室蘭工業大学
学術資源アーカイブ
Muroran Institute of Technology Academic Resources Archive

室蘭工業大学研究報告 第2巻第3号 全1冊

メタデータ	言語: Japanese
	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/10258/2929

室蘭工業大学

研究報告

第二巻　第三号

昭和三十二年六月

MEMOIRS

OF

THE MURORAN UNIVERSITY OF ENGINEERING

VOL. 2　NO. 3

JUNE　1957

MURORAN　HOKKAIDO

JAPAN

Editing Committee

T. Ohga	President,	*Chairman of the Committee*
T. Kashiwagi	Asst. Prof.	*Chemistry*
S. Kitamura	Asst. Prof.	*Electrical Engineering*
M. Naito	Asst. Prof.	*Mechanical Engineering*
S. Ohta	Prof.	*Civil Engineerig*
H. Sato	Prof.	*Chemical Engineering*
A. Tanaka	Asst. Prof.	*Metallurgical Engineering*
D. Washiyama	Prof.	*Literature*
A. Yamato	Prof.	*Mining Engineering*

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

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

室蘭工業大学研究報告　第二巻 第三号

目　　次

		頁　総頁
桁梁の撓み理論に関する基礎的研究 (II) ……	中村作太郎	3 (1) 519
管網の流量計算について ……	森田健造	3 (29) 547
炭酸ガス法に関する実験的研究 (第1報) ……	内藤正鄰 菊地千之	3 (43) 561
真空管電位計による表面電荷測定の 2, 3 の問題 …	北村正一	3 (51) 569
線間短絡，一線地絡が同時に発生する場合の凸極同期発電機の過渡現象 ……	三浦五郎	3 (61) 579
長距離送電線における直列コンデンサの定態運転特性 (第2報) 数値例による結果とその考察 ……	三浦五郎 伊達隆三	3 (77) 595
アルギン酸製造法の改良 (その 4) アルギン酸ソーダの加熱による粘度低下について ……	佐藤久次 森田睦夫 半井和三	3 (91) 609
アルギン酸製造法の改良 (その 5) 配合アルギン酸ソーダの粘度について ……	佐藤久次 森田睦夫 半井和三	3 (99) 617
泥炭のアンモニア化 (第4報) 小型回転炉によるアンモニア化試験 ……	佐藤久次 佐々木満雄 八幡寿雄 紀俊道	3 (107) 625
泥炭のアンモニア化 (第5報) 連続式回転炉によるアンモニア化試験 ……	佐藤久次 佐々木満雄 八幡寿雄 紀俊道	3 (115) 633
泥炭の空気酸化に関する研究 泥炭アンモニア化前処理としての空気酸化 …	佐藤久次 佐々木満雄 八幡寿雄 紀俊道	3 (125) 643
泥炭の硝酸処理に関する研究 (その 2) 硝酸廃液の成分について ……	佐々木満雄 八幡寿雄 佐藤久次	3 (133) 651

泥炭フミン酸に関する研究（第1報）
カルボキシル基，水酸基及び分子量測定 …… 佐々木満雄 八幡寿雄 3 (141) 659
高沸点タール塩基類の分離に関する研究 …… 小松藤男 3 (151) 669
直接酸化法による酸化エチレン合成用銀触媒の担体に関する研究 …… 加納久雄 金塚高次 3 (161) 679
鉄鋼の硫黄蒸気による腐蝕について …… 西田恵三 3 (173) 691
市販黄銅線の応力腐蝕に関する研究
捩り応力の場合 …… 西田恵三 3 (191) 709
新中国における工商業調整および税収調整の後果 三木毅 3 (209) 727
リンモリブデン酸アンモニウムの硝酸に対する溶解度（続報） …… 上野幸三 3 (235) 753
電位差滴定法における電極（双金属）の選択について—中和滴定（第3報） …… 上野幸三 太刀川哲平 3 (243) 761
線型束空間に於ける Bimodular とノルム modular の間の或る関係について …… 本田孝二 3 (253) 771
Logical Construction of the Theory of A Priori Measure …… Yoshio Kinokuniya 3 (263) 781

桁梁の撓み理論に関する基礎的研究 (II)

中 村 作 太 郎

Foundamental Studies on the Deflection Theory of Beam (II)

Sakutaro Nakamura

Abstract

The author assumed an acting line of axial force on any height of beam and set strictly changeable state of deflection curve and change of span length, taking in consideration the influence of height and miscrospic displacements of beam. He put the above assumption and influence in generally foundamental differential equation of beam, and induced and solved this equation by the exact theory of transcendental function about a beam having unit concentrated load on any point.

He calculated strictly and widely axial forces, deflection angles, deflections of beam about five different acting lines of axial force by the above exact theory in the three case of steel beam, white oak beam and bamboo beam (span length $l=40$ cm; width $b=1.6$ cm, 1.576 cm, 1.340 cm each; height $h=0.450$ cm, 0.439 cm, 0.438 cm each) as Foundamental Studies on the Deflection Theory of Beam (I).

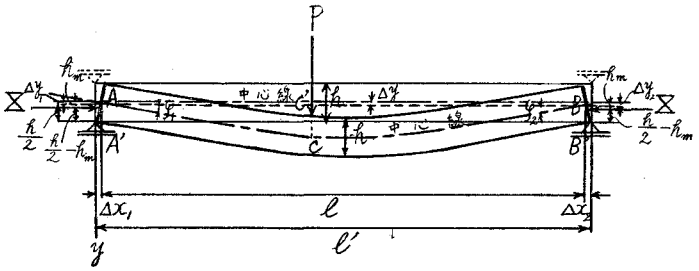
By these calculating results, he reached a conclusion that the sign and strength of axial force change with a certain law by altering vertical height of its acting line.

I. 緒　　論

両端が単純支持あるいは鉸の状態で支えられている桁や梁の撓み理論には種々あるが，厳密な物理実験の結果とそれらの計算値との間には，撓み理論を吟味する上において無視出来ない程の差異（平均約10～20% 実験値の方が大きい）がある事は，桁梁の撓み理論に関する基礎的研究(I)において既に述べたところである。その結果，最も大きな影響を与えると考えられるのは，(1)軸力が梁の中心線より上・下幾らの高さに作用するかという事である。すなわち，その作用線の位置によつて，軸力は正になる事もあれば負になる事も考えられる。また，この軸力の大さと正負の記号こそは撓みに対し，頗る大きな影響を与えるのである。(2)桁梁の高さの影響も撓みに対し無視出来ないものがある。(3)撓曲線の位置の変化と支間の水平微少変位の撓みに対する影響も省略出来ないものがある。すなわち，上記三つの影響を基本微分方程

式の中に同時に導入し，超越函数により表示せられる厳密理論[1]の拡張によつてこれを解いた。軸力を生ずる桁梁の厳密理論において軸圧力を取扱つた論文は著者の知る処では全く見当らないが，上記の三つの影響を考慮に入れて一般微分方程式を解く場合，厳密に云えば，未知量 X は数学的にはもちろん，正・負いずれにもなり得るものである事が，ここ数年に渡る計算結果によつて証明されたし，また，梁の厳密理論としても，軸力の作用位置によつて，X が，軸張力，軸圧力，いずれにもなり得ると考えられ，梁に，負の軸力すなわち，軸圧力が生ずる場合は，撓みは，当然増大の傾向を示すものである。軸力 X は，計算の結果，複素数 $X=+a(1\pm ri)$ または，$X=-a(1\mp ri)$ の形で求められたが，$ri=0$ の場合は，実数のみとなる。計算の結果，軸力 X は，梁の中心線より上方並びに中心線より更に幾分下方の点までに作用するときは軸張力，その点より下方底面までの間に作用するときは，軸圧力となり，計算する前に考えていたのとほぼ一致せる傾向を示した。又，撓角 φ_1, φ_2 は，著者の理論によれば，従来の厳密理論に比べ，荷重の位置が支点に近付くに従い，φ_1 と φ_2 の差が大きくなつて行く事が分つた。以下，基本微分方程式を立て，その解析と誘導，広範囲に渡る計算結果など順を追つて述べる事とする。

II. 基本微分方程式

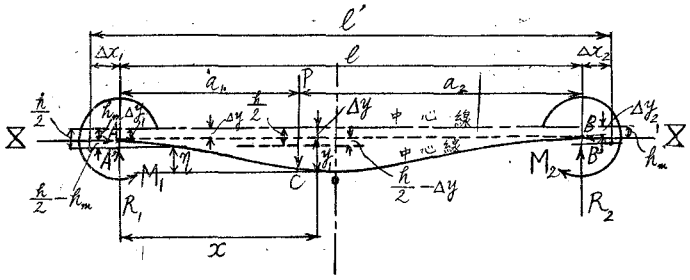


第1図 梁全体図

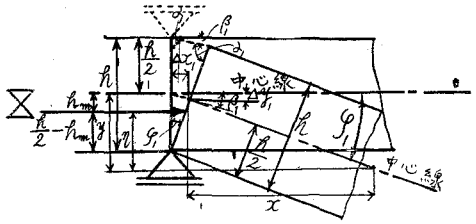
第1図，第3図を参照して

$$\left.\begin{aligned} &\Delta x_1=\frac{h}{2}\sin\varphi_1, \quad &&\Delta x_2=\frac{h}{2}\sin\varphi_2, \quad &&\Delta y_1=\frac{h}{2}(1-\cos\varphi_1),\\ &\Delta y_2=\frac{h}{2}(1-\cos\varphi_2), \quad &&\alpha_1=\frac{\pi-\varphi_1}{2}, \quad &&\beta_1=\frac{\varphi_1}{2} \end{aligned}\right\} \qquad (1)$$

1) 鷹部屋福平： 高級桁梁論. 1929.
Fukuhei Takabeya: Étude de la Force Longitudinale et du Moment de Flexion aux Extrémités de la Piéce Complétement Encastrée. 北海道帝国大学工学部紀要, 第1巻第1号, 1926.
Fukuhei Takabeya: Études sur la force longitudinale de la piéce encastrée, les murs étant complétement dociles aux déplacements angulaires. 北海道帝国大学工学部紀要, 第1巻 第2号, 1926.



第 2 図　梁変位詳細図



第 3 図　支点附近詳細図

第 1 図，第 2 図，第 3 図において

$$\left.\begin{aligned} l' &= l+(\Delta x_1+\Delta x_2) \\ l &= l'-\frac{h}{2}(\sin\varphi_1+\sin\varphi_2) \\ \Delta y &= \frac{h}{2}\left\{1-\cos\varphi_1\left(1-\frac{x}{l}\right)-\cos\varphi_2\left(\frac{x}{l}\right)\right\} \\ y &= y_1+\Delta y \\ \eta &= y\mp h_m=y_1+\Delta y\mp h_m \end{aligned}\right\} \tag{2}$$

桁梁の基本微分方程式は次の如くである。

$$\left.\begin{aligned} &\frac{d^2y}{dx^2}=-\frac{M}{KI} \\ &\text{ここに} \\ &K=E+\frac{X}{A}=E\left(1+\frac{X}{EA}\right) \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

今，支間 l，弾性係数 E，桁梁の幅 b，桁梁の高さ h，断面積 A，慣性モーメント I は一定の桁梁 AB の支点より距離 a_1 に集中荷重 P が載るものとする。

$0\leqq x\leqq a_1$ においては，

$$\begin{aligned} M &= R_1x-M_1-X(y_1+\Delta y\mp h_m) \\ &= R_1x-M_1-X\left\{y_1+\frac{h}{2}(1-\cos\varphi_2)+\frac{h}{2}(\cos\varphi_2-\cos\varphi_1)\frac{l-x}{l}\mp h_m\right\} \end{aligned} \tag{4}$$

(3)式に相当する式を作ると

$$\frac{d^2y_1}{dx^2}-\frac{X}{KI}y_1+\frac{1}{KI}\left\{R_1x-M_1-X(\Delta y\mp h_m)\right\}=0$$

$$\therefore\quad \frac{d^2y_1}{dx^2}-\frac{X}{KI}y_1+\frac{1}{KI}\left[R_1x-M_1-X\left\{\frac{h}{2}(1-\cos\varphi_2)\right.\right.$$
$$\left.\left.+\frac{h}{2}(\cos\varphi_2-\cos\varphi_1)\frac{l-x}{l}\mp h_m\right\}\right]=0 \tag{5}$$

$a_1\leqq x\leqq l$ においては

$$M=R_2(l-x)-M_2-X(y_1+\Delta y\mp h_m)=R_2(l-x)-M_2$$
$$-X\left\{y_1+\frac{h}{2}(1-\cos\varphi_2)+\frac{h}{2}(\cos\varphi_2-\cos\varphi_1)\frac{l-x}{l}\mp h_m\right\} \tag{6}$$

(3)式に相当する式を作ると

$$\frac{d^2y_1}{dx^2}-\frac{X}{KI}y_1+\frac{1}{KI}\left\{R_2(l-x)-M_2-X(\Delta y\mp h_m)\right\}=0$$

$$\therefore\quad \frac{d^2y_1}{dx^2}-\frac{X}{KI}y_1+\frac{1}{KI}\left[R_2(l-x)-M_2-X\left\{\frac{h}{2}(1-\cos\varphi_2)\right.\right.$$
$$\left.\left.+\frac{h}{2}(\cos\varphi_2-\cos\varphi_1)\frac{l-x}{l}\mp h_m\right\}\right]=0 \tag{7}$$

III. 基本微分方程式の解

弯曲が微量であるとし，X は x に関係なく一定であると仮定すると K は x に無関係となる。そこで，微分方程式(5)，(7)式を解けば

$0\leqq x\leqq a_1$ においては

$$y_1=A_1e^{\xi x}+A_2e^{-\xi x}+\frac{R_1}{X}x-\frac{M_1}{X}-\left\{\frac{h}{2}(1-\cos\varphi_2)\right.$$
$$\left.+\frac{h}{2}(\cos\varphi_2-\cos\varphi_1)\frac{l-x}{l}\mp h_m\right\}$$
$$=A_1e^{\xi x}+A_2e^{-\xi x}+\frac{R_1}{X}x-\frac{M_1}{X}+\frac{h}{2}\left\{\cos\varphi_1\left(1-\frac{x}{l}\right)+\cos\varphi_2\left(\frac{x}{l}\right)-1\right\}\pm h_m \tag{8}$$

$a_1\leqq x\leqq l$ においては

$$y_1=B_1e^{\xi x}+B_2e^{-\xi x}+\frac{R_2(l-x)}{X}-\frac{M_2}{X}-\left\{\frac{h}{2}(1-\cos\varphi_2)+\frac{h}{2}(\cos\varphi_2-\cos\varphi_1)\frac{l-x}{l}\right.$$
$$\left.\mp h_m\right\}=B_1e^{\xi x}+B_2e^{-\xi x}+\frac{R_2(l-x)}{X}-\frac{M_2}{X}+\frac{h}{2}\left\{\cos\varphi_1\left(1-\frac{x}{l}\right)\right.$$
$$\left.+\cos\varphi_2\left(\frac{x}{l}\right)-1\right\}\pm h_m \tag{9}$$

ここに

$$\xi=\sqrt{\frac{X}{\mu KI}} \quad \text{或いは} \quad X=\mu\xi^2KI \tag{10}$$

μ: 支点に水平微少変位を生ずるときの梁の材料によつて一定せる軸力に関する係数，とする。

$$\left.\begin{array}{lll} A\text{端では} & x=0,\ y_1=0; & x=0,\ \dfrac{dy_1}{dx}=\varphi_1 \\ B\text{端では} & x=l,\ y_1=0; & x=l,\ \dfrac{dy_1}{dx}=-\varphi_2 \end{array}\right\} \tag{11}$$

これらの境界条件より，A_1, A_2, B_1, B_2 を求める。

$$A_1+A_2-\frac{M_1}{X}+\frac{h}{2}(\cos\varphi_1-1)\pm h_m=0 \tag{12}$$

$$\left[A_1\xi e^{\xi x}-A_2\xi e^{-\xi x}+\frac{R_1}{X}+\frac{h}{2}\left\{-\frac{1}{l}\cos\varphi_1+\frac{1}{l}\cos\varphi_2\right\}\right]_{x=0}=\varphi_1$$

$$A_1\xi-A_2\xi+\frac{R_1}{X}-\frac{h}{2l}(\cos\varphi_1-\cos\varphi_2)=\varphi_1 \tag{13}$$

$$B_1e^{\xi l}+B_2e^{-\xi l}-\frac{M_2}{X}+\frac{h}{2}(\cos\varphi_2-1)\pm h_m=0 \tag{14}$$

$$B_1\xi e^{\xi l}-B_2\xi e^{-\xi l}-\frac{R_2}{X}-\frac{h}{2l}\cos\varphi_1+\frac{h}{2l}\cos\varphi_2=-\varphi_2 \tag{15}$$

(12) 式より

$$A_2=\frac{M_1}{X}-\frac{h}{2}(\cos\varphi_1-1)\mp h_m-A_1 \tag{16}$$

(16) 式を (13) 式に代入し

$$A_1\xi-\left\{\frac{M_1}{X}-\frac{h}{2}(\cos\varphi_1-1)-h_m-A_1\right\}\xi+\frac{R_1}{X}-\frac{h}{2l}(\cos\varphi_1-\cos\varphi_2)=\varphi_1$$

$$\left\{2A_1-\frac{M_1}{X}+\frac{h}{2}(\cos\varphi_1-1)\pm h_m\right\}\xi=\varphi_1-\frac{R_1}{X}+\frac{h}{2l}(\cos\varphi_1-\cos\varphi_2)$$

$$2A_1-\frac{M_1}{X}+\frac{h}{2}(\cos\varphi_1-1)\pm h_m=\frac{1}{\xi}\left\{\varphi_1-\frac{R_1}{X}+\frac{h}{2l}(\cos\varphi_1-\cos\varphi_2)\right\}$$

$$A_1=\frac{M_1}{2X}-\frac{h}{4}(\cos\varphi_1-1)\mp\frac{h_m}{2}+\frac{1}{2\xi}\left\{\varphi_1-\frac{R_1}{X}+\frac{h}{2l}(\cos\varphi_1-\cos\varphi_2)\right\}$$

$$=\frac{M_1}{2X}-\frac{h}{4}(\cos\varphi_1-1)\mp\frac{h_m}{2}-\frac{1}{2\xi}\left\{\frac{R_1}{X}-\frac{h}{2l}(\cos\varphi_1-\cos\varphi_2)-\varphi_1\right\} \tag{17}$$

(17) 式を (16) 式に代入し

$$A_2=\frac{M_1}{X}-\frac{h}{2}(\cos\varphi_1-1)\mp h_m-\frac{M_1}{2X}+\frac{h}{4}(\cos\varphi_1-1)$$

$$+\frac{h_m}{2}+\frac{1}{2\xi}\left\{\frac{R_1}{X}-\frac{h}{2l}(\cos\varphi_1-\cos\varphi_2)-\varphi_1\right\}$$

$$= \frac{M_1}{2X} - \frac{h}{4}(\cos\varphi_1 - 1) \mp \frac{h_m}{2} + \frac{1}{2\xi}\left\{\frac{R_1}{X} - \frac{h}{2l}(\cos\varphi_1 - \cos\varphi_2) - \varphi_1\right\} \tag{18}$$

(14) 式より

$$B_1 e^{\xi l} + B_2 e^{-\xi l} - \frac{M_2}{X} + \frac{h}{2}(\cos\varphi_2 - 1) \pm h_m = 0$$

$$\therefore \quad B_2 = \frac{1}{e^{-\xi l}}\left\{\frac{M_2}{X} - \frac{h}{2}(\cos\varphi_2 - 1) - B_1 e^{\xi l} \mp h_m\right\} \tag{19}$$

(19) 式を (15) 式に代入すれば

$$B_1\xi e^{\xi l} - \xi\left\{\frac{M_2}{X} - \frac{h}{2}(\cos\varphi_2 - 1) - B_1 e^{\xi l} \mp h_m\right\} - \frac{R_2}{X} - \frac{h}{2l}\cos\varphi_1 + \frac{h}{2l}\cos\varphi_2 = -\varphi_2$$

$$\therefore \quad 2B_1\xi e^{\xi l} - \frac{\xi M_2}{X} + \frac{\xi h}{2}(\cos\varphi_2 - 1) \pm \xi h_m - \frac{R_2}{X} - \frac{h}{2l}\cos\varphi_1 + \frac{h}{2l}\cos\varphi_2 = -\varphi_2$$

$$\therefore \quad B_1 = \frac{1}{2\xi e^{\xi l}}\left\{\frac{\xi M_2}{X} - \frac{\xi h}{2}(\cos\varphi_2 - 1) \mp \xi h_m + \frac{R_2}{X} + \frac{h}{2l}\cos\varphi_1 - \frac{h}{2l}\cos\varphi_2 - \varphi_2\right\} = \frac{1}{2e^{\xi l}}\left\{\frac{M_2}{X} - \frac{h}{2}(\cos\varphi_2 - 1) \mp h_m + \frac{1}{\xi}\frac{R_2}{X} + \frac{h}{2\xi l}(\cos\varphi_1 - \cos\varphi_2) - \frac{\varphi_2}{\xi}\right\} \tag{20}$$

(20) 式を (19) 式に代入すれば

$$B_2 = \frac{1}{e^{-\xi l}}\left[\frac{M_2}{X} - \frac{h}{2}(\cos\varphi_2 - 1) - \frac{1}{2}\left\{\frac{M_2}{X} - \frac{h}{2}(\cos\varphi_2 - 1) \mp h_m + \frac{1}{\xi}\frac{R_2}{X} + \frac{h}{2\xi l}(\cos\varphi_1 - \cos\varphi_2) - \frac{\varphi_2}{\xi}\right\} \mp h_m\right]$$

$$= \frac{1}{2e^{-\xi l}}\left[\frac{M_2}{X} - \frac{h}{2}(\cos\varphi_2 - 1) \mp h_m - \frac{1}{\xi}\frac{R_2}{X} - \frac{h}{2\xi l}(\cos\varphi_1 - \cos\varphi_2) + \frac{\varphi_2}{\xi}\right] \tag{21}$$

(17) 式より

$$A_1 = \frac{1}{2}\left\{\frac{1}{X}\left(M_1 - \frac{R_1}{\xi}\right) - \frac{h}{2}\left(1 - \frac{1}{\xi l}\right)\cos\varphi_1 - \frac{h}{2\xi l}\cos\varphi_2 + \frac{\varphi_1}{\xi} + \frac{h}{2} \mp h_m\right\} \tag{22}$$

(18) 式より

$$A_2 = \frac{1}{2}\left\{\frac{1}{X}\left(M_1 + \frac{R_1}{\xi}\right) - \frac{h}{2}\left(1 + \frac{1}{\xi l}\right)\cos\varphi_1 + \frac{h}{2\xi l}\cos\varphi_2 - \frac{\varphi_1}{\xi} + \frac{h}{2} \mp h_m\right\} \tag{23}$$

(20) 式より

$$B_1 = \frac{1}{2e^{\xi l}}\left\{\frac{1}{X}\left(M_2 + \frac{R_2}{\xi}\right) + \frac{h}{2\xi l}\cos\varphi_1 - \frac{h}{2}\left(1 + \frac{1}{\xi l}\right)\cos\varphi_2 - \frac{\varphi_2}{\xi} + \frac{h}{2} \mp h_m\right\}$$

$$= \frac{1}{2(\cosh\xi l + \sinh\xi l)}\left\{\frac{1}{X}\left(M_2 + \frac{R_2}{\xi}\right) + \frac{h}{2\xi l}\cos\varphi_1 - \frac{h}{2}\left(1 + \frac{1}{\xi l}\right)\cos\varphi_2 - \frac{\varphi_2}{\xi} + \frac{h}{2} \mp h_m\right\} \tag{24}$$

(21) 式より

$$B=\frac{1}{2e^{-\xi l}}\left[\frac{1}{X}\left(M_2-\frac{R_2}{\xi}\right)-\frac{h}{2\xi l}\cos\varphi_1-\frac{h}{2}\left(1-\frac{1}{\xi l}\right)\cos\varphi_2+\frac{\varphi_2}{\xi}+\frac{h}{2}\mp h_m\right]$$

$$=\frac{1}{2(\cosh\xi l-\sinh\xi l)}\left\{\frac{1}{X}\left(M_2-\frac{R_2}{\xi}\right)-\frac{h}{2\xi l}\cos\varphi_1\right.$$

$$\left.-\frac{h}{2}\left(1-\frac{1}{\xi l}\right)\cos\varphi_2+\frac{\varphi_2}{\xi}+\frac{h}{2}\mp h_m\right\} \tag{25}$$

(8) 式より，$0\leqq x\leqq a_1$ において

$$y_1=\frac{\cosh\xi x+\sinh\xi x}{2}\left\{\frac{1}{X}\left(M_1-\frac{R_1}{\xi}\right)-\frac{h}{2}\left(1-\frac{1}{\xi l}\right)\cos\varphi_1-\frac{h}{2\xi l}\cos\varphi_2\right.$$

$$\left.+\frac{\varphi_1}{\xi}+\frac{h}{2}\mp h_m\right\}+\frac{\cosh\xi x-\sinh\xi x}{2}\left\{\frac{1}{X}\left(M_1+\frac{R_1}{\xi}\right)-\frac{h}{2}\left(1+\frac{1}{\xi l}\right)\cos\varphi_1\right.$$

$$\left.+\frac{h}{2\xi l}\cos\varphi_2-\frac{\varphi_1}{\xi}+\frac{h}{2}\mp h_m\right\}+\frac{R_1}{X}x-\frac{M_1}{X}+\frac{h}{2}\left\{\cos\varphi_1\left(1-\frac{x}{l}\right)\right.$$

$$\left.+\cos\varphi_2\left(\frac{x}{l}\right)-1\right\}\pm h_m \tag{26}$$

(9) 式より，$a_1\leqq x\leqq l$ において

$$y_1=\frac{\cosh\xi x+\sinh\xi x}{2(\cosh\xi l+\sinh\xi l)}\left\{\frac{1}{X}\left(M_2+\frac{R_2}{\xi}\right)+\frac{h}{2\xi l}\cos\varphi_1-\frac{h}{2}\left(1+\frac{1}{\xi l}\right)\cos\varphi_2\right.$$

$$\left.-\frac{\varphi_2}{\xi}+\frac{h}{2}\mp h_m\right\}+\frac{\cosh\xi x-\sinh\xi x}{2(\cosh\xi l-\sinh\xi l)}\left\{\frac{1}{X}\left(M_2-\frac{R_2}{\xi}\right)-\frac{h}{2\xi l}\cos\varphi_1\right.$$

$$\left.-\frac{h}{2}\left(1-\frac{1}{\xi l}\right)\cos\varphi_2+\frac{\varphi_2}{\xi}+\frac{h}{2}\mp h_m\right\}+\frac{R_2(l-x)}{X}-\frac{M_2}{X}$$

$$+\frac{h}{2}\left\{\cos\varphi_1\left(1-\frac{x}{l}\right)+\cos\varphi_2\left(\frac{x}{l}\right)-1\right\}\pm h_m \tag{27}$$

そこで，(26) 式より，$0\leqq x\leqq a_1$ においては

$$y=y_1+\Delta y=\frac{\cosh\xi x+\sinh\xi x}{2}\left\{\frac{1}{X}\left(M_1-\frac{R_1}{\xi}\right)-\frac{h}{2}\left(1-\frac{1}{\xi l}\right)\cos\varphi_1\right.$$

$$\left.-\frac{h}{2\xi l}\cos\varphi_2+\frac{\varphi_1}{\xi}+\frac{h}{2}\mp h_m\right\}+\frac{\cosh\xi x-\sinh\xi x}{2}\left\{\frac{1}{X}\left(M_1+\frac{R_1}{\xi}\right)\right.$$

$$\left.-\frac{h}{2}\left(1+\frac{1}{\xi l}\right)\cos\varphi_1+\frac{h}{2\xi l}\cos\varphi_2-\frac{\varphi_1}{\xi}+\frac{h}{2}\mp h_m\right\}+\frac{R_1}{X}x-\frac{M_1}{X}\pm h_m \tag{28}$$

また，(27) 式より，$a_1\leqq x\leqq l$ においては

$$y=y_1+\Delta y=\frac{\cosh\xi x+\sinh\xi x}{2(\cosh\xi l+\sinh\xi l)}\left\{\frac{1}{X}\left(M_2+\frac{R_2}{\xi}\right)+\frac{h}{2\xi l}\cos\varphi_1\right.$$

$$\left.-\frac{h}{2}\left(1+\frac{1}{\xi l}\right)\cos\varphi_2-\frac{\varphi_2}{\xi}+\frac{h}{2}\mp h_m\right\}+\frac{\cosh\xi x-\sinh\xi x}{2(\cosh\xi l-\sinh\xi l)}\left\{\frac{1}{X}\left(M_2-\frac{R_2}{\xi}\right)\right.$$

$$\left.-\frac{h}{2\xi l}\cos\varphi_1-\frac{h}{2}\left(1-\frac{1}{\xi l}\right)\cos\varphi_2+\frac{\varphi_2}{\xi}+\frac{h}{2}\mp h_m\right\}+\frac{R_2(l-x)}{X}-\frac{M_2}{X}\pm h_m \tag{29}$$

また，$0\leqq x\leqq a_1$ において，(4) 式より

$$M_x = R_1x - M_1 - X\Big[\frac{\cosh\xi x+\sinh\xi x}{2}\Big\{\frac{1}{X}\Big(M_1-\frac{R_1}{\xi}\Big)-\frac{h}{2}\Big(1-\frac{1}{\xi l}\Big)\cos\varphi_1$$
$$-\frac{h}{2\xi l}\cos\varphi_2+\frac{\varphi_1}{\xi}+\frac{h}{2}\mp h_m\Big\}+\frac{\cosh\xi x-\sinh\xi x}{2}\Big\{\frac{1}{X}\Big(M_1+\frac{R_1}{\xi}\Big)$$
$$-\frac{h}{2}\Big(1+\frac{1}{\xi l}\Big)\cos\varphi_1+\frac{h}{2\xi l}\cos\varphi_2-\frac{\varphi_1}{\xi}+\frac{h}{2}\mp h_m\Big\}+\frac{R_1}{X}x-\frac{M_1}{X}\Big] \tag{30}$$

$a_1 \leqq x \leqq l$ において，(6) 式より

$$M_x = R_2(l-x) - M_2 - X\Big[\frac{\cosh\xi x+\sinh\xi x}{2(\cosh\xi l+\sinh\xi l)}\Big\{\frac{1}{X}\Big(M_2+\frac{R_2}{\xi}\Big)+\frac{h}{2\xi l}\cos\varphi_1$$
$$-\frac{h}{2}\Big(1+\frac{1}{\xi l}\Big)\cos\varphi_2-\frac{\varphi_2}{\xi}+\frac{h}{2}\mp h_m\Big\}+\frac{\cosh\xi x-\sinh\xi x}{2(\cosh\xi l-\sinh\xi l)}\Big\{\frac{1}{X}\Big(M_2-\frac{R_2}{\xi}\Big)$$
$$-\frac{h}{2\xi l}\cos\varphi_1-\frac{h}{2}\Big(1-\frac{1}{\xi l}\Big)\cos\varphi_2+\frac{\varphi_2}{\xi}+\frac{h}{2}\mp h_m\Big\}+\frac{R_2(l-x)}{X}-\frac{M_2}{X}\Big] \tag{31}$$

また，反力とモーメントの釣合条件より

$$R_1+R_2-P=0 \tag{32}$$

$$R_1l-M_1\pm X\cdot h_m-P(l-a_1)+M_2\mp X\cdot h_m=0$$

$$\therefore\quad R_1l-M_1-P(l-a_1)+M_2=0 \tag{33}$$

更に，C 点においては，撓角並びに撓みの AC, CB 両側について求めた式が相等しいと云う条件より二式が得られる事となる。(28) 及び (29) 式を dx について微分すれば

$0 \leqq x \leqq a_1$ においては，(28) 式より

$$\frac{dy}{dx}=\frac{1}{2}\Big\{\frac{1}{X}\Big(M_1-\frac{R_1}{\xi}\Big)-\frac{h}{2}\Big(1-\frac{1}{\xi l}\Big)\cos\varphi_1-\frac{h}{2\xi l}\cos\varphi_2+\frac{\varphi_1}{\xi}$$
$$+\frac{h}{2}\mp h_m\Big\}\frac{d(\cosh\xi x+\sinh\xi x)}{dx}+\frac{1}{2}\Big\{\frac{1}{X}\Big(M_1+\frac{R_1}{\xi}\Big)-\frac{h}{2}\Big(1+\frac{1}{\xi l}\Big)\cos\varphi_1$$
$$+\frac{h}{2\xi l}\cos\varphi_2-\frac{\varphi_1}{\xi}+\frac{h}{2}\mp h_m\Big\}\frac{d(\cosh\xi x-\sinh\xi x)}{dx}+\frac{R_1}{X}$$
$$=\frac{(\sinh\xi x+\cosh\xi x)\xi}{2}\Big\{\frac{1}{X}\Big(M_1-\frac{R_1}{\xi}\Big)-\frac{h}{2}\Big(1-\frac{1}{\xi l}\Big)\cos\varphi_1-\frac{h}{2\xi l}\cos\varphi_2$$
$$+\frac{\varphi_1}{\xi}+\frac{h}{2}\mp h_m\Big\}+\frac{(\sinh\xi x-\cosh\xi x)}{2}\xi\Big\{\frac{1}{X}\Big(M_1+\frac{R_1}{\xi}\Big)-\frac{h}{2}\Big(1+\frac{1}{\xi l}\Big)\cos\varphi_1$$
$$+\frac{h}{2\xi l}\cos\varphi_2-\frac{\varphi_1}{\xi}+\frac{h}{2}\mp h_m\Big\}+\frac{R_1}{X} \tag{34}$$

また，$a_1 \leqq x \leqq l$ においては，(29) 式より

$$\frac{dy}{dx}=\frac{1}{2(\cosh\xi l+\sinh\xi l)}\Big\{\frac{1}{X}\Big(M_2+\frac{R_2}{\xi}\Big)+\frac{h}{2\xi l}\cos\varphi_1-\frac{h}{2}\Big(1+\frac{1}{\xi l}\Big)\cos\varphi_2$$
$$-\frac{\varphi_2}{\xi}+\frac{h}{2}\mp h_m\Big\}\frac{d(\cosh\xi x+\sinh\xi x)}{dx}+\frac{1}{2(\cosh\xi l-\sinh\xi l)}\Big\{\frac{1}{X}\Big(M_2-\frac{R_2}{\xi}\Big)$$
$$-\frac{h}{2\xi l}\cos\varphi_1-\frac{h}{2}\Big(1-\frac{1}{\xi l}\Big)\cos\varphi_2+\frac{\varphi_2}{\xi}+\frac{h}{2}\mp h_m\Big\}\frac{d(\cosh\xi x-\sinh\xi x)}{dx}-\frac{R_2}{X}$$

$$\frac{dy}{dx}=\frac{\xi(\sinh\xi x+\cosh\xi x)}{2(\cosh\xi l+\sinh\xi l)}\left\{\frac{1}{X}\left(M_2+\frac{R_2}{\xi}\right)+\frac{h}{2\xi l}\cos\varphi_1-\frac{h}{2}\left(1+\frac{1}{\xi l}\right)\cos\varphi_2-\frac{\varphi_2}{\xi}\right.$$
$$\left.+\frac{h}{2}\mp h_m\right\}+\frac{\xi(\sinh\xi x-\cosh\xi x)}{2(\cosh\xi l-\sinh\xi l)}\left\{\frac{1}{X}\left(M_2-\frac{R_2}{\xi}\right)-\frac{h}{2\xi l}\cos\varphi_1\right.$$
$$\left.-\frac{h}{2}\left(1-\frac{1}{\xi l}\right)\cos\varphi_2+\frac{\varphi_2}{\xi}+\frac{h}{2}\mp h_m\right\}-\frac{R_2}{X} \tag{35}$$

荷重点 C においては，$x=a_1$ なる故，(34) 式において

$$\left[\frac{dy}{dx}\right]_{x=a_1}=\frac{(\sinh\xi a_1+\cosh\xi a_1)}{2}\xi\left\{\frac{1}{X}\left(M_2-\frac{R_1}{\xi}\right)-\frac{h}{2}\left(1-\frac{1}{\xi l}\right)\cos\varphi_1\right.$$
$$\left.-\frac{h}{2\xi l}\cos\varphi_2+\frac{\varphi_1}{\xi}+\frac{h}{2}\mp h_m\right\}+\frac{(\sinh\xi a_1-\cosh\xi a_1)}{2}\xi\left\{\frac{1}{X}\left(M_1+\frac{R_1}{\xi}\right)\right.$$
$$\left.-\frac{h}{2}\left(1+\frac{1}{\xi l}\right)\cos\varphi_1+\frac{h}{2\xi l}\cos\varphi_2-\frac{\varphi_1}{\xi}+\frac{h}{2}\mp h_m\right\}+\frac{R_1}{X} \tag{36}$$

(35) 式において

$$\left[\frac{dy}{dx}\right]_{x=a_1}=\frac{\xi(\sinh\xi a_1+\cosh\xi a_1)}{2(\cosh\xi l+\sinh\xi l)}\left\{\frac{1}{X}\left(M_2+\frac{R_2}{\xi}\right)+\frac{h}{2\xi l}\cos\varphi_1-\frac{h}{2}\left(1+\frac{1}{\xi l}\right)\cos\varphi_2\right.$$
$$\left.-\frac{\varphi_2}{\xi}+\frac{h}{2}\mp h_m\right\}+\frac{\xi(\sinh\xi a_1-\cosh\xi a_1)}{2(\cosh\xi l-\sinh\xi l)}\left\{\frac{1}{X}\left(M_2-\frac{R_2}{\xi}\right)-\frac{h}{2\xi l}\cos\varphi_1\right.$$
$$\left.-\frac{h}{2}\left(1-\frac{1}{\xi l}\right)\cos\varphi_2+\frac{\varphi_2}{\xi}+\frac{h}{2}\mp h_m\right\}-\frac{R_2}{X} \tag{37}$$

(36) 式と (37) 式は，連続の条件より相等しいと置き，

$$\frac{(\sinh\xi a_1+\cosh\xi a_1)\xi}{2}\left\{\frac{1}{X}\left(M_1-\frac{R_1}{\xi}\right)-\frac{h}{2}\left(1-\frac{1}{\xi l}\right)\cos\varphi_1-\frac{h}{2\xi l}\cos\varphi_2+\frac{\varphi_1}{\xi}\right.$$
$$\left.+\frac{h}{2}\mp h_m\right\}+\frac{(\sinh\xi a_1-\cosh\xi a_1)\xi}{2}\left\{\frac{1}{X}\left(M_1+\frac{R_1}{\xi}\right)-\frac{h}{2}\left(1+\frac{1}{\xi l}\right)\cos\varphi_1\right.$$
$$\left.+\frac{h}{2\xi l}\cos\varphi_2-\frac{\varphi_1}{\xi}+\frac{h}{2}\mp h_m\right\}+\frac{R_1}{X}=\frac{\xi(\sinh\xi a_1+\cosh\xi a_1)}{2(\cosh\xi l+\sinh\xi l)}\left\{\frac{1}{X}\left(M_2+\frac{R_2}{\xi}\right)\right.$$
$$\left.+\frac{h}{2\xi l}\cos\varphi_1-\frac{h}{2}\left(1+\frac{1}{\xi l}\right)\cos\varphi_2-\frac{\varphi_2}{\xi}+\frac{h}{2}\mp h_m\right\}+\frac{\xi(\sinh\xi a_1-\cosh\xi a_1)}{2(\cosh\xi l-\sinh\xi l)}$$
$$\times\left\{\frac{1}{X}\left(M_2-\frac{R_2}{\xi}\right)-\frac{h}{2\xi l}\cos\varphi_1-\frac{h}{2}\left(1-\frac{1}{\xi l}\right)\cos\varphi_2+\frac{\varphi_2}{\xi}+\frac{h}{2}\mp h_m\right\}-\frac{R_2}{X} \tag{38}$$

$$\alpha=\cosh\xi a_1+\sinh\xi a_1,\ \beta=\cosh\xi a_1-\sinh\xi a_1,\ \gamma=\cosh\xi l+\sinh\xi l,\ \delta=\cosh\xi l-\sinh\xi l \tag{39}$$

$$\left.\begin{aligned}
F_1&=\frac{h}{2}\left(1-\frac{1}{\xi l}\right)\cos\varphi_1+\frac{h}{2\xi l}\cos\varphi_2-\frac{\varphi_1}{\xi}-\frac{h}{2}\pm h_m\\
F_2&=\frac{h}{2}\left(1+\frac{1}{\xi l}\right)\cos\varphi_1-\frac{h}{2\xi l}\cos\varphi_2+\frac{\varphi_1}{\xi}-\frac{h}{2}\pm h_m\\
F_3&=\frac{h}{2\xi l}\cos\varphi_1-\frac{h}{2}\left(1+\frac{1}{\xi l}\right)\cos\varphi_2-\frac{\varphi_2}{\xi}+\frac{h}{2}\mp h_m\\
F_4&=\frac{h}{2\xi l}\cos\varphi_1+\frac{h}{2}\left(1-\frac{1}{\xi l}\right)\cos\varphi_2-\frac{\varphi_2}{\xi}-\frac{h}{2}\pm h_m
\end{aligned}\right\} \tag{40}$$

(39) と (40) 式を (38) 式に代入して次式を得る。

$$\frac{\alpha}{2}\xi\left\{\frac{1}{X}\left(M_1-\frac{R_1}{\xi}\right)-F_1\right\}+\frac{\beta}{2}\xi\left\{\frac{1}{X}\left(M_1+\frac{R_1}{\xi}\right)-F_2\right\}+\frac{R_1}{X}$$
$$=\frac{\alpha}{2\gamma}\xi\left\{\frac{1}{X}\left(M_2+\frac{R_2}{\xi}\right)+F_3\right\}+\frac{\beta}{2\delta}\xi\left\{\frac{1}{X}\left(M_2-\frac{R_2}{\xi}\right)-F_4\right\}-\frac{R_2}{X}$$

これを書きかえ

$$(\alpha+\beta)M_1-\frac{1}{\xi}(\alpha-\beta-2)R_1\left(\frac{\alpha}{\gamma}+\frac{\beta}{\delta}\right)M_2-\frac{1}{\xi}\left(\frac{\alpha}{\gamma}-\frac{\beta}{\delta}-2\right)R_2$$
$$-\left(\alpha F_1+\beta F_2+\frac{\alpha}{\gamma}F_3-\frac{\beta}{\delta}F_4\right)X=0 \tag{41}$$

また，撓みの式 (26), (27) を相等しいと置き次式を得る。

$$\frac{\alpha}{2}\left\{\frac{1}{X}\left(M_1-\frac{R_1}{\xi}\right)-\frac{h}{2}\left(1-\frac{1}{\xi l}\right)\cos\varphi_1-\frac{h}{2\xi l}\cos\varphi_2+\frac{\varphi_1}{\xi}+\frac{h}{2}\mp h_m\right\}$$
$$+\frac{\beta}{2}\left\{\frac{1}{X}\left(M_1+\frac{R_1}{\xi}\right)-\frac{h}{2}\left(1+\frac{1}{\xi l}\right)\cos\varphi_1+\frac{h}{2\xi l}\cos\varphi_2-\frac{\varphi_1}{\xi}+\frac{h}{2}\mp h_m\right\}$$
$$+\frac{R_1}{X}a_1-\frac{M_1}{X}=\frac{\alpha}{2\gamma}\left\{\frac{1}{X}\left(M_2+\frac{R_2}{\xi}\right)+\frac{h}{2\xi l}\cos\varphi_1-\frac{h}{2}\left(1+\frac{1}{\xi l}\right)\cos\varphi_2\right.$$
$$\left.-\frac{\varphi_2}{\xi}+\frac{h}{2}\mp h_m\right\}+\frac{\beta}{2\delta}\left\{\frac{1}{X}\left(M_2-\frac{R_2}{\xi}\right)-\frac{h}{2\xi l}\cos\varphi_1-\frac{h}{2}\left(1-\frac{1}{\xi l}\right)\cos\varphi_2\right.$$
$$\left.+\frac{\varphi_2}{\xi}+\frac{h}{2}\mp h_m\right\}+\frac{R_2(l-a_1)}{X}-\frac{M_2}{X} \tag{42}$$

(42) 式より

$$(\alpha+\beta)M_1-\frac{1}{\xi}(\alpha-\beta)R_1-\left(\frac{\alpha}{\gamma}+\frac{\beta}{\delta}\right)M_2-\frac{1}{\xi}\left(\frac{\alpha}{\gamma}-\frac{\beta}{\delta}\right)R_2-\left(\alpha F_1+\beta F_2+\frac{\alpha}{\gamma}F_3\right.$$
$$\left.-\frac{\beta}{\delta}F_4\right)X+2a_1R_1-2M_1-2(l-a_1)R_2+2M_2=0$$

$$\therefore\quad(\alpha+\beta-2)M_1+\left\{2a_1-\frac{1}{\xi}(\alpha-\beta)\right\}R_1+\left(2-\frac{\alpha}{\gamma}-\frac{\beta}{\delta}\right)M_2-\left\{\frac{1}{\xi}\left(\frac{\alpha}{\gamma}-\frac{\beta}{\delta}\right)\right.$$
$$\left.+2(l-a_1)\right\}R_2-\left(\alpha F_1+\beta F_2+\frac{\alpha}{\gamma}F_3-\frac{\beta}{\delta}F_4\right)X=0 \tag{43}$$

(32) 式より，$R_2=P-R_1$，之を (41) 式と (43) 式に代入して，次式を得る。(41) 式より

$$(\alpha+\beta)M_1-\left(\frac{\alpha}{\gamma}+\frac{\beta}{\delta}\right)M_2-\left\{(\alpha-\beta)-\left(\frac{\alpha}{\gamma}-\frac{\beta}{\delta}\right)\right\}\frac{R_1}{\xi}$$
$$-\frac{1}{\xi}\left(\frac{\alpha}{\gamma}-\frac{\beta}{\delta}-2\right)P-\left(\alpha F_1+\beta F_2+\frac{\alpha}{\gamma}F_3-\frac{\beta}{\delta}F_4\right)X=0 \tag{44}$$

(43) 式より

$$(\alpha+\beta-2)M_1+\left\{2a_1-\frac{1}{\xi}(\alpha+\beta)+\frac{1}{\xi}\left(\frac{\alpha}{\gamma}-\frac{\beta}{\delta}\right)+2(l-a_1)\right\}R_1+\left(2-\frac{\alpha}{\gamma}-\frac{\beta}{\delta}\right)M_2$$
$$-\left\{\frac{1}{\xi}\left(\frac{\alpha}{\gamma}-\frac{\beta}{\delta}\right)+2(l-a_1)\right\}P-\left(\alpha F_1+\beta F_2+\frac{\alpha}{\gamma}F_3-\frac{\beta}{\delta}F_4\right)X=0 \tag{45}$$

そこで，(33) 式と (44) 式より

$$\left[(\alpha+\beta)l-\left\{(\alpha-\beta)-\left(\frac{\alpha}{\gamma}-\frac{\beta}{\delta}\right)\right\}\frac{1}{\xi}\right]M_1+\left[\left\{(\alpha-\beta)-\left(\frac{\alpha}{\gamma}-\frac{\beta}{\delta}\right)\right\}\frac{1}{\xi}\right.$$
$$\left.-\left(\frac{\alpha}{\gamma}+\frac{\beta}{\delta}\right)l\right]M_1-\left[(\alpha-\beta)(l-a_1)+\left(\frac{\alpha}{\gamma}-\frac{\beta}{\delta}\right)a_1-2l\right]\frac{P}{\xi}$$
$$-\left(\alpha F_1+\beta F_2+\frac{\alpha}{\gamma}F_3-\frac{\beta}{\delta}F_4\right)lX=0 \tag{46}$$

また，(33) 式と (45) 式より次式を得る。

$$-\left[2a_1-\frac{1}{\xi}(\alpha+\beta)+\frac{1}{\xi}\left(\frac{\alpha}{\gamma}-\frac{\beta}{\delta}\right)+2(l-a_1)+(\alpha+\beta-2)l\right]M_1+\left[2a_1-\frac{1}{\xi}(\alpha+\beta)\right.$$
$$\left.+\frac{1}{\xi}\left(\frac{\alpha}{\gamma}-\frac{\beta}{\delta}\right)+2(l-a_1)-\left(2-\frac{\alpha}{\gamma}-\frac{\beta}{\delta}\right)l\right]M_2+\left[\left\{\frac{1}{\xi}\left(\frac{\alpha}{\gamma}-\frac{\beta}{\delta}\right)\right.\right.$$
$$\left.\left.+2(l-a_1)\right\}l-(l-a_1)\left\{2a_1-\frac{1}{\xi}(\alpha+\beta)+\frac{1}{\xi}\left(\frac{\alpha}{\gamma}-\frac{\beta}{\delta}\right)+2(l-a_1)\right\}\right]P$$
$$+\left(\alpha F_1+\beta F_2+\frac{\alpha}{\gamma}F_3-\frac{\beta}{\delta}F_4\right)lX=0 \tag{47}$$

(46), (47) 式において

$$\left.\begin{aligned}
G_1&=(\alpha+\beta)l-\left\{(\alpha-\beta)-\left(\frac{\alpha}{\gamma}-\frac{\beta}{\delta}\right)\right\}\frac{1}{\xi}\\
G_2&=\left\{(\alpha-\beta)-\left(\frac{\alpha}{\gamma}-\frac{\beta}{\delta}\right)\right\}\frac{1}{\xi}-\left(\frac{\alpha}{\gamma}+\frac{\beta}{\delta}\right)l\\
G_3&=\left\{(\alpha-\beta)(l-a_1)+\left(\frac{\alpha}{\gamma}-\frac{\beta}{\delta}\right)a_1-2l\right\}\frac{1}{\xi}\\
G_4&=2a_1-\frac{1}{\xi}(\alpha+\beta)+\frac{1}{\xi}\left(\frac{\alpha}{\gamma}-\frac{\beta}{\delta}\right)+2(l-a_1)+(\alpha+\beta-2)l\\
G_5&=2a_1-\frac{1}{\xi}(\alpha+\beta)+\frac{1}{\xi}\left(\frac{\alpha}{\gamma}-\frac{\beta}{\delta}\right)+2(l-a_1)-\left(2-\frac{\alpha}{\gamma}-\frac{\beta}{\delta}\right)l\\
G_6&=\left\{\frac{1}{\xi}\left(\frac{\alpha}{\gamma}-\frac{\beta}{\delta}\right)+2(l-a_1)\right\}l-(l-a_1)\left\{2a_1-\frac{1}{\xi}(\alpha+\beta)\right.\\
&\quad\left.+\frac{1}{\xi}\left(\frac{\alpha}{\gamma}-\frac{\beta}{\delta}\right)+2(l-a_1)\right\}
\end{aligned}\right\} \tag{48}$$

とすれば，(46) 式は

$$G_1M_1+G_2M_2-G_3P-\left(\alpha F_1+\beta F_2+\frac{\alpha}{\gamma}F_3-\frac{\beta}{\delta}F_4\right)lX=0 \tag{49}$$

また，(47) 式は

$$-G_4M_1+G_5M_2+G_6P+\left(\alpha F_1+\beta F_2+\frac{\alpha}{\gamma}F_3-\frac{\beta}{\delta}F_4\right)lX=0 \tag{50}$$

(49) 式と (50) 式より，M_1，M_2 を求めれば次の如くである。

$$M_1=\frac{1}{G_1G_5+G_2G_4}\left[(G_3G_5+G_2G_6)P+\left(\alpha F_1+\beta F_2+\frac{\alpha}{\gamma}F_3-\frac{\beta}{\delta}F_4\right)(G_5+G_2)lX\right] \tag{51}$$

$$M_2=\frac{1}{G_2}\left\{G_3P+\left(\alpha F_1+\beta F_2+\frac{\alpha}{\gamma}F_3-\frac{\beta}{\delta}F_4\right)lX\right\}-\frac{G_1}{G_2(G_1G_5+G_2G_4)}$$
$$\times\left\{(G_3G_5+G_2G_6)P+\left(\alpha F_1+\beta F_2+\frac{\alpha}{\gamma}F_3-\frac{\beta}{\delta}F_4\right)(G_5+G_2)lX\right\} \tag{52}$$

次に，(33) 式に (51)，(52) 式を代入し

$$R_1=\frac{1}{l}\left\{M_1-M_2+P(l-a_1)\right\}=\frac{1}{l}\left[\frac{1}{G_1G_5+G_2G_4}\left\{(G_3G_5+G_2G_6)P\right.\right.$$
$$\left.+\left(\alpha F_1+\beta F_2+\frac{\alpha}{\gamma}F_3-\frac{\beta}{\delta}F_4\right)(G_5+G_2)lX\right\}\left(1+\frac{G_1}{G_2}\right)$$
$$\left.-\frac{1}{G_2}\left\{G_3P+\left(\alpha F_1+\beta F_2+\frac{\alpha}{\gamma}F_3-\frac{\beta}{\delta}F_4\right)lX\right\}+P(l-a_1)\right] \tag{53}$$

そこで，(32) 式より

$$R_2=P-R_1=P-\frac{1}{l}\left[\frac{1}{G_1G_5+G_2G_4}\left\{(G_3G_5+G_2G_6)P\right.\right.$$
$$\left.+\left(\alpha F_1+\beta F_2+\frac{\alpha}{\gamma}F_3-\frac{\beta}{\delta}F_4\right)(G_5+G_2)lX\right\}\left(1+\frac{G_1}{G_2}\right)$$
$$\left.-\frac{1}{G_2}\left\{G_3P+\left(\alpha F_1+\beta F_2+\frac{\alpha}{\gamma}F_3-\frac{\beta}{\delta}F_4\right)lX\right\}+P(l-a_1)\right] \tag{54}$$

(51)，(52)，(53)，(54) 式を，撓みの式 (28)，(29) に代入すれば，任意の点に単一集中荷重が載る場合の撓みの計算式が得られる。しかるに，撓み式及び上述の式中に含まれる軸力 X は次式によつて求める事が出来る。一般式

$$X=\frac{A}{Il}\int_x\frac{y}{2}M_x\,dx \tag{55}$$

$$\therefore\quad X=\frac{A}{Il}\left\{\int_0^{a_1}\frac{y}{2}M_x\,dx+\int_{a_1}^{l}\frac{y}{2}M_x\,dx\right\} \tag{56}$$

そこで，$0\leqq x\leqq a_1$ においては，(28)，(30) 式を用い

$$\frac{y}{2}M_x=\left[\frac{\cosh\xi x+\sinh\xi x}{4}\left\{\frac{1}{X}\left(M_1-\frac{R_1}{\xi}\right)-\frac{h}{2}\left(1-\frac{1}{\xi l}\right)\cos\varphi_1-\frac{h}{2\xi l}\cos\varphi_2\right.\right.$$
$$\left.+\frac{\varphi_1}{\xi}+\frac{h}{2}\mp h_m\right\}+\frac{\cosh\xi x-\sinh\xi x}{4}\left\{\frac{1}{X}\left(M_1+\frac{R_1}{\xi}\right)-\frac{h}{2}\left(1+\frac{1}{\xi l}\right)\cos\varphi_1\right.$$
$$\left.\left.+\frac{h}{2\xi l}\cos\varphi_2-\frac{\varphi_1}{\xi}+\frac{h}{2}\mp h_m\right\}+\frac{R_1}{2X}x-\frac{M_1}{2X}\pm\frac{h_m}{2}\right]\left[-\frac{(\cosh\xi x+\sinh\xi x)}{2}\right.$$
$$\times\left\{\frac{1}{X}\left(M_1-\frac{R_1}{\xi}\right)-\frac{h}{2}\left(1-\frac{1}{\xi l}\right)\cos\varphi_1-\frac{h}{2\xi l}\cos\varphi_2+\frac{\varphi_1}{\xi}+\frac{h}{2}\mp h_m\right\}X$$
$$-\frac{(\cosh\xi x-\sinh\xi x)}{2}\left\{\frac{1}{X}\left(M_1+\frac{R_1}{\xi}\right)-\frac{h}{2}\left(1+\frac{1}{\xi l}\right)\cos\varphi_1+\frac{h}{2\xi l}\cos\varphi_2\right.$$
$$\left.\left.-\frac{\varphi_1}{\xi}+\frac{h}{2}\mp h_m\right\}X\right]$$

$$
\begin{aligned}
\frac{y}{2}M_x &= \frac{\sinh^2\xi x}{8}\left(\frac{2R_1}{X\xi}+F_1-F_2\right)^2X-\frac{\cosh^2\xi x}{8}\left(\frac{2M_1}{X}-F_1-F_2\right)^2X \\
&\quad+\frac{1}{4}\cosh\xi x\sinh\xi x\left(\frac{2M_1}{X}-F_1-F_2\right)\left(\frac{2R_1}{X\xi}+F_1-F_2\right) \\
&\quad+\frac{\sinh\xi x}{2}\left(\frac{2R_1}{X\xi}+F_1-F_2\right)\left(\frac{R_1}{2}x-\frac{M_1}{2}\pm\frac{h_m}{2}X\right) \\
&\quad-\frac{\cosh\xi x}{2}\left(\frac{2M_1}{X}-F_1-F_2\right)\left(\frac{R_1}{2}x-\frac{M_1}{2}\pm\frac{h_m}{2}X\right) \\
&=\frac{\sinh^2\xi x}{8}\left(\frac{2R_1}{X\xi}+F_1-F_2\right)^2X-\frac{\cosh^2\xi x}{8}\left(\frac{2M_1}{X}-F_1-F_2\right)^2X \\
&\quad+\frac{1}{4}\cosh\xi x\sinh\xi x\left(\frac{2M_1}{X}-F_1-F_2\right)\left(\frac{2R_1}{X\xi}+F_1-F_2\right) \\
&\quad+\frac{x\sinh\xi x}{4}R_1\left(\frac{2R_1}{X\xi}+F_1-F_2\right)-\frac{\sinh\xi x}{2}\left(\frac{2R_1}{X\xi}+F_1-F_2\right) \\
&\quad\times\left(\frac{M_1}{2}\mp\frac{h_m}{2}X\right)-\frac{x\cosh\xi x}{4}R_1\left(\frac{2M_1}{X}-F_1-F_2\right) \\
&\quad+\frac{\cosh\xi x}{2}\left(\frac{2M_1}{X}-F_1-F_2\right)\left(\frac{M_1}{2}\mp\frac{h_m}{2}X\right)
\end{aligned}
\tag{57}
$$

また，$a_1\leqq x\leqq l$ においては，(29)，(31) 式を用い

$$
\begin{aligned}
\frac{y}{2}M_x &= -\left[\frac{\cosh\xi x+\sinh\xi x}{4(\cosh\xi l+\sinh\xi l)}\left\{\frac{1}{X}\left(M_2+\frac{R_2}{\xi}\right)+\frac{h}{2\xi l}\cos\varphi_1-\frac{h}{2}\left(1+\frac{1}{\xi l}\right)\cos\varphi_2\right.\right. \\
&\quad\left.-\frac{\varphi_2}{\xi}+\frac{h}{2}\mp h_m\right\}+\frac{\cosh\xi x-\sinh\xi x}{4(\cosh\xi l-\sinh\xi l)}\left\{\frac{1}{X}\left(M_2-\frac{R_2}{\xi}\right)-\frac{h}{2\xi l}\cos\varphi_1\right. \\
&\quad\left.\left.-\frac{h}{2}\left(1-\frac{1}{\xi l}\right)\cos\varphi_2+\frac{\varphi_2}{\xi}+\frac{h}{2}\mp h_m\right\}+\frac{R_2(l-x)}{2X}-\frac{M_2}{2X}\pm\frac{h_m}{2}\right] \\
&\quad\times\left[\frac{\cosh\xi x+\sinh\xi x}{2(\cosh\xi l+\sinh\xi l)}\left\{\frac{1}{X}\left(M_2+\frac{R_2}{\xi}\right)+\frac{h}{2\xi l}\cos\varphi_1-\frac{h}{2}\left(1+\frac{1}{\xi l}\right)\cos\varphi_2\right.\right. \\
&\quad\left.-\frac{\varphi_2}{\xi}+\frac{h}{2}\mp h_m\right\}X+\frac{\cosh\xi x-\sinh\xi x}{2(\cosh\xi l-\sinh\xi l)}\left\{\frac{1}{X}\left(M_2-\frac{R_2}{\xi}\right)-\frac{h}{2\xi l}\cos\varphi_1\right. \\
&\quad\left.\left.-\frac{h}{2}\left(1-\frac{1}{\xi l}\right)\cos\varphi_2+\frac{\varphi_2}{\xi}+\frac{h}{2}\mp h_m\right\}X\right] \\
&=-\frac{\cosh^2\xi x}{8}\left\{\frac{1}{\cosh\xi l+\sinh\xi l}\left(\frac{M_2}{X}+\frac{R_2}{X\xi}+F_3\right)+\frac{1}{\cosh\xi l-\sinh\xi l}\right. \\
&\quad\left.\times\left(\frac{M_2}{X}-\frac{R_2}{X\xi}-F_4\right)\right\}^2X-\frac{\sinh^2\xi x}{8}\left\{\frac{1}{\cosh\xi l+\sinh\xi l}\left(\frac{M^2}{X}+\frac{R_2}{X\xi}+F_3\right)\right. \\
&\quad\left.-\frac{1}{\cosh\xi l-\sinh\xi l}\left(\frac{M_2}{X}-\frac{R_2}{X\xi}-F_4\right)\right\}^2X-\frac{\cosh\xi l\,\sinh\xi x}{4} \\
&\quad\times\left\{\frac{1}{(\cosh\xi l+\sinh\xi l)^2}\left(\frac{M_1}{X}+\frac{R_2}{X\xi}+F_3\right)^2-\frac{1}{(\cosh\xi l-\sinh\xi l)^2}\left(\frac{M_2}{X}\right.\right. \\
&\quad\left.\left.-\frac{R_2}{X\xi}-F_4\right)^2\right\}X+\frac{x\cosh\xi x}{4}\left\{\frac{1}{\cosh\xi l+\sinh\xi l}\left(\frac{M_2}{X}+\frac{R_2}{X\xi}+F_3\right)\right.
\end{aligned}
$$

$$+\frac{1}{\cosh\xi l-\sinh\xi l}\left(\frac{M_2}{X}-\frac{R_2}{X\xi}-F_4\right)\Big\}R_2+\frac{x\sinh\xi x}{4}\Big\{\frac{1}{\cosh\xi l+\sinh\xi l}$$
$$\times\left(\frac{M_2}{X}+\frac{R_2}{X\xi}+F_3\right)-\frac{1}{\cosh\xi l-\sinh\xi l}\left(\frac{M_2}{X}-\frac{R_2}{X\xi}-F_4\right)\Big\}R_2$$
$$-\frac{\cosh\xi x}{2}\Big\{\frac{1}{\cosh\xi l+\sinh\xi l}\left(\frac{M_2}{X}+\frac{R_2}{X\xi}+F_3\right)+\frac{1}{\cosh\xi l-\sinh\xi l}\Big(\frac{M_2}{X}$$
$$-\frac{R_2}{X\xi}-F_4\Big)\Big\}\left(\frac{R_2 l}{2}-\frac{M_2}{2}\pm\frac{h_m}{2}X\right)-\frac{\sinh\xi x}{2}\Big\{\frac{1}{\cosh\xi l+\sinh\xi l}$$
$$\times\left(\frac{M_2}{X}+\frac{R_2}{X\xi}+F_3\right)-\frac{1}{\cosh\xi l-\sinh\xi l}\left(\frac{M_2}{X}-\frac{R_2}{X\xi}+F_4\right)\Big\}\Big(\frac{R_2 l}{2}$$
$$-\frac{M_2}{2}\pm\frac{h_m}{2}X\Big) \tag{58}$$

次に，(57)，(58)式よりそれぞれ

$$\int_0^{a_1}\frac{y}{2}M_x\,dx,\qquad \int_{a_1}^{l}\frac{y}{2}M_x\,dx$$

を求め，(56)式に代入すれば，Xの式が得られる。

$$X=\frac{A}{Il}\Big[\frac{1}{16}\left(\frac{1}{\xi}\sinh\xi a_1\cosh\xi a_1-a_1\right)\left(\frac{2R_1}{X\xi}+F_1-F_2\right)^2X-\frac{1}{16}\Big(\frac{1}{\xi}\cosh\xi a_1\sinh\xi a_1$$
$$+a_1\Big)\left(\frac{2M_1}{X}-F_1-F_2\right)^2X+\frac{1}{16\xi}\left(\cosh 2\xi a_1-1\right)\left(\frac{2M_1}{X}-F_1-F_2\right)\left(\frac{2R_1}{X\xi}+F_1-F_2\right)$$
$$+\frac{1}{4\xi}\left(a_1\cosh\xi a_1-\frac{1}{\xi}\sinh\xi a_1\right)\left(\frac{2R_1}{X\xi}+F_1-F_2\right)R_1-\frac{1}{2\xi}\left(\cosh\xi a_1-1\right)$$
$$\times\left(\frac{2R_1}{X\xi}+F_1-F_2\right)\left(\frac{M_1}{2}\mp\frac{h_m}{2}X\right)-\frac{1}{4\xi}\left(a_1\sinh\xi a_1-\frac{1}{\xi}\cosh\xi a_1+\frac{1}{\xi}\right)$$
$$\times\left(\frac{2M_1}{X}-F_1-F_2\right)R_1+\frac{1}{2\xi}\sinh\xi a_1\left(\frac{2M_1}{X}-F_1-F_2\right)\left(\frac{M_1}{2}\mp\frac{h_m}{2}X\right)$$
$$-\Big\{\frac{1}{16\xi}\left(\cosh\xi l\sinh\xi l-\cosh\xi a_1\sinh\xi a_1\right)+\frac{1}{2}\left(l-a_1\right)\Big\}\Big\{\frac{1}{\cosh\xi l+\sinh\xi l}$$
$$\times\left(\frac{M_2}{X}+\frac{R_2}{X\xi}+F_3\right)+\frac{1}{\cosh\xi l-\sinh\xi l}\left(\frac{M_2}{X}-\frac{R_2}{X\xi}-F_4\right)\Big\}^2X$$
$$-\Big\{\frac{1}{16\xi}\left(\sinh\xi l\cosh\xi l-\sinh\xi a_1\cosh\xi a_1\right)-\frac{1}{16}\left(l-a_1\right)\Big\}\Big\{\frac{1}{\cosh\xi l+\sinh\xi l}$$
$$\times\left(\frac{M_2}{X}-\frac{R_2}{X\xi}+F_3\right)-\frac{1}{\cosh\xi l-\sinh\xi l}\left(\frac{M_2}{X}-\frac{R^2}{X\xi}-F_4\right)\Big\}^2X-\frac{1}{16\xi}\Big(\cosh 2\xi l$$
$$-\cosh 2\xi a_1\Big)\Big\{\frac{1}{(\cosh\xi l+\sinh\xi l)^2}\left(\frac{M_1}{X}+\frac{R_2}{X\xi}+F_3\right)^2-\frac{1}{(\cosh\xi l-\sinh\xi l)^2}$$
$$\times\left(\frac{M_2}{X}-\frac{R_2}{X\xi}-F_4\right)^2\Big\}X+\frac{1}{4\xi}\left(l\sinh\xi l-\frac{1}{\xi}\cosh\xi l-a_1\sinh\xi a_1+\frac{1}{\xi}\cosh\xi a_1\right)$$
$$\times\Big\{\frac{1}{\cosh\xi l+\sinh\xi l}\left(\frac{M_2}{X}+\frac{R_2}{X\xi}+F_3\right)+\frac{1}{\cosh\xi l-\sinh\xi l}\left(\frac{M_2}{X}-\frac{R_2}{X\xi}-F_4\right)\Big\}R_2$$
$$+\frac{1}{4\xi}\left(l\cosh\xi l-\frac{1}{\xi}\sinh\xi l-a_1\cosh\xi a_1+\frac{1}{\xi}\sinh\xi a_1\right)\Big\{\frac{1}{\cosh\xi l+\sinh\xi l}\Big(\frac{M_2}{X}$$

$$+\frac{R_2}{X\xi}+F_3\Big)-\frac{1}{\cosh\xi l-\sinh\xi l}\Big(\frac{M_2}{X}-\frac{R_2}{X\xi}-F_4\Big)\Big\}R_2-\frac{1}{2\xi}\Big(\sinh\xi l-\sinh\xi a_1\Big)$$
$$\times\Big\{\frac{1}{\cosh\xi l+\sinh\xi l}\Big(\frac{M_2}{X}+\frac{R_2}{X\xi}+F_3\Big)+\frac{1}{\cosh\xi l-\sinh\xi l}\Big(\frac{M_2}{X}-\frac{R_2}{X\xi}-F_4\Big)\Big\}$$
$$\times\Big(\frac{R_2 l}{2}-\frac{M_2}{2}\pm\frac{h_m}{2}X\Big)-\frac{1}{2\xi}\Big(\cosh\xi l-\cosh\xi a_1\Big)\Big\{\frac{1}{\cosh\xi l+\sinh\xi l}\Big(\frac{M_2}{X}$$
$$+\frac{R_2}{X\xi}+F_3\Big)-\frac{1}{\cosh\xi l-\sinh\xi l}\Big(\frac{M_2}{X}-\frac{R_2}{X\xi}+F_4\Big)\Big\}\Big(\frac{R_2 l}{2}-\frac{M_2}{2}\pm\frac{h_m}{2}X\Big)\Big] \tag{59}$$

IV. 両端にモーメントの働かない場合の解式

両端におけるモーメント $M_1=M_2=0$ とし，$a_1=\varepsilon l$，$l-a_1=(1-\varepsilon)l$ とする。$0\leqq x\leqq a_1$ においては，(28) 式より

$$y=\frac{\cosh\xi x+\sinh\xi x}{2}\Big\{-\frac{R_1}{X\xi}-\frac{h}{2}\Big(1-\frac{1}{\xi l}\Big)\cos\varphi_1-\frac{h}{2\xi l}\cos\varphi_2+\frac{\varphi_1}{\xi}+\frac{h}{2}\mp h_m\Big\}$$
$$+\frac{\cosh\xi x-\sinh\xi x}{2}\Big\{\frac{R_1}{X\xi}-\frac{h}{2}\Big(1+\frac{1}{\xi l}\Big)\cos\varphi_1+\frac{h}{2\xi l}\cos\varphi_2-\frac{\varphi_1}{\xi}+\frac{h}{2}\mp h_m\Big\}$$
$$+\frac{R_1}{X}x\pm h_m \tag{60}$$

また，$a_1\leqq x\leqq l$ においては，(29) 式より

$$y=\frac{\cosh\xi x+\sinh\xi x}{2(\cosh\xi l+\sinh\xi l)}\Big\{\frac{R_2}{X\xi}+\frac{h}{2\xi l}\cos\varphi_1-\frac{h}{2}\Big(1+\frac{1}{\xi l}\Big)\cos\varphi_2-\frac{\varphi_2}{\xi}+\frac{h}{2}\mp h_m\Big\}$$
$$+\frac{\cosh\xi x-\sinh\xi x}{2(\cosh\xi l-\sinh\xi l)}\Big\{-\frac{R_2}{X\xi}-\frac{h}{2\xi l}\cos\varphi_1-\frac{h}{2}\Big(1-\frac{1}{\xi l}\Big)\cos\varphi_2+\frac{\varphi_2}{\xi}$$
$$+\frac{h}{2}\mp h_m\Big\}+\frac{R_2(l-x)}{X}\pm h_m \tag{61}$$

次に，(30) 式より，$0\leqq x\leqq a_1$ において

$$M_x=R_1x-X\Big[\frac{\cosh\xi x+\sinh\xi x}{2}\Big\{-\frac{R_1}{X\xi}-\frac{h}{2}\Big(1-\frac{1}{\xi l}\Big)\cos\varphi_1-\frac{h}{2\xi l}\cos\varphi_2+\frac{\varphi_1}{\xi}$$
$$+\frac{h}{2}\mp h_m\Big\}+\frac{\cosh\xi x-\sinh\xi x}{2}\Big\{\frac{R_1}{X\xi}-\frac{h}{2}\Big(1+\frac{1}{\xi l}\Big)\cos\varphi_1+\frac{h}{2\xi l}\cos\varphi_2-\frac{\varphi_1}{\xi}$$
$$+\frac{h}{2}\mp h_m\Big\}+\frac{R_1}{X}x\Big] \tag{62}$$

(31) 式より，$a_1\leqq x\leqq l$ において

$$M_x=R_2(l-x)-X\Big[\frac{\cosh\xi x+\sinh\xi x}{2(\cosh\xi l+\sinh\xi l)}\Big\{\frac{R_2}{X\xi}+\frac{h}{2\xi l}\cos\varphi_1-\frac{h}{2}\Big(1+\frac{1}{\xi l}\Big)\cos\varphi_2$$
$$-\frac{\varphi_2}{\xi}+\frac{h}{2}\mp h_m\Big\}+\frac{\cosh\xi x-\sinh\xi x}{2(\cosh\xi l-\sinh\xi l)}\Big\{-\frac{R_2}{X\xi}-\frac{h}{2\xi l}\cos\varphi_1$$
$$-\frac{h}{2}\Big(1-\frac{1}{\xi l}\Big)\cos\varphi_2+\frac{\varphi_2}{\xi}+\frac{h}{2}\mp h_m\Big\}+\frac{R_2(l-x)}{X}\Big] \tag{63}$$

$$\left.\begin{aligned} R_1 &= \frac{P(l-a_1)}{l} \\ R_2 &= P-\frac{P(l-a_1)}{l} = \frac{Pa_1}{l} \end{aligned}\right\} \tag{64}$$

$$\begin{aligned}
X = \frac{A}{Il}\Big[& \frac{1}{16}\Big(\frac{1}{\xi}\sinh\xi a_1\cosh\xi a_1-a_1\Big)\Big(\frac{2R_1}{X\xi}+F_1-F_2\Big)^2X-\frac{1}{16}\Big(\frac{1}{\xi}\cosh\xi a_1\sinh\xi a_1 \\
& +a_1\Big)\Big(F_1+F_2\Big)^2X-\frac{1}{16\xi}\Big(\cosh 2\xi a_1-1\Big)\Big(F_1+F_2\Big)\Big(\frac{2R_1}{X\xi}+F_1-F_2\Big)+\frac{1}{4\xi}\Big(a_1\cosh\xi a_1 \\
& -\frac{1}{\xi}\sinh\xi a_1\Big)\Big(\frac{2R_1}{X\xi}+F_1-F_2\Big)R_1\pm\frac{h_m}{4\xi}\Big(\cosh\xi a_1-1\Big)\Big(\frac{2R_1}{X\xi}+F_1-F_2\Big)X \\
& +\frac{1}{4\xi}\Big(a_1\sinh\xi a_1-\frac{1}{\xi}\cosh\xi a_1+\frac{1}{\xi}\Big)\Big(F_1+F_2\Big)R_1\pm\frac{h_m}{4\xi}\sinh\xi a_1\Big(F_1+F_2\Big)X \\
& -\Big\{\frac{1}{16\xi}\Big(\cosh\xi l\sinh\xi l-\cosh\xi a_1\sinh\xi a_1\Big)+\frac{1}{2}\Big(l-a_1\Big)\Big\}\Big\{\frac{1}{\cosh\xi l+\sinh\xi l} \\
& \times\Big(\frac{R_2}{X\xi}+F_3\Big)-\frac{1}{\cosh\xi l-\sinh\xi l}\Big(\frac{R_2}{X\xi}+F_4\Big)\Big\}^2X-\Big\{\frac{1}{16\xi}\Big(\sinh\xi l\cosh\xi l \\
& -\sinh\xi a_1\cosh\xi a_1\Big)-\frac{1}{16}\Big(l-a_1\Big)\Big\}\Big\{\frac{1}{\cosh\xi l+\sinh\xi l}\Big(F_3-\frac{R_2}{X\xi}\Big) \\
& +\frac{1}{\cosh\xi l-\sinh\xi l}\Big(\frac{R_2}{X\xi}+F_4\Big)\Big\}^2X-\frac{1}{16\xi}\Big(\cosh 2\xi l-\cosh 2\xi a_1\Big) \\
& \times\Big\{\frac{1}{(\cosh\xi l+\sinh\xi l)^2}\Big(\frac{R_2}{X\xi}+F_3\Big)^2-\frac{1}{(\cosh\xi l-\sinh\xi l)^2}\Big(\frac{R_2}{X\xi}+F_4\Big)^2\Big\}X \\
& +\frac{1}{4\xi}\Big(l\sinh\xi l-\frac{1}{\xi}\cosh\xi l-a_1\sinh\xi a_1+\frac{1}{\xi}\cosh\xi a_1\Big)\Big\{\frac{1}{\cosh\xi l+\sinh\xi l}\Big(\frac{R_2}{X\xi} \\
& +F_3\Big)-\frac{1}{\cosh\xi l-\sinh\xi l}\Big(\frac{R_2}{X\xi}+F_4\Big)\Big\}R_2+\frac{1}{4\xi}\Big(l\cosh\xi l-\frac{1}{\xi}\sinh\xi l \\
& -a_1\cosh\xi a_1+\frac{1}{\xi}\sinh\xi a_1\Big)\Big\{\frac{1}{\cosh\xi l+\sinh\xi l}\Big(\frac{R_2}{X\xi}+F_3\Big)+\frac{1}{\cosh\xi l-\sinh\xi l} \\
& \times\Big(\frac{R_2}{X\xi}+F_4\Big)\Big\}R_2-\frac{1}{2\xi}\Big(\sinh\xi l-\sinh\xi a_1\Big)\Big\{\frac{1}{\cosh\xi l+\sinh\xi l}\Big(\frac{R_2}{X\xi}+F_3\Big) \\
& -\frac{1}{\cosh\xi l-\sinh\xi l}\Big(\frac{R_2}{X\xi}+F_4\Big)\Big\}\Big(\frac{R_2l}{2}\pm\frac{h_m}{2}X\Big)-\frac{1}{2\xi}\Big(\cosh\xi l-\cosh\xi a_1\Big) \\
& \times\Big\{\frac{1}{\cosh\xi l+\sinh\xi l}\Big(\frac{R_2}{X\xi}+F_3\Big)-\frac{1}{\cosh\xi l-\sinh\xi l}\Big(F_4-\frac{R_2}{X\xi}\Big)\Big\}\Big(\frac{R_2l}{2} \\
& \pm\frac{h_m}{2}X\Big)\Big]
\end{aligned} \tag{65}$$

上式において，F_1, F_2, F_3, F_4 は (40) 式，R_1, R_2 は (64) 式参照のこと。次に，(51), (52) 式において，$M_1=0$, $M_2=0$ と置き，φ_1, φ_2 を求むれば，φ_1 φ_2 が極めて小さい範囲において，次の式が得られる。

$$\varphi_1 = K_1\frac{\xi\cdot P}{N_2\cdot l\cdot X}\pm\frac{N_3\xi}{N_2}h_m-\frac{N_1}{N_2}\varphi_2 \tag{66}$$

$$\varphi_2=\frac{1}{\frac{N_1^2}{2N_2^2}\cdot N_4+\frac{h}{2}N_5}\Bigg[-\left\{\frac{N_1}{\xi}-\frac{N_1^2}{N_2}\frac{1}{\xi}-\frac{\xi hN_1}{2N_2^2}N_4\left(K_1\frac{P}{lX}\pm N_3h_m\right)\right\}$$
$$\pm\sqrt{\left\{\frac{N_1}{\xi}-\frac{N_1^2}{N_2}\frac{1}{\xi}-\frac{\xi hN_1}{2N_2^2}\cdot N_4\left(K_1\frac{P}{lX}\pm N_3h_m\right)\right\}^2-\left(\frac{N_1^2}{N_2^2}N_4+h\cdot N_5\right)}$$
$$\times\sqrt{\left\{\left(\frac{N_1}{N_2}\xi-1\right)\frac{K_1P}{lX}\pm\left(\frac{N_1}{N_2}-1\right)N_3h_m+\frac{h}{4}N_4\left(K_1\frac{\xi}{N_2}\frac{P}{lX}\right)^2+\frac{h}{4}N_4\right.}$$
$$\times\left.\left(\frac{\xi}{N_2}N_3\cdot h_m\right)^2\pm\frac{h}{2}N_4\left(K_1\cdot N_3\frac{\xi^2}{N_2^2}\frac{P}{lX}h_m\right)\right\}\Bigg] \tag{67}$$

ここに

$$\left.\begin{aligned}
N_1&=\frac{\alpha}{\gamma}-\frac{\beta}{\delta}\\
N_2&=\alpha-\beta\\
N_3&=(\alpha+\beta)-\left(\frac{\alpha}{\gamma}+\frac{\beta}{\delta}\right)\\
N_4&=(\alpha+\beta)-\frac{1}{\xi l}\left\{(\alpha-\beta)-\left(\frac{\alpha}{\gamma}-\frac{\beta}{\delta}\right)\right\}=(\alpha+\beta)-\frac{1}{\xi l}(N_2-N_1)\\
N_5&=\frac{1}{\xi l}\left\{(\alpha-\beta)-\left(\frac{\alpha}{\gamma}-\frac{\beta}{\delta}\right)\right\}-\left(\frac{\alpha}{\gamma}+\frac{\beta}{\delta}\right)=\frac{1}{\xi l}(N_2-N_1)-\left(\frac{\alpha}{\gamma}+\frac{\beta}{\delta}\right)
\end{aligned}\right\} \tag{68}$$

$$K_1=\frac{G_3G_5+G_2G_6}{G_5+G_2} \tag{69}$$

更に，簡単のため，φ_1，φ_2 に従来の公式を拡張せるものを用いれば，計算はより容易である。すなわち，軸張力の場合

$$\left.\begin{aligned}
\varphi_1&=\frac{Pl^2}{4EI}f_1\cdot S(\xi)\\
\varphi_2&=\frac{Pl^2}{4EI}f_2\cdot S'(\xi)
\end{aligned}\right\} \tag{70}$$

軸圧力の場合

$$\left.\begin{aligned}
\varphi_1&=\left\{\left(\frac{Pl^2}{2EI}f_1\right)_{X\to0}-\frac{Pl^2}{4EI}f_1\right\}N(\xi)\\
\varphi_2&=\left\{\left(\frac{Pl^2}{2EI}f_2\right)_{X\to0}-\frac{Pl^2}{4EI}f_2\right\}N'(\xi)
\end{aligned}\right\} \tag{71}$$

ここに

$$\left.\begin{aligned}
f_1&=\omega^{-2}\left\{\frac{\sinh 2\varepsilon\omega+\cosh 2\varepsilon\omega-\sinh 2(2-\varepsilon)\omega-\cosh 2(2-\varepsilon)\omega}{\sinh 4\omega+\cosh 4\omega-1}+1-\varepsilon\right\}\\
f_2&=\omega^{-2}\left\{\frac{\sinh 2(1-\varepsilon)\omega+\cosh 2(1-\varepsilon)\omega-\sinh 2(1+\varepsilon)\omega-\cosh 2(1+\varepsilon)\omega}{\sinh 4\omega+\cosh 4\omega-1}+\varepsilon\right\}\\
\omega&=\frac{l}{2}\xi,\qquad \varepsilon=\frac{a_1}{l},\qquad (0<\varepsilon<+1.0)\\
&S(\xi),\ S'(\xi),\ N(\xi),\ N'(\xi):\ \xi\text{ の函数的係数}
\end{aligned}\right\} \tag{72}$$

(70), (71) 式において，$S(\xi)$, $S'(\xi)$, $N(\xi)$, $N'(\xi)$ 共，1.0 の場合は，従来の公式となり，計算は更に簡単である。すなわち，

軸張力の場合

$$\left.\begin{aligned}\varphi_1&=\frac{Pl^2}{4EI}f_1\\ \varphi_2&=\frac{Pl^2}{4EI}f_2\end{aligned}\right\}\tag{73}$$

軸圧力の場合

$$\left.\begin{aligned}\varphi_1&=\left(\frac{Pl^2}{2EI}f_1\right)_{X\to 0}-\frac{Pl^2}{4EI}f_1\\ \varphi_2&=\left(\frac{Pl_2}{2EI}f_2\right)_{X\to 0}-\frac{Pl^2}{4EI}f_2\end{aligned}\right\}\tag{74}$$

ここに，f_1, f_2 等は (72) 式の通りとする。

次に，計算に用いる理論を二つに分け，合成理論，本理論とする。

合成理論： 撓み，軸力，反力，モーメント等，総て，著者の理論公式によるが，撓角 φ_1, φ_2 だけ余りに計算が面倒になるので，従来の厳密理論公式を採用する場合 ((60)～(65), (73), (74) 採用)。

本 理 論： 撓み，軸力，反力，モーメント等，総て，著者の理論公式によるのはもちろんであるが，更に，撓角，φ_1, φ_2 も著者の厳密理論公式を採用する場合 ((60)～(69) 採用)。次に中間理論として，本理論の φ_1, φ_2 の公式，(66), (67), (68), (69) 式の代りに，(70), (71), (72) 式を採用し，合成理論よりも，本理論に，計算結果が近付くように $S(\xi)$, $S'(\xi)$, $N(\xi)$, $N'(\xi)$ の数値を決定すれば，(66), (67), (68), (69) 式を用いるよりは遙かに計算は容易である。

V. 計 算 例

上述の理論を用い，両端にモーメントの働かない場合について，研究第1報[2] と同様，3種の材料，鋼鉄，白樫，孟宗竹の支間 $l=40\,\mathrm{cm}$ の矩形断面小形模型梁について計算を行なつた。すなわち，単一集中荷重 $P=0.20\,\mathrm{kg}$ が梁の任意の点に載る場合に，(1) 軸力 X の作用線が中心線と一致する場合 ($h_m=0$)。(2) 軸力 X が中心線より下方 $\frac{h}{4}$ の線に作用する場合 $\left(h_m=\frac{h}{4}\right)$。(3) 軸力 X が中心線より下方 $\frac{h}{2}$ の線，すなわち，底面に作用する場合 $\left(h_m=\frac{h}{2}\right)$。(4) 軸力 X が中心線より上方 $\frac{h}{4}$ の線に作用する場合 $\left(h_m=-\frac{h}{4}\right)$。(5) 軸力 X が中心線より上方 $\frac{h}{2}$ の線，すなわち，上面に作用する場合 $\left(h_m=-\frac{h}{2}\right)$ の5つの場合について，軸力 X，両端

2) 中村作太郎： 桁梁の撓み理論に関する基礎的研究 (I). 室蘭工業大学研究報告，第2巻，第2号，1956.

における撓角，φ_1，φ_2，任意の点の撓み y などを厳密に計算した。なお，梁の寸法，その他諸数値は第1表，第2表の如くである。

第1表 梁に関する諸数値 (1)

種別	b (cm)	h (cm)	l (cm)	P (kg)	A (cm^2)	h_m (cm)
鋼鉄梁	1.600	0.450	40.00	0.200	0.720000	0～±0.2250
白樫梁	1.567	0.439	40.00	0.200	0.691864	0～±0.2195
孟宗竹梁	1.340	0.438	40.00	0.200	0.586701	0～±0.2190

第2表 梁に関する諸数値 (2)

種別	E (kg/cm^2)	G (kg/cm^2)	k	I_Z (cm^4)	r_z (cm)
鋼鉄梁	2,100,000	830,000	1.50	0.012150	0.1299038
白樫梁	135,000	97,000	1.50	0.011125	0.1268062
孟宗竹梁	150,000	77,000	1.50	0.009330	0.1264425

(註) b……梁断面の幅 (cm)
l……支間 (cm)
h……梁断面の高さ (cm)
P……集中荷重 (kg)
A……断面積 (cm^2)
E……弾性率 (kg/cm^2)
G……剪断弾性係数 (kg/cm^2)
ε……$\dfrac{a_1}{l}$
k……剪断弾性補正係数
I_Z……Z軸に関する慣性能率 (cm^4)
r_Z……Z軸に関する環動半径 (cm)
h_m……梁の中心線より軸力の作用線までの距離 (cm)
(中心線より下方の場合は(+)，上方の場合は(−)とする。)

1 軸力 X の計算

公式(65)に含まれる各種の函数の値を ξ の変化について，一つ一つ計算し，函数表を作成(65)式に，試索的に，これらの諸数値の代入を繰返す事によつて，(65)式を満足する X の値を見出した。

(1) 合成理論による計算結果

第 3 表 $h_m=0$ の 場 合

ε	鋼鉄梁 ξ	鋼鉄梁 X (kg)	白樫梁 ξ	白樫梁 X (kg)	孟宗竹梁 ξ	孟宗竹梁 X (kg)
0.1	0.005900	$+0.024662\ (1\pm8.11595i)$	0.01470	$+0.092665\ (1\pm7.71020i)$	0.01119	$+0.086903\ (1\pm7.67916i)$
0.2	0.009635	$+0.067608\ (1\pm6.20500i)$	0.02070	$+0.183617\ (1\pm5.89480i)$	0.01588	$+0.17474\ (1\pm5.87142i)$
0.3	0.012257	$+0.109271\ (1\pm5.05162i)$	0.02519	$+0.271706\ (1\pm4.79940i)$	0.01975	$+0.270251\ (1\pm4.78080i)$
0.4	0.014810	$+0.159439\ (1\pm4.07137i)$	0.03154	$+0.426026\ (1\pm3.86783i)$	0.02446	$+0.414608\ (1\pm3.85253i)$
0.5	0.017138	$+0.213433\ (1\pm3.55956i)$	0.03819	$+0.627030\ (1\pm3.38200i)$	0.02942	$+0.599897\ (1\pm3.36847i)$

(註) X: 軸 張 力

第 4 表 $h_m=\dfrac{h}{4}$ の 場 合

ε	鋼鉄梁 ξ	鋼鉄梁 X (kg)	白樫梁 ξ	白樫梁 X (kg)	孟宗竹梁 ξ	孟宗竹梁 X (kg)
0.1	0.01209	$-0.106216\ (1\mp0.79893i)$	0.03053	$-0.399096\ (1\mp0.81578i)$	0.02324	$-0.374277\ (1\mp0.82334i)$
0.2	0.01644	$-0.196575\ (1\mp1.01098i)$	0.03790	$-0.533380\ (1\mp1.03223i)$	0.02708	$-0.508057\ (1\mp1.04149i)$
0.3	0.02000	$-0.262210\ (1\mp1.15950i)$	0.04350	$-0.651993\ (1\mp1.18436i)$	0.03006	$-0.648503\ (1\mp1.19506i)$
0.4	0.02168	$-0.341656\ (1\mp1.29340i)$	0.04613	$-0.912915\ (1\mp1.32056i)$	0.03577	$-0.888449\ (1\mp1.33249i)$
0.5	0.02371	$-0.408653\ (1\mp1.42174i)$	0.05289	$-1.200553\ (1\mp1.45186i)$	0.04068	$-1.148603\ (1\mp1.46507i)$

(註) X: 軸 圧 力

第 5 表 $h_m=\dfrac{h}{2}$ の 場 合

ε	鋼鉄梁 ξ	鋼鉄梁 X (kg)	白樫梁 ξ	白樫梁 X (kg)	孟宗竹梁 ξ	孟宗竹梁 X (kg)
0.1	0.01042	$-0.079043\ (1\mp0.33346i)$	0.02633	$-0.296996\ (1\mp0.35018i)$	0.02633	$-0.278528\ (1\mp0.35510i)$
0.2	0.01508	$-0.165161\ (1\mp0.40817i)$	0.03236	$-0.448562\ (1\mp0.42861i)$	0.03236	$-0.426865\ (1\mp0.43460i)$
0.3	0.01841	$-0.246357\ (1\mp0.46132i)$	0.03760	$-0.612574\ (1\mp0.48437i)$	0.03760	$-0.609295\ (1\mp0.49118i)$
0.4	0.02047	$-0.304409\ (1\mp0.54200i)$	0.04352	$-0.813390\ (1\mp0.56910i)$	0.04352	$-0.791591\ (1\mp0.57707i)$
0.5	0.02255	$-0.369467\ (1\mp0.62108i)$	0.05033	$-1.085431\ (1\mp0.65216i)$	0.05033	$-1.038462\ (1\mp0.66133i)$

(註) X: 軸 圧 力

第 6 表　$h_m = -\dfrac{h}{4}$ の 場 合

ε	鋼鉄梁 ξ	鋼鉄梁 X (kg)	白樫梁 ξ	白樫梁 X (kg)	孟宗竹梁 ξ	孟宗竹梁 X (kg)
0.1	0.01159	+0.099087 (1±0.59951i)	0.02948	+0.372309 (1±0.59102i)	0.02245	+0.349158 (1±0.58686i)
0.2	0.01467	+0.156477 (1±0.72100i)	0.03150	+0.424977 (1±0.71019i)	0.02416	+0.404421 (1±0.70523i)
0.3	0.01710	+0.212469 (1±0.82250i)	0.03616	+0.528311 (1±0.81066i)	0.02754	+0.525483 (1±0.80503i)
0.4	0.01979	+0.284664 (1±0.89500i)	0.04208	+0.760631 (1±0.88158i)	0.03291	+0.740246 (1±0.87543i)
0.5	0.02242	+0.365387 (1±0.91193i)	0.05064	+1.073444 (1±0.89832i)	0.03[illegible]43	+1.026994 (1±0.89203i)

(註)　X: 軸 張 力

第 7 表　$h_m = -\dfrac{h}{2}$ の 場 合

ε	鋼鉄梁 ξ	鋼鉄梁 X (kg)	白樫梁 ξ	白樫梁 X (kg)	孟宗竹梁 ξ	孟宗竹梁 X (kg)
0.1	0.008386	+0.051253 (1±1.13500i)	0.02120	+0.192578 (1±1.11003i)	0.01614	+0.180603 (1±1.09668i)
0.2	0.010930	+0.086850 (1±0.98763i)	0.02346	+0.235876 (1±0.96590i)	0.01800	+0.224467 (1±0.95441i)
0.3	0.013550	+0.133474 (1±0.83320i)	0.02784	+0.331887 (1±0.81487i)	0.02183	+0.330111 (1±0.80522i)
0.4	0.016560	+0.199444 (1±0.67319i)	0.03526	+0.532920 (1±0.65839i)	0.02736	+0.518638 (1±0.65050i)
0.5	0.019800	+0.284785 (1±0.52857i)	0.04416	+0.836650 (1±0.51697i)	0.03399	+0.800446 (1±0.51080i)

(註)　X: 軸 張 力

(2)　本理論による計算結果

第 8 表　$h_m = 0$ の 場 合

ε	鋼鉄梁 ξ	鋼鉄梁 X (kg)	白樫梁 ξ	白樫梁 X (kg)	孟宗竹梁 ξ	孟宗竹梁 X (kg)
0.1	0.02506	+0.26302 (1±6.25620i)	0.02506	+0.29492 (1±5.42561i)	0.02491	+0.28259 (1±5.32256i)
0.2	0.02794	+0.32694 (1±4.62972i)	0.02787	+0.36481 (1±4.66211i)	0.02782	+0.35246 (1±4.42531i)
0.3	0 03012	+0.37997 (1±3.42540i)	0.03003	+0.42347 (1±4.10602i)	0.02998	+0.40932 (1±4.00051i)
0.4	0.03363	+0.47375 (1±2.96351i)	0.03352	+0.52770 (1±3.65235i)	0.03340	+0.50804 (1±3.50253i)
0.5	0.03708	+0.57850 (1±1.62345i)	0.03524	+0.58367 (1±3.18775i)	0.03664	+0.61387 (1±3.30221i)

(註)　X: 軸 張 力

第 9 表 $h_m = \frac{h}{4}$ の場合

ε	鋼鉄梁		白樫梁		孟宗竹梁	
	ξ	X (kg)	ξ	X (kg)	ξ	X (kg)
0.1	0.02510	$-0.26388\ (1\mp0.88621i)$	0.02535	$-0.30186\ (1\mp0.65231i)$	0.02502	$-0.28505\ (1\mp0.67510i)$
0.2	0.02806	$-0.32976\ (1\mp1.25023i)$	0.02794	$-0.36661\ (1\mp0.72532i)$	0.02785	$-0.35323\ (1\mp0.73251i)$
0.3	0.03024	$-0.38304\ (1\mp1.30523i)$	0.03006	$-0.42433\ (1\mp0.80622i)$	0.03001	$-0.41007\ (1\mp0.81922i)$
0.4	0.03377	$-0.47765\ (1\mp1.46525i)$	0.03356	$-0.52895\ (1\mp0.88329i)$	0.03346	$-0.50988\ (1\mp0.89991i)$
0.5	0.03720	$-0.54760\ (1\mp1.68416i)$	0.03528	$-0.58509\ (1\mp0.95345i)$	0.03670	$-0.61587\ (1\mp0.94023i)$

(註) X: 軸圧力

第10表 $h_m = \frac{h}{2}$ の場合

ε	鋼鉄梁		白樫梁		孟宗竹梁	
	ξ	X (kg)	ξ	X (kg)	ξ	X (kg)
0.1	0.02516	$-0.26516\ (1\mp0.48921i)$	0.02551	$-0.30568\ (1\mp0.36224i)$	0.02512	$-0.28737\ (1\mp0.37571i)$
0.2	0.02807	$-0.32994\ (1\mp0.57216i)$	0.02795	$-0.36691\ (1\mp0.38551i)$	0.02791	$-0.35473\ (1\mp0.39662i)$
0.3	0.03029	$-0.38431\ (1\mp0.66254i)$	0.03010	$-0.42548\ (1\mp0.40226i)$	0.03002	$-0.41035\ (1\mp0.42056i)$
0.4	0.03382	$-0.47905\ (1\mp0.72539i)$	0.03361	$-0.53055\ (1\mp0.44765i)$	0.03348	$-0.51049\ (1\mp0.45620i)$
0.5	0.03725	$-0.54840\ (1\mp0.82694i)$	0.03533	$-0.58683\ (1\mp0.47654i)$	0.03672	$-0.61657\ (1\mp0.47001i)$

(註) X: 軸圧力

第11表 $h_m = -\frac{h}{4}$ の場合

ε	鋼鉄梁		白樫梁		孟宗竹梁	
	ξ	X (kg)	ξ	X (kg)	ξ	X (kg)
0.1	0.02503	$+0.26238\ (1\pm0.79256i)$	0.02502	$+0.29396\ (1\pm0\ 55992i)$	0.02484	$+0.28101\ (1\pm0.54425i)$
0.2	0.02790	$+0.32609\ (1\pm0.83621i)$	0.02782	$+0.36351\ (1\pm0.57221i)$	0.02780	$+0.35196\ (\mathrm{I}\pm0.56990i)$
0.3	0.03010	$+0.37946\ (1\pm0.91256i)$	0.03002	$+0.42318\ (1\pm0.64566i)$	0.02984	$+0.40552\ (1\pm0.63785i)$
0.4	0.03360	$+0.47285\ (1\pm0.97458i)$	0.03349	$+0.52675\ (1\pm0.71123i)$	0.03332	$+0.50561\ (1\pm0.70052i)$
0.5	0.03705	$+0.48080\ (1\pm0.99625i)$	0.03521	$+0.58261\ (1\pm0.76775i)$	0.03656	$+0.61107\ (1\pm0.76996i)$

(註) X: 軸張力

第12表 $h_m = -\dfrac{h}{2}$ の場合

ε	鋼鉄梁		白樫梁		孟宗竹梁	
	ξ	X (kg)	ξ	X (kg)	ξ	X (kg)
0.1	0.02501	$+0.26195\ (1\pm0.89253i)$	0.02501	$+0.29372\ (1\pm0.94253i)$	0.02475	$+0.27901\ (1\pm0.93241i)$
0.2	0.02786	$+0.32509\ (1\pm0.83211i)$	0.02780	$+0.36301\ (1\pm0.86257i)$	0.02776	$+0.35097\ (1\pm0.85994i)$
0.3	0.03002	$+0.37741\ (1\pm0.75626i)$	0.03001	$+0.42290\ (1\pm0.77620i)$	0.02982	$+0.40502\ (1\pm0.76205i)$
0.4	0.03362	$+0.47345\ (1\pm0.69425i)$	0.03345	$+0.52555\ (1\pm0.66996i)$	0.03330	$+0.50499\ (1\pm0.66004i)$
0.5	0.03707	$+0.48120\ (1\pm0.64243i)$	0.03517	$+0.58120\ (1\pm0.63101i)$	0.03654	$+0.61037\ (1\pm0.64256i)$

(註) X: 軸張力

2. 撓角 φ_1, φ_2 の計算

(1) 合成理論による計算結果

第13表 $h_m = 0$ の場合

ε	鋼鉄梁			白樫梁			孟宗竹梁		
	ξ	φ_1	φ_2	ξ	φ_1	φ_2	ξ	φ_1	φ_2
0.1	0.005900	0.00039593	0.00021409	0.01470	0.0067952	0.0036412	0.01119	0.0069430	0.0036946
0.2	0.009635	0.00060749	0.00041390	0.02070	0.0098404	0.0065770	0.01588	0.010464	0.0070034
0.3	0.012257	0.00074734	0.00058421	0.02519	0.0119320	0.0091717	0.01975	0.012645	0.0097325
0.4	0.014810	0.00082145	0.00071945	0.03154	0.0127660	0.0110700	0.02446	0.013562	0.0117650
0.5	0.017138	0.00080533	0.00080533	0.03819	0.0122320	0.0122320	0.02942	0.012974	0.0129740

第14表 $h_m = \frac{h}{4}$ の場合

ε	鋼鉄梁			白樫梁			孟宗竹梁		
	ξ	φ_1	φ_2	ξ	φ_1	φ_1	ξ	φ_1	φ_2
0.1	0.01209	0.00041765	0.00022158	0.03053	0.0070205	0.0037646	0.02324	0.0081125	0.0044017
0.2	0.01644	0.00062716	0.00043088	0.03790	0.0115450	0.0081594	0.02708	0.0123010	0.0086581
0.3	0.02000	0.00076917	0.00060567	0.04350	0.0144530	0.0114420	0.03006	0.0153580	0.0123490
0.4	0.02168	0.00086186	0.00075403	0.04613	0.0163850	0.0144820	0.03577	0.0175680	0.0155330
0.5	0.02371	0.00084870	0.00084870	0.05289	0.0167980	0.0167980	0.04068	0.0178400	0.0178400

第15表 $h_m = \frac{h}{2}$ の場合

ε	鋼鉄梁			白樫梁			孟宗竹梁		
	ξ	φ_1	φ_2	ξ	φ_1	φ_2	ξ	φ_1	φ_2
0.1	0.01042	0.00041652	0.00022129	0.02633	0.0075518	0.0040657	0.02633	0.0082039	0.0044579
0.2	0.01508	0.00062676	0.00043043	0.03236	0.0114030	0.0080233	0.03236	0.0124990	0.0088429
0.3	0.01841	0.00077173	0.00060932	0.03760	0.0142530	0.0114790	0.03760	0.0157470	0.0127320
0.4	0.02047	0.00086107	0.00075337	0.04352	0.0162720	0.0143760	0.04352	0.0180460	0.0159840
0.5	0.02255	0.00084710	0.00084710	0.05033	0.0166780	0.0166780	0.05033	0.0184700	0.0184700

第16表 $h_m = -\frac{h}{4}$ の場合

ε	鋼鉄梁			白樫梁			孟宗竹梁		
	ξ	φ_1	φ_2	ξ	φ_1	φ_2	ξ	φ_1	φ_2
0.1	0.01159	0.00039217	0.00021307	0.02948	0.0061504	0.0032769	0.02245	0.0066083	0.0034891
0.2	0.01467	0.00060605	0.00041223	0.03150	0.0095129	0.0063115	0.02416	0.0101530	0.0067136
0.3	0.01710	0.00074586	0.00058211	0.03616	0.0115700	0.0088032	0.02754	0.0120270	0.0093585
0.4	0.01979	0.00081818	0.00071673	0.04208	0.0123140	0.0107180	0.03291	0.0130410	0.0112730
0.5	0.02242	0.00080004	0.00080004	0.05064	0.0116470	0.0116470	0.03843	0.0123860	0.0123860

第17表 $h_m = -\frac{h}{2}$ の場合

ε	鋼鉄梁			白樫梁			孟宗竹梁		
	ξ	φ_1	φ_2	ξ	φ_1	φ_2	ξ	φ_1	φ_2
0.1	0.008386	0.00039429	0.00021365	0.02120	0.0063378	0.0033829	0.01614	0.0067960	0.0036040
0.2	0.010930	0.00060711	0.00041347	0.02346	0.0097697	0.0065091	0.01800	0.0103840	0.0069292
0.3	0.013550	0.00074695	0.00058365	0.02784	0.0118440	0.0090827	0.02183	0.0125430	0.0096328
0.4	0.016560	0.00082030	0.00071849	0.03526	0.0126060	0.0109190	0.02736	0.0133830	0.0115960
0.5	0.019800	0.00080350	0.00080350	0.04416	0.0119510	0.0119510	0.03399	0.0126760	0.0126760

(2) 本理論による計算結果

第18表 $h_m = 0$ の場合

ε	鋼鉄梁			白樫梁			孟宗竹梁		
	ξ	φ_1	φ_2	ξ	φ_1	φ_2	ξ	φ_1	φ_2
0.1	0.02506	0.00053659	0.00018962	0.02506	0.0087504	0.0030002	0.02491	0.0091490	0.0030997
0.2	0.02794	0.00072268	0.00038744	0.02787	0.0115880	0.0060807	0.02782	0.0120190	0.0059050
0.3	0.03012	0.00081609	0.00056205	0.03003	0.0129490	0.0087839	0.02998	0.0133600	0.0087790
0.4	0.03363	0.00084956	0.00070028	0.03352	0.0133150	0.0108530	0.03340	0.0136620	0.0111030
0.5	0.03708	0.00078817	0.00078817	0.03524	0.0123710	0.0123710	0.03664	0.0125030	0.0125030

第19表 $h_m = \frac{h}{4}$ の場合

ε	鋼鉄梁			白樫梁			孟宗竹梁		
	ξ	φ_1	φ_2	ξ	φ_1	φ_2	ξ	φ_1	φ_2
0.1	0.02510	0.00059710	0.00020150	0.02535	0.0105410	0.0036479	0.02502	0.0114310	0.0039907
0.2	0.02806	0.00075660	0.00041299	0.02794	0.0135490	0.0075189	0.02785	0.0147960	0.0082508
0.3	0.03024	0.00085286	0.00059909	0.03006	0.0154100	0.0109450	0.03001	0.0168910	0.0120370
0.4	0.03377	0.00091328	0.00075114	0.03356	0.0166360	0.0137960	0.03346	0.0182980	0.0152070
0.5	0.03720	0.00086229	0.00086229	0.03528	0.0159700	0.0159700	0.03670	0.0175810	0.0175810

第20表 $h_m = \frac{h}{2}$ の場合

ε	鋼鉄梁			白樫梁			孟宗竹梁		
	ξ	φ_1	φ_2	ξ	φ_1	φ_2	ξ	φ_1	φ_2
0.1	0.02516	0.00059685	0.00020151	0.02551	0.010546	0.0036497	0.02512	0.011435	0.0039923
0.2	0.02807	0.00075660	0.00041299	0.02795	0.013549	0.0075192	0.02791	0.014798	0.0082527
0.3	0.03029	0.00085289	0.00059911	0.03010	0.015411	0.0109460	0 03002	0.016892	0.0120380
0.4	0.03382	0.00091331	0.00075117	0.03361	0.016638	0.0137980	0.03348	0.018299	0.0152080
0.5	0.03725	0.00086232	0.00086232	0.03533	0.015973	0.0159730	0.03672	0.017582	0.0175820

第21表 $h_m = -\frac{h}{4}$ の場合

ε	鋼鉄梁			白樫梁			孟宗竹梁		
	ξ	φ_1	φ_2	ξ	φ_1	φ_2	ξ	φ_1	φ_2
0.1	0.02503	0.00053662	0.00018962	0.02502	0.0087517	0.0030006	0.02484	0.0091533	0.0031008
0.2	0.02790	0.00072304	0.00038745	0.02782	0.0115900	0.0060818	0.02780	0.0120190	0.0062342
0.3	0.03010	0.00081610	0.00056206	0.03002	0.0129490	0.0087842	0.02984	0,0133670	0.0090166
0.4	0.03360	0.00084958	0.00070030	0.03349	0.0133160	0.0108540	0.03332	0.0136670	0.0111080
0.5	0.03705	0.00078819	0.00078819	0.03521	0.0123720	0.0123720	0.03656	0.0125080	0.0125080

第22表 $h_m = -\frac{h}{2}$ の場合

ε	鋼鉄梁			白樫梁			孟宗竹梁		
	ξ	φ_1	φ_2	ξ	φ_1	φ_2	ξ	φ_1	φ_2
0.1	0.02501	0.00053663	0.00018963	0.02501	0.0087521	0.0030008	0.02475	0.0091557	0.0031023
0.2	0.02786	0.00072305	0.00038747	0.02780	0.0115900	0.0060823	0.02776	0.0120220	0.0062367
0.3	0.03002	0.00081612	0.00056209	0.03001	0.0129500	0.0087846	0.02982	0.0133720	0.0090176
0.4	0.03362	0.00084957	0.00070029	0.03345	0.0133180	0.0108560	0.03330	0.0136680	0.0111090
0.5	0.03707	0.00078818	0.00078818	0.03517	0.0123740	0.0123740	0.03654	0.0125100	0.0125100

3. 撓み y の計算

以上求めた軸力 X や撓角 φ_1, φ_2 等を，(60) 式並びに (61) 式に代入して，任意の点の撓みを求める事が出来る。しかるに，軸力 X は，複素数として得られたから，厳密に云えば，撓み y にも複素数の項を含む事となる。これらの計算は，ある範囲についてはやつて見たが，更に全般的に計算し，三角級数による解による計算値，実験値などとも比較する考えであるから，今回の研究報告には見合せ，研究第3報の機会に発表する事とする。

VI. 結　　論

まず第一に，鋼鉄，白樫，孟宗竹各々の梁に対し，合成理論，本理論，いずれの理論を用いて計算しても，$h_m=0$, すなわち，軸力の作用線が中心線と一致する場合は，X は軸張力となり，$h_m=\frac{h}{4}$ すなわち，中心線より，下方，底面との中点に軸力が作用する場合は，X は，軸圧力となり，又，$h_m=\frac{h}{2}$ すなわち，底面に，軸力が作用する場合もやはり，X は軸圧力となる事が分つた。次に，$h_m=-\frac{h}{4}$ すなわち，中心線より上方上面との中点に軸力が作用する場合は，X は軸張力となり，$h_m=\frac{h}{2}$ すなわち，上面に軸力が作用する場合もやはり，X は軸張力となる事が分つた。これを総合すれば，中心線より下方或位置より中心線まで並びに，中心線より上方に，軸力が作用する場合は，軸張力，中心線より下方，或位置より底面に至る間に軸力が作用する場合は，軸圧力となる事が分る。合成理論によれば，鋼鉄梁，白樫梁，孟宗竹梁のいかんを問わず，軸圧力，軸張力，いずれが作用する場合でも，$h_m=\frac{h}{4}$, $h_m=-\frac{h}{4}$ の場合の方が，$h_m=\frac{h}{2}$, $h_m=-\frac{h}{2}$ の場合よりも，X の絶対値が，それぞれ大きくなつているのに反し，本理論による場合は，さほどの差は認められない。更に，軸力 X は総て，実数と虚数の組合せ，すなわち複素数として出ているのは，極めて意味深いものがある。すなわち軸力 X は，流線としての力線[3] とそれに直角なる等ポテンシヤル線の如く考える事も出来る。次に，軸力と荷重の位置との関係について云えば，本理論による計算値は，合成理論によるよりも，荷重の位置によつて生ずる軸力の大さの変化が少ない事が分る。又，両端の撓角 φ_1, φ_2 について，計算から次の結論を得る。まず総合的に見て，本理論による場合は，合成理論による場合よりも，鋼鉄梁，白樫梁，孟宗竹梁のいかんを問わず，荷重の位置が支点に近い程，φ_1 と φ_2 との差が大きく出ている。又，最大撓角は，材料のいかんを問わず，本理論の方が合成理論よりも幾分大きくなつていて，$\varepsilon=0.40$ の荷重位置において生ずる事が分る。上記の計算結果による軸力の変化状態から見て，梁の中心線より下方ある位置より底面に至る間に X が

3) 林　桂一：数値計算, 1941；H. W. レデイツク & F. H. ミラー：富久泰明訳，工業技術者のための応用数学, 1953；林　桂一：応用函数方程式, 1952.

