



室蘭工業大学研究報告 第3巻第3号 全1冊

メタデータ	言語: eng 出版者: 室蘭工業大学 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/10258/2932

室 蘭 工 業 大 学
研 究 報 告

第 三 卷 第 三 号

昭 和 三 十 五 年 六 月

MEMOIRS
OF
THE MURORAN INSTITUTE OF TECHNOLOGY

VOL. 3 NO. 3
JUNE 1960

MURORAN HOKKAIDO
JAPAN

Editing Committee

K. Otsubo	President.	<i>Chairman of the Committee.</i>
J. Futatsugi	Prof.	<i>Electrical Engineering.</i>
H. Kano	Prof.	<i>Chemical Engineering.</i>
E. Yamamoto	Prof.	<i>Mining Engineering.</i>
S. Nomachi	Prof.	<i>Civil Engineering.</i>
M. Akagi	Prof.	<i>Mechanical Engineering.</i>
A. Tanaka	Asst. Prof.	<i>Metallurgical Engineering.</i>
M. Masuda	Prof.	<i>Literature</i>
N. Matsumura	Asst. Prof.	<i>Physics.</i>
M. Yoshida	Prof.	<i>Chief Librarian</i>

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

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

聖蘭工業大學研究報告 第三卷 第三号

目 次

		頁
イソキノリンの液相酸化	小八 藤 男 斎 幡 雄 藤 邦 雄	3 (1) 387
キノリンの空気接触酸化 (第 3 報)	小伊 松 藤 男 穂 藤 伍 郎 坂 既 一	3 (11) 397
イソキノリンの空気接触酸化 (第 2 報)	小小 松 藤 男 小 園 善 保 桜 森 英 夫 井 和 寿	3 (29) 415
アルギン酸製造法の改良 (その 6)	佐藤 藤 次 森 田 夫 石 丸 幸 造	3 (57) 443
石炭酸ソーダ溶液分解塔の化学工学的研究	木 村 官 城 宏	3 (65) 451
アルミニウム合金バルチモア構橋に 関する構造学的研究	中 村 作 太 郎	3 (73) 459
On One Method of Solving Stress Problems in Cylindrical Co-ordinates by Means of Finite Fourier Hankel Transforms (Part I)	Sumio G. Nomachi	3 (91) 477
鋳物砂炭酸ガス処理法の高温における 性質について	宮 本 武 菊 地 千 之	3 (117) 503
硫黄製錬釜内壁に生成する硫化物スケール の磁氣的性質について	西 田 恵 三 及 川 弘	3 (127) 513
高炉ライニングの溶食変形原因に 関する研究 (第 2 報)	田 中 章 彦	3 (135) 521
Formulas of Frenet for a Vector Field in a Finsler Space	Yukiyoshi Nagata	3 (157) 543
Mesure-theoretical Decomposition of a Set	Yoshio Kinokuniya	3 (161) 547
電位差滴定法における電極 (双金属) の選択 について一還元滴定 (第 10 報)	上 野 幸 三 太 刀 川 哲 平	3 (171) 557
ペーパークロマトグラフィーによる 無機リン酸塩の分離 (第 1 報)	上 野 幸 三	3 (183) 569
昭和 34 年度研究業績		3 (189) 575

イソキノリンの液相酸化

[高沸点タール塩基類の酸化利用 (第7報)]

小松藤男・八幡寿雄・斉藤邦雄

Catalytic Liquid Phase Oxidation of Isoquinoline

[Oxidation and Utilization of the High Temperature Tar Bases (7)]

Fujio Komatsu, Toshio Yahata and Kunio Saito

Abstract

The authors attempted to synthesize cinchomeronic acid from isoquinoline, one of the high temperature tar bases for the use of red dyestuff. The synthesis was carried out by oxidation of isoquinoline with sulfuric acid in the presence of catalysts such as mercuric sulfate and vanadium pentoxide. Furthermore, non catalytic oxidation was carried out.

They determined the amount of oxidizing agents and catalysts to be used, contact times or reaction times, and reaction temperatures in relation to yields of the product. Maximum yield was 30% for mercuric sulfate, 20% for vanadium pentoxide and 18% for no catalyst.

I. 緒言

キノリンの液相酸化によるニコチン酸の合成に関連し、その異性体であるイソキノリンの液相酸化においては、赤色染料中間体であるシンコメロン酸が合成されるのであるが、従来既に、この液相酸化については、硫酸および硝酸を酸化剤とし、銅、水銀の硫酸塩を触媒とする方法¹⁾、アルカリ性過マンガン酸カリ法²⁾、氷酢酸を溶媒とするオゾン酸化法³⁾もあるが、その詳しい結果が不明である。従つてそれらの液相酸化の様相を知るため、又、気相酸化の比較のために、今回は 95% 硫酸を酸化剤として、(a) 無触媒酸化、(b) HgSO_4 触媒酸化、(c) V_2O_5 触媒酸化について行つた。いずれも検討されていないものである。

無触媒酸化については、シンコメロン酸収率に関して、反応温度および反応時間の影響、試料の濃度について検討を行い、触媒酸化については、反応時間、試料濃度、触媒量、反応温度について検討を行い、シンコメロン酸の得られる良条件を見出した。これらの点について述べる。

II. 実験条件

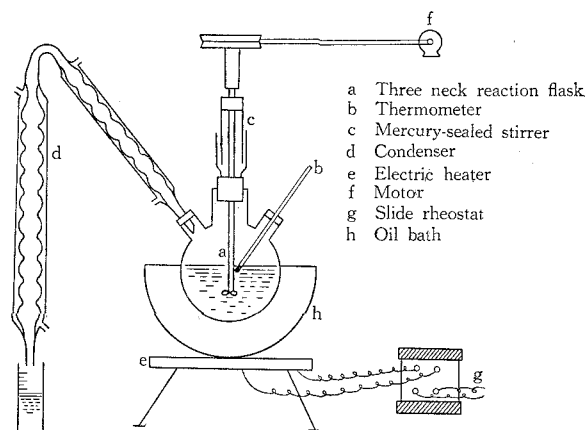
1. 実験装置および操作

実験装置はキノリンの液相酸化と全く同様で、第1図に示される。三口フラスコ中にあるイソキノリン、硫酸および触媒の混合物を攪拌し、高温において酸化を行なう。

2. 試料

既に述べたごとく、試料は高沸点タール塩基の分離法⁹⁾によつて、富士製鉄株式会社製造のキノリンを除去したイソキノリン溜分に近い組成 b.p.

240~245°C のものにつき、硫酸塩のアルコールによる溶解度差を利用して、分別した粗イソキノリン溜分を精溜塔により、242°C 溜分のものにして酸化に使用した。



第1図 実験装置

3. 触媒および酸化剤

(a) 硫酸——一級 95% のものを用う。

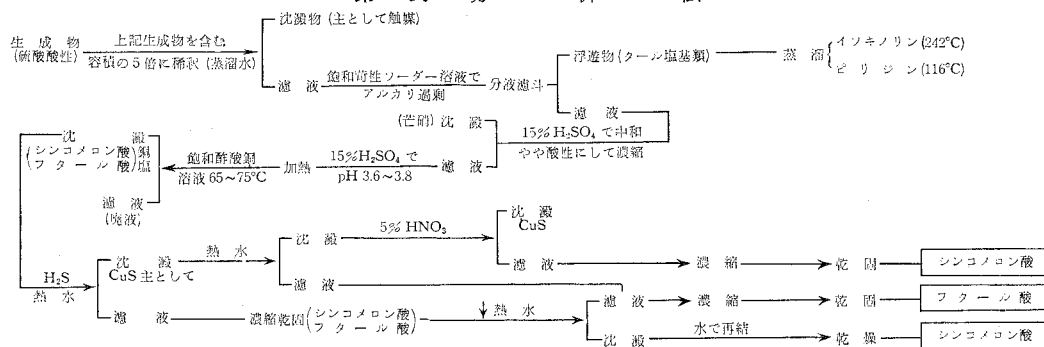
(b) 硫酸第二水銀触媒⁵⁾——酸化第二水銀に当量の硫酸 (95%) を加え、煮沸させ、得られる白色沈澱物を硫酸により脱水乾燥し、用いるときは、殆んど細粉し、30 メッシュ以上として用いた。

(c) V_2O_5 触媒——メタパナジン酸アンモンを 400°C 附近で加熱、アンモニア、水分を除去、約 30 メッシュ以上として用いた。

4. 分析法⁶⁾

第1表に示す方法によつた。

第1表 分析法



III. 実験結果

$$\text{C}_{10}\text{H}_8 + 10\text{H}_2\text{SO}_4 \xrightarrow{\text{触媒}} \text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_4 + 2\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 9\text{SO}_2$$

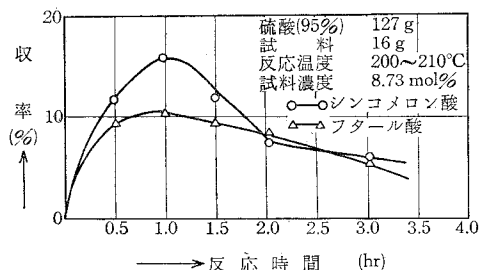
1. 無触媒酸化

第 2 表 無 觸 媒 酸 化

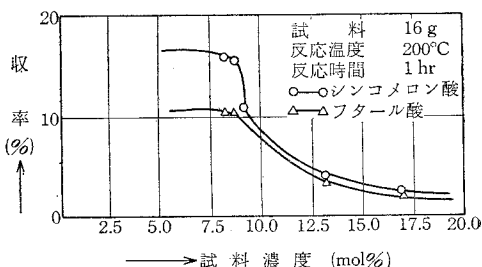
実験番号	硫酸 (95%) (g)	試料 (g)	反応温度 (°C)	反応時間 (hr)	シンコメロン 酸 (理論収率) (%)	フタル酸 (理論収率) (%)	試料濃度 (モル%)
Δ-1	127	16	200~210	0.5	12.65	9.85	8.73
Δ-2	127	16	200~205	1.0	16.00	10.35	8.73
Δ-3	127	16	200~210	1.5	12.03	9.49	8.73
Δ-4	127	16	200~206	2.0	7.42	8.42	8.73
Δ-5	127	16	198~208	3.0	6.29	5.84	8.73
Δ-6	121	16	190~210	1.0	10.86	7.60	9.13
Δ-7	60.5	16	185~208	1.0	2.60	2.58	16.72
Δ-8	80.9	16	190~207	1.0	4.50	4.40	13.05
Δ-9	127	16	215~225	1.0	16.50	15.90	8.73
Δ-10	127	16	230~240	1.0	18.0	17.50	8.73
Δ-11	127	16	250~255	1.0	17.0	16.80	8.73
Δ-12	127	16	230~240	2.5	9.0	8.50	8.73
Δ-13	127	16	230~240	5.0	6.5	6.25	8.73
Δ-14	130	16	230~240	1.0	18.1	17.40	8.55
Δ-15	130	16	200~205	1.0	16.2	10.40	8.55
Δ-16	127	16	230~240	0.5	10.0	10.50	8.55

(a) 反応時間と収率との関係 (第2図, 第5図に示される)

反応条件として, 硫酸 95% 濃度のもの 127 g, 試料 16 g 一定, 反応温度 200~210°C の範囲において, 反応時間と収率との関係を示せば, 反応時間は 1 時間までは急激に反応が進み, 1 時間を最大として, 順次収率は減少する。シンコメロン酸収率 16%, フタル酸 10.5% の収率を最大とする。(実験番号 ム-1~ム-5)



第2図 反応時間と収率 (無触媒酸化)



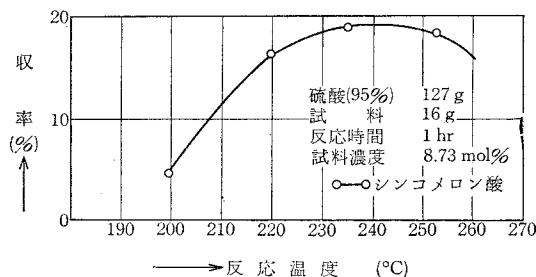
第3図 試料濃度と収率 (無触媒酸化)

(b) 試料濃度と収率との関係

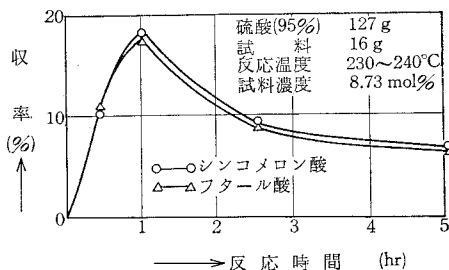
以上の結果を利用し, 硫酸 (95%) 127 g, 試料 16 g, 反応温度 200°C, 反応時間 1 時間として, シンコメロン酸の最大収率を示す試料濃度は, 8.7 モル% 以下となる。(第3図に示される) (実験番号 ム-6, ム-7, ム-8, ム-15)

(c) 反応温度と収率との関係

(a), (b), の結果より, 硫酸 127 g, 試料 16 g, すなわち試料濃度 8.73 モル%, 反応時間 1 時間において, シンコメロン酸最大収率を示す反応温度は 230~240°C 附近となる。第4図に示す。(実験番号 ム-2, ム-9, ム-10, ム-11)



第4図 反応温度と収率 (無触媒酸化)



第5図 反応時間と収率 (無触媒酸化)

(a), (b), (c) の結果, 反応温度 230~240°C, 試料濃度 8.73 モル%, 反応時間 1 時間においてシンコメロン酸の最高収率を示す。従つて無触媒酸化では, シンコメロン酸収率の最高は 18%, フタル酸 17.5% を示す。第5図に示す。(実験番号 ム-12, ム-13, ム-14, ム-16, ム-10)

2. 触媒酸化

HgSO₄ 触媒酸化は第3表, V₂O₅ 触媒酸化は第4表に示す。

第3表 HgSO₄ 触媒

実験番号	硫酸 (95%) (g)	試料 (g)	反応温度 (°C)	試料濃度 (モル%)	触媒量 g	反応時間 (hr)	シンゴメロン 酸 (理論収率) (%)	フタル酸 (理論収率) (%)
Hg-1	127	16	192~200	8.73	2	1	7.12	3.00
Hg-2	127	16	200~205	8.73	3	1	8.34	4.61
Hg-3	127	16	200~205	8.73	6	1	16.31	9.14
Hg-4	127	16	215~220	8.73	5	1	31.39	13.80
Hg-5	127	16	197~203	8.73	5	1	30.61	15.58
Hg-6	127	16	198~202	8.73	4	1	18.26	13.38
Hg-7	127	16	200~205	8.73	7	1	11.48	9.83
Hg-8	127	16	198~202	8.73	8	1	6.91	2.96
Hg-9	127	16	200~205	8.73	5	2	18.62	9.59
Hg-10	127	16	192~206	8.73	4	2	9.89	7.61
Hg-11	127	16	200~206	8.73	5	3	16.22	9.58
Hg-12	127	16	195~210	8.73	4	3	7.69	5.86
Hg-13	127	16	200~205	8.73	6	2	9.65	9.25
Hg-14	127	16	200~205	8.73	6	3	7.33	1.51
Hg-15	100	16	200~205	10.83	5	1	27.50	12.50
Hg-16	60	16	200~205	16.84	5	1	6.70	5.65
Hg-17	130	16	200~205	7.98	5	1	31.50	13.90
Hg-18	127	16	180~190	8.73	5	1	8.50	5.00
Hg-19	127	16	225~235	8.73	5	1	32.50	14.00
Hg-20	127	16	250~255	8.73	5	1	19.42	17.00
Hg-21	127	16	198~205	8.73	5	0.5	20.05	19.20
Hg-22	127	16	198~205	8.73	4	0.5	9.10	10.00

第4表 V₂O₅ 触媒

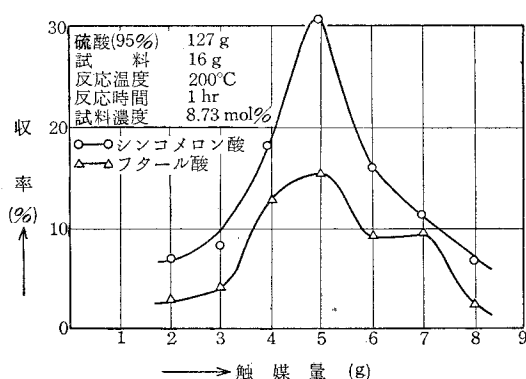
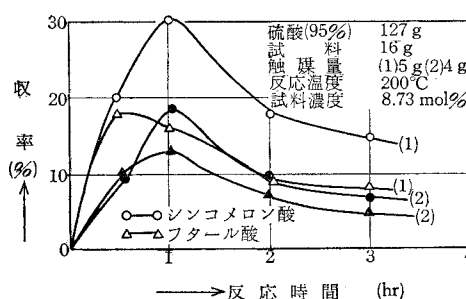
実験番号	硫酸 (95%) (g)	試料 (g)	反応温度 (°C)	試料濃度 (モル%)	触媒量 (g)	反応時間 (hr)	シンゴメロン 酸 (理論収率) (%)	フタル酸 (理論収率) (%)
V-1	127	16	205~208	8.73	5	1	8.24	2.59
V-2	127	16	205~207	8.73	10	1	15.76	13.24
V-3	127	16	205~208	8.73	15	1	18.66	13.10
V-4	127	16	205~208	8.73	20	1	13.43	8.77
V-5	127	16	205~208	8.73	25	1	7.85	5.04
V-6	127	16	205~207	8.73	2	1	6.50	2.20
V-7	127	16	205~207	8.73	5	2	7.70	2.58
V-8	127	16	205~207	8.73	10	2	11.59	8.18
V-9	127	16	205~207	8.73	15	2	15.89	9.54
V-10	127	16	205~207	8.73	20	2	10.42	7.17
V-11	127	16	205~210	8.73	25	2	7.24	4.72
V-12	127	16	205~208	8.73	5	3	6.17	4.21
V-13	127	16	205~208	8.73	10	3	8.17	2.72
V-14	127	16	205~210	8.73	15	3	12.59	11.43
V-15	127	16	205~208	8.73	20	3	7.37	4.46
V-16	127	16	205~209	8.73	25	3	7.01	4.66
V-17	127	16	215~225	8.73	15	1	20.00	12.50
V-18	127	16	240~250	8.73	15	1	22.50	13.00
V-19	127	16	185~190	8.73	15	1	10.51	7.50
V-20	130	16	240~250	7.98	15	1	22.70	13.50
V-21	80	16	238~245	13.18	15	1	15.00	10.20
V-22	60	16	240~248	16.84	15	1	9.52	7.60
V-23	127	16	205~207	8.73	15	0.5	11.50	6.9
V-24	127	16	250~256	8.73	15	1	19.50	13.0

(A) HgSO_4 触媒

触媒量と収率，反応時間と収率，反応温度と収率，試料濃度と収率との関係について検討した。

(a) 触媒量と収率との関係

第6図にその結果が示される。実験条件として，硫酸(95%) 127 g，試料 16 g 一定，(試料濃度 8.73 モル%，シンコメロン酸の生成のための理論量を示す濃度)，反応時間 1 時間として，シンコメロン酸最高収率を示す最適触媒量は 5 g であり，シンコメロン酸 30.6%，フタル酸 15.58% である。(実験番号 Hg-1~Hg-3, Hg-5~Hg-8)

第6図 触媒量と収率 (HgSO_4 触媒)第7図 反応時間と収率 (HgSO_4 触媒)

(b) 反応時間と収率

第7図にその結果が示される。(a)の結果，触媒量 5 g 又は 4 g，反応温度 200°C，硫酸(95%) 127 g 一定，試料濃度 8.73 モル% では，反応時間 1 時間がいずれの場合にも，シンコメロン酸の最高収率を示す。(実験番号 Hg-9, Hg-4, Hg-11; Hg-6, Hg-10, Hg-12, Hg-22)

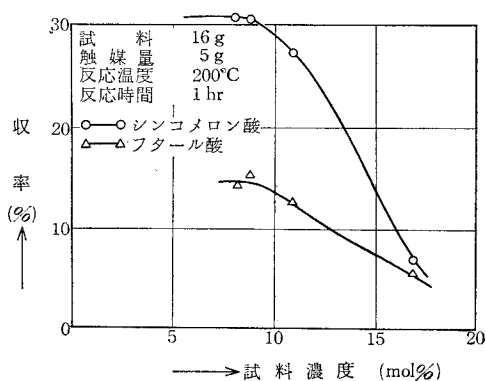
(c) 試料濃度の影響

第8図にその実験結果が示される。

(a), (b)の結果，反応時間 1 時間，触媒量 5 g，反応温度 200°C において，シンコメロン酸最高収率を示す試料濃度を検討すると 8.73 モル% 以下であることが必要となる。(実験番号 Hg-15, Hg-16, Hg-17, Hg-5)

(d) 反応温度の影響

実験結果は第9図に示す。(a), (b), (c)の結果より，反応時間 1 時間，試料濃度 8.73 モ

第8図 試料濃度と収率 (HgSO_4 触媒)

ル%, 触媒量 5 g 一定とすると, 反応温度 190°C 附近より, シンコメロン酸の収率が急激に上昇し, その収率を最大ならしめる反応温度は 225~235°C 附近ある。(実験番号 Hg-18, Hg-19, Hg-20, Hg-5)

(B) V_2O_5 触媒

硫酸触媒同様ここで検討する因子は, 触媒量, 反応時間, 反応温度, 試料濃度についてである。

(a) 触媒量の影響

第 10 図にその結果を示す。

実験条件: 反応温度 205°C, 硫酸 (95%) 127 g, 試料 16 g, 試料濃度 8.73 モル%, 反応時間 1 時間とした場合に触媒量の増大と共に, シンコメロン酸フタル酸の収率が増大し, 触媒量 15 g において, それらの収率は最大を示し, それぞれ 18.6%, 13.1% である。(実験番号 V-1~V-6)

(b) 反応時間の影響

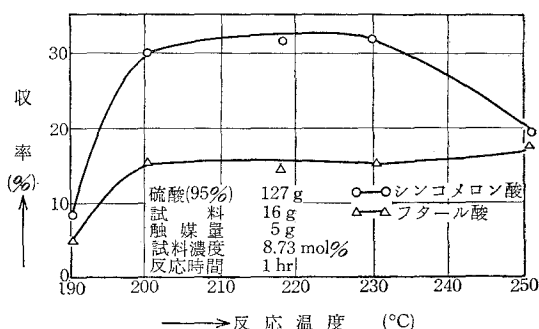
第 11 図にその実験結果を示す。

(a) の結果から, 触媒量 15 g 一定, 反応温度 205°C, 硫酸 127 g, 試料 16 g (試料濃度 8.73 モル%) の場合におけるシンコメロン酸最高収率を示す反応時間は 1 時間である。(実験番号 V-3, V-9, V-14, V-28)

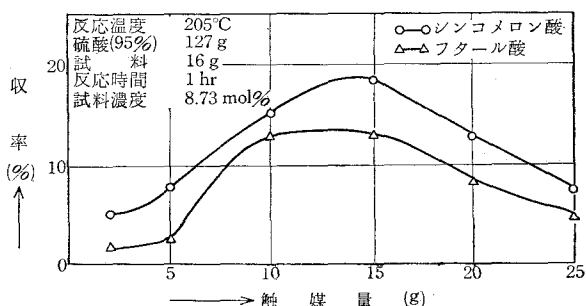
(c) 反応温度の影響

実験結果を第 12 図に示す。

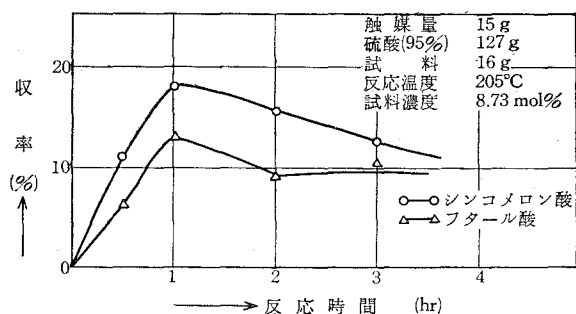
(a), (b) の結果から, 反応時間 1 時間, 触媒量 15 g, 試料濃度 8.73 モル% 一定とし, 反応温度と収率との関係を検討すると, シンコメロン酸最大収率 (22.5%) を示す。反応温度は 240~250°C である。(実験番号 V-17~V-19, V-24)



第 9 図 反応温度と収率 ($HgSO_4$ 触媒)



第 10 図 触媒量と収率 (V_2O_5 触媒)

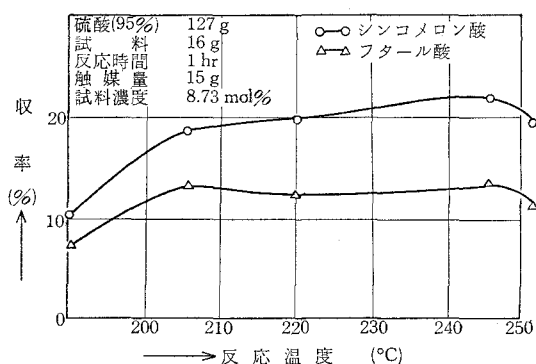


第 11 図 反応時間と収率 (V_2O_5 触媒)

(d) 試料濃度との関係

実験結果は第13図に示される。

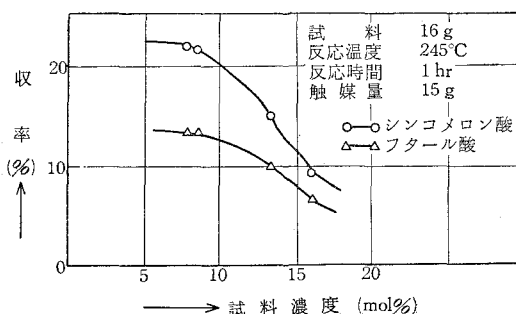
(a), (b), (c)の結果から、反応条件として、反応時間1時間、反応温度240~250°C、触媒量15gとして、試料濃度とシンコメロン酸収率との関係を調べると試料濃度8.73モル%以下では、シンコメロン酸収率は一定値で良好な収率を示す。(実験番号V-18, V-20~V-22)



第12図 反応温度と収率(触媒 V_2O_5)

IV. 実験結果の考察

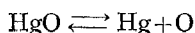
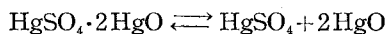
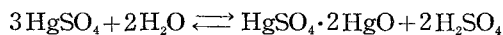
本実験においては、硫酸濃度並びに触媒の粒度については、変化せずに行なつたものであるが、硫酸濃度においては反応進行途上において、水の生成がかなり起きることから、硫酸濃度のかなり大である場合においても、実験途上において、蒸溜脱水により、濃縮されることにより、影響は著しく減少される。又著しく硫酸の稀薄濃度の条件では、かなりの高温でなければ反応は全然進まず、又反応容器の膨大となり、加熱時間の増大を伴い、はなはだ液相酸化の条件として適当でない点があり、従つて直ちに脱水を行なわせて反応を進行させねばならず、硫酸濃度は95%程度に止めた。粒度については、懸濁状態で行なわせるが、粒度の細かい程良結果を得るのであるが、気相酸化程鋭敏に影響せず、一定の粒度に止めた。



第13図 試料濃度(モル%)と収率(V_2O_5 触媒)

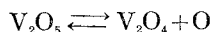
より、影響は著しく減少される。又著しく硫酸の稀薄濃度の条件では、かなりの高温でなければ反応は全然進まず、又反応容器の膨大となり、加熱時間の増大を伴い、はなはだ液相酸化の条件として適当でない点があり、従つて直ちに脱水を行なわせて反応を進行させねばならず、硫酸濃度は95%程度に止めた。粒度については、懸濁状態で行なわせるが、粒度の細かい程良結果を得るのであるが、気相酸化程鋭敏に影響せず、一定の粒度に止めた。

$HgSO_4$ 触媒作用について考えるならば、キノリンの場合⁷⁾と同様と考察される。すなわち硫酸に附随する若干の水の存在で、 HgO と平衡状態⁸⁾をなし、更に300°C附近で HgO の解離圧が760 mm Hg ⁹⁾に近くなるので、次の平衡が成立され、得られる酸素の酸化作用により、イソキノリンの硫酸酸化反応が一層効果的に促進され、シンコメロン酸の生成となり、その際生ずる水が更に $HgSO_4$ と作用し、 HgO を生成する反応が繰返されて、水並びに $HgSO_4$ の触媒作用が生ずると考えられる。



(8)

V_2O_5 触媒作用としては無触媒に比較し、収率が余り増進されていない点から考察して、気相反応における作用すなわち



の反応は僅かに行われているに過ぎぬと考えられる。

V. 結 論

1. $HgSO_4$ 触媒では無触媒反応に比較してかなり効果的である。最適条件は、硫酸 (95% 濃度) 127 g に対し、試料 16 g (試料濃度 8.73 モル%), 触媒量 5 g, 反応温度 225~235°C, 反応時間は 1 時間である。最高収率 32% のシンコメロン酸を生成する。

2. V_2O_5 触媒では気相反応よりも効果的でなく、無触媒反応よりも僅かに良い結果を示すのみで、その条件は、95% 硫酸 127 g, 試料 16 g, 反応時間 1 時間, 触媒量 15 g, 反応温度 240~250°C で、試料濃度は 8.73 モル% 以下であれば一定収率を示し、シンコメロン酸最高収率 22%, フタル酸収率 13% である。

3. 無触媒酸化では、95% 硫酸 127 g, 試料 16 g, 反応温度 230~240°C, 反応時間 1 時間の条件で最高収率を示し、18% のシンコメロン酸を生成する。

(日本化学会東北、北海道支部、日本分析化学会東北支部、化学工学協会関東支部、高分子学会東北支部にて……昭和 34 年 10 月……秋田大学)

(昭和 35 年 5 月 12 日受理)

文 献

- 1) Frank Porter, Merlin Bumpus and John N. Cosby: U.S., 2513251 June, 27 (1950)
- 2) Albert F. Lindenstruth and Calvin A. van der Werf: J. Amer. Chem. Soc., **71** 3020 (1949)
Hoogewerff van Dorp: Rec. Trav. Chim., **4**, 285 (1885)
- 3) W. C. Teeters: U.S., 2476004 (1949)
- 4) 小松藤男: 室工大研報 **2**, 669 (1957)
- 5) J. W. Mellor: Compre. Trea. Inorg. and Theor. Chem., **4**, 969 (1929)
M. Geiseler: Brandes, Arch., **14**, 115 (1838)
C. Matignon: Chem. Ztg., **29**, 986 (1905)
- 6) 小松藤男: 室工大研報 **3**, 61 (1958)
小松藤男: コールター誌 **10**, 525 (1958)
- 7) 小松藤男: 室工大研報 **1**, 117 (1954)
- 8) G. B. Taylor and G. A. Hullet: J. Phys. Chem., **17**, 757 (1913)
H. W. B. Rovzeboom: Rec. Trav. Chim., Pays-Bas., **6**, 262 (1887)
- 9) E. P. Schoch: Amer. Chem. J., **29**, 321 (1903)

キノリンの空気接触酸化 (第3報)

高沸点タール塩基類の酸化利用 (第8報)

小松藤男・伊藤伍郎・穂坂既一

Air Catalytic Oxidation of Quinoline (III)

[Oxidation and Utilization of the High Temperature Tar Bases (8)]

Fujio Komatsu, Gorou Ito and Kiichi Hozaka

Abstract

In the previous reports, in order to synthesize nicotinic acid with quinoline, by means of the air oxidation, experiments using catalysts mixed with $\text{Sn}(\text{VO}_3)_4$ and SnO_2 , and no catalyst, had been carried out. But the life of catalysts was rather short, though the yield was considerably great. It was difficult and not so effective to recover nicotinic acid by using sulfuric acid solution as the absorbing solution.

A purpose of this experiment was to make its recovery effective by use of water in place of sulfuric acid solution as the absorbing solution and to manufacture nicotinic acid using V_2O_5 and MoO_3 as catalysts to increase the yield for industrial purpose. Furthermore, by research into carrier, mole ratio of $\text{V}_2\text{O}_5/\text{MoO}_3$, adhered quantities of catalysts for carrier, quinoline velocity, length of catalyst layer and grain of carrier, the present writer found for yield the optimum condition of reaction temperature to be 450°C ; space velocity, 5000; below 1 mole% of quinoline concentration and less than 3g/hr. of quinoline flow velocity in a reaction tube with 2.5 cm diameter.

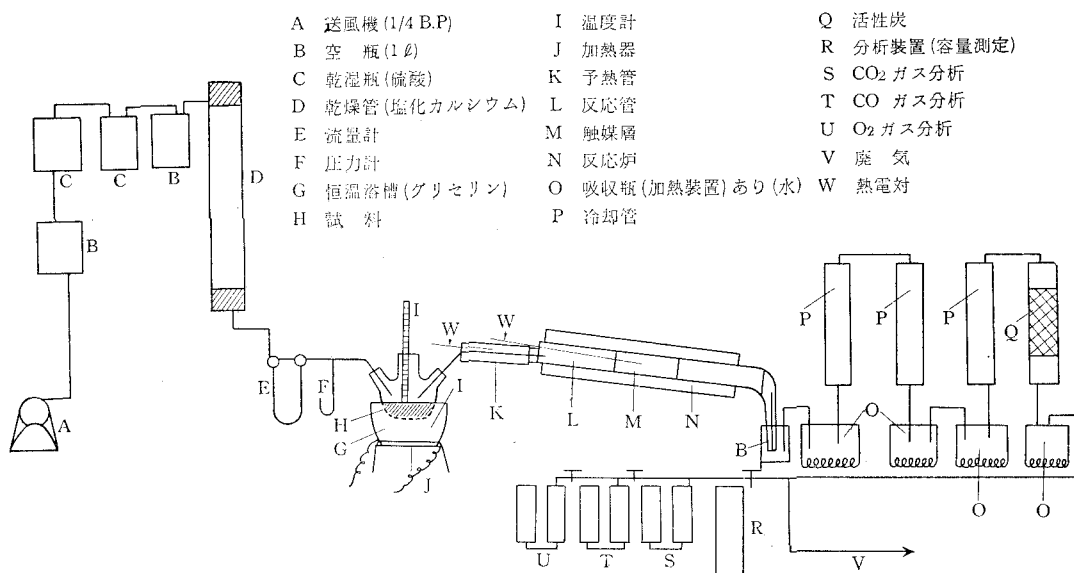
I. 緒 言

第2報¹⁾に於いては、キノリンの無触媒並びにバナジン酸塩触媒による空気酸化によって、ニコチン酸の製造又はピリジンの生成の可なり良い結果を得ることを述べたが、特に $\text{Sn}(\text{VO}_3)_4$ 触媒では、可なり良収率のニコチン酸を得るが、触媒寿命に僅か乍ら欠点があった。本実験では、一般に炭化水素その他の工業的気相酸化に用いられ、寿命の長い V_2O_5 - MoO_3 系触媒について²⁾、ニコチン酸収率の上昇を考慮の上、将来工業的気相酸化合成のための基礎的データをを得るために、次の様な点に留意して、反応条件を検討した。即ち従来ニコチン酸の回収液は10~20% 硫酸溶液を用いていたが、今回は、水によつて置き換え、中和による回収操作を短縮した点にある。更に、触媒担体、 $\text{V}_2\text{O}_5 + \text{MoO}_3$ のモル比、触媒附着量、キノリン濃度、反応温度、空間速度の影響、触媒層長、触媒粒度に関して行ない、良好な条件を得た。それらに就いて述べる。

II. 実験の部

A. 実験装置

実験装置は第2報に用いた装置をそのまま用いた。第1図aに示される。



第1図a 実験装置

従つて実験操作も同様、不透明石英管を用い(直径2.5 cm, 長さ1 m), 充分乾燥された空気とキノリン蒸気とを $V_2O_5 + MoO_3$ 触媒層に通し, 反応生成物及び未反応物は, 従来, 20~10% 硫酸溶液によつて吸収回収されていたが, 今回は熱水に於いて回収し, 更に活性炭によつて捕集を完全に行わせ, 廃気ガスはガス分析装置に直結し, その都度分析を行つた。

B. 実験試料

i) 試料 238°C 溜分で99.0% キノリンを用いた。即ちタール精製キノリン^{*)}と合成キノリンでは, この場合は殆んど酸化に影響をあたえないので, タールキノリンを用いた。

ii) 触媒 軽石, 珪藻土に対して, 一定の割合の V_2O_5 と MoO_3 の混合物を附着させ, 触媒として使用した。この触媒の製法は, メタパナジン酸アンモニウムとモリブデン酸アンモニウムを夫々一定量の水に溶解させ, 溶解しにくい程度の場合には, 若干の硫酸を添加する。この溶液に担体を入れ, 加熱濃縮させ, 乾燥後, 450°C にて約3時間, 空気々流中にて灼熱してつくつた。その性状並びに組成を第1表に示す。担体の空間率*, 気孔率**の測定は脚注に

* 葛岡: 化学工学実験法 p 32 (昭和25年)

** 吉木: 耐火物工学 p 36 (昭和18年)

示す文献によつた。

第 1 表 使用 触 媒 (担体に関する研究)

触媒 番号	メタバシ ン酸 モ ン (g)	ヘプタモ リブ テ ン酸 アン モ ン (g)	水 (cc)	担体種類	メ ツ シ ュ	空間率	気孔率	cc	V_2O_5/MoO_3 モ ル 比
A	14.29	10.77	1,000	珪藻土	10	0.45	0.20	100	1 : 1
B	14.29	10.77	1,000	軽 石	10	0.40	0.60	100	1 : 1
C	15.4	—	1,500	軽 石	10	0.45	0.60	100	1 : 0

C. 分 析 方 法

第 2 報と全く同様、ニコチン酸は pH 3.8~4.0 の溶液にし、70~80°C に加温し乍ら、醋酸銅溶液 (飽和溶液) を加え、沈澱物として回収し、その銅塩より遊り酸を計算の上、収率を求めた。

III. 実験結果並びに考察

1. 触媒担体について

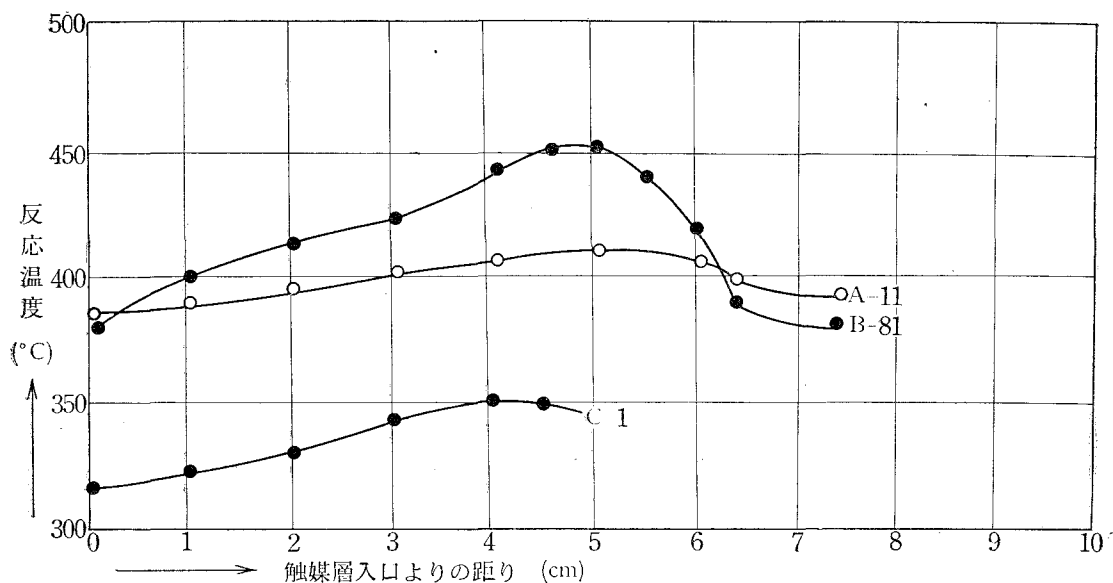
触媒の機械的強度が大きく、成型が容易であり、触媒の脱落が少く、且つ、熱伝導性がよく、収率良好の担体を見出す目的で行なつた。

第 1 表に於いて示された性状の触媒を用いて酸化を行つた場合の条件及び結果を第 2 表に示す。

第 2 表 $V_2O_5+MoO_3$ 系触媒の担体に関する研究

実験番号	反応温度 (°C)	浴 温 度 (°C)	キノリン 流 (g/hr)	空気流量 (ℓ/hr)	空間速度 (cc/hr/cc)	キノリン 濃 度 (モル%)	反応時間 (hr)	ニコチン酸 理 論 収 率 (%)
A-1	350	330	6	93.6	4,680	1.1	2	35.0
A-2	350	335	9	70.2	3,510	2.1	2	23.5
A-3	350	320	3	46.8	2,340	1.1	2	60.7
A-4	400	375	6	93.6	4,680	1.1	2	45.5
A-5	405	380	9	70.2	3,510	2.1	2	40.3
A-6	405	385	3	46.8	2,340	1.1	2	67.5
A-7	450	435	6	93.6	4,680	1.1	2	50.4
A-8	450	430	9	70.2	3,510	2.1	2	41.5
A-9	450	425	3	46.8	2,340	1.1	2	70.3
A-10	410	385	3	46.8	1,560	1.1	2	69.0
B-1	350	318	6	93.6	4,680	1.1	2	44.0
B-2	350	320	9	70.2	3,510	2.1	2	25.5
B-3	355	315	3	46.8	2,340	1.1	2	73.0
B-4	380	345	6	93.6	4,680	1.1	2	47.0
B-5	380	335	3	46.8	2,340	1.1	2	75.8
B-6	400	355	6	93.6	4,680	1.1	2	51.0
B-7	405	368	9	70.2	3,510	2.1	2	36.0

実験番号	反応温度 (°C)	浴 温 度 (°C)	キノリン 流 量 (g/hr)	空気流量 (ℓ/hr)	空間速度 (cc/hr/cc)	キノリン 濃 度 (モル%)	反応時間 (hr)	ニコチン 理 論 収 率 (%)
B- 8	405	350	3	46.8	2,340	1.1	2	79.5
B- 9	425	385	6	93.6	4,680	1.1	2	53.5
B-10	428	375	3	46.8	2,340	1.1	2	80.4
B-11	440	380	3	46.8	2,340	1.1	2	81.0
B-12	450	400	6	93.6	4,680	1.1	2	55.9
B-13	450	405	9	70.2	3,510	2.1	2	35.0
B-14	450	385	3	46.8	2,340	1.1	2	82.0
B-15	480	420	6	93.6	4,680	1.1	2	50.2
B-16	490	485	3	46.8	2,340	1.1	2	70.5
B-81	450	380	3	147.0	4,900	0.352	2	80.0
C- 1	350	315	6	93.6	4,680	1.1	2	42.0
C- 2	350	310	3	46.8	2,340	1.1	2	70.0
C- 3	400	352	6	93.6	4,680	1.1	2	40.0
C- 4	408	350	3	46.8	2,340	1.1	2	71.3
C- 5	402	365	9	70.2	3,510	2.1	2	33.4
C- 6	425	383	6	93.6	4,680	1.1	2	42.0
C- 7	425	375	3	46.8	2,340	1.1	2	72.0
C- 8	450	400	6	93.6	4,680	1.1	2	45.8
C- 9	450	382	3	46.8	2,340	1.1	2	72.5
C-10	450	402	9	70.2	3,510	2.1	2	35.3
C-12	480	418	6	93.6	4,680	1.1	2	35.0
C-13	490	430	8	46.8	2,340	1.1	2	45.0



第1図b 触媒層内温度の分布状態

又各触媒を用いた場合の触媒層内の温度分布につき、一例を第1図bに示す。第2表で分る様に、珪藻土担体では、反応温度と浴温との差は比較的少なく、比較的に温度分布が平滑に近く、又脱落は殆んどないが、収率は若干低下する。それに比し、軽石は反応温度と浴温との差が比較的大で、約50°C以上に及ぶ場合がある事、及び、担体の脱落は僅か乍らある事が欠点である。併し乍ら、収率は若干珪藻土の場合よりも上昇する。即ち後者は収率上昇による発熱量の増大に起因すると思われる。前者及び後者では、何れも特質があるが、収率の面を特に強調して軽石を使用することにした。

2. 触媒組成の反応に及ぼす影響

担体として軽石を収量の点より採用したので、之を用い、一般に用いられている $V_2O_5 + MoO_3$ 系触媒について行つた。特に本節では V_2O_5/MoO_3 モル比変化に於ける反応の影響を研究した。

A. 触 媒

V_2O_5 , MoO_3 の軽石に於ける附着の場合に、予め、水に於けるそれらの溶解量が希望以上に溶解しないので、第3表の如く、範囲は限定された。勿論蓚酸によつて、溶解量は増大し、軽石に対する附着量のより一層の増大は求め得る訳であるが、蓚酸の反応に対する影響等もありうるため、蓚酸は殆んど添加しなかつた。即ちベソゾールの接触酸化による無水マレイン酸製造の場合には、 V_2O_5 に MoO_3 を触媒に併用する際、触媒調整のため、蓚酸を用いているが、収率を上昇させる傾向を持ち、又、無水フタル酸製造では、触媒活性を幾分低下させる傾向を持ち甚だその作用機作が複雑である。従つて出来るだけその影響をさけた。今回は、第3表に於ける様に V_2O_5/MoO_3 モル比は1:1, 1:0, 1:2, 2:1と変化して行なつた。

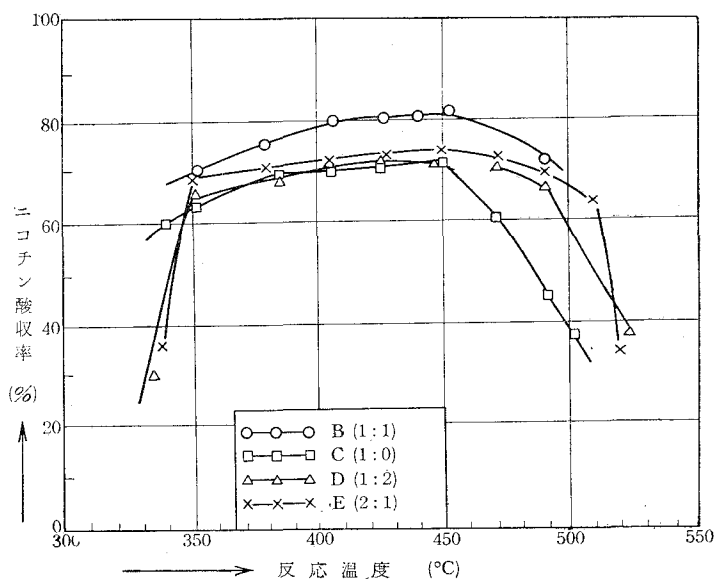
第3表 使用触媒(触媒組成の反応に及ぼす影響)

触 媒 号	メタバナジン酸 ア ン モ ン (g)	ヘプタモリブ デン酸アンモン (g)	水 (cc)	担体軽石 (cc)	メツシュ	V_2O_5/MoO_3 モ ル 比
B	14.39	10.77	1,000	100	10	1 : 1
C	15.40	0	1,000	100	10	1 : 0
D	5.91	8.93	1,500	100	10	1 : 2
E	10.41	3.23	1,000	100	10	2 : 1

B. 実験条件と結果

上記の触媒を夫々200 cc 用い、空間速度2,340一定にし、反応温度を変化させて行なつた結果が、第4表、第2図に示される。図表より略々明らかな様に、反応温度に対する収率のやや一定の温度領域がある。又 V_2O_5 量の多い程、低温にその収率一定領域がずれる。その上、 V_2O_5/MoO_3 モル比=1:1よりも極端に大であつても、小であつても、収率は減少する傾向を示

す。1:1 モル比に於けるニコチン酸収率の略々一定なる温度領域は 390~470°C で割合に広い範囲に亘っている。従つて、収率、温度領域等の結果より、 V_2O_5/MoO_3 モル比の触媒を利用した。



第 2 図 触媒組成の反応に及ぼす影響

第 4 表 $V_2O_5+MoO_3$ 系触媒 (触媒の組成の反応に対する影響)

実験番号	反応温度 (°C)	キノリン 流 (g/hr)	空気流量 (ℓ/hr)	空間速度 (cc/hr/cc)	キノリン 濃 度 (モル%)	空気量/ キノリン (ℓ/g)	反応時間 (hr)	ニコチン酸 収 率 (%)
B-18	350	2.5	46.8	2,340	0.93	18.7	2	68.5
B-3	355	3.0	46.8	2,340	1.1	15.6	2	70.0
B-5	380	3.0	46.8	2,340	1.1	15.6	2	75.8
B-8	405	3.0	46.8	2,340	1.1	15.6	2	79.5
B-10	428	3.0	46.8	2,340	1.1	15.6	2	80.4
B-11	440	3.0	46.8	2,340	1.1	15.6	2	81.0
B-14	450	3.0	46.8	2,340	1.1	15.6	2	82.0
B-16	490	3.0	46.8	2,340	1.1	15.6	2	70.5
B-17	490	6.0	46.8	2,340	2.1	7.8	2	40.5
C-2	350	3.0	46.8	2,340	1.1	15.6	2	64.0
C-4	405	3.0	46.8	2,340	1.1	15.6	2	70.3
C-7	425	3.0	46.8	2,340	1.1	15.6	2	71.0
C-9	450	3.0	46.8	2,340	1.1	15.6	2	71.5
C-12	490	3.0	46.8	2,340	1.1	15.6	2	45.0

実験番号	反応温度 (°C)	キノリン 流量 (g/hr)	空気流量 (ℓ/hr)	空間速度 (cc/hr/cc)	キノリン 濃度 (モル%)	空気量/ キノリン (ℓ/g)	反応時間 (hr)	ニコチン酸 収率 (%)
C-13	385	3.0	46.8	2,340	1.1	15.6	2	70.3
C-14	470	3.0	46.8	2,340	1.1	15.6	2	60.5
C-15	500	3.0	46.8	2,340	1.1	15.6	2	38.0
C-16	340	3.0	46.8	2,340	1.1	15.6	2	60.5
D- 1	350	3.0	46.8	2,340	1.1	15.6	2	67.0
D- 2	355	2.8	46.8	2,340	1.02	16.7	2	66.5
D- 3	350	3.2	46.8	2,340	1.17	14.6	2	66.7
D- 4	385	3.0	46.8	2,340	1.1	15.6	2	68.5
D- 5	400	3.0	46.8	2,340	1.1	15.6	2	70.0
D- 6	425	3.0	46.8	2,340	1.1	15.6	2	71.0
D- 7	450	3.0	46.8	2,340	1.1	15.6	2	71.0
D- 8	470	3.0	46.8	2,340	1.1	15.6	2	71.5
D- 9	490	3.0	46.8	2,340	1.1	15.6	2	67.0
D-10	520	3.0	46.8	2,340	1.1	15.6	2	37.5
D-11	335	3.0	46.8	2,340	1.1	15.6	2	30.0
E- 1	335	3.0	46.8	2,340	1.1	15.6	2	45.0
E- 2	350	3.0	46.8	2,340	1.1	15.6	2	69.0
E- 3	380	3.0	46.8	2,340	1.1	15.6	2	70.0
E- 4	405	3.0	46.8	2,340	1.1	15.6	2	71.5
E- 5	425	3.0	46.8	2,340	1.1	15.6	2	72.5
E- 6	448	3.0	46.8	2,340	1.1	15.6	2	73.5
E- 7	470	3.0	46.8	2,340	1.1	15.6	2	72.0
E- 8	490	3.0	46.8	2,340	1.1	15.6	2	69.0
E- 9	510	3.0	46.8	2,340	1.1	15.6	2	63.5
E-10	520	3.0	46.8	2,340	1.1	15.6	2	34.0
E-11	520	4.0	46.8	2,340	1.46	11.7	2	34.2
E-12	520	3.5	46.8	2,340	1.28	13.3	2	34.0

3. 触媒の担体に対する附着量の影響

前述した様に附着量の増大によつて、反応に対する影響を調べたが、水に対する溶解度の限度があることと、それを増大するには、稀酸を用いるべきであるが、影響による因子を考慮し、第5表の程度に止めた。

A. 触 媒

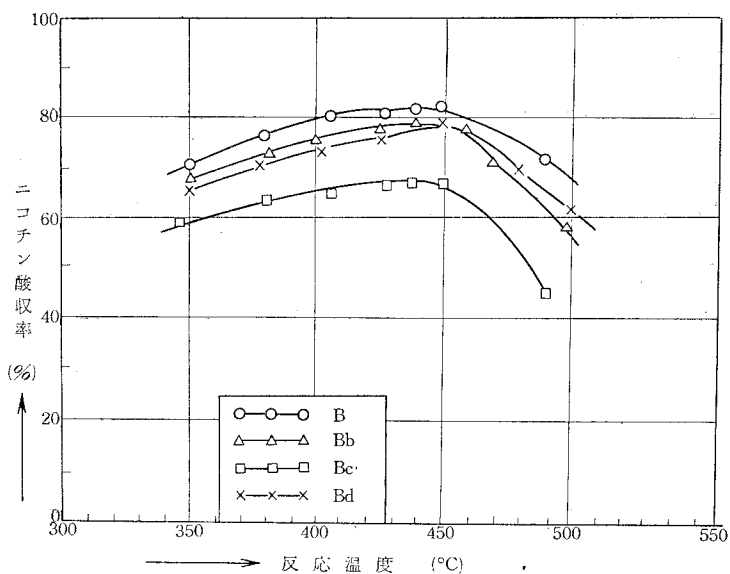
第5表で分る様に、使用触媒については、先ず担体は前と同様軽石を用い、 V_2O_5/MoO_3 のモル比1:1として、担体一定量100 ccに附着させる $V_2O_5+MoO_3$ のモル数を変化させて行なつた。

第5表 使用触媒 (附着量の影響)

触媒番号	メタバナジン 酸アンモン (g)	ヘモリブデン 酸アンモン (g)	水 (cc)	軽石担体 (cc)	メツシュ	V_2O_5/MoO_3 (モル比)	$V_2O_5+MoO_3$ /担体 (モル/cc)
B	14.29	10.77	1,000	100	10	1 : 1	0.1229/100
B-b	11.90	8.96	1,000	100	10	1 : 1	0.1022/100
B-c	3.47	2.69	1,000	100	10	1 : 1	0.0316/100
B-d	9.30	7.00	1,000	100	10	1 : 1	0.0798/100

B. 実験条件と結果

各々の触媒は 20 cc を使用し、空間速度 2,340 cc/hr/cc を一定として、反応温度を変化させて、その附着量のニコチン酸の収率に及ぼす影響を調べた。その結果を第3図、第6表に示す。



第3図 触媒附着量の反応に対する影響

図表より分かる様に、附着量の減少により、その収率が減少し、その附着量が 1/4 に減少しても、滴下速度 3 g/hr の範囲では、350~450°C に限定すると、平均して 75% 程度から 60% 程度に収率は低下するのみである。触媒附着量の増大はニコチン酸の収率を増大させる傾向にあるが、触媒番号 B の附着量以上に調整は困難であることから、この最大量のもの即ち、触媒番号 B のものを今後使用した。

第 6 表 触媒附着量の反応に対する影響 (使用触媒 20 cc)

実験番号	反応温度 (°C)	キノリン 量 (g/hr)	空気流量 (ℓ/hr)	空間速度 (cc/hr/cc)	キノリン 濃 (モル%)	空気量/ キノリン (ℓ/g)	反応時間 (hr)	ニコチン酸 理論収率 (%)
B- 1	350	3.0	46.8	2,340	1.1	15.6	2	76.0
B- 5	380	3.0	46.8	2,340	1.1	15.6	2	75.8
B- 8	405	3.0	46.8	2,340	1.1	15.6	2	79.5
B-10	428	3.0	46.8	2,340	1.1	15.6	2	80.4
B-11	440	3.0	46.8	2,340	1.1	15.6	1	81.0
B-14	450	3.0	46.8	2,340	1.1	15.6	1	82.0
B-16	490	3.0	46.8	2,340	1.1	15.6	1	70.5
B-b- 1	350	3.0	46.8	2,340	1.1	15.6	2	68.5
B-b- 2	380	3.0	46.8	2,340	1.1	15.6	2	72.0
B-b- 3	400	3.0	46.8	2,340	1.1	15.6	2	75.0
B-b- 4	425	3.0	46.8	2,340	1.1	15.6	1	77.5
B-b- 5	440	3.0	46.8	2,340	1.1	15.6	1	79.3
B-b- 6	460	3.0	46.8	2,340	1.1	15.6	1	78.5
B-b- 7	480	3.0	46.8	2,340	1.1	15.6	1	70.0
B-b- 8	500	2.5	46.8	2,340	1.1	15.6	1	59.5
B-b- 9	500	3.0	46.8	2,340	0.93	18.7	1	56.0
B-b-10	440	6.0	46.8	2,340	2.1	7.8	1	54.0
B-b-11	450	9.0	73.8	3,690	2.1	8.2	2	39.0
B-c- 1	350	3.0	46.8	2,340	1.1	15.6	2	61.5
B-c- 2	380	3.0	46.8	2,340	1.1	15.6	2	64.3
B-c- 3	405	3.0	46.8	2,340	1.1	15.6	2	65.5
B-c- 4	428	3.0	46.8	2,340	1.1	15.6	2	66.4
B-c- 5	440	3.0	46.8	2,340	1.1	15.6	2	67.5
B-c- 6	450	3.0	46.8	2,340	1.1	15.6	2	68.0
B-c- 7	490	3.0	46.8	2,340	1.1	15.6	2	45.0
B-c- 8	450	6.0	46.8	2,340	2.1	7.8	2	50.0
B-c- 9	480	9.0	73.8	3,690	2.1	8.2	2	30.0
B-c-10	350	9.0	73.8	3,690	2.1	8.2	2	35.0
B-c-11	400	9.0	73.8	3,690	2.1	8.2	2	36.0
B-d- 1	350	3.0	46.8	2,340	1.1	15.6	2	67.0
B-d- 2	380	3.0	46.8	2,340	1.1	15.6	2	71.5
B-d- 3	400	3.0	46.8	2,340	1.1	15.6	2	73.5
B-d- 4	425	3.0	46.8	2,340	1.1	15.6	2	75.0
B-d- 5	450	3.0	46.8	2,340	1.1	15.6	2	80.5
B-d- 6	480	3.0	46.8	2,340	1.1	15.6	2	69.0
B-d- 7	500	3.0	46.8	2,340	1.1	15.6	2	60.0

第7表 キノリン濃度変化による影響

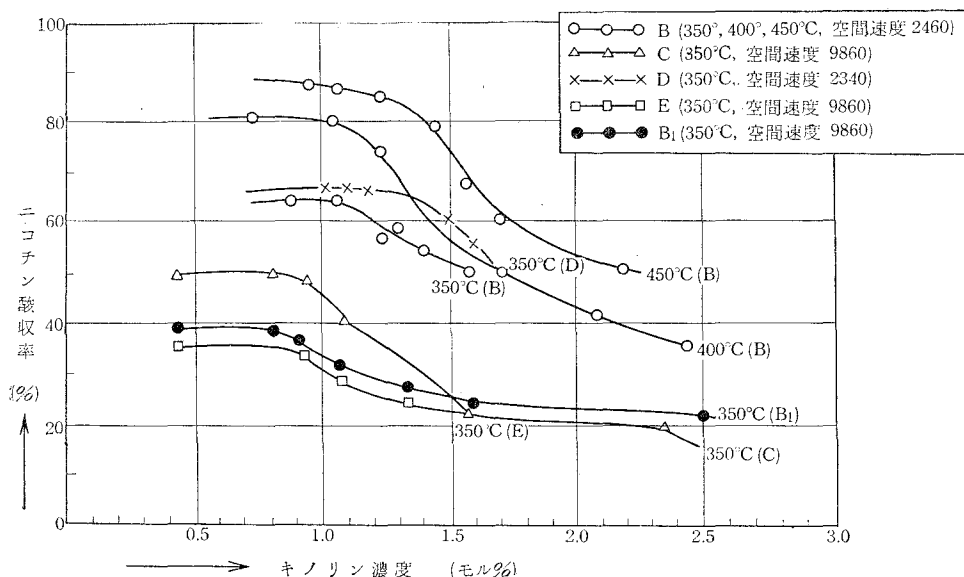
実験番号	反応温度 (°C)	キノリン 流 (g/hr)	空気流量 (ℓ/hr)	空間速度 (cc/hr/cc)	キノリン 濃 (モル%)	空気量/ キノリン (ℓ/g)	反応時間 (hr)	ニコチン 酸 収 率 (%)
B-20	350	3.0	98.6	9,860	0.801	32.86	2	38.6
B-21	350	6.0	98.6	9,860	1.580	16.43	2	23.8
B-22	350	9.0	98.6	9,860	2.350	10.95	2	22.9
B-23	350	2.5	98.6	9,860	0.425	39.44	2	38.3
B-24	350	3.5	98.6	9,860	0.935	28.10	2	36.5
B-25	350	4.0	98.6	9,860	1.069	24.65	2	30.5
B-26	350	5.0	49.2	9,860	1.333	19.72	2	27.5
B-27	400	3.0	49.2	2,460	1.040	16.40	2	80.1
B-28	400	2.0	49.2	2,460	0.707	24.60	2	80.4
B-29	400	3.5	49.2	2,460	1.220	14.05	2	75.0
B-30	400	4.0	49.2	2,460	1.390	12.30	2	59.0
B-31	400	5.0	49.2	2,460	1.690	9.84	2	50.4
B-32	400	6.0	49.2	2,460	2.080	8.32	2	42.0
B-33	450	2.7	49.2	2,460	0.940	18.20	2	86.8
B-34	450	3.0	49.2	2,460	1.040	16.40	2	87.0
B-35	450	3.5	49.2	2,460	1.220	14.20	2	85.0
B-36	450	4.1	49.2	2,460	1.430	12.00	2	79.0
B-37	450	4.5	49.2	2,460	1.560	10.93	2	68.5
B-38	450	5.0	49.2	2,460	1.690	8.32	2	61.0
B-39	350	2.5	49.2	2,460	0.870	19.68	2	65.0
B-40	350	3.0	49.2	2,460	1.040	16.40	2	66.0
B-41	350	3.5	49.2	2,460	1.220	14.05	2	57.0
B-42	350	4.0	49.2	2,460	1.390	12.30	2	54.0
C- 2	350	3.0	46.8	2,340	1.090	15.60	2	64.0
C-20	350	3.0	98.6	9,860	0.801	32.86	2	47.3
C-21	350	2.5	98.6	9,860	0.425	34.44	2	49.0
C-22	350	3.5	98.6	9,860	0.935	28.10	2	49.1
C-23	350	4.0	98.6	9,860	1.069	24.65	2	40.5
C-24	350	6.0	98.6	9,860	1.580	16.43	2	22.9
C-25	350	9.0	98.6	9,860	2.350	10.95	2	20.9
D- 1	350	3.0	46.8	2,340	1.090	15.60	2	67.0
D- 2	350	2.8	46.8	2,340	1.020	16.71	2	66.5
D- 3	350	3.2	46.8	2,340	1.170	14.62	2	56.9
D-20	350	4.0	46.8	2,340	1.460	11.70	2	60.5
E-19	350	3.0	98.6	9,860	0.801	32.86	2	38.0
E-20	350	2.5	98.6	9,860	0.425	39.40	2	34.5
E-21	350	3.5	98.6	9,860	0.935	28.10	2	34.8
E-22	350	4.0	98.6	9,860	1.069	24.65	2	29.0
E-23	350	5.0	98.6	9,860	1.333	19.72	2	25.0

4. 反応条件の検討

前節に於いて本反応に適用出来ると考えられた軽石担体を用い、主として V_2O_5/MoO_3 のモル比 1:1 組成の触媒を用いた。比較参考のために、そのモル比 1:2, 2:1, 1:0, の場合についても、1:1 モル比に準じて実験を行ない、又担体の大きさは、触媒層の圧損失を考慮して、主として 10 メッシュのものをを用いた。ニコチン酸収率のキノリン濃度変化による影響、反応温度並びに空間速度、触媒層長、担体粒度による影響について検討を行なった。

A. キノリン濃度の影響

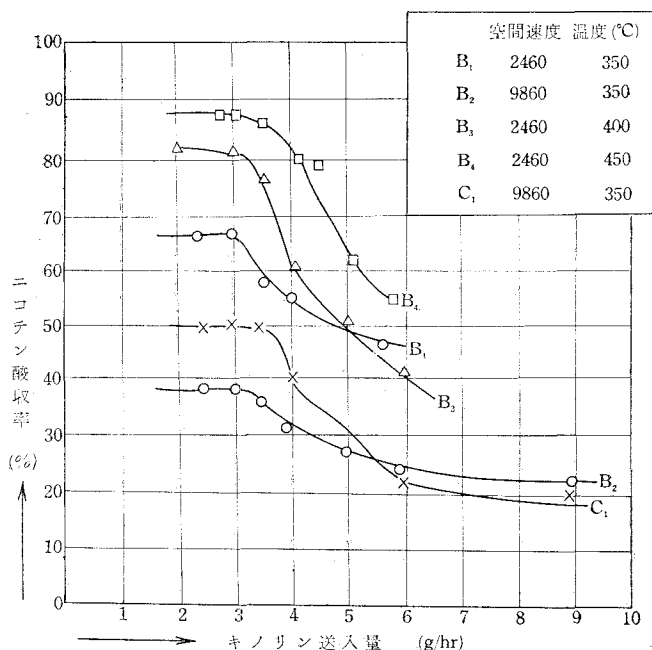
触媒 B, C, D, E (第 3 表) について、それぞれ空間速度 2,340; 9,860, 反応温度 350~450°C で、キノリン濃度 0.425~2.35 モル % の間で変化させて実験を行なった。その結果は第 7 表, 第 4 図に示される。



第 4 図 キノリン濃度の影響

第 7 表に於いて、350°C に就いては、実験番号 B-20~B-26; B-39~B-42; C-20~C-25; D-1, D-2, D-3, D-20; E-19~E-23; 400°C に於いては、B-27~B-32, 450°C に於いては B-33~B-38 である。

この表で分る様に、キノリンの低濃度の場合にニコチン酸収率は殆んど一定で、高濃度になると、発熱反応が甚だしく、収率は減少する。この事は V_2O_5/MoO_3 の組成モル比変化に拘らず起きる傾向を示し、又、反応温度 400°C, 450°C に於いても、350°C に於けると同様な結果を示している。之を毎時当りの試料送入力と収率との関係で示すと、第 5 図に示される。



第5図 キノリン送入量の影響

第5図より、空間速度には関係なく、 V_2O_5/MoO_3 モル比1:1のとき、キノリン送入量3 g/hr 以上になると、ニコチン酸の収率が急激に低下してくる。併し、 V_2O_5/MoO_3 モル比変化によつては、3.5 g/hr 以上から、その収率の低下する場合もある。此れは触媒による反応速度の差異より生ずるものと考えられる。従つて、此の反応装置に於いては、この様な結果を生ずるが、工業的装置に於いては、触媒層を長くし、線速度が大の場合には、滴下速度の適応量は変つてくると思われる。

B. 反応温度の影響

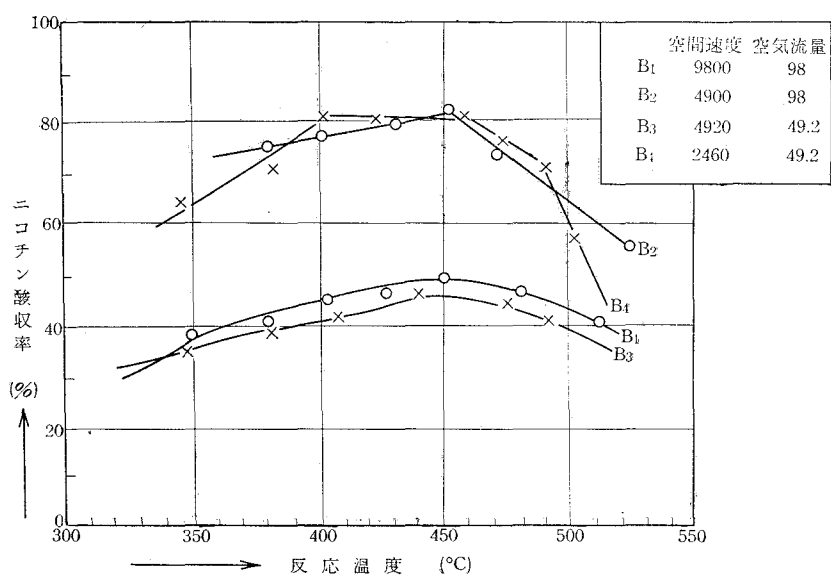
上記の事実より滴下速度3~2.5 g/hr、空気流量49.2~98 l/hrの範囲に於いて、触媒Bについて、夫々空間速度2,460, 4,920, 9,800 cc/hr/ccとして、反応温度345~510°Cの間で変化させて、反応温度の収率に及ぼす影響を調べた。その結果を第8表、第6図に示す。

実験番号 B-20, B-46, B-47, B-48, B-49, B-50, B-51; B-40, B-53, B-27, B-35, B-56, B-57, B-58, B-59; B-60, B-61, B-62, B-63, B-64, B-65; B-66, B-67, B-68, B-69, B-70である。

実験結果から分ることは、空間速度4,900、空気流量98 l/hr; 及び空間速度2,460、空気流量49.2 l/hrのとき、それぞれのニコチン酸の収率は400~460°Cの反応温度に亘つて略々一定を示し、約80%である。

第 8 表 反応温度による影響

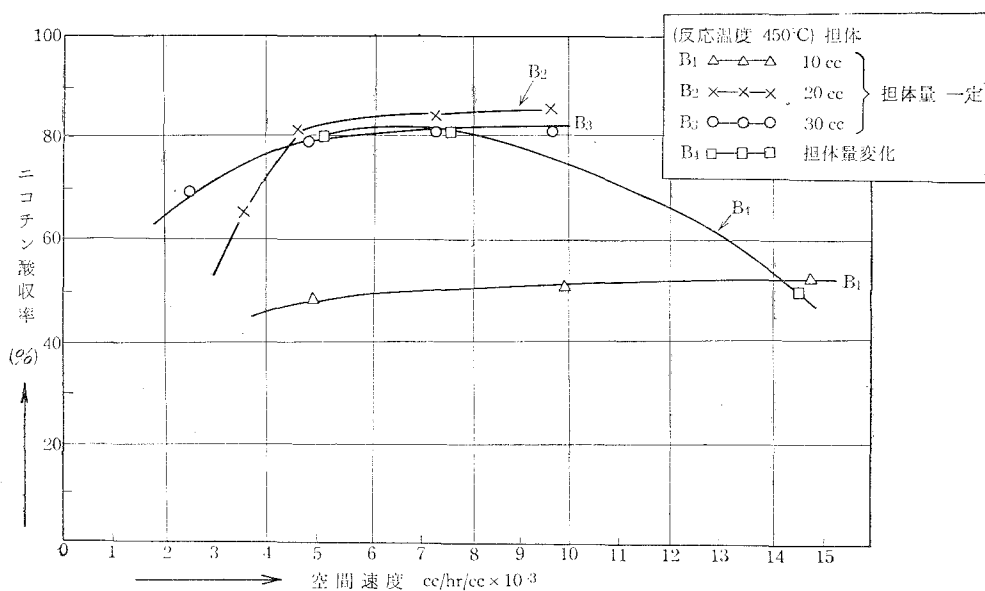
実験番号	反応温度 (°C)	キノリン 流 量 (g/hr)	空気流量 (ℓ/hr)	空間速度 (cc/hr/cc)	キノリン 濃 度 (モル%)	空気量/ キノリン (ℓ/g)	反応時間 (hr)	ニコチン 理論収率 (%)
B-20	350	3.0	98	9,800	0.801	32.86	2	38.5
B-46	380	3.0	98	9,800	0.801	32.86	2	40.5
B-47	405	3.0	98	9,800	0.801	32.86	2	45.0
B-48	425	2.5	98	9,800	0.441	39.20	2	46.5
B-49	450	2.5	98	9,800	0.441	39.20	2	50.3
B-50	480	2.5	98	9,800	0.441	39.20	2	47.3
B-51	510	2.5	98	9,800	0.441	39.20	2	40.2
B-40	345	3.0	49.2	2,460	1.050	16.40	2	65.0
B-53	380	3.0	49.2	2,460	1.050	16.40	3	75.8
B-27	400	3.0	49.2	2,460	1.050	16.40	2	80.1
B-55	423	3.0	49.2	2,460	1.050	16.40	3	80.2
B-56	455	3.0	49.2	2,460	1.050	16.40	1	81.5
B-57	470	3.0	49.2	2,460	1.050	16.40	1	75.5
B-58	490	3.0	49.2	2,460	1.050	16.40	1	70.5
B-59	500	3.0	49.2	2,460	1.050	16.40	1	58.1
B-60	350	3.0	49.2	4,920	1.050	16.40	1	37.5
B-61	380	3.0	49.2	4,920	1.050	16.40	1	39.0
B-62	405	3.0	49.2	4,920	1.050	16.40	1	43.2
B-63	440	3.0	49.2	4,920	1.050	16.40	1	47.0
B-64	475	3.0	49.2	4,920	1.050	16.40	1	44.5
B-65	490	3.0	49.2	4,920	1.050	16.40	1	40.0
B-66	400	3.0	98	4,900	0.801	32.86	1	77.5
B-67	430	3.0	98	4,900	0.801	32.86	1	80.5
B-68	450	3.0	98	4,900	0.801	32.86	1	82.0
B-69	470	3.0	98	4,900	0.801	32.86	1	74.5
B-70	380	3.0	98	4,900	0.801	32.86	1	76.0
B-71	350	3.0	98	3,000	1.740	10.00	1	20.0



