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. 理工編 第7巻第2号 全1冊

メタデータ	言語: Japanese
	出版者: 室蘭工業大学
	公開日: 2014-05-16
	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/10258/2957

室蘭工業大学

研究報告

理工編

第七巻　第二号

昭和四十六年九月

MEMOIRS

OF

THE MURORAN INSTITUTE OF TECHNOLOGY

Science and Engineering

VOl. 7,　NO. 2

Sep., 1971

MURORAN HOKKAIDO

JAPAN

Editing Committee

Y. Kanamori	President	*Chairman of the Committee*
T. Hattori	Prof.	*Electrical Engineering*
M. Morita	Prof.	*Industrial Chemistry*
Y. Sawada	Prof.	*Mineral Development Engineering*
S. Nakamura	Prof.	*Civil Engineering*
S. Hoshino	Prof.	*Mechanical Engineering*
K. Igawa	Prof.	*Metallurgical Engineering*
H. Yanai	Prof.	*Chemical Engineering*
H. Yokouchi	Asst. Prof.	*Industrial Mechanical Engineering*
M. Obata	Prof.	*Architectural Engineering*
S. Hara	Prof.	*Electronic Engineering*
S. Oide	Prof.	*Literature*
K. Yamaguchi	Lect.	*Science*
K. Tashimo	Prof.	*Mechanical Engineering (Evening Session)*
S. G. Nomachi	Prof.	*Chief Librarian*

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

These publications are issued at irregular intervals. They consist of two parts, Science and Engineering and Cultural Science. When they amount to four numbers, they form one volume.

室蘭工業大学研究報告　第七巻 第二号

理　工　編

目　　次

			頁
繰返加熱による炭素鋼の機械的性質の変化について ……	三　浦　　寛	2 (1)	393
繰返加熱による低炭素鋼の透過電顕組織の変化について ……	三　浦　　寛	2 (13)	405
水滴による標準電荷量の設定について ……	織 笠 桂太郎	2 (25)	417
教育用仮想電子計算機とそのシミュレータ ……	山田　攻 津国　敏明 塚原　至 安部　嘉一 北村　正一	2 (37)	429
A Unified Algorithm for Adaptive Pattern Classification ……	Y. Kumagai	2 (47)	439
室蘭工大型表面電離質量分析計によるカリウムの同位体希釈分析法　その2 ……	中 村　精 次	2 (51)	443
Recent Hydrothermal Activity at Noboribetsu Hokkaido ……	T. Abiko	2 (61)	453
Studies on Developing the Manufacturing Process of Activated Carbon by Fluidized Gasification ……	H. Yanai	2 (69)	461
The Secondary Activation of Petroleum (Texaco) Cracked Carbons[7] ……	H. Yanai	2 (83)	475
回分横型攪拌槽の気液有効接触面積 ……	安藤　公二 八柳　正弘 内藤　憲良 田保　英明	2 (91)	983
骨の中の微量成分に関する地球化学的研究　VIII　北海道各地の遺跡―ポンナイ，北黄金，若生，絵鞆　礼文華，高砂，有珠，崎守―から出土した骨のマンガン含量とその年代との関係 ……	下 田　信 男	2 (99)	491
骨の中の微量成分に関する地球化学的研究　IX　国外の遺跡から出土した骨のマンガン含量とその年代との関係―III ……	下 田　信 男	2 (109)	501

白金触媒電極によるエチレン水素化反応（第２報）
—白金網触媒による反応中の触媒表面
水素圧について— …… 冨士川 計 吉 2 (117) 509

海洋生物中の無機成分に関する地球化学的研究
北海道近海の貝類中の銅，鉛，亜鉛
の含量について …… 田中 裕敏 下田 信男 2 (125) 517

A Method of Solving Some Problems in Structural
Mechanics by Means of Finite
Integration Transforms …… S. G. Nomachi K. G. Matsuoka 2 (131) 523

両端固定ヒンジ支承を有する変断面合成箱桁橋の
設計試案とその力学的特性について …… 中村 作太郎 2 (145) 537

炭素鋼の衝撃引張に関する実験（第２報）
—円周切欠きをもつ鋼材について— …… 内藤 正鄰 浜田 恒平 相沢 久司 2 (161) 553

物体形状のキャビテーション発生に及ぼす
影響について 第４報 …… 奥田 教海 海鉾 武司 遠藤 剛 一場 久美 2 (171) 563

強制対流拡散下の液面燃焼特性について（続報）…… 林 重信 沢 則弘 2 (183) 575

被加工材組織の電解加工特性への影響 …… 田中 雄一 菊地 千之 2 (197) 589

Set-theoretical Foundations in the
Empiricist Pragmatism …… Y. Kinokuniya 2 (207) 599

On a conformal Motion of Areal Space $A_n^{(2)}$ …… T. Igarashi 2 (213) 605

On definite linear Dependences and Gram-
Taussky Inequality …… K. Iwata 2 (215) 607

スピネル型酸化物の結晶歪と温度変化 (II) …… 保志 賢介 2 (221) 613

教官学術研究発表集録（昭 45. 4. 1～46. 3. 31）…… (225) 617

繰返加熱による炭素鋼の機械的性質の変化について*

三　浦　　寛**

On the Changes in the Mechanical Properties of Plain Carbon Steels by Thermal Cycling

Hiroshi Miura

Abstract

The changes in the mechanical properties of three kinds of plain carbon steel (0.09, 0.32 and 0.59% C) by thermal cycling below Ac_1 were investigated. The maximum heating temperature of thermal cycle was 690°C and the holding time was 4 minutes. In order to find out the characteristic feature of the changes in the mechanical properties by thermal cycling, the changes in the mechanical properties by steady iso-thermal heating were compared with those by thermal cycling.

The result obtained were summarized as follows;

(1) The rate of changes in the strength and ductility by thermal cycling was more than three times as fast as that by steady heating. The important characteristic feature of the changes in the mechanical properties was the marked increase in the Charpy impact value by thermal cycling. The changes in the mechanical properties was increased with increase of the rate of thermal cycling.

(2) In the case of thermal cycling, the strength and the ductility value of materials having the same hardness as steady heating were higher than those of steady heating.

(3) The ratio of area of brittle fracture at 0°C was increased with increase of thermal cycles. The impact value in the low temperature range was decreased but that above room temperature was increased remarkably. However, the ratio of brittle fracture above room temperature and transition temperature was increased, too.

I. 緒　　言

鉄鋼材料を繰返加熱した場合の機械的性質の変化について検討した研究はこれまで数多く報告されている。たとえば，Coffin[1] は薄肉中空円筒型の試験片を用いて 18-8 型ステンレス鋼の繰返加熱を行ない，材料の靱性は変化しないと報告している。平ら[2] は中空円筒型の試験片を用いて，クリープと繰返加熱とを比較し，加熱時間が 100 分の場合，低炭素鋼の伸びの減少量は繰返加熱の場合のほうが大きいと報告している。川崎ら[3] は中実円筒型の試験片を用い，

* 1966 年 4 月日本金属学会第 58 回講演大会に発表

** 元本学助教授，1970 年 5 月 29 日死去

繰返加熱による低炭素鋼の機械的性質の変化を調べ，最高温度が720°Cの繰返加熱を1,000サイクル行なうと引張強さと伸びが減少すると報告している。繰返加熱による硬度の変化については藤原[4]や渡辺ら[5]の報告がある。

しかしながら，これらの研究はいずれも系統的なものではなく，熱疲労によって割れが発生する機構はまだ明らかにされていない。著者は繰返加熱によって材質が割れを発生しやすい状態に変化することが割れの発生機構と密接な関係をもつものと考え，繰返加熱による鉄鋼材料の材質の変化を系統的に検討することにより熱疲労の解明を試みているものである。このための予備的な研究として，著者は繰返加熱による炭素鋼の顕微鏡組織と機械的性質の変化について検討し，原組織（熱処理ままの組織）がフェライトとパーライトの場合の組織の変化に特色があることを報告[6)~9)]した。

この報告は繰返加熱による機械的性質の変化の過程の詳細を調べることにより，機械的性質の変化における特色を明らかにし，繰返加熱によって脆化するか否かを実験的に検討することを目的として行なった実験結果に関するものであり，組織の変化との関係についても述べる。

II. 実 験 方 法

供試材は市販の機械構造用炭素鋼，S55C (0.59% C, 0.67% Mn)，S30C (0.32% C, 0.46% Mn) およびS10C (0.09% C, 0.44% Mn) の丸棒 (17～19 ϕ) である。これらの供試材を長さ130～160 mmに切断後，熱処理し，原組織をおもにパーライトよりなる組織，おもにフェライトよりなる組織，スフェロダイトおよびマルテンサイトなどに調整した。熱処理後，試験片の一端に小孔をあけ，針金でつるして，「塩浴浸漬加熱—水冷方式」の繰返加熱を行なった。熱サイクルは「690°C×4 min, WC」であり，用いた塩浴炉は前報[9]と同じである。試験片中心部の温度が690°Cまでに到達するのに要する時間は約180 secであり，時間—温度曲線も前報と類似しているので，加熱冷却方法の詳細は省略する。繰返加熱後，試験片より引張試験用の試料 (10×10×50 mm) を採取して機械的性質を調べた。試験片の端部より硬度測定用の試料を採取し，ビッカース硬度を測定した。また，硬度測定面の顕微鏡組織の観察も行ない，ポイントカウンティング法により組織解析を行なった。

なお，繰返加熱の場合の特色を明らかにするため，定常的加熱（恒温連続加熱：690°C×thr, WC）を行なった場合の機械的性質も調べた。

III. 実験結果および考察

1. 原組織がおもに層状パーライトよりなる場合の繰返加熱による機械的性質の変化

Fig. 1 は原組織（符号：HT）が層状パーライトと初析フェライトよりなる供試材，S55C

(0.59% C 鋼と略する) の繰返加熱による機械的性質の変化を示したものである。図中には「簡便法」[9] で測定したパーライトの粒状化率 (Sph) とフェライト量 (F) もプロットした。**Fig. 1** で明らかなように，繰返数の増加とともにパーライトの粒状化が進行し，硬度と引張強さは連続的に減少する。降伏点は 100 サイクルまで比較的急激に減少し，その後は著しく変化しない。衝撃値と絞りは連続的に増加する。伸びは 300 サイクルまで比較的急激に増加し，300 サイクル以上では増加が緩慢となる。すなわち，繰返数の増加に伴い軟化し，引張強度が低下し，靱性が改善される。これらの機械的性質の変化のおもな原因は層状パーライトの粒状化によるものと考えられる。500 サイクル付近にみられる降伏点がわずかに上昇する傾向は原組織をスフェロダイトにした場合にも認められ，低炭素鋼ではこの傾向が著しくなる。この点については後述する。なお衝撃試験片は 2 mm U 型切欠試験片であり，試験温度は 0°C である。衝撃値のプロットは 2 測定値の平均値である。

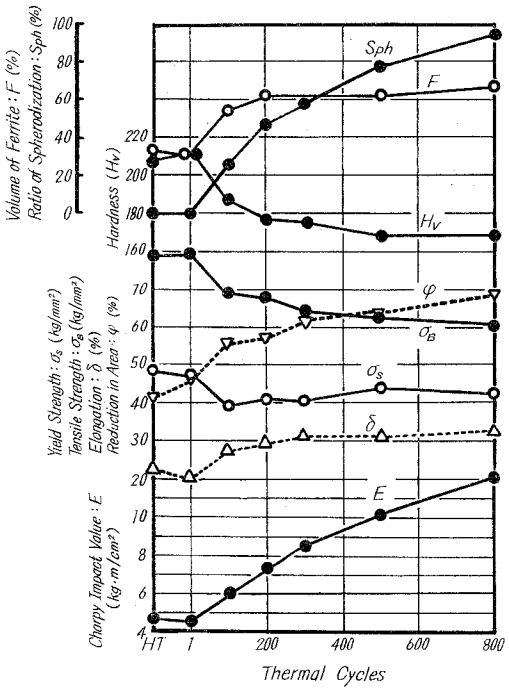


Fig. 1. Relation between the mechanical properties and the structure of 0.59% carbon steel, and number of thermal cycles. Thermal cycle; 690°C×4 min. WC.

原組織がおもに微細パーライトよりなる場合，スフェロダイトの場合およびマルテンサイトの場合の繰返数と機械的性質の関係はいずれも原組織がおもに層状パーライトの場合と同じ傾向であった。

繰返加熱により試験片の表面はわずかに酸化されるが，いずれの試験片も熱疲労のクラックは認められなかった。繰返加熱により試験片の長さが減少するので，繰返数が 800 サイクル以上の試験片では同じ寸法の材料試験用の試料の採取が不可能となり，実際上は 800 サイクル以上の機械的性質の測定は不可能であった。

一方，定常的加熱の場合の加熱時間と機械的性質の関係（図は省略）は繰返加熱の場合と類似していて，変化の速さが著しく緩慢であった。繰返加熱の場合と異なる点は加熱時間が 100 hr 以上になると靱性が低下することである。このおもな原因は定常的加熱の場合は粒界に析出したセメンタイトが粒状化することなく，成長して粒界に網目状に分布するためと考えられる。

2. 原組織がフェライトよりなる場合の繰返加熱による機械的性質の変化

Fig. 2 は原組織がおもにフェライトよりなる供試材，S10C (0.9% C 鋼) の繰返加熱による機械的性質の変化を示したものである。図中にはパーライトの粒状化率 (Sph)，「全数法」[9] で測定した微粒セメンタイト[9] の数 (cf) および横断法で測定した結晶粒数 (n) の測定結果もプロットした。**Fig. 2** によって明らかなようにパーライトの粒状化は急激に進行し，100 サイクルで粒状化が完了する。なお，原組織の層状パーライトの量は 7% である。硬度は 1 サイクルで急激に上昇後，50 サイクル付近で減少し，50 サイクル以上ではむしろ増加の傾向を示す。降伏点は 1～100 サイクルが減少，100 サイクル以上では逆に増加している。引張強さの変化も降伏点の場合とほぼ同じ傾向であり，200～300サイクル間にわずかな上昇過程がみられる。一方，衝撃値 (試験片，7×10×55 mm，2 mm U 型切欠，試験温度 0°C) は繰返数の増加とともに連続的に増加し，パーライトの粒状化の完了後も衝撃値の増加は継続している。伸びと絞りの変化は衝撃値の場合と同じ傾向なのでプロットは省略した。

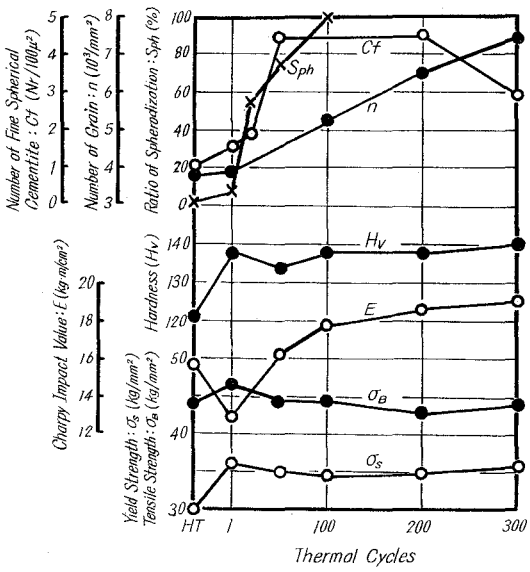


Fig. 2. Relation between the mechanical properties and the structure of 0.09% carbon steel, and number of thermal cycles. Thermal cycle ; 690°C×4 min. WC.