作用する場合は，軸圧力となるから，この間においては，軸力0なる場合に比べ，撓みyは，増加するものと考えられる。そこで試みに，軸力の作用する三角級数によつて表示せられる撓み解式を用い，物理実験値より逆に軸力Xを計算して見れば，軸圧力となるので，本理論並びに合成理論によれば，軸力の作用位置は，梁の中心線よりも遙かに底面よりに存在するものと考えられる。但し，これは拘束支点が梁の底部にのみ存在する場合であつて，図～1の点線で示した如く，拘束支点が梁の上面にも存在する場合には，軸力の作用線は，ずつと上方に上り，中心線附近又は，中心線よりもやや上方に存在する事もあり得ると考えられる。斯の如く軸力Xの作用位置は，支点の構造いかんによつて変つて来る事はもちろんであつて，撓みyも，この軸力の作用位置，大さ，記号(+)，(—)等によつて異なつて来る事は云うまでもない。撓みの計算結果は，広範囲に渡つて吟味中であり，梁の軸力作用線の位置に関する持論，更に両支点上に集中荷重が載る場合の撓みの減少率に関する問題などと共に，桁梁の撓み理論に関する基礎的研究(III)の機会に発表する考えである。

(昭和32年4月30日受理)

管網の流量計算について

森田健造

Computation of Flow in Pipe Networks

Kenzo Morita

Abstract

Some methods have so far used to calculate the discharge of pipe networks; Hardy Cross method and a few method to be regarded as that improved way.

In this paper the author led the correlate normal equations and the formulas to find the corrected discharge by applying the method of least squares to the above-menthioned ones, and found a method to make these equations and formulas mechanically as the result of examinating these.

Moreover he found a mechanical calculation method to find correlate and corrected discharge, and compared this new method with present calculation method.

I. 序　　説

管網の流量計算法としては，Hardy Cross 法とその改良法ともいうべき種々の方法が用いられており，それらの方法によれば，各管路の流量に対する各網目の補正流量は $-\dfrac{\sum h}{n\sum rq^{n-1}}$ で与えられ，これによつて修正された流量について，更にこの計算法を所要の精度に達するまでくりかえす。

但し上式で

q: 管路の流量

$h=rq^n$: 管路の摩擦損失水頭

r: 流水抵抗で管内の平均流速公式として Williams-Hazen 公式を用い，管の内径 d を mm，延長 l を m で表わすと $\dfrac{43.562\times10^{14}}{C^{1.85}d^{4.87}}l$

n: 流量の指数で Williams-Hazen 公式を用いると 1.85

C: 流量係数

本文では先に発表した水準網の調整計算法[1]を，管網の流量計算に拡張応用しようとする

1) 森田健造：水準網の調整計算について．室工大研究報告，第2巻，第2号，p. 107-122.

ものである。但し水準網は各路線の水準差が既知であるが，この場合は，それに相当する管路の流量と流向が未知であるから，最初はこれらを仮定することになるが，これに従つて管網に対する水理条件式を作つてコリレート正規方程式を導き，これを順序正しく配列すると，その式中のコリレートと係数の間及びその式全体としてのコリレート相互の間には，常に一定の規則正しい関係が見出され，又補正流量を求める式も一定の法則に従つていることがわかるからこれらの特質を利用して，各網目のコリレートの値及び各管路の補正流量を機械的に計算する。

II. コリレート正規方程式

v: 管路の補正流量

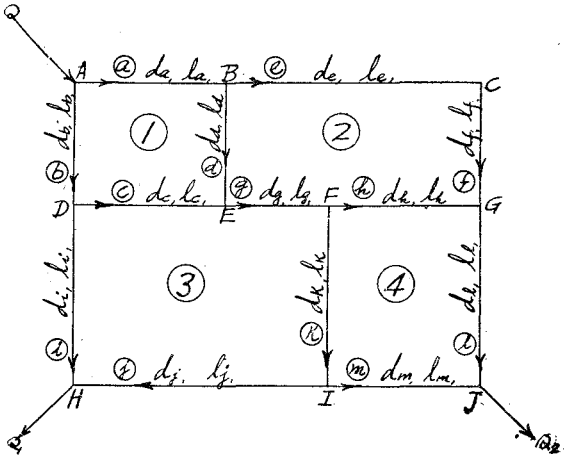
H: 修正流量（すなわち $q+v$）に対する摩擦損失水頭で

$$H=r(q+v)^n=r\left\{q^n+nq^{n-1}v+\frac{n(n-1)}{2!}q^{n-2}v^2+\cdots\cdots\right\}$$

ここで，v は q に比較して小さい値として第3項以下を省略すれば

$$H\fallingdotseq rq^n+nrq^{n-1}v=h+n\frac{h}{q}v$$

各網目について考えるとき，管路の流向は，時計方向を正，反時計方向を負と規約すれば，たとえば図-1の様に流向を仮定した場合，水理条件式は次の様になる。



図—1

$$n\left(\frac{h_a}{q_a}v_a+\frac{h_d}{q_d}v_d-\frac{h_b}{q_b}v_b-\frac{h_c}{q_c}v_c\right)+w_1=0$$

但し　$w_1=h_a+h_d-h_b-h_c$

$$\left.\begin{aligned}
&n\left(\frac{h_e}{q_e}v_e+\frac{h_f}{q_f}v_f-\frac{h_d}{q_d}v_d-\frac{h_g}{q_g}v_g-\frac{h_h}{q_h}v_h\right)+w_2=0\\
&\quad\text{但し}\quad w_2=h_e+h_f-h_d-h_g-h_h\\
&n\left(\frac{h_c}{q_c}v_c+\frac{h_g}{q_g}v_g+\frac{h_k}{q_k}v_k-\frac{h_i}{q_i}v_i+\frac{h_j}{q_j}v_j\right)+w_3=0\\
&\quad\text{但し}\quad w_3=h_c+h_g+h_k-h_i+h_j\\
&n\left(\frac{h_h}{q_h}v_h+\frac{h_l}{q_l}v_l-\frac{h_k}{q_k}v_k-\frac{h_m}{q_m}v_m\right)+w_4=0\\
&\quad\text{但し}\quad w_4=h_h+h_l-h_k-h_m
\end{aligned}\right\}\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots(1)$$

各管路の流量は p_a, p_b …… の重みを有するものとし，又(1)の各条件式（即ち各網目）に対するコリレートを，それぞれ K_1, K_2, …… として，最小二乗法の原理により

$$\begin{aligned}
W=[pv^2]&-2K_1\left\{n\left(\frac{h_a}{q_a}v_a+\frac{h_d}{q_d}v_d-\frac{h_b}{q_b}v_b-\frac{h_c}{q_c}v_c\right)+w_1\right\}\\
&-2K_2\left\{n\left(\frac{h_e}{q_e}v_e+\frac{h_f}{q_f}v_f-\frac{h_d}{q_d}v_d-\frac{h_g}{q_g}v_g-\frac{h_h}{q_h}v_h\right)+w_2\right\}\\
&-\cdots\cdots-2K_4\left\{n\left(\frac{h_h}{q_h}v_h+\frac{h_l}{q_l}v_l-\frac{h_k}{q_k}v_k-\frac{h_m}{q_m}v_m\right)+w_4\right\}=\text{最小}
\end{aligned}$$

とするために $\dfrac{\partial W}{\partial v}=0$ より

補正流量

$$\left.\begin{aligned}
&v_a=\frac{1}{p_a}\left(nK_1\frac{h_a}{q_a}\right),\quad v_b=\frac{1}{p_b}\left(-nK_1\frac{h_b}{q_b}\right),\quad v_c=\frac{1}{p_c}\left\{n(K_3-K_1)\frac{h_c}{q_c}\right\},\\
&v_d=\frac{1}{p_d}\left\{n(K_1-K_2\frac{h_d}{q_d}\right\},\quad v_e=\frac{1}{p_e}\left(nK_2\frac{h_e}{q_e}\right),\quad v_f=\frac{1}{p_f}\left(nK_2\frac{h_f}{q_f}\right),\\
&v_g=\frac{1}{p_g}\left\{n(K_3-K_2)\frac{h_g}{q_g}\right\},\quad v_h=\frac{1}{p_h}\left\{n(K_4-K_2)\frac{h_h}{q_h}\right\},\quad v_i=\frac{1}{p_i}\left(-nK_3\frac{h_i}{q_i}\right)\\
&v_j=\frac{1}{p_j}\left(nK_3\frac{h_j}{q_j}\right),\quad v_k=\frac{1}{p_k}\left\{n(K_3-K_4)\frac{h_k}{q_k}\right\},\quad v_l=\frac{1}{p_l}\left(nK_1\frac{h_l}{q_l}\right),\\
&v_m=\frac{1}{p_m}\left(-nK_4\frac{h_m}{q_m}\right)
\end{aligned}\right\}\cdots(2)$$

(2)式に $p_a=\dfrac{h_a}{q_a}$, $p_b=\dfrac{h_b}{q_b}$ …… と置くと

$$\left.\begin{aligned}
&v_a=nK_1,\quad v_b=-nK_1,\quad v_c=n(K_3-K_1),\quad v_d=n(K_1-K_2),\quad v_e=nK_2,\\
&v_f=nK_2,\quad v_g=n(K_3-K_2),\quad v_h=n(K_4-K_2),\quad v_i=-nK_3,\quad v_j=nK_3,\\
&v_k=n(K_3-K_4),\quad v_l=nK_4,\quad v_m=-nK_4
\end{aligned}\right\}\cdots\cdots\cdots(2')$$

(2′)式を(1)式に代入するとコリレート正規方程式が求められ，この式のコリレート係数を抜出して配列すれば表-1の様になる。

表—1 コリレート正規方程式

種別	左辺 コリレート K_1	K_2	K_3	K_4	$\frac{w}{n^2}$	右辺
1	$\left(\frac{h_a}{q_a}+\frac{h_b}{q_b}+\frac{h_c}{q_c}+\frac{h_d}{q_d}\right)$	$-\frac{h_d}{q_d}$	$-\frac{h_c}{q_c}$		$\frac{w_1}{n^2}$	0
2	$-\frac{h_d}{q_d}$	$\left(\frac{h_e}{q_e}+\frac{h_f}{q_f}+\frac{h_d}{q_d}+\frac{h_g}{q_g}+\frac{h_h}{q_h}\right)$	$-\frac{h_g}{q_g}$	$-\frac{h_h}{q_h}$	$\frac{w_2}{n^2}$	0
3	$-\frac{h_c}{q_c}$	$-\frac{h_g}{q_g}$	$\left(\frac{h_c}{q_c}+\frac{h_g}{q_g}+\frac{h_k}{q_k}+\frac{h_i}{q_i}+\frac{h_j}{q_j}\right)$	$-\frac{h_k}{q_k}$	$\frac{w_3}{n^2}$	0
4		$-\frac{h_h}{q_h}$	$-\frac{h_k}{q_k}$	$\left(\frac{h_h}{q_h}+\frac{h_k}{q_k}+\frac{h_l}{q_l}+\frac{h_m}{q_m}\right)$	$\frac{w_4}{n^2}$	0

III. 流量計算法

表-1のコリレート正規式程式及び(2′)の補正流量を求める式は，一定の計算手続きによつて導いたものであるが，これらの式を検討すると，それぞれ一定の規則正しい法則が見出されるから，その性質を用いれば式の作製及びコリレートならびに補正流量の計算が機械的に行なわれる。

(1) コリレート正規方程式

コリレート正規方程式は，管網を構成する個々の網目ごとに1個づつ成立し，それらの各式には，その網目のコリレートとその網目のまわりの管路に隣接する他の網目のコリレートが存在し，前者のコリレートに対する係数は，その網目の周囲の管路の $\frac{h}{q}$ の和（但し正号）で方程式全体としては左肩からの大なる対角線係数となり，後者のコリレートに対する係数は，その網目と隣接網目との境の管路の $\frac{h}{q}$（但し負号）で対角線係数を軸にして対称に配列される。従つてコリレート正規方程式は，管網図を参照すれば一定の計算手続を経なくても作製でき，従つてコリレートの値を機械的に求めるには，管網図の各管路には $\frac{h}{q}$ を，また各網目にはそれ自身の $\sum\frac{h}{q}$ と $\frac{w}{n^2}$ を記入し，次の順序でくりかえし計算を行なえばよい。

第1近似値

所求のコリレートが属する網目の周囲の $\sum\frac{h}{q}$ で，その網目の $\frac{w}{n^2}$ を割つて符号を換える。

第 m 近似値（但し $m=1, 2, \cdots\cdots$）

所求のコリレートが属する網目の周囲で他の網目に隣接する管路の $\frac{h}{q}$ と，この管路に隣接する他の網目のコリレートの第 $(m-1)$ 近似値との積の代数和から，所求のコリレートの属する網目の $\frac{w}{n^2}$ を減じたものを，所求のコリレートの網目の周囲の管路の $\sum\frac{h}{q}$ の和で割つて求める。但しこの場合，所求のコリレートが属する網目より番号の少い隣接網目のコリレートの値は第 $(m-1)$ 近似値の代りに第 m 近似値を用いれば収れんが速かである。

(2) 管路の流量

管路の流向に従つて，その両側に隣接する網目を，それぞれ右及び左と規約すると

$$\text{補正流量} = n\left\{\begin{pmatrix}\text{所求の管路の右側に隣接}\\ \text{する網目のコリレート}\end{pmatrix} - \begin{pmatrix}\text{所求の管路の左側に隣接}\\ \text{する網目のコリレート}\end{pmatrix}\right\}$$

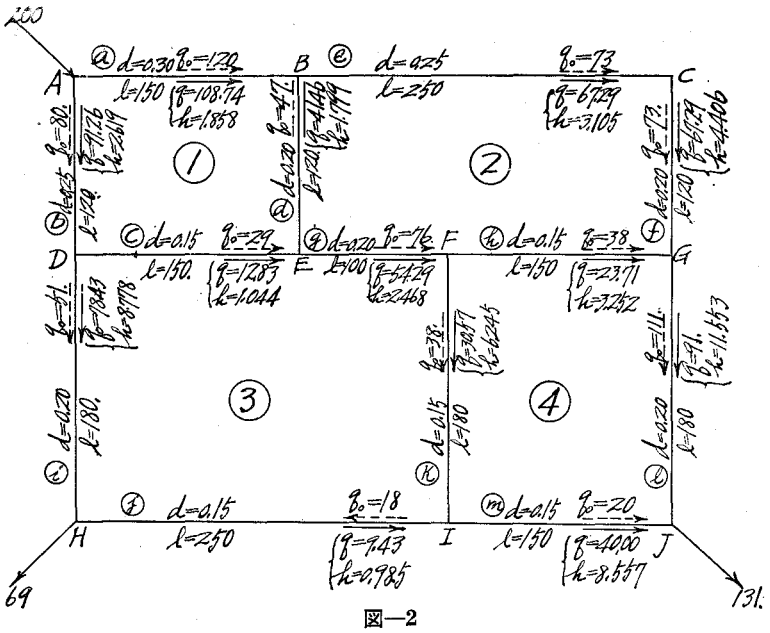
従つて，第1次修正量＝仮定流量＋補正流量

この結果，若し修正流量の値が負となる管路は流向を反対にする。この様な手続きを各網目の w が許容限度に達するまで繰返す。

IV. 計　算　例

その1（図-2）

図-2は昭和29年土木学会編，水理公式集 p. 120 により，仮定流量及び流向はその儘使用



図—2

註　流量の単位は ℓ/s, d, l, h の単位は m，矢の点線は仮定，実線は確定。

して計算を試みる。w を求める式はこの場合(1)式と同じになる。

計算方法

(1) コリレート

第1近似値

$$K_1 \fallingdotseq -\frac{\dfrac{w_1}{n^2}}{\underset{\text{網目①の周囲の管路の}\ \Sigma\frac{h}{q}}{0.2469}} = +3.19$$

$$K_2 \fallingdotseq -\frac{\dfrac{w_2}{n^2}}{\underset{\text{網目②の周囲の管路の}\ \Sigma\frac{h}{q}}{0.4243}} = +3.79$$

同様にして

$$K_3 \fallingdotseq -\frac{5.2464}{0.7276} = -7.20 \qquad K_4 \fallingdotseq -\frac{3.4155}{0.7100} = -4.81$$

第2近似値

$$K_1 = \frac{\overset{\text{網目①と②の境の}\frac{h}{q}}{0.0393} \times \overset{\text{網目②のコリレートの第1近似値}}{3.79} + \overset{\text{網目①と③の境の}\frac{h}{q}}{0.1628} \times \overset{\text{網目③のコリレートの第1近似値}}{(-7.20)} - \overset{\frac{w_1}{n^2}}{(-0.7875)}}{\underset{\text{網目①の周囲の管路の}\ \Sigma\frac{h}{q}}{0.2469}} = -0{,}95$$

$$K_2 = \frac{\overset{\text{網目①と②の境の}\frac{h}{q}}{0.0393} \times \overset{\text{網目①のコリレートの第2近似値}}{(-0.95)} + \overset{\text{網目②と③の境の}\frac{h}{q}}{0.0605} \times \overset{\text{網目③のコリレートの第1近似値}}{(-7.20)} + \overset{\text{網目②と④の境の}\frac{h}{q}}{0.2048} \times \overset{\text{網目④のコリレートの第1近似値}}{(-4.81)} - \overset{\frac{w_2}{n^2}}{(-1.606)}}{\underset{\text{網目②の周囲の管路の}\ \Sigma\frac{h}{q}}{0.4243}} = +0{,}35$$

同様にして

$$K_3 = \frac{0.1628\times(-0.95)+0.0605\times0.35+0.2458\times(-4.81)-5.2464}{0.7276} = -9.04$$

$$K_4 = \frac{0.2048\times0.35+0.2458\times(-9.04)-3.4155}{0.710} = -7.84$$

第3近似値は，第2近似値を求める場合の第1近似値の代りに第2近似値を，第2近似値の代りに第3近似値を代入して求め，以下この操作をくりかえす。

(2)　管路の補正流量 $= n\left\{\begin{pmatrix}\text{所求の管路の右側に隣接}\\\text{する網目のコリレート}\end{pmatrix}-\begin{pmatrix}\text{所求の管路の左側に隣接}\\\text{する網目のコリレート}\end{pmatrix}\right\}$

1)　管路の両側に網目の隣接するもの

$$v_c = n(K_3-K_1) = 1.85\times\{-11.90-(-5.16)\} = -12.5$$
$$v_d = n(K_1-K_2) = 1.85\times\{-5.16-(-3.15)\} = -3.7$$
$$v_g = n(K_3-K_2) = 1.85\times\{-11.90-(-3.15)\} = -16.2$$
$$v_h = n(K_4-K_2) = 1.85\times\{-9.83-(-3.15)\} = -12.4$$
$$v_k = n(K_3-K_4) = 1.85\times\{-11.90-(-9.83)\} = -3.8$$

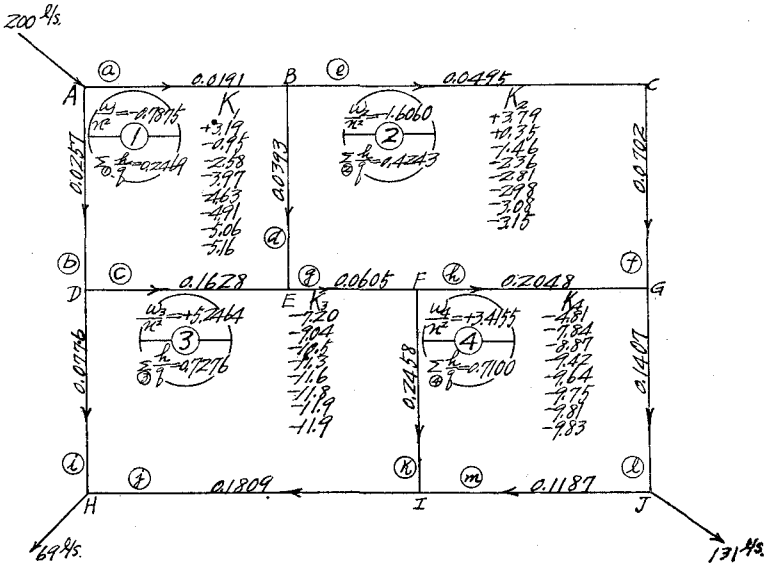
2)　管路の片側にだけ網目の隣接するもの

a.　右側だけに隣接するもの

$$v_a = nK_1 = 1.85\times(-5.16) = -9.5$$
$$v_e = nK_2 = 1.85\times(-3.15) = -5.8$$
$$v_f = nK_2 = 1\cdot85\times(-3.15) = -5.8$$
$$v_j = nK_3 = 1.85\times(-11.90) = -22.0$$
$$v_l = nK_4 = 1.85\times(-9.83) = -18.2$$

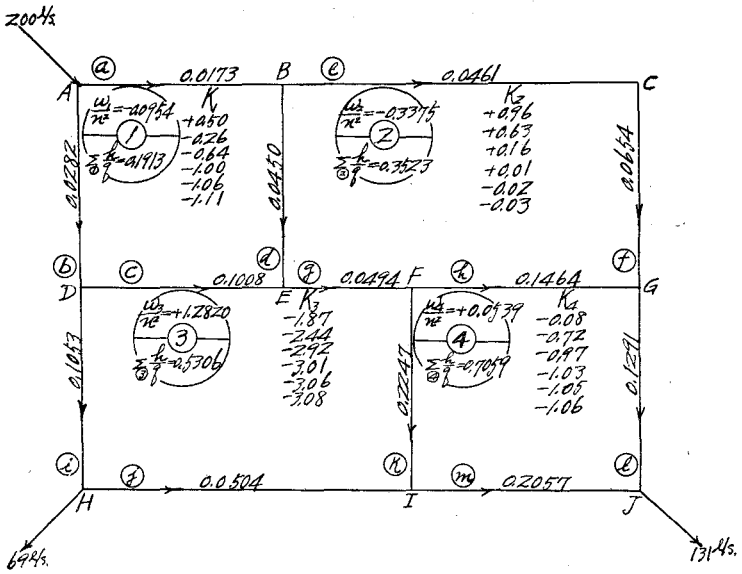
b.　左側にだけ隣接するもの

$$v_b = -nK_1 = -1.85\times(-5.16) = +9.5$$
$$v_i = -nK_3 = -1.85\times(-11.90) = +22.0$$
$$v_m = -nK_4 = -1.85\times(-9.83) = 18.2$$

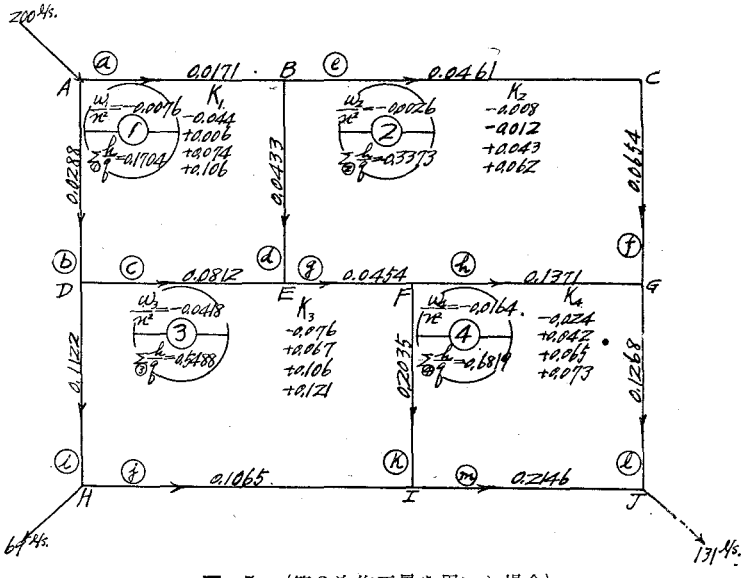


図—3　(仮定流量を用いた場合)

各管路の傍の数字は $\dfrac{h}{q}$ を表わす (以下共通)。



図—4 (第1次修正量を用いた場合)



図—5 (第2次修正量を用いた場合)

表—2　$r=\dfrac{43.562\times10^{14}}{C^{1.85}d^{4.87}}l$　(但し $C=100$, d は mm, l は m)　$h=rq^{1.85}$

網目	管路	l m	d m	r	仮定流量 q_0 l/s	h_0 m	$\frac{h_0}{q_0}$	K	v_0 l/s	$q_0=q_0+v_0$ l/s	第1次修正 q_1 l/s	h_1 m	$\frac{h_1}{q_1}$	K	v_1	$q_2=q_1+v_1$ l/s	第2次修正 q_2 l/s	h_2 m	$\frac{h_2}{q_2}$	K	v_2	$q_3=q_2+v_2$ l/s	第2次修正の結果 q_3 l/s	h m	備考 q l/s	h m
①	a	150	0.30	11265	120	2.230	0.0191	$K_1=-5.16$	-9.5	110.5	110.5	1.914	0.0173	$K_1=-1.11$	-1.96	108.54	110.54	1.852	0.0171	$K_1=+0.166$	+0.20	108.74	108.74	1.858	110.4	1.874
	b	120	0.25	21960	80	2.053	0.02567		+9.5	89.5	89.5	2.527	0.0282		+1.96	91.46	91.46	2.630	0.0288		+0.20	91.66	91.66	2.649	89.6	2.744
	c	150	0.15	30000	29	4.720	0.1628		+2.5	16.5	16.5	1.663	0.1008		-3.70	12.80	12.80	1.640	0.0812		+0.03	12.83	12.83	1.644	11.9	0.899
	d	120	0.20	64492	47	1.848	0.0393		-3.7	43.3	43.3	1.949	0.0450		-1.92	41.38	41.38	1.797	0.0433		+0.08	41.46	41.46	1.799	43.3	1.851
					$w_1=-2.695$		$\frac{w_1}{\sum\frac{h}{q}}=0.2269$	$\frac{w_1}{n\bar{c}}=-0.7875$			$w_1=-0.527$		$\frac{w_1}{\sum\frac{h}{q}}=0.1913$	$\frac{w_1}{n\bar{c}}=-0.0954$			$w_1=-0.026$		$\frac{w_1}{\sum\frac{h}{q}}=0.1794$	$\frac{w_1}{n\bar{c}}=-0.0076$			$w_2=-0.006$		$w_2=+0.102$	
②	d	120	0.20	64492	47	1.848	0.0392	$K_2=-3.15$	-3.7	43.3	43.3	1.949	0.0450	$K_2=-0.03$	-1.92	41.38	41.38	1.792	0.0433	$K_2=+0.012$	+0.08	41.46	41.46	1.799	43.3	1.851
	e	250	0.25	45715	73	3.610	0.0495		-5.8	67.2	67.2	3.098	0.0461		-0.03	67.17	67.17	3.096	0.0461		+0.12	67.29	67.29	3.105	68.1	3.138
	f	120	0.20	64492	73	5.123	0.0702		-5.8	67.2	67.2	4.396	0.0654		-0.03	67.17	67.17	4.393	0.0654		+0.12	67.29	67.29	4.406	68.1	4.466
	g	100	"	5410	76	4.599	0.0605		-16.2	59.8	59.8	2.952	0.0494		-5.62	54.18	54.18	2.959	0.0546		+0.11	54.29	54.29	2.968	54.2	2.959
	h	150	0.15	33000	38	7.782	0.2048		-12.4	25.6	25.6	3.748	0.1464		-1.91	23.69	23.69	3.247	0.1371		+0.02	23.71	23.71	3.262	23.7	3.165
					$w_2=-5.496$		$\frac{w_2}{\sum\frac{h}{q}}=0.4215$	$\frac{w_2}{n\bar{c}}=-1.6060$			$w_2=-1.154$		$\frac{w_2}{\sum\frac{h}{q}}=0.3523$	$\frac{w_2}{n\bar{c}}=-0.3375$			$w_2=-0.009$		$\frac{w_2}{\sum\frac{h}{q}}=0.3379$	$\frac{w_2}{n\bar{c}}=-0.0026$			$w_3=-0.008$		$w_3=+0.149$	
③	c	150	0.15	33000	29	4.720	0.1628	$K_3=-11.9$	-2.5	16.5	16.5	1.663	0.1008	$K_3=-3.08$	-3.70	12.80	12.80	1.640	0.0812	$K_3=+0.121$	+0.03	12.83	12.83	1.644	11.9	0.899
	g	100	0.20	5410	76	4.599	0.0605		-16.2	59.8	59.8	2.952	0.0494		-5.62	54.18	54.18	2.959	0.0546		+0.11	54.29	54.29	2.968	54.2	2.959
	i	180	"	9738	51	3.958	0.0776		+22.0	73.0	73.0	7.865	0.1077		+6.66	79.66	79.66	8.823	0.1122		-0.23	79.43	79.43	8.798	77.7	8.550
	j	250	0.15	55000	18	3.266	0.1889		-22.0	*-4.0	*4.0	0.202	0.0504		+6.66	9.66	9.66	1.029	0.1065		-0.23	9.43	9.43	0.998	8.7	0.859
	k	180	"	39600	38	9.339	0.2458		-3.8	34.2	34.2	7.685	0.2247		-3.72	30.48	30.48	6.210	0.2035		+0.09	30.57	30.57	6.245	30.7	6.228
					$w_3=+17.786$		$\frac{w_3}{\sum\frac{h}{q}}=0.2276$	$\frac{w_3}{n\bar{c}}=+5.2464$			$w_3=+4.418$		$\frac{w_3}{\sum\frac{h}{q}}=0.5306$	$\frac{w_3}{n\bar{c}}=+1.2820$			$w_3=-0.143$		$\frac{w_3}{\sum\frac{h}{q}}=0.5088$	$\frac{w_3}{n\bar{c}}=-0.0418$			$w_3=-0.006$		$w_3=+0.177$	
④	h	150	0.15	33000	38	7.782	0.2048	$K_4=-8.3$	-12.4	25.6	25.6	3.748	0.1464	$K_4=-1.06$	-1.91	23.69	23.69	3.247	0.1371	$K_4=+0.073$	+0.02	23.71	23.71	3.262	23.7	3.165
	k	180	"	39600	38	9.339	0.2458		-3.8	34.2	34.2	7.685	0.2247		-3.72	30.48	30.48	6.210	0.2035		+0.09	30.57	30.57	6.245	30.7	6.228
	l	180	0.20	9738	111	16.620	1.4427		-18.2	92.8	92.8	11.780	0.1271		-1.94	90.86	90.86	11.620	0.1278		+0.14	91.00	91.00	11.643	91.6	11.592
	m	150	0.15	33000	20	2.374	0.1187		+18.2	38.2	38.2	2.888	0.2057		+1.94	40.14	40.14	6.613	0.2466		-0.14	40.00	40.00	6.587	39.4	6.534
					$w_4=+11.689$		$\frac{w_4}{\sum\frac{h}{q}}=0.7100$	$\frac{w_4}{n\bar{c}}=+3.4175$			$w_4=+0.185$		$\frac{w_4}{\sum\frac{h}{q}}=0.7049$	$\frac{w_4}{n\bar{c}}=+0.0539$			$w_4=-0.056$		$\frac{w_4}{\sum\frac{h}{q}}=0.6819$	$\frac{w_4}{n\bar{c}}=-0.0164$			$w_4=+0.003$		$w_4=+0.295$	

註 * 管路 j は仮定流量により計算の結果，q_1 が負となつたため第1次修正では流向を変更し $w_3=h_c+h_g+h_k-h_i+h_j$，$v_3=-nK_3$。備考欄は水理公式集 (昭和29年土木学会編), p. 121 (表 3. 8) より第6次修正の結果を転載。

これらに対する計算の経過は 図–3, 図–4, 図–5 及び 表–2 に記載してある。(但しこの場合コリレートの値を求める計算の乗除は計算尺を使用した)。なお，表–2 の備考欄には，水理公式集よりこの問題に対する第6次修正の結果を転記したが，これを比較すると，この計算法で求めた第2次修正の結果の w はもちろん，第1修正の結果でも w の値が小さい。

その 2

この例題 (図–6) は水道協会雑誌，第268号 (昭和32年2月号) p. 39 問題3 により，この場合も仮定流量及び流向はその儘使用した。この計算の経過は 表–3 に記載してある。(この場合もコリレート計算に対する乗除は計算尺を使用した。なお，コリレート計算図の添付は省略する)。

この例題に対しても，参考までに上の文献から q の第7修正値を抜萃転記し，更にこの q に対する h を計算して同欄に記載したが，本文の計算法による第1次修正値の方が w の値が小さく，且つ各網目に対し均等に表われていることがわかる。

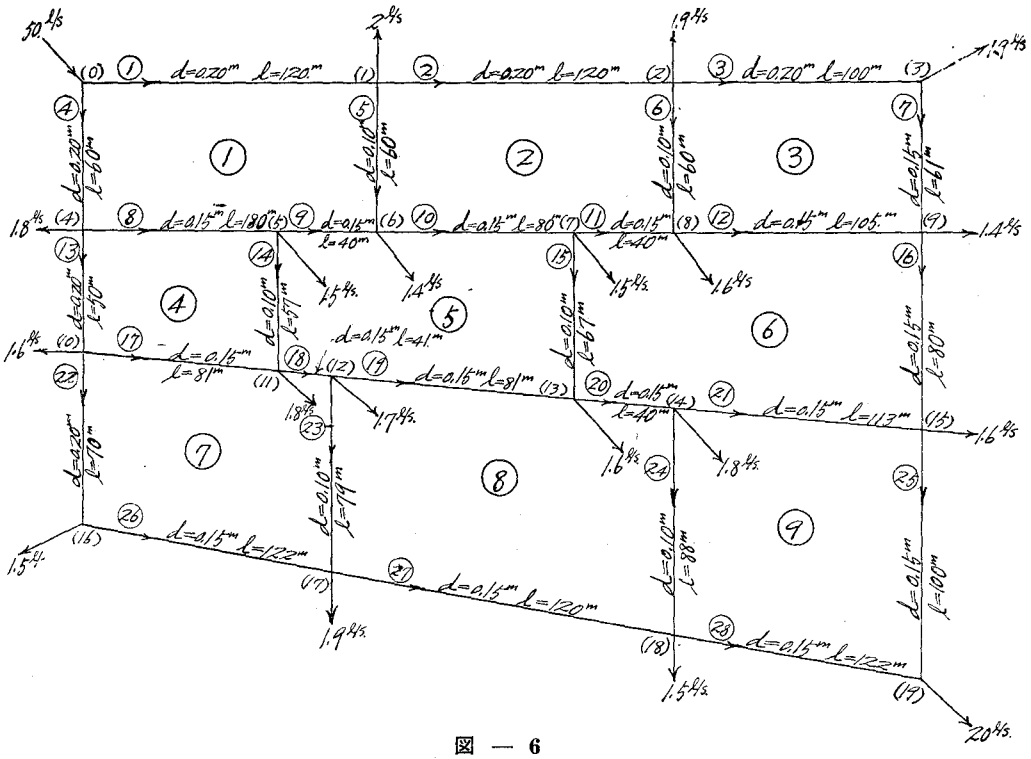


図 — 6

表—3　$r=\dfrac{43.562\times10^{14}}{C^{1.85}d^{4.87}}l$　(但し $C=100$, d は mm, l は m)　$h=rq^{1.85}$

網目種別					仮定流量					第1次修正					第1次修正の結果		備考		
網目	管路	l m	d m	r	q_0 l/s	h_0 m	$\frac{h_0}{q_0}$	K	v_0 l/s	q_1 l/s	h_1 m	$\frac{h_1}{q_1}$	K	v_1 l/s	q l/s	h m	q l/s	h m	
①	1	120	0.20	6492	23.	0.605	0.0263	$K_1=-0.916$	-1.69	21.31	0.525	0.0246	$K_1=-0.060$	-0.11	21.20	0.520	20.35	0.483	a
	5	60	0.10	9480.	4.	0.347	0.0868		0	4.	0.347	0.0868		+0.15	4.15	0.372	3.7	0.301	b
	4	60	0.20	3246	27.	0.457	0.0151		+1.69	28.69	0.455	0.0159		+0.11	28.80	0.458	29.65	0.484	e
	8	180	0.15	3960.	5.	0.219	0.0438		+2.08	7.08	0.417	0.0589		-0.36	6.72	0.379	8.45	0.579	d
	9	40	0.15	880.	3.	0.019	0.0063		-0.07	2.93	0.018	0.0061		+0.20	3.13	0.021	4.23	0.036	c
					$w_1=+0.307$		$\frac{\sum h}{\sum q}=0.1783$	$\frac{w_1}{\sum r}=+0.090$		$w_1=-0.018$		$\frac{\sum h}{\sum q}=0.1923$	$\frac{w_1}{\sum r}=-0.0053$		$w_1=+0.034$		$w_1=-0.315$		
②	2	120	0.20	6492	17.	0.346	0.0204	$K_2=-0.914$	-1.69	15.31	0.285	0.0186	$K_2=-0.143$	-0.27	15.04	0.286	14.65	0.263	i
	6	60	0.10	9480.	3.1	0.142	0.0458		-0.57	3.67	0.295	0.0804		-0.41	3.26	0.238	3.1	0.217	f
	5	60	0.10	9480.	4.	0.347	0.0868		0	4	0.347	0.0868		+0.15	4.15	0.372	3.7	0.301	b
	10	80	0.15	1760.	5.6	0.120	0.0214		-0.07	5.53	0.117	0.0212		+0.36	5.89	0.132	6.53	0.160	l
	11	40	0.15	880.	2.	0.009	0.0045		-0.56	1.44	0.005	0.0035		-0.06	1.38	0.005	1.9	0.008	k
					$w_2=+0.012$		$\frac{\sum h}{\sum q}=0.1789$	$\frac{w_2}{\sum r}=+0.004$		$w_2=+0.111$		$\frac{\sum h}{\sum q}=0.2105$	$\frac{w_2}{\sum r}=+0.0324$		$w_2=+0.015$		$w_2=+0.011$		
③	3	100	0.20	541.	12.	0.151	0.0126	$K_3=-1.220$	-2.26	9.74	0.103	0.0106	$K_3=+0.081$	+0.15	9.89	0.106	9.65	0.101	m
	7	61	0.15	1342	10.1	0.273	0.0270		-2.26	7.84	0.171	0.0218		+0.15	7.99	0.177	7.75	0.135	n
	6	60	0.10	9480.	3.1	0.142	0.0458		+0.57	3.67	0.295	0.0804		-0.41	3.26	0.238	3.1	0.217	f
	12	105	0.15	2310.	3.5	0.066	0.0189		+0.01	3.51	0.066	0.0188		-0.48	3.03	0.051	3.4	0.063	o
					$w_3=+0.216$		$\frac{\sum h}{\sum q}=0.1043$	$\frac{w_3}{\sum r}=+0.063$		$w_3=-0.087$		$\frac{\sum h}{\sum q}=0.1316$	$\frac{w_3}{\sum r}=-0.0254$		$w_3=-0.006$		$w_3=-0.044$		
④	8	180	0.15	3960.	5.	0.219	0.0438	$K_4=+0.210$	+2.08	7.08	0.417	0.0589	$K_4=-0.254$	-0.36	6.72	0.379	8.45	0.579	d
	14	57	0.10	9006.	0.5	0.006	0.0120		+2.15	2.65	0.154	0.0581		-0.56	2.09	0.099	2.72	0.162	f
	13	50	0.20	2905	20.2	0.198	0.0098		-0.39	19.81	0.191	0.0100		+0.47	20.28	0.200	19.4	0.184	h
	17	81	0.15	1782	7.	0.184	0.0263		+1.37	8.37	0.246	0.0306		+0.24	8.61	0.270	7.98	0.234	g
					$w_4=-0.157$		$\frac{\sum h}{\sum q}=0.0909$	$\frac{w_4}{\sum r}=-0.0459$		$w_4=+0.124$		$\frac{\sum h}{\sum q}=0.1576$	$\frac{w_4}{\sum r}=+0.0362$		$w_4=+0.008$		$w_4=+0.323$		
⑤	9	40	0.15	880.	3.	0.019	0.0063	$K_5=-0.950$	-0.07	2.93	0.018	0.0061	$K_5=+0.051$	+0.20	3.13	0.021	4.23	0.036	c
	10	80	0.15	1760.	5.6	0.120	0.0214		-0.07	5.53	0.117	0.0212		+0.36	5.89	0.132	6.53	0.160	l
	15	67	0.10	10586.	2.1	0.118	0.0562		+0.49	2.59	0.174	0.0672		+0.42	3.01	0.229	3.13	0.246	p
	14	57	0.10	9006.	0.5	0.006	0.0120		+2.15	2.65	0.154	0.0581		-0.56	2.09	0.099	2.72	0.162	f
	18	41	0.15	902.	5.7	0.064	0.0112		+3.52	9.22	0.155	0.0168		-0.32	8.90	0.145	8.90	0.145	r
	19	81	0.15	1782	3.	0.058	0.0127		+3.22	6.22	0.153	0.0246		-0.34	5.88	0.133	5.72	0.127	q
					$w_5=+0.149$		$\frac{\sum h}{\sum q}=0.1198$	$\frac{w_5}{\sum r}=+0.0436$		$w_5=-0.153$		$\frac{\sum h}{\sum q}=0.1940$	$\frac{w_5}{\sum r}=-0.0447$		$w_5=+0.005$		$w_5=+0.008$		

$w_1=h_1+h_5-h_4-h_8-h_9$　　$w_2=h_2+h_6-h_5-h_{10}-h_{11}$　　$w_3=h_3+h_7-h_6-h_{12}$

$w_4=h_8+h_{14}-h_{13}-h_{17}$　　$w_5=h_9+h_{10}+h_{15}-h_{14}-h_{18}-h_{19}$

註　1. 備考欄の q は水道協会雑誌，第268号 (昭和32年2月号) p. 39 の問題3より第7近似値を転記し，h はその q を用いて計算したもの。

2. 右欄外の a, b, …… は同問題の管路の符号。

表—3 続 き

網目種別					仮定流量					第1次修正					第1次修正の結果		備考		
網目	管路	l m	d m	v	q_0 m³/s	h_0 m	$\frac{h_0}{q_0}$	K	v_0 m/s	q_1 m³/s	h m	$\frac{h}{q}$	K	v_1 m/s	q m³/s	h m	q m³/s	h m	
⑥	11	40	0.15	880.	2	0.009	0.0045	$K_6=-1.215$	-0.56	1.44	0.005	0.0035	$K_6=-0.177$	-0.06	1.38	0.005	1.90	0.008	K
	12	105	0.15	2310.	3.5	0.066	0.0189		+0.01	3.51	0.066	0.0188		-0.48	3.03	0.051	3.40	0.063	o
	16	80	0.15	1760.	12.2	0.587	0.0416		-2.26	9.95	0.348	0.0350		-0.33	9.62	0.327	9.75	0.335	s
	15	67.	0.10	1056.	21	0.118	0.0562		+0.49	21.49	0.174	0.0071		+0.42	21.91	0.229	21.3	0.246	p
	20	40	0.15	880.	3.5	0.025	0.0071		+3.71	7.21	0.096	0.0133		+0.08	7.29	0.098	7.25	0.097	u
	21	113	0.15	2486.	0.7	0.004	0.0514		+1.65	2.35	0.034	0.0145		+0.82	3.17	0.054	3.13	0.058	t
					$w_6=+0.438$		$\frac{\Sigma\frac{h}{q}}{0.17797}=$	$\frac{w_6}{n^2}=+0.1271$		$w_6=+0.115$		$\frac{\Sigma\frac{h}{q}}{0.1573}=$	$\frac{w_6}{n^2}=+0.0736$		$w_6=-0.004$		$w_6=+0.004$		
⑦	17	81	0.15	1782.	7.	0.184	0.0263	$K_7=-0.753$	+1.37	8.37	0.256	0.0306	$K_7=-0.122$	+0.24	8.61	0.270	7.98	0.234	q
	18	41	0.15	902.	5.7	0.064	0.0112		+3.52	9.22	0.155	0.0168		-0.32	8.90	0.145	8.90	0.145	r
	23	79	0.10	1248.	1.	0.058	0.0580		+0.30	1.30	0.058	0.0443		-0.02	1.28	0.058	1.48	0.073	v
	22	70	0.20	3787	11.6	0.099	0.0086		-1.76	9.84	0.073	0.0074		+0.22	10.06	0.096	9.82	0.073	x
	26	122	0.15	2684.	10.1	0.545	0.0540		-1.76	8.34	0.383	0.0459		+0.23	8.57	0.403	8.32	0.381	w
					$w_7=-0.361$		$\frac{\Sigma\frac{h}{q}}{0.1241}=$	$\frac{w_7}{n^2}=-0.1055$		$w_7=+0.013$		$\frac{\Sigma\frac{h}{q}}{0.1330}=$	$\frac{w_7}{n^2}=+0.0138$		$w_7=-0.006$		$w_7=-0.002$		
⑧	19	81	0.15	1782.	3	0.038	0.0127	$K_8=+0.788$	+3.22	6.22	0.143	0.0226	$K_8=-0.132$	-0.34	5.88	0.133	5.72	0.127	q
	20	40	0.15	880	3.5	0.025	0.0071		+3.71	7.21	0.096	0.0133		+0.08	7.29	0.098	7.25	0.097	u
	24	88	0.10	1392.	1.	0.039	0.0398		+2.06	3.06	0.310	0.1013		-0.73	2.33	0.187	2.37	0.186	y
	23	79	0.10	1248.	1.	0.035	0.0560		+0.30	1.30	0.058	0.0443		-0.02	1.28	0.058	1.48	0.073	v
	27	120	0.15	2640.	9.2	0.451	0.0490		-1.46	7.74	0.328	0.0436		+0.24	7.98	0.347	7.90	0.341	z
					$w_8=-0.384$		$\frac{\Sigma\frac{h}{q}}{0.1428}=$	$\frac{w_8}{n^2}=-0.1122$		$w_8=+0.173$		$\frac{\Sigma\frac{h}{q}}{0.2290}=$	$\frac{w_8}{n^2}=+0.0505$		$w_8=+0.013$		$w_8=-0.004$		
⑨	21	113	0.15	2486.	0.7	0.004	0.0514	$K_9=-0.374$	+1.65	2.35	0.034	0.0145	$K_9=+0.264$	+0.82	3.17	0.054	3.13	0.058	t
	25	100	0.15	2200.	11.3	0.550	0.0487		-0.60	10.70	0.497	0.0465		+0.49	11.19	0.540	11.25	0.549	a'
	24	88	0.10	1392.	1.	0.039	0.0398		+2.06	3.06	0.310	0.1013		-0.73	2.33	0.187	2.32	0.186	y
	28	122	0.15	2684.	8.7	0.414	0.0480		+0.60	9.30	0.468	0.0503		-0.49	8.81	0.424	8.72	0.416	b'
					$w_9=+0.101$		$\frac{\Sigma\frac{h}{q}}{0.1891}=$	$\frac{w_9}{n^2}=+0.0275$		$w_9=-0.247$		$\frac{\Sigma\frac{h}{q}}{0.2126}=$	$\frac{w_9}{n^2}=-0.0722$		$w_9=-0.012$		$w_9=+0.005$		

$w_6=h_{11}+h_{12}+h_{16}-h_{15}-h_{20}-h_{21}$　　$w_7=h_{17}+h_{18}+h_{23}-h_{22}-h_{26}$

$w_8=h_{19}+h_{20}+h_{24}-h_{23}-h_{27}$　　$w_9=h_{21}+h_{25}-h_{24}-h_{28}$

V. 結　び

本文の要点は次の通りである。

(1) 管網図の各管路に流向を記入すれば，補正流量を求める式及びコリレート正規方程式は，一定の計算手続きをしなくても極めて規則正しく求められ，且つ誤りも容易に発見できる。なお流向は，コリレート正規方程式のコリレート及びその係数の間には全く関係がなく，ただ閉合誤差 w と補正流量を求める式に関係するだけである。

(2) コリレート及び補正流量の計算法は，コリレート正規方程式及び補正流量を求める式の機械的作製方法の延長であるが，実際的には全くこれらの式を念頭に置かないで，ただ管網図を参照しながら順次に計算を行なえばよい。

(3) この計算に必要な要素は，コリレートの値を求めるには，所求のコリレートの属する網目とこれに隣接する網目だけ，補正流量を求めるには，この管路をはさむ網目だけで，いずれもこれに隣接するもの以外には関係がない。

(4) この計算法による精度を，従来より行なわれる Hardy Cross 法及びその改良法とも云われる解法を用いた結果と比較すると，計算例にも示した様に，本法の第1次ないし第2次修正値は従来の第6次ないし第7次修正値に相当する。ただ本法はコリレートの値を求めなければならないが，これも管網図を参照しながら機械的に気軽に求めることができる。

(昭和32年4月30日日受理)

炭酸ガス法に関する実験的研究（第1報）

内藤正鄰・菊地千之

Experimental Investigation of Carbon Dioxide Process (1)

Masachika Naito and Kazuyuki Kikuchi

Abstract

Two kinds of experimental results on Carbon Dioxide Process are reported in this paper. One of them is the experiments on permeability under various conditions. Another experiments are carried out for the study of strength of moulds.

I. 緒　　言

珪酸ソーダが CO_2 によつて化学反応を起して硬化するということは古くから知られていたことであるが，鋳造において生型のままで硬化させて造型するという方法は近年になつてドイツの Schumacher[1] が初めて発表した。それ以来各国[2] が非常な関心を払いシェルモールド鋳造法に優る目覚しい発展普及をなした。

我が国においてもこれに関する研究[3] が行われているが本法は極めて新しい方法であるため，技術的にも，また使用材料の面においても解決しなければならない問題が沢山存在している。

本報告においては，外型に応用するための造型上の基礎となる鋳型硬化が，通気度及び強度にいかなる影響を及ぼすかを調べた結果を報告する。

II. 実 験 方 法

本実験に使用した粘結剤としては，市販の日産化学サンドセットで，珪砂は三栄銀砂の5, 6, 7号および小高珪砂の5, 6号を用いた。

使用珪砂の粒度分布を第1表に示した。これによると，小高珪砂は三栄銀砂の6, 7号に近

1) W. Schumacher: Giesserei, 40 (1953), S. 678.
2) D. V. Atterton: Foundry Trade J. 98 (1955), p. 479; 98 (1955), p. 505.
3) A. Talbot: Foundry Trade J. 98 (1955), p. 569.
4) 立花・吉原・橋本・豊田・橋爪: 名古屋工業試験所報告, 4 (1955), p. 355; 5 (1956), p. 218.

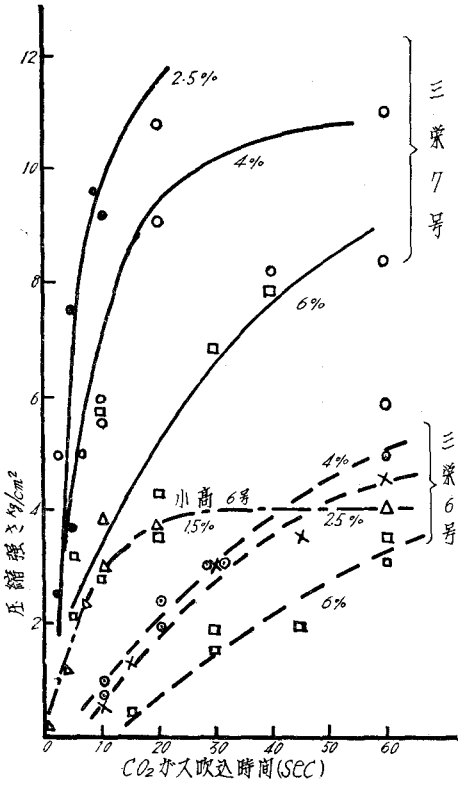
第1表　使用珪砂粒度分布

砂の種類	粒度分布 (%) メッシュ								
	28	35	48	65	100	150	200	270	パン
三栄銀砂5号	10.4	19.0	65.6	4.4	0.4	0.2			
〃 6号	0.2	0.2	27.6	51.8	15.2	3.2	1.0	0.4	0.4
〃 7号	0.2	0.3	0.3	12.0	31.2	36.2	11.6	5.6	2.6
小高珪砂5号	9.7	20.3	29.7	14.4	14.2	4.9	0.7	0.6	0.2
〃 6号	1.6	1.5	2.9	5.0	20.0	36.4	12.7	11.6	6.9

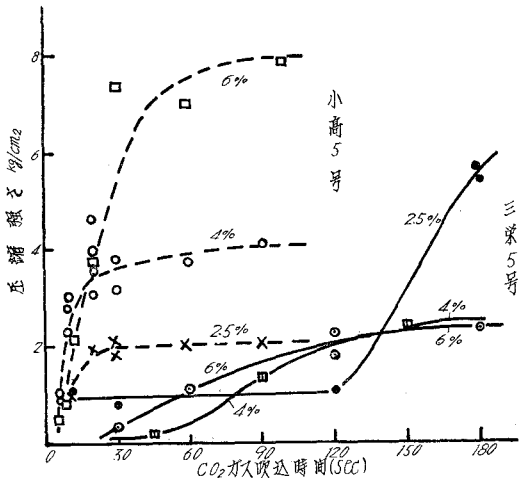
い粒度分布をしている。三栄銀砂の粒状としては Sub-Angular が大部分で多少 Sub-Crystalline, Round が混入している。小高珪砂の方は Sub-Crystalline が大部分を占めている。

使用珪砂はあらかじめ105±5℃で1時間乾燥し，混練時における珪砂の温度は10℃内外で使用した。

CO_2 ガス吹き込みはボンベに炭酸ガス用調整器を取りつけ1 kg/cm² の吹き込み圧力で行つた。試験片の作成は AFA に準じて行い，通気度の測定は乾燥型通気度試験法により，強度は圧縮強さを測定して示した。



第1図　サンドセット添加量を変化したときの CO_2 ガス吹込時間と圧縮強さとの関係



第2図　サンドセット添加量を変化したときの CO_2 ガス吹込時間と圧縮強さとの関係

III. 実験結果とその考察

1) サンドセット添加量と圧縮強さとの関係

第1～2図は粘結剤としてのサンドセットの添加量を変化させて配合し，CO_2ガス吹き込み時間を変化させた場合に圧縮強さがいかに変化するかを示したものである。これによるとサンドセット添加量の増加にしたがい此の程度のガス吹き込み時間内においては，強度が増加するものとあまり影響を受けないものとがでてくる。即ち三栄銀砂7号にあつては2.5%の添加量で，CO_2ガス吹き込み時間が10 secという短時間の内に大きな圧縮強さを示す。6%添加量のものにあつては同一強度を得るまでに倍以上の時間を必要とする。一方小高珪砂5号は添加量の増加にしたがい強度も増加している。小高6号についてはサンドセット添加量15%という大量を使用しなければならなかつた。これは第1表粒度分布から知れる如く，他の珪砂に比較して微粉が非常に多いため添加量を増加しなければ造型出来ないものと考えられる。

また硬化完了とみなされる点に達するまでの時間は添加量の増加にしたがい増加する。これは反応にあずかるCO_2ガス量が多くなりそのために時間も長くなるからであろう。

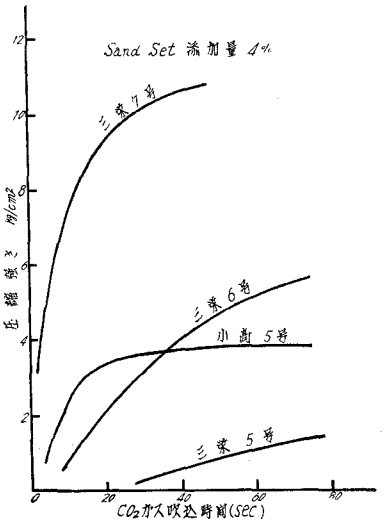
2) 粒度と圧縮強さとの関係

第1表に示す如き粒度分布を持つた各珪砂にサンドセット4%を添加し，CO_2ガス吹き込み時間を変化させた場合の圧縮強さの変化を第3図に示した。

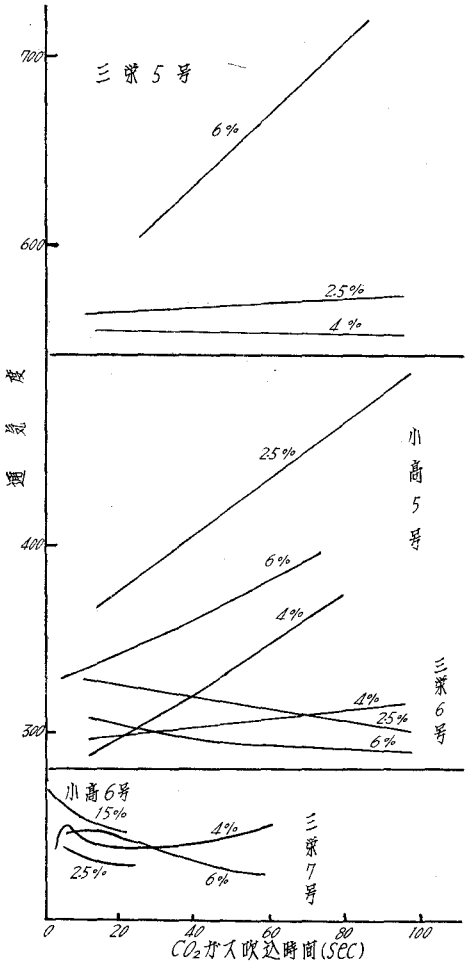
これによると粒度の細いもの程強度は大となり硬化時間も短かいようである。これに反して粗いものでは硬化に要する時間も長く，強度も低くなるようである。これはサンドセットが珪砂粒子の表面に均一薄層の皮膜を速やかに生成することが必要であるので，粒子表面積の大小に関係するのではないかと思われる。

3) サンドセット添加量と通気度との関係

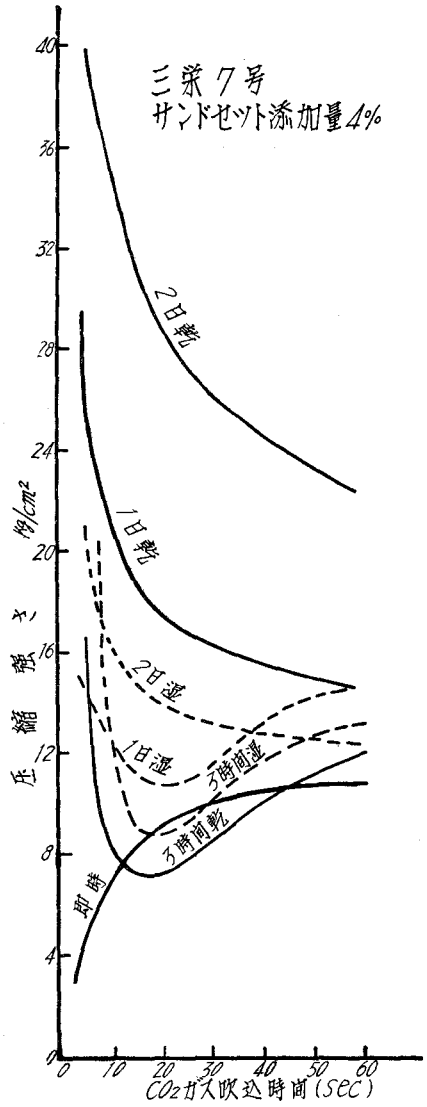
第4図にサンドセット添加量を変化させて配合し，CO_2ガス吹き込み時間の変化に対応する通気度の変化を示した。これによると通気度は普通鋳物砂又は油砂よりは大きく，粒度変化に対する通気度の変化状態は普通鋳物砂と同様な傾向を示す。サンドセット添加量が4%位の時には三栄銀砂の通気度変化は吹き込み時間の長短に影響されないのではないかと思われる。



第3図　粒度と圧縮強さとの関係



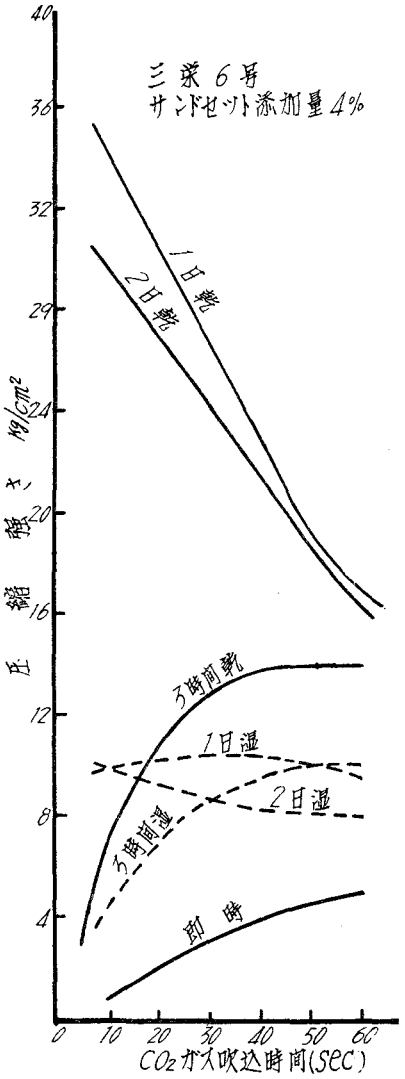
第4図 サンドセット添加量，CO_2 吹込時間，通気度間の関係



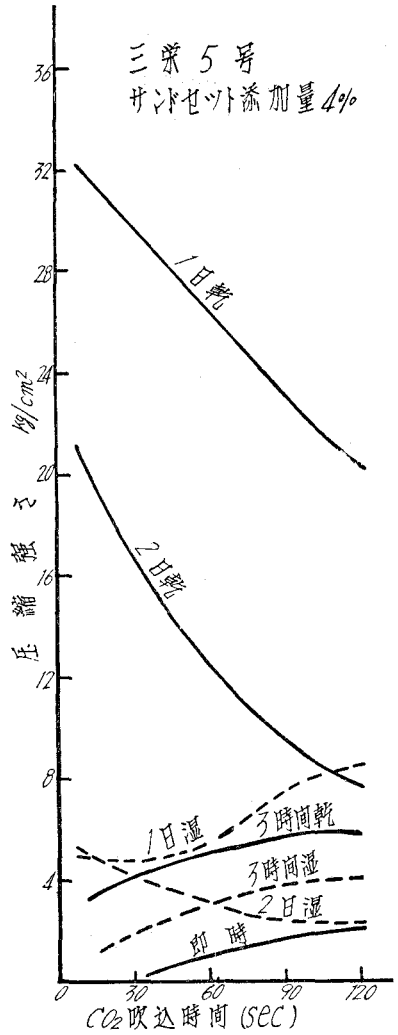
第5図 放置時間と圧縮強さとの関係

4) 放置時間と圧縮強さとの関係

三栄銀砂7～5号及び小高珪砂5号に4%のサンドセットを添加し，CO_2 ガス吹き込み時間を変化させて硬化した試験片を乾燥した室内 (20～25°C，湿度45～55%) の上部及び非常に湿度の高い土間 (5～8°C，湿度75% 前後) に各々一定時間放置した場合における圧縮強さの変化を第5～8図に示した。



第6図　放置時間と圧縮強さとの関係

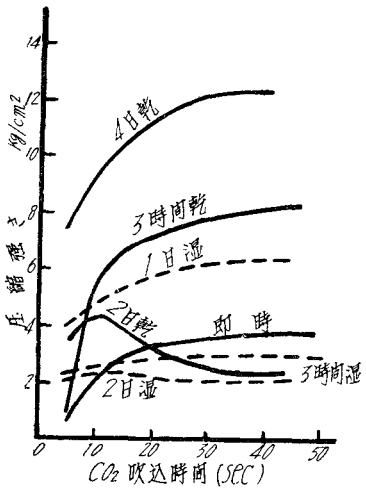


第7図　放置時間と圧縮強さとの関係

これによると乾燥した大気中における放置はCO_2ガス吹き込み時間の少ないものがかえつて非常に高い圧縮強さを示している。

また放置時間の短かいものにあつては，CO_2ガス吹き込み時間の多いもの程圧縮強さは高く出ている。

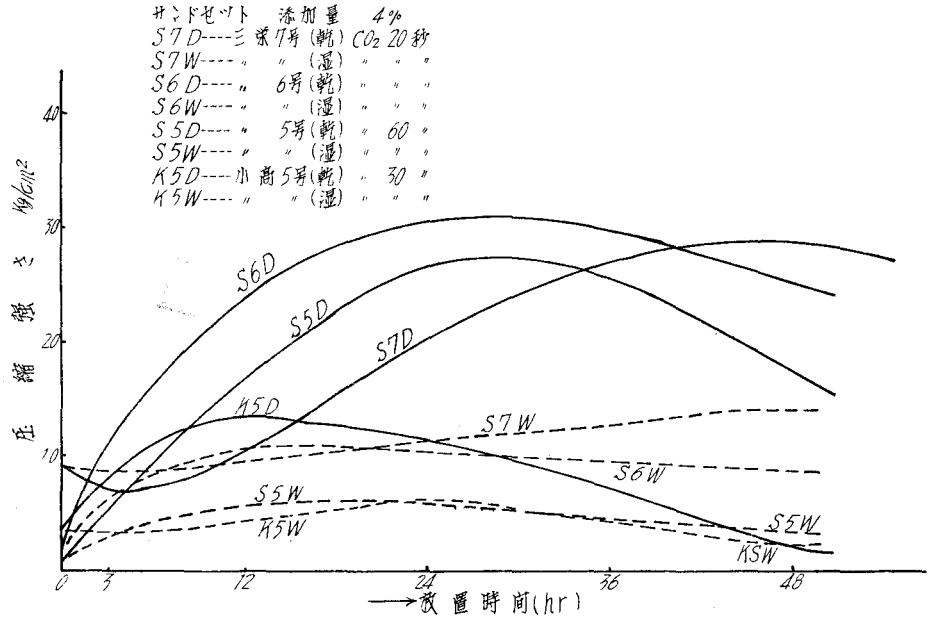
次に放置時間と圧縮強さとの関係を第9図に示した。これによると全般的に多少の差はあるが放置時間の増加につれて圧縮強さは大きくなりある最大値に達した後減少して行くようである。三栄銀砂の5，6号は同じ様な傾向を示し約24 hrで圧縮強さが最大となりそれ以後は減少し，三栄銀砂7号はその最大となる点が45～48 hr附近に現われ，小高珪砂にあつては約12 hr附近に圧縮強さの最大となる点が現われそれ以後は徐々に強さは減少して行く。



第8図　放置時間と圧縮強さとの関係

乾燥大気中に放置した場合CO_2ガス吹き込み時間の増加にしたがい圧縮強さが減少するのは試験片中に存在する珪酸ゲルの脱水変化及び炭酸ソーダの結晶水の変化にも起因しているのではないかと思われる。

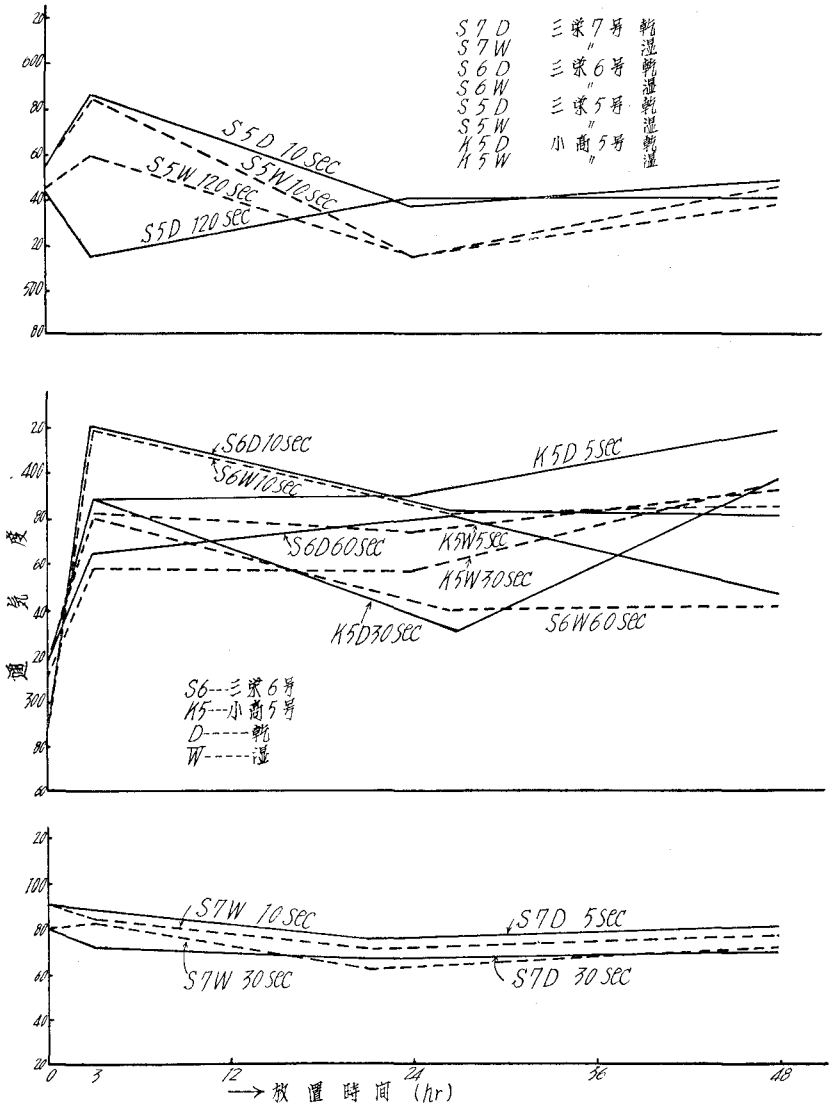
湿度の高い土間に放置された試験片においては，CO_2ガス吹き込み時間の変化に対応する



第9図　放置時間と強度との関係

圧縮強さの変化は乾燥状態のものに較べて著しくない。三栄銀砂5号の如く24 hr放置のものにあつては圧縮強さが増加している。全般的に云つてCO_2ガス吹き込み直後試験を行なつたものに較べて放置したものの方が圧縮強さは大体高いようである。

第9図によれば吸湿状態の試験片は乾燥状態のものに較べて放置時間による圧縮強さの変化は小さく，従つて安定性は良いといえよう。三栄銀砂6号では圧縮強さの最高に成るかと思われる点が12～15 hrの間にあり，乾燥状態のものに較べて減少の度合もゆるやかである。こ



第10図　放置時間と通気度との関係

のように乾燥状態においては強度の変化が相当激しく吸湿状態のものの方が安定している。実際操業に際して放置の場合には塗型その他の面で充分注意する必要があると思われる。

5) 放置時間と通気度との関係

三栄銀砂5～7号及び小高珪砂5号にサンドセット4%を添加し，CO_2ガス吹き込後，前述の場合と同様に乾燥放置と吸湿放置の状態における通気度を測定した。その結果を第10図に示した。

これによると三栄銀砂7号が他の硅砂に較べて通気度は最も悪く，普通鋳物砂と同様に粒度の粗，細により変化している。全般にCO_2ガス吹き込み時間の短い程通気度は良く成つている。吸湿，乾燥による差異も少なく，通気度に対しては放置時間の影響は比較的少ないということが云える。

IV. 結　　言

炭酸ガス法に関する基礎的研究として，粘結剤の添加量と炭酸ガス吹き込み時間が圧縮強さ及び通気度に対していかに影響するかを実験し次のような結果を得た。

1) 5～7号の珪砂を単独に用いた場合，サンドセット添加量は珪砂の粗，細により多少異なるが大体3～5%が適当で，CO_2ガス吹き込み時間も比較的短かくても相当高い強度が得られ硬化の目的は達せられる。

2) 放置時間の影響は，吸湿状態では強度は比較的安定性があるが，乾燥状態では強度の変化は相当大きいので注意する必要がある。

3) 通気度は細粒の珪砂でも充分良好であり，又放置による影響も少ない。

以上の如くCO_2ガス吹き込みにより硬化させ造型した鋳型については乾燥させる必要が無いため作業が迅速に行なわれ工程日数が短縮されるが，反面放置により強度が低下すること鋳込後の砂処理等につき問題がある。然し従来の砂型鋳造法に準じCO_2ガスを適当量吹き込めば，今迄の造型法でやれるものは殆んどCO_2ガス法により行なえ，しかも精度の良い製品を生産することも可能となるであろう。

此の実験の遂行に当り，色々と御教示御便宜を与えられた富士鉄室蘭製鉄所大堀鋳造係長並びに本学太田教授，加納教授および研究室の各位に対して深甚な謝意を表する次第である。

(昭和32年4月30日受理)

真空管電位計による表面電荷測定の2, 3の問題

北　村　正　一

Some Problems on the Measurement of Surface Charge by the Vacuum Tube Electrometer

Syoiti Kitamura

Abstract

In the instrument to be described for measuring the electric surface charge is used a radio tube, 3 S 4, which is constructed in a copper tube with a measuring electrode and is shielded from light and moisture. And then, the relations between the charged substance and the probe of the instrument are discussed with respect to the distance between them, obtaining the input voltage attenuating relations.

In the measurement taking a distance from the objective, the grid input voltage—distance characteristic flattened in a region of short distance is solved by this discussion.

1. はしがき

表面電荷を測定するには，最近真空管電位計を用いるようになつてから，測定が簡単になつたので種々の新しいデータが得られるようになつた。従つてこれに関する文献[1)-3)]も多く発表されている。しかし測定としてはまだ多くの問題を残しているので，筆者は別の方式を用いた簡易測定器を試作し，プローブの入力インピーダンスの大さと，被測定荷電体とプローブとの間の関係を検討して，実際の測定に当つて，入力電圧が両者の間の関係でどのように変るかを求めた。

2. 測定器として要求される条件

一般に真空管を用いた測定器としての条件以外に，とくに電荷の測定用として要求される条件は次のようである。

(a) 初段用真空管のグリッド電流が非常に小さくて，少なくとも 10^{-13} A 以下にする。

1) 木脇・佐久間・中曽根： 絹紡工程における静電気発生状況について. 電試彙報, 19巻, 3号, p. 177.
2) 大滝善太郎： 静電器側定のための直流型真空管電位計. 応用物理, 24巻, 8号, p. 338.
3) 橘 高 重 義： 真空管電位計による電荷密度の測定法. 応用物理, 22巻, 7-8号, p. 278.

(b)　等価入力容量をできるだけ小にする。

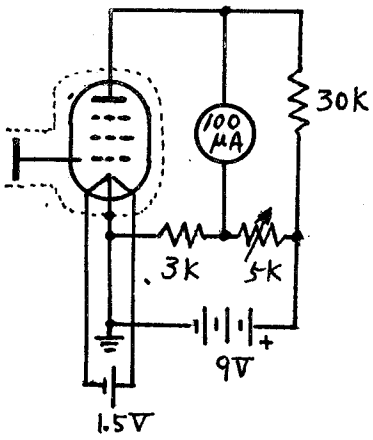
(c)　入力回路時定数を数秒以上にする。

これら4個の条件を同時に満足させることは，適当な方法をとれば，あるていど実現できる。

(a)のグリッド電流をできるだけ小にするには，電位計管として作られているものを用いると10^{-14}A以下にできるが，また受信用真空管でも代用できる。例えば，後にのべる試作に用いた3S4を多数の中から10^{-13}Aていどのものをえらび，これをアルコールで洗い，後に，乾燥して，シリコーン・ワニスで表面処理をすれば10^{-14}Aていどのものが求められる。勿論，プレート電圧は10V以下で，ヒーター電圧は定格の1/2～2/3で用いる。尚光を完全にさえぎることが大切で，ごく僅かの光の侵入でも大きいグリッド電流が流れる。

次に(b)の等価入力容量を小にする条件であるが，これは後にのべる理由から，入力電圧をできるだけ大きくするために必要である。この容量の大部分は，測定電極とリード線の接地部への静電容量であつて，これをできるだけ小にすることがのぞましい。プローブとしては，ガード・リング型よりは，ガード・ウエル型がより正確な測定と，入力電圧の調整ができるのですぐれている。しかしこのプローブを真空管から離して使用すれば，リード線と接地部との間の容量が増して面白くない。

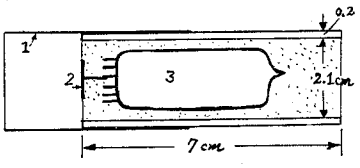
第3の問題としては，グリッド・リークとしての高抵抗を用いる方法と，グリッドを浮かして用いる方法との良否の問題がある。10^{11}～$10^{12}\,\Omega$ていどの安定な抵抗器が容易に入手できれば用いた方がよいときがある。このときは適当なバイアスをかけてA級増巾で用いられるので，正負の入力に対して直線的に目盛ることができる。安定な高抵抗が入手困難か，又は3の項でのべるプローブを用いるときには，むしろ，グリッドを浮かして用いる方がよい。従つて，このとき等価入力抵抗はグリッドとその他の電極ピンとの間のガラス表面のリーク抵抗である。



第1図　試作回路結線図

3.　試 験 回 路

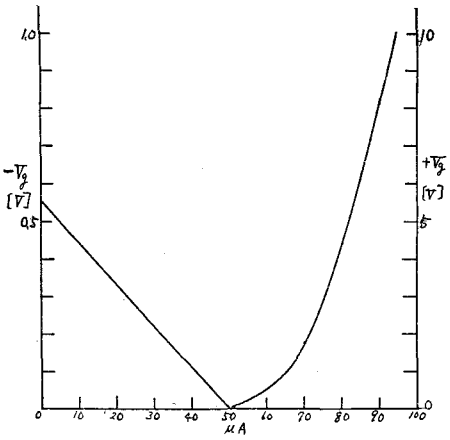
2でのべた条件を考慮に入れて，第1図の接続の回



第2図　プ ロ ー ブ 構 造

1. シールド筒　2. 測定電極　3. 真空管

路を試作した。直空管は3S4の受信管で，プレート電源には9V，ヒーター電源には1.5Vの乾電池を用いてポータブルにした。プローブの実際の寸法は第2図に示すようで，この中に測定電極として直径1cmの銅の円板と真空管を入れている。入力電圧 V_g と100 μA の電流計の読みとの較正値は第3図に示すようで，正負の入力電圧で，電流計の読みが不平衡になる欠点がある。第2図から明らかのように測定電極とグリッド間は非常に短かくなつている。真空管全体を銅の円筒でシールドし，シールドの一部は滑動してその長さを調整できるようにしてある。この中にワックスを充たして黒い布で測定電極の下を覆い，光の侵入を完全に阻止し又同時に湿気を防止している。

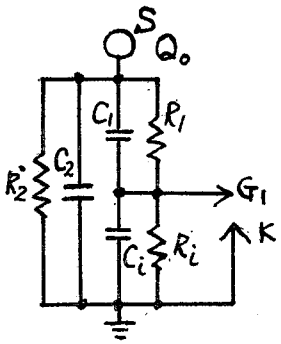


第3図　電流計の振れ—入力電圧曲線

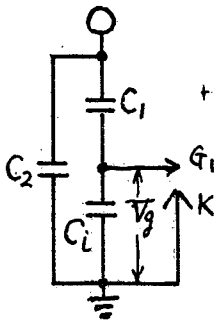
4.　被測定荷電体とプローブとの関係

静電気を測定するときは，グリッドに加えられる電圧 V_g の大さは，被測定荷電体とプローブとの関係によつて大きく左右されるので，この関係をよく理解することが非常に大切である。被測定荷電体を含めた入力回路を，電気的等価回路で表わすと，第4図のようになる。この図で S は荷電体，C_1 と R_1 は荷電体と測定電極間の静電容量とリーク抵抗，C_2 と R_2 は S と大地又は接地物体（主としてプローブ外筒）との間の静電容量とリーク抵抗，および C_i と R_i はプローブの等価入力容量と等価入力抵抗である。

R_1 と R_2 は共に大気の湿度によつて大きく左右される。しかし表面電荷の測定が問題となるときは，大ていよく乾燥しているので R_1 と R_2 は共に非常に大きな値で $10^{14}\,\Omega$ 以上と考えられる。従つて，R_1, $R_2 \gg R_i$ であるので，R_i が考慮される場合は V_g が非常に小になつて測定が困難になる。



第4図　入力等価回路



第5図　簡単化された等価回路

次に R_i の値を決める条件を考える。この測定では静電誘導により誘起される電荷を，測定電極と接地体との間の電圧に変えてグリッドに加える。従つて直接測定される V_g は，被測定荷電体を測定

電極の前に急に持つてきたときに生ずるキック電圧である。この場合入力回路の時定数を大きくとれば出力波形が充分平らに引き延ばされて，電流計の振れを読みとることができる。ところがこの時定数は R_i と C_i の積であるので，C_i をできるだけ小にする要求を考慮すると，R_i を大きくすることが必要条件になつてくる。R_i が $10^{11}\,\Omega$ ていどで，C_i が 10 pF ていどでは時定数 1 秒ていどになり良くない。C_i を 5 pF ていどに下げたときは，R_i が $10^{12}\,\Omega$ ていどは必要になる。そうすれば 5 秒の時定数に改善される。要は，時定数を充分大きくして，C_i の電荷を R_i によつて減少させる影響を考えなくてよいようにすることである。

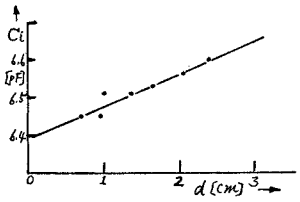
これらの条件のもとでは，第 4 図の等価回路は第 5 図のように，C_1, C_2, C_i の 3 この静電容量だけの組合せで表わされる。この等価回路から V_g を計算すると (1) 式が得られる。

$$V_g = \frac{Q_0}{C_i\left(1+\frac{C_2}{C_1}\right)+C_2} \qquad (1)$$

ただし　Q_0 = 被測定表面電荷

次に C_1, C_2 および C_i の値が，条件に応じて，どのように変るかを調べる。C_i はシールド筒の位置を一定にすれば一定になる。C_1 と C_2 は，被測定表面電荷の存在する面積と接地物体との関係により，非常に複雑な関数になる。そこで次の 2 この条件に分けて調べる。

(a) プローブを直接被測定荷電表面におくか，または，非常に接近しておく場合。測定電極とシールド筒の前面との距離を d とすれば，3 この C は d だけの関数で表わされるが，理論式は非常に複雑になるので，実験値をもとにして考える。C_1 と C_2 の値を測定するには被測定電荷の面積に相当する銅板を等価な電極板として，普通の Q メーターを用いた。従つて 0.05 pF 以下の測定には誤差が多く 0.01 pF 以下は測定できなかつた。この場合の条件では，広く分布している電荷についても，シールド筒内の電荷だけが測定の対象になる。C_i の測定値は第 6 図のようになり，(2) 式の実験式を得た。



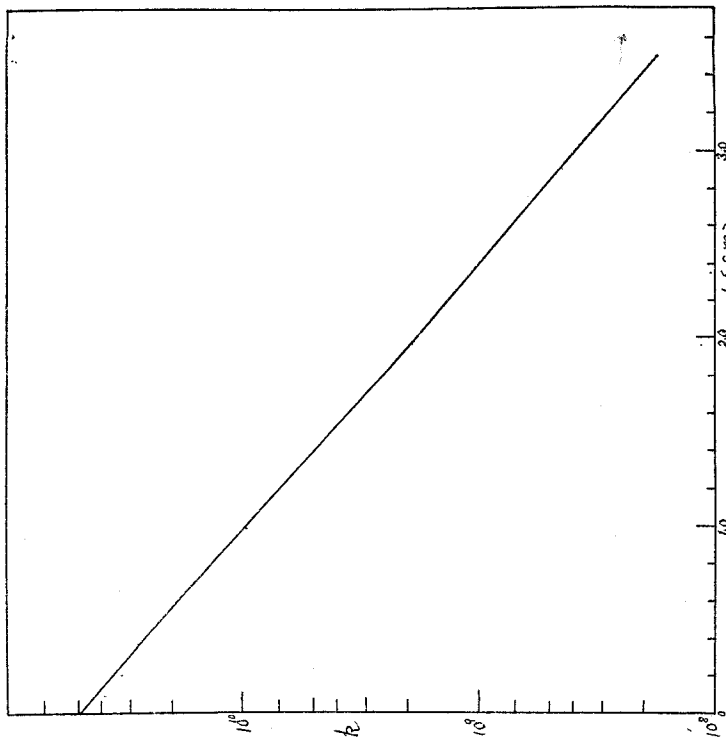
第 6 図　d—C_i 曲線

$$C_i = 6.39 + 0.86\,d \qquad (2)$$

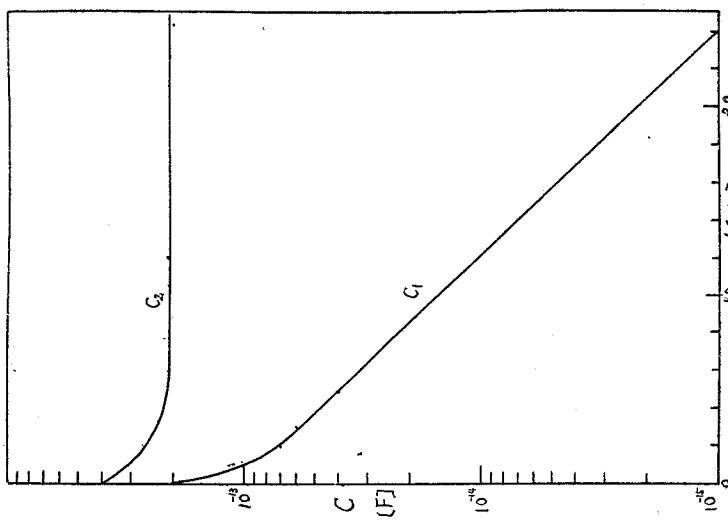
C_i: [pF],　　d: [cm]

C_1 と C_2 の d についての測定値は第 7 図のようになる。被測定荷電表面とシールド筒前面との距離を l とするとき，この図の値は $l=0.1$ cm のものである。C_1 の値は，$l<0.1$ cm および $d>0.3$ cm の範囲では，$\log C_1 \propto d$ の関係にあることが推測される。この範囲の数値は誤差が多いか又は測定できなかつたが，ガードウエル型容量器の理論的近似式[4] が $\log C \propto d$ の関

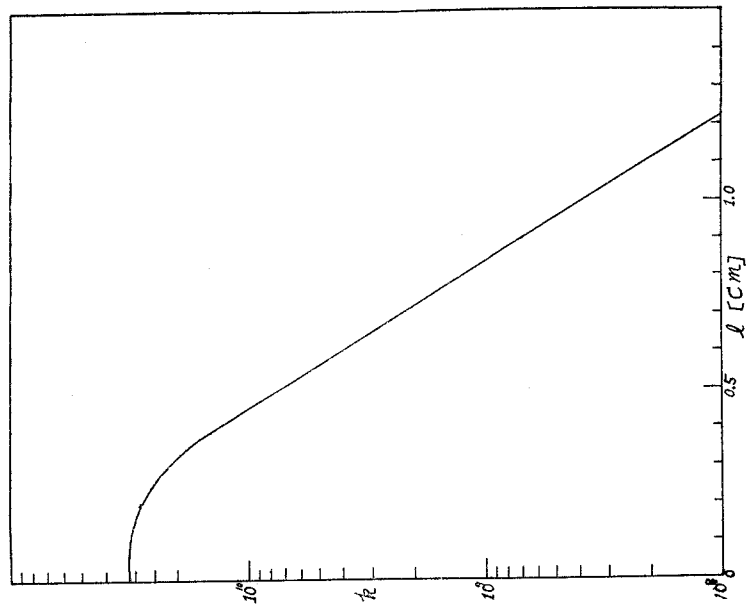
4) 鈴木洋一：微小容量標準器設計に関する基礎的諸問題について．電試彙報，20 巻，5 号，p. 373.



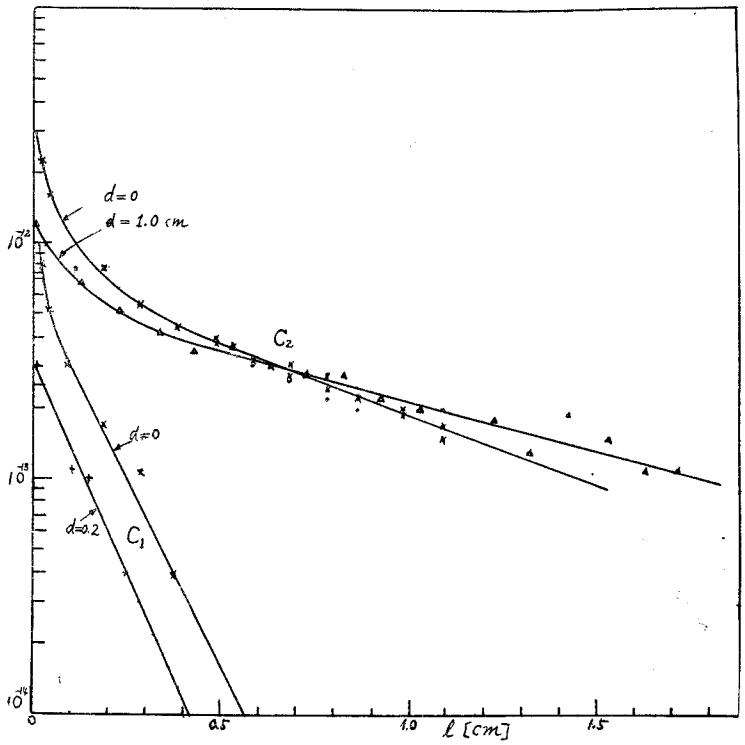
第 8 図　プローブを被測定荷電体直前においたときの入力較正曲線



第 7 図　プローブを被測定荷電体直前においたときの C_1 と C_2 の d による変化　$l = 0.1$ cm



第10図 プローブを離しておいたときの η の l による変化
$d=0$ cm　6 cm ϕ の円板使用のとき



第9図 プローブを離しておいたときの C_1 と C_2 の
l による変化　6 cm ϕ 円板使用

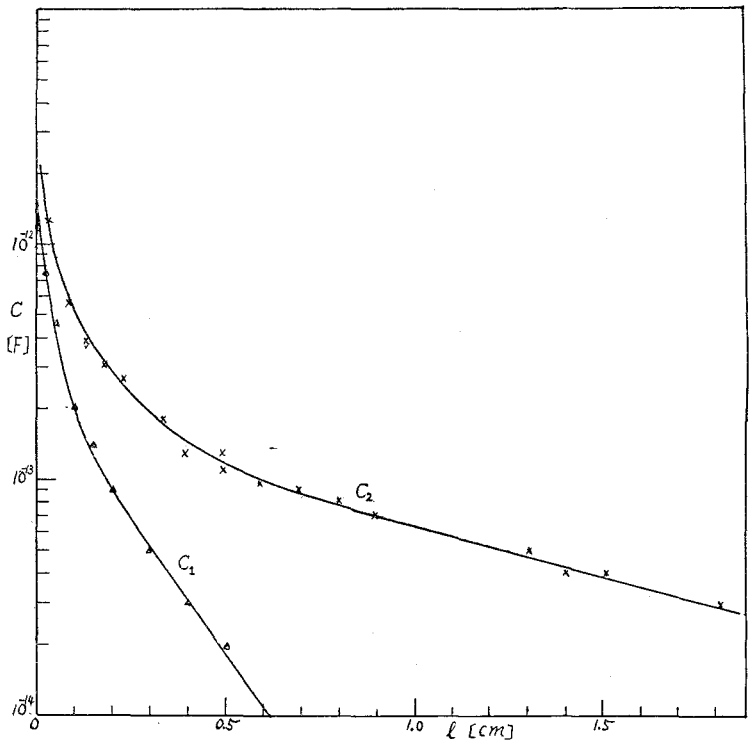
係があることが知られているので，第7図の C_1 の曲線は大体当を得たものと考えられる。

C_2 は $d>0.5$ cm の範囲では一定である。ここで(1)式を変形して

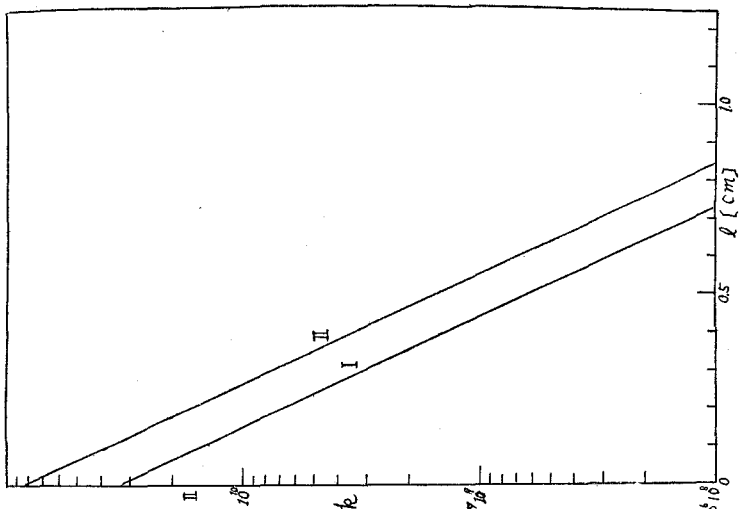
$$\frac{V_g}{Q_0}=\frac{1}{C_i(1+C_2/C_1)+C_2} \equiv k \qquad (3)$$

とおく。この k を入力較正係数とすれば，k は d の関数で表わされる。k の計算結果は，第8図の曲線になる。即ち同一電荷 Q_0 に対して，d を直線的に変化すると，直接測定される値は対数的に減少するこが知られる。

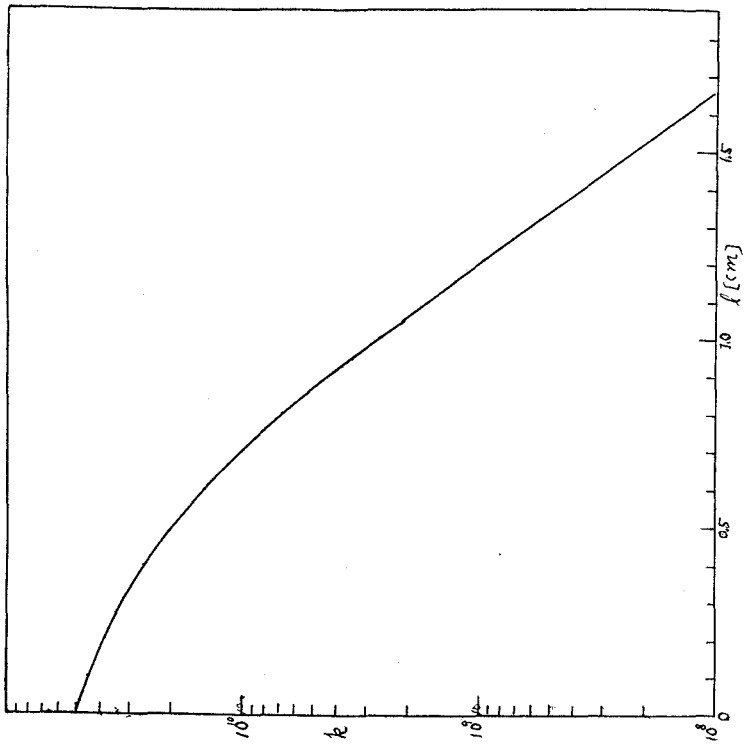
(b) プローブを被測定荷電表面より離して用いる場合。d を一定にして，C_1 と C_2 を l の関数で表わすと，第9図と第11図が得られる。この場合は一般に荷電面積がプローブの断面より広いので，測定の対応電極板として，6 cm の直径の円板を用いたのが第9図の場合である。これに比較するために1 cm 直径の円板を用いたものを第11図に示した。C_1 は $d=0$ 附近以外では $\log C_1 \propto l$ の形をとることは，(a)の場合と同様である。また $d=0$ ときでも，$l>0.1$ cm



第11図　プローブを離しておいたときの C_1 と C_2 の l による変化
$d=0$ cm　1 cm ϕ の円板使用



第13図 プローブを離しておいたときの k の l による変化
d=1.0cm
I—1.0 cm ϕ の円板　II—6.0 cm ϕ の円板



第12図 プローブを離しておいたときの k の l による変化
d=0 cm　1 cm ϕ の円板使用

の範囲では同様の関数で表わされる。d が大きくなると，遮蔽効果が表われて，C_1 の傾斜が大きくなる。$d=0$ のときのを計算すると第10図のように荷電表面に接近すると飽和して入力に変化が生じなくなる。$d=1.0$ cm の k の値は第13図IIに示した。この場合は C_1 の値は推定値であるので傾向を知るだけである。荷電面積を直径1cmの円板と等価なときの k は第12図に $d=0$ の条件で示してある。また $d=1.0$ cm の k は第13図Iに示した。

実際の測定においては，$d=0$ では l が非常に小さいときは第12図の曲線に従い，l が大きくなるにつれて，対象になる荷電体の面積が次第に大きくなつて，第10図 k の曲線に近づく。d が大きくなり充分遮蔽効果がでると，k は第13図Iの曲線からIIの曲線に移つてゆく。このように k は l と d の複雑な関数になることが知られる。従つてここでは定性的な関係だけが明らかになつて，今後の研究の指針が得られた。

5. むすび

上記の検討によつて，次のことが知られた。

第1にプローブについて改良を加えて，等価入力容量を6.5 pFていどに減少した。入力回路の時定はそれに応じて大きくし R_i の影響を無視できるようにした。次の被測定物体を含めた入力回路を検討して，プローブを荷電表面上にごく接近しておくときの入力較正係数 k を，d の関数で，かなり信頼できる値を得た。これにより測定値の信頼度が増したといえる。プローブを離して用いるときについては定性的な結果だけであるので，今後の問題として残ることになる。

おわりに，この研究に種々の援助をして下された本学電気工学室の諸教官，および実験にたずさわつた本学卒業生中野嘉明氏に感謝する。

線間短絡，一線地絡が同時に発生する場合の凸極同期発電機の過渡現象

三　浦　五　郎

Transients of Salient-pole Synchronous Machine on a Phase Grounded and Two Other Short-circuited Faults

Goro Miura

Abstract

In this paper, the transient performances of a salient-pole type synchronous generator are solved on armature currents, field current, amortisseur currents, phase voltages and short-circuit torque, when there occur at terminals a phase grounded and two other short-circuited faults.

As a result, some formulas are obtained in convenient forms, which can be utilized for the comprehension of transient characteristics of the machine.

