'_n \left(\frac{1}{2} - \frac{x}{a} \right) \right\} \sin \frac{n\pi}{b} y \qquad (14)$$
界條件
$$\begin{cases} x = 0 \\ x = a \end{cases} \qquad \begin{cases} w = 0 \\ \frac{\partial w}{\partial x} = 0 \end{cases}$$

境界條件

$$A \cosh \frac{\pi}{2} \lambda_n + B \sinh \frac{\pi}{2} \lambda_n + A' \cosh \frac{\pi}{2} \lambda_n' + B' \sinh \frac{\pi}{2} \lambda_n' = 0$$

$$A \lambda \sinh \frac{\pi}{2} \lambda_n + B \lambda \cosh \frac{\pi}{2} \lambda_n + A' \lambda_n' \sinh \frac{\pi}{2} \lambda_n' + B' \lambda_n' \cosh \frac{\pi}{2} \lambda_n' = 0$$

$$A \lambda_n \sinh \frac{\pi}{2} \lambda_n + B \lambda_n \cosh \frac{\pi}{2} \lambda_n + A' \lambda_n' \sinh \frac{\pi}{2} \lambda_n' + B' \lambda_n' \cosh \frac{\pi}{2} \lambda_n' = 0$$

$$A\cosh\frac{\pi}{2}\lambda_n - B\sinh\frac{\pi}{2}\lambda_n + A'\cosh\frac{\pi}{2}\lambda_n' - B'\sinh\frac{\pi}{2}\lambda_n' = 0$$

$$A\lambda_n \sinh \frac{\pi}{2} \lambda_n - B\lambda_n \cosh \frac{\pi}{2} \lambda_n + A'\lambda_n' \sinh \frac{\pi}{2} \lambda_n' - B'\lambda_n' \cosh \frac{\pi}{2} \lambda_n' = 0$$

すなわち

$$A \cosh \frac{\pi}{2} \lambda_{n} + A' \cosh \frac{\pi}{2} \lambda_{n}' = 0$$

$$A \lambda_{n} \sinh \frac{\pi}{2} \lambda_{n} + A' \lambda_{n}' \sinh \frac{\pi}{2} \lambda_{n}' = 0$$

$$B \sinh \frac{\pi}{2} \lambda_{n} + B' \sinh \frac{\pi}{2} \lambda_{n}' = 0$$

$$B \lambda_{n} \cosh \frac{\pi}{2} \lambda_{n} + B' \lambda_{n}' \cosh \frac{\pi}{2} \lambda_{n}' = 0$$

$$(a)$$

この解の1つとして

$$A=0$$
, $B=0$, $A'=0$, $B'=0$

を得るが、この場合には wは恒等的に零となり、挫屈は起らないことしなるから、この場合を除外して(a)の關係が成立つためには

$$\begin{vmatrix} \cosh \frac{\pi}{2} \lambda_n & \cosh \frac{\pi}{2} \lambda_{n'} \\ \lambda_n & \sinh \frac{\pi}{2} \lambda_n & \lambda_n' \sinh \frac{\pi}{2} \lambda_{n'} \end{vmatrix} \times \begin{vmatrix} \sinh \frac{\pi}{2} \lambda_n & \sinh \frac{\pi}{2} \lambda_{n'} \\ \lambda_n & \cosh \frac{\pi}{2} \lambda_n & \lambda_n' \cosh \frac{\pi}{2} \lambda_{n'} \end{vmatrix} = 0 \quad \cdots (15)$$

なることを要する。

あるいは整理して

$$\lambda_n \tanh \frac{\pi}{2} \lambda_n - \lambda_n' \tanh \frac{\pi}{2} \lambda_n' = 0$$
 (16)

または

$$\lambda_n' \tanh \frac{\pi}{2} \lambda_n - \lambda_n \tanh \frac{\pi}{2} \lambda_n' = 0$$
 (17)

のいずれかど必要である。

 λ_n , λ_n' には P が含まれているから、この式を解くことによつて P の値を 算出 することができる。

式 (16) を採れば

$$B=0, B'=0$$

となるから

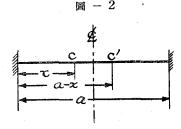
$$w = \left\{ A \cosh \pi \lambda_n \left(\frac{1}{2} - \frac{x}{a} \right) + A' \cosh \pi \lambda_n' \left(\frac{1}{2} - \frac{x}{a} \right) \right\} \sin \frac{n\pi}{b} y$$