層状パーライトの粒状化は 100 サイクルで完了するので，100 サイクル以上における硬度，降伏点および衝撃値の増加およびこれらの相対的関係はパーライトの粒状化によっては説明できない現象であり，繰返加熱を受けた低炭素鋼に認められる重要な現象である。一般的には，硬度や降伏点が増加するならば衝撃値は減少すると考えているが，**Fig. 2** においては逆の挙動を示している。このような現象は通常の熱処理を行なった材料にはみられない特異な現象である。100 サイクル以上で硬度，降伏点および衝撃値が増加することはフェライトが繰返加熱によって強化されたことを示すものと考えなければならない。この強化因子としては微粒セメンタイトの析出，フェライトの細粒化現象およびフェライトの微細構造の変化[10] などを挙げることができる。定性的ではあるが，これらの因子のフェライトの強度におよぼす影響について若干の考察を試みることにする。

Fig. 2 に示したように，微粒セメンタイトの数の増加は 100 サイクルで完了する。一方，結晶粒数は繰返数の増加とともに増加するので，繰返数が著しく多くなると，フェライトの強

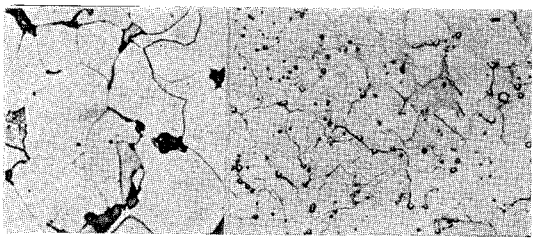
度は微粒セメンタイトよりは細粒化の影響をより多く受けるものと考えられる。

Photo. 1 に示すように，繰返加熱によって生じた亜粒界は光学顕微鏡で観察しうる程度のものなので，新しい亜粒界を通常の粒界と同じものと仮定し，Petch[11] の関係式によって細粒化現象の降伏点におよぼす影響を検討してみる。

Petch の関係式

$$\sigma_i = \sigma_0 + K_y \cdot d^{-1/2}$$

の結晶粒の直径 (d) は本実験の場合 1～300 サイクル間で 0.0016～0.0011 cm と変化する。σ_0 と K_y の常温における値は Gouzon[12] の



As annealed after 300 cycles

Photo 1. Microstructure and thermal cycling. Specimen: same as Fig. 2, (×600).

$$\sigma_0 = 4.9 \sim 11.2\ \mathrm{kg/mm^2} \qquad K_y = 0.60 \sim 0.84\ \ (\mathrm{kg/mm^2})\,\mathrm{cm}^{1/2}$$

の最大値と最小値をとり，(1) 式によって σ_i を求めると，計算上は 300 サイクルで 3.0～4.2 kg/mm^2 の降伏点の増加が期待される。一方，実測値の σ_i の増加量は 3.8 kg/mm^2 であり，(1) 式で計算した増加量とほぼ同じ値である。上述の比較では 1 サイクルの硬化現象とパーライトの粒状化の影響を無視している点で問題があるが，200～300 サイクル間で引張強さも増加しているのでフェライトの細粒化現象が降伏点を増加する重要な因子であると考えて大過ないであろう。

Fig. 2 において最も重要な問題は硬度と引張強度が増加する過程において衝撃値が増加する特異な現象である。**Fig. 1** の 0.59% C 鋼の場合にもこのような傾向がみられた。図は省略するが S25C (0.25% C) の場合にも同じ現象が認められた。この特異な現象については後述する。

定常的加熱の場合（図省略）の機械的性質の変化は全体的傾向として変化が緩慢であり，繰返加熱の場合のような特異な現象は認められなかった。すなわち，加熱時間 4 min で硬度，降伏点および引張強さは急激に増加し，加熱時間の増加とともに単調に減少する。衝撃値は加熱時間 4 min で急激に減少後，わずかに増加の傾向を示すが，繰返加熱の場合のように原組織の衝撃以上にはならない。

3. 繰返頻度の機械的性質におよぼす影響

Fig. 3 は機械的性質におよぼす繰返加熱の効果を調べるために行なった実験結果であり，単位時間当りの繰返数をかえて，繰返頻度（繰返速度）の繰返加熱後の機械的性質におよぼす影響を調べた。保持時間合計はいずれも 10 hr であり，Nr/10 hrs＝1 は 690℃×10 hr の定常的加熱に相当する。**Fig. 3** の機械的性質は C 量および原組織の如何を問わず，いずれの場合

も繰返頻度が大きくなると靱性が増加している。そして，硬度，降伏点および靱性の間には前述した特異な現象が認められる。写真は省略するが，0.09% C 鋼は繰返頻度が大きくなるほどパーライトの粒状化が急速になり，亜粒界の数が増加し，微粒セメンタイトの数が増加する。0.59% C 鋼の場合は繰返頻度が大きくなるほど，パーライトの粒状化が急速になる。また，いずれの場合も繰返頻度が大になるほど，繰返加熱による試験片の長手方向の収縮率が増加する。

上述のように，繰返頻度が増加するほど材質の変化が急速になるので，熱疲労現象を検討する場合には繰返頻度を重要な因子として考慮する必要があろう。

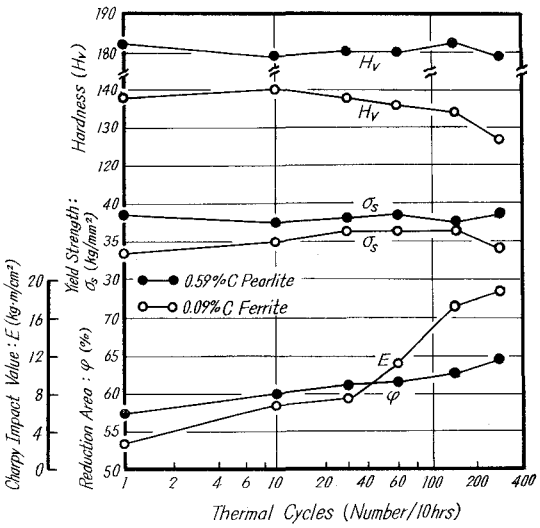


Fig. 3. Effect of the rate of thermal cycle on the mechanical properties of carbon steels. Holding time × number of thermal cycle = 10 hrs.

4. 繰返加熱による機械的性質の変化の特色について

繰返加熱の場合の機械的性質の変化には硬化過程に靱性の増加が認められるなどの特異な現象があることは前述したが，これ以外にも 2～3 の特色が認められた。

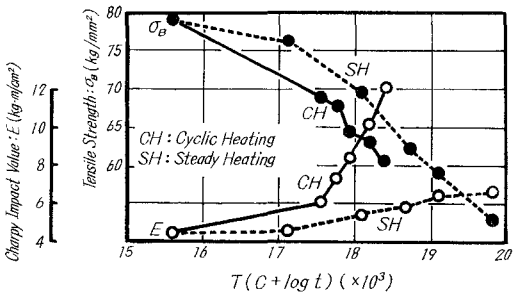


Fig. 4. Relation between $T(C+\log t)$ and the mechanical properties of 0.59% carbon steel after thermal cycling and steady isothermal heating.
T; temperature (°K), $c=3.42$; constant, t; caribrated holding time (hr).

Fig. 4 は Hollomon ら[13] の関係式によって繰返加熱と定常的加熱後の機械的性質を比較した 1 例である。この関係式は焼入鋼のための式であるが，図が示すように 1 サイクルのプロットを除くと，定常的加熱の場合にはかなり直線性がよい。繰返加熱後の引張強さと衝撃値はいずれも時間 (t) の少ない側に位置し，変化が急速であることを示している。繰返加熱の衝撃値の曲線は急激な勾配で増加し，定常的加熱の場合とは異なった現象が進行していることを暗示している。硬度や降伏点の場合の図は省略したが，定常的加熱の場合と比較すると，いずれも引張強さの場合と同じ関係であり，プロットは 1 サイクルを原点とした放射線上に位置する。そして，この放射線は繰返頻度が大になるほど左側へ移行する。組織の変化の場合のように補正保持時間[4] によって繰返加熱と定常的加熱を比較すると，繰返加熱による

機械的性質の変化の速さは定常的加熱の3倍以上であった。

Fig. 5 は 0.59% C 鋼の繰返加熱および定常的加熱後の機械的性質を硬度によって整理した図である。この図で明らかなように繰返加熱の場合（実線）のプロットと定常的加熱の場合（点線）のプロットは離れていて，それぞれ別の直線上に位置する。同じ硬度で比較すると繰返加熱の場合は定常的加熱の場合より引張強さも絞りも大きいのである。この相違は原組織がマルテンサイトの場合のほうがパーライトの場合より著しい。**Fig. 5** の硬度と絞りの関係に注目すると，繰返加熱の場合は定常的加熱の場合と異なり繰返数が増加すると絞りが急激に増加し，曲線の勾配が大きくなることがわかる。硬度と引張強さとの間にも類似の現象が認められる。

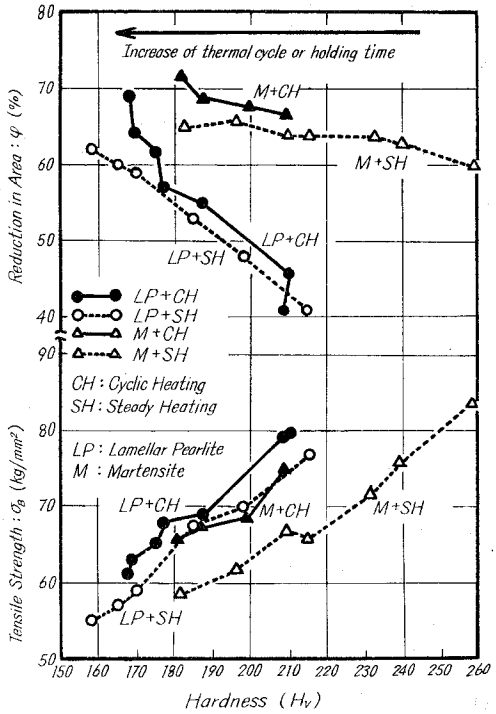


Fig. 5. Relation between hardness and, strength and ductility of 0.59% carbon steels. Original structure; pearlite and martensite.

上述のように繰返加熱後の機械的性質には通常の熱処理では認められないような特色が認められる。これらの特色は析出相であるパーライトの粒状化やソルバイトの粒状セメンタイトの成長によっては説明することのできない現象なので，上述のような特色が生ずる原因は析出相以外の因子の影響によるものと考えなければならない。

5. 繰返加熱後の衝撃値についての実験的検討

Fig. 1～Fig. 3 に示したように，繰返加熱の場合には衝撃値が著しく増加することが特色の1つである。そして，この靱性の増加はある場合には硬度や降伏点の増加を伴う点において特異な現象と考えなければならない。前述（**Fig. 1～Fig. 3**）の衝撃値はいずれも繰返数の増加とともに増加している。一方，降伏点は繰返数の増加とともに変化しないか，あるいは増加の傾向を示している。繰返数の増加によりフェライト量が増加するので，降伏点は減少すべきものと考えられる。したがって，繰返加熱の場合には降伏点の減少を妨げるか，あるいは増加するような因子が存在することになる。降伏点のみに注目すると降伏点の増加は脆化の徴候を示すと考えてもよいので，繰返加熱によって脆化する可能性を考えてよい。このため，繰返加熱による靱性の変化についてさらに詳細に検討した。

Fig. 6 は 0.32% C 鋼の繰返加熱および定常的加熱後の衝撃値，脆性破面率および硬度の

測定結果である。繰返加熱および定常的加熱は角柱型（15×15 mm）の試験片を用いた。なお，角柱型の試験片を用いた場合は繰返加熱により，断面方向の収縮が著しくなり，長手方向の収縮は円柱型の試験片の場合より少なくなるので，衝撃値の変化を調べるのには好都合である。衝撃値（衝撃試験片，2 mm V 型切欠標準試験片，試験温度 0°C）は 4～3 測定値の平均値である。繰返加熱の 200～300 サイクル間に硬度が上昇しているのは繰返加熱による熱ひずみによるものである。定常的加熱の場合に衝撃値が減少する理由については後述する。

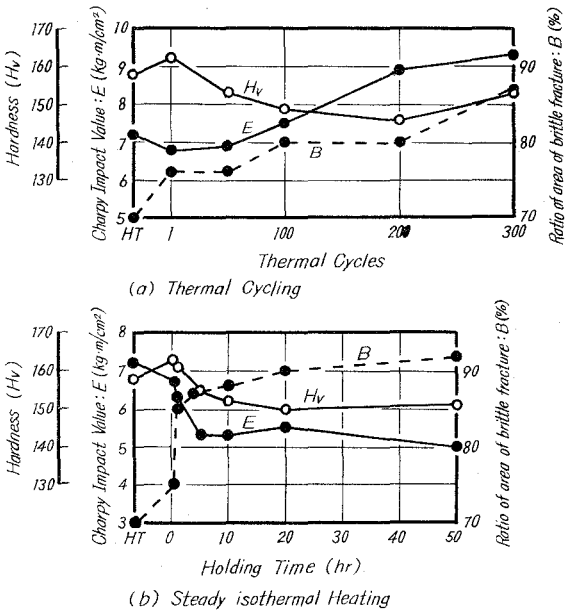


Fig. 6. Changes in the hardness, the Charpy impact value and the ratio of area of brittle fracture of 0.32% carbon steels by thermal cycling and steady isothermal heating. Thermal cycle; 690°C×4 min. WC. Holding temperature of steady heating; 690°C.