第 6 図 反応温度による影響

第9表 空間速度の影響

実験番号	触媒層長 (cm)	反応温度 (°C)	キノリン 流量 (g/hr)	空気流量 (ℓ/hr)	空間速度 (cc/hr/cc)	キノリン濃度 (モル%)	空気量/ キノリン (ℓ/g)	反応時間 (hr)	ニコチン酸 理論収率
B-49	3	450	2.5	98	9,800	0.441	39.20	2	50.3
B-72	3	450	3.0	147	14,700	0.352	65.33	2	52.0
B-73	3	450	3.0	49.2	4,920	1.050	16.40	2	48.0
B-74	3	455	3.0	49.2	4,920	1.050	16.40	2	46.5
B-75	3	440	3.0	49.2	4,920	1.050	16.40	2	47.0
B-76	6	440	2.5	98	4,920	0.441	39.20	2	80.5
B-68	6	450	2.5	98	4,920	0.441	39.20	2	82.0
B-77	6	455	2.5	98	4,920	0.441	39.20	2	78.1
B-78	6	450	3.0	147	7,350	0.352	49.00	2	82.3
B-79	6	460	3.0	147	7,350	0.352	49.00	2	77.2
B-80	6	445	3.0	70	3,500	0.739	23.33	2	65.0
B-81	9	450	3.0	147	4,900	0.352	49.00	2	80.0
B-82	9	460	3.0	147	4,900	0.352	49.00	2	76.5
B-83	12	450	3.0	196.8	4,920	0.263	65.60	2	79.5
B-84	9	450	3.0	220.5	7,350	0.235	73.50	2	80.0
B-85	9	450	3.0	75	2,500	0.688	25.00	2	69.0



第7図 空間速度の影響

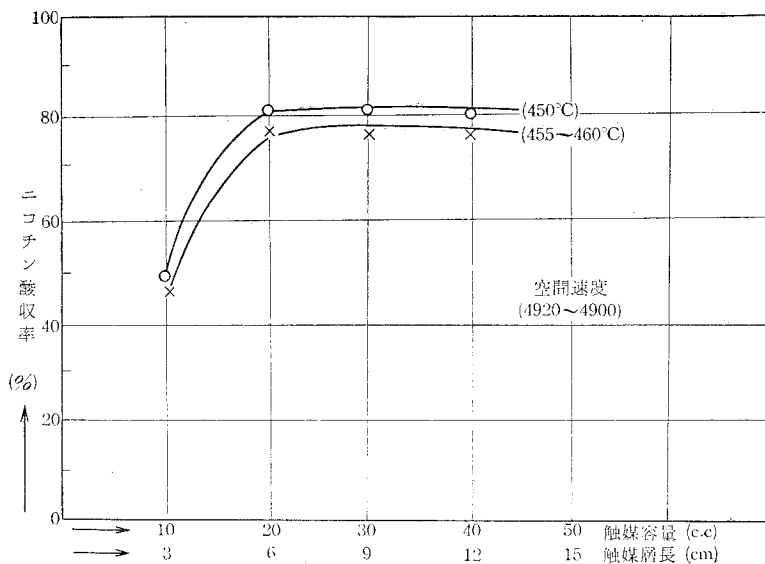
C. 空間速度の影響

触媒 B について、触媒量 10 cc, 20 cc, 30 cc, 40 cc の場合につき、夫々一定にしたとき、前述の結果より、収率のよい反応温度 450°C 前後に於いて、線速度の変化によつて、空間速度のニコチン酸収率に及ぼす影響を調べた。又線速度一定、即ち空気流量 147 l/hr として、触媒容量 10 cc, 20 cc, 30 cc, 40 cc と変化させることによつて、空間速度のニコチン酸収率に及ぼす影響を調べた。これらの結果は、第 9 表、第 7 図に示される。第 9 表に於いては、B-49, B-72, B-73; B-68, B-78, B-80; B-81, B-84, B-85; B-72, B-78, B-81 の実験である。

触媒量を一定とした場合、空間速度を増加するにつれて、ニコチン酸の収率も増加し、空間速度 $5,000\text{ cc/hr/cc}$ 前後で収率は一定してくる。流量一定、触媒量を変化した場合では、触媒量増大と共に、収率も増大し、即ち空間速度小と共に、収率が増大し、空間速度 $7,00\sim 5,000$ の間に於いて、殆んど収率は変化しない。この事は、触媒層内温度分布が略々触媒層入口から 4.5 cm 前後のところで最高温度を示しているの、反応がこの部分で大部分進行していると考えられ、線速度を一定にすれば、触媒層長が $5\sim 15\text{ cm}$ 程度では、ニコチン酸の収率に殆んど変化がなくなると考えられる。

D. 触媒層長の影響

触媒 B を用い、反応温度 450°C 附近に於いて、線速度一定の実験結果を参照して、線速度と触媒量との変化により、空間速度 $4,920\sim 4,900$ 、ほぼ一定にして行つた実験結果は、第 9 表に於いて示される。実験番号 B-74, B-77, B-82 である。この結果は第 8 図に示される。



第 8 図 触 媒 層 長 の 影 響

第8図より明かな様に、触媒容量 10 cc より 20 cc に増大と共に、ニコチン酸の収率が上昇する。従つて 20 cc 以上では、殆んど収率は余り上昇しない。装置の関係上、触媒容量を増大させ、且つ流量を増大させる実験は出来なかつたが、併し、線速度の影響は前節の様に、ニコチン酸の収率に若干関係されると考えられる。

E. 触媒担体粒度の影響

使用触媒は第10表に記した。

第10表 使用触媒 (触媒の担体粒度の影響)

触媒番号	メタバナジン 酸アンモン (g)	ヘプタモリブ デン酸アンモン (g)	水 (cc)	軽石担体 (cc)	メッシュ	V ₂ O ₅ /MoO ₃ (モル比)	V ₂ O ₅ + MoO ₃ /担体 (モル/cc)
B	14.29	10.77	1,000	100	10~12	1:1	0.1220/100
BA	14.29	10.77	1,000	100	20~18	1:1	0.1220/100
BC	14.29	10.77	1,000	100	5~7	1:1	0.1220/100

即ち、約 10, 20, 5 メッシュ附近の大きさの担体を用い、反応に於ける収率に如何に影響があるかを検討した。又、その結果を第11表、第9図に示す。何れも空間速度 7,350 cc/hr/cc 一定にした。即ち空気量 147 l/hr 一定、又担体容量は前述に於いて 20 cc が最適容量と考えるので、20 cc を用いた。

第11表 触媒担体粒子の大きさの影響

実験番号	反応温度 (°C)	キノリン 流 (g/hr)	空気流量 (l/hr)	空間速度 (cc/hr/cc)	キノリン 濃 (モル%)	空気量/ キノリン (l/g)	反応時間 (hr)	ニコチン酸 理論収率 (%)
B-86	350	2.5	147	7,350	0.293	58.80	2	68.0
B-87	400	3.0	147	7,350	0.352	49.00	2	77.6
B-88	450	2.5	147	7,350	0.293	58.80	2	81.5
B-89	480	3.0	147	7,350	0.352	49.00	2	70.5
B-90	450	3.0	200	10,000	0.259	66.66	2	81.8
BA-1	350	2.5	147	7,350	0.293	58.80	2	60.0
BA-2	400	3.0	147	7,350	0.352	49.00	2	75.5
BA-3	445	3.0	147	7,350	0.352	49.00	2	83.5
BA-4	475	3.2	147	7,350	0.376	49.00	2	75.6
BA-5	490	3.0	147	7,350	0.352	49.00	2	68.3
BC-1	350	3.0	147	7,350	0.352	49.00	2	64.0
BC-2	400	3.0	147	7,350	0.352	49.00	2	70.2
BC-3	450	3.0	147	7,350	0.352	49.00	2	69.5
BC-4	480	3.0	147	7,350	0.352	49.00	2	52.0
BC-5	500	3.0	147	7,350	0.352	49.00	2	40.1
BC-6	425	3.0	147	7,350	0.352	49.00	2	72.5
BC-7	380	3.0	147	7,350	0.352	49.00	2	67.2

V. 結 論

1. 収率の面より珪藻土より軽石が担体として良好である。
2. V_2O_5/MoO_3 触媒組成では、 $400\sim 460^\circ\text{C}$ の反応温度に於いて、収率の高い一定値を持つ組成比は 1:1 である。
3. 触媒附着量は大なる程、増大するが、附着量に制限される。その最大量は $0.1229\text{ g}/100\text{ cc}$ 軽石である。
4. キノリン濃度は上記触媒を用いると、1% 以上では、収率が急激に低下する。1:1 モル比以外の触媒では、 $0.8\sim 1.3$ モル% 濃度が限界である。
5. キノリン送入量は、この装置では、速度一定 ($2,460$)、 $350\sim 450^\circ\text{C}$ の範囲内では、 3 g/hr 以上では収率は急激に低下する。
6. 空間速度は反応温度 450°C 、上記最適条件では、 $5,000$ 附近で収率が一定する。
7. 反応温度 $400\sim 460^\circ\text{C}$ の範囲に於いて、収率が略々一定に近い山がある。
8. 触媒層長の影響については、空間速度一定の下では、触媒量、流量変化では、線速度の影響がある。
9. 担体粒度については、 350°C 、 450°C では、それぞれ 10 メッシュ、20 メッシュが収率の面より良好である。
10. 総括して、反応温度 450°C 、空間速度 $5,000$ 、キノリン濃度 1 モル% 以下、キノリン流量 3 g/hr 以下であることが、この装置 (直径 2.5 cm 、長さ 1 m 反応管) に適する条件と考えられる。(日本化学会、東北、北海道支部、日本分析化学会、東北支部、化学工学協会、関東支部、高分子学会、東北支部にて講演、昭和 34 年 10 月 (秋田大学))

最後に御指導下さった佐藤久次教授に感謝の意を表わす。

(昭和 35 年 5 月 12 日受理)

文 献

- 1) 小松藤男：コールタール協会誌 **6**, 49 (1954)
小松藤男：室工大研報 **3**, 283 (1959)
- 2) 松本、松田、山崎：タール協会誌 **9**, 57 (1957)
松本、松田、山崎：タール協会誌 **9**, 123 166 (1957)
- 3) 小松藤男：室工大研報 **2**, 669 (1957)
- 4) 嶋田吉英：触媒化学 化学増刊号 第 2 号 204 頁 (化学同人)
- 5) 嶋田吉英：触媒化学 化学増刊号 第 2 号 189 頁 (化学同人)
- 6) 嶋田吉英：触媒化学 化学増刊号 第 2 号 189 頁 (化学同人)
- 7) 小松藤男：室工大研報 **3**, 51 (1958)
- 8) 小松藤男：コールタール協会誌 **10**, 575 (1958)

イソキノリンの空気接触酸化 (第2報)

高沸点タール塩基類の酸化利用 (第9報)

小松藤男・小園善保・小森英夫・桜井和寿

Air Catalytic Oxidation of Isoquinoline (II)

[Oxidation and Utilization of the High Temperature Tar Bases (9)]

Fujio Komatsu, Zempo Kozono, Hideo Komori and Kazutoshi Sakurai

Abstract

In the previous reports, in order to synthesize pyridine or cinchomeric acid using isoquinoline, by means of air oxidation, experiments using catalysts mixed with V_2O_5 and MoO_3 , or catalysts mixed with $Sn(VO_3)_4$ and SnO_2 , had been carried out.

But in using sulfuric acid solution as the absorbing reagent, the recovery of these was incomplete and it was difficult to calculate these material balance.

A purpose of this experiment was to make the recovery more effective by use of water in place of sulfuric acid solution as the absorbing solution and to investigate the analytical method and the material balance. From the results, by the most active catalysts mixed with $Sn(VO_3)_4$ and $3SnO_2$, the present writer found that it was best to manufacture pyridine monocarboxylic acid by oxidation.

He also investigated the optimum reaction condition for yield of cinchomeric acid or pyridine monocarboxylic acid. Furthermore, he discovered that the manufacture of pyridine monocarboxylic acid from isoquinoline was possible thermodynamically by calculation of the equilibrium constant.

1. 序 論

前報¹⁾に於いて、主として $MoO_3+V_2O_5$ 系触媒及び $Sn(VO_3)_4+3SnO_2$ 触媒についての空気酸化に関して報告したが、前者に就いては、ピリジンを、後者については、シンコメロン酸を主体として、反応条件を求めたが、今回は後者に就いて、触媒寿命の良好なものを見出し、それらについて、酸化実験を行なった。従来、反応物の回収については、10~20% 硫酸溶液を用いていたが、反応物の回収に不備な点が多かったので、水による回収によつて改良し、それに附随して分析法並びに物質収支の検討を行つて、始めて、シンコメロン酸以外に、前報に於いて未だ見出されていなかったイソニコチン酸、ニコチン酸等のモノカルボン酸の生成されることを知つた。従つて、イソニコチン酸、ニコチン酸等のピリジンモノカルボン酸を主体とするか、又はシンコメロン酸の様にピリジンジカルボン酸を主体とするかによつて、その反応

条件の異なることを知った。著者等は従つて、シンコメロン酸について、反応条件の検討を行ない、担体に対する触媒附着量、最適反応温度、最適試料濃度、空間速度、触媒担体粒度、触媒寿命について求めた。又、同様に、ピリジンモノカルボン酸についての反応条件の検討を行い、最適試料濃度、最適反応温度、並びに最適空間速度について求めた。最後にイソニコチン酸、ニコチン酸が、イソキノリンの酸化によつて生成されることは、シンコメロン酸の生成や、ピリジンの生成²⁾と同様、熱力学的に可能であることを述べた。

2. 実験の部

A) 実験装置

装置はキノリン酸化の場合や、前報に於いて用いたものと全く同様で異なる点は、硫酸溶液回収瓶が水溶液回収瓶に変はつている点である。用いた反応管は不透明石英管(径 2.5 cm, 長さ 80 cm)を用いている。

B) 実験試料

i) 試料

本実験に用いたイソキノリンは 241°C の沸点を有するもので、ペーパークロマトグラフ*によつて定量した結果 99.8% 程度のもので、直接高沸点タール塩基類より硫酸塩にして、エタノールの溶解度差³⁾を利用して分離したものである。

ii) 触媒

本実験に用いた触媒は一番効果的に考えられた $\text{Sn}(\text{VO}_3)_4 + 3\text{SnO}_2$ 触媒についてである。その製法及び性状は第 1 表に示される。

第 1 表 使用触媒(触媒附着量の影響)

触媒番号	メタバナジン酸錫 (g)	酸化錫 (g)	水 (cc)	担				体		
				種類	メツシュ	気孔体	空間率	容積 (cc)	$\text{Sn}(\text{VO}_3)_4/\text{SnO}_2$ (モル比)	触媒量/ 担体量 (g/cc)
WC	5.453	4.797	1000	軽石	10	0.40	0.45	100	1/3	0.1025
Wb	2.128	1.872	1000	軽石	10	0.40	0.45	100	1/3	0.0407
Wc	4.256	3.744	1000	軽石	10	0.40	0.45	100	1/3	0.0800
Wd	8.512	7.488	1000	軽石	10	0.40	0.45	100	1/3	0.1600

iii) 担体

既にキノリンの気相酸化に於いて、僅かな脱溶性や、反応温度分布の平滑でない点や、反応温度と浴温との差が甚だしい欠点を無視し、収率の面より珪藻土よりも、軽石を用いた方が

* 日本化学会に発表の予定

有利なので、本実験も、之に従つて軽石を担体として限定し、他の種類については行はなかつた。

C) 分析及び回収方法の検討

i) 概 要

予備的実験即ち前報に於いては、イソキノリンよりシンコメロン酸の収率を主体として行つたため、物質収支の検討を行つていなかったが、物質収支を検討する意味から、必然的に分析方法及び回収方法を改良する必要がある、本節では、特にシンコメロン酸、フタル酸以外に検討されていなかったピリジンモノカルボン酸 (イソニコチン酸及びニコチン酸) について回収方法、分析法を変えて行なつた。

ii) 各種酸化生成物の回収方法

予備的実験に於ける分析並びに回収方法は、回収に要した捕集液は硫酸溶液であるが、可成りのアルカリによる中和及びそれに附随して起る酸化生成物の逃散等で甚だ分析に困難を來たし、物質収支がとれず、新しい必要な有効酸化生成物を逃散した欠陥があり、今回はその点を解消する目的を以て、先づ捕集液は熱水によつて代つた。その回収並びに分析の最も主要な点は、

① シンコメロン酸の水に不溶な点を利用した。

② フタル酸、ピリジンモノカルボン酸の水に於ける溶解度を利用し、熱水によつて溶解させ、捕集した。

③ イソニコチン酸、ニコチン酸及びフタル酸は低温に於いて、硝酸鉛による鉛塩沈澱として、フタル酸について起り、イソニコチン酸、ニコチン酸は起き難い。

④ イソニコチン酸、ニコチン酸は、pH 3.8~4.1⁴⁾ で、80~90°C で約1時間加熱し、両者が醋酸第二銅によつて、完全に銅塩になつて沈澱する。

⑤ ④の結果、両者の銅塩を硫化水素によつて遊りさせたイソニコチン酸、ニコチン酸の定量は BrCN 及び p-methyl aminophenol⁵⁾ sulphate の、その試料に対する König reaction によつて黄色に発色したものを波長 400 mμ の下で、分光光度計 (DU ベックマン型) にかけて、ニコチン酸を定量して、④の結果からの鉛塩を遊り酸に換算した総計より、ニコチン酸を差引いたものがイソニコチン酸となり、従つて間接にイソニコチン酸を定量する。何れも 1/10N の苛性ソーダ溶液で滴定しても殆んど誤差がない。

⑥ シンコメロン酸については更に pH 1.8~2.0 で銅塩によつて精製して求めた。

⑦ イソニコチン酸、ニコチン酸の回収には、実際の分析の結果を考慮し、又同程度にそれらが出来るので、水に於ける溶解度を利用し、低温に於いては、余り差がないが、温度上昇と共に、ニコチン酸の溶解度がイソニコチン酸のそれよりも増大が甚だしく、それらについて

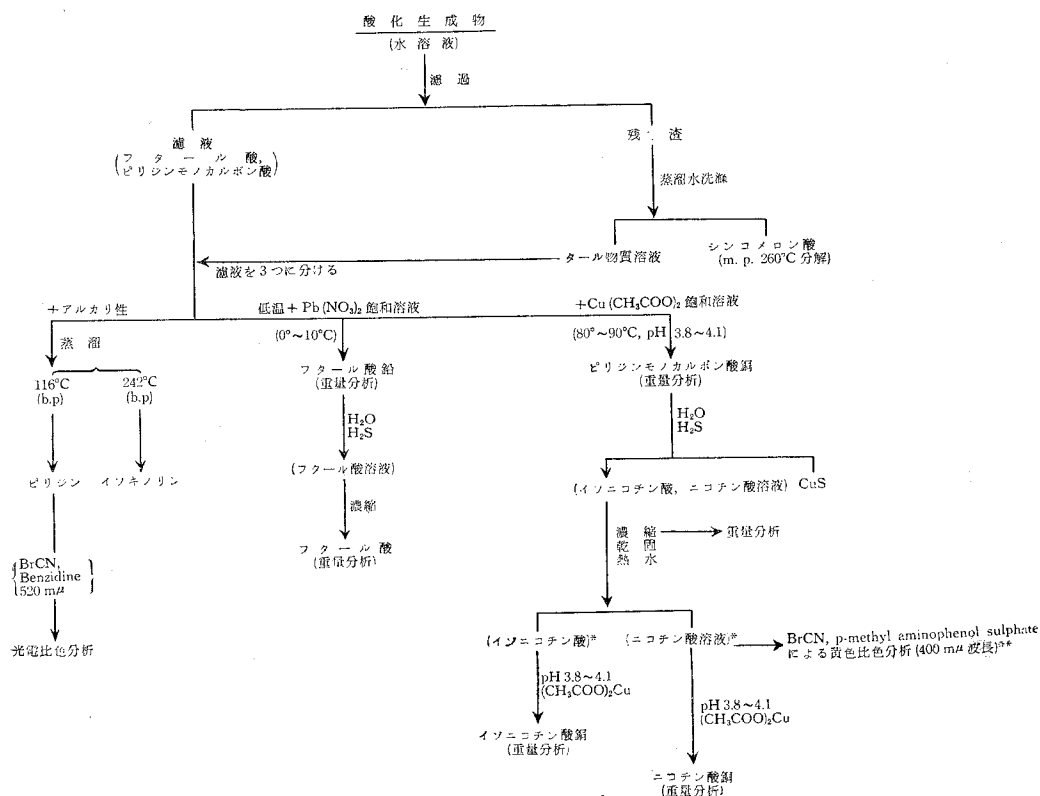
実測した結果を利用した。即ち

温 度 (°C)	ニコチン酸溶解度 (g/100 cc)	イソニコチン酸溶解度 (g/100 cc)
98	12.8	2.4
90	10.5	2.1
80	8.2	1.8
70	6.8	1.4

又相互溶解度により、単独溶解度は若干変化⁷⁾するが、余り影響はないので、単独溶解度により、先づ遊り酸を蒸発乾涸し、熱水 80~90°C により、含まれているニコチン酸の飽和度に達する程度にまで溶解すると、殆んどイソニコチン酸のみに相当する部分が得られる。

本実験では分析のみを主として行い、回収して得られたイソニコチン酸の部分は、純品

第 2 表 分 析 及 び 回 収 法



* BrCN, p-methyl aminophenol Sulphate によるニコチン酸の正確な分析から、その量の飽和水溶液の計算より回収として、熱水を用いる。従つて、熱水量はその時により異なる。この操作は数回繰返す。

** Harold J. Fister: Manual of Standardized Procedures for Spectrophotometric Chemistry.

の m.p. と殆んど同じであり、共融しても、m.p. の低下を起さなかつた。(317°C 於いて融解する。) 又、ニコチン酸は水による抽出後更に蒸発乾涸し、m.p. 237°C のものを得た。これらについての元素分析結果は次の如くである。

ニコチン酸			イソニコチン酸		
		N %			N %
C ₆ H ₆ O ₂ N	(Gef.)	11.20	C ₆ H ₅ O ₂ N	(Gef.)	11.10
	(Ber.)	11.38		(Ber.)	11.38

分析方法を第2表に示す。

未反応物質及び生成されるピリジン溜分は、一部、蒸溜し、b.p. の差より分け、イソキノリンは硫酸塩にして重量分析又はペーパクロマトグラフにより決定する。

又ガス分析は予備的実験と同様の方法で行つた。本節では、水の吸収による捕集によつて回収及び分析に良好な結果を与えた。

3. 実験結果 (Sn(VO₃)₄系触媒)

既に予備的実験に於いて、シンコメロン酸収率の面より、Sn(VO₃)₄+3SnO₂/担体, (WC); Sn(VO₃)₄+SnO₂/担体, (WD); (第3表) が効果的であることが分つたので、両者の比較を行ない、下記につき検討を行なつた。

(i) 触媒組成の影響, (ii) 触媒附着量の影響, (iii) 触媒担体粒度の影響, (iv) 反応時間, (v) 反応条件の検討 (反応温度, 試料濃度, 空間速度の影響), (vi) 物質収支。

第3表 使用触媒

実験番号	メタバナ ジン酸錫 (g)	酸化錫 (g)	水 (cc)	担 体						
				種 類	メツシュ	気孔率	空間率	容 積 (cc)	Sn(VO ₃) ₄ / SnO ₂ (モル比)	触媒量/担体 (g/cc)
WC	5.453	4.797	1000	軽 石	10	0.4	0.45	100	1/3	0.1025
WD	6.736	1.974	1000	軽 石	10	0.4	0.44	100	1/1	0.0871

i) 触媒組成の影響

既に (Sn(VO₃)₄), SnO₂ 夫々の単元触媒では、キノリン酸化同様、収率悪く、今回は、その複合触媒について行なつたものである。その結果を第4表に示す。

a) WD について

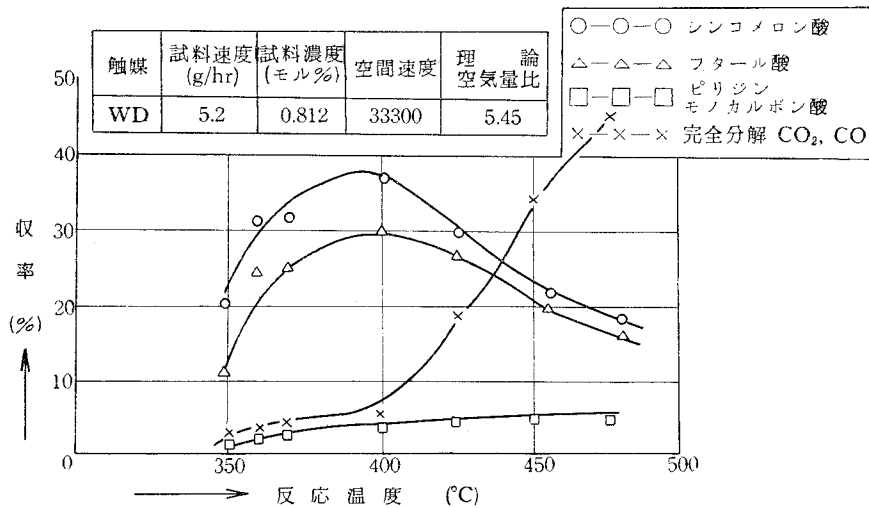
(1) 反応温度とシンコメロン酸収率との関係

空間速度 33300 一定, 空気流量 110.2 l/hr 一定, 理論空気量比 5.45 一定, 試料濃度 0.812 モル% の場に、最高収率を示す反応温度は 400°C, シンコメロン酸収率 37%, フタル酸収

第4表 モル組成の影響

実験 番号	反応 温度 (°C)	試料 速度 (g/hr)	空 気 流 量 (ℓ/hr)	試料 濃度 (モル%)	理論 空 気 量 比	空 間 速 度 (cc/hr/cc)	シ ン コ メ ロ ン 酸 収 率 (%)	フ タ ー ル 酸 収 率 (%)	ピ リ ジ ン モ ノ ボ ン 酸 収 率 (%)	完 全 解 分 (%)	反 応 率 (%)
WD 1	350	5.2	110.2	0.812	5.45	33300	20.0	11.0	2.0	2.0	35.0
WD 2	360	5.2	110.2	0.812	5.45	33300	31.0	25.0	2.5	3.5	62.0
WD 3	380	5.2	110.2	0.812	5.45	33300	31.5	25.0	3.0	4.5	63.5
WD 4	400	5.2	110.2	0.812	5.45	33300	37.0	30.0	3.6	5.1	75.7
WD 5	425	5.2	110.2	0.812	5.45	33300	29.5	27.0	4.0	19.0	79.5
WD 6	455	5.2	110.2	0.812	5.45	33300	21.0	20.5	4.5	35.0	81.0
WD 7	485	5.2	110.2	0.812	5.45	33300	18.0	16.5	4.0	45.0	83.5
WD 8	400	5.2	60.0	1.480	2.95	6000	9.5	9.2	3.0	3.8	25.5
WD 9	400	5.2	80.0	1.110	3.93	8000	10.0	9.5	2.5	5.0	27.0
WD 10	405	5.2	110.2	0.812	5.45	8000	38.5	31.0	3.5	6.0	79.0
WD 11	405	3.0	110.2	0.470	9.42	33300	23.5	21.4	5.8	35.0	85.7
WD 12	400	3.0	110.2	0.470	9.42	8000	24.0	21.0	5.0	37.0	87.0
WD 13	405	5.2	110.2	0.812	5.45	6000	38.7	31.2	3.4	6.5	79.8
WD 14	450	5.2	110.2	0.812	5.45	8000	25.5	23.2	5.6	37.0	91.3
WD 15	352	5.2	110.2	0.812	5.45	8000	24.5	13.4	3.7	4.5	46.1
WC 6	352	4.7	73.5	1.080	4.0	20000	7.0	12.0	8.0	1.2	28.2
WC 5	356	4.7	93.0	0.86	5.1	28000	13.0	7.5	12.0	2.0	34.5
WC 4	355	4.7	106.0	0.76	5.8	28000	25.0	19.0	11.0	2.3	57.3
WC 1	355	4.7	165.0	0.49	9.0	20000	7.0	10.0	6.8	32.5	56.3
WC 04	355	4.7	106.0	0.76	5.8	8000	27.4	20.5	12.5	10.0	70.4
WC 12	400	3.7	57.9	1.09	4.0	21000	12.0	10.0	7.0	4.0	33.0
WC 11	400	3.7	71.0	0.89	4.9	28000	20.0	16.0	11.0	5.1	52.1
WC 10	400	3.7	73.7	0.86	5.1	28000	25.0	20.0	15.5	5.5	66.0
WC 9	405	3.7	82.4	0.77	5.7	28000	47.0	28.0	8.1	5.0	88.1
WC 7	405	3.7	144.5	0.44	10.0	21000	23.0	18.0	6.0	39.0	86.0
WC 24	400	3.7	82.4	0.77	5.7	8240	47.5	29.4	9.0	6.0	91.9
WC 25	400	3.7	82.4	0.77	5.7	4120	50.0	29.0	9.5	6.5	95.0
WC 18	453	5.1	69.5	1.25	3.5	21000	8.5	10.0	5.5	13.2	38.2
WC 17	450	5.1	104.3	0.84	5.2	30300	17.0	20.0	8.1	12.0	57.1
WC 16	458	5.1	124.3	0.70	6.25	30300	35.0	18.0	7.0	27.5	87.5
WC 13	454	5.1	179.0	0.49	9.0	21000	15.0	5.0	2.0	66.5	88.5
WC 013	450	5.1	104.3	0.84	5.2	8000	20.5	24.0	11.0	23.0	78.5

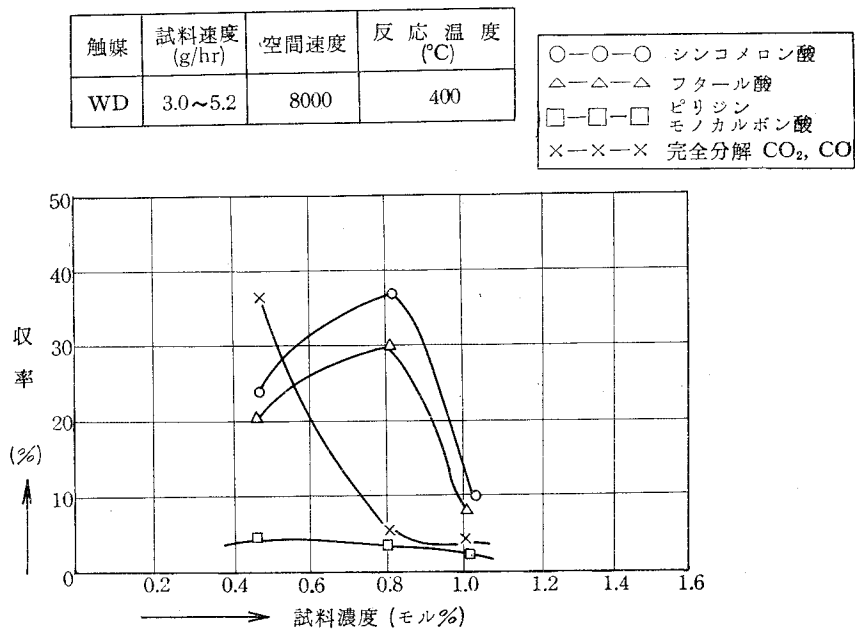
率 75.7% を示し、反応率 75.7% である。(実験番号 WD 1~WD 7), その結果は第 1 図に示される。



第1図 $\text{Sn}(\text{VO}_3)_4 + \text{SnO}_2$ 触媒
反応温度と収率

(2) 試料濃度とシンコメロン酸収率との関係

最適温度 400°C 一定, 空間速度 8000 一定, 最高収率を示す最適試料濃度は 0.812 % (モル) である。即ち理論空気量比 5.45 に相当する。最高収率 38.5%, フタル酸収率 31.0%, ピリジンモノカルボン酸 3.5%, その反応率 79.0% である。(実験番号 WD 9, WD 10, WD 12)。その

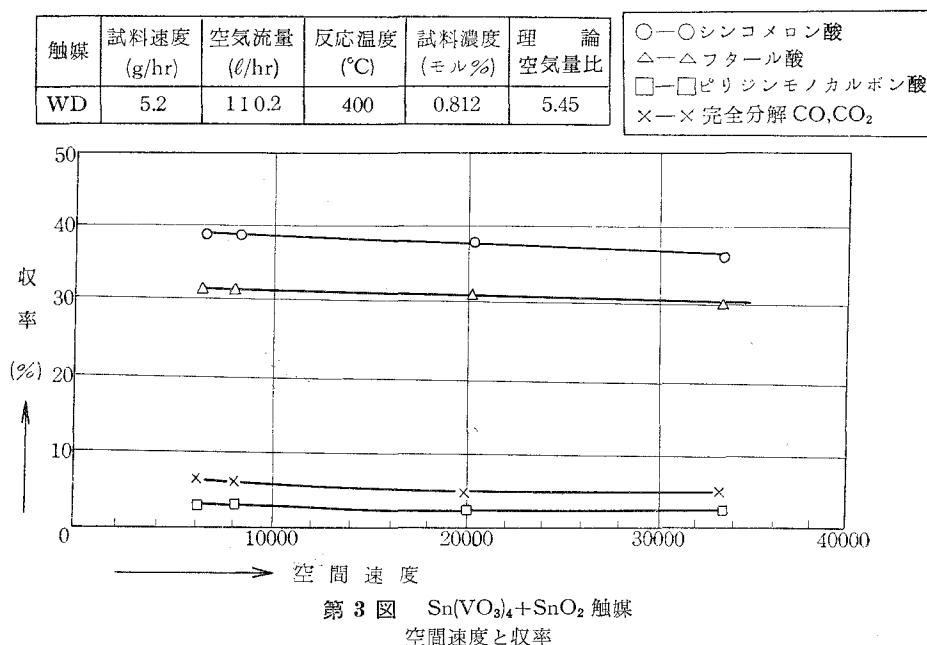


第2図 $\text{Sn}(\text{VO}_3)_4 + \text{SnO}_2$ 触媒
試料濃度と収率

結果は第2図に示される。

(3) 空間速度とシンコメロン酸収率との関係

以上の結果より、反応温度 400°C 、理論空気量比 5.45 (試料濃度 0.812 モル%)、空気流量 110.2 ℓ/hr の時、シンコメロン酸収率の最高を示す空間速度は 6000 であるが、殆んど 8000 の場合と大差がなく、その収率は、それぞれ 38.5%、38.7% である。従つて最適空間速度は 8000 ~ 6000 程度である。(実験番号 WD 4, WD 10, WD 13)。その結果は第3図に示す。



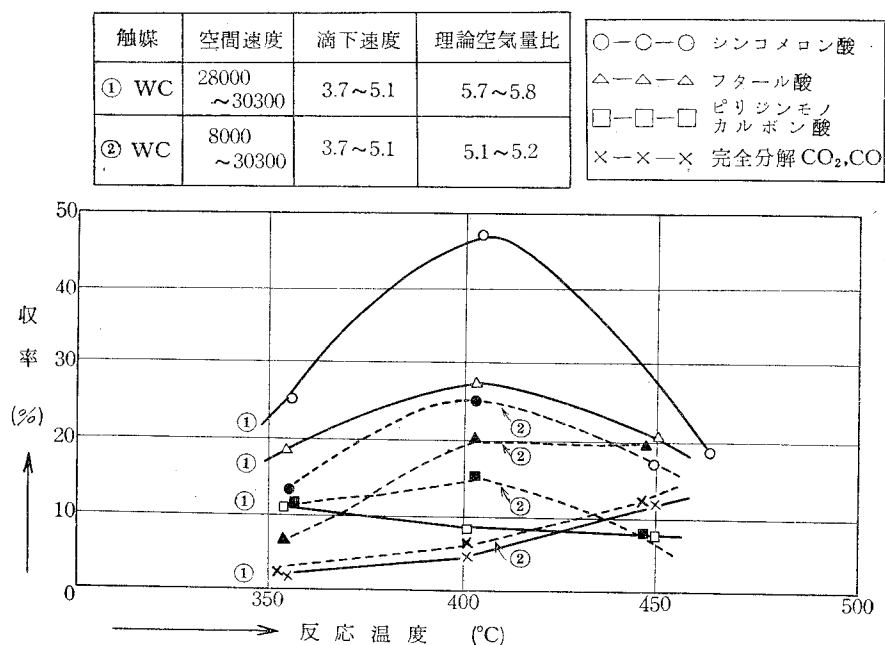
WD 触媒はシンコメロン酸の最高収率 38.5% で、その時附随する副産物として、フタル酸 31.0%、ピリジンモノカルボン酸 3.5% で、反応率 79.0% を示す。

(b) WC について

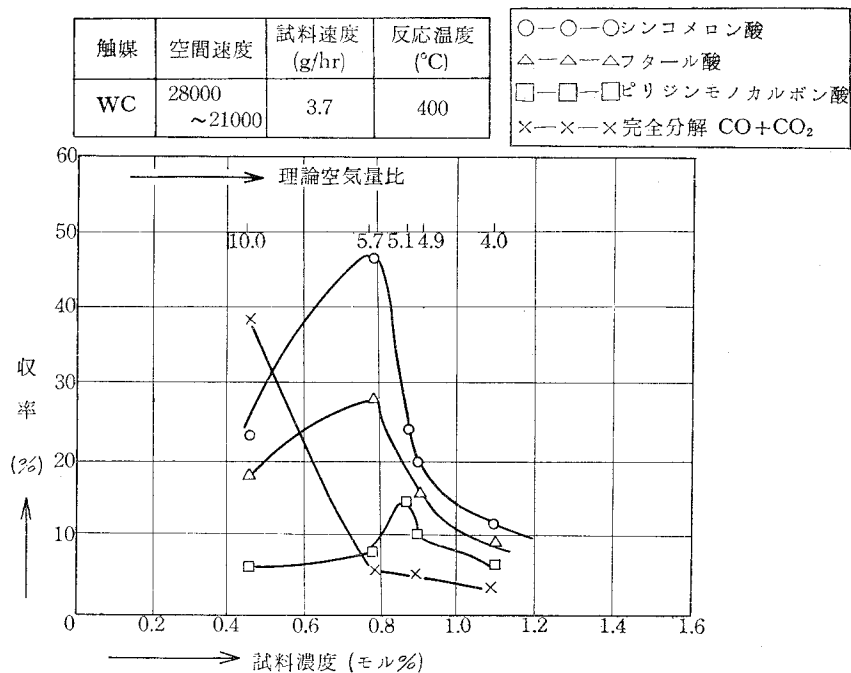
(1) 反応温度 28000~30300、稍一定、試料濃度 0.86~0.84 モル% 及び 0.77 モル%、夫々一定、空気流量 82.4~106 ℓ/hr の範囲では、最高収率を示す反応温度は何れも 400°C であり、シンコメロン酸、フタル酸、ピリジンモノカルボン酸の収率は、夫々、25%、20%、15.5% 反応率 66.0%；(実験番号 WC 3, WC 10, WC 17；WC 4, WC 9, WC 16, WC 17；) その結果は第4図に示される。

(2) 試料濃度との収率との関係

空間速度 28000~21000 稍一定、試料速度一定、最適温度 400°C に於いて、シンコメロン酸の最高収率を示す試料濃度は 0.77 モル% 即ち理論空気量比 5.7 に相当する。シンコメロン



第4図 $\text{Sn}(\text{VO}_3)_4 + 3\text{SnO}_2$ 触媒
反応温度と収率

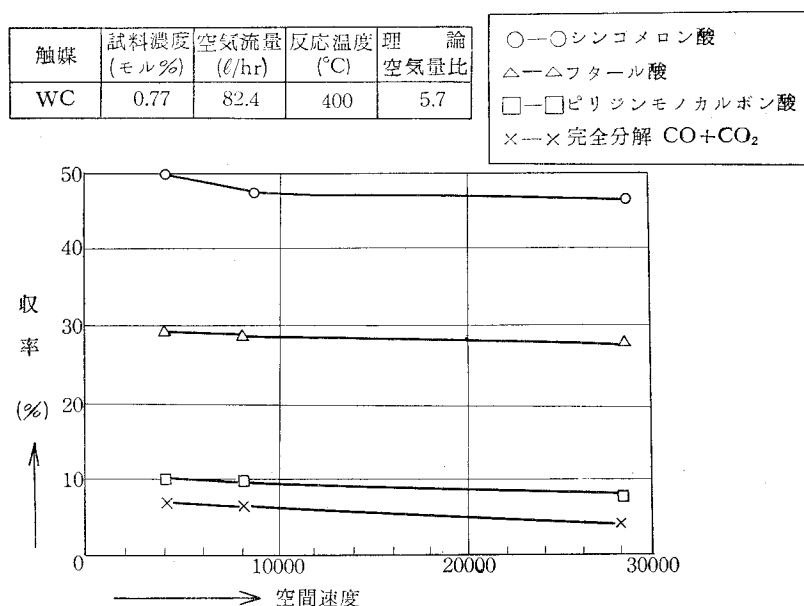


第5図 $\text{Sn}(\text{VO}_3)_4 + 3\text{SnO}_2$ 触媒
試料濃度 (又は理論空気量比) と比率

酸収率 47.0%, フタル酸 28.0 %, ピリジン 8.1 % 反応率 88.1% である。(実験番号 WC 12, WC 11, WC 10, WC 9, WC 7) その結果は第 5 図に示される。

(3) 空間速度と収率との関係

従つて以上の結果, 最適条件を用い, 反応温度 400°C, 理論空気量比 5.7 (試料濃度 0.77 モル%), 試料速度 3.7 g/hr のとき, シンコメロン酸の最高収率を示す最適空間速度は 4120 である。シンコメロン酸, フタル酸, ピリジンモノカルボン酸, 反応率は, 夫々, 50.0%, 29.0 %, 9.5%, 95% になる。(WC 9, WC 24, WC 25), これらの結果は第 6 図に示される。



第 6 図 $\text{Sn}(\text{VO}_3)_4 + 3\text{SnO}_2$ 触媒
空間速度と収率

(c) 比較検討

以上の結果を総合すると, WD, WC は何れも最適反応温度は 400°C で, 又最適理論空気量比は, 夫々 5.45; 5.7; と近接している。最適な空間速度は 8000~4100 の間にある。従つてこの条件で比較すると, WC の方が, シンコメロン酸の収率が甚だよく, 利用面からすれば, シンコメロン酸, フタル酸, ピリジンモノカルボン酸の総計的収率 88.5% の利用価値のものを得, WD は 73% に相当する。この点から, WC 即ち, $\text{Sn}(\text{VO}_3)_4 + 3\text{SnO}_2$ を主体として実験を進めた。

ii) 触媒附着量の影響

用いた触媒は第 1 表に示されたものである。 $\text{Sn}(\text{VO}_3)_4/\text{SnO}_2 = 1:3$ が反応の収率の面より良好であつたので, 之について軽石に附着する量の影響を検討した。併し, 触媒量/軽石 (g/cc)

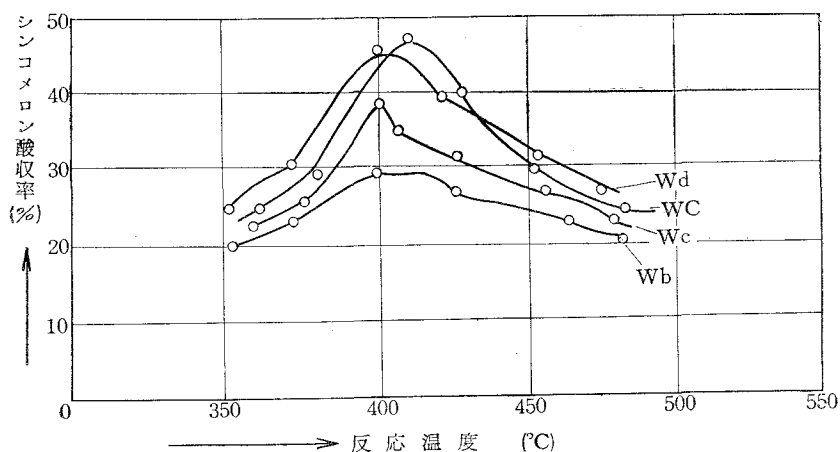
が0.16以上については、反応の収率の面から、余り影響がない事から、之の程度に止めた。実験結果は第5表に示される。又第7図、第8図、第9図、第10図、第11図に説明される。

第5表 触媒附着量の影響

触媒番号	反応温度 (°C)	試料速度 (g/hr)	空気流量 (ℓ/hr)	試料濃度 (モル%)	空間速度 (cc/hr/cc)	シンコメ ロン酸理 論収率 (%)	フター ル酸理 論収率 (%)	ビモノ ン酸理 論収率 (%)	リジ ン酸理 率	完全 分解率 (%)	反応率 (%)
WC 04	355	3.7	82.4	0.77	28000	25.5	19.3	10.5	2.5	57.8	
WC 9	405	3.7	82.4	0.77	28000	47.0	28.0	8.1	5.0	88.1	
WC 019	450	3.7	82.4	0.77	28000	30.5	20.5	6.7	32.5	90.6	
WC 19	378	3.7	82.4	0.77	28000	29.5	21.0	15.0	4.2	69.7	
WC 21	424	3.7	82.4	0.77	28000	39.5	25.4	8.4	15.0	88.3	
WC 22	485	3.7	82.4	0.77	28000	25.1	21.0	4.5	41.0	91.6	
WC 026	405	3.7	82.4	0.77	3000	50.5	28.0	9.5	6.7	94.7	
WC 027	405	5.0	82.4	1.47	3000	40.0	20.5	8.9	7.0	76.4	
WC 028	405	2.0	82.4	0.41	3000	30.5	17.0	4.0	28.5	80.0	
Wb 1	350	3.6	82.4	0.75	28000	21.4	15.5	5.0	1.5	43.4	
Wb 2	400	3.6	82.4	0.75	28000	30.9	21.8	3.2	3.7	59.6	
Wb 9	455	3.6	82.4	0.75	28000	25.0	16.0	2.0	26.0	69.0	
Wb 4	370	3.5	82.4	0.73	28000	24.5	17.0	9.0	3.2	53.7	
Wb 5	425	3.5	82.4	0.73	28000	28.0	19.5	5.1	19.0	71.6	
Wb 6	480	3.5	82.4	0.73	28000	22.0	20.5	1.5	30.0	74.0	
Wb 7	400	3.5	82.4	0.73	3000	33.1	19.0	4.2	5.0	61.3	
Wb 8	405	2.0	82.4	0.41	3000	24.0	13.0	2.2	25.0	64.2	
Wc 1	355	3.5	82.4	0.73	28000	23.3	17.0	7.2	2.0	49.5	
Wc 2	405	3.5	82.4	0.73	28000	35.5	25.5	6.0	4.2	71.2	
Wc 3	455	3.5	82.4	0.73	28000	28.9	18.5	4.5	30.0	81.9	
Wc 4	375	3.5	82.4	0.73	28000	25.5	19.0	13.1	3.5	81.1	
Wc 5	425	3.6	82.4	0.75	28000	32.1	22.2	7.0	13.0	74.3	
Wc 6	475	3.6	82.4	0.75	28000	23.7	21.0	3.5	35.5	83.7	
Wc 7	400	3.6	82.4	0.75	3000	40.1	23.5	6.0	6.0	75.6	
Wc 8	405	2.0	82.4	0.41	3000	27.5	16.5	3.0	27.0	74.0	
Wd 1	350	3.7	82.4	0.77	28000	25.0	19.5	10.1	3.0	57.6	
Wd 2	400	3.7	82.4	0.77	28000	47.5	29.0	8.0	5.1	89.6	
Wd 3	450	3.7	82.4	0.77	28000	31.0	20.0	7.0	31.9	89.9	
Wd 4	370	3.5	82.4	0.73	28000	30.0	22.0	14.5	4.5	71.0	
Wd 5	420	3.5	82.4	0.73	28000	40.5	25.0	8.5	15.5	89.5	
Wd 6	470	3.5	82.4	0.73	28000	26.0	20.9	5.0	40.0	91.9	
Wd 7	400	3.5	82.4	0.73	3000	50.0	29.0	9.2	7.0	95.2	
Wd 8	400	2.0	82.4	0.41	3000	31.5	15.8	5.5	27.0	79.8	

触媒番号	試料速度 (g/hr)	空気量 (ℓ/hr)	空間速度	試料濃度 (モル%)
WC	3.7	82.4	28000	0.77
Wb	3.6~3.5	82.4	28000	0.75~0.73
Wc	3.6~3.5	82.4	28000	0.75~0.73
Wd	3.7~3.5	82.4	28000	0.77~0.73

○—○ シンコメロン酸



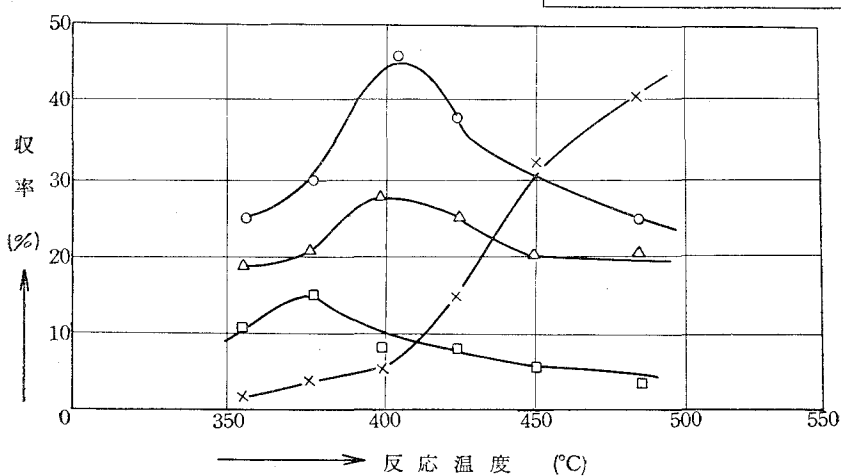
第7図 $\text{Sn}(\text{VO}_3)_4 + 3\text{SnO}_2$ 触媒
反応温度とシンコメロン酸収率
(触媒附着量の影響)

触媒番号	試料速度 (g/hr)	空気量 (ℓ/hr)	空間速度	試料濃度 (モル%)
WC	3.7	82.4	28000	0.77

○—○ シンコメロン酸

△—△ フタル酸

□—□ ピリジンモノカルボン酸

×—× 完全分解 CO, CO_2 

第8図 $\text{Sn}(\text{VO}_3)_4 + 3\text{SnO}_2$ 触媒 (WC)
反応温度と収率
(触媒附着量の影響)

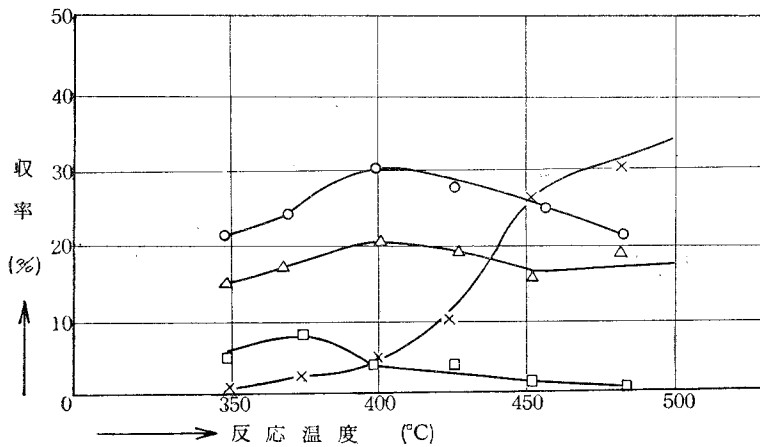
触媒番号	試料速度 (g/hr)	空気流量 (ℓ/hr)	空間速度	試料濃度 (モル%)
Wb	3.5~3.6	82.4	28000	0.73~0.75

○—○ シンコメロン酸

△—△ フタル酸

□—□ ピリジンモノカルボン酸

×—× 完全分解 CO₂, CO



第9図 $\text{Sn}(\text{VO}_3)_4 + 3\text{SnO}_2$ 媒触 (Wb)
反応温度と収率
(触媒附着量の影響)

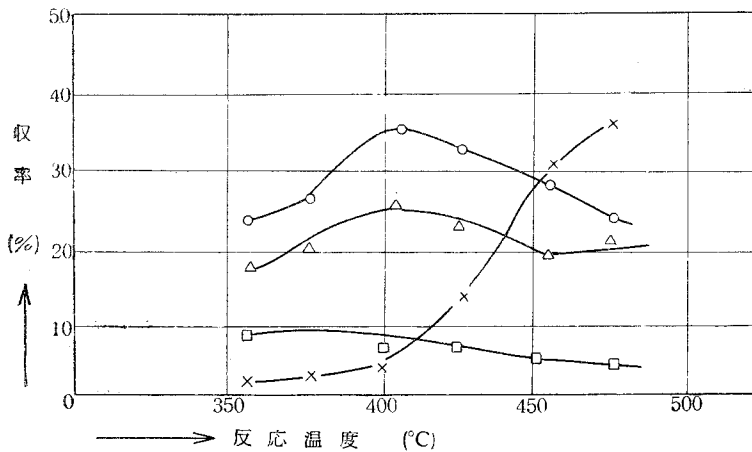
触媒番号	試料速度 (g/hr)	空気流量 (ℓ/hr)	空間速度	試料濃度 (モル%)
Wc	3.5~3.6	82.4	28000	0.73~0.75

○—○ シンコメロン酸

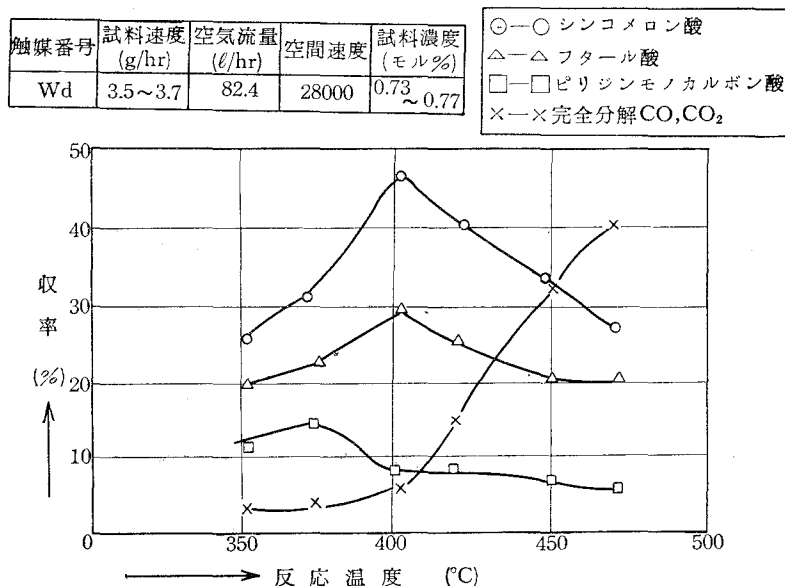
△—△ フタル酸

□—□ ピリジンモノカルボン酸

×—× 完全分解 CO₂, CO



第10図 $\text{Sn}(\text{VO}_3)_4 + 3\text{SnO}_2$ 触媒 (Wc)
反応温度と収率
(触媒附着量の影響)



第11図 $\text{Sn}(\text{VO}_3)_4 + 3\text{SnO}_2$ 触媒 Wd
 反応温度と収率
 (触媒附着量の影響)

これらの触媒につき反応温度と収率との関係によつて検討した。

反応条件範囲は, WC, Wb, Wc, Wd 触媒について, 夫々試料速度 3.5~3.7 g/hr, 空気流量 82.4 ℓ/hr, 空間速度 28000 一定, 従つて, 試料濃度 0.73~0.77 の間に於いて行つた結果, 何れも反応温度 400°C 附近がよい事が分つた。その中 WC, Wd はシンコメロン酸の収率は殆んど近接し, 最高収率を示す。従つて触媒附着量は増大して, 収率は増大するも, 触媒/担体濃度 0.1025 が限度と考えられる。それ以上では余り効果的ではないことが分かつた。(実験番号 WC 04, WC 9, WC 019, WC 19, WC 21, WC 22; Wb 1, Wb 2, Wb 3, Wb 4, Wb 5, Wb 6, Wb 7, Wb 8; Wc 1, Wc 2, Wc 3, Wc 4, Wc 5, Wc 6; Wd 1, Wd 2, Wd 3, Wd 4, Wd 5, Wd 6)。

iii) 触媒担体粒度の影響

使用した触媒は前項の結果, 最適な触媒量/担体濃度 0.1025 を一定とした場合につき, 粒度 5~7, 10, 20 メッシュにつき行つた。20 以上では, 反応収率は良好であるが, つまりやすく, 圧がかゝりやすく, 実験に困難性を来たしたので止めた。又, 5 メッシュより大では, 収率の極端な低下で, 精しくこの点については行はなかつた。

使用した触媒は第 6 表に示す。

第6表 使用触媒 (担体粒度の影響)

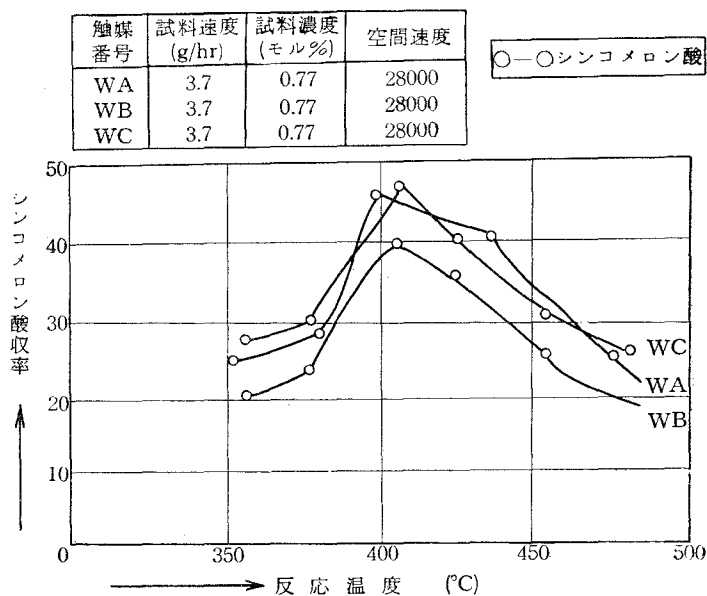
触媒番号	メタバナ ジン酸錫 (g)	酸化錫 (g)	水 (cc)	種 類	担 体				Sn(V ₂ O ₅) ₄ /SnO ₂ (モル比)	触媒量/ 担体 (g/cc)
					メツシェ	気孔率	空間率	容 積 (cc)		
WA	5.453	4.797	1000	軽 石	20	0.40	0.45	100	1/3	0.1025
WB	5.453	4.797	1000	軽 石	5~7	0.40	0.45	100	1/3	0.1025
WC	5.453	4.797	1000	軽 石	10	0.40	0.45	100	1/3	0.1025

この実験結果は第7表に示される。

第 7 表

触媒番号	反応温度 (°C)	空気流量 (ℓ/hr)	試料濃度 (モル%)	空間速度 (cc/hr/cc)	試料速度 (g/hr)	シンコメ ロン酸理 論 収 率	フタール 酸 収 率	ピリジン モノカル ン 酸 率	完 全 分解率 (%)	反 応 率 (%)
						(%)	(%)	(%)		
WA 1	350	82.4	0.77	28000	3.7	25.8	20.0	9.8	3.5	59.1
WA 2	380	82.4	0.77	28000	3.7	29.9	21.5	15.8	4.5	71.7
WA 3	400	82.4	0.77	28000	3.7	46.8	28.9	8.5	5.0	89.2
WA 4	428	82.4	0.77	28000	3.7	39.8	26.0	8.7	17.0	91.5
WA 5	450	82.4	0.77	28000	3.7	31.5	22.0	6.0	31.0	90.5
WA 6	475	82.4	0.77	28000	3.7	25.5	23.0	4.0	40.0	92.5
WA 7	400	82.4	0.77	28000	3.7	50.0	29.0	10.0	6.1	95.1
WB 1	355	82.4	0.77	28000	3.7	20.0	16.5	6.5	2.0	45.0
WB 2	375	82.4	0.77	28000	3.7	23.5	18.2	9.8	4.0	55.0
WB 3	405	82.4	0.77	28000	3.7	40.0	22.5	7.2	5.5	75.2
WB 4	425	82.4	0.77	28000	3.7	36.0	20.5	6.8	10.9	74.2
WB 5	455	82.4	0.77	28000	3.7	25.0	17.5	5.0	29.5	77.0
WB 6	478	82.4	0.77	28000	3.7	20.7	20.0	3.8	37.5	82.0
WB 7	400	82.4	0.77	28000	3.7	40.5	23.0	7.0	5.0	75.5
WC 04	355	82.4	0.77	28000	3.7	25.5	19.3	10.5	2.5	57.8
WC 19	378	82.4	0.77	28000	3.7	29.5	21.0	15.0	4.2	69.7
WC 9	405	82.4	0.77	28000	3.7	47.0	28.0	8.1	5.0	88.1
WC 21	424	82.4	0.77	28000	3.7	39.5	25.4	8.4	15.0	88.3
WC 019	450	82.4	0.77	28000	3.7	30.5	20.5	6.7	32.5	90.6
WC 22	485	82.4	0.77	28000	3.7	25.1	21.0	4.5	41.0	91.6
WC 026	405	82.4	0.77	28000	3.7	50.5	28.0	9.5	6.7	94.7

反応条件範囲は、反応温度 350~485°C、試料速度 3.7 g/hr、空気流量 82.4 ℓ/hr、試料濃度 0.77 モル %、空間速度 28000 である。



第12図 $\text{Sn}(\text{VO}_3)_4 + 3\text{SnO}_2$ 触媒
反応温度と収率
(媒触担体粒度の影響)

即ち第12図に於いて分る如く、それぞれ20, 10メッシュのWA, WCは収率の面からは殆んど余り変らず、反応温度400°Cに於いて最高収率(シンコメロン酸)を示す。従つて、圧の出来るだけ僅少にして行ふ点と収率の減少しない点を考慮し、適当な担体の大きさは、10メッシュ程度と考えられる。(実験番号WA1, WA2, WA3, WA4, WA5, WA6; WB1~WB6; WC04, WC19, WC21, WC019, WC22;)。

iv) 反応時間の影響

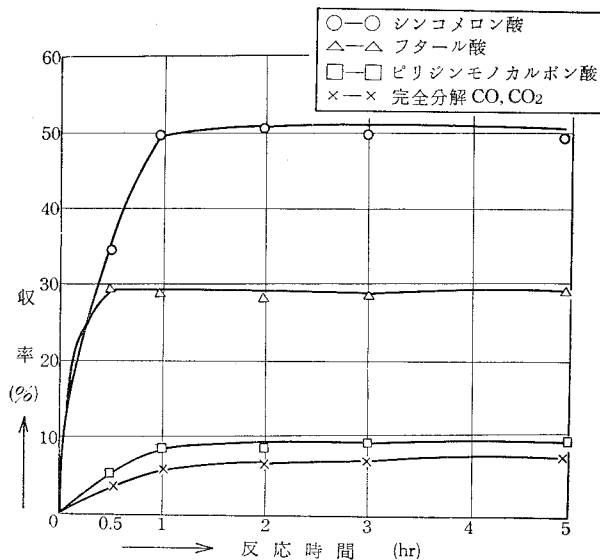
此処で使用した触媒は第8表に示す。

第8表 使用触媒 (反応時間の影響)

触媒番号	メタバナ ジン酸錫 (g)	酸化錫 (g)	水 (cc)	種 類	担 体					
					メッシュ	気孔率	空間率	容 積 (cc)	$\text{Sn}(\text{VO}_3)_4$ / SnO_2 (モル比)	触媒量/ 担体 (g/cc)
WC	5.453	4.797	1000	軽 石	10	0.40	0.45	100	1/3	0.1025
We	13.221	16.027	1000	軽 石	5~10	0.40	0.45	100	1/3	0.3425

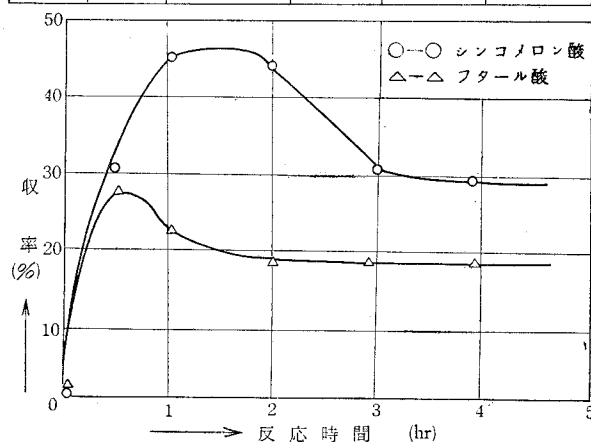
短時間内の触媒の寿命を見る尺度として行つたもので、寿命の長いものが望ましいが、余り長時間の測定は、時間の都合上出来なかつたが、その結果を第13図、第14図、第9表に示す。

触媒	反応温度 (°C)	理論 空気量比	試料速度 (g/hr)	試料濃度 (モル%)	空間速度
WC	400	5.7	3.7	0.77	4120



第13図 $\text{Sn}(\text{VO}_3)_4 + 3\text{SnO}_2$ 触媒 (WC)
反応時間と収率

触媒	反応温度 (°C)	理論空気量比	試料速度 (g/hr)	試料濃度 (モル%)	空間速度
WC	400	5.9	4.1	0.74	25600



第14図 $\text{Sn}(\text{VO}_3)_4 + 3\text{SnO}_2$ 触媒 (We)
反応時間と収率

第9表 反応時間と収率

触媒番号	反応温度 (°C)	試料速度 (g/hr)	空気流量 (ℓ/hr)	試料濃度 (モル%)	シンコメロン酸理論収率 (%)	空間速度 (cc/hr/cc)	反応時間 (hr)	シンコメロン酸理論収率 (%)	フター酸理論収率 (%)	ピリジンモノカルボン酸収率 (%)	完全分解率 (%)	反応率 (%)
WC 26-1	405	3.7	82.4	0.77	5.7	4120	0.5	35.5	30.0	5.0	5.0	75.5
WC 26-2	400	3.7	82.4	0.77	5.7	4120	1.0	50.0	29.0	9.5	6.5	95.0
WC 26-3	400	3.7	82.4	0.77	5.7	4120	2.0	50.5	28.8	9.5	6.0	94.8
WC 26-4	400	3.7	82.4	0.77	5.7	4120	3.0	49.7	28.5	9.0	6.5	93.7
WC 26-5	405	3.7	82.4	0.77	5.7	4120	5.0	49.0	29.0	9.2	6.8	94.0
We 120	400	4.1	94.5	0.74	5.1	25600	4.0	29.0	17.0	—	—	—
We 121	400	4.1	94.5	0.74	5.1	25600	3.0	30.0	17.0	—	—	—
We 122	400	4.1	94.5	0.74	5.1	25600	2.0	44.5	17.5	—	—	—
We 123	400	4.1	94.5	0.74	5.1	25600	1.0	45.0	22.5	—	—	—
We 124	400	4.1	94.5	0.74	5.1	25600	0.5	30.0	27.5	—	—	—

実験条件；反応温度 400°C，試料速度 3.7~4.1 g/hr，空間速度 4120，25600，試料濃度 0.77，0.74 である。

何れも触媒濃度は最適濃度 0.1025 及び 0.3425 の 2 種類，WC，We（何れも触媒番号）とを用いたが，We は WC と殆んど変らぬ結果を示すと考えられたが，併し，We の場合は 5 及び 10 メッシュの混合したものを用いた点及び触媒濃度の大き過ぎる点のため，収率は反応時間 2 時間を最高として，それ以後，減少し，4 時間以後には，29%，それ以後，殆んど一定となつて行く。

即ち触媒濃度が大で，附着量が一様でなく，濃厚の一部が剥離したり，メッシュの大なる方が亀裂を生じたりする結果と考えられる。従つて，約 30% 前後の収率で連続運転することになる。この点を考慮して略々 10 メッシュで最適濃度（触媒）0.1025 で行つた結果では，1 時間までは急激に上昇し，50% の収率を示し，殆んど 5 時間でも 49% 程度であり，殆んど収率は低下しないことを見出した。之を用いて連続的に気相酸化することによつて，50% 収率は保持出来ると考えられる。（実験番号 WC 26-1，WC 26-2，WC 26-3，WC 26-4，WC 26-5；We 120，We 121，We 122，We 123，We 124；）。

v) 反応条件の検討

$\text{Sn}(\text{VO}_3)_4 + 3\text{SnO}_2$ 触媒について，シンコメロン酸収率の面を主体として，前節によつて得られた結果から，更にシンコメロン酸収率の面に附随して甚だ利用の点から意義のあるピリジンモノカルボン酸の収率の面を，反応温度，空間速度，理論空気量比（試料濃度モル%）について検討し，更に物質収支の検討も行つた。

その結果は第 10 表，第 11 表，第 12 表に示す。

第10表 $\text{Sn}(\text{VO}_3)_4 + 3\text{SnO}_2$ 反応条件の検討 (1) (収支の検討)