I. 緒　　言

凸極同期発電機が，電力系統における種々の短絡故障によつて起こる過渡現象の解明は，機器の設計，保護ならびに系統の運転上甚だ重要な問題であることは言をまたない。電機単独の問題としても，短絡故障には3相短絡，線間短絡，1相中性点短絡，2相中性点短絡の4種類があり，そのいづれについても在来から論議されている。ここにとりあげたのは，線間短絡と1相中性点間短絡とが同時に発生する場合の故障であつて，上記4種類の基本的故障の多重問題である。しかし多重問題はこれ以外に起こり得ないのであつて，その意味で基本的故障に比肩する問題といえる。実際には3相短絡と同様，起こる機会は甚だ少ない。そして故障の程度は，3相短絡と2相中性点短絡の中間に位することが推察される。

II. 基礎方程式とその解

同期機械については，基準直交系における Park's equation を用いる。過渡現象中は励磁の変化はないとして，同期リアクタンスに次過渡値を用い，回転子の全回路抵抗を零とおく。なお鉄芯飽和は無視する。さて発電機動作に対する基準系方程式は，電機子抵抗を省略すれ

$$\left.\begin{aligned}-e_d &= px_d'' i_d + x_q'' i_q \\ -e_q &= E - x_d'' i_d + px_q'' i_q \\ -e_0 &= px_0 i_0 \\ E &= -x_{afd} I_{f0}\end{aligned}\right\} \tag{1}$$

I_{f0} は無負荷誘起電圧を発生するに必要な励磁直流である。

上式を $(\alpha\beta 0)$ 軸に変換する。同軸は本題のごとき不平衡故障を処理するに便である[1]。

$$\left.\begin{aligned}e_a &= e_\alpha + e_0 \\ e_b &= -\frac{1}{2}e_\alpha + \frac{\sqrt{3}}{2}e_\beta + e_0 \\ e_c &= -\frac{1}{2}e_\alpha - \frac{\sqrt{3}}{2}e_\beta + e_0\end{aligned}\right\} \tag{2}$$

$$\left.\begin{aligned}e_d &= e_\alpha \cos\theta + e_\beta \sin\theta \\ e_q &= e_\alpha \sin\theta - e_\beta \cos\theta\end{aligned}\right\} \tag{3}$$

ば (3) 式は Camburn 氏等[2] によつて導出されている。以上の関係は電圧 e のみならず，電流 i，磁束 ϕ についても成立することは当然である。(3) 式によつて Park's equation (1) 式を変換するときは

$$\left.\begin{aligned}-e_\alpha &= \frac{p}{2}\left[x_d'' + x_q'' + (x_d'' - x_q'')\cos 2\theta\right] i_\alpha \\ &\quad + \frac{p}{2}(x_d'' - x_q'')\sin 2\theta\, i_\beta + E\sin\theta \\ -e_\beta &= \frac{p}{2}(x_d'' - x_q'')\sin 2\theta\, i_\alpha \\ &\quad + \frac{p}{2}\left[x_d'' + x_q'' - (x_d'' - x_q'')\cos 2\theta\right] i_\beta - E\cos\theta \\ -e_0 &= px_0 i_0\end{aligned}\right\} \tag{4}$$

これも古く Clark 氏等によつて発表されている[3]

つぎに発電機の端子条件として無負荷より a 相地絡，bc 両相間短絡を惹起することとすれば，次式のようになる。

$$\left.\begin{aligned}e_a &= 0 \\ e_b &= e_c \\ i_b + i_c &= 0\end{aligned}\right\} \tag{5}$$

1) E. Clarke: Circuit Analysis of A-C Power Systems. Vol. I, p. 308.
2) R. D. Camburn and E.T.B. Gross: Analysis of Synchronous Machine Short Circuits, T.A.I.E.E. **69**, 671 (1950).
3) E. Clarke, C. N. Weygandt and C. Concordia: Overvoltages Caused by Unbalanced Short Circuits, T. A. I. E. E. **57**, 453 (1938).

これを $(\alpha\beta 0)$ 軸に変換すれば

$$\left.\begin{aligned} e_\alpha + e_0 &= 0 \\ e_\beta &= 0 \\ i_\alpha &= 2i_0 \end{aligned}\right\} \tag{6}$$

(4) 式に条件 (6) 式を賦与するが，抵抗分が無いからこの基礎微分方程式は，直ちに解くことができる。両辺の p は積分して払うことができ，その際の積分常数は $t=0$ において $i_\alpha = i_\beta = 0$ より求め得る。かくして i_α, i_β は次式のごとく算出される。

$$\left.\begin{aligned} i_\alpha &= \frac{2E}{\varDelta}\left\{2x_q''\cos\theta - (x_d''+x_q'')\cos\theta_0 - (x_d''-x_q'')\cos(2\theta-\theta_0)\right\} \\ i_\beta &= \frac{2E}{\varDelta}\left\{(2x_q''+x_0)\sin\theta - (x_d''+x_q''+x_0)\sin\theta_0 + (x_d''-x_q'')\sin(2\theta-\theta_0)\right\} \\ \varDelta &= x_d''(x_0+2x_q'')+x_q''(x_0+2x_d'') \\ &\quad -\left[x_d''(x_0+2x_q'')-x_q''(x_0+2x_d'')\right]\cos 2\theta \end{aligned}\right\} \tag{7}$$

(7) 式は減衰を考慮しない突流を示す。同式で x_0 を $4x_0$ と置換するときは，a 線開放，bc 線間短絡の解式と全く一致することがわかる。

また i_α, i_β の各項を Fourier series によつて展開することもできる。これは次節の減衰率の適用に関係を有するので，一括して示せばつぎのようになる。

i_α の第1項……奇数高調波 ……減衰率　C
〃　第2項……偶数　〃 } …… 〃　$T_{a\alpha}$
〃　第3項……偶数　〃 }
i_β の第1項……奇数高調波……減衰率　C
〃　第2項……偶数　〃 } …… 〃　$T_{a\beta}$
〃　第3項……偶数　〃 }

III.　逆相リアクタンス

突流式 (7) を完成するには，減衰時定数 C, $T_{a\alpha}$, $T_{a\beta}$ を誘導する必要がある。減衰率の表示には，逆相リアクタンス x_2 を用いるのが便利であるから，まずこれから求めることにしよう。前述のとおり i_α, i_β のそれぞれ第1項は奇数調波であり，電流の基本波成分を含んでいる。Fourier 展開によつて示せば

$$\left.\begin{aligned} i_{\alpha\,(0dd)} &= \frac{4E}{x_0+2x_d''+\sqrt{(x_0+2x_d'')(x_0+2x_q'')x_d''/x_q''}}\sum_{n=0}^{\infty}(-b)^n\cos(2n+1)\theta \\ i_{\beta\,(0dd)} &= \frac{2E}{x_d''+\sqrt{x_d''\,x_q''(x_0+2x_d'')/(x_0+2x_q'')}}\sum_{n=0}^{\infty}(-b)^n\sin(2n+1)\theta \end{aligned}\right\} \tag{8}$$

ただし

$$b=\frac{\sqrt{x_q''(x_0+2x_d'')}-\sqrt{x_d''(x_0+2x_q'')}}{\sqrt{x_q''(x_0+2x_d'')}+\sqrt{x_d''(x_0+2x_q'')}} \tag{9}$$

i_α, i_β の基本波成分 $i_{\alpha 1}$, $i_{\beta 1}$ は (8) 式の級数第1項である。そのベクトル量を $\dot{i}_\alpha$, $\dot{i}_\beta$ とするときは

$$\begin{cases} i_{\alpha 1}=\dot{i}_\alpha \text{ の実数部} \\ i_{\beta 1}=\dot{i}_\beta \text{ の実数部} \end{cases}$$

であるから明らかに

$$\dot{i}_\alpha=\frac{4E\varepsilon^{j\theta}}{x_0+2x_d''+\sqrt{(x_0+2x_d'')(x_0+2x_q'')x_d''/x_q''}}$$

$$\dot{i}_\beta=\frac{-j2E\varepsilon^{j\theta}}{x_d''+\sqrt{x_d''x_q''(x_0+2x_d'')/(x_0+2x_q'')}}$$

一方，Clark によつて $(\alpha\beta 0)$ 軸と対称座標軸との関係は

$$\begin{cases} \dot{i}_1=\frac{1}{2}(\dot{i}_\alpha+j\dot{i}_\beta) \\ \dot{i}_2=\frac{1}{2}(\dot{i}_\alpha-j\dot{i}_\beta) \end{cases}$$

のごとく与えられるから，これより正相および逆相電流は次式のように算出される。

$$\left.\begin{aligned} \dot{i}_1&=\frac{1}{D}\Big\{x_q''(x_0+4x_d'')(x_0+2x_q'') \\ &\qquad+(x_0+4x_q'')\sqrt{x_d''x_q''(x_0+2x_d'')(x_0+2x_q'')}\Big\}E\varepsilon^{j\theta} \\ \dot{i}_2&=-\frac{1}{D}x_0\Big\{x_q''(x_0+2x_q'')+\sqrt{x_d''x_q''(x_0+2x_d'')(x_0+2x_q'')}\Big\}E\varepsilon^{j\theta} \\ D&=\Big[x_d''(x_0+2x_q'')+\sqrt{x_d''x_q''(x_0+2x_d'')(x_0+2x_q'')}\Big] \\ &\qquad\times\Big[x_q''(x_0+2x_d'')+\sqrt{x_d''x_q''(x_0+2x_d'')(x_0+2x_q'')}\Big] \end{aligned}\right\} \tag{10}$$

別宮貞俊氏は1線地絡，2線間短絡における対称分電流は

$$\frac{\dot{i}_1}{\dot{i}_2}=\frac{x_0+4x_2}{-x_0} \tag{11}$$

であることを古くに発表されている[4]。(10) 式を (11) 式に代入して運算すれば，逆相リアクタンス x_2 は次式のごとく求まる。

$$x_2=\frac{2x_d''x_q''+\sqrt{x_d''x_q''(x_0+2x_d'')(x_0+2x_q'')}}{x_0+2x_d''+2x_q''} \tag{12}$$

上の x_2 において，$x_0=\infty$ とすれば線間短絡の場合，$x_0=0$ とすれば3相短絡の場合，また x_0 を

4) 別宮貞俊： 増補対称座標法解説. p. 72.

$4x_0$ と置換すれば2線地絡の結果[5] と一致することがわかる。

IV. 減衰率の算定

減衰率は回転子回路の磁束に基づくものと，電機子回路の磁束に基づくものとの2種類に大別される。まず前者の減衰率は，回転子回路の直流分および偶数高調波の磁束を支配し，したがつて i_α, i_β の基本波を含む奇数調波成分を支配することになる。対称座標法の見地からみれば，正相基本波電流に関しては本短絡は，x_e なる外部リアクタンスを通じての等価3相故障に等しい。ここに x_e は

$$x_e = \frac{x_0 x_2}{x_0 + 4x_2} \tag{13}$$

であることは別宮氏の方法[4] から容易に導かれる。故に短絡時定数 T_d'', T_d' は次式で示される。

$$\left.\begin{aligned} T_d'' &= T_{d0}'' \frac{x_d'' + x_e}{x_d' + x_e} \\ T_d' &= T_{d0}' \frac{x_d' + x_e}{x_d + x_e} \end{aligned}\right\} \tag{14}$$

ただし T_{d0}'' および T_{d0}' はそれぞれ，次過渡および過渡直軸開路時定数である。

かくして i_α, i_β の奇数調波成分はつぎのごとくなる。

$$\left.\begin{aligned} i_{\alpha(0dd)} &= \frac{4}{\Delta} x_q'' EC\cos\theta \\ i_{\beta(0dd)} &= \frac{2}{\Delta}(2x_q'' + x_0) EC\sin\theta \end{aligned}\right\} \tag{15}$$

ここに

$$C = \left[\left(1 - \frac{x_d'' + x_e}{x_d' + x_e}\right)\varepsilon^{-t/T_d''} + \left(\frac{x_d'' + x_e}{x_d' + x_e} - \frac{x_d'' + x_e}{x_d + x_e}\right)\varepsilon^{-t/T_d'} + \frac{x_d'' + x_e}{x_d + x_e}\right] \tag{16}$$

つぎに電機子回路に基づく減衰率は，α, β 2回路の磁束をおのおの独立的に支配する。α 回路は a 相捲線のみ関与するが，a 相と大地間の抵抗およびリアクタンスは $r + r_g$, $x_2 + x_g$ である。また

$$\begin{cases} r_0 = r + 3\,r_g \\ x_0 = x_2 + 3\,x_g \end{cases}$$

より直ちに

$$T_{a\alpha} = \frac{2x_2 + x_0}{2r + r_0} \tag{17}$$

5) W. C. Deusterhoeft: The Negative-Sequence Reactance of an Ideal Synchronous Machine, T. A. I. E. E. 68, 510 (1949).

4) 前出.

を得る。$T_{a\alpha}$ は i_α のみならず，i_0 にも適用される。また β 回路の抵抗およびリアクタンスは $2r$, $2x_2$ であるから，直ちに

$$T_{a\beta}=\frac{x_2}{r} \tag{18}$$

以上の減衰時定数を II 節最後に述べたことによつて，(7) 式の各項に附加すればよい。

さて (2) 式におけると同様の電流変換式を用い，(6) 式の条件を代入すれば

$$\left.\begin{aligned} i_a&=\frac{3}{2}i_\alpha \\ i_b&=-i_c=\frac{\sqrt{3}}{2}i_\beta \end{aligned}\right\} \tag{19}$$

を得る。これより不平衡突発電流 i_a, i_b, i_c は，つぎのように算出されるのである。

$$\left.\begin{aligned} i_a&=\frac{3E}{\varDelta}\left\{2x_q''C\cos\theta-\left[(x_d''+x_q'')\cos\theta_0-(x_d''-x_q'')\cos(2\theta-\theta_0)\right]\varepsilon^{-t/T_{a\alpha}}\right\} \\ i_b&=-i_c=\frac{\sqrt{3}E}{\varDelta}\left\{(2x_q''+x_0)C\sin\theta\right. \\ &\quad\left.-\left[(x_d''+x_q''+x_0)\sin\theta_0-(x_d''-x_q'')\sin(2\theta-\theta_0)\right]\varepsilon^{-t/T_{a\beta}}\right\} \end{aligned}\right\} \tag{20}$$

$\varDelta$, C はすでに求めた。$t=0$ の瞬間では $i_a=i_b=i_c=0$ を満足し，$t=\infty$ では全減衰項は消失する。

V. 界磁過渡電流

回転子各部の電流を計算するには，回転子附着の両軸電流 i_d, i_q を知る必要がある。端子条件 (5) 式を用いれば，直交軸と相軸の電流変換は

$$\left.\begin{aligned} i_d&=\frac{2}{3}i_a\cos\theta+\frac{2}{\sqrt{3}}i_b\sin\theta \\ i_q&=\frac{2}{3}i_a\sin\theta-\frac{2}{\sqrt{3}}i_b\cos\theta \end{aligned}\right\} \tag{21}$$

で与えられるから，これに前節の i_a, i_b を代入すればよい。

$$\left.\begin{aligned} i_d&=\frac{E}{\varDelta}\left\{(4x_q''+x_0-x_0\cos2\theta)C\right. \\ &\quad-2\left[(x_d''+x_q'')\cos\theta_0\cos\theta-(x_d''-x_q'')\cos\theta\cos(2\theta-\theta_0)\right]\varepsilon^{-t/T_{a\alpha}} \\ &\quad\left.-2\left[(x_d''+x_q''+x_0)\sin\theta_0\sin\theta-(x_d''-x_q'')\sin\theta\sin(2\theta-\theta_0)\right]\varepsilon^{-t/T_{a\beta}}\right\} \\ i_q&=-\frac{E}{\varDelta}\left\{x_0C\sin2\theta\right. \\ &\quad+2\left[(x_d''+x_q'')\cos\theta_0\sin\theta-(x_d''-x_q'')\sin\theta\cos(2\theta-\theta_0)\right]\varepsilon^{-t/T_{a\alpha}} \\ &\quad\left.-2\left[(x_d''+x_q''+x_0)\sin\theta_0\cos\theta-(x_d''-x_q'')\cos\theta\sin(2\theta-\theta_0)\right]\varepsilon^{-t/T_{a\beta}}\right\} \end{aligned}\right\} \tag{22}$$

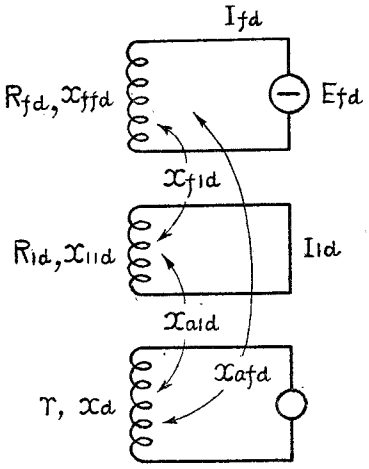
i_d, i_q ともにその第1項は偶数高調波（永久値を含む）を，第2, 3項は奇数高調波を表わす。i_d の第1項はその3項とも直流分を含んでいるが，i_q の第1項には含まれていないことも，(8)式と比較考察すれば明瞭である。

さて直軸捲線には3個の回路があり，その界磁回路とアモルト回路についてはつぎの関係が成立する[6]。

$$\left.\begin{aligned} E_{fd} &= (R_{fd}+px_{ffd})I_{fd}+px_{f1d}I_{1d}+px_{afd}i_d \\ 0 &= px_{f1d}I_{fd}+(R_{1d}+px_{11d})I_{1d}+px_{a1d}i_d \end{aligned}\right\} \tag{23}$$

各定数は第1図に示すごとくである。上式より I_{fd} を求めると

$$\left.\begin{aligned} I_{fd} &= \frac{(px_{11d}+R_{1d})E_{fd}}{B(p)}-pG(p)i_d \\ B(p) &= (R_{fd}+x_{ffd}p)(R_{1d}+x_{11d}p)-x_{f1d}^2p^2 \\ G(p) &= \frac{1}{B(p)}\left[x_{afd}(R_{1d}+x_{11d}p)-x_{f1d}x_{a1d}p\right] \end{aligned}\right\} \tag{24}$$



第1図　直軸捲線回路

いま過渡現象中は $p=\infty$ で，I_{fd} の第1項は零となる。したがつて定態時 ($p=0$) の励磁直流のみを考慮すればよい。

$$I_{fd}(p=0)=I_{f0}=\frac{E_{fd}}{R_{fd}}$$

$$I_{fd}=I_{f0}-pG(p)i_d \tag{25}$$

あるいは

$$-x_{afd}I_{fd}=E+x_{afd}pG(p)i_d \tag{26}$$

上式の i_d は(22)式に求めた。この i_d の各項に，$x_{afd}pG(p)$ の対応値を乗じたものを求める。

i_d の直流分の次過渡成分，および直流分以外のすべての高調波においては，回転子全回路の抵抗はそのリアクタンスに比し省略できる。このときの $x_{afd}pG(p)$ は

$$\left[x_{afd}pG(p)\right]_{p=\infty}=k(x_d-x_d'')$$

ただし

$$k=\frac{x_{11d}x_{afd}^2-x_{f1d}x_{a1d}x_{afd}}{x_{11d}x_{afd}^2-2x_{f1d}x_{a1d}x_{afd}+x_{ffd}x_{a1d}^2} \tag{27}$$

i_d の直流分の過渡成分においては対応値は

$$\left[x_{afd}pG(p)\right]_{R_{1d}=\infty,\ p=\infty}=x_d-x_d'$$

また i_d の直流分の定常成分においては

6) 三浦五郎：直列コンデンサ三相故障時の同期機界磁内部における異常突流の解析．連大，365 (昭30).

$$\left[x_{afd}pG(p)\right]_{p=0}=0$$

である。以上より界磁電流の直流分の減衰は次式の F によるべきである。

$$F=(x_d''+x_e)\left[\left(\frac{k(x_d-x_d'')}{x_d''+x_e}-\frac{x_d-x_d'}{x_d'+x_e}\right)\varepsilon^{-t/T_d''}+\frac{x_d-x_d'}{x_d'+x_e}\varepsilon^{-t/T_d'}\right] \tag{28}$$

アモルトを有しないときは F は

$$F=(x_d-x_d')\varepsilon^{-t/T_d'}$$

である。

ところで i_d の直流分は C によつて減衰する。この直流分は(22)式の第1項

$$\frac{E}{\varDelta}(4x_q''+x_0-x_0\cos 2\theta)$$

に含まれる。この値は対称座標法の理論より，$\dfrac{E}{x_d''+x_e}$ であることが了解される。以上の関係を(25)または(26)式に代入すれば，界磁過渡電流はつぎのごとく完成する。

$$\left.\begin{aligned}I_{fd}=&I_{f0}+\frac{I_{f0}}{x_d''+x_e}F\\&+k(x_d-x_d'')I_{f0}\left\{\left[\frac{1}{\varDelta}(4x_q''+x_0-x_0\cos 2\theta)-\frac{1}{x_d''+x_e}\right]C\right.\\&-\frac{2}{\varDelta}\left[(x_d''+x_q'')\cos\theta_0\cos\theta-(x_d''-x_q'')\cos\theta\cos(2\theta-\theta_0)\right]\varepsilon^{-t/T_{a\alpha}}\\&\left.-\frac{2}{\varDelta}\left[(x_d''+x_q''+x_0)\sin\theta_0\sin\theta-(x_d''-x_q'')\sin\theta\sin(2\theta-\theta_0)\right]\varepsilon^{-t/T_{a\beta}}\right\}\end{aligned}\right\} \tag{29}$$

$t=0$ の瞬間は $I_{fd}=I_{f0}$, $t=\infty$ では偶数高調波の永久項が残存する。

VI. 制動捲線電流

直軸および横軸のアモルト電流 I_{1d}, I_{1q} についても，界磁電流 I_{fd} と同様の計算によつて求まる。(23)式を I_{1d} について解けば

$$\left.\begin{aligned}I_{1d}&=-\frac{px_{f1d}}{B(p)}E_{fd}-pH(p)i_d\\H(p)&=\frac{1}{B(p)}\left[x_{a1d}(R_{fd}+x_{ffd}p)-x_{f1d}x_{a1d}p)\right]\end{aligned}\right\} \tag{30}$$

定態時は $I_{1d}(p=0)=0$ である。故に

$$I_{1d}=-pH(p)i_d$$

$pH(p)$ あるいは $x_{a'd}pH(p)$ の対応値を求める。

$$\begin{cases}[x_{a1d}pH(p)]_{p=\infty}=(1-k)(x_d-x_d'')\\[x_{a1d}pH(p)]_{R_{1d}=\infty,\,p=\infty}=0\\[x_{a1d}pH(p)]_{p=0}=0\end{cases}$$

したがつて直流分の減衰については，i_d は C によつたが，I_{1d} は次式

$$R=(1-k)(x_d-x_d'')\varepsilon^{-t/T_d''} \tag{31}$$

によるべきである。

かくて直軸アモルト電流 I_{1d} はつぎのように算出される。

$$\left.\begin{aligned}-x_{a1d}I_{1d}=&\frac{E}{x_d''+x_e}R\\&+(1-k)(x_d-x_d'')E\left\{\left[\frac{1}{\varDelta}(4x_q''+x_0-x_0\cos 2\theta)-\frac{1}{x_d''+x_e}\right]C\right.\\&-\frac{2}{\varDelta}\left[(x_d''+x_q'')\cos\theta_0\cos\theta-(x_d''-x_q'')\cos\theta\cos(2\theta-\theta_0)\right]\varepsilon^{-t/T_{a\alpha}}\\&\left.-\frac{2}{\varDelta}\left[(x_d''+x_q''+x_0)\sin\theta_0\sin\theta-(x_d''-x_q'')\sin\theta\sin(2\theta-\theta_0)\right]\varepsilon^{-t/T_{a\beta}}\right\}\end{aligned}\right\} \tag{32}$$

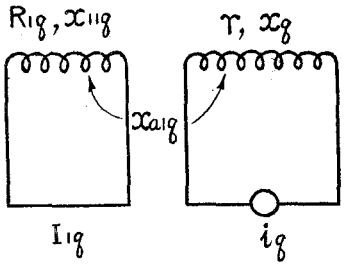
つぎに横軸アモルト電流 I_{1q} については第2図の回路定数に対し

$$0=(R_{1q}+px_{11q})I_{1q}+px_{a1q}i_q$$

が成立する。i_q はすでに求めたが直流分を有しないから，全交流分に関しては $p=\infty$ とおいて

$$x_{a1q}I_{1q}=-(x_q-x_q'')i_q \tag{33}$$

を得る。これを計算すれば次式のごとくなる。



第2図　横軸捲線回路

$$\left.\begin{aligned}x_{a1q}I_{1q}=&\frac{(x_q-x_q'')E}{\varDelta}\left\{x_0C\sin 2\theta\right.\\&+2\left[(x_d''+x_q'')\cos\theta_0\sin\theta-(x_d''-x_q'')\sin\theta\cos(2\theta-\theta_0)\right]\varepsilon^{-t/T_{a\alpha}}\\&\left.-2\left[(x_d''+x_q''+x_0)\sin\theta_0\cos\theta-(x_d''-x_q'')\cos\theta\sin(2\theta-\theta_0)\right]\varepsilon^{-t/T_{a\beta}}\right\}\end{aligned}\right\} \tag{34}$$

VII.　等価励磁と短絡相電圧

直軸と横軸に存在する磁束 ψ_d, ψ_q を考える。

$$\left.\begin{aligned}\psi_d&=x_{afd}I_{fd}+x_{a1d}I_{1d}+x_di_d\\\psi_q&=x_{a1q}I_{1q}+x_qi_q\end{aligned}\right\} \tag{35}$$

I_{fd}, I_{1d}, I_{1q} はすでに算出したから，これらを上式に代入してさらに

$$E+\frac{E}{x_d''+x_e}(R+F)=\left\{E+\frac{x_d-x_d''}{x_d''+x_e}E\right\}C$$

の関係を利用すれば，直軸の2回転子回路に基づく等価励磁は

$$-(x_{afd}I_{fd}+x_{a1d}I_{1d})=EC+(x_d-x_d'')i_d$$

となる。横軸励磁はアモルト回路による $x_{q1q}I_{1q}$ だけである。以上の関係を用いれば，(35) 式の ψ_d, ψ_q はつぎのようになる。

$$\left.\begin{aligned}\psi_d&=-EC+x_d''i_d\\ \psi_q&=x_q''i_q\end{aligned}\right\}\tag{36}$$

ここに i_d, i_q は (22) 式に示すとおりである。

いま i_d, i_q を (3) 式に示すごとき電流変換によつて，i_α, i_β で表示すれば

$$\begin{cases}\psi_d=-EC+x_d''(i_\alpha\cos\theta+i_\beta\sin\theta)\\ \psi_q=x_q''(i_\alpha\sin\theta-i_\beta\cos\theta)\end{cases}$$

故に a 相磁束 ψ_a はつぎのように計算される。

$$\begin{aligned}\psi_a&=\psi_d\cos\theta+\psi_q\sin\theta=-EC\cos\theta\\ &\quad+\frac{1}{2}\left[x_d''+x_q''+(x_d''-x_q'')\cos2\theta\right]i_\alpha+\frac{1}{2}(x_d''-x_q'')\sin2\theta\, i_\beta\end{aligned}$$

さて端子条件 (5), (6) 両式より

$$\begin{aligned}e_b=e_c&=-\frac{1}{2}e_\alpha+e_0=-\frac{3}{2}e_\alpha\\ &=-\frac{3}{2}(-p\psi_\alpha)=\frac{3}{2}p\psi_\alpha\end{aligned}$$

を得るから，これに上式の ψ_α を代入すれば短絡相電圧は

$$\left.\begin{aligned}e_b=&\frac{3}{4}p\left[x_d''+x_q''+(x_d''-x_q'')\cos2\theta\right]i_\alpha\\ &+\frac{3}{4}p(x_d''-x_q'')\sin2\theta\, i_\beta+\frac{3}{2}EC\sin\theta\end{aligned}\right\}\tag{37}$$

となる。これに i_α, i_β の減衰項を附加した完全式を代入すればよいのであるが，この結果はとうてい簡潔でない。いま簡便な近似として，$x_d''=x_q''$ なる対称機の条件を用いれば

$$e_b=\frac{3x_0EC}{2(x_0+2x_d'')}\sin\theta\tag{38}$$

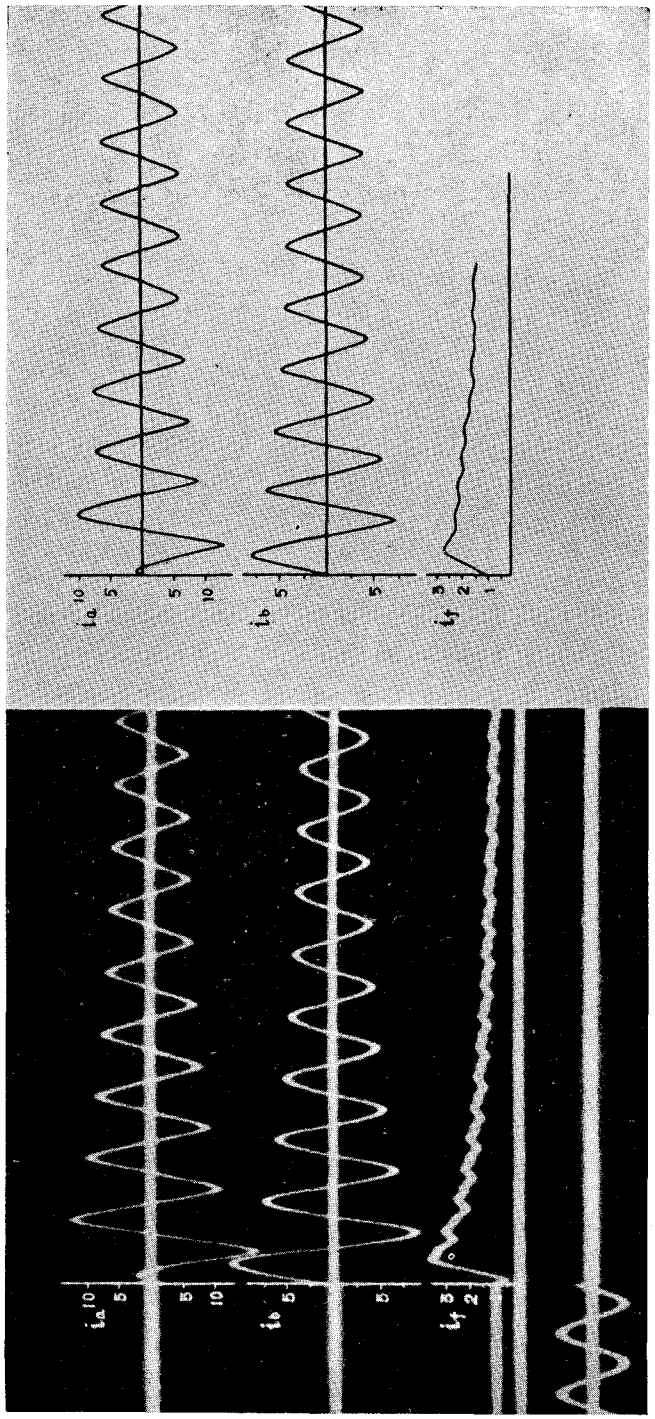
を得る。

VIII. 短絡回転力

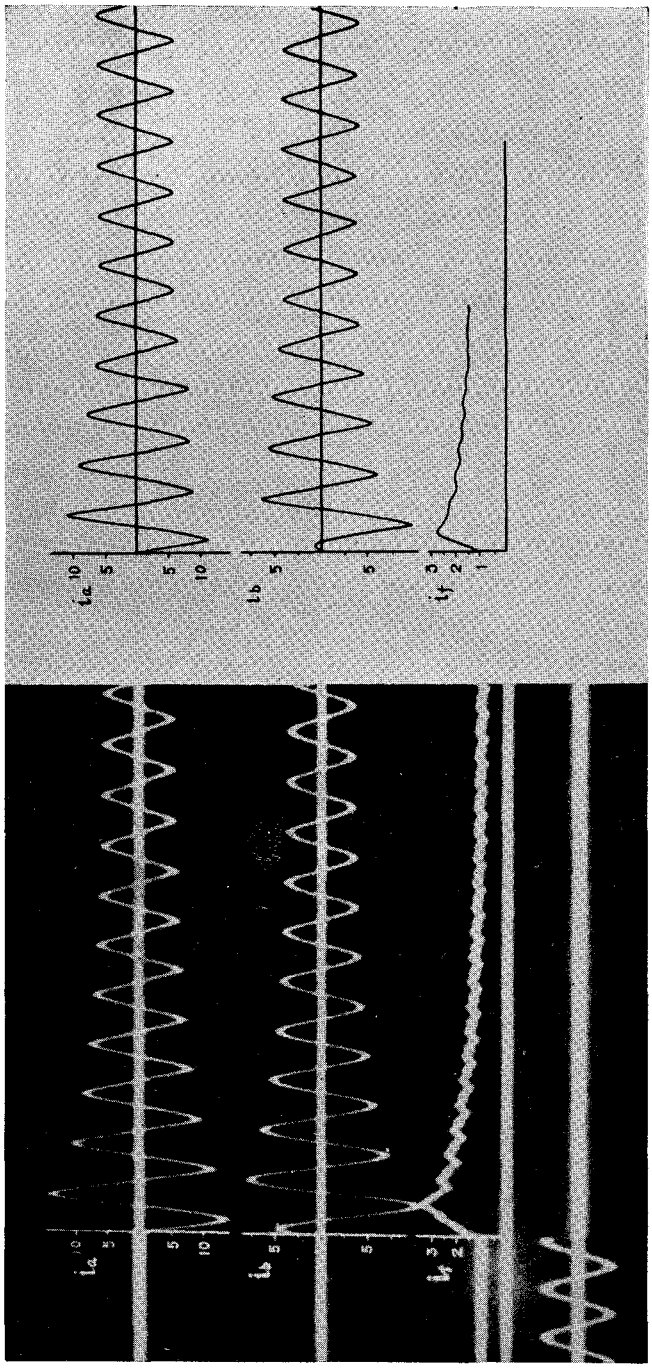
基準直交系における回転力は

$$T=\psi_d i_q-\psi_q i_d$$

である。(36) 式の ψ_d, ψ_q を用いれば



第 3 図　電機子捲線電流 i_a, i_b および界磁捲線電流 i_f　$(\theta_0=0)$



第 4 図 電機子巻線電流 i_a, i_b および界磁巻線電流 i_f $(\theta_0=\pi/2)$

$$T_{\mathrm{exa}} = -i_q\left[EC + (x_q'' - x_d'')i_d\right] \tag{39}$$

i_d, i_q は(22)式に示すものを用いる。近似式として $x_d''=x_q''$ とおくときは

$$T_{\mathrm{app}} = -i_q EC$$

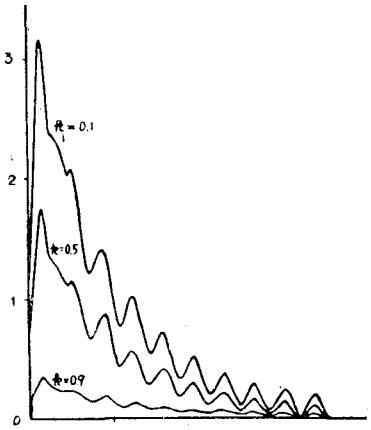
であり，以下これを計算するとつぎの結果を得る。

$$T_{\mathrm{app}} = E^2\left\{\frac{x_0 C^2}{2x_d''(2x_d''+x_0)}\sin 2\theta + \frac{2C\varepsilon^{-t/T_{a\alpha}}\cos\theta_0}{2x_d''+x_0}\sin\theta - \frac{C\varepsilon^{-t/T_{a\beta}}\sin\theta_0}{x_d''}\cos\theta\right\} \tag{40}$$

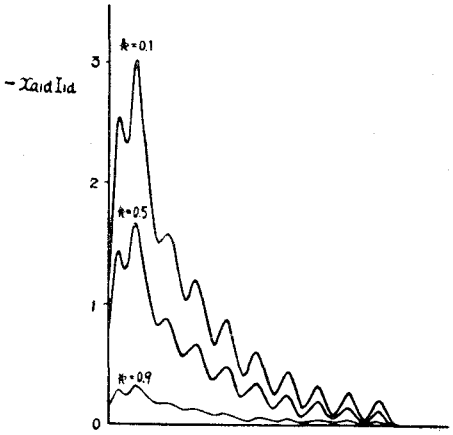
IX.　数値例と実験

実験室内の小型凸極同期機を使用して実験し，またその定数を用いて各種過渡現象を計算し検討を加える。同期機定数（飽和値）はつぎのとおりである。

$x_d''=0.14$	$x_d'=0.15$	$x_0=0.06$
$x_q''=0.12$	$r=0.06$	$k=0.9$
$x_d=0.39$	$T_{d0}''=8.7$	$E=\sqrt{2}$
$x_q=0.31$	$T_{d0}''=49$	$I_{f0}=1$



第5図　直軸制動捲線電流 I_{1d}
($\theta_0=0$)

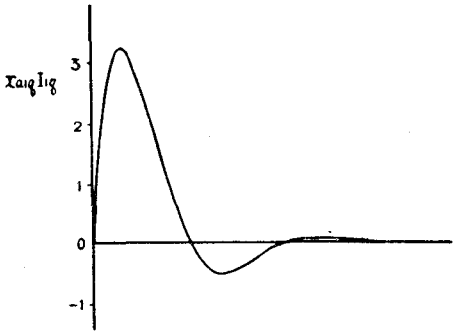


第6図　直軸制動捲線電流 I_{1d}
($\theta_0=\pi/2$)

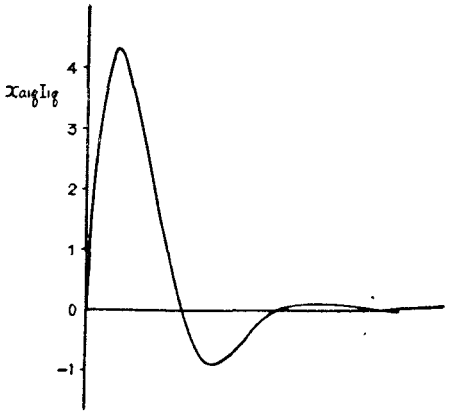
本文の(20), (29), (32), (34), (38), (39), (40)の各式より，上の定数に対する電機子電流 i_a, i_b, 界磁電流 I_{fd}, 制動捲線電流 $-x_{a1d}I_{1d}$, $x_{a1q}I_{1q}$, 短絡相電圧 e_b, 短絡回転力 T_{exa}, T_{app} を計算できる。この計算式の一部をつぎに示す。

$$i_a = \frac{1}{\Delta}\left\{(0.387+0.568\,\varepsilon^{-t/19.9}+0.062\,\varepsilon^{-t/8.17})\cos\theta \right.$$
$$\left. -1.10\,\varepsilon^{-t/1.77}\cos\theta_0 + 0.085\,\varepsilon^{-t/1.77}\cos(2\theta-\theta_0)\right\}$$

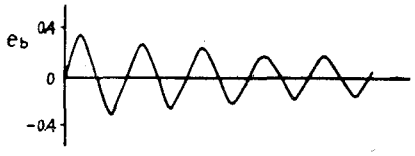
$$i_b=\frac{1}{\varDelta}\Big\{(0.28+0.41\,\varepsilon^{-t/19.9}+0.045\,\varepsilon^{-t/8.17})\sin\theta$$
$$-0.784\,\varepsilon^{-t/2.16}\sin\theta_0+0.049\,\varepsilon^{-t/2.16}\sin(2\theta-\theta_0)\Big\}$$
$$\varDelta=0.083-0.0012\cos 2\theta$$
$$I_{fd}=1+1.47(\varepsilon^{-t/19.9}-\varepsilon^{-t/8.17})$$
$$+k\Big\{1.63\,\varepsilon^{-t/8.17}+\Big(\frac{0.135-0.015\cos 2\theta}{\varDelta}-1.63\Big)$$
$$\times(0.38+0.558\,\varepsilon^{-t/19.9}+0.061\,\varepsilon^{-t/8.17})$$
$$-\frac{1}{\varDelta}\Big[0.13\cos\theta_0\cos\theta-0.01\cos\theta\cos(2\theta-\theta_0)\Big]\varepsilon^{-t/1.77}$$
$$-\frac{1}{\varDelta}\Big[0.16\sin\theta_0\sin\theta-0.01\sin\theta\sin(2\theta-\theta_0)\Big]\varepsilon^{-t/2.16}\Big\}$$



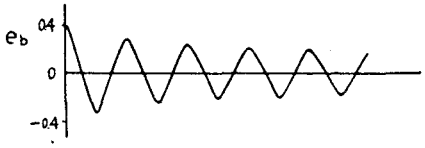
第7図 横軸制動捲線電流 I_{1q} $(\theta_0=0)$



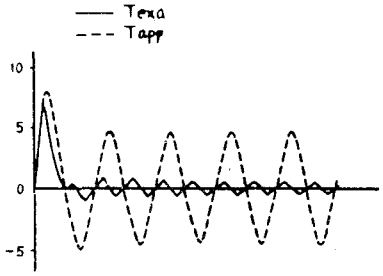
第8図 横軸制動捲線電流 I_{1q} $(\theta_0=\pi/2)$



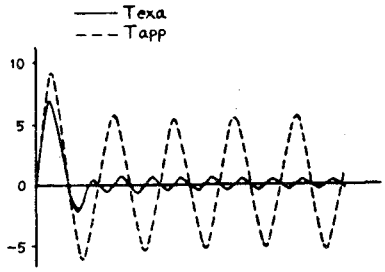
第9図 短絡相電圧 e_b $(\theta_0=0)$



第10図 短絡相電圧 e_b $(\theta_0=\pi/2)$



第11図 短絡回転力 T $(\theta_0=0)$



第12図 短絡回転力 T $(\theta_0=\pi/2)$

I_{1d}, I_{1q}, e_b, T については数式を省略する。以上を第3図～第12図に示す。なお実験による電磁オシログラムとの比較を第3, 4図に示してある。

X. 結　　言

凸極同期機の過渡現象の研究を大別すると，負荷回路に静電コンデンサを含まない場合と含む場合になる。送電線路が直列 R, L 回路とみなされるときは，同期機の直横リアクタンスにそれぞれ加算して解析すればよい。コンデンサを含まないときは，3相，線間，1相中性点のそれぞれ短絡に関して有名な Doherty, Nickle 氏[7] の研究があり，また2相中性点短絡には Smith 氏[8] 等の研究がある。コンデンサを含む場合は多くの高調波が出現して，現象は複雑となるがこの場合の解析は最近筆者によつて，3相および線間短絡について完成された[9)~11)]。続いてコンデンサを有する場合の2相中性点短絡と，本文にとりあげたごとき特殊短絡の解析が，今後に残される問題となろう。

本論文は1線地絡，他2線間短絡という故障が，2相中性点短絡と甚だ相似する問題であることを示し，あわせて各種突流，電圧および短絡回転力を解析したものである。それらは各節に示す近似式で与えられ，かつ十分の精度をもつて実験値と合致することがわかつた。

本研究は，北大工学部小串孝治教授の御指導に負うところ大であることを記し，謝意を表する。また有益な御助言を頂いた早大埴野一郎教授と，御討議下さつた本学電気工学科諸教官に感謝する。

(昭和32年4月30日受理)

7) R. E. Doherty and C. A. Nickle: Synchronous Machines—IV and V, T. A. I. E. E. **47**, 457 (1928), **49**, 700 (1930).

8) J. B. Smith and C. N. Weygandt: Double-Line-to-Neutral Short Circuit of an Alternator, T. A. I. E. E. **56**, 1149 (1937).

9) 三浦五郎：直列コンデンサ補償送電線における三相突流理論．(第1報), 電学誌, **73**, 1345 (1953).

10) 三浦五郎：同上．(第2報), 電学誌, **74**, 930 (1954).

11) 三浦五郎：直列コンデンサ系統における線間短絡突流．電学誌, **77**, 404 (1957).

長距離送電線における直列コンデンサの定態運転特性 (第2報)

数値例による結果とその考察

三浦五郎・伊達隆三

Steady Operation Characteristics of Series Capacitors in Long-distance Transmssion Lines. (Part II)

Consideration on Results of Numerical Calculation

Goro Miura and Ryuzo Date

Abstract

The authors extended and developed Mr. A. A. Johnson's and the others' papers, treated steady operations of compensated transmission systems, and studied mainly the effect of the position of capacitors. We have had a lot of influence on sending and receiving end powers, power-factors, loss and efficiencies, line-to-line voltage distribution and steady state stabilities.

A line 400 km long is analyzed here as a numerical example, the method of which can be easily applied for the other lines of any length in the same way. The results show that the most suitable position of capacitors is approximately between 0.6 and 1.0 of the line length, when measured from the sending end. In this paper, discussions are also made on decreasing calculation labors of the sending 4 constants by using suitable approximation formulae.

I. 緒　　言

前報[1]においては，コンデンサ電力系統の運転特性に関する簡便な一解析法を提示したが，本稿はこの問題にさらに検討を加え，数値例を挙げて比較的長距離の送電線におけるコンデンサ補償位置の影響を考察し，あわせて一般的な運転傾向を調べたものである。本稿にはPovejsil 氏[2]等によつて提唱されたサージ・インピーダンスを単位とする近似法を採用したもので，パラメーターは線路長だけを考慮してよく，電圧および線路リアクタンスは任意の値で

1) 三浦五郎：長距離送電線における直列コンデンサの定態運転特性. (第1報), 室工大研報, **2**, No. 1, 1 (1955).

2) D. J. Povejsil & A. A. Johnson: A Per-unit Interpretation of Transmission Line Constants, T. A. I. E. E. **70**, 194 (1951).

かまわない。ここで扱つた 400 km 以外の任意長の線路についても，同様の取り扱いによつて計算ができるので便利である。なお定電圧送電方式の系統を考え，送受電両端間の電圧相差角を考慮にとることにして，負荷インピーダンスの影響は取り除いておく。

II. 送電定数の扱い

サージ・インピーダンス負荷を基準 KVA にとり，変圧器高圧側の受電端電圧を基準 KV にとる時は，特性インピーダンスが基準インピーダンスとなる。

さてリアクタンス $-jx_c$ なる直列コンデンサを，全長 l (km) 線路の送電端より ml (km) の位置に設置する場合の，送電 4 定数はすでに第 1 報に示すとおり

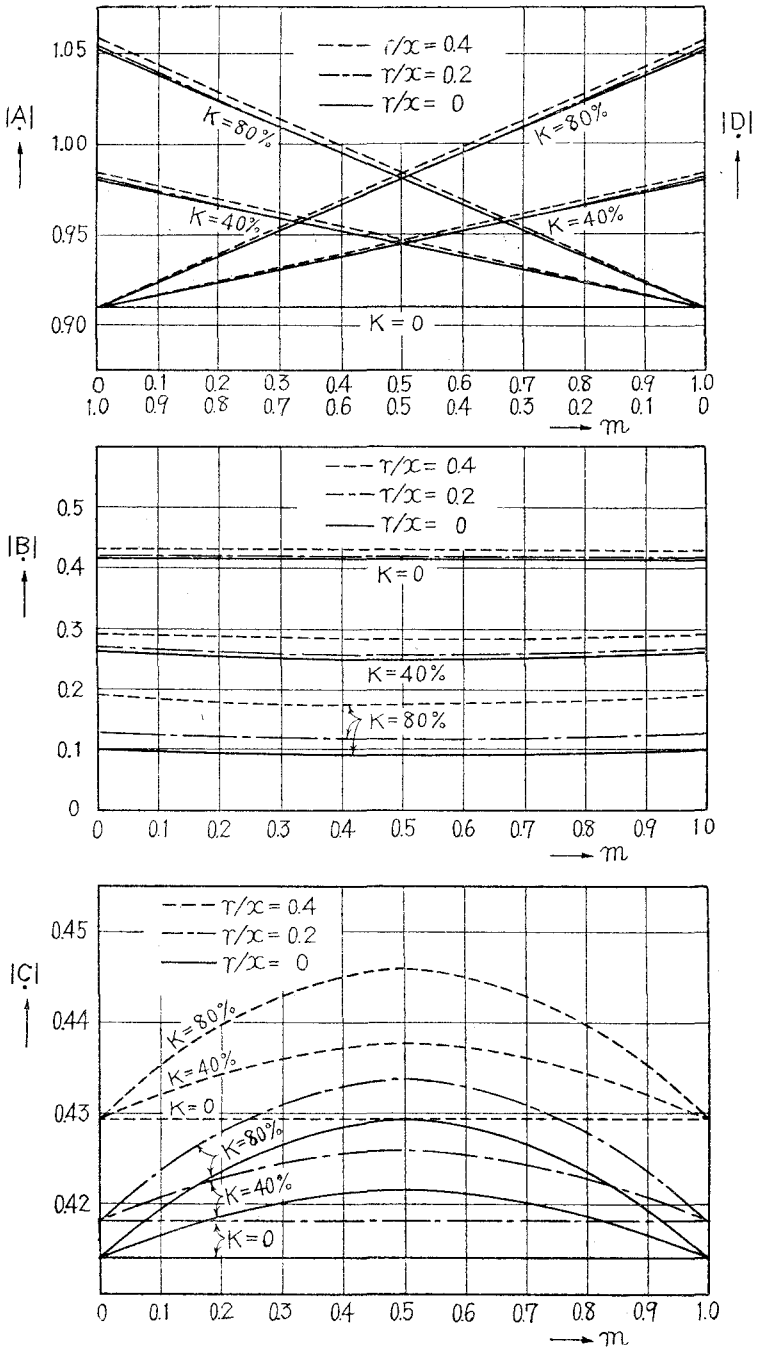
$$\left.\begin{aligned} \dot{A} &= \dot{A}_0 - jx_c \dot{A}_1 \dot{C}_2 \\ \dot{B} &= \dot{B}_0 - jx_c \dot{A}_1 \dot{D}_2 \\ \dot{C} &= \dot{C}_0 - jx_c \dot{C}_1 \dot{C}_2 \\ \dot{D} &= \dot{D}_0 - jx_c \dot{C}_1 \dot{D}_2 \end{aligned}\right\} \qquad (1)$$

である。$\dot{A}_1$, $\dot{B}_1$, $\dot{C}_1$, $\dot{D}_1$ および $\dot{A}_2$, $\dot{B}_2$, $\dot{C}_2$, $\dot{D}_2$ は，補償位置よりそれぞれ送電端側および受電端側の線路定数を示し，また $\dot{A}_0$, $\dot{B}_0$, $\dot{C}_0$, $\dot{D}_0$ は無補償時のそれを表わす。上式の計算は与えられた線長 l, および r/x に対して補償点 m, ならびに補償度 K の種々な値に対して行なつておく必要がある。これは電力円線図の作図上止むを得ない道程で，ここを簡略化する適当な方法がない。

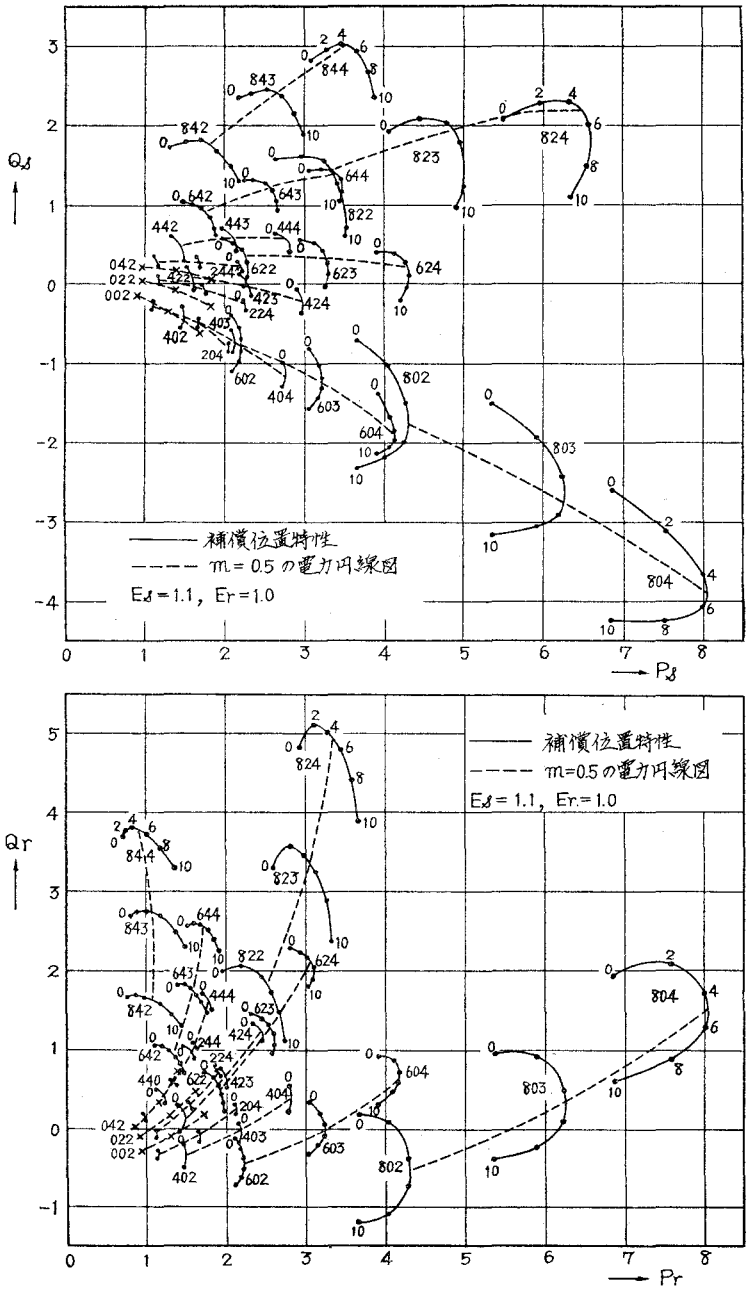
第 1 図は $l=400$ km の送電線に $K=0$ より $K=80\%$ まで補償を変化した際の，補償位置に対する 4 定数の絶対値を $r/x=0$, 0.2, 0.4 の場合について画いたものである。一般に r/x の影響は高補償時ほど大きく，ことに $\dot{B}$ の値が顕著である。そしてここでは複素数の絶対値のみを示したが，偏角もまた r/x の影響を受け，やはり $\dot{B}$ の偏角の値が補償につれて 90° から大幅に減少し，他の定数ではこの変化は微小であることがわかつた。一例として本例の 40% 中央点補償時において，$r/x=0$ に対する $r/x=0.4$ の絶対値の誤差および偏角を示すとつぎのごとくなる。

定　数	絶対値誤差 (%)	$r/x=0.4$ における偏角
$\dot{A}$, $\dot{D}$	0.17	$\alpha=\delta=2°10'$*
$\dot{B}$	12	$\beta=56°30'$
$\dot{C}$	3.6	$\gamma=90°40'$

* α, β, γ および δ は 4 定数のそれぞれ偏角とする。



第 1 図 400 km 系統の補償時 4 定数



第 2 図　400 km 系統の送電端ならびに受電端の電力円線図

[註]　図中，単独の数字 0, 2,…, 10 は補償位置を示す。例えば 0 は $m=0$, 6 は $m=0.6$ 等を表わす。3 連数字は最初から，補償度，r/x および相差角を示す。例えば 624 は $K=60\%$, $r/x=0.2$, $\theta=40°$ を表わす。

III. 輸送有効電力

送電端ならびに受電端の電圧 (単位法) をそれぞれ $\dot{E}_s$, $\dot{E}_r$ とし電圧相差角を θ とすると

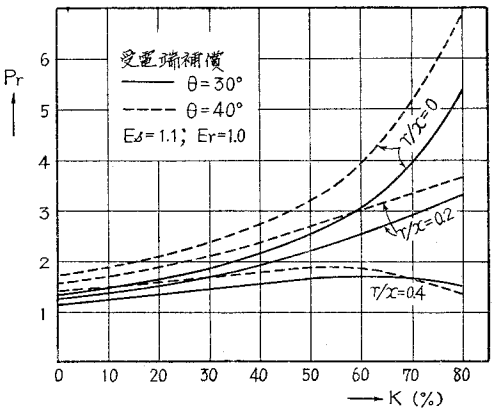
$$\dot{E}_s = \dot{E}_r \varepsilon^{j\theta} \tag{2}$$

であるが，一般に $|\dot{E}_s| = \dot{E}_s = 1.0 \sim 1.1$, $|\dot{E}_r| = \dot{E}_r = 1.0$ の値であり，$\theta = 20° \sim 40°$ の値をとる。送受電両端における有効輸送電力は前報 (18) 式より

$$\left.\begin{aligned} P_s &= \frac{D}{B} E_s^2 \cos(\delta - \beta) - \frac{1}{B} E_s E_r \cos(\theta + \beta) \\ P_r &= -\frac{A}{B} E_r^2 \cos(\alpha - \beta) + \frac{1}{B} E_s E_r \cos(\theta - \beta) \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

前の4定数を用いて直接上式より計算するか，または電力円線図の作図より有効電力を求め得る。

第2図は $l = 400$ km 送電線において $E_s = 1.1$, $E_r = 1.0$ とする場合の送電端ならびに受電端の電力円線図を，種々の K, r/x, θ および補償位置 m に対して画いたもので全特性を一覧することができる。第3図は受電端に設置したコンデンサの補償度 K を変化した場合の，受電電力 P_r の変化を示すものである。これより r/x の影響がきわめて大きいことがわかる。これはもちろん補償と同時に $\dot{B}$ の値が大幅に減少することによるが，ほかに $\dot{B}$ の偏角の変化が大 ($r/x = 0$ ではつねに $\beta = 90°$ であるが，$r/x = 0.4$, $K = 60\%$ では約 $\beta = 45°$ である) であり，加えるに $\dot{A}$, $\dot{D}$ の値も増大する (K, r/x に対する微角 α, δ の変化はほとんどない) ために，本質的に送電力 P_s が減少してくるとともに，同一相差角に対する線路損失が増大することに基因している。これは一方，電力輸送量は相差角 θ の変化よりも送受電両端間の電圧差によつて，本質的の影響を受けることにもよつている。



第3図 400 km 系統の補償度受電電力特性

いま $\theta = 30°$ の場合について $r/x = 0.0$ と 0.4 との場合を，$r/x = 0.2$ の場合に比較してみると，つぎのごとき受電電力の増大および下降を示すことがわかる。%の数字は中央点補償における $r/x = 0.2$ に対する偏差を示し，括弧内の数字は受電端位置補償の場合を示す。

補償度 (%)	$r/x=0.0$ にする時の増大 (%)	$r/x=0.4$ にする時の減少 (%)
$K=0$	5 (5)	10 (10)
$K=20$	7 (6)	15 (14)
$K=40$	12 (10)	23 (21)
$K=60$	27 (20)	40 (35)
$K=80$	106 (64)	67 (59)

また第3図よりわかるごとく，受電電力 P_r そのものの値については，r/x が 0.2 附近を超えるときは K または θ の増大はさほどの電力増加をきたさない。これは第2図の受電電力円線図 W_r の示すとおり，K を大にするときは円の半径は大となるが，中心点も斜左方向に移動し負の実軸方向に傾斜してくるため，r/x が大きい場合は $\theta=30°\sim40°$ 附近が極限電力となつているからである。故に高度の補償をしても θ の増大はかえつて電力減少をまねく。r/x の影響はこのように損失増加のみならず，P_s および P_r をも本質的に減少させるから，この上電力増加を望む場合は送電電圧 E_s の上昇以外に途がない。高圧送電線では $r/x=0.2$ 附近が多いが，これは送電線の電流容量とともに留意すべき事柄であろう。

つぎに第2図よりわかるごとく，$r/x=0$ における最大輸送電力を与えるコンデンサの補償位置はつねに中央点であるが，r/x の増加につれこの点は次第に受電端側に移動してくる。そして補償度が大きいほど甚しい。大凡にいつて $r/x=0.2$ の場合は $m=0.6\sim0.8$ 位，$r/x=0.4$ の場合は $m=1.0$ 位において P_s, P_r ともに最大の値をとつている。可逆的輸送に対しては $m=0.5$ が最良である。20% 以下の補償では位置の影響はほとんど問題とならない。

IV. 調相容量について

進相電力を正にとるときの送電線の両端に発生する無効電力 Q_s, Q_r は前報 (18) 式より

$$\left.\begin{aligned} Q_s &= \frac{D}{B}E_s^2\sin(\delta-\beta)+\frac{1}{B}E_sE_r\sin(\theta+\beta) \\ Q_r &= -\frac{A}{B}E_r^2\sin(\alpha-\beta)+\frac{1}{B}E_sE_r\sin(\theta-\beta) \end{aligned}\right\} \tag{4}$$

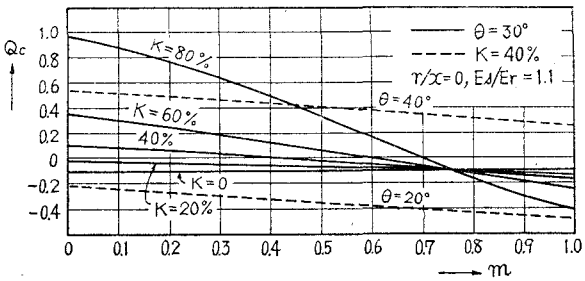
したがつて受電端における調相機の調相容量 Q_c は負荷の力率角を φ_r とするときは

$$Q_c = P_r\tan\varphi_r+Q_r \tag{5}$$

で与えられる。

第4図に $\theta=20°\sim40°$, $r/x=0$, $\cos\varphi_r=80\%$, $E_s/E_r=1.1$ に対する調相容量 Q_c を示す。図のごとく一般に送電端補償位置で Q_c は最大で，受電端位置で最小（遅相に大）となる。K, θ のある条件では，送電端進相，かつ受電端 100% あるいは若干の遅相または進相という最良条件

を満す補償位置があるが，一般にはこう巧く行かない。そして r/x が 0.2 以上に増大すると，この値は同一位相角における両端の無効電力をより進相に増大させる。(第2図) そしてこれは K の大きいほど顕著である。



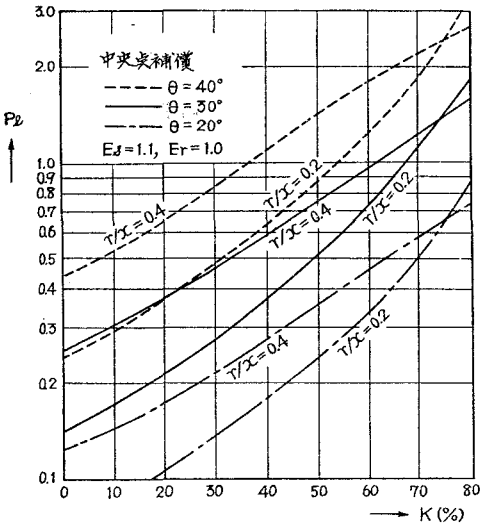
第4図 400 km 系統の調相容量の補償位置特性
(負荷力率 80% の場合)

一般に受電端調相容量を減少させるにはまず r/x の小さいこと，つぎに相差角 θ の小さいことが要求される。$\theta=20°\sim40°$ の範囲では r/x は 0.1 以下であれば調相容量はほとんど不用である。この場合補償度 K は2次的に影響を及ぼすだけであるが，やはり K の大きいほど調相容量も大となる。以上より調相容量からだけで補償位置 m を決定すべきでないことはもちろんで，個々の計算を行つて見なければならない。Johnson 氏等のごとく中央点補償が調相容量の上から最良である[3] とは速断できない。$r/x \fallingdotseq 0.2$ の場合はとくにそういえる。

V. 電力損失ならびに送電能率

送電能率は P_r/P_s の比で，電力損失は P_s-P_r で与えられる。

$$P_l = P_s-P_r = \frac{D}{B}E_s^2\cos(\delta-\beta)+\frac{A}{B}E_r^2\cos(\alpha-\beta)-\frac{2E_sE_r}{B}\cos\theta\cos\beta \qquad (6)$$



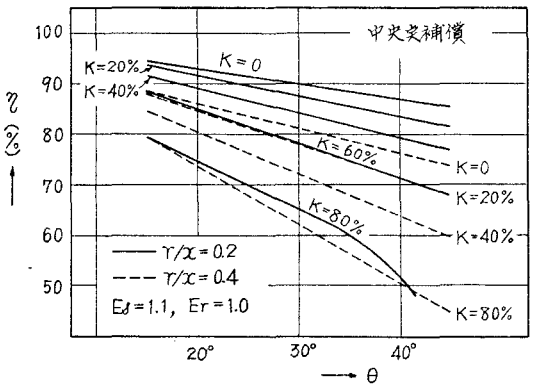
第5図 400 km 系統の補償度損失特性

第5, 6図に損失 P_l および能率 η を示す。損失については，r/x, θ および K によつて急増することは図より明らかである。しかし 50% 以上の補償ではそれ以外に受電電力をも根本的に減少させる。図の 75% 附近の K では，r/x の増加にかかわらず損失は減少しているが，これは受電電力が極限値の位置にあつて低補償時よりも大きく減少していることに基因する。補償位置については研究の結果ほとんど影響ないが，一般に $m>0.5$ につれてつねに損失が大となつている。そして補償度，線路抵抗ならびに相差角の大きいほどこの傾向は大となる。

能率については第6図のごとく，ほぼ相差

3) A. A. Johnson, J. E. Barkle & D. J. Povejsil: Fundamental Effects of Series Capacitors in High-Voltage Transmission Lines, T. A. I. E. E. **70**, 526 (1951).

角に比例して減少する。$K=80\%$ の場合では僅少の r/x でも能率は極端に低下するが，これは極限値の P_r に対し，P_s は θ の影響大（第2図）なることによる。一般に能率は40%前後の補償では，$\theta=40°$ で $r/x=0.2$，$\theta=20°$ で $r/x=0.4$ の線路が実用上の限度である。安定度からみて実用上の限度とされている $\theta=30°$ では，$r/x=0.2$ の線路では50%補償まで，$r/x=0.4$ の線路では10%補償までが限度であろう。$\theta=20°$ 以下の運転を除いては，50%以上の高補償は極度に能率を低下せしめるので宜しくない。



第6図　400 km 系統の送電能率特性

VI.　力率について

コンデンサ補償時の送電端ならびに受電端の力率は(3), (4)両式から

$$\left.\begin{aligned}\cos\varphi_s &= \cos\tan^{-1}\frac{Q_s}{P_s}\\ \cos\varphi_r &= \cos\tan^{-1}\frac{Q_r}{P_r}\end{aligned}\right\}\qquad(7)$$

となる。

第2図より直接つぎのことがいえる。送電端，受電端の力率は r/x の値が 0, 0.2, 0.4 と増加するにつれ，同一相差角ではより進相へと移行する。これは補償度 K の大きいほど甚しい。50%以下の補償では $r/x=0.1\sim0.2$ 附近で $\cos\varphi_s$ は最大となり，$r/x=0.0\sim0.1$ 附近で $\cos\varphi_r$ は最大となる。そして図例のごとき長距離送電線では r/x が一定であれば，$\cos\varphi_s$ はほぼ補償度および相差角に無関係に一定となる。

つぎに大凡の補償位置の影響を考えると，$\cos\varphi_s$ については $r/x=0.0\sim0.1$ に対しては送電端位置が最大（遅相），$0.1\sim0.2$ に対しては送受両端の中間に，100%またはそれに近い最大点があり（K の大なるにつれ送電端から受電端の方へ移行する），$0.2\sim0.4$ に対しては受電端位置で最大（進相）となる。同様に受電端力率 $\cos\varphi_r$ については，$r/x=0.0\sim0.1$ に対しては線路の中間点に最良の位置があり（この点は K と θ により異なる），$0.1\sim0.4$ に対しては受電端で進相に最大値をとる。

VII.　線間電圧分布について

まず送電端 $m=0$ と補償位置 m との中間，すなわちコンデンサ送電端側において，送電端

より pl(km) $(0 \leq p \leq m)$ の点における線路の線間電圧 $\dot{E}_{sl}$ はつぎのごとくして求まる，pl(km) 部分の線路に対する定数を $\dot{A}_1'$, $\dot{B}_1'$, $\dot{C}_1'$, $\dot{D}_1'$ とすれば

$$\dot{E}_{sl} = \dot{D}_1' \dot{E}_s - \dot{B}_1' \dot{I}_s$$

しかるに送電端電流 $\dot{I}_s$ は，コンデンサ系統の4定数を用いて前報(13)式より

$$\dot{I}_s = \frac{\dot{D}\dot{E}_s - \dot{E}_r}{\dot{B}}$$

であるから，これを上式に代入して

$$\dot{E}_{sl} = \left[\dot{D}_1' - \frac{\dot{B}_1'}{\dot{B}}\right]\dot{E}_s + \frac{\dot{B}_1'}{\dot{B}}\dot{E}_r \tag{8}$$

いま簡単のために回路抵抗分を零とし，$r/x=0$ の場合について考察すれば前報(9)式より

$$\dot{A}_1' = \dot{D}_1' = \cos pL, \qquad \dot{B}_1' = \dot{C}_1' = j \sin pL$$

同じく前報(11)式より

$$\dot{B} = j\left[\sin L - \frac{x_c}{2}\left\{\cos L + \cos(2m-1)L\right\}\right]$$

$$\dot{D} = \cos L + \frac{x_c}{2}\left\{\sin L + \sin(2m-1)L\right\}$$

となるから，これ等より $\dot{E}_{sl}$ の絶対値はつぎのごとく計算される。

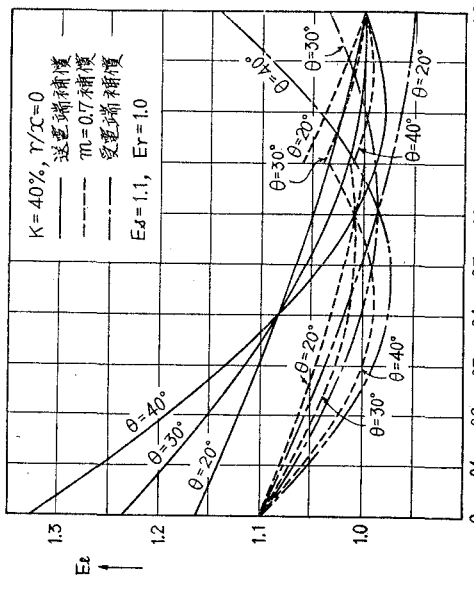
$$E_{sl} = \sqrt{\left\{\left[\cos pL - \frac{\cos L + 0.5x_c\{\sin L + \sin(2m-1)L\}}{\sin L - 0.5x_c\{\cos L + \cos(2m-1)L\}}\sin pL\right]^{*} \times E_s \cos\theta + \frac{E_r \sin pL}{\sin L - 0.5x_c\{\cos L + \cos(2m-1)L\}}\right\}^{2**} + \left[\cos pL - \frac{\cos L + 0.5x_c\{\sin L + \sin(2m-1)L\}}{\sin L - 0.5x_c\{\cos L + \cos(2m-1)L\}}\sin pL\right]^{2} E_s^2 \sin^2\theta} \tag{9}$$

同様にして $\dot{E}_{rl}$ を，コンデンサ受電端側の任意の点 $q(m \leq q \leq 1)$ の線間電圧とすれば，その点より受電端側の線路の定数を $\dot{A}_2'$, $\dot{B}_2'$, $\dot{C}_2'$, $\dot{D}_2'$ として

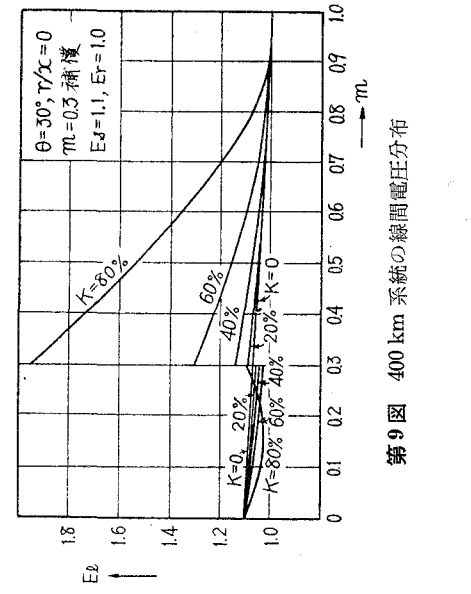
$$\dot{E}_{rl} = \frac{\dot{B}_2'}{\dot{B}}\dot{E}_s + \left[\dot{A}_2' - \frac{\dot{B}_2'}{\dot{B}}\dot{A}\right]\dot{E}_r \tag{10}$$

そして同様に(9)式のごとき絶対値 E_{rl} が算出できる。(8), (10)式では r/x に関して何等の省略を行なつていない。

数値例として $l=400$ km, $r/x=0$, $E_s/E_r=1.1$ の場合の二，三の例を第7, 8, 9, 10図に示す。多くの数値例を行なつた結果つぎのごとき要約を得た。一般に線路の線間電圧は，コンデンサを送電端に位置したときのコンデンサ端子電圧の受電端側 $(m=q=0)$ の値が最大で，かつ



第7図 400 km 系統の線間電圧分布



第9図 400 km 系統の線間電圧分布

第8図 400 km 系統の線間電圧分布

第10図 400 km 系統の線間電圧分布

θ の大なるほど甚しい。上例で $K=40\%$, $\theta=20°\sim40°$ の変化に対し $m=0$ の点で

$\theta = 20°$ $E_{rl0} = 1.16$
$\theta = 30°$ $E_{rl0} = 1.23$
$\theta = 40°$ $E_{rl0} = 1.33$

を示す。60% の補償では

$\theta = 20°$ $E_{rl0} = 1.28$
$\theta = 30°$ $E_{rl0} = 1.47$
$\theta = 40°$ $E_{rl0} = 1.70$

となる。図は同じく $m=0.7$ の場合をも示すが，このように山側と里側の両側で1個の極小点を作るのが普通である。しかし，m 点ではコンデンサ両端子の線間電圧は，極小点とならずそれぞれ持ち上つている。この点の線間電圧値をなるべく小さくする m は一般に 0.5 より右方(里側)にあり，50% 以下の補償では 0.7～1.0 に存在する。(この値は送電端電圧の 1.10 を超えない) 上例の $K=40\%$ では $\theta=20°$ は $m=1.0$, $\theta=30°$ は 0.8 附近，$\theta=40°$ は $m=0.7$ 附近に存在する。同じく $K=20\%$ では $\theta=20°\sim30°$ は 1.0 附近，40° では 0.7 附近に存在し，また 60% の補償では $\theta=20°$ は 1.0, $\theta=30°$ は 0.7, および $\theta=40°$ は $m=0.6$ 附近にある。コンデンサ両端子間の電圧差も大体以上の適正点で最小となつているので，上記の補償位置が最小のコンデンサ容量を与える。

r/x の影響を考える時はさらに詳細な数値例より検討を要する。電気試験所の山田・堀米両氏[4]は抵抗分を考慮した場合の詳細な理論より，最悪の条件を考える場合には中央点の補償位置において，線間電圧の上昇は最も小さくなると発表されている。

VIII. 最大送電電力 (定態安定度)

(3) 式の第2式で $\theta=\beta$ の相差角において受電電力は最大となり

$$P_{r\max} = \frac{E_s E_r}{B} - \frac{A}{B} E_r^2 \cos(\alpha-\beta) \tag{11}$$

は明らかに，第2図の受電円線図における垂直方向の切線が定める有効電力値を示す。$r/x=0$ のときは $\theta=90°$ であるが，同図よりわかるごとく，このときはきわめて大きい値となる。しかし $r/x=0.2$ および 0.4 となるにつれ，中心点 $-\dot{A}/\dot{B}$ は左方負実線方向に傾斜してくるため，高補償時では 30° 附近の相差角で極限電力に達する。この点ではもはや θ の増加は効いてこなくなる。この附近では送電端電圧の上昇が，直接的の輸送電力を増大させる要素となることがわかる。

4) 山田・堀米: 直列蓄電器補償線路の線間 (相) 電圧の上昇について. 直列蓄電器専門委資料, 直 209 (昭 30).

補償点の位置については，50% 以下の低補償ではほとんど影響がない。なお r/x の値はコンデンサ電力系統において，受電電力とともに定態安定度を決定する上の，最も重要な因子であることに留意しておかねばならない。

IX. 結果および結言

サージ・インピーダンスを単位とする単位法によつて，任意の送電線定数を単に線長と r/x とのみをパラメーターとして表現する。この場合の電力はサージ・インピーダンス負荷が基準電力となり，受電端（または送電端）電圧が基準電圧となるため，特性の取り扱いが容易となる。本文において，数値例の 400 km 送電線で補償度，補償位置，r/x および相差角をいろいろと変化した場合の定量的結果を述べてあるが，この結果はほぼ同じのほかの線長の送電線に演釈できるものである。また線長が著しく異なるときは，本文に記したと全く同様な方法で解析できる。

以下長距離送電線の直列コンデンサ特性について定性的に概約すれば

イ）送電定数の中，B 定数の絶対値および微角の値が r/x の影響を最も大きく受ける。

ロ）このため受電電力に与える r/x の影響がきわめて大であり，$r/x=0.4$ 附近では損失の増加以外に本質的に送電電力が減少してしまう。しかもこの場合相差角または補償度の増加はあまり期待できない。

ハ）$r/x=0.2$ 附近の高圧送電線で，受電電力が最も大きくなる補償位置は $m=0.6\sim0.8$ 位にある。

ニ）受電端調相容量についても r/x の大いさについで，相差角の大いさが第一の問題となる。このため $r/x=0.1$ 以下でありたい。

ホ）送電端力率は大凡 r/x によつてのみ定まる。受電端力率については r/x が 0.1 以下において，最大となるごとき補償位置が存在する。

ヘ）20°～40° の相差角では 50% 以上の高補償は極度に送電能率を低下させる。

ト）線路抵抗を省略した解析で，線間の電圧上昇が最も大となるのはコンデンサを送電端位置で補償した場合の，コンデンサ他端子側で生ずる。この値は補償度および相差角の大いさにつれ増大する。ただし，このことは $E_s/E_r=1.1$ としたためであるが，実際はこの比に近い。

チ）同様の解析で線間電圧の最小となる補償位置は，通常の電圧相差角 20°～40° においては $m=0.7\sim1.0$ 位にあり，決して送電端電圧値を超えない。そして補償度および相差角が大きくなるほど，この点は中央に移行する。大凡コンデンサ両端子間電圧差もこの点で最小となる傾向にある。

リ）長距離送電線におけるコンデンサ設置点は，普通の運転条件においては線間電圧，輸

送電力等より眺めて，$m=0.6\sim1.0$ の間が適当である。しかし K, θ, r/x および負荷力率等よりこの位置を吟味しなければならない。

本研究は昭和29年度および30年度の北海道科学研究費補助金の一部を使用して行なつたものであり，北大，浅見義弘博士の御援助に負うところ大であることを記し感謝の意を表わす。終わりに終始御指導を戴いた北大，小串孝治教授に深謝する。

(昭和32年4月30日受理)

アルギン酸製造法の改良（その4）

アルギン酸ソーダの加熱による粘度低下について

佐藤久次・森田睦夫・半井和三

On the Improvements in Manufacturing of Alginic Acid (4)

Study on Viscosity Deterioration of Sodium Alginate Owing to Heating

Hisatsugu Sato, Mutsuo Morita and Kazumi Nakarai

Abstract

In the steps of manufacturing process of sodium alginate it often suffers heating operation, such as when extraction from the raw materials or drying of finished product. And it is well known that, although heating is inevitable in commercial processes, it detracts much from viscosity of sodium alginate.

In this study we sought the effect of heating on viscosities of sodium alginate in the state of solid powder and aqueous solution.

We elucidated that effects of heating is much severer than that that we vaguely had presumed. Heating at temperature beyond 90°C in either powder state or solution, even for such a short time as thirty minutes, fatal deterioration of viscosity occurs. Especially it is noteworthy that deterioration of viscosity by heating is more drastic in solution than powder state at comparatively low temperature e.g. 60°C or so.

(Here "viscosity of alginate" means the viscosity of 1% aqueous solution of the corresponding sodium alginate.)

I. 緒　　論

著者らはさきに本研究の第8報[1]において，アルギン酸ソーダ製造法に対する抜本的な改良法を提案し，特に本法におけるアルカリの影響について精細に検討した。しかるにアルギン酸ソーダの品質特に粘度に重大な影響を与える因子としては，他に製造工程中における加熱を挙げなければならないことは，その際同時に指摘したところである。ところでアルギン酸ソーダがその製造工程中において熱的影響を受ける場合は，例えば抽出の場合の如く溶液状態であるか，或いは乾燥の場合の如く粉末状態であるかである。

1) 佐藤・森田・安藤・広部： 室工大研報, 1, 645 (1954).

本実験は上述の観点から，アルギン酸ソーダの粉末状および溶液状試料の各々について，温度，時間を種々変化せしめて加熱し，その結果惹起した粘度低下を測定したもので，実際の製造工程に対して多くの示唆を含むデータであることを確信している。

II. 供試アルギン酸ソーダ

原藻としては鷲別産三石昆布，ちがいその二種の褐藻を用いた。

まず風乾原藻の一部をとり100°Cの真空加熱乾燥器中で恒量となるまで乾燥し含水量を決定した。

ついで前報アルギン酸製造法の改良（その3）[1]を参考として，次の方法によつてアルカリ処理を行ない原藻中のアルギン酸をソーダ塩とした。

すなわち風乾原藻300 gに60%含水アルコール1.5 kgを加え湯煎上で加熱し煮沸するに至つた時，これに15%炭酸ソーダ水溶液90 ccを加え，30分煮沸を継続する。ついでこれに更に45 ccの同炭酸ソーダ水溶液を加えなお30分煮沸する。同様にして更に2回45 ccの同炭酸ソーダ水溶液を加え各々30分ずつ煮沸する。かくてアルカリ処理を終つた原藻はこれを取出し60%含水アルコール150 ccを用い3～5回洗滌し風乾する。

充分風乾したアルカリ処理原藻はその重量を計つて貯蔵し，必要量だけ取出して次の抽出工程にかける。

アルカリ処理原藻には下記の量の温湯(80°C)を加え沸騰湯煎中で下記の時間激しく攪拌してアルギン酸ソーダを抽出する。

原藻	温湯添加量（アルカリ処理原藻1 g当りのcc）	攪拌時間（分）
三石昆布	100	30
ちがいそ	80	25

抽出液についてはまず未崩壊原藻，繊維質などを遠心分離し，ついで濾過により微細な懸濁物質を除いて充分澄明とする。

ここに得たアルギン酸ソーダ水溶液に，アルカリ処理原藻1 g当り4～5 ccの1規定塩酸を攪拌しながら徐々に加える。かくてゼリー状に析出したアルギン酸ゲルを麻布上に移し，揑和しながら充分離漿せしめる。離漿したアルギン酸ゲルには，アルカリ処理原藻1 g当り1～1.2 ccの10%炭酸ソーダ水溶液を揑和しながら徐々に添加し，加え終つて後更に充分揑和して均一なソーダ塩ペーストとする。

次に上に得たアルギン酸ソーダペーストに適当量の濃アルコールを加えると，アルギン酸ソーダが繊維状に析出するから，これを麻布上に集め固く絞つて出来るだけ母液を除く。この

ようにして得られたやや湿つたアルギン酸ソーダの粉末をソックスレー抽出器中で，温メノールにより5時間抽出洗滌する。洗滌が終つたアルギン酸ソーダは真空加熱乾燥器中で50°Cで2.5～3時間，恒量となるまで乾燥し供試アルギン酸ソーダとする。

次の第1表は，このようにして得られた各種供試アルギン酸ソーダについての摘要である。

第1表　供試アルギン酸ソーダの摘要

試料番号	原　藻	無水無砂原藻に対する収率 (%)	1% 水溶液の粘度 (c.s)
1	三石昆布	25.3	1624
2*	ちがいそ	22.0	2100
3	三石昆布	24.0	1110
4*	ちがいそ	21.0	1802

※　アルギン酸ゲルに少量の次亜塩素酸ソーダ5%水溶液を加え極く短時間漂白した後，ソーダ塩とした。

III. 実　験　法

III-A　アルギン酸ソーダを粉末の状態で加熱した場合

供試アルギン酸ソーダとしては試料番号1および2の製品を用いた。

各供試アルギン酸ソーダの粉末約1.2 gを秤量瓶にとり，一定温度の電気加熱器で加熱し加熱開始後1, 2, 3, 4, 5時間の各時間毎に約0.2 gの試料をとり出し，予め精秤した秤量瓶中に移しデシケータ中に2時間放置した後精秤する。次にこの加熱試料につき各々計算量の水を加え1%アルギン酸ソーダ水溶液を調製して粘度を測定する。

なお，上述の操作を60°, 70°, 80°, 90°, 100°, 120°Cの各温度について行なつた。

粘度は島津製作所製同検定の改良型オストワルド粘度計を使用し，1%水溶液につき20°Cで測定した。

III-B　アルギン酸ソーダを水溶液の状態で加熱した場合

供試アルギン酸ソーダとしては試料番号3および4の製品を用いた。

各供試アルギン酸ソーダの1%水溶液を調製し，これを試験管中に熔封して電気定温加熱器中で，60°, 70°, 80°, 90°Cの各一定温度に0.5, 1.0, 2.0時間の各時間加熱後取出し，室温まで放冷した後開封して粘度を測定する。粘度の測定はIII-Aの場合と同様にした。

IV. 実験結果

III-A, III-Bの場合に従つてそれぞれ第2表および第3表に要約される結果が得られた。

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瞭に示す数値と考え導入したものである。

$$粘度低下率(\%) = \frac{(供試アルギン酸ソーダ粘度)-(加熱後のアルギン酸ソーダ粘度)}{(供試アルギン酸ソーダ粘度)} \times 100$$

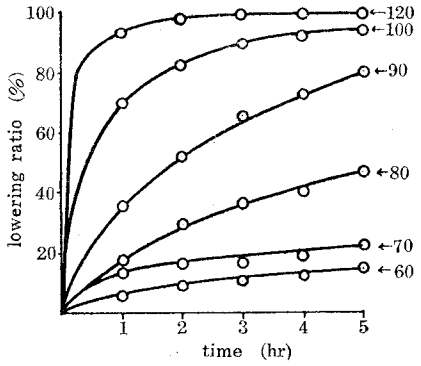
第 2 表 粉末状アルギン酸ソーダの加熱による粘度低下

試料番号		1		2	
加熱温度 (°C)	加熱時間 (hr)	粘度 (c.s)	粘度低下率 (%)	粘度 (c.s)	粘度低下率 (%)
60	1	1534	5.5	1775	16.4
	2	1475	9.2	1686	19.7
	3	1448	10.8	1665	20.7
	4	1410	13.2	1643	21.8
	5	1370	15.6	1599	23.8
70	1	1398	13.9	1604	23.6
	2	1365	15.9	1495	28.8
	3	1364	16.0	1397	33.5
	4	1314	19.0	1365	35.0
	5	1258	22.5	1302	38.0
80	1	1328	18.2	1442	31.4
	2	1117	31.2	1170	44.3
	3	1032	36.5	1070	48.7
	4	980	39.7	970	53.8
	5	845	47.9	928	55.8
90	1	1038	36.1	1004	52.2
	2	780	52.0	746	64.5
	3	555	65.8	491	76.6
	4	436	73.2	371	82.3
	5	320	80.3	263	87.0
100	1	537	66.9	669	68.1
	2	300	81.5	392	81.3
	3	187	88.9	218	92.0
	4	144	91.9	144	93.1
	5	97	94.0	111	94.7
120	1	102	93.7	90.8	95.7
	2	22	98.3	32.5	98.5
	3	19	98.8	17.6	99.2
	4	14	99.1	11.1	99.5
	5	10	99.4	10.5	99.5

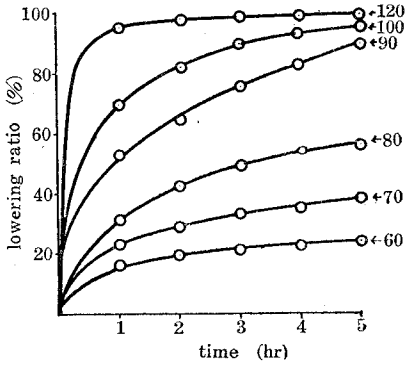
第3表　溶液状アルギン酸ソーダの加熱による粘度低下

試料番号		3		4	
加熱温度 (℃)	加熱時間 (hr)	粘度 (c.s)	粘度低下率 (%)	粘度 (c.s)	粘度低下率 (%)
60	0.5	997.6	10.1	1620	10.1
	1.0	816.8	26.4	1433	20.5
	1.5	618.8	44.3	1170	35.0
	2.0	502.6	54.7	1051	41.5
70	0.5	813.7	26.7	1370	24.0
	1.0	429.0	61.4	1010	44.0
	1.5	196.3	82.3	760	57.8
	2.0	150.0	86.5	432	76.0
80	0.5	495.0	55.4	842	53.3
	1.0	96.2	91.3	239	86.7
	1.5	37.8	96.6	139	92.3
	2.0	19.6	98.2	71	96.0
90	0.5	209.0	81.2	697	61.3
	1.0	37.7	96.6	132	92.7
	1.5	8.9	99.2	24	98.7
	2.0	4.2	99.6	11	99.4

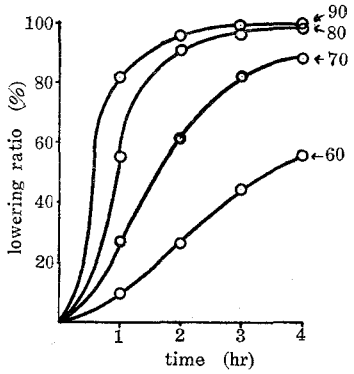
なお，加熱温度および加熱時間による粘度低下率の変化の模様は試料1，2，3，4に従つてそれぞれ第1図～第4図から明瞭に観取できる。



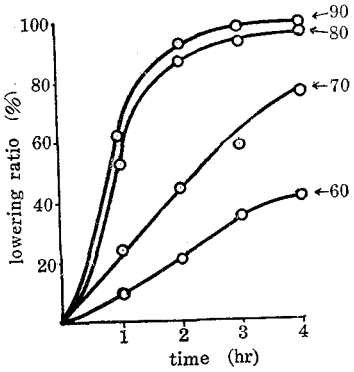
第1図　試料1の粉末加熱による粘度低下率



第2図　試料2の粉末加熱による粘度低下率



第3図 試料3の溶液加熱による粘度低下率



第4図 試料4の溶液加熱による粘度低下率

V. 考　　察

粘度低下率曲線を見てまず第一に観取できる点は，原藻が三石昆布（第1, 3図）たるとちがいそ（第2, 4図）たるとを問わず製出されたアルギン酸ソーダの加熱に対する挙動が，粉末加熱（第1, 2図），溶液加熱（第3, 4図）いずれの場合もほぼ同一であるということである。

仮りに上の供試アルギン酸ソーダが不純物を含まないものと考えても，いわゆる“アルギン酸”が種々重合度を異にするポリマンニヌロン酸の混合物であること，又各原藻によつてその含むアルギン酸の重合度分布は異なつていると考えられること，更には各重合度のポリマンニヌロン酸によつて加熱に対する挙動は恐らく同一ではないと推察されることなどを勘案すると，上の実験事実は必ずしも当然のこととして観過することのできない興味ある結果を含むものと思われる。

第二に粉末状態におけるアルギン酸ソーダの加熱による粘度低下（第1, 2図）については，60°C以下の加熱においてはそれ程顕著ではないが90°Cを越えると極めて著しいことがわかる。又温度が高い程，短時間で急激な粘度低下が起つていることも明瞭である。

第三には溶液状態における加熱の場合（第3, 4図）において粉末状態における加熱の場合（第1, 2図）に比べて一層顕著な粘度低下が起つている点を挙げなければならない。例えば溶液で90°C, 1時間の加熱効果が粉末で120°C, 1時間の加熱効果に相当していること，又80°Cの溶液における30分の加熱効果は粉末における5時間以上の加熱効果に相当する粘度低下を，惹起していることなどが観られる。一般に特に比較的低温附近（60°C, 70°C）における粘度低下が粉末状態に比べ溶液状態において特に著しいのは注目に値する。

さて，一般に高分子物質の溶液が示す粘度はその高分子物質の平均重合度に密接に関連し，溶液の粘度低下はすなわち平均重合度の低下を顕すものと考えられている。従つてアルギン酸

ソーダの加熱による粘度低下の機構に関しても，極く常識的には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重合度か低下すると考えられるが，アルギン酸がマンニヌロン酸の，セルローズと同様な1, 4-β-グリコシド結合で連鎖されているポリマンニヌロン酸[2]である事実に徴するとき，例えばほぼ中性の水溶液中で，しかも60～70°Cの温和な加熱で実験から想像されるような著しい重合鎖の切断が起ることは，いささか理解に苦しむところである。

しかし高橋・木本両氏[3]はアルギン酸ソーダの稀薄塩酸溶液中における，加水分解速度の研究において，アルギン酸はセルローズに比べ加水分解反応に対し鋭敏であることを認め，アルギン酸のグリコシド結合はセルローズのそれに比し不安定であることを結論している。従つて加熱に対してアルギン酸がセルローズに比べはるかに崩壊を受け易いことも，上の加水分解反応と類推的に考えれば現象としては首肯できる。

なお，アルギン酸ソーダ水溶液の加熱による粘度低下については，既に鈴木氏[4]の研究がある。同氏は加熱時間と加熱後の比粘度との関係を表わす実験式として

$$y = y_0 + Ae^{-\alpha t}$$

y：加熱時間の各段階における比粘度
y_0：水の比粘度
t：加熱時間（分）
a, A：常数

を提案し，加熱時間に対する粘度の減少率を示す常数 a として，製造法の異なる各種アルギン酸ソーダに対し，80°Cの場合0.06～0.17，95°Cの場合0.17～0.35なる数値を報告している。

ちなみに著者らが本実験によつて得た80°Cにおける溶液加熱のデータを，上式にもとづき $\log(y-y_0)$ 対 t をプロットしたところ，直線をもつて結ぶにはいささか困難な結果が得られた。又上式にもとづいて各加熱時間に対する a を算出したところ，0.025～0.041となり，鈴木氏の得た最小値より更に小さな，しかも極めて大巾に変動する値を得た。

著者らの得た実験データがかくの如く上式に適合しない原因としては，第一に鈴木氏はすじめを著者らは昆布，ちがいそを原藻として用いていること，第二に製造法が全く相異なること，第三に鈴木氏は極めて低粘度（比粘度5～10）の試料溶液について実験を行なつていることなどが挙げられる。

2) E. L. Hirst, J. K. N. Jones and W. O. Jones: J. Chem. Soc., 1880 (1939).
S. K. Chanda, E. L. Hirst, E. G. V. Percival and Ross: J. Chem. Soc., 1833 (1952).
3) 高橋・木本：東大生研報告, Vol. 1, No. 4, 143 (1951).
4) 鈴木：日農化, 14, 29 (1938).

V. 結　　語

1. アルギン酸ソーダの抽出は特に高温，長時間を避け，強力な攪拌を行なうなどにより比較的低温で，できるだけ短時間に行なうことが望ましい。

2. 製品の乾燥に当つても高温，長時間は避けるべきで50～60℃で2～3時間減圧乾燥することが推奨される。

終りに，本実験に協力された工学士橋本満，小泉玄旨，戸田幸夫の三君に感謝の意を表する。

なお本報告をもつて海藻類の完全利用に関する研究の第11報とする。

(昭和32年4月26日受理)

アルギン酸製造法の改良（その5）

配合アルギン酸ソーダの粘度について

佐藤久次・森田睦夫・半井和三

On the Improvements in Manufacturing of Alginic Acid (5)

Study on Viscosity of Blended Sodium Alginate

Hisatsugu Sato, Mutsuo Morita and Kazumi Nakarai

Abstract

Concerning the best way of keeping any constancy in the viscosity of sodium alginate in a factory, we have the viewpoint that the most convenient and surest way is to produce sodium alginate of various viscosities from easily obtainable brown algae, and then to blend them each other so as to prepare the products with desired viscosity. Therefore, if we were able to know what viscosity the blended products will have when any arbitary sodium alginates of differing viscosity are blended, it would be very convenient to make suitable commodities.

We studied the relationship between viscosity of the blended sodium alginate, its composition and viscosities of component sodium alginates. The facts we found are, first, the viscosity of the blended sodium alginate is more strongly dependent upon lower viscosity component than highers, and second, the following empirical formula is fairly valid.

$$\eta = \eta_h^{w} \cdot \eta_l^{1-w}$$

η: viscosity of blended sodium alginate (c.s)

η_h: viscosity of one component with higher viscosity (c.s)

η_l: viscosity of the other component with lower viscosity (c.s)

w: weight fraction founded on the higher viscosity component

In addition, we measured the densities of 1% aqueous sodium alginate solutions and found that they are utterly independent upon viscosities of solutions and they are practically unity. Therefore kinematic and absolute viscosity of sodium alginate is virtually equal.

(Here "viscosity of alginate" means the viscosity of 1% aqueous solution of the corresponding sodium alginate.)

I. 緒　　論

褐藻類を原料としてアルギン酸ソーダを製造する場合，一定の品質の製品を確保するため

には次の三つの方法が考えられる。

1. 常に一定品位の原料を用いる。
2. 原料の変動に応じ製造工程を適宜調節する。
3. 各種品質の製品を適宜配合する。

第一の方法については褐藻類中に含まれるアルギン酸の性質は，同一種の原藻についても成育度，産地，採取時期，藻体の部位などによつて著しく不同であり，更にまた年々作況に豊凶があることなどから極めて困難と考えなければならない。

第二の方法についてはアルギン酸がセルローズなどに比べ化学薬品，熱，細菌などに対し遙かに敏感な高分子物質であるため，いかなる製造工程を採用するとしても，今日のところ工業的には極めて絶望の感が深い。仮りに一定の原料を用いて一定の工程を採用しても一定の品質の製品を得ることは必ずしも容易ではない。

こうして観てくると，工業的見地からは第三の方法が最も容易でありまた確実な方法であると考えられる。又この方法によれば，その時々に入手容易な原藻を用い，各原藻に最も適した工程によつて製品をつくり，市場の要求に応じて適宜各種品質の製品を配合し目的を達成することができるから，原藻の原価を低下せしめ，また入手を容易ならしめる上からも優れているということができる。

唯第三の方法を採用するに当つて，いかなる品質の製品をいかなる割合に配合すれば，目的の品質をもつ製品を得ることができるかが，適確かつ容易に知られなければならない。

本実験はアルギン酸ソーダの製品価値を決定する諸品質の中で，最も重要な粘度をとりあげ粘度の異なる各種のアルギン酸ソーダの配合によつて得られる製品が，いかなる粘度を示すかを追求し，配合割合と粘度との関係を表わす実験式を求めんとしたものである。

なお，動的粘度［実用単位，センチストークス(c.s)］と絶対粘度［実用単位，センチポイズ(c.p)］との間の換算の便に資する目的で，各種粘度の1% アルギン酸ソーダ水溶液の密度を測定したので併せて報告する。

II. 供試アルギン酸ソーダ

供試アルギン酸ソーダの製造法は本研究第 11 報[1] 記載の方法と全く同様であるので省略する。原藻としては鷲別産三石昆布，ちがいそ，すぢめの三種の褐藻を用いた。この中すぢめは本研究において初めて使用した原料である。

第1表は各種供試アルギン酸ソーダの摘要である。

1) 室工大研報： **2**, 609 (1957)

第1表　供試アルギン酸ソーダの摘要

試料番号	原藻	無水無砂原藻に対する収率 (%)	1% 水溶液の粘度 (c.s)
1	三石昆布	17.3	1045
2	ちがいそ	22.1	1210
3	ちがいそ	20.6	748
4	ちがいそ	20.0	548
5	すぢめ	19.9	198
6	すぢめ	22.1	98

III. 実験法

まずIIで得られた各種供試アルギン酸ソーダを適宜高粘度，および低粘度アルギン酸ソーダとして使用し第2表の如く組合せて配合試料a, b, c, dとした。

第2表　配合試料の構成

配合試料	a	b	c	d
高粘度成分の試料番号	1	2	3	4
低粘度成分の試料番号	5	5	6	6

次に各配合試料について高粘度成分を基準にとつてそれぞれ0, 10, 30, 50, 70, 90, および100%の組成のものをつくり，各々について1%水溶液を調製して粘度を測定する。

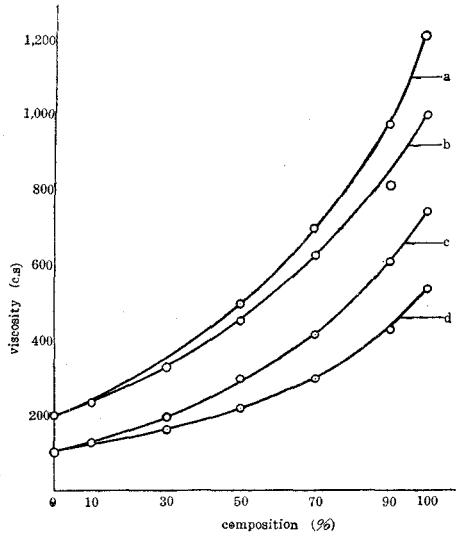
粘度は島津製作所製同検定の改良型オストワルド粘度計を用い20°Cで測定した。

IV. 実験結果

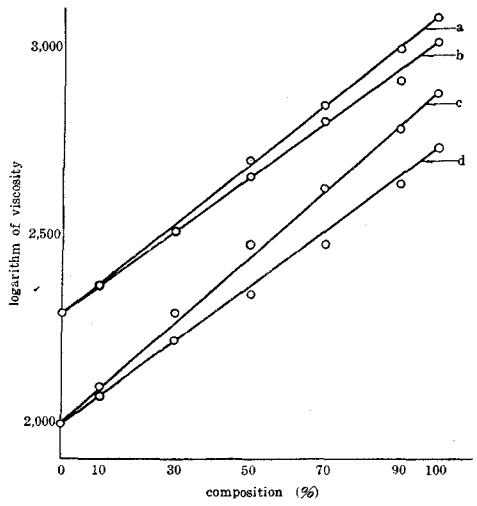
測定結果は第3表の通りである。又同データを図示すると第1図の如くなる。

第3表　配合試料の粘度（実測値）

組成 (%)	粘度 (c.s)			
	a	b	c	d
0	198	198	98	98
10	232	231	124	118
30	330	331	196	166
50	504	455	299	220
70	702	633	420	300
90	980	811	615	429
100	1210	1045	748	540



第1図 配合試料の粘度対組成



第2図 配合試料の粘度の対数対組成

V. 考　　察

配合アルギン酸ソーダの粘度曲線（第1図）がいずれも相似した上向きに凹の曲線を与えることから，すべての配合比において常に低粘度成分が配合比以上の比率で配合試料の粘度に影響を与えていることを知り得る。

一般に重合体の物理的，機械的性質が，たとえ平均重合度が同一の場合でも，その重合体の重合度分布によつて大きく変化し，特に重合体の低重合度成分が支配的因子として作用することはよく知られているところである。

本実験においてもアルギン酸が各種重合度のポリマンニヌロン酸の混合物であること，また粘度がアルギン酸の平均重合度に関連する数量であることなどを考えると，配合アルギン酸ソーダの粘度が，低粘度成分により強く影響される事実は充分首肯し得るところである。

次に配合試料の粘度を組成の函数として表現する目的をもつて，一つの試みとして，各配合試料の粘度 η(c.s) の常用対数を求めこの値を組成 C(%) に対しプロットしたところ近似的にいずれも直線を得た(第2図)。

ここで低粘度成分の粘度を η_l とし，θ を常数とすれば，第2図の直線はいずれも

$$\log_{10}\eta = C\cdot\theta + \log_{10}\eta_l \qquad (1)$$

なる型の実験式をもつて表わすことができる。ここに θ は各配合成分の粘度により定まる常数であるが，高粘度成分の粘度を η_h とすれば(1)から

$$\log_{10}\eta_h = 100\theta + \log_{10}\eta_l \qquad (2)$$

すなわち

$$\theta = \frac{1}{100}\log_{10}\left(\frac{\eta_h}{\eta_l}\right) \qquad (3)$$

となる。

式を簡略にするためここで組成を重量分率 w で表わせば上の (1), (2), (3) に相当してそれぞれ

$$\log_{10}\eta = w\cdot\theta + \log_{10}\eta_l \qquad (1)'$$

$$\log_{10}\eta_h = \theta + \log_{10}\eta_l \qquad (2)'$$

$$\theta = \log_{10}\left(\frac{\eta_h}{\eta_l}\right) \qquad (3)'$$

となる。

従つて (3)′ の θ の値を (1)′ に代入すれば

$$\log_{10}\eta = w\log_{10}\left(\frac{\eta_h}{\eta_l}\right) + \log_{10}\eta_l$$

$$\log_{10}\eta = w\log_{10}\eta_h + (1-w)\log_{10}\eta_l$$

整理して

$$\eta = \eta_h^{w}\cdot\eta_l^{1-w} \qquad (4)$$

となる。

すなわち配合アルギン酸ソーダの粘度 η(c.s) と高粘度成分の粘度 η_h(c.s) および低粘度成分の粘度 η_l(c.s) ならびに，配合試料の高粘度成分についての重量分率との関係を示す実験式として (4) が得られたわけである。

なお，上の各配合試料について (4) を用い粘度を計算すると第4表の如くなる。

又実測値（第3表）と計算値（第4表）を比較して (4) 式の信頼度を求めた結果は第5表の如くで充分実用に耐え得る実験式であることを認めた。

第4表　配合試料の粘度計算値

重量分率	粘度 (c.s)			
	a	b	c	d
0	198	198	98	98
0.1	237	234	120	116
0.3	341	326	180	164
0.5	490	455	292	230
0.7	703	635	407	324
0.9	1010	885	610	455
1	1210	1045	748	540

第 5 表 計算粘度の実測粘度に対する背違

重量分率	$\frac{\text{粘度(計算値)}-\text{粘度(実測値)}}{\text{粘度(実測値)}}\times 100$			
	a	b	c	d
0	0	0	0	0
0.1	2.16	1.30	−3.23	−1.70
0.3	3.33	−1.51	−8.16	−1.20
0.5	−2.78	0	−2.34	4.55
0.7	0.14	0.32	−3.10	8.00
0.9	2.04	9.12	−8.13	6.06
1	0	0	0	0

ちなみに上の各実験式における粘度の単位はいずれも c.s であるが，次の附記の項から明らかな如く，アルギン酸ソーダの 1% 水溶液においては，粘度のいかんにかかわらず c.s と c.p はほぼ相等しい数値を与えるから実験式に用いる粘度として c.p を用いても大きな誤差はない。

VI. 結　　語

任意の粘度のアルギン酸ソーダを任意の割合に配合した製品の粘度を，実際粘度測定を行なうことなく算出し得る実験式を導いた。

附　　記

各種粘度の 1% アルギン酸ソーダ水溶液の密度について

最高 1110 c.s から最低 98 c.s にわたる各種粘度の 1% アルギン酸ソーダ水溶液について，各々の 20°C における密度を測定した。

密度は常法により補正したピクノメータ (25 cc) を使用して測定した。

結果は第 6 表の如くで広範囲な粘度の相違が実験誤差範囲内で全く密度に影響を与えていないこと，および実際的に殆んど 1 に等しいことを認めた。

第 6 表 1% アルギン酸ソーダ水溶の密度 (20°C)

試料番号	粘　度 (c.s)	密　度 (g/cc)
1	1110	1.0035
2	1045	1.0035
3	748	1.0036
4	540	1.0036
5	144	1.0036
6	98	1.0034

これは粘度が平均重合度に関係する数量であることを考えるとき，アルギン酸は重合度のいかんを問わず同様な水和状態にあることを示唆するものといえよう。

従つてアルギン酸ソーダの1%水溶液の20°Cにおける粘度数値は，c.s, c.p いずれの単位を採用しても実際的に同一である。

終りに本実験に協力された工学士十川達男，菊地昌輝，山本卓，渡辺智良の四君に感謝の意を表する。

なお本報告をもつて海藻類の完全利用に関する研究の第12報とする。

(昭和32年4月26日受理)

泥炭のアンモニア化（第4報）

小型回転炉によるアンモニア化試験

佐藤久次・佐々木満雄・八幡寿雄・紀　俊道*

Ammoniation of Peat (IV)

Experiments with a Small-Sized Rotary Reactor

Hisatsugu Sato, Mitsuo Sasaki, Toshio Yahata and Toshimichi Ki

Abstract

In the previous paper the authors reported that the time necessary for the reaction with fixed reactor was about six hours to obtain ammoniated peat nitrogen content of which was about 10%. The product from such reactor was not always homogeneous in quality. Therefore, the authors designed, constructed and operated a rotary reactor to reduce the time of reaction and to obtain the product of superior quality. The nitrogen content of the product was aimed to keep about 8%, which is the same with that of natural organic fertilizers such as composts, bean cakes or fish manures.