しかるに

$$\cosh \pi \lambda_n \left(\frac{1}{2} - \frac{a - x}{a} \right) = \cosh \pi \lambda_n \left(\frac{1}{2} - \frac{x}{a} \right)$$

なることから

すなわち圖 -2 において C, C'2 點の撓みは xの値に拘わらず相等しい。 ゆえに (16) 式は挫屈面が x の方向に中心線 x=a/2 に關して對稱的なるときの挫屈條件式であり,



また(17)式をとれば

$$A=0, A'=0$$

$$w(a-x)=-w(x)$$
(c)

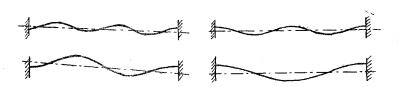
となるから、(17) 式は挫屈面が中心線 x=a/2 に関して斜對稱的となる場合の條件 式なるこ

とを知る。

圖 - 3

斜對稱型

正對稱型



すなわち(16)式より得られる挫屈荷重は挫屈面が x 方向に偶 数の半波形を有するときの値で,(17)式によるものは奇數半波形の場合である。したがつて,(16)および(17)により α , k^2 . b/a の特定値に對する挫屈荷重を求むるに當つては,n=1,2,3………(挫屈面の y 方向の半波形数)に對する(16)および(17)式のそれぞれの 根 P_1 , P_2 , P_3 ……かよび P_1 ', P_2 ', P_3 '……の內最小のものが第1次の挫屈荷重 P_{\min} である。

なお (12) 式は

$$\left|\frac{\lambda_n}{\lambda_n'}\right| = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{\varphi \pm \sqrt{\theta}}$$
(d)

の形に書けるが、(16) 又は(17)式を解くに當つては一應 $\theta \geqslant 0$ の 3 つの場合を別に考えて置く必要がある。

- a) $\theta > 0$ のときは $\lambda_n \neq \lambda_n'$ であつてこの假定のもとに(16)および(17)式が 導かれたのである。
 - b) $\theta=0$ のときは $\lambda_0'=\lambda_0$ したがつて

$$w = \left[A \cosh \pi \lambda_n \left(\frac{1}{2} - \frac{x}{a}\right) + B \sinh \pi \lambda_n \left(\frac{1}{2} - \frac{x}{a}\right) + x \left\{A' \cosh \pi \lambda_n \pi \left(\frac{1}{2} - \frac{x}{a}\right) + B' \sinh \pi \lambda_n \left(\frac{1}{2} - \frac{x}{a}\right)\right\}\right] \sin \frac{n\pi}{b} y$$

となり、境界條件を用いて積分常數のすべてが零でないために

$$(\sinh \pi \lambda_n + \pi \lambda_n) \left(\sinh \pi \lambda_n - \pi \lambda_n\right) = 0$$

が必要となる。第1因數をとれば挫屈面がx方向に中心線に關して對稱的な場合に,また第2因數をとれば斜對稱的な場合に當る筈であるが,いずれも $\lambda_n=0$ 以外に解はない。しかるに $\lambda_n'=\lambda_n=0$ に對する特定方程式の4根は等しくなるから

$$w = (A + Bx + Cx^2 + Dx^3) \sin \frac{n\pi}{b} y.$$

となって、A=B=C=D=0 の他には常數間の關係は得られない。

c) θ<0 のときは

$$\left. egin{align*} \lambda_n \\ \lambda_{n'} \end{array}
ight. = \sqrt{ec{arphi} \pm i \, \psi} = oldsymbol{arphi} \pm i \, \Psi \qquad \qquad \text{for } \begin{align*} \beg$$