Fig. 6 において重要な点は繰返加熱の場合には衝撃値の増加とともに脆性破面率も増加することである。一方，定常的加熱の場合には衝撃値の減少とともに脆性破面率が増加している。衝撃値の増加とともに脆性破面率が増加することは異常なことである。脆性破面率に注目すると繰返加熱によって本質的には脆化すると考えてよい。なお，0.09% C 鋼の場合には脆性破面率が著しく小さいため，そして，0.59% C 鋼の場合は脆性破面率が著しく大きいため，いずれの場合も繰返数と脆性破面率の関係を検討することは困難であった。

Fig. 7 は **Fig. 6** の原組織（HT），繰返加熱 1 サイクル（CH 1），100 サイクル（CH 100）および定常的加熱 20 hr（SH 20 hr）の試験片の衝撃値および脆性破面率と試験温度の関係を示した図である。衝撃値はそれぞれの試験温度で 30 分保持して測定した 4～3 測定値の平均値である。CH 100 および SH 20 hr の試験片はそれぞれ繰返加熱と定常的加熱の場合の代表として選んだ試験片であり，いずれも衝撃値の上昇過程における試験片である。

Fig. 7 によると，CH 1 の衝撃値は HT よりわずかに減少している。HT と CH 100 とを比較すると低温域においては CH 100 の衝撃値が HT より小さく，常温以上の温度域では HT より衝撃値が大きい。しかし，脆性破面率は全温度域において HT より大きい。

CH 100 が常温以上の温度域で衝撃値が著しく増加するにもかかわらず，脆性破面率が HT より大きいことは異常な現象であり，非常に重要な実験結果である。脆性破面率が HT よ

り大きくなることは，繰返加熱によって材質が脆化していることを示すものである。常温以上の温度域で衝撃値が著しく高くなる理由については後述する。一方，SH 20 hr は 60°C 以下の全温度範囲において HT より衝撃値が小さく，脆性破面率が全温度範囲において HT より大きいので，SH 20 hr の場合の衝撃値と脆性破面率の関係は通常の挙動を示していると考えてよい。

Fig. 8 は衝撃試験片と同じ試験片より採取した硬度測定用の試料を衝撃試験片と同じ条件で時効させた場合の時効硬化量である。これらの時効硬化量には室温に 3 カ月放置したための硬化量 (Hv で 4～10) を含んでいるが，いずれも試験温度で 30 分保持されることにより時効硬化している。CH 1 の場合は時効硬化により衝撃値が低下しているので通常の挙動と考えてよい。SH 20 hr の場合にも 100°C 以上では時効硬化により衝撃値が増加しているので，CH 100 の衝撃値の増加のおもな原因は一種の過時効と考えられる。しかし，過時効のみによっては CH 100 の 20～80°C 間の衝撃値が著しく高いにもかかわらず，脆性破面率が HT より大きいことを説明することが困難である。すなわち，過時効によると仮定した場合，CH 100 の材質は著しく時効しやすく，脆性破面を発生しやすい状態であり，しかも，時効によって衝撃値が増加するような特殊な状態でなければならない。このような状態は少なくともフェライトの C 原子が過飽和状態であり，炭化物の **nucleation site** となる転位や空孔などの格子欠陥の多い状態でなければならない。しかも，顕微鏡組織か，あるいは格子欠陥の分布状態が脆性破面を発生しやすい状態でなければならない。繰返加熱の場合は急冷の繰返しを受け，試験片の長さが収縮するので上述のような時効しやすい状態であると考えられる。**Fig. 5** によっても CH 100 は最も時効

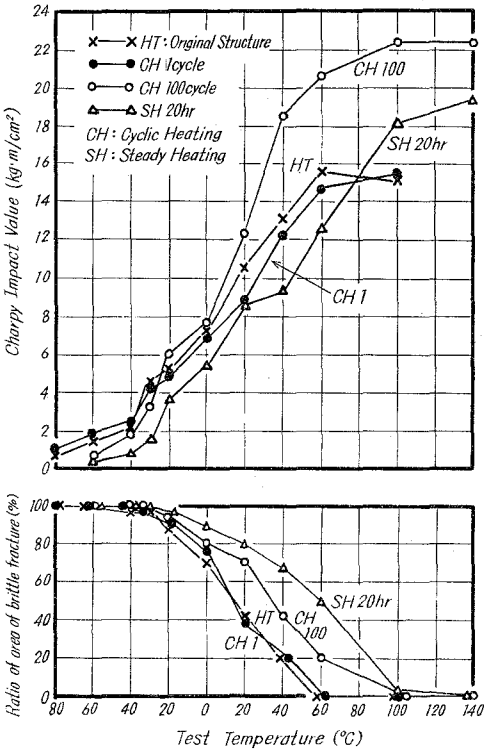


Fig. 7. Relation between test temperature and, V notch Charpy impact value and ratio of area of brittle fracture of 0.32% carbon steels by thermal cycling and steady iso-thermal heating. Holding time at test temperature; 30 min.

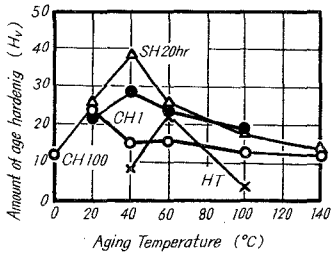


Fig. 8. Relation between aging temperature and amount of age hardening of the same specimens as Fig. 7. Aging time; 30 min.

しやすい材質であると考えてよいので，過時効が衝撃値を増加する重要な因子と考えられる。繰返加熱によって試験片の密度が減少[3),14)]するので，脆性破面率を増加する因子としてはきわめて微細な空洞やミクロクラックのような比較的大きな欠陥が繰返加熱によって発生する可能性を考える必要がある。光学顕微鏡組織およびレプリカ電顕組織の観察によって上述のごとき欠陥の有無を調べたが，その存在を確認することができなかった。川崎ら[3)]は繰返加熱を行なった材料を超音波で観測し，ミクロクラックのごとき欠陥の存在を推測している。鵜戸口ら[15)]は繰返加熱の塑性変形によって空洞が発生し，これらが連なってミクロクラックを形成する機構を提唱している。しかし，これまでこのような欠陥の存在を確認した報告は見当たらない。

一方，定常的加熱の場合は粒界にセメンタイトが析出し，網目状に成長する。そして，時効による硬化量も大きい（**Fig. 6** と **Fig. 8** 参照）ので衝撃値が低くなり，脆性破面率も大きくなるものと考えられる。

Fig. 7 の最大吸収エネルギーの 1/2 を遷移温度（T_{rE}）として，T_{rE} を求めると繰返加熱 100 サイクルによって遷移温度が約 10°C 上昇している。この上昇は **Fig. 2** に示した繰返加熱による細粒化，すなわち亜粒界の形成[16)]によるものと考えられる

上述のように，繰返加熱による機械的性質の変化には通常の材料には認められないような 2～3 の特異な挙動が認められ，今後の研究に待たなければならない点が多い。しかし，繰返加熱によって低温における衝撃値が減少することおよび脆性破面率が増大することは，繰返加熱によって材質が脆化することを示す実験結果と考えられる。脆化の原因として，繰返加熱によって材料の微細構造が著しく変化するか，あるいは微細な空洞やミクロクラックのごとき欠陥が発生する可能性があることを指摘したい。

IV. 総　　括

亜共析炭素鋼を共析変態点以下で繰返加熱を行なった場合の機械的性質の変化を詳細に調べ，おもに繰返加熱による機械的性質の変化の特色について報告した。

熱処理により繰返加熱前の組織（原組織）をおもにパーライトよりなる組織，おもにフェライトよりなる組織，スフェロダイトおよびマルテンサイトに調整して，「塩浴浸漬加熱—水冷方式」により，最高加熱温度が 690°C の繰返加熱を行ない，繰返加熱により機械的性質の変化における特色の有無，および脆化の有無などを重点的に検討した。このため，定常的加熱（恒温連続加熱）を行なった場合の機械的性質も調べた。得られた実験結果をとりまとめると次のとおりである。

(1) 繰返加熱による引張強度と靱性の変化の速さは定常的加熱の場合の 3 倍以上である。機械的性質の変化の重要な特色は繰返加熱によるシャルピー衝撃値の著しい増加である。繰返頻度の増加とともに機械的性質の変化が著しくなる。

(2) 繰返加熱を受けた材料は硬度が同じであっても定常的加熱の場合より引張強度と靱性のいずれも高い。

(3) 繰返数の増加とともに0°Cにおける脆性破面率が増加する。しかし，常温以上の衝撃値は著しく増加する。しかしながら，脆性破面率と遷移温度もまた増加する。

以上の実験結果より，繰返加熱によって材質は脆化した状態になるものと考えられる。

繰返加熱による機械的性質の変化の特色は地質のフェライトの細粒化現象や微細構造の変化などと密接な関係があるものと推測された。そして，繰返加熱により空洞やミクロクラックのごとき比較的大きな欠陥が発生する可能性も考えられた。

このように，この報告で明らかにした繰返加熱後の機械的性質には難解な問題があり，かなり広範囲な系統的実験を行なわない限り速断を許さないものがある。

なお，引続き繰返加熱による微細構造の変化について報告する。

終わりに本研究に際し御助言をいただいた北海道工業大学萩原教授および室蘭工業大学金森教授に謝意を表する。

(昭46. 5. 13受理)

文　献

1) L. F. Coffin: Trans. ASME. **76**, 931 (1954).
2) 平・大南: 材料試験, **8**, 850 (1959).
3) 川崎・笹川・相沢: 材料試験, **10**, 215 (1961).
4) 藤原: 材料, **13**, 611 (1963).
5) 渡辺・柴崎: 材料, **12**, 599 (1963).
6) 三浦・大内: 日本金属学会誌, **30**, 361 (1966).
7) 三浦: 日本金属学会誌, **31**, 964 (1967).
8) 三浦: 日本金属学会誌, **31**, 970 (1967).
9) 三浦: 日本金属学会誌, **33**, 693 (1969).
10) 三浦: 日本金属学会, 昭和44年度春期 (第64回・東京) 大会にて講演, 講演概要集, 196 (1969).
11) N. T. Petch: JISI. **174**, 25 (1953).
12) J. Gouzon: Acta Met. **12**, 785 (1964).
13) Hollomon and Jaffe: AIME. **162**, 223 (1945).
14) 三浦: 室工大研報, **6**, 965 (1969).
15) 鵜戸口・朝田: 材料, **14**, 152 (1965).
16) J. C. Danko and Stout: Trans. Amer. Soc. Metals. **49**, 189 (1957).

繰返加熱による低炭素鋼の透過電顕組織の変化について*

三　浦　　寛**

On the Changes in the Transmission Electron Micrograph in Low Carbon Steels by Thermal Cycling

Hiroshi Miura

Abstract

The changes in the trnasmission electron micrograph in commercial low carbon steels (0.08 and 0.20% C) by the thermal cycling below Ac_1 were investigated. Thin foils were taken from center of solid bar specimen (18 ϕ×130 mm) and the part near the crack by thermal fatigue in hollow circular cylinder specimen (50.0 ϕ×18.5 ϕ×100 mm). Many dislocation were induced in the matrix ferrite by thermal cycling. As the number of cycle was increased, cell structures were formed in the matrix ferrite and in the ferrite of spherodized pearlite colony. Cell structure was observed in the vicinity of crack by thermal fatigue. The dislocation by thermal cycling was curved strongly or had a shape of loop type. The size of the cell structure by thermal cycling was decreased with increasing of number of thermal cycle and contained many dislocations in a cell structure. These are characteristic features of the dislocation and the cell structure by thermal cycling. It may be considered that carbides in a ferrite may cause the formation of dislocation and cell structure in the case under cyclic thermal stresses.

I. 緒　　言

鉄鋼材料が加熱冷却の繰返し（以下繰返加熱と略する）を受けると熱疲労により亀甲状のクラックを発生することは[1)~4)]古くから知られているが，材料の材質の変化については不明な点が多い。

著者は熱疲労の機構を解明することを目的として，繰返加熱に伴う鉄鋼材料の材質の変化を系統的に調べ，光学顕微鏡組織[5)~8)]および機械的性質の変化[9)]などについて報告した。

著者のこれまでの研究によると繰返加熱による光学顕微鏡組織および機械的性質の変化には通常の熱処理材には認められないような特色があり，これらの特色にはその微細組織と密接な関係があろうと考えられるものが認められた。しかし，繰返加熱による微細組織の変化について検討した研究は見当らない。

---

*　1969年4月日本金属学会第64回講演大会に発表

**　元本学助教授，1970年5月29日死去

繰返加熱による材質の変化は低炭素鋼のほうが著しい[5)~9)]ので，低炭素鋼の透過電子顕微鏡組織（透過電顕組織と略する）を調べ，繰返加熱による微細組織の変化の問題点を明らかにしようとしたところ，二・三の興味ある微細組織が観察されたので報告する。この報告では，さらに，熱疲労クラック周辺の微細組織の観察結果について述べ，そして，光学顕微鏡組織および機械的性質の変化の特色と微細組織との関連について若干の検討を行なった結果についても報告する。

II. 実 験 方 法

供試材は市販の直径 18 mm の機械構造用炭素鋼，S10C (0.08% C, 0.48% Mn) である。供試材を焼準 (920°C×2 hr, AC) 後，焼鈍 (920°C×1 hr, FC) し，その原組織をフェライトと層状パーライトよりなる組織に調製して，繰返加熱用の試験片とした。繰返加熱は中実円筒型 (18 ϕ×130 mm) の試験片を用いて，塩浴浸漬加熱—水冷方式で行なった。熱サイクルは 690°C ×4 min, WC であり，塩浴剤，試験片の加熱速度および冷却速度は前報[8),9)]とほぼ同じなので詳細な説明は省略する。

透過電顕組織の観察用の薄膜試料は中実円筒型試験片より採取した。薄膜試料の調製方法は次のとおりである。所定の繰返加熱を行なった試験片を水冷しながら，旋盤で厚さ 1～2 mm に「突切り」を行ない小円板試料とする。別に用意してある丸棒の断面に小円板試料を接着し，1 面を湿式エメリー研磨後，溶剤で小円板試料を丸棒断面より剝離し，同じ操作で他の 1 面も研磨して厚さが約 0.5 mm の小円板試料とする。この接着剤は東亜合成化学社製のアロンアルファー No. 201 であり，溶剤は N.N ジメチルホルムアミドである。次に P_2O_5–H_2O_2–H_2O (3 : 5 : 2 容) の混合溶液で厚さを約 0.1 mm まで化学研磨を行なう。さらに竹山[10)]の噴射研磨法 ($HClO_4$: CH_3COOH = 1 : 10) および仕上研磨法 ($HClO_4$: CH_3COOH = 1 : 20) によって小円板試料の両側から電解研磨を行なって，厚さの中央に近いところから薄膜試料を作るように努めた。なお，旋盤の「突切り」操作により薄膜試料が影響を受けないことは，厚さ 0.5～5 mm の小円板試料を化学研磨のみで薄膜とした場合と上述の方法で薄膜とした場合の組織を比較することによって前もって確認した。この予備的実験によると「突切り」操作が試料の組織に影響を与えない限度の厚さは約 0.8 mm であった。

薄膜試料の透過電顕組織の観察はおもに日立製作所製の HU–125 型（最高加速電圧 125 kV) を用いて行なったが，一部は日本電子光学社製の電子顕微鏡（北海道大学工学部金属化学研究施設所属加速電圧 100 kV）を用いた。組織の観察はいずれも傾斜装置を用いて加速電圧 100 kV で行なった。

III. 実験結果および考察

1. 繰返加熱によるレプリカ電顕組織の変化

原組織の光学顕微鏡組織（写真省略）は少量のパーライトを含むフェライト組織である。繰返加熱後の光学顕微鏡組織（写真省略）はパーライトが粒状化[8]し，初析フェライトに多数の微粒セメンタイト[5),8)]が析出し，亜粒界[7),9)]が生じた組織である。

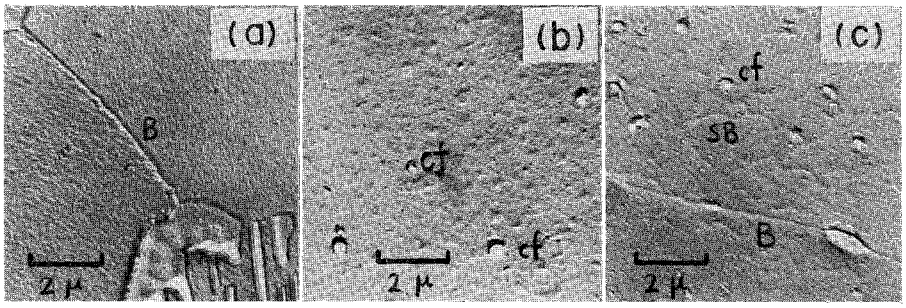


Photo 1. Electron micrographs, as annealed and after thermal cycling. (a) as annealed at 920°C for 1 hr, commercial low carbon steel containing 0.08% C. (b) after 20 cycles. (c) after 400 cycles. Thermal cycle: 690°C×4 min. water cool. cf: fine spherical cementite. B: boundary. SB: sub-boudary (2-step replica).