A satisfactory result was gained at temperature 150°C, flow rate of ammonia 1.0 and 1.8 liter per minute and 1.0 to 1.5 hour for the time of reaction.

Reed peat from Ishikari-Kanazawa was the best raw material and that from Kushiro followed it. The moss peats were not suitable materials for the purpose.

緒　言

著者らは有機窒素肥料製造の目的をもつて，泥炭のアンモニア化を企て，基礎研究並びに中間試験の結果を2回にわたり報告した[1]。これらの結果によつて，常圧，反応温度150°Cないし170°Cにおいて窒素含有量10%以上のアンモニア化泥炭が得られることを明らかにした。しかし静置式反応炉を用いた場合は，全窒素量10%の製品を得るのに4ないし6時間，約13%の製品を得るためには10時間以上の反応時間を必要とし，その他製品の品質の点からも，この方式は工業的製造法としては適当でないことを知つた。又静置式装置においては，反応中の

* 東洋高圧工業株式会社北海道工業所.

1) 室工大研報：1, 361 (1952).
室工大研報：1, 653 (1953).

攪拌が不充分なるため反応炉内の温度分布並びに原料とアンモニアとの接触も一様でなく，ために製品の窒素含有量も不均一たることを免れることができなかつた。よつてこれらの欠点を除くため，小型回分式横型回転反応炉を設計製作してアンモニア化試験を実施し，工業化試験実施のための最適条件を求めることとした。本試験においては必ずしも製品の窒素含有量のみ高くすることを求めず，これを有機窒素肥料として実際に使用することを考慮して試験を進めた。すなわち製品の含窒素量は堆肥，豆粕，魚粕などの程度を目標とした。これらの有機質肥料における含窒素量は8ないし9%である。

さて反応時間が長く，反応温度が高くなると，製品の全窒素量は増加しても二次反応えの移行により不溶性窒素量が増大し，可溶性窒素量が減少するから著しく遅効性となる。又炭素化合物の分解も著しく進行するため，有機質肥料としての特質を失うことにもなる。反応時間を短縮し，反応温度を低下することは，有機質窒素肥料製造上絶対必要条件である。今回の試験は，これらの条件を考慮し，おおむね基礎実験によつて得られた最適条件の下に実施され，ほぼその目的を達することができた。

試料泥炭としては，本研究においては在来ほとんど石狩金沢産低位泥炭のみを用い，参考として美唄産高位泥炭を用いたことがあるだけであつたが，今回は釧路地区低位ヨシ泥炭及び天塩地区豊富産高位コケ泥炭についても試験を行なつた。これらの新しい試料については，予備実験を行なつて酸化及びアンモニア化における反応条件を試験した結果，在来の石狩金沢産泥炭における諸条件をそのまま適用できることを確かめた。

実　　験

[1] 試　　料

石狩金沢産低位泥炭：——風乾6カ月のものを，ハンマークラッシャーで12メッシュに粉砕したものを用いた。

釧路産低位泥炭：——風乾1カ月のものをそのまま用いた。

豊富産高位泥炭：——風乾1カ年のものをコーンミルで30メッシュに粉砕して用いた。

上記試料の分析結果は第1表に示す通りである。参考のために美唄産高位泥炭の分析値を併記した。

第1表　泥炭試料分析結果

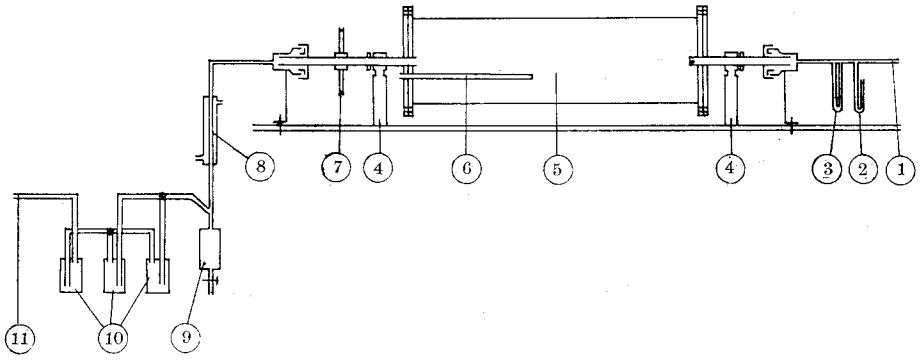
	水　分 (%)	灰　分 (%)	窒素量 (%)	フミン酸量 (%)
石狩産	12.68	9.23	2.23	27.00
美唄産	16.17	5.62	1.14	40.00
釧路産	18.09	17.85	2.55	30.00
豊富産	16.47	10.48	1.73	23.00

[2] 硝酸酸化処理

硝酸酸化処理は，前試験と同様に5%硝酸を用い，60℃，6時間行なつた。硝酸酸化によるフミン酸増加量は第2表の備考に示した。釧路産低位泥炭は粉砕することなく使用したものであるが，酸化処理中に次第に崩壊して12ないし16メッシュ程度となつた。これは他の泥炭と著しく異なる所である。硝酸処理を終つた泥炭は水分約20%程度になるまで乾燥した。

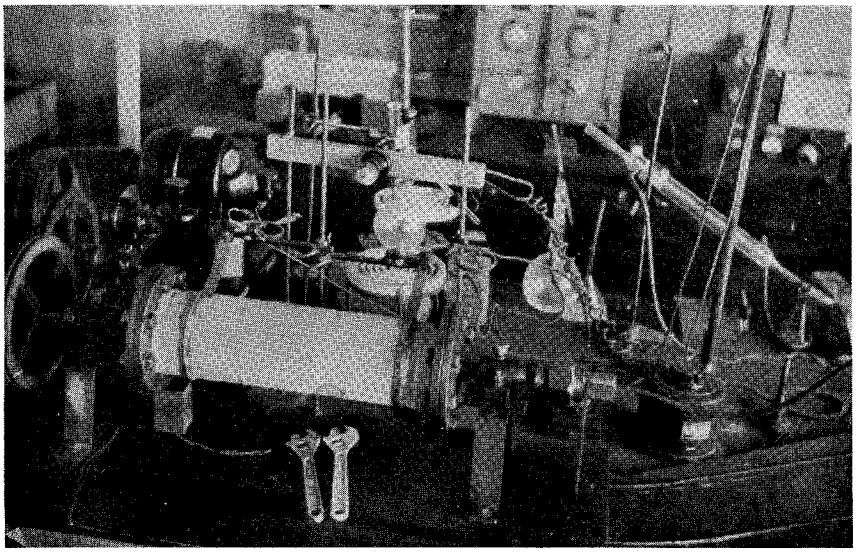
[3] アンモニア化装置

第1図及び第2図の写真に示す様な小型横型回転式反応炉を用いた。炉体の内径100 mm,



第1図 小型アンモニア化装置

① アンモニア入口 ② 圧力計 ③ 流量計 ④ 軸受 ⑤ 反応炉 ⑥ 温度計 ⑦ プーリー ⑧ 冷却機 ⑨ タール受器 ⑩ 吸収瓶 ⑪ 廃ガス出口



第 2 図

長さ500 mm, 内壁に6枚の攪拌翼を備え，外部にニクロム線を巻いて電気加熱を行なつた。泥炭試料約300 gを装填し得るものである。炉の回転には1400 r.p.mの半馬力の電動機を用い，減速プーリーによつてこれを23 r.p.mとして使用した。これによつて炉の回転による泥炭の攪拌が充分に行なわれた。アンモニア流量は流量計によつて求めた。又廃ガスは冷却器によつてタール及び水分を除去した後，3Nの硫酸の一定量に吸収させ，一定時間毎にその中から一定量を採取し苛性ソーダの規定液で滴定して，未反応アンモニア量を求めた。

[4] アンモニア化

酸化工程を経た泥炭約300 gを反応炉に装入しアンモニア化を行い，反応温度反応時間及びアンモニア流量の変化による製品の窒素含有率を調べた。その結果反応温度の上昇と反応時間の延長は製品の含窒素量を増大させること，並びに製品が同一窒素量に達する時間は静置式反応炉を用いた場合に比べ，著しく短縮されることが明らかにされた。一定時間内における製品の窒素増加率は時間と共に減少し，おおむね30分から60分の間では増加率平均1%，90分から120分の間では平均0.3%であつた。又注目すべきことは，静置式反応炉で実験した場合に反応開始後4時間ないし5時間において起つたアンモニアの吸収の異状，(一時的増加)がこの場合においては，60分ないし90分の間において現われたことである。この異状点は反応温度によつて左右され，高温の場合は低温の場合に比べてすみやかにこの異状点に達するようで

第2表　実験結果

実験番号	反応時間 (hr)	反応温度 (℃)	アンモニア流速 (ℓ/min)	窒素量 (%)	備考
1	0.5	160～170	1.8	8.00	石狩金沢産フミン酸量58%
2	1.0	160～170	1.8	8.96	〃
3	1.5	160～170	1.8	9.45	〃
4	2.0	160～170	1.8	9.74	〃
5	1.5	130～140	1.8	8.53	〃
6	1.5	167～170	1.0	9.05	〃
7	1.0	120	1.8	7.25	釧路泥炭フミン酸量45%
8	1.5	120	1.8	7.59	〃
9	1.5	120	1.0	7.16	〃
10	2.0	120	1.8	7.86	〃
11	1.0	150	1.8	7.43	〃
12	1.5	150	1.8	7.82	〃
13	1.5	150	1.0	7.30	〃
14	2.0	150	1.8	8.56	〃
15	1.5	130	1.8	6.21	豊富泥炭フミン酸量35%
16	1.5	170	1.8	6.75	〃

ある。なお本実験における反応温度(170°C 以下)では泥炭は僅かにタールを溜出するだけで炭化又は分解していない。石狩金沢産泥炭について反応時間と吸収アンモニア量との関係において得られた結果は第3表及び第3図に示した。

本実験により得られた反応アンモニア量(送入アンモニア量より未反応アンモニア量を差引いた値)は第3表中の小計の欄に示した通りである。この値とアンモニア化によつて増加した窒素量より求めた反応アンモニア量とを比較すると下記の通りである。

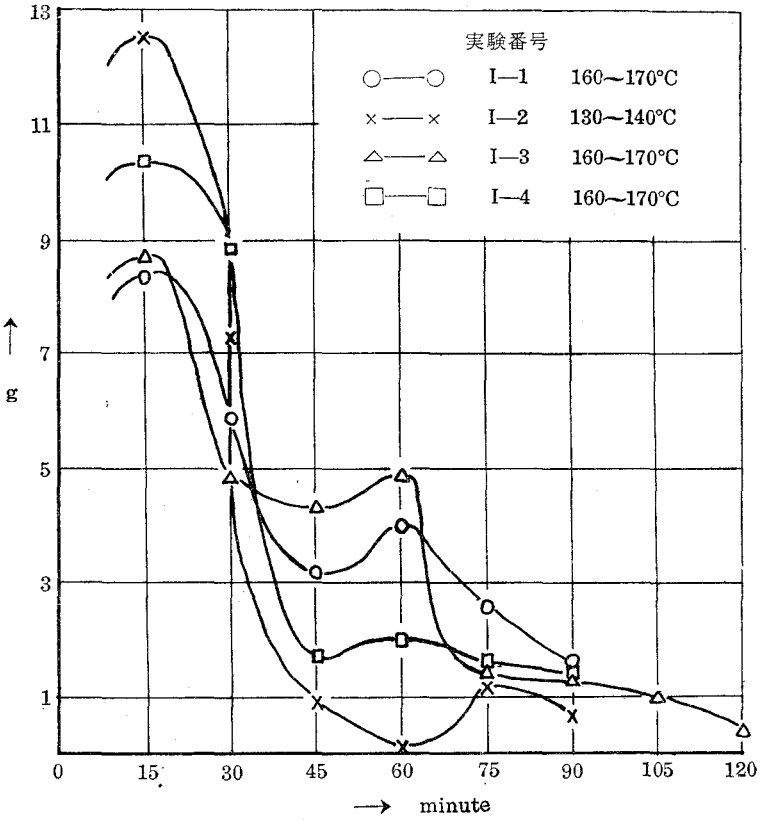
実験番号	I—1	I—2	I—3	I—4
実験によつて得たる反応アンモニア量 (g)	26.00	22.80	30.60	24.60
窒素量より得たる反応アンモニア量 (g)	25.50	22.70	27.05	24.60

すなわち実験番号 I—3 を除きほぼ等しい値であつた。次に有効消費率(反応アンモニア量/送入アンモニア量)は反応温度,反応時間による影響はあまりなくおおむね 20% 位であり,アンモニア流量を少なくすると有効消費率が高くなることが分つた。

第 3 表

実験番号	I—1		I—2		I—3		I—4	
装入泥炭量	300 g		300 g		300 g		300 g	
反応温度	160～170°C		130～140°C		160～170°C		160～170°C	
アンモニア流速	106.0 ℓ/hr		106.0 ℓ/hr		106.0 ℓ/hr		57.2 ℓ/hr	
アンモニア量 / 時間(min)	反応 NH_3 (g)	未反応NH_3 (g)	反応 NH_3 (g)	未反応NH_3 (g)	反応 NH_3 (g)	未反応NH_3 (g)	反応 NH^3 (g)	未反応NH_3 (g)
15	8.43	11.67	12.61	7.49	8.75	11.35	10.37	0.86
30	5.89	14.21	7.30	12.80	4.85	15.25	8.86	2.37
45	3.20	16.90	0.90	19.30	4.30	15.80	1.74	9.49
60	4.05	16.05	0.10	20.00	4.90	15.20	2.04	9.19
75	2.68	17.42	1.20	18.90	1.41	18.69	1.67	9.56
90	1.64	18.46	0.70	19.40	1.38	18.72	1.47	9.76
105	—	—	—	—	1.05	19.05	—	—
120	—	—	—	—	0.40	19.70	—	—
小計	26.00	94.60	22.80	97.80	30.60	130.40	24.60	42.80
合計	120.60		120.60		161.00		67.40	
有効消費率	21.55%		18.80%		19.00%		36.50%	
総窒素量	9.45%		8.53%		9.74%		9.05%	

総窒素量より計算した反応 NH_3 量は I—1 25.5 g, I—2 22.7 g, I—3 27.05 g, I—4 24.6 g.



第 3 図　反応アンモニア量の時間による変化

結　　論

回転式反応炉による試験結果によつて予期した通り反応時間を著しく短縮することができ，かつ品質一様な製品の得られることを知つた。今回の実験は，製品を有機質肥料として使用すること，並びに工業的採算を考慮して行なつたので，製品の全窒素量の高いことを欲求せず，経済的窒素量として8ないし9％を目標とした。これは又一般有機窒素肥料中の全窒素量にほぼ等しい値である。この程度の窒素含有量の製品を得るには，反応温度約160°C，アンモニア流量毎分1.8ℓ，反応時間60分ないし90分が最適である。すなわち静置式装置を使用する場合に比して，反応時間は四分の一ないし五分の一に短縮することができた。しかし反応時間は少なくとも60分を必要とし，これを更に短縮することは，本反応が無触媒，異相並びに高次反応であることに照し困難であると思われる。今回の試験において新たに取扱つた試料泥炭については次の結論を得た。

豊富産高位泥炭はコケ泥炭に属し，一般的性状は美唄産高位泥炭に近似し硝酸酸化による

フミン酸の増加は著しくなく，従つてアンモニア化による全窒素量の増加もまた思わしくない。

釧路産低位泥炭はヨシ泥炭に属するが，金沢産泥炭に比べると酸化処理によるフミン酸の増加，アンモニア化による全窒素量の増加はやや劣つている。しかしアンモニア化をおおむね150°Cで実施したので，これを170°Cに上げ流速を増加することによつて全窒素量の増加は充分期待されると思われる。特に本試料はあらかじめ粉砕する必要なく，硝酸酸化処理中に適当な粒度に崩壊することは著しい特徴である。従つて，本研究の目的とする有機窒素肥料製造原料としては充分利用し得られると思われる。石狩金沢産泥炭は，今回の実験においても，在来の実験結果から既に期待せられた通り，有機質窒素肥料製造原料としては最も優秀な結果を示した。

本試験の遂行については，当時の東洋高圧工業株式会社北海道工業所三原次長，横川技術部長，及び寺崎課長の御援助に負う処多大である。ここに記して厚く感謝の意を表する。

本試験の費用の一部は文部省科学試験研究費によつた。あわせて感謝の意を表する次第である。

(昭和28年4月，京都市における日本化学会第6年会発表)

(昭和32年4月26日受理)

泥炭のアンモニア化 (第5報)

連続式回転炉によるアンモニア化試験

佐藤久次・佐々木満雄・八幡寿雄・紀　俊道*

Ammoniation of Peat (V)

On Trial Operation of Continuous Rotary Reactor for Ammoniation of Peat

Hisatsugu Sato, Mitsuo Sasaki, Toshio Yahata and Toshimichi Ki

Abstract

The present paper gives an information on the design, construction and result of operation of continuous rotary reactor for production of organic nitrogeneous fertilizer from peats.

The reacting chamber consists of steel cylinder 300 cm long and 30 cm in I.D. fitted with 12 steel leaves for disturbing at inner wall. The chamber has a suitable inclination and rotates at the rate of 5 r.p.m. to hold the raw materials for enough time to contact with ammonia in it.

The materials are fed as a powder ground to pass a 12 mesh sieve at the rate of 6 kg an hour through a hopper. The reaction products are removed continuously from outlet hole to drop into a receiver. The flow rate of ammonia was 1 cbm per hour concurrently with the raw materials.

The peats pretreated by nitric acid gave always products nitrogen content of which were about 9%, but the air-oxidized peats could not give such high nitrogen products.

緒　言

著者らは泥炭を原料とする有機窒素肥料製造の試験を行ない前回までに基礎研究[1]，静置式回分式反応炉による中間試験[2]及び小型回転式反応炉による試験結果[3]を報告した。その結果によれば反応が固体，気体の異相反応であるため，静置回分式反応炉においては，反応炉内において泥炭とアンモニアガスの接触が均一とならず，又温度分布も不均一であり，所期の窒

* 東洋高圧工業株式会社北海道工業所.

1) 室工大研報： 1, 361 (1952).
2) 室工大研報： 1, 653 (1953).
3) 室工大研報： 2, 625 (1957).

素含有量に達するまでに相当の長時間を要したのであるが，小型回転式反応炉における試験においてはこれらの欠点を除去し，反応時間を著しく短縮し，窒素含有量均一の製品を得ることができることを知つた。しかし回分式装置においては原料の装入及び製品の取出しに労力と時間を要し，かつ製品を取出す場合，炉温を100°C以下に冷却しなければ，製品が空気と接触した時，発火燃焼するため，炉の冷却にも相当の時間を必要とする。

反応前後の操作時間及び反応時間を短縮し，均一な製品を得る目的及び中間試験の設計資料を得るために，今回連続式回転炉を設計し，これによるアンモニア化試験を施行したのでここにその結果を報告する。なおこの反応には加圧の必要のないことが，基礎研究でわかつたので，実験はすべて常圧の下で実施した。

実験及び結果

[1] 試　　料

石狩金沢産低位泥炭を3カ月風乾し，ハンマークラッシャーで12メッシュに粉砕して試料とした。

試料の分析結果は第1表に示した。

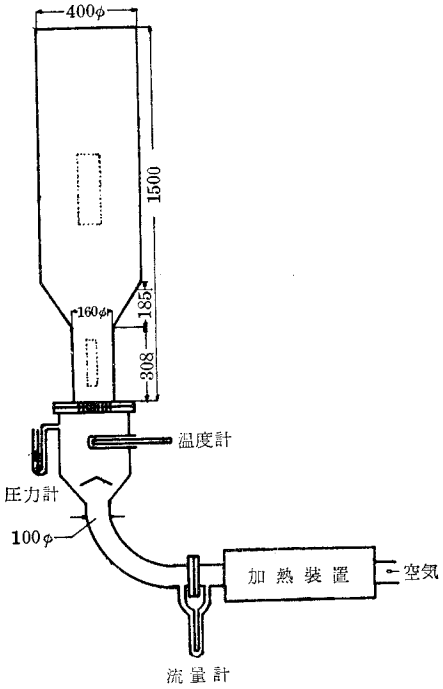
[2] 酸化処置

(a) 硝酸酸化

容量約300 ℓ の陶製円筒型容器を用い，中圧蒸気で加温し，毎分200回転のステンレス製攪拌器で，充分攪拌しつつ酸化処理を行なつた。硝酸濃度5%，反応温度60°C，反応時間6時間である。反応終了後水洗することなく，遠心脱水機によつて脱水後，箱型熱風乾燥器を用いて水分約20%となるまで乾燥した。

(b) 空気酸化

流動法による空気酸化を試みた。装置は第1図の如く内径400 mm，高さ1500 mmの円筒の底部を緩慢に絞り内径160 mmとし，この位置に24メッシュの金網を置き試料を支えた。底部から加熱空気を送つて完全浮遊層を形成せしめ，且つ微粉末の飛散を防止するため上部に綿布の覆を設けた。実施にあたつては12メッシュの試料泥炭約3 kgを装入し，100°Cの空気を送入しつつ45分間酸化した。



第 1 図

第1表 試料分析結果

	水分 (%)	灰分 (%)	窒素量 (%)	フミン酸量 (%)
I	12.71	9.27	2.21	27.00
II	12.65	9.20	2.25	27.00
平均	12.68	9.23	2.23	27.00

[3] アンモニア化

連続回転式アンモニア化装置

本試験に使用した装置は第2図及び第3図の写真のごときものである。本装置の設計並びに製作に当つては，(a) アンモニアの漏洩防止，(b) 泥炭の炉内滞留時間(反応時間)の2点に特に留意した。しかしてこれらの問題に関しては次の如くにして解決した。

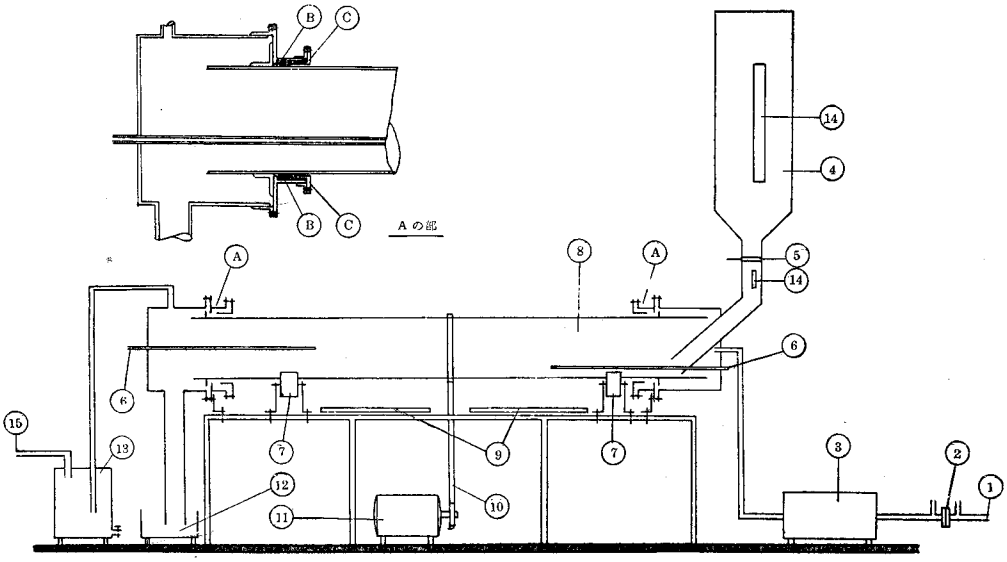
(a) アンモニアの漏洩防止

全装置中アンモニアの漏洩を考慮すべき箇所は次の4カ所である。

(イ) ホッパー

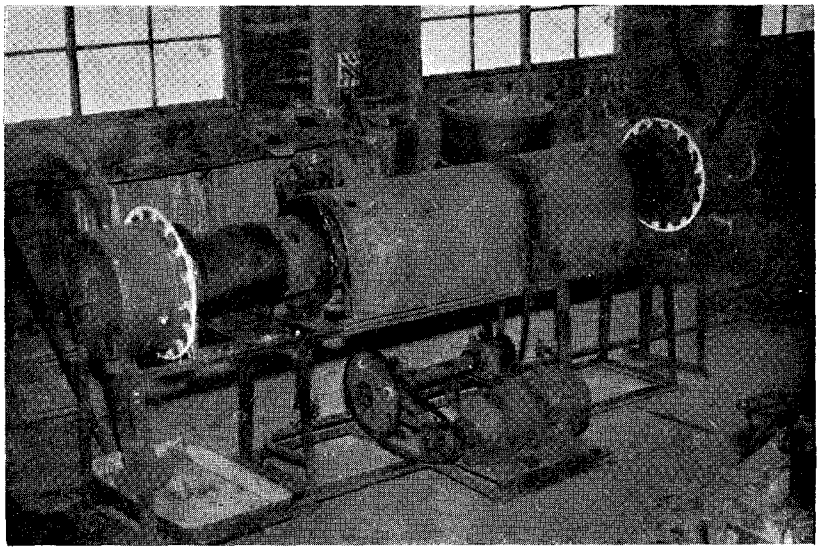
(ロ) 泥炭装入調節口

(ハ) 製品取出口



第2図 アンモニア化装置

① アンモニア入口　⑤ 泥炭送入口　⑨ バーナー　⑬ タール受器
② オリイフイス　⑥ 温度計　⑩ チエイン　⑭ のぞき窓
③ アンモニア予熱器　⑦ ローラー　⑪ モーター　⑮ 廃ガス出口
④ ホッパー　⑧ 回転炉　⑫ 製品受器



第 3 図

(ニ) 回転炉体と炉蓋との間隙

この中(ニ)は最も考慮を要すべき箇所である。

これらの漏洩箇所に対しては，次の如くにしてこれを防止することができた。

(イ) ホッパー

泥炭自身をもつてシールする方法を採用することとし，次の如き実験によつて装置の設計に必要な諸元を求めた。内径 100 mm，高さ 600 mm，及び内径 150 mm，高さ 300 mm の二つの円筒をつくり，これに夫々 1.2 kg の泥炭を装入し，器底から 240 ℓ/hr の流量のアンモニアを通じた。アンモニアは下から順次泥炭に吸収され，上部からアンモニアの出始めるまでにはいずれの場合にも 20 分を要した。すなわちアンモニアの通過時間は内径によらず，泥炭量によることが明らかになつた。ゆえに本試験においてはアンモニアの最大流量 1000 ℓ/hr，泥炭の最大滞留時間を 1.5 時間，泥炭の最大装入量を 10 kg/hr と仮定し，ホッパーにおけるアンモニア通過時間を 1.5 時間以上となるようにホッパーの規模を決定した。

その結果ホッパーの内径 500 mm 高さ 1000 mm 装入泥炭量 30 kg とした。これにより実験中ホッパーからのアンモニアの漏洩はなかつた。

(ロ) 泥炭装入調節口

この部分は温度があまり上らないのでビニール布で包むことによりアンモニアの漏洩を防止することができた。

(ハ) 製品取出口

運転開始時には取出口にメクラを施してアンモニアの漏洩を防止し，製品が適当量充満し

た後は製品自身をもつてアンモニアをシールして完全に漏洩を防止することができた。

(ニ) 回転炉と炉蓋との間隙

第2図のAの如き装置を用いた。すなわち拡大図に示すように回転炉と炉蓋との間にBの如き石綿糸とグリースのパッキンを入れCで締めつけてアンモニアの漏洩を防止した。

(b) 泥炭の炉内滞溜時間

小型回転式反応炉による実験の結果, 反応時間は60～90分でほぼ平衡に達することを知つたので, およそ炉内に60～90分間泥炭が滞溜するように, 泥炭装入速度, 炉の傾斜角及び回転速度を決定し, それに従つて設計した。装入泥炭量は反応炉全容積の6.5%, 1時間6kgの速度とした。炉の回転速度が大きい場合は, 泥炭が炉内を流動するものの如く, 滞溜時間が著しく短かくなつた。たとえば毎分14回転で炉の傾斜30′以内でも泥炭は15分位で取出口から流出する。故に本試験では回転数を毎分5回転とし, 反応炉の傾斜は次の如くFriedmann & Marschall[4]の式から求めた。

$$Q = \frac{0.23 \times L}{S \times N^{0.9} \times D}$$

Q: 試料の炉内滞溜時間 (min)
L: 反応炉の長さ (m)
D: 反応炉の内径 (m)
N: 反応炉の回転数 (r.p.m.)
S: 反応炉の傾斜角

この式から泥炭の炉内滞溜時間が60分になるような反応炉の傾斜角を求めると

$$60 = \frac{0.23 \times 3}{\tan a \times 5^{0.9} \times 0.3}$$

$$a = 30'$$

以上の結果に基づき第2図の諸元を決定した。

すなわち次の通りである。

反応炉は内径300 mm, 長さ3000 mm, 内部に12枚の攪拌翼を備えた鋼製円筒で, 中央部においてチェインによつて3馬力減速電動機に直結し, 毎分5回転の速度で回転させた。反応炉の加熱にはガスを用い, 加熱部には鉄板の覆を施して炉の温度分布を均一ならしめることに努めた。反応温度は反応炉の前後の炉蓋から熱電対をそう入して測定した。

アンモニアの流量はオリイフイスで測定し, 120°Cに予熱して炉に送つた。

原料泥炭はホッパーに30 kg装入し, 調節口のダンパーによつて毎時6 kgづつ送るようにした。

4) Friedmann and Marschall: Chem. Eng. Progress, 45, 482 (1949).

製品は連続的に取出口を通つて受器に落下させた。タール及び廃ガスは上部からタール受器を経て，硫酸吸収瓶に送り完全に残存アンモニアを吸収させ，硫酸の濃度の減少から，反応アンモニア量を算出した。

[4] 実験結果

実験結果は第2表に示した。

第2表　連続回転炉によるアンモニア化試験成績

実験番号	反応炉内滞溜時間 (hr)	アンモニア化温度 (°C)	窒素量 (全窒素量) (%)	溶性窒素量 (全窒素量に対し) (%)	フミン酸量 (%)	原泥炭中のフミン酸に対する増加割合 (%)	備考
1	1	150	8.6	—	58	207	前処理は硝酸酸化法による
2	1	120	8.0	—	63	234	〃
3	1	120	6.2	51.8	54	200	〃
4	1	145	9.0	24.4	65	241	〃
5	2	130	9.5	28.0	63	234	〃
6	1	130	8.7	30.3	65	241	〃
7	2	150	9.6	16.5	58	207	〃
8	1	180	9.8	14.7	60	222	〃
9	1	150	6.3	22.0	40	148	前処理は空気酸化法による

本実験ではアンモニアの流量を常に毎時1 m^3 とした。

反応炉内滞溜時間は1時間とし，2時間とあるのは，1時間アンモニア化したものを更にホッパーに戻して，同一条件の下に再度1時間アンモニア化したものである。

実験結果によれば，反応炉内滞留時間1時間で製品の全窒素量はおおむね9%に達した。なお製品の窒素含有量の均一性を験するため，1時間毎に製品を採取して全窒素量を分析した結果，温度，流速に変化なき限り，常に均一な製品が得られることを知つた。製品はやや黒褐色僅にアンモニア臭を帯びているがほとんど炭化の傾向は認められなかつた。反応温度150°C以上では少量のタールの発生が認められた。

流動法による空気酸化を行なつた試料につきアンモニア化した場合，その製品の全窒素量の増加が極めて低い結果となつた。これは酸化によるフミン酸の増加率の低いことから当然予期された所である。

考察及び結論

連続式回転反応炉による泥炭のアンモニア化試験の結果，静置式反応炉の場合に比べ同一窒素量の製品を得るのに $\frac{1}{4}$ 乃至 $\frac{1}{5}$ の反応時間で充分であること，並びに製品の品質も均一であり，反応中アンモニアの漏洩を充分防止することができることを確めた。反応温度を上昇させ

れば，製品の窒素含有量を増加させることができるが，しばしば報告した通り同時に不溶性窒素量が増加し，速効性の溶性窒素量はかえつて減少する。又反応時間も長い程製品の窒素含有量は高くなるが，しかし1時間と2時間を比較するに約1%の増加に過ぎず，この場合も反応時間の長い程溶性窒素が減じ不溶性窒素が増加する。

これらの結果にかんがみ，かつ有機窒素肥料としての特質並びに製品のコストを考慮して，常圧の下に反応温度140～150℃，反応時間60分，原料装入量毎時6kgに対しアンモニア流速毎時1 m^3 で，本型式の連続式回転反応炉を運転し，窒素含有量約9%のアンモニア化泥炭を得るのが最適である。

本装置を使用し，上記の条件の下に約80時間支障なく連続運転を実施し，常に窒素含有率ほぼ一定の製品を得ることができた。

本装置では原料泥炭とアンモニアを並流させたため，製品の取出口附近における製品の湿分がやや高くなつたので，原料泥炭の水分を10%位に低くする必要があつた。

空気酸化処理を施した原料について，アンモニア化の結果は，製品の窒素含有量において不充分であり，溶性窒素量も甚しく減少することを知つた。

すなわち本研究における今迄の実験では，フミン酸増加の目的での空気酸化は，有機窒素肥料製造法としては硝酸酸化法に劣ることが結論される。しかしその理由は不明であるので，なお研究を重ねて，その欠点を除き製品のコスト低下に寄与すべきであると考えられる。

反応炉内における反応を推定すると，試料泥炭の熱分解，原フミン酸及び再生フミン酸のアンモニアとの化学反応，アンモニアの吸着，アンモニア化物質の熱変化による二次反応などが考えられる。

熱分解については本研究における反応温度の程度では，泥炭の成分と考えられるフミン酸，リグニン，セルローズ及びヘミセルローズのいずれもほとんど変化を受けないと思われる。しかし170℃以上においてはヘミセルローズの分解は起り，セルローズやフミン酸も多少分解するから，タール，分解ガスなどの発生を見るであろう。特にアンモニアが酸素を含有する場合においては，酸化分解を伴なうであろうことは，斎藤氏らの実験[5]において示されている。しかし著者らの場合は純アンモニアガスを比較的低温で作用させるのであるから原有機質の酸化分解はほとんどなく，充分に有機質肥料としての特質を保有していると思われる。

アンモニア化物質の熱による二次反応が，温度の上昇及び反応時間の延長によつて著しくなることは，全窒素含有率は増大するにもかかわらず，可溶性窒素含有率の減少することによつて知られる。有機窒素肥料における窒素形態は肥効に重大な関係があり，速効性を問題とする場合には可溶性窒素量の多い方が望ましい。本研究においても一応この目的に合致させるた

5) 斎藤　肇・小島林平：工化，**54**, 538 (1951).

めに前報告[6]及び本報告の如き回転式反応炉を用いて反応時間の短縮をはかり，二次反応を避けた次第である。

Scholl らの研究[7]においては，製品の窒素成分中に，全窒素の 15% に及ぶ尿素態窒素の存在することが明らかにされている[8]。しかしこれはオートクレーブ中で，加圧の下に液体アンモニアを作用させた結果であつて，著者らの実験の如き常圧においては，アミド態窒素は存在するが，尿素の生成は認められなかつた*。すなわち分解による炭酸ガスの発生も少なく，尿素生成のための条件にも不都合なる結果であろう。

本報告における反応条件においては，結局フミン酸及び再生フミン酸のアンモニア化が主反応であると思われる。従つて再生フミン酸の増加率の高い原料を使用することが必要である。低位ヨシ泥炭が成績よく，高位モス泥炭が良い結果を与えないのも，含まれる炭水化物が前者ではセルローズであり，後者ではヘミセルローズであるこに基因するであろう。これについては第4報[6]に示されている。又前述の如く前処理としての酸化についても，硝酸処理がすぐれ，空気酸化が劣る理由も，その再生フミン酸増加率によること明らかである。なお空気酸化の劣る理由としては，脱水反応が起り易く，生成するフミン酸も無水酸型又はラクトン型などの脱水素型が多く，ために本実験の如き乾式法では，アンモニアとの反応が困難となることも考えられる。

吸着アンモニアが僅少であることは臭気の著しくないことでも明らかであるが，大部分の窒素が結合窒素であることは，経年変化の少ないことでも明らかである。これについては著者らの試料を使用して富樫氏[9]が報告している。なお著者らの試料とオーストリア製アンモニア化泥炭（フモン）とを比較した報告[10]もなされており，著者らの製品のすぐれていることを示している。

斎藤氏ら[1]も中型反応炉によるアンモニア化泥炭製造試験の結果を報告しているが，回分式であり且つ反応時間が著しく長い。反応ガスもアンモニアと空気の混合ガスを用い，反応温度も 200°C 以上であるから，著者らの結果と比較することは困難であり，工業的にはなお考慮を要する余地ありと思われる。

本試験によつて製造した製品の窒素形態，可溶性窒素量，有効窒素量などに関しては，おおむね分析を終了し比較的満足すべき結果を得た。又肥効試験の結果も堆肥と同程度の効果を

---

* 佐藤・佐々木： 未 発 表.

6) 佐藤・佐々木・八幡・紀： 室工大研報, **2**, 625 (1957).

7) Scholl, Davis： I. and E. C., **25**, 1074 (1933).

8) Pinck, Howard, Hilbert： I. and E. C., **27**, 440 (1935).

9) 富樫喜代治： 日本化学会北海道支部北見地方大会（昭和 31 年 9 月）発表.

10) 富樫喜代治： 北海道立工業試験場報告, **138**, 7 (1954).

認められた。これらの結果については別に詳細に報告する予定である。

本試験は主として東洋高圧工業株式会社北海道工業所において施行されたもので，特に同所三原現所長，中山研究課長，三輪研究員の諸氏に多大の御援助を仰いだ。又実験については本間紀，鈴木延明，小西恒夫の諸君の御助力を得た。ここにあわせて厚く感謝の意を表する次第である。

(昭和29年4月東京都における日本化学会第7年会発表)
(昭和32年4月26日受理)

泥炭の空気酸化に関する研究*

泥炭アンモニア化前処理としての空気酸化

佐藤久次・佐々木満雄・八幡寿雄・紀　俊道**

Studies on Air Oxidation of Peat

Air Oxidation as a Pretreatment for the Ammoniation of Peat

Hisatsugu Sato, Mitsuo Sasaki, Toshio Yahata and Toshimichi Ki

Abstract

For the purpose of increasing humic acid content, oxidations of peat with air were carried out. The experiments were conducted by two processes, one a fluidizing process and another a rotary kiln. To obtain a product humic acid content of which was about 60%, the former process needed 40 minutes and the latter from one to one and half an hour for reaction. In reaction time, both processes needed shorter reaction time than nitric acid oxidation. Although the fluidizing process is shortest in time, it cannot operate continuously and often occurrs explosion. The rotary kiln can operate continuously though it needs somewhat longer time for reaction. When the air oxidized products were ammoniated, they always gave the products nitrogenous components of which were considerably insoluble in water. The fact is thought to be the result that in the course of air oxidation of peats, dehydration proceeds and anhydrides of carboxylic acids and lactones are formed.

緒　　言

本研究は泥炭をアンモニア化して有機質窒素肥料を製造するに当り空気酸化による前処理を施して，原料泥炭中のフミン酸その他の酸性成分を増加せしめ，アンモニアとの反応性を高め，有効窒素量の大なる製品を得る目的をもつて行なわれたものである。

泥炭アンモニア化の前処理法としては硝酸酸化が最も有効であること，空気酸化を施した原料はアンモニア反応率，製品中の有効窒素量共に劣ることは，基礎研究並びに中間試験[1]に

* 本報を泥炭のアンモニア化（第6報）とする.

** 東洋高圧工業株式会社北海道工業所.

1) 佐藤・佐々木： 室工大研報, **1**, 361 (1952).
佐藤・佐々木・八幡・紀： 室工大研報, **2**, 633 (1957).

おいても明らかにされている。

しかしながら，硝酸酸化は硝酸消費量，酸化槽及び乾燥器の腐食，硝酸を回収するとしてもその設備及び費用などについて工業化の場合解決しなければならない問題が残されている。よつて工業化の場合は，一応空気酸化も考慮に入れるべきものであると考え，前報においても，空気酸化による原料についてのアンモニア化の結果[2]を，比較として付け加え発表した。本報においては小型回転式反応炉及び流動式反応炉を使用し，北海道石狩金沢産の低位泥炭につき，種々なる反応条件の下において，泥炭を空気を通じて酸化しフミン酸の増加量を測定した結果を報告する。

石炭の空気酸化は，元来貯炭における風化と粘結性の変化，自然発火などの現象に関連して研究せられた。最近においては石炭の組成の研究，特に再性フミン酸製造の目的で行なわれ[3]その後フミン酸の用途の発展に関連して多くの研究[4]が発表せられている。

更に樋口氏[5]らは本邦亜炭を流動法によつて空気酸化し，生成したフミン酸及び揮発性生成物について，分析を行ない，反応条件がフミン酸量，灰分，元素分析値，各種ラジカルに及ぼす影響を研究発表した。

泥炭の空気酸化については，斎藤氏ら[6]がアンモニアと空気の混合ガスを舞坂産草炭に通じ，酸化と同時に常圧下にアンモニア化反応を行なわしめた研究がある。この研究では酸化によるフミン酸増加量の測定を行なわず，酸化時間も長く酸化温度もおおむね200℃以上であり，製品の全窒素量は相当増加しているが，著者らの研究と比較論評することはできないと思う。

実験及び結果

[1] 試　　料

北海道石狩金沢産低位（ヨシ）泥炭を風乾後，ハンマークラッシャーを用いて8メッシュ以下に粉砕し，混合試料並びに粒度別に8—10，10—16，16—30，30以下の4種に篩分けした試料を用いた。分析値は次表の通りである。

すなわちこの程度の風乾期間の差はフミン酸量に変化を与えない。

---

2) 佐藤・佐々木・八幡：室工大研報，**2**，
3) Morgan and Jones: J. Soc. Chem. Ind., *Sept.*, 289 (1938).
Fuchs and Sandhoff: Fuel, **19**, 69 (1940).
Fuchs, Polansky and Sandhoff: I. and E. C., **35**, 343 (1943).
Friedman and Kinney: I. and E. C., **42**, 2525 (1950).
4) Bangham: Progressin Coal Science, 290 (1950).
5) 樋口耕三・渋谷裕：燃協誌，**33**, 366 (1954); **34**, 286 (1955).
6) 斎藤肇・鳥居之夫・野田稲吉：工化，**53**, 20 (1950).

第1表　試料分析表（篩別前の試料）

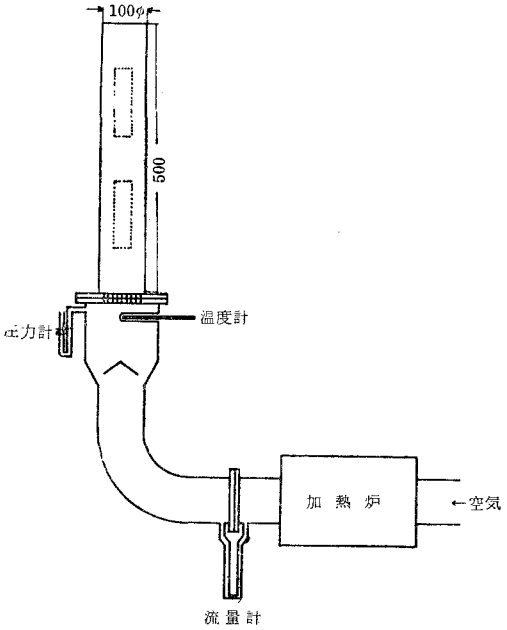
試料番号	風乾期間	水分 (%)	灰分 (%)	窒素量 (%)	フミン酸 (%)
I	3カ月	12.71	9.27	2.21	30.0
II	6カ月	12.68	9.23	2.23	30.0

[2] 酸化装置及び酸化方法

(A) 流動式酸化装置

第1図に示す小型装置及び泥炭アンモニア化（第5報）[7] で報告した大型装置を使用した。

いずれも，送風機，空気予熱器，オリフイス流量計，温度計，差圧計，流量調節器及び反応器から成り，反応器の下部には60メッシュの金網を備えて試料を支える。予熱器は電気加熱により温度調節を行なう。なお流動状態を観察するために大型装置では反応器に縦に細長いのぞき窓を2カ所設けた。



第1図

試料装入量は試料の粒度，及び密度，層の厚さ並びに空気の流速によつて決定する。すなわちスラッギング，又はトランスポーティングすることなく，完全流動層を形成せしめるための条件は，理論的に取扱うこともできるが，本実験では試験の上，実験結果に示すような装入量と流速を決定した。層の厚さはおおむね60ないし140 mm位が良好であつた。なお混合試料における流速変化による試料の飛散損失率をもあわせ求めた。フミン酸の定量法は前報通りフイッシャー法によつた。

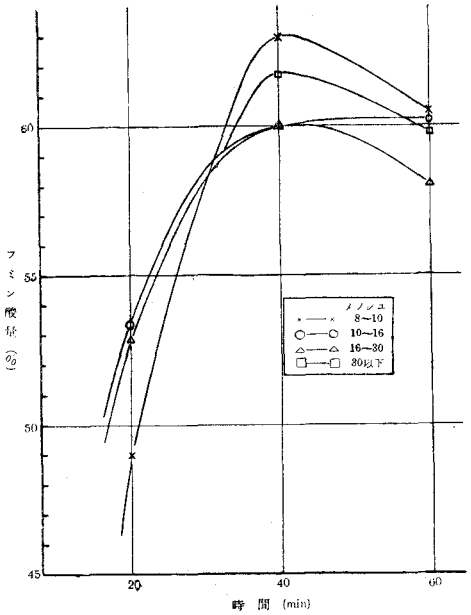
実験結果は第2表及び第2図，第3表，第4表に示す通りである。

この結果フミン酸量の増加に関しては粒度差はあまり認められないことがわかつた。しかし粒度30メッシュ以下では空気の流速調節がやや困難である。総フミン酸量は反応温度100°C，反応時間40分で55ないし60%に達し，40分以上反応を継続するとフミン酸量はむしろ減少する傾向がある。すなわち総フミン酸量55%程度（約2倍量）のものを得るために要する酸化時間は無触媒硝酸酸化の6時間に対し約9分の1，接触酸化に対しても約4分の1である。

7) 佐藤・佐々木・八幡・紀：室工大研報，**2**, 633 (1957).

第 2 表　流動法によるフミン酸量

実験番号	粒　度 (mesh)	酸化時間 (min)	酸化温度 (°C)	送入空気量 (m^3/hr)	フミン酸量 (%)	備　考
I	8～10	20	92	52	49.0	装入量 250 g
		40	97	56	63.0	
		60	95	55	60.5	
II	10～16	20	100	47	53.3	
		40	103	48	60.0	
		60	95	47	60.2	
III	16～30	20	98	35	52.9	
		40	96	37.5	60.0	
		60	98	40	58.0	
IV	30以下	40	100	17	61.8	
		60	100	16	59.8	



第 2 図　時間による影響

第 3 表 混合試料における空気量変化による飛散損失割合

実験番号	全装入量 (g)	全飛散量 (g)	飛散損失率 (%)	空気量 (m^3/hr)	フミン酸量 (%)	粒度別装入量 粒度 (mesh)	粒度別装入量 装入量 (g)	飛散量 (g)	飛散損失率 (%)
I	311.0	116.2	37.4	250	50.1	8～10	33.0	1.8	5.45
						10～16	84.0	15.7	19.9
						16～30	82.0	18.3	22.3
						30以下	112.0	80.4	71.7
II	311.0	123.5	39.7	330	53.1	8～10	33.0	2.1	6.4
						10～16	84.0	16.5	20.1
						16～30	82.0	20.5	24.4
						30以下	112.0	84.4	75.2
III	311.0	142.0	45.6	450	53.7	8～10	33.0	3.4	10.3
						10～16	84.0	22.3	26.6
						16～30	82.0	24.3	30.0
						30以下	112.0	92.0	75.0

第 4 表 粒度別によるフミン酸量

実験番号	酸化時間 (min)	粒度 (mesh)	酸化温度 (℃)	送入空気量 (m^3/hr)	フミン酸量 (%)	備考
I	20	8～10	95	63	53.0	装入量 250 g
		10～16	100	43	51.5	
		16～30	96	35	52.9	
II	40	8～10	97	56	63.0	
		10～16	100	43	60.7	
		16～30	96	37.5	60.0	
		30以下	100	17	61.8	
III	60	8～10	100	68	58.2	
		10～16	98	43	58.1	
		16～30	98	40	58.0	
		30以下	100	16	59.8	

各種粒度のものを含んだ混合試料について，空気の流速の変化に対する流動状態を見るに，25 m^3/hr では粒度の小さいものは上部で流動層を形成し，粒度の大きいものは下部でボイリングの状態にある。35 m^3/hr では比較的良好な流動状態にあり粒度小なるものも飛散率少なく，45 m^3/hr ではトランスポーテインの状態になる。故に混合試料に対する空気の最適流速は，ある限定された範囲内にあることがわかる。しかし大体流動層を形成し始めた時の空気の流速が

最適であると考えられる。

酸化温度は高い程フミン酸の増加量も多いが，110°C 以上では燃焼又は爆発のおそれがあることがわかつた。故に酸化温度は 100°C が最適であると考えられる。

[B]　小型回転式装置

泥炭アンモニア化（第4報）[8] で報告したアンモニア装置をそのまま使用した。その取扱方法も又アンモニア化の場合と同様である。すなわち回転数も1分間23回転とした。試料1回の装入量は約 300 g である。フミン酸の定量は前記と同様フイッシャー法によつた。

試料の粒度別，酸化時間及び空気の流速などの変化に対する総フミン酸量の変化は第5表第3図及び第4図に示す通りである。

酸化温度は流動法の場合と同様の理由により 100°C とした。

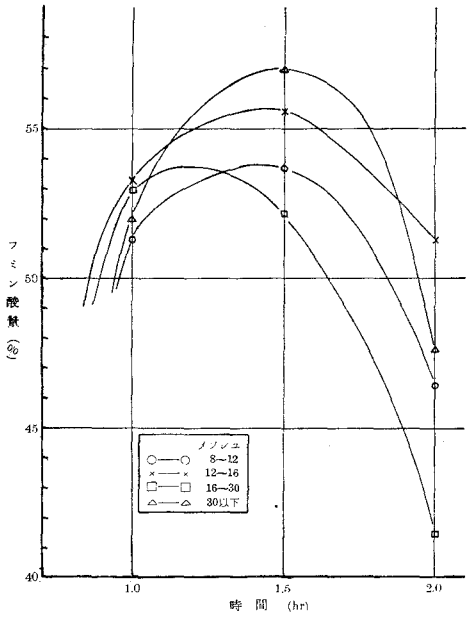
第5表　回転炉によるフミン酸量（粒度別）

実験番号	粒度 (mesh)	酸化時間 (hr)	酸化温度 (°C)	空気量 (ℓ/min)	フミン酸量 (%)	備考
I	8～12	0.5	100	1.5	44.2	装入量 300 g
		1.0	100	1.5	51.3	
		1.5	100	1.5	53.7	
		2.0	100	1.5	46.4	
II	12～16	1.0	100	2.1	53.4	
		1.5	100	2.3	55.7	
		2.0	100	2.3	51.4	
III	16～30	0.5	100	1.5	43.5	
		1.0	100	1.5	53.0	
		1.5	100	1.5	52.1	
		2.0	100	1.5	41.5	
IV	30以下	1.0	100	2.0	52.0	
		1.5	100	2.0	57.0	
		2.0	100	2.0	47.8	

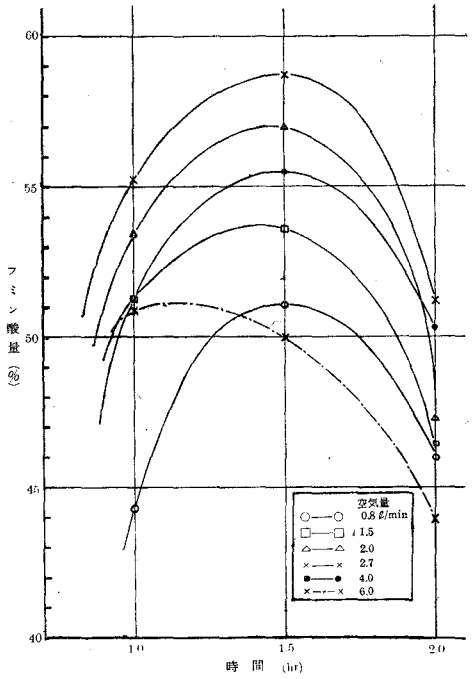
この結果により本法においても粒度別の影響はあまりないことがわかる。酸化時間は 1.5 時間まではフミン酸量が増加するが2時間になると減少する。故に1時間ないし 1.5 時間が最適であると思われる。

空気の流速は 2.5 ℓ/min ないし 3.0 ℓ/min が適当である。流速が 4 ℓ/min 以上になるとかえつて一度増加したフミン酸量が減少する。以上の最適条件においては，総フミン酸量は約 55%

8)　佐藤・佐々木・八幡・紀：　室工大研報，**2**，(1957).



第3図 時間による影響



第4図 空気量による影響

となつた。

考察及び結論

泥炭のアンモニア化のための前処理法として，空気を用いて流動式反応炉，及び回転式反応炉による酸化を行なつた結果，次の如く結論される。

最適酸化時間は流動式40分，回転式60分ないし90分で流動式の方がすぐれており，いずれも接触硝酸酸化の最適時間に比しはるかに短かい。

又粒度も反応に影響がなく，反応温度も100°Cを適当とするのであまり高くない。なお反応温度については，酸化が発熱反応であることとあわせて，工業化の場合は熱交換によつて，相当に熱の回収ができると思われる。しかし100°C以上の温度で燃焼や爆発の危険があることは，実験においてしばしば経験されたことであり，泥炭微粉が空気と混合したとき，自然爆発，又は何らかの事由で爆発を起し易いことも，石炭坑における炭塵爆発から当然予想されるところである。従つて空気の代りに酸素を使用することは一層危険である。これは工業化実施の場合特に流動式酸化において，極めて重要なことであり，その防止については研究解決を要する問題である。

以上の結果，静置式反応炉では達し得られなかつた100°Cにおける泥炭の空気酸化を，流

動式装置又は回転式反応炉によつて，ほぼ満足に行なうことができることを知つた。

さて空気酸化法を採用する場合，流動式は酸化時間においてすぐれているが，連続式運転の設計が困難なことと，爆発の危険性の大きいことで難点がある。これに対し回転式反応炉では連続式運転の容易なことですぐれているが，酸化時間がやや長い。しかしいずれも硝酸酸化法に比べて，酸化剤の消費を考慮しなくてもよいこと，酸化時間の短かい点ですぐれている。なお流動式においても必ずしも粒度別試料を必要とせず混合試料でも差支えないことは実験によつて明らかにされた。しかし空気酸化法は乾式法であるため，生成フミン酸が無水酸又はラクトン型の無水型となるため，乾式アンモニア化法ではアンモニアとの反応性が乏しく，従つてアンモニア化泥炭中の有効窒素量の増加が満足でない。このことは著者らが既に報告したところである。かつ又フミン酸を土質改良剤その他の用途に供する場合は，現在では硝酸酸化法によるものがもつぱら使用せられていることは，生成フミン酸の性質の相違に基づく結果と思われる。フミン酸の質の問題は反応時間の延長又は流速の増加がある程度以上となると，フミン酸増加率の減少を来すこととも関連あるものと思われるが未だ明らかではない。

著者らは，硝酸酸化法における硝酸回収，副産物の利用などの問題とあわせて，空気酸化法におけるフミン酸の性質の改善，爆発防止などについても研究を進めつつある。

本研究の実施にあたり，小型回転炉の設計及び製作については東洋高圧工業株式会社北海道工業所の援助をうけた。又同所現所長三原重俊氏，研究員寺崎義男氏及び中山義男氏の援助を得たこと多大である。ここに記して感謝の意を表する次第である。

本研究の研究費の一部は文部省科学試験研究費によつた。

(昭和28年4月　京都における日本化学会第6年会及び
昭和28年7月　日本化学会北海道地区函館大会発表)
(昭和32年4月30日受理)

泥炭の硝酸処理に関する研究 (その2)*

硝酸廃液の成分について

佐々木満雄・八幡寿雄・佐藤久次

Studies on Nitric Acid Treatment of Peat II

On Components of Nitric Acid Waste Liquor

Mitsuo Sasaki, Toshio Yahata and Hisatsugu Sato

Abstract

In the course of researches for the production of organic nitrogenous fertilizer from peats, the authors prefered the pretreatment of peats with dilute nitric acid to increase contents of humic acid-like matters which readily combine with ammonia.

In this paper researches on waste nitric acid liquors are dealt with. The waste liquors were found to contain various organic and inorganic matters among those oxalic acid and reducing sugars were predominant. The amount of oxalic acid content was as high as 4% in the liquor, so it is valuable to be recovered, while sugars are too complex in composition to be separated and purified their individual components.

Various catalyst were previously examined for the nitric acid oxidation for peats, and now pyrite cinder was found to be most favorable for recovery of oxalic acid from the waste liquor.

Another components in the liquor were found to be little in quantity and not worth recovering.

I. 緒　　言

瀝青炭及び褐炭の硝酸処理は，石炭類の組成研究，生成物の利用などの目的で古くから行なわれ数々の報告が発表せられている[1]。それらの報告を総合すれば石炭又は褐炭を1N以上

* 泥炭のアンモニア化 (第3報), 泥炭の接触的硝酸酸化 [室工大研報, **2**, 51 (1955)] を本研究の (その1とする). 本報を泥炭のアンモニア化 (第7報) とする.

1) Donath: Oesterr. Chem.-Zeitg. **15**, 128 (1912). Marcussen: Z. Angao. Chem. **31**, I 237 (1918). Schellenberg: Brenstoff-Chem. **2**, 384 (1921). Fischer and Schräder: ibid. **2**, 213 (1921). Fuchs: ibid. **9**, 178 (1928); **10**, 303 (1929). Jüettner, Smith and Haward: J. Amer. Chem. Soc. **57**, 2322 (1935). Fuchs, Polansky and Sandhoff: I. and E. C. **33**, 343 (1943). Grosskinsky: Grückauf. **15-16**, 376 (1952). Sarich and Haward: I. and E. C. **44**, 1409 (1952). Kinney and Ockerd: ibid. **48**, 327 (1956). Jüttner: Brenstoff-Chem. **5**, **6**, 76 (1956).

の硝酸と共に充分な時間加熱すれば大部分が，アルカリに可溶性物質と酸に可溶性物質に変化する。生成物中組成の明らかな物質としては蟻酸，醋酸，高級脂肪酸，蓚酸及び多くの芳香族カルボン酸などがある。近年においては石炭の硝酸酸化の研究は石炭化学の見地から実施せられているが，有効な生成物を収得する目的にはアルカリ性空気酸化や，加圧酸化よりも硝酸酸化の方がすぐれていることが明らかにされた。

最近に至り，樋口耕三氏[2]らは亜炭の稀硝酸による分解によつて得られるニトロフミン酸系物質について研究し，又それが石油鑿井の循環泥水への利用，セメントスラリー，泥漿操作，選鉱における重液の粘性降下剤，又は土質改良剤などとして多方面の利用の途にあることも犬飼氏[3]によつて報告せられ，帝国石油株式会社でテルナイトと称して商品化せられている。しかし泥炭の硝酸酸化に関する研究はかつて報告せられたことがない。

著者らは泥炭のアンモニア化による有機質窒素肥料の製造の研究に当り，泥炭に対するアンモニアの反応率増加の目的をもつて，泥炭を 5% 硝酸を用い 60°C で処理して再生フミン酸を原フミン酸の約 2 倍量にも増加せしめた[4]。又その処理において五酸化バナジウム又は硫化鉱シンダーなどが触媒として有効であることを報告した[5]。泥炭が土質改良剤として有効であることは一般に認められておる処であるから，その泥炭の硝酸酸化生成物又はそのアンモニア化生成物が一層有効であることは，前記犬飼氏の報告に徴しても明らかである。

泥炭アンモニア化の前処理として最適濃度の 5% 硝酸で酸化を行なうと，原料泥炭の約 10% が溶解して失われる[4]。そこで一方においては廃液の利用価値を明らかにし，他方においてその成分から原泥炭の組成をうかがい知る目的で廃液成分の検索を行なつた。その結果硝酸廃液成分中には著量の蓚酸と糖の存在を認めたので反応時間，反応温度及び触媒がこれらの成分の生成率に及ぼす影響を調べたのでここに報告する。

II. 実験及び結果

(1) 使用原料泥炭

北海道石狩金沢産低位泥炭，北海道美唄産高位泥炭を数カ月風乾したものを 30 メッシュに粉砕して用いた。参考資料として北海道釧路産低位泥炭及び北海道豊富産高位泥炭を同様処理して用いた。分析値は次の通りである。

---

2) 樋口耕三その他： 燃協誌 **35**, 404 (1956)； **35**, 640 (1956).
3) 犬飼豊春： 燃協誌 **35**, 301 (1956).
4) 佐藤・佐々木： 室工大研報, **1**, 654 (1954).
5) 佐々木・八幡・佐藤： 室工大研報 **2**, 53 (1955).

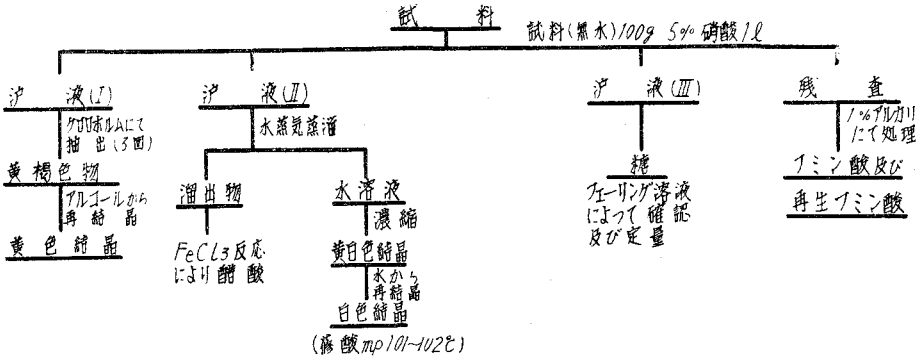
第 1 表

	水　分 (%)	灰　分 (%)	窒素量 (%)	フミン酸量 (%)
石狩産	12.66	9.25	2.23	27.00
美唄産	16.17	5.62	1.14	40.00
釧路産	18.09	17.85	2.55	30.00
豊富産	16.47	10.48	1.73	23.00

(2) 硝酸分解生成物の分析法

泥炭の硝酸処理は前報[4),5)]の要領に基づき，試料泥炭 100 g に対し 5% 硝酸 1 ℓ (約 10 倍) を使用した。反応生成物は次の如き方法によつて分離定量した。

第 2 表



濾液よりクロロホルムで抽出しアルコールで再結晶して得られる黄色結晶は，1 ℓ 中の含有量 0.28 g で，動物繊維を黄染する性質を有するので，芳香族ニトロ化合物なることが推定されるが，その工業的価値は認め難いので確認を後報に残した。

水蒸気蒸溜による溜出物中には塩化第二鉄による反応で醋酸が確認せられたがこれも微量である。

反応液中著量に存在するものは蓚酸と還元糖であつた。前者は再結晶後融点並びに混融試験，定性的諸反応によつて確認した。還元糖はフェーリング溶液で確認し，ベルトラン氏法によつて定量した。硝酸処理残渣のフミン酸及び再生フミン酸の定量法は既報の如くフイッシャー法によつた。

石狩産金沢低位泥炭の硝酸分解生成物について分析した結果は第 3 表の通りである。

フミン酸増加のみを目的とする場合は反応温度 60°C 反応時間 6 時間が最適であるが，工業化を考慮するときは反応時間が長すぎるので，既報の如く触媒として五酸化バナジウム，硫化鉱シンダーなどを添加することによつてこれを短縮することができる。よつて本研究においては生成物に対する触媒の影響も調べた。なお硫化鉱シンダーの組成は前報[6)]で報告した。

6) 佐々木・八幡・佐藤： 室工大研報, **2**, 56 (1955).

第 3 表

反応時間 (hr)	反応温度 (℃)	触媒及添加量 (%)	糖 (g/ℓ)	蓚酸 (g/ℓ)	両者合計 (g/ℓ)	乾涸物 (無灰)(g/ℓ)	両者の差 (g/ℓ)	フミン酸量 (%)
12	60	—	4.78	7.60	12.38	13.70	1.32	61.2
6	60	—	3.40	4.00	7.40	8.42	1.02	61.0
3	60	—	2.54	3.92	6.46	7.42	0.78	40.0
6	60	V_2O_5 0.154	2.91	1.50	3.40	—	—	—
3	60	〃 0.154	2.84	2.00	4.84	5.11	0.73	70.0
3	60	〃 0.130	2.48	3.00	5.48	5.95	0.32	58.2
3	60	Py.C 4.0	3.68	3.52	7.20	7.86	0.66	54.0
3	60	〃 2.0	2.54	3.80	6.34	6.96	0.62	63.0
6	60	〃 2.0	3.52	5.20	8.78	9.54	0.76	—

この結果によれば，触媒として五酸化バナジウムの添加は還元糖の生成率には影響は認められないが，蓚酸の生成率は著しく減少している。硫化鉱シンダーの場合は還元糖，蓚酸共に生成率にほとんど影響を及ぼしていない。

(3) 反応時間と生成物量との関係

反応時間が反応生成物の生成量に及ぼす影響は，第4表の通りである。

第 4 表

反応時間 (hr)	反応温度 (℃)	糖 (g/ℓ)	蓚酸 (g/ℓ)	両者の合計 (g/ℓ)	乾涸物 (無灰)(g/ℓ)	両者の差 (g/ℓ)	備考
12	60	4.78	7.60	12.38	13.70	1.32	石狩産泥炭
6	60	3.40	4.00	7.40	8.42	1.02	〃
3	60	3.08	4.40	7.48	8.48	1.00	〃
6	60	2.09	3.05	5.14	6.18	1.04	美唄産泥炭
3	60	2.25	4.02	6.27	7.02	0.75	〃
6	60	3.73	2.60	6.33	—	—	釧路産泥炭
3	60	3.70	2.60	6.30	—	—	〃
6	60	5.12	3.60	8.72	9.45	0.73	豊富産泥炭
3	60	5.93	2.50	8.43	8.64	0.21	〃

これによれば石狩金沢産低位泥炭の場合，時間を延長すると糖の生成率は低いが，蓚酸の生成率が著しく高くなることが知られる。なお豊富産泥炭は他の泥炭に比べて糖の生成率が高く，他の泥炭では泥炭の品種によつて糖生成率の差は認められない。

(4) 反応温度と生成物量との関係

反応温度が反応生成物の生成量に及ぼす影響は第5表及び第1図の通りである。

これによれば60℃に比べて温度を80℃に上げると糖の生成率は著しく高くなるが蓚酸の

第 5 表

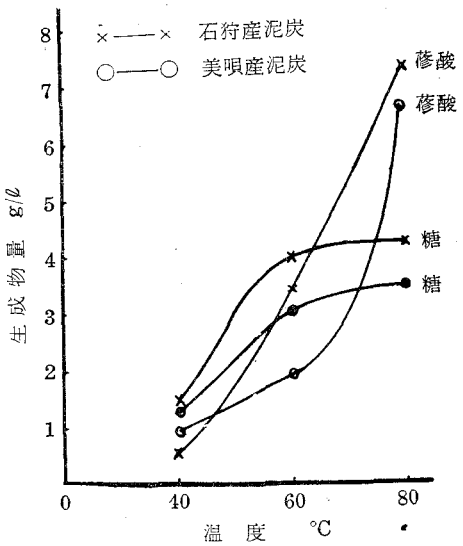
反応時間 (hr)	反応温度 (°C)	糖 (g/ℓ)	蓚酸 (g/ℓ)	備考
6	80	7.30	4.20	石狩産泥炭
6	60	3.40	4.00	〃
6	40	0.564	1.50	〃
6	80	6.55	3.50	美唄産泥炭
6	60	1.86	3.10	〃
6	40	0.967	1.30	〃

生成率はほとんど変化がない。又40°Cに下げると糖蓚酸共に生成率が低下する。

(5) 触媒添加量と生成物量との関係

反応温度60°C反応時間3時間として，五酸化バナジウム触媒の場合を第6表，硫化鉱シンダーの場合を第7表に示した。

これによれば五酸化バナジウムの添加量を増加すれば糖の生成率は少しく低下し，蓚酸の生成率は相当低下する。しかし硫化鉱シンダーは糖及び蓚酸の生成率に対してその添加によつても無触媒の場合と大差なく，又添加量の増加によつても影響を認められなかつた。



第 1 図

第 6 表　V_2O_5 による影響

反応時間 (hr)	反応温度 (°C)	触媒添加量 (%)	糖 (g/ℓ)	蓚酸 (g/ℓ)	備考
3	60	0.130	2.48	3.00	石狩産泥炭
6	60	0.154	2.91	1.50	〃
3	60	0.154	2.85	2.00	〃
3	60	0.194	2.85	1.83	〃
3	60	0.260	2.41	1.20	〃
3	60	0.130	1.19	1.86	美唄産泥炭
3	60	0.260	1.52	1.23	〃
3	60	0.130	3.50	3.60	釧路産泥炭
3	60	0.260	3.78	1.30	〃

第 7 表 硫化鉱シンダーによる影響

反応時間 (hr)	反応温度 (℃)	触媒添加量 (%)	糖 (g/ℓ)	蓚酸 (g/ℓ)	備考
6	60	2.0	3.52	5.2	石狩産泥炭
3	60	2.0	2.54	3.8	〃
3	60	4.0	3.68	3.5	〃
3	60	2.0	1.80	3.0	美唄産泥炭
3	60	4.0	2.07	2.3	〃
3	60	2.0	3.08	4.0	釧路産泥炭
3	60	4.0	2.18	2.8	〃

考　　察

泥炭の化学組成は明らかではないが，これが所謂フミン酸と原植物成分，及びその炭化過程の物質，並びに混入無機成分などから成り立つことは明らかである。一般に高位泥炭の原植物は主として蘚苔類であり通常モス泥炭と称せられるのに対し，低位泥炭の原植物は主として葦の如き禾本科植物であるとするのが通念である。泥炭が硝酸と作用する場合を考えると濃度の高い場合は有機成分主としてフミン酸及びリグニン質の直接ニトロ化，酸化，及び酸化生成物のニトロ化などの起ることが考えられる。しかし本研究において使用したような5%程度の低濃度の硝酸の場合には，ニトロ化は起るとしても僅かであつて，反応は主として酸化と加水分解であると考えられる。酸化によつては炭素結合の分裂と，ラジカルの酸化すなわちカルボキシル基の生成とが起る。加水分解は炭水化物成分に起り，還元糖すなわち主としてブドー糖を生成するであろう。前記の如くニトロ化合物と思われるものの生成率は比較的低いことは上記の事実を明らかにしている。なおニトロ化合物はニトロフミン酸ではなく，フミン酸の酸化分解によつて生成した芳香族化合物のニトロ化せられたものであると思われる。

本研究において微量の醋酸を検出しているが，おそらく他の脂肪酸同族体も生成しているものと考えられる。すなわちフミン酸及び炭水化物いずれからもその生成は期待されるのである。最適条件の下における5%硝酸酸化によつて低位泥炭においてはフミン酸は約2倍に増加することはしばしば報告した所である。増加フミン酸は再生フミン酸と称せられるものであるが，これは原フミン酸の分解によつて生成した低分子量フミン酸と，炭水化物の分解によつて生成したフミン酸とを含んでいる。炭水化物中セルローズはフミン酸を生成するが，ヘミセルローズや澱粉はフミン酸を生成し難い。すなわち，低位泥炭においてフミン酸増加率の高いのは，セルローズから成る禾本科植物を含むからであり，高位泥炭においてフミン酸増加率の低いのは，含む炭水化物が蘚苔類のヘミセルローズであることによると考えられる。又モス泥炭

は分析の結果一般にフミン酸含有率が高く出るのも，フイッシャー法による分析では，フミン酸とヘミセルローズが同時に沈澱算出されるからであつて，実際のフミン酸値ではないと思われる。

さて5%硝酸酸化によつて生成量の最も大きい蓚酸と還元糖に対しては，本研究の結果によつて次の如きことが明らかにされた。すなわち反応時間，触媒の添加，又は添加量の増減によつては糖の生成率は泥炭の品種の如何にかかわらずあまり影響を受けないが，反応温度の上昇によつて著しく高くなる。これは加水分解が温度の影響を受けることから当然の結果である。なお豊富産高位泥炭が他の泥炭に比べて糖生成率の高い理由は，この泥炭が代表的なモス泥炭であつて，加水分解を受け易いヘミセルローズを含むためである。次に蓚酸生成率は反応時間の延長によつては向上し，五酸化バナジウムの如き強力な触媒の添加及びその添加量の増加によつては低下する。又多少の温度の上昇，硫化鉱シンダーの如き温和な触媒の添加によつてはあまり影響を受けない。この理由は蓚酸の生成は炭水化物の酸化分解によると考えられるので，無触媒反応においては反応速度が小さいから反応率は時間の正函数となり，従つて常圧100°C以下の温度では温度の影響は少ないと見られる。又五酸化バナジウムの如き強力な触媒の存在においては，反応は生成蓚酸の分解にまで進行するからであろう。蓚酸生成率は供試泥炭中石狩金沢産低位泥炭が最も優秀な成績を示し，アンモニア化前処理としての反応条件下においては約4%であることを知つた。

結　　論

泥炭の硝酸処理は，本研究においてはフミン酸量を増加せしめて，これを土壌改良剤その他の用途に供するか，又はそのアンモニア化によつて窒素含有量高き有機質肥料を製造することを目的とするものである。従つて硝酸廃液からの有効物質の回収は，上記目的のための最適条件下において生ずる廃液について行なわるべきものである。本報告に示す如く上記条件下における蓚酸の生成率が約4%であり，その精製が比較的容易であり，製品も高価であることから，蓚酸を副産物として工業的に回収すべきものであることを知る。しかしてこの場合もアンモニア化の場合と同様に，泥炭品種中では石狩金沢産泥炭が最も有利である。すなわち本品種が化学工業原料として最もすぐれた泥炭であると結論される訳である。糖の生成率も相当ではあるが，本報告で示された程度では，その分離精製の困難と製品価格の点から，回収に堪えるものではない。

なお硝酸酸化反応時間短縮の目的で使用する触媒としては，フミン酸増加率，蓚酸回収率をあわせ考慮するとき硫化鉱シンダーが最も適当である。硝酸廃液から硝酸の回収については，反応生成気体中からの硝酸回収と共にあわせて研究中である。

(昭和31年4月　東京における日本化学会第9年会発表)　(昭和32年4月26日受理)

泥炭フミン酸に関する研究（第1報）

カルボキシル基，水酸基及び分子量測定

佐々木満雄・八幡寿雄

Studies on Peat Humic Acid I

On the Determination of Carboxyl, Hydroxyl and Molecular Weight.

Mitsuo Sasaki and Toshio Yahata.

Abstract

The humic acid was prepared from the reed and moss peats of Hokkaido and oxidized peats by the Arnold's method. Following researches were carried out on the above samples,

(1) Carboxyl- and Hydroxyl radicals in the humic acid was determined by Ubaldini method.

(2) Carboxyl radicals was measured by Cathion exchange reactions, which was proposed by Fuchs, viz., base exchange reaction carboxyl hydrogen ion and sodium ion.

(3) Molecular weight was determined indirectly from the value of Carboxyl- and Hydroxyl radicals graphically.

It comes to the calculation that the hydroxyl radicals in humic acids was almost the same and about 5% in the peats of different source. This result was alike with brown coal- and lignite humic acid.

The carboxyl values in humic acids was proved to be very different according to their sources or their pretreatments. The highest value was about 24% and lowest value was 13.8%. The value showed a tendency to drop by weathering.

The molecular weight was measured to be 2300 or above for humic acid in fresh reed peats, and 1300 for those in the peats pretreated by nitric acid. The molecular weight was also tend to drop by weathering.

緒　言

石炭類の成分中アルカリに溶解し鉱酸によつて沈澱する黒褐色物質を一般にフミン酸と称しているが，このものは単一な組成の物質でないために，これをフミン酸研究の対称とする場合多くの困難が伴なうものである。これがためフミン酸の精製，活性基及び分子量の定量に関しては多くの研究が発表されている。しかし在来の報告は一般に亜炭，褐炭フミン酸に関して

の研究が大部分で，泥炭フミン酸に関するものはほとんど見あたらない。著者らは北海道産低位泥炭及び高位泥炭中のフミン酸並びにその酸化処理によつて生成するフミン酸について研究を行なつた。

フミン酸の製法[1]に関しては数多くの方法があるが，著者らは C. L. Arnold の方法[1]に準拠してフミン酸を得た。

フミン酸の活性基としては—COOH, —OH, >CO, —OCH_3, —O—などの如きものが知られているが，本研究においてはカルボキシル基，及び水酸基について定量した。これらのものについての定量法も種々行なわれているが，大別すると次のようである。

a) メチル化法[2]

b) Ubaldini の法[3]

c) 複分解法[4]

d) バリウム，カルシウム塩などより求める法[5]

e) 電位差，又は電導度滴定により求める法[6]

著者らは Ubaldini の法に基づいてカルボキシル基及び水酸基を定量した。

フミン酸中でカチオン交換にあずかる活性基はカルボキシル基と水酸基であるが，特に塩化ナトリウム，塩化カルシウムなどとカチオン交換を行なつた場合，自由度の高いカルボキシル基（恐らくフミン酸分子の末端基と考えられる）とのみ交換するとする Fuchs 達の説[7]に従い，H—Na 交換によるカルボキシル基の定量を行なつた。以上の実験結果を基礎としてフミン酸分子量を求め，一応の結果を得たので報告する次第である。

実　　験

(1) 試料の調製

a) 試料泥炭

石狩金沢産低位泥炭，美唄産高位泥炭，釧路産低位泥炭を1ないし4カ月間風乾したもの

1) G. Simek: Brennstoff-Chem., **9**, 381 (1928).
S. Odeir: "Die Chemie der Huminsaüren"
W. Fuchs: Brennstoff-Chem., **9**, 178 (1928).
C. L. Arnold, A. Lowy and R. Thissen: Fuel, **19**, 107 (1935).
S. W. Souci and F. Geis: Brennstoff-Chem., **33**, 25 (1941).
2) W. Fuchs: Brennstoff-Chem., **10**, 303 (1929).
3) L. Ubaldini: Ibid., 18 273 (1937).
4) 小田良平: 工化誌, **33**, 1149 (1930).
5) S. Odeir: "Die Chemie der Huminsäure"
6) 樋口耕三・山州敏準: 日本化学会第6年会 (1953).
7) F. Fischer andW. Fuchs: Brennstoff-Chem., 8, 291 (1927).
W. Fuchs: J. Phys. Chem., **49** 391 (1943).

第 1 表

	水　分 (%)	灰　分 (%)	フレミン酸量 (%)	備　考
石狩産低位泥炭	13.01	9.25	27.00	1カ月風乾
美唄産高位泥炭	16.21	5.43	40.50	4カ月風乾
釧路産低位泥炭	18.54	18.25	29.50	4カ月風乾

を30メッシュに粉砕して使用した。試料泥炭の工業分析結果は第1表の通りである。

b) 塩酸処理法

著者らはArnoldらの方法に準拠して精製フミン酸を製造した。すなわち塩酸で塩酸可溶灰分を除去すると共に糖類その他を加水分解して除くために，試料20 gに2%塩酸400 ccを加え，還流冷却器をつけ空気を遮断し良く攪拌しつつ，70～80°Cに1時間処理し，終了後濾過洗滌し，80°Cにて乾燥した。次に樹脂，ロウ，脂肪などを除去する目的をもつて，上記の乾燥試料をソックスレー抽出器にて，アルコール，ベンゾール(1:1)の混合溶剤をもつて充分に抽出を行なつた。抽出後はFischer法により，すなわち1%苛性ソーダにてフミン酸を抽出し，後塩酸を加えて遊離フミン酸を遊離した。なおこの場合洗液中にClイオンがなくなるまで充分に水洗し，80°C以下で空気を遮断して乾燥後，60メッシュに粉砕して研究試料とした。

c) 硝酸処理法

前述の塩酸処理法は灰分，糖類などの除去を主目的として行なつたのに対し，本方法は泥炭を酸化して，フミン酸を生成させるのを目的としたものである。しかし本法の場合も，b)の場合と同様一部の無機物の除去，糖類などの加水分解は起つている。故に酸化処理後は，塩酸処理を除きb)と同様の方法でフミン酸を製造した。

(2) カルボキシル基及び水酸基の定量

Ubaldini[3]の方法に基づき，カルボキシル基，水酸基を定量し，更にフミン酸のカチオン交換反応に関するFuchs[7]の説に従い，H—Na交換によるカルボキシル基の量を求めた。

a) Ubaldiniの法

60メッシュに粉砕した試料フミン酸約0.25 gを100 ccの三角フラスコに精秤し，N/5酒精カリ25 ccを添加し，1時間湯浴上で鹼化を行い，冷却後濾過し，残渣を80%アルコールで充分に洗滌し，洗液は濾液に合し，フェノールフタレインを指示薬としてN/10塩酸で滴定した(第一段滴定)。

次に残渣を80%アルコール50 ccに浮遊せしめ，攪拌下に25分間炭酸ガスを通じた。終つて濾過し，残渣を80%アルコールで充分に洗滌し，洗液は濾液に合し，メチルオレンヂを

指示薬として N/10 塩酸で滴定した（第二段滴定）。

上記の反応は次の式で示す通りである。

$$\mathrm{Hum}<\begin{matrix}\mathrm{COOH}\\ \mathrm{OH}\end{matrix}+2\,\mathrm{KOH}\rightarrow\mathrm{Hum}<\begin{matrix}\mathrm{COOK}\\ \mathrm{OK}\end{matrix}+2\,\mathrm{H_2O} \qquad (1)$$

$$2\,\mathrm{Hum}<\begin{matrix}\mathrm{COOK}\\ \mathrm{OK}\end{matrix}+\mathrm{CO_2}+\mathrm{H_2O}\rightarrow\mathrm{Hum}<\begin{matrix}\mathrm{COOK}\\ \mathrm{OH}\end{matrix}+\mathrm{K_2CO_3} \qquad (2)$$

(1), (2) の反応式に基づき，次式よりカルボキシル基，及び水酸基の量を求めた。

$$-\mathrm{COOH}\,(\text{当量})=\frac{10{,}000\,S}{\{V-(v_1-v_2)\}f}$$

$$-\mathrm{COOH}\,(\%)=\frac{45}{\text{当量}\,(\mathrm{COOH})}\times 100$$

$$-\mathrm{OH}\,(\text{当量})=\frac{10{,}000\,S}{v_2 f}$$

$$-\mathrm{OH}\,(\%)=\frac{17}{\text{当量}\,(\mathrm{OH})}\times 100$$

但し S = 試料 (mg)

V = 空試験の滴定量 (cc)

v_1 = 第一段滴定量 (cc)

v_2 = 第二段滴定量 (cc)

f = N/10 HCl の力価

結果は第2表，第3表に示す通りである。

第 2 表

硝酸処理フミン酸 (g)	COOH 基 (当量)	OH 基 (当量)	COOH 基 (%)	OH 基 (%)
0.2230	184	336	24.5	5.0
0.2230	187	310	24.0	5.5
0.2350	189	336	23.8	5.0
平　　均	186	327	24.2	5.2

塩酸処理フミン酸 (g)	COOH 基 (当量)	OH 基 (当量)	COOH 基 (%)	OH 基 (%)
0.2403	327	327	13.5	5.2
0.2377	326	326	13.8	5.2
0.2300	313	322	14.3	5.3
平　　均	322	325	13.8	5.2

(試料は石狩産低位泥炭)

第3表　Ubaldini の法によるカルボキシル基及び水酸基の定量

フミン酸の種類	COOH 基 (当量)	OH 基 (当量)	COOH 基 (%)	OH 基 (%)	備　考
石狩産塩酸処理	322	325	13.8	5.23	一カ月風乾
同　硝酸処理	186	327	24.2	5.20	同上
同　塩酸処理	177	372	25.7	5.20	一年間風乾
同　硝酸処理	175	356	25.7	4.78	同上
美唄産塩酸処理	187	297	24.0	5.73	四カ月風乾
同　硝酸処理	160	327	28.1	5.20	同上
釧路産塩酸処理	172	308	26.1	5.53	同上
同　硝酸処理	155	312	29.0	5.45	同上

実験の結果，水酸基の方は試料による差異はほとんどなかつたが，カルボキシル基においては，無酸化泥炭と酸化泥炭との間では可成りの変化があることがわかつた。

b) N—Ha 交換によるカルボキシル基の定量

フミン酸が種々のカチオンとの間にイオン交換を行なうことは，F. Fischer 並びに W. Fuchs が指摘しており，その後多くの人が研究を行なつている。樋口氏[9]は亜炭フミン酸に対し，塩化ナトリウム，塩化カルシウムを用いて H—Na，H—Ca 交換を行なわせ，これよりカルボキシル基を定量している。

著者らはフミン酸分子量算出の手段として，樋口氏が行なつた方法に準拠して H—Na 交換を行なつた。

フミン酸約 0.3 g を三角フラスコにとり，N/10 塩化ナトリウムを 2.5 cc 加え，還流冷却器をつけ，空気を断つて 1 時間加熱し，後濾過し，残渣を水にて充分洗滌し，洗滌は濾液に合し，N/10 苛性ソーダをもつて滴定し，次式によりカルボキシル基 (%) を求めた。

$$\mathrm{COOH}\,(\%) = \frac{45 \times V \times f}{100 \times \mathrm{S}}$$

但し V = N/10 苛性ソーダの使用量 (cc)

f = N/10 苛性ソーダの力価

S = 試料 (g)

実験結果は第 4 表に示す通りである。

実験の結果，H—Na 交換によつて求めたカルボキシル基と Ubaldini の法で求めたものとの比はおおむね 1:7～8 位であつた。

9) 樋口耕三：日本化学会第 2 年会 (1949).

第 4 表

フミン酸の種類	H—Na 交換より求めた COOH (%)	Ubaldini の法より求めた COOH (%)	比	備考
石狩産塩酸処理	2.0	13.8	1: 6.9	一カ月風乾
同 硝酸処理	3.4	24.2	1: 7.1	同上
同 塩酸処理	2.8	25.7	1: 9.2	一年間風乾
同 硝酸処理	3.3	25.7	1: 7.8	同上
美唄産塩酸処理	3.0	24.0	1: 8.0	四カ月風乾
同 硝酸処理	3.5	28.1	1: 8.0	同上
釧路産塩酸処理	2.3	26.1	1:11.3	同上
同 硝酸処理	3.6	29.0	1: 8.0	同上

考察及び結語

(1) カルボキシル基，水酸基の定量について

実験の結果，水酸基量は原泥炭フミン酸も，硝酸酸化泥炭フミン酸も共に5.0%前後であつた。これは褐炭，亜炭フミン酸の場合とおおむね一致した値である。すなわち炭化度，又は酸化度の増大にかかわらずおおむね一定の値をとるものであろうと推察される。これに対しカルボキシル基の場合は著しく異なつた値を示している。すなわち塩酸処理の場合，石狩産低位泥炭のみが13.8%と低い値を示したのに対し，釧路産低位泥炭，美唄産高位泥炭では24%以上の値であつた。但し石狩産低位泥炭でも1年以上風乾したものは25%という値を示していた。

石狩産低位泥炭のみが低い値を示しているのは，他の泥炭は4カ月風乾したのに対し，石狩産泥炭のみは1カ月風乾したもの故フミン酸の分子量が大であるために相対的にカルボキシル基の量が少なくでたのに対し，他の泥炭フミン酸は風乾中に緩慢な空気酸化をうけて分子が分裂し，分子量が減少し同時にカルボキシル基が増加したために，相対的にカルボキシル基の値が大きくなつたものと考えられる。このことは1年間風乾した試料と比較しても同様の結果を得た。

(2) フミン酸のカチオン交換によるカルボキシル基の定量について

実験の結果，カチオン交換によるカルボキシル基は，塩酸処理の場合低位泥炭フミン酸では2.0%と小さく，それに対し緩慢なる空気酸化をうけるに従つてカルボキシル基量は増加し，硝酸酸化泥炭フミン酸では3.3～3.6%位に増加して，おおむね一定値をとることがわかつた。なおUbaldiniの法により得られたカルボキシル基量との比は，おおむね1:7～8(中には9～11というのもある)であつた。樋口氏[9]は亜炭フミン酸の場合1:9であつたと報告しているが，

この報告と比較すると，泥炭フミン酸の場合は少し小さな結果であることがわかつた。

(3) 泥炭フミン酸の分子量測定について

フミン酸分子量の測定に関しては，種々な方法で報告されている。たとえば，

a) NH_4 塩の滲透圧[10]

b) ニトロフミン酸アセトン溶液の沸点以昇[11]

c) —OCH_3 1.5 倍から算出[12]

d) NH_4—塩水溶液氷点降下[13]

e) NaCl—水溶液中の H—Na 交換から[14]

等々がある。しかし結果はまちまちで，1,200 から 9,000 迄種々なる値の分子量が提出されている。これはフミン酸が単一なものでなく，精製が困難であること，分子量測定法の相違によることなどの結果と思われる。

著者らは直接分子量測定を行なわず，実験より得られたカルボキシル基，水酸基の量と第1図との関係より分子量を求めてみた。すなわち縦軸にフミン酸の分子量を，横軸にカルボキシル基，水酸基の%をとり，カルボキシル基1個存在する場合の分子量に対するカルボキシル基の百分率を求めた。これらの点を結んだ線がカルボキシル基1個の場合の分子量に対する理論量(%)を示している。このようにしてカルボキシル基2個，3個……の場合，水酸基4個，5個……の場合を図示したものが第1図である。

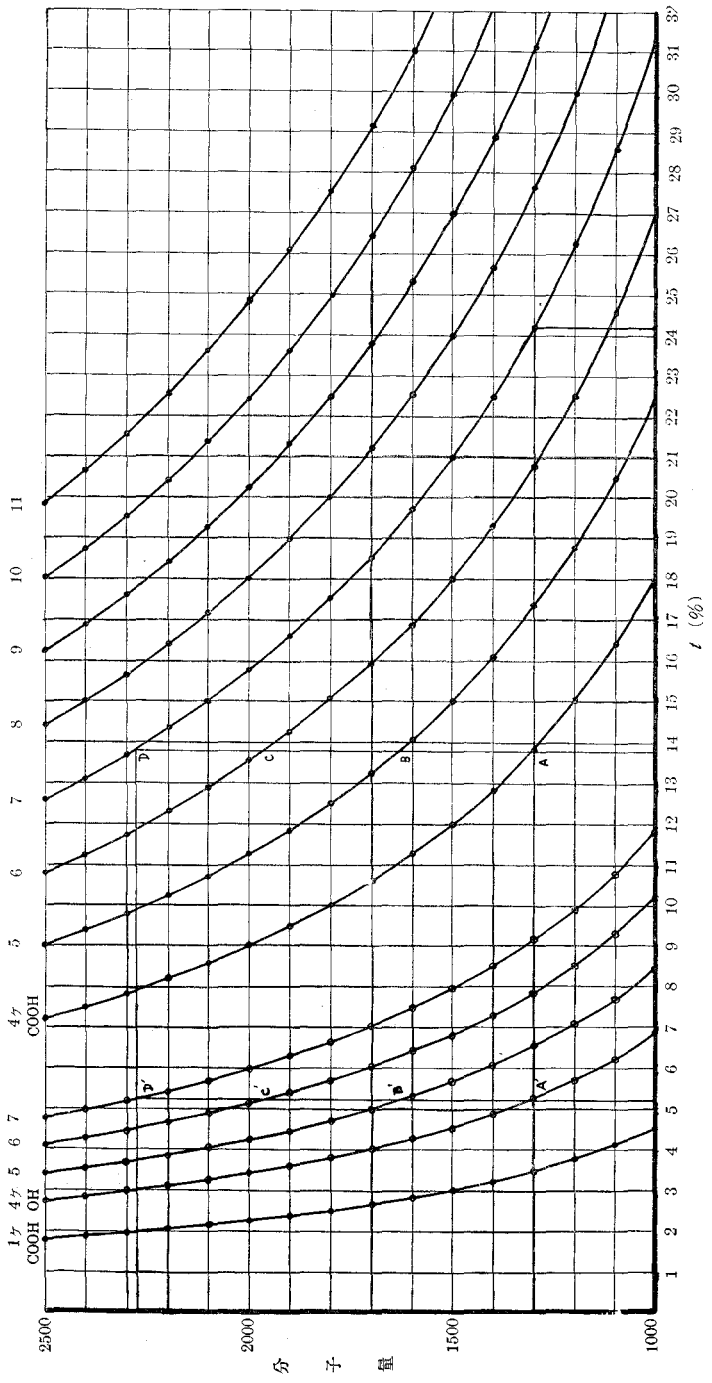
分子量の求め方は，例を石狩産泥炭の塩酸処理フミン酸にとれば，まず，カルボキシル基 13.8% のところで縦軸に平行に直線を引き，曲線との交点 A, B, C, D が得られる。次に水酸基 5.2% のところで同様にして A', B', C', D' が得られる。A, B, C, D に対応する A', B', C', D' を結んだ線が分子量を示すのである。しかし第4表の比よりして，この場合カルボキシル基は7でなくてはならぬ故 D—D' を結んだ線が，フミン酸の分子量を示していることになる。すなわち 2300 が分子量である。この場合 D—D' 線が横軸に平行でなくてはならない。

同様にして石狩産硝酸酸化泥炭フミン酸の分子量は 1300 で，カルボキシル基は7個，水酸基は4個であることがわかつた。

このようにして求めたフミン酸分子量，及びカルボキシル基，水酸基の数は第5表に示した通りである。

---

10) M. Samec and B. Pirkmaier: Kolloid 2, 51, 96 (1930).
11) W. Fuchs, W. Stengel and F. Bangert: Brennstoff-Chem., 9, 181 (1928).
12) Kürsehner: Pap. Fagr., 33, 133 (1941).
13) 村井資長: 日本化学会第2年会 (1943).
14) 樋口耕三: 燃料報告 62 号 (1952).


1ヶ COOH
4ヶ OH
4ヶ COOH
A
B
C
D
A'
B'
C'
D'
2500
2000
1500
1000
分子量
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
t (%)

第 1 図

第5表　フミン酸の分子量及びCOOH基，OH基の数

フミン酸の種類	分子量	COOH基の数	OH基の数	備考
石狩塩酸処理	2300	7	7	
同　硝酸処理	1300	7	4	
同　塩酸処理	1600	9	5	
同　硝酸処理	1400	8	4	
美唄塩酸処理	1500	8	5	
同　硝酸処理	1300	8	5	
釧路塩酸処理	1900	11	6	
同　硝酸処理	1250	8	4	

この結果低位泥炭フミン酸の分子量は2300を少し上回つた値であると考えられる。それは泥炭を1カ月風乾したため若干緩慢なる空気酸化を受け分子量が幾分低下しておるものと思われるからである。このものを硝酸酸化した場合おおむね分子量は1/2になるようである。又4カ月風乾，1年風乾試料の結果，緩慢なる空気酸化によつてもかなり分子量は低下することがわかつた。なお同程度の風乾を行なつた釧路産低位泥炭と美唄高位泥炭とを比較して，高位泥炭フミン酸の分子量は低位泥炭フミン酸よりも低い値をもつものと考えられる。

本研究はある種の泥炭について，又特定の活性基のみについて定量した結果であるからこれをもつてすべてのフミン酸にあてはめることはできないこと勿論である。

本研究に対し御指導を賜わつた佐藤久次教授，並びに実験に従事した半井和三，江頭渉，弥勤院豊の三君に対し厚く感謝の意を表するものである。

(昭和30年　日本化学会北海道支部大会発表)
(昭和32年4月30日受理)

高沸点タール塩基類の分離に関する研究

小　松　藤　男

Studies on Separating of High Temperature Tar Bases

Fujio Komatsu

Abstract

During the course of studies on the utilization of high temperature tar bases, separation and purification of the mixtures of quinoline, isoquinoline and quinalidine were necessary. We synthesized the addition compounds of the tar bases and sulfuric acid, and determined the melting points of each component and solubilities of the addition compounds in absolute and aqueous ethyl alcohol. The effect of temperatures on the solubilities was also determined by means of an equation.

The separating method by means of the difference of the solubilities was investigated and proposed. Furthermore, this method was applied for the high temperature fraction of tar bases 240.5-243.5°C), and the favorable conditions for obtaining of rich contents of isoquinoline were found.

I. 緒　　言

最近高沸点タール塩基類特にキノリン，イソキノリン等が医薬品誘導体の中間体として利用されているため，その合成[1]，分離法[2]が盛んに研究されているが，Skraup 法[3]，König 法[4]その他経済的でない合成法が多く，又分離法では，N-oxide 法[5]の様に，タール塩基類より，イソキノリンを分離する方法[6]も試みられているが，甚だ複雑である。

著者はイソキノリン溜分を主体とするタール塩基類より，イソキノリンを得ることを主目的とし，それらの硫酸塩の無水並びに含水エタノールに対する溶解度の差を利用して分離することを試み，更にキナルジン，キノリン，イソキノリンを含む塩基類をモデルにして，その組

1) Z. H. Skraup: Monats. **1**, 317 (1880).
O. Doebner, W. von Miller and H. Lambourne: J. Chem. Soc. **119**, 1294 (1921).
2) 落合・池原・加藤・池川: 薬学. **71**, 1389 (1951).
3) W. König: Ber. **56**, 1853 (1923).
4) Z. H. Skraup: Monatu. **1**, 317 (1880).
5) 落合・池原・池川・加藤: 薬学. **71**, 1389 (1951).
6) H. Stasse: U. S. P. 2618639 (1952).

成の m. p による判別法を，二，三成分系について研究した。

タール塩基類硫酸塩に対するエタノールによる分離法は，古くは W. A. Van Dorp, S. Hoogewerff[7] 等によつて行なわれている。すなわち試料に対して 95～96% エタノール 2 倍容量及び当量の硫酸を加え，煮沸し乍ら，沈澱させ，キナルジンは母液に，イソキノリン，キノリンは沈澱物として分離し，更に 88% アルコールを用いてイソキノリン硫酸塩を沈澱させて分離している。併しその洗滌方法，エタノールに対する溶解度，アルコールの含水率，或いはその際の温度等が明白でないので，この点を主な究明の目的として，各成分の硫酸塩に対するアルコール及び含水アルコールの溶解度を測定し，此の実験結果を実際に富士製鉄株式会社室蘭製鉄所において生産された高沸点タール塩基中のイソキノリン溜分 b. p. 235～238°C (補正値 b. p. 240.5～243.5°C) に対して適用し，溶解度と m. p. によつて，イソキノリンの純度が如何に関係するかを調べ，稍満足すべき結果を得たので報告する。

II. 実験の部

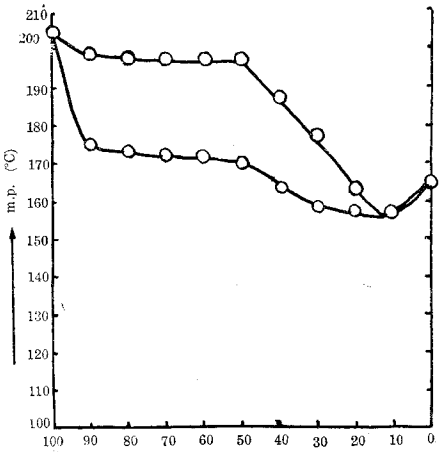
(イ) タール塩基類硫酸塩の共融点の測定

試料としてキノリン及びキナルジンは，Skraup の方法[8] によつて合成並びに精製し，イソキノリンは，ベンズアルデヒドとアミノアセタール及び硫酸によつて合成[9] したものを用いた。此等塩基の硫酸塩は甚だ吸湿性であるから，充分注意して乾燥したものを融点測定に用いた。又此等塩基の硫酸塩は，塩基 1 モルと硫酸 1 モルの附加物である。

実験はキノリン，キナルジン及びイソキノリンについて，各単一成分，二成分系，三成分系について行なつた。

(ロ) タール塩基類硫酸塩の融点の実験結果

イソキノリン—キノリン各種割合の硫酸塩の初融点と終末融点とは，第 1 表の様になり，これを図に示せば，第 1 図になる。この表より，イソキノリン：キノリン＝1：9 (モル比) のときに極小点 (156.1°C) を見出した。



第 1 図 イソキノリン-キノリン硫酸塩の m. p と M% との関係

キナルジン—キノリンの各種割合の硫酸塩の

7) W. A. Van Dorp and S. Hoogewerff: Rec. d. Trav. chim. d. Pays-Bas. **3**, 344 (1885).
8) T. Taylor and W. Baker: Organic Chemistry of Nitrogen. 544 (1937).
9) P. Staub: Helv. chim. Acta. **51** (1922).