実験番号	反応温度 (°C)	浴温 (°C)	試料速度 (g/hr)	空気流量 (ℓ/hr)	試料濃度 (モル%)	理論空気量比	空間速度 (cc/hr/cc)	反応時間 (hr)	シンコメロン酸収率 (%)	フタール酸収率 (%)	ピリジンモノカルボン酸収率 (%)	完全分解率 (%)	反応率 (%)
WC 1	355	337	4.7	165	0.49	9.0	20000	1	7.0	10.0	6.8	32.5	56.3
WC 2	353	340	4.7	143	0.56	7.8	28000	1	15.0	16.5	7.0	16.5	55.0
WC 3	355	341	4.7	112	0.72	6.1	28000	1	22.0	19.5	8.5	4.0	54.5
WC 4	355	343	4.7	106	0.76	5.8	28000	1	25.0	19.0	11.0	2.3	57.3
WC 5	356	340	4.7	93	0.86	5.1	28000	1	13.0	7.5	12.0	2.0	34.5
WC 6	352	338	4.7	73.5	1.08	4.0	20000	1	7.0	12.0	8.0	1.2	28.2
WC 7	405	381	3.7	144.5	0.44	10.0	21000	1	23.0	18.0	6.0	39.0	86.0
WC 8	401	385	3.7	115.3	0.55	8.1	28000	1	34.0	25.0	7.5	19.5	86.0
WC 9	405	387	3.7	82.4	0.77	5.7	28000	1	47.0	28.0	8.1	5.0	88.1
WC 10	400	385	3.7	73.7	0.86	5.1	28000	1	25.0	20.0	15.5	5.5	66.0
WC 11	402	388	3.7	71.0	0.89	4.9	28000	1	20.0	16.0	11.0	5.1	52.1
WC 12	400	380	3.7	57.9	1.09	4.0	21000	1	12.0	10.0	7.0	4.0	33.0
WC 13	454	412	5.1	179.0	0.49	9.0	21000	1	15.0	5.0	2.0	66.5	88.5
WC 14	450	415	5.1	159.0	0.55	8.0	30300	1	17.5	10.0	3.1	55.0	86.2
WC 15	451	425	5.1	139.2	0.63	7.0	30300	1	21.0	16.0	5.8	42.0	84.8
WC 16	458	425	5.1	124.3	0.70	6.25	30300	1	35.0	18.0	7.0	27.5	87.5
WC 17	450	420	5.1	104.3	0.84	5.2	30300	1	17.0	20.0	8.1	12.0	57.1
WC 18	453	424	5.1	69.5	1.25	3.5	21000	1	8.5	10.0	6.5	13.1	38.2

第11表 $\text{Sn}(\text{VO}_3)_4 + 3\text{SnO}_2$ 反応条件の検討 (2) (収支の検討)

実験番号	反応温度 (°C)	浴温 (°C)	試料速度 (g/hr)	空気流量 (ℓ/hr)	試料濃度 (モル%)	理論空気量比	空間速度 (cc/hr/cc)	反応時間 (hr)	シンコメロン酸収率 (%)	ケター酸収率 (%)	ピリジンモノカルボン酸収率 (%)	完全分解率 (%)	反応率 (%)	未反応物 (%)	誤差 (%)
WC 19	378	351	3.7	82.4	0.77	5.7	28000	1	29.5	25.0	15.0	4.2	69.7	30.0	(-0.3)
WC 20	390	367	3.7	82.4	0.77	5.7	28000	1	40.5	26.2	10.5	4.9	81.9	16.5	(-1.6)
WC 21	424	390	3.7	82.4	0.77	5.7	28000	1	39.5	25.4	8.4	15.0	88.0	10.1	(-1.6)
WC 22	485	435	3.7	82.4	0.77	5.7	28000	1	25.1	21.0	4.5	41.0	91.6	5.4	(-3.0)
WC 23	550	480	3.7	82.4	0.77	5.7	28000	1	10.5	4.0	—	82.0	96.5	0	(-3.5)
WC 24	400	—	3.7	82.4	0.77	5.7	8240	1	47.5	29.4	9.0	6.0	91.9	—	(—)
WC 25	405	—	3.7	82.4	0.77	5.7	4120	1	50.0	29.0	9.5	6.5	95.0	—	(—)
WC 26	401	—	3.7	82.4	0.77	5.7	2746	1	50.5	28.0	9.8	6.7	95.0	—	(—)
WC 27	340	—	3.7	82.4	0.77	5.7	28000	1	7.0	8.0	5.0	2.0	22.0	76.0	(-2.0)
WC 28	335	—	3.7	82.4	0.77	5.7	28000	1	1.0	2.0	—	1.0	4.0	—	(—)

第12表 $\text{Sn}(\text{VO}_3)_4 + 3\text{SnO}_2$ 反応条件の検討 (3) (空間速度)

(ピリジンモノカルボン酸を主体とする)

実験番号	反応温度 (°C)	試料速度 (g/hr)	空気流量 (ℓ/hr)	試料濃度 (モル%)	理論空気量比	空間速度 (cc/hr/cc)	シンコメロン酸収率 (%)	フタール酸収率 (%)	ピリジンモノカルボン酸収率 (%)	完全分解率 (%)	反応率 (%)
WC 29	350	3	60	0.858	5.1	28000	12.5	7.1	12.1	1.9	33.6
WC 30	350	6	60	1.702	2.55	28000	5.5	4.5	5.5	1.0	16.5
WC 31	350	9	60	2.533	1.7	28000	1.5	—	—	—	1.5
WC 32	350	3	60	0.858	5.1	6000	13.8	14.0	21.1	1.0	49.9
WC 33	350	3	60	0.858	5.1	3000	15.0	15.6	20.5	1.2	52.3
WC 34	350	3	60	0.858	5.1	2000	14.5	15.0	19.8	1.3	50.6
WC 35	400	3	60	0.858	5.1	28000	25.1	19.7	15.0	5.0	64.8
WC 36	400	3	60	0.858	5.1	6000	28.0	18.0	25.25	7.5	78.7
WC 37	400	3	60	0.858	5.1	3000	28.5	17.5	37.5	8.0	89.5
WC 38	400	3	60	0.858	5.1	2000	28.7	16.0	38.0	9.5	92.2
WC 39	450	3	60	0.858	5.1	28000	16.5	20.5	7.5	15.5	60.0
WC 40	450	3	60	0.858	5.1	6000	18.0	17.5	16.5	28.0	80.0
WC 41	450	3	60	0.858	5.1	3000	18.5	18.0	15.5	30.0	81.0
WC 42	450	3	60	0.858	5.1	2000	19.0	17.5	14.0	31.0	81.5

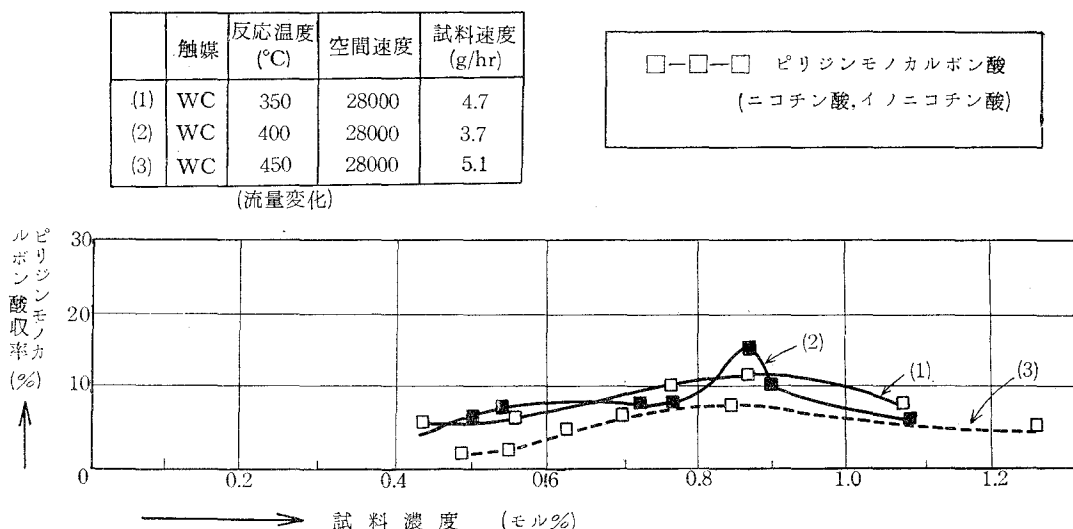
a) 試料濃度と収率との関係

使用した触媒は WC (触媒番号) である。

反応温度範囲 350~450°C, 試料速度 3.7~5.1 g/hr, 空気流量 57.9~179 l/hr, 空間速度 20000~30300 の範囲で行った。

既に第 5 図に於いて, 反応温度 400°C について述べたが, 更に 350°C, 400°C, 450°C につき, 空間速度 28000~30300, 試料速度 3.7~5.1 g/hr につき行つた。

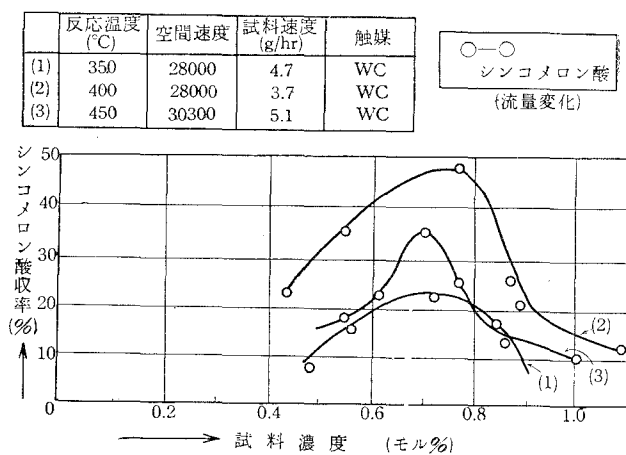
その結果を第 15 図に示す。



第 15 図 $\text{Sn}(\text{VO}_3)_4 + 3\text{SnO}_2$ 触媒
試料濃度とピリジンモノカルボン酸収率

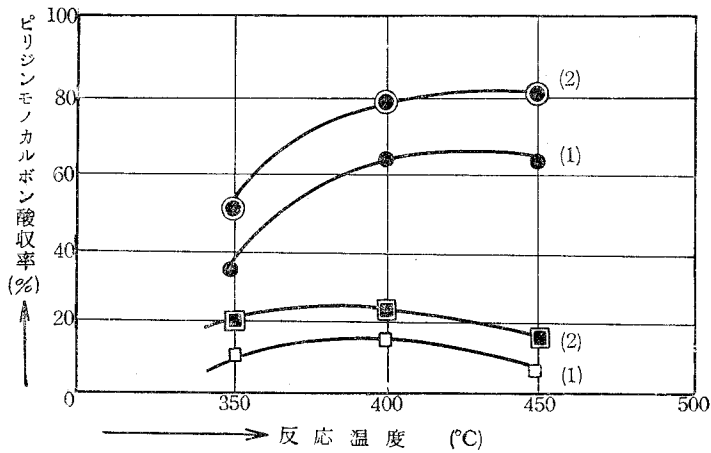
比較検討のため, シンコメロン酸の場合, 第 16 図と対比して考えると, 各温度においてピリジンモノカルボン酸の最大収率を示す濃度は 0.84~0.86 (モル%) 附近即ちシンコメロン酸生成のための理論空気量比 5.1 附近となる。

一方, シンコメロン酸最高収率を示す試料濃度は 0.70~0.77, 理論空気量比 5.7 附近となる。(実験番号 WC1~WC6;



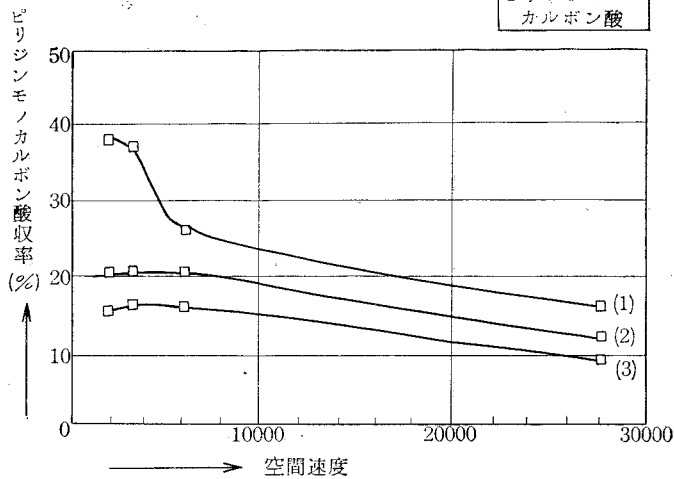
第 16 図 $\text{Sn}(\text{VO}_3)_4 + 3\text{SnO}_2$ 触媒
試料濃度とシンコメロン酸収率

	触媒番号	空間速度	空気流量	試料濃度	●, ● 反応率
(1)	WC	28000	60	0.858	
(2)	WC	6000	60	0.858	



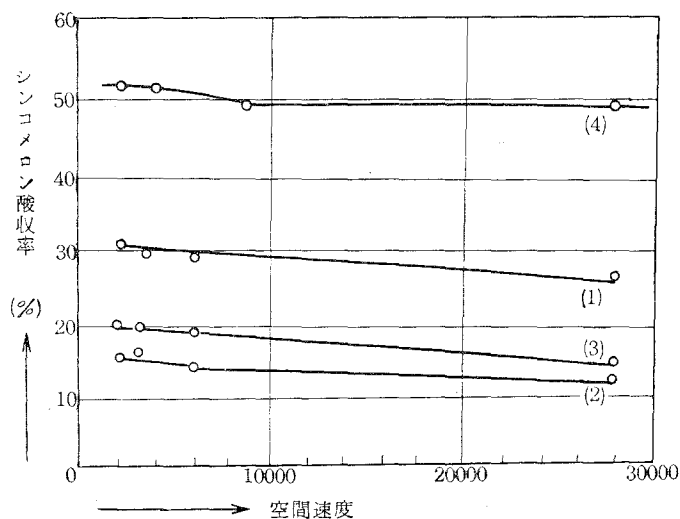
第17図 $\text{Sn}(\text{VO}_3)_4 + 3\text{SnO}_2$ 触媒
反応温度とピリジンモノカルボン酸収率反応率

	触媒番号	空気流量 (ℓ/hr)	試料濃度 (モル%)	反応温度 (°C)	□—□—□ ピリジンモノ カルボン酸
(1)	WC	60	0.858	400	
(2)	WC	60	0.858	350	
(3)	WC	60	0.858	450	



第18図 $\text{Sn}(\text{VO}_3)_4 + 3\text{SnO}_2$ 触媒
空間速度とピリジンモノカルボン酸収率

	触媒番号	空気流量 (ℓ/hr)	試料濃度 (モル%)	反応温度 ($^{\circ}\text{C}$)	
(1)	WC	60	0.858	400	○—○ シンコメ ロン酸
(2)	WC	60	0.858	350	
(3)	WC	60	0.858	450	
(4)	WC	82.4	0.77	400	



第19図 $\text{Sn}(\text{VO}_3)_4 + 3\text{SnO}_2$ 触媒
空間速度とシンコメロン酸収率

WC7~WC12; WC14~WC18;)。

b) 反応温度と収率との関係

その結果を第17図に示す。

ピリジンモノカルボン酸収率を主たる目的として考慮した場合、前記により、最適理論空気量比5.1の場合には、反応温度400 $^{\circ}\text{C}$ に於いて、その収率は最大値を示す。(実験番号WC29, WC35, WC39; WC30, WC36, WC40;)。

c) 空間速度と収率

(a), (b)の結果、空間速度の影響を調べるため、反応温度350 $^{\circ}\text{C}$, 400 $^{\circ}\text{C}$, 450 $^{\circ}\text{C}$ につき、試料速度3 g/hr, 空気流量60 ℓ/hr , (試料濃度0.858モル%)一定、担体量の変化によつて、空間速度を変えた。その結果は第18図, 第19図に示された。

即ち第18図に於いて、最適温度400 $^{\circ}\text{C}$ に於いては、約3000の空間速度が適当と考えられる。(実験番号WC29, WC32, WC33, WC34, WC35, WC36, WC37, WC38; WC39, WC40, WC41, WC42)。従つて担体容量20 ccが適当と考えられる。即ち10 cc, 20 cc, 30 ccと増大することにより、モノカルボン酸も増大するが、20 ccを限度とし、それ以上では殆んど

上昇しない。

第 19 図は第 18 図に附随するシンコメロン酸の収率についてであるが、最適温度 400°C では、6000~2000 の空間速度で、収率に影響が余りなく、良好収率を与える。この場合、38% のモノカルボン酸収率を示す。

d) 反応条件の検討に対する考察

a) b) c) の結果、モノカルボン酸を分離した場合に於ける (最適条件に於ける) イソニコチン酸の収率は、そのモノカルボン酸総量の約半量として、20% 附近のものが得られることになる。この場合には、全体で反応率 92.2% である。その場合、利用面として、約 82% の有効成分を示し、その中、ピリジン核を有する部分の総計即ち、シンコメロン酸、イソニコチン酸、ニコチン酸のみの総計 66.7% で、シンコメロン酸を熱分解して、更にニコチン酸、イソニコチン酸にすると、約 33% 程度のイソニコチン酸製造が可能となる。

又シンコメロン酸収率を主体としての条件としては、理論空気量比 5.7 (試料濃度 0.77 モル%)、最適温度 400°C に於いて、空間速度 4120~2746 程度となり、50% のシンコメロン酸収率を示す。その場合に附随する有効成分を入れると、約 83% であり、その中、ピリジン核を有する成分 55% である。又その反応率は 88.1% を示す。従つてシンコメロン酸を得ることを主体とするか、イソニコチン酸を得ることを主体とするかによつて条件は前記の如く異なってくる。

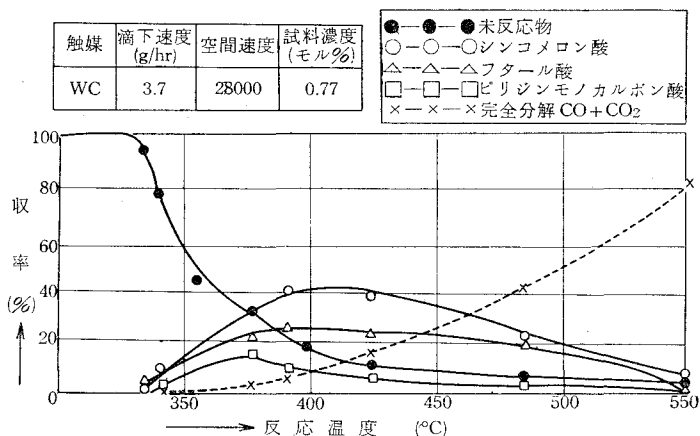
併し乍ら、 $\text{Sn}(\text{VO}_3)_4 + 3\text{SnO}_2$ 触媒では、イソニコチン酸生成の場合には、一挙にフタル酸以外に、イソニコチン酸のみを得ることは困難で、必ずシンコメロン酸を附随する。従つてイソニコチン酸製造のみを考慮に入れると、酸化によつて得られるシンコメロン酸の再度の熱分解によつて回収することになる。此点からシンコメロン酸を主体とする条件に於いては、得られる約 50% のシンコメロン酸の約半量のイソニコチン酸及びモノカルボン酸として回収した部分のイソニコチン酸との総計が約 30% であり、又イソニコチン酸を主体としての条件に於いて、約 33% 前後の収率であり、何れも同じ程度となる。

従つて一挙に酸化によつて、シンコメロン酸又はイソニコチン酸の何れかの成分を多く得るかは、上記の 2 つの異なる条件に於いて決定されるが、イソニコチン酸製造の面からは、上記の 2 つの異なる条件の何れでも、イソニコチン酸に換算した収率は殆んど変わらず、熱分解を再度行ふか、行なわぬかの経済的要素が入ってくるだけである。

vi) 物質収支の検討

$\text{Sn}(\text{VO}_3)_4 + 3\text{SnO}_2$ 触媒 WC につき、回収分析の結果、物質収支を行つた。

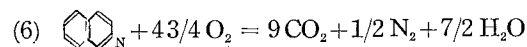
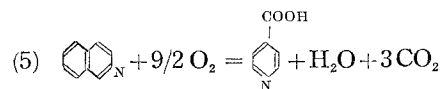
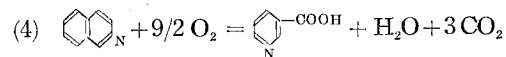
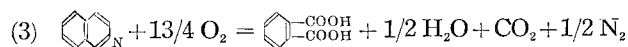
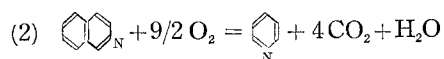
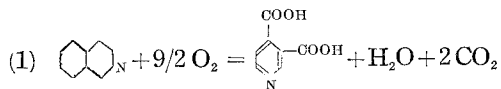
実験条件範囲は試料速度 3.7 g/hr, 空気流量 82.4 l/hr, 従つて試料濃度 0.77 モル%, 空間速度 28000 の場合につき、各温度と収率との関係を第 20 図, 第 10 表, 第 11 表に示される。

第20図 $\text{Sn}(\text{VO}_3)_4 + 3\text{SnO}_2$ 触媒反応条件の検討 (収支の検討)

(実験番号 WC 19~WC 23, WC 27)。

酸化生成物質及び未反応物の物質収支を検討してみると、最高 3.5% 低く現われる。捕集の不充分による反応生成物の揮発性成分の逃散が考えられる。又 CO_2 , CO の分析の精度より来る原因及び未反応物の定量の僅少な誤差等の結果に帰因するものと思われる。第20図に示される未反応物 % は 100% より反応生成物を引いた残部として表わした。

各収率は次の如く表わした。但し反応式は次の如くなる。



$$(1) \text{ シンコメロン酸理論収率(モル\%)} = \frac{\text{シンコメロン酸のモル数}}{\text{イソキノリンのモル数}} \times 100\%$$

$$(2) \text{ ピリジン理論収率(モル\%)} = \frac{\text{ピリジンのモル数}}{\text{イソキノリンのモル数}} \times 100\%$$

$$(3) \text{ フタル酸理論収率(モル\%)} = \frac{\text{フタル酸のモル数}}{\text{イソキノリンのモル数}} \times 100\%$$

$$(4)+(5) \text{ ピリジンモノカルボン酸理論収率(モル\%)} \\ = \frac{(\text{イソニコチン酸}+\text{ニコチン酸})\text{のモル数}}{\text{イソキノリンのモル数}} \times 100\%$$

$\text{MoO}_3 + \text{V}_2\text{O}_5$ 触媒酸化では、反応生成物は、シンコメロン酸、フタル酸、ピリジン、 CO_2 、 CO 、 H_2O 、 N_2 であるが、完全分解率(%)は次の如く表わしうる。

$$(6) \text{ 完全分解率(モル\%)} \\ = \frac{(\text{CO}+\text{CO}_2 \text{ モル数})-2(\text{シンコメロン酸モル数})-(\text{フタル酸モル数})-4(\text{ピリジンモル数})}{9 \times (\text{イソキノリンのモル数})} \times 100\%$$

$\text{Sn}(\text{VO}_3)_4 + 3\text{SnO}_2$ 触媒酸化では、反応生成物は、シンコメロン酸、フタル酸、ピリジンモノカルボン酸(ニコチン酸+イソニコチン酸)、 CO 、 CO_2 、 H_2O 、 N_2 であるが、その場合の完全分解率は次の如く表わす。

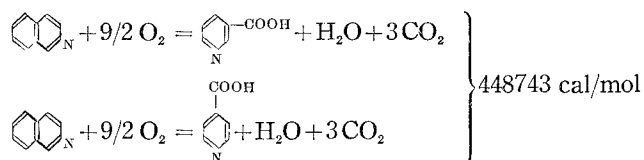
$$(6)' \text{ 完全分解率(モル\%)} \\ = \frac{(\text{CC}+\text{CO}_2 \text{ モル数})-2(\text{シンコメロン酸モル数})-(\text{フタル酸モル数})-3(\text{イソニコチン酸モル数}+\text{ニコチン酸モル数})}{9 \times (\text{イソキノリンのモル数})} \times 100\%$$

従つて物質収支 100% にするには、気体のガスクロマトグラフィによる分析及び、揮発性物質の捕集瓶に於ける冷却効果を利用すること、又試料の完全分析並びに生成物の完全分析に留意しなければならぬが、一応この程度に止めた。

4. 熱力学的考察

前報に於いて、既にイソキノリンの空気酸化によつて、無触媒では、シンコメロン酸、及び、フタル酸を、 $\text{V}_2\text{O}_5 + \text{MoO}_3$ 触媒では、主として、ピリジン、僅少なからシンコメロン酸、フタル酸を得、それらの生成の熱力学的に可能であることを述べたが、本実験に於いては、 $\text{Sn}(\text{VO}_3)_4 + 3\text{SnO}_2$ 触媒によつて、ピリジン及びシンコメロン酸の中間体であるピリジンモノカルボン酸(イソニコチン酸+ニコチン酸)を、シンコメロン酸、フタル酸以外に副生する。従つて、ピリジンモノカルボン酸の生成が熱力学的に可能であることを前報同様平衡恒数と温度との関係によつて示す。

次の反応式が成立するとすれば、



この式より、夫々の生成の平衡恒数を遊りエネルギー変化より求める方法*によつて、400~1000 °K に範囲に於いて、 $\log K_p$ は(+)であり、熱力学的に可能である。

第13表 ピリジンモノカルボン酸生成に関する熱力学的データ

$T^{\circ}\text{K}$	298	400	500	600	700	800	900	1000
$-\Delta H_T$	44873	448724	448800	449173	449257	449573	449979	450424
$-\Delta S_T$	11.157	11.027	11.301	11.589	12.532	12.436	12.523	15.057
$-\Delta G_T$	—	444313	443150	442218	440526	439624	438709	435363
$\log K_p$	—	242.7	193.6	161.1	137.5	120.1	106.5	95.1

$$\Delta C_p = 4.172 - 12.663 \times 10^{-3} T + 3.4915 \times 10^{-6} T^2$$

但し

$$\log K_{p(T)} = \frac{-\Delta G_T}{4.575 T}, \quad \Delta G_T^{\circ} = \Delta H_T^{\circ} - T(\Delta S_T^{\circ})$$

$$\Delta S_T^{\circ} - \Delta S_{298}^{\circ} = \int_{298}^T \frac{\Delta C_p^{\circ}}{T} dT, \quad \Delta H_T^{\circ} = \Delta H_{298}^{\circ} + \int_{298}^T \Delta C_p^{\circ} dT$$

T : 絶対温度 (°K)

ΔG_T : $T^{\circ}\text{K}$ に於ける遊りエネルギー変化

ΔH_T : $T^{\circ}\text{K}$ に於ける熱含量の変化

ΔS_T : $T^{\circ}\text{K}$ に於けるエントロピー増大

ΔC_p° : 恒圧 p に於ける熱容量の差

第14表 シンコロレ酸の生成の熱力学的データ

$T^{\circ}\text{K}$	298	400	500	600	700	800	900	1000
$-\Delta H_T$	447992	447833	447974	448316	448886	449672	450922	452032
$-\Delta S_T$	38.672	37.984	38.374	38.704	40.00	41.104	42.252	43.604
$-\Delta G_T$	—	432639	428787	425094	420886	416789	412902	408428
$\log K_p$	—	236.4	187.4	154.8	131.4	113.8	100.2	89.2

$$\Delta C_p = 11.724 - 32.08 \times 10^{-3} T + 7.86 \times 10^{-6} T^2$$

* 永廻, 佐藤, 清浦: 工業化学計算 (上巻) 35 頁 (昭和 30 年)

Kun, Li: J. Prak. Chem. **61**, 782 (1957)

第15表 フタル酸生成の熱力学的データ

$T^{\circ}\text{K}$	298	400	500	600	700	800	900	1000
$-\Delta H_T$	340560	342120	343957	344058	348400	356523	352875	355128
$-\Delta S_T$	31.283	35.793	39.886	43.613	47.033	50.118	52.853	54.813
$-\Delta G_T$	—	327703	324014	317879	315477	310429	305305	300247
$\log K_p$	—	179.0	141.6	115.8	315477	84.8	74.1	65.7

$$\Delta C_p = -0.026 - 55.97 \times 10^{-3} T + 33.756 \times 10^{-6} T^2$$

従つてイソキノリンより、実験室並びに工業的規模に於ける温度範囲では、空気酸化によつて、ピリジン、シンコメロン酸、フタル酸、及びピリジンモノカルボン酸が生成されることは熱力学的に可能であることが分かる。

5. 結 語

① 回収液として硫酸液の代りに熱水によつた。その結果、分析法の検討により、回収が充分に行なわれ、物質収支がとれる様になつた。

② $\text{Sn}(\text{VO}_3)_4 + 3\text{SnO}_2$ 触媒について、シンコメロン酸収率の面より、

a) 触媒の軽石担体に対する附着量 0.1025 g/cc 以上では収率の上昇は殆んど少ない。

(WC 触媒)

b) 最適反応温度は 400°C である。(WC 触媒)

c) 最適試料濃度は 0.77 モル% (理論空気量比 5.7 に相当する) (WC 触媒)

d) 触媒担体粒度は 10 メッシュ (WC 触媒)

e) 最適空間速度は 4120 (WC 触媒) — 収率 (50% シンコメロン酸)

f) 触媒寿命は 5 時間以上は保持しうる。

これらの良条件でシンコメロン酸 47%、フタル酸 28%、ピリジンモノカルボン酸 8%、完全燃焼率 5% を示す。

③ $\text{Sn}(\text{VO}_3)_4 + 3\text{SnO}_2$ 触媒について、ピリジンモノカルボン酸の収率の面から、

a) 最適試料濃度は 0.84~0.86 モル% (シンコメロン酸生成のための理論空気量比 5.1 に相当す)

b) 最適反応温度は 400°C である。

c) 最適空間速度は 3000~4000 である。

これらの条件で約 38% のモノカルボン酸 (その中、イソニコチン酸は約 20%)、ピリジン核所有成分 66.7%、反応率 92.2% を示す。

④ 物質収支の検討により、最高 3.5% 低く現われる。

⑤ ピリジンモノカルボン酸がイソキノリンの空気酸化によつて生成される事を熱力学的に示した。

本実験に要した費用の一部は昭和 34 年度文部省科学研究費 (各個研究) によることを附記する。(日本化学会, 東北, 北海道支部, 日本分析化学会, 東北支部, 化学工学協会関東支部, 高分子学会東北支部にて講演 (秋田大学) 昭和 34 年 10 月。

(昭和 35 年 5 月 12 日受理)

文 献

- 1) 小松藤男: 室工大研報 **3**, 61 (1958)
- 2) 小松藤男: コールタール協会誌 **10**, 525 (1958)
- 3) 小松藤男: 室工大研報 **2**, 151 (1957)
- 4) Robert W. Lewis and Oliver W. Brown: Ind. Eng. Chem. **36**, 890 (1944)
Max B. Mueller: U.S. 251309, June 27 (1950)
G. Kaufman, C. F. Woodward, C. O. Badgett and Jerome: Ind. Eng. Chem. **36** 544 (1944)
C. F. Woodward, C. O. Badgett and J. J. Willaman: Ind. Eng. Chem. **36** 540 (1954)
- 5) Harold J. Fister: Manual of Standard Procedures of Spectrophotometric Chemistry, No. 10, 11
ニコチン酸の項
- 6) Max B. Mueller: U.S. 2513599, June 27 (1950)
- 7) 小松藤男: 日本化学会に発表予定 (昭和 35 年 7 月)

アルギン酸製造法の改良 (その6)

アルギン酸の加熱による粘度低下について

佐藤久次・森田睦夫・石丸幸造

On the Improvements in Manufacturing of Alginic Acid (6)

Study of Viscosity Deterioration of Free Alginic Acid by Heating

Hisatsugu Sato, Mutsuo Morita and Kozo Ishimaru

Abstract

The viscosity deteriorations of free alginic acid by heating in either a dry or wet state were studied experimentally at various temperatures and times.

In comparison with the viscosity deteriorations of sodium alginate by heating, which the present writers had already published, they reached the following conclusions:

(1) Between the tendencies of viscosity deterioration of alginic acid and of sodium alginate, these two similarities were found. The first of them was that in both cases sufficient water caused more drastic viscosity deterioration than in a dry state; the second was that the above tendency was especially marked in the relatively low temperature region of (60-70°C).

(2) Among the four cases, i.e. sodium salt in states of powder, and in aqueous solution and free acid in either dry or wet states, the viscosity deterioration was most drastic in the wet free acid. Following the wet free acid comes the dry free acid and then the aqueous solution of sodium salt as regards thermal deterioration. The sodium alginate in a powder state revealed the highest resistance to heating.

I. 緒 論

著者らはさきに¹⁾アルギン酸ソーダの品質、とくに粘度に重大な影響を与える因子の一として、その製造工程中における加熱がある事実に着目し、温度および時間を種々に変化させて加熱した場合、いかなる粘度低下を起すかについて実験を行なった。その結果アルギン酸ソーダを粉末の状態で加熱しても、溶液の状態で加熱しても、ともに予期以上の激しい粘度低下が起る事実を見出し、高粘性アルギン酸ソーダを製造するためには原藻からの抽出工程、製品の乾燥工程などにいつそうの配慮が必要であることを示唆した。

上述のようにさきの実験がアルギン酸ソーダを対象としたものであつたのに対し、本実験はその補足としてソーダ塩ではなく、遊離アルギン酸を対象とし、さきの実験の場合と同様に乾燥および湿潤状態の下で温度および時間を種々に変化させて加熱し、その結果起つた粘度低

下を測定したものである。

実際のアルギン酸ソーダ製造工程中において、遊離アルギン酸の状態で加熱を受けることは稀であるが*、さきのソーダ塩の加熱の結果と比較することは、アルギン酸分子の崩壊機構を考察する上からも非常に興味あるところと考えられたので本実験を行なった次第である。

II. 実 験

1. 供試アルギン酸の製造

原藻として室蘭近海産の三石こんぶを用い、さきに著者らの提案した方法¹⁾によつてまず澄明なアルギン酸ソーダの水溶液を得る。つぎにこれに濃アルコールの大過剰を攪拌しながら少量ずつ加え、繊維状のアルギン酸ソーダを析出せしめ、これを麻布上に分けとつて軽くしぼる。かくて得た湿つたアルギン酸ソーダを十分量の80%アルコール中に分散させ、激しく攪拌しながら1N塩酸を微酸性となるまで少量ずつ加え、後なお30分間攪拌をつづけてアルギン酸を完全に遊離せしめる。続いてアルギン酸を麻布上に分けとり固くしぼる。後再び十分量の80%アルコール中に分散せしめ30分間激しく攪拌し、麻布上に分けとり固くしぼる。この操作をなお4回繰り返して残留する塩酸分をできるだけとりのぞく。最後に40°Cで真空乾燥し、乾燥による減量を示さなくなつたものをもつて供試アルギン酸とする。

第1表はこのようにして得られた各種供試アルギン酸について、次の2で述べる方法で、ソーダ塩の1%水溶液をつくり、その粘度を測定した結果である。

第1表 供試アルギン酸の粘度

試料番号	1	2	3	4
粘度 (c.s)	141.6	387.3	115.0	306.0

2. アルギン酸を乾燥状態で加熱した場合

供試アルギン酸としては試料番号1および2のものを用いた。本試料約1.2gを秤量ビンにとり、一定温度の電気恒温器中で加熱し、加熱開始後0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5時間の各時間ごとに約0.2gの試料をとり出し、あらかじめ精秤した秤量ビン中に移し、デシケータ中に約2時間放置した後精秤する。つぎにこれらの加熱試料には、最終的にソーダ塩の1%溶液となるように、続いてい加えられる1N苛性ソーダ溶液の量を考慮に入れて計算された量の水を加えて1~3時間十分膨潤させた後、中和に要する理論量より10%だけ過剰の1N苛性ソーダ溶液を加え1%のアルギン酸ソーダ水溶液を調製する。アルカリの添加後は均一な溶液とするため

* 製造工程中でアルギン酸ゲルの脱水を容易にするため加熱することがあるが、はなはだしい粘度低下をひき起すため良法とはいえない。

しばしば攪拌しながら4~5時間放置後粘度を測定する。なお上述の実験を60, 70, 80, 90, 100, 110°Cの各温度について行なった。

粘度は島津製作所製, 同所検定の改良型オストワルド粘度計を使用し20°Cで測定した。

3. アルギン酸を湿潤状態で加熱した場合

供試アルギン酸としては試料番号3および4のものをを用いた。本試料約0.1gを試験管中に精秤し, これにさきの2で試料溶液調製の際に加えられたと同様な考慮の下に計算された量の水を加え完全にゲル化せしめ, 後熔封して一定の温度の電気恒温器中で加熱し, 加熱開始後0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5時間の各時毎ごとに一個ずつとり出し冷却, 開封して, 中和に要する理論量より10%だけ過剰の1N苛性ソーダ溶液を加え, 攪拌して均一な溶液として粘度を測定する。なお上述の実験を60, 70, 80, 90, 100, 110°Cの各温度について行なった。

粘度の測定は2の場合と同様にした。

III. 実験結果

II-2 および II-3 のおのおの場合にしたがつて, それぞれ第2表および第3表に要約されている結果が得られた。

ここに粘度低下率とは実験データにもとづき次式によつて算出される数値であつて, 加熱による粘度低下の割合を明確に示す数値と考え, アルギン酸ソーダの加熱による粘度低下の研究¹⁾にあたつて著者らが用いたものと同様である。

$$\text{粘度低下率}(\%) = \frac{(\text{供試アルギン酸の粘度}) - (\text{加熱アルギン酸の粘度})}{(\text{供試アルギン酸の粘度})} \times 100$$

第2表 乾燥アルギン酸の加熱による粘度低下

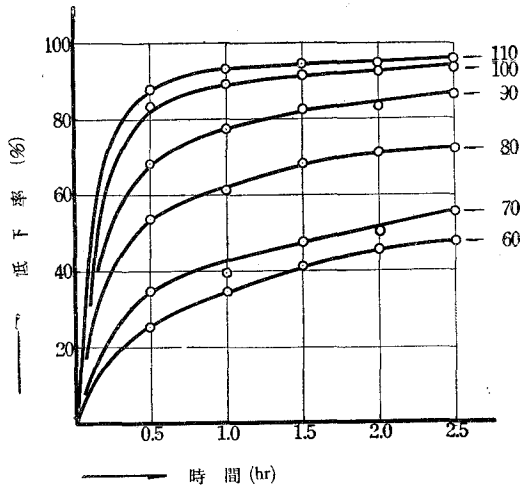
試料番号		1		2	
温度	加熱時間	粘度 (c.s)	粘度低下率 (%)	粘度 (c.s)	粘度低下率 (%)
60	0.5	104.8	26.0	358.3	7.4
	1.0	92.0	35.0	259.6	33.0
	1.5	83.3	41.2	206.8	46.6
	2.0	76.8	45.8	182.5	52.9
	2.5	73.6	48.0	173.1	55.3
70	0.5	92.1	35.0	185.5	52.1
	1.0	85.4	39.7	131.8	66.0
	1.5	74.1	47.7	95.5	75.3
	2.0	69.9	50.6	91.1	76.5
	2.5	62.9	55.6	83.6	78.4
80	0.5	65.3	53.9	162.3	58.1
	1.0	54.5	61.5	87.4	77.4
	1.5	44.6	68.5	49.9	87.1
	2.0	40.6	71.3	38.9	90.0
	2.5	38.5	72.8	31.7	91.8

試料番号		1		2	
温度	加熱時間	粘度 (c.s)	粘度低下率 (%)	粘度 (c.s)	粘度低下率 (%)
90	0.5	44.6	68.5	59.6	84.6
	1.0	32.1	77.3	29.2	92.5
	1.5	25.1	82.3	24.3	93.7
	2.0	23.3	83.5	14.9	96.2
	2.5	19.0	86.6	11.9	96.9
100	0.5	23.8	83.2	25.2	93.5
	1.0	15.2	89.3	14.1	96.4
	1.5	12.1	91.5	10.6	97.3
	2.0	10.8	92.7	7.5	98.1
	2.5	9.2	93.5	6.7	98.3
110	0.5	16.7	88.2		
	1.0	9.9	93.0		
	1.5	8.0	94.4		
	2.0	7.5	94.7		
	2.5	6.1	95.7		

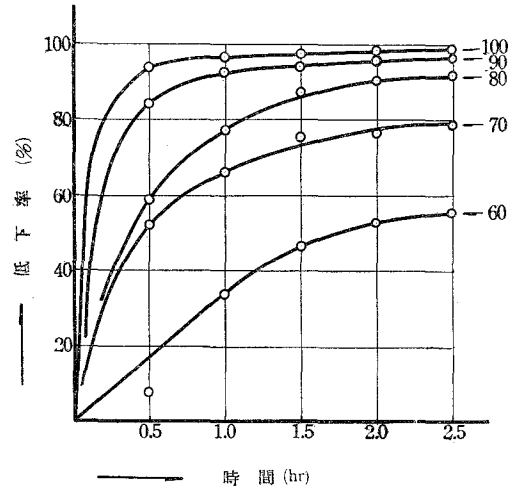
第3表 湿潤アルギン酸の加熱による粘度低下

試料番号		3		4	
温度	加熱時間	粘度 (c.s)	粘度低下率 (%)	粘度 (c.s)	粘度低下率 (%)
60	0.5	64.5	43.9	174.2	43.1
	1.0	38.1	66.9	78.9	74.2
	1.5	20.4	82.3	52.1	83.0
	2.0	16.9	85.3	35.7	88.3
	2.5	9.8	91.5	18.5	94.0
70	0.5	31.8	72.3	90.4	70.5
	1.0	12.5	89.1	20.8	93.2
	1.5	6.5	94.3	8.0	97.4
	2.0	4.0	96.5	4.7	98.5
	2.5	3.1	97.3	3.9	98.7
80	0.5	18.2	84.2	13.7	95.5
	1.0	4.5	96.1	3.4	98.9
	1.5	2.4	97.9	2.1	99.3
	2.0	1.9	98.3	1.7	99.4
	2.5	1.6	98.6	1.6	99.5
90	0.5	6.3	94.5	6.2	98.0
	1.0	2.1	98.2	2.3	99.2
	1.5	1.4	98.8	1.5	99.5
	2.0	1.3	98.9	1.3	99.6
	2.5	1.2	99.0	1.3	99.6
100	0.5	2.5	97.8	2.6	99.2
	1.0	1.5	98.7	1.5	99.5
	1.5	1.4	98.8	1.4	99.5
	2.0	1.3	98.9	1.4	99.5
	2.5	1.3	98.9	1.3	99.6
110	0.5	2.4	97.9	2.7	99.1
	1.0	1.5	98.7	1.8	99.4
	1.5	1.4	98.8	1.5	99.5
	2.0	1.3	98.9	1.3	99.6
	2.5	1.3	98.9	1.3	99.6

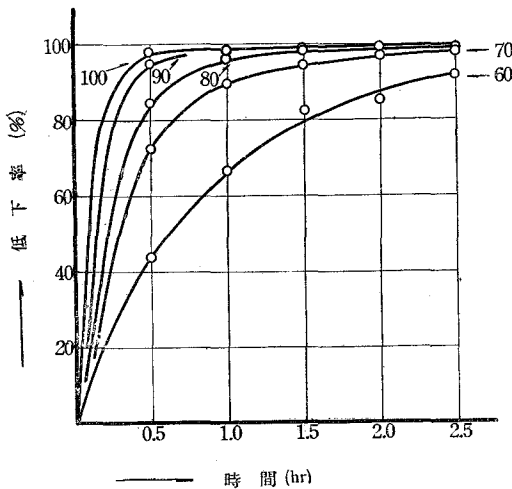
なお上のデータにもとづき、加熱温度及び加熱時間による粘度低下率の変化の模様を試料1, 2, 3, 4のおおのにつぎ図示するとそれぞれ第1, 2, 3, 4図のようになる。



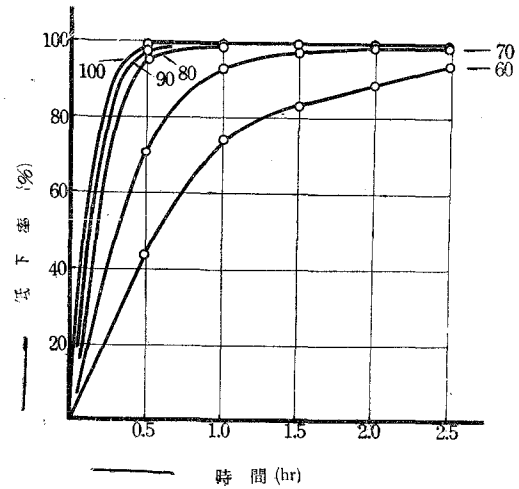
第1図 試料1の乾燥加熱による粘度低下率



第2図 試料2の乾燥加熱による粘度低下率



第3図 試料3の湿潤加熱による粘度低下率



第4図 試料4の湿潤加熱による粘度低下率

IV. 考 察

上に得られた遊離アルギン酸の加熱による粘度低下のデータを、著者らがさきに¹⁾アルギン酸ソーダの加熱による粘度低下についての研究で、すでに得ているデータと詳細に比較照合すると、二、三の興味ある事実に遭遇する。

第一に加熱による粘度低下の傾向に関して、ソーダ塩と遊離酸の間に明らかな平行性が存在することに注目されよう。ソーダ塩については対応する温度および時間の加熱に際し、溶液加熱において粉末加熱におけるよりいつそう著しい粘度低下が認められたのであるが、遊離酸については湿潤状態において乾燥状態におけるよりいつそう激しい粘度低下が認められた。すなわちソーダ塩たると遊離酸たるとを問わず、十分な水分の存在の下での加熱による粘度低下は、乾燥状態における粘度低下にくらべていつそう顕著であるという事実が上にいう平行性の第一の点として認められよう。

更に粘度低下についてのこの傾向が比較的低温附近 (60°C , 70°C) において特に著しく現われる事実は、ソーダ塩、遊離酸のいずれについても明らかに認められるところであつて、平行性の第二の点といふことができよう。

さて、一般に高分子物質の溶液が示す粘度 (厳密には極限粘度) はその平均分子量に関連し、溶液の粘度低下はすなわち平均分子量の減少を現わすものと考えることができる。したがつてソーダ塩たると遊離酸たるとを問わず、アルギン酸の加熱による粘度低下 (測定した粘度は極限粘度ではないが) も、加熱によつて重合鎖の切断、すなわち分子の崩壊が起つてその平均分子量を減少させるものと考えてよい。ところでアルギン酸はマンニヌロン酸が 1, 4- β -グリコンド結合で連鎖されているポリマンニヌロン酸であるから²⁾、アルギン酸の加熱による分子崩壊が加水分解によつて引起されると考えれば、溶液状態あるいは湿潤状態において固体の乾燥状態におけるよりいつそう迅速に粘度低下が起ることは、前者においては後者におけるより熱伝導が遙かに良好である点をも考慮すれば極めて常識的である。

一方また上述のような平行性の存在は、ソーダ塩たると遊離酸たるとを問わず、その加水分解反応がほぼ同様な機作の下に進行するであろうことを、間接的に裏書きしているものといえよう。

ソーダ塩と遊離酸の加熱による粘度低下のデータを比較検討して興味ある第二の点は、粘度低下の程度は湿潤状態の遊離アルギン酸が最も大きく、ついで乾燥状態の遊離アルギン酸と溶液状態のアルギン酸ソーダがほぼ同程度の低下を示してこれに続き、粉末状態のアルギン酸ソーダが加熱に対して最も大きな抵抗性を示しているという事実である。

さて、アルギン酸がその分子中に、水酸基やカルボキシル基のような、プロトネーションを受け易い極性基を多数保有している事実を考えると、ソーダ塩を遊離酸とするとき僅かに過剰に用いられた鉍酸に基因する水素イオンが、単なる洗滌操作によつては完全に除去し得ない程度に強固に、これらの極性基と結合して残留するであろうことは容易に首肯されるところである。したがつてこのようにして試料アルギン酸中に残留する水素イオンが、加水分解反応の触媒として作用するであろうことも十分考えられるところであるから、この効果と十分な水分

の存在とを考えあわせれば、遊離アルギン酸を湿潤状態で加熱した場合、最も激しい粘度低下が起る事実は十分理解されるところである。

このように同一温度、同一時間の加熱における粘度低下を支配する最も重要な因子として水分量と水素イオンを考えると、遊離酸の乾燥加熱およびソーダ塩の溶液加熱の場合は、前者にあつては十分な水分が存在せず、後者にあつては水素イオンによる触媒作用が欠けていることとなり、それぞれ上述の二因子中一因子ずつを欠いていることがわかる。したがつてこれらの場合、二因子をとともに備えているアルギン酸の湿潤加熱につぐ、しかも両者ほぼ同程度の粘度低下を起す事実は容易に容認されよう。同様にソーダ塩の粉末加熱の場合には、二因子をとともに欠いているのであるから、最小の粘度低下を示すことも理解される。

アルギン酸の加水分解反応に関しては高橋、木本³⁾の一連の研究がある。その中で同氏らはアルギン酸を水中に分散させた系を加熱した場合、“加水分解に接触的に作用する水素イオンはもつぱらアルギン酸が一部水にとけ、電離して生じた水素イオンである”と考えて反応速度論的説明を行なつてゐる。ところがこの立場にたつて同氏らの実験結果を検討すると、重合度123のアルギン酸が70°Cで水中に分散している時、自らの電離で放出する水素イオン濃度は0.1N塩酸溶液のそれとはほぼ同程度であらねばならぬ結果となる。しかしアルギン酸がこのように強酸として働くことはとうてい考えられないところであるから、遊離アルギン酸の加水分解に接触的に働く水素イオンの大部分は、著者らが上に述べたように外的なものとするのがより妥当である。

本報告をもつて海藻類の完全利用に関する研究の第14報とする。

(昭和35年5月19日受理)

文 献

- 1) 佐藤, 森田, 半井: 工化 **60**, 1174 (1957)
- 2) E. L. Hirst, J. K. N. Jones and W. O. Jones: *J. Chem. Soc.* **1939** 1880
S. K. Chanda, E. L. Hirst, E. G. V. Percival and Ross: *J. Chem. Soc.* **1952** 1833
- 3) 高橋, 木本: 東大生研報告 **1**, 143-149 (1951)

石炭酸ソーダ溶液分解塔の化学工学的研究

— 解析に必要な物性常数 —

木村 一・宮城宏吉

Studies in Decomposition Column of Tar Acid Solution

— (Physical Properties for Analysis.) —

Hajime Kimura and Kokichi Miyagi

Abstract

The object of this study was to find experimentally the exact physical properties of the above mentioned system. The kind of physical properties observed are the density, viscosity, surface tension of sodium phenolate solutions, and the electromotive force, reaction heat of sodium phenolate-carbon dioxide systems, whose data are useful for the analysis of the above mentioned absorption kinetics and equipment designs. Diffusion coefficient are calculated, using such data obtained as above. The data are presented in Table to 2 and Figures to 8. Furthermore, some discussions are thermodynamically made on electromotive force or reaction heat.

I. 緒 言

筆者らは現在迄化成工場のタール酸分解塔の解析を、化学反応を伴う吸収研究の一端として石炭酸ソーダ溶液-炭酸ガス系について追究して来た。しかしながら此の反応の解析に必要な基礎的資料は殆んど報告されていない。著者らは先に本系の溶解度や分解塔設計に必要な特性値を順次報告して来たが¹⁾、それらの基礎となつた諸種の物性値の測定、ならびにそれを検討した結果を報告する。なお反応の進行中の物性値の測定は液分析方法の困難の為に精度は期し難い為、特別な場合を除いて石炭酸ソーダ溶液のみで測定を行ない此の数値を本反応系に適用した。

II. 測定方法および測定結果

実験試料 市販の1級水酸化ナトリウムを蒸溜水にて濃厚溶液をつくり、炭酸ソーダ等不純物を濾過除去後、脱炭酸ガス蒸溜水に溶解し水酸化ナトリウム溶液とし、これに市販の蒸溜石炭酸を当量溶解して調製した石炭酸ソーダ溶液を24時間放置して液体試料とした。又炭酸ガスは市販のボンベより脱塵器を通過した空気と混合し、洗気瓶、乾燥瓶を経て更に溶液温度

に変温して被吸収ガスとした。その他の試料は市販純品をそのまま使用した。測定又は計算数値を第1表, 第2表に括めた。

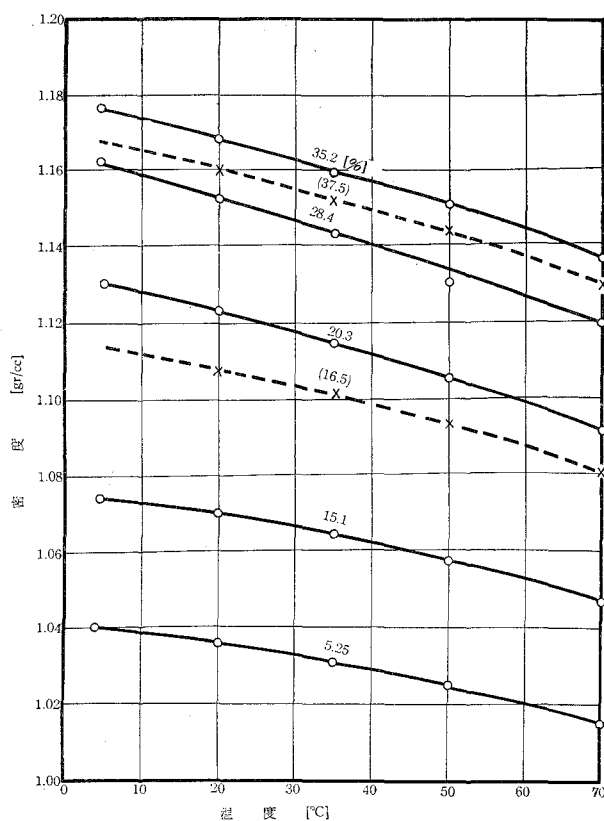
A 石炭酸ソーダ溶液の物性値

(i) 密 度

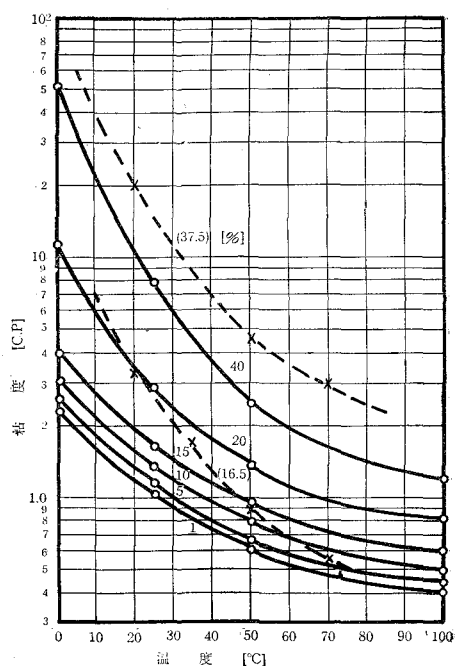
内容 5 ml の Ostwald-Sprengel 型ピクノメーターを用い, 各液濃度に於ける 4~70°C の密度を求めた。測定結果を第1図に示す。なおピクノメーターは揮発性の誤差を除去する為に磨り合せとし, 容器の温度膨脹誤差の為に石英製のものを用いた。結果は液濃度の影響を多く受け濃度 20% 以上になると密度は急増するが液, 温度の影響は略々濃度に無関係で一定であつた。

(ii) 粘 度

Ostwald 改良型毛細管粘度計を用い, 0~100 °C に於ける動粘度を測定した。此の場合 Washburn²⁾ らの指摘した誤差の原因は殆んど除去した。測定結果を第2図に示す。結果は温度に対して曲線で表わされ, Andrade の式³⁾ も成立しない会合性液体である事が明らかであ



第1図 密度-温度図表



第2図 粘度-温度図表

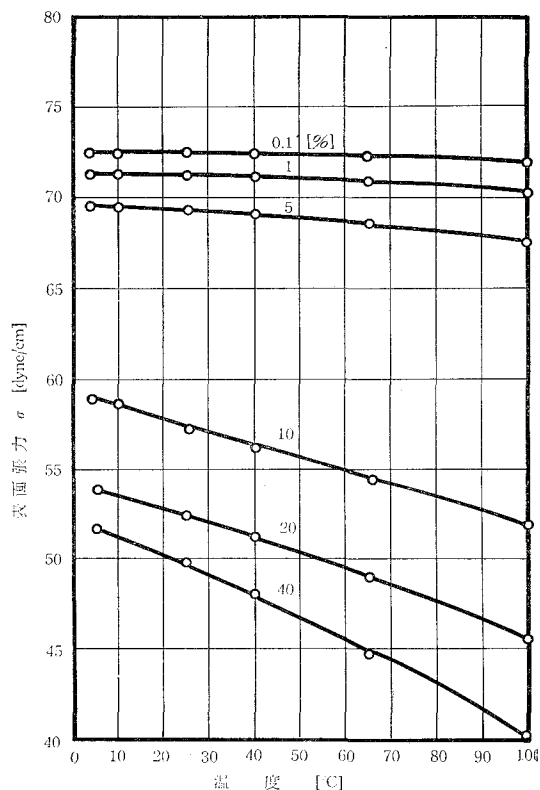
る。なお絶対粘度はこの動粘度に上述の密度を乗じて求め得る。

(iii) 表面張力

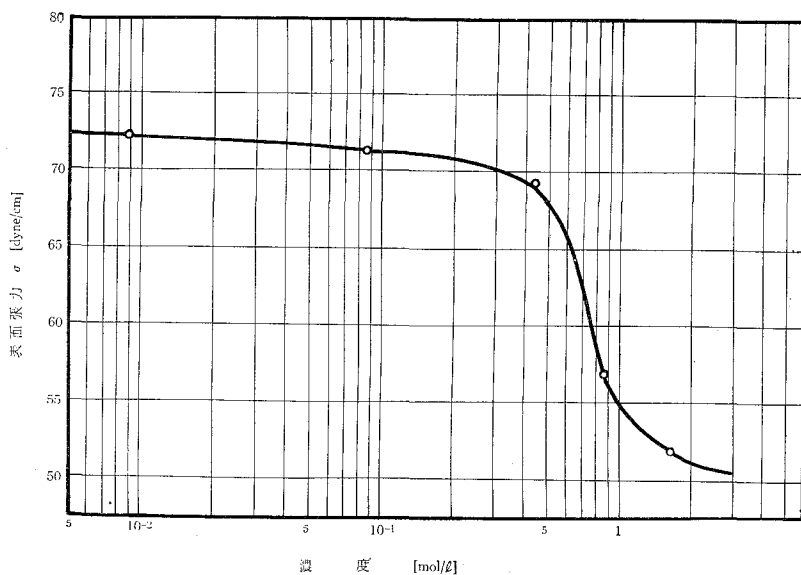
4種の径の異なつた硝子製の毛細管を用いた毛細管上昇法で測定を行ない、一部を Du Noüy の張力計でチェックをした。此の時毛細管の半径は此の操作により蒸溜水の表面張力を 25°C に於いて 71.8 dyne/cm として計算決定した。測定結果の一部を第3図に示す。すなわち、低濃度の場合には液温度の影響は少ないが高濃度になると液温度の上昇と共に急激に減少する特性を有している(第4図参照)。

(iv) 拡散係数

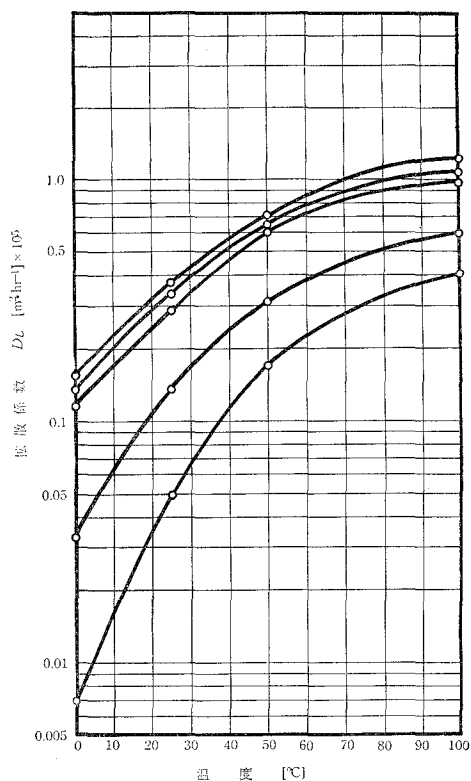
石炭酸ソーダ溶液中の炭酸ガスの拡散係数は測定方法の困難の為に計算にて得た値を用いた。すなわち液相中の拡散係数を求める式は粘度より求める場合や、表面張



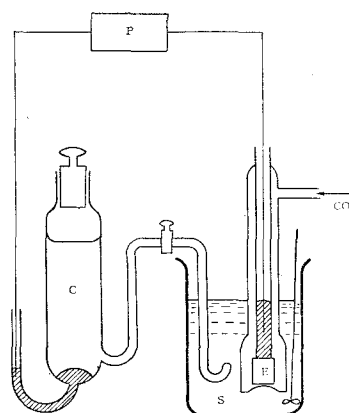
第3図 表面張力—温度図表



第4図 表面張力—濃度線図 (25°C)



第5図 拡散係数—温度図表



第6図 電位測定装置

力より求める方法等種々あるが、石炭酸ソーダの如き電解質の場合にはイオンの当量電気伝導度を用いた式が提出されている⁴⁾。しかし此の場合イオンの当量電気伝導度の各温度に於ける値を知らねばならない。本反応系に於いては溶液粘度より計算する Wilke の方法⁵⁾と併用して計算した。すなわち、電解質である点と溶媒和性の強い点を考慮し、25°C に於ける $[\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-]$ のイオン電気伝導度を 3.3 mho とし、 $D_L = 1.09 \times 10^5$ を算出し、 $F = T/D\mu = 2.73 \times 10^7$ より Solvent factor $\phi = 1.5$ を Wilke 図より求め、同図から各温度に於ける拡散係数を算出した結果は第5図に示す。此の時溶質としての炭酸ガスの分子容は 34.0 とした。

B 石炭酸ソーダ溶液—炭酸ガス系

(i) 石炭酸ソーダ分解率に対する起電力の変化

第6図に示す如く、一定濃度の石炭酸ソーダ溶液を容器 S に満たし白金黒付白金板 E を電極として挿入する。これに KCl 飽和甘汞電極 C を照合しつつ、炭酸ガスを液に吸収させる。電極付近の液の攪拌を続ける時、恒温槽内で電池は定常状態に達し、両極間の電位差をポテンシヨメーター P で測定すれば一定の値を得る。此の時の液分析を行ない分解率を求める。此

の実験を液濃度、温度を変化して電位差を測定する。20°C, 1 mol/l の値を第7図に示す。これは次節に示す反応熱の確認と共に、現在迄行なわれていなかった上記反応系の液分析方法に電位差法を応用する事を目的としている。また第7図の点線は分解率既知に液濃度を調整した試料を使用して起電力を測定した結果で略々良い一致を示している。図より知れる如く高い分解率の時、分解率の微小変化に対して起電力の変化が大である故電位差法による液分析法は極めて良好な事が示された。

(ii) 反 応 熱

前記装置で一定濃度に於いて測定した起電力の温度変化を求めれば第8図の如く緩慢な曲線となる。この曲線に $T=293^\circ\text{K}$ で切線を引けば $E=A-BT$ で

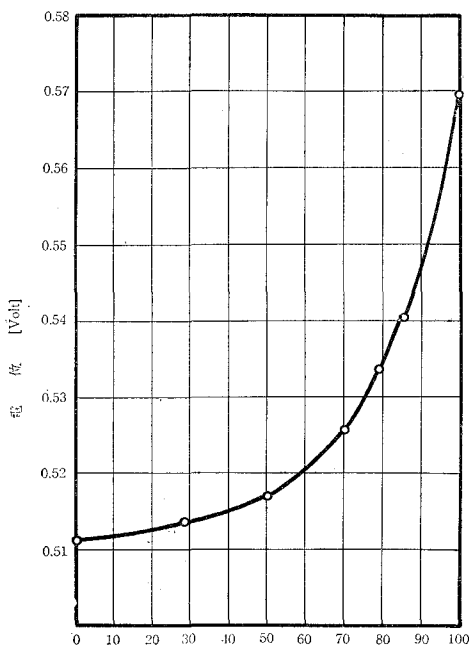
$$\Delta H_{293^\circ\text{K}} = -23.074 nA \text{ Kcal/mol}$$

$$\Delta S_{293^\circ\text{K}} = 23.074 nB \text{ Kcal/mol deg}$$

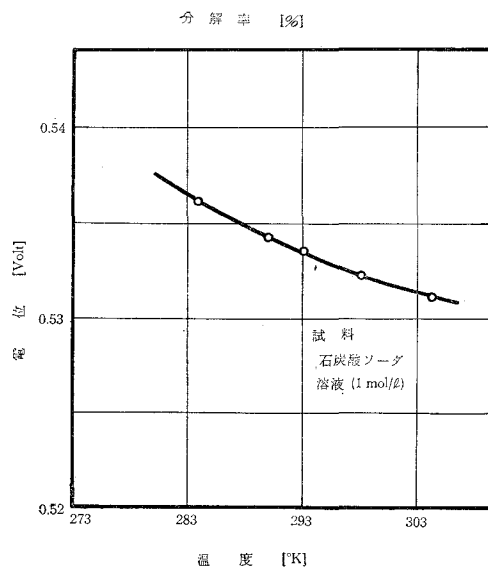
となり、此の系の反応熱 ΔH が求まる。図より

$$A=0.5104 \text{ volt}, B=-0.00034$$

であり $n=2$ とすれば反応熱 $\Delta H = -41.6 \text{ Kcal/mol}$ となる。なお熱力学的に $[\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}]s$ の生成熱 37.1 Kcal/mol を計算し、 NaOH による中和熱を 13.85 Kcal/mol と仮定して得た $[\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa}]$



第7図 分解率対電位



第8図 電位の温度係数

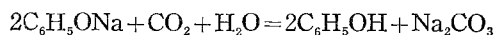
第1表 石炭酸ソーダ溶液の物性値
 d_t [-] μ_t [c.p] σ_t [dyne/cm] $D_L \times 10^5$ [cm², sec⁻¹] () 内の数字はタール酸

Wt %		温 度 (°C)										
		4	10	20	25	35	40	50	60	70	80	100
1.0	d	2.327			1.056			0.598				0.418
	μ	71.63	71.59		71.38		71.08		70.86		70.56	700.22
	σ	0.423			1.013			1.954				3.332
	D											
5.0	d	1.040		1.036		1.031		1.025		1.015		0.454
	μ	2.606			1.159			0.652				67.2
	σ	69.53	69.47		68.36		69.05		68.74		68.08	2.962
	D	0.375			0.926			1.775				
10.0	d	3.116			1.350			0.700				0.506
	μ	59.05	58.95		57.04		36.27		54.96		53.32	51.9
	σ	0.314			0.788			1.646				2.669
	D											
15.0	d	1.074		1.070		1.064		1.057		1.047		0.623
	μ	4.025			1.623			0.958				
	σ				0.657			1.213				2.221
	D	0.244										
(16.5)	d			(1.107)		(1.095)		(1.088)		(1.078)		
20.0	d	11.526			2.856			13.52				0.827
	μ	54.0	56.63		52.39		51.25		49.20		47.5	45.6
	σ	0.085			0.374			0.854				1.628
	D											
28.4 35.2 (37.5)	d	1.162		1.152		1.142		1.129		1.120		
	μ	1.179		1.166		1.159		1.150		1.136		
	σ			(1.161)		(1.150)		(1.142)		(1.130)		
	D											
40.0	d	52.054			8.009			2.508				1.210
	μ	51.2	51.0		50.0		48.0		48.0		42.3	40.05
	σ	0.019			0.133			0.461				1.111
	D											

第2表 分解率対尾位差

分 解 率 (%)	電 位 差 (volt)									
	0	52	16.7	28.6	47.4	71.5	77.8	84.6	100	
電 位 差 (volt)	0.5104	0.5121	0.5140	0.5136	0.5136	0.5252	0.5552	0.5402	0.5696	

の生成熱 69.19 Kcal/mol を用い



の反応熱を求めれば -43.8 Kcal/mol となり上述の結果と略々一致する。

III. 結 言

反応機構の解析，装置設計上重要な石炭酸ソーダ溶液系の物性値を求め，これが工場実験並びに小規模実験に極めて良い一致を見た故報告した。

(昭和 35 年 5 月 20 日受理)

文 献

- 1) 木村 一，竹内隆男： 化学協会第 23 年会 (於東京) (1958)
- 2) Washburn & Williams: J. Am. Chem. Soc., **35**, 732 (1913)
- 3) Andrade: Nature, **125**, 309 580 (1930)
- 4) Othmer & Thakar: I. E. C. **45**, 589 (1953)
- 5) Wilke: Chem, Eng. Progress, **45**, 218 (1949)

附記： 実験を担当された幅口哲夫君に厚く感謝の意を表する。

アルミニウム合金バルチモア構橋 に関する構造的な研究

中村 作太郎

A Structural Study of the Baltimore Truss Bridge of Aluminium Alloy

Sakutaro Nakamura

Abstract

The deflection of aluminium alloyed bridge is far larger than that of steel bridge, because the modulus of elasticity of aluminium alloy is very small in comparison with that of steel. Therefore, the present writer chose the baltimore truss bridge, considering economical and structural conditions, in designing aluminium alloyed bridge that is railway bridge of simple track with span 30 meters and living load KS-18.

He calculated the secondary stress and the deflection of the above-mentioned baltimore truss bridge of aluminium alloy, assuming that every panel point of truss is elastically fixed. He also found that its secondary stress is a little larger than that of steel bridge and the deflection is considerably decreased by the elastic fixity of panel point of truss and is slightly increased by the influence of the secondary stress of every member. The deflection influenced by the secondary stress, however, proved to be negligibly small in comparison with that of the fixed condition of panel point.