よつて(16) および(17) 式は

 $\Psi \sinh \pi \Phi \pm \Phi \sin \pi \Psi = 0$

となる。あるいは

$$\frac{\phi}{\sinh \pi \phi} = \pm \frac{\Psi}{\sin \pi \Psi}$$

これもまた $\theta = \Psi = 0$ したがつて $\lambda_n' = \lambda_n = 0$ の他に解はない。

結局 $\theta>0$ の場合のみ解が得られるから挫屈荷重を求むるには(16)または(17)式の根を求むればよい。一般にこれらの式が解を有するためには少くとも 1 項は三角函數とならねばならぬから,(d) 式において $\varphi-\sqrt{\theta}<0$ すなわち

$$\sqrt{\theta} > \varphi$$
 (e)

これは $\theta > 0$ とともに P の下界を定めることになる

1. $\alpha=1$ すなわち q=p の場合

(12) 式より

$$\lambda_n = n \frac{a}{b}, \quad \lambda_n' = \sqrt{k^2 n^2 \frac{a^2}{b^2} - P}$$

これを (16) 式に入れると

$$n = \frac{a}{h} \tanh \frac{\pi}{2} n = \frac{a}{h} - \sqrt{k^2 n^2 + \frac{a^2}{h^2} - P} \tanh \frac{\pi}{2} \sqrt{k^2 n^2 + \frac{a^2}{h^2} - P} = 0 - (18)$$

とくに $k^2=1$ に對しては

$$\lambda_n = n - \frac{a}{b}, \quad \lambda_n' = \sqrt{n^2 - \frac{a^2}{b^2} - P}$$

したがつて

となり井口博士の公式8)と一致する。

この場合の P_{\min} は挫屈面が x 方向に單一波形のとき得られることは計算によつてあきらかであるから、(16)式を用いた(18) 式によつて P_{\min} が求められる。その第2項が三角函数であるためには

$$P>k^2n^2\frac{a^2}{b^2}$$

ゆえに

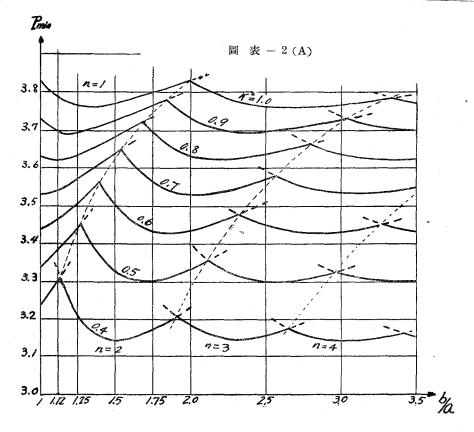
³⁾ 北大紀要 vol. 4 (1938) No. 4, P.348

$$n \frac{a}{b} \tanh \frac{\pi}{2} n \frac{a}{b} + \sqrt{P - k^2 n^2 \frac{a^2}{b^2}} \tan \frac{\pi}{2} \sqrt{P - k^2 n^2 \frac{a^2}{b^2}} = 0 \dots (18)'$$

これで得られた P_{\min} を 表-2(A) および 圖表-2(A) に示す。

表-2 (A) 公式 (18) \prime による P_{\min} の値 (q=p)

k^2 b/a	1.00	1.12	1.25	1.50	1.75	2.00	2.50	3.00	3.50	∞
1.0	3.830	3.778	3.759	3.768	3.795	3.825	3.759	3.768	3.768	3.757
0.9	3.730	3.698	3.695	3.724	3.763	3.730	3.695	3.724	3.694	3.694
0.8	3.630	3.619	3.631	3.679	3.690	3.630	3.631	3.630	3.621	3.618
0.7	3.530	3.539	3.567	3.635	3.559	3.530	3.567	3.530	3.547	3.530
0.6	3.430	3.459	3.503	3.498	3.429	3.430	3.441	3.430	3,429	3.424
0.5	3.330	3.379	3.439	3.320	3.298	3.330	3.297	3.320	3.298	3.297
0.4	3.230	3.300	3.212	3.142	3.168	3.173	3.153	3.142	3.153	3.142