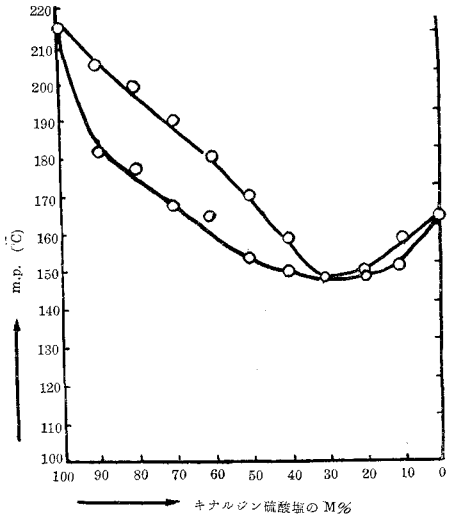
第1表　イソキノリン硫酸塩：キノリン硫酸塩　モル比

	1:9	2:8	3:7	4:6	5:5	6:4	7:3	8:2	9:1
初融点 (°C)	156.1	157.5	158.9	163.0	170.5	172.0	173.0	173.5	174.2
終末融点 (°C)	156.1	162.0	177.6	186.0	192.0	1960.	196.9	197.5	198.5

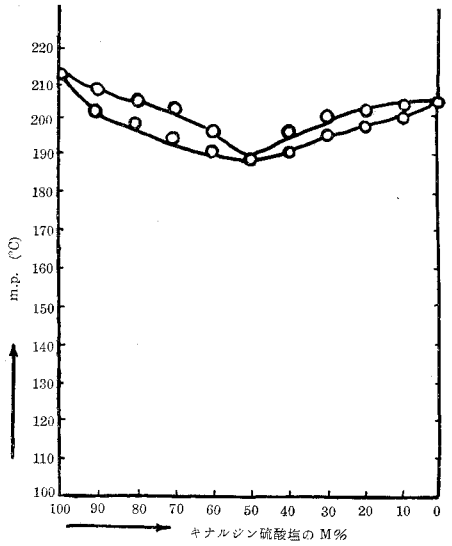
融点については，第2表の様になり，これを図に示せば，第2図となる。この表より，キナルジン:キノリン=3:7 (モル比) のとき，極小点148°Cを見出した。

第2表　キナルジン硫酸塩：キノリン硫酸塩　モル比

	1:9	2:8	3:7	4:6	5:5	6:4	7:3	8:2	9:1
初融点 (°C)	152.0	149.5	148.9	150.0	153.8	165.0	168.2	177.0	181.6
終末融点 (°C)	157.7	151.0	148.9	159.0	171.3	181.0	189.7	198.0	207.7



第2図　キナルジン-キノリン硫酸塩のm.pとM%との関係

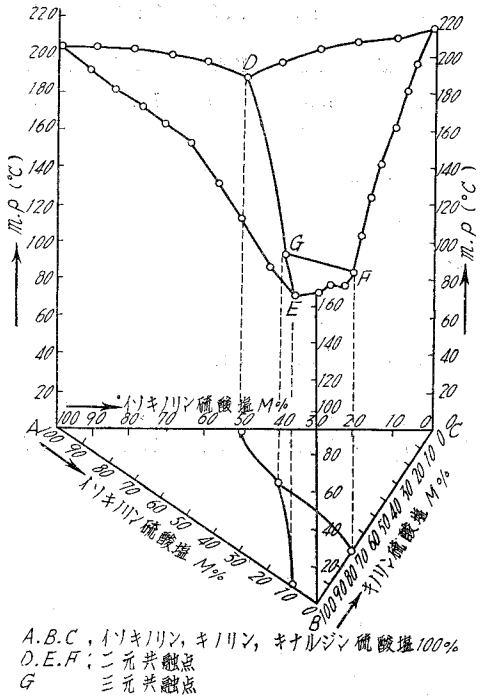


第3図　キナルジン-イソキノリン硫酸塩のm.pとM%との関係

第3表　キナルジン硫酸塩：イソキノリン硫酸塩　モル比

	1:9	2:8	3:7	4:6	5:5	6:4	7:3	8:2	9:1
初融点 (°C)	200.0	197.0	196.5	190.5	189.5	190.5	195.0	199.5	202.0
終末融点 (°C)	203.0	201.5	200.0	196.0	189.5	195.3	203.9	205.0	208.0

キナルジン—イソキノリンの各種割合の硫酸塩の融点については，第3表の様になり，これを図に示せば，第3図となる。これよりキナルジン:イソキノリン=5:5（モル比）のとき，極小点189°Cを見出した。



第4図 イソキノリン-キナルジン-キノリン硫酸塩のm.pとM%との関係

また各単一成分の融点については，第4表に示される。

第 4 表

	キノリン硫酸塩	イソキノリン硫酸塩	キナルジン硫酸塩
融点（°C）	163.5 °C（補正値）	205.0 °C（補正値）	213.5 °C（補正値）

キノリン—キナルジン—イソキノリン三成分系の各種割合の硫酸塩の融点については，第5表に示される。これを立体的に示せば，第4図となる。三成分系では等モル比のとき，極小点を示した。

(ハ) タール塩基類硫酸塩の溶解度の測定結果並びにその考察

各種塩基の硫酸塩のエタノール（無水並びに含水）による溶解度を各温度において測定した結果は，第6表及び第7表において示す通りである。

第 5 表 キノリン硫酸塩：キナルジン硫酸塩：イソキノリン硫酸塩 モル比

	1:1:1	1:3:1	1:5:1	1:7:1	1:10:1	1:1:3	1:1:5
初融点 (°C)	118.1	110.0	126.0	101.0	104.5	126.5	157.0
終末融点 (°C)	118.1	119.0	144.6	128.2	144.6	145.6	182.5

	1:1:7	1:1:10	3:1:1	5:1:1	7:1:1	10:1:1
初融点 (°C)	169.0	135.0	148.0	155.0	159.0	162.0
終末融点 (°C)	193.0	162.0	162.0	166.0	167.0	170.1

第6表　各塩基硫酸塩の無水エタノールに於ける溶解度　(mol/1000 g)

溶解度 (°C)	イソキノリン硫酸塩	キノリン硫酸塩	キナルジン硫酸塩
10.0	0.1673	0.2251	——
20.0	0.2206	0.3659	0.0016
35.5	0.3330	0.8990	0.0340
49.5	0.4650	1.6270	0.4120
60.0	0.5880	3.0370	2.3430

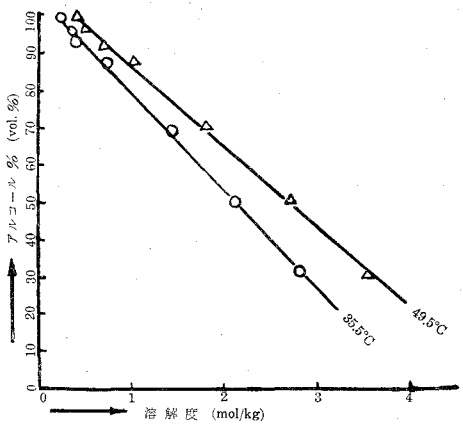
第7表　各塩基類硫酸塩の含水エタノールにおける溶解度　(mol/1000 g)

(1)　35.5°C における溶解度 (mol/1000 g)

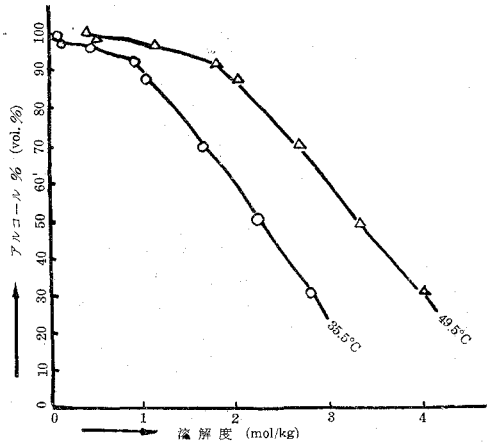
エタノール (%)	イソキノリン硫酸塩溶解度	キノリン硫酸塩溶解度	キナルジン硫酸塩溶解度
30	2.820	2.958	2.833
50	2.147	2.658	2.195
70	1.480	1.750	1.640
88	0.782	1.139	1.097
92	0.372	1.015	0.937
96	0.348	0.909	0.062
100	0.333	0.899	0.034

(2)　49.5°C における溶解度 (mol/1000 g)

エタノール (%)	イソキノリン硫酸塩溶解度	キノリン硫酸塩溶解度	キナルジン硫酸塩溶解度
30	3.510	3.350	4.050
50	2.705	3.008	3.307
70	1.820	2.800	2.620
88	1.039	2.488	2.001
92	0.728	1.844	1.776
96	0.472	1.744	0.468
100	0.465	1.627	0.412



第5図　イソキノリン硫酸塩の各温度に於けるアルコール%と溶解度との関係



第6図　キナルジン硫酸塩の各温度に於けるアルコール%と溶解度との関係

測定結果を図に示せば第5図はイソキノリン硫酸塩の各温度におけるアルコール%と溶解度を示す。

第5図においては，含水アルコールの含水率の増大につれて，1) いかなる温度においても，何れも溶解度は増大する。2) 温度の上昇と共に含水アルコールによる溶解度は増大する。

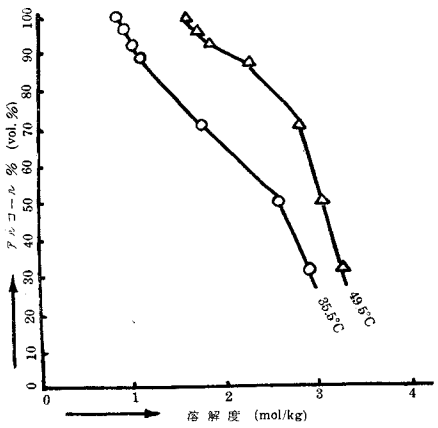
キナルジン硫酸塩の場合は，イソキノリン硫酸塩以上に，含水量の多いアルコールに対する溶解度の温度変化による差が甚だしく，第6図に示される。

キノリン硫酸塩の場合は，一定温度における含水アルコールの溶解度は，イソキノリン，

キナルジン硫酸塩の場合と同様，含水アルコールの含水率の増大につれて，溶解度は大となるが，温度変化による含水アルコールに対する溶解度差は，キナルジン，イソキノリン硫酸塩に比べて逆に減少し，対照的であり，第7図に示される。

100% エタノールの各温度におけるキナルジン，イソキノリン及びキノリンの硫酸塩の溶解度の測定結果は第6表に示されているが，溶解度を S，温度を T で表せば，次の実験式で示しうる。

$$\log S = A - \frac{B}{T} \qquad (1)$$



第7図 キノリン硫酸塩の各温度に於けるアルコール%と溶解度との関係

従つて今硫酸塩のエタノールによる溶解熱を ΔH，R を気体定数，K を平衡恒数とすれば，Van't Hoff[10] の理論によれば，

$$\frac{d\ln K}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \qquad (2)$$

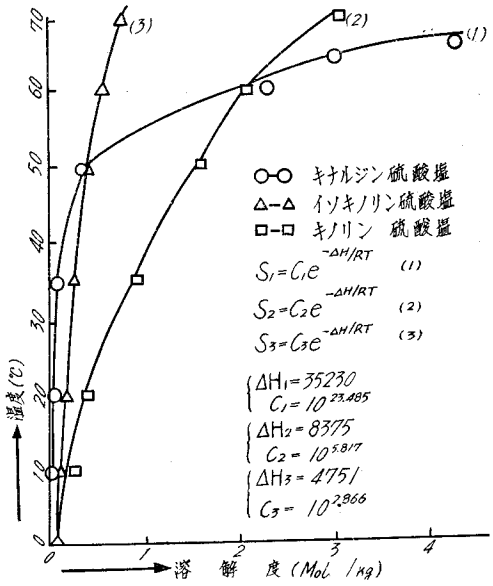
若しも ΔH が T によつて変らなければ，平衡恒数 K を溶解度 S にて置き換え，次の式が成立する。

$$\log S = -\frac{\Delta H}{2.303\,RT} + C' \qquad (3)$$

又は $$S = C \cdot e^{-\frac{\Delta H}{RT}} \qquad (4)$$

実験式 (1) が (3) に等しくなる。実験結果を (3) に代入して，ΔH 及び C を求めると，次の様になる。

	ΔH (cal/mol)	C
キノリン硫酸塩	8375	$10^{5.817}$
イソキノリン硫酸塩	4751	$10^{2.886}$
キナルジン硫酸塩	35231	$10^{23.485}$



第8図 各種硫酸塩に対する100% エチルアルコールの温度変化による溶解度
(キナルジン，キノリン，イソキノリン)

又これ等の結果を図に表せば，第8図になる。

第8図で分る様に，キナルジン硫酸塩は低温 35°C 以下では，イソキノリン，キノリンの硫酸塩と比較し，溶解度が小であるので，この点

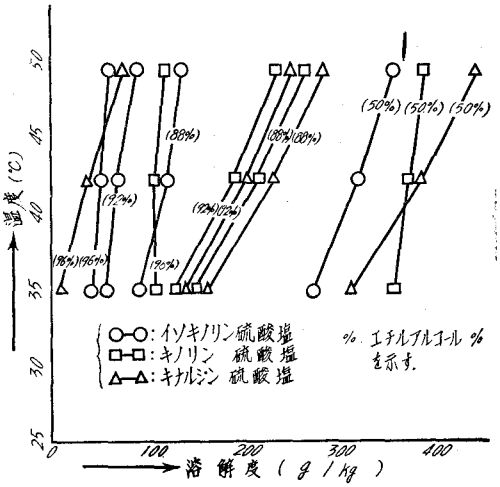
10) S. Glasstone: Element of physical chemistry. 316 (1946).
後藤廉平: 物理化学実験法. 34 (1947).

を利用すれば，キナルジンを分離することが出来る。又50°C附近では，キナルジン—イソキノリン両者の硫酸塩の溶解度か接近し，分離は難しいが，キノリンは分離し易い。又60°C附近では，イソキノリンは，他塩基よりも分離され易く，キナルジン，キノリンは分離し難い。

S : 溶解度（重量モル濃度）
S_1: キナルジン硫酸塩のアルコールに対する溶解度
S_2: キノリン硫酸塩のアルコールに対する溶解度
S_3: イソキノリン硫酸塩のアルコールに対する溶解度

C: 各試料につての恒数
R: 気体定数 (1.987 cal/degree. mol)
T: 絶対温度 (°K)
ΔH: 溶 解 熱 (cal/mol)

第9図においては，35.5～49.5°C における硫酸塩のアルコールに対する溶解度を g/kg の実際量にて示した場合である。この図によれば，始めは88% アルコールによる洗滌で，キナルジン硫酸塩及び，キノリン硫酸塩が非常によく溶解し，イソキノリン硫酸塩は比較的溶解し難いので，イソキノリンのみの分離を考えれば，35°C附近よりも50°C附近において溶解させた方が効果的であり，88% アルコール洗滌後に，35°C附近で96% アルコールで洗滌するならば，イソキノリン及びキナルジンの硫酸塩が溶解し難く，キノリンのみが溶解し易いことが分つた。従つてこの2操作によつてイソキノリンの純度の高いものが得られる。



第9図　各種塩基類硫酸塩の含水アルコールによる溶解度と温度との関係

又始めに88% アルコールで洗う代りに，92% アルコールで洗つても，キノリン，キナルジンの硫酸塩はよく溶解し，イソキノリン硫酸塩が沈澱することは前記と同様で，その後に96% アルコールでイソキノリン，キナルジンの硫酸塩を沈澱させ，キノリン硫酸塩を溶解させる方法も良い事が分つた。

又始めに50% アルコールで洗えば，イソキノリン及びキナルジンでは，或る程度溶解度の差を利用し，分離することは出来るが，キナルジン硫酸塩の溶解度は他塩基よりも温度変化に敏感なため，高温による溶解すなわち少くとも50°C附近に於ける溶解度の差を利用すべきである。しかし含水量大なるにつれて，硫酸塩の乾燥に困難性を来たし，芳しくない点も分つた。

次に，富士製鉄株式会社室蘭製鉄所において生産された高沸点タール塩基中のイソキノリン溜分を Widmer 精溜器で，b. p. 240.7～241.7°C, 241.7～242.7°C, 242.7～243.7°C（補正値）の溜分に分け，各溜分のものについて，アルコール量，含水量を考えて，その硫酸塩の溶解性を試み，その m. p. によつて，イソキノリン純度の高いものを得るために行なつた結果を示せば，第8表，第9表及び第10表となる。

第 8 表

(1) 240.7～241.7°C 溜 分

試料 (cc)	アルコール (cc) 96%	92%	88%	80%	硫酸 (98%) (gr)	生成硫酸塩 (gr)	m. p. (生成硫酸塩) (°C)
200	400	—	—	—	167.5	184.5	147.5～169.1
200	400	—	400	—	167.5	64.5	190.2～203.0
200	400	400	—	—	167.5	90.5	176.7～184.7
200	—	—	400	—	167.5	88.0	167.6～182.6
200	—	—	600	—	167.5	38.5	184.9～193.9
200	200	—	400	—	167.5	108.0	171.6～181.6
200	200	—	800	—	167.5	0	—
200	200	—	600	—	167.5	39.0	193.9～195.9
試料 (gr)	**アルコール (gr) 96%**	**92%**	**88%**	**80%**	**硫酸 (98%) (gr)**	**生成硫酸塩 (gr)**	**m. p (生成硫酸塩) (°C)**
200	400	—	400	—	167.5	74.0	195.0～204.0
200	400	—	—	—	167.5	174.0	162.8～169.8
200	400	—	450	—	167.5	60.0	189.9～203.0

第 9 表

(2) 241.7～242.7°C 溜 分

試料 (cc)	アルコール (cc) 96%	92%	88%	80%	硫酸 (98%) (gr)	生成硫酸塩 (gr)	m. p (生成硫酸塩) (°C)
200	400	—	—	—	167.5	189.0	169.0～170.9
200	400	—	400	—	167.5	53.0	195.5～204.0
200	400	400	—	—	167.5	90.0	173.7～185.7
200	400	—	—	400	167.5	10.0	165.0～177.0
200	400	—	450	—	167.5	36.5	198.0～204.0
試料 (gr)	**アルコール (gr) 96%**	**92%**	**88%**	**80%**	**硫酸 (98%) (gr)**	**生成硫酸塩 (gr)**	**m. p (生成硫酸塩) (°C)**
200	400	—	470	—	167.5	20.0	198.0～204.2
200	400	—	400	—	167.5	52.0	199.0～204.5
200	400	—	—	—	167.5	163.0	156.0～173.0
200	400	—	750	—	167.5	5.0	179.0～187.3
200	400	—	30	—	167.5	104.0	170.0～186.0

第 10 表

(3) 242.7～243.7°C 溜 分

試料 (gr)	アルコール (gr) 96%	92%	88%	80%	硫酸 (98%) (gr)	生成硫酸塩 (gr)	m. p (°C)
200	400	—	450	—	167.5	20.0	195.0～204.0
200	400	—	500	—	167.5	7.5	198.0～204.3

第 8 表，第 9 表及び第 10 表によれば，25～30°C 附近で，試料 200 cc；96% アルコール 400 cc；88% アルコール 400 cc の場合が一般にイソキノリン純度の高いものが得られた。又重量%で表した場合は，試料 200 g；96% アルコール 400 g；88% アルコール 400 g の場合がよい結果を示した。すなわちイソキノリン硫酸塩の純度 100% の場合の m. p 204.5°C 附近に非常に接近する事が分つた。更に蒸溜並びに凝固を行なうと，その回数を重ねなくとも，その精製の目的は達成し得るが，この操作を溶解と組合せて行なうと，損失を大にする結果，収量が小になるので，蒸溜凝固の回数及びその組合せは余り多く行なわれない方がよいことも分つた。

III. 結　　論

1) エタノールによる各種塩基硫酸塩の溶解度の測定から，始めに 96% アルコールで溶解し，後に 92% 又は 88% アルコールで溶解することが，各塩基を分離する上に，良いことが分つた。又，50% アルコールの溶解によつて，硫酸塩の乾燥に困難を来たし，良好な結果を与えないことが分つた。

2) 溶解温度は，分離すべき成分に応じて変える事がより効果的であることが分つた。

3) 三成分系の融点の測定より，大凡の組成の判別に便利を与える事が分つた。

4) 実際の試料よりイソキノリンの分離には，試料 1 に対しアルコール (96%) 2 及び 88% アルコール 2 を加えるのが適当であることが分つた。

本実験に当り，イソキノリン溜分の試料を供給された富士製鉄株式会社室蘭鉄所，化工部副長種村正氏，試験掛長玉置喜平次氏に感謝の意を表す。又本実験につき御指導を戴いた室工大教授佐藤久次氏に厚く感謝の意を表すると共に，実験の一部に援助された土肥達，亀山建三，相沢優子各工学士に感謝の意を表す。

(昭和 30 年 7 月 25 日，日本化学会，北海道地方大会，講演)

(昭和 32 年 4 月 27 日受理)

直接酸化法による酸化エチレン合成用銀触媒の担体に関する研究

加納久雄・金塚高次

Studies on Catalyst Carriers of Silver for Ethylene Oxide Production by Direct Oxidation of Ethylene

Hisao Kano and Takatsugu Kanazuka

Abstract

It is desired from industrial standpoint that silver catalyst which is used for the production of ethylene oxide by direct air-oxidation of ethylene is supported on proper carriers and the catalytic activity and selectivity are increased as possible. Although several literatures and many patents have described about carried silver catalysts as far, not only their methods of preparation and physical or chemical properties are obscure, but the catalytic character, such as selectivity, is also unsatisfactory. According to our experiments, silver carried on γ-, and α-alumina, silica-alumina or magnesia was found active only for the combustion of ethylene, and carborundum is not effective as catalyst carrier. Calcium carbonate, barium carbonate and particularly calcined diatomaceous earth (kieselguhr), on the other hand, were found to be very suitable carriers, preparation of which together with catalysts, crystal structures, surface areas and catalytic activities were studied and discussed in this paper.

I. 緒　　論

純銀及びこれに少量の他の金属を促進剤として添加した触媒による，エチレンの空気酸化に関しては既に2，3の著者による報告がありわれわれの以前の報文[1]中に引用しておいた。銀又は助触した銀を単独で用いる代りに，担体として適当な性質をもつ物質を見出だすことができて銀の単位量当りの接触能を増進させ得るならば，工業的見地から甚だ都合がよいこととなる。Mc Bee 等[2]はコランダムを担体として種々の反応条件で実験を行なつた。P.B. レポートによると，ドイツにおける中規模試験では軽石や炭酸カルシウムが用いられたようである。特許に見られるものとしては，シリカゲル，α-シリカ＋α-アルミナ，活性アルミナ，酸化マグ

1) 加納・金塚： 室工大研報, 2, 241 (1956).
2) Mc Bee, E. T., Hass, H. S. and Wiseman, P. A.: Ind. Eng. Chem., 37, 432 (1945).

ネシウム，尖晶石，マグネシア-酸化バリウム，マグネタイト，酸化ベリリウム，酸化シルコン-無水珪酸，珪素，カーボランダム，メタ珪酸ソーダーアルミナ-珪酸熔融物等であつて，寺田氏[3]の総説に詳述されている。一般に熱伝導の良好なアルミナ系の物質がよいと称せられている。しかし上記の文献にあらわれた所では担体の製法及び物理的・化学的性質が全く不明であり，又純銀の触媒能と比較して必ずしも満足できない。もちろん本法の性格上秘密にせられている点も多いと想像されるのであるが，わが国において未だ直接酸化法が工業化を見るに至つていない現在，適当な担体を見出して触媒の製法を確立し，その性能の研究を行なうことが緊急を要することからであると考え，種々の合成物質及び天然物について比較した結果を報告する。

II. 実験の方法

1. 試料物質の調製

(a) 酸化銀： 既報[1]した如く硝酸銀（特級）と水酸化バリウム（特級）とから製造し，真空デシケーター中に保存した。

(b) 水素： 苛性ソーダの20%水溶液をニッケル鍍金した鉄を両極として電解を行なつて製造し，300℃に加熱した還元銅及び銀線上に通じた後 P_2O_5 で乾燥した。

(c) アルミナ： 製法を異にする3種のアルミナを用いた。

第1法： 99.7%のアルミニウム塊を削つたチップと，イソプロピルアルコールとからアルミニウムイソプロピオネートを合成し，減圧蒸溜により分溜精製を行なつた後加水分解して水酸化アルミニウムゲルを生成させ，濾過水洗後110℃で乾燥し後に実験結果の項で記す温度で焼成した。

第2法： $Al(NO_3)_3$ 20 g を水 1.5 ℓ に溶解し，HCl_{conc} 50 mℓ を加える。更に $(NH_4)_2CO_3$ 93 g を水 1 ℓ に溶解した液を加え弱アルカリ性を呈するに至らしめて生ずる水酸化アルミニウムゲルを濾過する。精製の目的で再び NaOH 水に溶解し，HCl を加えて pH 5 となし，次いで NH_3 水を加え pH を 8 として生成するゲルを濾過水洗後乾燥し焼成を行なつた。

第3法： 市販の水酸化アルミニウム 75 g を 50% NaOH に溶解し一旦濾過して固形不純物を除いた濾液に 1 N-HCl を加えて生ずるゲルを濾過，水洗，乾燥後焼成を行なつた。

(d) シリカ-アルミナ： 3 N-$Al(NO_3)_3$ 20 cc を攪拌しつつこの中へ 3 N-NH_4OH を pH 6.5 になるまで滴下して水酸化アルミニウムゲルを生成させ，更にこれに 3 N-水ガラス液 80 cc を加え激しく攪拌しつつ 3 N-HCl を加えて pH 6.5 としてシリカゲルを生成せしめる。1.5 hr 攪拌をつづけて熟成した後濾過し，0.01 M-$Al(NO_3)_3$ で充分洗滌後最後に蒸溜水で洗滌して 100

3) 寺田： 大工試季報, 6, 126 (1955).

～110°C で乾燥した。

(e) カーボランダム： 市販の 150 メッシュのカーボランダムを HCl_{conc} と共に繰返し 3 回煮沸を行ない水洗乾燥した。

(f) マグネシア： $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 20 g を 10% 水溶液とし， これに 10% NaOH を加えて pH を 10 とする。 生ずる $Mg(OH)_2$ の沈澱を濾過乾燥後粉砕水洗し，300°C で 10 hr 焼成を行なつた。

(g) 炭酸バリウム： $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ 6.1 g と Na_2CO_3 2.7 g をそれぞれ 75 cc の水に溶解し攪拌しつつ混合して $BaCO_3$ を沈澱させ濾過，水洗，乾燥後 300°C で 10 hr 焼成を行なつた。

(h) 炭酸カルシウム： $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ 14.7 g と Na_2CO_3 10.6 g を何れも 300 cc の水溶液とし攪拌しつつ混合して生ずる $CaCO_3$ を濾過， 水洗， 乾燥後，後記の種々の温度で焼成を行なつた。

(i) 珪藻土： 北海道産珪藻土を 10% HCl と共に数時間煮沸し， 濾過後 Cl′ を認めなくなるまで水洗を行ない，乾燥後，後記の種々の温度で焼成を行なつた。

2. 触媒の調製

所定の量の担体と酸化銀とを粉砕混合した後， 硝子容器に入れ 50°C で 30 hr 水素還元を行なつた。

3. 結晶構造の判定

担体及び触媒の結晶化の進行状況と結晶構造を判定するため， 粉末法による X 線廻折を行なつた。Cu 対陰極を用い，Ni で $K\beta$ 線を濾過した $K\alpha$ 線を 1.5 hr 照射し，円壔型カメラでフイルムに撮影した。 電圧 50 kV，電流 20 mA を用いた。 又直交ニコルを通して顕微鏡観察を行ない結晶化の程度を推定した。

4. 表面積の測定

珪藻土の焼成に伴なう表面積の変化を知るため CO_2 の吸着量から B.E.T. 式によつて算出した。

5. 触媒能の試験

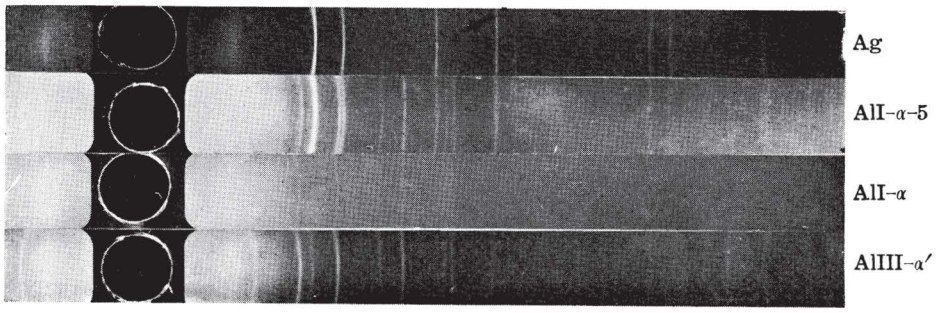
還元を行なつた触媒 0.5 g を内径 12 mm で中心部に外径 4 mm の硝子管（熱電対挿入用）を通した硝子製反応管に充填し， 沸騰状態のエチレングリコール-トリエチレングリコール浴で加熱し，固定床，流通法で反応を行ないその性能を試験した。各種触媒の比較のため反応条件を次の如く一定とした。 すなわち加熱用沸騰液温度 255°C， 原料空気-エチレン混合ガス流量 3 ℓ/hr，エチレン濃度 4.5% とした。 装置及び分析法は既報[1] の通りである。 なお，純銀触媒の場合と同様に， 何れの担体を用いて製した触媒も活性が定常となるまでに 30 時間前後の時間を必要としたので，定常となつた時の活性を比較することとした。

III. 実験結果

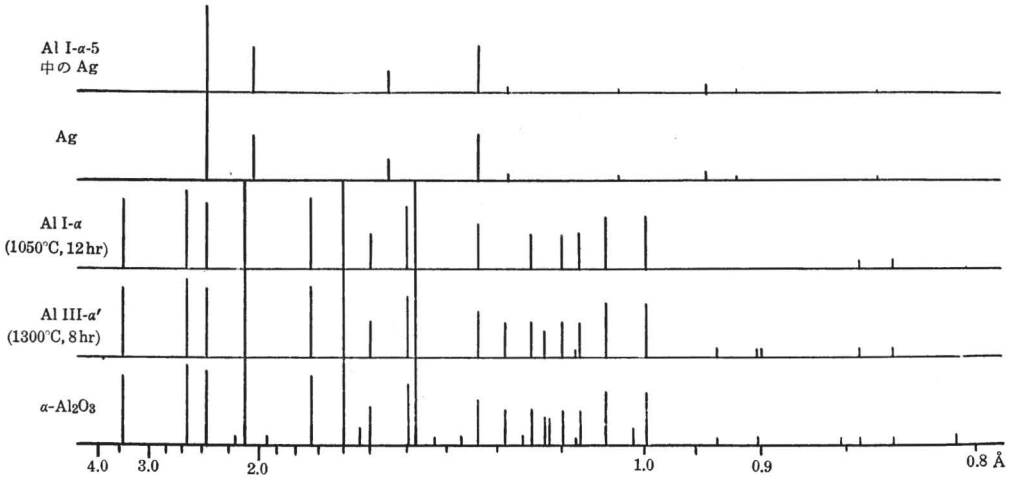
1. アルミナ

第1法によるアルミナを350°Cで3hr焼成したものはX線廻折によるとほとんど無定型に近く，僅かにγ-Al_2O_3の存在が認められた。このアルミナを担体とした触媒について前記の条件で反応を行なうと第1表の如く，活性，選択性共に劣り満足すべきものでなかつた（第1表 AlI-γ）。

次に1050°Cで12hrの焼成を行なうと第1図に見る如くα-アルミナへの転移が著しいが，これを用いて調製した触媒は第1表に示すように酸化エチレンをほとんど生成することなく，反応したエチレンのすべてが炭酸ガスと水に変化し，燃焼反応に対する活性が著しく高かつた。銀の重量百分率を変えてもこの傾向には変化がなかつた（第1表 AlI-α-1～AlI-α-6）。X線図からアルミナと銀とは単に混合物として存在することが確認された。



第1図 a アルミナ及びアルミナ担持銀触媒のX線廻折写真



第1図 b アルミナ及びアルミナ担持銀触媒のX線廻折データ

第2法によつて製したアルミナを 1050°C で 12 hr 焼成を行なつたもの (Al II-α) も Al I-α と同様に燃焼反応に対してのみ高い活性を示した(第1表 Al II-α)。又第3法によるアルミナについて

Al III-γ : 300°C で 5 hr 焼成

Al III-α : 1050°C で 18 hr 焼成

Al III-α′: 1300°C で 8 hr 焼成

の三種の担体を作り，これを用いて調製した触媒も前の二つの場合と同模の傾向を示した (第1表)。

第1表　アルミナ担持銀触媒の性能

触媒番号	Ag の重量百分率 (%)	酸化エチレンへの転換率 (%)	炭酸ガスへの転換率 (%)	全転換率 (%)	選択率 (%)
Al I-γ	3.40	1.46	6.84	8.30	17.6
Al I-α-1	0.42	0.93	6.35	7.28	12.8
-2	1.25	0.37	43.00	43.37	0.9
-3	3.16	1.29	71.80	73.09	1.8
-4	8.94	0.81	74.60	75.41	1.1
-5	22.60	1.56	72.80	74.36	1.4
-6	61.90	0.19	74.00	74.19	0.3
Al II -α	22.60	0.00	73.00	73 00	0.0
Al III-γ	22.60	0.00	45.90	45.90	0.0
Al III-α	22.60	0.00	72.05	72.05	0.0
Al III-α′	22.60	0.33	74.15	74.48	0.4

2. シリカ-アルミナ

前記の方法で調製したシリカ-アルミナ (SA) を 500°C (SA 1) 及び 1,200°C (SA 2) で焼成して得た二種類の担体を用いて製した触媒はアルミナの場合と同様に焼成温度の高い方が活性が高いが酸化エチレンは生成せず，エチレンの燃焼だけが起こつた (第2表)。

3. カーボランダム

カーボランダムは硬度が高いので粉砕混合法は行なわずに，湿式法でその表面に酸化銀を

第2表　シリカ-アルミナ担持銀触媒の性能

触媒番号	Ag の重量百分率 (%)	酸化エチレンへの転換率 (%)	炭酸ガスへの転換率 (%)	全転換率 (%)	選択率 (%)
SA 1	22.6	0.00	23.63	23.63	0.0
SA 2	22.6	0.00	46.40	46.40	0.0

第 3 表 カーボランダム担持銀触媒の性能

触媒番号	酸化エチレンへの転換率 (%)	炭酸ガスへの転換率 (%)	全転換率 (%)	選択率 (%)
Carb-1	15.28	10.18	25.46	60.0
Carb-2	31.20	20.90	52.10	60.0

附着させて還元した。Carb-1 は担体 1 に対し重量で酸化銀 0.1257 の割合で混合し，銀として 0.174 g を含む触媒を使用した。Carb-2 は担体 1 に対し酸化銀 0.3580 の割合で混合し，銀として 0.500 g を含む触媒を使用した。その結果は第 3 表の如くであつて，カーボランダムは選択性に影響を与えないが単なる増容剤にすぎず，銀単独の場合よりもむしろ活性は低い傾向を示した。

4. マグネシア

前記の方法で製造したマグネシアを用い 22.6% の銀を含む触媒を調製し，その 0.5 g を用いて反応を行なつた結果定常化後に酸化エチレンへの転換率 1.30%，CO_2 へのそれは 68.0% であつてエチレンの酸化に対してアルミナとほぼ同様の性質を示した。

5. 炭酸バリウム

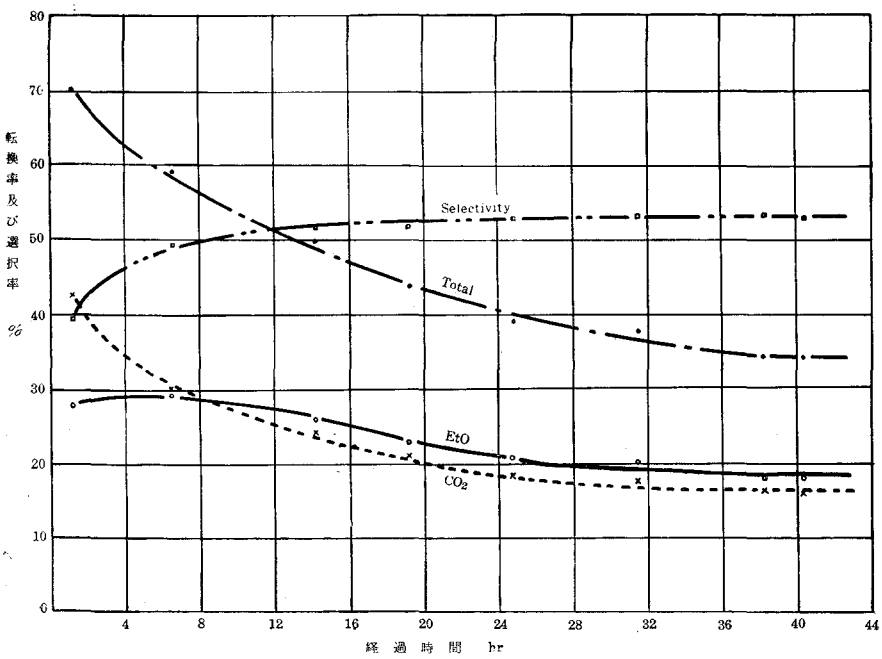
銀 22.6% を含む炭酸バリウム担持触媒 0.5 g は 48 時間の定常化後に酸化エチレンへの転換率 24.98%，CO_2 へのそれは 21.18%，全転換率 46.16%，選択率 54.1% にして，比較的良好な性能を示した。

6. 炭酸カルシウム

前記の方法で製造した炭酸カルシウムを種々の温度で焼成を行ない，各々について銀含量の等しい触媒を作つて比較すると，選択率は大差ないが高温処理のもの程，全転換率が増大する (第 4 表)。又 300°C 焼成の担体に対し銀の含量を変化させると銀量の多い程，選択性が多少増加する傾向を示したが著しい差異は認められなかつた。なお反応経過時間による活性の変化状況を示す一例として $CaCO_3$-3 の場合を図示したのが第 2 図である。

第 4 表 炭酸カルシウム担持銀触媒の性能

触媒番号	担体焼成条件	Ag の重量百分率 (%)	酸化エチレンへの転換率 (%)	炭酸ガスへの転換率 (%)	全転換率 (%)	選択率 (%)
$CaCO_3$-1	110°C, 3 hr	22.6	6.10	5.06	11.16	54.7
-2	300°C, 10 hr	5.0	15.05	17.85	32.90	45.8
-3	〃	10.0	17.93	16.34	34 27	52.4
-4	〃	22.6	20.65	18.40	39.05	52.9
-5	〃	50.0	19.25	14.27	33.52	57.5
-6	950°C, 15 hr	22.6	30.20	26.65	56.85	53.1



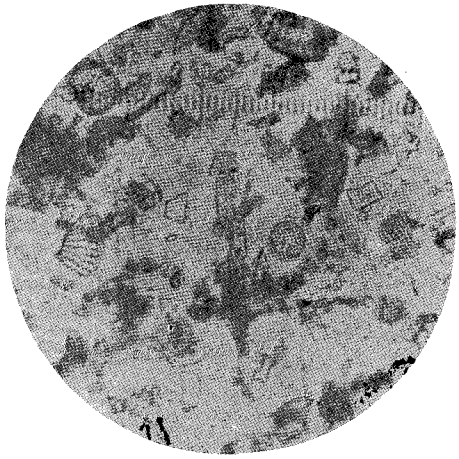
第 2 図　$CaCO_3$ 担持銀触媒の活性の定常化の経過

7. 珪 藻 土

北海道産珪藻土の 150 メッシュ以下の粉末を 10% HCl と共に約 10 時間煮沸し，濾過，水洗後 110°C で乾燥し，種々の温度で焼成を行なつて担体とした。試料の顕微鏡写真を第 3 図に示した。HCl 処理後乾燥した試料の化学分析値は

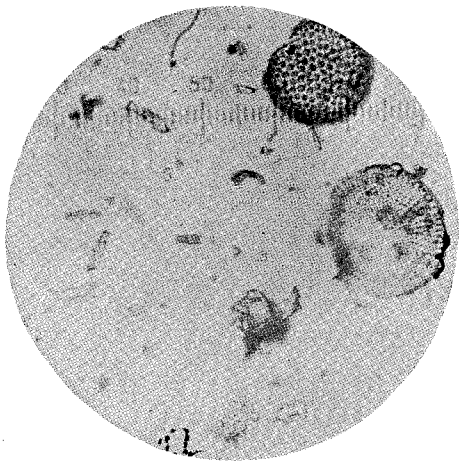
灼熱減量	5.01%	Fe_2O_3	1.21
SiO_2	91.23	CaO	0.72
Al_2O_3	2.25	MgO	0.23
合　計	100.65%		

であり，灼熱減量を除いたものを基準にとればその 95.39% が SiO_2 である。X 線廻折を行なうと第 4 図に示すように石英に相当する微弱な線が認められ，又直交ニコルを通して観察すると微かではあるが結晶化していることが確認できた。これを 750°C 及び 1050°C で加熱処理を行なうと表面積は減少するが結晶化の進行及び結晶型の変化は認められない。1200°C に加熱すると始めて著しい結晶化が起り，図示した如く α-クリストバライトであることが確認され，僅かの不純物による線が混在している。1400°C で焼成すると極めて強い α-クリストバライトの廻折線が現われた。又 1200°C 焼成の珪藻土に銀附けした触媒の X 線図から，担体と銀とは混合物をなしていることがわかつた。加熱処理による表面積の変化は第 5 表中に示した通りで

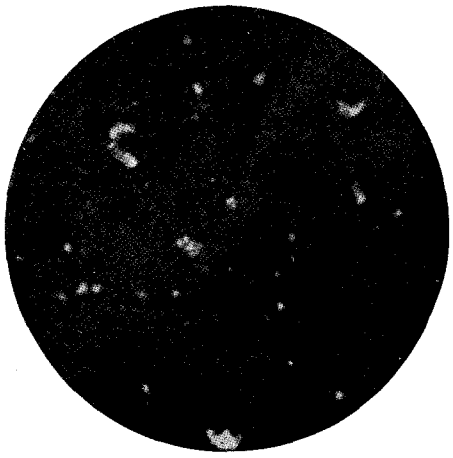


未 焼 成 ×300

1050°C, 8 hr 焼成 ×300

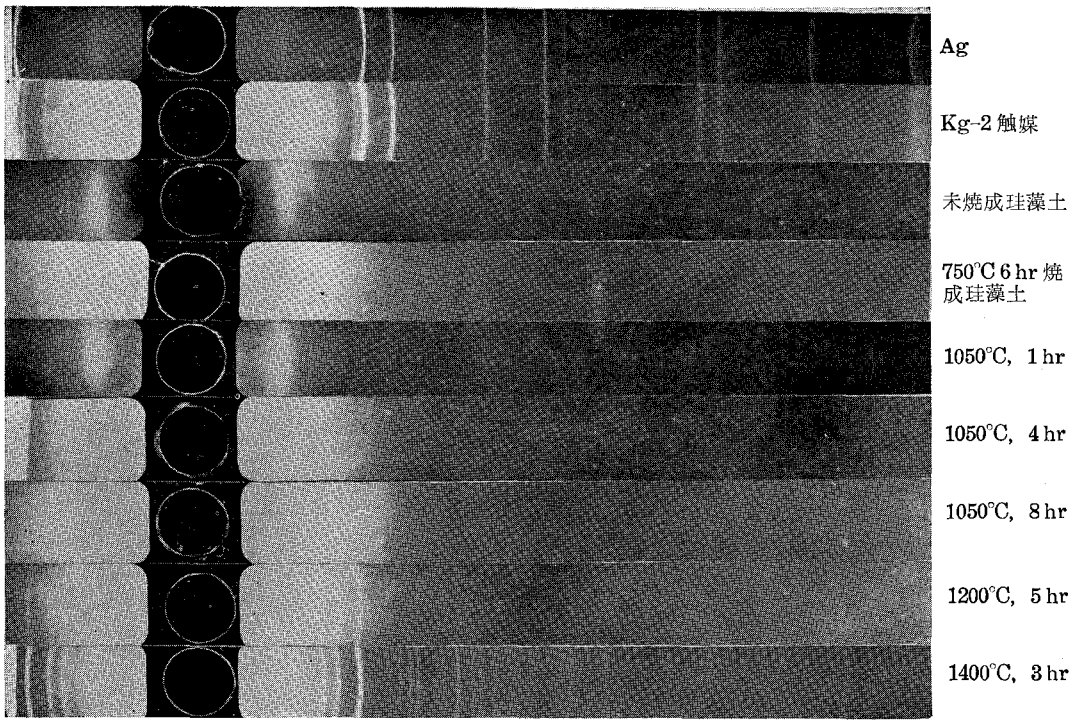


1200°C, 5 hr 焼成 ×300

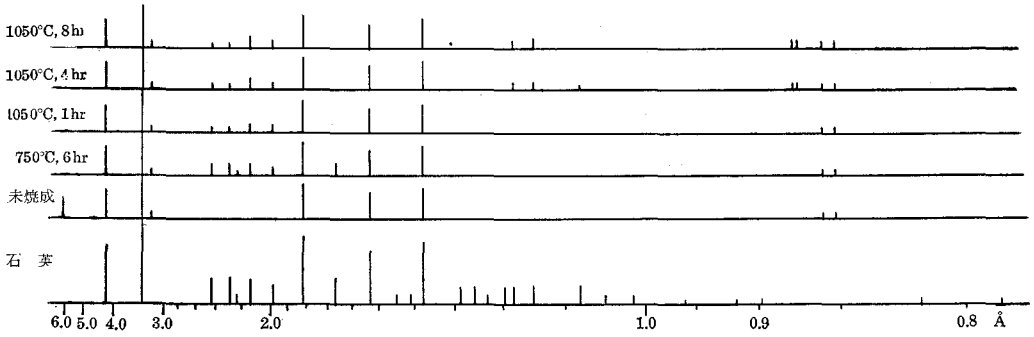


Kg-2 触媒 ×300

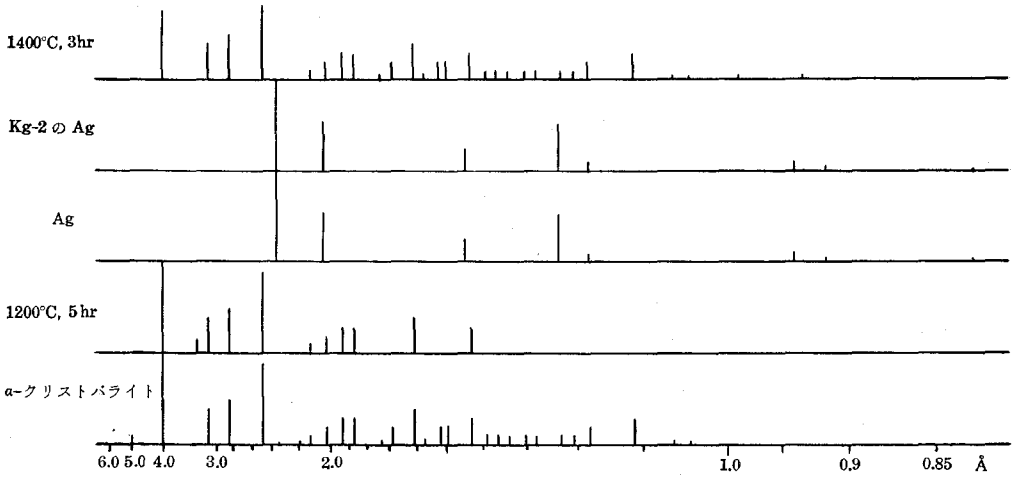
第 3 図 珪藻土の顕微鏡写真



第 4 図 a　珪藻土及び珪藻土担持銀触媒の X 線廻折写真

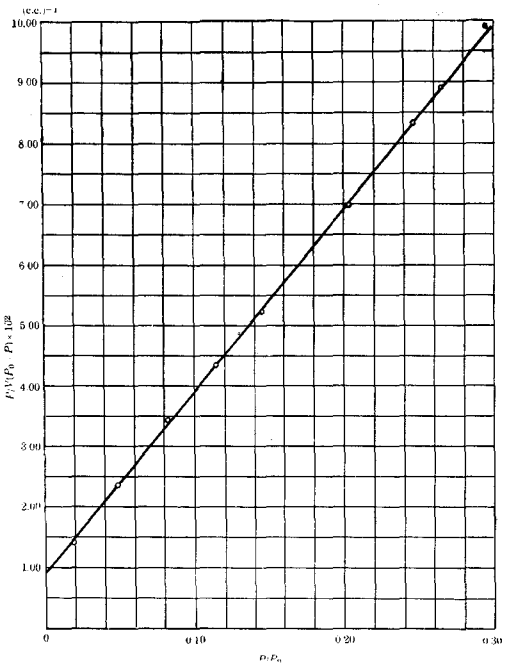


第 4 図 b　珪藻土の X 線廻折データ



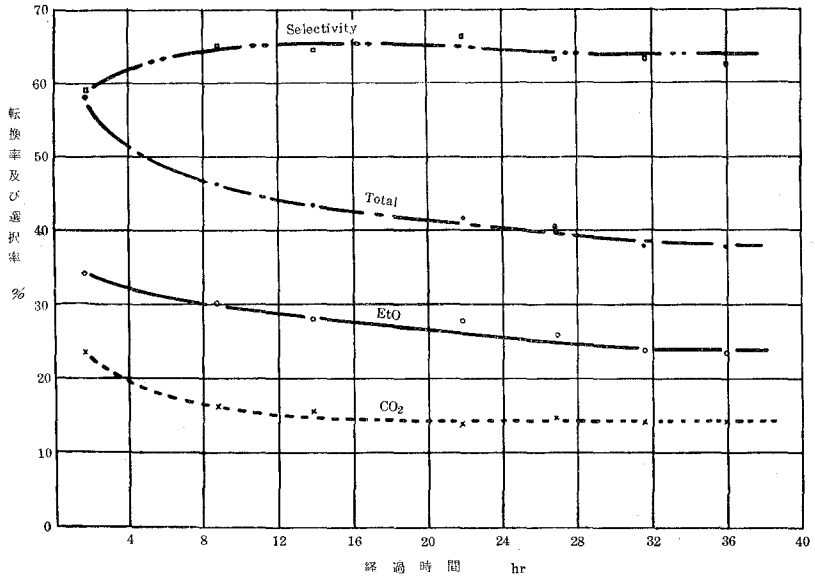
第 4 図 b′ 珪藻土及び珪藻土担持銀触媒の X 線廻折データ

ある。これは−78°C における CO_2 の吸着量から相対圧 0.3 附近までの測定値に B.E.T. 式を適用して算出したものであつて第 5 図に示すように $P/P_0=0.3$ 附近まで B.E.T. 式がよく適合する。珪藻土-銀系触媒の反応経過時間による活性の変化は炭酸カルシウムその他を担体とした触媒同様 30 数時間でほぼ不変となる。1200°C で 5 hr 焼成し，銀 22.6% を含む触媒の定常化実験を第 6 図に示した。



第 5 図 珪藻土 (未焼成) による CO_2 の吸着 (−78°C)

珪藻土を 110°, 750°, 1050°, 1200° 及び 1400°C の各温度で焼成し，各々に 22.6% の銀をつけ，活性定常化後の性能を比較した結果を第 5 表に示した。未焼成及び 750°C 焼成珪藻土は活性及び選択率共に低いが，これを 1050～1200°C に加熱を行なつて担体とすれば十分の活性を示すに至り，選択性も亦満足すべきものとなる。1050°C 焼成珪藻土が未だ原珪藻土と同様ほとんど無定型で僅かに石英の結晶の存在を示すにすぎないが 1200°C の焼成によつて α-クリストバライトに変化することは前記した如くであるが，結晶化及び結晶の転移によつて触媒の性質には著しい変化が生じなかつた。



第 6 図　珪藻土担持銀触媒の活性の定常化の経過

第 5 表　珪藻土担持銀触媒の性能

触媒番号	担体焼成条件	結晶型	表面積 (m^2/g)	酸化エチレンへの転換率 (%)	炭酸ガスへの転換率 (%)	全転換率 (%)	選択率 (%)
Kg-0	110°C 乾燥	殆んど無定型で石英を含む	14.72	9.40	14.97	24.37	38.6
-5	750°C, 6 hr	同上	7.49	10.34	17.75	28.09	36.8
-1	1050°C, 2 hr	同上	1.07	19.52	10.50	30.02	65.0
-6	1050°C, 8 hr	同上	0.93	21.67	17.10	38.77	56.0
-2	1200°C, 5 hr	α-クリストバライト	0.60	23.41	14.20	37.61	62.2
-4	1400°C, 3 hr	同上		20.72	17.19	37.91	54.6

IV. 考　　察

現在までにエチレンの直接酸化用銀触媒の担体として報告され，又は特許となつている物質中アルミナ，マグネシア，カーボランダム及び炭酸カルシウムについての著者等の実験結果は，炭酸カルシウムのみが比較的良好な性能を示し，カーボランダムは副反応を促進しないという要求のみ満足するが担体としては不適当であり，アルミナ及びマグネシアは燃焼反応のみを生起し酸化エチレンは生成しない。アルミナ熔融物については試みることができなかつたが，かかる高温度焼成物になればあるいは燃焼反応に対する接触作用を失い，銀だけの触媒作用を呈するかとも想像されるが，他方では表面積が低下する結果カーボランダムと類似してくるのではないかと考えられる。炭酸バリウムはほぼ満足すべき性能を示した。炭酸カルシウム及び

炭酸バリウムは助触媒的な効果はないが安定な担体と見ることができよう。最後に記述した珪藻土は試みた担体中で最も優れた性質を示した。珪藻土は1050°ないし1200°Cに加熱処理を行なつて始めて十分な活性と優れた選択性をもつ触媒を作ることができる。1050から1200°Cに至る間に無定型シリカ及び石英からα-クリストバライトへの転移が生ずるけれども，結晶型の相異による影響は認められなかつた。これは焼成に伴なう表面積の減少が一つのあらわれであるように焼成によつて細孔直径が小さくなるか，又はその個数が減少し，酸化銀の還元によつて生成する金属銀が細孔を閉塞する結果，細孔内部へのガスの拡散が困難となり，反応ガスの好ましからざる細孔内部の停滞によつて起る，酸化エチレンの逐次的二次酸化が行なわれ難くなり選択性が向上するが，ある程度以上焼成を進めると却つて表面積の縮少によつて活性が漸減するに至るものと考えられる。

なお本実験では担体と銀との相互作用のある場合を考慮し，十分にその影響を現出させるため粉末状の触媒を用いたが，この形態は実用上流動層反応の場合はよいが固定触媒として用いる時は成型しなければならない。成型触媒とした時の影響は当然出てくるので，これについては後に報告する。

V. 総　　括

直接酸化法による酸化エチレン製造用銀触媒の担体として，炭酸カルシウム，炭酸バリウム及び珪藻土が有効であること，特に珪藻土が簡単な処理によつて使用できる状態となし得てかつ優秀であることを見出した。すなわち原珪藻土を10% HClと共に煮沸して可溶性成分を除いた後，1050～1200°Cの焼成により活性及び選択性の良好な触媒の担体となし得ることを明らかとした。又焼成珪藻土の結晶構造及び珪藻土担持銀触媒における銀の存在状況をX線廻折によつて確認し，珪藻土自体の結晶型が活性と選択性に及ぼす響影は少なく，むしろ焼成による表面積の適度の縮小が好ましい効果を及ぼすものとしてその理由を考察した。

稿を終るに当り終始御懇切な御指導を賜わつた北海道大学工学部岡本剛博士に感謝の意を表する。又X線写真撮影に当つて金属工学研究室西田，田中両教官及び中川氏に多大の御協力をいただいた。なお研究費の一部は北海道科学研究補助金によつたことを附記する。

(日本化学会第10年会講演)
(昭和32年4月30日受理)

鉄鋼の硫黄蒸気による腐蝕について*

西　田　恵　三

On the High Temperature Corrosion of Iron and Steel in Sulfur Vapor

Keizo Nishida

Abstract

Test pieces prepared from Armco Iron and 0.6% C steel containing 1.11% Cr were corroded in sulfur vapor at 530–930°C, and their sulfide-scale thickness or their diameter loss was measured on their sections.

Nextly, they were examined with microscope and hardness tester, and then by chemical analysis.

As the results of this study, the following details were found:

1. Critical temperature was found at about 693°C in each sample, which corresponded to the crossing position of two curves of rate constant vs. temperature relation at higher and lower range.

2. For carbon steel, it was enriched with carbon during corrosion, and the higher in temperature the faster was the enrichment resulting to the increase of hardness. But, below 630°C, it became softer in these time range.

3. The sulfide scale on the steel was discerned in two layers, in which inner one was negligible to the diameter of test piece, but outer one decreased its thickness with the curvature.

4. By the special treatment, spiral growth patterns were observed on sulfide scale of Armco Iron.

I. 緒　　言

金属および合金の酸素に対する耐蝕性に関しては，基礎的研究を始めとして，実際的目的からも種々の研究が行なわれているが，硫黄蒸気に対する金属；合金の挙動も近年硫黄の直接精錬その他の化学工業の立場から，これに劣らず重要な研究問題を含んでいることは論ずるまでもない。しかしてこれ等に関する研究を大別すると，実際的目的から来る含硫黄ガスまたは硫黄化合物を含むガス等の雰囲気での耐蝕性がおもに取扱われている。とくに SO_2 または H_2S 雰囲気，あるいはそれらを含むガス体での研究が多い。一方純硫黄蒸気による腐蝕に関しては，

* 1956年10月日本金属学会北海道支部講演会（札幌）において一部発表

村上；長崎両氏の邦文があり，各種金属合金の腐蝕研究が発表されている[1]。最近中井氏[2]によつて再びアームコ鉄の腐蝕研究が行なわれ，また中川氏[3]によつて特殊合金鋼の耐硫化性の研究が発表されている。

武井氏[4]のいうごとく，耐酸化性合金ほどにはこの耐硫化性合金の研究がなされておらず，アルミニウム合金鋼が良好であると信じられているが，またチタン合金も良好であることが報じられている。

しかしながら前記村上氏等の結果と中井氏の結果を比較検討するに，研究方法も相当異なる上，試料の形状も異なつているためか，そのデータに相当の開きが見られる。また著者は先に実際に使用した硫黄精錬釜 (12% Cr 鋼) について，その腐蝕による釜材の変化を研究した結果，合金元素の中で炭素含有量が著しく変化することを知つた[5]。

これらの諸事実にかんがみ，耐硫化性合金の研究のため，まずアームコ鉄；炭素鋼* について硫黄蒸気腐蝕を行ない，その腐蝕速度およびこれに伴なう諸現象について，得た結果を報告する。

II. アームコ鉄について

1. 実験装置およびその方法

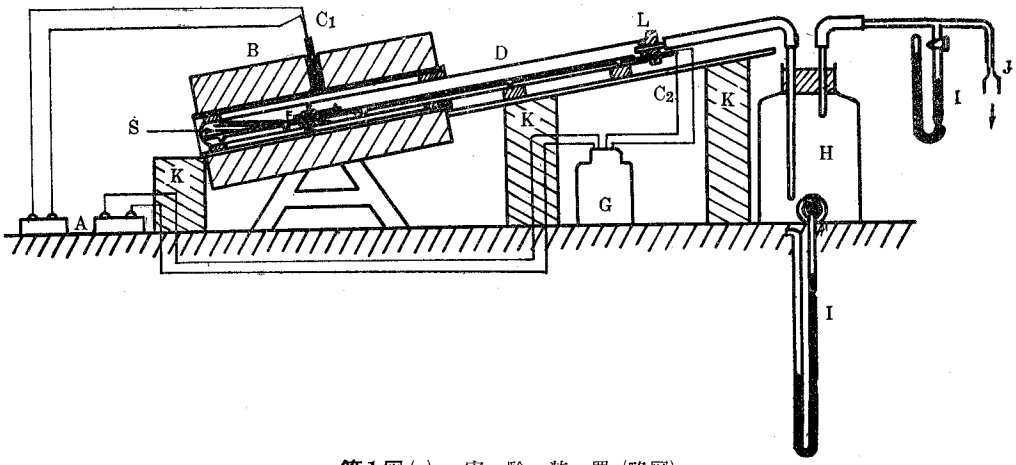
使用した試料としてはアームコ鉄 (1″×1″×12″) 材でその組織は写真1に示すごとく，またその化学成分は第1表の通りである。これから直径 7 m/m，長さ 15～17 mm の棒状試料を調整し，エメリー紙 03 まで研磨し，ベンゼンで洗滌して実験に供した。

実験装置は第1図 (a) に示す通り，大体村上氏等のそれと大差なく，一端熔封のシリカチュブ (内径約 35 m/m) を約 20 度傾斜してシリコニット電気炉に装入し，事前に反応管の下端に硫黄の必要量を装入し，加熱前に 1 mm Hg 以下まで減圧し，これを所定温度に保持した炉内

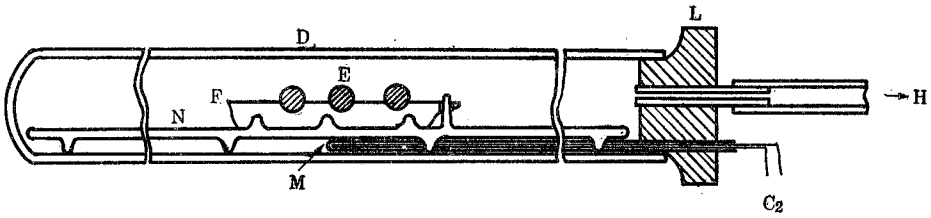
第1表 アームコ鉄の成分値

C%	Si%	Mn%	P%	S%
0.015	0.07	0.20	0.008	0.010

1 村上；長崎： 日本金属学会誌，第3巻 (昭和14年)，第1報，第2報.
村上；柴田： 同上，第4巻 (昭和15年)，第3報.
2 中井： 日本鉄鋼協会誌，第41年，第3号 (1955年).
3 中川： 日本金属学会春季講演大会 (東京) (昭和31年).
4 武井： 表面技術協会誌，第7巻，第3号 (昭和31年) 巻頭言.
5 西田： 室蘭工業大学研究報告，第2巻，第2号 (昭和31年).
* 後述の如く，1.1% Cr 含有の低クロム鋼である。



第1図 (a)　実　験　装　置 (略図)



第1図 (b)　反応管内部構造 (略図)

A : Pyrometer	B : Siliconit Furnace	C_1, C_2 : Thermo-couple
D : Silica Tube	E : Sample	F : Boat
G : Cold Junction	H : Bottle	I : Manometer
J : Vacuum Pump	K : Stand	L : Rubber Stopper
S : Molten Sulfur	M : Thermocouple-protective tube	
N : Suporter (Silica)		

に挿入した (所定温度まで約5分を要する)。反応管内の試料台としては，第1図 (b) に示したごとく，シリカ棒に脚および爪をつけ，この爪上に試料台ボートが固定出来る様にした。またこのボートにも溝をつけ，試料の落下を防止した。

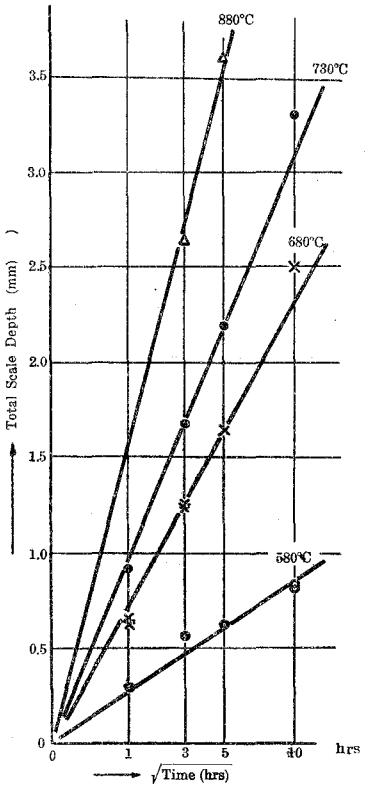
試験温度の測定には内径5 m/m，肉厚0.5 mm のシリカチュブ内にクロメルアルメル熱電対を挿入し，これを反応管内の試料直下にその先端が来る様にした。炉の温度は別に外部から図に示す C_1 の位置から熱電対を挿入して測定し，温度調節の目安とした。一般に低温度では反応管内外で温度差がないが，750°C 以上になると明らかに炉温の方が高く，その差が 100°C 内外であつた。実験温度は 880°，730°，680°，580°C を規準とし，この温度維持に当つては，±5°C の精度である。測定時間は 1，3，5，10 時間を規準とした。反応時間終了後，反応管を炉外に引出し 100°C 位までそのまま冷却し (この間約 25 分)，試料を取出して重量増加を測定

し，また樹脂に埋込み，その断面を取つて顕微スケールによりスケール厚および直径減少を測定した。

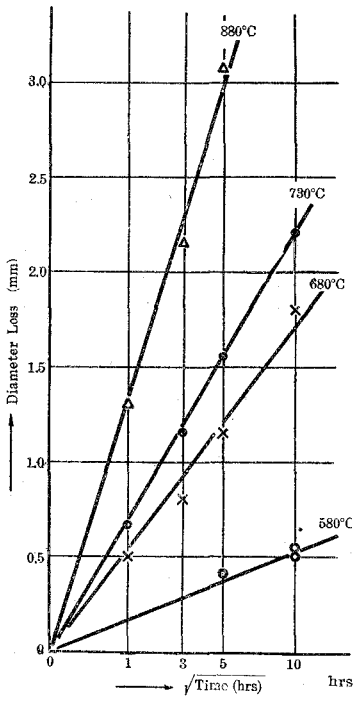
反応管内の硫黄蒸気圧に関しては，村上氏等によれば，最初減圧状態にあつても，硫黄熔融体直上にあれば発生する硫黄蒸気圧は1気圧を維持することをのべているので，本測定においてもこの条件が維持されるものと考えられる。

2. 実験結果および考察

アームコ鉄の各温度におけるスケール厚および試片の直径減少を腐蝕時間の平方根に対して表わすと，第2図；第3図の通りである。これから判る通り，本測定の範囲内においては，スケール厚も直径減少も共に時間の平方根に対して直線的に変化している。この事はすでに銅の酸化物に対して Pilling；Bedworth[6] が指摘しており　又村上氏等の結果とも一致している。今一応これから各変化の速度恒数を求め，これの対数を，各測定温度（絶対温度）の逆数に対



第2図　Armco Iron の腐蝕によるスケール厚の増加



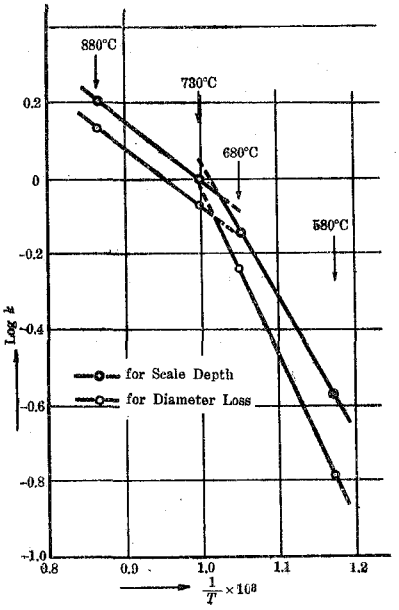
第3図　Armco Iron の腐蝕による直径の減少

6 N. B. Pilling and R. E. Bedworth: J. Inst. Metals, 29 (1923) 529.

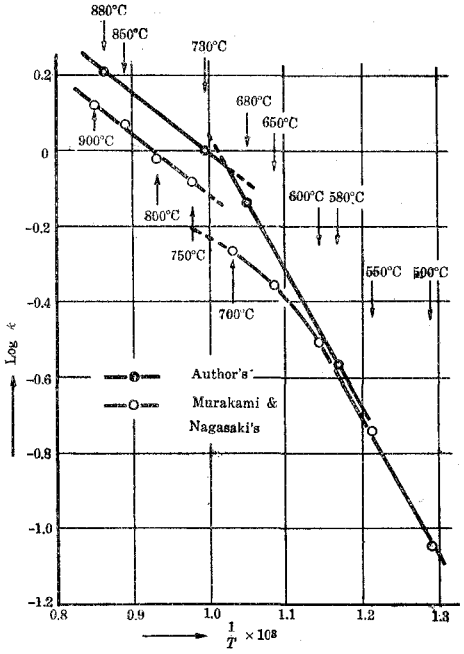
して示すと，第4図のごとくなる。これによれば，いずれの場合にも同様にある温度でクニックが現われている。この温度はこの図から夫々700°C；710°Cである。しかしてFe–S系状態図[7]からは，1気圧の硫黄蒸気圧のもとでは693°Cを界として，高温ではFeS(固溶体)のみが生成し，これより低温度ではFeS(固溶体)+FeS_2(固溶体)なる合成スケールが存在することが示されている。この臨界点にくらべて本測定結果が幾分高いが，本実験の精度からいつて，このクニックがこの臨界点に相当することが考えられる。

村上氏等[8]によれば，アームコ鉄の場合，前述の臨界点附近で何等クニックが見出されないことを報じているが，その得たデータを一応唯今の結果と併記すると第5図の様に示される。これによれば，600°C以下においては大体両者共に一致しているが，それより高温になるに従い，著しく偏倚して来ることが示される。しかも750°C以上では両者がほとんど平行である。

著者の研究方法および試料の組成；形状等は村上氏等のそれとほとんど一致しているが，詳細に研討するに，その温度測定方法が異なつているのみである。すなわち，彼等の測温は反応管と電気炉壁の間に熱電対を挿入して行なつている。著者は先にも示した通り，反応管内で試料の直下にその先端を近づけて行なつた。念のために電気炉温度と反応管内の温度とを測定



第4図　Armco Iron の各種速度恒数の温度による変化



第5図　Armco Iron に対する他研究結果との比較

7　Metals Handbook (1948年版) p. 1215.

8　村上；長崎：　前掲脚註1)参照.

するに，700°C 以下では一致しているが，それ以上の高温になると 50～100°C 位の偏りを生ずるのが見られた。又空の反応管の場合には，かかる内外での温度差が殆んど見られなかつた。かかる事実から見れば，村上氏等の高温におけるデータはそれぞれもつと低い温度に相当するものと考えられ，しかも先述の臨界点附近でクニックの生ずることも可能と考えられる。

ふたたび第4図において両種速度恒数の比較検討をするに，この臨界点以上の温度では両者の直線の傾斜が大体一致しているが，それ以下の温度では，スケール厚の方が幾分傾斜が少ない。この点に関しては村上氏等も指摘している通り，臨界点以下の温度では，当然 FeS_2 (固溶体) のスケールが存在している筈であり，しかも，これのモル比容が FeS のそれに比較して大であるから，その量によつて，スケール厚がより大となること，従つてスケール生成速度も大となることが考えられる。この両者の差の僅小から見て，FeS_2 層の厚さは FeS 層の厚さに比較して僅かであろうことも推察される。

普通には，かかる速度恒数の温度変化から活性化エネルギーを求めるが，唯今の場合には後述する様に，拡散の生成スケール厚がその原試料の直径によつて異なつて来るので，直接決定出来ないが，大体の比較は可能と思われ，低温で2相共在の場合の方が，高温で単相の場合よりも，その要するエネルギーが大であることだけは言い得ると思われる。

3) 腐蝕した試片のスケールについて

腐蝕によつて生成したスケールは，一般にその表面が平滑でなく，特に高温；長時間の腐蝕程その表面状態が粗雑である。しかも，その表面は微細な粒子からなる微少の凹凸があり，顕微鏡で見ても，大体の粒子境界以外は判然としないが，これは腐蝕後常温まで冷却する間に硫黄蒸気が凝着するためであろう。かかる条件を変えてやると (例えば，反応時間終了後短時間空気混入する)，美麗な結晶粒子が見られ，これには Loop Steps や Spiral Growth Patterns が見られる[9] (写真2)。その横断面では，試料の表面附近では微細な粒子から成り，外方に行くに従つて粗大となることが知られるが，村上氏等の言うごとく2層は見られなかつた。またこの2層の境界での剝離も見られなかつた。とくに本試料の隅では，後述する様に，その厚さが少なくなつているのが観察される。さらにまた，スケール厚においても，円筒面上よりも平面上の方が大であることが知られた。

III. 低クロム中炭素鋼について

1. 試料および実験方法

アームコ鉄の実験結果を考慮して，次に低クロム中炭素鋼の試片を使用した。この試片の化学分析値は第2表の通りであつて，その組織は写真3に示すごとく，微細なパーライト組織

9 西田および幸田： 金属物理，第2巻，第4号 (1956).

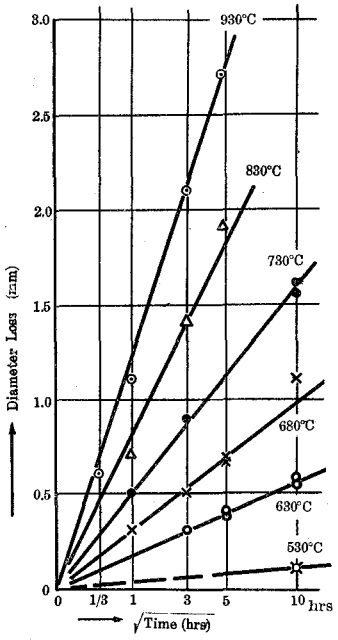
第2表　試片の成分値

成分元素	C	Mn	Si	P	S	Cr	Mo	Ni	Cu	Al
重量 (%)	0.60	0.42	0.28	0.015	0.034	1.11	0.02	0.18	0.07	0.011

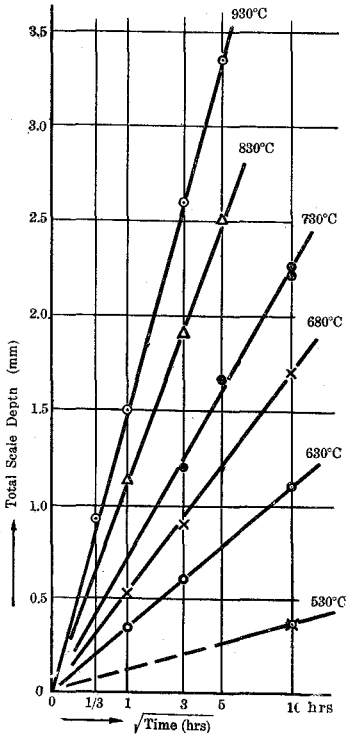
となつているのが見られる。これを先の場合と同様の形状に調整し，同様の条件で腐蝕を行なつた。測定温度は930°，830°，730°，680°，630°C，および530°Cを規準とし，その精度は±5°Cである。測定時間も大体アームコ鉄と同様であつた。

2. 実験結果および考察

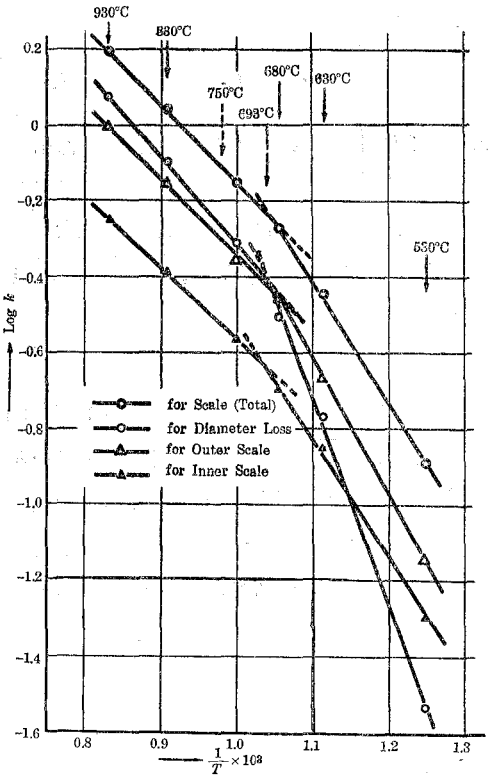
スケール厚の増加；直径減少を時間の平方根に対してプロットしたものが第6図；第7図である。この場合にも本表現では直線的関係が見られる。またこの試片では生成したスケールが後述のごとく，明確に2層に別れて見えるので，両層の厚さをも測定したが，これも時間の平方根に対して直線的に表現される。これより各速度恒数を求め，温度に関するプロットをすると，第8図のごとくなる。これによれば，すべての速度恒数は，ある温度でクニックが現れ



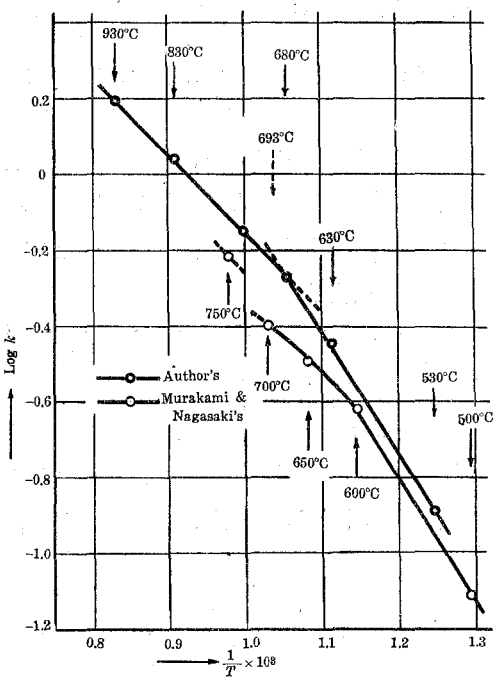
第6図　Carbon Steel の腐蝕によるスケール厚の増加



第7図　Carbon Steel の腐蝕による直径減少



第8図 炭素鋼の各種速度恒数の温度による変化



第9図 炭素鋼に対する他研究結果との比較

ており，スケール厚からは685°C，直径減少からは694°Cとなる。すなわち，この試料でも大体693°C(状態図から見られる臨界温度)附近にクニックがあることを示している。しかして本測定からは他にクニックが見られない。本試料では0.6% C，1.11% Crの鋼で，これらの合金元素ではE. C. Bain[10]によれば，大体共析温度：750°C附近，共析組成：0.69% C附近である。従つて750°C附近で，オーステナイト⇌パーライト＋フエライトの変態が腐蝕に対して影響をおよぼす可能性を含んでいる。しかし一方，アームコ鉄(測定温度内ではα鉄)の腐蝕に対する傾向を考えて，本試料の組成では上記変態点での変化はあまり多くないことが予想される。

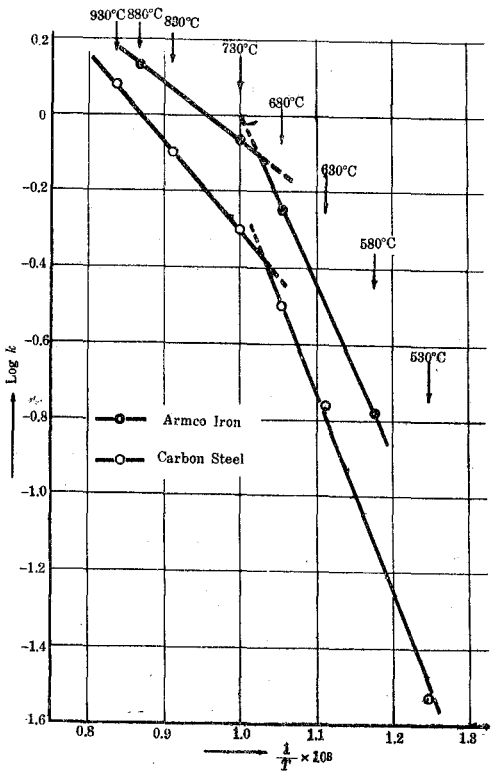
また各種の速度恒数について，その傾向を比較するに，スケールの内；外両層では外層よりも内層が厚さが少なく，臨界点より高温では，大体両者共その傾斜が平行で，従つてスケール生成に要するエネルギーが同一と看做され，一方低温では外層が内層よりもその傾斜が大であり，その生成に当つてはより多くのエネルギーを必要とするであろう。また直径減少とスケール厚増加に関する傾向を比較するに，アームコ鉄の場合よりもその低温における傾斜の差異

10 E. C. Bain: "Functions of The Alloying Elements in Steel" (1939), A.S.M.

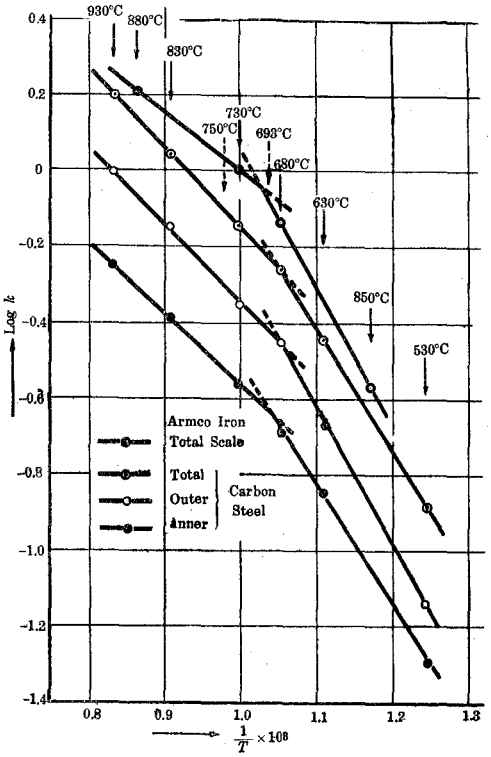
が著しい。この点については目下の所不明である。

参考のため，村上氏等の共析素炭素鋼 (0.89% C) に関する測定結果と比較すると，第9図に見られる様に，低温においては著者の測定結果と同一傾斜を示し，この点から炭素含量の多少が，少量の Cr 含有の有無よりも大なる効果を有することがわかる。高温になるに従つて (村上氏等のデータは 750°C まで)，やはりアームコ鉄の場合のごとくその偏倚が生じて来る。

さらに，アームコ鉄との比較を示せば第10図 (a), (b) のごとくである。これによればクニックより低温では，ほぼ両者平行な直線を示すが，高温では，アームコ鉄の方がより小なる活性化エネルギーをもつてスケール生成が行なわれることを示すものであろう。もちろんその恒数の値はアームコ鉄の方が大であることが知られる。



第10図 (a)　直径減少速度恒数と温度との関係



第10図 (b)　スケール厚増加速度恒数と温度との関係

3. 腐蝕した試料の顕微鏡的観察

腐蝕した試料の本体は腐蝕前と大部その様相が異つている。次にこれを写真と共に述べる。

(1) 630°C での腐蝕試験の場合には10時間まで大体素材の表面層にも，中心部にもその組織の変化は見られない (写真4～6)。

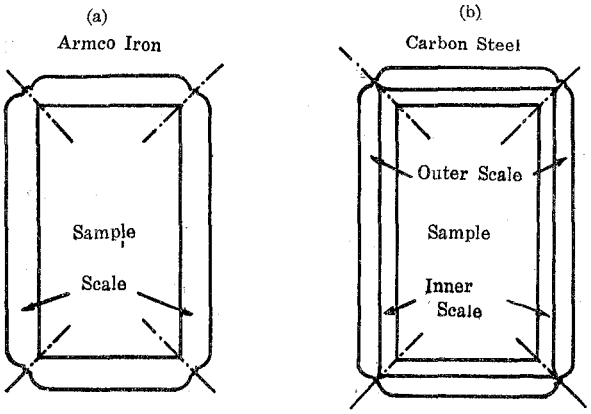
(2) 730°C での腐蝕では，素材中心部の組織が変化し，10時間腐蝕では明らかに腐蝕液(5% HNO_3 アルコール溶液)でも犯されない大形の結晶粒子が現われて来る(写真7～10)。また表面層にも網状の前記腐蝕液で犯されない組織が現われている。後者の組織はピクリン酸ソーダ溶液の腐蝕によつて判然と着色するので，θ 相であろうと考えられるが，前者の中心部の結晶粒子については不明である。

(3) 830°C の場合には，前記(2)でのべた変化が短時間で発達している。特に5時間腐蝕では，表面の網状組織が鱗型に侵蝕された跡を示しているのが見られる(写真11～13)。

(4) 930°C ではこの変化がさらに短時間で生じているが，注目すべきことは，表面層の硫化物との境界で，先のより低温において連続生成しているのが見られた被覆層がなく(1時間以上の腐蝕)，また中心部での結晶粒子が花模様を呈していることである。従つて，この温度では，θ 相の連続層が得られない程腐蝕(硫化)の進行速度が大であることが考えられる(写真14～17)。

次に硫化物スケールについての観察結果をあげれば，下記の様に要約される：

(1) 腐蝕生成した硫化物スケールの外観；形状は共に，先のアームコ鉄のそれと全く同様である。すなわち，第11図(b)に示した通り，スケールのコーナー部分は凹所を生じ，しかも残つた試料本体は腐蝕前の形状と相似である。



第11図 各種スケールの生成状態(略図)

(2) 著しい特色としては，硫化物スケールが明らかに2層に別れているのが見られ，しかもその内層；外層の形状がコーナーで異なつていることである(写真18b；c，および第11図(b))。すなわち，外層ではそのコーナーが最も薄くなつているが，一方内層ではむしろ試料本体の相似形よりは尖つている。

(3) また内層；外層の厚さを比較するに，内層は，いかなる曲面でもほとんど同一厚さを示す(温度；時間が同一である場合)が，外層においては，曲面(ただいまの場合には円筒面)での厚さが平面(試料両端の平面部分)上での厚さよりも少いことが見られる。

4. 腐蝕した試料本体の硬度および炭素量について

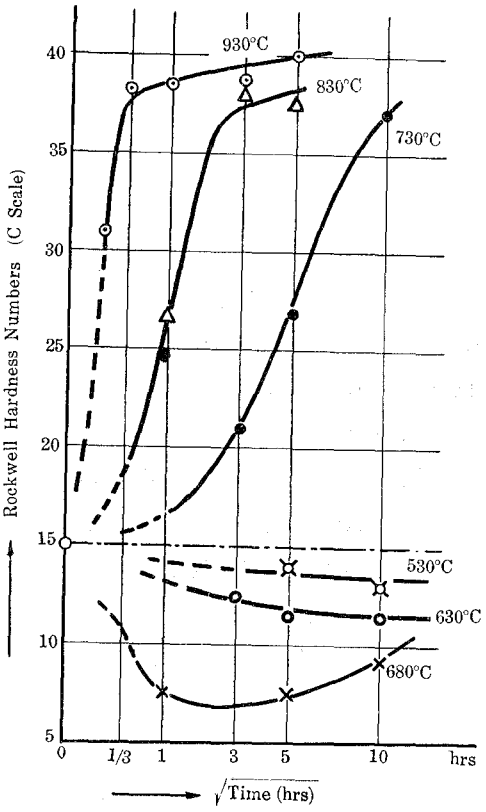
先の顕微鏡観察から，試料本体の組織が腐蝕条件の変化によつて著しい差異を示すので，次に硬度測定およびその炭素量の分析を行なつた。

(1) 硬度変化について

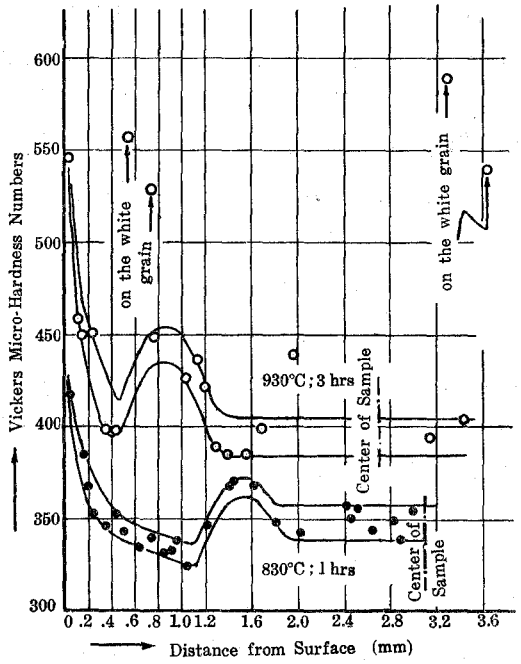
ロックウエル "C" スケールで硬度を測定した結果を第12図に示す。これは，試片の横断面について，両端からある程度内側，しかも側面から2～3 mm 内側で，測定回数最小4回の平均値を示したものである。これによれば，730°C 以上と680°C 以下とでは明らかに差異が見られる。すなわち，高温では，時間の経過につれて，短時間に硬度が増加し，より高温ほどその変化が早い。しかも，この硬度がある程度（約 $R_C=37$）になるとその増加が緩慢となる。一方680°C 以下では高温ほど焼鈍効果が現われ，530°C；630°C では10時間でもその硬度の降下が見られるが，一方680°C では3時間後はふたたび増加して来る。

これらの現象について考えて見るに，930°C；830°C では，その状態図から考えて，あるいは焼入れ効果も一応は考えられるが，730°C；680°C で長時間腐蝕によつて硬度増加を示すことから考えて，θ 相組成変化か，さもなければ別な変化を伴なつていると考えることが妥当であろう。

さらに，腐蝕表面の網状組織や，中央の白色粒子（前掲写真参照）がいかなる硬度を示して



第12図　Carbon Steel の腐蝕による硬度変化

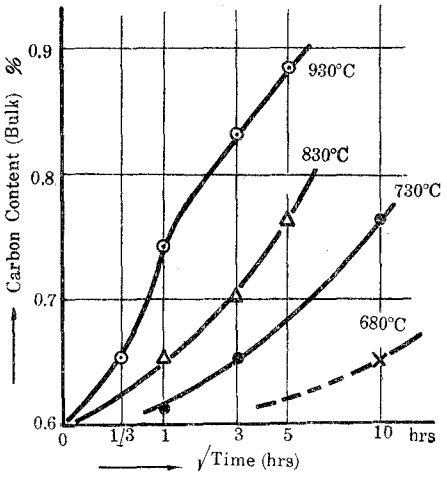


第13図　Carbon Steel の腐蝕した試料の断面の微小硬度値（荷重＝500 gr）

いるか，その確認のため，微少硬度計を使用し，表面から内部までの硬度変化を測定した(荷重=500 gr)。その中，一例をあげると第13図のごとくであつて，高温ほど表面硬度の増加が明瞭であるが，バラツキが大であり，低温となるに従つて，そのバラツキが少なく，また表面硬度の増加も著しくない。とくに，930°C；3時間腐蝕の場合で言えば，白色結晶の量が増加し，その場所では硬度が異常に高く示されている。

(2) 炭素量の変化について

このことについては，先に著者が12% Cr鋼製の硫黄精錬釜において，硫黄腐蝕に伴なう炭素の量増加を見出し，しかもCrをはじめとし，他の元素については大差なく腐蝕が進行することを発表したが[11]，今回も主として炭素量の変化のみを目的とした。もちろん，本試片が小形であるため，全体の炭素量についてである*。これを時間の平方根に対してプロットしたものが，第14図である。もちろん，この場合にも，試片の両端をある程度除去したものを使用して，他の影響をさけた。これによると，最初0.6% Cであつたものが，最高0.88% Cまで上昇している。しかして，この値は試片全容積についての平均値であり，先の顕微鏡観察による表面附近の状態をも考えると，この試片の表面附近ではさらに高濃度の炭素量となつていることが推定される。

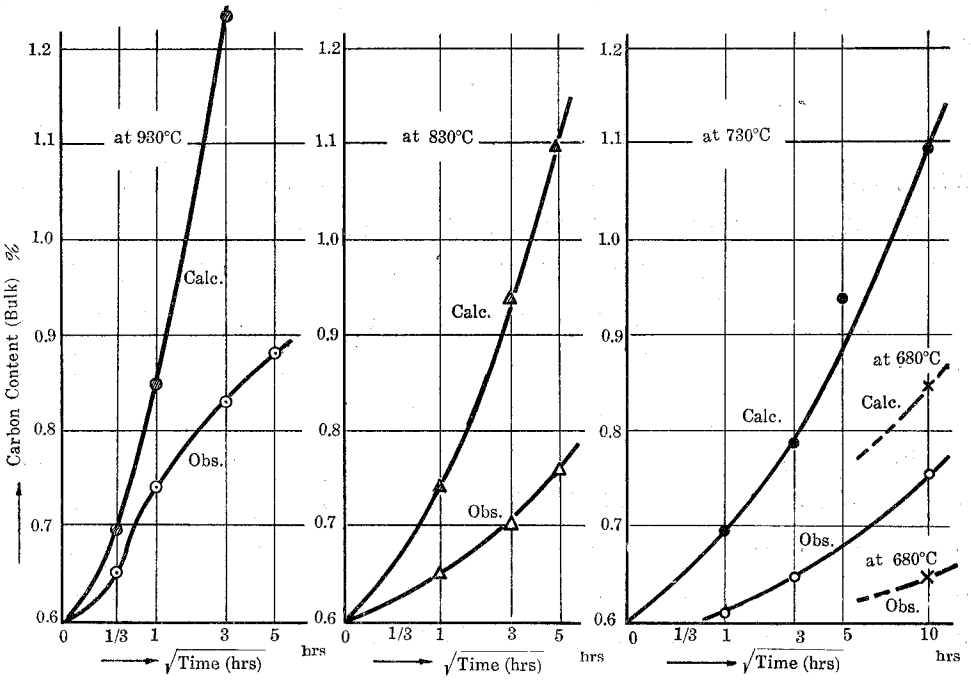


第14図 腐蝕による炭素量の変化

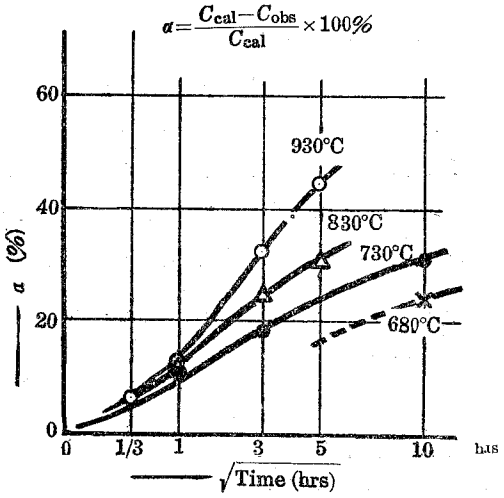
今，試片の直径が腐蝕によつて減少する際に，そこに含まれていた全炭素量が残留すると仮定して計算して見ると，その時間的経過は第15図(calc.)のごとくなる。従つて，そこに含まれていた全炭素量のある割合の量が残留することになる。そこで，この値から，逆に腐蝕によつて，試片から放出される炭素量の割合(α)を計算図示すれば，第16図(a)のごとく，高温度ほど，この値が大となつている。しかし，これは，高温度ほど，試片の直径減少が大であることにもよるので，これをその減少した容積当りで示したもの(β)が第16図(b)である。これによれば，明らかに低温度ほど，単位容積当り，腐蝕によつて放出される炭素量が大となつて示され，本測定の範囲では一定値に近づく様に見えるが，一方930°Cの場合には，短時間で，それが一度一定値になり，以後は時間の平方根に対して直線的に増加している様に見える。これは先の顕微鏡観察から見られる結果とも一致して，短時間腐蝕で一度θ相がその腐蝕表面に

11 西田：前掲脚註7)参照.

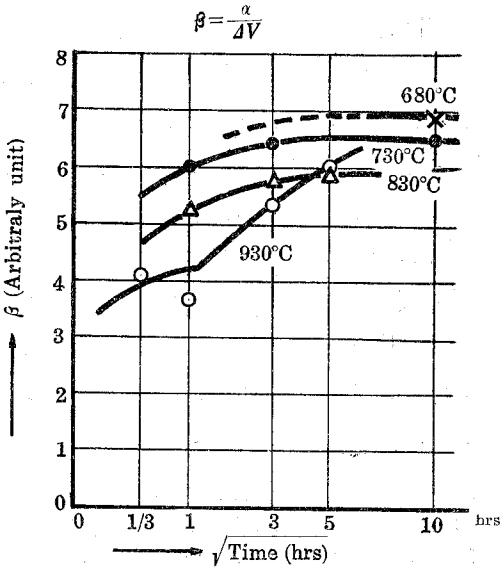
* 本分析に当つては日本製鋼所室蘭製作所前川博士の御好意による。



第15図　腐蝕による炭素量の変化



第16図(a)　腐蝕による板出炭素量の変化



第16図(b)　腐蝕による放出炭素量の変化

被覆を生ずるが，以後は，この相の被覆が完全に出来ないほど，腐蝕が早いためであろうと考えられる。

硫黄腐蝕による炭素鋼中の炭素量増加に関しては，古くは1924年に W. H. Hindley[12] が H_2S 零囲気中で加熱 (800°C) すると，硫黄の内方拡散により，炭素が試片の中心方向に移動することを，試片表皮の分析から見出しておりまたこれと関連して，A. Preece ; K. J. Irvine[13] が鋼中の炭素が硫化物スケールを通過出来ないことを色々な研究から発表している。この事はまた著者の先の研究において，Cr 鋼でも炭素量が硫黄腐蝕によつて増加することを見たが，いずれも同様の現象であろうと考えられ，鉄の硫化物被覆 (FeS) は炭素に対してはスクリーンの役目をしてこれを通過させず，もし通過する場合には，むしろ炭化物という大きな粒子 (包含物) として硫化物被覆中に含まれることは事実である (第16図(b)参照)。

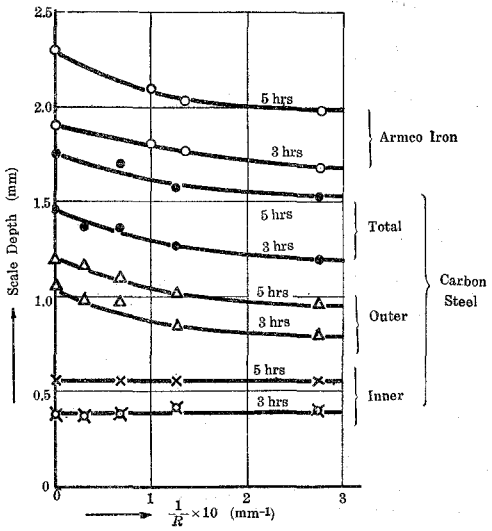
硫化物被膜の生成機構に関しては，村上氏等の研究結果によると，Fe 原子；S 原子両者の同時拡散によるが，さらに被膜の内方では S 原子の内方拡散，外方では Fe 原子の外方拡散が行なわれるべきで，この際内方で Fe 原子よりもはるかに小さい炭素原子が被膜通過を行ない得ないことはむしろ別の観点から解釈されるべきであつて，これに関する結論は，さらに硫化物中に生成する内；外2層の詳細な研究によらねばならない。

IV. 腐蝕試片の形状効果

先に観察した通り，試片棒の曲率の変化によつて，生成する硫化物スケールの厚さが異なること，また炭素鋼においては内；外2層に著しい差異が見られることから，曲率半径の小なる試片で得た速度恒数から平面試片での速度恒数，ひいては，拡散恒数を得るため，Andrews ; Dushman[14] および Pirani ; Sander[15] が行なつた計算法を使用して算出を試みたが，これら両者の研究における条件とは大部異なるため，その計算結果があいまいとならざるを得なかつた。そこで，実際に曲率の異なる試片棒を用い (平面試片をも含む)，730°C で3時間；5時間の腐蝕を行なつた。得られた結果は第17図に見られるごとく，アームコ鉄も炭素鋼も同様に試片棒の半径 (R) が異なるに従い，その生成スケール厚も異なつて来，平面に近いほど厚いスケールが得られることがわかる。とくに注目すべき事は，炭素鋼において，外層がアームコ鉄のスケールと同様の経過をたどるに対して，内層はその曲率の変化に無関係な厚さを有していることである。これは，先の試片コーナーにおける2層の形状と関連して拡散機構解明に重要な意味を有しているもの考とえられる。

12 W. H. Hindley : J. Iron & Steel Inst., 1924, No. I, p. 465.
13 A. Preece and K. J. Irvine : J. Iron & Steel Inst., 1947, Vol. 157.
14 M. Andrews and S. Dushman : J. Phy. Chem., 1925, 29, 462.
15 H. Pirani and J. Sander : J. Inst. Metals, Vol. 73 (1925).

これらの結果は単純な曲線として現わし得ない以上，簡単にその異なる曲率での速度恒数から平面上でのそれを求めることが出来ず，従つて物理化学的な研究結果を得るためには，平面試片での実測の方が簡単であることがわかる。さらに，実際に硫化物生成条件で使用される容器の形状が内側に半径の小なる凹所を有する様な場合には，そこに他の場所よりも厚いスケールが生じ，熱伝導が悪化し，ために異常加熱の現象等を生じ，破損の時期を早めることになろう。



第17図　試料の曲率の変化による生成スケール厚の変化 (730°C)

V.　硫化物スケールに関する考察

先にのべたごとく，硫化物スケールが試片棒のコーナーにおいて，特異な形状を示しているがこれに関連して，G. Hägg ; I. Sucksdorff[16] によれば，FeS (50 原子% S) に S 原子が過剰に固溶する場合の単位胞の容積は，最高固溶限度 55.5 原子% S まで，59.8 Å^3 から 57.3 Å^3 まで収縮しており，また 50 原子% S より S 原子濃度が少ない場合には，等モル化合物の単位胞容積と同じであることが示されている。従つて，試片の表面に化学反応によつて最初に出来た FeS の薄層を通して，Fe|FeS 境界の内側に S 原子が侵入し，FeS|$S_2^{(g)}$ 境界から外方に Fe イオンおよび電子が出て来るとき，内側ではその硫化物に容積変化はないが，外側においては，反応生成した硫化物中では S 原子過剰 (Fe 原子不足) を生じ，その結果，コーナーにおける形状が生ずるものと考えられる。

またアームコ鉄スケール表面に見られる渦巻模様についには，これと関連した研究は A. R. Verma[17] がその著書に多数の例をあげて説明している通り，スケール表面に垂直にラセン転位線が現われているためと解釈されるが，一般にはこれまで，金属の凝固；化合物 (有機；無機) における蒸着，あるいは過飽和溶液からの析出等が挙げられている。しかしながら唯今の様な化学反応を伴なう被膜生成においても，また同様の機構が成立していることが考えられ，この場合にも，その結晶原子の配列に関するエネルギーを最小にする様に生成が行なわれていることを示すものであろう。

16 G. Hägg and I. Sucksdorff : Z. phy. Chem., (B) 22 (1933), 444.
17 A. R. Verma : "Crystal Growth and Dislocations", Butterworth Scientific Publications, London (1953).

この模様は，アームコ鉄試片について，特殊な処理を行なつた結果観察出来たが，炭素鋼においても，その内外両層の組織の観察から考えて，この外層表面にも，適当な処理によつて，やはり渦巻き模様を見出すことが出来るであろう。

後　　記

近年，金属酸化物等の反応生成機構に関して，イオン欠陥を考慮した Wagner の理論[18] が展開されこ，れによつて，諸事実の新解釈が行なわれて来たが，これと同時に，実験的にも，K. Hauffe[19] 等が，鉄；ニッケルおよびニッケル合金の硫化物被膜生成に関する研究を発表している。これによれば，鉄の硫化速度恒数の対数と，硫黄蒸気圧の対数とが直線的関係にあることが示され，従つて，硫黄の蒸気圧が正確に規定されることが必要であり，この実測に当つては，各温度における平衡硫黄蒸気圧を使用する方法を採用している。かかる意味においても，実測方法および，試料の形状等を適確に定めて，始めて合金等における硫化腐蝕の機構が解明されるであろう。

VI. 要　　約

以上の諸考察を要約すると次のごとくのべることが出来る：

1) 硫黄蒸気中におけるアームコ鉄の硫化腐蝕を研究した結果，693°C のいわゆる臨界点附近では，その速度恒数～温度関係曲線にクニックが示され，これは，それより高温度では FeS スケールのみ，低温度では $FeS+FeS_2$ の合成スケール生成のためであろうと推定される。

2) 1.11% Cr 含有，0.6% C の炭素鋼を同様に腐蝕した結果，上記 1) と同様の温度附近に同様のクニックを得たが，さらに次の事実が判明した。

a) 腐蝕の進行につれて含有炭素量が増加して来るが，本測定の範囲内では 830°C までは高温度ほど，その増加が多いが，930°C では最初は増加が他の温度でよりも大であるが，ついでそれが少なくなる。この現象のため，炭素鋼材では 730°C 以上の腐蝕温度では急速に材料の硬度が増加する。

b) 硫化物スケールが明らかに 2 層に別れており，内層は試片の表面の曲率に無関係であり，外層は，平面に近いほどその厚さが大である。この事はアームコ鉄についても同様である。

c) 小量の Cr 含有では，なんら耐硫化性には効果がなく，炭素含有量の大なるほど，より効果的であることが，村上氏等のデータと比較することによつて確かめられた。

---

18 C. Wagner: "Diffusion and High Temperature Oxidation of Metals" in "Atom Movements, Am. Soc. Metals (1951) にその要約があり，また，K. Hauffe: "The Mechanism of Oxidation of Metals and Alloys at High Temperature" in Progress in Metals Physics", Vol. 4 (1953), pp. 71-104; W. Jost: "Diffusion in Solids, Liquids, Gases" (1952) にもその要約がある。

19 K. Hauffe and A. Rahmel: Z. phy. Chem., 199 (1952), 152.

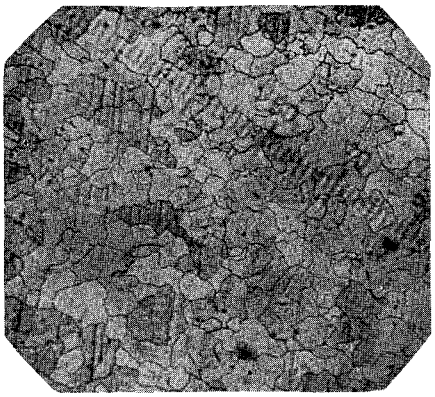
3) 硫化物スケールの試片コーナーにおける形状から，その生成機構を論じた。

4) 2) の b) にあげた事実から，実際使用容器等では，なるべく半径の小さな凹所が不利であることが推察される。

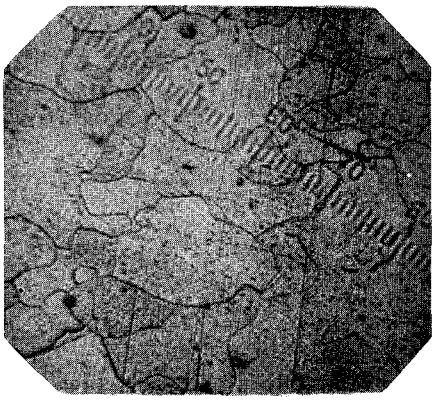
5) アームコ鉄試片上に生じた硫化物スケールが渦巻模様を有することから，簡単な考察を行なつた。

終りに当つて，本研究における分析を御援助下された日本製鉄所室蘭製鋼所前川静彌博士，ならびに，結果について種々御討議下された北海道大学教授幸田成康博士の両氏には深甚なる感謝の意を表すると共に，本研究の実験に御援助を惜しまなかつた工学士水野寛君に厚く御礼を申し上げる次第である。

(昭和32年4月30日受理)

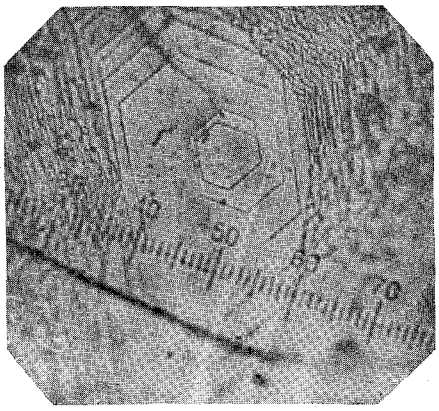


× 93



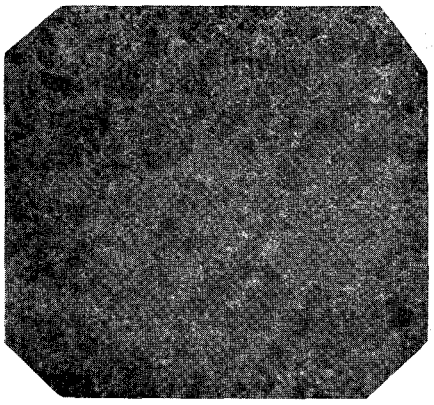
× 300

写真 1　アームコ鉄試片の内部組織

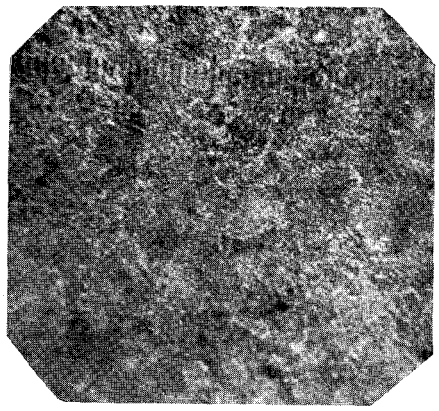


× 300

写真 2　アームコ鉄上の硫化物に見られる
Spiral growth pattern.