1. 緒 言

アルミニウムは、地球上に最も多く存在する金属元素の一つであり、それが金属として世に現われたのは、1827年にドイツ人 Friedrich Wöhler 氏が、粉末として抽出したのに始まっている。構造用金属として、アルミニウムの主要な特徴は、その軽量であり、適当な元素の配合によつて、鋼、銅以上の強度を有する合金を作り得ることは、大きな魅力である。およそ、橋梁にアルミニウム合金が応用された^{1),2)}のは、1933年に米国の Pittsburgh 市の Smithfield Street 橋がその最初であり、1946年には米国 Massena の Grasse 河に架設された支間 28.5 m のプレート・ガーダー式の鉄道橋があり、つづいて 1948年には英国 Sunderland 跳開橋が、また 1950年の春には、カナダの Arvida にある Saquenay 河にアーチ道路橋が架設せられた。いずれも 14S またはこれに相当する合金で、全アルミニウム橋として架設せられた。また、1950年の秋には、英国 Scotland に全長 94.64 m の連続トラスの全アルミニウム人道橋 Clunie 橋が

完成した。1950年6月には、米国土木学会 (ASCE) から高力アルミニウム合金重構造物示方書^{3),4)}が発表されている。我国においても、1950年以来、船舶、機械、車輛、建築などに着々とアルミニウム合金が用いられている傾向にあるが、橋梁においては、具体的な発展を見なかつた。しかし、1950年秋日本国有鉄道では、鉸桁架換機第2号機製作に際し、その一部の強度部材に高力アルミニウム合金を用いた。これは全長33.4 m、支間22.3 mの下開きの移動トラス⁵⁾である。強度部材に使用せる合金は14S-T6であり、これは重構造物材料、特に橋梁用材として諸外国において既に標準的のものとされている。またASCEの示方書でも、14S-T6を限定規定している。著者は、昭和31年より学生、研究生の協力を得て、アルミニウム合金構橋の設計に関し、各種の吟味、研究を試みた。すなわちKS-18荷重の鉄道橋(支間30 m)につき、鋼鉸桁橋とアルミニウム合金バルチモア構橋(高力アルミニウム合金材料、14S-T6を主とせるもの)との比較設計^{6),7)}を行なつたところ、その重量は鋼鉸桁橋の67.571 tに対し、アルミニウム合金バルチモア構橋の場合は、24.944 t (アルミ合金の部分22.444 t) となり、その比率は1.0:0.369 (アルミ合金の部分0.332) であり、アルミニウム合金構橋はその軽量性において鋼鉸桁橋よりも著しく優つている事が実証された。

現在のところ、アルミニウム合金材料が可なり高価であるため、その経済性^{8),9),10)}において鋼鉸桁橋に及ばない(工費比較では1.0:1.460でアルミニウム合金構橋の方が高かつた)が、将来アルミニウム合金がもつと安価に入手出来ればすこぶる有利であると考えられる。それは工場組立と現場組立とでは、能率の点で著しい違いがあり、現場組立の能率は工場組立の1/3に過ぎないから、運搬に便利なアルミニウム合金橋は工場組立を多くやることになり、鋼鉸桁橋よりも工費が安くなると考えられるからである。また、橋梁として使用されるアルミニウム合金材料の物理的、化学的並びに機械的諸性異を調べ、橋梁の主要材料としての適否について吟味検討した。その結果、橋にとつてアルミニウム合金の最も大きな欠点は、その強度が鋼と同程度、あるいはそれ以上であるのに、弾性係数 E が鋼の約1/2.9の724,000 kg/cm²なることである。すなわち、 E が小なるため部材の変形、橋の撓み、振動性が増大し、また圧縮材の長柱としての強度が小さくなり挫屈に対しても充分考慮する必要がある。部材の変形、橋の撓みを減少させるためには、節点構造を出来るだけ剛結に近づけることが望ましいわけであるが、その反面、節点に生ずる材端モーメントによる二次応力についても吟味して見る必要に迫られた。すなわちアルミニウム合金の許容応力は、鋼に比べ約2割程度大きいのに弾性係数が上述せる如く小さいため、撓角が大きくなり、二次応力も可なり大きくなるものと予想されたので、計算は非常に面倒であつたが、撓角分配法により、材端モーメントによる二次応力を求め、最大合成応力について断面の検査を試みた。更に、アルミニウム合金バルチモア構橋の中央撓みを、節点を鉸と考えた普通の計算法によつて求めたところ、 $\delta_m=11.486$ cmとなり、意外に大

きいので、鋲接合による節点の固定度を無視することは甚だ不合理である事に気付き、節点を弾性固定と仮定して、部材長に弾性固定係数を乗じ、有効部材長なるものを採用した。また同時に、二次応力の影響をも考慮に入れて撓みを計算した結果、中央撓み $\delta_m = 8.539 \text{ cm}$ となり、普通の計算法に比べ、著しい撓みの減少を見た。これは主として、弾性固定係数に負うところ大であり、二次応力によつては、僅か 1.6% 程度影響されるに過ぎず、而も撓みはこれにより増加する事が実証された。以下順を追つてその詳細を述べる。

2. アルミニウム合金バルチモア構橋の設計^{6),7)}について

支間 30 m のKS-18 荷重を受ける鉄道橋を設計するに当り、アルミニウム合金材を用い、種々型式を比較研究して見た。アルミニウム合金の弾性係数は、上述せる如く、鋼の約 1/2.9 すなわち、 $724,000 \text{ kg/cm}^2$ であつて、振動の割合に多い鉄道橋としては、その撓みを小にするために構を採用し、特に応力並びに経済上の点を考慮して、バルチモア構を選んだ(第1図参照)。

A. 設計事項

荷重: KS-18, 支間: 30.0 m, 構高: 3.9 m,

主構中心間隔: 2.5 m, 型式: 単線上路式バル

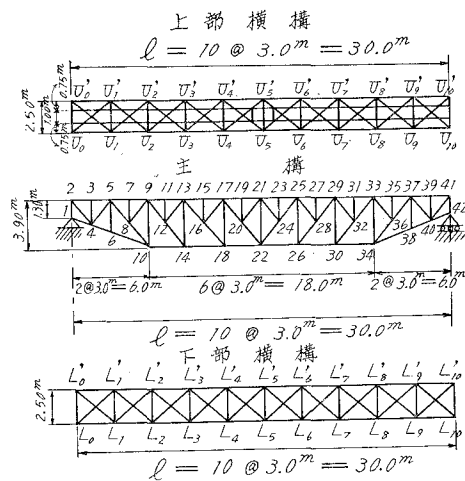
チモア構橋, 材料: アルミニウム合金 14S-T6 (米国材料試験協会 (ASTM) の規格 B 221-49 T (CS 41), B 211-49 T (CS 41) および, B 209-49 T (Clad CS 41) で定められており, 型材として用いる) Alclad 14S-T6 および, R 301-T6 (板材用) A 17S-T3 (冷間圧力締め鋲材用), 61S-T43 (熱間打鋲材用 532~565°C) など, 接合方法: アルミニウム合金鋲接合¹¹⁾, 設計示方書: 米国土木学会高強度アルミニウム合金重構造物示方書^{3),5)} 及び我国における鋼鉄道橋設計示方書。

B. 主構の応力

第1図の如きバルチモア構について、死荷重応力、活荷重応力、衝撃応力を求め、それらを合成すれば第1表のようになる。

C. 横構の応力

第1図において、上横構、下横構に作用する横荷重を鋼鉄道橋設計示方書に基づき算定し、それぞれ支間 $l = 10 @ 3.0 \text{ m} = 30 \text{ m}$, $l = 6 @ 3.0 \text{ m} = 18 \text{ m}$ として、部材応力を求めれば、第2表、第3表のごとくなる。



第1図 バルチモア構の骨組図

第1表 バルチモア構部材の一次応力表

種別	部 材 名			合成力 (kg)	種別	部 材 名			合成力 (kg)	種別	部 材 名			合成力 (kg)	
上 弦 材	2—3	39—41	— 89,600	材	10—14	30—34	+134,670	鉛 直 補 剛 材	13—18	26—31	+76,320	斜 補 剛 材	17—22	22—25	+56,970
	3—5	37—39	— 89,600		14—18	26—30	+208,980		3—4	39—40	—22,800				
	5—7	35—37	—156,510		18—22	22—26	+187,440		7—8	35—36	—22,800				
	7—9	33—35	—156,510	鉛 直 材	1—2	41—42	—119,832	11—12	31—32	—22,800					
	9—11	31—33	—199,110		5—6	37—38	— 9,010	15—16	27—28	—22,800					
	11—13	29—31	—199,110		9—10	33—34	—109,050	19—20	23—24	—22,800					
	13—15	27—29	—212,500		13—14	29—30	— 80,060	8—9	33—36	+14,380					
	15—17	25—27	—212,500		17—18	25—26	— 58,230	12—13	29—32	+14,380					
	17—19	23—25	—225,160		21—22	— 41,110	16—17	25—28	+14,380						
19—21	21—23	—225,160	斜	2—4	40—41	+129,024	20—21	21—24	+14,380						
1—4	40—22	0		4—5	37—40	+104,140	注 ①……引張力 ②……圧縮力								
4—6	38—40	+140,890		5—10	34—37	+107,899									
弦	6—10	84—38	+140,890	材	9—14	30—33	+102,770								

第2表 上横構部材応力表 (片側荷重)

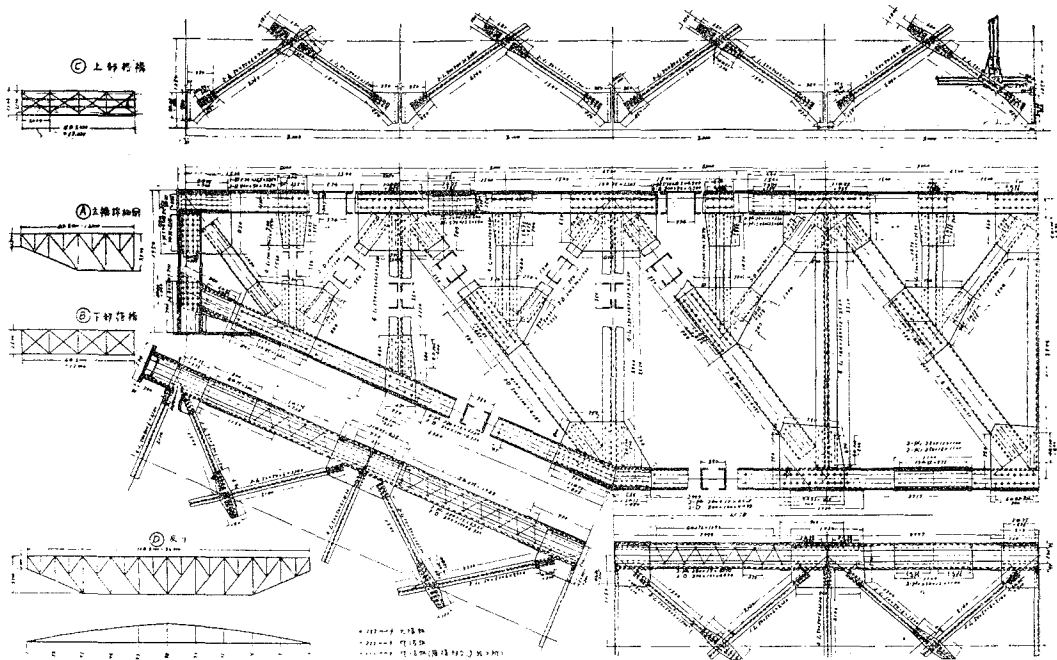
部材名	応力 (kg)	部材名	応力 (kg)	部材名	応力 (kg)	部材名	応力 (kg)
$U_0 U_1$	—14,580	$U_0 U_1$	+16,200	$U_0 U_0$	—13,500	$U_1 U_0$	+7,776
$U_1 U_2$	—27,000	$U_1 U_2$	+14,580	$U_1 U_1$	—12,150	$U_2 U_1$	+5,875
$U_2 U_3$	—33,075	$U_2 U_3$	+27,000	$U_2 U_2$	— 9,504	$U_3 U_2$	+4,311
$U_3 U_4$	—38,880	$U_3 U_4$	+33,075	$U_3 U_3$	— 6,912	$U_4 U_3$	+2,540
$U_4 U_5$	—40,500	$U_4 U_5$	+38,880	$U_4 U_4$	— 4,131	$U_5 U_4$	+1,415
				$U_5 U_5$	— 2,700		

注 (+)……引張力, (–)……圧縮力; 横荷重が反対のときは, 風上, 風下の弦材応力は逆になる。

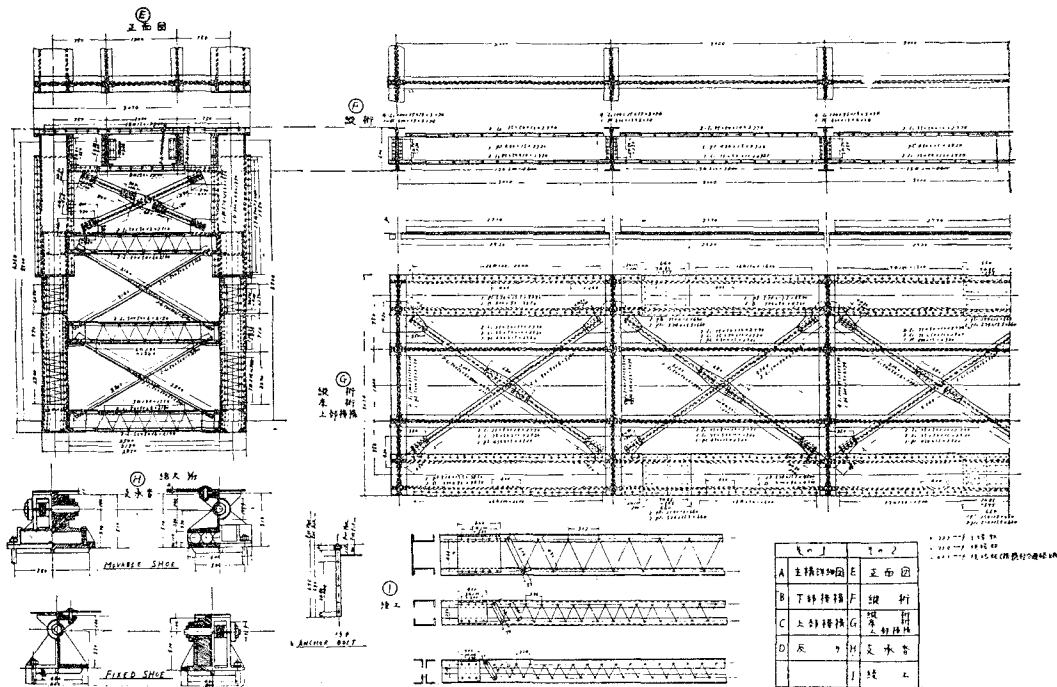
第3表 下横構部材応力表 (片側荷重)

部材部	応力 (kg)	部材部	応力 (kg)	部材部	応力 (kg)	部材部	応力 (kg)
$L_2 L_3$	— 4,870	$L_2 L_3$	+ 5,830	$L_2 L_2$	—4,870	$L_2 L_3$	+6,320
$L_3 L_4$	— 7,830	$L_3 L_4$	+ 4,870	$L_3 L_3$	—4,050	$L_3 L_4$	+3,800
$L_4 L_5$	—17,500	$L_4 L_5$	+17,500	$L_4 L_4$	—2,550	$L_4 L_5$	+1,890
				$L_5 L_5$	—1,620		

注 (+)……引張力, (–)……圧縮力; 横荷重が反対のときは, 風上, 風下の弦材応力は逆になる。



第2図 アルミニウム合金バルチモア構橋の主構その他設計図



第3図 アルミニウム合金バルチモア構橋の正面、床組その他設計図

以上、第1表～第3表にあげた主構および横構の部材応力より、他の影響をも考慮して断面を決定すれば、第2図、第3図のような設計図が得られる。

D. アルミニウム橋設計に用いる高強度アルミニウム合金 14S-T 6, Alclad 14S-T 6, A 17S-T 3, 61S-T 43 などの諸性質

i. 14S-T 6 の化学成分

銅…4.4%, 珪素…0.8%, マンガン…0.8%, マグネシウム…0.4%, アルミニウム…93.6%。

ii. 14S-T 6 の物理的性質

引 張 強 度……4,200*~4,900 kg/cm²

剛 性 係 数……280,000 kg/cm²

降 伏 強 度……3,700*~4,200 kg/cm²

ポアソン比……1/3

剪 断 強 度……2,900* kg/cm²

伸 び……9~13%

ヤング係数……724,000 kg/cm²

重 量……2,900 kg/cm³

ブリネル硬度……120~130

温度膨脹係数……0.0000216/°C

iii リベット用アルミニウム合金の強度

第 5 表 リベット用 A 17 S-T 3, 61 S-T 43 の強度

リベット打前の材質名	リベット打ち	リベット打後の材質名	剪断強度代表値** (kg/cm ²)
A 17 S-T 4	冷 間	A 17 S-T 3	2,300
61 S-T 4	532~565°C	61 S-T 43	1,700

iv 許 容 応 力

次にあげる許容応力は、リベットとボルトに対するものを除き、すべて 14S-T 6 を対象としている。

a) 軸方向引張応力 1,550 kg/cm²

b) 曲げを受ける形材、桁および集成断面の縁引張応力 1,550 kg/cm²

* ASCE 示方書の規格最小値を示す。

** リベット打後の極限剪断強度代表値 (kg/cm²) を示す。

- c) 軸方向圧縮応力***
- d) 曲げを受ける形材, 桁および集成断面の縁圧縮応力***
- e) 板, 突出脚およびウェブの圧縮応力***
- f) ピンの曲げ応力 $2,400 \text{ kg/cm}^2$
- g) 板およびウェブの剪断応力***
- h) A 17 S-T 3 冷間打ちリベットの剪断応力 700 kg/cm^2
- i) 61 S-T 43 熱間打ちリベットの剪断応力 560 kg/cm^2
- j) 24 S-T 4 仕上げボルトの剪断応力 840 kg/cm^2
- k) ピンの剪断応力 $1,120 \text{ kg/cm}^2$
- l) ピンの支圧応力 $2,100 \text{ kg/cm}^2$
- m) 冷間打ちまたは熱間打ちリベット, 補剛材, リーミングした穴における仕上げボルト, その他密接部分における支圧応力 $2,500 \text{ kg/cm}^2$

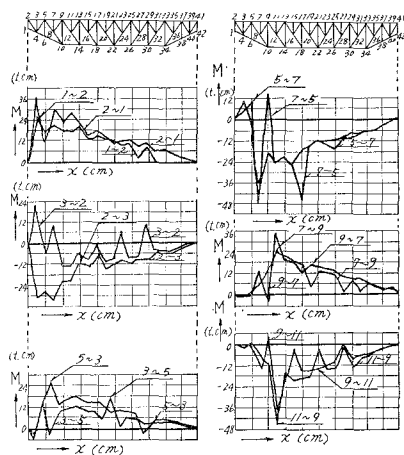
3. 主構の二次応力と撓みに関する吟味研究

アルミニウム合金バルチモア構橋の格点は, 鋲結合であるから, ピン結合と異なり鉸ではなく, 剛結と鉸との中間的結合と考えてよい。その固定度合は, 繫鋲の大きさ, 鋲結の程度などにより当然異つて来るわけである。アルミニウム合金構橋の撓みは, 鋼構橋のそれに比べ, 著しく大きいから, 剛性を増加する意味から云つても, 出来るだけ完全剛結に近づけることが望ましいわけであるが, 強度の高い割に, 弾性係数の小さいアルミニウム合金橋としては, 二次応力の吟味を充分やつて見る事が緊急の問題と考えられたので, 著者はこの研究を試みた。二次応力の計算法は, 既に, Manderla, Müller-Breslau, Ritter, Mohr の諸氏により示されており, 我国においては, 物部長穂¹²⁾, 三瀬幸三郎¹³⁾, 小田弥之助¹⁴⁾, 鷹部屋福平¹⁵⁾, 酒井忠明¹⁶⁾の諸氏によつて計算法が発表されている。本計算は, 鷹部屋博士の撓角分配法^{15), 17)}による図上計算法を用いることにより好成果をおさめた。すなわち, 計算の順序を示せば, 一次応力の計算, 断面計算, 断面積および断面二次モーメント, 剛率 K , $j=2(\sum K_i)$, 撓角分配率 $r=K/j$, 格点変位 Ed , $\Delta=6\sum(Ed_i/l_i r_i)$, 撓角 φ , 材端モーメント, 二次応力の算出となる。

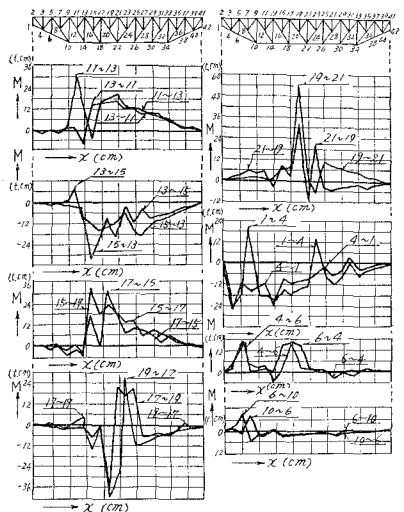
その結果のみ示せば, 材端モーメント (M) の影響線は, 第4図~第8図のごとくなる。

これらの材端モーメントの影響線を利用し, 各部材の最大の材端モーメントを計算し, $\sigma_2=M/I y$ 式により, 二次応力を計算すれば, 第6表のごとくなる。

*** 米国土木学会高強度アルミニウム合金重構造物示方書^{3), 4)} 参照



第4図 材端モーメント(M)影響線(1)



第 6 表 バルチモア構橋の一次、二次応力合成表

種別	部材名	合成部材力 S (kg)	部材一次応力 σ_1 (kg/cm ²)	部材二次応力 σ_2 (kg/cm ²)		最大合成応力 σ (kg/cm ²)	許容応力 f (kg/cm ²)	二次応力
								最大合成応力 (%)
上弦材	2—3	— 89,600	— 447	+327, —850	—109, +283	—1,297	—1,530(—1,760)	8~66
	3—5	— 89,600	— 447	—134, +349	+208, —541	— 988	〃	14~55
	5—7	—156,510	— 781	+290, —756	—286, +743	—1,537	〃	9~35
	7—9	—156,510	— 781	—209, +543	+236, —614	—1,395	〃	15~45
	9—11	—199,110	— 993	+205, —532	—244, +634	—1,525	〃	13~42
	11—13	—199,110	— 993	—194, +505	+153, —398	—1,391	〃	11~36
	13—15	—212,500	—1,060	+128, —325	—195, +508	—1,385	〃	9~37
	15—17	—212,500	—1,060	—201, +522	+150, —391	—1,451	〃	10~36
	17—19	—225,160	—1,123	— 83, +215	—163, +425	—1,286	〃	6~33
下弦材	1—4	0	0	±636	±662	± 662	+1,550(+1,783)	96~100
	4—6	+140,890	+ 868	±193	±326	+1,194	〃	16~27
	6—10	+140,890	+ 868	± 99	± 96	+ 967	〃	10
	10—14	+134,170	+ 830	±231	±357	+1,187	〃	20~30
	14—18	+208,980	+1,287	±135	±196	+1,483	〃	9~13
	18—22	+187,440	+1,155	± 85	± 93	+1,248	〃	7~ 8
鉛直材	1—2	—119,832	— 598	—261, +679	+326, —848	—1,446	—1,475(—1,696)	18~59
	5—6	— 9,010	— 119	±519	±497	— 638	〃	78~81
	9—10	—109,050	— 916	±269	±207	—1,185	〃	18~23
	13—14	— 80,060	— 673	±217	±178	— 890	〃	20~24
	17—18	— 58,230	— 489	±156	±126	— 645	〃	20~24
	21—22	— 41,110	— 345	± 29	± 23	— 374	〃	6~ 8
斜材	2—4	+129,024	+1,372	± 30	± 98	+1,470	+1,550(+1,783)	10~35
	4—5	+104,140	+1,108	±359	±411	+1,519	〃	2~ 7
	5—10	+107,899	+1,322	±214, ±350	±439, ±416	+1,761	〃	12~25
	9—14	+102,770	+1,093	±131, ±339	±341, ±370	+1,463	〃	9~25
	13—18	+ 76,320	+ 812	±136, ±282	±281, ±279	+1,094	〃	13~26
	17—22	+ 56,970	+ 606	±109, ±216	±138, ± 74	+ 822	〃	9~26
鉛直補剛材	3—4	— 22,800	— 300	±367	±364	— 667	—1,445(—1,662)	55
	7—8	— 22,800	— 300	± 20	±246	— 546	〃	4~45
	11—12	— 22,800	— 300	± 56	±214	— 514	〃	11~42
	15—16	— 22,800	— 300	±150	±200	— 500	〃	30~40
	19—20	— 22,800	— 300	±158	± 48	— 458	〃	10~35
斜補剛材	8—9	+ 14,380	+ 318	±218	±267	+ 585	+1,550(+1,783)	37~46
	12—13	+ 14,380	+ 318	±189	±120	+ 507	〃	24~37
	16—17	+ 14,380	+ 318	± 98	±147	+ 465	〃	21~32
	20—21	+ 14,380	+ 318	±476	± 97	+ 794	〃	12~60

注 許容応力 f において括弧内の数字は、二次応力による割増しを加算せるものである。

第6表より明かなごとく、構部材の二次応力は、一次応力に比し可成り大きく、その比率が、100%を超過するもの数個あり、30~60%程度のもは無数にあつた。これは、アルミニウム合金が鋼に比べ、その強度が寧ろ多少高いのに、弾性係数が著しく小さいためである事が明かとなつた。すなわち、斜材、5—8, 8—10 が+1,672 kg/cm², +1,761 kg/cm² となり、 $f_i = +1,550$ kg/cm² を8% および14% 超過し、また、上弦材、5—7 が-1,537 kg/cm² となり、 $f_e = -1,530$ kg/cm² を僅かに超過していることは注目に価する。併し、二次応力を考慮せる場合は、許容応力、 f_i, f_e を15% 程度割増しすれば、別に問題なく解決する。次に、支間中央点の撓みを計算し、アルミニウム合金バルチモア構橋の剛性を吟味して見る。

トラスの節点が完全な鉸構造でなくある程度の固定度を有する場合、トラスの任意格点における撓みは、剛節構造のトラスと完全な鉸節構造のトラスとの中間に存在し、しかもその撓み量は節点の弾性的固定度に著しく左右されるものとする。従来のトラスにおける撓み理論は、この節点構造の弾性的固定度を無視しているのは誠に不合理である。殊に、アルミニウム合金構橋のように、鋼構橋に比し、著しく大なる撓み量を示す橋梁においては、その感が深い。著者は、この節点の弾性的固定度を考慮に入れてトラス橋の撓み公式を次のごとく算定する。いま、可能変形法則¹⁸⁾において、仮想荷重 $P_i=1$ および、実際変位状態をとれば、任意の点 i における撓みの一般式は

$$1 \cdot \delta_i = \sum SS \frac{\mu \cdot s}{E \cdot A} + \sum MM \frac{\nu \cdot s}{E \cdot I} + \kappa \sum QQ \frac{\lambda \cdot s}{GA} + \sum \bar{S} \cdot \varepsilon \cdot t \cdot \mu \cdot s + \sum \bar{M} \varepsilon \frac{dt}{h} \nu s \quad (1)$$

によつて示されるが、温度変化を無視すれば、(1) 式は次のごとくなる。

$$1 \cdot \delta_i = \sum SS \frac{\mu \cdot s}{E \cdot A} + \sum MM \frac{\nu \cdot s}{E \cdot I} + \kappa \sum QQ \frac{\lambda \cdot s}{GA} \quad (2)$$

(2) 式において

- | | |
|--|---|
| s : 全部材長 (節点間距離) (cm) | } |
| E : アルミニウム合金の弾性係数 = 724,000 (kg/cm ²) または、724 (t/cm ²) | |
| A : 部材の断面積 (cm ²) | |
| I : 断面の慣性モーメント (cm ⁴) | |
| S : 部材の実軸力 (kg) または (t) | |
| $\bar{S}$: i 点に $P=1$ kg (または t) が作用するときの部材の仮想軸力 (kg) または (t) | |
| M : 節点における部材の材端実モーメント (kg-cm) または (t-cm) | |
| $\bar{M}$: i 点に $P=1$ kg (または t) が作用するときの格点の材端仮想モーメント (kg-cm) または (t-cm) | |

(3)

- Q : 部材の実剪力 (kg) または (t)
 $\bar{Q}$: i 点に $P=1$ kg (または t) が作用するときの部材の仮想剪力 (kg) または (t)
 G : アルミニウム合金の剪断弾性係数 = 280,000 (kg/cm²) または 280 (t/cm²)
 μ, ν, λ : 節点の弾性固定度係数 = 0.5~1.0
 κ : 剪断弾性補正係数の逆数
 s_e : 有効部材長 (cm)

また、節点の弾性固定度係数 μ, ν, λ を表示する式は次のごとく書くことが出来る。

i) 部材に軸力のみ作用する場合の弾性固定度係数 μ

a) 軸圧縮力を受けるとき

$$\left. \begin{aligned}
 \text{全部材長 } s &= \sqrt{2.5} \pi \sqrt{\frac{EI}{P_k}} = 1.58 \pi \sqrt{\frac{EI}{P_k}} \text{ (cm)} \\
 \text{部材有効長 } s_e &= \pi \sqrt{\frac{EI}{P_k}} = 0.633 s \text{ (cm)} \\
 \mu &= \frac{s_e}{s} = 0.63 \text{ (仮定)}
 \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

茲に、 P_k : 弾性挫屈荷重¹⁹⁾ (kg)

b) 軸引張力を受けるとき

$$\left. \begin{aligned}
 \text{部材有効長 } s_e &= \frac{1}{2} \left(s + \pi \sqrt{\frac{EI}{P_k}} \right) = 0.817 s \text{ (cm)} \\
 \mu &= \frac{s_e}{s} = 0.817 \text{ (仮定)}
 \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

ii) 部材に材端モーメント、剪断力など作用する場合の弾性固定度係数 ν, λ

$$\left. \begin{aligned}
 \text{部材有効長 } s_e &= \pi \sqrt{\frac{sGI_{\min}}{M_k}} \text{ (cm)} \\
 \text{茲に、} I_{\min} &: \text{断面の最小慣性モーメント (cm}^4\text{)} \\
 M_k &: \text{部材の両端に曲げモーメントを受ける場合の弾性横挫屈曲げ} \\
 &\quad \text{モーメント}^{19)} \text{ (kg-cm)}
 \end{aligned} \right\} \quad (6)$$

$$\nu, \lambda = \frac{s_e}{s} = \frac{\pi}{s} \sqrt{\frac{sGI_{\min}}{M_k}} = \pi \sqrt{\frac{GI_{\min}}{sM_k}} (\doteq 0.750 \text{ と仮定}) \quad (7)$$

以上の式を用い、バルチモア構橋の支間中央点の撓みを求めれば次のごとくである。

第7表 アルミニウム合金バルチモア構橋 (節点は弾性固定) の支間中央点の軸力 S による撓み表

種別	部材名	断面積 A (cm^2)	部材有効長 s_e (cm^2)	$\frac{s_e}{A}$ ($1/\text{cm}$)	$\bar{S}$ (t)	$\bar{S} \frac{s_e}{A}$ (t/cm)	S (t)	$S \bar{S} \frac{s_e}{A}$ (t^2/cm)
上弦材	2-3	200.48	94.950	0.473	-0.385	-0.182	-89.600	+16.307
	3-5	"	"	"	-0.385	-0.182	-89.600	+16.307
	5-7	"	"	"	-0.769	-0.364	-156.510	+56.970
	7-9	"	"	"	-0.769	-0.364	-156.510	+56.970
	9-11	"	"	"	-1.156	-0.547	-199.110	+108.913
	11-13	"	"	"	-1.156	-0.547	-199.110	+108.913
	13-15	"	"	"	-1.538	-0.727	-212.500	+154.488
	15-17	"	"	"	-1.538	-0.727	-212.500	+154.488
	17-19	"	"	"	-1.923	-0.910	-225.160	+204.896
	19-21	"	"	"	-1.923	-0.910	-225.160	+204.896
下弦材	1-4	210.46	125.818	0.598	0	0	0	0
	4-6	"	"	"	+0.629	+0.376	+140.890	+52.975
	6-10	"	251.636	1.195	+0.629	+0.752	+140.890	+105.949
	10-14	"	245.100	1.164	+0.769	+0.895	+134.670	+120.530
	14-18	"	"	"	+1.156	+1.346	+208.980	+281.287
	18-22	"	"	"	+1.538	+1.790	+187.440	+335.518
鉛直材	1-2	200.48	126.904	0.410	-0.500	-0.205	-119.832	+24.556
	5-6	76.00	48.108	2.165	0	0	-9.010	0
	9-10	119.02	75.340	2.074	-0.500	-1.037	-109.050	+113.085
	13-14	"	"	"	-0.500	-1.037	-80.060	+83.022
	17-18	"	"	"	-0.500	-1.037	-58.230	+60.385
	21-22	"	"	"	-1.000	-2.074	-41.110	+85.262
斜材	2-4	119.12	200.982	1.687	+0.631	+1.064	+129.024	+137.282
	4-5	"	"	"	-0.526	-0.887	+104.140	-92.372
	5-8	"	"	"	+0.526	+0.887	+107.899	+95.706
	8-10	"	"	"	+0.526	+0.887	+107.899	+95.706
	9-12	"	"	"	+0.631	+1.064	+102.770	+109.347
	12-14	"	"	"	+0.631	+1.064	+102.770	+109.347
	13-16	"	"	"	+0.631	+1.064	+76.320	+81.204
	16-18	"	"	"	+0.631	+1.064	+76.320	+81.204
	17-20	"	"	"	+0.631	+1.064	+56.970	+60.616
	20-22	"	"	"	+0.631	+1.064	+56.970	+60.616
鉛直補剛材	3-4	76.0	123.435	1.624	0	0	-22.800	0
	7-8	"	"	"	0	0	-22.800	0
	11-12	"	"	"	0	0	-22.800	0
	15-16	"	"	"	0	0	-22.800	0
	19-20	"	"	"	0	0	-22.800	0
斜補剛材	8-9	76.0	200.982	2.600	0	0	+14.380	0
	12-13	77.3	"	"	0	0	+14.380	0
	16-17	"	"	"	0	0	+14.380	0
	20-21	"	"	"	0	0	+14.380	0

注 第7表は、トラスの節点を弾性固定と仮定した場合である。

 $\Sigma +3,084.383$

$$\Sigma S \cdot \bar{S} \frac{s_e}{A} = 2 \times 3,084.383 - 85.262 = 6,083.504 \text{ (t}^2/\text{cm)}$$

$$\therefore \delta_m = \Sigma S \cdot \bar{S} \frac{s_e}{AE} = \frac{6,083.504}{724} = 8.403 \text{ cm}$$

第 8 表 アルミニウム合金バルチモア構橋の各種の影響による支間中央点の撓み表

種 別	部 材 名	部材の節点を弾性固定と仮定せる場合の節点における材端モーメントによる撓み δ_m (cm)							部材の節点を鉸と仮定せる場合の軸力 S による撓み δ_m (cm)				
		断面の性 モ メント $I(\text{cm}^4)$	部材 有効 長 s_e (cm)	$\frac{s_e}{I}$ ($1/\text{cm}^3$)	$M = \frac{1}{2}$ ($M_{mn} \pm$ M_{nm}) (t-cm)	$\bar{M} = \frac{1}{2}$ ($\bar{M}_{mn} \pm$ $\bar{M}_{nm}$) (t-cm)	$M \cdot \bar{M}$ ($\text{t}^2\text{-cm}^2$)	$M \cdot \bar{M} \frac{s_e}{I}$ (t^2/cm)	部材 全長 s (cm)	断面積 A (cm^2)	$\frac{s}{A}$ ($1/\text{cm}$)	$\bar{S} \frac{s}{A}$ (t/cm)	$S \bar{S} \frac{s}{A}$ (t^2/cm)
上 弦 材	2-3	45,799	112.5	0.00246	-600.02	- 2.48	+ 1,488.05	+ 3.661	150	200.48	0.748	-0.288	+ 25.805
	3-5	"	"	"	-202.38	+ 4.23	- 856.07	- 2.106	"	"	"	-0.288	+ 25.805
	5-7	"	"	"	- 13.63	+ 0.74	- 10.09	- 0.0248	"	"	"	-0.575	+ 89.993
	7-9	"	"	"	- 74.83	+ 0.848	- 63.46	+ 0.156	"	"	"	-0.575	+ 89.993
	9-11	"	"	"	+107.10	- 6.01	- 643.67	- 1.583	"	"	"	-0.865	+172.230
	11-13	45,799	112.5	0.00246	+112.50	- 0.081	- 9.11	- 0.0224	150	200.48	0.748	-0.865	+172.230
	13-15	"	"	"	+193.38	+ 3.41	+ 659.43	+ 1.622	"	"	"	-1.150	+244.375
	15-17	"	"	"	+138.73	- 0.48	- 66.59	- 0.164	"	"	"	-1.150	+244.375
	17-19	"	"	"	+676.20	+25.43	+17,195.77	+42.302	"	"	"	-1.438	+323.780
	19-21	"	"	"	+212.75	+ 6.36	+ 1,353.09	+ 3.329	"	"	"	-1.438	+323.780
下 弦 材	1-4	22,722	115.5	0.00508	+ 19.75	- 1.78	- 35.16	- 0.179	154	210.46	0.732	0	0
	4-6	"	"	"	-100.13	+ 0.44	- 44.06	- 0.224	"	"	"	+0.460	+ 64.809
	6-10	"	231.0	0.0102	- 27.10	+ 0.47	- 12.74	- 0.130	308	"	1.463	+0.920	+129.619
	10-14	"	225.0	0.00990	+ 95.53	+ 0.30	+ 28.66	+ 0.284	300	"	1.425	+1.096	+147.598
	14-18	"	"	"	- 46.40	+ 0.79	- 36.66	- 0.363	"	"	"	+1.647	+344.190
	18-22	"	"	"	+ 6.63	- 0.14	- 0.93	- 0.00921	"	"	"	+2.192	+410.868
鉛 直 材	1-2	45,799	97.5	0.00213	-178.50	+ 0.99	- 176.72	- 0.376	130	200.48	0.648	-0.324	+ 38.826
	5-6	2,456	195.0	0.0794	0	+ 0.05	0	0	260	76.00	3.421	0	0
	9-10	5,624	292.5	0.0520	+ 11.68	+ 0.18	+ 2.102	+ 0.109	390	119.02	3.276	-1.638	+178.624
	13-14	"	"	"	+ 7.30	+ 0.16	+ 1.168	+ 0.0607	"	"	"	-1.638	+131.138
	17-18	"	"	"	+ 5.65	+ 0.17	+ 0.96	+ 0.0499	"	"	"	-1.638	+ 95.381
	21-22	"	"	"	- 0.53	- 0.21	+ 0.11	+ 0.00572	"	"	"	-3.276	+134.676
斜 材	2-4	16,334	184.5	0.0113	+ 18.35	+ 0.15	+ 2.75	+ 0.0311	246	119.12	2.065	+1.303	+168.118
	4-5	"	"	"	- 14.23	+ 0.19	- 2.70	- 0.0305	"	"	"	-1.086	-113.096
	5-8	"	"	"	+ 37.20	- 0.69	- 25.67	- 0.290	"	"	"	+1.086	+117.178
	8-10	"	"	"	+ 6.30	- 0.16	- 1.01	- 0.0114	"	"	"	+1.086	+117.178
	9-12	"	"	"	+ 56.83	+ 1.45	+ 82.40	+ 0.931	"	"	"	+1.303	+133.909
	12-14	16,334	184.5	0.0113	- 7.95	- 0.35	+ 2.78	+ 0.0314	246	119.12	2.065	+1.303	+133.909
	13-16	"	"	"	+ 39.98	+ 1.68	+ 67.17	+ 0.759	"	"	"	+1.303	+ 99.445
	16-18	"	"	"	+ 0.48	- 0.24	- 0.12	- 0.00136	"	"	"	+1.303	+ 99.445
	17-20	"	"	"	+ 29.93	+ 0.71	+ 21.29	+ 0.241	"	"	"	+1.303	+ 74.232
	20-22	"	"	"	+ 17.43	+ 1.05	+ 18.30	+ 0.207	"	"	"	+1.303	+ 74.232
鉛 直 補 剛 材	3-4	2,456	146.25	0.0596	+ 0.13	- 0.066	- 0.0086	- 0.000513	195	76.0	2.565	0	0
	7-8	"	"	"	+ 9.22	+ 0.15	+ 1.38	+ 0.0822	"	"	"	0	0
	11-12	"	"	"	+ 6.48	+ 0.22	+ 1.43	+ 0.0852	"	"	"	0	0
	15-16	"	"	"	+ 2.06	+ 0.17	+ 0.35	+ 0.0209	"	"	"	0	0
	19-20	"	"	"	- 8.43	0	0	0	"	"	"	0	0
斜 補 剛 材	8-9	4,986	184.5	0.0370	- 4.00	+ 0.31	- 1.24	- 0.0459	246	77.3	3.182	0	0
	12-13	"	"	"	+ 5.70	+ 0.39	+ 2.22	+ 0.0321	"	"	"	0	0
	16-17	"	"	"	- 4.15	- 0.51	+ 2.12	+ 0.0784	"	"	"	0	0
	20-21	"	"	"	+ 31.50	+ 0.67	+ 21.11	+ 0.781	"	"	"	0	0

 $\Sigma + 49.349$ $\Sigma + 4,292.645$

材端モーメントによる中央点の撓みは、次のごとくになる。(第8表参照)

$$\sum M\bar{M} \frac{S_e}{I} = 49.349 \times 2 - 0.00572 = 98.69228 \text{ (t}^2/\text{cm)}$$

$$\delta_m = \sum M \cdot \bar{M} \frac{S_e}{IE} = \frac{98.69228}{724} = 0.136 \text{ cm}$$

(注 著者は、他に、二・三の別解計算を試みたが、むしろ撓みは小さかつた)

故に、トラスの節点を弾性固定と仮定せる場合の中央点の総合撓みは、剪断力の影響(材端モーメントの直接の影響に比べ遙かに小さい)を無視し、次のごとくなる。

$$\delta_m = \sum S \cdot \bar{S} \frac{S_e}{AE} + \sum M\bar{M} \frac{S_e}{IE} = 8.403 + 0.136 = 8.539 \text{ cm}$$

更に、トラスの節点を完全な鉸と仮定せる場合の中央点の撓みを求めれば、次のごとくなる。(第8表参照)

$$\sum S \cdot \bar{S} \frac{S}{A} = 4,292.645 \times 2 - 134.676 = 8,315.938 \text{ (t}^2/\text{cm)}$$

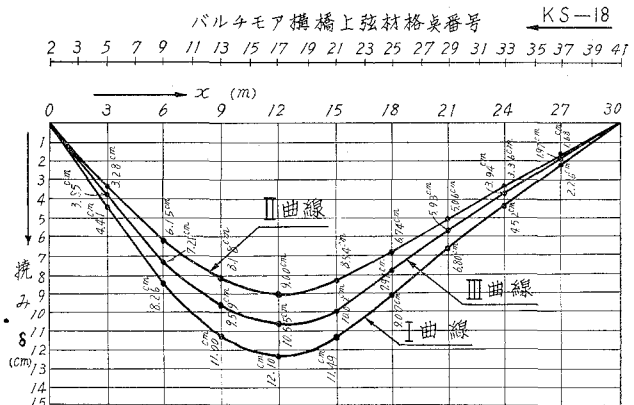
$$\delta_m = \sum S \cdot \bar{S} \frac{S}{AE} = \frac{8,315.938}{724} = 11.486 \text{ cm}$$

そこで、鉸接トラスの節点構造を、安全のため弾性固定と完全な鉸との中間的構造であると考え、両方の撓みの平均値をとれば次のごとくなる。

中央点の撓み $\delta_m = 1/2 (11.49 + 8.54) = 10.02 \text{ cm}$ 同様にして、各格点の撓みを求めれば、第9図のごとくなる。図より明かなように、最大の撓みは支間中央の格点より、少しく左にずれ、17格点において生ずる。(活荷重の方向が反対の場合は、25格点において最大撓みが生ずる)。

また、活荷重、死荷重だけ(衝撃荷重を含まない)の場合の最大撓みは、 $\delta_{17} = 7.29 \text{ cm}$ (鉸結合の場合)で、 $\delta_{17}/l = 1/412$ であり、

活荷重のみ(衝撃荷重を含まない)の場合の最大撓みは、 $\delta_{17} = 5.60 \text{ cm}$ (鉸結合の場合)で $\delta_{17}/l = 1/536$ となる。すなわち、いずれも、鋼鉄道橋設計示方書の規定 $1/1000$, $1/1200$ を遙かに超過



第9図 アルミニウム合金バルチモア構橋の
合成荷重による最大撓み曲線図

- I 曲線：トラスの節点を完全な鉸と考えた場合の撓み曲線
- II 曲線：トラスの節点を弾性固定と仮定した場合の撓み曲線 (鉸と固定の中間曲線)
- III 曲線：トラスの節点を鉸結とせる場合の撓み曲線 (I と II の中間曲線)

するので、この規定からすれば、当然危険なことになるが、鋼鉄道橋の規定をそのまま、アルミニウム合金鉄道橋に用いるのは、当を得ないことは勿論、弾性係数の小さいアルミニウム合金を用いた橋としては、もう少し、この規定を緩和する必要があると思う。現に、Grasse 河に架設されているアルミニウム合金橋梁の実測では、活荷重による最大撓みが支間の約 1/650 であつたが、何らの支障も認められないと報告されている。アルミニウム合金橋の撓み規定については、もつと数多くの架設橋梁について、種々、調査、研究し、また、模型実験によつて吟味、検討する必要があると考えるが、未だ、架設橋梁の数も少なく、実験もあまり行なわれていないので、 $\delta_{\max}/l$ の数値に対し、決定的な線を出すことは困難であるが、現在のところ、1/600~1/650 (活荷重のみによる場合) 位が適當ではないかと思う。若し節点を弾性固定と仮定すれば、 $\delta_{\max}/l = 4.773/3000 = 1/628$ となり、稍安全となる。

4. 結 言

A. 主構の設計計算の精度

最初、主構の自重を仮定する際、鋼構橋の支間、30 m に対する自重公式で得た値に比重の比を乗じたものと、過去において架設せられた類型の鋼構橋に対する自重に比重の比を乗じたものとの、平均値をとつて、約 25 t と定めたが、設計の結果、24.944 t となり、この仮定は、ほぼ正しかつたことが証明された。すなわち、精度 = 1/446、誤差 = 0.224%。

B. アルミニウム合金材料についての所見

アルミニウム合金は、鋼鉄に比べ、その比重が著しく小さいことが、橋梁に用いられる際の第一の利点としてあげることが出来るが、その反面、弾性係数が、約 1/2.9 に過ぎず、変位を生じ易しく、取扱いに際しても、慎重な注意を要することなど、その第一の不利な点として指摘することが出来る。しかし、その強度、許容応力は、鋼のそれと比較して約 20% 程度大きいから、それだけ材料を節約することが出来る利点がある。また、その耐蝕性について考えて見るに、アルカリ性分の影響を受ける箇所以外においては、鋼よりも優つているが、他の金属と接触すると腐蝕されやすいから注意を要する。従つて、アルミニウム合金の表面をクロム酸亜鉛、靱青質塗料などにて充分塗装する必要がある。

C. 軽量の利点について

同一支間の鋼鈑桁橋では、設計の結果、自重が 67.571 t となつたのに対し、本アルミニウム合金バルチモア構橋では、24.944 t となり、重量が約 1/3 に軽減されたことは著しい利点である。上部構造の自重が軽くなることは、下部構造をも経済的ならしめ、また、地震時における橋梁の耐震性をも増大せしめ、すこぶる有利である。また、材料、組立品の運搬、架設施工を容易ならしめることは、工費の減少にも直接役立つのみならず、工期をも短縮出来て非常に

有利である。

D. 部材の二次応力について

アルミニウム合金の強度は、鋼より 20% 程度高いのに、弾性係数は、逆に、1/2.9 に過ぎないため、鋼橋よりも、各部材の撓角が、弾性係数の比以上に大きくなり、従つて二次応力も、鋼橋の場合に比べ、大きな比率となつて現われて来た。鋼橋の場合^{12),20)} でさえ、二次応力が一次応力の 30~60% になることは珍しくなく、部材によつては 100% 近くに達することもあるといわれているから、それを上廻るアルミニウム合金橋においては、どの程度大きな二次応力になるだろうと興味をもつていたところ、既に述べた通り、一次応力に比べ 100% を超過する部材も数個あり、30~60% 程度のものは無数にあつた。すなわち、各部材の合成応力も、それぞれ増加し、最大合成応力は斜材 5—10 に生じ、 $1,761 \text{ kg/cm}^2$ となつたが、許容応力を 15% 割増しすれば、 $f = 1,783 \text{ kg/cm}^2$ となり、安全圏内に入ることとなる。しかし、他の部材との応力の釣合上、斜材 5—10 を、少しく補強すれば、より安全である。要するに、この計算の結果、アルミニウム合金構橋の二次応力は、無視出来ない程、大きい（副垂直材、副斜材を有するトラスでは、特に、二次応力が大きい）ということが実証された。

E. 節点の固定度と撓みについて

鋸接構橋の節点は、完全な鉸でもなければ、完全な固定でもない。その中間に存在する弾性固定と称されるべき構造であると考えることが出来るが、厳密に云えばその節点の結合部材（緊鈑など）なり、鋸結の度合などにより、固定度に、自ら差異がある筈である。鋼橋に比べ、アルミニウム合金橋は、著しく撓みが大きいから、トラスの節点の固定度が、撓みに及ぼす影響は無視出来ない。鋼構橋の撓み計算においては、普通、節点の固定度の影響を無視し、完全な鉸として、軸力 S による影響のみによつて撓みを計算している。これがため実物構橋の撓みを実測して見ると、必ず 10~20%^{21),22)} 実測値よりも計算値の方が大きくなっている。このことは、安全側にあるとは云え、誠に不合理と云わざるを得ない。勿論、アルミニウム合金橋の場合は、鋼橋と異なり、強度よりもむしろ、撓みがその橋を決定する要素となつているから、厳密に吟味して見る必要があることは、疑う余地がない。著者は、この意味において、アルミニウム合金パルチモア構橋の撓みを計算するに当り、構の節点を安全のため、弾性固定（固定と鉸の中間）と鉸の中間の存在と考えた。実際はもつと弾性固定に近い固定度になつているかも知れないが、これは模型実験でもやつて見ない限り、判然としないので、安全側の仮定をとつたのである。その結果は、既に、撓みの計算のところで触れたように、死荷重、活荷重、衝撃荷重などの合成荷重による撓みは相当に大きくなるし、死荷重、活荷重のみによる撓みも、活荷重のみによる撓みも、鋼橋の撓み規定では定められない程、大きいのでこれの対策を練らなければならない。撓みを出来る限り小さくするためには、構の節点を出来るだけ剛結に近づ

けることが得策である。剛結に近づければ、節点に二次応力がそれだけ余分に発生し、撓みも幾分増える（本計算では、二次応力による撓みの増加は、わずか 1.6% に過ぎない）がその量は問題とするに足らず、むしろ節点の固定度の増加にともなう一次的の影響（有効部材長の減少）による撓み減少率の方が遙かに大きくなることが実証された。すなわち、格点における繋鈑の増大と、鈑の増加は、アルミニウム合金構橋の剛性を増加し、撓みを増少させるのに極めて有効であると云い得る。

最後に、本研究に協力下された、室蘭工業大学土木工学科、昭和 32 年度卒業生、内山稔、藤田吉臣の両君、同じく昭和 34 年度卒業生、四条博司君、同昭和 33 年度卒業の土木工学教室研究生、江畑真佐留君に心から感謝すると共に、参考文献を提供して下さいた東京大学生産技術研究所、軽金属協会、大東金属工業株式会社、三井物産株式会社、函館ドック室蘭製作所などに対し、深く謝意を表し、また、御高言を賜った北大工学部、今俊三教授、酒井忠明教授に心から敬意を表する次第である。

（昭和 35 年 4 月 30 日受理）

文 献

- 1) 軽金属協会：軽金属資料 No. 44, 1~16 (1950)
- 2) 軽金属協会：軽金属資料 No. 105, 1~15 (1951)
- 3) The American Society of Civil Engineers: Journal Structural Division, Proceedings of the American Society of Civil Engineers. Volume 82, No. ST 3, 970, 971 (1956)
- 4) 軽金属協会：軽金属資料 No. 96, 1~21 (1951)
- 5) 土木学会：昭和 26 年夏季講習会パンフレット [II] 橋梁 5 (土木学会 1951)
- 6) 中村作太郎：土木学会北海道支部技術資料 No. 14, 71 (1958)
- 7) 中村作太郎：土木学会第 14 回年次学術講演会概要 IV-32 65 (1959)
- 8) 軽金属協会：軽金属資料 No. 279, 1~91 (1956)
- 9) 軽金属協会：軽金属資料 No. 97, 1~25 (1951)
- 10) 東京大学生産技術研究所：生産研究 2 (4), 117 (1950)
- 11) 軽金属協会：軽金属資料 No. 53, 1~30 (1950)
- 12) 物部長穂：土木学会誌 15 (8), 535 (1929)
- 13) 三瀬幸三郎：九州帝国大学工学彙報 10 (4), 189 (1935), 10 (5), 209 (1935)
- 14) 小田弥之亮：複斜材構の応力 第一巻 第 1 版 (丸善 1941), 第二巻 第 1 版 (丸善 1943)
- 15) 鷹部屋福平：土木学会誌 21 (2), 229 (1935)
- 16) 酒井忠明：土木学会誌 25 (2), 98 (1939)
- 17) 鷹部屋福平：一般剛節構の実用解法 第 1 版 p.103 (岩波 1937)
- 18) 成瀬勝武：弾性橋梁 第 3 版 p.15~49 (コロナ社 1953)
- 19) 長柱研究委員会：弾性安定要覧 第 1 版 p.101~196 (コロナ社 1951)
- 20) 畠山 実：土木技術誌 7 (11), 6 (1952)
- 21) 平井 敦：鋼橋 (III) 第 1 版 p.112 (技報堂 1956)
- 22) 吉町太郎一：鋼橋の理論と計算 第 1 版 p.14 (石崎書店 1952)

On One Method of Solving Stress Problems in Cylindrical Co-ordinates by Means of Finite Fourier Hankel Transforms (Part I)

Sumio G. Nomachi

Abstract

The purpose of this paper is first to present the general solutions according to the finite Fourier Hankel transforms of the three-dimensional stress problems concerning a cylindrical body submitted to forces on its boundaries. Then making use of the solutions, stress problems of a hollow cylinder having uniform pressure on its inner and outer surfaces are analyzed, and cylinders with axialsymmetrical deformation are dealt with.

1. Introduction

Many problems in stress analysis which are of practical importance are concerned with a solid of revolution. For problems of this kind it is often convenient to use cylindrical co-ordinates. By means of Galerkin's vector¹⁾ or Love's strain function²⁾ described in cylindrical co-ordinates, interesting problems have been solved. The procedure herein proposed is a kind of operator calculus. First of all we make the integral transforms with respect to the three components of forces around an element of solid by the kernel L . Then integrating by parts we get the integral transforms of stresses, and after making use of Hook's law, again integrating by parts we can obtain the integral transforms regarding three components of the displacement. Here if we choose an adequate function for L , we can easily find finite Fourier Hankel transforms of the components of displacement. The inversion theorems yield the components of displacement from which the six components of stresses are reduced.

2. Equations of Equilibrium of Forces and Green's Formulas

The stresses acting on six sides of a cubic element of an elastic medium are expressed by three normal stresses σ_r , σ_θ , and σ_z ; and three shearing stresses $\tau_{\theta z}$, τ_{zr} , and $\tau_{r\theta}$. Then the equations of equilibrium of forces may be written in the well-known forms

$$\frac{\partial \sigma_r}{\partial r} + \frac{\sigma_r - \sigma_\theta}{r} + \frac{1}{r} \frac{\partial \tau_{\theta r}}{\partial \theta} + \frac{\partial \tau_{zr}}{\partial z} = K_r, \quad (1)$$

$$\frac{\partial \tau_{r\theta}}{\partial r} + \frac{2\tau_{r\theta}}{r} + \frac{1}{r} \frac{\partial \sigma_\theta}{\partial \theta} + \frac{\partial \tau_{z\theta}}{\partial z} = K_\theta, \quad (2)$$

$$\frac{\partial \tau_{rz}}{\partial r} + \frac{\tau_{rz}}{r} + \frac{1}{r} \frac{\partial \tau_{\theta z}}{\partial \theta} + \frac{\partial \sigma_z}{\partial z} = K_z, \quad (3)$$

where K_r , K_θ , K_z denote components of body forces in r , θ , z directions, respectively.

If we let u , v , and w be the components of the displacement in r , θ , and z directions, respectively; and let ϵ_r , ϵ_θ , and ϵ_z be the direct strain, and $\gamma_{r\theta}$, γ_{zr} , and $\gamma_{\theta z}$ be the three tangential strains respectively, we have the relations

$$\left. \begin{aligned} \epsilon_r &= \frac{\partial u}{\partial r}, & \epsilon_\theta &= \frac{u}{r} + \frac{\partial v}{r \partial \theta}, & \epsilon_z &= \frac{\partial w}{\partial z}, \\ \gamma_{r\theta} &= \frac{\partial u}{r \partial \theta} + \frac{\partial v}{\partial r} - \frac{v}{r}, \\ \gamma_{zr} &= \frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial r}, \\ \gamma_{\theta z} &= \frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{r \partial \theta}, \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

By making use of the above, Hook's law is expressed as

$$\left. \begin{aligned} \sigma_r &= (2\mu + \lambda) \frac{\partial u}{\partial r} + \lambda \left(\frac{u}{r} + \frac{\partial v}{r \partial \theta} \right) + \lambda \frac{\partial w}{\partial z}, \\ \sigma_\theta &= \lambda \frac{\partial u}{\partial r} + (2\mu + \lambda) \left(\frac{u}{r} + \frac{\partial v}{r \partial \theta} \right) + \lambda \frac{\partial w}{\partial z}, \\ \sigma_z &= \lambda \frac{\partial u}{\partial r} + \lambda \left(\frac{u}{r} + \frac{\partial v}{r \partial \theta} \right) + (2\mu + \lambda) \frac{\partial w}{\partial z}, \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

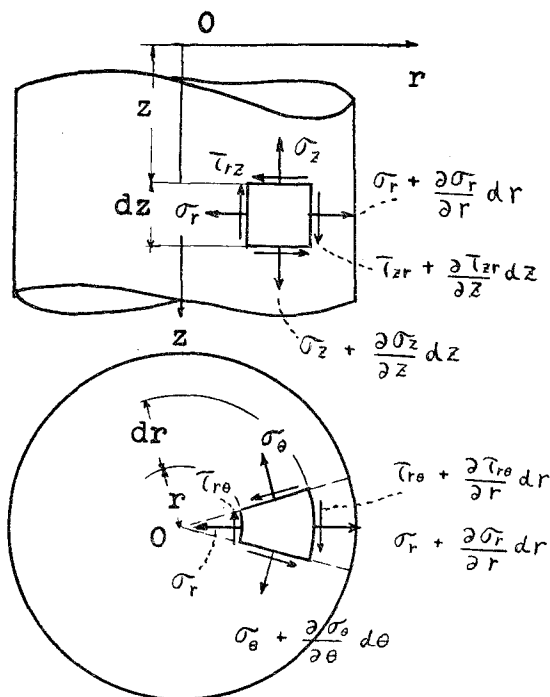


Fig. 1.

$$\left. \begin{aligned} \tau_{\theta z} &= \mu \left(\frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{r \partial \theta} \right), \\ \tau_{zr} &= \mu \left(\frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial r} \right), \\ \tau_{r\theta} &= \mu \left(\frac{\partial u}{r \partial \theta} + \frac{\partial v}{\partial r} - \frac{v}{r} \right), \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

where μ , λ are the Lamé's elastic constants.

Multiplying the left side of Eq. (1) by L which is a function differentiable two times with respect to r , θ , and z , and integrating by parts, we have

$$\begin{aligned} & \int [\sigma_r L_1]_a^b dA_r + \int [\tau_{r\theta} L_1]_0^c dA_\theta + \int [\tau_{zr} L_1]_0^c dA_z \\ & - \int \left\{ \sigma_r \left(\frac{\partial L_1}{\partial r} - \frac{L_1}{r} \right) + \sigma_\theta \frac{L_1}{r} + \tau_{\theta r} \frac{\partial L_1}{r \partial \theta} + \tau_{zr} \frac{\partial L_1}{\partial z} \right\} dV = \int K_r L_1 dV, \quad (7) \end{aligned}$$

where

$$\begin{aligned} & \int_a^b \int_0^c \int_0^{2\pi} f(r\theta z) dr d\theta dz = \int f(r\theta z) dV, \\ & \int_0^c \int_0^{2\pi} f(r\theta z) d\theta dz = \int f(r\theta z) dA_r, \\ & \int_0^c \int_a^b f(r\theta z) dz dr = \int f(r\theta z) dA_\theta, \\ & \int_a^b \int_0^{2\pi} f(r\theta z) dr d\theta = \int f(r\theta z) dA_z. \end{aligned}$$

Putting herein the relations (4) and again integrating by parts, we finally get

$$\left. \begin{aligned} & \int [\sigma_r L_1]_a^b dA_r + \int [\tau_{r\theta} \frac{L_1}{r}]_0^c dA_\theta + \int [\tau_{zr} L_1]_0^c dA_z \\ & - \int \left[u \left\{ (2\mu + \lambda) \frac{\partial L_1}{\partial r} - 2\mu \frac{L_1}{r} \right\} + \mu v \frac{\partial L_1}{r \partial \theta} + \mu w \frac{\partial L_1}{\partial z} \right]_a^b dA_r \\ & - \int \left[v \left\{ \lambda \frac{\partial L_1}{r \partial r} + 2\mu \frac{L_1}{r^2} \right\} + \mu u \frac{\partial L_1}{r \partial \theta} \right]_0^c dA_\theta \\ & - \int \left[\lambda w \frac{\partial L_1}{\partial r} + \mu u \frac{\partial L_1}{\partial z} \right]_0^c dA_z \\ & + \int u \left\{ (2\mu + \lambda) \left(\frac{\partial^2 L_1}{\partial r^2} - \frac{\partial L_1}{r \partial r} \right) + \mu \left(\frac{\partial^2 L_1}{r^2 \partial \theta^2} + \frac{\partial^2 L_1}{\partial z^2} \right) \right\} dV \\ & + \int v \left\{ (\mu + \lambda) \frac{\partial^2 L_1}{r \partial r \partial \theta} + 2\mu \frac{\partial L_1}{r^2 \partial \theta} \right\} dV + \int (\mu + \lambda) w \frac{\partial^2 L_1}{\partial r \partial z} dV = \int K_r L_1 dV. \end{aligned} \right\} \quad (8)$$

Similary, Eqs. (2) and (3) yield the following formulas

$$\left. \begin{aligned}
& \int \left[\tau_{r\theta} L_2 \right]_a^b dA_r + \int \left[\sigma_\theta \frac{L_2}{r} \right]_0^c dA_\theta + \int \left[\tau_{\theta z} L_z \right]_0^c dA_z \\
& - \int \left[(2\mu + \lambda) v \frac{\partial L_2}{r^2 \partial \theta} + \mu w \frac{\partial L_2}{r \partial z} + \mu u \left(\frac{\partial L_2}{r \partial r} - 2 \frac{L_2}{r^2} \right) \right]_0^c dA_\theta \\
& - \int \left[\mu v \frac{\partial L_2}{\partial z} + \lambda w \frac{\partial L_2}{r \partial \theta} \right]_0^c dA_z \\
& - \int \left[\mu v \left(\frac{\partial L_2}{\partial r} - 2 \frac{L_2}{r} \right) + \lambda u \frac{\partial L_2}{r \partial \theta} \right]_a^b dA_r \\
& + \int u \left\{ (\mu + \lambda) \frac{\partial^2 L_2}{r \partial r \partial \theta} - 2(2\mu + \lambda) \frac{\partial L_2}{r^2 \partial \theta} \right\} dV \\
& + \int v \left\{ \mu \left(\frac{\partial^2 L_2}{\partial r^2} - \frac{\partial L_2}{r \partial r} + \frac{\partial^2 L_2}{\partial z^2} \right) + (2\mu + \lambda) \frac{\partial^2 L_2}{r^2 \partial \theta^2} \right\} dV \\
& + \int (\mu + \lambda) w \frac{\partial^2 L_2}{r \partial \theta \partial z} dV = \int K_\theta L_2 dV,
\end{aligned} \right\} \quad (9)$$

and

$$\left. \begin{aligned}
& \int \left[\tau_{rz} L_3 \right]_a^b dA_r + \int \left[\tau_{\theta z} \frac{L_3}{r} \right]_0^c dA_\theta + \int \left[\sigma_z L_3 \right]_0^c dA_z \\
& - \int \left[\mu w \left(\frac{\partial L_3}{\partial r} - \frac{L_3}{r} \right) + \lambda u \frac{\partial L_3}{\partial z} \right]_a^b dA_r \\
& - \int \left[\mu w \frac{\partial L_3}{r^2 \partial \theta} + \lambda v \frac{\partial L_3}{r \partial z} \right]_0^c dA_\theta \\
& - \int \left[\mu u \left(\frac{\partial L_3}{\partial r} - \frac{L_3}{r} \right) + \mu v \frac{\partial L_3}{r \partial \theta} + (2\mu + \lambda) w \frac{\partial L_3}{\partial z} \right]_0^c dA_z \\
& + \int (\mu + \lambda) u r \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial L_3}{\partial z} \right) dV + \int (\mu + \lambda) v \frac{\partial^2 L_3}{r \partial \theta \partial z} dV \\
& + \int w \left\{ \mu \left(\frac{\partial^2 L_3}{\partial r^2} - \frac{\partial L_3}{r \partial r} + \frac{L_3}{r^2} + \frac{\partial^2 L_3}{r^2 \partial \theta^2} \right) + (2\mu + \lambda) \frac{\partial^2 L_3}{\partial z^2} \right\} dV \\
& = \int K_z L_3 dV,
\end{aligned} \right\} \quad (10)$$

where each of L_2 and L_3 are a function which can be differentiated two times with respect to r , θ , and z .

3. Symbolic Notations

A. Fourier Transforms and Inversion Theorem

If $f(x)$ satisfies Dirichlet's conditions in the interval $(0, a)$ and if for that range its finite sine and cosine transform are defined to be

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{S}_m[f(x)] &= \int_0^a f(x) \sin \frac{m\pi}{a} x dx, \\ \mathbf{C}_m[f(x)] &= \int_0^a f(x) \cos \frac{m\pi}{a} x dx, \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

where $m = 1, 2, 3, \dots$,

then, at each point of $(0, a)$ at which $f(x)$ is continuous

$$\left. \begin{aligned} f(x) &= \frac{2}{a} \sum_m \mathbf{S}_m[f(x)] \cdot \sin \frac{m\pi}{a} x, \\ f(x) &= \frac{2}{a} \left\{ \frac{1}{2} \int_0^a f(x) dx + \sum_m \mathbf{C}_m[f(x)] \cdot \cos \frac{m\pi}{a} x \right\}, \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

which can be extended to functions of two or three variables.