圖表において見るごとく n については b/a が増大するに伴い,順次 n=1,n=2,………に對して P_{\min} が得られる。 すなわち y 方向には漸次半波形の多い挫屈面を採ること」なるのであるが, λ_n , λ_n' が na/b の函數であるから各 k^2 に對する曲線は b/a の大くなるきにつれて偏平となり, $b/a=\infty$ における P_{\min} の極限値は下表に示す $P_{\min}(k^2)$ の値をとる。表は k^2 の特定値に對する P_{\min} の極小値およびその最初に起る b/a の概値である。

k^2	1.0	0.9	0.8	0.7	0, 6	0.5	0.4
$P_{\min}(k^2)$	3. 757	3, 694	3 . 61 8	3. 53 0	3.424	3, 297	3.141
b/a	1, 33	1.19	1 09	1.00	1, 85	1.70	1.50

2. $\alpha = 0$ (q = 0) の場合

(12) 式は次のようになる。

$$\frac{\lambda_{n}}{\lambda_{n}'} = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{(1+k^{2})n^{2} \frac{a^{2}}{b^{2}} - P \pm \sqrt{\left\{ (1+k)^{2}n^{2} \frac{a^{2}}{b^{2}} - P \right\} \left\{ (1-k)^{2}n^{2} \frac{a^{2}}{b^{2}} - P \right\}}}$$
.....(20)

この場合は n=1 に對する上式の λ_n , λ_n' を (16) 式に代入したときの根の最小値が第1 次の挫屈荷重となり, x 方向にも y 方向にもともに單一波形の挫屈面をとる。

なお (e) 式により

$$P > (1+k)^2 \frac{a^2}{b^2}$$

であるから

$$\frac{\lambda \tan \frac{\pi}{2} \lambda - \lambda' \tan \frac{\pi}{2} \lambda' = 0}{\text{(III)} \left\{ \frac{\lambda}{\lambda'} \right\} = \frac{1}{1/2} \sqrt{P - (1+k^2) \mp \sqrt{\left\{ P - (1+k)^2 - \frac{a^2}{b^2} \right\} \left\{ P - (1-k)^2 - \frac{a^2}{b^2} \right\}}}$$
 \ldots \ldots

の根を求めること 1 なり、計算の結果 表-2 (B) および 圖表-2 (B) が得られる。 $b/a=\infty$ においては

$$\sqrt{P} \tan \frac{\pi}{2} \sqrt{P} = 0$$

となり、P=0 を除外して $P_{\min}=4$ を得る。

3. カ=0 の場合

このときは III-2. におけると同じく P の代りに Q を用いて(12) 式を書きかえると。

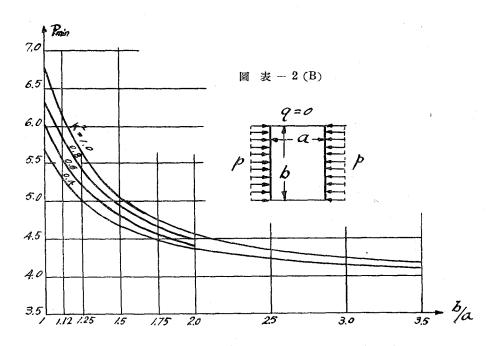
$$\frac{\lambda_n}{\lambda_n'} = \frac{1}{\sqrt{2}} \frac{a}{b} \sqrt{(1+k^2)n^2 - \beta Q \pm \sqrt{\left\{ (1+k^2) n^2 - \beta Q \right\}^2 - 4n^2 (k^2 n^2 - Q)} }$$

てれに β=0 として

$$\frac{\lambda_n}{\lambda_n'} = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{(1+k^2) n^2 \frac{a^2}{b^2} \pm n \frac{a}{b}} \sqrt{(1-k^2)^2 n^2 \frac{a^2}{b^2} + 4Q} \cdots (21)$$

k^2 b/a	1.00	1.12	1.25	1.50	1.75	2.00	2.50	3.00	3.50	∞
1.0	6.743	6.068	5.586	5.037	4.733	4.547	4.339	4.231	4.168	
0.9	6.569	5.941	5.492	4.978	4.692	4.517	4.321	4.219	4.160	
0.8	6.396	5.814	5.397	4.918	4.652	4.488	4.303	4.207	4.151	
0.7	6.222	5.687	5.302	4.859	4.611	4.458	4.285	4.195	4.142	4.000
0.6	6.048	5.560	5.208	4.800	4.570	4.428	4.268	4.183	4.134	
0.5	5.873	5.433	5.113	4.741	4.530	4.398	4.250	4.171	4.125	
0.4	5.699	5.306	5.019	4.681	4.489	4.369	4.232	4.159	4.116)