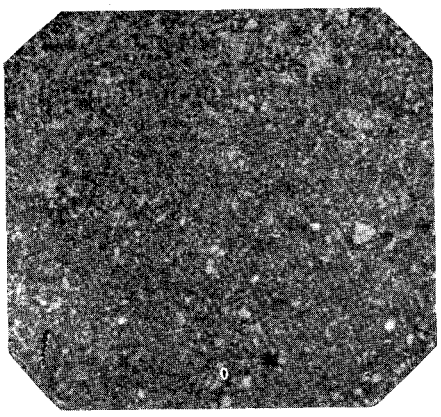


× 93

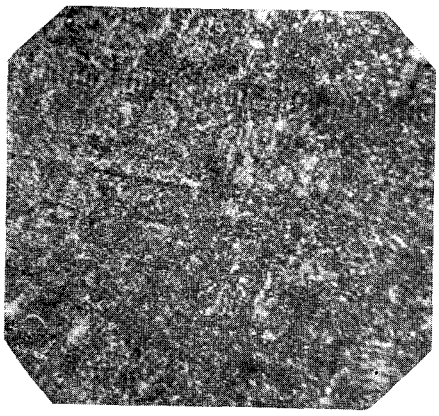


× 300

(a)　横　断　面



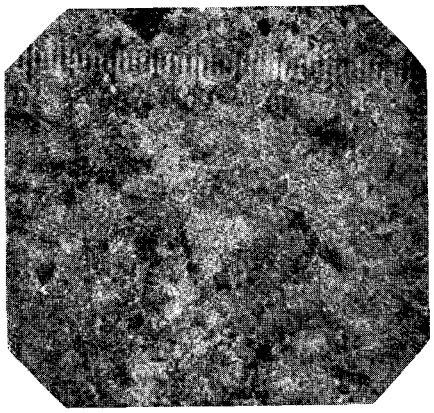
× 93



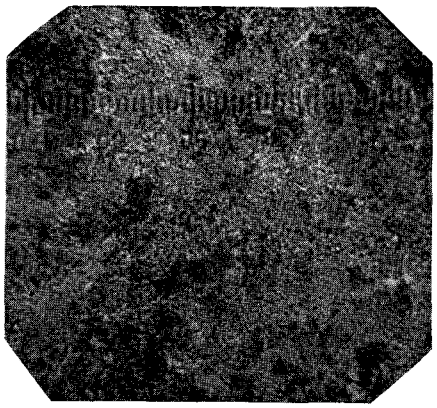
× 300

(b)　縦　断　面

写真 3　標　準　組　織

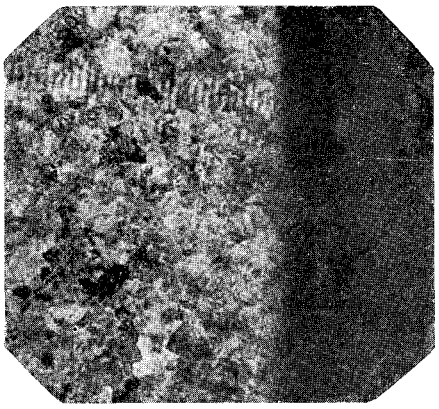


× 93

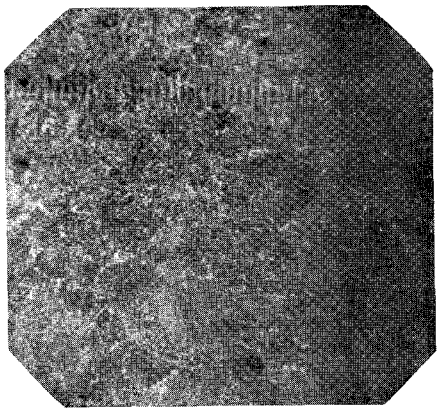


× 300

(a)　試料中央附近



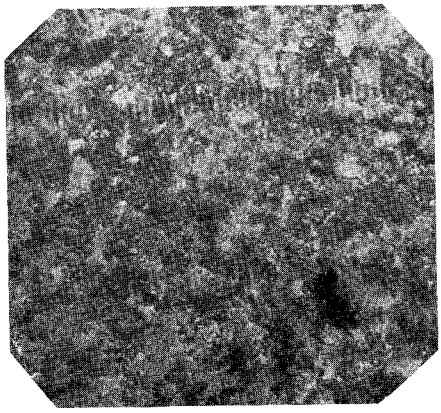
× 93



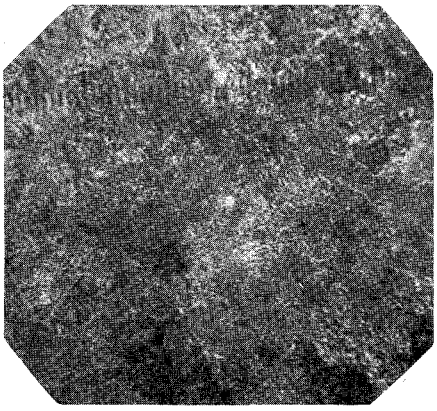
× 300

(b)　試料周辺附近

写真 4　630°C；3hrs 腐蝕

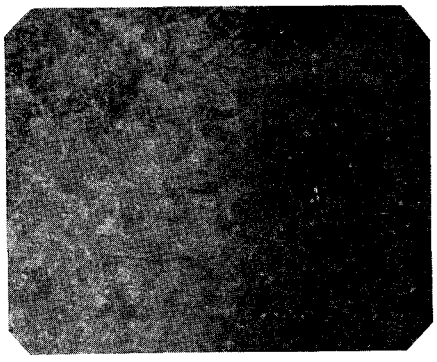


× 93

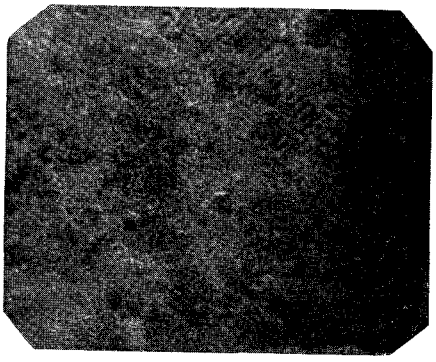


× 300

(a)　試料中央附近



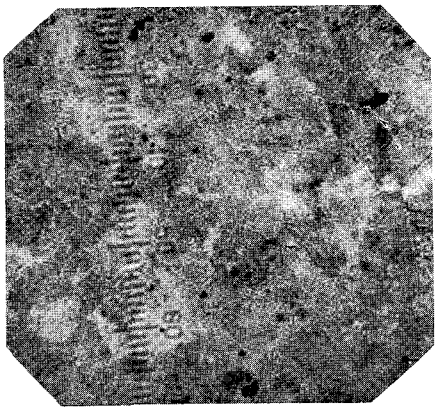
× 93



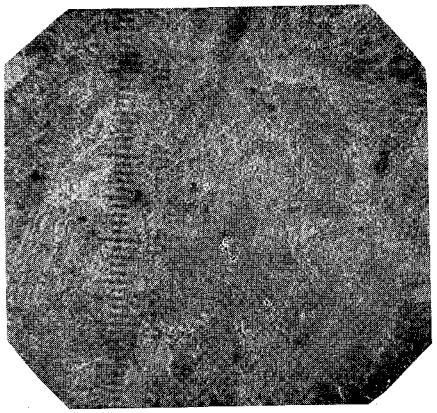
× 300

(b)　試料周辺附近

写真 5　630°C；5hrs 腐蝕

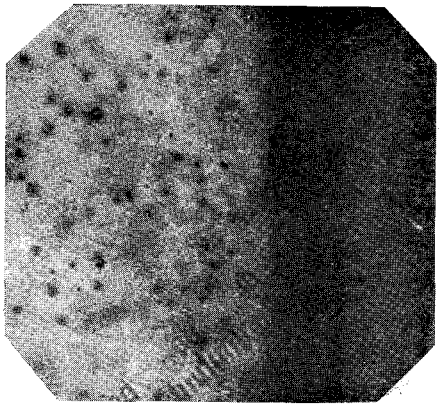


× 93

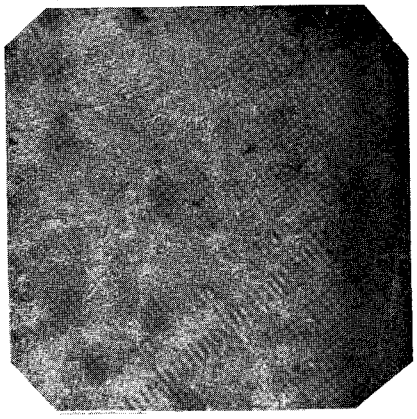


× 300

(a)　試料中央附近



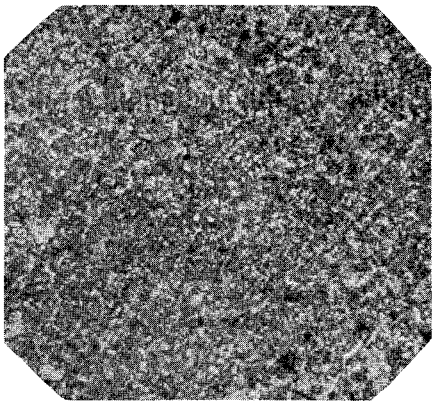
× 93



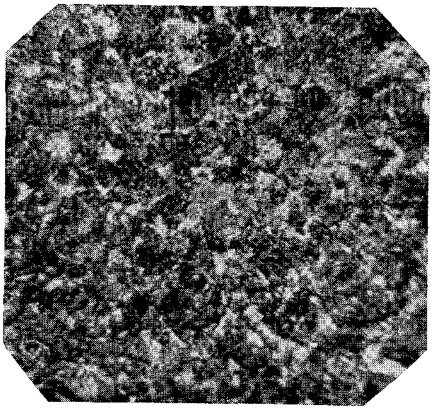
× 300

(b)　試料周辺附近

写真 6　630°C；10hrs 腐蝕

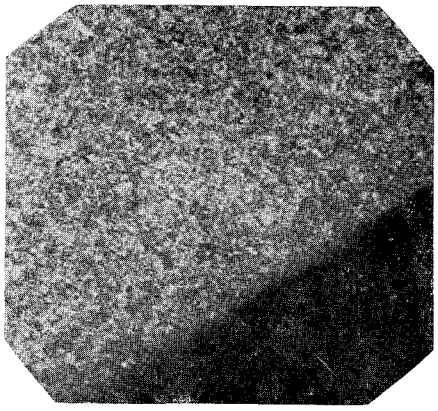


× 93

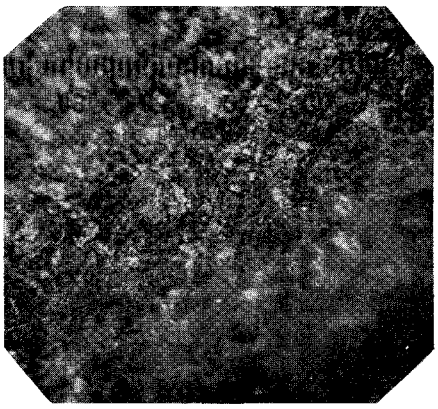


× 300

(a)　試料中央附近



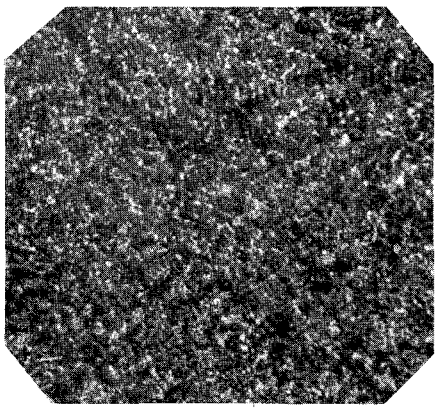
× 93



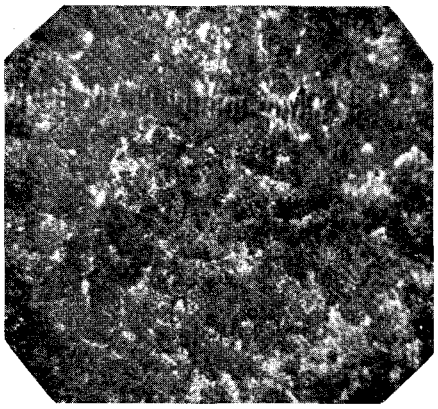
× 300

(b)　試料周辺附近

写真 7　730°C；1hr 腐蝕

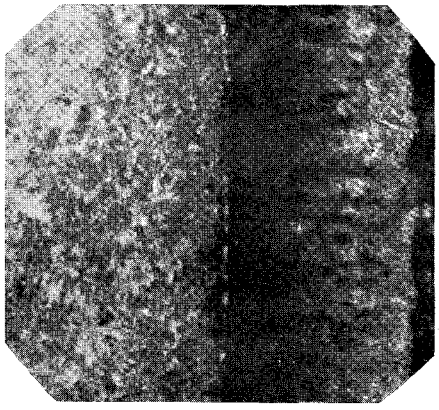


× 93

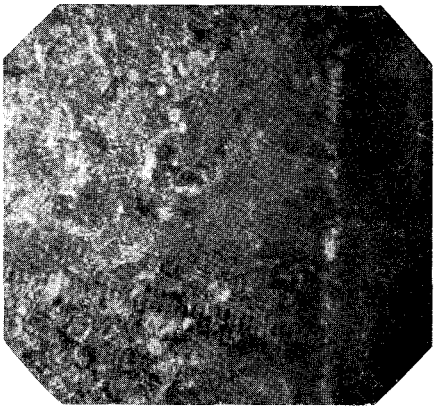


× 300

(a)　試料中央附近



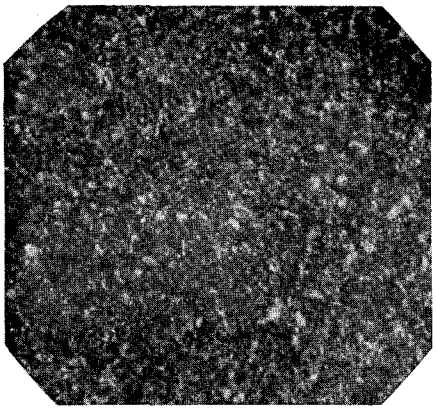
× 93



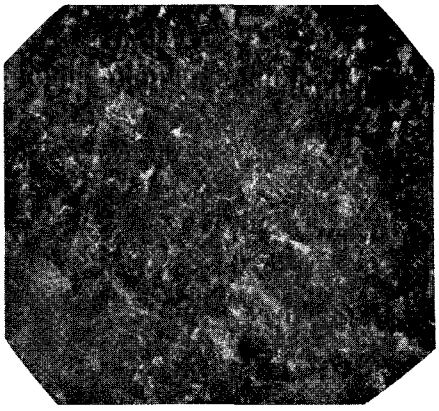
× 300

(b)　試料周辺附近

写真 8　730°C；3hrs 腐蝕

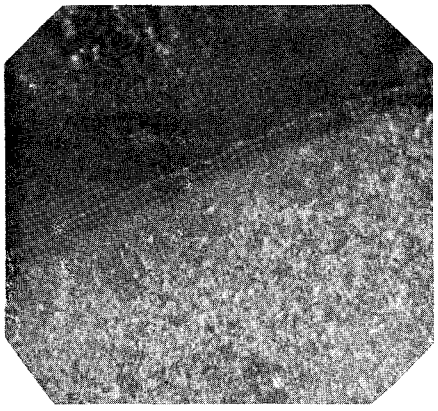


× 93

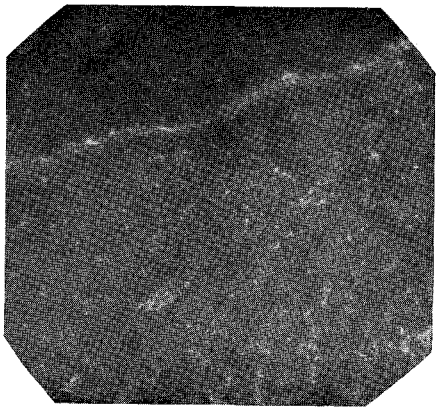


× 300

(a)　試料中央附近



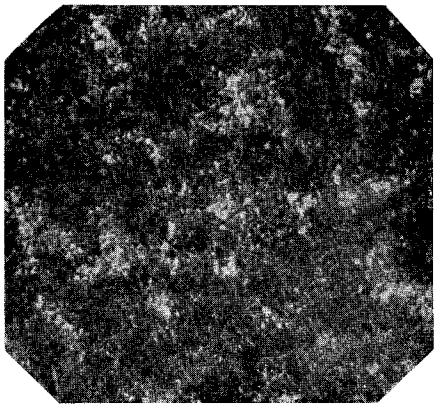
× 93



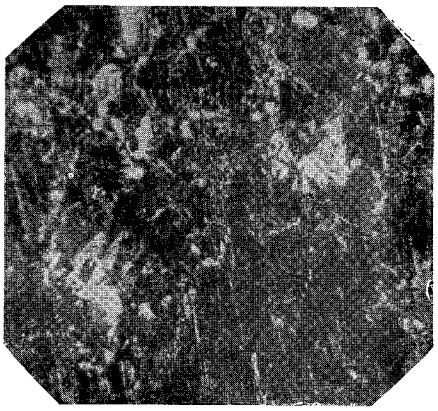
× 300

(b)　試料周辺附近

写真 9　730°C；5hrs 腐蝕

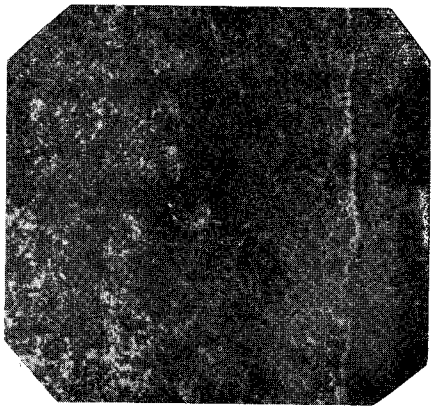


× 93

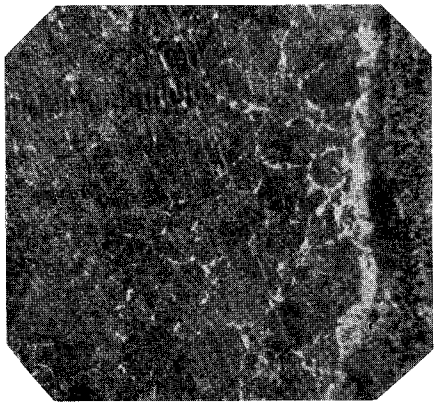


× 300

(a)　試料中央附近



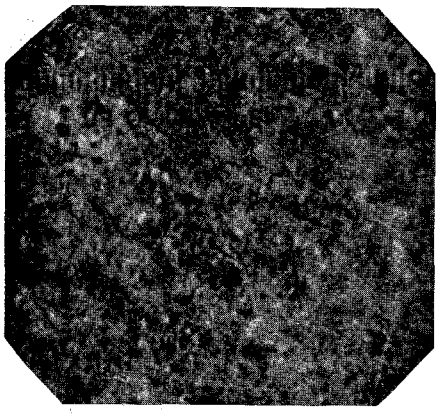
× 93

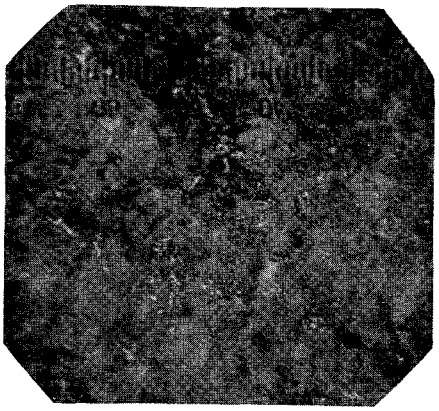


× 300

(b)　試料周辺附近

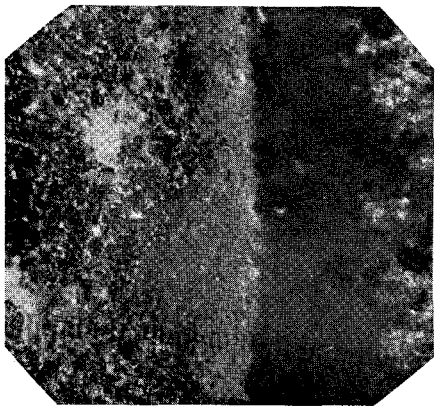
写真 10　730℃；10hrs 腐蝕

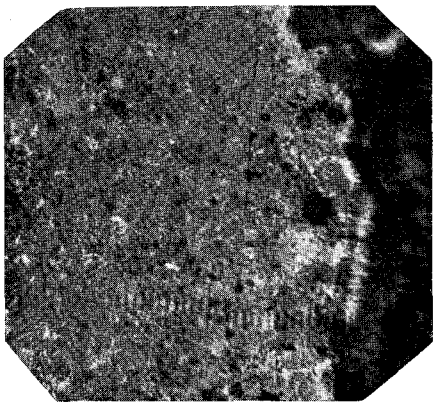




× 93　　× 300

a)　試料中央附近

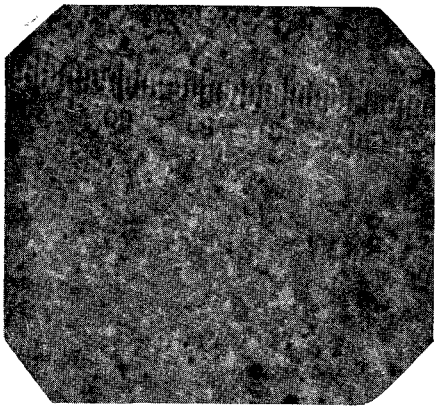




× 93　　× 300

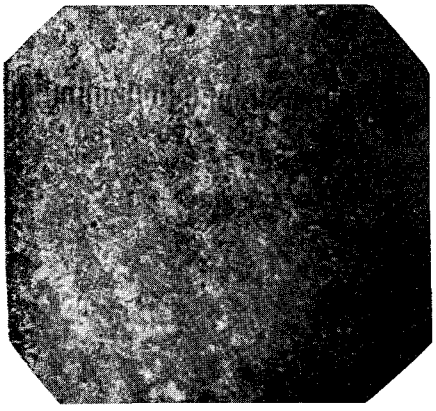
(b)　試料周辺附近

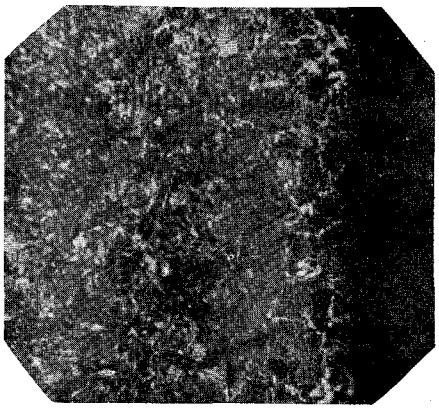
写真 11　830℃; 1hr 腐蝕



×93　　×300

(a)　試料中央附近

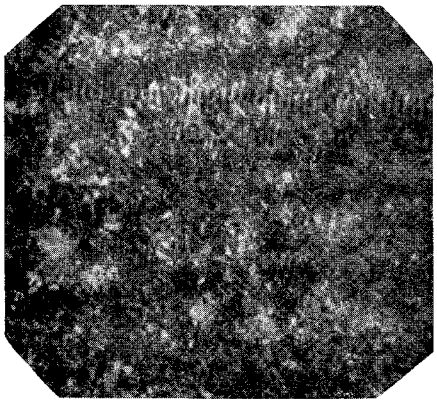




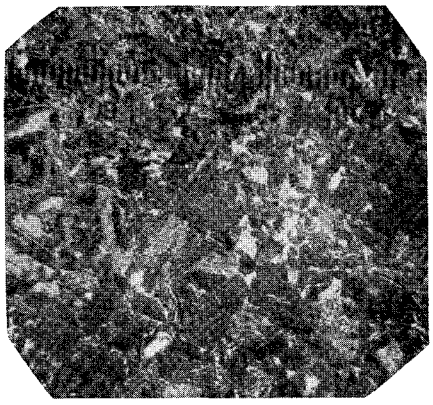
×93　　×300

(b)　試料周辺附近

写真 12　830°C；3hrs 腐蝕

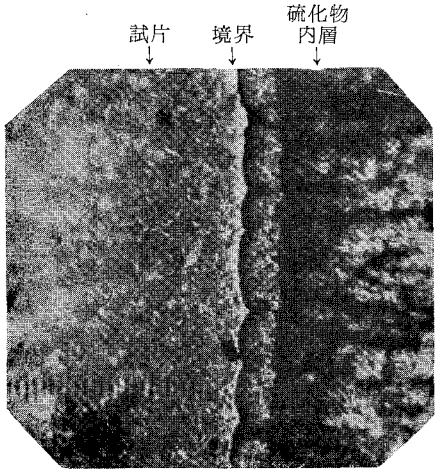


× 93

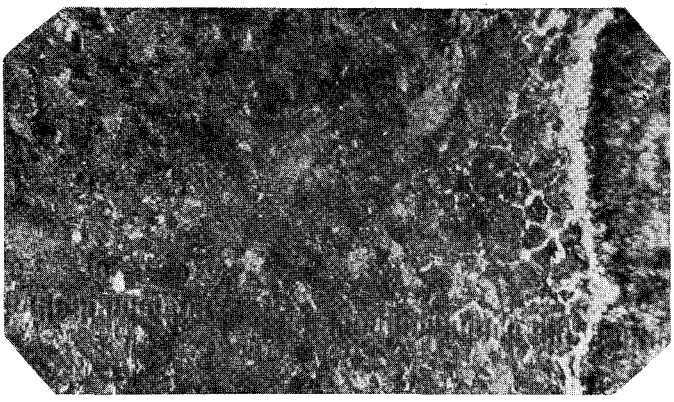


× 300

(a)　試料中央附近



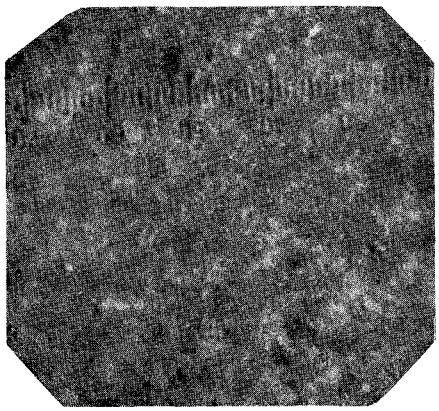
× 93



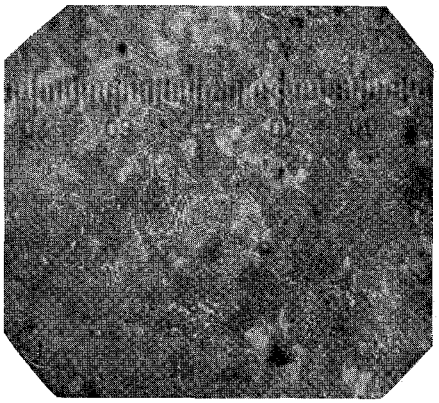
× 300

(b)　試料周辺附近

写真 13　830°C；5hrs 腐蝕

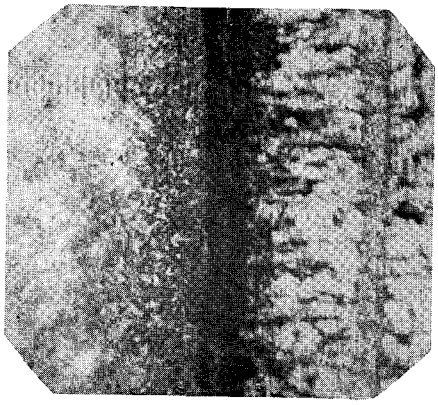


×93



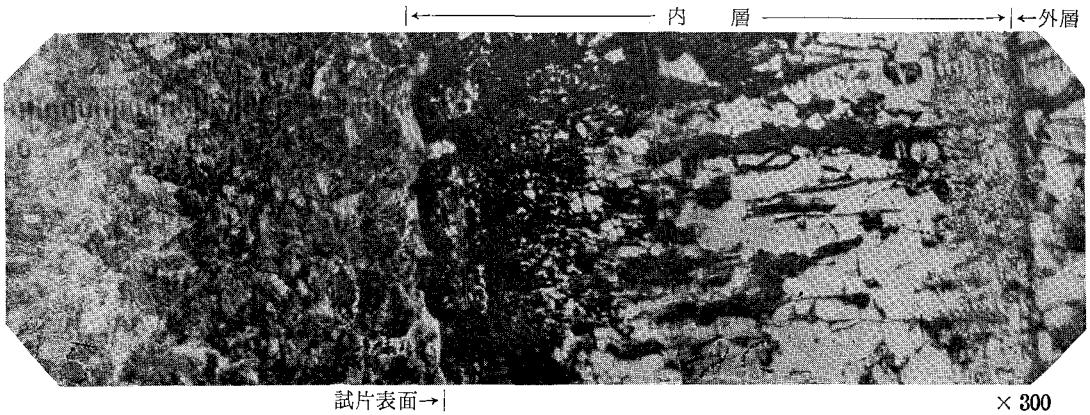
×300

(a)　試料中央附近



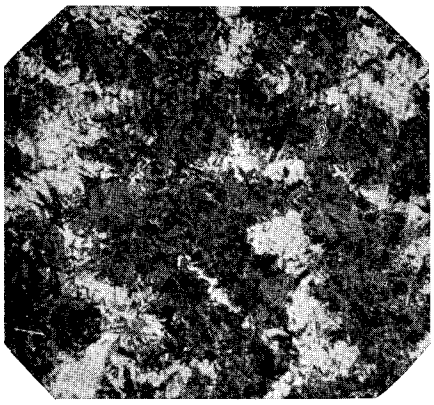
×93

(b)　試料周辺附近

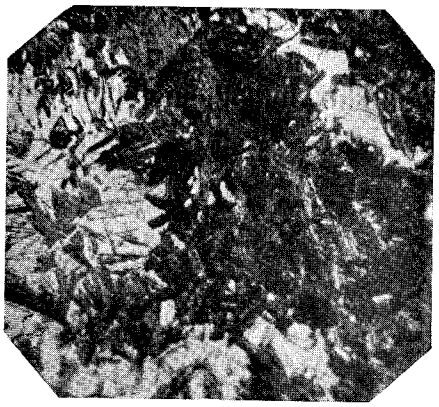


×300

写真 14　930°C；20 min 腐蝕

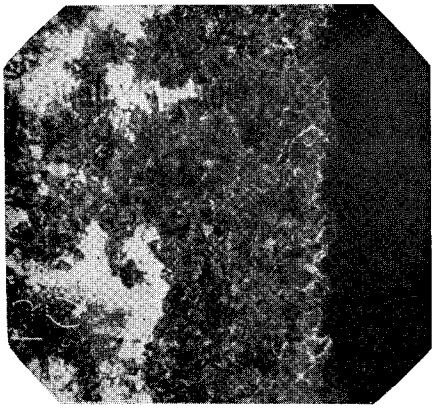


× 93

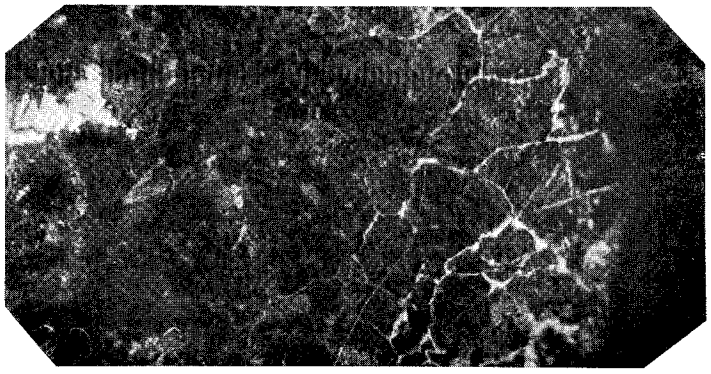


× 300

(a)　試料中央附近



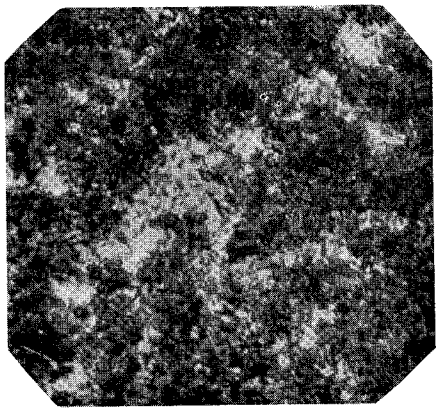
× 93



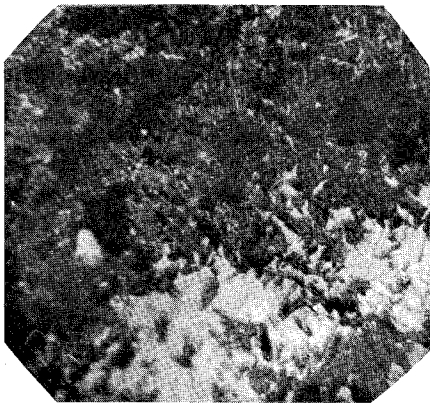
× 300

(b)　試料周辺附近

写真 15　930℃；1 hr 腐蝕

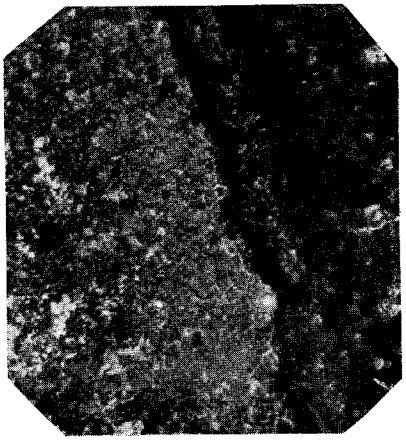


× 93



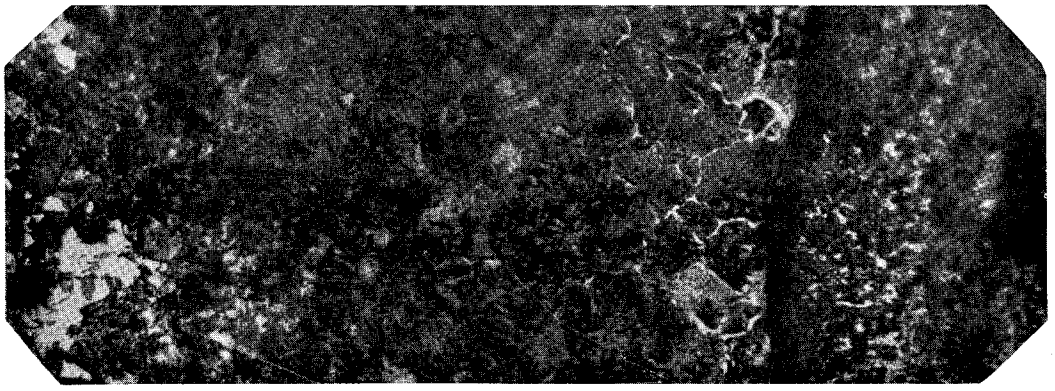
× 300

(a)　試料中央附近



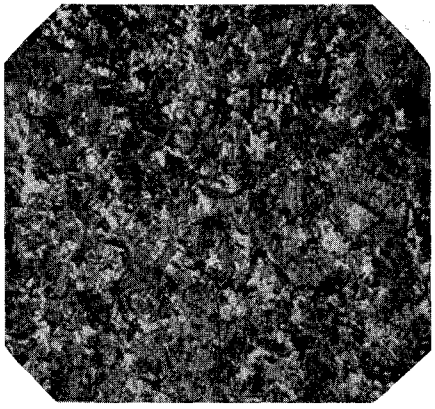
× 93

(b)　試料周辺附近

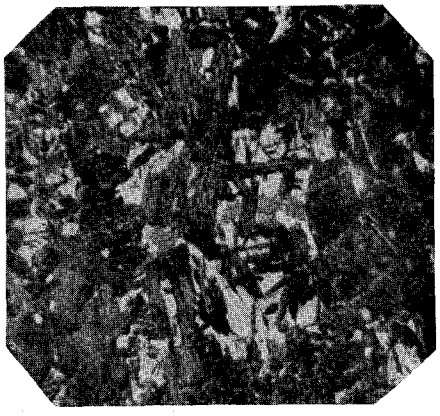


× 300

写真 16　930℃; 3 hrs 腐蝕



×93

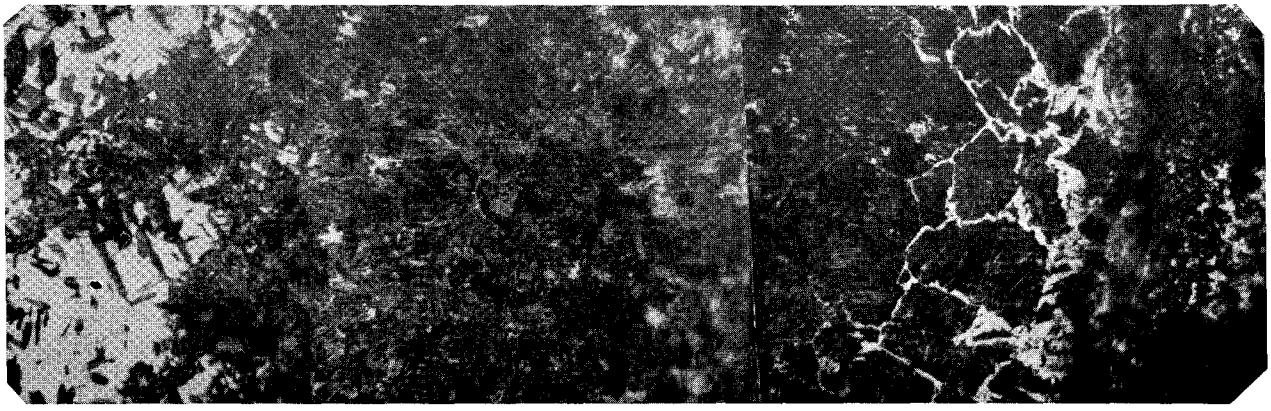


×300

(a)　試料中央附近

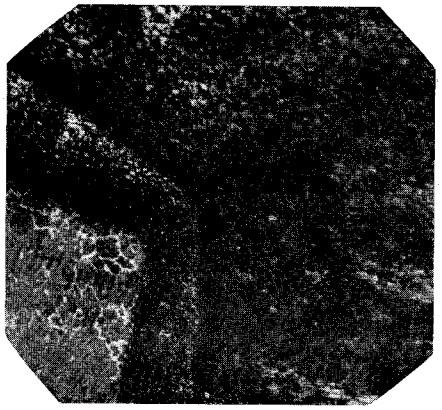
×93

(b)　試料周辺附近



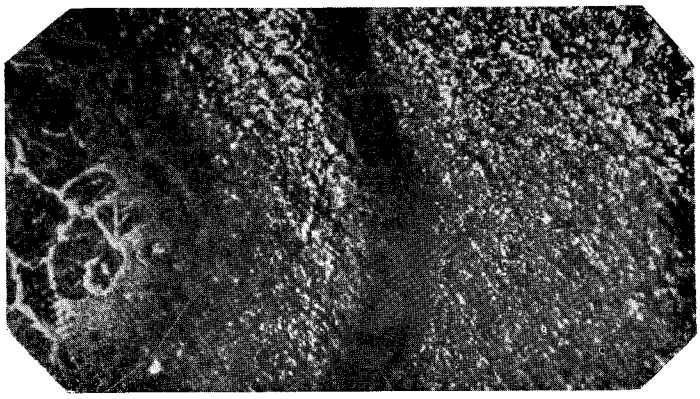
×300

写真 17　930°C；5 hrs 腐蝕



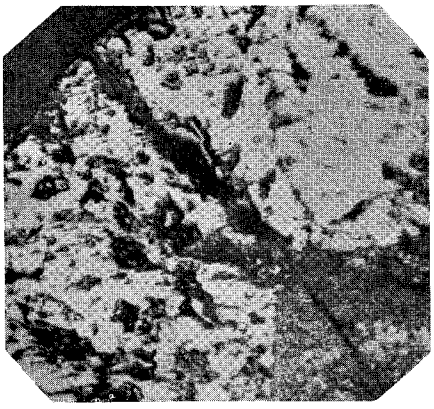
× 93

(a) — I



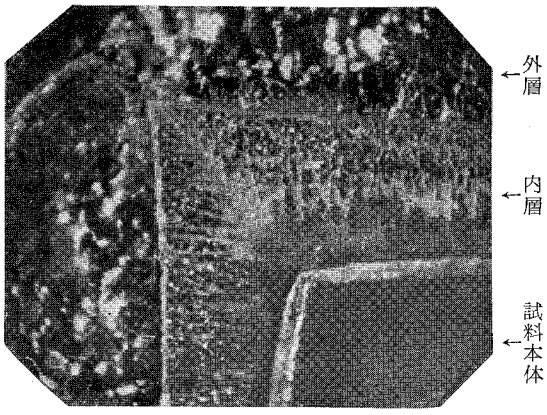
× 300

(a) — II



× 93

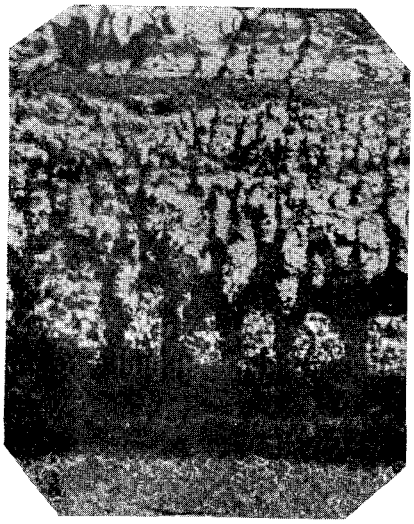
(b)



× 25

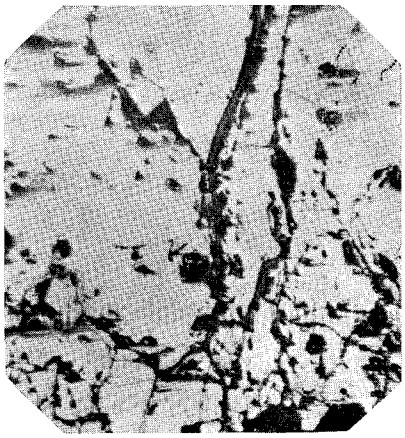
(c)(外斜光による)

写真 18　腐蝕した試料のコーナーにおける状態
(830°C；3 hrs 腐蝕したもの)



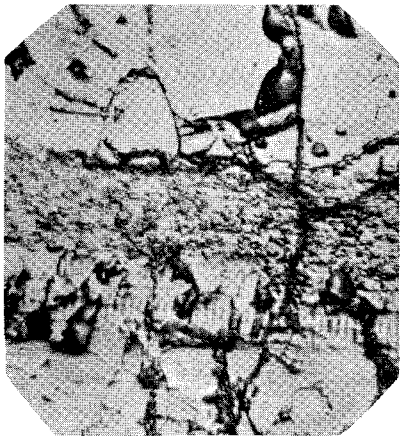
× 93

(a)—I　内　層



× 300

(a)—II　外　層



× 300

(a)—III　内層；外層境界

写真 19　スケールの内，外層の様相

市販黄銅線の応力腐蝕に関する研究*

(捩り応力の場合)

西田恵三

On the Stress Corrosion of Commercial Brass Wire

(Under the Shear Stress in Torsion)

Keizo Nishida

Abstract

Commercial brass wire (2 m/m dia.) was corroded under various shear stresses in the flowing ammonium gas mixed with oxygen and water vapor at 35°C.

Firstly, the relation between initial shear stress and time to failure was observed at each as drawn and annealed sample. Then, their cracked structure was examined with microscope, and their macro-direction was corelated to the initial stress.

As the results, the following details were found:

1. With the as drawn state, the time-to-failure curve was exceedingly bent at the point seemed to be its yield point, and under lower stress, this changed linearly with the logarithm of time. On the other hand, with the annealed one, the stress corrosion limit was observed at 5.1 kg/mm^2.

2. The behavior of cracking was about the same with that stated in the previous paper, but their macroscopic direction was characterised with each state: that is, with annealed one, cracks sloped about 75° to the axis of the sample, but near axis, it changed to 45°. With as drawn one, below their yield point, their slope is vertical or 70–80°, but above the point, they increased in number and especially in vertical ones, and near axis, it decreased up to 40°. These phenomena are mainly due to the combination of the applied shear stress and the residual stress from the previous working, that, is, drawing.

3. These results were compared with that corrosion under the tensile stress, and it was observed that, for annealed one, cracking time was more elongated with shear stress than with tensile one; but for as drawn, with that it shortened the life instead with this under lower stress. So, it seemed that two axial stress would induce the complex action on these stress corrosion of brass wire.

I. 緒　　言

著者は先に市販黄銅線 (2 m/mϕ) について簡単な装置によるアムモニアガス雰囲気中での

* 1957年4月 日本金属学会春期講演大会 (東京) に発表.

引張応力による応力腐蝕の研究を発表したが[1]，これは装置が簡単なだけに，外界の影響を受けやすいので，本研究においては，ガス流動法を採用した。また，先の研究では，加工による残留応力（引張応力）が，これの焼鈍材にくらべてその破断時間をはるかに短縮することが判明したので，今回は，かかる加工材に対して，捩りによる剪断応力を与えた場合，いかなる挙動を示すか，これを引張応力の場合と比較研討した。もちろん，今回は，同一条件で引張応力腐蝕をも行なつた。

捩りによる応力腐蝕に関しては，すでに黄銅材に関しては Morris[2] が，また Al 合金 (10 % Mg) に対しては Mears, Brawn および Dix[3] が発表しており，丸棒試片軸にある角度 (大体 45°) をなして亀裂破断を生ずることをのべているが，その亀裂組織の細部にわたつては言及していない。もちろん，ただ単なる捩りのみによる破断では，円棒試片の軸に垂直な面で破断されることは衆知の事であつて*，応力腐蝕の場合には，その様相がこれと異なつていることは，第一に注目すべき事であろう。

これまでの研究結果から見て，応力腐蝕の場合の巨視的破断面は，たとえ引張応力下でもその巨視的剪断応力最大の面 (引張応力軸と 45° をなす面) では生じておらず，従つて単に応力の大小のみではその亀裂方向を論ずることが出来ず，その表面から入つた亀裂の拡大が破断に大なる効果をおよぼすことも明らかである。もちろん，棒試片に捩りによる剪断応力を与えた場合には，棒軸と 45° をなす面上で剪断応力に等しい引張応力が生じている[4] ことから，先述の実測破断方向が現われたものであろう。

以上の事実から，本研究においては，引張加工を受けた材料と，これを焼鈍したものに対して，外部から単純引張応力と捩り剪断応力をさらに重畳した場合に，その亀裂組織にいかなる差異を生ずるか，またその破断時間がいかに変化するかについて，比較研討した結果を報告する。

II. 試料およびその研究方法

§1. 試料およびその処理

試料は市販の約 2 m/mφ の黄銅線で，その組成は第 1 表に示した通りであつて，これは前

1 西田： 室工大研報. 第 2 巻, 第 1 号 (1955 年).

2 A. Morris: Transactions, Am. Inst. Min. Met. Egrs., Vol. 89, p. 249 (1930).

3 R. B. Mears, R. H. Brown and E. H. Dix, Jr.: "Symposium on Stress Corrosion Cracking of Metals" (1945).

* 寿時： "金属材料の機械的試験", 日本金属学会 (1956) p. 15 によれば，これは変形能の高い材料の場合であつて，もろい材料では破面が試片軸に対して大体 45° の傾斜を持つ。α 黄銅の場合は普通前者に相当する。

4 前掲脚註 3) および，寿時： 金属材料の機械的試験，日本金属学会 (1956) p. 15.

第1表　試料の組成 (%)

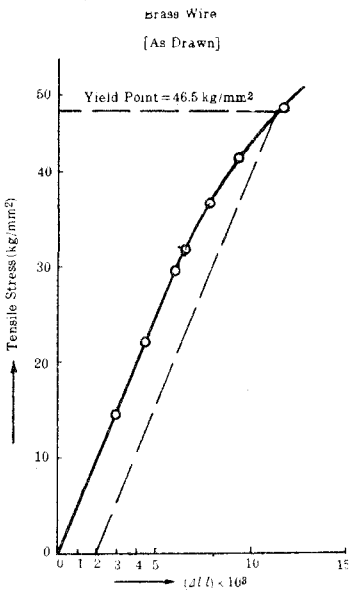
Cu	Zn	Fe	Pb	Sn
66.76	32.78	0.31	—	—

報と大差がなく，Fe が多少含まれており，その組織 (写真1) および引張応力—伸曲線 (第1図) から見ても判る通り，前報の試料よりも結晶粒子が大であり，かつ，その加工度も少ない様に思われる (本試料をもつて，加工材と呼ぶことにする)。

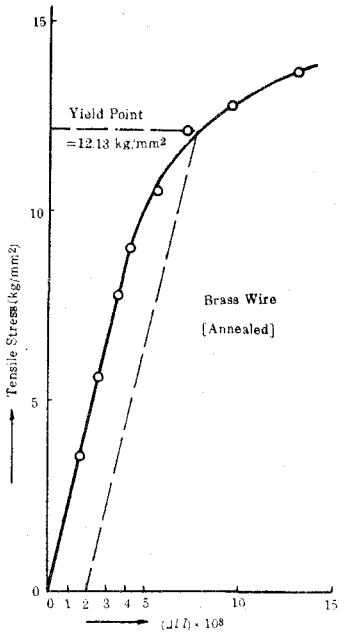
焼鈍材は上記加工材を 600°C で炭素粉末中で1時間焼鈍し，これを空中放冷したものを用いたが，この処理によつても，表面の脱亜鉛現象はほとんど認められなかつた。この組織は写真2に示す通りであつて，再結晶により，焼鈍前よりも粒子が全体的に小さくなつている。この材料に対しての引張応力による応力—伸曲線は第2図に示す通り，その降伏点は加工材 (46.5 kg/mm²) にくらべてはるかに低い (12.13 kg/mm²)。

これらの両種試料は試験する前にエメリー紙 05 仕上げを行なつたが，加工材は 2 m/mφ に，また焼鈍材は念のため，1.95 m/mφ に調整し，ともに脱脂の目的で，約30分以上ベンゼンに浸漬した。

腐蝕箇所は試料 (250 mm) の中央 25 mm の部分に限り，不要の部分は蜜ろうで被覆した。



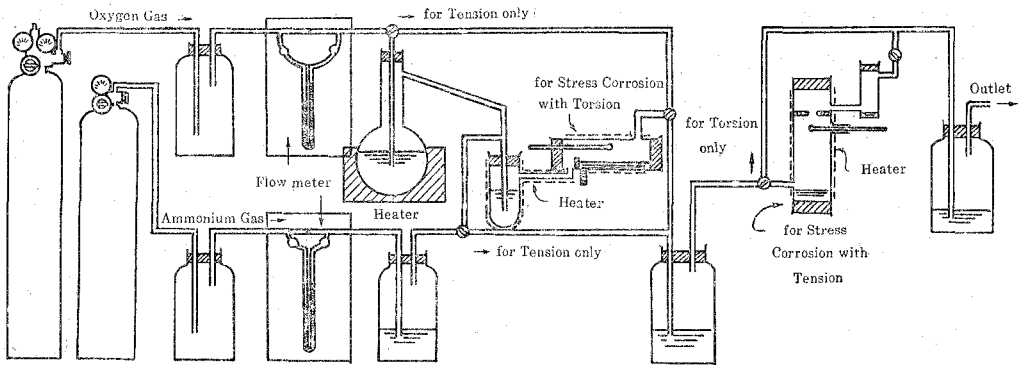
第1図　応力—歪曲線図
(加工材)



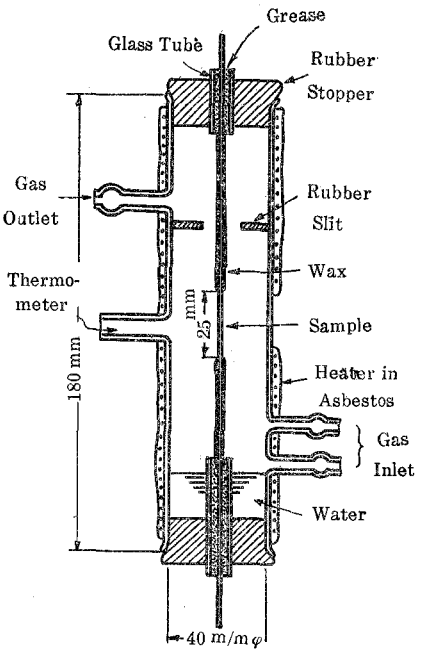
第2図　応力—歪曲線図
(焼鈍材)

§2. 研究方法

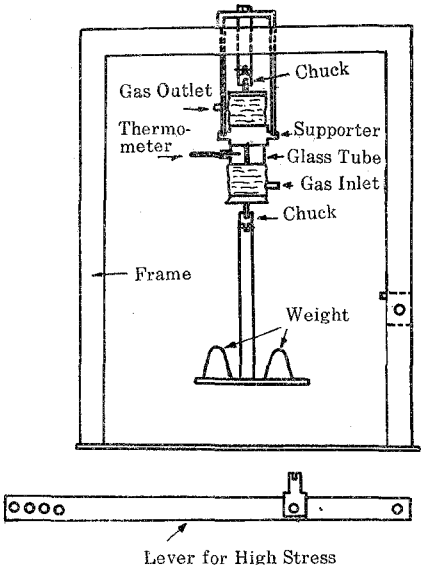
腐蝕雰囲気としては，アムモニアガス；酸素ガスをそれぞれ各ボンベより流通させ（流量＝100 cc/min），水蒸気は腐蝕容器の低部に水を一定量入れ，これを両ガス混合気体が通過する様にした*。その全装置を示せば第3図の通りである。両種の応力腐蝕を同時に行なう時には，



第3図 実験装置全図（略図）

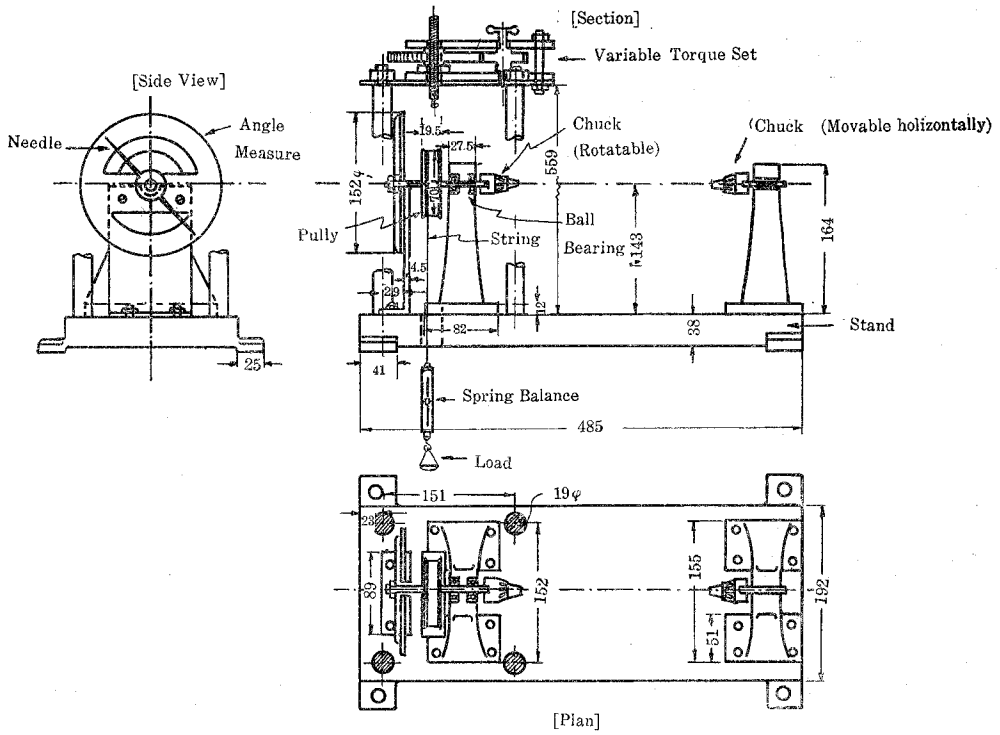


第4図 引張応力腐蝕装置（腐蝕容器内部）



第5図 引張荷重による応力腐蝕装置

* 雰囲気中の水分測定には，腐蝕容器の出口を寒剤中に通した蛇管に導き，ここで水分を凝結させ（アンモニア水も含まれる），これから化学分析によつて，その水分を決定した。これによると，含まれる水分は水の量で 0.5 cm^3/min の速度である。



第 6 図 線材捩り試験機 (単位: mm)

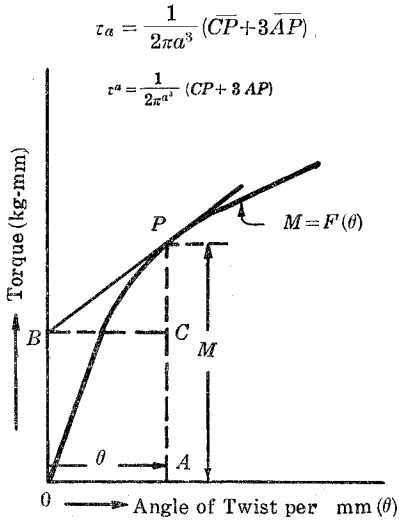
捩り応力下の腐蝕に使用した廃ガスを用いたが，これによつてもその結果に差異は認められなかつた。腐蝕雰囲気の温度は 35°C±1°C とし，これには容器の外側を電熱によつて常に一定温度になる様に調節した (第 4 図)。又引張応力装置は第 5 図に示す様な懸垂型とし，高荷重の必要な時には挺子を用いた。また破断後の試料の組織検査は前報と同様に行なつた。

捩りによる剪断応力を与えるには，第 6 図に示したごとき装置を試作した。試料を摑むにはジヤコブスチヤックを用い，これが一方ではボールベアリングに支えられ，この軸の廻転は軸端に附属する指針の角度によつて測定する。他端のチヤックは水平可動とした。トルクは，廻転軸のプリー (70 m/mφ) に弦をつけ，この先端にスプリング秤をつけ，さらに皿を吊して，これに一定荷重をのせた。これによつて一定トルクが測定中与えられる。また，捩り応力による応力—歪曲線を求めるには，第 6 図 [Section] の上方に示した上下可動装置により，この間にスプリング秤を附属させ，大体一定早さで徐々にトルクを加減して，その時の針のフレを測定した。

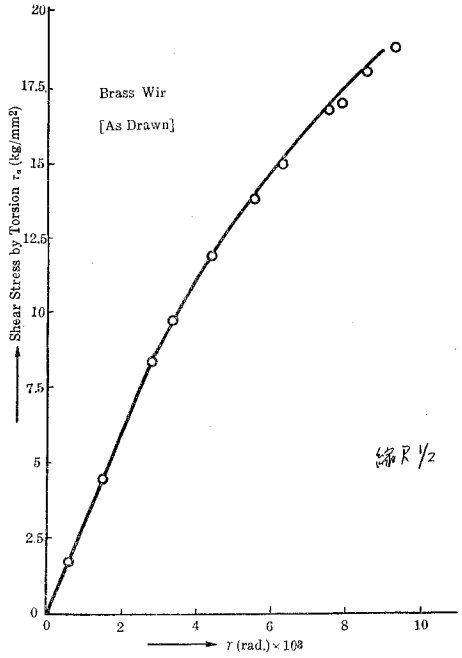
§3. 捩りによる剪断応力の決定

これは Nadai[5] の示す方法に従つて，最初捩り角～トルク曲線を求め，これを基礎にして，

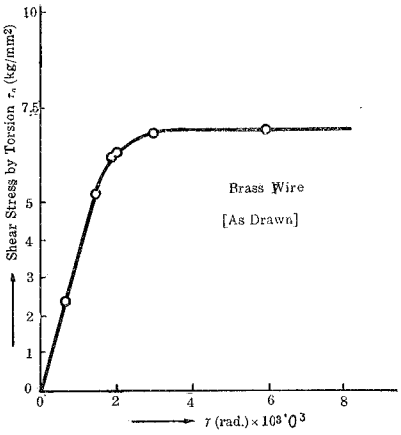
5 Nadai: "Plasticity" p. 126 (1931)



第7図 モーメント—捩り角から剪断応力を求める図式解法



第8図 剪断応力—歪曲線図 (加工材)



第9図 剪断応力—歪曲線図 (焼鈍材)

第7図に示した図式解法により，試料表面の剪断応力 τ_a は次のごとくなる：

$$\tau_a = \frac{1}{2\pi a^3\theta^2}\frac{d}{d\theta}(M\theta^3)$$
$$= \frac{1}{2\pi a^3}(\overline{CP}+3\overline{AP})$$

ここで　a = 試料の半径　(mm)
θ = 捩り角　(ラヂアン/mm)
M = 捩りモーメント　(kg-mm)

またひずみ度 γ は次式で表わされる

$$\gamma = a\theta$$

これから τ_a(kg/mm²) が γ(ラヂアン) の函数として得られるが，加工材；焼鈍材について，得られた結果を示せば，第8図および第9図の様である。これによれば，焼鈍効果が捩りに対しては非常に強く現われている様に見える。

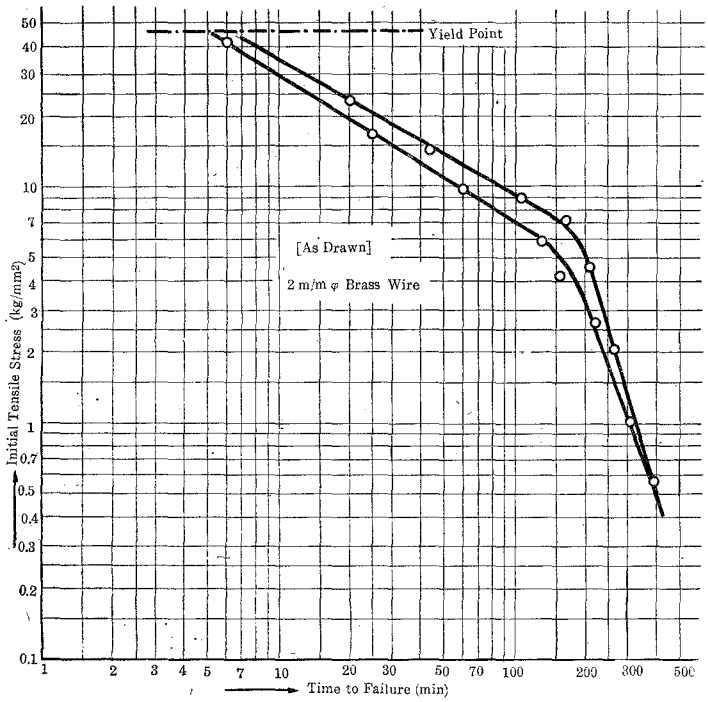
III. 実験結果

捩りによる剪断応力の場合と比較するため先ず引張応力の場合から述べる。

§1. 引張応力による場合

(a) 加工材について

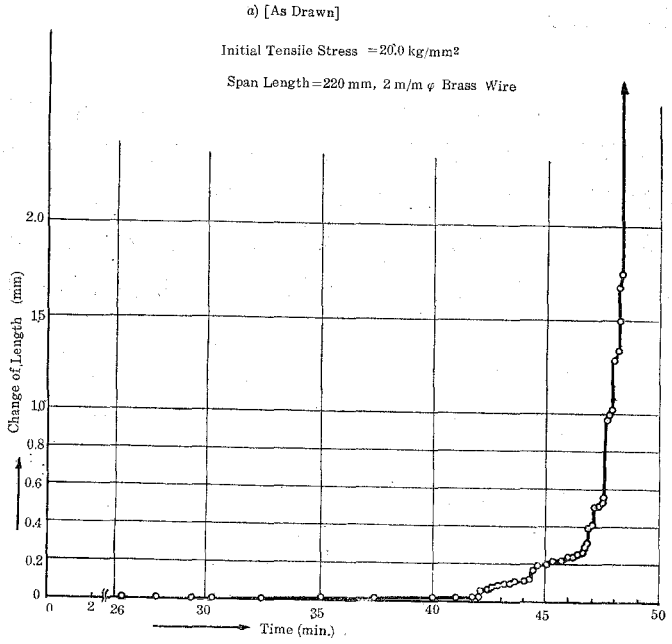
初期応力に対する破断時間の関係を両軸対数表現で示せば第10図の通りである。ここでは30 kg/mm² 以上，0.6 kg/mm² 以下の初期応力については実測していないが，本測定の範囲内では，高応力と低応力では約8 kg/mm² を境界としてその傾向が著しく異なつている。両者ともに大体，直線的に変化していて，高応力の方が低応力にくらべてはるかに応力に敏感であることが判る。前報においても，傾向としては同様であつたが，破断時間が長かつたためか，



第10図　引張応力—破断時間の関係（加工材）

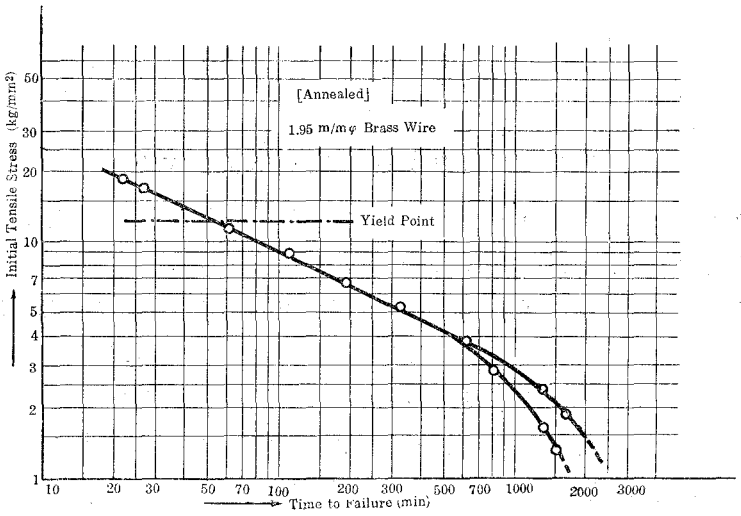
明瞭でなかつた。この臨界応力（8 kg/mm²）は先の第1図から見ても降伏点よりはるかに低い応力であるが，応力腐蝕の立場より見て，加工材ではこの応力以上の高い外部応力からは著しく効果が生じて来るものであろう。また低応力において著しく曲線が立つて来ているのは，この図の表現によつて強調されてはおるが，前報においても言及したごとく，加工による残留応力によるものであつて，もしさらに高度に加工されて，その残留応力が増加すれば，この材料は，少し位の外部応力の変化に関係なく一定時間で破断することになろう。また，加工度が少なければ，やはり応力腐蝕限が現われることも当然である。

次に破断に到るまでの経過を示すものとして試料の伸びを時間経過に対してプロットすれ



第11図 引張応力による腐蝕破断に到るまでの長さの変化

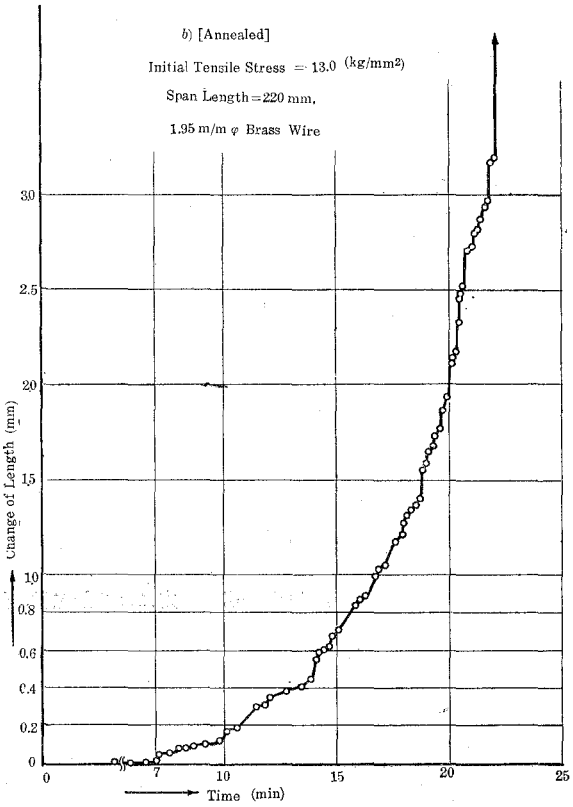
ば，その一例が第11図であり，その変化は決して連続的でなく階段的に伸びて行くのが見られる。これは亀裂の進行と共に試料の断面縮小と，その亀裂先端における異常に大きな応力集中によるものであることは明らかで，この事は，前報では電気抵抗の変化によつても確認された処である。



第12図 引張応力—破断時間の関係 (焼鈍材)

(b) 焼鈍材について

加工材の場合と同様に初期応力～破断時間の関係を示せば，第12図のごとくであつて，この場合は，外部応力の効果が 4 kg/mm² まで現われており，1.3 kg/mm² までには応力腐蝕限が生じていない。とくにまた降伏点においては，前報とことなり，破断時間曲線にクニックが示されず，この点からすれば，4 kg/mm² 以上 20 kg/mm² までの外部初期応力はすべて応力腐蝕にとつては程度の差でしかないことになる。また，破断に到るまでの伸びを示せば，一例として第13図のごとくである。この場合には，外部荷重が降伏点附近の応力に相当しているため材料のクリープも加算されて，非常になめらかに変化して行くのが見られる[6]。



第13図 引張応力による腐蝕破断に到るまでの長さの変化

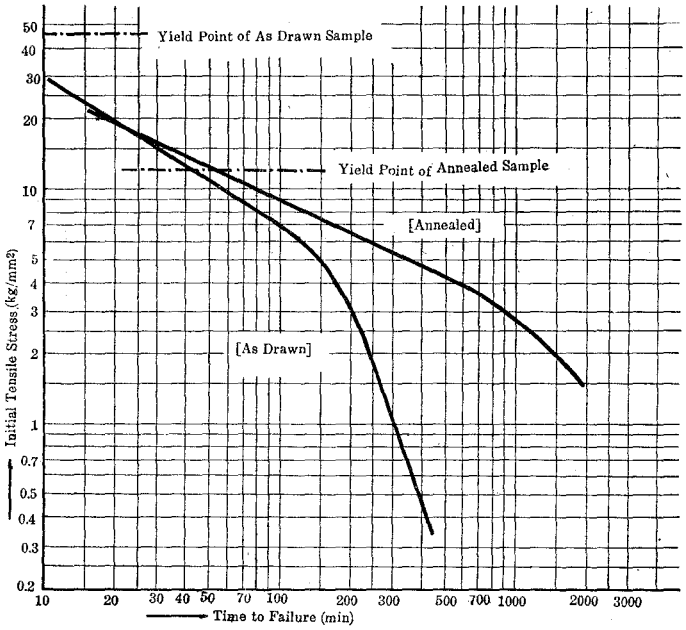
以上引張の場合における両者の関係を一括図示すれば第14図となり，この場合焼鈍材といえども，空冷等の熱処理から来る影響をも含めて，いまだ，応力腐蝕限が示されなかつた。

§2. 捩りによる剪断応力の場合

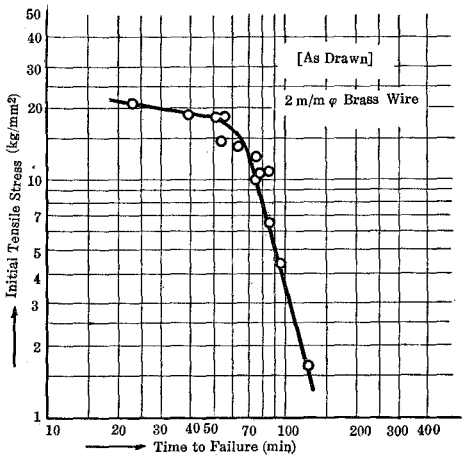
(a) 加工材について

初期応力—破断時間の関係を示すと，第15図のごとくであり，約 15 kg/mm² を境界として，この場合も2種の傾向が示される。すなわち，これより高応力では著しく外部応力に敏感であるが，これ以下の応力ではやはり直線的に，しかも外部応力に敏感でなくなる。20 kg/mm² 以上では最初から相当捩られるため，測定不能である。また，1.6 kg/mm² 以下の応力ではデータがないため，いかなる値の応力腐蝕限が存在するか不明である。しかしてここに現われているクニックは，先の引張応力の場合と異なり，その応力—歪曲線より見て，いわゆる降伏点に相当するクニックの様に思われ，従つて引抜加工材を用いて捩り試験を行なう場合は，残留応

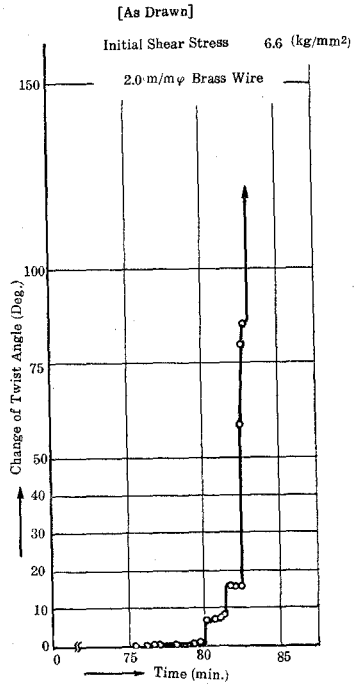
6 椙山・植田：防蝕技術，Vol. 5, No. 4 (1956).



第14図 引張応力による加工材，焼鈍材の応力腐蝕の比較

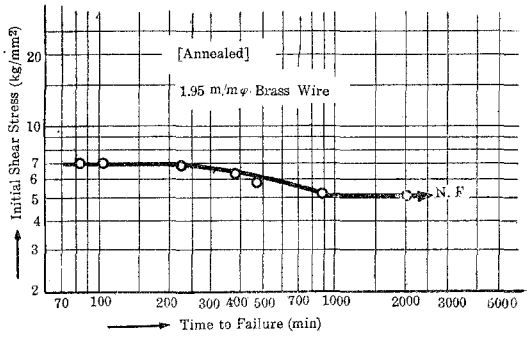


第15図 剪断応力（捩り）—破断時間の関係（加工材）



第16図 捩り応力による腐蝕破断に到るまでの捩り角の変化

力の影響が急激に効果をおよぼすことなく外部応力に平均に加算される様に見える。次に破断に到るまでの捩り角の変化を図示すれば，第16図のごとく，これは低応力の直線部分に相当す



第17図　剪断応力（捩り）—破断時間の関係（焼鈍材）

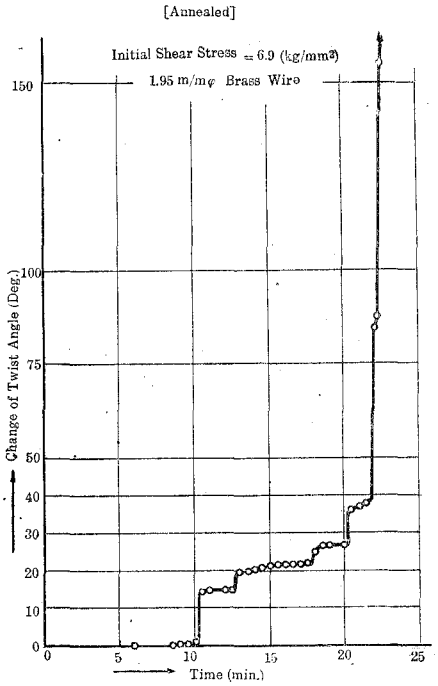
るが，判然とその変化が不連続であることが判る。

(b)　焼鈍材について

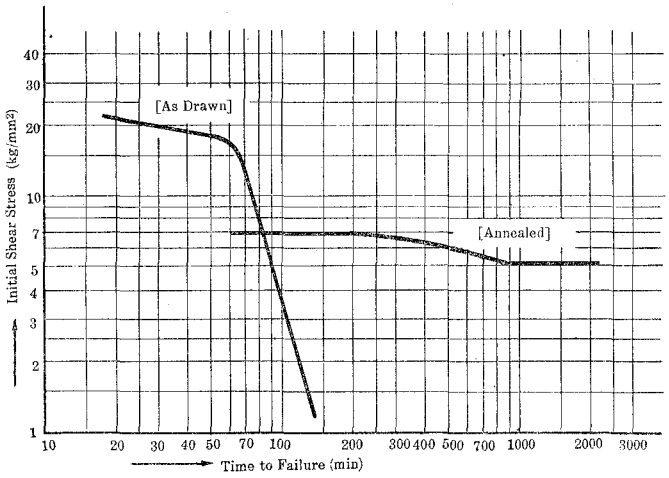
この場合も同様に初期応力—破断時間の関係は，第17図のごとくで，降伏点が大体6.9 kg/mm²であり，この附近では少しの応力減少も著しく破断時間の延長を来すが，この場合特に5.1 kg/mm²では，それ以上の初期応力にくらべて著しく破断時間がのび，2000分でも破断しなかつた。後述の腐蝕組織の顕微鏡観察から，全面腐蝕が進行し，また亀裂があつても微少の粒界亀裂のみであるので，これを応力腐蝕限とした。

また，破断に到るまでの捩り角の変化（第18図）も，降伏強度での測定においてさえ，その塑性変化が大きくとも明瞭に階段的に変化している。

以上両種の材料について得られた結果を一括示せば，第19図の通りであつて，この場合



第18図　捩り応力による腐蝕破断に到るまでの捩り角の変化



第19図　捩り剪断応力による加工材；焼鈍材の応力腐蝕の比較

は，引抜加工材の残留応力の有無により非常な差異が破断時間曲線に見られている。

IV. 亀裂組織の顕微鏡観察

加工材；焼鈍材について，両種応力下で破断した試料の亀裂組織を顕微鏡によつて観察した（主として400倍）。その様相たるや，千差万別であるが，その中にもそれぞれに応じて特色が示されているので，その亀裂組織の主なるものの写真を示してその様式の特色をあげれば次の様である。もちろん，ここに示した写真は破断を生ずる原因となつた直接の主亀裂は少なく，別な亀裂であることは，前報と同様である。

§1. 引張応力の場合

a) 加工材について

(i) 先の第10図でクニックよりも高応力の場合には一般にひげ亀裂*が少ないが（写真3～7），しかし，この範囲でも低応力ほどこれが多くなつている。また大きな亀裂も割合単純で，しかも拡大先端を有している。最初亀裂は粒界から入るが，ついで粒子貫通が混入する。大きな亀裂ほど，そこに粒子貫通の場合が多く見られる。

(ii) 低応力の場合には，ひげ亀裂が非常に発達して来る。しかもこれは表面より幾分中に入つた処で特に発達している傾向が見られる（写真5(a)，写真9(a)および写真10(b)；(d)）。

b) 焼鈍材について

(i) 高応力での直線部分（第12図参照）では，外部応力が非常に効果があり，微少の亀裂でも拡大されている。しかも高応力ほど枝亀裂が少ない（写真11～写真15）。又粒界亀裂が僅少で直ちに粒子貫通亀裂に代る。このことは，とくに微少亀裂で終つている様な場合でもそうである（写真13～15）。また粒子貫通の場合には粒子の方向性がなく（写真11），また拡大の行なわれた亀裂には，必ず不連続な階段状亀裂が伴なう（写真14の左下側）。これは加工材では明瞭に見られた現象である（写真5(b)）。結晶面亀裂は微少現われている（写真13(a)）が，加工材にくらべては無視出来るほどである。

(ii) 低応力の破断曲線の弯曲部分に相当する応力では，粒界亀裂範囲が大となるが，一方表面から貫通する場合も混在する（写真18）。

とくに1.3 kg/mm^{2}では写真19に見るごとく，全面腐蝕的様相が濃く，微少の粒界亀裂があるにすぎない。これ以下の応力での測定は行なわなかつたが，応力腐蝕限に近いことが予想される。従つて，破断の箇所のみが，とくに応力集中によつて腐蝕亀裂を生じて破断したものであろう。

---

* 粒内の結晶面および双晶面での亀裂が主亀裂とある角度をなして生ずるが，その数が多くなるとひげの様に見えるため，これらを総称してひげ亀裂となずける。

§2. 捩りによる剪断応力の場合

a) 加工材について

(i) 12.5 kg/mm² より高応力の場合：高応力ほど亀裂の拡大が著しく見られ，しかも，枝亀裂は少なく，かつその数も非常に少なく（写真 20～23），低応力になるほど，枝亀裂が多くなつて来る。大きな亀裂ほど最初からある角度をなして侵入している（写真 22；写真 24）。

一般的には最初は粒界亀裂で，ついで粒内亀裂が混在し，さらに結晶面に無関係な亀裂の進行が示されている（写真 24 (a)）。しかし，この場合でも微細ながら，階段的亀裂で進行することは写真 25 (c)；(d) および (e) に見られる通りである。

結晶面亀裂は低応力ほど大である。また大きな亀裂ほど多数見られる（写真 24 (a)）。また亀裂の入口は割合に単純でも，ある程度内部に侵入すると枝亀裂が増加する（写真 23 (a)）。

(ii) 12.5 kg/mm² より低応力の場合：低応力ほど，亀裂は狭い。入口が単純でも中に入ると枝亀裂が増加している（写真 26～28）。この場合も亀裂の侵入様相は先の引張応力の場合と似ているが，とくに注目すべきことは，大きな亀裂では，最初微小の傾斜で表面から侵入した場合でも，ある程度内部に入ると急激にその傾斜を増す（写真 26；写真 28）。もちろん，高応力ほど，表面近くから屈曲を生ずる。

一般的にひげ亀裂は引張応力の場合ほど多くない。

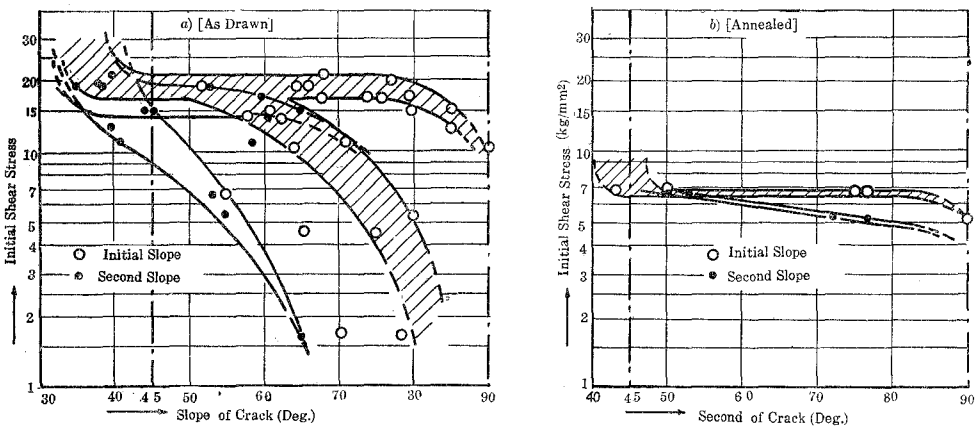
b) 焼鈍材について

低応力の場合にその亀裂拡大が小であり高応力の場合にはそれが大であることは，加工材とその様相が異ならないが，一般にその数は少ない。亀裂の様相もまた他の場合と変るところがないが，しかし，大きな亀裂から派生するひげ亀裂はほとんど見られない（写真 31～35）。亀裂の巨視的方向は，写真に示してある通り，最初からある角度をなしている。

破断にまで到らなかつた試料についてその組織を見ると，写真 36 のごとく，全面的に粒界亀裂のみが見られ，この程度までの腐蝕に 2000 分を要している。これを応力腐蝕限の応力とした。

§3. 捩り剪断応力と亀裂方向の間の関係について

先の §2. にのべたごとく，とくに捩りによつてその巨視的亀裂方向が色々とその大いさを異にし，さらにまた，試料内部においても急にその方向が変化することが見られたので，これら試料の研磨面に現われた亀裂はほとんど写真撮影をし，その亀裂方向を実測した結果を示せば，第 20 図の通りである。ここで (a)；(b) ともに，横軸に亀裂の巨視的角度（試料の中心軸に対する角度をもつて表わす）をとり，縦軸は初期剪断応力をとつた。この図で白丸印は最初の亀裂方向であり，黒丸印は試料内で変化した第 2 の亀裂方向を示している。これによれば，加工材では大体 12 kg/mm² を境として低応力では 1 種のみの亀裂しか見られず，それらが内部に



第20図 外部剪断応力に対する亀裂方向の変化

侵入して第2の方向をとるに対し，高応力では亀裂の数が増加することにもよるが，また新しい方向の亀裂が新しく加わつていることがわかる。

これに対して，焼鈍材では，応力腐蝕限が大なるため，この区別は明らかではないが，1種類の亀裂様式しか見られていない。

ここでさらに注目すべきことは，加工材では最小傾斜角が35°までに到つていることである。これらについて2～3の考察を行なつてみよう。

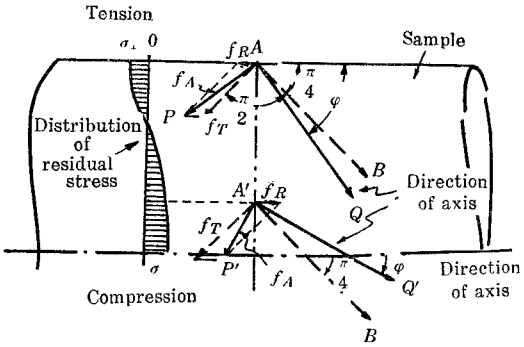
一般に本研究に使用した黄銅線は，その引抜き加工により，試料表面附近には引張応力，内部には圧縮応力が残留しておることは，G. Sachs 等の指摘している処である[7]が，その正確な値が今の処不明であるにしても，これらの残留応力が腐蝕亀裂方向に影響を与えていると考えてよいであろう。

A. Morris[8] の論文にも見られる通り，丸棒試片に捩りによる剪断応力を与える時，外周で最大であり，その垂直断面上にあるばかりでなく，軸方向にも，大いさがそれと同一でモーメントの向きが逆な剪断応力があり，さらに，棒の軸方向と45°の傾きを有する面上には，剪断応力と同大の引張または圧縮応力が生じている。従つてこれら両者の合成を簡単に2次元的にのみ考えると，次の様になる。今第21図で，試片表面に残留応力等が存在しなければ，$\overrightarrow{AB}$ の方向に亀裂が入る(軸に対して45°をなす)。これに今表面に引張応力 f_R が残留しておるとすれば，外部からの剪断応力 f_T に等しい引張応力とが合成され，f_A の大いさとなり，またその亀裂方向も，これと垂直な $\overrightarrow{AQ}$ の方向となろう。従つて，f_R に対して，f_T の大小によつて，その亀裂方向(φ)が $\pi/4 \sim \pi/2$ の間を変化することになり，唯今の試料では，最初低応力ではその亀

7 G. Sachs: "Handbuch der Metall Physik, Bd. III, S. 204.

8 A. Morris: 前掲脚註2)参照.

裂方向が $\pi/2$ に近いが，段々と高応力になると $\pi/4$ に近づく。また最初低応力で $\pi/2$ に近い角度で進入した亀裂も，残留応力の種類が今度は圧縮となること，および，試料断面縮小による応力集中が加算されて，急激にその方向が $\pi/4$ となるものであろう。しかして，残留応力から $\pi/4$ よりも小となることも考えられる（同図の下方に示した $\overrightarrow{A'Q'}$ が亀裂方向）。



第21図　試料の残留応力による亀裂方向の変化

外部からの剪断応力が大となつて来ると，先ず，その表面層から降伏する（塑性変形する）。かくのごとく段々と内部まで塑性変形を行なえば，たとえ，最初引抜加工による特定の残留応力が存在していたとしても，また新しい立場の状態になるであろう。かかる見地からすれば，第20図の 11～12 kg/mm² の応力以上で2種の亀裂方向が同時に示されるのは，大亀裂の間の領域で応力除去によることも含まれようが，先の説明によつて引抜加工の残留応力が消失するためでもあろう。焼鈍材においては，その応力範囲が狭いが，加工材の高応力での関係と同等な立場を示していると考えられる。

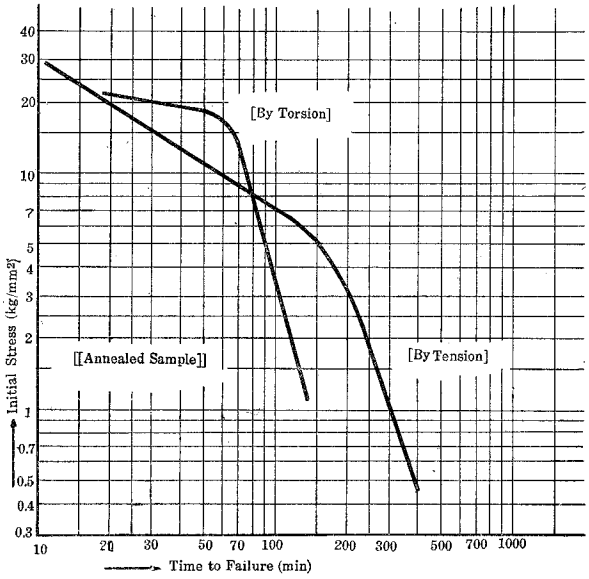
§4.　結晶粒子内の亀裂方向に関する考察

この事に関しては，前報に引張応力の場合について，定性的に論じたが，捩りによる剪断応力の場合においても，同様のことが見られる。すなわち，巨視的には応力の性質に差異があつても，結晶粒子個々については，各写真に見られるごとく，大差なく，すでにのべた通り，粒子に対する切欠応力集中効果；主応力効果および結晶面効果が，色々と関連し，それらの大小に応じて複雑な亀裂様相を示すものである。

V.　総合考察

引抜加工材について，捩りによる剪断応力；引張応力の両者による破断曲線をそれぞれの初期応力を一致させて示せば，第21図のごとくなり，一方焼鈍材についても両者を比較すれば第22図の如くなる。

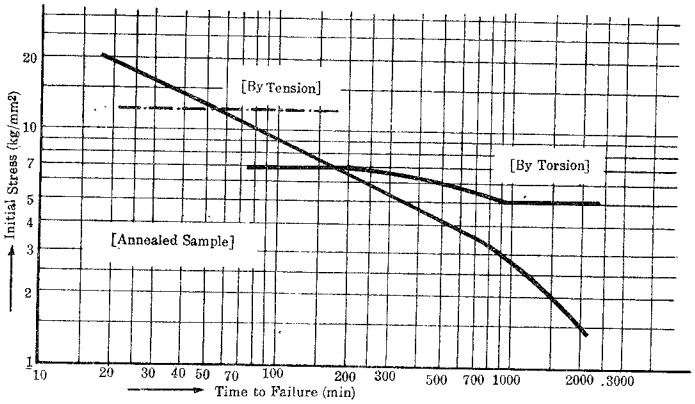
焼鈍材においては，降伏点以下の応力の場合を比較すると，捩りによる場合の方がはるかに破断時間が長い。そして，応力腐蝕限が現われているが，一方引張応力の場合にはより早く破断している。この事は一般に，捩りによる方が腐蝕亀裂の直接の開口が少ないため，その破断に対する効果が稀薄になるためであろう。すなわち，剪断応力は丸棒の表面における値であつて，それより内部では，少ない応力が生じているから，たとえ亀裂による応力集中があつて



第22図 加工材の各種応力による応力腐蝕の比較

も，引張応力の場合よりは，亀裂の前進によつても急激な増加がないことになるからである。これは破断までの時間的変化を示す第13図と第18図を比較することによつて了解出来る。もちろん，この場合には，先の焼鈍処理からの効果も加わつていると考えてよいであろう。

しかして引抜加工材の場合には，第22図に見られる通り，高応力では捩りの場合が破断までに長時間を要するが，低応力ではかえつて，引張りの場合よりも早く破断している。高応力で，捩りにおける降伏点を越える場合は，先の第20図からも見るごとく，引抜加工の影響が一応消失すると考えてよかろう。一方低応力で，引張応力の場合よりも異常に早く破断することは，その亀裂組織から見られるごとく，捩りの場合の方が結晶面亀裂が少ないことより考えて，捩り応力によつて，その亀裂先端での応力集中がかえつて大であることによるものであろう。



第23図 焼鈍材の各種応力による応力腐蝕の比較

VI. 要　約

以上の諸考察を要約すると次の通りである。

1) 市販 α 黄銅線（2 m/mϕ）をアムモニアガス；酸素ガスおよび水蒸気の流動ガス雰囲気中で捩りによる剪断応力腐蝕を行なつた結果，市販の引抜き加工のままの状態では，非常に短時間で破断し，降伏点と見られる初期応力で破断曲線が急激に弯曲し，これより低応力では測定最小初期応力まで直線的に破断時間が変化した（両軸対数表現）。一方焼鈍材では 5.1 kg/mm² で応力腐蝕限が現われた。

2) 亀裂の進行様式は前報でのべたこととほとんど同様であるが，その巨視的亀裂方向は両種の材料に特有の変化を示している。すなわち，焼鈍材では，最初表面附近で粒子境界亀裂が見られるが，ついでこれらが集まつて単純な，ある一定方向（試片軸に対して約75°）をなす亀裂（主として粒子貫通）となり，続いて，約45°の角度の亀裂となる。

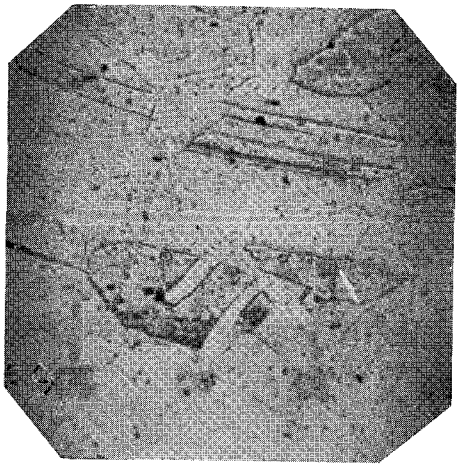
しかしながら，引抜加工材では剪断応力が11～12 kg/mm² までは亀裂の始まりはほとんど粒界で行なわれ直ちに粒子貫通に変るが，その方向は試片表面に垂直なものか，大体70～80°の角度で入る亀裂が見られるが，10 kg/mm² 以上では，ふたたび亀裂の数が多く，かつ垂直亀裂が増加する。しかして，試片の中心近くでは約40°の亀裂方向となる。これは，引抜加工材の残留応力と外部応力との総合効果として説明される。

3) これを引張応力腐蝕の場合と比較するに，焼鈍材では捩りの場合が破断に長時間を要するに反し，引抜加工材では，捩りの場合の方が低応力で早く破断する。

従つて比較試験の場合には，引抜加工材およびそれの焼鈍材については，捩りによる剪断応力下での試験の方が明瞭な結果を得ることが出来る。

終りに，本研究に関して，いろいろと御教示を賜わつた北大教授幸田博士に深甚なる謝意を表すると共に，実測に当つて援助を惜しまなかつた工学士田中弘史君，ならびに当研究室の皆様に厚く感謝する次第である。

(昭和32年4月30日受理)



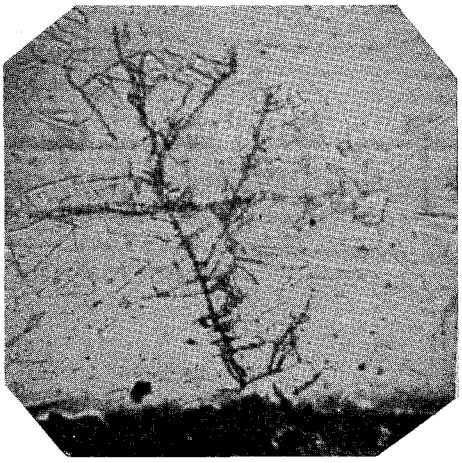
× 440

写真 1　試料標準組織（引抜加工材）

× 305

写真 2　試料標準組織（焼鈍材）

(a)　× 440



(b)　× 440

写真 3　加　工　材

引張応力＝41.4 kg/mm²

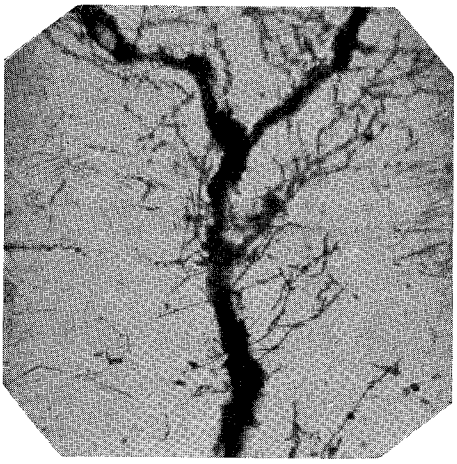
破断時間＝6.5 min

(a)　亀裂拡大

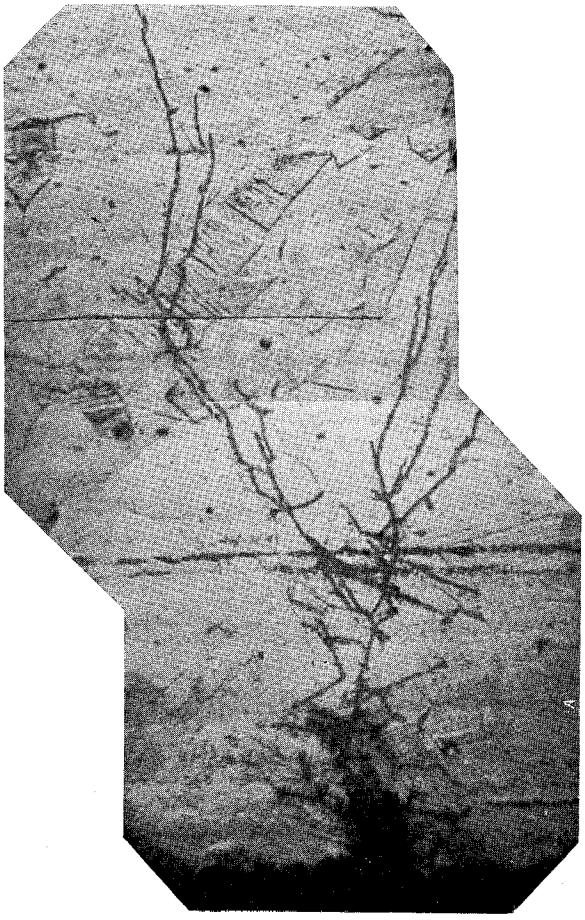
(b)　他の微小亀裂

a)　× 440

(b)　× 440



(c)　× 440

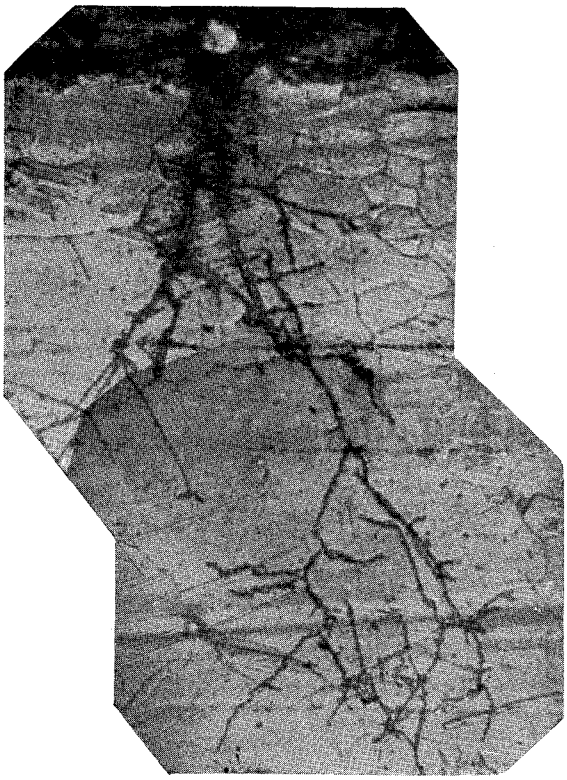


(d)　× 440

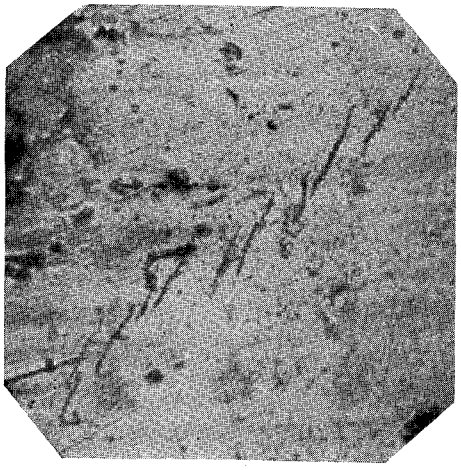
写真 4　加　工　材

引張応力＝23.3 kg/mm²
破断時間＝20 min

(a)　亀裂拡大
(b), (c)　同上拡大（部分）
(d)　別の亀裂
双晶通過の一様式



(a)　　× 440

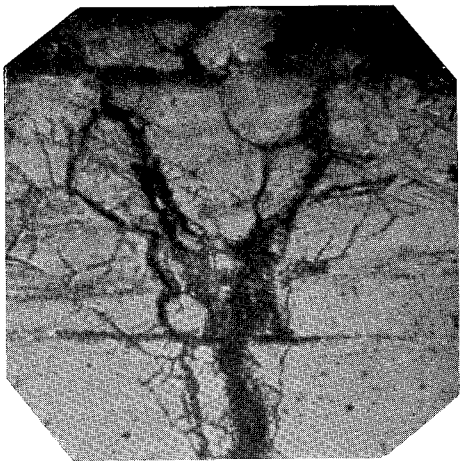


(b)　　× 440

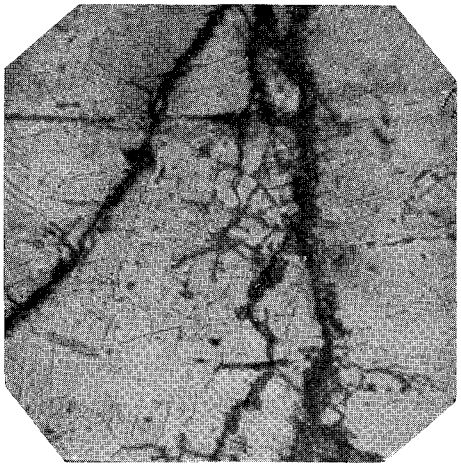
写真 5　加　工　材

引張応力＝16.95 kg/mm²
破断時間＝25 min

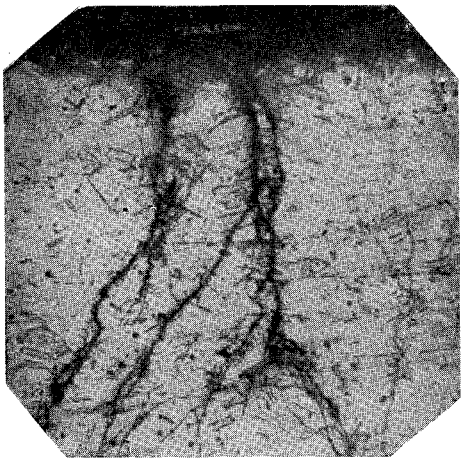
(a)　表面附近での結晶面亀裂
(b)　階段状亀裂（これはとくに破断に到つた主亀裂の附近に多い）