Photo. 1 はレプリカ電顕組織である。レプリカは2段フイルミー法を用いて調製したものである。この写真で明らかなように，原組織は通常の組織であり，20サイクル後の初析フェライトには微粒セメンタイト（cf）が認められる。400サイクル後のフェライト中に認められる不鮮明な網目模様は繰返加熱によって生じた亜粒界（SB）[7)]であり，亜結晶粒の大きさは約2μである。微粒セメンタイトの直径は20サイクルで約0.2μであり，400サイクルでは約0.3μである。

Photo. 1に示した初析フェライトにおける微粒セメンタイトの析出および亜粒界の形成によるフェライトの細粒化現象が繰返加熱によるフェライトの変化の特色である。

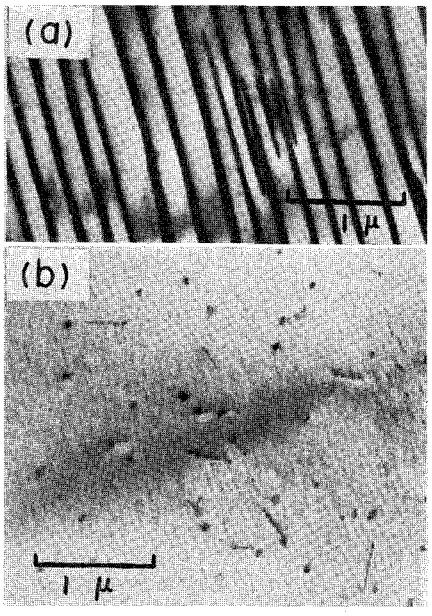


Photo 2. Transmission electron micrographs, as annealed specimen same as photo. 1 (a). (a) pearlite. (b) ferrite.

2. 繰返加熱による透過電顕組織の変化

Photo. 2 は原組織のパーライトとフェライト

の透過電顕組織（微細組織と略する）である。(a) はパーライトコロニーの微細組織である。パーライトフェライト中に転位が認められ，西山ら[11]の報告した 0.7% C 鋼のパーライトコロニーとほぼ同じ組織である。(b) は初析フェライトの微細組織であり転位は比較的短く，数も少ない。後述する理由により，黒色点状の組織の一部は焼鈍の炉冷の時に析出した微細な遊離セメンタイトと思われる。

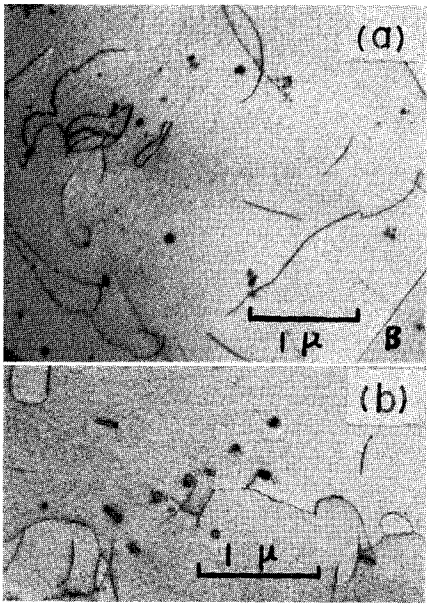


Photo 3. Transmission electron micrographs of ferrite after 1 cycle. Thermal cycle and specimen: same as photo. 1. These foil were taken from a solid bar, 18 ϕ×130 mm. (a) dislocation configuration near boundary (B). (b) very fine dislocation loops.

Photo. 3 は 1 サイクル後の微細組織である。1 サイクル後には黒色点状の組織の数は原組織より少なくなっている。微細なため電子回析による同定はできなかったが，数の変化より考えてこの黒色点状の組織の一部は遊離セメンタイトと思われる。そして，非常に多くの転位が発生し，転位の形状が複雑である。すなわち，1 サイクルの転位は湾曲しているかあるいはループ状であり，比較的長い転位も波型となっている。(b) に示してあるように，ループ状の転位にはきわめて微細なものがあり，長径が 0.1 μ 程度のループ状の転位が認められる。一部の転位は遊離セメンタイトとみられる析出物を連結したような形で観察される。なお，1 サイクルの場合には方向性をもつ直線状の転位はほとんど認められなかった。

1 サイクルの試料は急速加熱して溶体化し，焼入した試料である。時効に関する研究によると焼入ままのフェライトは転位が少ない[12),13)]と報告されているので，Photo. 2 の転位は多過ぎることになる。別の実験によると，厚さ 1 mm の軟鋼板の 1 サイクル後の転位は少なくなる（写真省略）ので，Photo. 2 のフェライトの転位が多いのは試験片に大きな熱応力が発生したためと考えられる。このように，著しく湾曲した転位，およびループ状の転位が多数発生することが 1 サイクルの場合の転位の特色であり，析出物が転位の発生と密接な関係があるものと考えられる。しかし，これらの微細組織の観察によって 1 サイクルで急激に硬化する現象[5),9)]を説明しうるような知見は得られなかった。

Photo. 4 は 20 サイクル後の微細組織である。20 サイクルは光学顕微鏡によって確認しうる微粒セメンタイトの析出開始サイクルに相当する。(a) は微粒セメンタイト (cf) と転位との関係を示したものである。微粒セメンタイトのまわりに多くの転位が認められるので，転位が

微粒セメンタイトの析出核の作用をもち，そして微粒セメンタイトが転位の発生源としての作用をもつ可能性が考えられる。これらの点については後述する。一部の微粒セメンタイトは転位を伴っていない。微粒セメンタイトの直径は約0.2 μである。

地質のフェライトはきわめて微細な円形の析出物状の組織が認められる。この析出物状のものは直径が150～200 Aであり，微粒セメンタイトや粒界の付近では認められない。そして，その大きさと分布状態は原組織 (Photo. 2) および1サイクル (Photo. 3) に認められた小さな析出物状のものとは異なる。現在この析出物状のものが如何なるものであるかは断定することはできないが，その形状，大きさ，分布状態および繰返加熱により試験片の密度が減少[14]することを総合すると，Photo. 4の析出物状のものは空孔と密接な関係をもつものと考えられる。この点については今後さらに詳細に検討を行なう予定である。

(b) は方向性をもった転位の1例である。しかし，この場合であっても著しく湾曲した転位とか小さなループ状の転位を混在している。微粒セメンタイトが2個並んでいる場合にはこれらの間に転位が発生し，微粒セメンタイトは転位によって連結されたように観察される。

(c) はパーライトコロニー付近のフェライトの転位の状態を示したものであり，

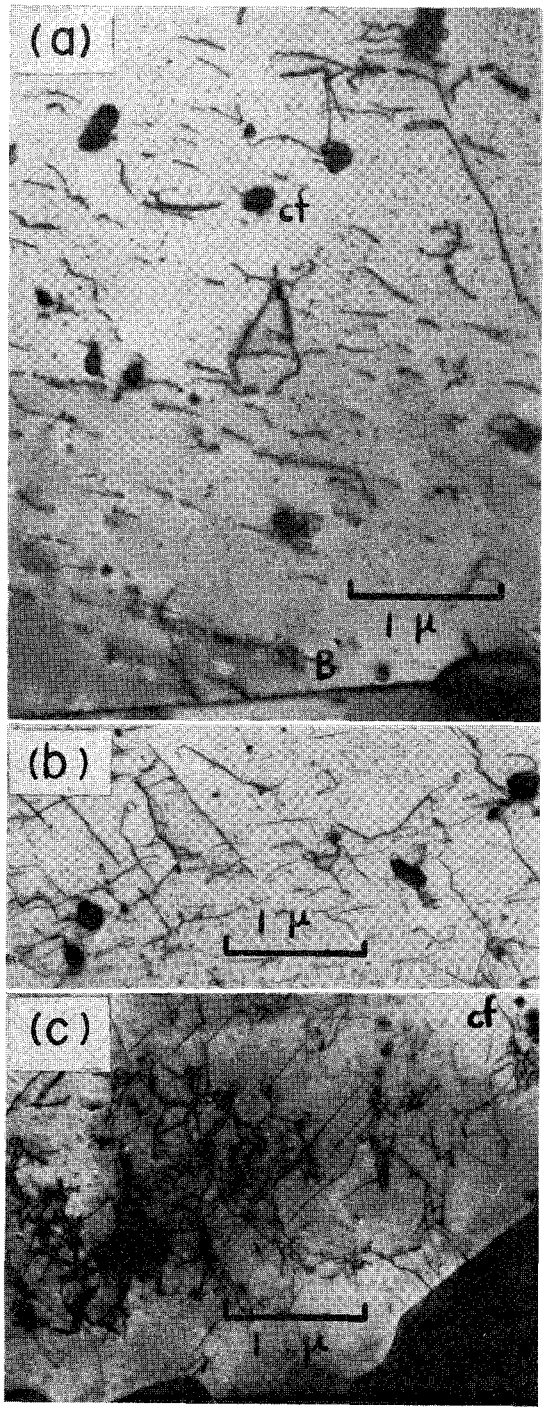


Photo 4. Transmission electron micrographs, after 20 cycles. (a) and (b), showing relation between dislocation and fine spherical cementite (cf). (c) tangled dislocation near pearlite colony.

転位は著しくもつれていて，微粒セメンタイトの直径は他の部分より著しく小さい。転位のこのような分布状態はパーライトコロニーと地質のフェライトとの間にミクロ的な熱応力が発生し，その熱応力によって多数の転位が発生することを暗示するものであろう。光学顕微鏡組織によると，パーライトコロニー周辺は微粒セメンタイトが認められない領域なので，コロニー周辺のフェライトのC原子はもつれた転位に析出しているものと思われる。

繰返数が増加し，100サイクルになると転位の数がさらに増加し，フェライト粒内に **Photo. 5** に示すようなセル壁を形成する。このセル壁が光学顕微鏡[7),9)]やレプリカ電顕（Photo. 1 (c)）で観察される亜粒界に対応するものと考えられる。100サイクル後にはこのようなセル壁が多数認められるようになり，セル構造の形成を開始する。フェライト粒内には不鮮明であるが20サイクル後の試料の場合と同じきわめて微細な析出物状の組織が認められる。

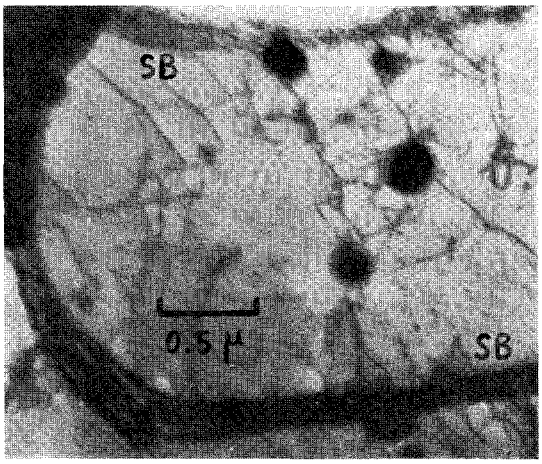


Photo 5. Transmission electron micrograph showing cell formation after 100 cycles. SB: cell wall, a kind of sub-boundary.

Photo. 6 は200サイクル後の微細組織である。(a) はセル構造の内部にさらに小さな新しいセル構造が形成を開始していることを示しているものである。この写真および後述する写真より，繰返加熱により生じたセル構造は繰返数が増加することにより，さらに微細なセル構造を形成することが明らかであり，光学顕微鏡で観察されるフェライトの細粒化現象はセル構造の形成によるものと考えてよい。そして，セル壁と微粒セメンタイトとの関係より，微粒セメンタイトはセル構造の形成を促進する因子であると考えられる。(b) はフェライト粒界の遊離セメンタイト付近の転位の状態を示したものであり，セメンタイトの先端およびくびれた部分より転位が発生し，セル壁を形成している。これらの転位は試験片全体のマクロ的熱応力，あるいはセメンタイトとフェライト間の微視的熱応力[15)]がセメンタイトの形状の不規則な部分に集中したために生ずるものと考えられる。(c) はパーライトコロニー内部の微細組織である。パーライトフェライトに多数の転位が認められる。一部の転位はセメンタイトの先端から発生し，矢印で示した短いセメンタイトは転位網を形成している。繰返加熱によって発生した転位がセメンタイトの新しい析出位置となり，C原子のトンネル拡散の役割を果すと考える[12)]と，繰返加熱による光学顕微鏡組織の変化の特色[9)]をある程度説明することができる。すなわち，繰返加熱によって発生した転位がC原子をトンネル拡散させて，セメンタイトの新しい析出位置に析出するため，パーライトの粒

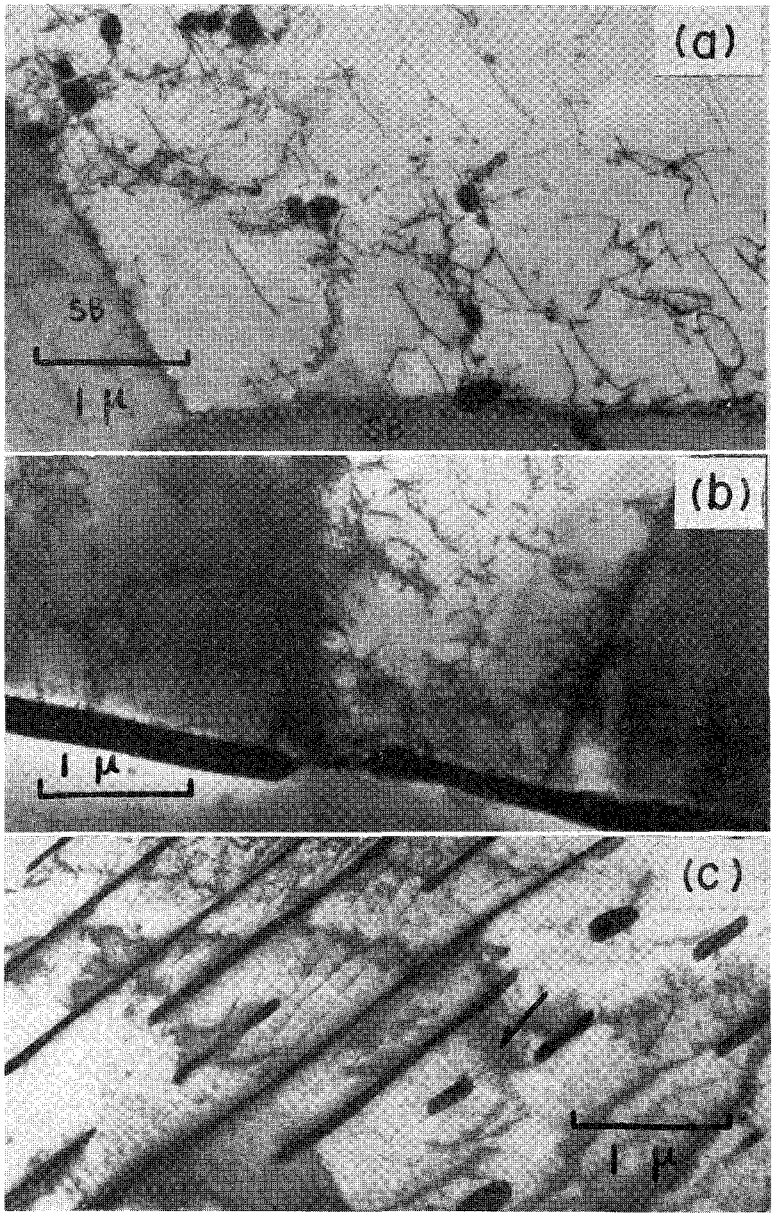


Photo 6. Transmission electron micrographs, after 200 cycles. (a) new cell formation in a cell structure. (b) dislocation distribution near free cementites. (c) dislocation in pearlite colony.