表-2 (B) 公式 (20)' による P_{\min} の値 (q=o)



(e) 式によつて Q>k²n² a²/b²

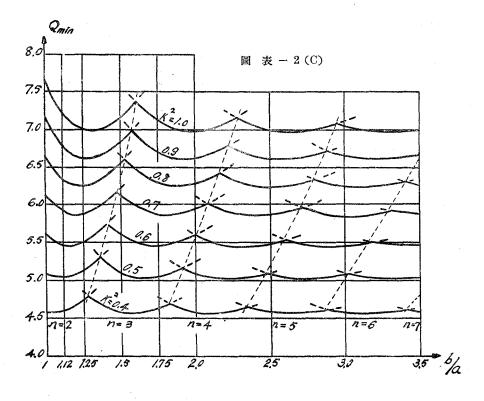
計算を行うと、すべての n および b/a の値に對して Q_{\min} は式 (16) でえられるから、挫屈面は xの方向に單一波形をなす。y の方向については b/a=1 においてすでに n=2 のほう n=1 よりも小なる Q を與え、b/a が増すにつれて n が大きくなつて Q_{\min} がえらがれる。計算の結果は 表-2(C) および 圖表-2(C) に示すとうりである。

また各 k^2 について極小値 $Q_{\min}(k^2)$ およびその最初に起る點 b/a の概値は次表の通りである。

k^2	1.0	0.9	0.8	7.7	0.6	0.5	0.4
$Q_{\min}(\pmb{k}^2)$	6. 971	6.618	6. 248	5. 864	5.460	5. 031	4. 5 70
b/a	1.33	1.28	1. 25	1.20	1.15	1, 10	1, 05

表-2 (C) 公式 (21) による Q_{min} の値 (p=o)

<i>k</i> ² <i>b/a</i>	1.00	1.12	1.25	1.50	1.75	2.00	2.50	3.00	3.50	∞
1.0	7.691	7.220	6.999	7.117	7.112	6.971	6.999	7.055	6.998	6.971
0.9	7.174	6.783	6.623	6.818	6.699	6.627	6.623	6.658	6.677	6.618
0.8	6.657	6.345	6.248	6.531	6.287	6.282	6.248	6.262	6.266	6.248
0.7	6.139	5.907	5.872	6.139	5.877	5.937	5.872	5.865	5.874	5.864
0.6	5.621	5.469	5.497	5.621	5.460	5.596	5.497	5.467	5.460	5.460
0.5	5.102	5.031	5.121	5.102	5.047	5.102	5.102	5.070	5.047	5.031
0.4	4.584	4.594	4.745	4.584	4.633	4.584	4.584	4.584	4.584	4.570



曲線の模様は II—2. の p=0 の場合と似ているが荷重方向の 2 邊を固定した本節の場合は これを單純に支承せるときよりも n の増しかたが急速である。 すなわち挫屈面の波長が小さ くなる。

V. 邊 y=0 および y=b が固定せられ 他の 2 邊が單純に支承される場合

この場合には

$$w = Y_m \sin \frac{m\pi}{a} x \cdot \dots (22)$$

と置いて前節と同様に扱うことが出來るから

として

$$w = \left\{ A \cosh \pi \lambda_m \left(\frac{1}{2} - \frac{y}{b} \right) + B \sinh \pi \lambda_m \left(\frac{1}{2} - \frac{y}{b} \right) + A' \cosh \pi \lambda_m' \left(\frac{1}{2} - \frac{y}{b} \right) + B' \sinh \pi \lambda_m' \left(\frac{1}{2} - \frac{y}{b} \right) \right\} \sin \frac{m\pi}{a} x \cdots (24)$$

が得られ、境界條件を用いて4個の積分常數のすべてが零でないために

$$\lambda_m \tanh \frac{\pi}{2} \lambda_m - \lambda_m' \tanh \frac{\pi}{2} \lambda_m' = 0$$
 (16)