(a)　　× 440



(b)　　× 440

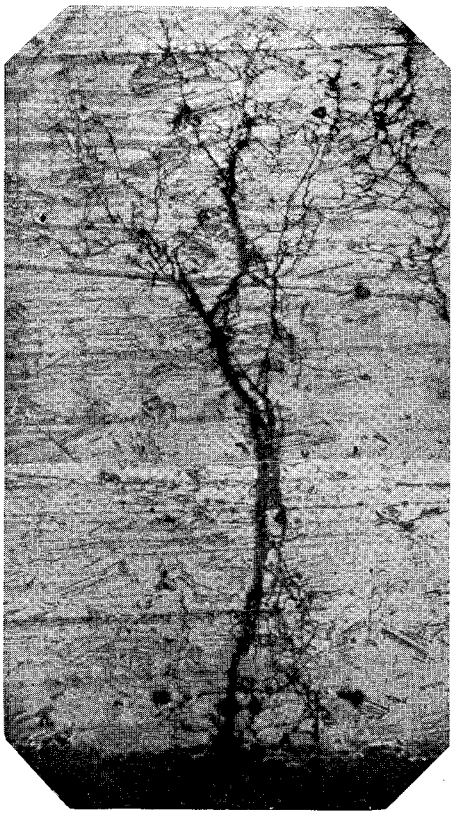


(c)　　× 140

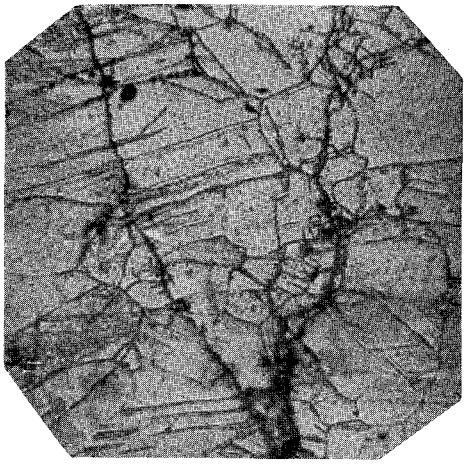
真写 6　加　工　材

引張応力＝9.68 kg/mm²
破断時間＝60 min

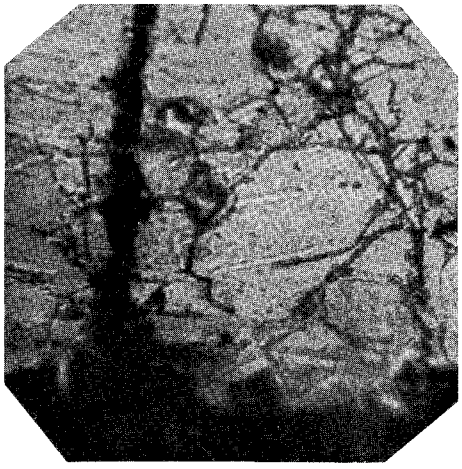
(a)
(b)　同一亀裂
(c)　結晶面亀裂 (a), (b) の縮小



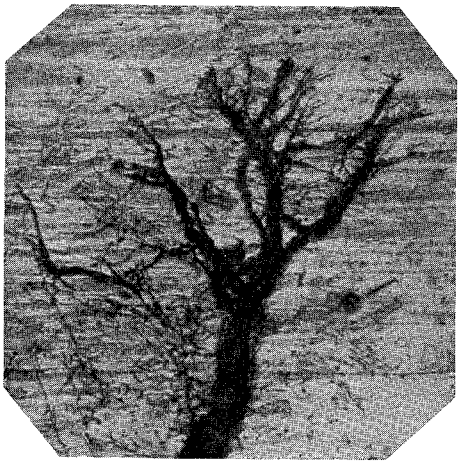
(a)　　× 140



(c)　　× 440



(d)　　× 440

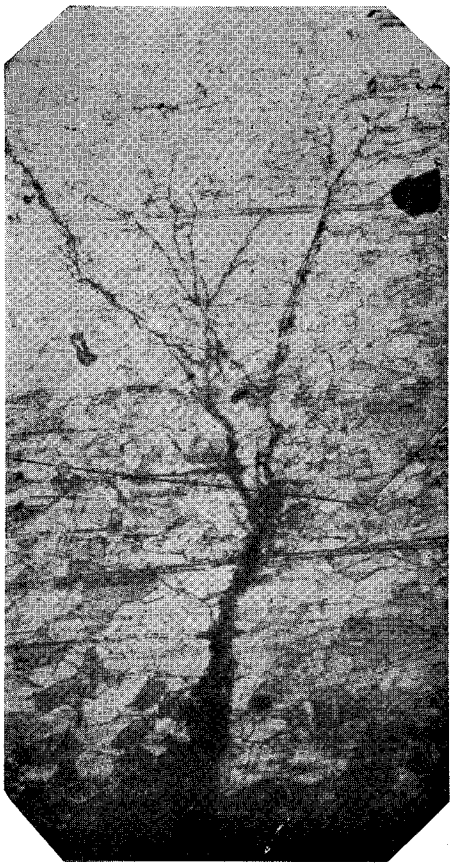


(b)　　× 140

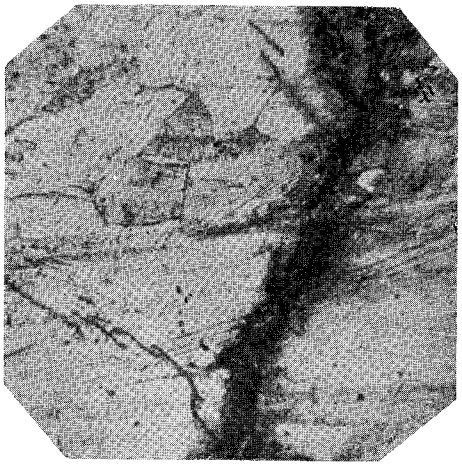
写真 7　加　工　材

引張応力＝8.87 kg/mm²
破断時間＝107 min

(a)　亀裂の進行様式（拡大を示す）
(b)　亀裂拡大（別の亀裂）
(c), (d)　(a) の拡大（部分）
結晶面亀裂少しあり



(a)　　× 140

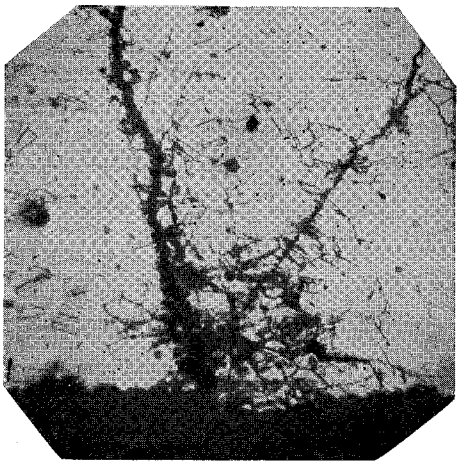


(b)　　× 440

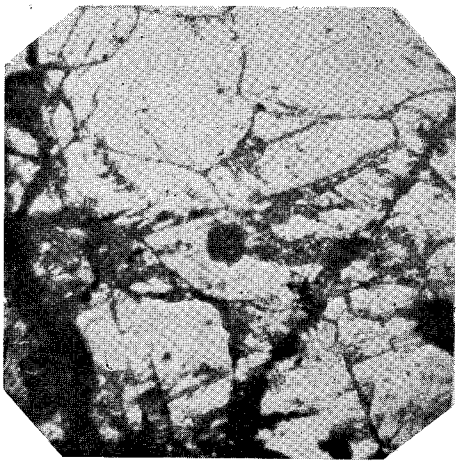
写真 8　加　工　材

引張応力＝4.16kg/mm²
破断時間＝151 min

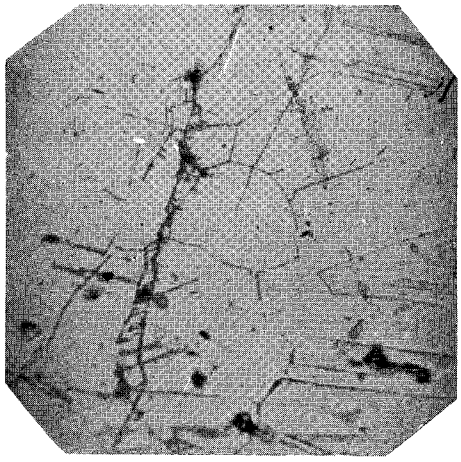
(a)　亀裂拡大，枝亀裂少し
(b)　同上拡大，階段亀裂あり



(a)　　× 140



(b)　　× 440



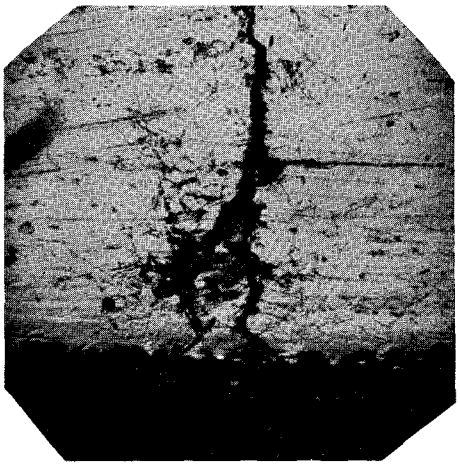
(c)　　× 440

写真 9　加　工　材

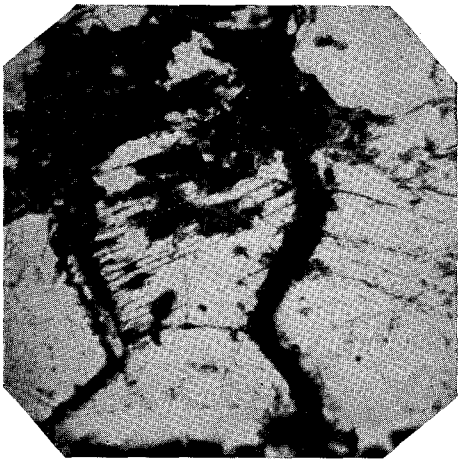
引張応力＝2.06 kg/mm²
破断時間＝235 min

(a)　結晶面亀裂大
(b)　同上拡大
(c)　中央部の枝亀裂

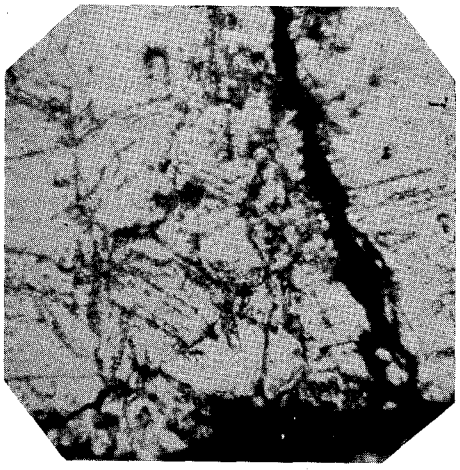
(a)　　× 140



(c)　　× 140



(d)　　× 440



(b)　　× 440

写真 10　加　工　材

引張応力＝0.509 kg/mm²

破断時間＝480 分で中止

(a)　亀裂全図

(b)　(a) の拡大 (亀裂入口附近)

(c)　入口の複雑な亀裂

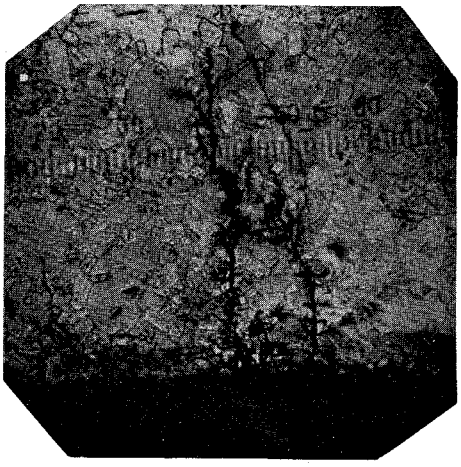
(d)　(c) の拡大

× 305

写真 11　焼　鈍　材
引張応力 = 18.75 kg/mm²
破断時間 = 22.5 min

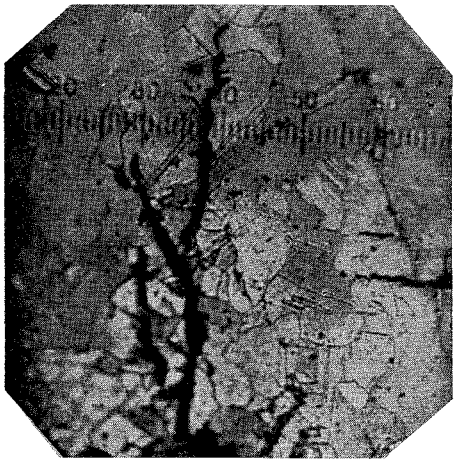
× 305

写真 12　焼　鈍　材
引張応力 = 17.12 kg/mm²
破断時間 = 27 min
亀裂拡大を示す。



(a)　× 93

(b)　× 305



(c)　× 305

写真 13　焼　鈍　材
引張応力 = 8.93 kg/mm
破断時間 = 110 min

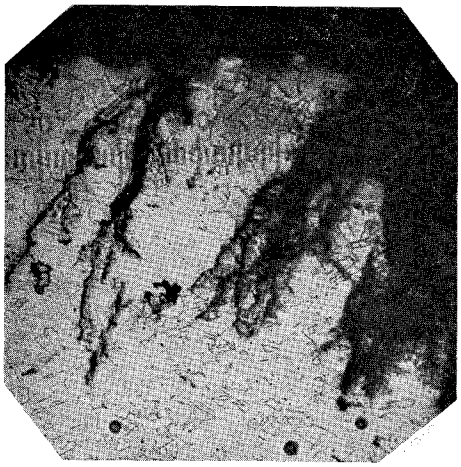
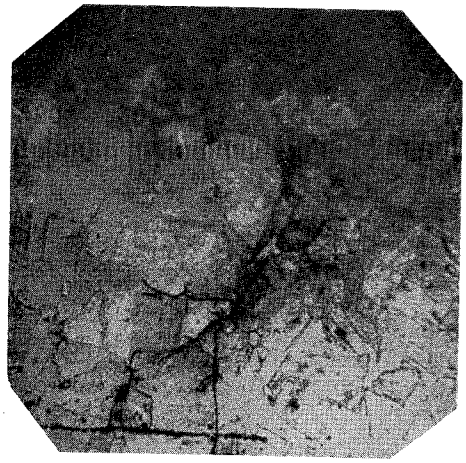
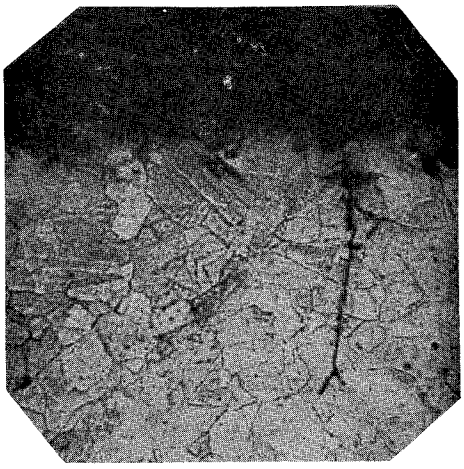


写真 14　焼　鈍　材　　× 95
引張応力＝6.7 kg/mm²
破断時間＝192 min

写真 15　焼　鈍　材　　× 305
引張応力＝5.24 kg/mm²
破断時間＝333 min



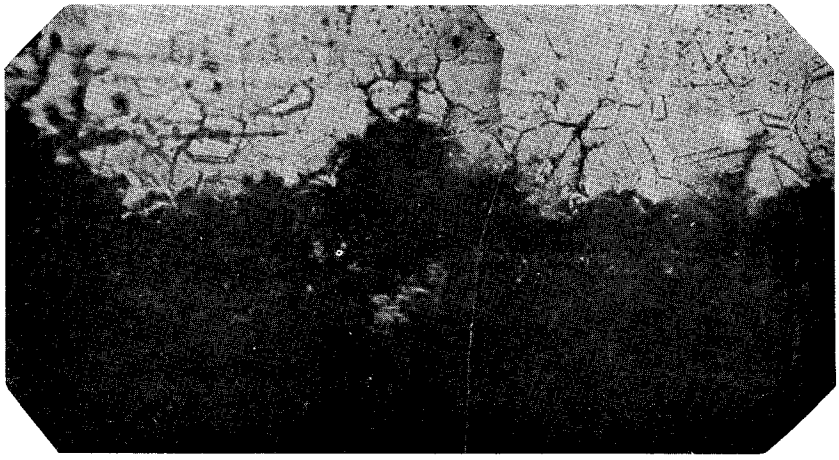
× 305



× 305

写真 16　焼　鈍　材
引張応力＝3.865 kg/mm²　　破断時間＝623 min

試片のもとの表面位置 ↓



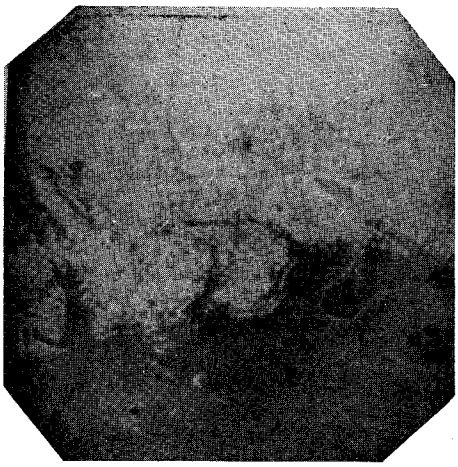
写 真 19　焼　鈍　材　　× 305
引張応力＝1.312 kg/mm²　　破断時間＝1500 min
主として全面腐蝕（境界亀裂が微小あり）

× 305

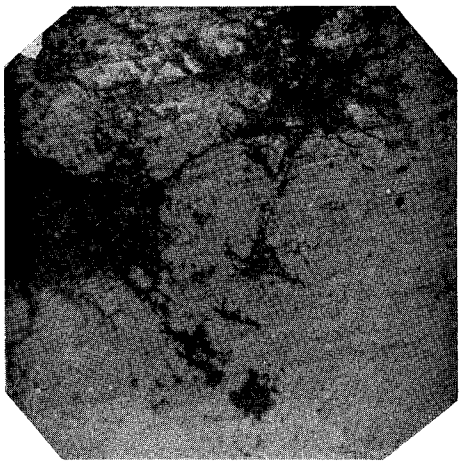
写真 17　焼　鈍　材
引張応力 = 2.37 kg/mm²
破断時間 = 1354 min

× 305

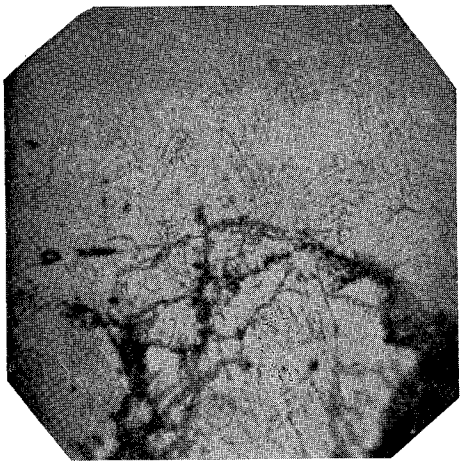
写真 18　焼　鈍　材
引張応力 = 1.875kg/mm²
破断時間 = 1640 min
表面附近は粒界亀裂であることを示す。



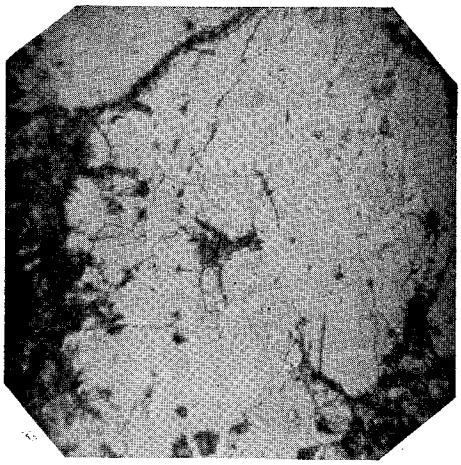
(a)　× 140



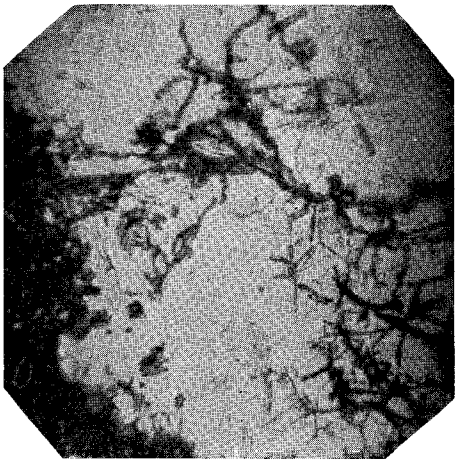
(c)　× 140



(b)　× 440



(d)　× 440



(e)　× 440

写真 20　加　工　材

剪断応力＝21.1 kg/mm²

破断時間＝22.5 min

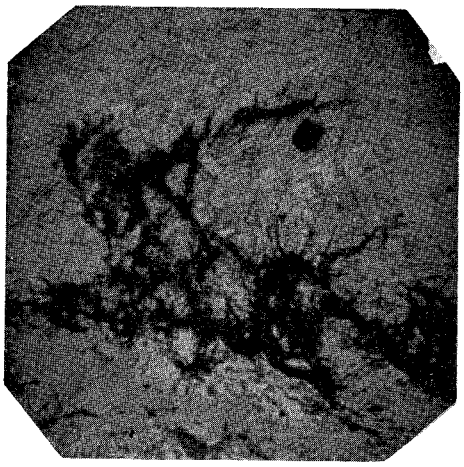
(a)　亀裂拡大

(b)　同上拡大，塑性変形を示す

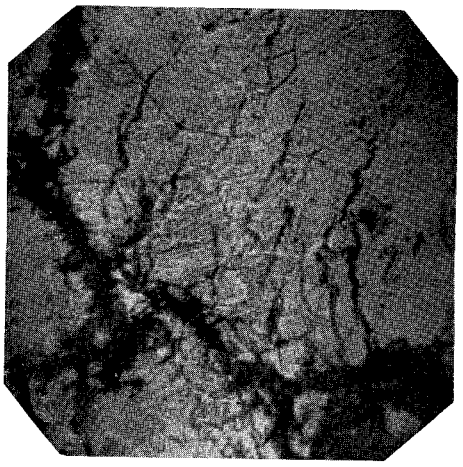
(c)　主亀裂部分

(d)　同上拡大

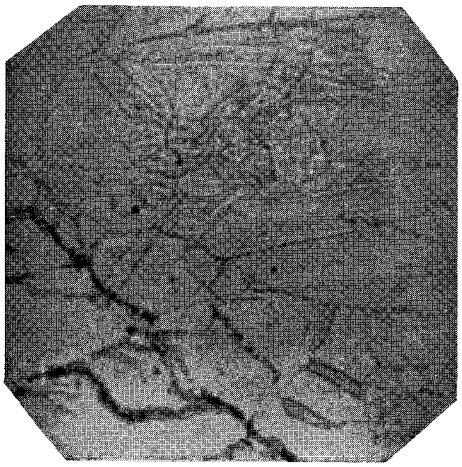
(e)　主亀裂，他の部分



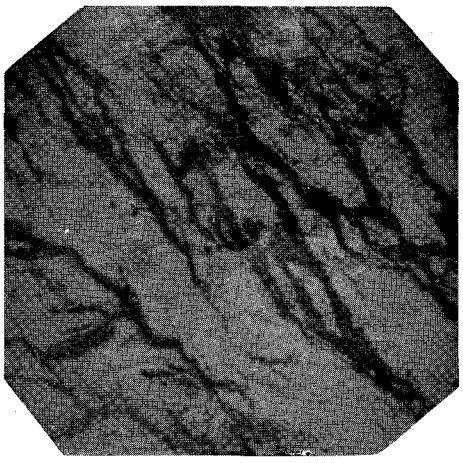
(a)　× 140



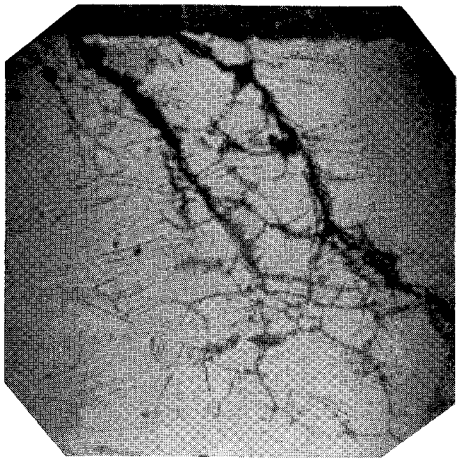
(b)　× 440



(c)　× 440



(a)　× 140



(b)　× 440

写真 22　加　工　材

剪断応力＝18.6 kg/mm²
破断時間＝50 min

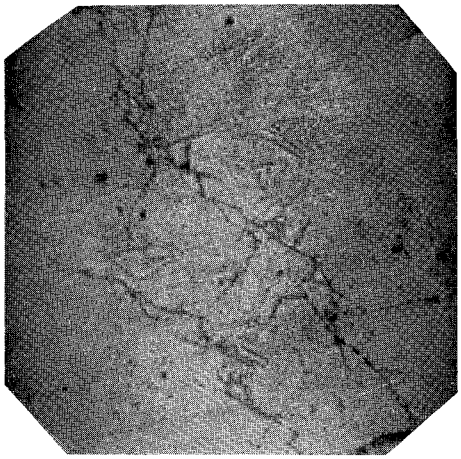
(a), (b) 共に最初から傾斜した亀裂,
(b) は 55°, 内部では 35°

写真 21　加　工　材

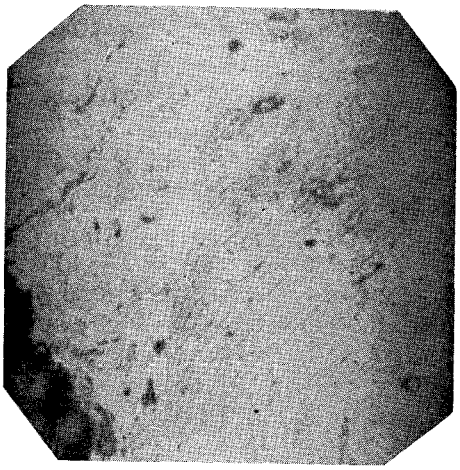
剪断応力＝19.0 kg/mm²
破断時間＝39 min

(b) は (a) の拡大主亀裂よりの枝亀裂を示す
(c)　他の亀裂

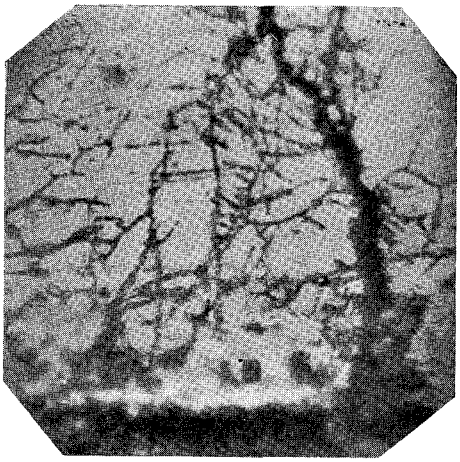
(a)　　× 440



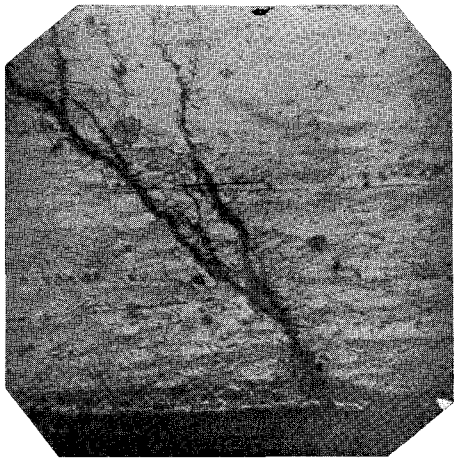
(b)　　× 440



(c)　　× 440



(a)　　× 440



(d)　　× 140

写真 24　加　工　材

剪断応力＝14.9 kg/mm²
破断時間＝53 min

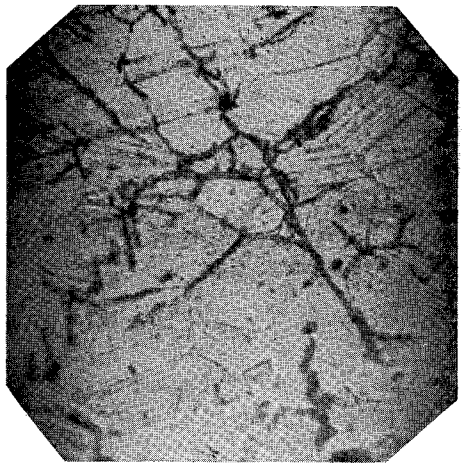
(a)　結晶面亀裂現われる
(b)　傾斜 45°, 60°

写真 23　加　工　材

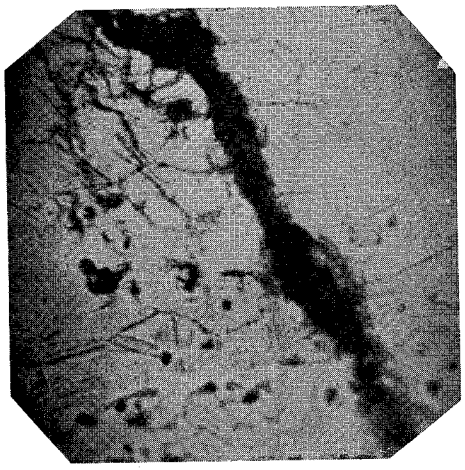
剪断応力＝16.8 kg/mm²
破断時間＝59 min

(a) の傾斜 74°
(b)　塑性変形を示す（主亀裂部分）

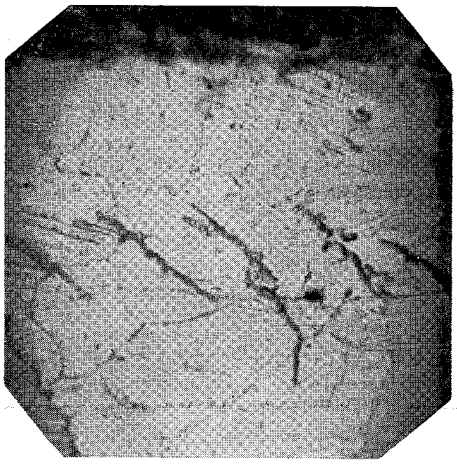
(a)　× 140



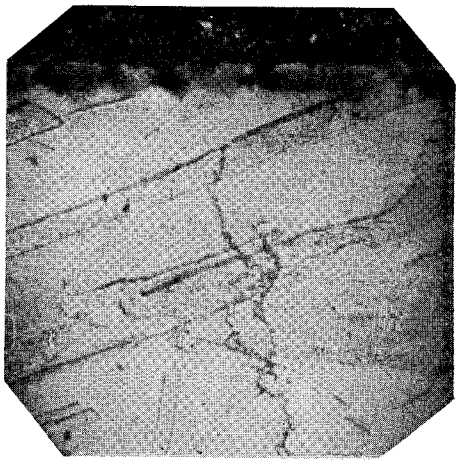
(c)　× 444



(b)　× 440



(d)　× 444



(e)　× 444

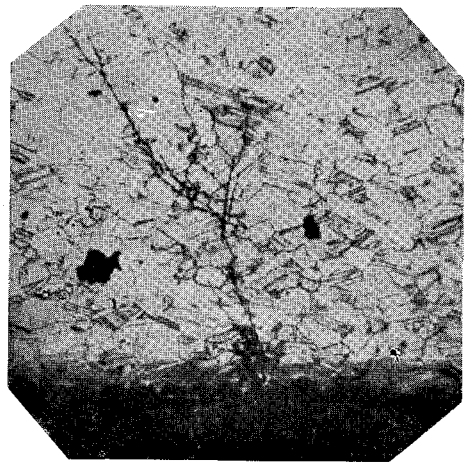
写真 25　加　工　材

剪断応力＝13.9 kg/mm²
破断時間＝63 min

(a)　傾斜 62°
(b)　同上拡大
(c)　試料中央の亀裂，階段状亀裂
(d)　とびとびの亀裂，傾斜 38°
(e)　双晶面での亀裂（表面附近）

× 140

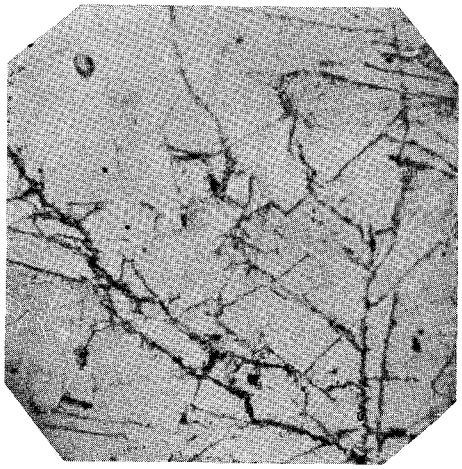
(a)　× 440



(b)　× 140

写真 26　加　工　材

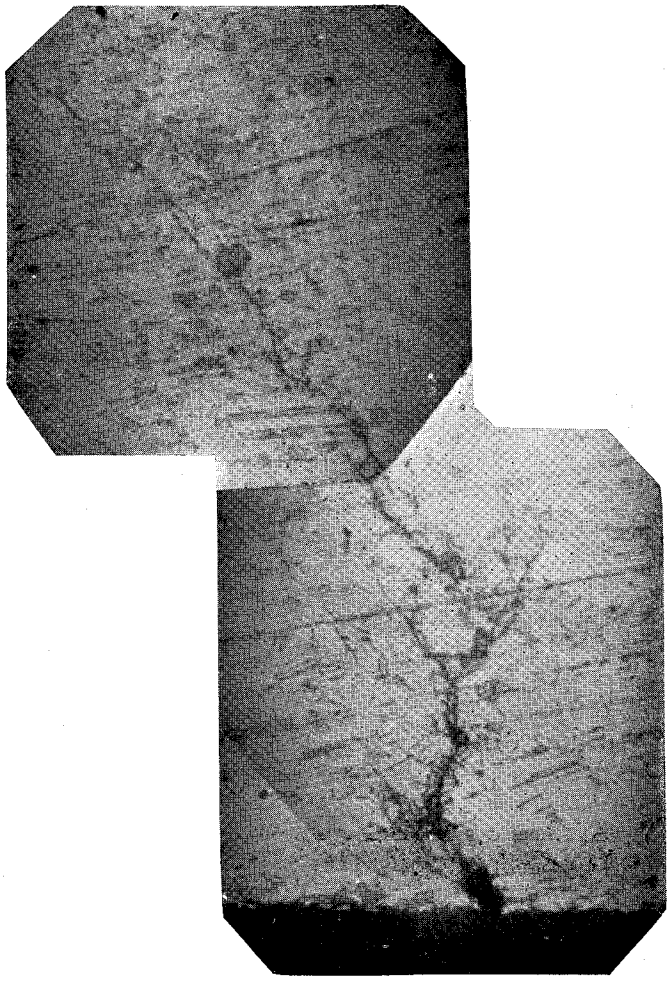
剪断応力 = 12.5 kg/mm²
破断時間 = 75 min
表面附近の傾斜：85°
内部での傾斜：40°



(c)　× 440

写真 27　加　工　材

剪断応力 = 11 kg/mm²
破断時間 = 84 min
(a) 双晶貫通亀裂
(b) 傾斜：60°；71°
(c) 同上拡大



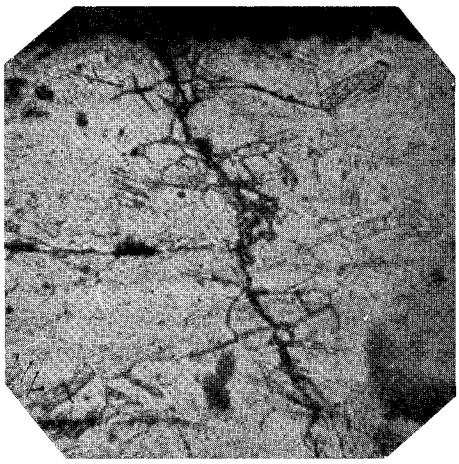
× 140

写真 28　加　工　材

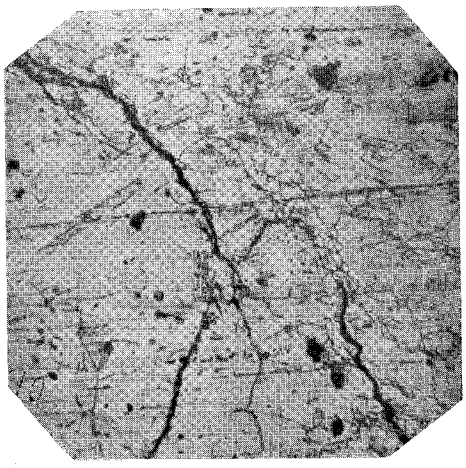
剪断応力 = 6.6 kg/mm²

破断時間 = 85 min

表面より少し内部までのジグザグの通路を通り，それから 53° の傾斜で内部に侵入



(a)　× 440



(b)　× 140

写真 29　加　工　材

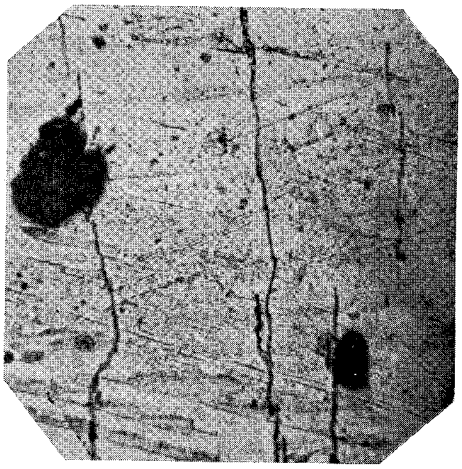
剪断応力 = 4.55 kg/mm²

破断時間 = 94 min

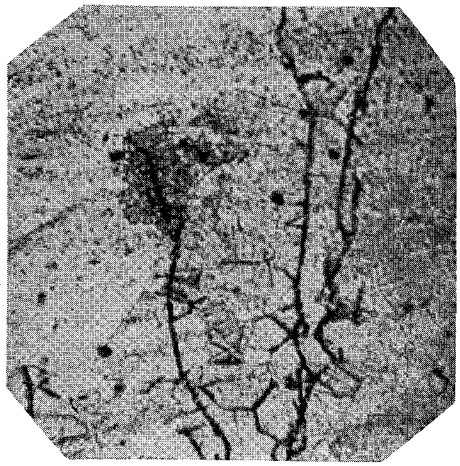
(a) の傾斜： 65°

(b) 試料の両側からの亀裂の接近を示す。

(c)　× 140



(d)　× 440

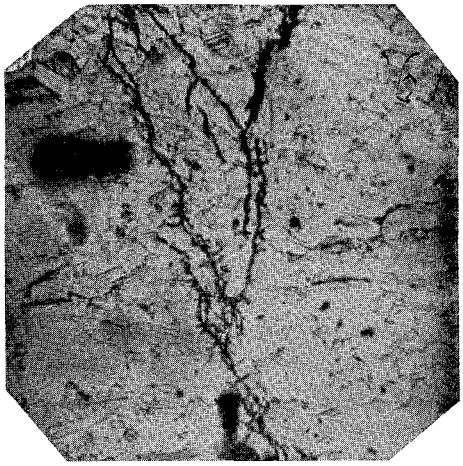


(e)　× 440

(f)　× 440

(c) 最初の傾斜75°, 以後はかえつて垂直に進む
(d)
(e) (c)の拡大部分, 結晶面亀裂が最初現れ, 内部ではなくなり, 粒子境界で微少の変化を示すのみ。
(f)

(a)　　× 144



(b)　　× 440

写真 30　加　工　材

剪断応力 = 1.68 kg/mm²

破断時間 = 124 min

最初はむしろ逆方向に入り，内部で 65° の傾斜を示す。

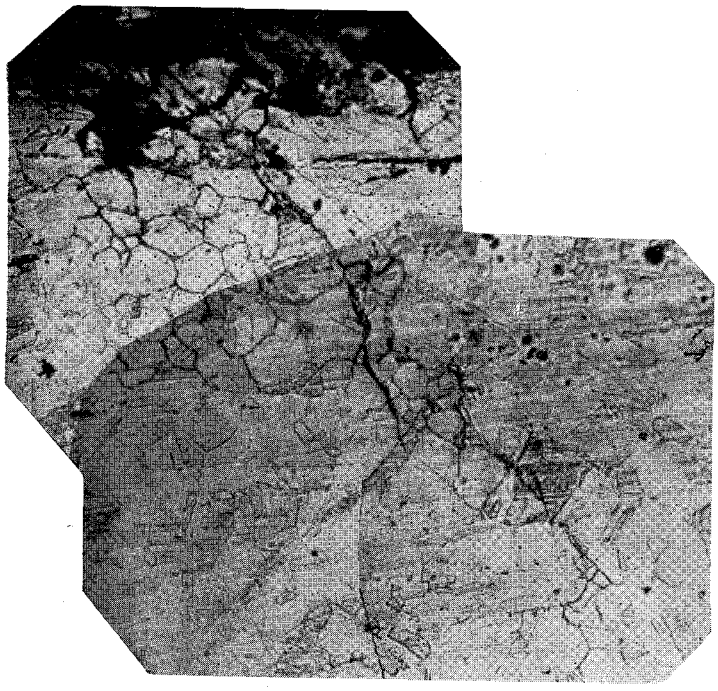
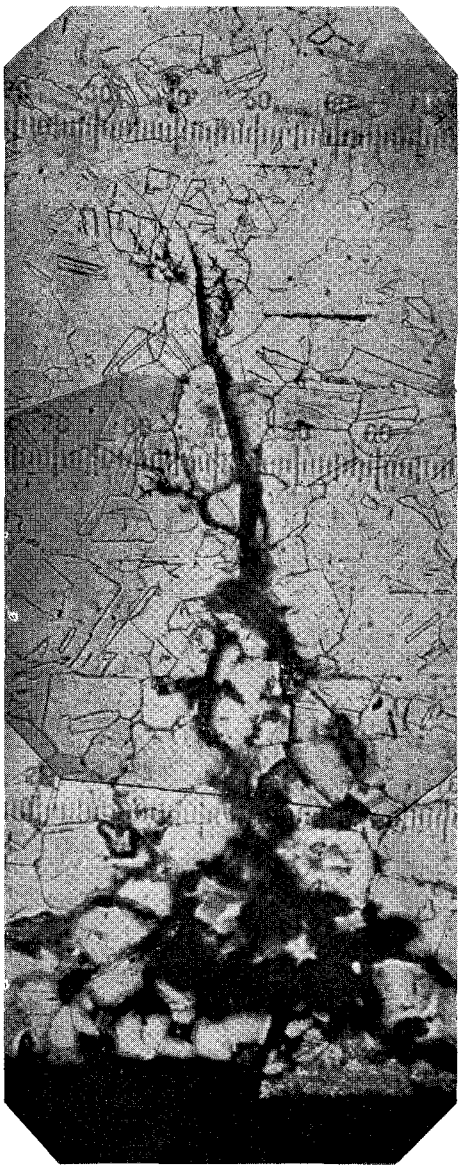


写真 31　焼　鈍　材　　× 305

写真 31　焼　鈍　材
破断応力＝6.9 kg/mm²
破断時間＝83 min
表面では粒界亀裂を示す
傾斜 45°

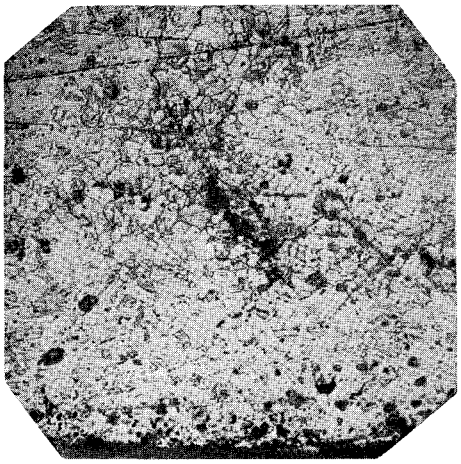


× 305

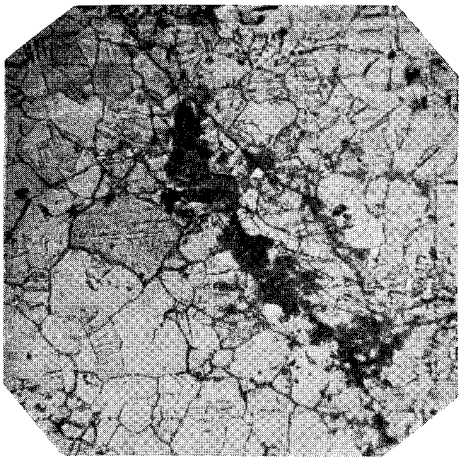
写真 32　焼　鈍　材
剪断応力＝6.9 kg/mm²
破断時間＝104 min
亀裂の拡大，先端の粒子貫通亀裂の傾斜 77°

× 305

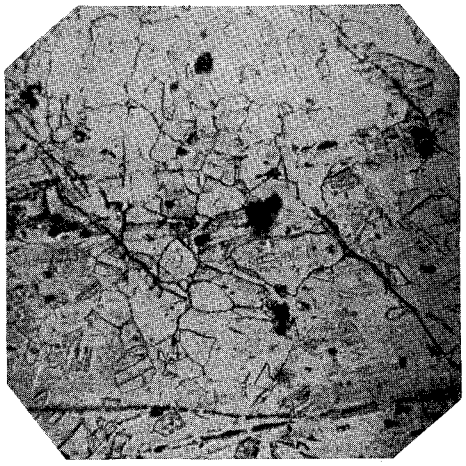
写真 33　焼　鈍　材
剪断応力＝6.8 kg/mm²
破断時間＝222 min
亀裂の拡大，塑性変形を示す



(a)　　× 93



(b)　　× 305



(c)　　× 305

写 真 34　焼 鈍 材

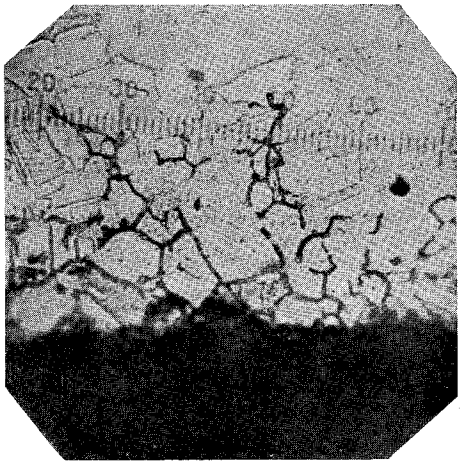
剪断応力＝6.15 kg/mm²
破断時間＝377 min

(a)　試料の中程での拡大亀裂を示す
(b)　同上拡大
(c)　両側からの亀裂の連結

(a)　× 93　　(b)　× 305

写真 35　焼　鈍　材

剪断応力 = 5.2 kg/mm²
破断時間 = 885 min
(a)｝最初粒界亀裂を示し，つづいて
(b)｝粒子貫通となる。この傾斜：75°，先端で 47° となる。



× 305

写真 36　焼　鈍　材

剪断応力＝5.1 kg/mm²
破断時間＝2045 min で中止

主として粒子境界亀裂がありこの程度までで異常に長時間を要した

新中国における工商業調整および税収調整の後果

三　木　　毅

The Results concerning Readjustment of Industry, Commerce, and Taxation in New China

Takeshi Miki

Abstract

According to the statement of Chinese Government, the essence of readjusting industry, commerce, and taxation which have been carried on since June, 1950, lies in safeguarding the leading role of the State Economy, while this has allowed private capitalist economy to play its proper role under the leadership of the State Economy and in lighting the burdern of the people, safeguarding the financial needs of the nation.

Under the policy, such as in agriculture, the rate of grain-tax was reduced from 17 per cent to 13 per cent of the total income of farmer in Newly Liberation Areas in summer and autumn, 1950. However, there was the unequality of burdern between farmers and other tax-payers. The unequality was not readjusted.

The present writer has systematicaly analysed the results of this readjustment in detail as well as possible on the construction of Chinese Economy.

I. 調整の本質と背景

いわゆる工商業の調整は，公私工商業関係の調整，公営企業相互関係の調整，私営企業相互関係の調整，工業商業関係の調整，金融業工商業関係の調整，都市郷村関係の調整，国内各地域関係の調整，各企業内部関係の調整，輸出入関係の調整等の諸問題を包括するが，それらのうち最も重要な調整問題は公私関係の調整，労資関係の調整および生産消費関係の調整であり，なお公私関係の調整は公私工商業の調整と負担の調整に区分されるという[1]。

一九五〇年六月から実施される工商業の調整は，上述の諸調整を包括することはいうまでもないが，しかし調整実施に当つて示された政策と方法は主として公私関係の調整に関してで

1　陳雲：中華人民共和国過去一年財政和経済工作的状況，一九五〇年十月一日，中国国際貿易促進委員会編，三年来新中国経済的成就，七〇頁。

あつた。したがつて工商業の調整は，その重点を公私工商業の調整および負担（税収）の調整におくものと見做される。

ところで中国人民共和国政治協商会議共同綱領によれば，殖民地的，半殖民地的，半封建的性格を止揚した中国国民経済における，いわゆる新民主主義的軌道は，工商業の調整を適切に処理することであるという。すなわち第二十六条に「国家は経営範囲，原料供給，販売市場，労働条件，技術設備，財政政策，金融政策等の各方面で，国営経済，合作社経済，農民と手工業者の個人経済，私人資本主義経済および国家資本主義経済を調整し，各種社会経済成分が国営経済の指導の下で，分業協同し，各々その所をえ，全社会経済の発展を促進する」と規定される。また税収工作については第四十条第二項に「国家の税収政策は革命戦争への供給を保証し，生産の恢復と発展および国家建設を考慮することを原則とし，税制を簡化し，合理負担を実行する」と規定されている。

このように工商業の調整に包括される問題が多岐にわたるにもかかわらず，その重点をとくに公私工商業の調整におき，さらに工商業の調整が，中国経済の原則であり，したがつてすべての政策目的が，その内容の如何をとわず，ひとしくこの普遍原則たる工商業調整の完成にあるはずにもかかわらず，とくに一個独立の工作として，この時期に実施されたについては，その契機となるべき客観条件がなければならない。

毛沢東は「土地問題はいまだ解決せず，工商業の合理的調整も行なわれず，はげしい失業現象が存在する。要するにいまだ経済建設を計画的に進める条件がない。さらにいえば，すでに経済上獲得した大勝利，たとえば財政収支が平衡に近づき，通貨が膨脹を停止し，物価が安定に向つた等々は，財経状況が好転し始めたことを表現するものであるが，しかしこれは根本的好転ではない。財経状況の根本的好転を獲得しようとすれば，㈠土地改革の完成　㈡工商業の合理調整　㈢国家機構所要経費の大節減　の三条件を必要とする」という[2]。

さらに陳雲（中央人民政府政務院副総理兼財経委員会主任）は，「目下工商業界に多くの困難が発生したが，これらは次のいくつかの情況に由来する」，すなわち，1. 通貨と物価の安定による虚構購買力の消滅と買だめ物資の放出による物資供給の過剰　2. 過去の社会に適合した工商業の社会変革による市場喪失　3. 私営企業の過度な規模拡大，経営の不合理　4. 経済の盲目性　に基づくのであると述べ，薄一波（中央人民政府政務院財経委員会副主任兼財政部部長）は「税収工作中に多くの欠点と錯誤が存在する」，たとえば　1. 工商業税，貨物税施行細則の未公布による税法条文解釈と引用の不一致，税率と査定の矛盾　2. 税種，税目，管理手続の複雑性　3. 税査定方法の不備による税負担の不公平　4. 税収工作の生硬による人民の反感　5. 汚

2　毛沢東：為争取国家財政経済状況的基本好転而斗争，一九五〇年六月六日，中国国際貿易促進委員会編，上掲書，四一五頁。

職収賄　が存在したと指摘している[3]。

これら政府要路者の報告によつて，工商業の調整がいかなる財経情勢の中に実施されたかについて，大方の理解が得られるであろう。しかしなお解説し，また附言すべき二，三の重要な条件がある。

上掲の報告の中で理解される注目すべき点は，工商業の調整を必要とした工商業の困難が，財政収支の平衡化と物価の安定によつて引起されたとすることである。

中華人民共和国の成立当時の財政経済事情は，赤字財政と物価騰貴に帰納される。一九四九年の財政は支出の三分の二が赤字であつて，赤字は専ら紙幣増発のインフレーション的手段によつて補填され，生産の萎縮とともに，これが物価騰貴の最大原因となつた。したがつて新民主主義社会成立期における緊急な財経課題は，財政収支平衡化の手段を見出し，適当な金融機関を設立して十分な資金を蓄積し，これを重点的に投資することであつた。かくて実施された政策が，一九五〇年三月の統一国家財政経済工作である[4]。

統一国家財経工作の内容は，財政収支の統一管理，物資の統一調達処理および現金の統一管理を実施し，それによつて財政収支の平衡，物資調達処理の平衡および現金収支の平衡を実現しようとするものであつた。ただしその意義は単に対インフレーション的施策のみに限定されない。一九四九年末大陸はほとんど解放され，大行政区制が確立され，中央集権的政治統一を完成したにもかかわらず，なお財経は辺区を中心とする分散管理方式によつて管理され，国民経済的統一を実現してはおらず，さらに国家成立以後いまだ社会主義革命の転形たる計画経済建設の具体的長期的政策が立案されてはいなかつたから，統一財経工作は，むしろその全国的「統一」と長期的「計画」により重要な意義が存在する。財政収支の平衡化と経済の重点的恢復を阻害した原因は，じつは財経政策の不統一，無計画性に胚胎した。しかし，ともかく統一工作のもつ実践的役割は，急速にインフレーションを収拾することであつた。三つの平衡，すなわち三平を実現する原則の下で，いわば通貨増発主義から増税主義へ[5]，総花主義から重点主義へ財経政策を転換させ，資金の国家集中，金銀の流通禁止，銀行約手，小切手の使用禁止，利率統制等の金融管理をふくむ価格安定政策，換言すれば一種のデフレーション政策を断行したのである。

このため，陳雲の言葉をかりて表現すれば，資本主義工商業は，そのもつ前時代性を曝露

3　陳雲：　関於経済形勢，　調整工商業和調整税収諸問題，一九五〇年六月十五日，中国国際貿易促進委員会編，上掲書，四二頁。
薄一波：　関於調整税収問題，一九五〇年六月十五日，　中国国際貿易促進委員会編，上掲書，五三～五四頁。

4　中央人民政府政務院：　関於統一国家財政経済工作的決定，一九五〇年三月三日。

5　呉承禧：　発鈔乎？増税呼？，中国経済新形勢，九四～九八頁。

して，経営の困難を招来したのである。この時上海私営銀銭業の休業一二二家，開業七三家，上海等七大都市における私営企業の休業一二,八四三家，開業一二,七五二家，上海等二九都市の失業一六六万といわれる[6]。これはまさしくいうところの恐慌であつた。

統一財経工作の実施過程に，資本主義工商業が恐慌を引起した事実は，陳雲のいう通り，資本主義工商業が新社会に則応する存在ではなく，社会主義工商業が優越性を実証し，その指導性を確立したことを表示するものであり，むしろ資本主義工商業の閉業倒産は経済の社会主義化を捉進するものと考えるべきものであつた。しかし一九四九年私営企業は工業生産総額において五六・二%，商業販売総額において八四%をしめており，国営経済が基本上指導権をもつとはいえ，資本主義経済のもつ役割は事実上支配的であつて，城郷物資の交流を円滑にし，広大な人民の生活欲求を充足し，雇傭を拡大するためには，資本主義工商業の存在を無視しえず，したがつて恐慌を阻止し，すみやかに私営企業を救済する必要があつた。また一九五〇年国家財政収入の八〇・三%が税収であつて，税収の確保なしには財政収支の平衡を実現し，経済建設資金の蓄積を行なうことが困難であつた。税収の要度が大きければ大きいほど，税収を確保する上から，一層合理負担と負担軽減が要求されるのである。

工商業の調整は，統一国家財経工作の実施によつて現出した工商業の困難と税収工作の偏向，錯誤に対して，いわば「中央集中的方式は……諸企業の……渋滞を惹起」したことに対して実施されたものである。しかしながら，貨幣金融的に若干の緩和政策が実施されたのであつたが，これによつて統一国家財経工作の原則を変更するものではない。毛沢東は工商業の調整が「財経工作の統一管理と統一指導を強化し，財政収支の平衡と物価の安定を強化する」方針の下に行なわれることを強調している[8]。

要するに公私工商業の調整は，共同綱領の規定からすれば，一面において国営経済の指導的地位を確立し，他面において資本主義工商業をして「得其所」(play its proper role)，すなわちそのもつ適正な社会的役割を行なわしめることを本質とし，税収の調整は，国家財政の必要を保証する前提の下で，適当に人民の負担を軽減することを本質とする。

調整工作の大要は次の通りである。

(1) 公私工商業の調整

a. 工業について 1. 政府，国営企業は私営工場に加工を委託し，製作を注文する（訂貨）

6 王達夫： 私営金融業的新生，経済導報，一八三号。
姚依林： 三年来全国商業的調整与発展，一九五一年九月五日，中国国際貿易促進委員会編，上掲書，一五五頁。
陳雲： 関於経済工作与財政工作的報告，一九五一年十月二十五日，中国国際貿易促進委員会編，上掲書，七八頁。

7 モーリス・ドップ： ソビエート経済史，野々村一雄訳，上巻，一六八頁。

8 毛沢東： 上掲報告，中国国際貿易促進委員会編，上掲書，五頁。

2. 政府買上の農産物を輸出品工業に配給する　3. 工業資金の回転を組織する　4. 私営企業の経営と労資関係を改善する　5. 国営企業を除き，各機関各部隊の経営する生産事業を私営企業に分配する　6. 生産状況を随時公告する

b. 商業について　1. 卸売小売間，地区間の差等価格に適当な距離を設ける　2. 国営貿易機関の設ける小売店と百貨公司の数を限定する　3. 国営貿易機関の収買範囲は主要農産物，外国向物資，主要農業副産物の一部に限り，他の部分に対しては合作社，私商の収買を奨励する　4. 販売と輸送の利潤を認める

(2) **税収の調整**

a. 税種について　貨物税 (excise)，工商税 (tax on industry and trade)，塩税 (salt-tax)，関税 (customs)，薪資報酬所得税 (income tax on salaries and wages)，存款利息所得税 (income tax on interests)，印花税 (stamp duty)，遺産税 (inheritance tax)，交易税 (special trade tax on cereals, cotton, and cattle)，屠宰税 (tax on butchery)，房産税 (tax on urban building)，地産税 (tax on urban land)，特殊消費行為税 (special consumption tax)，使用牌照税 (tax on license) の一四を薪資報酬所得税と遺産税を徴収せず，地，房産税を合併し，一一種とする

b. 農業税について　1. 徴税は主要農産物に限る。雑税は徴収しない　2. 規定の税率で課税する (一九五〇年夏徴の税率 (%) は貧農一〇，中農一五，富農五〇，特殊者八〇)　3. 平年作を固定標準として課税し，超過分は免徴とする　4. 統一農業税法を公布する

c. 工商業税について　1. 税率を超えて課税しない　2. 貨物税一,一三六目を三五八目に，印花税三〇目を二五目に減じる　3. 税率を次の通りとする (括弧内は旧税率，数字は%)。臨時営業税五比例 (四～五累進)。営業税，総収入によるもの一～三，総収益によるもの一・五～六，収益税と区分する手数料によるもの一〇～二〇。所得税五～三〇，ただし起徴点三〇〇万元 (一〇〇万元) は五，最高累進点一億元 (三四万元) は三〇，累進級数二〇 (一四)。貨物税中，紙煙税九〇～一〇二従価 (一二〇従価)。改製 (蒸溜) 酒五〇 (一二〇)，改性 (変性) 酒精三〇 (一二〇)，棉糸，棉織物税合併一五 (一六・四)。毛糸，毛織物税合併二〇 (三〇)。マッチ税一五 (二〇)。印花税，金額比例徴収を縮少，件数貼紙を拡大。利息所得税公私行荘五 (私一〇，公〇)。交易税，仲介市場に対してのみ徴収。房，地産税合併するが分割計税，房一 (一～一・五累進)，地一・五 (一・三～四累進)。特殊消費行為税，筵席税 (restaurant tax) の起徴点五万元 (一万元)，冷食税 (tax on iced retreshments) の起徴点一万元 (五千元)，旅館に対しては毎日毎房三万元以上徴税。屠宰税，広東の移出屠宰税は継続。人民，機関，部隊の自養自屠殺自食の家畜は不徴収。使用牌照税，たとえば非機動車は年粟二〇～四〇〇斤 (二四～千斤)。塩税半減[9]。滞納金〇・五～一 (三)　4. 徴収方法は左の通り。工商業税，自報査帳法 (assessment of the taxpayer himself com-

9　中央人民政府政務院財経委員会：関於減半徴収塩税的決定，一九五〇年六月一日。

bined with government examination of accounts), 自報公議民主評定法 (assessment through democratic decision of group of taxpayers), 定期定額法 (collection of fixed amounts at regular interval) 5. 貨物税計税公式。市場平均批発(卸売)価格÷(1+税率)=完税価格 6. 税価の調整物価変動率一五%の場合、ただし現在は一〇%

d. 税務覆議委員会 (tax supermisory comittee) 各大中都市の税務局，工商局，工商連合および工会(労働組合)等で組織する

II. 調整の後果

共同綱領に規制される中国経済政策の軌道は工商業問題を処理することである。陳雲によれば，その中で特に重要な問題は公私関係の調整，労資関係の調整，生産消費関係の調整の三つであるという。今次施行の調整は主として工作重点を公私関係においているが，もとより上記の三つの調整問題間に政策的な軽重がなく，各個調整の重点実施時期が異なることはあつても，一を実施し，他を省みないというのではない。さらにいえば，元来工商業の調整に包括される問題として公私工商業関係の調整，公営企業相互関係の調整，私営企業相互関係の調整，工業商業関係の調整，金融業工商業関係の調整，都市郷村関係の調整，国内各地域関係の調整，各企業内部関係の調整，輸出入関係の調整があり，主として公私関係の調整に対して工作の具体方法が指示されるとはいえ，上掲各問題は同時に併行して調整されていることはいうまでもない[10]。

(1) 公私工商業関係の調整

統一国家財経工作に採用された経済恢復の方法は，経済諸力の国家集中とその重点使用であつた。公私工商業関係の調整は，その内容の示す通り，国家経済の組織，計画を強化し，公私関係および各企業部門間のいまだ常軌に踏入らない状態と無政府的状態を克復し，国計民生 (nation's welfar and people's livelhood) すなわち国家経済と人民生活に有利な，そして経営困難であるが維持可能な資本主義工商業企業の生産的事業に対して援助を与え，もつて国民経済を恢復しようとす工作であつて，これは根本原則において統一国家財経工作と異なるものではない[11]。

公私工商業の調整の，最も著しい特長は，一面において公営企業の指導的地位を確立し，他方において私営企業が公営企業の下に，これと「分工合作」(division and co-operation) し，「各得其所」(play each respective parts) にある。ここにいう分工合作は単なる分業と協同で

10 陳雲： 関於経済形勢，調整工商業与調整税収諸問題，中国国際貿易促進委員会編，三年来新中国経済的成就，四〇頁。

11 劉多奇： 在北京慶祝五一労働節幹部大会上的演説，一九五〇年五月一日，中国国際貿易促進委員会編，上掲書，一七頁。

はない。分工合作の過程は，資本主義工商業のもつ国計民生に有利な積極性が利用され，不利な消極性が制限され，各種不同の形式の国家資本主義を経て公営企業に改造される運動であり，「各得其所」とは，資本主義工商業にとつてこのような社会主義的改造を自覚し，自発的にこれを受入れる状態を意味する[12]。

国計民生に有利な私営企業は，継続操業が禁止されないばかりか，適当な条件の下で，その創業が援助された。

国計民生に不利な，あるいは有利であるが経済困難な資本主義工商業は，国家資本主義の適当な形式，たとえば今次調整における委託加工，注文製作（訂貨）によつて救済され，もしくは管理されて，その社会主義化の条件を醸成することとなつた。

一九五〇年委託加工および注文製作は，華北の七八%，華東の四三%をふくめて機械設備をもつ生産工場の五〇%をしめている。中国資本主義経済の中心地である上海において，それの工業生産総額にしめ比重はすでに一九五〇年三二%，五一年四四%に達している[13]。

公私企業の比率は，工業において

	工業生産総額				大規模工業生産総額			
	1949	1950	1951	1952	1949	1950	1951	1952
公営企業	—	—	—	51	—	—	—	60
公私合営企業	—	—	—	5	—	—	—	6
合作社	—	—	—	3	—	—	—	3
小計	43.8	50	—	59	—	—	—	69
私営企業	56.2	50	—	41	—	—	—	31

商業において

	商業販売総額			
	1949	1950	1951	1952
公営企業	—	14	19	—
合作社	—	2	3	—
小計	—	16	21	50
私営企業	—	84	78	50

であつて，私営企業の社会主義改造が顕著に現われている。上掲に明らかな通り，公営工商業

12　中国人民政治協商会議共同綱領，第三十条。
　　中華人民共和国憲法，第十条。
13　Yüan-Li Wu: An Economic Survey of Communist China, 1955, pp. 221-223.

はいまだ完全に支配的ではないが，しかし私営企業に対する国家の委託加工，注文製作はほぼ私営工業の過半をしめているのであるから，生産事業はおおむね国家によつて経営または管理されていることになる。

(2) 生産消費関係の調整

生産消費関係の調整はすでに一九五〇年三月以来物資調達処理の統一管理によつて，原則的に実施されている。

前項に示した通り，工業生産にしめる公営工業の比重は一九五〇年五〇%となり，委託加工，注文製作を考慮すれば，工業生産の大半は国家の手中に掌握されている。農産物はその約二六%が公糧として国家に帰属している。農業生産合作社の，互助組を含めて，全農家にしめる比重は一九五二年老解放区六九%，新解放区二五%となり，これに国営農場を加えれば，農業生産物の大半が国家の手中に管轄されることになる。また農村供銷合作社員は一九五二年農業人口の約二〇・一四%をしめ，農村小売にしめる比重は一九五一年一三・二%，五二年二〇・五%，国家の物資収買にしめる比重は，一九五〇年棉花六五%，卵類二四%，羊毛一〇%，毛皮一二・六%に達する[14]。農村供銷合作社は都市消費合作社とともに国家貿易機構の重要な一環を構成するものであつて，一九五〇年三月以降食糧，綿糸綿布，百貨，塩業，石炭業，土産等の国営貿易公司が設置され，国内商業の系列化が進み，主要物資の国家管理が着実に進行している。

このように国家が工農生産物の生産，分配を統轄し，大量の物資を掌握して，需給を調節しているのであるが，人民購買力の急激な増加によつて，全般的な物資の需給は必ずしも安定的ではない。

国民経済にしめる工農生産の比重および工業生産にしめる生産財，消費財の比重は，

	1949	1952
工業生産高	17.4	27.8
農業生産高	82.6	72.2

	1949	1952
生産財	32.5	43.8
消費財	67.5	56.2

である[15]。これは中国経済構造の近代化傾向を表示するものであり，共同綱領第三条に規定する「農業国を変じて工業国となす」の集約的表現である。しかし生産財生産の相対的増加は，工業の大規模化，重工業化の政策的成果であり，重工業中心主義は，生産財生産の飛躍的増加

14　程子華：五年来供銷合作社的発展，大公報社編，一九五五年人民手冊，四六二頁。
全国合作総社：為鞏固与発展合作社的組織而斗争，政務院財経委員会編，中央財経政策法会彙編，第三輯，五〇四頁。

15　季富春：三年来我国工業的恢復与発展，一九五二年九月二十九日，中国国際貿易促進委員会編，上掲書，一二三頁。

を必須条件とし，この限り消費財生産はその犠牲となり，人民は耐乏生活を余儀なくされる。また農村人口の急激な増加と農民生活水準の向上によつて，農業生産物の自家消費が増加し，その商品化率は低下傾向にあるといわれるが，これは結局全国的な食糧不足を現出させるものである[16]。

工農生産の増加と購買力の増加を比較すれば

	工農生産増加率	購買力増加率
1951年＝100とする　1952年	111.4	120.0
1952年＝100とする　1953年	112.6	113.8

である[17]。全体として工農生産の増加は購買力の増加に及ばない。工農生産と購買力間における矛盾は，消費財生産の相対的減少によつて生じる消費財需給関係の矛盾を一層深刻にするものである。生産消費間における矛盾の現象的指標は物価騰貴であつて，後述するように変動の振度は微々たるものであるにせよその徴候は明らかに存在する。一九五三年十一月食糧，食油，油料，五四年四月棉花，棉布の統購（きようしゆつ），統銷（はいきゆう）が実施され，主要消費財，原材料物資の統制が強化されて，物動計画がより広範かつ厳格に行なわれているが，これは必ずしもいわゆる計画経済の視点からのみ考察されるものではない。これは一面において資本財輸入見返り輸出品としての農業生産物の集積を図る目的をもつが，他面における生産消費間の矛盾拡大に対処する施策的手段としての意義を無視しえない。しかし生産と消費の矛盾は，経験が示す通り，市場管理，価格統制等によつて止揚されるものではなく，購買力に適応する物資の供給以外にその根本的解決はありえない。「有銭買不到東西（かねがあるがものがない）」現象が普辺的となり，いきおいいわゆる闇生産を発生させた。資本主義的性格の強い上海，天津においてこの傾向は著しく，多くの秘密工場 (secret factories) が存在するといわれる。問題は根本において自由市場の存続と連関するのであるが，秘密工場は消費財不足の現実から必ずしも摘発されてはいない[18]。

(3) 失業救済

陳雲の報告は，当時上海等二九都市の失業一六六万人と伝えている[19]。

工商業の調整は，その過程に生産の調整を伴なうものであるから，企業の転業，縮少あるいは廃業が当然行なわれ，したがつてその間に配置転換される，いわゆる摩擦的失業者を発生

16 China's Birth Controll Campaign, Far Eastern Economic Review, April 4, 1957, Vol. XXII. p 421.

17 穆東：談「有銭買不到東西」，経済導報社編，一九五四年祖国経済建設的成就，四九～五四頁。

18 The Role of Capitalists in China, Far Eastern Economic Review, January 10, 1957, Vol. XXII. p. 36.

19 陳雲：関於経済工作和財政工作的報告，中国国際貿易促進委員会編，上掲書，七八頁。

させる。現存の失業が資本主義工商業の倒産，閉業，事業縮少によつて排出されたにしても，それが過渡現象である限り摩擦的失業と異なるところはない。

中国経済の規模は

	1949	1950	1951	1952
工業生産高	100	129	188	246
農業生産高（括弧内は日本農林省統計調査部調）	100	117 (102)	128 (96)	145 (105)
工農生産額	100	—	—	170

であつて，平均して歴年工業は三〇%，農業は一〇%の生長率を示している。他面人口増加は歴年一,五〇〇万人前後，すなわち平均年増加率二・二%である[20]。この関係から考慮すれば，生産の増加が生産技術の近代化に負う面もあり，必ずしも雇傭の増大を伴なうものではないが，失業問題は近い将来において解決され，むしろ雇傭問題の中心は過少労働者問題に転移するであろう。

しかし問題は比率ではなくて，その実体にある。中国経済には従来から「資源に対する度し難い人口の圧迫」が存在した[21]。中国経済の構造上，この現象はとくに農業において顕著であつた。

一九五二年末，土地改革によつて三億の農民に七億畝の土地が分配された。したがつて一人当り土地分配分は二・三畝である[22]。地味肥沃で，人口稠密な地方ではこの平均分配分を下廻り，たとえば広東において貧農〇・七六畝，農業労働者(傭農)〇・七七畝，中農一・〇一畝，富農一・〇九畝，地主〇・六九畝である。同様な事情は四川，貴州，湖南，陝西，安徽，浙江にもみられる。二・三畝はわが国の約二段歩に相当し，この耕地面積は，大体農業経営の成立限界であるといわれている[23]。このため土地改革は過小農の大群を生みだしたとさえ批判されているのであつて，人口増加が農村において著しい現実から，過去においてそうであつたと同様に今日もなお農村はいわゆる潜在失業者のプールとなる。

経済規模の飛躍的拡大がみられる中国社会において，失業問題が一個重要な社会問題でありうるのは，いまだ人口の産業に対する圧迫が存在するからに外ならない。近来とみに計画出産，産児制限が強調され，受胎調節が実践奨励されているのは理由なしとしない。

20 Yuan-Li Wu: op. cit. p. 19, p. 224.
China's Birth Controll Campaign, op.cit. p. 421.

21 山名正孝：中国経済の構造的研究，三七頁。

22 瘳魯言：三年来土地改革運動的偉大勝利，一九五二年九月二十一日，中国国際貿易促進委員会編，上掲書，一一五頁。

23 Yuan-Li Wu: op. cit. pp. 141-142.

周恩来は「中国は生産がいまだ発達せず，しかも人口多く，就業の問題はなお長期間存在するであろう」と述べ，失業の深刻な状勢を明らかにしている[24]。一九五〇年以来対失業法令として，市労動介紹所組織通則(一九五〇・三)，関於失業工人捐款収支分配弁法(五〇・四・二九)，失業技術員工登記介紹弁法（五〇・五・二〇），関於失業工人的指示（五〇・六・一七），救済失業工人暫行弁法（五〇・六・一七），関於失業人員統一登記弁法，関於救済失業教師与処理学生失学問題的指示（五〇・七・二五），処理失業知識分子問題暫行弁法（五〇・一〇・二七）が公布されている。こうした施策によつて，一九五一年六月全国失業労働者救済委員会数は一二四個，救済失業者数は，自発的生産参加者七九,四三九人，帰郷生産者九八,四〇八人，紹介就業者三六五,九七四人，計五四三,八二一人，救済中の失対事業労働者一二三,八五四人，転業訓練者九,〇七二人，単純救済金支給者一一三,一九〇人,以上総計七八九,九三七人で，全失業者の五九%に当り，その家族を含めれば，救済人口は二〇〇万人以上に達するといわれる[25]。

失業問題は，経済と人口との相対的関係において発生し，また解決される。上述するように中国経済の生長率は，人口の増加率に比較して，いちじるしく高い。したがつて早晩失業問題は消滅するであろう。しかしよしんば失業者を就業させ完全雇傭を実現したとしても，それによつて経済の受ける人口からの圧迫は急激に除去されない。人口増加が現状より低下したならば，現在享受する人民の生活水準は，それだけ一層向上の速度を早めるであろう。もしも失業問題が長期間存続するものとすれば，その究極的解決の端緒は，適切な人口調整によつて開かれるのみである。

なお労働問題に連関して論ぜられるのは，いわゆる強制労働 (forced labour) である。新中国に強制労働制度の存在することは共同綱領第七条「彼等（一般の反動分子，封建地主，官僚資本家)をして労働において自己を改造し，生れ替つた人となるよう強制せねばならない」によつて覗い知ることができるのであるが，その数は詳かではない。一説によれば一九五四年約二,三二五万人という。その使用内訳は治水一,〇〇〇万人，電気通信一〇〇万人，国営農場一〇〇万人，輸出労働三〇〇万人，交通二五万人，その他八〇〇万人，である[26]。しかし強制労働者の存否を実証的に検討する資料はない。

(4) 金融の調整

一九五〇年三月現金管理弁法が公布され，物価の安定を実現するため中国人民銀行に部隊，機関，団体，国営企業，合作社等の各単位の保有現金を集中し，もつて各単位の資金運用を掌握し，国内流通貨幣量を調節する，いわゆるデフレーション政策を実施した。他方において財政

24　周恩来：政府工作報告，一九五四年九月二十三日，大公報社編，上掲書，一三四頁。
25　毛斉華：一年来救済工人工作的成就，政務院財経委員会編，中央財経政策法会彙編，第三輯，一〇八〇頁。
26　Yuan-Li Wu: op. cit. p. 323.

収支を平衡化して赤字補填のための貨幣増発を減少し，税収主義を採用し，また中国人民銀行において折実貯蓄制度を全国的に推広して流通貨幣の吸収を計つた。折実貯蓄は預金貨幣を当期の折実単位に換算記帳し，払戻はその期の折実単位の価格で行い，物価上昇に際して預金貨幣の価値を保証するものである。この四半期において流通貨幣量は前期の七〇%に収縮し，一九四九年流通貨幣量の三分の一に過ぎなかつた預金は，その三倍に増大したといわれる[27]。

デフレーション政策は国家銀行の貸出制限を伴なうことはいうまでもないが，利子率の引下げ，手形の発行禁止，小切手の使用禁止が漸次実施されて私営金融業の貸出を抑制し，闇金融を消滅させた。利子率は，従来銀行，銭荘，信託公司の組織する金融業同業公会によつて構成される利率委員会で決定され，中国人民銀行は受動的立場にあつたが，三月以来，なお利子率は利率委員会の決定するところではあるが，中国人民銀行の指導監督の下におかれ，利子率を引下げ，投機的投資を不可能にした[28]。

このような厳格なデフレーション政策はすでに関説する私営金融業，工商業に恐慌を発生させた。一九五〇年六月以来，前期の中国人民銀行によるデフレーション政策が修正され，同時に私営金融業の信貸が緩和され，リフレーション政策に転換した。当時私営行荘は連合経営集団の組織化の過程にあり，集団による連合貸付，いわゆる連貸が奨励され，産業投資が集中的に実施された。一九五〇年六月上海における連貸は三六五億元に達している[29]。この結果中国人民銀行の貸出 (outstanding loan) は十倍に，他の銀行のそれは六倍に増加し，預金は二倍に上昇した[30]。通貨のリフレーションは物価に影響を及ぼさず，この効果は，生産増大等に負う面を無視できないが，金融統制が有効に作用しているものと見做された。一九五〇年八月全国金融会議が召集され，金融調整に関しては，(1) 利子率の引下げ，利子率地域差の縮少 (2) 連合貸付の拡大 (3) 公私金融業による投資公司の設立とその長期産業投資の実施 が決議されている[31]。

しかし，リフレーション政策は十月，朝鮮事変の勃発によつて再度デフレーション政策に転じた。朝鮮事変以後物価上昇の兆が現われ，とくに生活必需品の価格が騰貴した。すなわち上海に例をとれば三月を一〇〇として八月一〇〇・八，九月一〇二・二，十一月一〇六・四を示している。この期に折実貯蓄を強化発展させた保本保値貯蓄制度が採用された。折実貯蓄は預金貨幣の価値維持においていわば単純保証 (simple guarantee) であるに対して，保本保値貯蓄は二重保証 (double guarantee) である。すなわちこれは物価上昇の場合は折実貯蓄方式を援用

27 Yüan-Li Wu: op. cit. p. 414.
28 鍾淦恩: 国家銀行利率政策的成功，経済周報，一九五二年，第二六期。
29 趙忍安: 私営金融業発展的道路，中国金融，一九五〇年，第一一期。
30 Yüan-Li Wu: op. cit. p. 415.
31 南漢宸: 関於全国金融業連席会議的報告，一九五〇年八月二十五日。

してその購買力を保証し，物価下落の場合は預金貨幣元本を保証するものである[32]。折実貯蓄および保本保値貯蓄は中国人民銀行のみが行い私営行荘には適用されない。このため私営行荘は預金吸収が不利となり貸出の根源である預金蒐集額は相対的に減少した。さらに同年十二月一日「決算制度，予算審査，投資の施行計画と貨幣管理に関する決定」が公布され，現金管理を発展させて全般的な貨幣管理を実施し，また中国人民銀行が部隊に随軍銀行を設立すべきことを指示した。これに基づき十二月二十五日，貨幣管理実施弁法が公布され，部隊，機関，団隊，国営企業，合作社の各単位における現金はもとより非現金決済を含む一切の取引が中国人民銀行に集中され，各単位は予算の余欠，相互間の信貸が許されず，また基本建設投資は交通銀行に管理され，かくて中国人民銀行は各単位の総合的会計機関として，その資金の使用を厳格に審査することとなり，貨幣流通の計画化が強化された[33]。

(5) 税収の調整

統一国家財政工作に示される政策内容は，財政収入の増加と支出の節約による赤字の縮少および非インフレーション的手段による赤字補填であつた。税収の調整は，その実践課題として，課税の不公平，税の多様性，税則解釈と課税方法の矛盾に表現される税収上の偏向と錯誤を排除して，税制を簡化し，合理負担と負担軽減を実現しようとするものであるが，その工作原則は，統一国家財政工作のそれと異なることはない。

税種一四を一一に，税目一,一三六を三五八に統合整理し，公糧の税率を確定し，税則解釈を全国統一し，計税および査定の方法を確立して，税制の簡化，合理負担を実現しつつある。また薪資報酬所得税，遺産税の未開徴，塩税の半減，工商税，貨物税の免税点引下げ，累進級数増加によつて，負担軽減に効果ある措置がとられている。

しかし，これを税種相互間，税目相互間，したがつて課税対象たる納税者階層間についてみれば，なお疑問なしとしない。

薪資報酬所得税は，労働者に対する税であるが，今次の調整で徴収されないことに決定されている。中国の社会は，いわゆる過渡社会であつて，労働者階級の独裁社会ではなく，労働者階級，農民階級，小資産家階級，民族資産家階級，その他愛国民主分子の連合による人民民主独裁の社会である。したがつて労働階級にのみ直接税が免除されることは合理負担の原則に相反する。人口構成上，労働者階級の比重は一〇%前後であり，薪資報酬所得税の存廃の与える財政収入への影響は小さいが，薪資報酬所得税の撤廃はいちじるしい課税上の差別待遇といわなければならない。

しかしながら些細に考慮すれば，労働者は無産者階級であり，農民は生産手段としての土

32　中国人民銀行：北京分行保本保値存款章程。

33　中央人民政府政務院財経委員会：貨幣管理実施弁法，一九五〇年十二月二十五日。

地を私有し，小商品生産に基礎をおく「最後の資本主義階級」である[34]。小資産家，民族資産家は元来資産家階級である。この社会のすべての財経工作は，社会主義革命の転形と見做されるのであるから，したがつて労働者と農民および資産家間の負担不合理は，農民と資本主義工商業者間の負担不合理ほどに矛盾は存在しない。

一九四九年公糧の農業総生産額にしめる比重は，たとえば東北三八・五%，華北一五・三%，中南一五～一八%と各地区同一ではないが，東北，内蒙古，華北，山東，陝西，甘粛，寧夏の，いわゆる老解放区において二一%，新解放区において一八%，全国平均一九・五%であつた[35]。公糧に統一税率が実施されないのは，各地区農業経済の発展度に差異があるためで，これはある意味で合理負担の原則に合致するものといいうる。一九五〇年農業税率は老解放区二一%，新解放区一七%，全国平均一九%で，前年と比較して大差はない。

これに対して工商業税は，免徴または一部免徴による税目の減少，税率の引下げ，免税点の引上げ，累進級数の増加によつて，可能りの軽減が行なわれている。

北京，天津に例をとれば，工商業税は企業純収益の二〇%，公糧は華北で総収入の二〇%であるという。純収益の二〇%と総収入の二〇%では一見して工商業税は公糧に比較してはるかに負担の軽いことが明らかである。しかも華北の経験によれば，工商業税の六五%が間接税である。間接税は主として農民に転嫁されるものであるから，農民の実質的税負担と工商業者の税負担の間の距離はさらに大きくなる。一九五〇年度財政収支預算において，工商業税は収入の三八・五%，公糧四一・四%であるが，章乃器は工商業税の農民転嫁率を九〇%とすれば，工商業税の比率は一五・七%に修正されるであろうとしている。五〇年二月工商業税の財政収入にしめる比率は四〇・一%（公糧三七・二%）に改訂されているが，前記の考慮を払えば，農業税の首位は実質的に変化しない[36]。

さらに農工商間の税負担を述べるに当つて言及しなければならないのは，農業生産物と工業生産物との間のいわゆる鋏状価格差 (schere) である。

たとえば，これを上海において見れば次の通りである。

	1950年3月	1951年6月	1952年12月	1954年12月
総物価指数	100.0	97.0	87.0	88.0
農業品物価指数	100.0	86.0	93.0	98.0
工業品物価指数	100.0	100.2	80.0	82.0
鋏状価格差率	100.0	110.0	86.0	84.0

34　J. Stalin: The Right Deviation in the C.P.S.U. (B.), Works, Vol. 12, pp. 52-53.
35　Yuan-Li Wu: op. cit. p. 173.
36　章乃器：論中国経済的改造，六〇～六一頁。

鋏状価格差は農業生産物商品化率の引上げ，工業生産物の市場拡大を目的とする域郷物資交流の推進によつて縮少しているが，一九三六～三七年を一として一九五二年農産物および原料の価格指数は二万三千前後，工業生産物のそれは四万前後で，工農生産物間の価格差は平均してなお可成りの距離がある[37]。

鋏状価格差は，工業原材料の供給不足が存在し，とくに工業を急速に発展させるため「農業から工業への資金移動」が要求される限り解消されない。鋏状価格差は，中国価格体系の重要因子であつて，当分，スターリンのいう「貢租に似たもの」もしくは「追加的税金」は廃止されないものとみなければならない[38]。

もとより農工商間の不合理性は決して看過されているのではない。たとえば，一九五〇年の赤字支出は財政支出の一八・七%，赤字の六一・六%（支出の一一・五%）が貨幣発行，その三八・四%（支出の七・二%）が公債発行によつて補填されることになり，公債二億分が発行されており，この公債は主として都市工商業者に割当てられ，税収上の不合理をこれによつて修正しようとしている。また一九五〇年九月新解放区農業税暫行条例が公布され，新解放区の公糧負担は一七%から一三%に軽減され，さらに一九五一年六月，一九五一年農業税収工作に関する指示によつて，1. 老解放区は比例税制，土地改革未完了の新解放区は新解放区農業税暫行条例を沿用，土地改革完了の新解放区は最高三〇%，最低五%の全額累進制を採用　2. 地主と小作人は収穫を同率分配，農業税は定率徴収　3. 一人又は二人の貧困農家の農業税査定に当り一人を二人，二人を三人と計算　4. 地方附加公糧は正税の二%内　とする修正が行なわれ，農業税の合理負担が意図されている。しかしいずれにせよ農民の税負担は他に比較してなお沈重であることは明らかである。薄一波は「農民にはひきつづき相当の負担をしてもらわなければならない。勝利と恢復のために，ここしばらく農民の負担を軽減する見込が立たない」と述べ，経済構造上，国家資本蓄積の荷手は農民以外になく，負担沈重は止むをえないとしている[39]。

税収の調整には，直接公私関係に結び付くのではないが，なお一つの問題がある。それは中央と地方間の税収調整である。

一九五〇年三月実施の統一国家財政経済工作によつて，財政収支は中央政府に集中管理されることになつた。同年三月公布の「一九五〇年度財政収支の統一管理に関する決定」によれば，財政制度は中央，地方（大行政区，省，市）の二級制となり，財政収支は次のように配分

37　曽凌：中華人民共和国貨幣制度的優越性，三四頁。
中国研究所編，中国経済年報，第一号，一二七頁。

38　J. Stalin: op. cit. p. 43.
蕭林：談談我国過渡時期的価格政策；七三～八〇頁。

39　薄一波：関於一九五〇年度全国財政収支概算草案的編成，一九四九年十二月二日，中国国際貿易促進委員会編，上掲書，二九頁。

される。

	税収		公営企業収入		その他収入	
収入	農業税(公糧)。塩税。貨物税。工商税。	薪資報酬所得税。存款利息所得税。印花税。遺産税。交易税。屠宰税。特種消費行為税。房産税。牧税。碼頭使用費。その他地方税。国家公糧の15%以内の地方附加公糧。	中央直接管理の公営企業収入および減価償却準備金。	地方管理の公営企業収入および減価償却準備金。	整理倉庫物資。戦争接収物資。漢奸戦犯反逆者の没収財産。新解放城市接収の金銀外国貨幣およびその他の実物収入。中央級の公産収入。中央級の司法公安機関没収の現金外国貨幣およびその他実物収入。各種中央級の手数料。	地方各級の公安司法機関没収の現金外国貨幣およびその他物資収入。地方各種の手数料。地方公産収入。
	中央	地方	中央	地方	中央	地方
支出	国防費。行政費。外交費。公安費。政治事業費。中央直接管理の大中小学文教機関団体学校費。中央直属の衛生事業費。社会事業費(軍人優待，援護，救済等の費用を含む)。経済建設費と国営企業投資(工業，貿易，銀行，鉄道，交通運輸，農業，林業，水利建設投資を含む)。		公安隊費。行政費。国営企業投資と経済建設費(農林，水利，交通，治水を含む)。文化衛生事業および県立中学以上の教育事業費。社会事業費(優待，援護，救済を含む)。			
	中央		地方			

分散管理方式の惰性による放漫な財政運用に基因する面もあろうが，財政収入を急激に中央政府に集中した結果，地方政府が正常な財政機能を果しえない事態が生じたといわれる[40]。

税収の調整において中央，地方の税収調整は行なわれなかつたが，上述の理由からこの新財政制度は年余にして改正された。すなわち一九五一年三月「一九五一年度財政収支系統割分に関する決定」によつて，二級制は中央，大行政区，省(市)の三級制に大改造され，次のような区分が行なわれた。

40 Yuan-Li Wu: op. cit. p. 163.

収入	税収				公営企業収入		その他収入		
	農業税(公糧)。関税。塩税。	貨物税。工商業税(営業税，所得税，臨時商業税，攤販業税)。印花税。交易税。存款利息所得税。	屠宰税。契税。房地産税。特殊消費行為税。使用牌照税。		中央直轄経営管理の国家企業収入。	大行政区以下の経営する国営企業収入。	整理倉庫収入。中央級行政司法手数料(土地所有証費収入を含む)。内外債権収入。国家銀行収入およびその他の収入。	煙酒専売利潤。	地方行政司法手数料その他の収入。
	中央	中央と大行政区省(市)の比例配分	大行政区と省(市)の均分		中央	大行政区と省(市)の均分	中央	中央と大行政区省(市)の比例配分	大行政区と省(市)の均分
支出	国防費	経済建設投資事業費		社会文化教育事業費			行政管理費		党派団体補助費
	陸，海，空軍経常費。国防建設費。作戦費。軍工生産費。作戦支前費。	国営企業投資。経済建設事業費(1950年度の区分による)。その他投資，事業費。	各級地方投資，事業費。	教育費(中央直属の大学専科以上の学校，各高級科学研究所，中小学と民族学院，中央級幹部訓練費，社会教育費)。 文化事業費(中央放送局と地方で国際ニュースを受授する放送局，新華社各級組織，国営映画フイルム工場，映画経理公司，新華書店と中央直営の文化機構，出版社，ニュース館，劇場)。 衛生事業費(医薬公司と新接収の教会医院と教会学校費，中央級医院，医療隊，防疫院，療養院費)。 社会事業費(傷痍軍人救済費，失業工人救済費，範囲大きい災荒救済費)。	教育費(大行政区直属の大学専科以上の学校，中小学分院と民族学院，分院，省(市)直属の独立学院，専科学校，完全師範，中小学，地方級の幹部訓練費，社会事業費，一般小学簡師)。 文化事業費(各地区，省(市)のローカル放送局，地方的新聞，出版社と書店，区，省(市)の劇場，文工団，宣伝隊と紀念建築経費)。 衛生事業費(地方級医院，医療隊，防疫隊，療養院費)。 社会事業費(傷痍軍人救済費，一般災荒救済費と孤児等の救済費，参戦，剿匪傷亡民兵救済，政権幹部老弱廃退休人員の生産補助費，移民費の募金基金外費用)。		央級行政経費。外交費。業務費。財務費。公安団隊費と特別費。司法費司法業務費と囚人食糧。糧食局，塩務局，税務局の費用。配給制幹部家族補助費。一般印刷費(含徴収費)。政治事業費。	地方級公安団隊費と特別費。司法費司法業務費と囚人食糧。糧食局，塩務局，税務局の費用。配給制幹部家族補助費。一般印刷費(含徴収費)。政治事業費。土地改革費。	各級党委，大衆団体と文化団体活動費の補助。
	中央	中央	大行政区省(市)	中央		大行政区，省(市)	中央	大行政区省(市)	中央，大行政区，省(市)

財政の三級制によつて，中央権限の一部が地方に移管され，いわゆる「統一指導，分級負責」の方針が明らかにされた。これは従来の「統一指導，集中管理」を原則的に変化させるものではないが，再び財政権の地方分権的傾向を強めるものとして注目されるのである。

すでに述べるように，工商業の調整は，その包括する各個の問題を解決し，究極において中国経済を根本的に好転させる条件を創造することであつた。

中国経済の根本的好転の集約的指標は，財政収支の平衡，物価の安定，国民経済の恢復である。

（イ） 財政収支の平衡

一九五〇から五二年にいたる財政収支の規模と構造は次の通りである。

	1950		1951		1952	
	金額	比率	金額	比率	金額	比率
	十億元(百万米弗)		十億元(百万米弗)		十億元(百万米弗)	
収入	69,439.6 (2,153)	100	142,085.6 (6,251)	204.6	189,278.1 (8,518)	271.6
支出	68,081.5 (2,110)	100	119,023.8 (5,237)	174.8	163,218.6 (7,345)	239.7

		1950		1951		1952	
		金額	比率	金額	比率	金額	比率
		十億元(百万米弗)		十億元(百万米弗)		十億元(百万米弗)	
収入	税収入	48,985.5 (1,518)	70.5	81,133.0 (3.570)	57.1	96,218.2 (4,330)	50.8
	工商税	29,878.3 (926)	32.9	58,477.8(2,573)	28.6	68,983.0(3,104)	24.1
	農業税	19,104.8 (592)	29.6	21,699.2 (955)	18.2	25,602.3(1,152)	17.1
	その他	2.4	8.0	956.0 (42)	10.3	1,632.9 (74)	9.6
	公営企業収入	8,694.4 (270)	12.5	30,534.7 (1,343)	21.5	46,578.8 (2,096)	25.6
	信貸保険収入	3,274.2 (102)	4.7	5,678.4 (250)	4.0	2,510.0 (113)	1.3
	その他	8,485.5 (263)	12.2	24,739.5 (1,088)	17.4	43,971.1 (1,979)	22.3
	計	69,439.2 (2,153)	100	142,085.6 (6,251)	100	189,278.1 (8,518)	100
支出	国民経済建設費	17,356.1 (538)	25.5	35,109.7 (1,545)	29.5	73,069.9 (3,288)	44.8
	文化教育建設費	7,552.2 (234)	11.1	13,436.1 (591)	11.3	22,332.5 (1,005)	13.7
	国防費	28,274.3 (876)	41.5	50,608.2 (2,227)	42.5	42,777.0 (1,925)	26.2
	行政費	13,132.0 (407)	19.6	17,456.4 (768)	14.7	19,336.9 (870)	11.8
	その他	1,767.4 (55)	2.6	2,413.4 (106)	2.0	5,702.3 (257)	3.5
	計	68,082.0 (2,110)	100	119,023.8 (5,237)	100	163,218.6 (7,345)	100

財政収支の規模は歴年拡大し，かつ完全に均衡している。

財政収入にしめる税収比率の低下は，国民負担の軽減を，また公営企業収入比率の増大は，公営経済の発展を示すものであつて，生産関係の質的変化を如実に表わしている。

財政支出における経済建設費の比率増大と国防費の比率低下は，財政の健全性を高める傾向を意味する。ただし行政費の中には軍事費とみられるものがあり，さらに工業化は近代的な

国防を建設することが目的の一つとされている事情からして，経済建設費の中には，いわゆる軍需費が含まれているものと考えられる。したがつてこれら広義の軍事費を考慮すれば，国防費の比率は若干増大し，経済建設費および行政費の比率はそれだけ減少しよう。ともかく国防費が全支出の三分の一前後をしめる現状は，必ずしも健全ではなく，この種の不生産的支出は，インフレーションの主たる要因であることは明らかである。中国財政がインフレーション的傾向を原則的に払拭するのは一九五三年以後のことである。

なお国民所得にしめる財政収入の比率は，石川滋試算によれば，一九五〇年国民所得一七一億米弗の一六・四%，一九五一年同一一〇億米弗の五三・七%，一九五二年同一八〇億米弗の四三・三%となつており，きわめて高率である[41]。

（ロ）物価の安定

財政収支が完全に平衡し，貨幣増発による赤字補填の矛盾を止揚したため，中国の物価は概ね安定している。

すなわち全国卸売物価指数は

年　月	1950. 3	1950. 12	1951. 1	1951. 12	1952. 6
指　数	100	88.6	101.3	100.3	95.2

である[42]。さらに統制価格と自由価格について，例を上海にとれば

	1949				1950				
	9	10	11	12	1	2	3	4	5
統制価格	12.19	16.8	44.6	49.9	78.8	107.0	100.0	90.9	87.7
卸売価格	13.6	20.5	60.5	62.4	83.6	110.6	100.0	88.4	84.3
	1950							1951	
	6	7	8	9	10	11	12	1	2
統制価格	85.4	84.6	84.6	80.7	81.5	81.7	81.2	84.4	81.0
卸売価格	93.6	99.3	100.8	102.2	106.4	106.4	102.6	102.6	103.0

である[43]。

一九五〇年来以降，多少の物価騰貴を示しているが，騰貴率は小さく，インフレーショ

41　アジヤ政治経済学会編，中国政治経済綜覧，三八二頁。なおその註にこの数字は過小であるとしているがスタンフォード大学 Yuan-Li Wu 博士の推計によれば一九五三年の中国国民所得は一八〇億弗から二三七億弗となつている (Yuan-Li Wu: op. cit. p. 248)。

42　李富春：中国工業的目前情状和我們的努力方面，一九五一年十月三十日，中国国際易貿促進委員会編，上掲書，九〇頁。

43　Yuan-Li Wu: op. cit. p. 88.

ン的性格はみられない。

(ハ) 国民経済の恢復

主要工農生産物の生産は

	銑 鉄	鋼 塊	鋼 材	セメント	石 炭	原 油
最前最高	100.0 (2,131千噸) (1942)	100.0 (853千噸) (1943)	100.0 (844千噸) (1943)	100.0 (2,220千噸) (1943)	100.0 (64,974千噸) (1942)	100.0 (75百万ガロン) (1943)
1949	10.9	15.8	17.8	30.9	44.5	38.0
1950	42.9	60.5	51.3	65.8	58.7	73.1
1951	63.5	89.4	88.3	116.2	73.0	94.2
1952	83.3	133.7	150.6	133.8	89.9	136.0

	電 力	綿 糸	綿 布	食 糧	棉 花
戦前最高	100.0 (5,654百万K.W.) (1944)	100.0 (2,455千梱) (1930)	100.0 (942百万米) (1930)	100.0	100.0
1949	72.3	72.4	72.6	74.6	52.0
1950	76.6	97.0	111.8	87.3	83.2
1951	97.0	108.0	143.0	95.5	122.2
1952	118.6	145.5	208.3	108.2	151.3

であつて[44]，一九五二年において，国民経済規模は，ほぼ戦前最高水準に達している。

III. 調整と社会主義改造

中国の革命は，周知の通り，二の段階に区分される。すなわち第一段階で民主主義革命，いわゆる新民主主義革命を行い，第二段階で社会主義革命を行なう。レーニンは，各国はソビエト共和国と情勢，条件が同一ではなく，それぞれ特殊情勢をもつものであるから「決して機械的にわれわれの策略を踏襲すべきではなく，この策略を深思熟慮して変更し，もつて特殊的具体条件に適合さすべきである」と教示しているが[45]，中国の社会主義革命をして，その先駆的革命としての新民主主義革命を行なわしめた特殊的具体条件は，中国前社会の殖民地的，半

44 Yuan-Li Wu: op. cit. p. 260.
中国研究所編，図解中国の経済，七七頁。但し食糧，棉花の一九五〇～五二年は三木推計。

45 瘳蓋隆： 中国的社会主義改造，一〇九～一一〇頁。

殖民地的，半封建的性格であつた。したがつて明らかなように民主主義革命の仕務は殖民地的，半殖民地的，半封建的社会形態を改変して民主主義的社会を成立させることであつて，その社会性格はいわゆるブルジョア民主主義革命である。ただしこのブルジョア民主主義革命は，旧式のブルジョア革命がブルジョア独裁の資本主義社会を成立させるのとは異なり，労働者の指導による各革命階級連合独裁の社会を成立させる新式の革命であるとする。この意味で，この社会が新民主主義的社会であり，この革命が新民主主義革命であるといわれる。

一九四九年十月人民民主独裁の中華人民共和国が発足したが，これは新民主主義的社会が成立し，革命の第二段階である社会主義革命が開始されたことを意味する。

社会主義革命の任務は，新民主主義的社会を改変して社会主義的社会を成立させることである。すなわち「国家の社会主義工業化を実現し，農業，手工業と資本主義工商業に対する社会主義改造を完成することである」[46]。

資本主義工商業の社会主義改造には，一般に没収，強制陶汰および買収の三種の方法が考えられている。

没収は，改造の方法としては最も簡便で，命令もしくは強制手段によつて，資本主義工商業を接収する方法である。

強制陶汰は，国家が原料，資源を掌握し，生産，経営を統一処理する条件の下で，資本主義工商業を計画内に組入れず，原料，資源を供給または割当てず，それらが存続するための社会任務を与えずして，自滅させる方法である。

買収は，資本主義工商業を一定の代価で買上げる方法である。

中国においては，以上の三方法のうち，没収方法が官僚ブルジョアに対して採用され，官僚資本主義工商業を没収したのみで，強制陶汰とともに一般に採用されず，専ら買収の方法が実施されている。ただし買収の方法は一度に全代価を支払うのではなく，資本家に利潤獲得を認容し，その利潤を買収代価の一部とし，逐年漸進的に買収を完了する形式をとるものである。

おもうに新民主主義社会の政治的特質は次の諸点にあろう。

1. 新民主主義社会は労働者，農民，民族資産家階級，小資産家階級およびその他革命分子の連合による人民民主独裁の政権をもつ社会である。いわゆるブルジョアジーは，労働者，農民とともに共同的政権担当の一員である。

2. 新中国の人民民主独裁は，労働者，農民，民族資産家階級および小資産家階級の連合政権の形態であるが，それは労働者の指導による労農連盟を基礎とする，いわゆるプロレタリアートの掌握する政権であつて，けつしてブルジョアジーの支配する政権ではない。ブルジョ

46　中華人民共和国憲法，序文。

アジーは，もはや弱体化された勢力であつて，プロレタリアートは完全な独裁をもたないが独裁的基本役割を果しうる地位にある。したがつて社会主義改造は現政権の下で遂行しうる。

3. 国際上，外部から反革命を誘発する緊迫した情勢はない。

このような政治的条件の下において，資本主義工商業に対する社会主義改造を，没収および強制陶汰の方法を採用して暴力的，強制的に断行する必要はなく，漸進的な買収方法の採用を可能ならしめるのである。

資本主義工商業がその存在を認容され，かつその存在を可能ならしめる政治的条件は，いうまでもなく資本主義工商業を必要とする経済的条件に基礎づけられることによつて，現実的意義をもつ。資本主義工商業の存在が承認され，かつその発展が擁護される経済的条件は

1. 中国近代工業が発展せず，社会主義的国営工業の発展もなお不十分であり，かつ重工業中心であるため，一部工業生産を分担し，城郷物資交流を進行し，広大な人民，なかんづく農民の物資需要を充足する上に資本主義工商業を必要とすること

2. 資本主義工商業の蓄積資本を社会主義工業の資金として利用すること

3. 資本主義的企業を利用し，国家が企業の技術幹部および管理幹部の訓練を行い，資本主義工商業の国有化を準備すること

4. 資本主義工商業によつて千万労働者の就業とその家族数千万人の生活を維持する必要があること

であつて，すなわち生産拡大，需要充足，資金蓄積，人材訓練，就業維持，商品流通拡大等々を内容とする国民経済の恢復，発展のため，資本主義工商業の生産力を軽視しえない客視的要求に基づくのである。

このように社会主義的工商業と資本主義的工商業のいわゆる分工合作が必要であるために，中国経済政策の具体工作は「公私兼顧」を原則とし，対資本主義工商業政策の一面として「利用」策が採用される。つまり上述のような国民経済と人民生計，すなわち国計民生に有利な積極性が利用されるのである[47]。

しかしながら資本主義工商業政策の本質は，その社会主義改造にある。

元来資本主義工商業は，

1. 生産手段が資本家に私有され，資本家と労働者は搾取者と被搾取者の関係にあること

2. 資本家の目的は利潤追求を目的とし全社会の拡大する物質文化の必要を充足する目的をもたないこと

3. 企業生産が社会化し，生産が全社会の協同の結果であるにもかかわらず，生産手段と

47 寥蓋隆：上掲書，八五～八六頁。
白瑞西：改造資本主義工商業的道路，六頁。

生産の成果が資本家の所有に帰すること

を特質とするものであると規制されている。このように資本主義工商業に内在もくしは外在する，いわゆる労働者と資本家の矛盾，生産と消費の矛盾，企業組織と社会との矛盾は社会主義発展の重大な障害となるものであつて，対資本主義政策の他の一面に「制限，改造」策が採用されるのである。いわば上述の国計民生に不利な消極性は制限され，資本主義工商業は逐次社会主義に改造されなければならない[48]。

すでに明らかにした通り，資本主義工商業に対する利用，制限，改造の措置は一律機械的に実施されることはない。同時に改造も一挙暴力的に断行されるのではなく，各種の形式による国家資本主義を通じ，買収方式によつて漸進的に完成される。

国家資本主義は，共同綱領第三条に示されるように「私人資本と国家資本が協同する経済」である。国家資本主義は，資本主義的所有制と社会主義的所有制をもつ矛盾形態の経済であるが，資本主義所有制をその内部において社会主義化させる歴史的任務をもち，その一端は資本主義，他の一端は社会主義に連結する，資本主義から社会主義への過程的経済としての意義をもつ[49]。

国家資本主義は利用，制限，改造の程度，たとえば公私の連繋が一時的か経常的か，一部的か全面的か，国家の指導が間接的か直接的か，外部的か内部的かによつて低級，中級．高級の三種形式に分けられ，各々次の如き特長をもつものといわれる[50]。

(1)　低級形式（収購，経銷，批購零銷）

収購（かいあげ）は国営商業が生産物の規格，品質に応じ合理価格で臨時または定期に私営工場から一定量の生産物を買上げる方法である。この方法は資本主義的企業における生産，経営の盲目性を制限する作用をもつている。

経銷（とりつぎはんばい），批購零銷（まとめかいころり）は私営商店が現金で国営商店から商品を仕入れ，卸と小売の差額利潤をうる方法である。経銷の私営商店は仕入先の国営商店と契約を結ぶのであるが，この契約実行にあたつて簡単な計画が要請される。しかし批購零銷はこの種の計画性はない。

低級形式の国家資本主義は，公営企業との連繋，協同が間接的，一時的，一部的な資本主義的企業であつて，国家は原料仕入れ，生産，生産物販売もしくは卸買い，卸売りまたは卸買い小売りの経営環節においてわずかにその一環節を掌握するに過ぎない。この形式は資本主義所有制の改変にふれることはなく，企業内部の労資関係と外部の公私関係にいまだ適当な調節が行なわれてはいない。

48　瘳蓋隆：上掲書，八七頁。
49　周有光：従資本主義到国家資本主義，経済導報，一九五〇年，第四九号。
50　周有光：上掲論文，上掲書。
　　白瑞西：上掲書，一五～二四頁。

(2) 中級形式（加工，訂貨，統購，包銷，代購）

加工は国家機関，国営企業が，原料，半製品を提供し，私営工業に委託加工を行なわせ，加工製品の納入後，規定の加工費を支払う方法である。

訂貨は国営企業が私営工業に製作を発注し，必要あれば契約金の一部を前払いし，または原料の一部を配給する方法である。

統購は国家が国計民生に関係ある生産物，たとえば糧食，棉布，棉糸等に対して国営企業に買上げさせる方法で，私営企業の自売を一切許可しない，いわゆる供出である。

包銷は国営企業が私営工業と契約し，一定期間内にその生産物の販売を請負う方法である。

代銷は私営商店が国営商業あるいは合作社商業の委託をうけ，一定の保証金を納入し，規定の計画と価格で商品の販売を代行し，一定の手数料をうる方法である。

代購は私営商店が国営商業あるいは合作社商業の委託をうけ，規定の品種，規格，数量，価格で特産品の買上げを代行し，一定の手数料をうる方法である。

この外に，商業において公私連購，代進代出，公私連営がある。

中級形式の国家資本主義は，公営企業との連繋が比較的に直接的，経常的，固定的な資本主義的企業で，一部の生産資料と経営資金，たとえば加工，訂貨の企業の原料は国有，すなわち社会主義的全民所有であり，その企業の生産あるいは経営はすでに一定程度国家計画に組入れられ，経銷，統購，統銷の商業において商品提供と販売の環節は完全に国家計画の支配をうけている。公営経済の指導強化と労働者の監督の実現によつて，また国家のための生産，経営によつて企業内部および外部の矛盾がある程度解決されている。しかし国家は全経営環節の一または二を掌握するにすぎず，公私の連繋は外部的であり，依然として資本主義所有制が維持されるため，公私関係，労資関係の矛盾はいまだ有効に調節されない。

(3) 高級形式は公私合営である

公私合営は国家が投資を行い，幹部を派遣し，私人資本家と合同して企業を経営する方法である。

公私合営の国家資本主義は半社会主義的性格をもち，企業は国家と資本家の共同所有であり，かつ社会主義成分が指導的地位をしめる。企業は国家が直接指導し，社会主義的方式で行なわれる。国家派遣の幹部（公方）と労働者は一団となつて企業の指導的地位につき，労働者の被搾取的地位は転化する。生産と経営は全環節が国家に掌握され，国家計画の直接支配の下に資本家とその代理（私方）は国家の直接指導と教育をうけ，社会主義的改造される。公私合営企業は，資本主義から社会主義へいたる過渡形式の典型である。しかし公私関係，労資関係の矛盾は有効に調節されるが，いまだ完全に解決されてはいない。

このように利用，制限，改造は，資本主義工商業の社会化水準にしたがい，それに適応する各種不同の形式が採用される。「隠歩前進」は中国経済社会主義化政策の最も注目すべき特性である。しかしながら，資本主義工商業のもつ労資関係の矛盾は改造なくして止揚されず，また公私関係の矛盾も揚棄されない。利用から制限，改造へ，また国家資本主義における低級形式から中級形式へ，さらに高級形式への系列的進行は，資本主義工商業の辿る歴史的軌道であり，時期的，段階的に特定の改造方式が重点工作として指示されている。

すでに明らかにする通り，中国の新民主主義社会は過渡的矛盾社会である。国民経済は資本主義と社会主義の二所有制をもつ。これは経済に存在する客視的矛盾であつて，この矛盾が「公私兼顧」の二重性格的経済政策をうみだすのである。また資本主義工商業は国計民生に有利な作用と不利な作用をもつ。それは資本主義に存在する客視的矛盾であつて，この矛盾を解決するため一面において利用，他面において制限，改造の二重性格的対資本主義工商業政策の実施を余儀なくされる。

工商業の調整は，いうまでもなく過渡時期における公私兼顧，利用と制限，改造の二面的政策の具体工作である。しかしそこに指示される収購，加工，訂貨の方法は，単なる資本主義工商業を救急するその繁栄策ではなく，国家資本主義における中級形式であつて，これは資本主義工商業がすでに利用の限界を越えて，その活動を制限しこれを社会主義改造する段階に達し，それなくしてそのもつ内的，外的矛盾が解決されないことを示し，なお現実が中級形式の国家資本主義を必要とすることを明らかにするものである。

加工，訂貨等の国家資本主義は，中級的性格のため資本主義工商業の矛盾を完全に解決できないが，それによつて高級形式の国家資本主義，すなわち公私合営への転機を醸造し，公私合営はまた逐戸個別公私合営から全行業公私合営に発展し，その矛盾は一層急速かつ効果的に解決される。

資本主義工商業の改造において，国家資本主義の中級形式が支配的となり，その高級形式たる公私合営を準備する時期にいたつて，社会主義革命は，なお随伴した，いわゆる経済を民主改革するブルジョア民主主義革命の基本任務を完了し，その本格的な軌道に突入することになる。社会主義革命は過程的にいくつかの小段階に区分されるであろうが，この時期は，上述の意味で，社会主義革命の初期小段階を劃するものと考えうる。一九五三年はまさにその劃期的時期と見做される。一九五四年九月公私合営工業暫行条例が公布され，公私合営は逐戸個別公私合営から全行業公私合営へ発展した。

(昭和32年4月26日受理)

リンモリブデン酸アンモニウムの硝酸に対する溶解度（続報）

上　野　幸　三

The Solubility of Ammonium Phosphomolybdate to Diluted Nitric Acid —— Continuation

Kozo Ueno

Abstract

Ammonium phosphomolybdate, prepared at the temperatures of 25–65°C at the intervals of 10°C, respectively, and the samples, immersed in the diluted nitric acid (2 : 10,000) over night at room temperature, proved to be identical by the X-ray powder method.