B. Hankel Transforms and Inversion Theorems.

If $f(x)$ satisfies Dirichlet's condition in the interval $(0, a)$ and if for that range its finite Hankel transform is defined to be

$$\mathbf{J}_\nu[f(x)] = \int_0^a f(x) x J_\nu(\xi_i x) dx, \quad (13)$$

then, at each point of $(0, a)$ at which $f(x)$ is continuous

$$f(x) = \frac{2}{a^2} \sum_i \mathbf{J}_\nu[f(x)] \frac{J_\nu(x \xi_i)}{\{J'_\nu(a \xi_i)\}^2} \quad (14)$$

in which ξ_i is a root of the transcendental equation

$$J_\nu(a \xi_i) = 0, \quad (15)$$

or

$$f(x) = \frac{2}{a^2} \sum_i \mathbf{J}_\nu[f(x)] \frac{\xi_i^2}{h^2 + \left(\xi_i^2 - \frac{\nu^2}{a^2}\right)} \frac{J_\nu(x \xi_i)}{\{J_\nu(a \xi_i)\}^2} \quad (16)$$

in which ξ_i is a root of the transcendental equation

$$\xi_i J'_\nu(\xi_i a) + h J_\nu(\xi_i a) = 0. \quad (17)$$

If $f(x)$ satisfies Dirichlet's condition in the interval (a, ∞) and if for that range its finite Hankel transform is defined as

$$\mathbf{Y}_\nu[f(x)] = \int_a^\infty f(x) x Y_\nu(\xi_i x) dx \quad (18)$$

where

$$Y_\nu(\xi_i x) = \frac{1}{\sin \nu \pi} \left(\cos \nu \pi J_\nu(\xi_i x) - J_{-\nu}(\xi_i x) \right) \quad (19)$$

then, at each point of (a, ∞) at which $f(x)$ is continuous

$$f(x) = \frac{2}{a^2} \sum_i \mathbf{Y}_\nu[f(x)] \frac{Y_\nu(\xi_i x)}{\{Y'_\nu(\xi_i a)\}^2} \quad (20)$$

in which ξ_i is a root of the transcendental equation

$$Y_\nu(\xi_i a) = 0, \quad (21)$$

or

$$f(x) = \frac{2}{a^2} \sum_i \frac{\xi_i^2 \mathbf{Y}_\nu[f(x)]}{h^2 + \left(\xi_i^2 - \frac{\nu^2}{a^2}\right)} \frac{Y_\nu(\xi_i x)}{\{Y_\nu(\xi_i a)\}^2} \quad (22)$$

in which ξ_i is a root of the transcendental equation

$$\xi_i Y'_\nu(\xi_i a) + h Y_\nu(\xi_i a) = 0. \quad (23)$$

If $f(x)$ satisfies Dirichlet's condition in the interval (a, b) and if for that range its finite Hankel transform is defined as

$$\mathbf{H}_\nu[f(x)] = \int_a^b f(x) x H_\nu(\xi_i x) dx, \quad (25)$$

where

$$H_\nu(\xi_i x) = J_\nu(\xi_i x) Y_\nu(\xi_i a) - J_\nu(\xi_i a) Y_\nu(\xi_i x) \quad (25)$$

then, at each point of (a, b) at which $f(x)$ is continuous

$$f(x) = \sum_i \frac{2\xi_i^2 J_\nu(\xi_i b) \mathbf{H}_\nu[f(x)]}{J_\nu^2(\xi_i a) - J_\nu^2(\xi_i b)} H_\nu(\xi_i x) \quad (26)$$

in which ξ_i is a root of the transcendental equation

$$J_\nu(\xi_i b) N_\nu(\xi_i a) - J_\nu(\xi_i a) Y_\nu(\xi_i b) = 0, \quad (27)$$

or

$$f(x) = \sum_i \frac{2\xi_i^2 \mathbf{H}_\nu[f(x)] \cdot H_\nu(\xi_i x)}{(h^2 + \xi_i^2) b^2 H_\nu^2(\xi_i b) - \nu^2 H_\nu^2(\xi_i b)}, \quad (28)$$

where ξ_i is in this case a root of the transcendental equation

$$\xi_i H'_\nu(\xi_i b) + h H_\nu(\xi_i b) = 0. \quad (29)$$

4. Fourier Hankel Transforms of u , v , and w

Now we locate the cylindrical co-ordinates as shown in Fig. 2 and let

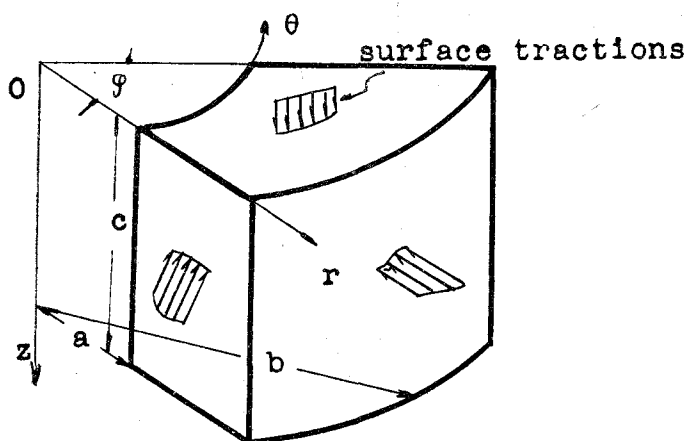


Fig. 2.

$$L_1 = \cos \frac{m\pi}{\varphi} \theta \cdot \cos \frac{n\pi}{c} z \cdot R,$$

$$L_2 = \sin \frac{m\pi}{\varphi} \theta \cdot \cos \frac{n\pi}{c} z \cdot R,$$

$$L_3 = \cos \frac{m\pi}{\varphi} \theta \cdot \sin \frac{n\pi}{c} z \cdot R,$$

$$m, n = 1, 2, 3, \dots,$$

then with the abbreviations $M = \frac{m\pi}{\varphi}$, $N = \frac{n\pi}{c}$,

Eq. (8) yields

for $m = n = 0$

$$\left. \begin{aligned} & \int \left[\sigma_r R \right]_a^b dA_r + \int \left[\tau_{r\theta} \frac{R}{r} \right]_0^\varphi dA_\theta + \int \left[\tau_{rz} R \right]_0^c dA_z \\ & - \int \left[u \left\{ (2\mu + \lambda) \frac{dR}{dr} - 2\mu \frac{R}{r} \right\} \right]_a^b dA_r \\ & - \int \left(\lambda \frac{dR}{rdr} + 2\mu \frac{R}{r} \right) \left\{ v_{\theta=\varphi} - v_{\theta=0} \right\} dA_\theta \\ & - \int \lambda \frac{dR}{dr} \left\{ w_{z=c} - w_{z=0} \right\} dA_z + \int (2\mu + \lambda) u \left(\frac{d^2 R}{dr^2} - \frac{dR}{rdr} \right) dr \\ & = \int K_r R dV, \end{aligned} \right\} \quad (30)$$

for $m \neq n = 0$

$$\left. \begin{aligned}
& \int \left\{ \mathbf{C}_m [(\sigma_r)_{r=b}] R_{r=b} - \mathbf{C}_m [(\sigma_r)_{r=a}] R_{r=a} \right\} dA_r \\
& + \int \frac{1}{r} \left\{ (-1)^m [(\tau_{r\theta})_{\theta=\varphi}] - [(\tau_{r\theta})_{\theta=0}] \right\} dA_\theta + \int_a^b \left\{ \mathbf{C}_m [(\tau_{rz})_{z=c}] - \mathbf{C}_m [(\tau_{rz})_{z=0}] \right\} dr \\
& - \int_0^c \mathbf{C}_m [u_{r=b}] \left\{ (2\mu + \lambda) \left(\frac{dR}{dr} \right)_{r=b} - 2\mu \frac{R_{r=b}}{b} \right\} dz \\
& + \int_0^c \mu M \cdot \mathbf{S}_m [v_{r=b}] \frac{R_{r=b}}{b} dz + \int_0^c \mathbf{C}_m [u_{r=a}] \left\{ (2\mu + \lambda) \left(\frac{dR}{dr} \right)_{r=a} - 2\mu \frac{R_{r=a}}{a} \right\} dz \\
& - \int_0^c \mu M \cdot \mathbf{S}_m [v_{r=a}] \frac{R_{r=a}}{a} dz - \int \left\{ \lambda \frac{dR}{rdr} + 2\mu \frac{R}{r^2} \right\} \left\{ (-1)^m [v_{\theta=\varphi}] \right. \\
& \left. - [v_{\theta=0}] \right\} dA_\theta - \int_a^b \lambda \frac{dR}{dr} \left\{ \mathbf{C}_m [w_{z=c}] - \mathbf{C}_m [w_{z=0}] \right\} dr \\
& + \int \mathbf{C}_m [u] \left\{ (2\mu + \lambda) \left(\frac{d^2 R}{dr^2} - \frac{dR}{rdr} \right) - \mu M^2 \frac{R}{r^2} \right\} dA_\theta \\
& - \int M \mathbf{S}_m [v] \left\{ (\mu + \lambda) \frac{dR}{rdr} + 2\mu \frac{R}{r^2} \right\} dA_\theta = \int \mathbf{C}_m [K_r] R dA_\theta,
\end{aligned} \right\} \quad (31)$$

for $n \neq m = 0$

$$\left. \begin{aligned}
& \int_0^\varphi \left\{ \mathbf{C}_n [(\sigma_r)_{r=b}] R_{r=b} - \mathbf{C}_n [(\sigma_r)_{r=a}] R_{r=a} \right\} d\theta + \int_a^b \frac{1}{r} \left\{ \mathbf{C}_n [(\tau_{r\theta})_{\theta=\varphi}] \right. \\
& \left. - \mathbf{C}_n [(\tau_{r\theta})_{\theta=0}] \right\} R dr + \int \left[(-1)^n \left\{ (\tau_{rz})_{z=c} \right\} - \left\{ (\tau_{rz})_{z=0} \right\} \right] R dA_z \\
& - \int_0^\varphi \left[\mathbf{C}_n [u] \left\{ (2\mu + \lambda) \frac{dR}{dr} - 2\mu \frac{R}{r} \right\} + \mu N \cdot \mathbf{S}_n [w] \cdot R \right]_a^b d\theta \\
& - \int_a^b \left\{ \lambda \frac{dR}{rdr} + 2\mu \frac{R}{r} \right\} \left\{ \mathbf{C}_n [v_{\theta=\varphi}] - \mathbf{C}_n [v_{\theta=0}] \right\} dr \\
& - \int \lambda \frac{dR}{dr} \left\{ (-1)^n [w_{z=c}] - [w_{z=0}] \right\} dA_z \\
& + \int \mathbf{C}_n [u] \left\{ (2\mu + \lambda) \left(\frac{d^2 R}{dr^2} - \frac{dR}{rdr} \right) - \mu N^2 R \right\} dA_z \\
& - \int \mathbf{S}_n [w] (\mu + \lambda) N \frac{dR}{dr} dA_z = \int \mathbf{C}_n [K_r] R dA_z,
\end{aligned} \right\} \quad (32)$$

for $m, n \neq 0$

$$\left. \begin{aligned}
& \mathbf{C}_m \mathbf{C}_n [(\sigma_r)_{r=b}] R_{r=b} - \mathbf{C}_m \mathbf{C}_n [(\sigma_r)_{r=a}] R_{r=a} + \int_a^b \frac{R}{r} \left\{ (-1)^m \mathbf{C}_n [(\tau_{r\theta})_{\theta=\varphi}] \right. \\
& \left. - \mathbf{C}_n [(\tau_{r\theta})_{\theta=0}] \right\} dr + \int_a^b R \left\{ (-1)^n \mathbf{C}_m [(\tau_{rz})_{z=c}] - \mathbf{C}_m [(\tau_{rz})_{z=0}] \right\} dr \\
& - \left[\mathbf{C}_m \mathbf{C}_n [u] \left\{ (2\mu + \lambda) \frac{dR}{dr} - 2\mu \frac{R}{r} \right\} - \mu \frac{M}{r} \mathbf{S}_m \mathbf{C}_n [v] R - \mu N \mathbf{C}_m \mathbf{S}_n [w] R \right]_a^b
\end{aligned} \right\}$$

$$\left. \begin{aligned}
& - \int_a^b \left(\lambda \frac{dR}{rdr} + 2\mu \frac{R}{r^2} \right) \left\{ (-1)^m \mathbf{C}_n[v_{\theta=\varphi}] - \mathbf{C}_n[v_{\theta=0}] \right\} dr \\
& - \int_a^b \lambda \frac{dR}{dr} \left\{ (-1)^n \mathbf{C}_m[w_{z=c}] - \mathbf{C}_m[w_{z=0}] \right\} dr \\
& + \int_a^b \mathbf{C}_m \mathbf{C}_n[u] \left\{ (2\mu + \lambda) \left(\frac{d^2 R}{dr^2} - \frac{dR}{rdr} \right) - \mu \frac{M^2 R}{r^2} - \mu N^2 R \right\} dr \\
& - \int_a^b \mathbf{S}_m \mathbf{C}_n[v] \left\{ (\mu + \lambda) \frac{dR}{rdr} + 2\mu \frac{R}{r^2} \right\} dr \\
& - \int_a^b \mathbf{C}_m \mathbf{S}_n[w] (\mu + \lambda) N \frac{dR}{dr} dr = \int_a^b \mathbf{C}_m \mathbf{C}_n[K_r] R dr.
\end{aligned} \right\} \quad (33)$$

Eq. (9) yields

for $n = 0$

$$\left. \begin{aligned}
& \int_0^c \left\{ \mathbf{S}_m[(\tau_{r\theta})_{r=b}] R_{r=b} - \mathbf{S}_m[(\tau_{r\theta})_{r=a}] R_{r=a} \right\} dz \\
& + \int_a^b R \left\{ \mathbf{S}_m[(\tau_{\theta z})_{z=c}] - \mathbf{S}_m[(\tau_{\theta z})_{z=0}] \right\} dr \\
& - \int_a^b (2\mu + \lambda) \frac{R}{r^2} M \left\{ (-1)^m v_{\theta=\varphi} - v_{\theta=0} \right\} dr \\
& - \int_a^b \lambda \frac{R}{r} M \left\{ \mathbf{C}_m[w_{z=c}] - \mathbf{C}_m[w_{z=0}] \right\} dr \\
& - \int_0^c \left[\mu \mathbf{S}_m[v] \left(\frac{dR}{dr} - 2 \frac{R}{r} \right) + \lambda M \mathbf{C}_m[u] \frac{R}{r} \right]_a^b dz \\
& + \int \mathbf{C}_m[u] \cdot M \left\{ (\mu + \lambda) \frac{dR}{rdr} - 2(2\mu + \lambda) \frac{R}{r^2} \right\} dA_\theta \\
& + \int \mathbf{S}_m[v] \left\{ \mu \left(\frac{d^2 R}{dr^2} - \frac{dR}{rdr} \right) - (2\mu + \lambda) M^2 \frac{R}{r^2} \right\} dA_\theta \\
& = \int \mathbf{C}_m[K_\theta] R dA_\theta.
\end{aligned} \right\} \quad (34)$$

for $n \neq 0$

$$\left. \begin{aligned}
& \mathbf{S}_m \mathbf{C}_n[(\tau_{r\theta})_{r=b}] R_{r=b} - \mathbf{S}_m \mathbf{C}_n[(\tau_{r\theta})_{r=a}] R_{r=a} \\
& + \int_a^b R \left\{ (-1)^n \mathbf{S}_m[(\tau_{\theta z})_{z=c}] - \mathbf{S}_m[(\tau_{\theta z})_{z=b}] \right\} dr \\
& - \int_a^b (2\mu + \lambda) \frac{R}{r^2} M \left\{ (-1)^m \mathbf{C}_n[v_{\theta=\varphi}] - \mathbf{C}_n[v_{\theta=0}] \right\} dr \\
& - \int_a^b \lambda \frac{R}{r} M \left\{ (-1)^n \mathbf{C}_m[w_{z=c}] - \mathbf{C}_m[w_{z=0}] \right\} dr \\
& - \left[\mu \mathbf{S}_m \mathbf{C}_n[v] \left(\frac{dR}{dr} - 2 \frac{R}{r} \right) + \lambda M \mathbf{C}_m \mathbf{C}_n[u] \frac{R}{r} \right]_a^b
\end{aligned} \right\} \quad (35)$$

$$\begin{aligned}
& + \int_a^b \mathbf{C}_m \mathbf{C}_n [u] \left\{ (\mu + \lambda) M \frac{dR}{r dr} - 2(2\mu + \lambda) \frac{R}{r^2} M \right\} dr \\
& + \int_a^b \mathbf{S}_m \mathbf{C}_n [v] \left\{ \mu \left(\frac{d^2 R}{dr^2} - \frac{dR}{r dr} - N^2 R \right) - (2\mu + \lambda) M^2 \frac{R}{r^2} \right\} dr \\
& - \int_a^b \mathbf{C}_m \mathbf{S}_n [w] (\mu + \lambda) N M \frac{R}{r} dr = \int_a^b \mathbf{S}_m \mathbf{C}_n [K_\theta] R dr.
\end{aligned}$$

Eq. (10) yields

for $m = 0$

$$\begin{aligned}
& \int_0^\varphi \left\{ \mathbf{S}_n [(\tau_{rz})_{r=b}] R_{r=b} - \mathbf{S}_n [(\tau_{rz})_{r=a}] R_{r=a} \right\} d\theta \\
& + \int_a^b \frac{R}{r} \left\{ \mathbf{S}_n [(\tau_{\theta z})_{\theta=\varphi}] - \mathbf{S}_n [(\tau_{\theta z})_{\theta=0}] \right\} dr \\
& - \int_0^\varphi \left[\mu \mathbf{S}_n [w] \left\{ \frac{dR}{dr} - \frac{R}{r} \right\} \right]_{r=a}^{r=b} d\theta - \int_0^\varphi \left[\lambda N \mathbf{C}_n [u] R \right]_{r=a}^{r=b} d\theta \\
& - \int_a^b \lambda N \frac{R}{r} \left\{ \mathbf{C}_n [v_{\theta=\varphi}] - \mathbf{C}_n [v_{\theta=0}] \right\} dr \\
& - \int (2\mu + \lambda) R N \left\{ (-1)^n w_{z=c} - w_{z=0} \right\} dA_z \\
& + \int (\mu + \lambda) N \mathbf{C}_n [u] \left\{ r \frac{d}{dr} \left(\frac{R}{r} \right) \right\} dA_z \\
& + \int \mathbf{S}_n [w] \left\{ \mu \left(\frac{d^2 R}{dr^2} - \frac{dR}{r dr} + \frac{R}{r^2} \right) - (2\mu + \lambda) N^2 R \right\} dA_z \\
& = \int \mathbf{S}_n [K_z] R dA_z.
\end{aligned} \tag{36}$$

for $m \neq 0$

$$\begin{aligned}
& \mathbf{C}_m \mathbf{S}_n [(\tau_{rz})_{r=b}] R_{r=b} - \mathbf{C}_m \mathbf{S}_n [(\tau_{rz})_{r=a}] R_{r=a} \\
& + \int_a^b \frac{R}{r} \left\{ (-1)^m \mathbf{S}_n [(\tau_{\theta z})_{\theta=\varphi}] - \mathbf{S}_n [(\tau_{\theta z})_{\theta=0}] \right\} dr \\
& - \left[\mu \mathbf{C}_m \mathbf{S}_n [w] \left\{ \frac{dR}{dr} - \frac{R}{r} \right\} \right]_{r=a}^{r=b} - \left[\lambda N \mathbf{C}_m \mathbf{C}_n [u] R \right]_{r=a}^{r=b} \\
& - \int_a^b \lambda N \frac{R}{r} \left\{ (-1)^m \mathbf{C}_n [v_{\theta=\varphi}] - \mathbf{C}_n [v_{\theta=0}] \right\} dr \\
& - \int_a^b (2\mu + \lambda) R N \left\{ (-1)^n \mathbf{C}_m [w_{z=c}] - \mathbf{C}_m [w_{z=0}] \right\} dr \\
& + (\mu + \lambda) \int_a^b N \mathbf{C}_m \mathbf{C}_n [u] \left\{ r \frac{d}{dr} \left(\frac{R}{r} \right) \right\} dr \\
& - (\mu + \lambda) \int_a^b N M \mathbf{S}_m \mathbf{C}_n [v] \frac{R}{r} dr + \int_a^b \mathbf{C}_m \mathbf{S}_n [w] \left\{ \mu \frac{d^2 R}{dr^2} - \frac{dR}{r dr} \right. \\
& \left. + \frac{R}{r^2} - M^2 \frac{R}{r^2} \right\} - (2\mu + \lambda) N^2 R \Big\} dr = \int_a^b \mathbf{C}_m \mathbf{S}_n [K_z] R dr.
\end{aligned} \tag{37}$$

5. Axially symmetrical Stress Distribution in a Solid of Revolution

In this case, the components of the displacement vector and of the stress tensor will all be independent of the angle θ , and the operator $\partial/\partial\theta$ will be a null operator. The formulas corresponding to the above are Eq. (30), Eq. (32), and Eq. (36). Eq. (30) presents the two-dimensional axially symmetrical stress distribution, and Eqs. (32) and (36) show the three-dimensional axially symmetrical stress distribution.

A. The Two-dimensional Stress Distribution

The stress distribution is, in this case, not only independent of the angle θ but also of the length z , so we have

$$\tau_{r\theta} = \tau_{zr} = 0,$$

$$v_{\theta=\varphi} = v_{\theta=0},$$

$$w_{z=c} = w_{z=0},$$

Eq. (30) accordingly yields

$$\left. \begin{aligned} & (R_{r=b}) \cdot (\sigma_r)_{r=b} - (R_{r=a}) \cdot (\sigma_r)_{r=a} \\ & - \left[u(2\mu + \lambda) \frac{dR}{dr} - 2\mu \frac{R}{r} \right]_a^b \\ & + (2\mu + \lambda) \int_a^b u \left(\frac{d^2 R}{dr^2} - \frac{dR}{rdr} \right) dr = \int_a^b K_r R dr. \end{aligned} \right\} \quad (38)$$

Choosing R as

$$R = rH_1(\xi_i r) = r \{ J_1(\xi_i r) \cdot Y_1(\xi_i a) - J_1(\xi_i a) Y_1(\xi_i r) \},$$

in which ξ_i is a root of the transcendental equation

$$J_1(\xi_i b) Y_1(\xi_i a) - J_1(\xi_i a) Y_1(\xi_i b) = 0,$$

then we have

$$H_1[u] = \frac{u_b H_1'(\xi_i b)}{\xi_i} - \frac{u_a H_1'(\xi_i a)}{\xi_i} + \frac{H_1[K_r]}{(2\mu + \lambda)\xi_i^2} \quad (39)$$

where

$$H_1[u] = \int_a^b u \cdot H_1(\xi_i r) r dr.$$

By making use of the relations

$$\left. \begin{aligned} \frac{a_\nu b_\nu}{a^{2\nu} - b^{2\nu}} \cdot \mathbf{H}_\nu \left[\frac{x^\nu}{a^\nu} - \frac{a^\nu}{x^\nu} \right] &= - \frac{H'_\nu(\xi_i b)}{\xi_i}, \\ \frac{a^\nu b^\nu}{a^{2\nu} - b^{2\nu}} \cdot \mathbf{H}_\nu \left[\frac{x^\nu}{b^\nu} - \frac{b^\nu}{x^\nu} \right] &= - \frac{H'_\nu(\xi_i a)}{\xi_i}, \end{aligned} \right\} \quad (40)$$

where

$$H_\nu(\xi_i b) = 0,$$

the displacement is expressed by

$$\left. \begin{aligned} u &= \left\{ -u_b \left(\frac{x}{a} - \frac{a}{x} \right) + u_a \left(\frac{x}{b} - \frac{b}{x} \right) \right\} \frac{ab}{a^2 - b^2} \\ &+ \sum_i \frac{2\mathbf{H}[K_r]}{b^2(2\mu + \lambda)\xi_i^2} H_1(\xi_i r) / \Theta_i^2, \quad \Theta_i^2 = H_0^2(\xi_i b) - \frac{a^2}{b^2} H_0^2(\xi_i a). \end{aligned} \right\} \quad (41)$$

This result may be adopted to represent the stress distribution in a hollow cylinder submitted to uniform pressure on the inner and outer surfaces (Fig. 3). Let p_i and p_o be the uniform internal and external pressures, then the boundary conditions are

$$\left. \begin{aligned} \sigma_r|_{r=a} &= (2\mu + \lambda) \frac{\partial u}{\partial r} + \lambda \frac{u}{r} \Big|_{r=a} = -p_i, \\ \sigma_r|_{r=b} &= (2\mu + \lambda) \frac{\partial u}{\partial r} + \lambda \frac{u}{r} \Big|_{r=b} = -p_o, \end{aligned} \right\} \quad (42)$$

When the body force is absent, that is $K_r = 0$, Eq. (42) yields

$$\left. \begin{aligned} u_b \left\{ \frac{2}{a} (\mu + \lambda) + 2\mu \frac{a}{b^2} \right\} + 2u_a \frac{1}{b} (2\mu + \lambda) &= -p_o \frac{a^2 - b^2}{ab}, \\ 2u_b \frac{1}{a} (2\mu + \lambda) + u_a \left\{ \frac{2}{b} (\mu + \lambda) + 2\mu \frac{b}{a^2} \right\} &= -p_i \frac{a^2 - b^2}{ab}, \end{aligned} \right\} \quad (43)$$

from which we have

$$\left. \begin{aligned} \sigma_r &= \frac{a^2 b^2 (p_o - p_i)}{b^2 - a^2} \frac{1}{r^2} + \frac{p_i a^2 - p_o b^2}{b^2 - a^2}, \\ \sigma_\theta &= - \frac{a^2 b^2 (p_o - p_i)}{b^2 - a^2} \frac{1}{r^2} + \frac{p_i a^2 - p_o b^2}{b^2 - a^2}. \end{aligned} \right\} \quad (44)$$

The above mentioned solution is the same as the solution due to Lamé⁽³⁾.

B. Three-dimensional Stress Distribution

In this case, the stress distributions are independent of the angle θ , so

$$\tau_{\theta r} = 0,$$

$$(102)$$

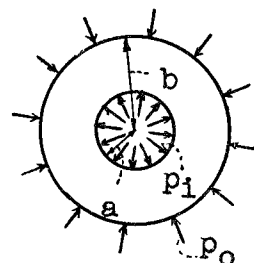


Fig. 3.

$$\mathcal{V}_{\theta=\varphi} = \mathcal{V}_{\theta=0}.$$

Eq. (32) and Eq. (36) are accordingly expressed by

$$\left. \begin{aligned} & \mathbf{C}_n[(\sigma_r)_{r=b}]R_{r=b} - \mathbf{C}_n[(\sigma_r)_{r=a}]R_{r=a} + \int_a^b \left[(-1)^n \{(\tau_{rz})_{z=c}\} \right. \\ & \quad \left. - \{(\tau_{rz})_{z=0}\} \right] R dr - \left[\mathbf{C}_n[u] \left\{ (2\mu + \lambda) \frac{dR}{dr} - 2\mu \frac{R}{r} \right\} \right. \\ & \quad \left. + \mu N \mathbf{S}_n[w] R \right]_a^b - \int_a^b \lambda \frac{dR}{dr} \left\{ (-1)^n [w_{z=c}] - [w_{z=0}] \right\} dr \\ & \quad + \int \mathbf{C}_n[u] \left\{ (2\mu + \lambda) \left(\frac{d^2 R}{dr^2} - \frac{dR}{r dr} \right) - \mu N^2 R \right\} dA_z \\ & \quad - \int \mathbf{S}_n[w] (\mu + \lambda) N \frac{dR}{dr} dA_z = \int \mathbf{C}_n[K_r] R dA_z, \end{aligned} \right\} \quad (45)$$

and

$$\left. \begin{aligned} & \mathbf{S}_n[(\tau_{rz})_{r=b}]R_{r=b} - \mathbf{S}_n[(\tau_{rz})_{r=a}]R_{r=a} - \left[\mu \mathbf{S}_n[w] \left\{ \frac{dR}{r dr} - \frac{R}{r} \right\} \right]_a^b \\ & \quad - \left[\lambda N \mathbf{C}_n[u] \cdot R \right]_a^b - \int_a^b (2\mu + \lambda) N \cdot R \left\{ (-1)^n w_{z=c} - w_{z=0} \right\} dA_z \\ & \quad + \int_a^b (\mu + \lambda) N \mathbf{C}_n[u] \left\{ r \frac{d}{dr} \left(\frac{R}{r} \right) \right\} dr \\ & \quad + \int_a^b \mathbf{S}_n[w] \left\{ \mu \left(\frac{d^2 R}{dr^2} - \frac{dR}{r dr} + \frac{R}{r^2} \right) + (2\mu + \lambda) N^2 R \right\} dr \\ & \quad = \int_a^b \mathbf{S}_n[K_z] R dr. \end{aligned} \right\} \quad (46)$$

Letting

$$\begin{aligned} \mathbf{H}_1[f(r)] &= \int_a^b f(r) H_1(\xi_i r) r dr, & \mathbf{H}_0[f(r)] &= \int_a^b f(r) H_0(\xi_i r) r dr, \\ H_1(\xi_i r) &= J_1(\xi_i r) Y_1(\xi_i a) - J_1(\xi_i a) Y_1(\xi_i r) \\ H_0(\xi_i r) &= J_0(\xi_i r) Y_1(\xi_i a) - J_1(\xi_i a) Y_0(\xi_i r) \end{aligned}$$

in which ξ_i is a root of the transcendental equation

$$H_1(\xi_i b) = 0,$$

we find, from Eq. (45) and Eq. (46), that

$$\left. \begin{aligned} & (-1)^n \mathbf{H}_1[(\tau_{rz})_{z=c}] - \mathbf{H}_1[(\tau_{rz})_{z=0}] \\ & \quad - (2\mu + \lambda) \xi_i \{ H_0(\xi_i b) \cdot \mathbf{C}_n[u_{r=b}] - H_0(\xi_i a) \cdot \mathbf{C}_n[u_{r=a}] \} \\ & \quad - \lambda (-1)^n \mathbf{H}_0[w_{z=c}] - \mathbf{H}_0[w_{z=0}] \\ & \quad - \mathbf{H}_1 \mathbf{C}_n[u] \{ (2\mu + \lambda) \xi_i^2 + \mu N^2 \} \\ & \quad - \mathbf{H}_0 \mathbf{S}_n[w] (\mu + \lambda) N \xi_i = \mathbf{H}_1 \mathbf{C}_n[K_r], \end{aligned} \right\} \quad (48)$$

and

$$\left. \begin{aligned} & \mathbf{S}_n[(\tau_{rz})_{r=b}]H_0(\xi_i b) - \mathbf{S}_n[(\tau_{rz})_{r=a}]H_0(\xi_i a) \\ & - \lambda N \mathbf{C}_n[u_{r=b}]H_0(\xi_i b) + \lambda N \mathbf{C}_n[u_{r=a}]H_0(\xi_i a) \\ & - (2\mu + \lambda)N\{(-1)^n \mathbf{H}_0[\tau_{z=c}] - \mathbf{H}_0[\tau_{z=0}]\} \\ & - \mathbf{H}_1 \mathbf{C}_n[u](\mu + \lambda)N\xi_i \\ & - \mathbf{H}_0 \mathbf{S}_n[w]\mu\xi_i^2 + (2\mu + \lambda)N^2\} = \mathbf{H}_0 \mathbf{S}_n[K_z]. \end{aligned} \right\} \quad (48)$$

Putting for convenience sake

$$\begin{aligned} \mathbf{C}_n[u_{r=b}] &= \frac{c}{2} A_n, & \mathbf{C}_n[u_{r=a}] &= \frac{c}{2} A'_n \\ \mathbf{S}_n[(\tau_{rz})_{r=b}] &= \frac{c}{2} NB_n, & \mathbf{S}_n[(\tau_{rz})_{r=a}] &= \frac{c}{2} NB'_n \\ \mathbf{H}_0[\tau_{z=c}] &= \frac{b^2}{2} (D_i + D'_i) & \mathbf{H}_0[\tau_{z=0}] &= \frac{b^2}{2} (D_i - D'_i) \\ \mathbf{H}_1[(\tau_{rz})_{z=c}] &= \frac{b^2}{2} \xi_i (E_i + E'_i) & \mathbf{H}_1[(\tau_{rz})_{z=0}] &= \frac{b^2}{2} \xi_i (E_i - E'_i) \end{aligned}$$

into Eqs. (47) and (48), and solving them simultaneously, we find the Fourier Hankel transformations regarding u and w as

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{H}_1 \mathbf{C}_n[u] &= -\frac{c}{2} \left\{ bA_n H_0(\xi_i b) - aA'_n H_0(\xi_i a) \right\} \left\{ \frac{\xi_i}{N^2 + \xi_i^2} + \frac{2(\mu + \lambda)}{2\mu + \lambda} \frac{\xi_i N^2}{(N^2 + \xi_i^2)^2} \right\} \\ &- \frac{c}{2} \left\{ bB_n H_0(\xi_i b) - aB'_n H_0(\xi_i a) \right\} \left\{ \frac{N\xi_i(\mu + \lambda)}{\mu(2\mu + \lambda)(N^2 + \xi_i^2)^2} \right. \\ &- \frac{b^2}{2} \left\{ D_i(1 - (-1)^n) + D'_i(1 + (-1)^n) \right\} \left\{ \frac{2(\mu + \lambda)}{2\mu + \lambda} \frac{N^2 \xi_i}{(N^2 + \xi_i^2)^2} \right. \\ &- \frac{\lambda}{2\mu + \lambda} \frac{\xi_i}{N^2 + \xi_i^2} \left. \right\} - \frac{b^2}{2} \left\{ E_i(1 - (-1)^n) + E'_i(1 + (-1)^n) \right\} \frac{1}{2\mu + \lambda} \frac{1}{N^2 + \xi_i^2} \\ &+ \frac{\mu + \lambda}{\mu(2\mu + \lambda)} \frac{N^2}{(N^2 + \xi_i^2)^2} \left. \right\} \end{aligned} \right\} \quad (49)$$

$$\left. \begin{aligned} \mathbf{H}_0 \mathbf{S}_n[w] &= -\frac{c}{2} \left\{ bA_n H_0(\xi_i b) - aA'_n H_0(\xi_i a) \right\} \left\{ \frac{\lambda}{2\mu + \lambda} \frac{N}{N^2 + \xi_i^2} \right. \\ &- \frac{2(\mu + \lambda)}{2\mu + \lambda} \frac{N\xi_i^2}{(N^2 + \xi_i^2)^2} \left. \right\} + \frac{c}{2} \left\{ (bB_n H_0(\xi_i b) - aB'_n H_0(\xi_i a)) \right. \\ &\times \left\{ \frac{1}{2\mu + \lambda} \frac{1}{N^2 + \xi_i^2} + \frac{\mu + \lambda}{\mu(2\mu + \lambda)} \frac{\xi_i^2}{(N^2 + \xi_i^2)^2} \right\} \\ &+ \frac{b^2}{2} \left\{ D_i(1 - (-1)^n) + D'_i(1 + (-1)^n) \right\} \left\{ \frac{N}{N^2 + \xi_i^2} + \frac{2(\mu + \lambda)}{2\mu + \lambda} \frac{\xi_i N}{(N^2 + \xi_i^2)^2} \right. \\ &+ \frac{b^2}{2} \left\{ E_i(1 - (-1)^n) + E'_i(1 + (-1)^n) \right\} \frac{(\mu + \lambda)N\xi_i}{\mu(2\mu + \lambda)(N^2 + \xi_i^2)^2} \left. \right\} \end{aligned} \right\} \quad (50)$$

According to the inversion theorem

$$u = \sum_i \frac{4}{cb^2} \frac{H_1(\xi_i r)}{\{\Theta_i\}^2} \left\{ \frac{1}{2} \int_0^c \mathbf{H}_1[u] dz + \sum_n \cos Nz \cdot \mathbf{H}_1 \mathbf{C}_n[u] \right\},$$

$$w = \sum_i \sum_n \frac{4}{cb^2} \sin Nz \frac{H_0(\xi_i r)}{\{\Theta_i\}^2} \mathbf{H}_0 \mathbf{S}_n[w] + \sum_n \frac{4}{c^2} \sin Nz \int_a^b \frac{\mathbf{S}_n[w] r dr}{b^2 - a^2},$$

u and w are written as

$$\begin{aligned} u = \sum_i \frac{1}{b} \frac{H_1(\xi_i r)}{\{\Theta_i\}^2 \xi_i} & \left\{ H_0(\xi_i b) A_0 - \frac{a}{b} A'_0 H_0(\xi_i a) \right\} \\ & + \sum_i \sum_n \frac{H_1(\xi_i r)}{\{\Theta_i\}^2} \cos Nz \left[\frac{2}{b} \left\{ -A_n H_0(\xi_i b) + \frac{a}{b} A'_n H_0(\xi_i a) \right\} \right. \\ & \times \left\{ \frac{\xi_i}{N^2 + \xi_i^2} + \frac{2(\mu + \lambda) \xi_i N^2}{(2\mu + \lambda)(N^2 + \xi_i^2)^2} \right\} - \frac{2}{b} \left\{ B_n H_0(\xi_i b) - \frac{a}{b} B'_n H_0(\xi_i a) \right\} \\ & \times \frac{(\mu + \lambda) N^2 \xi_i}{\mu(2\mu + \lambda)(N^2 + \xi_i^2)^2} \left. - \frac{2}{c} \left\{ D_i(1 - (-1)^n) + D'_i(1 + (-1)^n) \right\} \right. \\ & \times \frac{2(\mu + \lambda) N^2 \xi_i}{(2\mu + \lambda)(N^2 + \xi_i^2)^2} - \frac{\lambda \xi_i}{(2\mu + \lambda)(N^2 + \xi_i^2)} \left. \right\} - \frac{2}{c} \left\{ E_i(1 - (-1)^n) \right. \\ & \left. + E'_i(1 + (-1)^n) \right\} \left\{ \frac{\xi_i}{(2\mu + \lambda)(N^2 + \xi_i^2)} + \frac{(\mu + \lambda) N \xi_i}{\mu(2\mu + \lambda)(N^2 + \xi_i^2)^2} \right\} \end{aligned} \quad (51)$$

and

$$\begin{aligned} w = \sum_i \sum_n \sin Nz \frac{H_0(\xi_i r)}{\{\Theta_i\}^2} & \left[\frac{2}{b} \left\{ -A_n H_0(\xi_i b) + \frac{a}{b} A'_n H_0(\xi_i a) \right\} \right. \\ & \times \left\{ \frac{\lambda N}{(2\mu + \lambda)(N^2 + \xi_i^2)} - \frac{2(\mu + \lambda) N \xi_i^2}{(2\mu + \lambda)(N^2 + \xi_i^2)^2} \right\} + \frac{2}{b} \left\{ B_n H_0(\xi_i b) \right. \\ & \left. - \frac{a}{b} B'_n H_0(\xi_i a) \right\} \left\{ \frac{N}{(2\mu + \lambda)(N^2 + \xi_i^2)} + \frac{(\mu + \lambda) N \xi_i^2}{\mu(2\mu + \lambda)(N^2 + \xi_i^2)^2} \right\} \\ & + \frac{2}{c} \left\{ D_i(1 - (-1)^n) + D'_i(1 + (-1)^n) \right\} \left\{ \frac{N}{N^2 + \xi_i^2} + \frac{2(\mu + \lambda) N \xi_i^2}{(2\mu + \lambda)(N^2 + \xi_i^2)^2} \right. \\ & \left. + \frac{2}{c} \left\{ E_i(1 - (-1)^n) + E'_i(1 + (-1)^n) \right\} \left\{ -\frac{2ab}{(a^2 - b^2)} \sum_n \sin Nz \right. \right. \\ & \left. \left. \times \left\{ \frac{\lambda}{2\mu + \lambda} \left(\frac{A_n}{Na} - \frac{A'_n}{Nb} \right) + \frac{1}{2\mu + \lambda} \left(\frac{B_n}{Na} - \frac{B'_n}{Nb} \right) \right\} \right\} \right] \end{aligned} \quad (52)$$

By the aid of the following formulas:

$$\begin{aligned} \sum_i \frac{2}{b} H_0(\xi_i b) \frac{H_1(\xi_i r)}{\Theta_i^2} \frac{\xi_i}{N^2 + \xi_i^2} & = -\frac{R_{11}^{(1)}(Nr)}{R_{11}^{(1)}(Nb)}, \\ \sum_i \frac{2a}{b^2} \frac{H_0(\xi_i a) H_1(\xi_i r)}{\{\Theta_i\}^2} \frac{\xi_i}{N^2 + \xi_i^2} & = -\frac{R_{11}^{(2)}(Nr)}{R_{11}^{(2)}(Na)}, \end{aligned} \quad (53)$$

$$\left. \begin{aligned} \sum_i \frac{4}{b} H_0(\xi_i b) \frac{H_1(\xi_i r)}{\Theta_i^2} \frac{N \xi_i}{(N^2 + \xi_i^2)^2} &= \frac{R_{11}^{(1)}(Nr) \{bR_{01}^{(1)}(Nb) - aR_{10}^{(1)}(Nb)\}}{\{R_{11}^{(1)}(Nb)\}^2} \\ &\quad - \frac{R_{11}^{(1)}(Nb) \{rR_{01}^{(1)}(Nr) - aR_{10}^{(1)}(Nr)\}}{\{R_{11}^{(1)}(Nb)\}^2}, \\ \sum_i \frac{4a}{b^2} \frac{H_0(\xi_i a) H_1(\xi_i r)}{\{\Theta_i\}^2} \frac{N \xi_i}{(N^2 + \xi_i^2)^2} &= \frac{R_{11}^{(2)}(Nr) \{aR_{01}^{(2)}(Na) - bR_{10}^{(2)}(Na)\}}{\{R_{11}^{(2)}(Na)\}^2} \\ &\quad - \frac{R_{11}^{(2)}(Na) \{rR_{01}^{(2)}(Nr) - bR_{10}^{(2)}(Nr)\}}{\{R_{11}^{(2)}(Na)\}^2}, \end{aligned} \right\} \quad (54)$$

where

$$\left. \begin{aligned} R_{11}^{(1)}(Nr) &= I_1(Nr) K_1(Na) - I_1(Na) K_1(Nr)^*, \\ R_{01}^{(1)}(Nr) &= I_0(Nr) K_1(Na) + I_1(Na) K_0(Nr), \\ R_{10}^{(1)}(Nr) &= I_1(Nr) K_0(Na) + I_0(Na) K_1(Nr), \\ R_{11}^{(2)}(Nr) &= I_1(Nr) K_1(Nb) - I_1(Nb) K_1(Nr), \\ R_{01}^{(2)}(Nr) &= I_0(Nr) K_1(Nb) + I_1(Nb) K_0(Nr), \\ R_{10}^{(2)}(Nr) &= I_1(Nr) K_0(Nb) + I_0(Nb) K_1(Nr). \end{aligned} \right\} \quad (55)$$

$$\left. \begin{aligned} \sum \frac{2}{b} H_0(\xi_i b) \frac{H_0(\xi_i r)}{\Theta_i^2} \frac{N}{N^2 + \xi_i^2} &= \frac{R_{01}^{(1)}(Nr)}{R_{11}^{(1)}(Nb)} - \frac{2b}{(a^2 - b^2)N}, \\ \sum \frac{2a}{b^2} \frac{H_0(\xi_i a) H_1(\xi_i r)}{\{\Theta_i\}^2} \frac{N}{N^2 + \xi_i^2} &= -\frac{R_{01}^{(2)}(Nr)}{R_{11}^{(2)}(Na)} - \frac{2a}{(a^2 - b^2)N}, \end{aligned} \right\} \quad (56)$$

$$\left. \begin{aligned} \sum \frac{4}{b} H_0(\xi_i b) \frac{H_0(\xi_i r)}{\Theta_i^2} \frac{\xi_i^2}{(N^2 + \xi_i^2)^2} &= \frac{2R_{01}^{(1)}(Nr)}{NR_{11}(Nb)} \\ &\quad - \frac{R_{01}^{(1)}(Nr) \{bR_{01}^{(1)}(Nb) - aR_{10}^{(1)}(Nb)\} - R_{11}^{(1)}(Nb) \{rR_{01}^{(1)}(Nr) - aR_{10}^{(1)}(Nr)\}}{\{R_{11}^{(1)}(Nb)\}^2}, \\ \sum \frac{4a}{b^2} \frac{H_0(\xi_i a) H_0(\xi_i r)}{\{\Theta_i\}^2} \frac{\xi_i^2}{(N^2 + \xi_i^2)^2} &= -\frac{2R_{01}^{(2)}(Nr)}{NR_{11}^{(2)}(Na)} \\ &\quad + \frac{R_{01}^{(2)}(Nr) \{aR_{01}^{(2)}(Na) - bR_{10}^{(2)}(Na)\} - R_{11}^{(2)}(Na) \{rR_{01}^{(2)}(Nr) - bR_{10}^{(2)}(Nr)\}}{\{R_{11}^{(2)}(Na)\}^2}, \end{aligned} \right\} \quad (57)$$

where

$$\left. \begin{aligned} R_{00}^{(1)}(Nr) &= I_0(Nr) K_0(Na) - I_0(Na) K_0(Nr), \\ R_{00}^{(2)}(Nr) &= I_0(Nr) K_0(Nb) - I_0(Nb) K_0(Nr). \end{aligned} \right\} \quad (58)$$

$$\left. \begin{aligned} \sum_n \frac{(1 - (-1)^n)}{(1 + (-1)^n)} \frac{\cos N z}{N^2 + \xi_i^2} &= \frac{c}{2\xi_i} \frac{\phi^{(1)}(\xi_i z)}{\phi^{(2)}(\xi_i z)} - \frac{2}{\xi_i c}, \\ \sum_n \frac{(1 - (-1)^n)}{(1 + (-1)^n)} \frac{N^2}{(N^2 + \xi_i^2)^2} \cos N z &= \frac{c}{4\xi_i} \frac{\phi^{(1)}(\xi_i z) - \Psi^{(1)}(\xi_i z)}{\phi^{(2)}(\xi_i z) - \Psi^{(2)}(\xi_i z)}, \end{aligned} \right\} \quad (59)$$

* $K_1(Na)$ and $I_1(Na)$ denote the modified Bessel functions.

$$\left. \begin{aligned} \phi^{(1)}(\xi_i z) &= \frac{\text{sh } \xi_i(c-z) \mp \text{sh } \xi_i z}{\text{ch } \xi_i c \pm 1}, \\ \phi^{(2)}(\xi_i z) &= -\frac{\xi_i \{ (c-z) \text{ch } \xi_i z \mp z \text{ch } \xi_i(c-z) \}}{\text{ch } \xi_i c \pm 1}, \end{aligned} \right\} \quad (60)$$

$$\left. \begin{aligned} \sum_n \frac{(1-(-1)^n)}{(1+(-1)^n)} \frac{N}{N^2 + \xi_i^2} \sin Nz &= \frac{c}{2} \frac{\{Q^{(1)}(\xi_i z)\}}{\{Q^{(2)}(\xi_i z)\}}, \\ \sum_n \frac{(1-(-1)^n)}{(1+(-1)^n)} \frac{N}{(N^2 + \xi_i^2)^2} \sin Nz &= \frac{c}{4\xi_i^2} \frac{\{P^{(1)}(\xi_i z)\}}{\{P^{(2)}(\xi_i z)\}}, \end{aligned} \right\} \quad (61)$$

$$\left. \begin{aligned} Q^{(1)}(\xi_i z) &= \frac{\text{ch } \xi_i(c-z) \pm \text{ch } \xi_i z}{\text{ch } \xi_i c \pm 1}, \\ Q^{(2)}(\xi_i z) &= \frac{\xi_i \{ z \text{sh } \xi_i(c-z) \pm (c-z) \text{sh } \xi_i z \}}{\text{ch } \xi_i c \pm 1}, \end{aligned} \right\} \quad (62)$$

$$\left. \begin{aligned} u &= -A_0 \left(\frac{r}{a} - \frac{a}{r} \right) \frac{ab}{a^2 - b^2} + A'_0 \left(\frac{r}{b} - \frac{b}{r} \right) \frac{ab}{a^2 - b^2} \\ &+ \sum_n \cos Nz \left[A_n \left\{ G^{(1)}(Nr) + \frac{\mu + \lambda}{2\mu + \lambda} F^{(1)}(Nr) \right\} + A'_n \left\{ G^{(2)}(Nr) \right. \right. \\ &+ \left. \left. \frac{\mu + \lambda}{2\mu + \lambda} F^{(2)}(Nr) \right\} - \frac{\mu + \lambda}{2\mu(2\mu + \lambda)} \left\{ B_n \cdot F^{(1)}(Nr) + B'_n F^{(2)}(Nr) \right\} \right] \\ &- \sum_i \frac{H_1(\xi_i r)}{\Theta_i^2} \left[D_i \left\{ \frac{\mu + \lambda}{2\mu + \lambda} \left(\phi^{(1)}(\xi_i z) - \Psi^{(1)}(\xi_i z) \right) - \frac{\lambda}{2\mu + \lambda} \phi^{(1)}(\xi_i z) \right\} \right. \\ &+ D'_i \left\{ \frac{\mu + \lambda}{2\mu + \lambda} \left(\phi^{(2)}(\xi_i z) - \Psi^{(2)}(\xi_i z) \right) - \frac{\lambda}{2\mu + \lambda} \phi^{(2)}(\xi_i z) \right\} \\ &- E_i \left\{ \frac{1}{2\mu + \lambda} \phi^{(1)}(\xi_i z) + \frac{\mu + \lambda}{2\mu(2\mu + \lambda)} \left(\phi^{(1)}(\xi_i z) - \Psi^{(1)}(\xi_i z) \right) \right\} \\ &- \left. E'_i \left\{ \frac{1}{2\mu + \lambda} \phi^{(2)}(\xi_i z) + \frac{\mu + \lambda}{2\mu(2\mu + \lambda)} \left(\phi^{(2)}(\xi_i z) - \Psi^{(2)}(\xi_i z) \right) \right\} \right], \end{aligned} \right\} \quad (63)$$

$$\left. \begin{aligned} w &= \sum_n \sin Nz \left[-A_n \left\{ \frac{\lambda}{2\mu + \lambda} \chi^{(1)}(Nr) - \frac{\mu + \lambda}{2\mu + \lambda} \left(\chi^{(1)}(Nr) - \omega^{(1)}(Nr) \right) \right\} \right. \\ &- A'_n \left\{ \frac{\lambda}{2\mu + \lambda} \chi^{(2)}(Nr) - \frac{\mu + \lambda}{2\mu + \lambda} \left(\chi^{(2)}(Nr) - \omega^{(2)}(Nr) \right) \right\} \\ &+ B_n \left\{ \frac{1}{2\mu + \lambda} \chi^{(1)}(Nr) - \frac{\mu + \lambda}{2\mu(2\mu + \lambda)} \left(\chi^{(1)}(Nr) - \omega^{(1)}(Nr) \right) \right\} \\ &+ B'_n \left\{ \frac{1}{2\mu + \lambda} \chi^{(2)}(Nr) - \frac{\mu + \lambda}{2\mu(2\mu + \lambda)} \left(\chi^{(2)}(Nr) - \omega^{(2)}(Nr) \right) \right\} \right] \\ &+ \sum_i \frac{H_0(\xi_i r)}{\Theta_i^2} \left[D_i \left\{ Q^{(1)}(\xi_i z) + \frac{\mu + \lambda}{2\mu + \lambda} P^{(1)}(\xi_i z) \right\} + D'_i \left\{ Q^{(2)}(\xi_i z) \right. \right. \\ &+ \left. \left. \frac{\mu + \lambda}{2\mu + \lambda} P^{(2)}(\xi_i z) + \frac{\mu + \lambda}{2\mu(2\mu + \lambda)} \left\{ E_i P^{(1)}(\xi_i z) + E'_i P^{(2)}(\xi_i z) \right\} \right\} \right], \end{aligned} \right\} \quad (64)$$

where

$$\left. \begin{aligned}
 G^{(1)}(Nr) &= \frac{R_{11}^{(1)}(Nr)}{R_{11}^{(1)}(Nb)}, & G^{(2)}(Nr) &= \frac{R_{11}^{(2)}(Nr)}{R_{11}^{(2)}(Na)}, \\
 \frac{F^{(1)}(Nr)}{N} &= \frac{R^{(1)}(Nr) \{bR_{01}^{(1)}(Nb) - aR_{10}^{(1)}(Nb)\} - R_{11}^{(1)}(Nb) \{rR_{01}^{(1)}(Nr) - aR_{10}^{(1)}(Nr)\}}{\{R^{(1)}(Nb)\}^2}, \\
 \frac{F^{(2)}(Nr)}{N} &= \frac{R_{11}^{(2)}(Nr) \{aR_{01}^{(2)}(Na) - bR_{10}^{(2)}(Na)\} - R_{11}^{(2)}(Na) \{rR_{01}^{(2)}(Nr) - bR_{10}^{(2)}(Nr)\}}{\{R_{11}^{(2)}(Na)\}^2}, \\
 \chi^{(1)}(Nr) &= \frac{R_{01}^{(1)}(Nr)}{R_{11}^{(1)}(Nb)}, & \chi^{(2)}(Nr) &= \frac{R_{01}^{(2)}(Nr)}{R_{11}^{(2)}(Na)}, \\
 \frac{\chi^{(1)}(Nr) + \omega^{(1)}(Nr)}{N} &= \frac{R_{01}^{(1)}(Nr) \{bR_{01}^{(1)}(Nb) - aR_{10}^{(1)}(Nb)\} - R_{11}^{(1)}(Nb) \{rR_{11}^{(1)}(Nr) - aR_{00}^{(1)}(Nr)\}}{\{R_{11}^{(1)}(Nb)\}^2}, \\
 \frac{\chi^{(2)}(Nr) + \omega^{(2)}(Nr)}{N} &= \frac{R_{01}^{(2)}(Nr) \{aR_{01}^{(2)}(Na) - bR_{10}^{(2)}(Na)\} - R_{11}^{(2)}(Na) \{rR_{11}^{(2)}(Nr) - bR_{00}^{(2)}(Nr)\}}{\{R_{11}^{(2)}(Na)\}^2}.
 \end{aligned} \right\} \quad (65)$$

So that the dilatation is expressed by

$$\left. \begin{aligned}
 \frac{\partial u}{\partial r} + \frac{u}{r} + \frac{\partial w}{\partial z} &= -A_0 \frac{2b}{a^2 - b^2} + A'_0 \frac{2a}{a^2 - b^2} \\
 &+ \frac{2\mu}{2\mu + \lambda} \sum_n \cos Nz \left\{ NA_n \chi^{(1)}(Nr) + NA'_n \chi^{(2)}(Nr) \right\} \\
 &+ \frac{1}{2\mu + \lambda} \sum_n \cos Nz \left\{ NB_n \chi^{(1)}(Nr) + NB'_n \chi^{(2)}(Nr) \right\} \\
 &- \frac{2\mu}{2\mu + \lambda} \sum_i H_0(\xi_i r) \left\{ \xi_i D_i \phi^{(1)}(\xi_i z) + \xi_i D'_i \phi^{(2)}(\xi_i z) \right\} \\
 &- \frac{1}{2\mu + \lambda} \sum_i H_0(\xi_i r) \left\{ \xi_i E_i \phi^{(1)}(\xi_i z) + \xi_i E'_i \phi^{(2)}(\xi_i z) \right\}.
 \end{aligned} \right\} \quad (66)$$

The components of the stress are now obtained as follows :

$$\left. \begin{aligned}
 \sigma_r &= (2\mu + \lambda) \frac{2ab}{b^2 - a^2} \left(\frac{A_0}{a} - \frac{A'_0}{b} \right) - 2\mu \frac{ab}{b^2 - a^2} \left\{ A_0 \left(\frac{1}{a} - \frac{a}{r^2} \right) \right. \\
 &\quad \left. - A'_0 \left(\frac{1}{b} - \frac{b}{r^2} \right) \right\} + \sum_n \cos Nz \left[NA_n \left\{ \frac{2\mu(\mu + \lambda)}{2\mu + \lambda} \left(\chi^{(1)}(Nr) + \omega^{(1)}(Nr) \right) \right. \right. \\
 &\quad \left. \left. - \frac{2\mu(\mu + \lambda)}{2\mu + \lambda} \left(\chi^{(2)}(Nr) + \omega^{(2)}(Nr) \right) \right\} \right]
 \end{aligned} \right\} \quad (108)$$

$$\begin{aligned}
& -\frac{2\mu G^{(1)}(Nr)}{Nr} - \frac{2\mu(\mu+\lambda)}{2\mu+\lambda} \frac{F^{(1)}(Nr)}{Nr} \Big\} + NA'_n \Big\{ \frac{2\mu(\mu+\lambda)}{2\mu+\lambda} \Big(\chi^{(2)}(Nr) \\
& + \omega^{(2)}(Nr) \Big) - \frac{2\mu G^{(2)}(Nr)}{Nr} - \frac{2\mu(\mu+\lambda)}{2\mu+\lambda} \frac{F^{(2)}(Nr)}{Nr} \Big\} - NB_n \Big\{ \frac{\mu+\lambda}{2\mu+\lambda} \\
& \times \Big(\chi^{(1)}(Nr) - \omega^{(1)}(Nr) - \frac{F^{(1)}(Nr)}{Nr} \Big) + \frac{\lambda(\mu+\lambda)}{\mu(2\mu+\lambda)} \chi^{(1)}(Nr) \Big\} \\
& - NB'_n \Big\{ \frac{\mu+\lambda}{2\mu+\lambda} \Big(\chi^{(2)}(Nr) - \omega^{(2)}(Nr) - \frac{F^{(2)}(Nr)}{Nr} \Big) + \frac{\lambda(\mu+\lambda)}{\mu(2\mu+\lambda)} \chi^{(2)}(Nr) \Big\} \Big] \\
& - \sum_i \xi_i \frac{H'_i(\xi_i r)}{\Theta_i^2} \Big[D_i \Big\{ \frac{2\mu(\mu+\lambda)}{2\mu+\lambda} \Big(\phi^{(1)}(\xi_i z) - \Psi^{(1)}(\xi_i z) \Big) - \frac{2\mu\lambda}{2\mu+\lambda} \phi^{(1)}(\xi_i z) \Big\} \\
& + D'_i \Big\{ \frac{2\mu(\mu+\lambda)}{2\mu+\lambda} \Big(\phi^{(2)}(\xi_i z) - \Psi^{(2)}(\xi_i z) \Big) - \frac{2\mu\lambda}{2\mu+\lambda} \phi^{(2)}(\xi_i z) \Big\} \\
& + E_i \Big\{ \frac{\mu+\lambda}{2\mu+\lambda} \Big(\phi^{(1)}(\xi_i z) - \Psi^{(1)}(\xi_i z) \Big) + \frac{2\mu}{2\mu+\lambda} \phi^{(1)}(\xi_i z) \Big\} + E'_i \Big\{ \frac{\mu+\lambda}{2\mu+\lambda} \\
& \times \Big(\phi^{(2)}(\xi_i z) - \Psi^{(2)}(\xi_i z) \Big) + \frac{2\mu}{2\mu+\lambda} \phi^{(2)}(\xi_i z) \Big\} \Big] + \sum_i \xi_i \frac{H_0(\xi_i r)}{\Theta_i^2} \Big[\frac{2\mu\lambda}{2\mu+\lambda} \\
& \times \Big(D_i \phi^{(1)}(\xi_i z) + D'_i \phi^{(2)}(\xi_i z) \Big) - \frac{\lambda}{2\mu+\lambda} \Big(E_i \phi^{(1)}(\xi_i z) + E'_i \phi^{(2)}(\xi_i z) \Big) \Big]
\end{aligned} \tag{67}$$

$$\begin{aligned}
\sigma_{\theta} = & 2\mu \frac{ab}{b^2 - a^2} \Big\{ A_0 \Big(\frac{1}{a} - \frac{a}{r^2} \Big) - A'_0 \Big(\frac{1}{b} - \frac{b}{r^2} \Big) \Big\} \\
& + \lambda \Big\{ \frac{A_0 2b}{b_2 - a_2} + \frac{A'_0 2a}{a^2 - b^2} \Big\} + \sum_n \frac{\cos Nz}{r} \Big[A_n \Big\{ 2\mu G^{(1)}(Nr) \\
& + \frac{2\mu(\mu+\lambda)}{2\mu+\lambda} F^{(1)}(Nr) - \frac{2\mu\lambda}{2\mu+\lambda} Nr \cdot \chi^{(1)}(Nr) \Big\} + A'_n \Big\{ 2\mu G^{(2)}(Nr) \\
& + \frac{2\mu(\mu+\lambda)}{2\mu+\lambda} F^{(2)}(Nr) - \frac{2\mu\lambda}{2\mu+\lambda} Nr \cdot \chi^{(2)}(Nr) \Big\} - B_n \Big\{ \frac{\mu+\lambda}{2\mu+\lambda} F^{(1)}(Nr) \\
& + \frac{\lambda}{2\mu+\lambda} Nr \cdot \chi^{(1)}(Nr) \Big\} - B'_n \Big\{ \frac{\mu+\lambda}{2\mu+\lambda} F^{(2)}(Nr) + \frac{\lambda}{2\mu+\lambda} Nr \cdot \chi^{(2)}(Nr) \Big\} \Big] \\
& - \sum_i \frac{H_i(\xi_i r)}{\Theta_i^2 r} \Big[D_i \Big\{ \frac{2\mu(\mu+\lambda)}{2\mu+\lambda} \Big(\phi^{(1)}(\xi_i z) - \Psi^{(1)}(\xi_i z) \Big) - \frac{2\mu\lambda}{2\mu+\lambda} \phi^{(1)}(\xi_i z) \Big\} \\
& + D'_i \Big\{ \frac{2\mu(\mu+\lambda)}{2\mu+\lambda} \Big(\phi^{(2)}(\xi_i z) - \Psi^{(2)}(\xi_i z) \Big) - \frac{2\mu\lambda}{2\mu+\lambda} \phi^{(2)}(\xi_i z) \Big\} \\
& + E_i \Big\{ \frac{2\mu}{2\mu+\lambda} \phi^{(1)}(\xi_i z) + \frac{\mu+\lambda}{2\mu+\lambda} \Big(\phi^{(1)}(\xi_i z) - \Psi^{(1)}(\xi_i z) \Big) \Big\} \\
& + E'_i \Big\{ \frac{2\mu}{2\mu+\lambda} \phi^{(2)}(\xi_i z) + \frac{\mu+\lambda}{2\mu+\lambda} \Big(\phi^{(2)}(\xi_i z) - \Psi^{(2)}(\xi_i z) \Big) \Big\} \Big] \\
& - \sum_i \xi_i \frac{H_0(\xi_i r)}{\Theta_i^2} \Big[\frac{2\mu\lambda}{2\mu+\lambda} \Big\{ D_i \phi^{(1)}(\xi_i z) + D'_i \phi^{(2)}(\xi_i z) \Big\} \\
& + \frac{\lambda}{2\mu+\lambda} \Big\{ E_i \phi^{(1)}(\xi_i z) + E'_i \phi^{(2)}(\xi_i z) \Big\} \Big],
\end{aligned} \tag{68}$$

$$\sigma_z = \lambda \left\{ \frac{A_0 2b}{b^2 - a^2} + \frac{A'_0 2a}{a^2 - b^2} \right\} + \sum_n \cos Nz \left[\frac{2\mu(\mu+\lambda)}{2\mu+\lambda} \left\{ NA_n (\chi^{(1)}(Nr) - \omega^{(1)}(Nr)) + NA'_n (\chi^{(2)}(Nr) - \omega^{(2)}(Nr)) \right\} + NB_n \left\{ \frac{\mu+\lambda}{2\mu+\lambda} (\omega^{(1)}(Nr) - \chi^{(1)}(Nr)) + \chi^{(1)}(Nr) \right\} + NB'_n \left\{ \frac{\mu+\lambda}{2\mu+\lambda} (\omega^{(2)}(Nr) - \chi^{(2)}(Nr)) + \chi^{(2)}(Nr) \right\} \right] - \sum_i \frac{H_0(\xi_i r)}{\theta_i^2} \left[\frac{2\mu(\mu+\lambda)}{2\mu+\lambda} \left\{ \xi_i D_i (\phi^{(1)}(\xi_i z) + \psi^{(1)}(\xi_i z)) + \xi_i D'_i (\phi^{(2)}(\xi_i z) + \psi^{(2)}(\xi_i z)) \right\} + \xi_i E_i \left\{ \frac{\lambda}{2\mu+\lambda} \phi^{(1)}(\xi_i z) - \frac{\mu+\lambda}{2\mu+\lambda} (\phi^{(1)}(\xi_i z) - \psi^{(1)}(\xi_i z)) \right\} + \xi_i E'_i \left\{ \frac{\lambda}{2\mu+\lambda} \phi^{(2)}(\xi_i z) - \frac{\mu+\lambda}{2\mu+\lambda} (\phi^{(2)}(\xi_i z) - \psi^{(2)}(\xi_i z)) \right\} \right], \quad (69)$$

$$\tau_{rz} = \sum_n N \sin Nz \left[\frac{2\mu(\mu+\lambda)}{2\mu+\lambda} \left\{ A_n F^{(1)}(Nr) + A'_n F^{(2)}(Nr) \right\} + B_n \left\{ G^{(1)}(Nr) - \frac{\mu+\lambda}{2\mu+\lambda} F^{(1)}(Nr) \right\} + B'_n \left\{ G^{(2)}(Nr) - \frac{\mu+\lambda}{2\mu+\lambda} F^{(2)}(Nr) \right\} \right] - \sum_i \xi_i \frac{H_1(\xi_i r)}{\theta_i^2} \left[\frac{2\mu(\mu+\lambda)}{2\mu+\lambda} \left\{ D_i P^{(1)}(\xi_i z) + D'_i P^{(2)}(\xi_i z) \right\} + E_i \left\{ Q^{(1)}(\xi_i z) - \frac{\mu+\lambda}{2\mu+\lambda} P^{(1)}(\xi_i z) \right\} + E'_i \left\{ Q^{(2)}(\xi_i z) - \frac{\mu+\lambda}{2\mu+\lambda} P^{(2)}(\xi_i z) \right\} \right]. \quad (70)$$

6. Annular thick Plate having unequal Displacement between inner and outer fixed Boundaries

To solve the stress problem, three conditions* must be always satisfied at each boundary belonging to the elastic medium under consideration. The condition that a circumference is fixed, is denoted by the three cases as follows:

- (i) $w = 0, \quad u = 0;$
- (ii) $w = 0, \quad \frac{\partial w}{\partial r} = 0;$
- (iii) $u = 0, \quad \frac{\partial u}{\partial r} = 0.$

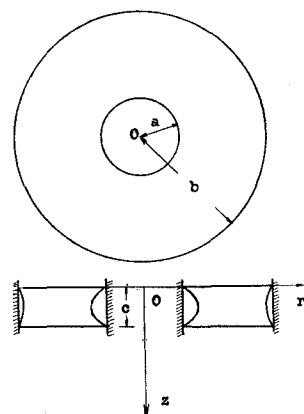


Fig. 4.

* Because of the axially symmetrical stress distribution, a condition among the three which denote that a circumference is fixed: that is $v=0$, can be satisfied in itself. So in each condition of the three: (i), (ii), and (iii), there is given two conditions.

The first case denotes all the points at the boundary can not displace, and the second denotes the well-known condition, the so called "fixed boundary". We will choose the condition of the first case for satisfying that the inner and outer boundaries are fixed, and one more condition we must consider is that there act no force on both of the surfaces $z=0$ and $z=c$. Hence

$$\begin{aligned} u_{r=b} &= 0, & u_{r=a} &= 0, \\ (\tau_{rz})_{z=0} &= 0, & (\tau_{rz})_{z=c} &= 0, \end{aligned}$$

which yield

$$A_n = A'_n = 0, \quad E_i = E'_i = 0.$$

The difference of the deflections between inner and outer circumferences relate to a pair of shearing forces which act along the inner and outer circumferences, so u and w can be described by the boundary shear T . Accordingly the shearing forces per unit of length along both circumferences become $T/2a\pi$ and $T/2b\pi$. If the distributions of the shearing tractions applied to the edges are regarded as a parabolic surface, we may assume

$$\left. \begin{aligned} (\tau_{rz})_{r=a} &= \frac{3T}{\pi ac} \frac{z(c-z)}{c^2}, \\ (\tau_{rz})_{r=b} &= \frac{3T}{\pi bc} \frac{z(c-z)}{c^2}. \end{aligned} \right\} \quad (71)$$

Hence

$$\left. \begin{aligned} S_n [(\tau_{rz})_{z=a}] &= \frac{3T}{\pi ac^3} \frac{(1-(-1)^n)}{N^3}, \\ S_n [(\tau_{rz})_{r=b}] &= \frac{3T}{\pi bc^3} \frac{(1-(-1)^n)}{N^3}, \end{aligned} \right\} \quad (72)$$

$$\therefore B_n N = \frac{6T}{\pi abc^4} \frac{(1-(-1)^n)}{N^3}, \quad B'_n N = \frac{6T}{\pi b^2 c^4} \frac{(1-(-1)^n)}{N^3}. \quad (73)$$

We therefore have

$$\left. \begin{aligned} u &= - \sum_n \cos Nz \frac{6T(\mu+\lambda)(1-(-1)^n)}{2\pi c^4 N^4 b(2\mu+\lambda)\mu} \left\{ \frac{F^{(1)}Nr}{b} - \frac{F^{(2)}(Nr)}{a} \right\} \\ &\quad - \sum_i \frac{H_1(\xi_i r)}{\Theta_i^2} \cdot D_i \left\{ \frac{\mu+\lambda}{2\mu+\lambda} \left(\phi^{(1)}(\xi_i z) - \Psi^{(1)}(\xi_i z) \right) - \frac{\lambda}{2\mu+\lambda} \phi^{(1)}(\xi_i z) \right\}, \end{aligned} \right\} \quad (74)$$

$$\left. \begin{aligned} w &= - \sum_n \sin Nz \frac{6T(1-(-1)^n)}{\pi bc^4 N^4} \left[\left\{ \frac{1}{b(2\mu+\lambda)} \chi^{(1)}(Nr) - \frac{\mu+\lambda}{2b\mu(2\mu+\lambda)} \right. \right. \\ &\quad \times \left(\omega^{(1)}(Nr) - \chi^{(1)}(Nr) \right) \Big\} + \left\{ \frac{1}{a(2\mu+\lambda)} \chi^{(2)}(Nr) - \frac{\mu+\lambda}{2a\mu(2\mu+\lambda)} \right. \\ &\quad \times \left(\omega^{(2)}(Nr) - \chi^{(2)}(Nr) \right) \Big\} \Big] + \sum_i \frac{H_0(\xi_i r)}{\Theta_i^2} \cdot D_i \left\{ Q^{(1)}(\xi_i z) + \frac{\mu+\lambda}{2\mu+\lambda} P^{(1)}(\xi_i z), \right\} \end{aligned} \right\} \quad (75)$$

$$\sigma_r = \sum_n \cos Nz \frac{6T(1-(-1)^n)}{\pi b c^4 N^3} \left\{ \frac{\mu+\lambda}{b(2\mu+\lambda)} \left(\omega^{(1)}(Nr) - \chi^{(1)}(Nr) - \frac{F^{(2)}(Nr)}{Nr} \right) \right. \\ \left. + \frac{\lambda(\mu+\lambda)}{b\mu(2\mu+\lambda)} \chi^{(1)}(Nr) - \frac{\mu+\lambda}{a(2\mu+\lambda)} \left(\omega^{(2)}(Nr) - \chi^{(2)}(Nr) - \frac{F^{(2)}(Nr)}{Nr} \right) \right. \\ \left. + \frac{\lambda(\mu+\lambda)}{a\mu(2\mu+\lambda)} \chi^{(2)}(Nr) \right\} - \sum_i \frac{H_i(\xi_i r)}{\Theta_i^2} \cdot \xi_i D_i \left\{ \frac{2\mu(\mu+\lambda)}{2\mu+\lambda} \left(\phi^{(1)}(\xi_i z) - \psi^{(1)}(\xi_i z) \right) \right. \\ \left. - \frac{2\mu\lambda}{2\mu+\lambda} \phi^{(1)}(\xi_i z) \right\} - \sum_i \frac{H_0(\xi_i r)}{\Theta_i^2} \cdot \frac{2\mu\lambda}{2\mu+\lambda} \xi_i D_i \phi^{(1)}(\xi_i z), \quad (76)$$

$$\sigma_z = - \sum_n \cos Nz \frac{6T(1-(-1)^n)}{\pi b c^4 N^3} \left\{ \frac{\mu+\lambda}{b(2\mu+\lambda)} \left(\omega^{(1)}(Nr) - \chi^{(1)}(Nr) \right) \right. \\ \left. + \frac{1}{b} \chi^{(1)}(Nr) - \frac{\mu+\lambda}{a(2\mu+\lambda)} \left(\omega^{(2)}(Nr) - \chi^{(2)}(Nr) \right) - \frac{1}{a} \chi^{(2)}(Nr) \right\} \\ - \sum_i \frac{H_0(\xi_i r)}{\Theta_i^2} \cdot \frac{2\mu(\xi_i+\lambda)}{2\mu+\lambda} \xi_i D_i \left(\phi^{(1)}(\xi_i z) + \psi^{(1)}(\xi_i z) \right), \quad (77)$$

$$\tau_{rz} = \sum_n \sin Nz \frac{24T(1-(-1)^n)}{\pi b c^4 N^3} \left\{ \frac{1}{b} G^{(1)}(Nr) - \frac{\mu+\lambda}{b(2\mu+\lambda)} F^{(1)}(Nr) \right. \\ \left. - \frac{1}{a} G^{(2)}(Nr) + \frac{\mu+\lambda}{a(2\mu+\lambda)} F^{(2)}(Nr) \right\} + \sum_i \frac{H_i(\xi_i r)}{\Theta_i^2} \cdot \xi_i D_i \frac{2\mu(\mu+\lambda)}{2\mu+\lambda} P^{(1)}(\xi_i z). \quad (78)$$

The constant of integration D_i will now be calculated from the boundary condition. As the plate is free from any force on the surface $z=0$ and $z=c$, then we have

$$\sigma_z|_{z=0} = 0. \quad (79)$$

Before the above calculation can be performed, it is better to transform the first term in Eq. (52), as follows:

The first Term

$$= - \sum_n \cos Nz \frac{6T(1-(-1)^n)}{\pi b c^4 N^3} \left\{ \frac{\mu+\lambda}{b(2\mu+\lambda)} \left(\omega^{(1)}(Nr) - \chi^{(1)}(Nr) \right) \right. \\ \left. + \frac{1}{b} \chi^{(1)}(Nr) - \frac{\mu+\lambda}{a(2\mu+\lambda)} \left(\omega^{(2)}(Nr) - \chi^{(2)}(Nr) \right) - \frac{1}{a} \chi^{(2)}(Nr) \right\},$$

with the aid of Eqs. (66), (56), and (57)

The first term

$$= - \sum_n \sum_i \cos Nz \frac{6T(1-(-1)^n)}{\pi b c^4 N^3} \cdot \frac{H_0(\xi_i r)}{\Theta_i^2} \left\{ H_0(\xi_i b) \right. \\ \left. + H_0(\xi_i a) \right\} \left\{ \frac{\mu+\lambda}{2\mu+\lambda} \frac{4\xi_i^2 N}{(N^2 + \xi_i^2)^2} + \frac{2N}{N^2 + \xi_i^2} \right\}.$$

$\therefore$ The first term

$$= - \sum_i \frac{6TH_0(\xi_i r)}{\pi b^2 \{\Theta_i\}^2} \left\{ H_0(\xi_i b) + H_0(\xi_i a) \right\} \left\{ \frac{1}{\xi_i^2 c^2} \frac{4\mu+3\lambda}{2\mu+\lambda} \rho^{(1)}(\xi_i z) - \frac{\mu+\lambda}{2\mu+\lambda} \frac{1}{\xi_i^3 c^3} \Omega^{(1)}(\xi_i z) \right\},$$

where

$$\left. \begin{aligned} \rho^{(1)}(\xi_i z) &= \frac{c-2z}{2c} - \frac{1}{\xi_i c} \phi^{(1)}(\xi_i z) \\ \Omega^{(1)}(\xi_i z) &= \phi^{(1)}(\xi_i z) + \Psi^{(1)}(\xi_i z). \end{aligned} \right\} \quad (80)$$

Accordingly, Eq. (80) yields

$$D_i = \frac{6T}{\pi b^2 \xi_i} \cdot \frac{H_0(\xi_i b) - H_0(\xi_i a) b/a}{\mu \{\Theta_i\}^2} \left\{ \frac{4\mu+3\lambda}{2\mu+\lambda} \frac{\rho^{(1)}(0)}{(\xi_i c)^2 \Omega^{(1)}(0)} - \frac{1}{2(\xi_i c)^3} \right\}. \quad (81)$$

7. Numerical Example

As an example, we consider a very thick plate the radius of the inner and outer portion of which are $a=c$ and $b=2c$, where c denotes the thickness of the plate. In this case we have the values of the coefficients as shown in the following tables:

Table 1.

i	$\xi_i c$	$\text{sh} \xi_i c$	$\text{ch} \xi_i c$
1	3.19	12.1236	12.1648
2	6.31	274.557	274.559
3	9.44	6290.86	6290.86
4	12.58	145343.	145343.