状化が著しく急速となり粒状化したパーライトセメンタイトが微細で，しかも大きさが均一になる特色が生ずると説明することができる。

Photo. 7 は 400 サイクル後の微細組織である。(a) は典型的なセル構造であり，セルの大きさは 2～6 μ であり，亜粒界（セル壁）と粒界の区別が困難となる。すなわち，400 サイクル

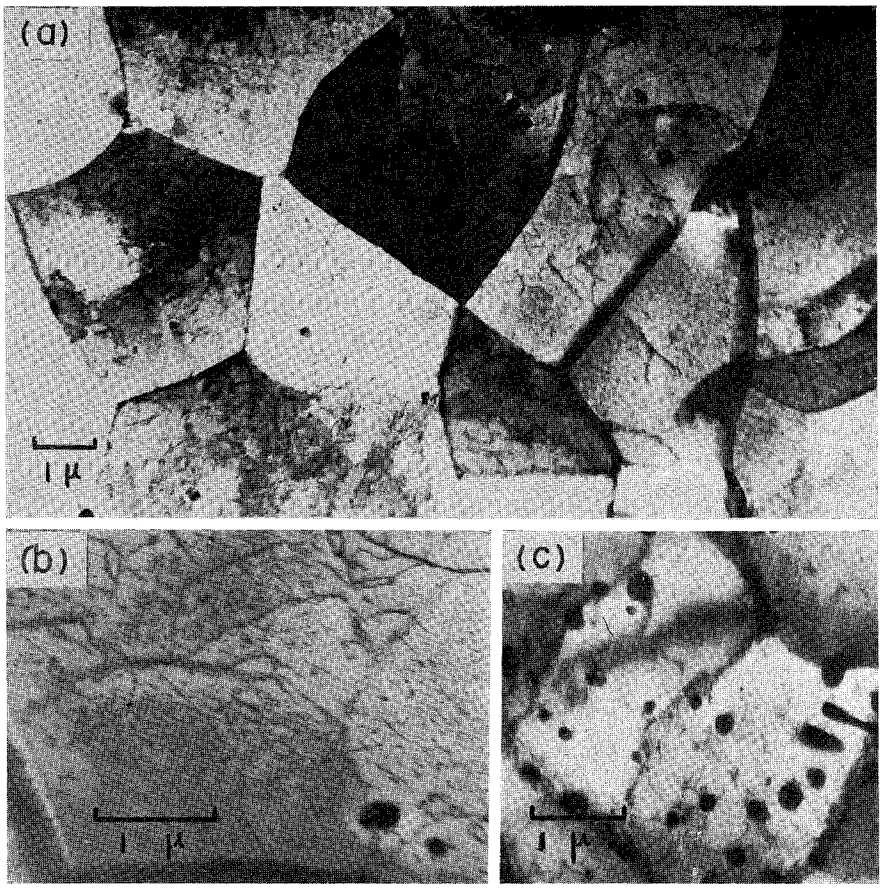


Photo 7. Transmission electron micrographs, after 400 cycles. (a) typical cell structures of thermal cycled specimen. (b) micrograph in a cell structure. (c) cell structure in the spherodized pearlite cementites.

後には試験片全体がセル構造となるのである。セル内部には (b) に示すように複雑に湾曲した転位やもつれた転位が多数認められ，通常のセル内部のようにきれいではない。そして，20 サイクルのフェライトに認められた微細な析出物状の組織が認められる。微粒セメンタイトの大きさは約 0.3 μ である。(c) はパーライトセメンタイトの粒状化した部分（原組織のパーライトコロニー部分）の微細組織であり，粒状化したパーライト中のフェライトがセル構造の形成過程を示している。セル壁は粒状セメンタイトを結んだ形となっていて，微粒セメンタイトとセル壁との関係 (Photo. 6) と同じである。

加熱冷却 1 サイクルの組織ではあるが，芽野[16] および竹山ら[17] は熱応力によって介在物の周囲にヘリカル転位が発生し，炭化物周辺には転位は認められないと報告している。本実験の場合の転位は繰返数の如何を問わずいずれも著しく湾曲しているか，あるいはループ状を呈し

ている場合が多い。1サイクル後の転位にはヘリカル状を呈しているものも認められるが，その形状および分布状態より考えて，プリズマチックパンチング[18]によって生じたものと断定しがたい。しかし，微粒セメンタイトを中心として多数の転位があたかも「クモの足」のように観察されること，2個の微粒セメンタイトを連結するような形の転位が認められること，および遊離セメンタイトおよびパーライトセメンタイトの形状の不規則な部分に転位および壁が認められることより考えて，フェライト中の炭化物が転位の発生源となり得ると考えてよい。この発生機構は今後さらに詳細な検討を要する問題であるが，転位の発生のおもな原因は急熱急冷時の試験片内外の温度分布によるマクロ的熱応力，パーライトコロニーとフェライト間のミクロ的熱応力およびセメンタイトとフェライト間のミクロ的熱応力であろうと考えられる。0.004% C 程度の純鉄であってもフェライトが細粒化する[19]ので，転位が著しく湾曲したり，ループ状を呈する原因としては急冷空孔および転位の交叉によって発生する空孔の挙動についても検討する必要があろう。本実験の転位の形状および分布状態は矢嶋ら[20]のアームコ鉄を高圧処理した場合に介在物の周囲に発生した転位と類似している。前述の数多くの写真で示したように，空孔と密接な関係があると思われるきわめて微細な円形の析出物状の組織もその本性や生成機構が不明であり，繰返加熱の微細組織には今後の研究に待つべき点が多い。

繰返加熱の微細組織で最も重要なことはセル構造であろう。繰返加熱により亜結晶粒の数が増加する実験結果[9]および前述の微細組織 (Photo. 6 および 7) より，繰返加熱によって生じたセル構造は繰返数の増加とともにその大きさが小さくなるものと考えられる。これは繰返加熱の場合には急冷によって転位が発生し，その後，再加熱されることにより，もつれた転位の一部が整理された後に再び急冷されて新たな転位が発生するためであろう。繰返加熱した試験片の薄膜試料は繰返数が多くなるほど，薄膜の仕上研磨過程でバラバラに飛散する傾向が著しくなるため，比較的厚い薄膜を用いて微細組織を観察しなければならない。このため，電子回析によっては隣接する亜粒界の方位関係を検討することは困難であった。繰返数が著しく増加すると，セル構造の大きさは極限状態の大きさ[21),22]まで小さくなるであろうが，このような状態になっても繰返加熱の熱応力によって新たな転位がセル内部に生ずることは困難になると考えられる。通常の加工硬化の場合のセル構造[23]および高サイクル疲労の場合のセル構造[24]は一般的にセル内部の転位密度が低いにも拘らず，すべり変形が困難であることを考えると，繰返加熱の場合のセル構造もすべり変形を著しく困難にする因子であると考えなければならない。

低炭素鋼が繰返加熱によって一時的に降伏点が上昇する現象，低温域において脆化する現象，衝撃値が上昇するにも拘らず脆性破面率が大きくなる現象および遷移温度が上昇する現象など[9]は繰返加熱の急冷によって過飽和状態の C 原子が，急冷で生じた多数の転位を固着するためかあるいはセル構造の形成と密接な関係があると考えられる。

3. 熱疲労クラック近傍の透過電顕組織

前述した微細組織はいずれも繰返加熱を行なった中実円筒型試験片の組織であり，これらの試験片の表面には熱疲労クラックは認められなかった。熱疲労と微細組織との関係を検討するためには熱疲労クラックの周辺より薄膜試料を採取することが望ましい。

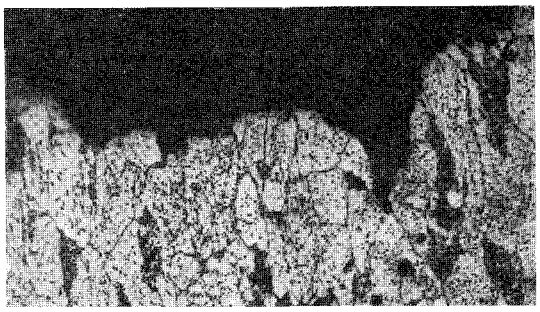


Photo 8. Optical micrograph near the crack by thermal fatigue of commercial plain carbon steel containing 0.20% C. Specimen: hollow circular cylinder, 50.0 $\phi\times$ 18.5 $\phi\times$100 mm. Thermal cycle: Max temp. = 650°C, Min temp. = 300°C, 200 cycles (×400).

Photo. 8 は厚肉中空円筒型試験片 (50.0 $\phi\times$18.5 $\phi\times$ 100 mm) を「電気炉加熱—水冷方式」の繰返加熱を行ない，試験片の冷却孔 (18.5 $\phi\times$100 mm) に発生した熱疲労クラックと光学顕微鏡組織の関係[25]を示したものである。供試材は市販の機械構造用炭素鋼，S20C (0.20% C, 0.41% Mn) の焼準材 (880°C 1 hr AC) である。試験片を外周部より電気炉によって加熱し，試験片の冷却孔付近 (内部より 3 mm の位置) が最高加熱温度に到達したら，冷却孔に水道水を所定時間通過させて冷却を行なう方式で繰返加熱を行なった。熱サイクルの周期は約 12 分であり，水冷時間は約 12 秒である。Photo. 8 に示した熱疲労クラック周辺の光学顕微鏡組織は初析フェライトに微粒セメンタイトが析出し，亜粒界を形成した組織であり，中実円筒型試験片の場合の組織[1)~9)] と同じである。パーライトコロニーが変形していることは熱疲労試験片が著しい塑性変形を受けていることを示すものと考えられる。

Photo 9. Transmission electron micrograph near the crack by thermal fatigue after 300 cycles. specimen and thermal cycle: same as Photo. 8.

Photo. 9 は熱疲労のクラック周辺 (5 mm 以内) の微細組織であり，繰返加熱によりセル構造に変化している。このセル構造は Photo. 7 に示した中実円筒型試験片のセル構造と同じである。

上述の実験結果より，繰返加熱の熱応力によって転位が発生し，転位が繰返加熱特有のセ

ル構造を形成することが熱疲労クラックの発生の原因と密接な関係があるものと考えられる。

IV. 総　　括

繰返加熱による炭素鋼の光学顕微鏡組織および機械的性質の変化の特色を詳細に検討し，熱疲労の機構を解明することを目的として，実用低炭素鋼の繰返加熱後の透過電顕組織を観察した。試験片の熱サイクルは共析変態点以下であり，薄膜試料は中実円筒型試験片より採取したいわゆる bulk 試料である。また，熱疲労と微細組織との関係を検討するため厚肉中空円筒型の試験片の繰返加熱を行なって熱疲労クラックを発生させ，クラック近傍より薄膜を採取してその微細組織を調べた。

実験結果によると繰返加熱によって多数の転位が発生し，繰返数が増加するとセル構造を形成することが明らかとなった。繰返加熱によって発生する転位は著しく湾曲しているか，あるいはループ状を呈するのがその特色である。繰返加熱によって転位が生ずるおもな原因は，試験片全体のマクロ的熱応力および地質相と析出相間のミクロ的熱応力と考えられる。繰返加熱のセル構造は繰返数の増加によりその大きさが小さくなり，セル内部に数多くの転位を含むことがその特色である。熱疲労クラック近傍の微細組織はセル構造であった。これらの観察結果より，繰返加熱によってセル構造を形成することが熱疲労の機構と密接な関係があるものと考えられる。

繰返加熱の場合にはフェライト中に炭化物が転位を発生する因子であることを示すような微細組織が数多く観察された。20サイクル以上のフェライトには空孔と密接な関係があるとみられる微細な円形の析出物状の組織が数多く観察された。そして，繰返加熱による光学顕微鏡組織および機械的性質の変化の特色と密接な関係があると考えられる微細組織が観察された。

しかし，繰返加熱による微細組織の変化にはまだ不明な点が多く，今後の研究に待つべき点が多い。

終りに本研究に際し御助言をいただいた北海道工業大学萩原教授および北海道大学工学部竹山教授に謝意を表する。

(昭46. 5. 13日受理)

文　　献

1) R. E. Lismer and F. B. Pickering: J. Iron Steel Inst, **170**, 263 (1952).
2) A. H. Waine: ibid. **165**, 276 (1950).
3) 藤原: 日本金属学会誌, **21**, 149 (1957).
4) 渡辺・柴崎: 材料, **12**, No. 114, 173 (1963).
5) 三浦・大内: 日本金属学会誌, **30**, 361 (1966).
6) 三浦: 日本金属学会誌, **31**, 964 (1967).
7) 三浦: 日本金属学会誌, **31**, 970 (1967).
8) 三浦: 日本金属学会誌, **33**, 693 (1969).

9) 三浦： 室工大研報, **7**, 393 (1971).
10) 竹山・八戸・佐藤： J. Electron Microscopy, **15**, 269 (1966).
11) 西山・是枝・清水： J. Electromicroscopy, **7**, 41 (1959).
12) E. Smith: Direct Observation of Imperfection in Crystals, Interscience, New York, 203 (1962).
13) 竹山・松坂： 北海道大学工学部研究報告, **48**, 201 (1968).
14) 三浦： 室工大研報, **6**, 965 (1969).
15) H. Stuart and N. Rldley: J. Iron Steel Inst. **204**, 711 (1966).
16) 芽野： 日本金属学会誌, **31**, 310, 316 (1967).
17) 竹山・高橋： 北海道大学工学部研究報告, **48**, 173 (1968).
18) D. A. Jones and J. W. Michell: Phil. Mag., **3**, 1 (1958).
19) 三浦： 未発表.
20) 矢嶋・石井： 日本金属学会誌, **32**, 697 (1968).
21) R. L. Nolder and G. Thomas: Acta Met., **12**, 227 (1964)
22) O. Joher and G. Thomas: Acta Met., **12**, 1153 (1964).
23) 例えば, 大井・佐藤： 日本金属学会誌, **32**, 363 (1968).
24) 例えば, 辛島・及川・小倉： 日本金属学会誌, **31**, 674 (1967).
25) 三浦： 鉄と鋼, **55**, S 202 (1969).

水滴による標準電荷量の設定について

織 笠 桂 太 郎

On the Fixation of the Standard Electric Charge by Water Drops

Keitaro Orikasa

Abstract

The diameter of water drops dripped from the needle of the syringe is so uniform that if the needle has a fixed electric potential, the electric charge on the drops should be taken as the standard electric charge.

This idea has been used by some workers of the "Atmospheric Electricity", and they assumed that the charge on the drops is obtained from the relation $Q=CV$ (Q: electric charge on the drops, C: electrostatic capacity of the drops, V: electric potential which is given to the needle).

In this paper, the author considered that the above-mentioned assumption may not be essential and proposed another idea derived from the results of the measurements of electric charge on the drops dripped from the needle by a Vibrating Reed Electrometer, and found some effective condtions to obtain the most reliable standard electric charge.