または

$$\lambda_{m}' \tanh \frac{\pi}{2} \lambda_{m} - \lambda_{m} \tanh \frac{\pi}{2} \lambda_{m}' = 0$$
 (17)

が必要であることもあきらかであり、またその意味も(16)および(17)と同様である。

1. $\alpha=1$ すなわち q=p の場合

式 (23) から得られる

$$\lambda_m = \frac{b}{a} \sqrt{\frac{m^2 - P}{k^2}}, \quad \lambda_m' = m \frac{b}{a}$$

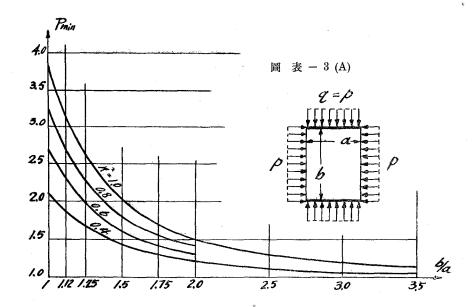
を (16) 付に入れて

$$\sqrt{\frac{m^2-P}{k^2}} \tanh \frac{\pi}{2} \frac{b}{a} \sqrt{\frac{m^2-P}{k^2}} - m \tanh \frac{\pi}{2} m \frac{b}{a} = 0 \dots (25)$$

この場合には挫屈面がx, y 兩方向ともに單一波形をなすとき P_{\min} が得られるから (16)′を用いたのであつて, m=1 に對する計算値は 表-3 (A) および 圖表-3 (A) に示す通りである。

k ² b/a	1.00	1.12	1.25	1.50	1.75	2.00	2.50	3.00	3.50	oc
1.0	3.830	3,131	2.613	2.010	1.679	1.481	1. 273	1. 177	1.120	
0.9	3.547	2.918	2.452	1.909	1.611	1. 433	1.246	1.159	1.108	
0.8	3, 264	2.705	2.290	1.808	1.543	1.385	1.218	1.142	1.096	
0.7	2.981	2.492	2.129	1.707	1.475	1. 337	1.191	1.124	1.084	1.000
0.6	2.698	2.279	1.968	1.606	1.407	1.289	1. 164	1.106	1.072	
0.5	2.415	2.066	1.806	1.505	1.339	1. 241	1.137	1.089	1.060	
0.4	2.132	1.852	1.645	1.404	1.271	1.192	1.109	1.071	1.048	J

表-3 (A) 公式 (25) による P_{\min} の値 (q=p)



2. $\alpha=0$ すなわち q=0 の場合

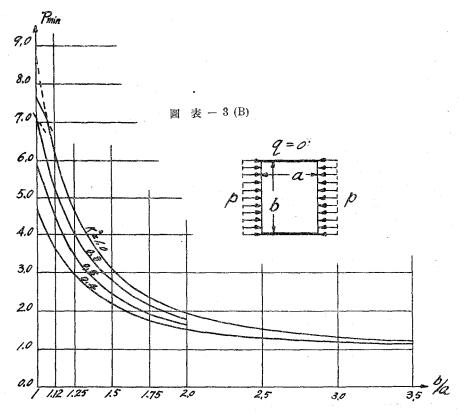
このときは

計算の結果 y 方向に單一波形のとき P_{\min} がえられる。 すなわち (16)' 式によるのであるが,x の方向については b/a=1, $k^2=1$ に對し m=2 (24)波形)でまづ挫屈することを示す他はつねにm=1 で P_{\min} がえられる。

 P_{\min} の下界は m^2 に對應し, $b/a=\infty$ における P_{\min} の極限値は1 となる。(26)より得た値は 表-3(B)および 圖表-3(B)のごとくである。

k^2 b/a	1.00	1, 12	1.25	1. 50	1.75	2.00	2.50	3.00	3.50	∞
1.0	7.691	6. 226	4.674	3.100	2.340	1.923	1.512	1,324	1.224)
0.9	7.439	5. 800	4.384	2.942	2. 244	1.860	1.479	1.304	1,210	
0.8	7. 187	5. 373	4.094	2.785	2.148	1.797	1.446	1.285	1.197	
0.7	6. 689	4.947	3.803	2.62 8	2,053	1.734	1.413	1.265	1.184	1.000
0.6	6.049	4.520	3.513	2. 471	1.954	1.670	1.380	1.245	1.171	
0.5	5.410	4.094	3. 222	2.313	1.861	1.607	1, 347	1.224	1.157	
0.4	4.769	3.667	2. 930	2. 155	1.765	1.543	1.314	1.204	1. 144	J