Table 2.

i	$\phi(0)$	$\Psi(0)$	$\rho(0)/(\xi_i c)^2$
1	0.92091	0.24231	0.02077
2	0.99634	0.02309	0.00859
3	0.99984	0.00150	0.00441
4	0.99999	0.00009	0.00266

Table 3.

i	$\Omega(0)$	$\rho(0)/(\xi_i c)^2 \cdot \Omega(0)$	$1/(\xi_i c)^3$
1	0.68860	0.03016	0.03081
2	0.97325	0.00882	0.00398
3	0.99834	0.00442	0.00119
4	0.99990	0.00266	0.00050

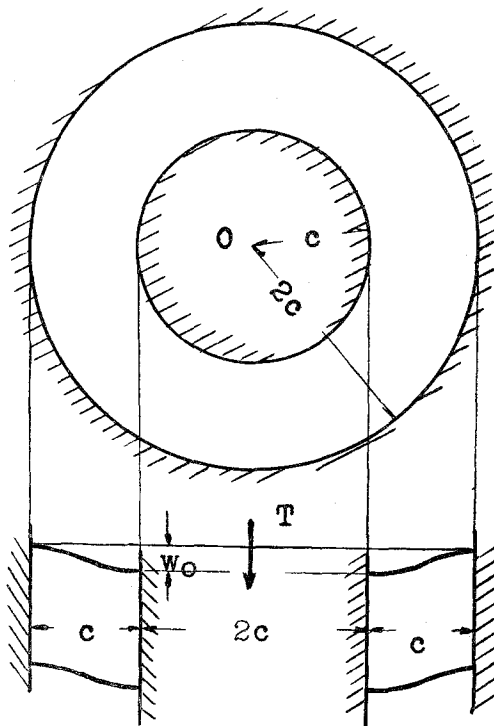


Fig. 5.

Let the Poisson's ratio be 0.3, then

$$\lambda = 1.5 \mu, \quad \frac{4\mu + 3\lambda}{2\mu + \lambda} = 1.7.$$

Hence the values of D_i are calculated from Eq. (58) as follows:

Table 4.

i	$\xi_i a \cdot D_i H_0(\xi_i b)$	$D_i H_0(\xi_i b)$
1	0.04685	0.00937
2	0.03275	0.00330
3	0.01877	0.00127
4	0.01205	0.00060
5	0.00801	0.00032

On the other hand the values of $H_0(\xi_i r)/H_0(\xi_i b)$ are given in the following table

Table 5.

Values of $H_0(\xi_i r)/H_0(\xi_i b)$

i	$r=a$	$r=(b+4a)/5$	$r=(2b+3a)/5$	$r=(3b+2a)/5$	$r=(4b+a)/5$	$r=b$
1	-1.3360	-1.0943	-0.4779	0.2148	0.7557	1.0000
2	1.4105	0.4818	-0.9203	-0.9315	0.2793	1.0000
3	-1.4100	0.3410	1.0000	-0.8744	-0.3619	1.0000
4	1.4134	-1.0195	0.3324	-0.4022	-0.6676	1.0000
5	-1.3964	1.2759	-1.1812	1.1044	0.0105	1.0000

By virtue of the above results we can obtain the values of w and σ_r ; the variation of w and σ_r with r and $z=0$, and the variation of σ_r with z and $r=a, b$ are shown in the following tables and figure.

Table 6.

The variation of w with r ($z=0$). Tb^2/Ec^3

$r=a$	$r=1.2a$	$r=1.4a$	$r=1.6a$	$r=1.8a$	$r=2a$
0.0214	0.0165	0.0111	0.0020	0.0030	0.0000

The variation of σ_r with r ($z=0$). T/c^2

$r=a$	$r=1.2a$	$r=1.4a$	$r=1.6a$	$r=1.8a$	$r=2a$
-0.407	-0.159	-0.046	0.024	0.122	0.245

Table 7.
The variation of σ_r with z . T/c^2

r	$z=0$	$z=c/8$	$z=c/4$	$z=3c/4$	$z=7c/8$	$z=c$
a	-0.407	-0.228	-0.140	0.140	0.228	0.407
b	0.245	0.136	0.083	-0.083	-0.136	-0.245

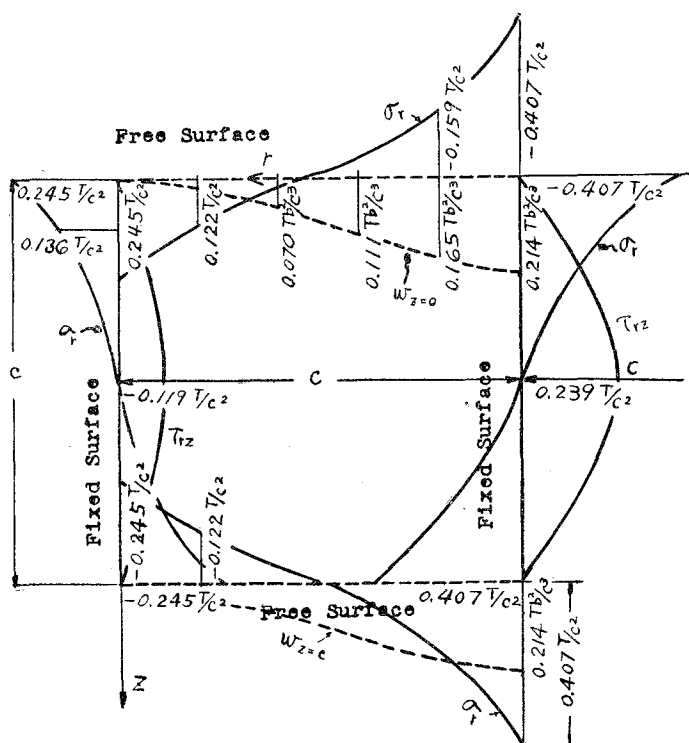


Fig. 6.

(Received May 20, 1960)

References

- 1) B. Galerkin: Contribution à la solution générale du problème de la théorie de l'élasticité dans le cas de trois dimensions, Comptes Rendus, 190 (1930)
- 2) A. E. H. Love: The Mathematical theory of elasticity, P. 262, ed. 4
- 3) S. Timoshenko and J. N. Goodier: Theory of Elasticity, P.59, (McGraw-Hill, 1951)

鑄物砂炭酸ガス処理法の高温における性質について

宮本 武・菊地 千之

On the Properties of CO₂ Process at Elevated Temperatures

Takeshi Miyamoto and Kazuyuki Kikuchi

Abstract

In this study, the authors reported the results of the experiment which was carried out to investigate elevated temperature properties and the reclamation of sand in the CO₂ process.

Above the temperatures of 600°C, the hot strength of CO₂ process sand decreases greatly down to less than 2 kg/cm². Contrary to the above mentioned result, the retained strength of the CO₂ process sand increases greatly and poorer collapsibility results.

Furthermore, the authors tried to find out the percentage of sodium contained in the CO₂ process sand which can be separated by washing with water and obtained the result that about 45--50% of vitrified alkali was separated from the sand in the CO₂ process by washing with hot water at 50°C temperature.

I. 緒 言

CO₂ プロセスによる砂型の成型法は乾燥炉を使用することなく鑄型に出来る点、粘結剤として珪酸ソーダ、および炭酸ガスが比較的安価であるなど多くの特徴を有している。しかし一方においてまた多くの欠点がある。すなわち成型後に吸湿性が強い、塗型が困難である、古砂の回収ができない、崩壊性が悪い、吹かれるというような種々の欠陥が生じている。

このような欠点の原因となるものは色々と考えられるが、近年鑄物砂の高温性質が鑄物の良否、ことに鑄底の発生状態と密接な関連性があることが明白になった。このことにより CO₂ プロセスにおいても砂の高温性質が不明であるために基因しているものと考えられる。

以上のことから高温時における CO₂ プロセス使用砂の状態の変化を知るために、高温強度および崩壊性に関連のある残留強度について、又一度使用した砂の回収法について試験を行なつて得た結果を報告する。

II. 高 温 強 度

1. 実験材料およびその方法

実験に使用した珪砂は三栄銀砂 5 号である。この砂に対して、粘結剤として日産化学製サ

ンドセットを使用した。添加量の決定は従前の研究¹⁾および予備実験により4%とした。この添加量のときが、ガス処理時間の変化に対して最も安定した強度を示し、現場的にも普通に添加されている量である。粘結剤添加後約10分間混練し、調整後の砂はただちに密閉罐中に保存した。

試験片寸法はAFA規定の2"×2"の円筒状試験片とし、AFA規定の搗固機で割型を用い3回搗固めて作製した。これをただちにガス処理しデシケーター中に保存した。ガス処理時間は5, 10, 20秒とした。加熱時間については、AFA高温性質研究委員会²⁾の実験結果を参考にして12分とした。加熱温度は200°Cから900°Cまでとして、高温強度と残留強度を測定した。又残留強度測定前に通気度を、強度試験終了後の砂についてpHの測定、顕微鏡による砂の観察をあわせて行なった。

2. 実験結果および考察

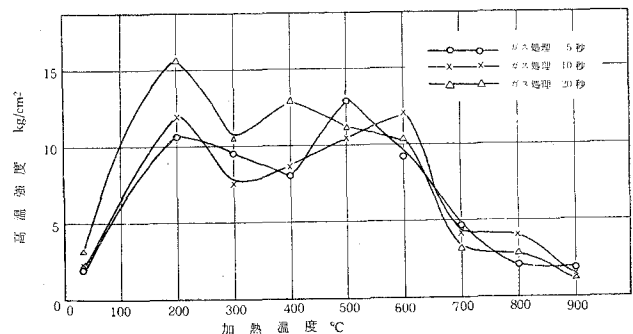
A. 高温における強度

第1図に加熱温度と高温強度の関係を示す。加熱温度低い場合は、高温強度がガス処理時間にかかわらず一般に高くなっている。ガス処理時間20秒では200°Cにおいて16.4 kg/cm²という最高強度を示し、その後漸次強度を低下し、600°C以上では急激に強度を減少し900°Cにおいて2 kg/cm²以下にまで低下している。ガス処理時間10秒, 5秒では最高強度がそれぞれ600°C, 500°Cにおいてあらわれ、20秒の場合と同様に600°C以上にて急激に強度を減少している。

CO₂プロセスは水ガラスと炭酸ガスとの反応によるシリカゲルの形成に基づいておるもので、この反応は二通りの仕方をする³⁾。

1) 炭酸ガスと反応してシリカゲルを作る反応で、このゲルはシリカ

と水との化合物であるから水を失うと強度の全くないシリカだけとなる。2) 炭酸ガスと反応する前に結合水分を失った場合、ガラス状の非常に強度の高い固体シリケートを形成する。以上により、5秒, 10秒という短時間のガス処理試験片では水ガラスと炭酸ガスとの反応は不十分であるため、未反応水ガラスが試験片中に残つて居り、また炭酸ガスによる脱水も充分に行なわれておらない状態であるため、これらが加熱によつて反応が進行して、ガラス状の固体シリケートを形成し、また一方脱水作用によりシリカだけが生ずることになる。一定加熱時間で加熱温度が高くなるにしたがい、より安定な状態へと反応が進行し、それぞれ500°C, 600°Cで



第1図 高温強度試験における加熱温度と強度との関係

最高強度を示すものと思われる。

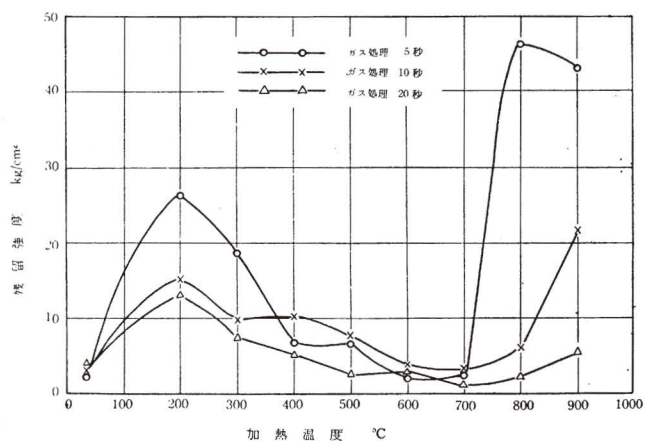
ガス処理時間 20 秒の試験片では、水ガラスと炭酸ガスとの反応は加熱以前に充分に行なわれておるため、シリカゲルの生成も一様におこなわれ、砂粒子間の結合も密になり、短時間の一定加熱温度でさらに安定した状態になるのではないかとと思われる。このため 200°C で最高強度を示し、その後 600°C までの間では強度の著しい変化がみられない。

600°C 以上の加熱温度では、ガス処理時間の変化に対する強度の影響がほとんどあらわれず、一様に強度の低下を示している。700°C で約 4.5 kg/cm²、900°C では 1.7 kg/cm² となる。丁度鋼材における低温脆性の遷移点と同じような現象が 600°C から 700°C の間で生じている。600°C 以上の加熱温度で強度が低下してくるのは、試験片中のガラス状シリケートが急激に加熱され、収縮と亀裂が生ずるためではないかとと思われる。一方珪砂がこれらの温度において α 石英より β 石英に転移するため、砂粒子自身が膨脹するためと思われる。さらに加熱がすすみ 800°C 以上となると珪酸塩は熔融し始め、珪砂は β 石英から β -鱗石英への転移を起すため試験片は非常に塑性的となり、荷重を加えると試験片は塑性流れを起す状態となるため強度は増加しないこととなる。

B. 残留強度

残留強度とは、試験片を一定温度で、一定時間加熱した後、常温まで徐冷して強度を測定した値をもつて表わす。そのため実際の現場作業における型ばらし、砂落としおよび中子の熱間亀裂などの問題解決に関連する強度である。実際の鋳型の場合には熔融金属が冷却してゆくので冷却速度が場所により異なるため条件はちがってくるが、型ばらしの問題、すなわち崩壊性に対して有効な試験である。

加熱炉から取出した試験片はデシケーター中で徐冷し、強度を測定した。この結果を第 2 図に示す。この図から明らかなように、比較的温度の低い 200°C のところで最高強度を示し、500°C から強度が低下して、600°C、700°C 以上の温度で強度が再び漸次上昇している。600°C、700°C 以上で強度が上向きになるのは、珪酸塩が熱されてガラス化し始め、砂粒をとりまく粘結剤が高温でさらされる



第2図 残留強度試験における加熱温度と強度との関係

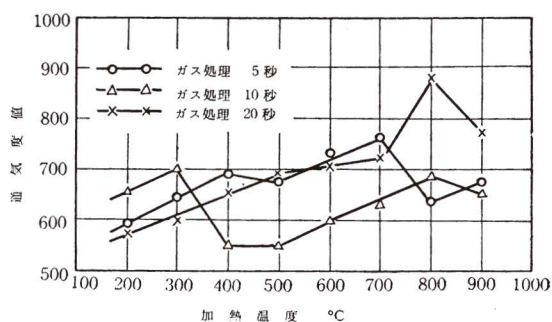
ために部分的に焼付いて、これが徐々に冷却されるにしたがつて、そのままの状態に固化するためであると思われる。それ故に高温における強度と異なつて、試験片自体が非常に硬いものとなるためであろう。又 700°C 以上の加熱温度で生ずる強度と 200°C から 500°C までの加熱温度で生ずる強度とはその硬化機構が異なるため差異が生ずるのであると思われる。

第3図は各温度に加熱した後に徐冷した試験片について通気度を測定した結果を示す。

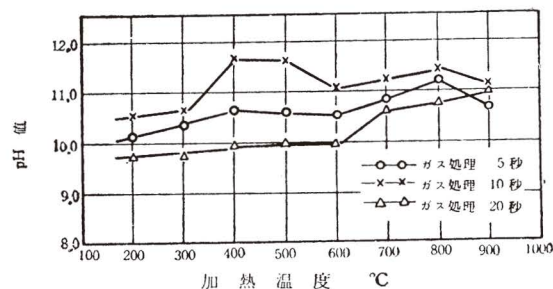
ガス処理時間が短い試験片では、加熱温度が高くなるにしたがつて、通気度が高くなり、残留強度の場合と逆の現象を示している。通気度はそれぞれ 700°C 、 800°C において最大値を示している。一般に生型では、ガス処理時間、添加量の変化に対して通気度の値はあまり影響を受けないが⁴⁾、高温に加熱されると砂粒子間の結合が変化するため、ガス処理時間、粘結剤の添加量が通気度に対して影響を与えるものと思われる。

次に残留強度を測定した試験片について、その pH 値を参考のために測定したところ第4図のような結果を得た。

この結果加熱温度 200°C から 600°C 位までの間では、あまり変化はないが、加熱温度 700°C から 900°C の間では変化



第3図 残留強度試験における加熱温度と通気度の関係



第4図 残留強度試験における加熱温度とpHの関係

している。これは残留強度が、この温度範囲内で一定とならず、大きく変化しているのと同じような傾向を示している。この温度範囲内においては珪砂自身に変化しており、水ガラスと炭酸ガスとの間における反応生成物と全く異なつたものが生じておるためであろうと思われる。

写真1~7は高温試験を行なつた珪砂について顕微鏡をもちいて砂粒子の状態を観察したものである。写真1は原砂である。写真2, 3はサンドセットを添加した砂で全体として茶色をなし、いぶされたような色である。

写真4は茶色に焼け、試験片に荷重を加えると縦に亀裂が入つて破壊する。写真5では完全に真黒に焼けており、すべての試験片中 500°C が一番濃い色をしている。亀裂の数が多くなる。写真6になると試験直前においてその表面は赤味をおび、冷却するにしたがつて薄いねずみ色を呈する。砂の表面にはサンドセットの燃焼生成物のようなものが僅かに附着している。

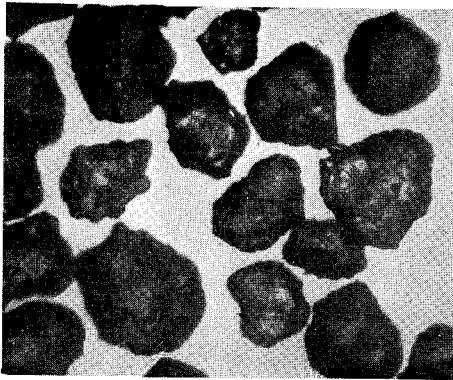


写真1. 三栄銀珪砂5号
原 砂

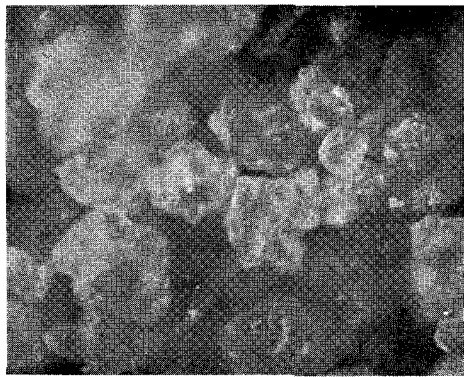


写真4. サンドセット添加量 4%
炭酸ガス処理時間 20 秒
加熱温度 300°C

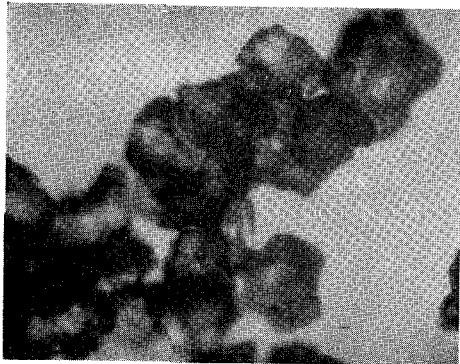


写真2. サンドセット添加量 4%
炭酸ガス処理時間 ナシ
加熱温度 ナシ



写真5. サンドセット添加量 4%
炭酸ガス処理時間 20 秒
加熱温度 500°C

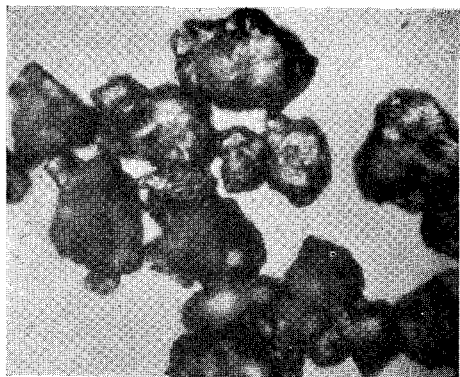


写真3. サンドセット添加量 8%
炭酸ガス処理時間 ナシ
加熱温度 ナシ

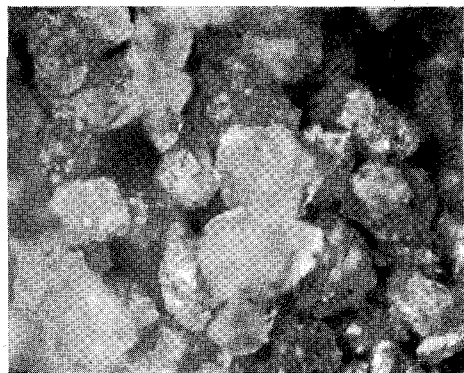


写真6. サンドセット添加量 4%
炭酸ガス処理時間 20 秒
加熱温度 700°C

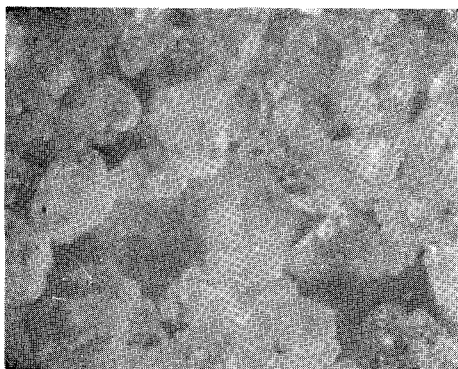
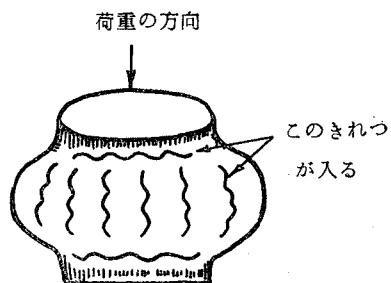
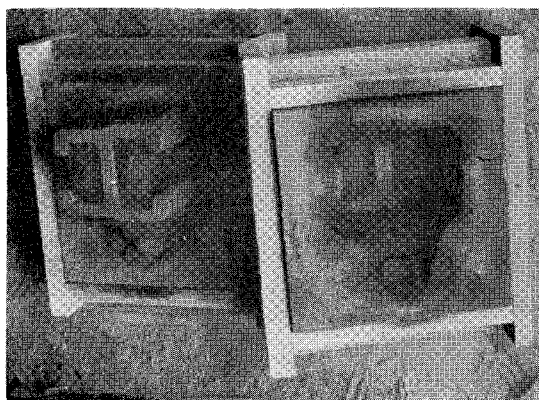


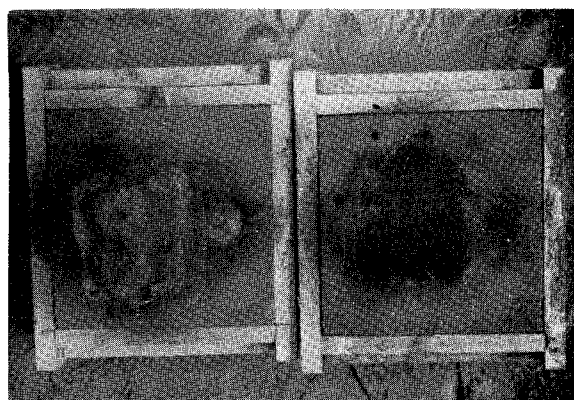
写真7. サンドセット添加量 4%
炭酸ガス処理時間 20 秒
加熱温度 900°C



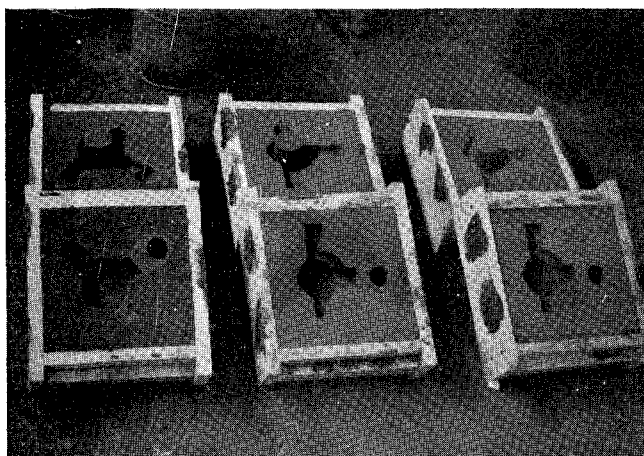
第5図 加熱温度 900°C の試験



第8図(A) 鋳込後 20 分



第8図(B) 鋳込後 60 分



第9図 第7図の木型により造型した

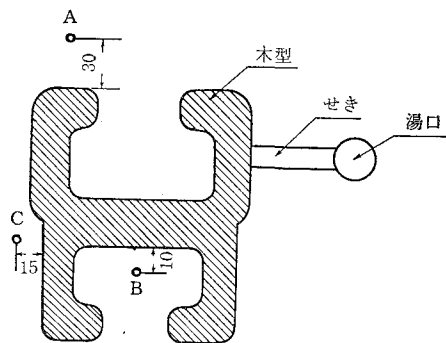
写真7では完全に赤色を呈し、荷重を加えると第5図の様になり、真中がふくらんで、冷却途中において縦に亀裂が生ずる。完全に冷却した場合、原砂と同じ白色になる。

III. 鋳 込 試 験

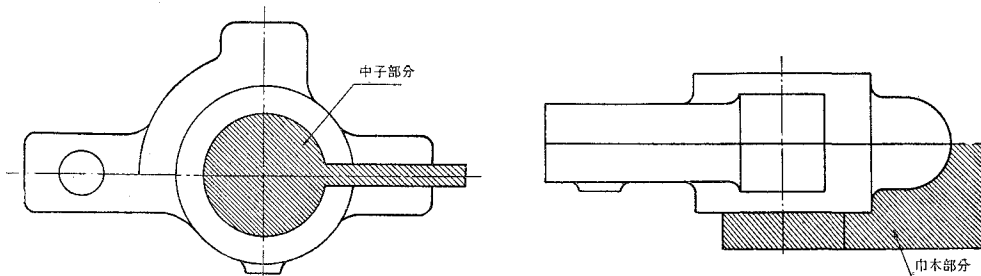
CO₂プロセスで造型された鋳型に、鋳込んだ場合鋳型内の温度分布がいかなるか、崩壊性の良否について検討をするため、前述の高温試験、残留試験の結果を参考にして、1) 鋳型内温度分布、2) 主型の型ばらしおよび中子部の砂の崩壊性について実験を行なった。

1. 実験材料およびその方法

珪砂は三栄白銀珪砂5号、サンドセットは日産化学製を使用その添加量は4%とし、混練はスピードラマで10分間行なつたうえで、第6図、第7図に示す木型を用いて造型した。ガス処理時間は5, 10, 20秒とした。造型後鋳込までの放置時間は40~48分(第6図の木型)、60~81分(第7図の木型)であつた。鋳込重量は2.3 kg, 1.64 kgである。



第6図 鋳型内の温度測定箇所



第7図 鋳込試験木型(中子使用)

キュボラは3 t/hrの熱風式キュボラで、配合割合は銑鉄10%、鋼屑90%、Fe-Si 12%、Fe-Mn 1.2%、接種0.25%でFC-30の普通鋳鉄である。出湯温度1450°Cで鋳込温度1220°Cである。これは小さなトリベで注湯したため温度が低下したのである。温度測定は第6図に示す位置で、鋳型内温度変化は鋳込後2, 5, 10, 15, 30, 45, 60分について測定した。

2. 実験結果および考察

第8図に鋳型内温度分布の測定結果を示す。鋳込後2分では各位置とも100°C程度の温度を示していたものが、10分後にはBの位置が最高温度690°Cに達している。またCは15分で、Aは30分でそれぞれ最高温度に達し、その後はゆるやかに温度が降下してゆく。境界面

に一番近いBの場合には、温度降下の割合が早い。

鑄込後10分位で型ばらしを行なった結果、容易に上型、下型を分離することが可能であり、込められた砂も楽に崩壊する。これは先の高温試験の結果と良く一致している。又B部における境界面とその内部の砂層を高温試験における砂と比較した結果、境界面では白色となり2mm位の層の後

は黒色、褐色と焼けた砂色が同じ状態で変化している。鑄込後60分位経過した後に型ばらしを行なうと、上型と下型が仲々分離しない。又込められた砂はハンマーで打撃を加えなければ破壊することが出来なかつた。又24時間後には上型、下型の分離が出来ず、製品を取り出すのに困難を感じた。写真8は第6図の木型を鑄込んだものでAは20分後Bは60分後に分離したものである。いづれも上述の砂色の変化がみられる。又写真9は第7図の木型を使用して造型し、ガス処理を終ったものである。

以上実際の鑄込試験の結果は先の残留強度試験結果と良く一致するものである。

IV. 古砂の回収

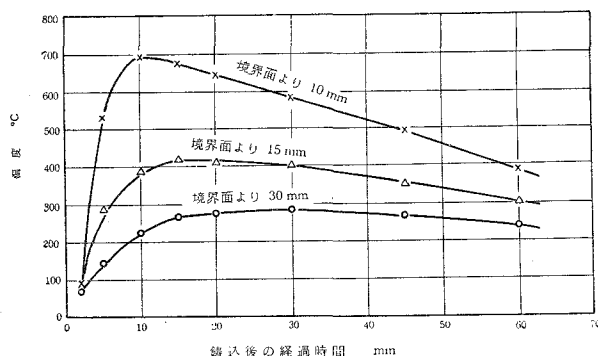
CO₂プロセスでは常にある量の水ガラスを添加する関係上珪砂は、1回毎にNa₂O分が増加することになる。Na₂O分が増加することは、砂の耐火度を低下させるため砂落しを悪くする。又このものは600°C以上で熱せられるとガラス化されて、水に不溶性のものとなつて砂を包囲することになる。このことから古砂の脱ソーダの効果をみるために水洗による方法で実験を行なつた。

1. 実験材料およびその方法

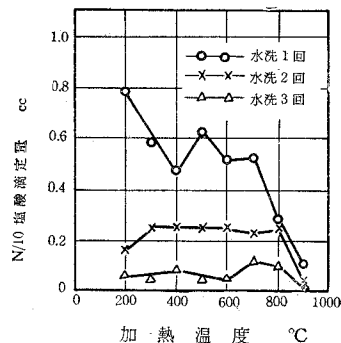
珪砂は高温試験で使用了ものを用い、これらよりそれぞれ8 gr、温度別に採取し50±5°Cの蒸留水を200 cc加えて、10分間放置した後その上澄液を採り、フェノルフタレンを指示薬としてN/10 HClで滴定を行なつた。そして可溶性ソーダ分の量を測定することによりその水洗効果を試験した。

2. 実験結果および考察

中和滴定の結果を第9～11図に示した。200°Cより600

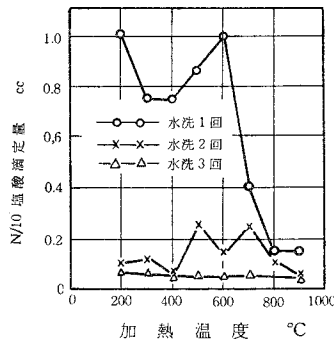


第8図 鑄型内温度分布

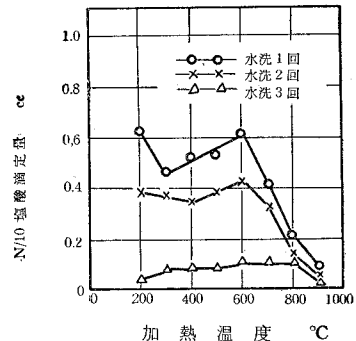


第9図 ガス処理時間5秒の場合

$^{\circ}\text{C}$ に加熱された砂では、水洗による効果が得られるが、 700°C 以上の温度ではあまりその効果が期待出来ない。これは 600°C 以上の加熱温度ではガラス化した状態にあるためと思われる。水洗回数を増すと、ガス処理時間 5 秒、10 秒では



第10図 ガス処理時間 10 秒の場合



第11図 ガス処理時間 20 秒の場合

急激に減少するが、ガス処理時間 20 秒では 2 回以後でなければ 5 秒、10 秒の場合のようにならない。ガス処理時間 5 秒、加熱温度 $200^{\circ}\text{C} \sim 600^{\circ}\text{C}$ の砂に対する水洗効果は約 44%，10 秒では約 51%，20 秒では約 40% となる。

以上のことから約 50°C の温水でかなりの水洗効果が得られるようである。更に水洗効果を上げるには水洗温度、浸漬時間、水洗方法等について検討をする必要があると思われる。

V. 結 言

以上の考察を要約すると次の通りである。

- 1) CO_2 プロセスに使用した珪砂は、 600°C 以上の高温度に加熱された場合の強度は、ガス処理時間の変化にかかわらず低くなり、 2 kg/cm^2 以下となる。
- 2) 残留強度は逆に 700°C 以上から急激に大きくなる。通気度は生型の場合と異なり、ガス処理時間、粘結剤添加量の影響を受けるようである。
- 3) 実際の鑄込試験結果と高温強度、残留強度試験結果がかなり良く一致しており、この結果から、崩壊性を良くするためには、高温強度を高くし残留強度を低下させることが必要である。
- 4) 古砂の回収については 50°C 程度の温水を使用し、3 回の洗滌で約 50% 程度のアルカリ分を分離出来る。

本研究を行なうにあたり、いろいろと御教示、御便宜を与えられた富士製鉄株式会社室蘭製鉄所工作課鑄造係長井上秀三氏、ならびに本学機械工学教室の諸教官に深甚なる感謝の意を表すると共に、実験に御援助を惜しまなかつた富士電機製造株式会社大浦義明君、岩井産業株式会社庄子脩雄君に感謝の意を表する次第である。

(昭和 35 年 5 月 19 日受理)

文 献

- 1), 4) 内藤正鄰, 菊地千之: 室工大研報 2, 561 (1957)
- 2) Williams, D. C.: Trans. AFA 54, 489 (1946)
- 3) Gruver, W. E.: Foundry 85, 106 (1957)

硫黄製鍊釜内壁に生成する硫化物スケールの 磁 気 的 性 質 に つ い て*

西 田 恵 三 ・ 及 川 弘

On the Magnetic Property of the Sulfide Scale grown on
the Inside Wall of Sulfur-Smelting Pots.

Keizo Nishida and Hiroshi Oikawa

Abstract

The present writers have reported the changes of each constituent (Fe and S) and of lattice parameter of the thick sulfide scale grown on the inside wall of two kinds of sulfur-smelting pots (cast iron and stainless steel).

In this paper they report the measurement of the relative magnetization of these powdered scales by the silica-spring method.

The results obtained are as follows:

1) The relative magnetization of these two scales decreases rapidly in the inner layer. In the outer layer it is higher on those of stainless steel pots than on those of cast iron pots.

2) The change of this property seems to be due to the sulfur content of ferrous sulfide in the scale and corresponds qualitatively to the concentration of sulfur in each part of the scale described in the previous papers. The concentration of sulfur was obtained by referring to the composition-magnetic susceptibility relation of iron sulfide proposed by Haraldsen.

Accordingly, these results also confirm that both of the scales consist of two layers, and will be important phenomena in the consideration of the growth of sulfide scale.

1. 緒 言

硫黄製鍊においては、その操作中に製鍊釜の内壁に厚い硫化物スケールが生成し、このため、過熱その他の悪条件が発生して、材質および操業条件を著るしく悪化せしめている。これら釜材の腐蝕による材質の変化、硫化物スケールの組織および性状、スケール中における合金元素の挙動、不銹鋼釜スケール中におけるドブレーライト存在の確認、耐食機構の推論などについては、既に発表した通りであるが^{1)~4)}、本報においては、製鍊釜材の硫黄腐食によつて生じた硫化物スケールがいかなる磁氣的挙動を示すかを知るために、スケールの各位置における磁性比較強度を測定した結果について報告する。

* 硫黄製鍊釜の調査ならびに研究 (第5報) 1958年4月 日本金属学会東京大会に発表

鉄硫化物の磁気的性質については、まず人工的に調製したものについて、Juza ; Biltz⁶⁾ が、 Fe_7S_9 ; FeS_2 両者の共存範囲および単独存在範囲を決定する一手段として行なっている。また、Haraldsen⁶⁾ はさらに詳細な研究を行ない、磁硫鉄鉱の格子定数を精密に測定した結果、50～51 原子 %S の間では超格子を生成すること、また、磁気的測定を行なった結果、52.2～53.4 原子 %S の間では強磁性であること、従つて、Hägg ; Sucksdorff⁷⁾ の示した硫黄限界濃度 (55.5 %S) とは異なつて、53.4 原子 %S となることを示した。その他、人造鉄硫化物に関する同様の研究としては、上田氏等⁸⁾ の発表もあり、これらの結果を利用して、磁硫鉄鉱の格子定数から逆にその硫黄濃度を求めることも可能であることを Niwa 氏等⁹⁾ が指摘している。また、天然産の磁硫鉄鉱については、早瀬氏等¹⁰⁾ が各種組成の鉱石について、密度、格子定数の測定とともに、磁性の測定を行ない、Juza 等⁵⁾、Hägg 等⁷⁾ および Haraldsen⁶⁾ の研究結果と比較検討しているが、この場合にも硫黄濃度によるその特性の変化が挙げられている。しかしながら、現場で実際に使用した製錬釜の内壁に生成した硫化物スケールの磁性に関しては、まだ報告された例を見ない。また、普通の実験室的な薄いスケールとは異なり、本スケールは相当の厚さを有しており、変化の勾配も緩やかであるため、現場的諸条件に不確実な点はあるにしても、スケールの各部分における磁性の変化は相当明瞭に示すことができると考えられる。

2. 試料および実験方法

A 試 料

試料は北海道硫黄株式会社幌別鉱業所において現場的に使用した鑄鉄製および不銹鋼製製錬釜の内壁に生成した硫化物スケール二種で、各スケールの組織、性状等については既に報告したごとくである^{3),4)}。写真1および写真2は本実験に使用した各スケールの形状で、第1図および第2図は試料の採取位置を示す。すなわち鑄鉄釜スケールではB1～B11の位置より試

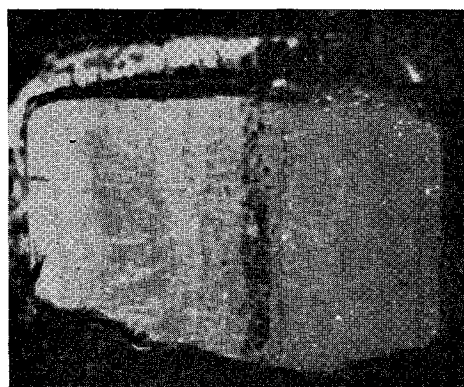


写真1 鑄鉄釜スケール ×2.09

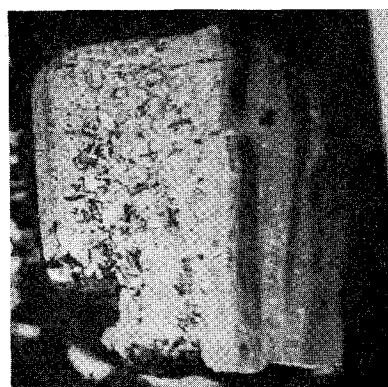
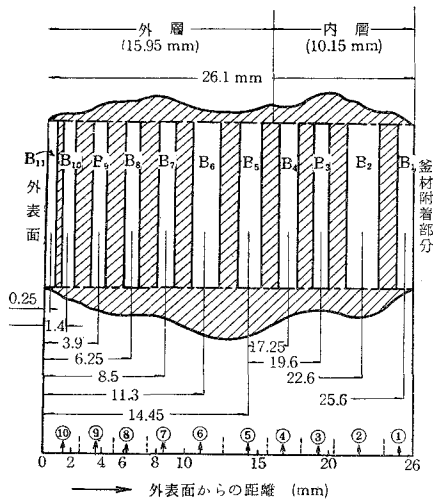
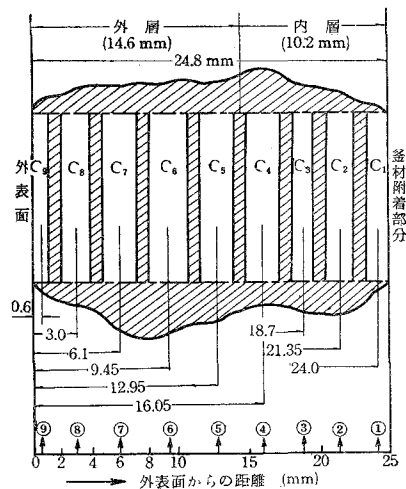


写真2 不銹鋼釜スケール ×1.65



第1図 鑄鉄釜スケールの形状
および試料採取位置

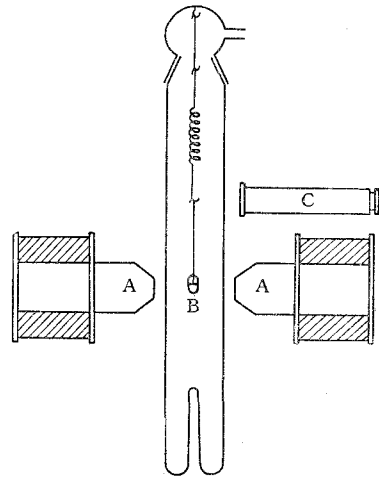


第2図 不銹鋼釜スケールの形状
および試料採取位置

料を採取し、不銹鋼釜スケールでは C1~C9 より採取して実験に供した。

B 実験方法

第3図に本実験に使用した装置の概略図を示す。同図において、A は電磁石 B は試料を入れる石英製容器、C は読取望遠鏡である。実験方法は、容器 B にスケール試料 (0.5 gr 以下) を入れて、石英線および石英スプリングで吊し、電磁石を働かせるときは磁束が流れて試料が引張られる。この場合、試料の磁化度の大小によつて磁場に引かれる程度も異なるから、シリカスプリングの伸びを読取望遠鏡で測定することによつて、スケールの各位置における比較強度を知ることができる¹¹⁾。なお、本実験は常温常圧において行ない、使用した磁場の強度は 2,100 エルステッドである。また実験に当つては、磁化の強さとスプリングの伸びが比例することを確認してから行なつた。



第3図 磁性測定装置略図

3. 実験結果

A 鑄鉄釜スケールの磁気的性質について

鑄鉄製釜に生成したスケールについて、その磁性変化を測定した結果を示せば第4図のご

とくである。同図において、縦軸はスプリングの伸び ($\text{cm/mg} \times 10^2$) を表す。これによれば、B3~B4の間まで、すなわち内層ではほとんど磁性を示さないが、外層内側より外方では急激に増大し、B5とB6の間で極大となり、その後B7~B8の間で急速に減少を示し、さらに外方に行くに従ってふたたび増加している。

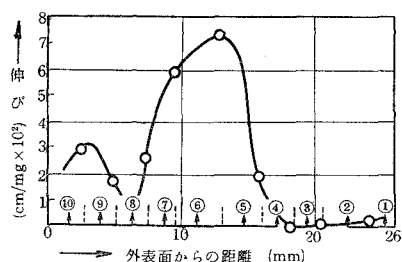
B 不銹鋼釜スケールの磁氣的性質について

次に不銹鋼釜に生成したスケールについて、鑄鉄釜スケールの場合と同様に、相対的磁化強度を求めた結果を第5図に示す。これによれば鑄鉄釜スケールの場合にくらべて、非常に磁性の強いことが特徴であるが、さらに内層外側に一つの磁性の山が示されていることが注目される。この山を除外して考えれば、その形状に大小の差はあるが、大体において鑄鉄釜スケールの場合と同様の経過を示している。この内層外側の特異な山は、前報³⁾におけるX線解析結果から見て、ドブレーライト (FeCr_2S_4) の存在と関係があるものと考えられる。

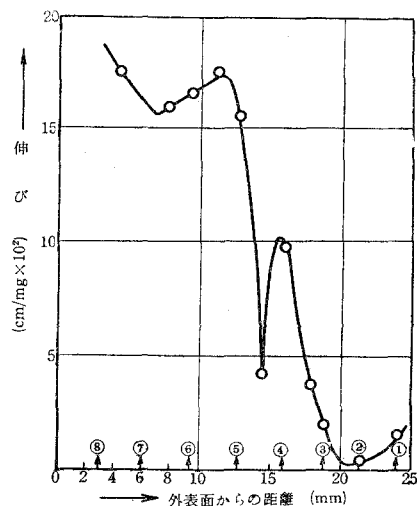
4. 実験結果に対する考察

A 鑄鉄釜スケールのX線解析結果と磁気測定結果との関連性

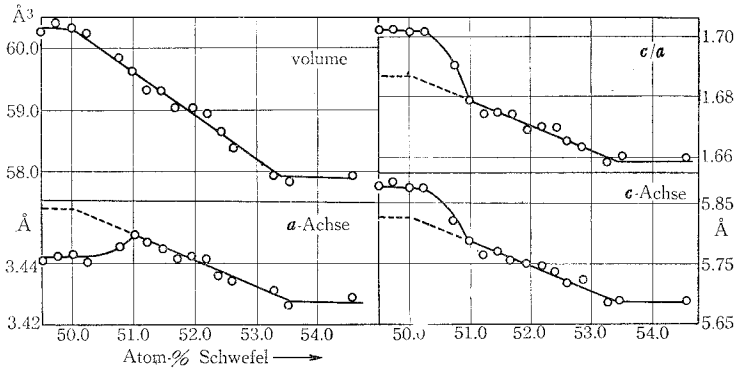
先に³⁾ 鑄鉄釜に生成した硫化物スケールについて、フィルム法とノレルコ法によりX線廻折を行ない、両者の値がよく一致している d_{110} と d_{004} の面間距離を用いて、 a 、 c 両軸の格子定数を求めた。しかして、Haraldsen は磁硫鉄鉱の格子定数と硫黄量との関係について研究し⁶⁾、第6図のような格子定数—硫黄濃度関係図を示している。この図を参照して、本スケールの a 、 c 両軸の値からスケール各位置における磁硫鉄鉱分の硫黄濃度を求めると第7図のごとくである。これによれば、 a 、 c 両軸から求めた値の間には約0.5~1.0原子% Sの差が見られるが、この程度の差は当然考えられることなので両者の平均値も併記した。同図に見られる通り、いわゆる内層 (B1~B5) では、外方に行くに従って急激に硫黄濃度が増加し、B5とB6の間で極大を示し、ついでB7まで減少した後ふたたび増加し、最外層近くでまた減少している。先の顕微鏡観察³⁾ から見れば、B4とB5の間に内外両層の境界があるように考えら



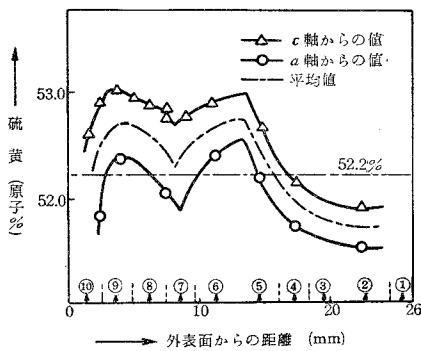
第4図 鑄鉄釜スケール上各位置における磁性の変化



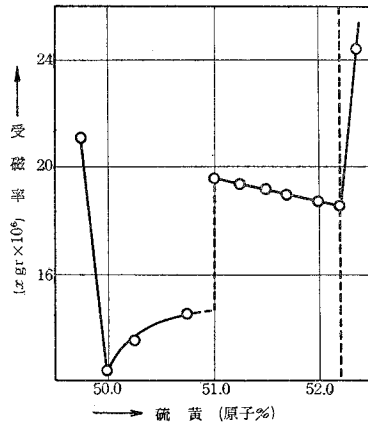
第5図 不銹鋼釜スケール上各位置における磁性の変化



第 6 図 格子定数—硫黄濃度関係図 (Haraldsen)



第 7 図 鑄鉄釜スケール上各位置における硫黄濃度



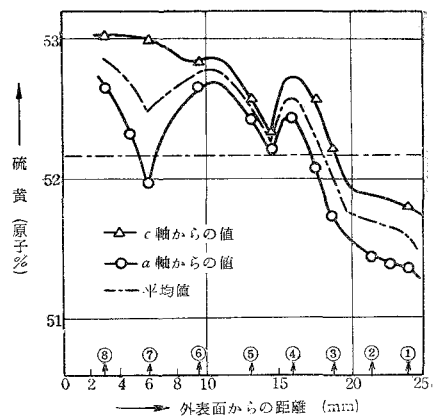
第 8 図 硫黄濃度—磁性関係図 (Haraldsen)

れ、化学分析の C 量⁹⁾からもそのように判断されるが、この位置での硫黄濃度にはクニックが示されていないようである。

ここで注目すべきことは、この第 7 図と先の磁気測定図 (第 4 図) を比較して見ると、ほとんど同様の経過を示していることである。しかして Haraldsen は硫黄濃度による磁性の変化について、第 8 図のような硫黄濃度—磁性関係図を示している⁹⁾。これによれば、52.2 原子 %S 以上の濃度では急激に強磁性となることが示されている。従つて、先の第 7 図において 52.2 原子 %S のところに線を引けば、これ以上の硫黄濃度を有する位置では、微少の硫黄濃度増加によつても、急激に磁性の増大することが考えられる。また、内層内側で僅かに磁性が示されるのは、これまた第 8 図から見て、51.0~52.2 原子 %S の間では、硫黄濃度が減少するほど磁性は逆に僅かながら大きくなることと一致している。

B 不銹鋼釜スケールの X 線解析結果と磁気測定結果との関連性

この場合も、不銹鋼釜に生成した硫化物スケールについて X 線廻折を行ない、フィルム法とノレコ法との値がよく一致している d_{110} と d_{102} の面間距離を用い、 a 、 c 両軸の格子定数を求めたが、この値と Haraldsen の格子定数—硫黄濃度関係図 (第 6 図) から、磁硫鉄鉱の硫黄濃度 (原子 %) を求めると第 9 図のごとくである。この場合でも a 、 c 両軸から得た硫黄濃度には 0.5~0.75% の差が見られるが、両者の平均値も同図に示した。この図からわかるように、外層においては、先の鑄鉄釜スケールの場合 (第 7 図) と同様の傾向を示しているが、内外両層の境界付近で微少のクニックが見られる。この結果を先の磁気測定結果 (第 5 図) と比較して見ると、全く同様の傾向を示している。ただこの場合は、先の鑄鉄釜スケールにくらべてその値が大きい、これはその硫黄濃度が全般的に大である結果によるものと思われる。



第 9 図 不銹鋼釜スケール上各位置における硫黄濃度

次に、本スケールの内外両層の境界に生じているクニックについて考察してみると、本スケールにおいては、内層の外側附近に Cr 量が集中している事実⁹⁾ およびドブレーライト (FeCr_2S_4) が非磁性であること¹²⁾ から考えて、ここに生成しているドブレーライトのために、この位置における磁硫鉄鉱中の Fe 濃度が減少している結果によるものであらうと考えられ、これはまた鑄鉄釜スケールには現われていないこととも一致している。

最内層については、金属との接着部分がスケール試料の採取上破碎されるため結論を得られないが、金属部分と接触している硫化物は量論的組成を有するものと考えられるから¹³⁾、第 9 図の曲線はスケールの母材との接触位置では 50 原子 % S まで降下することが予想される。このことは鑄鉄釜スケールの場合 (第 7 図) でも同様であらうと考えられる。

4. 綜 合 考 察

以上のごとき結果から判断するとき、磁性に関しても内外両層における変化が明瞭に示され、内層においては磁性が著しく低い値を示している。かかる事実は、前報^{3),4)} においても指摘したごとく、硫化物スケールの生成が実際現場で行なわれる場合でも実験室的研究結果^{14),15)} ととも一致して、スケール構成成分である Fe、S 両原子種がそれぞれ反対方向に移行すると考えることのできる根拠を与えるものである。また、不銹鋼釜スケールの硫黄含有量が鑄鉄釜スケールのそれよりも大きいという事実は、前者のスケールの外層においては、後者におけるより

も Fe イオンの外方移行が少ないことから考えて妥当であると思われ、これはドブレーライトの存在が影響し、従つてその耐硫化性をはるかに良好である事実と一致している。

6. 結 論

現場で使用した硫黄製錬用鑄鉄釜および不銹鋼釜の内壁に生成した硫化物スケールの磁性について研究を行なつた結果を要約すれば次の通りである。

(i) 兩種釜材のスケールは、いずれも内層における磁性は著るしく低い、外層においては非常に高い値を示している。しかして兩種スケールの磁性の強さを比較すれば、不銹鋼釜スケールの方が鑄鉄釜スケールよりもその値はるかに大である。

(ii) これら各スケールの磁性の変化は、Haraldsen による硫黄濃度—受磁率の関係を参照するとき、X 線的に決定したスケール中の磁硫鉄鉱分の硫黄濃度の変化と良好な対応を示している。

従つて、この磁性測定結果からも、兩種のスケールとも内外兩層の存在を明らかに識別することができ、また、これらの現象は硫化物スケールの成因を考察する場合の要素となり得るものと考えられる。

最後に、本研究を行なうに当り、試料の採取および現場諸条件の調査について御援助下さつた北海道硫黄株式会社幌別鉱業所ならびに実験の便宜を与えて下さつた北海道大学工学部冶金科の田中時昭助教授に対して厚く感謝の意を表するとともに、本研究費の一部を北海道科学研究助成金によつたことを附記して謝意を表する次第である。

(昭和 35 年 5 月 20 日受理)

文 献

- 1) 西田：室蘭工業大学研究報告 **2**, 249 (1956)
- 2) 西田, 及川：同 上 **3**, 17 (1958)
- 3) 同 上：日本金属学会誌 **24**, 225 (1960)
- 4) 同 上：同 上 **24**, 229 (1960)
- 5) Juza, R. and Biltz, W.: Z. anorg. u. allgem. chem. **205**, 273 (1932)
- 6) Haraldsen, H.: Z. anorg. u. allgem. chem. **246**, 169 (1941)
- 7) Hägg, G. and Sucksdorff, I.: Z. physik. chem. Abt. B. **22**, 444 (1933)
- 8) 上田, 市ノ川, 光井：物性論研究 **33**, 55 (1950)
- 9) Niwa, K., Wada, T. and Shiraishi, Y.: J. Metals **9**, 269 (1957)
- 10) 早瀬, 原田：日本鉱業会誌 **67**, 94 (1951) および **73**, 486 (1957)
- 11) Akimoto, S.: J. Geomagnetism and Geoelectricity **VI**, 1 (1954)
- 12) Mellor, J. W.: A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry **XIV**, Fe [Part III] 168 (1935)
- 13) Richardson, F. D. and Jeffes, J. H. E.: J. Iron and Steel Inst. **171**, 165 (1952)
- 14) 西田：電気化学 **26**, 650 (1958)
- 15) 西田：未発表論文

高炉ライニングの溶食・変形原因に関する研究 (第2報)

解体高炉のシャフト上部ライニングの損傷についての若干の考察

田 中 章 彦

On the Cause of the Errosion and Deformation of the Blast Furnace Lining (II)

Some Observations on the Lining of the Shaft Part near
the Furnace Top in the Blown-out Blast Furnace

Akihiko Tanaka

Abstract

In the first paper of this report, the author stated his examination of the lining of the shaft and velley parts in the blown-out blast furnace by means of the microscopic and X-ray diffraction methods which resulted in getting some valuable data. The author surveyed for the second time by the same methods on the same blast furnace blown-out after the succeeding operation and gained some new data. These results were divided into three parts for convenience, and he reported only on those concerned with the upper part of the furnace shaft in this paper.

The shaft part's lining near the furnace top was consumed, of course, by the friction and impact action of the furnace charge. The author, however, found that as a supplementary action the errosion of the brick material by the alkali vapour, carbon monoxide gas, zinc oxide fumes and other furnace dust were significant. He also found that the abnormal expansion of the lining which was resulted from the deposition of carbon, zinc, zinc oxide and others were significant. Accordingly, the author examined precisely this part of the lining and clarified the mechanism of these actions.

I. 緒 説

(i) 緒 言

近年製鉄用高炉の大型化ならびに高圧操業・酸素富化送風操業等の採用の傾向にともないその炉壁材料に対する要求がいよいよ酷しくなり、耐火材料の品質に関する研究、使用条件下の炉壁損傷の原因およびその対策に関する研究が要望されている。後者については過去において各製鉄会社その他の研究機関において、それぞれ独自の立場から真剣な研究がおこなわれ、きわめて多数の報告が提出されている。特に英国耐火物研究委員会・高炉委員会による報告ならびにその後の高炉耐火物委員会による共同研究はその規模がきわめ大きく注目すべきものである^{1),2)}。しかしながら高炉炉壁損傷の原因はおのこの炉においてそれぞれ複雑な条件に支

配され、その実態の把握はなかなか困難であり、これを解析しその対策を講ずるにはさらに数多くの調査研究を必要とすると思われる。

著者はさきに富士製鉄株式会社室蘭製鉄所第二高炉の第一次解体にあたり、そのライニングの損傷状態を調査し損傷原因を考察しその結果を発表したが^{3),4)}、今回ふたたび同じ炉の第二次解体にあたり、同社の委嘱をうけ同様の調査をおこなった。この結果はさきの解体の場合とは幾分の条件の差もあり、あらたにいくつかの興味ある事実も発見し得たので、ここに報告する次第である。なお、本報告は相当長文になる予定であるので、論述の便宜上、(1)シャフト上部、(2)シャフト下部ならびに炉腹部、(3)炉床部、の三部にわち今回はシャフト上部についてのみその試験結果の報告ならびに若干の考察をおこなうこととする。

(ii) 室蘭製鉄所第二高炉(第二次)の操業実績とその解体時の状況

本報告に於いて調査をおこなった上記高炉の操業経過、成績、解体時の状況についてはその詳細が既に報告されてあるので⁵⁾、ここでは本研究に関連ある事項についてのみその概要を記すにとどめる。

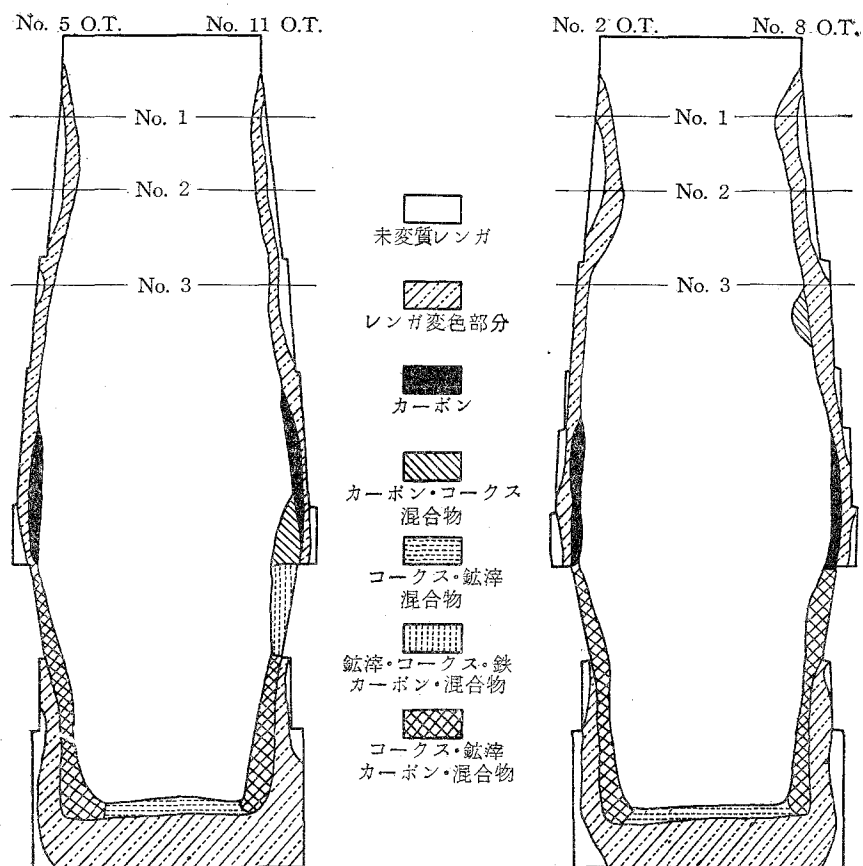
本高炉は昭和26年10月1日吹入、昭和32年6月30日吹止された。この間5年9カ月にわたる操業の実績は原料事情の好転と技術の向上によつて比較的順調な経過をたどり、吹止までに総出銑量1376.763トンに達するにいたつた。

炉の吹止の直接原因はシャフト部レンガ積の異常膨張とこれにともなう炉内レンガの崩落によるものである。解体時の炉壁レンガ積の損傷状態は第1図の東西・南北二方向の垂直断面に示される。又第2図は今回の報告において論述するシャフト上部の試料採取位置の三水準における水平断面を示す。概してシャフト最上部・シャフト下部、炉腹・朝顔部のレンガの消耗甚しい一般的傾向を示しているが、特に朝顔部はハービソン社製の上質の耐火レンガを使用したにもかかわらず、全く消耗されつくしていた。水平断面では西南方向の炉壁がはげしいレンガの消耗を示している。炉床および炉底部にははげしい床掘れは見られなかつたが、最下段のレンガも変質されていることがわかつた。

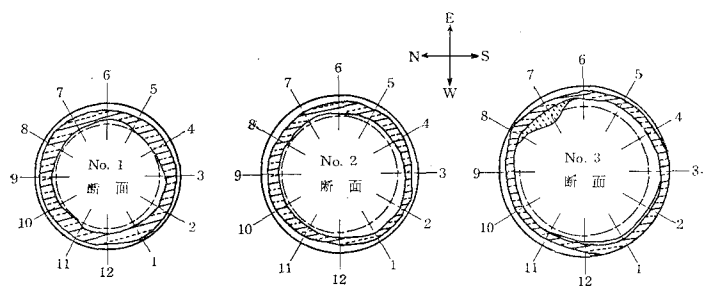
II. 研究方法・結果およびその考察

1. 研究目的および方法

シャフトの上部すなわち炉頂直下のレンガ積は第1, 2図で見られるごとく、一般にはげしい消耗を示している。この原因については従来炉の装入物の炉壁に対する衝撃および磨耗作用に多く帰せられているようである。もちろん、この原因は当然考えられることであり異論の余地はないが、炉頂部の温度のはげしい上昇・下降にともなう炉壁全体としてのスポーリング



第1図 高炉溶蝕状態および試料採取水準



第2図 各試料採取水準の水平断面

作用、炉ガスによるレンガの化学的侵食、これにともなう炉壁の膨張等も決して無視することはできなく、むしろこれらの補助作用により炉壁の装入物による磨耗・衝撃破壊が激化するものと考えられる。したがって本研究においては特にこの点に留意し侵食をうけたレンガ試料を採取し、その肉眼的観察、化学分析、偏光顕微鏡による検鏡さらに補助手段としてX線回折、耐圧強度試験により詳細なる調査をおこなった。X線回折の結果についてはきわめて興味あるいくつかの事実を知ることができたがなお解明すべき多くの点を残しているので、本報告ではその成果のみを考察の補助に使用するととどめ、詳細は後日発表する予定である。

2. 試料およびその採取

シャフト上部に使用されたレンガは室蘭製鉄所窯業課製でその原料配合は岩手粗角 70, 岩手粘土 30 であり、製品レンガの性質は記録によると第 1 表の如くであつた。

第 1 表 使用レンガの諸性質

見掛比重	嵩比重	吸水率	圧縮強さ	気孔率	耐火度
2.59	2.13	8.4%	305 kg/cm ²	17.8%	SK 32+

試験試料は吹卸後の高炉シャフト上部より 3 水準 4 方向のレンガ壁を炉の内面から外面に一つずつ、計 12 系列を採取した。便宜上、それぞれの採取位置により、東西南北の各方向は E, W, S, N の文字を冠し、上下水準は上方から下方にむかつて算用数字をもつてあらわし、各系列の試料番号とした。たとえば N-3 の試料は北側壁の第 3 の水準より採取したものであることを示す。第 1, 2 図にこれらの位置を明示してある。

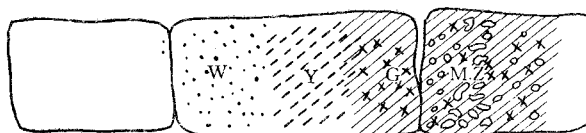
さらに、分析、検鏡および X 線回折等の試料については各系列のその外壁より内面へむかつての寸法すなわち深さ (cm) を上述の系列番号に付して試料番号とした。たとえば、N-3-25 は N-3 の試料の外壁より 25 cm の位置から採取した試料であることを示している。

また、このほかにシャフト上部より附着物、析出物、メチ等の特殊な試料を多数採集した。これらについては特に番号を付することなく、そのつど明示することにする。

3. 試料の肉眼的観察

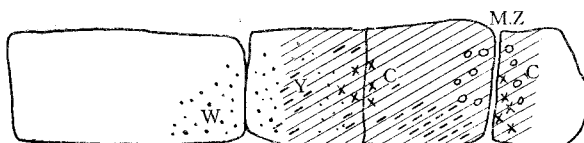
採取した各系列のレンガ試料につき著者はあらかじめこれらの変質崩壊状況、メチの疎密、析出物の状況、亀裂の有無方向等について精密な肉眼的観察を行なった。第 3 図は炉からとりはずした各試料の状況を示す写真であり、これに付した透視紙に簡単な観察事項を記した。

E-1



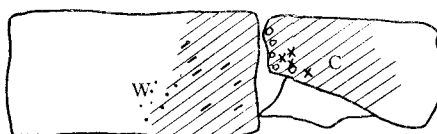
亀裂面
粒状金属
亜鉛析出

W-1

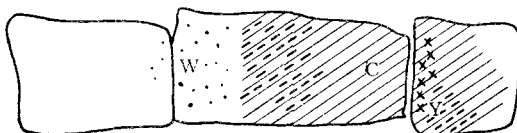


原色 白鼠 紫灰色 紫灰色
鉄分多く堅固

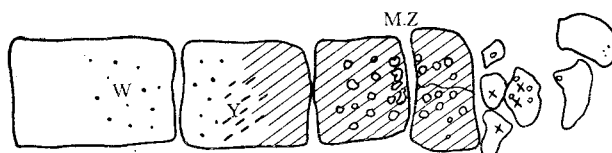
S-1



N-1

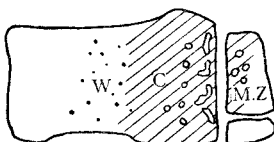


E-2



亀裂内板状亜鉛

W-2



白色粉状析出物

W

炭素

C

黄色粒状析出物

Y

綠色粒状析出物

G

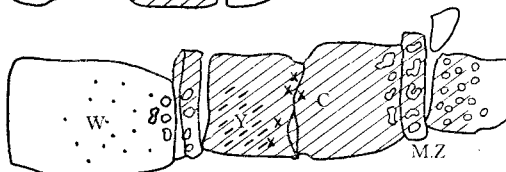
板状金属亜鉛

M.Z

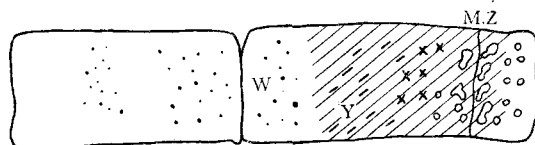
粒状金属亜鉛

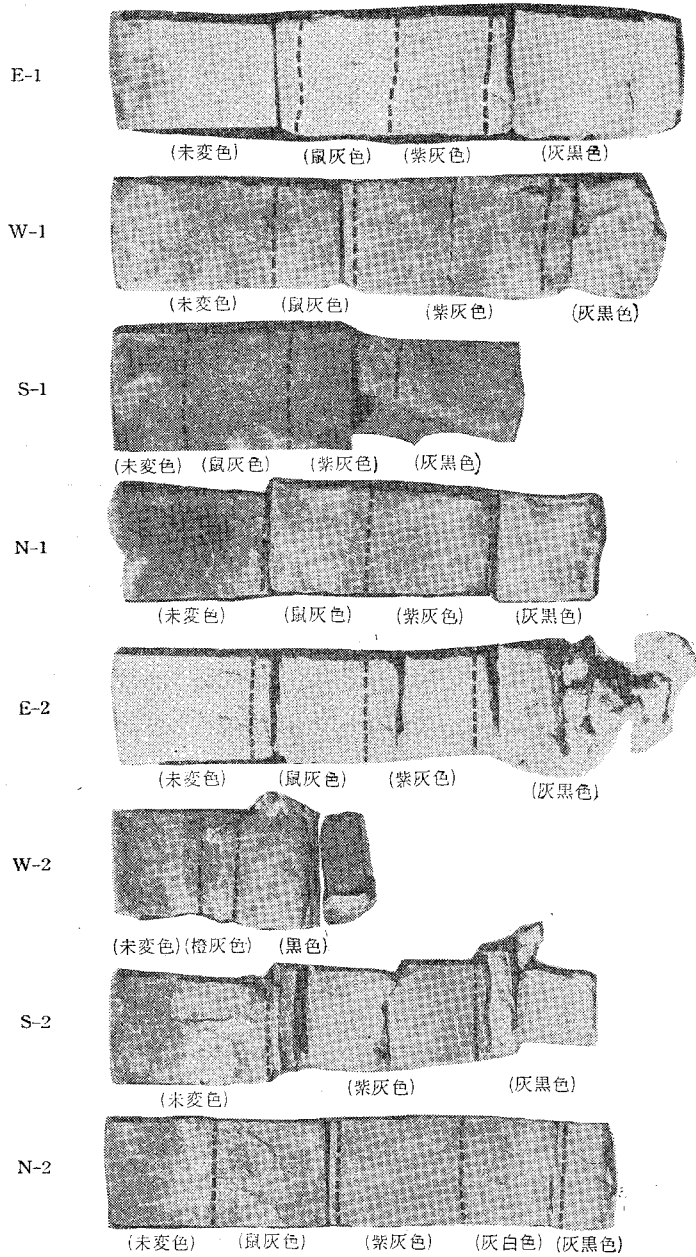
M.Z

S-2

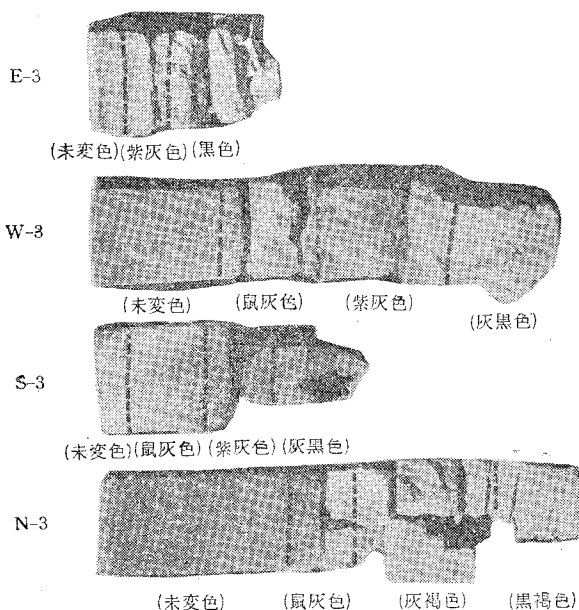


N-2





第3図 採取試料の肉眼的観察
(括弧内は破断面の色彩、写真中の点線はその大略の境界)

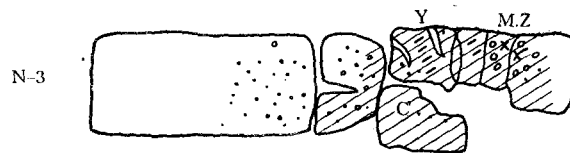
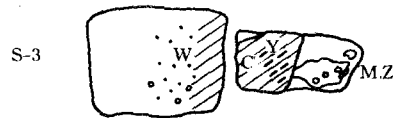
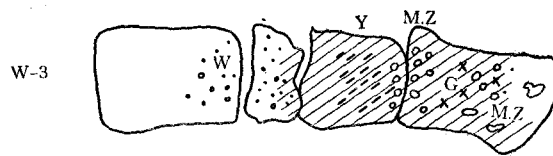
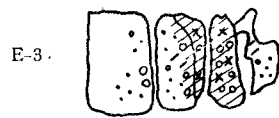


第3図-続 採取試料の肉眼的観察
(括弧内は破断面の色彩, 写真中の点線はその大略の境界)