I. 緒　　言

種々の物体の帯電量を測定する場合に，その都度電位計の入力抗抵，入力容量などを測定することは大変面倒である。そこで簡単に標準の電荷量を作る方法があれば，その電荷量を既製の電位計あるいは自分で設計製作した電位計に直接与えて検定を行なえば良い。このためには，いつ，どこで，誰が行なっても一定の電荷量を与えるような方法があれば良い。気象電気学の分野で両滴や雪片の電荷を測定するための簡易電位計の検定に水滴を用いる方法がある[1)]。

それは注射器の中の水を一定の電位を与えられた注射針の先端から滴下させ，この帯電した水滴を電位計に落下させて検定する方法であるが，この水滴のもつ電荷量は実際に測定されておらず，水滴の半径 r を静電容量と仮定し，注射針に与えた電位 V から，水滴の電荷 Q は $Q=r\cdot V$ として求め，これに対する誤差は 10% 前後と考えられていた。この方法では，水滴はそれをとりまく周囲の物体から完全に孤立し，この水滴をとりまく周囲の物体の半径が無限大であると仮定されている。

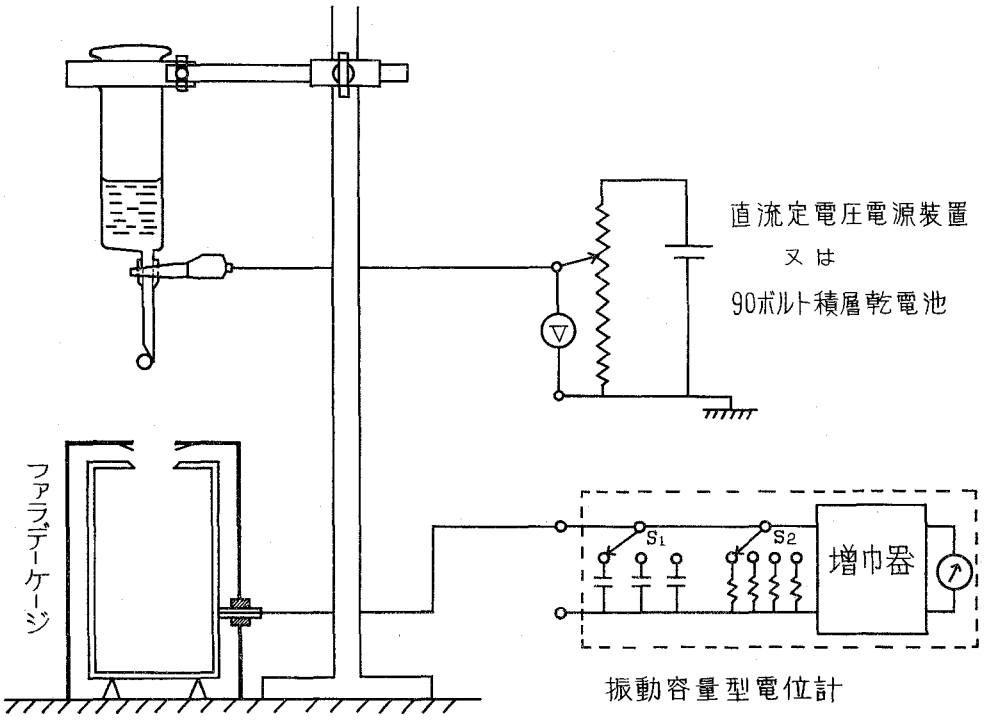
この考え方は実際とは本質的に異なるようにも考えられる。つまり注射器とこれを支えている周囲の物体がもつ静電容量 C に与えた電位 V によって得られた電荷 $Q(Q=CV)$ の一部

を注射針の先端から水滴がもらって分離すると考えた方が良いのではないかと考える。そうだとすれば，やはり一度はこの電荷を測定しておかねばならない。しかも更にこのようにして得られた電荷はいつでも一定の電荷をもっているかどうかも実際には確かめられていない。

本論文ではこのような方法を完全なものにするにはどうしたらよいか検討を加え，注射針の先端は市販のものをそのまま鋭利な状態で使った方が良く，注射器全体を金属導体で完全にシールドしたのを検定すべき電位計から5 cm程度離して検定すれば常に一定の電荷量が得られることが判明した。また従来の仮定から算出された電荷量と実際に測定した結果とはかなりの開きがあることが判明した。

II. 実験装置及び実験の方法

電荷量の測定には武田理研製の振動容量型電位計とファラデーケージを用い，注射器は市販の10 cc用を用い，この注射器の注射針から滴下する水滴の半径は，ロシ法[2]，あるいは写真機を用いて拡大撮影（カメラのレンズに長焦点アタッチメントをつけ水滴の直後にスケールを置いて適当な照明をして写真をとる）して決定した。注射針に与える電位は，90ボルト積層乾電池と3端子を持つボリウムと真空管電圧計とを組み合せたもの，また比較的高い電圧の場合は直流定電圧電源装置を使用した。実験装置の概略は図-1に示したとおりである。



図—1 実験装置の概略

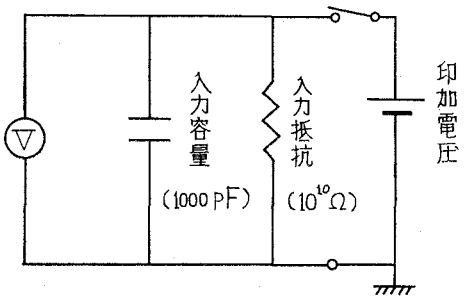
実験の順序は先ず振動容量型電位計の入力抗抵及び入力容量の表示値を簡単な方法で確認し，次に水滴を落下させる位置とファラデーケージとの間の間隔の影響を調べ，水滴が注射針からちぎれて落下するので，このちぎれの影響がどの程度か確認するため，金属ボールを用いた結果と比較してみた。また注射器を静電遮蔽した場合どのような効果があるかなど，次々に検討してみた。

表—1　入力抵抗の信頼度の確認

表示入力容量 (pF)	表示入力抵抗 R (Ω)	印加電圧 E_0 (ボルト)	0.368 E_0 (ボルト)	時定数 τ (秒)	τ/R (pF)
1,000	10^{10}	6	2.21	10.75	1,075
1,000	10^{10}	6	2.21	10.90	1,090
1,000	10^{10}	6	2.21	10.73	1,073
1,000	10^{10}	6	2.21	10.99	1,099
1,000	10^{10}	6	2.21	10.88	1,088
1,000	10^{10}	10	3.68	10.83	1,080
1,000	10^{10}	10	3.68	10.92	1,092
平　　均				10.86	1,086
1,000	10^{12}	6	2.21	999.60	999.60
1,000	10^{12}	6	2.21	999.55	999.55
1,000	10^{12}	10	3.68	998.62	998.62
1,000	10^{12}	10	3.68	1,004.20	1,004.20
平　　均				1,000.50	1,000.50

1)　電位計の入力抗抵の信頼度の確認

電位計の入力端子に一定の印加電圧を与え，スイッチを切ってこの印加電圧を除いたあとの電位計の指針の振れのもどりから時定数を求め，このとき使用した電位計の入力抗抵，入力容量をもとにして表-1の如くまとめてみた。表から知られる様に，表示入力抗抵 $10^{10}\,\Omega$ と表示入力容量 1,000 pF の組み合せ（図-2）では1秒の読みちがいで入力容量の値に10%，又表示入力容量 1,000 pF と表示入力抵抗 $10^{12}\,\Omega$ とでは 0.1% の誤差を生むことになるが，結果的には $10^{12}\,\Omega$ の表示入力抗抵を正しいと仮定して求めた入力容量は 0.05% の誤差で表示入力容量と一致し，また $10^{10}\,\Omega$ の表示入力抗抵を正しいと仮定した場合は 8.6% の誤差である。また両方の結果の平均値からの偏差は高々 5% 以内であるから，$10^{10}\,\Omega$ も $10^{12}\,\Omega$ もいずれも信用して良いと思われ



図—2　入力抵抗，入力容量の組合せの一例

るが，時定数の測定の場合 $10^{12}\,\Omega$ の方が時間はかかるが精度が高いと思われるので $10^{12}\,\Omega$ を入力抗抵として用いることとする。

2) 電位計の入力容量の測定

上述の結果から $10^{12}\,\Omega$ の入力抵抗はかなりの信頼度があると見做し，表示入力容量 10 pF または 100 pF とファラデーケージを並列に結合した場合の合成入力容量を上述の如き時定数法で測定した結果は表-2 に示したとおりで，10 pF レンジでは特別にコンデンサはなく電位計自身の容量であるから，ファラデーケージとこれから入力端子までの容量は約 30 pF 前後であることが判明した。100 pF のレンジではこの表示値のコンデンサが入っており，ファラデーケージとこのコンデンサとの合成容量は 130.5 pF であった。電荷量を測定するには出来るだけ入力容量が小さい方が良いのであるが，10 pF のレンジでは外部入力端子回路の状態にかなり左右されると考えるので，100 pF のレンジの合成容量 130.5 pF を入力容量として電荷を測定することにした。

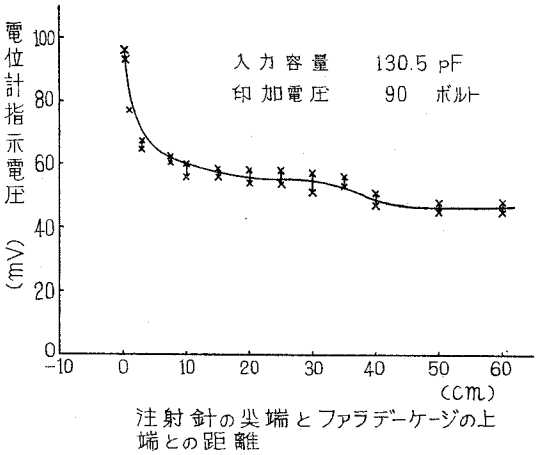
表—2 入力容量の測定

表示入力容量 (pF)	表示入力抵抗 R (Ω)	印加電圧 E_0 (ボルト)	0.368 E_0 (ボルト)	時定数 τ (秒)	τ/R (pF)
10	10^{12}	10	3.68	42.35	42.35
10	10^{12}	10	3.68	42.34	42.34
10	10^{12}	10	3.68	42.0	42.0
10	10^{12}	10	3.68	41.89	41.89
10	10^{12}	10	3.68	42.32	42.32
10	10^{12}	11	4.05	42.25	42.25
10	10^{12}	11	4.05	41.89	41.89
10	10^{12}	11	4.05	41.75	41.75
10	10^{12}	18	6.63	41.25	41.25
10	10^{12}	18	6.63	41.52	41.52
10	10^{12}	18	6.63	41.13	41.13
平　　均					41.97
100	10^{12}	6	2.21	130.50	130.50
100	10^{12}	6	2.21	130.50	130.50
100	10^{12}	6	2.21	130.35	130.35
100	10^{12}	6	2.21	130.45	130.45
100	10^{12}	6	2.21	130.55	130.55
100	10^{12}	10	3.68	130.22	130.22
100	10^{12}	10	3.68	130.35	130.35
100	10^{12}	16	5.89	130.75	130.75
平　　均					130.51

III. 標準電荷量設定における種々の条件についての検討

1) 注射針の尖端とファラデーケージの上端間の距離の影響について

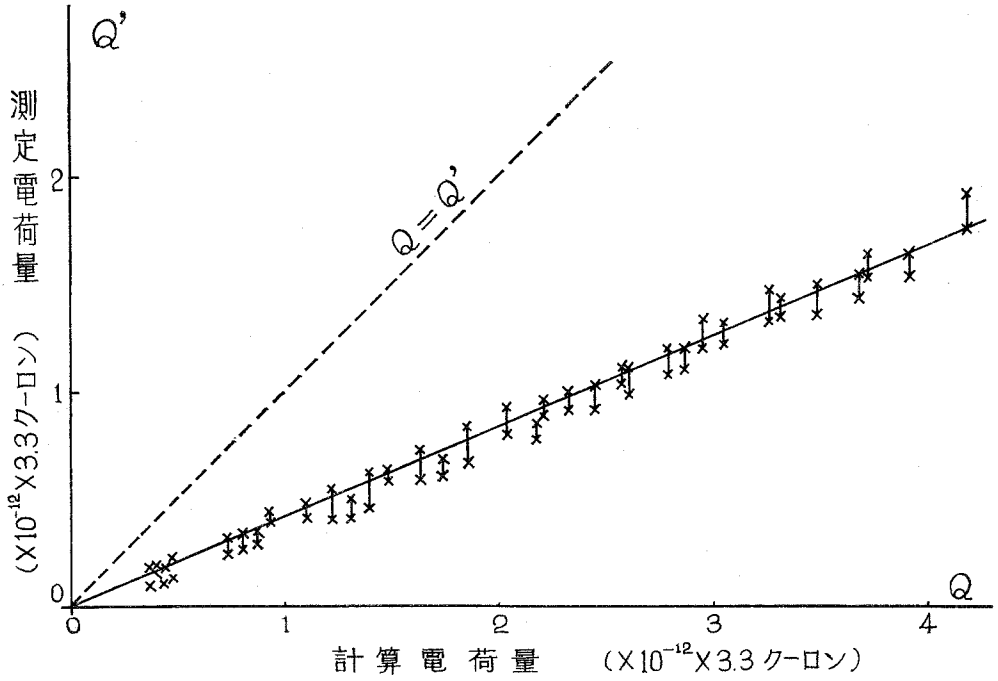
注射針に一定電圧 60 V を与え，半径 1.4 mm の水滴をファラデーケージ内に落下させたときの結果は図-3 に示す通りで，間隔を 50 cm 以上とって落下させなければ電荷量が一定値にならないことが判明した。



図—3　水滴の落下位置と帯電量との関係

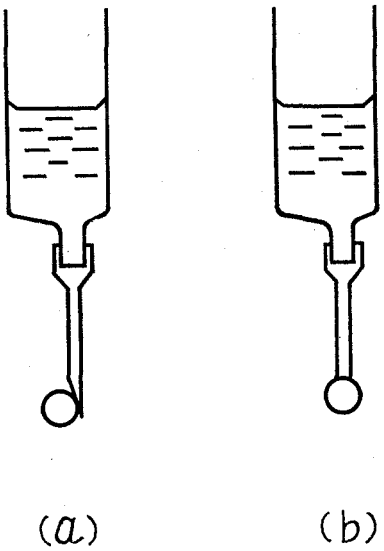
2) 間隔 50 cm をとった場合の設定電荷量

上述の結果を参考にして落下距離を 50 cm に保ち，注射針に種々の電位を与えて半径 1.4 mm のの水滴を落下させたときに測定された真の電荷量と従来の仮定 ($Q=rV$) より計算された電荷量との関係を図-4 に示した。これによると，従来の仮定から得られた電荷量に対して真の測定された電荷量は約 40% 程度にしかならないことが知れる。



図—4　市販の注射針をそのまま用いた場合

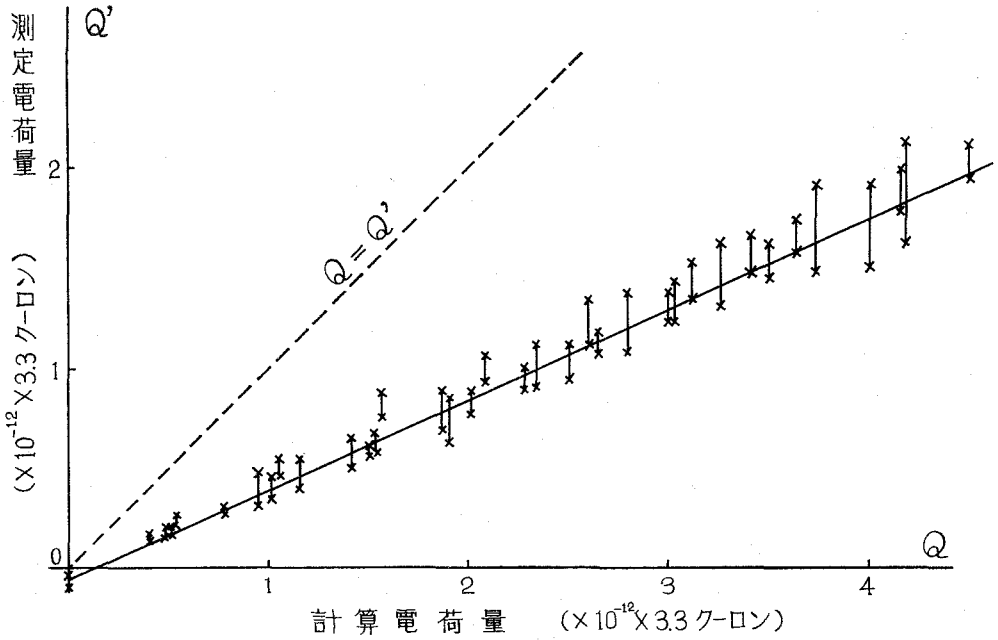
従って従来の仮定はほとんど意味がなかったことになる。しかし従来の仮定を抜きにしてこの方法を使えばある一定の電荷量が得られることは図の直線性から明らかである。ただ図に示すとおり設定した電荷量がかなり直線附近にばらついているのが目につく。これについて以下に検討してみよう。