表-3 (B) 公式 (26) による P_{\min} の値 (q=0)



3. p=0 の場合

この場合は P を Q で置きかえると

$$\left. \frac{\lambda_m}{\lambda_{m'}} \right\} = \frac{1}{\sqrt{2k^2}} \frac{b}{a} \sqrt{(1+k^2)m^2 - Q \pm \sqrt{\left\{ (1+k)^2 m^2 - Q \right\} \left\{ (1-k)^2 m^2 - Q \right\}}} \cdots \cdots$$

計算によると,m=1 すなわち x 方向には單一波形て Q_{\min} が與えられるが,y 方向に(137)

は b/a の増加につれて順次半波形數を増すことがわかる。

この際は $Q>(1+k)^2$ であるから (16)' および (17)' 式は

$$\left(\lambda_{m} \tan \frac{\pi}{2} \lambda_{m} - \lambda_{m'} \tan \frac{b}{a} \lambda_{m'}\right) \left(\lambda_{m'} \tan \frac{\pi}{2} \lambda_{m} - \lambda_{m} \tan \frac{\pi}{2} \lambda_{m'}\right) = 0$$

$$\left(\lambda_{m} - \lambda_{m'} + \lambda_{m$$

となる。第1および第2因子を零と置いたものがそれぞれ(16)'および(17)'式であるが,b/a の小なるときは(16)'によって Q_{\min} がえられ b/a が増すと(17 'による Q が小くなり,さらに進むと再び(16)'による Q が小くなる。この半波敷を異にする境界線は雨式が同時に零 となる 點の軌跡であって,最初に $\lambda_m'=1$, $\lambda_m=3$ 次には $\lambda_m'=2$, $\lambda_m=4$ 第3番には $\lambda_m'=3$, $\lambda_m=5$ ················で決められる。すなわち λ_m 'と λ_m とかともに奇數となるか偶 數となることにより $\tan\frac{\pi}{2}\lambda_m$ と $\tan\frac{\pi}{2}\lambda_m$ 'とが同時に無限大もしくは零となるときである。故に一般に半波形敷 n から n+1 に移る點は

特に $k^2=1$ のときは

$$\frac{b}{a} = \sqrt{(n-1)(n+1)}$$

これは $Timoshenko^4$ の $b/a=\sqrt{m(m+2)}$ と同じ内容であるが、この場合 は 半波形數の最小を 2 と見るべきであるから上式をとる。

これによつて半波形數が n から n+1 に移る點 b/a は

n k^2	1.0	0.9	0.8	0.7	0.6	0.5	0.4
2	1, 73	1.69	1.64	1.58	1.52	1.46	1.38
. 3	2.83	2.76	2.68	2.59	2.49	2.38	2, 25
4	3.87	3. 77	3, 66	3.56	3.42	3.27	3.08

(27)' 式によつて Q_{\min} を計算した値は 表-3 (C) および 圖表-3 (C) である。

 k^2 の特定値に對しb/aが増すときの Q_{\min} は上記の點で不連續ではあるが單純に減小する。なお $b/a=\infty$ における極限値は

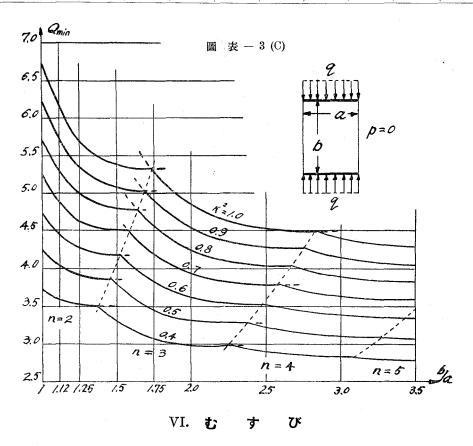
$$Q_{\min} = (1+k)^2$$

これは III-2. $\beta=0$ の場合の極小値であつて同時にその $b/a=\infty$ における極限値でもあるから, $b/a=\infty$ では y=0, y=b を固定した影響が消失するのは當然である。