先ず各試料を縦に破断しその面の変色状態および組織の変化を観察し, これらの表面的な変質状況を判断するに, レンガの原色をとどめているものは各系列ともわづか1枚(約25 cm)程度で炉内側に至るにしたがい灰白・黄灰・紫灰・紫黒色と変質している。これはレンガ各位置における温度および雰囲気との相異にもとずき, 炭素・アルカリ化合物・酸化亜鉛等の析出, レンガの還元作用, ガラス化作用による変質とみなされる。また, レンガの組織は炉内側数cm程度は局部的なガラス化によりきわめて堅硬であるが, それにつづく部分は各種成分の沈積とこれらの組織の分布の不均一にもとづくスポーリング作用により伝熱方向に直角に多数の亀裂を生じ, 脆弱な組織を呈しているのが一般である。このように, 一連の侵食を受けたレンガ試料を伝熱方向に縦断してその状態から次の四層にわけて考察することが便利であると考え, 次のごとき便宜上の名称をそれらの各層にあたえることとした。

i) 未変質層, ii) 中性雰囲気層, iii) 還元性雰囲気層, iv) ガラス質層,
次に各部の肉眼的組織および析出物の状況等についてその概要を記すこととする。

i) 未変質層 前述のごとく炉の外方よりレンガ一枚程度は外見上, 使用前のレンガといちじるしい変化は認められないが, 外部のバンドとの接触部は酸化鉄のためやや赤錆色を呈しまたメヂとの接触部も析出炭素によりやや黒化していることが認められる。局部的には幾分風化し褪色している。メヂは幾分赤錆色を呈し, ほとんど焼結の微なく脆弱であり, 多孔質で



空隙内に酸化亜鉛・炭素・酸化鉄が沈積している。

ii) 中性雰囲気層 使用前のレンガと比較して著しく褪色し灰白色を呈しているが漸次次の還元性雰囲気層に近づくにしたがい淡紫灰色、紫灰色に変ずる。これは微量の炭素、アルカリ化合物の析出およびわずかな硝子化作用に基づくものである。質はやや硬く、脆弱である。この部分のメズはいくらか焼きしまりレンガとの間に炭素、酸化亜鉛が層をなして累積し、後に詳しく述べるごとくこれがレンガ壁全体の永久膨張の主因となるものと思われる。メズ内の空洞には同じく酸化亜鉛・炭素が多量に沈積している。

iii) 還元性雰囲気層 色は暗紫灰色を呈し炭素の沈積が著しい。前述のごとくその組織はきわめて脆弱で伝熱方向に垂直な無数の亀裂が生じ、この亀裂内には炭素、酸化亜鉛、時には粒状、板状の亜鉛が見られる。この傾向は前報告³⁾においてはこの位置であまり見られなかったところであるが、これは本炉の第二次操業が第一次に比して著しく高熱帯が上昇していることを示すとともに、レンガの熱的・化学的溶食がレンガ損傷の大きな原因となつていことがわかる。メズは脆弱で多くの沈積炭素を含み灰黒色を呈し、白色、黄色、緑色等の酸化亜鉛および粒状、樹枝状、板状の金属亜鉛を含む。メズの膨大および層状析出の傾向は中性雰囲気層よりも更に甚だしい。

iv) ガラス質層 紫灰色ないし黒色を呈し、質はきわめて堅硬である。一度生成した亀裂が再び融着したあとも見られ、この部分は金属亜鉛を多量に含む層あるいは脈をなして肉眼でも認められる。炉内の高熱にさらされている面は約1 cm厚の層をなし、黒褐色を呈し比較的脆弱でレンガと剝離しやすい。はじめは装入物およびガス成分の融着物と考えたがX線その他の検査の結果、むしろ耐火物のこれらのものによる変質物と見なすべきと思う。メズは緻密硬質で紫黒色を呈しレンガに密着し若干の金属亜鉛が含まれる。

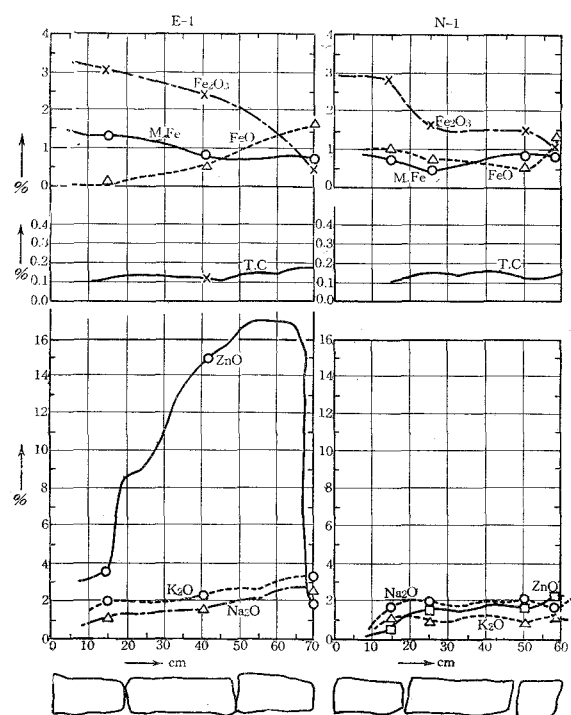
以上四層はレンガ壁が原寸を保つ試料系にあつては比較的簡単に明瞭に区別できるが、脆弱な還元性雰囲気層よりレンガ壁は崩落しやすく、一度崩落すると残存する各層はこれまでの変化を基とし新たな温度雰囲気のもとでの変化が生ずる。この結果、二次的に生成した各層はかなり複雑な組織を呈し、肉眼的な判定も困難となる。

次に炉壁の膨張および炉内ガスのレンガ壁内への滲透に特に深い関係のあるメズについて詳細な観察をおこない二三の考察を試みることにする。メズは築造の際の3~4 mmの標準よりきわめて膨大し、時により2 cm以上にも開いている。特に還元性雰囲気層、中性雰囲気層において甚だしい。これは装入物の衝撃・摩擦によるレンガ壁の弛みにも一因があるが、レンガ壁の炉況の変化にともなう時間的な温度変化、炉の内外の温度差にもとづく位置的な温度変化さらにガス成分の滲透による諸物理性の不均一化等の内的な原因もあわせて考察しなければならぬ。一般にシャフト上部においてはメズそのものはレンガ壁の炉外側を見るにモルタルが乾

燥をうけた程度にとどまり、脆く多孔質でありシャフト下部以下に比べて結合力も弱い。還元性雰囲気層を中心として中性雰囲気層、ガラス質層はガス成分の混入によりガラス化され幾分の焼きしまりを見せている程度である。さらに膨大したメヂを観察するにメヂはその中心からモルタル成分の焼結層、炭素層、酸化亜鉛を主とした層と明瞭に区別することができる。モルタル成分の焼結層はもちろん炭素および酸化亜鉛、アルカリ化合物を含むがその外層の沈積物層ではモルタルおよびレンガの成分はそれらの破片の混入以外は認められない。これは明らかに何らかの原因によりレンガとメヂとの間に空隙が生成しこの空隙をガス成分からの析出物が充填した結果であることを示す。この空隙生成の原因は一次的には装入物の衝撃摩擦によるレンガの位置の移動、炉内側炉外側の各レンガの温度差および成分差にもとづく膨張の差、および一時的な温度降下によるレンガ、メヂの収縮等が考えられる。ここに生じたメヂの拡大は沈積物によつて充填されるため状況の変化によつて旧に復することはなく、さらに新たな原因により空隙の生成、ガス成分の充填がくりかえされ、メヂの厚みはいよいよ増大する。これは炉壁の一部の永久膨張をもたらし、レンガ壁の他の部分に歪をあたえその部分のメヂを弛め、これに上述のごとき炉壁の膨張を生ぜしめる。すなわち、炉壁の一部の永久膨張は隣接するレンガ壁に伝播し、炉壁全体として大きな膨張を起さしめる結果となる。このことについては前報告においてもふれたがこの炉においても著しくあらわれ、炉頂部の金物を押上げ破損せしめるとともに炉体をわずかながら傾斜せしめる結果となつている。

4. 化学分析

上述の各系列の試料についてそれぞれ炉内側にむかつて連続的に試料を採取し、金属鉄、FeO、Fe₂O₃、Na₂O、K₂O、ZnO および全炭素量について化学分析おこない、上記各組成の分布状態を調べた。SiO₂、Al₂O₃等のレンガの構成成分についてはそれ自体の動きはなく上記各成分の増加に比例して減少するものと考えられるのでこれらの分析は省略した。以上分析の結果を図



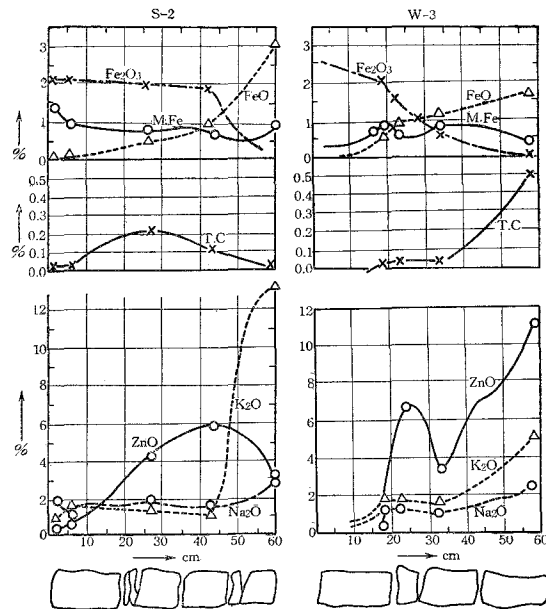
第4図 介入元素の分布状態

示したもののうち第4図にE-1, N-1, S-2, W-3, の四例を示す。またその他の分析結果にて特に必要と認めるものは第2表に表記することとした。

これらの分析結果は試料の採取位置, 採取方法, 試料の気孔度亀裂の有無等により著しく変動があり, 図の値にある程度の誤差範囲を考慮しなければならぬが, 一応炉壁内の元素の分布の傾向を示すものとして興味がある。次に元素別にそれらの挙動について注目すべき点を述べる。

i) 鉄の挙動

M. Fe, FeO, Fe₂O₃ 各々について
の分析結果は第4図の各図の最上部に
示す。炉外側から炉内側にゆくにした
がい, FeO は上昇し Fe₂O₃ は下降する。これは炉内の還元性雰囲気と炉外の大気との間にあつてレンガ内にこの間の雰囲気と自然の推移があり, これにともなつて鉄がそれぞれ雰囲気に応



第4図-続 介入元素の分布状態

第2表 溶食レンガ分析結果

試料採取位置	M. Fe	FeO	Fe ₂ O ₃	ZnO	Na ₂ O	K ₂ O	T. C
W-1-37	1.29	1.11	1.63	1.10	1.93	0.91	0.097
W-1-60	0.716	0.737	3.27	0.88	2.01	1.41	0.097
E-2-3	1.00	Tr	2.04	0.33	1.40	1.34	0.02
E-2-52	0.859	1.29	0.614	3.14	2.07	5.19	0.36
W-2-18	0.716	0.737	0.815	4.11	2.41	3.49	0.12
W-2-S	0.286	1.84	1.23	1.30	3.73	13.90	1.91
E-3-14	0.573	1.47	1.44	5.34	2.05	2.18	0.24
E-3-14*	0.429	1.29	1.23	10.73	2.45	2.43	0.97
E-3-S	0.716	1.84	0.815	19.85	1.71	2.23	1.50
S-3-S†	Tr	1.29	0.414	50.60	0.63	1.29	2.83

註 試料採取位置の末尾の数字の代りにSを付したものは炉内の高温にさらされている表面より採取した試料である。

* 側面メデとの接触部

† 高温面付近のメデ

じた酸化状態を示すことは当然である。すなわち使用前にレンガ内に存在していた Fe_2O_3 は炉内の CO ガスおよび沈積炭素によつて還元され FeO に変化すると考えられる。曲線を見るとこの変化は未変質層には殆んど見られず中性雰囲気層にはじまり還元雰囲気層において著しくガラス質層においては高熱にさらされた表面をのぞいては変化がないようである。これらの曲線のはちの顕微鏡検査の判定の上にまた析出物の生成機構を推定する上に非常に役立つものとなった。M. Fe については期待していたよりもはるかに高い値を示し、またその傾向は雰囲気と逆にあらわれている。すなわちその多くが炉外側において高い値を示し、特に最外部が高い値を示すことが注目される。これはこの部分が鉄帯と接触しているためとも思われるが M. Fe として存在することにはやや疑問があり、また他の部分の傾向とともに今後更に検討を要する。

ii) 炭素の析出

第4図にあらわれた4例においては炭素の分布に関する傾向は明瞭に認めることができない。これは析出炭素の量が試料の採取位置すなわちメヂとの境界からの距離、付近の亀裂の存否、分布状態等により著しく変動があり、また厳密な試料採取が困難なことによる。しかしながら、第2表その他の分析結果を合せて考えると、ある程度の傾向を知ることができる。炭素の析出はすでに炉の内面ガラス質層においても活潑に起り還元性雰囲気層において最も盛んに行なわれ、中性雰囲気層においてはやや衰え、未変質層においても若干の析出が認められる。これを前述の Fe_2O_3 の分布曲線と比較してみると Nesbitt, Bell⁹⁾ 両氏の $400\sim 470^\circ\text{C}$ における Fe_2O_3 を触媒としての CO の分解説 Lindgren 氏の実験⁷⁾ とは必ずしも一致していないように表面上見られる。また Furnus 氏の鉄の酸化度をもととした析出の理論⁸⁾ も一応うなづけるところであるが後述の著者の検鏡結果から幾分の疑点がある。さらに、McLain 氏の 0.94, 0.28% の炭素存在量を認めながら炭素の分解をレンガ崩壊の主因としなかつた主張⁹⁾ には著者の高倍率下の検鏡結果と一致していぬように思われる。著者は Fe_2O_3 の触媒説を一応現象としては認めることができるが、むしろ雰囲気および温度の適当なる条件下における単純な還元沈積作用であろうと思う。

iii) 亜鉛の挙動

第4図および第2表の分析値に示す ZnO は試料中に金属亜鉛として粒状板状樹枝状をなして亀裂内に大きく密集して析出しているものは試料の処理にあたつて多くとりのぞいたため全量より当然低い値を示し、また幾分不確実なものである。これを考慮に入れて考察するに、炉内ガスにともなう亜鉛蒸気はレンガ内に侵入しガラス質層、還元性雰囲気層においては主として金属亜鉛として中性雰囲気層においては主として酸化亜鉛として大量に析出する。ただし通常ガラス質層においては亀裂も少なくガラス化して緻密なため内部への滲透が行なわれ難い

ため比較的低い分析値を示す。X線回折の結果は McLain 氏⁹⁾のいうごとき ZnS の存在は確認できなかった。メチにおいては酸化亜鉛は炭素とともに大量に析出しており、ときによると第2表 S-3-S に見られるごとく 50% 以上に達することも少なくない。

iv) アルカリ元素の挙動

アルカリ元素は後述のごとくレンガの溶食に最も大きな関係をもつが、炉頂近くの比較的低温の位置においても本炉の場合ははげしく滲透し作用していたことがわかった。すなわち、第4図および第2表においてもその分析値が処により 10% 以上にも達していることがわかる。

通常カリウムがナトリウムよりもはるかに高い値を示す。曲線を見ると大体高熱にさらされている厚さ 1 cm 程の脆弱な層が最も高く第2表 W-2-S のごときは両者合せて 16% 近くにも達している。つづくガラス質層も相当な高値を示しアルカリ元素の量とガラス化との関係を暗示している。還元性雰囲気層になると急激に降下するが未変質層においても若干は滲透しており組織に大きな影響をおよぼすこと後述のごとくである。

5. 偏光顕微鏡による観察

試料として採取した 12 系列のレンガ中より、その外面の状況により任意に約 40 個の試料を採取し薄片を製作し偏光顕微鏡にて観察を行なった。主要な組織の各採取位置による変化を簡略に表にあらわしたものが第3表である。表において A, B, C, D なる文字を用い各試料を構成する相の量的関係を表示したが、これは一つの相における相対的な量関係を示すものであつて、異なつた相の多少を比較することはできない。各記号をさだめた一応の基準は次のごとくである。

- A 主要構成組織をなすもの
- B 試料中広範囲に分布し、また相当多量に存在するもの
- C 微量であるか、または局部的にわずかに認め得るもの
- D 微細な結晶で光学的に確認するに至らぬが、晶状および周囲の状況によりその存在を認めることのできるもの

またこれらの試料のうちその代表的な組織および特に興味あるものについての顕微鏡写真を第6図に示し、これに簡略な説明を加えた。これをもつて各採取位置における詳細な観察結果の敘述を省略し、以下この結果より得られた試料内の各組織の熱的・化学的諸変化について結論的に報告することにする。

i) 使用前のレンガの組織およびこれの単純な熱による変化

この炉に使用したレンガは未使用のものが保存されてなく、その組織を直接に検鏡することはできなかったが、炉の最上部最外側の比較的熱的・化学的影響を受けなかつたと推定される

第 3 表 顕微鏡観察によるレンガ組織の変化

(A) レンガ内部の変化

	粘土粒内の組織および析出物										石英粒の状態		粒間または亀裂内の析出物										その他の 析出物 (間)粒間 (内)粒内				
	一次 ガラ ス	炭 素	シ ン サ イ ト	リ ユ ー サ イ ト	セ リ サ イ ト	二 次 ガ ラ ス	二 次 ム ラ イ ト	プ ラ シ オ 属	ゼ オ ラ イ ト	酸 化 鉄	コ ラ ン ダ ム	石 英	消 失 ガ ラ ス 化 ト リ ヂ マ イ ト	リ ユ ー サ イ ト	炭 素	シ ン サ イ ト	二 次 ム ラ イ ト	ガ ラ イ ス	プ ラ シ オ 属	ゼ オ ラ イ ト	セ リ サ イ ト	酸 化 鉄		フ エ ヤ ラ イ ト			
E-1-24	A	A	D	—	D	—	D	D	—	—	C	C	C	B	B	C	—	C	D	C	C	—	—	D	エディングサイト(間)		
48	B	B	C	D	C	D	C	C	D	—	—	D	C	C	C	B	B	D	—	—	—	—	—	—			
S	C	C	C	—	C	C	B	B	C	D	C	—	D	C	B	A	B	B	C	D	B	A	C	D		D	
W-1-37	C	B	C	—	C	D	B	B	—	—	—	D	C	C	B	B	B	C	D	B	B	D	—	—	D	エディングサイト(間)	
N-1-5	B	B	C	—	C	D	C	C	—	—	—	D	B	C	B	B	C	C	D	C	C	D	D	—	C	エディングサイト(間)	
17	C	C	C	—	B	C	A	B	D	—	—	B	D	C	C	B	B	D	D	—	—	B	—	—	—		
25	C	B	C	—	B	D	B	A	D	—	—	—	C	B	A	B	B	C	—	—	B	B	—	—	—		
36	C	C	C	D	A	C	B	A	D	—	—	D	C	B	C	B	A	C	C	C	B	B	D	D	D		
47	C	C	D	D	A	B	A	B	C	D	D	D	C	B	A	A	A	B	D	D	B	A	D	D	D		
51	D	D	B	D	A	A	A	B	C	—	—	D	D	C	A	B	A	A	B	C	B	A	C	D	D	D	エディングサイト(間)
53	D	C	C	D	A	A	A	B	D	—	—	D	D	C	A	C	A	A	A	C	D	C	A	D	D	D	エディングサイト(間)
S	—	—	B	—	A	A	A	A	C	—	—	B	C	D	B	B	A	A	B	B	D	B	A	C	D	D	オリウイン(内)
E-2-3	A	A	D	—	C	—	C	C	—	—	—	—	B	B	—	—	C	—	C	—	—	D	—	—	—	エディングサイト (間,内)	
S	—	—	B	—	B	A	B	B	A	C	C	C	C	B	—	A	A	A	C	D	D	A	A	C	D		B
W-2-18	A	A	D	—	C	C	C	C	C	—	—	—	B	B	D	D	C	C	D	—	—	D	D	—	—	—	シルバイト(間)
S	—	—	C	D	B	B	A	B	C	D	D	D	C	B	C	A	A	B	B	D	B	A	C	C	C	—	D
S-2-1	A	A	D	—	C	D	C	C	D	—	—	C	D	B	B	C	C	D	D	—	—	C	D	—	—	D	エディングサイト (間,内)
8	A	A	D	—	C	D	C	B	D	—	—	C	C	B	B	C	C	D	D	—	—	C	D	—	—	C	
S-2-20	B	B	C	C	B	D	B	B	D	—	—	C	C	B	C	B	C	C	D	C	B	D	—	—	—	C	エディングサイト (間,内)
25	B	B	B	—	B	C	B	A	D	—	—	D	B	B	B	B	B	C	B	D	B	B	D	D	—	D	
36	C	C	A	D	A	B	A	B	C	—	—	C	B	B	C	B	B	C	C	B	A	C	C	D	C	D	エディングサイト (間,内)
40	C	C	B	C	A	B	A	B	C	—	—	D	B	B	C	A	B	B	B	B	B	A	C	D	—	D	
42	D	C	C	D	B	B	A	B	B	D	—	D	C	B	C	A	B	B	C	D	C	A	C	D	—	D	—
S	—	—	C	D	A	A	A	A	A	B	D	—	D	C	D	A	A	A	D	—	B	A	A	B	C	D	—
E-3-5	B	B	C	—	B	D	B	C	D	C	C	—	C	B	D	B	B	C	B	D	C	—	—	—	—	C	エディングサイト (間,内)
14	C	C	B	D	A	A	A	B	B	C	D	D	C	B	B	A	A	A	C	C	A	B	B	D	C	—	
S	—	—	B	—	B	C	A	C	C	D	D	—	C	B	C	A	A	C	A	C	C	A	B	—	—	D	—
W-3-18	A	A	C	—	C	D	D	D	D	D	D	—	B	C	D	C	B	D	C	—	D	C	D	—	—	D	エディングサイト (間,内)
23	A	B	C	—	C	C	C	C	D	D	—	—	B	C	C	C	B	C	C	D	D	B	D	D	D	D	
33	B	B	D	—	B	C	B	B	—	—	—	—	C	C	D	C	B	D	D	—	D	—	—	—	—	D	エディングサイト (間,内)
42	D	C	B	B	B	C	B	C	C	D	—	—	B	B	C	B	B	A	A	B	A	C	B	D	D	—	
52	C	C	C	D	B	B	A	C	C	D	D	D	B	B	D	B	A	B	C	C	C	A	D	D	D	D	—
S	D	D	B	B	B	A	B	C	B	D	—	D	C	B	C	A	B	A	B	C	B	A	A	C	D	D	D
N-3-19	B	B	D	—	C	D	D	D	—	—	C	D	B	B	D	C	B	D	D	D	C	C	D	—	—	D	エディングサイト(間)

(B) メデおよび付着物の変化

試料番号	種 別		一次 ガラス		一次 ムライト		炭 素		ジ ン サ イ ト		リ ー ユ サ イ ト		ネ フ エ リ ン		二 次 ガ ラ ス		二 次 ム ラ イ ト		プ ラ ジ オ 属		ゼ オ ラ イ ト 属		セ リ サ イ ト		フ エ ヤ ラ イ ト		エ デ イ ン グ サ イ ト		酸 化 鉄		コ ラ ン ダ ム		石 英		ク リ ス ト バ ラ イ ト		トリ デ マ イ ト		石英の消失硝子化		金 属 亜 鉛		カル サ イ ト	
E-1-48	メ	デ	B	C	B	C	A	B	B	C	C	B	D	D	D	D	D	C	C	C	C	B	—	—																				
N-1-17	メ	デ	B	B	A	C	A	B	B	B	B	B	D	D	D	A	D	C	B	C	B	—	—																					
36	メ	デ	B	B	B	C	A	B	B	B	C	B	D	D	—	C	D	C	B	B	B	—	—																					
S	付 着 物		—	—	A	D	B	A	B	D	C	C	—	—	—	D	C	—	—	D	D	—	C																					
W-2-18	メ	デ	C	D	C	D	B	B	A	C	B	C	D	D	—	D	D	C	C	C	C	—	—																					
S-2-15	メ	デ	B	C	B	A	B	B	A	A	C	D	—	—	—	D	D	C	C	D	C	A	—																					

註記 1) いづれも粒界判然とせず。

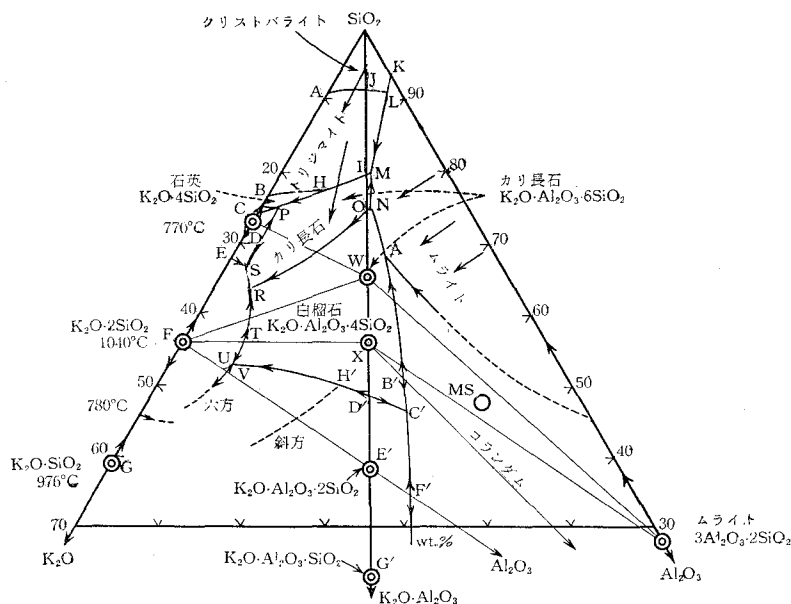
2) 金属亜鉛は他の試料でも亀裂・メデ内に多く含まれるが薄片中には見られなかつた。

部分の試片を検鏡した結果からその大凡を推測することができる。使用されたレンガは比較的十分に焼成され質も割合に緻密である。粘土粒子は多量のガラスときわめて微細な針状ムライトより構成され、石英粒は熱歪により内部に亀裂を生じたいわゆる高温型石英が多く、更に亀裂部および周辺から幾分クリストバライト化の傾向が見え、時にはその一部にトリヂマイトが生成している。第3表においてはこの粘土粒中にはじめに存在するガラスを一次ガラス、またこの微細な針状のムライトを一次ムライトと命名し記載した。これらの組織を含むレンガが炉の操業間長期にわたる熱変化をうけると粘土粒子内ではガラス化が進行し一次ムライトはガラスに溶解し消失するものと思われる。また石英粒は形態的には亀裂を生じ細分されるとともに石英→クリストバライト→トリヂマイトの熱変化が進行する。粒子間のマトリックスは早期にガラス化を受け粘土粒子石英粒子ともに周縁から溶解され、粒子の形態は失われ境界が判然としなくなる。これらの変化はその他の介入元素特にアルカリの存在により大きく影響されることは次に述べる。

ii) アルカリ元素の作用

炉内ガスにともなう微量のアルカリ化合物は炉の最外側のレンガにまで到達しそれぞれの位置において多様な影響をレンガにあたえていることが認められる。外側部ではアルカリ化合物は組織に何らの顕著な変化をあたえていないがこれは滲透したアルカリ化合物がレンガのガラス内に一部溶解し、大部分は微粉としてそのまま残っているためと思われる。アルカリ化合物のガラスへの溶解はガラスに若干の屈折率の変化と幾分の着色をもたらす。しかしながら溶解したアルカリ化合物はレンガのガラス化を促進する傾向が認められさらに組織および他の介入物を溶解せしむる。さらに内部にいたるとこの部分は高温においては大量のアルカリ化合物

を含むガラスが存在するものと推定され、これが冷却された薄片においてこのガラスより分離再結晶した比較的粗大に発達したムライトの存在が認められる。特に粒子の周縁部においてこの傾向が著しい。この再結晶したムライトは晶態および周辺の状況から明らかにはじめに存在していた微細な針状ムライトから区別できるので著者は便宜上二次ムライトと命名した。二次ムライトの析出は当然その周辺のガラスにアルカリを富化せしむる結果となり、ガラスはアルカリ元素に富む化合物のリューサイトに変化する。この変化の過程は第5図に示した SiO_2 - Al_2O_3 - K_2O 系の三元状態図からも説明できるが、薄片において粘土の溶解残片を含むガラスと



第5図 SiO_2 - Al_2O_3 - K_2O 系三元平衡状態図

リューサイトに囲まれた二次ムライトが共存する事実からも首肯できる。また状態図に示されるごとくアルカリ元素の量の増加にともなうムライトからリューサイト、カリオフィライト、さらにアルバイトへの単純な変化も薄片において認めることができる。この二つの変化がわずかな条件の差異によりそれぞれ行なわれることがわかる。もちろんこの推論には相当な高温が必要とされるわけであるがシヤフト上部においても一時的にはある程度の高温に達した形跡が認められるし、また、介在物も多く、雰囲気、ガス圧を考慮に入れるとこのような反応も実際に進行し得るのではあるまいか。

第3表においてカリオフィライト、ネフェリンが同一欄にまとめて取扱ったがこの両者は特にこのような人工的な凝安定ないし不安定の平衡のもとでしかも微粒になると識別が全く困難なためである。プラジオクレス属はその殆んどがアルカリ元素に富むアルバイトまたはこ

れに近い側のものでありその多くがかすかながらアルバイト双晶が見られる。なお、この試料は採取後相当長期間倉庫内に保存されていたため、水分を吸収しリュースサイトがゼオライト属およびセリサイトに変化していた。

アルカリ化合物は直接にまたは周辺のガラスを媒体として石英粒子にも強く作用し、熱歪をうけた亀裂部および周縁にそつてこれのクリストバライト化トリジマイト化を促し、さらにカリオフィライト、リュースサイトへの変化を起さしめる。また条件によつてはこれをガラス化せしめレンガ組織中の石英粒子は選択的に消失する傾向がある。

要するに、アルカリ化合物はレンガのガラス化に大きな影響をあたえ、その軟化点を低めるとともに雰囲気温度により帯状に分布し組織の不均一にもとづくスポーリングを誘発する。またアルカリを含むガラスは温度が降下した際多種類の結晶を析出せしめ亀裂部およびメチ間の空隙を充填し炉壁の異常膨張の一因ともなる。

iii) 沈積炭素の作用

前述のごとく炉内ガス中に含まれる一酸化炭素はレンガ壁の還元性雰囲気層を中心として亜鉛とともに大量に析出し、レンガの質を脆弱にする。初期においては沈積した炭素は空隙中に堆積するにとどまる。この状態はレンガ壁の未変質層および中性雰囲気層において見られる。しかしながら炭素にともなうアルカリその他の影響により周辺がガラス化されると炭素はその中を移動しガラス区域の拡大とともにその周辺部にあつまり顕微鏡下では斑状または輪状をなす。これはさらに温度の下降上昇がくりかえされ、ガラス中より各種の化合物が析出され消失されることにより細断され、その結果碎片状時には針状を呈する。これが次第に蓄積されレンガ組織は黒く汚染される。またある場合にはこれが凝集し塊状をなしてガラス中に存在することもある。炭素はレンガの結合力を弱め特に熱によるスポーリングをさそい組織を脆化する。またメチ内の炭素の蓄積は炉壁膨張の一因となる。

iv) 亜鉛の作用

亜鉛はガラス質層還元性雰囲気層では主として金属亜鉛として、中性雰囲気層では主としてジンサイトとして多量にメチおよび亀裂気孔等の空隙内に沈積する。金属亜鉛は初期には小粒としてつづいて樹枝状板状として非常に大きな蓄積物を見ることがある。ジンサイトは温度雰囲気、微量の介在物、粒度等により白色微粉、黄色緑色粒、褐色結晶等の形で肉眼にて認められるがX線回折および顕微鏡観察では何らの差異も認められなかつた。亜鉛酸化亜鉛はガラス、粘土物質等とは全然化学変化を生じた形跡はなく、わずかにメチの中において酸化鉄と作用しジンコフェライトを作ることがX線的に見出された。しかしながらメチとレンガの空隙を相当に厚い層をなしてジンサイトが多量に析出していることは炉壁膨張の最も大きな原因をなすと思われる。

第 6 図 溶食を受けたレンガの顕微鏡写真 (×150)

平行ニコル

直交ニコル

写真 1 N-1-5

原レンガの組織に近くよく発達した一次ムライトおよび一次ガラスよりなる。組織内に若干の炭素および酸化鉄がみつめられる。

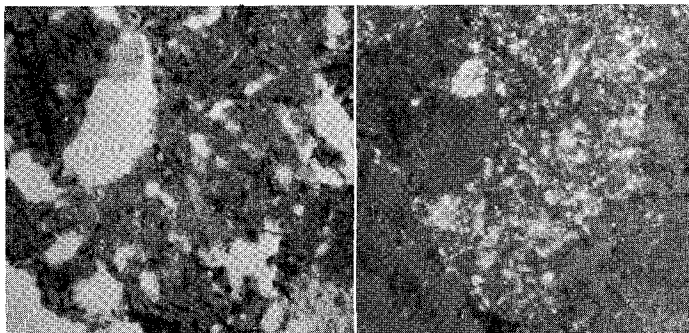


写真 2 N-1-17 メデ部

組織内に気孔が多くマトリックスは炭素酸化鉄で汚染され茶褐色を呈している。しかしガラス、マトリックスと粒子の間に反応の形跡はない。粘土粒内一次ムライト。



写真 3 N-1-25

比較的介在物の汚染は少ない。一次ムライト細かく平均に発達、下方の石英粒子はクリストパライト化進行、トリヂマイトも見られる。

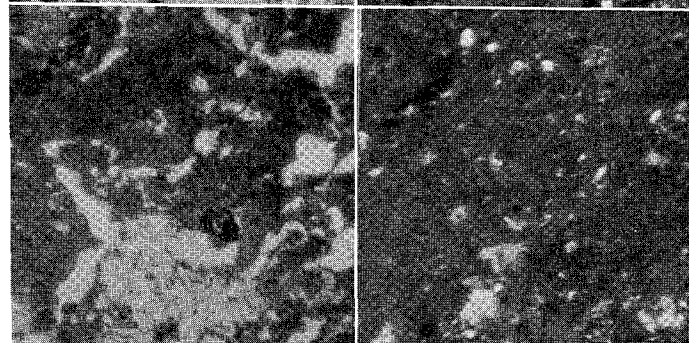
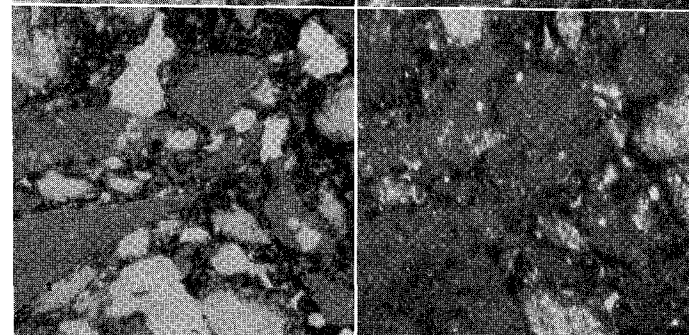


写真 4 N-1-30 メジ部

写真 2 に比してマトリックス部のガラス化が進行しているがまだ粒子との反応は少ない。粒間にジンサイトの小粒が析出しはじめている。



第6図一統 溶食をうけたレンガの顕微鏡写真 (×150)

平行ニコル

直交ニコル

写真5 N-1-36 沈積物

亀裂内の沈積物で両側にある屈折率高い結晶群はジンサイト、中央の黒色の亀裂ある塊は炭素で、炭酸内に微細なアルカリ化合物が析出している。

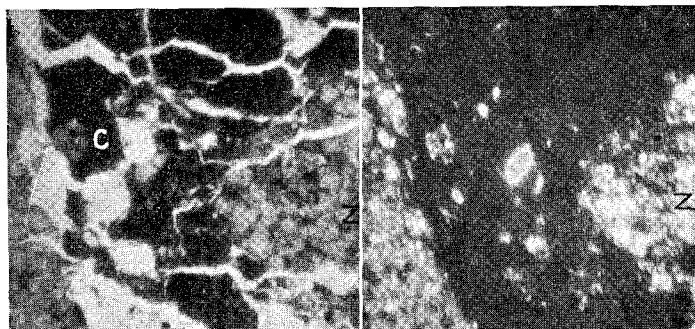


写真6 N-1-36 メデ部

粘土粒子はほとんどおかされ大量のリュウサイト、アルバイト、カリオフィライト生成、フェヤライトも認められる。またジンサイトも大量に入りこんでいる。

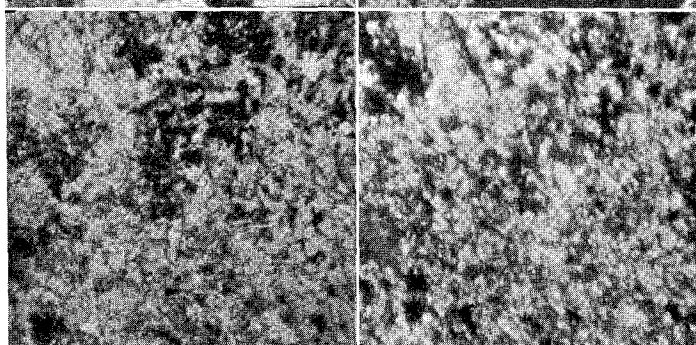


写真7 N-1-53

粒子の形がほとんど失なわれ、炭素を相当にはらむガラスが主成分となっている。間隙部には二次ムライト生成、石英は分裂し幾分トリヂマイト化している。

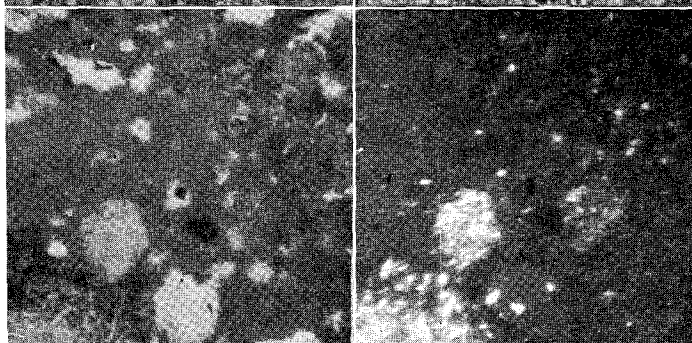
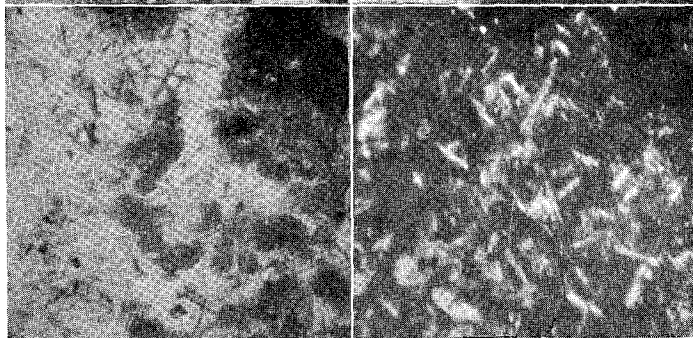


写真8 N-1-S

粒子の内部はガラス化し、二次ムライトを生成、一部はリュウサイトとなっている。粒子の周辺はおかされ炭素が凝集している。



第 6 図—続 溶食を受けたレンガの顕微鏡写真 (×150)

平行ニコル

直交ニコル

写真 9 N-1-S

残存する粘土の大粒，硝子化しこの部分に大量の炭素をはらんでいる。周辺より結晶化しムライトの生成が見られる。

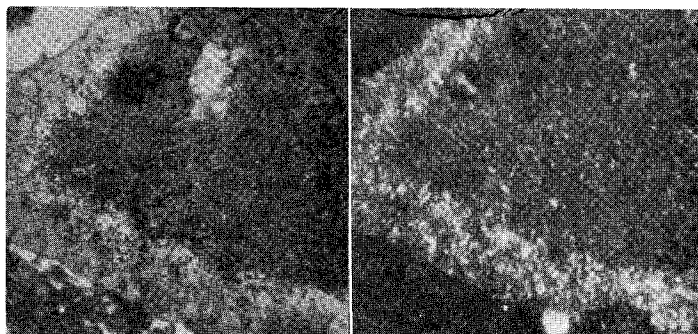


写真 10 N-1-S

表面の付着物，炭素，酸化鉄が多量，カルサイトの微晶が認められる。またレンガとの反応生成物，リュウサイト，アノーサイト等も少なくない。

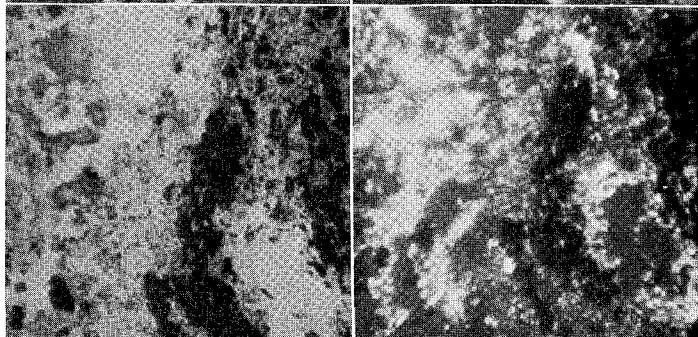


写真 11 E-1-48

レンガとメヂの境界部，右側メヂ組織，左側レンガ組織，この部分にジンサイトが多量に析出し，これがレンガ内に脈状に滲透している。

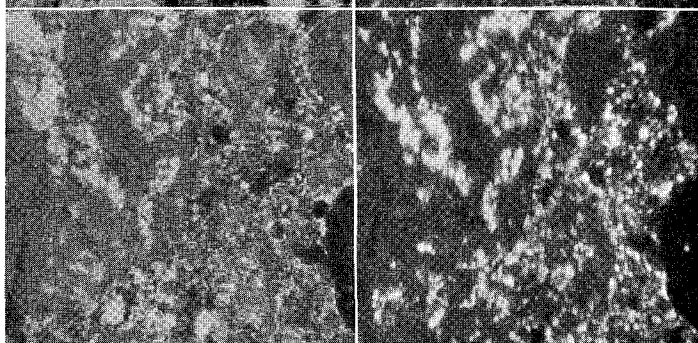


写真 12 E-1-S

粒内に残溶物を含むガラスとリュウサイトにかこまれた二次ムライトがあり，本文に述べるごとく，二次ムライト生成の過程を示す。



第6図一統 溶食をうけたレンガの顕微鏡写真 (×150)

平行ニコル

直交ニコル

写真 13 S-2-5

殆んど介入物の影響はなく、一次ムライトが充分に発達している。石英は熱歪により亀裂を生じつつあり、局部的にクリストバライト化している。

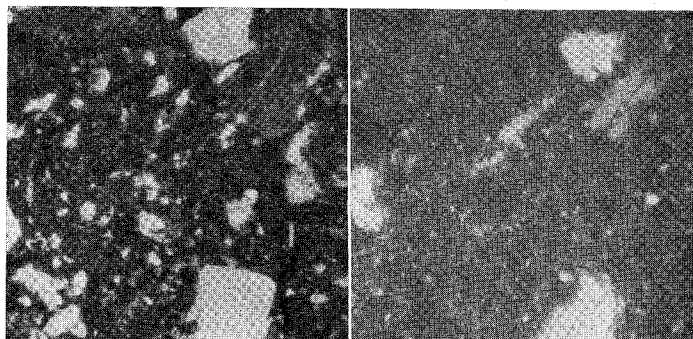


写真 14 S-2-14 メデ部

相当多量の炭素ジンサイトが析出しており、マトリックスは硝子化している。リュウサイト、カリオフィライト、アルバイトが生成している。

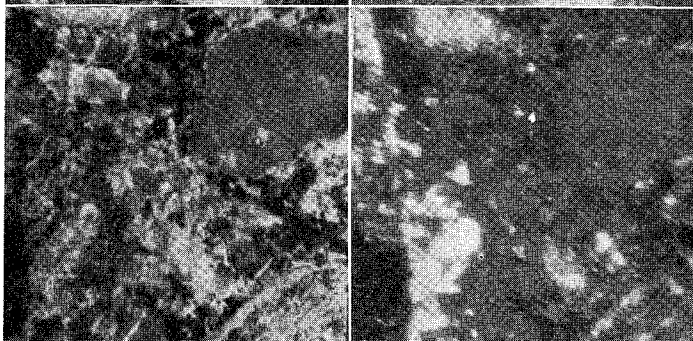


写真 15 S-2-25

一次ムライトおよびガラスの地質に、更に二次ムライトが析出している。炭素はこの中に片状にたくさんでいる。

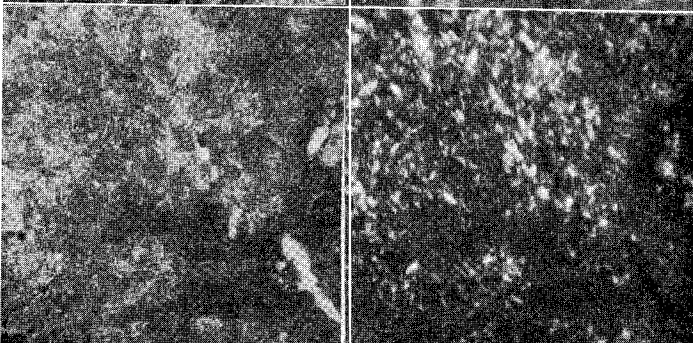


写真 16 S-2-36

レンガとメデ空隙を充填したジンサイト層との境界面。左上煉瓦部 右下ジンサイト層。結合が弱くレンガ壁の弱点となる。



第 6 図一続 溶食を受けたレンガの顕微鏡写真 (×150)

平行ニコル

直交ニコル

写真 17 S-2-46 メデ部

粘土粒子ほとんど溶解し、アルカリ、鉄等と複雑なガラスをつくる。この中に微細な二次ムライトコランダムの析出を見る。ジンサイト少なく、局部的にアルカリ化合物析出。

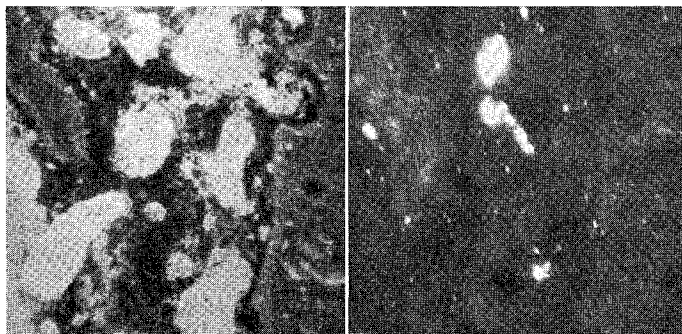


写真 18 S-2-S

殆んどがガラス化、その中にカリオフィライト、リュウサイト、アルバイト等が生長している。第二次ムライトも見られる。

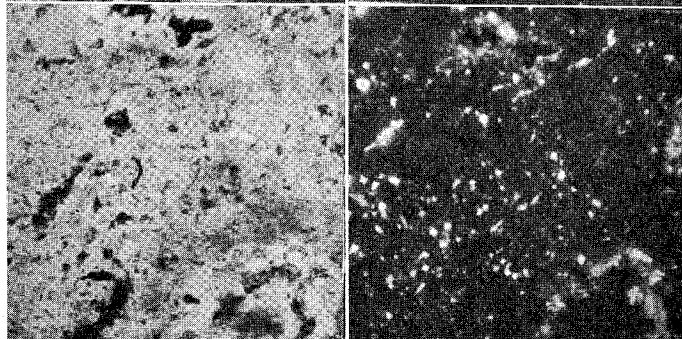


写真 19 W-2-S

写真 18 と組織的には同じであるが、幾分残溶物があり、この間のガラスに多量の炭素をはり不均質である。

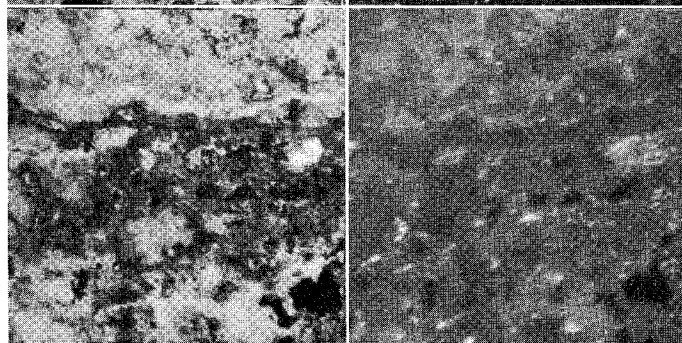
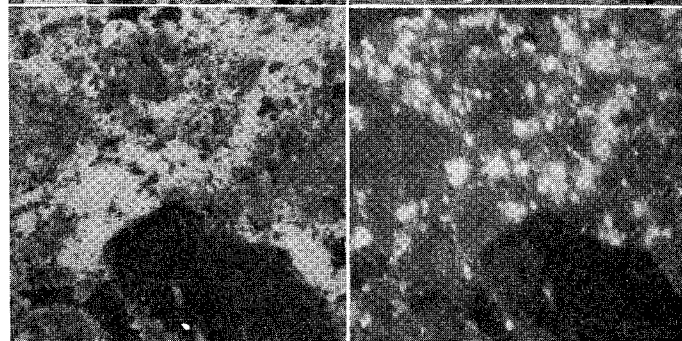


写真 20 W-3-S

残溶物多量に含み特に炭素が多いジンサイトも相当残存している。アルカリ化合物特にアルバイトの晶出を見る。



v) その他の介入元素の作用

鉄は原レンガ中に Fe_2O_3 として単独もしくはガラス中に溶解して多少存在するが、使用中鉱塵としてガスにともなわれその大部分が入りこんでくる。一部は高熱面から又一部は外側の金具から滲透するがその量は少ない。鉄の滲透は多くメチの空隙内にとどまり、そのガラス中に溶解しメチの組織に影響をあたえる。一部メチ中にフェライト等の含鉄化合物を形成する。チタンはこの位置では析出物も見出せず大きな影響はないようである。マンガンも鉱塵として当然入ることが予想されるがこの反応の形跡は全くない。石灰は表面付着物中に相当量存在し、表面層の検鏡の結果カルサイト、アノーサイト、ゲーレンサイトの少量を認め、この軟化に影響をおよぼすことは確実であるが、レンガ壁全体の消耗には大きく作用しているとは認め難い。

6. 耐 圧 試 験

参考までに侵食をうけた試料の冷間耐圧試験を行なった。亀裂のない完全な試験片を得るためには最も侵食のはげしい問題の還元性雰囲気層は測定できなかった。またガラス質層もこの位置では方向性が甚だしく試験を中止した。試験片の大きさは標準の 60 mm 角で2個ずつ作製した。この平均値は第4表のごとくである。危惧していた程の2個の試験結果に誤差はなくその多くは 30 kg/cm^2 以内

第4表 溶食レンガの冷間耐圧試験結果

におさまり一応考察の対象となり得るものと思う。

試験番号	採取位置 (外側よりの 寸法 cm)	平均測定値 (kg/cm^2)	備 考
N-1	0~10	229	未変質層
N-2	2~12	194	
N-3	1~11	220	
N-2	20~30	615	中性雰囲気層
N-3	20~30	253	
N-2	30~40	197	
N-2	50~60	242	

前述のごとく、このレンガの使用前の値は 305 kg/cm^2 であつた。これに比して外側未変質層のレンガは外見上大きな変質を認め得ぬにかかわらず、約 $2/3$ 程度の値に降下

している。紫灰色ないし紫黒色を呈している中性雰囲気層とほとんど同程度の降下を示しているが N-2 の 20~30 cm より採取した試料が特に2倍近くの値を示している。検査の結果特にガラス化が進行していたことが認められた。

III. 結 言

上述のごとく侵食をうけた高炉シャフト上部のレンガの積の各位置より採取した試料について各種の試験をおこない、多方面からこれを検討した結果、きわめて興味あるいくつかの事

実を知ることができた。これらについてはすでに随所にて考察をしてきたので、ここではなるべくその重複をさけ、結論として総合的に私見を列記することとする。

1. シャフト上部のレンガ積の崩壊の原因は第一に装入物の落下のさいの摩擦、衝撃にあることは勿論であるが、これを補助する化学的熱的な侵食および炉体の膨張も無視することはできない。

2. 試験した炉は相当高温帯が上昇した形跡があり、相当量の炭素の沈積、アルカリによる溶食、亜鉛の析出等がシャフト上部においてすでに著しくみとめられる。

3. 炭素はレンガに広区域にわたり相当深く滲透しているが、シャフト下部以下にくらべてレンガ壁の温度勾配がゆるやかであり、また温度の上昇下降が大きな差をもつてくりかえされているため、局部的に集中することなく実際の被害は少ないがレンガを脆化せしめている。

4. アルカリ化合物の影響はすでに著しく、組織のガラス化および再結晶を助長し、またこれによつて生ずるレンガの組織および成分の不均一はレンガのスポーリング破壊の原因となる。ひいては亀裂内に沈積する諸析出物の作用がレンガ破壊の大きな原因となる。

5. 亜鉛は主としてレンガのメチ間の空隙およびレンガ内の亀裂部に沈積し、メチおよび亀裂をおしひろげ、炉体の膨張をうながす。またこれによつて生じた歪が他の部分のメチをひらかせしめこのくりかえしによりレンガ壁は破壊する。

以上の点がシャフト上部のレンガ積の損傷に大きく影響を与える点と認められ、今後これにそつてレンガの性質改善、レンガ積の設計、原料の選択、炉の操業法に研究が行なわれべきものと思う。

本研究は富士製鉄株式会社室蘭製鉄所の委託研究費によるものであり、本研究のため、あらゆる面において御後援をいただいた同社研究所、製鉄部の諸氏に謝意を表する次第である。

(昭和35年5月20日受理)

文 献

- 1) The Joint Refractories Research Committee of the Iron and Steel Industrial Research Council and the British Refractories Research Association: Iron and Steel Inst. special report No. 26, 217 (1939)
- 2) H. M. Richardson and C. R. Rigby: Iron and Steel Inst. special report No. 51, 1, (1954)
- 3) 田中章彦, 及川 弘: 室工大研報 **1**, 515 (1953)
- 4) 田中章彦: 鉄と鋼 **39**, 169 (1958)
- 5) 中島長久, 田山 昭: 富士鉄技報 **7**, 168 (1953)
- 6) C. E. Nesbitt and M. L. Bell: Iron Trade Rev., **72**, 1603 (1923)
- 7) R. A. Lindgren: Brick Clay Rec., **91** (1), 38 (1937)
- 8) C. C. Furnus: Jour. Amer. Ceram. Soc., **19**, 177 (1936)
- 9) W. R. McLain: Bull. Amer. Ceram. Soc., **19**, 62 (1940)

Formulas of Frenet for a Vector Field in a Finsler Space

Yukiyoshi Nagata

Abstract

T. K. Pan¹⁾ demonstrated the generalized formulas of Frenet for a vector field in a subspace of a Riemannian space. This paper extends his investigation to a hypersurface and a subspace of a Finsler space.

1. Formulas of Frenet for a Vector Field in a Hypersurface.

Let F_{n-1} be a hypersurface given by the set of equations $x^\lambda = x^\lambda(u^1, u^2, \dots, u^{n-1})$ ($\lambda=1, \dots, n$) in a Finsler space F_n the fundamental quadratic form of which is $ds^2 = g_{\lambda\mu}(x, x') dx^\lambda dx^\mu$. F_{n-1} to which the element of support is tangential has the fundamental quadratic form $ds^2 = {}'g_{ab} du^a du^b$. Let v^λ be an arbitrary but fixed unit vector field defined at every point of F_{n-1} such that $v^\lambda = v^a B_a{}^\lambda$, $'g_{ab} v^a v^b = 1$. Let $C: u^a = u^a(s)$ ($a=1, \dots, n-1$) be a curve on F_{n-1} and let N^λ be a unit vector normal to F_{n-1} . We define n vectors along C by the following equations:

$$\begin{aligned} \eta_{(1)}{}^\lambda &= v^\lambda, & \eta_{(2)}{}^\lambda &= {}_v k N^\lambda, \dots, \\ \eta_{(r+1)}{}^\lambda &= D\eta_{(r)}{}^\lambda / ds \quad (r=2, \dots, n-1), \end{aligned} \quad (1.1)$$

where ${}_v k = g_{\lambda\mu} N^\lambda Dv^\mu / ds$ and Dv^μ denotes the absolute differential along C of the vector field v^μ at P of C . When $\eta_{(\beta)}{}^\lambda$ ($\beta=1, \dots, n$) are linearly independent, the following n vectors $\sigma_{(p)}{}^\lambda$ ($p=1, \dots, n$) which are expressed linearly with the components $\eta_{(r)}{}^\lambda$ for $r=1, \dots, p$ form a set of mutually orthogonal vectors:

$$\sigma_{(p)}{}^\lambda = \left(\frac{f_p}{f_{p-1}} \right)^{\frac{1}{2}} \eta_{(r)}{}^\lambda F_p^r \quad (r, \epsilon = 1, \dots, p) \quad (1.2)$$

where

$$\begin{aligned} f_0 &= 1, & f_1 &= 1, & f_p &= |f_r^\epsilon|, \\ f_r^\epsilon &= f_r^\epsilon = g_{\lambda\mu} \eta_{(r)}{}^\lambda \eta_{(\epsilon)}{}^\mu, & f_r^\epsilon F_p^r &= \delta_p^\epsilon. \end{aligned}$$

Putting

$$\frac{D\sigma_{(q)}{}^\nu}{ds} \sigma_{(p)}{}^\nu = \alpha_{qp} \quad (p, q = 1, \dots, n), \quad (1.3)$$

from $\sigma_{(q)}{}^\nu \sigma_{(p)}{}^\nu = \delta_q^p$ we have

$$-\alpha_{qp} = \alpha_{pq}, \quad (1.4)$$

$$\frac{D\sigma_{(p)}^\mu}{ds} = \sum_q \alpha_{pq} \sigma_{(q)}^\mu \quad (1.5)$$

From (1.1) and (1.2) it follows that $D\sigma_{(p)}^\mu/ds$ is at most a linear expression in $\eta_{(1)}^\mu, \dots, \eta_{(p+1)}^\mu$ and therefore in $\sigma_{(1)}^\mu, \dots, \sigma_{(p+1)}^\mu$. Consequently, $\alpha_{kh}=0$ ($k+1 < h$). Combining this result with (1.4), we have

$$\begin{aligned} \alpha_{pp+1} &= -\alpha_{p+1p} = {}_vK_p \\ \alpha_{pq} &= 0 \quad (q \neq p \pm 1), \end{aligned} \quad (1.6)$$

where ${}_vK_p$ is defined by the first of these equations. Hence equations (1.5) are reduced to

$$\frac{D\sigma_{(p)}^\mu}{ds} = -{}_vK_{p-1} \sigma_{(p-1)}^\mu + {}_vK_p \sigma_{(p+1)}^\mu, \quad (p=2, \dots, n-1), \quad (1.7)$$

where ${}_vK_p$ for $p=1, \dots, n-1$ are called, respectively, the associate curvatures of order $1, \dots, n-1$ of the vector field v for the curve C . (1.7) may be considered as a generalization of the Frenet formulas for a curve and hold except the case $p=1$. And (1.7) apply to the case $p=n$ with the understanding that ${}_vK_n=0$. We call these the *formulas of Frenet of the second kind for v along C in F_n* .

In the following, we shall derive the formulas of Frenet of the first kind for v along C in F_n . We put

$$\begin{aligned} \hat{\xi}_{(1)}^\lambda &= v^\lambda, \quad \hat{\xi}_{(2)}^\lambda = D\hat{\xi}_{(1)}^\lambda/ds = {}_vK w^\lambda, \dots, \\ \hat{\xi}_{(r+1)}^\lambda &= D\hat{\xi}_{(r)}^\lambda/ds, \end{aligned} \quad (1.8)$$

where ${}_vK$ is the absolute curvature of v at P with respect to C and the sense of w is chosen in such a way as to make ${}_vK > 0$. If these vectors $\hat{\xi}_{(\alpha)}^\lambda$ ($\alpha=1, \dots, n$) are assumed to be linearly independent, the following linear combinations of them for $p=1, \dots, n$ form a set of n mutually orthogonal vectors:

$$\mu_{(p)}^\lambda = \left(\frac{y_p}{y_{p-1}} \right)^{\frac{1}{2}} \hat{\xi}_{(p)}^\lambda Y_p^\lambda \quad (\lambda, \epsilon = 1, \dots, p) \quad (1.9)$$

where

$$y_0 = 1, \quad y_p = |y_\epsilon^\epsilon|, \quad y_\tau^\epsilon = y_\epsilon^\tau = g_{\lambda\mu} \hat{\xi}_{(\tau)}^\lambda \hat{\xi}_{(\epsilon)}^\mu, \quad y_\tau^\epsilon Y_\rho^\tau = \delta_\rho^\epsilon.$$

And we have $\mu_{(1)}^\lambda = v^\lambda$, $\mu_{(2)}^\lambda = w^\lambda$.

Putting $(D\mu_{(h)}^\nu/ds) \mu_{(k)}^\nu = \beta_{hk}$ ($h, k=1, \dots, n$), from $\mu_{(h)}^\nu \mu_{(k)}^\nu = \delta_h^k$ we have

$$\beta_{kh} = -\beta_{hk} \quad (1.10)$$

$$\frac{D\mu_{(k)}^\nu}{ds} = \sum_h \beta_{kh} \mu_{(h)}^\nu. \quad (1.11)$$

(1.11) are reduced to

$$\frac{D\mu_{(k)}^\nu}{ds} = -{}_vL_{k-1}\mu_{(k-1)}^\nu + {}_vL_k\mu_{(k+1)}^\nu \quad (k=2, \dots, n-1) \quad (1.12)$$

where ${}_vL_k = \beta_{kk+1} = -\beta_{k+1k}$.

(1.12) apply to the case $k=1$ with the understanding that ${}_vL_0=0$ and ${}_vL_1={}_vK$. Also, we have (1.12) for $k=n$ with the understanding that ${}_vL_n=0$. ${}_vL_k$ ($k=1, \dots, n-1$) are called, respectively, the associate curvatures of order $1, \dots, n-1$ of the vector field v for the curve C . We call (1.12) the *formulas of Frenet of the first kind for v along C in F_n* .

2. Extension.

We consider a subspace F_m ($m < n$) given by $x^\lambda = x^\lambda(u^1, \dots, u^m)$ ($\lambda=1, \dots, n$) in a Finsler space F_n . The element of support is tangential to F_m . Let N_p^λ ($p=m+1, \dots, n$) be $n-m$ mutually orthogonal unit vectors normal to F_m with respect to the metric of F_n . Let v^λ be an arbitrary but fixed unit vector field defined at every point of F_m such that $v^\lambda = v^a B_a^\lambda$, $g_{ab}v^a v^b = 1$ and $C: u^a = u^a(s)$ ($a=1, \dots, m$) be a curve on F_m .

We denote the absolute differential of v^λ with respect to C at P by Dv^λ and define the following vectors:

$$\begin{aligned} \eta_{(1)}^\lambda &= v^\lambda, \quad \eta_{(2)}^\lambda = {}_v k_1 N_q^\lambda, \dots, \\ \eta_{(r+1)}^\lambda &= \frac{D\eta_{(r)}^\lambda}{ds} \quad (r=2, \dots, n-1), \end{aligned} \quad (2.1)$$

where ${}_v k_1 = g_{\lambda\mu} N_q^\lambda Dv^\mu / ds$.

If $\eta_{(p)}^\lambda$ ($p=1, \dots, n$) are linearly independent, the following linear combinations of them for $p=1, \dots, n$ form a set of n mutually orthogonal vectors:

$$\sigma_{(p)}^\lambda = \left(\frac{f_p}{f_{p-1}} \right)^{\frac{1}{2}} \eta_{(r)}^\lambda F_p^r \quad (r, \epsilon = 1, \dots, p) \quad (2.2)$$

where

$$\begin{aligned} f_0 &= 1, \quad f_1 = 1, \quad f_p = |f_r^\epsilon|, \\ f_r^\epsilon &= f_\epsilon^r = g_{\lambda\mu} \eta_{(r)}^\lambda \eta_{(\epsilon)}^\mu, \quad f_r^\epsilon F_p^r = \delta_\rho^\epsilon. \end{aligned}$$

Therefore putting $(D\sigma_{(q)}^\nu / ds) \sigma_{(p)}^\nu = \alpha_{qp}$, we have

$$\frac{D\sigma_{(p)}^\mu}{ds} = -{}_v K_{p-1} \sigma_{(p-1)}^\mu + {}_v K_p \sigma_{(p+1)}^\mu \quad (p=2, \dots, n-1), \quad (2.3)$$

where ${}_v K_p = \alpha_{pp+1} = -\alpha_{p+1p}$.

We call (2.3) the *formulas of Frenet of the second kind for v along C in F_n* . ${}_vK_p$ ($p=1, \dots, n-1$) are called, respectively, the associate curvatures of order $1, \dots, n-1$ of the vector field v for the curve C . (2.3) hold except the case $p=1$ and apply to the case $p=n$ with the understanding that ${}_vK_n=0$.

While, the formulas of Frenet of the first kind for v along C in F_n may be derived in the same way as is mentioned in 1.

(Received Jan. 26, 1960)

References

- 1) Pan, T. K.: Proc. Amer. Math. Soc. **8**, 294 (1957)
- 2) Davies, E. T.: Proc. London Math. Soc. **49**, 19 (1945)
- 3) Cartan, E.: Les espaces de Finsler P. 40 (Paris Hermann 1934)

Measure-theoretical Decomposition of a Set

Yoshio Kinokuniya*

Abstract

If a set M is posited accompanied with the (non-negative) value defined by

$$\tilde{\gamma}(M) = \bigotimes_{P \in M} \gamma_P,$$

some important singularities are found when a decomposition applied to divide M . The notion of *overflow* and that of *a quantitative metamorphosis* are defined to analyse the set M in a clearer aspect.

1. Simple and Singular Decomposition

In this paper the application γ_P (the measure quantity given to the point P) is supposed non-negative and $\neq \infty$, and the normal system μ^{**} is given as the standard scale to be compared with any application system; the points and the sets are restricted to be observed in a finite-dimensional Euclidian space E . γ_P is called *non-negative* when

$$\gamma_P \geq \odot = \text{empty null}^{\text{b)},}$$

and *positive* when

$$\gamma_P > \odot,$$

therefore γ_P may be infinitesimal even when it is called as positive; but, when a quantity f is expressed as

$$f > 0,$$

then f is destined as a positive real number, which is of the same notion as in the classical analysis.

* 紀国谷芳雄

** In case of a normal system μ , if μ_P is the measure of the point P , then

$$\mu_P = \mu_Q = \mu \quad \text{for all the points } P, Q,$$

and the measure

$$\tilde{m}(M) = \bigotimes_{P \in M} \mu_P$$

gives the same value as the Euclidian volume-value, whenever M is measurable in the Euclidian volume-theory.

When there exists at least one sequence of sets $\{M_k\}$ such that

- (i) $M_k \cap M_j = \text{void}$ whenever $k \neq j$;
- (ii) $M = \sum M_k$;
- (iii) $\tilde{\gamma}(M_k) = \bigoplus_{P \in M} \gamma_P < \infty$ for each $k = 1, 2, \dots$,

then M is said to be of a *simple decomposition in respect to the system* $\{\gamma_P\}$ or briefly to be *simple in respect to* $\tilde{\gamma}$. When there exists no such sequence of sets as the above-stated, then M is said to be of a *singular decomposition* or briefly to be *singular in respect to* $\tilde{\gamma}$. Let E_∞ be the aggregation of the points for which

$$\gamma_P / \mu = \infty$$

then it is easily verified that

$$E_\infty \cap M \neq \text{void}$$

when M is singular, though in general this cannot make a sufficient condition for the singularity. When it is observed for each point P that

$$(0 \leq) \gamma_P / \mu < \infty$$

then $\{\gamma_P\}$ is said to make a *regular system*.

2. Overflow

To study about a singular set in respect to $\tilde{\gamma}$, we find it appropriate to introduce the following notion to build up a clearer aspect on a decomposition of a set. If a set V contains the point P as its inner point, then V is called a neighborhood of P . If it is observed for any neighborhood V of a fixed point P that

$$\tilde{\gamma}(V) = \infty,$$

then P is called a *point of overflow*, and the aggregation of all the points of overflow in E is called the *overflow* in respect to $\tilde{\gamma}$.

Proposition 1.—*If a set M be singular in respect to $\tilde{\gamma}$, the aggregation of the points of overflow contained in M has a power strictly larger than enumerability.*

Demonstration. Suppose the points of overflow contained in M are exhausted by

$$Q_1, Q_2, \dots$$

and

$$M^* = M - \sum \{Q_k\}$$

then, if $P \in M^*$, there exists a neighborhood $V(P)$ of P such that

$$\tilde{\gamma}(V(P)) < \infty$$

(because the point P is not a point of overflow). Therefore, by the covering theorem of Lindelöf, there exists a sequence of points $\{P_k\} \subseteq M^*$, such that

$$M^* \subseteq \sum V(P_k)$$

and

$$\tilde{\gamma}(V(P_k)) < \infty.$$

Then

$$M \subseteq \sum V(P_k) + \sum \{Q_k\},$$

so that the set M is discovered as of a simple decomposition. But this is contradictory to the assumption that M is singular.]

Proposition 2.—*Any inner point of E_∞ is a point of overflow.*

Demonstration. Let P be an inner point of E_∞ and V be a neighborhood of P , then there exists another neighborhood U of P such that

$$V \supset U \quad \text{and} \quad E_\infty \supset U.$$

It is evident that

$$0 < \tilde{m}U = \bigoplus_{P \in U} \mu_P \quad (\mu_P = \mu),$$

so that, by the definition of E_∞ , we see

$$\tilde{\gamma}(V) \geq \tilde{\gamma}(U) \geq \tilde{m}U \cdot \infty = \infty.$$

As V may be an arbitrary neighborhood of P , this induces that the point P is a point of overflow.]

Moreover, the following fact is directly gained from the definition:

Proposition 3.—*The overflow is a closed set.*

3. Integral and the Singularity

Let $f(P)$ be a non-negative function of a point P and define the integral

$$\tilde{\gamma}(f, M) = \bigoplus_{P \in M} \gamma_P f(P),$$

then, if we denote it as

$$M_k = M_k(f) = \left\{ P / P \in M, \frac{1}{k} \leq f(P) < \frac{1}{k-1} \right\}^*,$$

we have

$$\tilde{\gamma}(f, M) \geq \sum \frac{1}{k} \tilde{\gamma}(M_k).$$

* The symbol $\{P/\mathfrak{p}\}$ indicates the aggregation of the points P which satisfy the property $\mathfrak{p}$.

Therefore, if

$$\tilde{\gamma}(f, M) < \infty$$

and

$$M_P(f) = \{P \mid P \in M, f(P) > 0\},$$

the sequence $\{M_k\}$ gives a simple decomposition of $M_P(f)$; so, we have:

Proposition 4.—*Let M be a singular set in respect to $\tilde{\gamma}$ and $f(P)$ be a non-negative (real-valued) function for which it is observed that*

$$\tilde{\gamma}(f, M) < \infty,$$

then $M_P(f)$ is simple, so that the set

$$M - M_P(f) = \{P \mid P \in M, f(P) = 0\}$$

must be singular in respect to $\tilde{\gamma}$.