図—5 注射針の尖端の形状

3) 設定電荷量のバラツキと注射針の尖端の形との関係

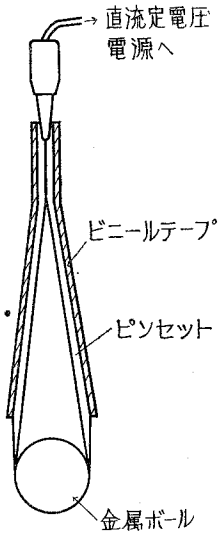
上述の電荷量のバラツキが水滴が注射針から離れる時の状態によるのではないかと考え，注射針の尖端を図-5 (b) のように鋭利な部分を切り取った形にして水滴を落下させた結果は 図-6 に示す通りで，一層バラツキが大きくなってしまった。したがってちぎれ方による効果が多少あるように思われる。



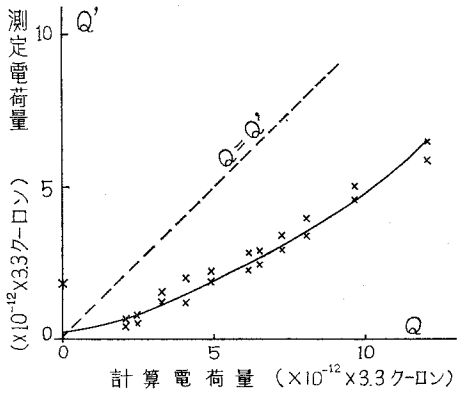
図—6 市販の注射針の尖端を切りとった場合

4) 金属ボールによる電荷量の設定

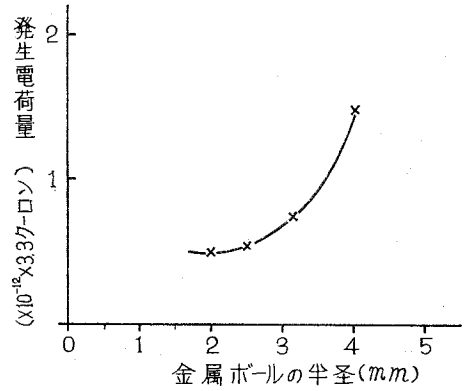
上述の如きちぎれによる影響は金属ボールを帯電させて落下させる場合には起らないものと考えられるので 図-7 の如く金属ボールをピンセットで挾み電位を与えてから落下させて得



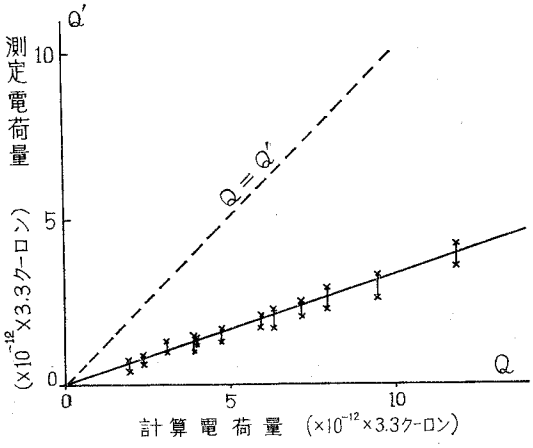
図—7　金属ボールを帯電させて落下せしめるためのピンセット



図—8　Steel wool をダンパーにして金属ボールを水滴の代りに用いた場合



図—9　金属ボールと Steel wool との衝突によって発生する電荷量



図—10　Steel wool を除いて金属ボールを落下した場合

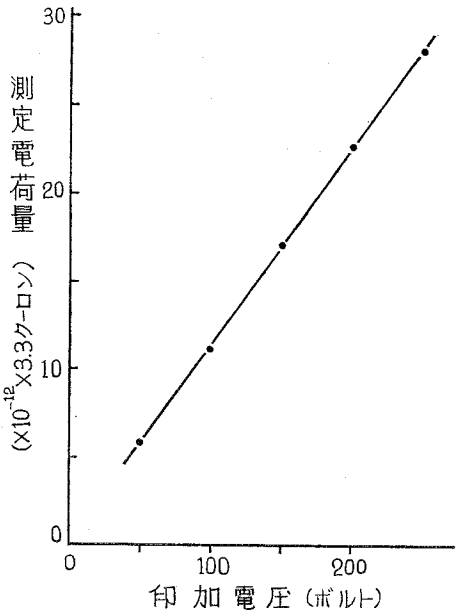
た結果を 図-8 に示した。図から明らかなようにバラツキはやや少な目になっているが依然としてこのバラツキは残っている。従ってこのバラツキは別の原因によるものと考えられる。また図から直線性が失われ，曲線になっているのは，ボールを直接落下させると，ファラデーケージを内壁に傷をつけるおそれがあるので steel wool を内部にしいたために生じたものと考え，ボールを一旦アース電位にしたのち落下せしめた結果，図-9 のようになり，ボールと steel wool との衝突により正の電荷が発生し，ボールの落下距離が大きくなれば発生電荷量も大きくなることが判明し，図-8 の曲線性を充分説明できるものと思われる。従ってこのようなダンパーを用いる場合は注意を要する。そこでこの steel wool ダンパーを除いて直接落下させた場合の結果は 図-10 に示す通りで明らかに直線になっている。

表—3　水滴の印加電圧と電位計の振れ (mV) との関係

印加電圧の符号	印加電圧 (V)				
	50	100	150	200	300
+	5.76 mV	11.2	17.0	22.6	28.0
−	−5.75 mV	−11.3	−17.0	−22.8	−28.2

5) 周囲電界の影響についての検討

以上の如きバラツキの原因として考えるべく残された周囲の電界の影響を取り除くために直径52 mm の円筒で注射器全体をシールドした結果，図-11 のような非常にバラツキの少ない安定な条件が得られることが判明した。また負の電位を与えた場合にも表-3 に見られるようにほとんど絶対値の大きさには差が見られないことがわかった。また注射針の位置とファラデーケージとの間の間隔は 10 cm で充分であることも判明した。

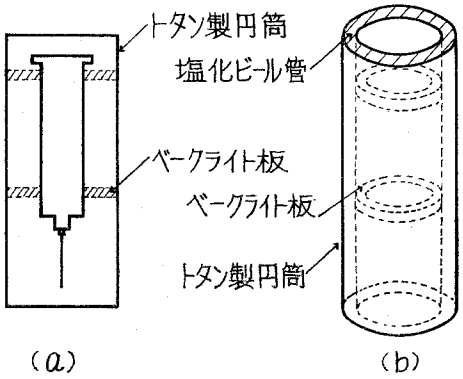


図—11　周囲の電界をシールドした結果

IV. 最終的にまとめた装置による結果

1) 装置のまとめ

III. において検討された種々の条件を考慮すれば，注射針は市販のものをそのまま使用し水滴の直径が比較的安定に得られる細めのものを使用し，できるだけコンパクトに注射器の周囲の静電遮蔽を行ない，できるだけ静電容量が大きくなるようにまとめれば，周囲の温度，湿度などの影響による静電容量の変化はこの装置全体の静電容量に比して極めて小さくなり，水滴の得る電荷量が安定することになる。



図—12　最終的にまとめたシールド円筒

そこで 図-12 (a) の示す様に直径 4 cm のトタン製円筒にドーナツ型のベークライト板を 2 枚接着して，これに注射器を支えるとともに遮蔽円筒と注射器との間の絶縁効果ももたせ，遮蔽円筒は接地し，実験用スタンドに支持し，シールド同筒の横にリード線が通る程度の小さな穴をあけ，これを通して注射針に電位を与えた。また静電容量の効果を検討するために 図-12 (b) のように外径 43 mm，内径 36 mm 程度の塩化ビニルの円筒の

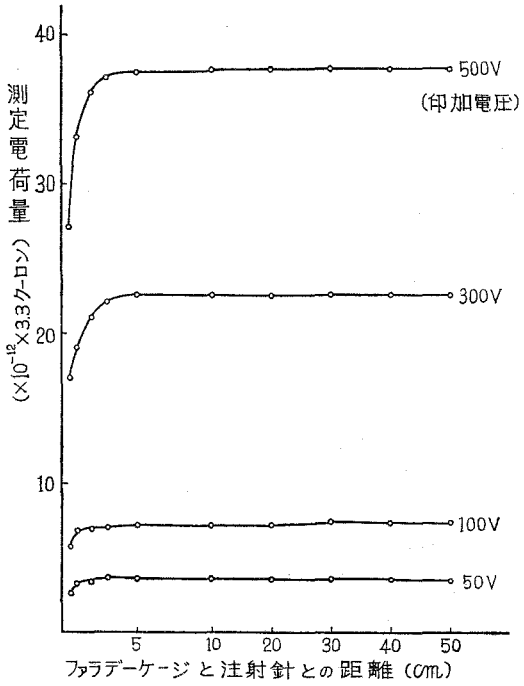
周囲をトタンでカバーした円筒に，(a) と同じ様に注射針を支持し，(a) に比べて静電容量が大きい状態にした。

2) 注射針の尖端とファラデーケージの上端間の間隔の影響について

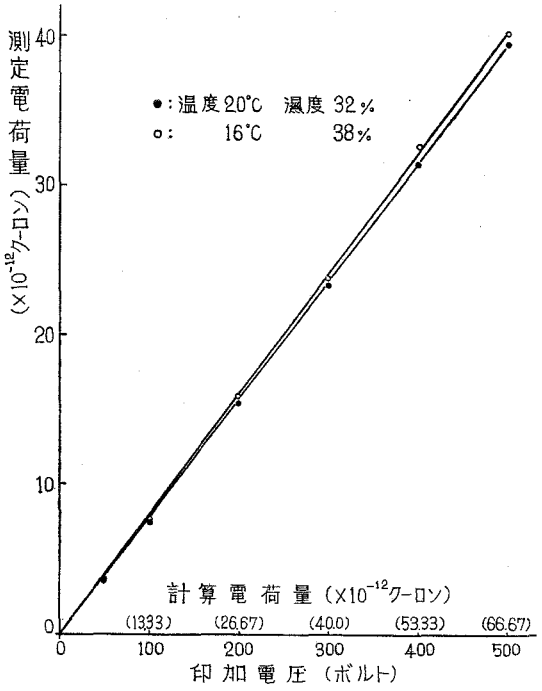
(a), (b) 両シールード円筒を用いて注射針の尖端とファラデーケージの上端間の間隔による影響をしらべた結果，円筒 (b) の方が幾分安定であったので，これによる結果のみを図-13 に示した。図から明らかなように間隔を 5 cm とすれば充分安定することが知れたので以後は 5 cm の間隔をとって実験することにした。

3) 温湿度の影響について

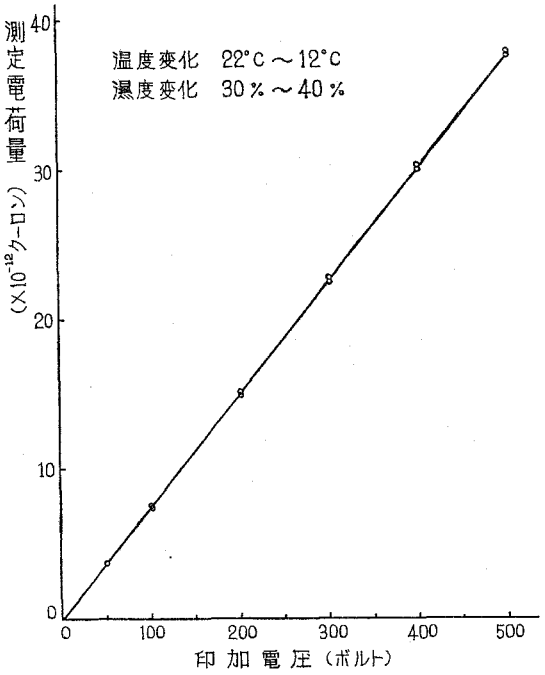
シールド円筒 (a), (b) をそれぞれ用いて温湿度の影響を検討した結果はそれぞれ図-14,



図—13 シールド円筒 (b) を用いた場合の水滴の落下位置と帯電量との関係



図—14 温度，湿度の影響 (シールド円筒 (a) を用いた場合)



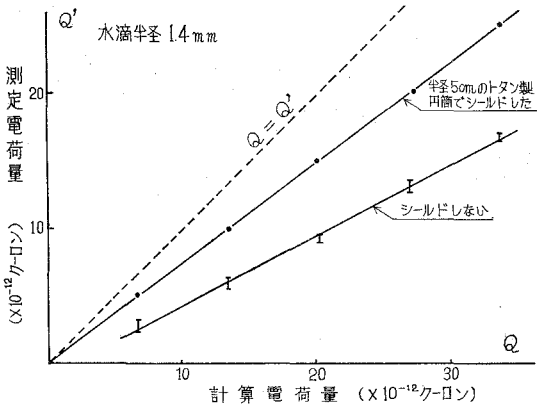
図—15 温度，湿度の影響 (シールド円筒 (b) を用いた場合)

図-15に示した。

(a)の場合は温度が約5°C，湿度が約5%程度の違いで設定電荷量に最大約4%位の誤差を生じているようであったが，(b)の場合は温度が約10°C，湿度が約10%の違いがあっても，ほとんど誤差もバラツキもない良好な結果が得られた。これによって静電容量をできうる限り大きくした方が良いということが明らかになった。

V. 結　　言

以上水滴を用いて標準電荷量を設定する場合の種々の条件を検討し，最終的には非常に安定な標準電荷量を得る条件が得られた。水滴によってかくの如き安定な標準電荷量が得られるということは非常に興味あることといえる。これは次の3つのの条件によるものと考えられる。第一に，注射針から滴下する水滴の半径が非常に安定していること，第二は静電シールドによる外部電界の影響を除く効果がが非常に大きかったこと，第三は水滴が電荷を得る機構がこの静電シールドと密接に関係していることである。即ち水滴の得る電荷量はそれ自身の静電容量によるものではなく，水滴を含めた落下装置（特に注射器の部分）の静電容量とこれに与えられた電位によって蓄えられた一定の電荷量の一部を水滴がもらって落下すると考えるべきである。したがってこの静電容量が安定すれば，水滴の得る電荷量も安定するわけである。この静電容量を安定させるためには，静電容量を出来るだけ大きくして周囲の状態の変化による静電容量の変化を無視出来る程度にすることと，水滴の落下装置の下端と検定すべき電位計との間の間隔を適当な一定の値に保ち，両者の間の静電容量を無視できる状態にすることである。このような水滴の帯電機構の考え方は，図-16に見られる通り，注射器をシールドした方がシールドしない方よりもはるかに大きな電荷量が得られることからも理解されることである。従って第二の静電シールドの効果が第三の静電容量の安定につながっており，第二の静電シールドの効果が大きかったことは，とりもなおさずこの第三の効果によるところ大であると考えられる。



図—16 注射器をシールドした場合とシールドしない場合の設定電荷量の比較

次に水滴を作るための水は蒸溜水，水道の水，電解質の溶液等何れを用いても得られる電荷量には全く関係がないことも明らかとなった。

第一の条件をみたすためには，水滴を用いるよりも金属球を用いた方が半径は安定するの

で，金属球の落下装置の安定なものが得られればこれを用いるのも目的によっては好都合となるであろう。この報告では 10^{-12} クーロンから 10^{-10} クーロン程度の電荷量の設定を行なったが，これ以上大きな値の設定は可能であるが，10^{-13} クーロン位の値になるとかなり困難な条件を克服せねばならないであろう。

終りに，本研究に協力して下さった昭和42年産業機械工学科卒の奥山哲也君，昭和44年電気工学科卒の牧野修君，半田利幸君，昭和45年電気工学科卒の村上秀雄君に対し深甚なる謝意をする次第である。

(昭46. 5. 20受理)

文　　献

1) 孫野長治・小口八郎・荒井文治・岡部　弘： J of the Meteorological Soc. of Japan, Series II, Vol. 34, No. 1, 1956.
2) 丸山晴久： 天気, Vol. 1, No. 2, 1954.