⁴⁾ Theory of Elastic Stability

k^2 b/a	1.00	1. 12	1. 25	1.50	1. 75	2.00	2.50	3.00	3.50	∞
1.0	6. 743	6.116	5.704	5.375	5.290	4.847	4.520	4. 406	4.279	4.900
0.9	6. 242	5.693	5.345	5.085	4. 922	4.541	4. 283	4. 151	4.055	3.791
0.8	5.741	5.270	4.985	4.791	4.554	4.235	4. 040	3.894	3.828	3.589
0.7	5. 240	4.847	4.623	4. 491	4.186	3.927	3, 792	3.635	3,597	3.373
0.6	4. 737	4.424	4. 259	4. 182	3.817	3.618	3.531	3, 373	3.337	3.149
0.5	4.236	4.002	3, 892	3.772	3.448	3.308	3.211	3. 107	3.062	2.914
0.4	3.732	3.579	3. 517	3.308	3.077	2.994	2, 886	2, 834	2,779	2.665

表-3 (C) 公式 (27)' による Qmin の値 (p=0)



 $P=pa^2(1-\nu^2)/\pi^2EI_x$ の最小値を挫屈荷重と呼ぶこととしたが,これはもとより無名數(固有値)で力の dimension をもつていない。しかし壓縮力 p は P に比例するから,版の寸法が同一で I_x が等しく, I_y の値を異にするものについて比較するときは,上來の k^2 による P_{\min} の變化は p の critical value $(p_{\rm cr})$ の變化と見ることができる。a を同一に保つて b を變化する場合の邊長比 b/a の影響についても同様である。

 k^2 の影響は周邊條件にまた邊長比にも關し、 ことに同一邊長比においても k^2 により挫屈 波形數を異にすることがあるから一層複雑となり、簡單な法則には從わない。

附 記

本文の一部はさきに本學研究速報第1號に發表せられだが、これを整理追加したものである。

本稿を草するに當つては、井口學長から御指導を受けた所が極めて大きい。とりに記して深く感謝の意を表する。

(昭和 26 年2月8日受付)

昭和二十七年十二月二十日昭和二十七年十二月十五日 發編 ED Eli 行輯 刷 刷 東京都中央區新當町三丁目十七番地 東京都中央區新當町三丁目十七番地 者兼 肵 國 尾 室 際 蘭 發印 印刷株式 關 行 刷 業 罪 大 賣 會 떕 學 社 夫

PRINTED BY KOKUSAI INSATSU KABUSHIKI KAISHA

(International Printing Co., Ltd.)
No. 17, 3-chome, Shintomicho, Chuo-ku, Tokyo
Tel. (55) 3001, 3002

CONTENTS

Vol. 1. No. 3 JUNE, 1952 Whole No.	3
	Page
On Continuum Y. Kinokuniya	313
A Constructive Study of the Functions at the Points of Discotinuity	
in the Theory Stieltjes Integration Y. Kinokuniya	319
An Enquiry into the Use of "Shall" and "will" in Shakespeare's	
Works M. Masuda	325
Harmonic Resonance on Unbalanced Transmission Lines with a	
Salient-pole Synchronous Generator G. Miura	331
On the Air Catalytic Oxidation of Pyridine Bases (I)	
F. Komatsu	337
On the Perfect Utilization of Sea-weeds (II)	
H. Sato, M. Morita & S. Ando	349
On the Perfect Utilization of Sea-weeds (III)M. Morita & H. Sato	355
Ammoniation of Peat	361
Consideration on the Acid Pickling of Steel Wire Rod (I)	
T. Tachikawa	373
On the Friction between Vibrating BodiesM. Naito & K. Kikuchi	381
Study on the Specific Surface of the AggregateS. Ota	389
Study on the Proportionings of the Cement Concrete and the	
Asphaltic Mixture by the Surface Areas of Aggregate,	
Cement and Stone Dust S. Ota	417
Buckling Loads of Rectangular Reinforced Concrete Slabs (I)	
R. Saheki	429