A point of overflow is not to be generally excepted from the supporting domain of the above-stated integration. For instance: for a fixed point Q , let's write as

$$M_{Q,k} = \left\{ P \mid \frac{1}{k+1} \leq |P-Q| < \frac{1}{k} \right\} \quad (k = 1, 2, \dots)$$

and define the $\tilde{\gamma}$ -values such as

$$\tilde{\gamma}(M_{Q,k}) = \frac{1}{k}$$

or rather

$$M_{Q,k} \ni P \triangleright \gamma_P = \frac{\mu}{k} \Big| \tilde{m}(M_{Q,k})$$

and

$$\gamma_Q = \odot,$$

then Q is found as a point of overflow in respect to this $\tilde{\gamma}$. In this case may be found many pairs of a non-negative function ϕ and a neighborhood $V(Q)$ of Q such as

$$\phi(Q) \neq 0 \quad \text{and} \quad \tilde{\gamma}(\phi, V(Q)) < \infty.$$

It is, however, to be noticed that the system $\{\gamma_P\}$ defined above, makes a regular system (say, $\gamma_P/\mu \neq \infty$).

4. Singular System and Singularity

Let the sets E_k and S_k ($k=1, 2, \dots$) be defined by

$$E_k = \{P \mid k-1 \leq \gamma_P/\mu < k\}$$

and

$$S_k = \{P \mid |P| \leq k\},$$

then, if γ_P are regular everywhere in E , any set M in E has a simple decomposition

by the enumerable ensemble of the sets

$$M_{k,j} = M \cap E_k \cap (S_j - S_{j-1}) \quad (k = 1, 2, \dots; j = 2, 3, \dots)$$

and
$$M_{k,1} = M \cap E_k \cap S_1.$$

Therefore :

Proposition 5.—*If there exists a singular set in respect to $\tilde{\gamma}$, $\{\gamma_P\}$ cannot be a regular system.*

Now let's denote it as

$$E_R = E - E_\infty,$$

then, by a slightly modified application of Prop. 5, it may be verified that E_R cannot be a singular set. Moreover, since the aggregation E_I of the isolated points of E_∞ is at most enumerable, the set

$$E_R + E_I = \dot{E}_R \quad (4, 1)$$

must be simple in respect to $\tilde{\gamma}$. So, we consequently see :

Proposition 6.—*If E is singular in respect to $\tilde{\gamma}$, the set E'_∞ (the derived set from E_∞) must be of a power larger than enumerability. The set $\dot{E}_R$ defined by (4, 1) is in any case a simple set in respect to $\tilde{\gamma}$.*

By this theorem we have a necessary condition for E to be singular in respect to $\tilde{\gamma}$; but, to tell the truth, this is not a sufficient one. To reach a clearer aspect on the singular sets, the notion of overflow may serve as an indispensable medium; in effect, in the previous sections we have to some extent realized several interesting relations between this notion and E_∞ . However, it seems what is waiting for us is a discovery of an essential chaos. It is similar to what has been destined to the theory of sets. For instance, where

$$\gamma/\mu = \infty$$

an inversion number n^2 which satisfies the relation

$$0 < n \cdot \gamma < \infty$$

may be an object set beyond the scale of our decision. This is the first gape for our logic.

5. Quantitative Metamorphosis

In case of an a priori measure $\tilde{m}^{(2)}$ applied in an Euclidian space E of finite dimensions, E is treated as a simple set in respect to $\tilde{m}$, because E may be then divided into an enumerable ensemble of rectangles of finite diagonal. From the physical viewpoint, we may posit the space E as being filled up with a sort of

homogeneous medium and interpret the $\tilde{m}$ -value of a set M $\tilde{m}(M)$ as the weight-measure of this medium filled in M . This interpretation is not a new one, but, for instance, in a part of the ergodicity theory several authors used this type of expression.

Now let's suppose a quantitative transition of the medium, which may not necessarily be continuous. After such a transition is to be found a new repartition of the medium; in other words, we shall then find each point in a different distribution of the medium-mass from the first homogeneous one. So, if we denote the new share-value for a point P as π_P , these make together a non-negative application system. In addition, such a transition causes a quantitative transmutation of the space E ; so we call this transmutation a *quantitative metamorphosis* of the space E .

Ultimately, we may understand the mass-value π_P as the mass of the medium filled in the point-occupation³⁾ $((P))$ of the size μ . The case $\pi_P = \infty$ is excluded according to the promise at the beginning of this paper. When $\pi_P = \odot$, the occupation $((P))$ is naturally understood as being left vacant. Let the space E transmuted by a metamorphosis be denoted by E_π and let it be accomodated with the share-value

$$\tilde{\pi}(M) = \sum_{P \in M} \pi_P$$

to measure the medium-mass filled in a set M .

Proposition 7.—*If there is a family of sets $\{M_\tau\}_{\tau \in I}$ in the space E such that*

$$\tilde{\pi}(M_\tau) > 0 \quad \text{for all } \tau \in I,$$

the indices' set I must be enumerable.

Demonstration. Devide E into an enumerable ensemble of rectangles $\{R_k\}$ of the same form and of the same (finite) size, and search for the former position of the medium filled in M_τ in which it was to be found before the metamorphosis. Then, as easily verified, there must be found at least one R_k in which the former mass of the medium of M_τ was measured as strictly positive before the metamorphosis. In addition, the number of M_τ thus corresponding to the same R_k is at most enumerable, because positive numbers can make by summation a finite positive number only in case of at most enumerable density. So, putting the two enumerabilities together, the density of I is concluded as to be also of enumerability.]

6. Repartition Postulate

E being transmuted to E_π by a metamorphosis, there exists at least one repartition $\{E_\tau\}_{\tau \in I}$ such that

$$E_\tau \cap E_\kappa = \text{void} \quad \text{for } \tau \neq \kappa,$$

$$E = \bigcup E_\tau$$

and $0 < \tilde{\pi}(E_\tau) < \infty$ for all τ . (6, 1)

If we merely demand such conditions, there may be no other way than to posit some postulate which gives them as satisfied. But, when

$$\pi_P < \infty \text{ for all } P, \quad (6, 2)$$

these conditions are satisfied if we define it as

$$E_P = \{P\} \text{ and } I = E,$$

except the alteration of (6, 1) by

$$0 \leq \tilde{\pi}(E_\tau) < \infty.$$

Since, if there can be no such set that

$$0 < \tilde{\pi}(M) < \infty, \quad (6, 3)$$

the condition (6, 2) induces that

$$(\tilde{\pi}(E_\pi) =)^* \tilde{\pi}(E) = 0,$$

there must exist such a set M as described in (6, 3). This being so, it may not be a big venture to assert a disjoint repartition $\{E_\tau\}$ as existent in such a manner as described in (6, 1); in effect there may be found no positive standpoint to deny this assertion. Ultimately, we may regard the above-stated postulate about the repartition of E as collateral to the condition (6, 2), which is assumed throughout this paper.

It is remarkable that, when E_π is provided with a disjoint repartition $\{E_\tau\}$ satisfying the condition (6, 1), E_π is simple in respect to $\tilde{\pi}$; the demonstration can be directly gained from Prop. 7. So, with regard to the above-stated collateral relation between (6, 2) and (6, 1), we may believe that, if $\{\pi_P\}$ makes an application system (with the restriction given in Section 1: say, finite and non-negative), then E_π is simple in respect to $\tilde{\pi}$.

7. Constructive Aspect

In case of a regular system $\{\gamma_P\}$, it is specially distinguishable that we may then have an enumerable decomposition of E by the sets

$$E_k = \left\{ P \mid k-1 \leq \frac{\gamma_P}{\mu} < k \right\} \quad (k = 1, 2, \dots);$$

* E and E_π may be identified in point that E is the occupation of E_π .

in effect, when it is combined with the spherical decomposition given by

$$S_k = \{P | k-1 \leq |P-Q| < k\} \quad (k = 1, 2, \dots)$$

Q being a fixed point, the space E may be found in a very concise construction.

In case of E_n , the repartition $\{E_k\}$ given in the previous section as to satisfy (6, 1), gives us an effectual method to analyse the frontier circumstance of ∞ , which is denoted as

$$(\] \infty [)$$

in the theory of a priori measure⁹⁾. Let an increasing sequence of sets be defined by

$$\tilde{E}_k = \bigcup_{j \leq k} E_j \quad (k = 1, 2, \dots),$$

then the medium filled in E may be exhausted by the process

$$\lim (E - \tilde{E}_k).$$

This being so, it must be confessed that we are assuming the part $(\] \infty [)$ is either vacant or holding an invariant state of the medium. However, if we renounce the standard restriction

$$\odot \leq \pi_P < \infty$$

and allow the case

$$\pi_P = \infty$$

as possible, the part $(\] \infty [)$ must be the source of this pile of the medium; so the above-mentioned invariant state must be broken. This is the second gape for our logic.

8. Stochastic Metamorphosis

In the theory of a priori measure the occupation of a point is posited as provided with a geometric shape; in case of the rectangular coordinates it is elucidated as an infinitesimal parallelogram and so on. Therefore, when a quantitative transmutation is assumed to be realized by a metamorphosis, it may need some distortion if the direction of transition of the medium does not accord with any direction of the axes. In such a case, it is appropriate to apply the notion of a distribution of the theory of probability; in other words, the transmutation caused by a metamorphosis can be understood as a change of the distribution of the medium, the formula of which may be given as follows:

$$\pi_P / \mu = \lambda(P)$$

$\lambda(P)$ indicating the density of the distribution of the medium.

Conversely, the notion of a metamorphosis may be utilized in the probabilistic theory of distributions. For this purpose, the total mass of the medium should naturally be considered equal to 1. It is critic that the starting stage of the distribution is then to be given as homogeneous, whereas it is generally believed in the classical analysis that the homogeneous (probabilistic) distribution is impossible. Hence, at the starting stage, the measure of probability at the point P

$$\pi_P$$

is to make a non-negative homogeneous application system on condition that

$$1 = \tilde{\pi}(E) = \mathcal{E} \pi_P. \quad (8, 1)$$

E being a finite-dimensional Euclidian space, if there exists a metamorphosis

$$\pi_P \rightarrow \omega_P \quad (8, 2)$$

true to our expectance, it shall be a singular one, because then, if

$$\tilde{\omega}(M) = \mathcal{E}_{P \in M} \omega_P > 0 \quad (8, 3)$$

for a set M of a finite measure (say, $0 \leq \tilde{m}(M) < \infty$), it may be directly induced that at least at one point P we have

$$\omega_P / \pi_P = \infty.$$

Despite of such a condition, we cannot deny the metamorphosis as impossible, because, if we admit both of (8, 1) and (8, 3) as simultaneously existent, there may be no other physical way than to admit the metamorphosis (8, 2) to make an inter-mediation between the two states.

To permit the metamorphosis (8, 2), we have only to remark that the principal part on this transportation is $(\cdot) \infty (\cdot)$. It may be better understood by way of the calculation on the state (8, 1) itself. In effect, if

$$\tilde{\pi}(F) > 0$$

it must be that

$$\tilde{\pi}(F) = \tilde{\pi}(F \cap (\cdot) \infty (\cdot));$$

because, on denoting it as

$$E_n = \{P / |P| \leq n\} \quad (n = 1, 2, \dots),$$

we have

$$0 \leq \tilde{\pi}(F \cap E_n) \leq \tilde{\pi}(E_n) = 0$$

for all n , so that

$$\tilde{\pi}(F) = \lim \tilde{\pi}(F \cap (E - E_n)).$$

Besides, the inlaying of the medium of F into the set M may be interpreted as a transmutation of the point-measures

$$\pi_P \longrightarrow \omega_P.$$

$\tilde{\gamma}$ -measurability is realized when the upper- and lower- destinations for the value of $\tilde{\gamma}(M)$ are found to be equal. When the two destinations give different values, the distribution share of the points of M is taken to be indeterminate in total. This will be the most characteristic difference of our view from the classical one. In our analysis, the indeterminate $\tilde{\gamma}$ -value for a set M is regarded as oscillating between its upper- and lower-destinations.

(Received Apr. 16, 1960)

References

- 1) Kinokuniya, Y.: Mem. Muroran Univ. Eng. **2**, 511 (1956)
- 2) Kinokuniya, Y.: Mem. Muroran Univ. Eng. **2**, 221 (1955)
- 3) Kinokuniya, Y.: Men. Muroran Inst. Tech. **3**, 207 (1958)
- 4) Kinokuniya, Y.: A Course of Radonian Calculus, p. 5 (Sapporo, 1953)
- 5) Kinokuniya, Y.: Mem. Muroran Univ. Eng. **2**(3), 263 (1957)

Mathematical Seminar in the Muroran Inst. Eng., Hokkaido

電位差滴定法における電極 (双金属) の選択 について—還元滴定 (第10報)

上野 幸三・太刀川 哲平

On the Selection of Bimetallic Electrodes for Potentiometric Titration in Reductimetry (X).

Kozo Ueno and Tetsuhei Tachikawa

Abstract

In this paper, the potentiometric titrations of potassium permanganate, ceric sulfate and potassium bichromate with ferrous sulfate have been carried out in the concentration range of N/10 and N/100 by use of five bimetallic electrodes, Pt-W, Pt-Ag, Pt-Ni, Pt-Au, and Pt-Pd. The titration curves and the changes of potential at the end point ($\Delta E/\Delta V$) have been obtained, and the effect of acidity of solution on them has been investigated at the same time.

Pt-Au indicated the titration curves with a peak. Pt-W was slightly similar to Pt-Au, with the exception of reduction of potassium bichromate. The three others represented the reverse S-shaped titration curves.

The values of $\Delta E/\Delta V$ at the end point in both N/10 and N/100 solutions, did not become greater as the acidity of solution increased. The end point for Pt-Ag appeared before that obtained by the indicator method. For Pt-Au, the sudden change in potential did not occur at the end point in the case of N/100 potassium bichromate solution.

I. 緒 論

硫酸第一鉄の過マンガン酸塩法, 重クロム酸塩法およびセリウム塩法による滴定は古くから電氣的に研究せられている。すなわち, Hostetter および Robert¹⁾ は第一鉄を重クロム酸カリウムを用いて電位差滴定法により定量し, かつ, 使用電極あるいは酸の濃度の終点における電位変化に及ぼす影響について検討している。Eppley および Vosburgh²⁾ は硫酸第一鉄による重クロム酸カリウムの還元滴定を甘コウ電池—白金電極を用いて電位差滴定法を行ない, 酸性度の終点における電位変化に及ぼす影響ならびにリン酸イオン, フッ素イオンの影響などについて研究している。Winter および Moyer³⁾ は第一鉄—重クロム酸塩滴定曲線の非対称性について検討し, さらに, 第一鉄—過マンガン酸塩滴定曲線について言及している。Willard および Fenwick^{4),5)} は双金属電極 (たとえば Pt-Rh, Pt-W) について種々考察を加えている。著者らも前報⁶⁾ において4種の双金属電極を用いて酸化滴定について検討した。また, 硫酸第一鉄の

硫酸第二セリウムによる酸化滴定あるいはその逆滴定については Willard および Young^{7),8)}, Someya⁹⁾, Weiss および Sieger¹⁰⁾ が研究を行なっている。しかし、双金属電極を用いて、それらの滴定曲線あるいは滴定液、被滴定液の濃度または酸性度の変化が終点における電位変化にどのように影響するかについてはあまり報告が見当たらないので、過マンガン酸カリウム、重クロム酸カリウムおよび硫酸第二セリウムの硫酸第一鉄による還元を5組合わせの双金属電極、すなわち、Pt-W, Pt-Pd, Pt-Ni, Pt-Au および Pt-Ag を用いて電位差滴定法を行ない、それらの滴定曲線および終点における電位変化を比較検討し、知見をえたのでここに報告する。

II. 実 験

1) 試 薬

実験に使用した過マンガン酸カリウム、重クロム酸カリウム、硫酸第二セリウム、硫酸第一鉄アンモニウム (モール氏塩) および硫酸はすべて特級品で、つぎのように調製ならびに標定した。

i) N/10 および N/100 過マンガン酸カリウム溶液

N/10 過マンガン酸カリウム溶液は常法のように結晶 3.3 g を秤取し、水 100 ml に溶解後、約 15 分間静かに煮沸し、室温に放冷後 2 日間放置した。ついで、ガラスフィルター No. 4 で濾過し、N/10 シュウ酸溶液で標定した。N/100 過マンガン酸カリウム溶液は N/10 過マンガン酸カリウム溶液と同じ要領で調製した。(N/10: 1.0382 N, N/100: 1.0457 N)

ii) N/10 および N/100 重クロム酸カリウム溶液

N/10 重クロム酸カリウム溶液は重クロム酸カリウムの結晶を 140~150°C に約 30 分間乾燥した後、その 4.9035 g を精秤し、水に溶解、1 l とした。N/100 重クロム酸カリウム溶液は N/10 重クロム酸カリウム溶液を 10 倍に希釈した。

iii) N/10 および N/100 硫酸第二セリウム溶液

N/10 硫酸第二セリウム溶液は酸性第二セリウム ($\text{Ce}(\text{HSO})_4$, *G. Frederick Smith Chemical Co.*) 粉末約 25 g を硫酸 (比重 1.84) 約 14 ml を水 250 ml に加えた混液に溶解後、500 ml に希釈した。N/100 硫酸第二セリウム溶液は N/10 硫酸第二セリウム溶液を 10 倍に希釈した。標定はシュウ酸ソーダ溶液で指示薬として *o*-フェナントロリンを用いて行なった。(N/10, f : 0.759, N/100, f : 0.7707)

iv) N/10 および N/100 硫酸第一鉄標準溶液

N/10 硫酸第一鉄溶液は硫酸第一鉄アンモニウム ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) を 39.3 g を煮沸し、空気を駆逐、冷却した水約 200 ml に溶解し、これに濃硫酸 (比重: 1.84) 約 5 ml を加えた後、水を加えて 1 l とした。N/100 硫酸第一鉄溶液は N/10 硫酸第一鉄溶液と同じ要領で調

製した。標定は使用ごとに過マンガン酸カリウム溶液により行なつた。

2) 使用電極ならびに装置

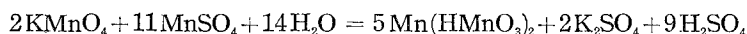
本実験に使用した電極の寸法は下記のとおりである。(ただし、直径×長さ、mm)

Pt: 0.9×15, Ag: 1.4×17, Pd: 0.3×8, W: 0.5×20, Au: 0.4×11, Ni: 0.5×11

装置: 鳥津 K-2 型精密級電位差計

3) 分析法ならびに電位測定要領

過マンガン酸カリウム、重クロム酸カリウム、硫酸第二セリウムの還元滴定はすべて硫酸酸性溶液中で行なつた。すなわち、過マンガン酸カリウム溶液の滴定のみ 1.5 N および 3 N 硫酸酸性とし、後二者の場合は 0.5 N および 1.5 N とした。過マンガン酸カリウムの滴定のみ酸性度を変えた理由はつぎのとおりである。すなわち、0.5 N あるいは 1 N 硫酸酸性で滴定したところ、褐色沈澱が生成された。これは下記の反応¹⁾により亜マンガン酸の生成によると考えられる。



この沈澱は滴下時間を長くすれば溶け、透明になるが、滴定時間が長くなる。従つて、さらに酸性度を 1.5 N に上げたところ、上述の沈澱の生成がなかつたからである。

被滴定液は試料 5 ml を 200 ml ビーカーにとり、これに硫酸および水を加えて所要硫酸濃度にし、かつ、全容が 60 ml になるように調製した。この溶液に使用電極ならびに攪拌器(電動式)を入れ、電位の安定をまち、電位差計により最初 0.5 ml、終点附近において 0.02~0.1 ml 滴下ごとに電位を測定した。なお、電極は滴定ごとにエメリー紙 0/5~0/6 で研磨し、ベンゼンで洗い、さらに濾紙でふきとつた。1 回の滴定所要時間は平均約 20 分で室温 (20±2°C) で行なつた。

III. 実験結果および考察

N/10 過マンガン酸カリウム、重クロム酸カリウム、硫酸第二セリウムの各溶液を N/10 硫酸第一鉄溶液で滴定し、また、N/100 の場合も同じ要領で行ない、滴定曲線を作つた。滴定開始前の電位は各組合わせいずれも一定でなく、数 mV から 10~50 mV 程度の変化があつた。しかし、滴定開始後の電位はその差に応じて変化し、終点の指示も実験誤差範囲内で指示薬により求めた終点とよく一致した。滴定間の各溶液の肉眼的な色の変化は過マンガン酸カリウムの滴定*において、N/10 および N/100 のいずれも赤紫色→無色、重クロム酸カリウムの滴定**

* 過マンガン酸カリウムの還元滴定は I 滴定とよぶ。

** 重クロム酸カリウムの還元滴定は II 滴定とよぶ。

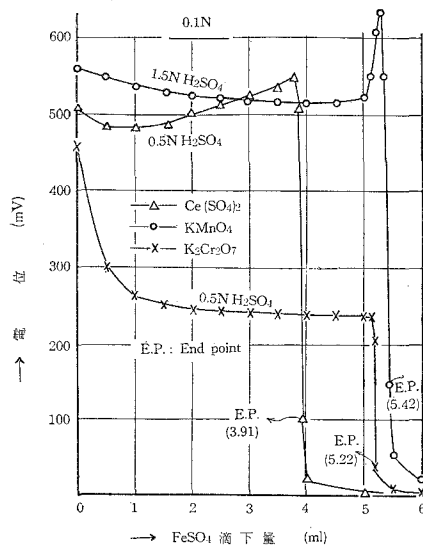
においては、N/10 の時は橙黄色→黄色→緑色、N/100 の時は黄色→ほとんど無色であつた。また、硫酸第二セリウムの滴定*において N/10 および N/100 溶液いずれも黄色→無色であつた。5 組合せにおいて、Pt 極は I, II および III 滴定においてすべて+ (プラス側) に接続された。

1) 滴定曲線

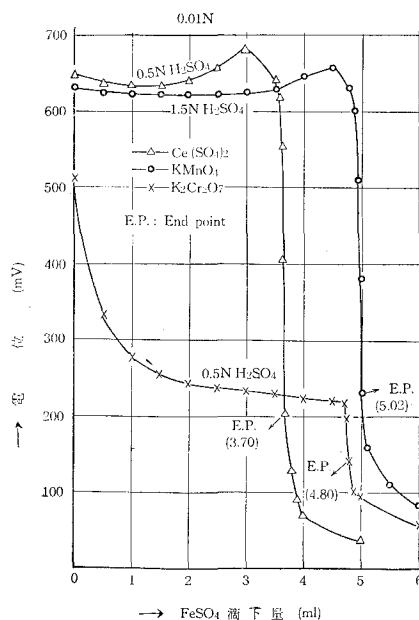
I, II および III 滴定の N/10 および N/100 溶液の 5 組合せにより求められた滴定曲線を順次示す。しかし、硫酸酸性度が変化しても、5 組合せの電極より求められた滴定曲線の形は特別大きな変化もないので (勿論、電位には差が生ずるが)、I 滴定の場合、1.5 N, II および III 滴定の場合、0.5 N 硫酸酸性の時の滴定曲線について説明する。

i) Pt-W

この組合せにより求められた I, II および III 滴定の N/10, N/100 溶液の滴定曲線を示すと、第 1 図および第 2 図のとおりである。



第 1 図 Pt-W 滴定曲線



第 2 図 Pt-W 滴定曲線

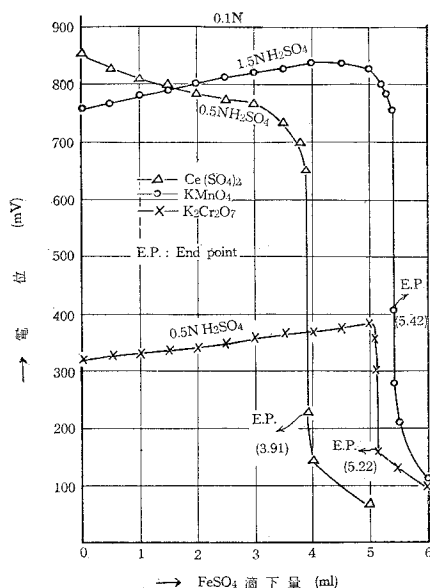
第 1 図および第 2 図の示すように、II 滴定において、N/10 および N/100 溶液いずれも滴下量増加とともに電位は降下し、終点において最大電位降下を示した。滴定曲線は逆 S 字型となつた。また、I および III 滴定においては II 滴定と異なつた傾向を示した。すなわち、N/10, N/100 両溶液において、電位は最初滴下量増加とともに漸次降下→上昇して、ある最高電位に到達、再び降下して終点に達した。しかし、ピークの勾配は N/10 溶液の方が N/100 溶液に比

* 硫酸第二セリウムの還元滴定は III 滴定とよぶ。

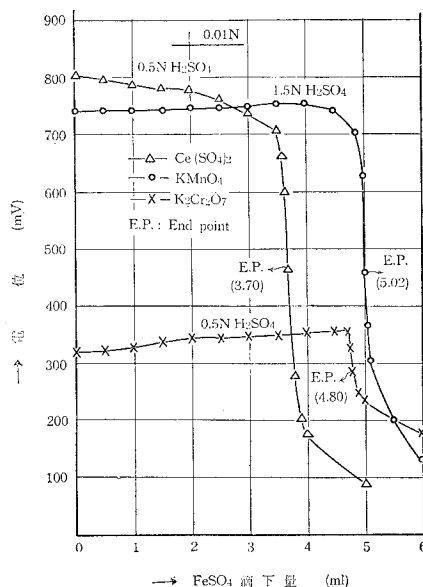
し、急であつた。

ii) Pt-Pd

この組合わせを用いてえられた I, II および III 滴定の N/10 および N/100 溶液の滴定曲線を示すと、第3図および第4図のとおりである。



第3図 Pt-Pd 滴定曲線



第4図 Pt-Pd 滴定曲線

第3図および第4図から分るように、Pt-W と傾向を異にしている。I 滴定の N/10, N/100 両溶液において、電位は滴下量増加とともに徐々に増加し、滴下量 4 ml 附近を最高電位として以後漸次降下、終点において最高降下度を示した。従つて、典型的とは云えないが、逆 S 字型となつた。II 滴定においては、電位は I 滴定と同様、滴下量とともに上昇し、この上昇は終点の約 1 ml 前まで続いた。以後電位は降下し、終点に達した。III 滴定においては N/10 および N/100 溶液いずれの場合も逆 S 字型曲線となつた。

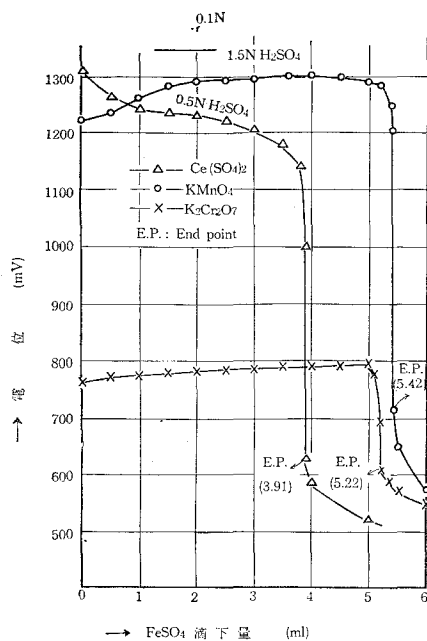
iii) Pt-Ni

この組合わせの N/10 および N/100 溶液の I, II および III 滴定の滴定曲線は第5図および第6図のとおりである。

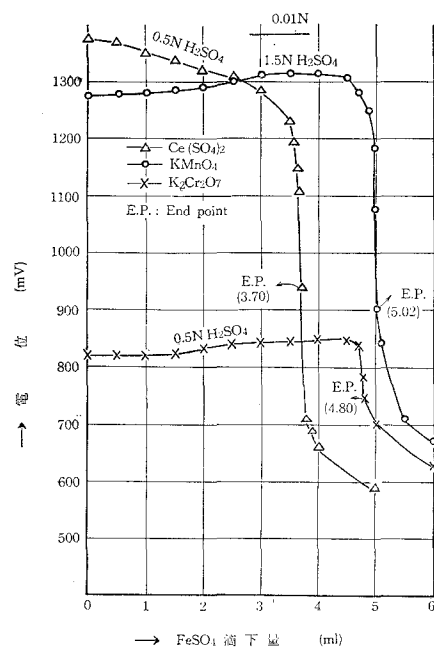
第5図および第6図より分るように、この組合わせの滴定曲線の形は滴定間の電位の差はあるが、前述した Pt-Pd の組合わせの曲線傾向と同じであつた。

iv) Pt-Au

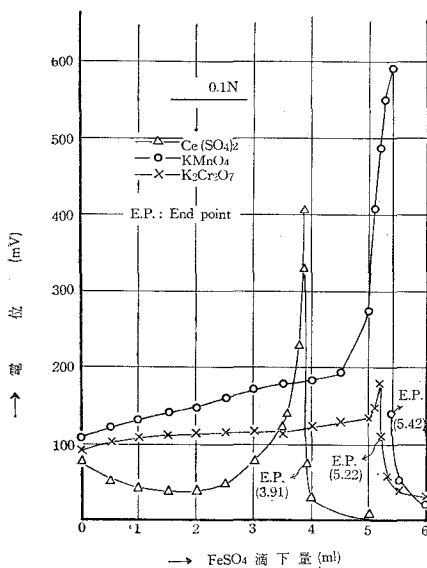
この組合わせにより求められた N/10 および N/100 溶液の I, II および III 滴定の滴定曲線



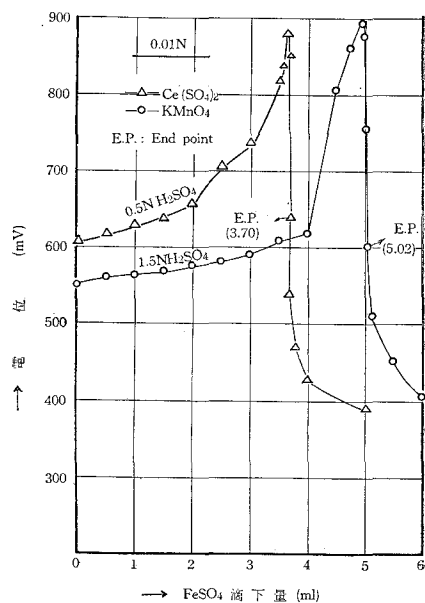
第5図 Pt-Ni 滴定曲線



第6図 Pt-Ni 滴定曲線



第7図 Pt-Au 滴定曲線



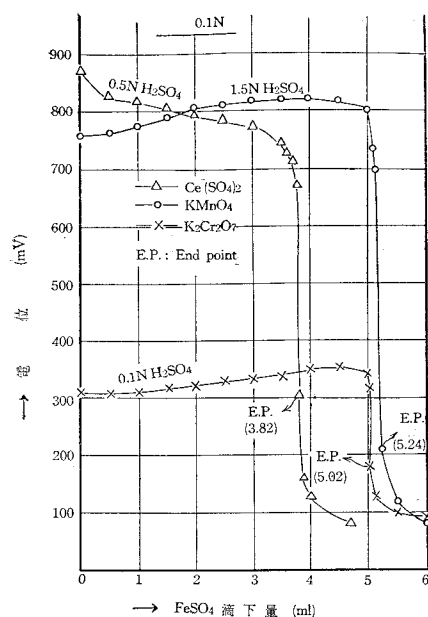
第8図 Pt-Au 滴定曲線

を示すと、第7図および第8図のとおりである。ただし、II 滴定の N/100 溶液においては終点における明確な電位の急変化が起らず、従つて滴定曲線は求められなかつた。

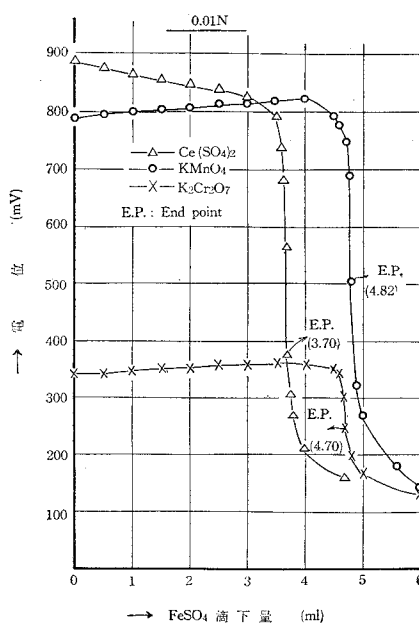
この組合わせの滴定曲線は他の4組合わせと傾向を異にして、ピーク型を示した。このような形はたとえば Pt-W の組合わせを用いて、過酸化水素を過マンガン酸カリウム滴定を行なつた際の滴定曲線と同じである¹²⁾。しかし、滴定曲線の形は似ているが、終点の指示する位置は異なり、Pt-W の時は頂点で、この組合わせの時は頂点を過ぎてからのところにあり、電位の急激な降下が起つた。(勿論、酸化と還元の違いがある)

v) Pt-Ag

この組合わりにより求められた N/10 および N/100 溶液の I, II および III 滴定の滴定曲線を示すと、第9図および第10図のとおりである。



第9図 Pt-Ag 滴定曲線



第10図 Pt-Ag 滴定曲線

この組合の滴定曲線は前述の Pt-Pd あるいは Pt-Ni の曲線と電位の違いはあるが、ほぼ同じである。しかし、他の組合わせと相違する点は終点の指示する位置が指示薬による位置(勿論、他の4組合わせによる終点の位置)より手前にあつた。すなわち、N/100 溶液の場合、I, II および III 滴定において、3.3%, 3.8% および 2.3%, 一方、N/100 溶液の場合、I および II 滴定において、4% および 2% とそれぞれ早く表われた。しかし、III 滴定においては終点のずれが表われなかつた。

以上の結果をまとめると、終点はすべて急激な電位降下により示された。I, II および III 滴定において、Pt-Ni, Pt-Ag および Pt-Pd の滴定曲線の形は滴定間の電位の差はあるが、ほとんど同形であり、逆 S 字型になった。特に III 滴定においては 3 組合わせは典型的な逆 S 字型曲線となった。

一方、Pt-Au は I, II および III 滴定においてピーク型曲線となった。しかし、II 滴定の N/100 溶液の場合、滴定曲線はえられなかった。Pt-W は I 滴定の N/10 溶液の場合は Pt-Au と同じピーク型となった。また、II 滴定を除いた他の滴定の場合もピーク型とまでは云えないが、山型となった。さきに著者らは過マンガン酸カリウムによる第一鉄塩の酸化滴定を Pt-Ni, Pt-Ag および Pt-W の組合わせを用いて行ない¹³⁾、その時えられた滴定曲線と必ずしも同形とはならなかった。この理由は白金極¹⁴⁾はもちろん、他の電極表面の酸化あるいは還元反応間に生成される表面酸化被膜構造の差異、ひいては滴定間の溶液と極との平衡到達までの時間の差、および酸化還元極電位が厳密には非可逆的^{15), 16)}であると思われる。

Hostetter¹⁷⁾ らは重クロム酸カリウムによる硫酸第一鉄の還元を甘コウ電極と白金、金、パラジウムの組合わせを用いて電位差滴定を行なったところ、甘コウ電極-パラジウムは終点屈曲点が認められなかった。その後、Willard および Fenwick¹⁸⁾ が白金-パラジウムを用いたところ終点の指示があつたとの報告があるが、著者らの行なった実験結果も逆滴定ではあるが、同様の結果となり、終点における急激な電位変化ならびに逆 S 字形の滴定曲線がえられた。

2) 終点における電位変化

5 組合わせを用いて I, II および III 滴定を行なった時の N/10 および N/100 両溶液の終点における電位変化 ($\Delta E/\Delta V$) を示すと、第 1 表および第 2 表のとおりである。

第 1 表 終点における電位変化, N/10 ($\Delta E/\Delta V$: mV, ΔV : 0.03 mℓ)

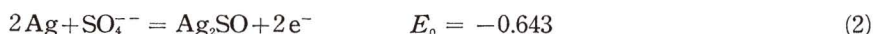
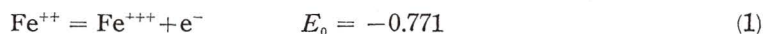
被滴定液	硫酸の濃度	極 名				
		Pt-W	Pt-Pd	Pt-Ni	Pt-Au	Pt-Ag
Ce(SO ₄) ₂	0.5 N	380~400	370~400	380~400	340~450	350~400
	1.5 N	380~400	380~400	380~400	340~400	350~400
KMnO ₄	1.5 N	400~450	400~450	450~500	450~500	470~520
	3 N	400~450	400~450	350~400	450~500	420~450
K ₂ Cr ₂ O ₇	0.5 N	150~170	60~100	60~120	100~130	100~150
	1.5 N	150~180	150~170	150~180	150~200	170~200

第2表 終点における電位変化, N/100 ($\Delta E/\Delta V$: mV, ΔV : 0.03 mℓ)

被滴定液	硫酸の濃度	極 名				
		Pt-W	Pt-Pd	Pt-Ni	Pt-Au	Pt-Ag
Ce(SO ₄) ₂	0.5 N	190~220	140~180	160~200	170~210	150~180
	1.5 N	140~170	140~180	150~190	150~180	150~180
KMnO ₄	1.5 N	160~200	130~160	150~170	150~170	190~230
	3 N	120~150	100~150	150~170	120~150	130~160
K ₂ Cr ₂ O ₇	0.5 N	40~ 60	40~ 60	30~ 50	—	40~ 60
	1.5 N	40~ 60	40~ 60	30~ 50	—	50~ 70

第1表および第2表の示すように, N/10 溶液の場合, 5 組合わせの終点における電位変化の大きさは, ほぼ, 過マンガン酸カリウム (I 滴定) > 硫酸第二セリウム (III 滴定) > 重クロム酸カリウム (II 滴定) の順序であつた。一方, N/100 溶液の場合, 過マンガン酸カリウムと硫酸第二セリウムは同程度の大きさであり, 重クロム酸カリウムはこれについだ。硫酸第二セリウム, 過マンガン酸カリウムおよび重クロム酸カリウムの標準酸化還元電位は -1.61 , -1.51 および -1.33 ボルト¹⁹⁾ である。従つて, 5 組合わせの N/10 および N/100 溶液における $\Delta E/\Delta V$ の大きさは前二滴定については酸化還元電位の順ではないが, ほぼ, その順にあるようである。

Pt-Ag は終点の指示が他の組合わせの終点指示より手前にあつた。このように終点が遅れて, 正しい終点を示さなかつた事実はこの組合わせを用いた時によく出会つた。すなわち, 前報²⁰⁾ の過マンガン酸カリウムによる硫酸第一鉄の酸化滴定, あるいは重クロム酸カリウムによる塩化第一鉄の酸化滴定の場合, 前者の N/10 溶液において 0.9% の終点の遅れがあり, N/100 においては終点が求められなかつた。一方, 後者の場合, N/10 および N/100 溶液において, 0.4% および 0.8% の遅れが表われた。従つて, 逆滴定の場合, 終点は遅れず逆に手前すなわち早く表われる事が予想される。実験の結果, 予期どおり, N/10 溶液の場合, I, II および III 滴定において, 3.3%, 3.8% および 2.3%, 一方, N/100 溶液の場合, I, II 滴定において, 4% および 2% とそれぞれ終点が早く表われた。この理由は銀電極表面上に形成された酸化被膜を正確に決定していないので, 明確にできぬが, つぎのように考えられる。すなわち



ゆえに, もし, 銀極表面が主に硫酸銀よりなつていとすれば, 上述の (1) および (2) 式より, 表面に生成された被膜により滴定間に形成された Fe^{+++} イオンはただちに Fe^{++} イオンに

還元され、これが還元反応にあずかるため、硫酸第一鉄の消費量が少ない。すなわち、終点が早く表われる。しかし、III 滴定の N/100 溶液において終点のずれが表われなかつた事は実験精度、表面被膜の Fe^{+++} の還元速度などに関係するものと思われる。この問題に関しては今後さらに電気化学的に考察したい。

Pt-Ni は過マンガン酸カリウムによる硫酸第一鉄の還元において、Pt-Ag と同様に終点の遅れが生じた。しかし、逆滴定においては終点のずれが表われなかつた。従つて、過マンガン酸カリウムによる硫酸第一鉄の酸化滴定には使用するのとは適当でないが、逆滴定(還元滴定)には使用可能である。この事実より電極表面はそれぞれ相異なつた被膜によりおおわれていることが考えられる。

硫酸酸性度が終点における電位変化におよぼす影響を考察すると、N/10 溶液の場合、I および III 滴定においては実験を行なつた酸性度の範囲内では、特別大きな影響を示さず、ほとんど同程度であつた。しかし、II 滴定においては、酸性度の増加にともない終点における電位変化も大きくなつてゐる。一方、N/100 溶液の場合、I および III 滴定においては酸性度の増加とともに終点における電位変化は小さくなり、II 滴定においてはほとんど差が表われなかつた。また、被滴定液の濃度の減少にともなつて終点における電位変化の大きさは減少した。

I, II および III 滴定において、5 組合わせの終点における電位変化の大きさを比較すると、特別優劣がつけられなかつた。ただし、Pt-Au は II 滴定の N/10 溶液の場合、使用不能であつたので、使用にあたつて、注意を要する。

IV. 結 言

以上の結果を要約すると、つぎのとおりである。

(1) 5 組合わせ (Pt-Au, Pt-W, Pt-Pd, Pt-Ag, Pt-Ni) はいずれも終点において急激な電位降下を示した。滴定曲線の形は Pt-Au のみ極端なピーク型になり、一方、Pt-W を除いた他の 3 組合わせはほぼ逆 S 字型曲線となつた。すなわち、Pt-W は I, II 滴定の N/10 溶液の場合、Pt-Au 程極端ではないが、やや、同じ曲線傾向を示した。

(2) I, II および III 滴定の N/10 および N/100 両溶液における 5 組合わせの終点の電位変化、 $\Delta E/\Delta V$ の大きさを比較すると、N/10 溶液においては、I 滴定 > III 滴定 > II 滴定の順であつた。一方、N/100 溶液の場合、I 滴定と III 滴定とは、ほぼ、同程度で、II 滴定は最小であつた。また、5 組合わせは特別優劣はつけがたかつた。

(3) 酸性度の終点における電位変化におよぼす影響は、N/10 溶液の場合、酸性度の上昇に際して I, III 滴定では特別その大きさの変化は認められないが、II 滴定では大きくなつた。一方、N/100 溶液においては、I, III 滴定ではその大きさは小さくなり、II 滴定では、特別大

きな変化は認められなかった。

(4) Pt-Ag は N/10 溶液において, I, III, II 各滴定の場合, 3.3%, 2.3%, 3.8%, 一方, N/100 溶液の I, II 滴定の場合, 4%, 2% とそれぞれ終点が早く表われた。従つてこの組合わせの使用は適當でない。また, Pt-Au は II 滴定の N/100 溶液の場合は終点が求められなかった。

(昭和 34 年 11 月, 日本分析化学会北海道支部第 5 回研究発表会講演)

(昭和 35 年 5 月 17 日受理)

文 献

- 1) Hostetter, J. C. and Roberts, H. S.: *J. Am. Chem. Soc.*, **41**, 1337 (1919)
- 2) Eppley, M. and Vosburgh, W. C.: *ibid.*, **44**, 2148 (1922)
- 3) Winter, P. K. and Moyer, H. V.: *ibid.*, **55**, 3260 (1933)
- 4) Willard, H. H. and Fenwick, F.: *ibid.*, **44**, 2504 (1922)
- 5) Willard, H. H. and Fenwick, F.: *ibid.*, **44**, 2516 (1922)
- 6) 上野幸三, 太刀川哲平: 室工大研報 **3**, 194 (1958)
- 7) Willard, H. H. and Young, P.: *ibid.*, **50**, 1322 (1928)
- 8) Willard, H. H. and Young, P.: *ibid.*, **50**, 1334 (1928)
- 9) Someya, K.: *Z. anorg. allgem. Chem.*, **168**, 56 (1927)
- 10) Weiss, L. and Sieger, H.: *Z. anal. Chem.*, **113**, 305 (1938).
- 11) 高木誠司: 定性分析化学, 上巻, 428 頁 (日本薬報社 昭和 11 年)
- 12) 上野幸三, 太刀川哲平: 室工大研報 **3**, 200 (1958)
- 13) 上野幸三, 太刀川哲平: 室工大研報 **3**, 196 (1958)
- 14) Ross, J. W. and Shain, I.: *Anal. Chem.*, **28**, 550 (1956)
- 15) 3) に同じ
- 16) Smith, G. F. and Brandt, W. W.: *Anal. Chem.*, **21**, 948 (1949)
- 17) Hostetter, J. C. and Roberts, H.S.: *J. Am. Chem. Soc.*, **41**, 1343 (1919)
- 18) Willard, H. H. and Fenwick, F.: *ibid.*, **44**, 2505 (1922)
- 19) Latimer, W. M.: *The Oxidation States of the Elements and their potentials in aqueous Solutions* p. 344 (Prentice Hall, Inc., 1952)
- 20) 上野幸三, 太刀川哲平: 室工大研報 **3**, 206 (1958)

ペーパークロマトグラフィーによる 無機リン酸塩の分離 (第1報)

上 野 幸 三

The Separation of Inorganic Phosphate Mixtures by Paper Chromatography (Part I)

Kozo Ueno

Abstract

In this paper the separation of inorganic phosphate mixtures by paper chromatography is studied as to how it influences on the variety of filter papers and the solvents. The papers used were No. 50, 51, 51 A, 52, 53 and 54 (Toyo Roshi Co., Chromatographic paper). The solvent systems used were: Solvent A) Iso-propyl alcohol-water-formic acid (Berg's solvent); Solvent system B) Aceton-water-20% trichloroacetic acid (Bernhart & Chess' solvent system). The time of run was 6 hours at 20°C. for solvent A, and 4 hours at 10°C. and 3 hours at 20°C. for solvent system B.

The following are the results obtained with paper No. 53:

1. Paper No. 53 gave the best result of separation and No. 51 came next, and No. 54 gave the worst result on both Berg's and Bernhart & Chess' solvents.
2. The R_f -values of ortho- and pyrophosphates were 0.67, 0.34 and 0.79, 0.65, respectively, on Berg's and Bernhart & Chess' solvents.
3. On the solvent system B, the solvent, mixed acetone 70, water 5 and 20% trichloroacetic acid 25 ml., gave the best result.
4. With this solvent, ortho-, pyro-, tri- and metaphosphates were separated successfully.

1. 緒 言

ここ数年間の研究の結果、各種の無機リン酸混合物および無機リン酸塩混合物の分離にはペーパークロマトグラフィーによるのが最も効果的であることがわかり、^{1)-4), 8)-12)} また各種のリン酸エステルの分離にもペーパークロマトグラフィーが有効に利用されており、⁵⁾⁻⁷⁾ 現在では分析化学や無機化学の分野はもちろんのこと、生物化学、生物学、農学、食品工業その他各方面でこれが利用されている。しかし、この方法の欠点は分離に比較的長時間を要することである。従つて分離度を悪くせずに分離に要する時間を短縮することを目的として、溶媒およびろ紙の選択の研究が多くなされている。例えば G. G. Berg¹⁾ はイソプロピルアルコール-水-ギ酸系の溶媒を用い、また D. N. Bernhart & W. B. Chess²⁾ はアセトン-水-トリクロロ酢酸系溶

媒を用い、ペーパークロマトグラフィーによる各種無機リン酸塩混合物の分離を比較的短時間でこなしている。著者は上記の両溶媒系によるペーパークロマトグラフィーを追試するとともに、最も適当な口紙を選び、最適の溶媒組成を決定する目的で本実験を行なった。

2. 試料、溶媒および操作

試 料 一水素正リン酸ナトリウム (Na_2HPO_4) およびピロリン酸ナトリウム ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$) はともに、関東化学の特級品の水溶液にエチルアルコールを加えて再結晶し、 $105^\circ\sim 110^\circ\text{C}$ で脱水した。トリリン酸ナトリウム ($\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_{10}$) は和光純薬の分析用を、メタリン酸ナトリウム ($(\text{NaPO}_3)_n$) は関東化学の特級品をいずれもそのまま用いた*。

溶 媒 2つの溶媒系 A, B を用いた。

i) 溶媒 A (イソプロピルアルコール-水-ギ酸系)⁷⁾

イソプロピルアルコール 75 ml, 水 20 ml, ギ酸 5 ml, 濃アンモニア水 0.1 ml を混合し、トリクロロ酢酸で pH 1.4 にした。

ii) 溶媒系 B (アセトン-水-トリクロロ酢酸系)⁷⁾

アセトン 60~70 ml, 水 15~5 ml, 20% トリクロロ酢酸 (20 g を水に溶かし、濃アンモニア水 1.4 ml を加え水で 100 ml とする) 25 ml を混合したものと、アセトン 65~70 ml, 水 15~10 ml, 20% トリクロロ酢酸 20 ml を混合したものをを用いた。最適のものは、アセトン 70 ml, 水 5 ml, 20% トリクロロ酢酸 25 ml を混合したものであることがわかった。

モリブデン酸アンモニウム溶液⁷⁾ 特級品 10 g を 200 ml の水に溶かし、濃塩酸 (特級品) 10 ml と 72% 過塩素酸 (特級品) 50 ml とを加え、水でうすめて 1 l とする。

塩化第一スズ溶液⁷⁾ 結晶塩化第一スズ (特級品) 8 g を濃塩酸 (特級品) 3 ml に溶かしたものを源溶液とし、使用時にこの 1~2 滴を 0.2 規定塩酸で 20 ml とした。源溶液は 10 日目毎に新たに調製する。

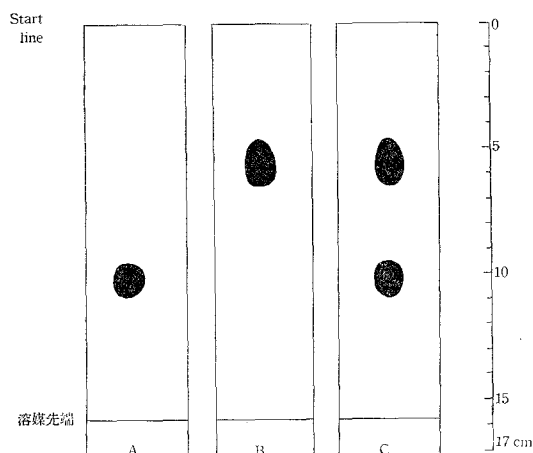
操 作 40 cm 角の口紙を 4 cm 幅に切り、一端から 9 cm の所を start line とし、他端にガラス棒をつけておもりとする。各試料溶液をペーパークロマトグラフ用マイクロピペットでとり、start line の中央に少量吸収させ赤外線電球で乾燥し、乾燥後また少量吸収させ、このようにして所定量の試料を吸収させた後、東洋口紙製ペーパークロマトグラフ用装置 C 号器附属の口紙掛けに口紙をつるし、装置の底に少量の溶媒を入れ、所定の温度に一夜おいて口紙を溶媒蒸気で飽和させ、翌日溶媒 40 ml を C 号器附属のロートから加え、 10° または 20°C (ともに $\pm 1^\circ\text{C}$) に一定時間おき、口紙を装置から取出して口紙に吸収された溶媒先端に印をつけて風

* これらはともに水溶液から再結晶すると加水分解する恐れがある。

乾する。乾燥後モリブデン酸アンモニウム溶液をスプレーし、 $80^{\circ}\sim 90^{\circ}\text{C}$ の水蒸気で飽和している乾燥器内に5~7分おき、つぎに塩化第一スズ溶液をスプレーし、再び $80^{\circ}\sim 90^{\circ}\text{C}$ の水蒸気で飽和している乾燥器内に4~5分おいて発色させる。

3. 実験および考察

ペーパークロマトグラフィーでは溶媒を適当に選ぶこととロ紙の種類を選択することが、分離度をよくし分離所要時間を短縮する上に非常に大切である。そこでロ紙は東洋ロ紙製のペーパークロマトグラフ用 No. 50, 51, 51A, 52, 53 および 54; 溶媒としては G. G. Berg の溶媒¹⁾, すなわち溶媒 A と, 溶媒系 B のうち D. N. Bernhart & W. B. Chess の溶媒²⁾, すなわちアセトン 65 ml, 水 10 ml, 20% トリクロロ酢酸 25 ml のものを用い, Na_2HPO_4 および $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (ともに 5%P) および両者の混合物 (1:1) の $20^{\circ}\pm 1^{\circ}\text{C}$ におけるペーパークロマトグラフィーを行なった。時間は溶媒 A については 6 時間, Bernhart & Chess の溶媒については 3



第1図 正およびピロリン酸塩の
ペーパークロマトグラム

A: Na_2HPO_4 , B: $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, C: $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, 溶媒: G. G. Berg, 温度: $20^{\circ}\pm 1^{\circ}\text{C}$
時間: 6 hrs.

時間であつた。その結果, 両溶媒ともに No. 53 が一番良好で, No. 51 がこれにつき, No. 54 はスポットが全体に拡がり一番不適当であつた。No. 53 を用いた場合の溶媒 A によるペーパークロマトグラムは第1図に示す通りで, またこの時の正およびピロリン酸塩の R_f 値は第1表に示す通りである。

第1表 両溶媒系における正および
ピロリン酸塩の R_f 値

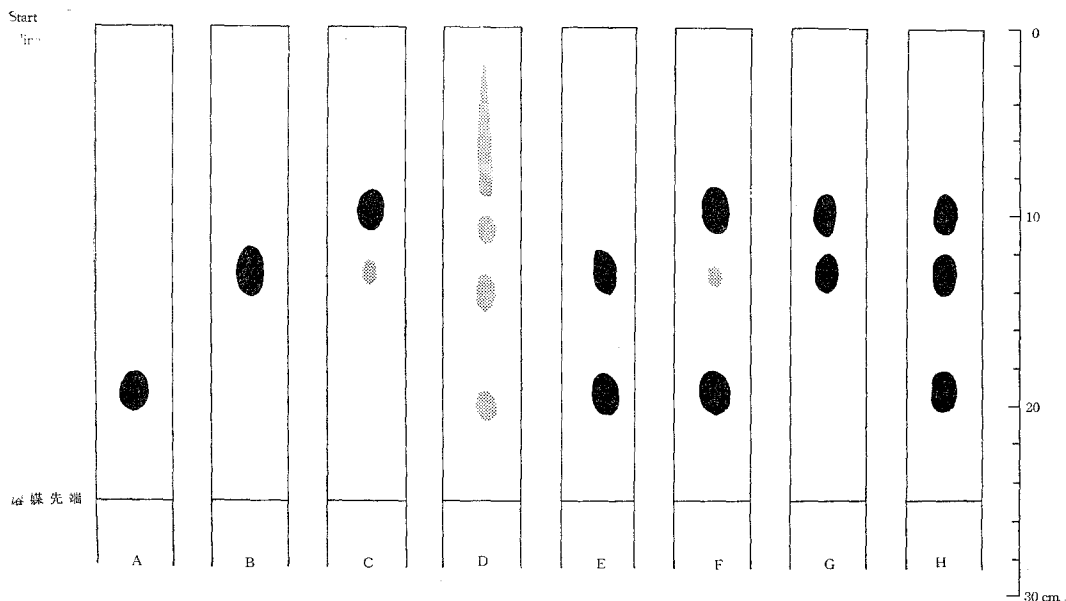
溶 媒	A	Bernhart & Chess
Na_2HPO_4	0.67	0.79
$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$	0.34	0.65

第1表から明らかなように, 正およびピロリン酸塩のみの分離では, 溶媒 A を用いる方が R_f 値の差が大であるからより効果的であるが, ピロリン酸塩よりもさらに高次のトリおよびテトラリン酸塩やメタリン酸塩の分離の場合を考えると, むしろピロリン酸塩の R_f 値がもう少し大きい溶媒の方が望ましく, 従つて著者の検討している2つの溶媒系では, アセトン-水-トリクロロ酢酸系の溶媒の方が適していると思われる。その上所要時間が短い方が, 実験中温度を一定に保ちやすい利点があるので, 溶媒系 B を採用することにした。

D. N. Bernhart & W. B. Chess²⁾ は、溶媒としてアセトン 65 ml, 水 10 ml, 20% トリクロロ酢酸 25 ml の混合溶液を、ロ紙として Carl Schleicher & Schuell Co. の No. 589 (orange ribbon) を用い、下降法によつて 10°C では 3 時間、室温では 2 時間で、各種無機リン酸塩混合物のペーパークロマトグラフィーによる分離を行なつていたので、著者は本実験で最適であつた東洋ロ紙製ペーパークロマトグラフ用ロ紙 No. 53 を用い、溶媒系 B の組成を変え C 号器を用い 20°C で正およびピロリン酸ナトリウム の下降法による分離を行なつた。すなわち、20% トリクロロ酢酸を 25 ml とし、アセトン：水を 60:15, 65:10, 70:5, 73:2, 75:0 とした場合と、トリクロロ酢酸を 20 ml とし、アセトン：水を 65:15, 70:10 とした場合について実験を行なつた。その結果トリクロロ酢酸は 25 ml とした場合の方が 20 ml とした場合より結果がよく、またアセトンの量は 70 ml 以下の方がよいことがわかつた。

そこでトリクロロ酢酸の量を 25 ml とし、アセトン：水を 60:15, 65:10, 70:5 とした溶媒を用い、正、ピロ、トリおよびメタリン酸ナトリウムの各単独溶液 (いずれも 5 rP) について、10°C, 4 時間; 20°C, 3 時間の条件下で下降法によるペーパークロマトグラフィーを行ない、各リン酸塩の R_f 値を測定した。その結果を第 2 表に示す。

第 2 表の R_f 値の中で、トリリン酸塩についてかつこで示している数値はピロリン酸塩の



第 2 図 正、ピロ、トリおよびメタリン酸塩のペーパークロマトグラム

A: Na_2HPO_4 , B: $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, C: $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$, D: $(\text{NaPO}_3)_3$, E: $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$,
 F: $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$, G: $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 + \text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$, H: $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 + \text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$,
 溶媒: アセトン 70, 水 5, 20% トリクロロ酢酸 25 ml, 温度: $10^\circ \pm 1^\circ \text{C}$

ものであることは、ピロリン酸塩の R_f 値と比較すれば明らかであり、また第2図のクロマトグラムをみてもわかる。トリリン酸ナトリウムは分析用を使用したのであるが、純粋なものでないことになり、またこのことは一方ではクロマトグラフィは非常に感度のよい分離法であること示す証拠でもある。

第2表 溶媒系Bによる正、ピロおよびトリリン酸塩の R_f 値

アセトン, ml	60	65	70
Na_2HPO_4	0.83	0.79	0.76
$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$	0.71	0.65	0.52
	(0.71)	(6.64)	(0.53)
$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$	0.65	0.54	0.41

(試料は5γPを含む溶液である。) またメタリン酸ナトリウムの場合、そのクロマトグラム(第2図参照)をみても明らかなように、正、ピロ、トリリン酸塩のほかにトリメタ、テトラメタリン酸塩等も混合しているものと考えられる。それで本試料も特級品を使用しているが、純粋なものではない。従つてメタリン酸塩の R_f 値は測定しなかつた。

第2表にみられるように、トリクロロ酢酸の量が一定の場合は、アセトンの量が少く、従つて水の量が多い場合は、各リン酸塩の R_f 値そのものは大きい、各リン酸塩の R_f 値の差はアセトンの量の多い場合の方が大きくなる。また前述のようにアセトンが70 ml 以上では結果は良くない。それで本実験で最適の溶媒は、アセトン70 ml、水5 ml、20% トリクロロ酢酸25 mlを混合したものとした。

この最適の溶媒を用い、ロ紙 No. 53 で10°C、4時間の条件で下降法によつて正、ピロ、トリおよびメタリン酸ナトリウムの各単独溶液(いずれも5γP)、および正+ピロ、正+トリ、ピロ+トリ、正+ピロナトリリン酸ナトリウム混合溶液(各リン酸塩はいずれも5γP)のペーパークロマトグラフィを行なつた。その結果が第2図である。

なお、20°C、3時間の場合の下降法によるペーパークロマトグラムおよび R_f 値は、いずれも10°C、4時間の場合とほとんど同じであつた。

Bernhart & Chess の実験と比較すると、著者の場合は実験時間が10°C、20°Cの場合とも1時間長く、溶媒のアセトンと水の割合が違つている点に相違があるが、結果は満足すべきものであつた。

E. Karl-Kroupa⁹⁾ は各種リン酸塩の分離を二次元によつて行なつており、また、D. N. Bernhart & W. B. Chess²⁾ はデンストメーターを用いてペーパークロマトグラムからリン酸塩の定量を行なつていたので、著者は今後さらに研究を重ねてこれらの点を検討してみる積りである。

4. 結 言

以上の結果を要約するとつぎのとおりである。

(1) イソプロピルアルコール-水-ギ酸系溶媒とアセトン-水-トリクロロ酢酸系溶媒による、各種の無機リン酸塩のペーパークロマトグラフィーを下降法で20°Cで行なつた。所要時間は前者では6時間、後者では3時間であつたので、分離に要する時間を短縮する意味から、後者の方を溶媒として採用した。

(2) アセトン-水-トリクロロ酢酸系溶媒では、アセトン70 ml, 水5 ml, 20% トリクロロ酢酸25 ml の場合が最適であつた。

(3) 東洋ロ紙製ペーパークロマトグラフ用ロ紙の中では、No. 53 が一番本実験に適していた。

(4) No. 53 および最適の溶媒を用いて正、ピロ、トリおよびメタリン酸ナトリウムの各単独溶液、および正、ピロおよびトリリン酸ナトリウムの混合溶液の下降法によるペーパークロマトグラムを作り、正、ピロおよびトリリン酸塩の R_f 値を測定した。

10°Cの実験は本字の低温室を恒温室として使用した。その際種々御便宜を与えて下さつた機械工学科の千谷、内藤の両教官、低温室の運転に援助を賜つた三橋、早川の両氏に厚く謝意を表わします。

(昭和34年11月、日本分析化学会北海道支部発表会および同35年4月、日本化学会年会で発表)

(昭和35年5月20日受理)

文 献

- 1) Berg, G. G.: Anal. Chem. **30**, 213 (1958)
- 2) Bernhart, D. N. & Chess, W. B.: Ibid. **31**, 1026 (1959)
- 3) Crowther, J.: Ibid. **26**, 1383 (1954)
- 4) Ebel, J. P.: Bull. soc. chim. France **20**, 991, 998 (1953)
- 5) Eggleston, L. V. & Hems, R.: Bioch. J. **52**, 156 (1959)
- 6) Fleckenstein, A. & Gerlach, E.: Naturwissenschaften **40**, 162 (1953)
- 7) Hanes, C. S. & Isherwood, F. A.: Nature **164**, 1107 (1949)
- 8) Karl-Kroupa, E.: Anal. Chem. **28**, 1091 (1956)
- 9) Smith, M. J.: Ibid. **31**, 1023 (1959)
- 10) Van Wazer, J. R. & Karl-Kroupa, E.: J. Amer. Chem. Soc. **78**, 1772 (1956)
- 11) Westman, A. E. R. & Scott, A. E.: Nature **164**, 1107 (1949)
- 12) Westman, A. E. R., Scott, A. E. & Podley, J.: Chemistry in Can. **4**, 189 (1952)

昭和34年度研究業績

I 論文

題 目	著 者 名	発表機関名	月 日
制動巻線の偽き	三 浦 五 郎	電 気 計 算	34. 7.
水晶制御電力発振器の予備実験	二 木 治 郎	電気四学会北海道支部連合大会予稿集	34.10.30
ビニール風管の漏風試験	室蘭工大鮎山機械研究室 (前野, 佐藤干, 香川)	炭 矽 第13巻, 第6号	34. 6.
同 上 (2)	同 上	炭 矽 第13巻, 第7号	34. 7.
Ice Problems of Gates at Hydro-Electric Plant in Northern Districts of Japan	K. Otsubo	I A H R	34. 8.27
Density Current in River Mouth with Small Tidal Range	K. Otsubo	北海道大学工学部紀要	35.
新表面積法によるコンクリートの配合設計の一私案	太 田 誠一郎 江 畑 真佐留	土 木 技 術	34. 5. 1
骨材の表面積と新表面積による構築混合物の検討とその応用に関する研究	太 田 誠一郎	土木学会論文集 (61号)	34. 5.10
アスファルトの物理的性質におよぼす填充材の影響	太 田 誠一郎	土 木 技 術	34.12. 1
A Stress Analysis of Simply Supported Rectangular Plate in Three-Dimensional Stress Problems	Sumio G. Nomachi	Proceeding of the 9th Japan National Congress for App. Mech.	34. 9.
周辺が固定せる直行異方性楕円板の曲げについて	能 町 純 雄 尾 崎 詔	土木学会北海道支部 技術資料	35. 3.
ケーソン構造物の実用的近似解法とその実験について	能 町 純 雄 石 倉 建 治	同 上	35. 3.
合成桁のディベルの力学的挙動について	能 町 純 雄 阿 部 俊 弘 青 木	同 上	35. 3.
Have got 考究	増 田 貢	「英文法研究」 (英語学専門誌)	34. 8.
北海道に於ける修身教育の歩み	石 山 敬 雄	北海道教育史全集編 一	35. 3.
A characteristic property of L_p -spaces ($p>1$)	Koji Honda & Sadayuki Yamamuro	Proceedings of the Japan Academy Vol. 35, No. 8 (1959)	34.11.12
A characteristic property of L_p -spaces ($p>1$). II	Koji Honda	Proc. Japan Acad. Vol. 36, No. 3 (1960)	34. 3.12
電位差滴定法によるアンチモン (III) および砒素 (III) の定量	上 野 幸 三 太刀川 哲 平	分析化学, 8巻, 9号	

II 講演

題 目	著 者 名	発 表 機 関 名	月 日
凸極機系統における故障電流の負荷状態による影響	三 浦 五 郎	電気四学会連合大会 講演論文集	34. 4. 3
直列コンデンサ系統における凸極同期機の一相中性 点間短絡について	三 浦 五 郎	電気四学会北海道支 部連合大会	34.10.30
イソキノリンの液相酸化	小 松 藤 男 八 齋 藤 寿 雄 齋 藤 邦 雄	日本化学会東北支部 日本化学会北海道支 部, 日本分析化学会 東北支部, 化学工業 協会関東支部, 高分 子学会東北支部 連合東北地方大会	34.10. 2
キノリンの空気接触酸化 (第3報)	小 松 藤 男 伊 藤 坂 一	同 上	34.10. 2
イソキノリンの空気接触酸化 (第2報)	小 松 藤 男 小 園 善 保 桜 井 和 寿 小 森 英 雄	同 上	34.10. 2
充填塔における石炭酸ソーダ溶液による炭酸ガスの 吸収	木 村 一 岡 沢 健 次	化学工学協会第24年 会	34. 4. 5
炭砒における圧縮空気について	前 野 良 久	羽 幌 炭 砒 (技 術 研 究 会)	34.11.
石炭の表面反応に関する研究	佐 藤 干 城	北 海 道 鉦 山 学 会	34.10.18
第8回国際水理会議について	大坪喜久太郎	学術会議第5部会会 報	35.
数箇所て結合された合成桁について	能 町 純 雄 尾 崎 詔 認	土木学会年次学術講 演会	35. 5.
平板性を考慮したケーソン構造物の解法	能 町 純 雄 石 倉 建 治	同 上	35. 5.
材料および混合条件のPCグラウト品質におよぼす 影響について	横 道 英 雄 藤 田 嘉 夫 尾 崎 詔 認	同 上	34. 6.14
PCグラウトの品質試験方法について	横 道 英 雄 林 正 道 尾 崎 詔 認	同 上	34. 6.14
アルミニウム合金バルチモア構橋に関する研究	中 村 作 太 郎	土木学会学術講演会	34. 6.13
焼玉機関における酸素濃度と噴霧角の影響について	赤 木 盈 中 山 正 美	日本機械学会内燃機 関総合講演会	34. 6.29
燃料混合気の燃焼波速度に関する一実験	赤 木 盈	日本機械学会第37期 通常総会学術講演会	35. 4. 1
ガス型法に関する実験的研究 (III)	内 藤 正 鄰 菊 地 之	日本機械学会室蘭地 方講演会	34.10. 4
炭素鋼の硫黄蒸気腐食に関する研究	西 田 恵 三	日本金属学会春期講 演会	34. 4. 2

題 目	著 者 名	発 表 機 関 名	月 日
文型練習法と学力評価法	増 田 貢	後志地方英語教育研究会	34. 9. 17
英語科新指導要領の諸問題	増 田 貢	中空知地区中学校英語教育サークル	34. 11. 25
広義の測度と質量変移論について	紀国谷 芳 雄	日本数学会秋季総合分科会	※ 34. 10. 25
L_p -空間 ($p > 1$) の特徴付けについて	本 田 孝 二 山 室 定 行	日本数学会秋季総合分科会	34. 10. 24
電位差滴定法によるヒドロキノンの定量	上 野 幸 三 太刀川 哲	日 本 化 学 会 年 会	34. 4. 5
フェロシアンイオンの電位差滴定	上 野 幸 三 太刀川 哲	日本化学会東北地方大会	34. 10. 2
電位差滴定法における電極 (双金属) の選択について—還元滴定 (第 10 報)	上 野 幸 三 太刀川 哲	日本分析化学会北海道支部大会	34. 11. 6
リン酸塩のペーパークロマトグラフ法による分離	上 野 幸 三	同 上	24. 11. 6

昭和三十五年六月十一日 印刷
昭和三十五年六月十五日 発行

【非売品】

編輯兼
発行者

室蘭工業大学

札幌市北三条東七丁目三四二番地

印刷者 山中キヨ

札幌市北三条東七丁目三四二番地

印刷所 文栄堂印刷所

T ②〇八五・③五五六・③三七二

PRINTED BY
BUNYEIDO PRINTING CO.

Higashi 7-chome, Kita 3-jo
Sapporo, Japan

CONTENTS

Vol. 3. No. 3.

June, 1960

Whole No. 11

	Page
Catalytic Liquid Phase Oxidation of Isoquinoline. F. Komatsu, T. Yahata & K. Saito 3 (1)	387
Air Catalytic Oxidation of Quinoline. (III) F. Komatsu, G. Ito & K. Hozaka 3 (11)	397
Air Catalytic Oxidation of Isoquinoline. (II) F. Komatsu, Z. Kozono, H. Komori & K. Sakurai 3 (29)	415
On the Improvements in Manufacturing of Alginic Acid. (6) H. Sato, M. Morita & K. Ishimaru 3 (57)	443
Studies in Decomposition Column of Tar Solution. H. Kimura & K. Miyagi 3 (65)	451
A Structural Study of the Baltimore Truss Bridge of Aluminium Alloy. S. Nakamura 3 (73)	459
On One Method of Solving Stress Problems in Cylindrical Co-ordinates by Means of Finite Fourier Hankel Transforms. (Part I) S. G. Nomachi 3 (91)	477
On the Properties of CO ₂ Process at Elevated Temperatures. T. Miyamoto & K. Kikuchi 3 (117)	503
On the Magnetic Property of the Sulfide Scale grown on the Inside Wall of Sulfur-Smelting Pots. K. Nishida & H. Oikawa 3 (127)	513
On the Cause of the Errosion and Deformation of the Blast Furnace Lining. (II) A. Tanaka 3 (135)	521
Formulas of Frenet for a Vector Field in a Finsler Space. Y. Nagata 3 (157)	543
Mesure-theoretical Decomposition of a Set. Y. Kinokuniya 3 (161)	547
On the Selection of Bimetallic Electrodes for Potentiometric Titration in Reductimetry. (X) K. Ueno & T. Tachikawa 3 (171)	557
The Separation of Inorganic Phosphates Mixtures by Paper Chromatography. (Part I) K. Ueno 3 (183)	569
Other Achievements in Studies, Oral or Written, for 1959 by Professors in this Institute. 3 (189)	575