Thus, we believe that the difference in the solubility of ammonium phosphomlybdate, obtained at 25–65°C, to the diluted nitric acid is due to the difference of particle size, as we assumed in the previous paper.

We calculated the ratio of radii of ammonium phosphomolybdates from the relation between solubility and surface tension, and obtained the results that the radius of ammonium phosphomolybdate prepared at 65°C was 2.5 times as large as that prepared at 25°C.

I. 緒　　言

著者らは前に[1] リンモリブデン酸アンモニウムの沈デン洗浄剤としては，柴田氏[2] らの結果とは反対に硝酸 (2 : 10,000) が不適当であるという結論に達し，これは恐らくリンモリブデン酸アンモニウムが硝酸 (2:10,000) に溶けるためであろうと考え，前報[3] において硝酸 (2:10,000) に対する溶解度を調べた。その結果 25～65°C の温度範囲で生成した試料についての，室温における溶解度は高温で生成したものの方が小であることを見出し，沈デン生成をコロイド化学の立場から論じた von Weimarn の説によつて，生成温度が違うことによつて沈デン粒子の大きさが異なり，その結果として硝酸に対する溶解度の差が生ずるものと推定した。

1) 上野： 室工大研報, **1**, 787 (1954).
2) 柴田・築山： 分析化学, **1**, 197 (1952).
3) 上野： 室工大研報, **2**, 147 (1955).

本報告においては，著者らは生成温度を変えたリンモリブデン酸アンモニウムについてのX線粉末法による結果と，25°および65℃で生成したリンモリブデン酸アンモニウム粒子半径の比の計算結果とについて報告する。

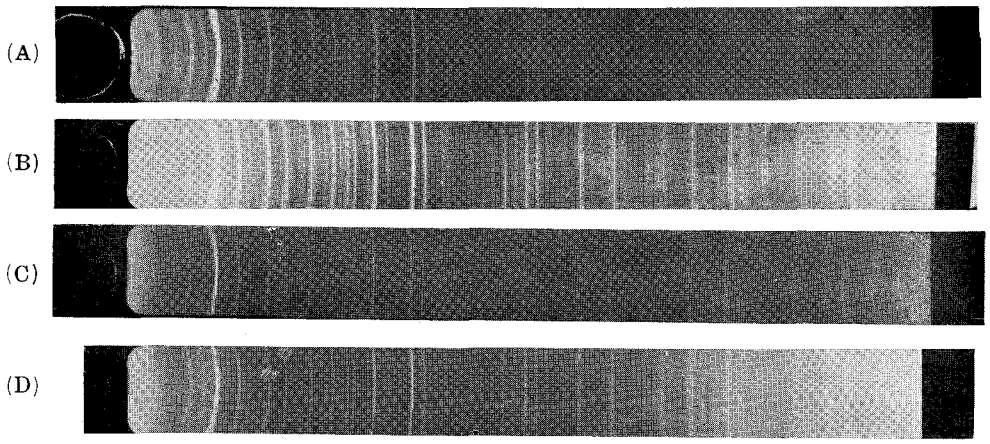
II. X線粉末法の結果

25°, 35°, 45°, 55°および65℃の各温度で第2リン酸ソーダ ($Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$) (特級) から，前報[3] と同様の操作でえられたリンモリブデン酸アンモニウムと，これらの試料の各一定量を硝酸 (2:10,000) 50 mℓ の入つた共栓つき三角フラスコにとり，前報[3] の溶解度測定の場合と同様の操作によつてえられた5種類の試料について，X線粉末法による写真をとつた。その際の条件は次の通りである。

(i) 対 陰 極： 銅，フィルターはニッケル箔を使用

(ii) カメラ直径： 90.4 mm

それらの写真のうち，著者らの実験の最高および最低温度で生成した試料と，これを硝酸処理したものとを第1図に示した。



第1図 リンモリブデン酸アンモニウムのX線写真. (A) 25℃で生成したもの；(B) 同上を硝酸処理したもの；(C) 65℃で生成したもの；(D) 同上を硝酸処理したもの。

第1図のX線写真をみると，この写真の精度の範囲内では，25°および65℃で生成した試料の間には差がみられず，また硝酸処理を施したものと未処理のものとの間にも差がみられない。

これらの写真のうち25℃で生成した硝酸未処理の試料の線の強度と，J. D. Hanawalt お

4) J. D. Hanawalt and I. K. Frevel: Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **10**, 457 (1938).

よび I. K. Frevel[4] が測定したリンモリブデン酸アンモニウム ($(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3 \cdot 3H_2O$) との比較を第1表に示す。

第1表の結果から著者らの方法で生成したリンモリブデン酸アンモニウムと Hanawalt の試料とは全く同一であることがわかつた。また硝酸 (2:10,000) で処理したものも未処理のものも，全く組成変化はみられなかつた。

従つて前報[3] で著者らが推定したように，25～65℃ の温度範囲で生成したリンモリブデン酸アンモニウムの，室温における硝酸 (2:10,000) に対する溶解度の差は，試料が作られる時の粒子の大きさの違いによるものであると結論できる。

第 1 表

試料 (No. 1)[a]		$(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3 \cdot 3H_2O$[b]	
d[c] (Å)	強度	d, (Å)	I^d/I_1[e]
8.27	vs	8.3	0.50
5.88	m	5.8	0.25
4.77	w	4.82	0.10
4.14	m	4.18	0.25
3.71	m	3.70	0.14
3.36	vs	3.39	1.00
3.11	vw		
2.91	s	2.92	0.50
2.75	m	2.75	0.16
2.61	vw		
2.49	s	2.49	0.50
2.29	m	2.29	0.30
2.13	w		
2.06	m	2.06	0.25
1.941	m	1.94	0.12
1.892	m	1.89	0.25
1.845	vw	1.84	0.12
1.797	m	1.80	0.20
1.755	m	1.76	0.20
1.681	w	1.69	0.12
1.647	s	1.65	0.40
1.585	m	1.59	0.12
1.528	vw		
1.480	s	1.480	0.60
1.435	m	1.440	0.30

第 1 表 (続 き)

試 料 (No. 1)[a]		$(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3 \cdot 3H_2O$[b]	
d[c] (Å)	強 度	d (Å)	I^d/I_1^e
1.414	vw		
1.395	vw		
1.373	vw		
1.352	vw		
1.323	w		
1.284	w	1.290	0.08
1.256	w	1.260	0.04
1.229	vw	1.230	0.02
1.201	m	1.205	0.12
1.177	m	1.180	0.08
1.154	m	1.156	0.12
1.133	m	1.135	0.08
1.112	w		
1.082	w		
1.056	w	1.055	0.06
1.008	w	1.005	0.04
0.961	vw		
0.954	vw		
0.953	vw		
0.917	m		
0.909	w		
0.884	m		
0.874	m		

a: 25℃で生成し，硝酸 (2:10,000) 処理を施さないもの
b: Hanawalt の表[4] による
c: 面 間 隔
d: 廻折線の強さ
e: 最も強い廻折線の強さ
s=strong, m=middle, w=weak, v=very (いずれも廻折線の強さを表わす)

III. 沈デン粒子の大きさ

M. L. Dundon ら[5] は難溶性塩類に関して，表面張力と溶解度との間には次の関係が成立つことを示した。

5) M. L. Dundon and E. Mack, Jr.: J. Amer. Chem. Soc., **45**, 2479 (1923); M. L. Dundon: Ibid., **45**, 2658 (1923).

$$\frac{RT}{M}\ln\frac{S_r}{S}=\frac{2\sigma}{\rho}\frac{1}{r} \qquad (1)$$

ただし R は気体恒数，T は絶対温度，M は分子量，S_r は半径 r の粒子の溶解度，S は普通の大きさの粒子の溶解度，σ は表面張力，ρ は密度を表わす。

上述のように生成温度の異なつたリンモリブデン酸アンモニウムの溶解度の差は，粒子の大きさの違いにもとずくものと考えられるから，25° および 65°C で作られたリンモリブデン酸アンモニウムの室温における硝酸 (2:10,000) に対する溶解度の実測値[3] を用い，多少の仮定を設けて 25° および 65°C で作られたリンモリブデン酸アンモニウム粒子の半径の比を，(1) 式によつて計算する。

それにはまずリンモリブデン酸アンモニウムの分子量が知られていなければならない。しかしリンモリブデン酸アンモニウムの組成そのものがはつきりしていないので，まだ正確な分子量は知られていない。しかしそれでは計算は不可能であるので，リンモリブデン酸アンモニウムの分子量を次のようにして求めてみた。すなわち第 2 リン酸ソーダからリンモリブデン酸アンモニウムを作つた際に，試料中のリン含量を求めるために次の式を用い[1]，

$$P(\%)=\frac{\text{沈デンの重量}}{\text{試料の重量}}\times f\times 100$$

係数 f に対しては経験的な数値 0.01456 を用いていたが，著者らは第 2 リン酸ソーダからリンモリブデン酸アンモニウムを作つたのであるから，上式の $P(\%)$ としては理論値 21.820 を用い，第 2 リン酸ソーダ 0.1000 g から生成されたリンモリブデン酸アンモニウムの重量から，係数 f を求めると第 2 表のようになる。

従つて前報[3] で著者らが使用した係数 f の 0.01456 の代りに，第 2 表の平均値 0.01458 を

第 2 表

実験番号	試料, (g)	沈デン, (g)	P, (%)	f
1	0.1000	1.5046	21.820	0.014502
2	〃	1.5032	〃	0.014516
3	〃	1.4945	〃	0.014600
4	〃	1.4923	〃	0.014622
5	〃	1.4939	〃	0.014606
6	〃	1.4843	〃	0.014602
7	〃	1.4909	〃	0.014636
8	〃	1.4935	〃	0.014610
9	〃	1.5008	〃	0.014539
			平　均	0.014581

用い，$f=P/M$ から M を求めると，$M=2124.49$ となる。ただし $P=30.975$ とする。この 2124.49 なる値をリンモリブデン酸アンモニウムの分子量とする。

S すなわち普通の大きさの粒子の溶解度に対しては，Seidel の溶解度の表[6] にのつている 1,000 g の水に対する溶解度の値，すなわち 0.238 g を2:10,000 の硝酸に対する溶解度としても大差はなく，これを 50 g，すなわち 50 mℓ の硝酸 (2:10,000) に対する値に換算して 0.0119 g とし，S_r すなわち半径 r の粒子の溶解度に対しては，それぞれ 25° および 65°C で作られたリンモリブデン酸アンモニウムに対する著者らの実測値を用いる。参考のために 50 mℓ の硝酸 (2:10,000) に対するリンモリブデン酸アンモニウムの溶解度の実測値[5] を第 3 表に示す。

第 3 表

沈デン生成温度 (°C)	25	35	45	55	65
溶 解 度, (g)	0.0899 0.0843 0.0865	0.0711 0.0741 0.0699	0.0587 0.0592 0.0549	0.0340 0.0386 0.0404	0.0260 0.0238 0.0289
平 均	0.0869	0.0717	0.0576	0.0377	0.0262

第 3 表に示した溶解度は 50 mℓ の硝酸 (2:10,000) に対するもので，50 g の硝酸に対するものではないが，硝酸が非常にうすいので水とほとんど同じと考えても差支えなく，従つて硝酸 50 mℓ の重量は 50 g と等しいと考えてよい。

なお Seidel の表にのつている値は 15°C のものであり，著者らの実測値は室温 (18°±2°) における値であるが，計算の場合には著者らの実測値を 15°C のものと等しいと仮定する。

(1) 式の σ および ρ の値が知られている時は，r の大きさを計算できるのであるが，リンモリブデン酸アンモニウムに対するそれらの値は知られておらず，また他にこれらを求める適当な方法もみあたらない。それで以上の値を用いて，25° および 65°C で作られたリンモリブデン酸アンモニウムの粒子半径の比を求める。

(1) 式から

$$r=\frac{M}{RT}\,\frac{2\sigma}{\rho}\,\frac{1}{\ln\dfrac{S_r}{S}}=\frac{M}{RT}\,\frac{2\sigma}{\rho}\,\frac{1}{2.303\log\dfrac{S_r}{S}}$$

これに $M=2124.49$, $R=8.314\times10^7$ erg./deg./mol, $T=288°$ K, $S_{r_{65}}=0.0869$ g, $S_{r_{25}}=0.0262$ g, $S=0.0119$ g の数値を入れると，

6) A. Seidel: "Solubilities of Inorganic and Metal Organic Compounds", 3 rd Ed., Vol. I, 1104, D. Van Nostrand Comp., Inc., New York.

$$r_{25} = 4.462 \times 10^{-9} \frac{2\sigma}{\rho}$$

$$r_{65} = 1.124 \times 10^{-8} \frac{2\sigma}{\rho}$$

ただし $S_{r_{25}}$, $S_{r_{65}}$ はそれぞれ25°および65°Cで作られたリンモリブデン酸アンモニウムの15°Cにおける硝酸 (2:10,000) に対する溶解度，r_{25} および r_{65} はそれぞれの温度で作られたリンモリブデン酸アンモニウム粒子の半径を表わす。

従つて

$$\frac{r_{65}}{r_{25}} = 2.52$$

すなわち Dundon が用いた式のように固体の粒子半径が小さくなつても，固体の表面張力が変らないとすれば，65°Cで作られたリンモリブデン酸アンモニウムの粒子の平均半径は，25°Cで作られたものの2.5倍の大きさをもつこととなり，従てつ前報[3]で著者らが報告したように，溶解度は低温で作つたリンモリブデン酸アンモニウムの方が，高温で作つたものよりも大きいことが説明できる。

しかし上にも述べた通り，リンモリブデン酸アンモニウムの表面張力および密度に対するデータが全くなく，粒子半径を算出することができなかつたことは残念である。今後機会があつたらこれを算出してみるつもりである。

IV. 総　　括

以上の結果を要約すると次の通りである。

1. 25°, 35°, 45°, 55°および65°Cの各温度で作られたリンモリブデン酸アンモニウムも，またこれらを1晩室温で2:10,000の硝酸にひたしたものについても，そのX線粉末写真法による結果では全く組成の変化がなく，HanawaltがX線粉末法で解析した試料と全く同じであり，従つてリンモリブデン酸アンモニウムの硝酸に対する溶解度の差は，粒子半径の大きさの違いにもとづく。

2. 著者らが作つたリンモリブデン酸アンモニウムのうち，25°および65°Cの試料の粒子半径の比を，溶解度と表面張力との間の関係から計算し，65°Cで作つた粒子の半径は25°Cで作つた粒子の半径の約2.5倍であることを知つた。

終りにあたり，リンモリブデン酸アンモニウムのX線粉末写真の撮影およびその解析に御協力下さつた北海道大学理学部無機化学教室，ならびに実際にそれらを担当された同教室の

和田次康教官に厚い感謝の意を表わします。また本実験の結果について種々御討議下さつた本学の森田睦夫，松本昭彦の両教官に対しましても謝意を表わします。

(昭和31年4月　日本化学会第9年会で講演)
(昭和32年4月30日受理)

電位差滴定法における電極(双金属)の選択について—中和滴定* (第3報)

上野幸三・太刀川哲平

On the Selection of Bimetallic Electrodes for the Potentiometric Titration in Neutralization III

Kozo Ueno and Tetsuhei Tachikawa

Abstract

The potentiometric titration of strong acid (HCl) with weak base (NH_4OH) and weak acid (CH_3COOH) with strong base (NaOH) or vice versa has been studied in the previous paper. In the present paper, similarly, the potentiometric titration of H_2SO_4, $H_2C_2O_4$ and H_3PO_4 with NaOH was observed by using four bimetallic electrodes, Pt—Ni, Pt—Ag, Pt—W and Pt—Sb. The following results were obtained;

(1) In the titration of H_2SO_4 with NaOH, Pt—Ni couple is very good and Pt—W, Pt—Sb and Pt—Ag couples are fairly good. An inspection of titration curves shows that Pt—Ni and Pt—Ag are similar in trend, on the other hand Pt—W and Pt—Sb are similar too.

(2) In the titration of $H_2C_2O_4$ with NaOH, Pt—Ni is excellent. Pt—W, Pt—Ag and Pt—Sb are fairly good.

(3) In the titration of H_3PO_4 with NaOH, it is shown that the first end point more clearly appears than the second end point with all couples. With the exception of Pt—Ni, good results are not obtained with the others. Accordingly, it is impossible to use Pt—Ag, Pt—W and Pt—Sb for this titration.

(4) Pt—Ni couple gives the good indication of end points in all titrations. On the other hand, the end points obtained with Pt—Ag, Pt—W and Pt—Sb couples are sharper in the titration of $H_2C_2O_4$ with NaOH than in the titration of H_2SO_4 with NaOH.

I. 緒　　論

前報[1),2)]において電位差滴定法による中和滴定，すなわち強酸(塩酸)—弱塩基(アルモニア水)，強塩基(苛性ソーダ)—弱酸(酢酸)の滴定をPt—Ni，Pt—Ag，Pt—W，Pt—Sbの各四組

* 電位差滴定法における電極(双金属)の選択について—中和滴定(強酸—強塩基)を第1報とし，同題名—中和滴定(強酸—弱塩基，弱酸—強塩基)を第2報とし，本報告を第3報とす。

1) 上野，太刀川：室工大研報，**2**, 153 (1655).

2) 上野，太刀川：　〃　**2**, 227 (1956).

合せを使用してその滴定曲線ならびに選択について検討をしたのであるが，引続き上記四組合せを用いて苛性ソーダ—硫酸，苛性ソーダ—修酸，苛性ソーダ—燐酸の各滴定曲線および電極の良否について考察する。

II. 実験装置および方法

実験に使用した苛性ソーダ，修酸，燐酸，硫酸は一級品(関東化学)を用い，それぞれ1 N* 1/10 N, 1/100 N となした。また使用電極の寸法は下記のようである。

白金： 0.91 mm (φ)×15 mm,　ニッケル： 0.75 mm (φ)×18 mm,
銀　： 1.43 mm (φ)×17 mm,　アンチモン： 8.1 mm (φ)×15 mm,
タングステン： 0.52 mm (φ)×20 mm

電極は滴定ごとにエメリーペーパー0/3で良く研磨後，ベンジンで洗浄，濾紙でふきとつた。滴定装置は，島津K-2型精密級電位差計を用いた。滴定される酸溶液50 mℓをビーカー(200 mℓ)にピペットで取り，それに使用電極ならびに攪拌器(電動機による)を浸漬させる。また電位測定は電位安定の後，初め5 mℓごとに行ない，終点附近においては0.1～0.03 mℓごとに行なつた。電位差滴定法による終点は苛性ソーダ—硫酸，苛性ソーダ—修酸の場合はフェノールフタレイン，また苛性ソーダ—燐酸の場合はブロムクレゾールグリーンおよびフェノールフタレインの各指示薬を使用し比較した。一回滴定所要時間は大体40～50分で室温(20±2°C)において行なつた。

III. 実験結果および研見

滴定曲線において縦軸は電位差(mV. millivolt), 横軸は苛性ソーダの滴下量(mℓ. milliliter)を表わしており，また電極の右肩上に付してある＋(プラス)の記号は極性を示している。

次に Pt^+—Ni, Pt^+—Ag, Pt^+—W, Pt^+—Sb の順序に各滴定曲線につき考察する。

1) Pt^+—Ni

Pt^+—Ni 極の組合せを使用した時の苛性ソーダ—硫酸，苛性ソーダ—修酸，苛性ソーダ—燐酸の滴定曲線は Fig. 1, 2 および Fig. 3 に示したようである。まず Fig. 1 を見ると前報の苛性ソーダ—塩酸の場合と同様，苛性ソーダ滴下量増加とともに電位は漸次降下し終点において最高電位変化を示した。次に1 N, 1/10 N, 1/100 N 各溶液の終点における最高電位変化を示す ($\Delta E/\Delta$mℓ)。

---

* 規定，なお各溶液の1 N, 1/10 N, 1/100 N の係数は次のごとし。

1 N：	NaOH＝1.100	H_2SO_4＝1.066	$H_2C_2O_4$＝1.082	H_3PO_4＝1.059
1/10 N：	NaOH＝1.080	H_2SO_4＝1.060	$H_2C_2O_4$＝1.073	H_3PO_4＝1.052
1/100 N：	NaOH＝1.075	H_2SO_4＝1.058	$H_2C_2O_4$＝1.070	H_3PO_4＝1.054

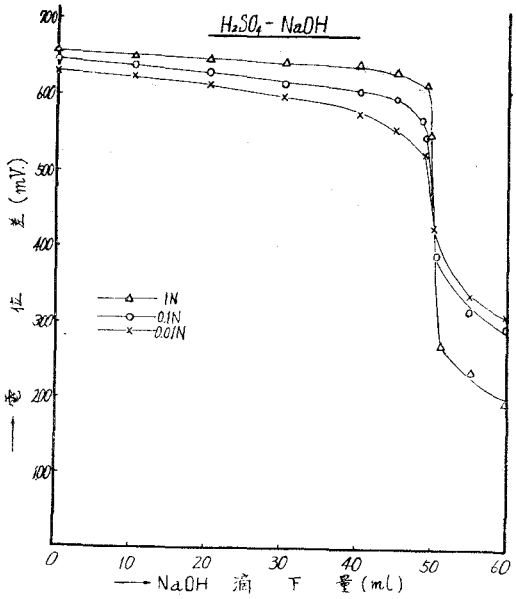


Fig. 1.　Pt⁺—Ni 滴定曲線

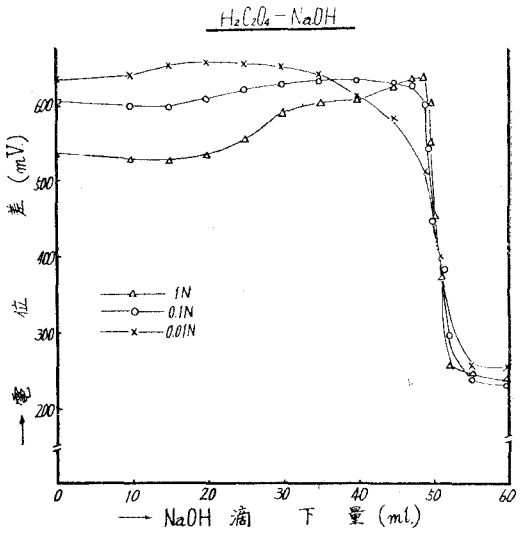


Fig. 2.　Pt⁺—Ni 滴定曲線

1 N	1/10 N	1/100 N
150～200 mV	60～100 mV	20～40 mV

苛性ソーダ—修酸の滴定曲線を見ると，1 N，1/10 N，1/100 N 各濃度により其の形を異にしている。すなわち，1 N 溶液では苛性ソーダの量の増加とともに電位は次第に上昇し，終点の 1～2 mℓ 附近が最高電位となりそれ以後次第に降下し，終点において最高電位変化を示した。また，1/10 N，1/100 N 各溶液の場合苛性ソーダ滴下量がそれぞれ 35 mℓ，15 mℓ 附近を最高とし，それ以後は滴下量の増加とともに電位は低下して終点において最高電位降下を示した。従つて三濃度溶液とも傾向は同じで山が濃度減少につれて手前に来ている。次に 1 N 1/10 N，1/100 N 各溶液の終点における電位変化を示す（$\Delta E/\Delta$mℓ）。

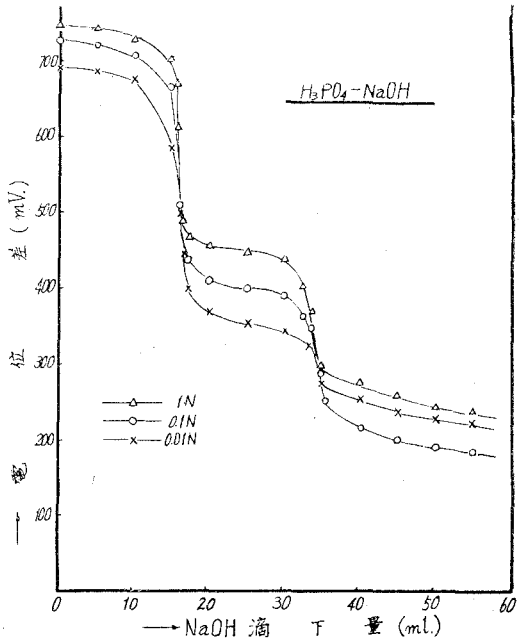


Fig. 3.　Pt⁺—Ni 滴定曲線

1 N	1/10 N	1/100 N
100～150 mV	80～100 mV	10～20 mV

苛性ソーダー燐酸の滴定曲線を考察する。この滴定の場合第一，二，および第三中和点があるが，第一および第二中和点は曲線上に表われるが第三中和点は表われなかつた。すなわち，初め電位は苛性ソーダ滴下量とともに降下し，第一中和点で急激な電位降下を示した。それ以後も滴下量増加とともに漸次降下し，再び第二中和点で急激な変化をした。なお，第一中和点における電位は第二中和点におけるそれより大きかつた。次に 1 N, 1/10 N, 1/100 N 各溶液の第一，第二中和点における最高電位変化を示す ($\Delta E/\Delta m\ell$)。

第一中和点

1 N	1/10 N	1/100 N
30～40 mV	10～20 mV	10 mV 前後

第二中和点

1 N	1/10 N	1/100 N
10 mV	5～10 mV	5 mV

2) Pt^+—Ag

Pt^+—Ag極の組合せを用いた苛性ソーダ—硫酸，苛性ソーダ—修酸，苛性ソーダ—燐酸の各滴定曲線はそれぞれ Fig. 4, 5, および Fig. 6 に示したようである。Fig. 4 を見ると，

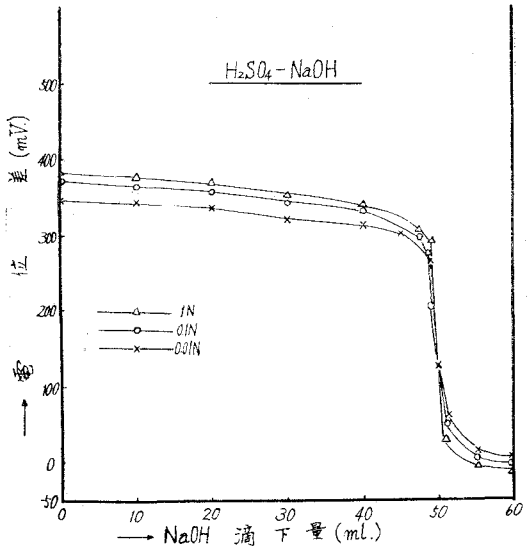


Fig. 4. Pt^+—Ag 滴定曲線

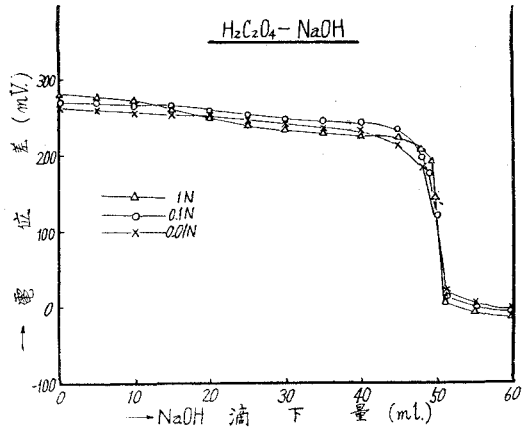


Fig. 5. Pt^+—Ag 滴定曲線

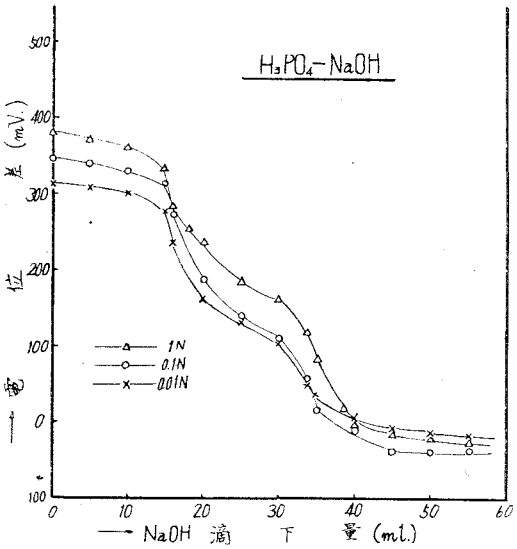


Fig. 6. Pt^+—Ag 滴定曲線

前の苛性ソーダ—塩酸の滴定と同様苛性ソーダ滴下量増加とともに漸次降下し，終点において最高電位降下を示した。次に1N，1/10N，1/100N各溶液の終点における最高電位変化を示す（$\Delta E/\Delta m\ell$）。

1N	1/10N	1/100N
20～30 mV	10～20 mV	10 mV 前後

苛性ソーダ—修酸の場合，Fig. 5より分るように，苛性ソーダ—硫酸の滴定曲線と同様の形を示す。すなわち，苛性ソーダ滴下量増加とともに電位は降下し終点において最高電位降下を示した。次に1N，1/10N，1/100N各溶液の終点における最高電位変化を示す（$\Delta E/\Delta m\ell$）。

1N	1/10N	1/100N
80～100 mV	20～40 mV	10～20 mV

苛性ソーダ—燐酸の場合，Fig. 6より分るごとく，Pt^+—Ni極と同様第三中和点は表われず第一，第二中和点のみ表われた。第一中和点は1N，1/10N，1/100N各溶液とも把握することができたが，第二中和点においては曲線より分るようにその変化量も少なく，中和点附近における0.1 mℓあたりの電位降下は中和点のそれと比較して1～2 mV程度の差で特別明瞭な屈曲とならず，三濃度溶液ともその判定に困難を伴なつた。次に1N，1/10N，1/100N各溶液の終点における最高電位変化を示す（$\Delta E/\Delta m\ell$）。

第一中和点			第二中和点		
1N	1/10N	1/100N	1N	1/10N	1/100N
10～15 mV	10～15 mV	10 mV 前後	5～10 mV	5～10 mV	5 mV 前後

3) Pt^+—W

Pt^+—W極の組合せを使用した苛性ソーダ—硫酸，苛性ソーダ—修酸，苛性ソーダ—燐酸の各滴定曲線はFig. 7，8，およびFig. 9に示したようである。苛性ソーダ—硫酸の場合，Fig. 7より分るように，苛性ソーダ滴下量とともに電位は次第に降下し，終点の約0.1 mℓ前において急激に降下した。次に1滴（約0.03 mℓ）を滴下すると今度は逆に電位は急激に上昇した。すなわち，1N溶液において30～50 mV，1/10N溶液においては10～20 mV，1/100N溶液では5 mV前後の電位降下をし，次の1滴滴下により下記上昇を示す。この上昇が終点になる。指示薬による終点と比較した際，各濃度溶液いずれも電位上昇の点と一致した。がしかし前述したように1N溶液の場合は終点における$\Delta E/\Delta m\ell$より終点前の$\Delta E/\Delta m\ell$（電位降下）の方が大であり他の滴定の時と多少異なつている。1/10N，1/100N溶液では終点の$\Delta E/\Delta m\ell$は終点前のそれより大きかつた。終点後は1N，1/10N溶液では滴下量約1 mℓ位まで電位は上昇し，以後次第に降下した。しかし1/100Nの場合は降下せずにそのまま電位上昇した。次に終点に

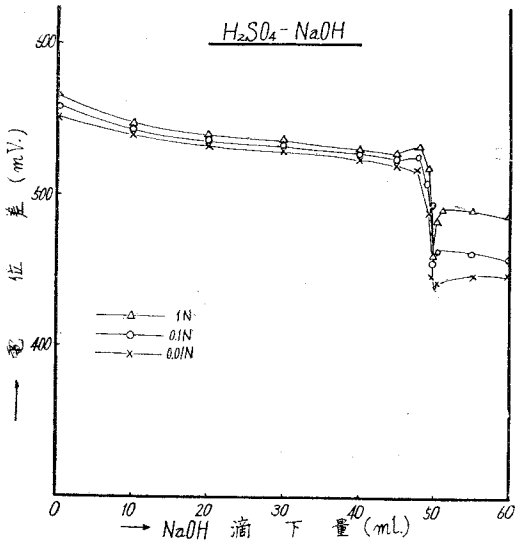


Fig. 7. Pt⁺—W 滴定曲線

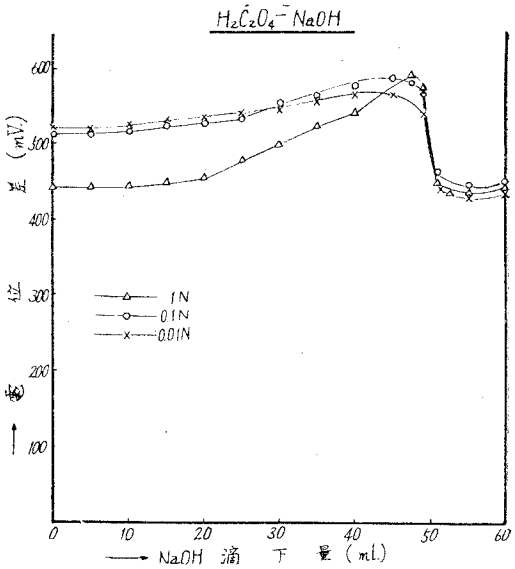


Fig. 8. Pt⁺—W 滴定曲線

おける1N, 1/10 N, 1/100 N各溶液の最高電位変化を示す ($\Delta E/\Delta m\ell$)。

1 N	1/10 N	1/100 N
20～40 mV	10～30 mV	10 mV 前後

苛性ソーダ—修酸の場合, Fig. 8より分るごとく電位ははじめ苛性ソーダ滴下量増加とともに漸次増加する。すなわち, 1N溶液の場合, 終点前約0.6 mℓ附近, 1/10 N溶液では終点前2～3 mℓ附近, 1/100 N溶液では終点前10～11 mℓ附近まで電位上昇を続けその点を最高として以後漸次降下し, 終点において最高電位降下を示した。これはあたかもこの極の組合せを用いた塩酸—アンモニア滴定曲線と其の形を同じくしている。次に1N, 1/10 N, 1/100 N各溶液の終点における最高電位変化を示す ($\Delta E/\Delta m\ell$)。

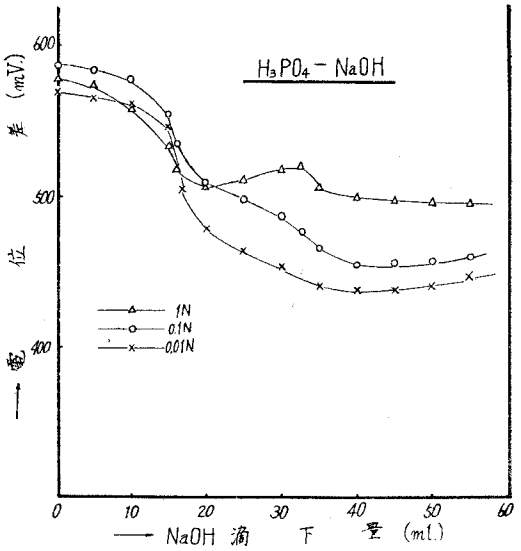


Fig. 9. Pt⁺—W 滴定曲線

1 N	1/10 N	1/100 N
80～100 mV	50～70 mV	10～20 mV

苛性ソーダ—燐酸の場合，Fig. 9 より分るように，この場合も第三中和点は現われずまた第一，第二中和点も明確な屈曲を示さず，特に第二中和点においては著しい。すなわち，1 N 溶液の場合，苛性ソーダ滴下量増加とともに電位は漸次降下し，第一中和点において余り大きくはないが電位降下した。以後苛性ソーダ滴下量約 18 mℓ 附近を最低とし，再び電位は上昇し滴下量約 30 mℓ 位まで其の状態を保ち，以後また降下し第二中和点に達した。第二中和点後，そのまま滴下量 40～45 mℓ 附近まで降下し，其の点を最低として再び電位は上昇した。1 N, 1/10 N 溶液の場合，最初 1 N 溶液の場合と同様滴下量増加とともに電位は降下し，第一中和点に達した。それ以後は滴下量 30 mℓ 附近の電位上昇はなくそのまま滴下量増加とともに降下し，第二中和点に達した。中和点後は再び滴下量増加とともに電位は上昇した。次に第一，第二中和点における 1 N, 1/10 N, 1/100 N 各溶液の最高電位変化を示す（$\Delta E/\Delta$mℓ）。

第一中和点			第二中和点		
1 N	1/10 N	1/100 N	1 N	1/10 N	1/100 N
5～10 mV	5～10 mV	5 mV 前後	5 mV 前後	5 mV 前後	2～5 mV

4) Pt^+—Sb

Pt^+—Sb極の組合せを用いた苛性ソーダ—硫酸，苛性ソーダ—修酸，苛性ソーダ—燐酸の各滴定曲線は Fig. 10, 11 および Fig. 12 に示したようである。苛性ソーダ—硫酸の場合，Fig. 10 より分るように，Pt^+—W 極を使用した時と同じ傾向を示した。すなわち，Pt^+—W 極より曲線の勾配はゆるやかであるが，苛性ソーダ滴下量とともに漸次電位は降下し，終点前 0.1 mℓ 附近で急激に電位は降下して終点においては逆に急激な電位上昇を示した。すなわち，前述の Pt^+—W の場合と同様終点の前後に電位な降下，上昇の変化があり，1 N 溶液においては終点における $\Delta E/\Delta$mℓ は終点前の $\Delta E/\Delta$mℓ より少さく，1/10 N, 1/100 N 溶液では終点における $\Delta E/\Delta$mℓ は終点前の $\Delta E/\Delta$mℓ より大きかつた。また指示薬による終点は電位上昇の所と一致した。終点後は 1 N 溶液では滴下量増加とともに降下せずそのまま上昇した。1/10 N 溶液では終点を最高電位として漸次降下し，一方 1/100 N 溶液の場合は終点後も除々に電位は上昇し，間もなく降下した。次に 1 N, 1/10 N, 1/100 N 各溶液の終点における最高電位変化を示す（$\Delta E/\Delta$mℓ）。

1 N	1/10 N	1/100 N
20～40 mV	10～20 mV	10 mV 前後

苛性ソーダ—修酸の場合，Fig. 11 より分るようにこの場合も前述の Pt^+—W 極と同様の傾向を示した。すなわち，1 N 溶液の場合，はじめ苛性ソーダ滴下量増加とともに電位は降下し滴下量約 20 mℓ 附近まで続いた。この点を最低とし再び上昇，終点前 2 mℓ より降下して終点において最高電位降下を示した。終点後は滴下量（終点から）約 0.5 mℓ を最低として電位は再

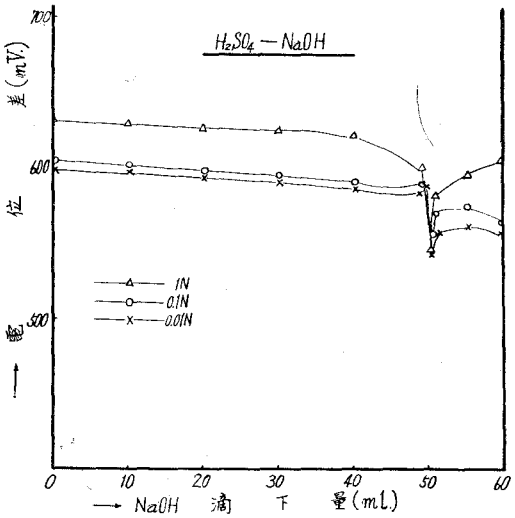


Fig. 10. Pt+—Sb 滴定曲線

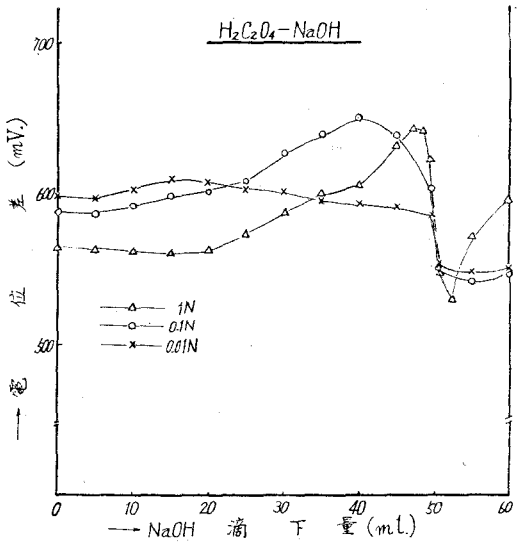


Fig. 11. Pt+—Sb 滴定曲線

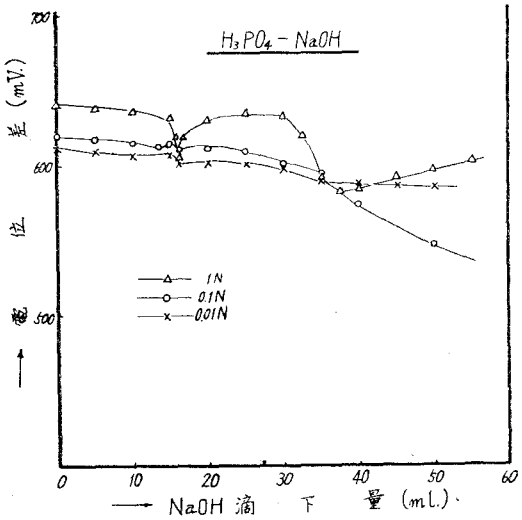


Fig. 12. Pt+—Sb 滴定曲線

び上昇した。1/10 N 溶液の場合，滴下量とともに電位は上昇し，滴下量約 40 mℓ 附近を最高電位とし，以後降下終点で最高電位降下を示した。終点後は滴下量とともに漸次降下間もなく再び上昇した。1/100 N 溶液の場合，滴下量約 10 mℓ 附近まで電位は上昇し，以後漸次降下し，終点において最高電位降下を示した。終点後は滴下量増加とともに電位は降下した。次に 1 N, 1/10 N, 1/100 N 各溶液の終点における最高電位変化を示す ($\Delta E/\Delta$mℓ)。

1 N	1/10 N	1/100 N
30～50 mV	10～20 mV	10 mV

苛性ソーダ—燐酸の場合，Fig. 12 より明かなように，第一，第二中和点のいずれも余り明確な屈曲となつて表われなかつた。すなわち，1 N 溶液では苛性ソーダ滴下量増加とともに電位は降下し，第一中和点において電位は上昇した。以後滴下量とともに上昇したが，滴下量 25 mℓ 附近より再び降下し第二中和点に達した。第二中和点後は滴下量 38～40 mℓ 附近まで降下し再び上昇した。1/10 N, 1/100 N 溶液においては電位は滴下量増加とともに降下し，第一中和点前約 3～4 mℓ 附近より上昇し第一中和点で電位降下を示した。以後滴下量増加とともに

電位は降下し，第二中和点においては明瞭な電位変化を示さず，屈曲となつて表われなかつた。第二中和点後は1N溶液の場合と異なり上昇せずそのまま電位は降下した。次に1N，1/10N，1/100N各溶液の第一中和点および第二中和点における最高電位変化を示す。

第一中和点			第二中和点		
1N	1/10N	1/100N	1N	1/10N	1/100N
5mV前後	2～4mV	—	2～4mV	2mV	—

以上四組合せを用いた硫酸，修酸，燐酸の苛性ソーダによる各滴定曲線を検討したが，別な観点から各滴定におけるPt^+—Ni，Pt^+—Ag，Pt^+—W，Pt^+—Sbの四組合せを比較考察する。硫酸—苛性ソーダ滴定においてはPt^+—Ni，Pt^+—AgとPt^+—W，Pt^+—Sbとそれぞれ同じ傾向をもつており，四組合せの内Pt^+—Ni極は1N，1/10N，1/100N各溶液ともに終点における$\Delta E/\Delta m\ell$が大きく，これに次いでPt^+—W，Pt^+—Sb，Pt^+—Agの順であつた。修酸—苛性ソーダ滴定においては，四組合せいずれも終点において電位降下を示した。また電位変化の大きさはPt^+—Ni，Pt^+—W，Pt^+—Ag，Pt^+—Sbの順であつた。燐酸—苛性ソーダ滴定においては，第一，第二，第三の各中和点があるが，四組合せとも第三中和点は求められず，また第一中和点は第二中和点より明瞭なる屈曲として現われた。四組合せのうちPt^+—Ni極が最もよく，きれいな滴定曲線を画き，また両中和点における電位変化も大きかつた。ついでPt^+—Ag，Pt^+—W，Pt^+—Sbの順であつたが，Pt^+—Ni極に比しては劣り，1N溶液以外はその中和点を求めるのに困難を来たす時があつた。N. H. H. Furman & G. W. Low[3]等もW—Ni極を使用して滴定を行なつた場合最高電位変化（$\Delta E/\Delta m\ell$）は得られたが理論値と一致しなかつたと述べている。Ni，Sb，W，Ag極の表面状態を肉眼的に観察する。Ni極においては三滴定時いずれも黒色被膜により被覆され，またW極においては硫酸，修酸の各滴定時にはNi極と同様黒色被膜により被覆されたが，燐酸の場合には黒色被膜は生成されず表面の輝色が失われた程度であつた。Sb極では硫酸，修酸，燐酸の滴定の際，1N，1/10N，1/100N各溶液ともはじめ黒色被膜で被覆されたが，終点前約2～3mℓ（燐酸の場合は第一中和点）で黒色はなくなつた。この点他の極と相違していた。Ag極では三滴定ととも輝色を失なう程度であつた。しかし，この問題は本研究外であるため論ぜず，今後の機会にゆずることとする。

IV. 結　　論

以上の実験結果より次のごとく要約される。

1) 硫酸—苛性ソーダ滴定の際1N，1/10N，1/100N各溶液いずれもPt^+—Ni極が最もよく，ついでPt^+—W，Pt^+—Sb，Pt^+—Ag極の順である。また，滴定曲線のようにPt^+—Ni，

3) N. H. H. Furman and G. W. Low: J. Am. Chem. Soc., 53, 1310 (1933).

Pt^+—Ag と Pt^+—W, Pt^+—Sb とはそれぞれ同じ傾向をもつている。

2) 修酸—苛性ソーダ滴定においては 1) と同様 Pt^+—Ni 極が 1 N, 1/10 N, 1/100 N 各溶液とも最もよく，ついで Pt^+—W, Pt^+—Ag, Pt^+—Sb の順である。

3) 燐酸—苛性ソーダ滴定においては四組合いずれも第一中和点が第二中和点より明瞭に現われ，Pt^+—Ni 極を除いては余り良い結果は得られず，従つて他の三組合せはこの滴定には使用が無理の様に考えられる。

4) Pt^+—Ni 極は三滴定いずれもよい結果が得られた。他の Pt^+—Ag, Pt^+—W, Pt^+—Sb 極は硫酸—苛性ソーダ滴定より修酸—苛性ソーダ滴定の方が終点における電位変化 ($\Delta E/\Delta m\ell$) が大きく，よい結果を示した。

(昭和 32 年 4 月，日本化学会第 10 年会講演)
(昭和 32 年 4 月 30 日受理)

線型束空間に於ける Bimodular とノルム modular の間の或る関係について

本　田　孝　二

On Relations between the Bimodular and its Norm Modular on Semi-ordered Linear Spaces

Kōji Honda

Abstract

L^p-spaces are additive modulared semi-ordered linear spaces.

Λ-spaces defined by C. C. Lorentz ($p \geqq 1$) are thought as lower semi-additive modulared semi-ordered linear spaces which have the norm modulars of some bimodulars.

In present paper, we have showed the relation between the second norms of the bimodulars and the second norm of the norm modular on an universally continuous semi-ordered linear space $\boldsymbol{R}$.

Furthermore, assuming the finiteness and monotone completeness of the modular m on $\boldsymbol{R}$, we have proved that uniformely finiteness and uniformely monotoneness of m bring those of the norm modular of the proper bimodulars m respectively.

I. 緒　　言

最近において，中野先生は2つの線型束空間 $\boldsymbol{R}$, $\boldsymbol{S}$ 上に *bimodular*, *proper bimodular* を定義され更にそれらによつて作られる $\boldsymbol{R}$ 上の*ノルム modular* を定義された[1]。この論文は bimodular とノルム modular と関係を調べる事を目的とする。以下に使用する記号，用語は H. Nakano [1], [2], [3] に従つた[2]。

II. Bimodular

2つの汎連続な線型束空間 $\boldsymbol{R}$, $\boldsymbol{S}$ 上の汎函数 $\boldsymbol{M}(x, y)$ ($x \in \boldsymbol{R}, y \in \boldsymbol{S}$) が次の条件を満す時に，*bimodular* と呼ばれる。

1) H. Nakano: J. Fas. Sci. Hokkaido, Univ. Vol. XII, No. 3 (1953) pp. 87–104. この論文は H. Nakano [1] なる記号で引用する。

2) H. Nakano [2] は Modulared semi-ordered linear spaces, Tokyo. Math. Book Ser. I, Tokyo (1950); H. Nakano [3] は Modern spectral theory, Tokyo. Math. Book Ser. II, Tokyo (1950).

(i) すべての $0 \neq y \in \boldsymbol{S}$ に対して，$\boldsymbol{R}$ 上の加法的上半連続な modular である。

(ii) $\boldsymbol{M}(x, |y_1|+|y_2|) = \boldsymbol{M}(x, |y_1|)+\boldsymbol{M}(x, y)$

$\boldsymbol{M}(x, \beta y) = |\beta| \boldsymbol{M}(x, y)$

(iii) 任意の $x \in \boldsymbol{R}$ に対して，ある正数 a が存在して，

$\boldsymbol{M}(a x, y) < +\infty \qquad (y \in \boldsymbol{S})$

$\boldsymbol{S}$ が規数完備である時

$$m(x) = \sup_{\|y\| \leqq 1} \boldsymbol{M}(x, y) \qquad (x \in \boldsymbol{R},\ y \in \boldsymbol{S})$$

で定義される上半連続且つ *lower semi-additive modular* を $\boldsymbol{S}$ のノルムによる $\boldsymbol{M}$ の ***ノルム modular*** と云う[3]。

$\boldsymbol{R}$ 上の上半連続な lower semi-additive modular m に対して，加法的 modular におけると同様に，次の性質が成立する[4]。

II. 1; $\sum_{\nu=1}^{\infty} a_\nu a_\nu$ が絶対収束し，$\sum_{\nu=1}^{\infty} |a_\nu| \leqq 1$ ならば，

$$m\left(\sum_{\nu=1}^{\infty} a_\nu a_\nu\right) \leqq \sum_{\nu=1}^{\infty} |a| m(a_\nu)$$

が成立する。

II. 2; m が単調完備ならば，m はまた完備である。

II. 3; m が完備である時，

$$\sum_{\nu=1}^{\infty} |a_\nu| \leqq 1, \qquad \sum_{\nu=1}^{\infty} |a_\nu| m(a_\nu) < \infty$$

ならば，$\sum_{\nu=1}^{\infty} a_\nu a_\nu$ は絶対収束し，且つ

$$m\left(\sum_{\nu=1}^{\infty} a_\nu a_\nu\right) \leqq \sum_{\nu=1}^{\infty} |a_\nu| m(a_\nu)$$

が成立する。

II. 4; m が完備なる時，modular associated space $\widehat{\boldsymbol{R}}^m$ と associated space $\widetilde{\boldsymbol{R}}$ とは一致する。

以上の事から，次の事実が容易に示される。

補題 II. 1; $\boldsymbol{S}$ の単位球内のある零でない要素 y に対して，bimodular $\boldsymbol{M}(x, y)$ が $\boldsymbol{R}$ 上での単調完備な modular であるならば，$\boldsymbol{M}$ のノルム modular もまた単調完備である。更に $\boldsymbol{S}$ の単位球の零ならざるすべての要素 y に対して $\boldsymbol{M}(x, y)$ が単調完備ならば，それぞれの modular に対応する modular associated spaces は皆 associated space $\widetilde{\boldsymbol{R}}$ に等しい；すなわち

3) lower semi-additive modular の定義及び m がかくなる事は H. Nakano [1] を参照せられたい。

4) H. Nakano [2]; Th. 36.9, Th. 38.6. Th. 38.7, Th. 38.8 を参照.

$$\tilde{R} = \tilde{R}^m = \tilde{R}^{M(x,y)} \qquad (\|y\| \leqq 1).$$

R が半正則であれば，R 上の上半連続な monotone modular は再帰的であるから[5]，その様な modular m の second ノルムが次の様に定義される[6]。

$$|||a||| = \sup_{\|\bar{x}\| \leqq 1} |\bar{x}(a)|$$

但し，$\|\bar{x}\|$ は m の conjugate modular $\bar{m}$ の first ノルムである。

この second ノルムに関して次の定理が成立する。

定理 II. 1； R を半正則であるとする。すべての $M(x, y)$ $(0 \neq y \in S, \|y\| \geqq 1)$ が R 上で単調完備で且つ連続な modular ならば，

$$|||a||| = \sup_{\substack{\|y\| \leqq 1 \\ y \in S}} |||a|||_y = \inf_{m(\xi a) \leqq 1} \frac{1}{|\xi|}$$

但し $|||a|||_y$ は $M(x, y)$ の second ノルム。

証明. 補題 II. 1 によつて，$\bar{R}^m = \bar{R}^{M(x,y)}$ [7] 従つて，

$$|||a||| = \sup_{\|\bar{x}\| \leqq 1} |\bar{x}(a)| \geqq \sup_{\|\bar{x}\|_y \leqq 1} |\bar{x}(a)| = |||a|||_y = \inf_{M(\xi a, y) \leqq 1} \frac{1}{|\xi|}$$ [8]

今 $\sup_{\|y\| \leqq 1} \left\{ \inf_{M(\xi a, y) \leqq 1} \frac{1}{|\xi|} \right\} < \alpha$ と仮定する。

すべての $y(\|y\| \leqq 1)$ に対して正数 ξ_y が存在して，

$$M(\xi_y a, y) \leqq 1, \qquad \frac{1}{\xi_y} < \alpha$$

故に

$$\sup_{\|y\| \leqq 1} \frac{1}{|\xi_y|} = \frac{1}{\beta} \quad \text{とおくと} \quad \frac{1}{\beta} \leqq \alpha$$

且つ

$$M(\beta a, y) \leqq M(\xi_y a, y) \leqq 1 \qquad (\|y\| \leqq 1)$$

すなわち

$$\inf_{m(\xi a) \leqq 1} \frac{1}{|\xi|} \leqq \frac{1}{\beta} \leqq \alpha.$$

よつて

$$\inf_{m(\xi a) \leqq 1} \frac{1}{|\xi|} \leqq \sup_{\|y\| \leqq 1} \left\{ \inf_{M(\xi a, y) \leqq 1} \frac{1}{|\xi|} \right\} = \sup_{\|y\| \leqq 1} |||a|||_y.$$

---

5) H. Nakano [1] を参照.

6) H. Nakano [1], p. 181.

7) $\bar{R}^m$ は R の m に関する modular conjugate space で H. Nakano [2], p. 172 を参照. $\bar{R}^{M(x,y)}$ についても同様である。

8) H. Nakano [2]; Th. 43.6.

他方

$$\|a\| \leqq \inf_{m(\xi\, a)\leqq 1} \frac{1}{|\xi|}$$

は明らかである故定理は証明せられた。

III. 例　　題

C. C. Lorentz は領域 $\Delta \equiv (0, l)$, $l < +\infty$ で定義された減少する積分可能な正値函数 φ_0 に対して,

$$\|f\| \equiv \left\{ \int_0^l \varphi_0(t) f^*(t)^p \, dt \right\}^{1/p} < +\infty \qquad (p \geqq 1)$$

なる $(0, l)$ 上の可測函数 f の全体として Λ 空間を定義した。これはまた，次の如くにも定義される，可測集合 $e \subset \Delta$ に対して

$$\phi_0(e) = \int_0^{\text{meas } e} \varphi_0(t) \, dt$$

とおく

$$0 \leqq \phi(e) \leqq \phi_0(e) \qquad (\text{可測集合 } e \subset \Delta)$$

なる加法的絶対連続な集合函数 ϕ に対して，積分が $\phi(e)$ になる如き正値可積分函数 $\varphi(t)$ の全体を $\boldsymbol{C}$ で表わす。その時，Λ 空間は

$$\sup_{\varphi \in C} \left\{ \int_\Delta \varphi |f|^p \, dt \right\}^{1/p} < +\infty$$

を満足する可測函数 f の全体である。

今，ある正数 N が存在して，その積分 $\phi(e)$ が

$$\phi(e) \leqq N \phi_0(e)$$

を満足する正値可積分函数 φ の全体で生成される線型空間を S とする。$\boldsymbol{S}$ は $\boldsymbol{L}(0, 1)$ と同じ半順序で汎連続線型束空間を作る。

$$\|\varphi\| = \sup_{e \subset \Delta} = \frac{|\phi(e)|}{\phi_0(e)}$$

で $\boldsymbol{S}$ 上に単調完備なノルムが定義出来る。

$\varphi \in \boldsymbol{S}$ に対して,

$$a(\varphi) = \int_\Delta |\varphi| \, dt$$

とおき,

$$\boldsymbol{M}(f, \varphi) = \int_\Delta \{|\varphi| + a(\varphi)\varphi_0\} |f|^p \, dt \qquad (f \in \Lambda)$$

で定義される $\boldsymbol{M}$ は $\boldsymbol{\Lambda}$, $\boldsymbol{S}$ 上の bimodular となる [註. ここで φ_0 は測度零を除いては零にならぬものを取る]。しかも各 $\varphi(\not\equiv 0)$ に対して，$\boldsymbol{M}(f, \varphi)$ は $\boldsymbol{L}^p(0, l)$ と同様に連続な加法的 modular となる。$\boldsymbol{M}(f, \varphi_0)^{1/p}$ は $\boldsymbol{\Lambda}$ 空間における汎連続なノルムを作るから $\boldsymbol{\Lambda}$ 空間は半正則である[9]。従つて $\boldsymbol{M}$ の second ノルムが定義されて，

$$|||f|||_\varphi = \inf_{M(\xi f, \varphi) \leqq 1} \frac{1}{|\xi|} \qquad (f \in \boldsymbol{\Lambda})$$

が成立する。又 $\boldsymbol{M}$ の $\boldsymbol{S}$ のノルムによるノルム modular の second ノルム $|||f|||$ に対しては Th. II. 1 から

$$|||f||| = \sup_{\|\varphi\| \leqq 1} |||f|||_\varphi$$

となる。

$\boldsymbol{S}$ 上のノルムの定義から分る如く，$\boldsymbol{C}$ に属する事と $|\varphi|$ が $\boldsymbol{S}$ の単位球に属する事とは同じである。しかして，Lorentz の定義した $\boldsymbol{\Lambda}$ におけるノルム $|||f|||_\Lambda$ に対して，上記のノルム modular の second ノルム $|||f|||$ が同等である事を示す式，

$$\|f\|_\Lambda \leqq |||f||| \leqq 2\|f\|_\Lambda$$

が成立する事は明らかである。

IV. Proper bimodular

$\boldsymbol{R}$ 上の proper bimodular を定義する，$\boldsymbol{R}$ 上の *dilatator*[10] として特に $\boldsymbol{R}$ 全体で定義されるもの [註. これを *regular dilatator* と云う] を取る事となる。

以後 m は $\boldsymbol{R}$ 上の上半連続な加法的 modular とする。$\boldsymbol{R}$ の要素 x に対して，ある正数 a が存在し，

$$\int_{\mathfrak{S}} \left(\frac{|T|}{1}, \mathfrak{p}\right) m(ad\,\mathfrak{p}x) < +\infty$$

(但し $\mathfrak{S}$ は $\boldsymbol{R}$ の *proper space* なり)

を満足する $\boldsymbol{R}$ 上の dilatator T を考える。かくの如き T に対して，

$$\boldsymbol{M}_m(x, T) = \int_{\mathfrak{S}} \left(\frac{|T|}{1}, \mathfrak{p}\right) m(d\,\mathfrak{p}x) \qquad (x \in \boldsymbol{R})$$

は bimodular である。これを m の *proper bimodular* と云う[11]。

---

9) H. Nakano: Stetige lineare Funktionale auf dem teilweisegeordneten Modul, J. Fac. Sci. Imp. Univ. Tokyo, 4 (1942) pp. 201-382, Hiefssatz 15.3.

10) H. Nakano [3].

11) H. Nakano [1], [3] 参照.

補題 IV. 1; Regular dilatator T に対して，ある射影子 $[p]\leqq[x]$ が存在して次の関係式が成立する。

$$m(T[p]x)+m((1-[p])x)\leqq \boldsymbol{M}(x,\ T)\leqq m([p]x)+m((1-[p]Tx).$$

証明. $\boldsymbol{R}$ が汎連続であるから，proper space $\mathfrak{S}$ は universal である[12]。従つて T を R 上の dilatator とする時，

$$\left\{\mathfrak{p};\left(\frac{|Tx|}{|x|},\mathfrak{p}\right)\leqq 1\right\}=U_{[p]}\qquad (x\in R)$$

なる射影子 $[p]\leqq[x]$ が存在する[13]。

故に

$$\boldsymbol{M}(x,\ T)=\int_{[p]}\left(\frac{|Tx|}{|x|},\mathfrak{p}\right)m(d\mathfrak{p}x)+\int_{1-[p]}\left(\frac{|Tx|}{|x|},\mathfrak{p}\right)m(d\mathfrak{p}x)$$
$$\leqq m([p]x)+m((1-[p])Tx).$$

それは

$$Tx=\int_{[x]}\left(\frac{Tx}{x},\mathfrak{p}\right)d\mathfrak{p}x\quad \text{から得られる。}$$

同様に，

$$\boldsymbol{M}(x,\ T)\geqq m\left(\int_{[p]}\left(\frac{|Tx|}{|x|},\mathfrak{p}\right)d\mathfrak{p}x\right)+m((1-[p]x)$$
$$=m(T[p]x)+m((1-[p])x).$$

定義. Regular dilatator T が m に関して**有界**であるとは，次の条件を満足する時に云う

$$\sup_{m(x)\leqq 1}\|Tx\|<+\infty$$

但し $\|Tx\|$ は Tx の m による *first* **ノルム**である。

$\boldsymbol{D}_m$ を m に関して有界な R 上の regular dilatator の全体とする。明らかに $\boldsymbol{D}_m$ は 1 含をみ，dilatator space の semi-normal manifold である。

補題 IV. 2; 任意の $x\in\boldsymbol{R}$ に対して，正数 a が存在し，

$$\int_{\mathfrak{S}}\left(\frac{|T|}{1},\mathfrak{p}\right)m(ad\mathfrak{p}x)<+\infty\qquad (T\in\boldsymbol{D}_m)$$

証明. a として $m(ax)=1$ なるものをとると，補題 IV. 1 により，

$$\frac{1}{\|T\|}\boldsymbol{M}(ax,\ T)\leqq m(ax)+m\left(\frac{a}{\|T\|}Tx\right)\leqq 2$$

但し

$$\|T\|=\sup_{m(x)\leqq 1}\|Tx\|.$$

---

12) H. Nakano [3], p. 217, Th. 41.6.

13) H. Nakano [1], Th. 8.6. 参照

補題 IV. 3; m が simple modular である時, $\|T\|\leqq 1$ に対しては補題 VI. 1 において $[p]\neq 0$ である。

証明. 若しも $[p]=0$ であるとする。

$U_{[x]}$ におけるある稠密な開集合において,

$$\left(\frac{|Tx|}{|x|},\ \mathfrak{p}\right)>1$$

ゆえに十分大なる自然数 μ に対して,

$$0\neq\left\{\mathfrak{p};\ \left(\frac{|Tx|}{|x|},\ \mathfrak{p}\right)\geqq 1+\frac{1}{\mu}\right\}=U_{[p_\mu]}\subset U_{[x]}$$

なる $[p_\mu]$ が存在する。

$$\begin{aligned}|Tx|&=\int_{[p_\mu]}\left(\frac{|Tx|}{|x|},\ \mathfrak{p}\right)d\mathfrak{p}\,|x|+\int_{1-[p_\mu]}\left(\frac{|Tx|}{|x|},\ \mathfrak{p}\right)d\mathfrak{p}\,|x|\\&\geqq\left(1+\frac{1}{\mu}\right)[p_\mu]\,|x|+(1-[p_\mu])\,|x|=|x|+\frac{1}{\mu}[p_\mu]\,|x|>|x|,\end{aligned}$$

ゆえに

$$m(Tx)\geqq m\left(|x|+\frac{1}{\mu}[p_\mu]\,|x|\right)\geqq m(x)+m\left(\frac{1}{\mu}[p_\mu]x\right)$$

しかるに, m が simple であるから,

$$m(Tx)>m(x).$$

ここで $m(ax)=1$ なる $a>0$ を取ると,

$$m(Tax)>m(ax).$$

それは, 若し $m(Tax)=m(ax)$ ならば, $0\leqq|ax|\leqq|aTx|$ ゆえ $a|x|=a|Tx|$ となるからである[14]。すなわち $\|T\|>1$ となつて仮定に反する。ゆえに $[p]\neq 0$ である。

定理 IV. 1; m が $\boldsymbol{R}$ 上の単調完備な modular で且つ m のノルムが連続ならば, $\boldsymbol{D}_m$ は汎単調完備なノルムを有する。

証明. $0\leqq=T_\lambda\uparrow_{\lambda\in\Lambda}$, $\sup_{\lambda\in\Lambda}\|T_\lambda\|=a<+\infty$, $T_\lambda\in\boldsymbol{D}_m$ とする。

$$\|x\|\leqq 1\quad\text{ならば}\quad m(x)\leqq 1$$

ゆえに

$$\sup_{\lambda\in\Lambda}\|T_\lambda x\|\leqq a\,\|x\|\qquad(x\in\boldsymbol{R}).$$

今 m を単調完備とすると, m の first ノルムは汎単調完備である[15]。従つて,

$$\sup_{\Lambda\in\lambda}T_\lambda x=Tx\in\boldsymbol{R}\qquad(x\geqq 0)$$

14) H. Nakano [2], Th. 42.19.
15) H. Nakano [2], Th. 40.7.

なる $\boldsymbol{R}^+$ 上の演算子 T が存在する。

$$Ty = Ty^+ - Ty^-$$

として T を $\boldsymbol{R}$ 上の演算子に拡げると，T は線型演算子となる。T_λ が dilatator ゆえ T は各射影子 $[p]$ と交換可能であり，且つ $\|Tx\| \leqq a\|x\|$ が成立する。m のノルムが連続であるから，$\lim_{n\to\infty} Ta_n = b$ ならば $n\text{-}\lim_{n\to\infty} Ta_n = b$[16]，よつて，$T$ が $\boldsymbol{R}$ 全体で定義されてる事を考えると，T が順序に関して閉演算子なる事が分る。以上から T が dilatator である事が示された。すなわち $T_\lambda \uparrow_{\lambda\in\Lambda} T$ なる $T \in \boldsymbol{D}_m$ が存在した訳である。

定理 IV. 2； m が単調完備且つ一様に有限であるならば，proper bimodular の $\boldsymbol{D}_m$ のノルムによるノルム modular m_n はまた一様に有限である[17]。

証明. 単位 dilatator I に対して，$\|T\| \leqq 1$ ゆえ $m(x) \leqq m_n(x)$.
今任意の $\lambda > 0$ に対して，仮定から

$$\sup_{m(x)\leqq 1} m(\lambda x) = K < +\infty$$

又 $m_n(x) \leqq 1$ ならば $m(x) \leqq 1$ ゆえ，すべての $\|T\| \leqq 1$ に対して $m(Tx) \leqq 1$. よつて $m(\lambda Tx) \leqq K$，すなわち

$$m_n(\lambda x) \leqq m(\lambda x) + \sup_{\|T\|\leqq 1} m(\lambda Tx) \leqq 2K$$

が補題 II. 1 から云われる。従つて，

$$\sup_{m_n(x)\leqq 1} m_n(\lambda x) \leqq 2K < +\infty$$

定理 IV. 3； m が単調完備且つ有限で一様に単調であるならば，m_n もまた一様に単調である[18]。

証明. 仮定から

$$\lim_{\lambda\to 0} \frac{1}{\lambda} \sup_{m(x)\leqq 1} m(\lambda x) = 0$$

従つて，任意の $\varepsilon > 0$ に対して正数 λ_0 が存在して，

$$\lambda \geqq \lambda_0 \text{ なる限り } \quad \frac{1}{\lambda} \sup_{m(x)\leqq 1} m(\lambda x) < \varepsilon .$$

$m_n(x) \leqq 1$ ならば補題 II. 1 により，$\|T\| \leqq 1$ に対して $m(Tx) \leqq 1$ となるゆえ

$$\frac{1}{\lambda} \sup_{m_n(x)\leqq 1} m_n(\lambda x) < 2\varepsilon$$

16) H. Nakano [2], Th. 33.3.

17) 一様に有限である事の定義は H. Nakano [2] 及び H. Nakano: Modulared limear spaces, J. Fac. Sci. Univ. Tokyo, Ser. I, Vol. VI, Part 2 (1951) を参照.

18) 一様に単調なる事の定義については，脚註 15) に記述せる文献参照.

がすべての $\lambda \geqq \lambda_0$ について成立する。ゆえに m_n の一様単調性が示された。

V. 結　　び

Proper bimodular のノルム modular に m の一様性に関する他の性質も移行されそうであるが，まだはつきり分ない。1つの lower semi-additive な modular に対し，additive modular が定義出来て，それの proper bimodular のノルム modular として最初のものが表現出来るならば，lower semi-additive modular に関する性質が良く分るだろうと思う。最後に常に御指導下されました中野先生に心からの感謝を申し上げます。

(昭和32年4月30日受理)

Logical Construction of the Theory of A Priori Measure

Yoshio Kinokuniya*

Abstract

In this paper, we shall logically see as to how the theory of a priori measure was established. Notion of the destination process is introduced here for the first time, and the problem of well-ordering is investigated from our special view-point.

1. Destination Process. In the previous paper[1], I introduced a system of axioms to form the fundamental part of the theory of a priori measure. In this field, the investigations lie in historical accumulation of the intuitive trials and systematizational experiments, which naturally connect with epistemological comments. In the classical analysis, we often learned that the method of majoration gives very transparent short cut to deal with the aggregative properties. Majoration is found possible when the measuring of the objects is given in advance. But, even when measurability of the objects is not sure, our constructive expectation for a majoration may not be denied out.

If a set $\boldsymbol{M}$ is given and expected to be provided with a property $\mathfrak{p}$ when it is proved γ-measurable, the set $\boldsymbol{M}$ will be said *provided with the property* $\mathfrak{p}$ *as a destination*, or *destined to the property* $\mathfrak{p}$ *with respect to* γ*-measure.* If it is surely promised by the destination provided for $\boldsymbol{M}$, that $\gamma(\boldsymbol{M})=\alpha$ if $\boldsymbol{M}$ is γ-measurable, then we conclude that $\boldsymbol{M}$ is γ-measurable and $\gamma(\boldsymbol{M})=\alpha$. This process of conclusion will be called *Destination Process.*

Null-Measure Assertion[2] may be found equivalent to the axiom:

Axiom $\boldsymbol{N}$. *If the cardinals* ψ_1 *and* ψ_2 *of the respective infinite sets of points* $\boldsymbol{M}_1$ *and* $\boldsymbol{M}_2$, *in a finite-dimensional Euclidian space, be found in the relation*

$$\psi_1 < \psi_2 ,$$

then the sets $\boldsymbol{M}_1$ *and* $\boldsymbol{M}_2$ *are destined to be*

$$\widetilde{m}(\boldsymbol{M}_1)/\widetilde{m}(\boldsymbol{M}_2) = 0$$

---

* 紀国谷 芳 雄

1) Y. Kinokuniya: *Fundamental Viewpoints in the Theory of A Priori Measure.* Mem. Muroran Univ. Eng. Vol. 2, No. 1 (1955).

2) Cf. e.g. p. 214, ibid.

under a normal system of point-dimension[3], *by which the measure of a set* $\boldsymbol{M}$ *is written as* $\widetilde{m}(\boldsymbol{M})$.

Under a normal system of point-dimension, the a priori measure of a set $\boldsymbol{M}$ is given by the formula

$$\widetilde{m}(\boldsymbol{M}) = \mathfrak{n}(\boldsymbol{M})\mu$$

where μ is the uniform point-dimension (i.e. the uniform measure of point) and $\mathfrak{n}(\boldsymbol{M})$ is the inversion number of $\boldsymbol{M}$, which has been defined to indicate the number of the points contained in $\boldsymbol{M}$. If the sets $\boldsymbol{M}_1 \supseteq \boldsymbol{M}_2 \supseteq \cdots$ are $\widetilde{m}$-measurable and $\boldsymbol{R} = \Pi \boldsymbol{M}_k$, it is destined that

$$\widetilde{m}(\boldsymbol{M}_1) \geqq \widetilde{m}(\boldsymbol{M}_2) \geqq \cdots$$

and

$$\mathfrak{n}(\boldsymbol{M}_1) \geqq \mathfrak{n}(\boldsymbol{M}_2) \geqq \cdots$$

Therefore, if the set $\boldsymbol{R}$ is denied the determination

$$\widetilde{m}(\boldsymbol{R}) = 0\,,$$

it must be that

$$\lim_{k\to\infty} \widetilde{m}(\boldsymbol{M}_k) = \delta > 0\,.$$

So it may be destined that

$$\mathfrak{n}(\boldsymbol{R}) = \delta/\mu\,.$$

Then, by the destination process, it is concluded that $\boldsymbol{R}$ is $\widetilde{m}$-measurable

and

$$\widetilde{m}(\boldsymbol{R}) = \delta\,.$$

When the measure $\widetilde{m}$ is altered by a non-negative general measure γ, this principle may be generalized in the following form:

Criterion $\boldsymbol{A}$. *If*

$$\boldsymbol{R} = \bigcap_{\alpha\in\mathfrak{A}} \boldsymbol{M}$$

$\mathfrak{A}$ *being a set of ordinal numbers. The determination*

$$\gamma(\boldsymbol{R}) \neq 0$$

is possible for a non-negative measure γ *only when there may be found a positive number* $\delta > 0$ *such as*

$$\gamma(\widetilde{\boldsymbol{M}}_\alpha) > \delta\,; \quad \widetilde{\boldsymbol{M}}_\alpha = \bigcap_{\beta<\alpha} \boldsymbol{M}_\beta$$

for each α *of* $\mathfrak{A}$.

3) *Point-dimension* means the measure of a point. When all the points in the space are measured to have the same value of point-dimension, the space is said put in a *normal system* of point-dimension. Cf. e.g. Kinokuniya: *A Course of Radonian Calculus* (1953) (this booklet will be obtained at Maruzen, Sapporo Japan).

2. Conditions for Additivity. $\boldsymbol{V}$ be a simply connected do-main which deforms itself in the manner

$$\boldsymbol{V} \underset{\varphi}{\ni} \boldsymbol{P} \quad \text{i.e.} \quad \bigcap_{\varphi} \boldsymbol{V} = (\boldsymbol{P})$$

$(\boldsymbol{P})$ being the set consists of a single fixed point $\boldsymbol{P}$, and let us designate the symbol

$$\lim_{\varphi} (\boldsymbol{V}-\boldsymbol{P}) = (\square \boldsymbol{P} \square)_{\varphi} .$$

In the classical set-theoretical point of view, it was considered evident that

$$(\square \boldsymbol{P} \square)_{\varphi} = \text{void} .$$

From our standpoint, each point cannot mean a mere position in the space, but it is posited to be accompanied with its occupation[4]

$$((\boldsymbol{P}))$$

which is defined as a sort of infinitesimal spacing occupied by the point $\boldsymbol{P}$ to form a measurable volume in the space by aggregation, so that $(\square \boldsymbol{P} \square)_{\varphi}$ may be naturally understood as a sort of spacing quality which may not be an aggregation of points, but is to be considered as something qualitative not void. Let us call the quality $(\square \boldsymbol{P} \square)_{\varphi}$ the *atmosphere of the point* $\boldsymbol{P}$ *by the asymptotic neighbouring* φ.

If a simply connected domain $\boldsymbol{V}$ is contained in the set $\boldsymbol{M}$ and $\boldsymbol{P}$ is a point contained in $\boldsymbol{V}$, then we have the destination

$$\gamma(\boldsymbol{M}) = \gamma(\boldsymbol{M}-\boldsymbol{V}) + \gamma(\boldsymbol{V}-\boldsymbol{P}) + \gamma_{P} ,$$

when γ is an additive function of a set and γ_{P} indicates the value distributed to the point $\boldsymbol{P}$ by γ. This is directly interpreted in the from

$$\gamma(\boldsymbol{M}) = \gamma(\boldsymbol{M}-\boldsymbol{P}) + \gamma((\square \boldsymbol{P} \square)_{\varphi}) + \gamma_{P} .$$

Besides, we evidently have

$$\gamma(\boldsymbol{M}) = \gamma(\boldsymbol{M}-\boldsymbol{P}) + \gamma_{P} .$$

Consequently we see the destination

$$\gamma((\square \boldsymbol{P} \square)_{\varphi}) = 0$$

is needed. So we have:

Therem 1. *In order that* $\gamma(\boldsymbol{M})$ *may be an additive function of a set, it is necessary that*

$$\gamma((\square \boldsymbol{P} \square)_{\varphi}) = 0$$

by any φ.

4) Cf. e.g. Kinokuniya: *Fundamental Viewpoints in the Theory of A Priori Measure.* Mem. Muronan Univ. Eng. Vol. 2, No. 1 (1955).

Similar condition is observed in the summation of γ-measurable sets. Let the family of bounded sets[5] $\{\boldsymbol{M}_\alpha\}$ correspond by the suffix to the set $\mathfrak{A}$ of ordinal numbers;

$$\widetilde{\boldsymbol{M}}_\alpha = \underset{\mathfrak{A}(\alpha)}{\mathfrak{S}} \boldsymbol{M}_\beta ,$$

$\mathfrak{A}(\alpha)$ being the section of $\mathfrak{A}$ with respect to α (i.e. the set of the elements of $\mathfrak{A}$ less than α), and

$$\boldsymbol{R} = \cap (\boldsymbol{M} - \widetilde{\boldsymbol{M}}_\alpha);$$

the right hand of the third relation means the intersection of the sets $\boldsymbol{M} - \widetilde{\boldsymbol{M}}_\alpha$. In case the measure is non-negative (and additive), we have

$$\gamma(\widetilde{\boldsymbol{M}}) = \gamma(\widetilde{\boldsymbol{M}}_\alpha \cap \boldsymbol{M}) + \gamma(\boldsymbol{M} - \widetilde{\boldsymbol{M}}_\alpha)$$

which leads to the relation

$$\gamma(\boldsymbol{M}) = \lim \gamma(\widetilde{\boldsymbol{M}}_\alpha \cap \boldsymbol{M}) + \gamma(\boldsymbol{R})$$

because $\gamma(\widetilde{\boldsymbol{M}}_\alpha \cap \boldsymbol{M})$ is increasing with respect to α and bound.

If $$\gamma(\boldsymbol{R}) \neq 0 ,$$

by Criterion A there must be found a positive number δ such as

$$\gamma(\boldsymbol{M} - \widetilde{\boldsymbol{M}}_\alpha) > \delta \quad \text{for each } \alpha.$$

Hence, we have the destination that

$$\gamma(\boldsymbol{R}) > \delta$$

so that the residual set $\boldsymbol{R}$ may not be a void one. Therefore, if it may be asserted that the set $\boldsymbol{R}$ should be void, we may conclude by the destination process that

$$\gamma(\boldsymbol{R}) = 0 .$$

For the aim of the residual diminution (say $\boldsymbol{R}$=void), the following axiom may serve:

Axiom $\boldsymbol{R}$. *$\mathfrak{A}$ be a set of ordinal numbers and the family of γ-measurable sets $\{\boldsymbol{M}_\alpha\}$ be uniformly bounded with respect to γ, then if*

$$\boldsymbol{M} \supseteq \widetilde{\boldsymbol{M}} = \mathfrak{S} \boldsymbol{M}_\alpha$$

and $$\gamma[(\widetilde{\boldsymbol{M}} - \boldsymbol{M}) \cap \widetilde{\boldsymbol{M}}_\alpha] = 0 \quad \text{for each set} \quad \widetilde{\boldsymbol{M}}_\alpha = \underset{\beta \in \mathfrak{A}(\alpha)}{\mathfrak{S}} \boldsymbol{M}_\beta$$

$\mathfrak{A}(\alpha)$ being the section of $\mathfrak{A}$ with respect to α, $\boldsymbol{M}$ is destined to be

$$\gamma(\boldsymbol{M}) = \gamma(\widetilde{\boldsymbol{M}}).$$

5) i.e. a γ-measurable set $\boldsymbol{S}$ (of finite measure) exists such as

$$\boldsymbol{M}_\alpha \subseteq \boldsymbol{S} \quad \text{for each} \quad \alpha \in \mathfrak{A}.$$

In the theory of probability, when we take the sequence of intervals $\boldsymbol{I}_n=[-n, n]$ $(n=1, 2, \cdots)$ and denote by $\boldsymbol{R}$ the limit of

$$(-\infty,\ \infty)-\boldsymbol{I}_n\,,$$

the probability that a point is found in $\boldsymbol{R}$ after an equiprobable cast is considered to be zero, whereas

$$\text{Prob.}\ (\boldsymbol{X}\in\boldsymbol{I}_n)=0 \quad \text{for each} \quad n=1, 2, \cdots \qquad (p)$$

$\boldsymbol{X}$ being the aleatory variable defined as the abscissa of the point after a cast. I think this contradiction is not a mathematical one, because there may be no other conclusion than

$$\text{Prob.}\ (\boldsymbol{X}\in\boldsymbol{R})=1$$

if we assert simultaneously (p) and

$$\text{Prob.}\ [\boldsymbol{X}\in(-\infty,\ \infty)]=1\,.$$

In this case, the residual $\boldsymbol{R}$ may not diminish in the meaning that $\boldsymbol{R}$ is a kind of atmosphere of the infinites. However, if we assert simultaneously Prob. $(\boldsymbol{X}\in\boldsymbol{R})=0$ and $\boldsymbol{R}=$void, then we should abandon the computation (p).

To consider each point of $(-\infty, \infty)$ as of homogeneous chance, may not be of a natural evidence. If one does insist on this viewpoint, he may pass through only one condition that he introduce the new quontity

$$\omega=\lim_{n\to\infty} 1/n$$

which is not a mere zero, but is promised to make up the length 1 by the total summation

$$\mathfrak{S}\omega=\omega\cdot\lim_{n\to\infty} n\,.$$

3. Measure of a Sum. In the theory of a priori measure the following axiom is important:

Axiom $\boldsymbol{M}$. *If γ is a non-negative measure and there exist γ-measurable ets $\boldsymbol{M}_n(n=1, 2, \cdots)$ and $\boldsymbol{S}$ such that*

$$\widetilde{\boldsymbol{M}}_1\subseteq\boldsymbol{M}_2\subseteq\cdots\subseteq\boldsymbol{M}_n\subseteq\boldsymbol{M}_{n+1}\subseteq\cdots\subseteq\boldsymbol{M}\subseteq\boldsymbol{S}$$

and if for any measurable set $\boldsymbol{F}_n$ contained in the set

$$\boldsymbol{M}-\boldsymbol{M}_n$$

the relation

$$\gamma(\boldsymbol{F}_n)<\varepsilon_n$$

is observed, where $\varepsilon\to 0$ as $n\to\infty$, then it must be that the set $\boldsymbol{M}$ is γ-measurable and

$$\gamma(\boldsymbol{M})=\lim\gamma(\boldsymbol{M}_n)\,.$$

In the designations of Axiom $\boldsymbol{R}$ given in the previous paragraph, as the sets $\boldsymbol{M}_\alpha$ are uniformly bounded so that the sets $\widetilde{\boldsymbol{M}}_\alpha$ are bounded by the same bound, there exists the supremum $\bar{\gamma}$ of the values

$$\gamma(\widetilde{\boldsymbol{M}}_\alpha) \quad (\alpha \in \mathfrak{A}).$$

$\widetilde{\boldsymbol{M}}_\alpha$ may be supposed γ-measurable, if we promise the mathematical induction to deal with it.

In this case, there may be extracted a sequence $\{\widetilde{\boldsymbol{M}}_{\alpha_k}\}$ $(k=1, 2, \cdots)$ such as

$$\lim \gamma(\widetilde{\boldsymbol{M}}_{\alpha_k}) = \bar{\gamma}\,;$$

$$\alpha_k < \alpha_{k+1} \ (k=1, 2, \cdots).$$

If
$$\lim \gamma(\widetilde{\boldsymbol{M}} - \widetilde{\boldsymbol{M}}_{\alpha_k}) \neq 0$$

with respect to γ, according to Criterion A, there must exist a set $\boldsymbol{N}$ and a positive number δ such thht

$$\boldsymbol{N} \subseteq \Pi(\widetilde{\boldsymbol{M}} - \widetilde{\boldsymbol{M}}_{\alpha_k})$$

and
$$\gamma(\boldsymbol{N}) > \delta > 0\,,$$

so that $\widetilde{\boldsymbol{M}}$ may be destined to be

$$\gamma(\widetilde{\boldsymbol{M}}) \geqq \delta + \bar{\gamma}. \tag{1}$$

On the other hand, it can be proved that

$$\lim \gamma(\widetilde{\boldsymbol{M}} - \widetilde{\boldsymbol{M}}_\alpha) = 0\,;$$

in the contrary case, by Criterion A the set

$$\boldsymbol{R} = \cap(\widetilde{\boldsymbol{M}} - \widetilde{\boldsymbol{M}}_\alpha)$$

must contain a set of positive γ-measure, that is contradicrory since the set R is void. Hence, there may be extracted a sequence $\widetilde{\boldsymbol{M}}_{\beta_k}$ $(k=1, 2, \cdots)$ such that

$$\lim \gamma(\widetilde{\boldsymbol{M}}_{\beta_k}) \geqq \delta + \bar{\gamma}$$

if (1) is the case. However, this is contradictory to the fact the $\bar{\gamma}$ is the supremum of the values $\gamma(\widetilde{\boldsymbol{M}}_\alpha)$.

Thus, we attain two destinations for the set $\widetilde{\boldsymbol{M}}$, i.e.

$$\gamma(\widetilde{\boldsymbol{M}}) \geqq \bar{\gamma}$$

and
$$\gamma(\widetilde{\boldsymbol{M}}) \leqq \bar{\gamma}$$

which lead to the conclusion

$$\gamma(\widetilde{\boldsymbol{M}}) = \bar{\gamma}\,.$$

Theorem 2. *In the designations of Axiom R, if γ is a non-negative measure*

which complies with axioms M and R, $\widetilde{\boldsymbol{M}}$ *is* γ*-measurable and*

$$\gamma(\widetilde{\boldsymbol{M}}) = \bar{\gamma}$$

$\bar{\gamma}$ *being the supremum of the values* $\gamma(\widetilde{\boldsymbol{M}}_\alpha)$.

4. On the Problem of Well-ordering. A priori measure is very different from the classical aspect on the measures. Especially, it is asserted that any set of points in a finite-dimensional Euclidian space is measurable, as far as the set may be considered as a determined one in the meaning defined in our theory (i. e. it complies with the axioms assumed in our theory). Next, if a set has its cardinal number to be really less than that of continum, the measure of it is asserted to be zero.

These facts have been carefully examined and established. The foundation of this work was one of our theory. In accordance of such special distinctions of a priori measure, it will be rather natural if we may have an unexpected result of assertion which may not be induced from the classical theory of measure. An example of this sort is found when we expand our theoretical viewpoint on the problem of well-ordering of a set. The answer is negative.

Let us denote by $\mathfrak{M}$ the set of all the ordinal numbers which correspond to the respective cardinals really less than that of continuum, and by $\mathfrak{M}(\alpha)$ the section of $\mathfrak{M}$ with respect to $\alpha(\in\mathfrak{M})$.

If the set

$$\boldsymbol{E} = [0, 1]$$

can be regarded as a well-ordered set, there may be found a family of subsets $\{\boldsymbol{E}_\alpha\}$ such that

$$\mathfrak{M} \ni \alpha \sim \boldsymbol{E}_\alpha : \quad \alpha < \beta \rightarrow \boldsymbol{E}_\alpha \subset \boldsymbol{E}_\beta \subset \boldsymbol{E}$$

($\sim$ means univoque correspondence). The set

$$\widetilde{\boldsymbol{E}}_\alpha = \mathop{\mathfrak{S}}_{\beta \in \mathfrak{M}(\alpha)} \boldsymbol{E}_\beta$$

is bounded by $\boldsymbol{E}$, so that the supremum $\bar{m}$ of the values $\widetilde{m}(\boldsymbol{E}_\alpha)$ exists and according to Theorem 2

$$\widetilde{m}(\widetilde{\boldsymbol{E}}) = \bar{m}\,; \qquad \widetilde{\boldsymbol{E}} = \mathop{\mathfrak{S}}_{\mathfrak{M}} \boldsymbol{E}_\alpha\,.$$

By the way, we may suppose in advance the ordinal number of the set $\boldsymbol{E}_p$ coincides with α, so that

$$\widetilde{m}(\widetilde{\boldsymbol{E}}_\alpha) = 0 \quad \text{for each} \quad \alpha \in \mathfrak{M} \tag{2}$$

because each α corresponds to a cardinal really less than that of continuum; then, by Null-measure Assertion (2) is directly concluded. So, we have

$$\overline{m} = 0$$

hence, by Theorem 2

$$\widetilde{m}(\widetilde{\boldsymbol{E}}) = 0.$$

It is well-known that the cardinal of the set $\widetilde{\boldsymbol{E}}$ is not less than that of continum. Therefore, we may suppose in advance that

$$\widetilde{m}(\widetilde{\boldsymbol{E}}) = \widetilde{m}(\boldsymbol{E}) = 1. \tag{3}$$

Thus we reach a contradiction, so that $\boldsymbol{E}$ may not be regarded as a well-ordered set.

In this demonstration we used the fact that $\widetilde{\boldsymbol{E}}$ may be set in advance in the relation (3). This is simply verified if we take the viewpoint of the theory of a priori measure. Under a normal system of point-dimension μ, if $\widetilde{\boldsymbol{E}}$ and $\boldsymbol{E}$ are found in biunivoque correspondence, the respective inversion numbers $\mathfrak{n}(\widetilde{\boldsymbol{E}})$ and $\mathfrak{n}(\boldsymbol{E})$ are equal. So, the relation (3) is evident because

$$\widetilde{m}(\widetilde{\boldsymbol{E}}) = \mathfrak{n}(\widetilde{\boldsymbol{E}})\mu \quad \text{and} \quad \widetilde{m}(\boldsymbol{E}) = \mathfrak{n}(\boldsymbol{E})\mu.$$

5. The Problem of Exhaustion. In case of enumerability, summation and intersection give the inversive expression for each other; i.e. if $\boldsymbol{M}_1 \subseteq \boldsymbol{M}_2 \subseteq \cdots \subseteq \boldsymbol{M}_n \supseteq \boldsymbol{M}_{n+1} \subseteq \cdots \subseteq \boldsymbol{M}$, then

$$\boldsymbol{M} = \sum \boldsymbol{M}_n \longleftrightarrow \Pi(\boldsymbol{M} - \boldsymbol{M}_n) = \text{void}.$$

If one persists in this relation to be effective for the general case of the family $\{\boldsymbol{M}_\alpha\}_{\alpha \in \mathfrak{A}}$, it is to have the relation

$$\widetilde{\boldsymbol{M}} = \cup \boldsymbol{M}_\alpha \longleftrightarrow \cap(\widetilde{\boldsymbol{M}} - \widetilde{\boldsymbol{M}}) = \text{void}, \tag{4}$$

where

$$\widetilde{\boldsymbol{M}}_\alpha = \bigcup_{\beta \in \mathfrak{A}(\alpha)} \boldsymbol{M}_\beta$$

$\mathfrak{A}(\alpha)$ being the section of $\mathfrak{A}$ with respect to α. This is the viewpoint of our theory and Axiom R is a mere interpretation of this formula modified in the measure-theoretical style.

In respect to a set $\mathfrak{A}$ of ordinal numbers, if the family of the sets $\{\boldsymbol{M}_\alpha\}$ is found in the relation (4), $\boldsymbol{M}$ may be said to be *exhaustible by the family* $\{\widetilde{\boldsymbol{M}}_\alpha\}$; thus we have the problem of exhaustion. Concerning this problem, we may see an important distinction in regard to the following two examples:

Ex. 1. $\boldsymbol{I}=(0,1)$, $\boldsymbol{I}_n=\left[\frac{1}{n}, \frac{n-1}{n}\right]$ $(n=2,3,3,\cdots)$; *then* $\boldsymbol{I}$ *is exhaustible by* $\{\boldsymbol{I}_n\}$.

Ex. 2. $\boldsymbol{L}$ *be set consists of the expressions*

$$\lambda_1 \boldsymbol{e}_1 + \lambda_2 \boldsymbol{e}_2 + \cdots + \lambda_m \boldsymbol{e}_m \qquad (\overline{m} = 1, 2, \cdots) \tag{5}$$

where $\lambda_1, \lambda_2, \cdots$ *are real numbers and the elements* $\boldsymbol{e}_1, \boldsymbol{e}_2, \cdots$ *are considered to be independent in respect to the real coefficients, and the set* $\boldsymbol{L}_n$ *be the set of the expressions* (5) *restricted within*

$$m \leqq n\,,$$

then $\boldsymbol{L}$ *may be exhaustible by* $\{\boldsymbol{L}_n\}$.

In case Ex. 1 we have

$$\frac{\widetilde{m}(\boldsymbol{I}-\boldsymbol{I}_n)}{\widetilde{m}(\boldsymbol{I}_n)} = \frac{\mathfrak{n}(\boldsymbol{I}-\boldsymbol{I}_n)}{\mathfrak{n}(\boldsymbol{I}_n)} \to 0 \quad \text{as } n \to \infty$$

n denoting the inversion number of the set given in ( ). In case of Ex. 2, we may denote by $\mathfrak{n}$ an abstract correspondence to the inversion number of a set on the supposition of a destinational normal system of measuring the elements; then it is evident that we might have

$$\frac{\mathfrak{n}(\boldsymbol{L}_{n+1}-\boldsymbol{L}_n)}{\mathfrak{n}(\boldsymbol{L}_n)} \geqq 1$$

which implies

$$\frac{\mathfrak{n}(\boldsymbol{L}-\boldsymbol{L}_n)}{\mathfrak{n}(\boldsymbol{L}_n)} = \infty\,.$$

This relation is apparently incompatible with our intuitive presumption for *exhaustion.*

If the sequence $(\boldsymbol{e}_k)$ is not given as determinate, the exhaustion of $\boldsymbol{L}$ may not be regarded to be sure. So, the exhaustibility of $\boldsymbol{L}$ by $(\boldsymbol{L}_k)$ is consistent only when the base-system $(\boldsymbol{e}_k)$ is determinate as a total. This is the adjudication by means of the total structure of the set $\boldsymbol{L}$; that may not be reached by the mere process of summation

$$\boldsymbol{L}_1 + (\boldsymbol{L}_2-\boldsymbol{L}_1) + (\boldsymbol{L}_3-\boldsymbol{L}_2) + \cdots$$

Such a case should be discriminated from the measure-theoretical case an example of which is given by Ex. 1.

These being so, we ought to distinguish at least two genres of exhaustion: *exhaustion in measure* and *exhaustion in total.* The simplest example of the exhaustion in total is given by the set of the natural numbers $\boldsymbol{N}=(1, 2, 3, \cdots)$. In this case we have

$$\frac{\mathfrak{n}(\boldsymbol{N}-\boldsymbol{N}_k)}{\mathfrak{n}(\boldsymbol{N}_k)} = \infty \tag{6}$$

where $\boldsymbol{N}_k=(1, 2, \cdots, k)$ (the set of the natural numbers not larger than k).

The method of enumerable summation is the most important source of logical proceeding in the theory of sets. The essential utility of this method lies in the point that it proceeds along the primitive scale of

human counting. But it is remarkable that the exhaustion of the total of enumerability is possible only when we promise to count the total exactly in the same way of counting by which we expected the total; however, the difficulty of the relation (6) shall be left not erased.

In regard to the exhaustion in measure, it is especially important that the primitive Lebesgue measure of an enumerable set is found to vanish.

Mathematical Seminar
in the Muroran Univ. Eng., Hokkaido

(*Received Apil* 1, 1957)

昭和三十二年十二月二十日印刷
昭和三十二年十二月二十五日発行

【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
〒②〇八五一・③五五六〇・③二七二

PRINTED BY
BUNYEIDO PRINTING CO.
Higashi 7-chome, Kita 3-jo
Sapporo, Japan

CONTENTS

Vol. 2. No 3. June 1957 Whole No. 8

page

Fundamental Studies on the Deflection Theory of Beam (II) . . . . . S. Nakamura 1

Computation ef Flow in Pipe Networks . . . . . K. Morita 29

Experimental Investigation of Carbon Dioxide Process (1) . . . M. Naito & K. Kikuchi 43

Some Problems on the Measurement of Surface Charge by the Vacuum Tube Electrometer . . . . . S. Kitamura 51

Transients of Salient-pole Synchrononus Machine on a Phase Grounded and Two Other Short-circuited Faults . . . . . G. Miura 51

Steady Operation Characteristics of Series Capacitors in Long-distance Transmission Lines (Part II) Consideration on Results of Numerical Calculation . . . . . G. Miura & R. Date 77

On the Improvemonts in Manufacturing of Alginic Acid (4) Study on Viscosity Deterioration of Sodium Alginate Owing to Heating . . . . . H. Sato, M. Morita & K. Nakarai 91

On the Improvements in Manufacturing of Alginic Acid (5) Study on Viscosity of Blended Sodium Alginate . . . H. Sato, M. Morita & K. Nakara 99

Ammoniation of Peat (IV) Experiments with a Small-Sized Rotary Reactor . . . . . H. Sato, M. Sasaki, T. Yahata & T. Ki 107

Ammoniation of Peat (V) On Trial Operation of Continuous Rotary Reactor for Ammoniation of Peat . . . . . H. Sato, M. Sasaki, T. Yahata & T. Ki 115

Studies on Air Oxidation of Peat Air Oxidation as a Pretreatment for the Ammoniation of Peat . . . . . H. Sato, M. Sasaki, T. Yahata & T. Ki 125

Studies on Nitric Acid Treatment of Peat II On Components of Nitric Acid Waste Liquor . . . M. Sasaki, T. Yahata & H. Sato 133

Studies on Peat Humic Acid (I) On the Determination of Carboxyl, Hydroxyl and Molecular Weight . . . . . M. Sasaki & T. Yahata 141

Studies on Separating of High Temperature Tar Bases . . . . . F. Komatsu 151

Studies on Catalyst Carriers of Silver for Ethylene Oxide Production by Direct Oxidation of Ethylene . . . . . H. Kano & T. Kanazuka 161

On the High Temperature Corrosion of Iron and Steel in Sulfur Vapor . . . K. Nishida 173

On the Stress Corrosion of Commercial Brass Wire (Under the Shear Stress in Torsion) . . . . . K. Nishida 191

The Results concerning Readjustment of Industry, Commerce, and Taxationn in New China . . . . . T. Miki 209

The Solubility of Ammonium Phosphomolybdate to Diluted Nitric Acid— Continuation . . . . . K. Ueno 235

On the Selection of Bimetallic Electrodes for the Potentiometric Titration in Neutralization (III) . . . . . K. Ueno & T. Tachikawa 243

On Relations between the Bimodular and its Norm Modular on Semi-ordered Linear Spaces . . . . . K. Honda 253

Logical Construction of the Theory of A Priori Measure . . . . . Y. Kinokuniya 263