教育用仮想電子計算機とそのシミュレータ

山田　攻・津国敏明・塚原　至
安部嘉一・北村正一

A Virtual Computer for Education and its Simulator

O. Yamada, T. Tukuni, I. Tukahara, K. Abe
and S. Kitamura

Abstract

To learn the computer science, it is required of us to have some preliminary knowledge of the computer hardware. It is desired to do the experiment using assembly language.

But commercial computers are too complicated and inconvenient for students to learn a survey of computer. Therefore, we designed a virtual computer EDUAC, an assembly language EDUAL, and a simulating program has been written to simulate the EDUAC.

The EDUAC has one program counter, one instruction register, one address register, one accumlator, two I/O buffer registers and a few core memories. The EDUAL has twenty-two executive instructions and five pseud-instructions.

Whenever a instruction is executed, the simulator checks whether the operation is correct or not, and prints out the content of every register.

I. はじめに

電子計算機の教育においては，実習を行ない，電子計算機を使わせてみることによって，より早く，より確実に理解できる部分が少なくない。また，そうした経験が不可欠の要素となることが多い。とくにソフトウェア関係では，オペレーティング・システムの諸概念やシステム・プログラムの内容などを理解するために，その予備知識として，機械語あるいはアセンブラー言語レベルでの電子計算機の動作を知っていることが必要になる。ハードウェアの面においても細かな回路構成の講義以前に，機械語等の使用によって，機械全体の構成とその動きを体験しておくことは非常に好ましいことと言える。

しかしながら，実際に電子計算機の機械語あるいはアセンブラー言語を覚えて，これを使用してみるためには，少なくとも1週間以上の長時間を要し，プログラマーの養成を目的とするのでない限り実施は困難である。また，単なる電子計算機の動作の理解のために，既存の電子計算機を利用するのは何かと不便が多い。

このような点にかんがみ，電子計算機の基本的な諸概念を理解させるにはいかなる電子計

算機が最適であるかを考えて，適当な教育用仮想電子計算機を設定し，そのシミュレータを作成した。

II. 教育内容との関連

電子計算機関係の教育において，最も問題となることは，その根本の基礎概念となる“記憶”とか“処理”の実際上の具体的なイメージを机上ではつかみにくいことである。それゆえ，実習に費やすことができる時間を考慮して，仮想電子計算機の主目的をこの点に絞って考えることにする。この場合その境界をどこにおくかは非常に大きな問題となるが，ここでは経験的なものから，次のような事項を理解させることを目的とする。

(1) プログラム内蔵方式の概念

(2) 電子計算機内部でのデータ表現

(3) 電子計算機が有している“命令”の実際

(4) 命令遂行の手順

(5) アドレス方式（直接，間接，相対，インデキシング）

(6) ルーチンの結合

(7) 入出力の方法

(8) 演算・記憶・入出力・制御の有機的なつながりと処理の流れ

(9) アセンブルおよびコンパイルの意味と概念

入出力は中央処理装置の側からみた“読む”，“書く”の意味を理解するにとどめ，入出力機器および二次記憶に関する知識を得ることは目的としない。また，割り込みの概念を知ることは非常に重要であるが，これ自身をとくに経験していなくても，上記の項目が理解できれば，机上で説明するだけで充分であると考えられるので省略した。

III. 方　　式

上述の目的を実現するために，具体的には次のような方式をとる。

(1) 適当な仮想電子計算機システムを設定する。

(2) この仮想電子計算機の機械語とアセングラー言語を作る。

(3) 受講者には両方の言語を教えるが，プログラムはアセンブラー言語によって組ませる。

(4) 実在する電子計算機を用いて，仮想電子計算機のためのアセンブリー・プログラムを作る。

(5) このアセングリー・プログラムによって受講者のプログラムをアセンブルし，仮想電子計算機の機械語を作り出す。

(6) 記述の誤りがなければアセンブラー言語と機械語との対応表を印刷する。

(7) 作り出された機械語のプログラムをシミュレータ・プログラムによって実行する。

(8) 実行に際しては，仮想電子計算機の状態変化を逐次印刷する。

アセンブリー・プログラムおよびシミュレータ・プログラムは実際に実行させる電子計算機のアセンブラー言語を用いて記述する。この方式において，教育効果を左右するのは，仮想電子計算機の機能という意味も含めて，いかなるアセンブラー言語を設定するかという点と，電子計算機の動作を理解しやすくするために，その状態変化をいかに表示するかという2点であると思われる。

IV. 教育用電子計算機としての必要条件

どのような電子計算機を設定するかを決めるにあたっては教育用であり，かつ金物を作成するわけではないから，経済性にからむ問題は取り除かれるが，逆に教育に要する時間的制約から必要最小限の機能をもつ電子計算機という条件が生じてくる。しかしながら，市販の小型あるいは超小型電子計算機との最も大きな相違は，「使うために便利な必要最小限」という条件が，「知っておくべき機能を一通り有している必要最小限」という条件にかわることである。例えば，仮に小型電子計算機が直接・相対・間接・インデキシングというすべてのアドレス形式を有する必要がないとしても，教育用としてはすべてのアドレス形式を使用できることが好ましい。また逆に，プログラムを作るのは，使ってみることに意味があるのであって，その演算結果を利用するのが目的ではないから，複数個のインデックス・レジスタを用意する必要はないと言える。

前述の種々の教育内容や制約を考慮すれば，教育用電子計算機と，そのアセングラー言語を定めるにあたっての必要条件，または設定の基準は次のようになると考えられる。

(1) 非常に単純化された電子計算機システムであること。

(2) 電子計算機の基本的動作を表わす命令は一通り有すること。

(3) 使用頻度の高い命令であっても，類似する機能があるか，または他の機能を理解すれば，机上の説明で充分理解できるものは省く。

(4) 市販されている電子計算機とあまりかけ離れていないこと。

(5) 命令は覚えやすいこと。具体的には，命令の数が少なく，形式が単純であって，記号表示は直観的であること。

(6) プログラムを組みやすいことはとくに条件としない。例えば，シフト命令を何種類も用意するなど。

(7) 処理の流れが理解しやすいこと

(8) 教えやすいこと。例えば，アドレス形式の変化など，機能の増加は，積み重ねの形で教えられること。

(9)　上述の条件に支障を生じなければ，後日シミュレートしている電子計算機 (FACOM 270-20) を利用する場合を考慮して，これに近い形とする。例えば記号の用い方など。

これらの条件には，互に相反する性質となるものが存在しており，すべての条件を満たすことは不可能であるが，最終的な決定に際しては II. の教育内容に沿った例題を作り，その適否を判定した。

V.　教育用仮想電子計機

前述の諸条件を考慮して，次のような教育用の仮想電子計算機 EDUAC (Educational Automatic Computer) を設定した。

コア：　128 W (1 W＝16 ビット)

レジスタ類

1)　プログラム・カウンター 1 個

2)　命令レジスタ 1 個

3)　アドレス・レジスタ 1 個

4)　アキュムレータ 1 個

5)　インデックス・レジスタ 1 個

6)　入出力用のバッファ・レジスタ各 1 個

プログラム・カウンターには次に実行する命令のアドレスが入る。命令レジスタには実行する命令が入る。アドレス・レジスタには，命令のオペランド (アドレス) が入り，アドレス修飾が行なわれる場合はアドレス修飾後の，実際にアクセスするアドレスが入る。アキュムレータは，一般には，乗除算のために 2 個必要であるが，実習はごく簡単な，例えば 2×3 というような既知の小さい値に対して行なう程度で充分であるから，理解を容易にするため簡略化した。加減算も同様であるが，あふれ分はすべて無視する。したがって，あふれを表示するインジケータ等は一切省略した。入出力の制御命令もすべて省略し，入出力命令 1 個によって，アキュムレータ内のコードの出力，またはアキュムレータに入力するものとする。入出力コードと内部コードの変換はハードウェアによって行なっているとする。ただし，入出力命令が実行されると，入出力バッファに入出力コードが入る。

命令のビット構成は，アドレス形式が 2 ビット，命令の種別の表示が 5 ビット，アドレスが 9 ビットである。数値表現はすべて 2 進数で，負の数は 2 の補数表示とする。

EDUAC をシミュレートする電子計算機システムの関係から，入力には紙テープ，出力にはタイプライターを使用する。また EDUAC では 2 次記憶装置をとり扱わない。EDUAC とそれをシミュレートする電子計算機との対応をとくに意識しなくてよいように工夫しているが，多人数のプログラムを 1 ステップ毎に実行し，その様子を見せることは困難であるので，

同等のことを紙の上（印刷）で表示する。このときは，上述の各種のレジスタ類，およびコアの内容を表示し，理解を確実にする。

VI. アセンブラー言語の仕様

ここで言うアセンブラー言語とは，単なる機械語の記号表示としての意味だけでなく，電子計算機の細かな機能の決定の意味を含めている。これは，受講者は，アセンブラー言語の利用を通して，電子計算機の動作を知るため，アセンブラー言語の良し悪しによって全体が大きく影響を受けるので，アセンブラー言語の仕様と電子計算機の機能とを切り離して考えられないことによる。

教育用アセンブラー言語 EDUAL (Educational Assembly Language) は，実行命令22種と擬似命令5種からなり，記号表示と意味は次の通りである。

（実行命令）

L	(load)	(D)→Acc
ST	(store)	(Acc)→D
A	(add)	(Acc)+(D)→Acc
S	(subtract)	(Acc)−(D)→Acc
M	(multiply)	(Acc)×(D)→Acc
D	(divide)	(Acc)÷(D)→Acc
AND	(and)	(Acc) と (D) のビット毎の論理積
OR	(or)	(Acc) と (D) のビット毎の論理和
EOR	(exclusive or)	(Acc) と (D) のビット毎の排他的論理和
SETX	(set index)	N→index
AX	(add index)	N+(index)→index
J	(jump)	(D)→PC
JP	(jump plus)	(Acc)>0 ならば (D)→PC
JZ	(jump zero)	(Acc)=0 ならば (D)→PC
JM	(jump minus)	(Acc)<0 ならば (D)→PC
JZX	(jump zero index)	(Index)=0 ならば (D)→PC
JL	(jump and link)	(PC)→D, (D)+1→PC
SL	(shift left)	Acc の内容を N ビットだけ左へ移動
SR	(shift right)	Acc の内容を N ビットだけ右へ移動
READ	(read)	紙テープから1文字読み，内部コードに変換して Acc に入れる。
PRNT	(print)	Acc に示される内部コードに相当する文字を1文字印刷する。

STOP	(stop)	電子計算機の停止。

(擬似命令)

RSV	(reserve)	N 語の領域確保。
DEC	(decimal)	N を 10 進数とみなして内部表現 (2 進数) に変える。
OCT	(octal)	N を 8 進数とみなして内部表現に変える。
ACNT	(address constant)	D のアドレスを格納する。
END	(end)	プログラムの終りを示す。

ただし，READ, RRNT, STOP, END を除き，すべて 1 個のアドレス部をもち，SETX, AX, SL, SR, RSV, DEC, OCT はアドレス部に数値 N が書かれ，他のものは記号アドレス D が書かれる。(　) はそのアドレスの内容を表わす。

形式を単純化する意味では，バリアント部を持たない命令形式が望ましく，分岐命令はこの趣旨によって，条件を加味した命令を設けた。しかしながら，アドレス修飾の形式をバリアントなしで表示すると，例えば，インデックスに加えることと，インデキシングを行なって加えることの区別がつきにくく，かえって紛らわしいので，アドレス形式だけはバリアントの形をとることにした。この場合，最初はバリアントがないものとして教えても支障のないように，上記の実行命令に括孤を附して，次のような形で使用する。

L(X), DATA

括孤内がアドレス形式の指定で，次の 3 種類とする。

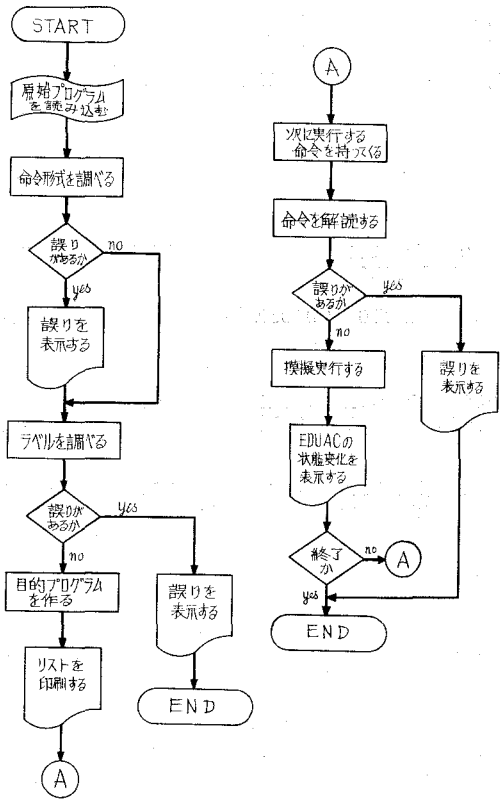
R：相対アドレス，　I：間接アドレス，　X：インデキシング

EDUAL の命令中，入出力とインデックス関係を除いては，特に問題になる点はないと思われる。インデックス関係の 4 種の命令は，アドレス部 1 個という原則を守るために，独立した命令にした。インデックス関係では，このほか，インデックスの内容を指定アドレスへ転送する命令も考えられるが，実用的なプログラムを EDUAL によって組むことは考えられないので省略した。このことは，入出力および各種の変換用サブルーチンを特に用意しない理由でもある。入出力命令の形式は種々考えられるが，入出力の意味を理解するという点だけに絞って考え，非常に単純化した。これは，実際の電子計算機における，入出力の難かしさとかけ離れるが，このように単純化してもなお，2 進～10 進の変換など多くの問題を残しており，入出力の複雑さの一端は経験できる。ただ，EDUAC ではコード変換はハードウェア処理であるが，その相違を知るため，シミュレータでの動作表示にこの点をつけ加えることにした。

ラベルは；を区切り記号とし，命令の末尾の区切り記号には @ を用いる。

VII. アセンブリー・プログラムとシミュレータ・プログラム

この二つのプログラムの構成は図-1に示す。アセンブリー・プログラムは一般の電子計算機と全く同じであって，アセンブリー時に誤りを見い出せばその誤りの個所と種別を表示し，誤りがなければ原始プログラムと目的プログラムの対応表を印刷する。



図—1　アセンブリー・プログラムとシミューレータ・プログラムの流れ図

Fig. 1.　Flow chart of assembly program and simulator program.

シミュレータは，EDUACの機能をシミュレートすると同時に，1命令の遂行毎にEDUACの状態を表示する。

5種のレジスタ類（プログラム・カウンター，命令レジスタ，アドレス・レジスタ，アキュムレータ，インデックス・レジスタ）は1ステップ毎に必ず表示する。ST命令はコアの内容を変化させるので，コア・マップを印刷する。入出力命令では，入出力コードとそのシフト・ケースを表示する。また出力の際には，それまでに出力されたすべての文字を印字する。このことはEDUACの状態表示と，その実行結果の出力とが同一の用紙に印刷されるため，両者の区別

```
EDUAL Assemble

  Source Program                    Object Program

 1        L,      X@          000  021006 (0010001000000110)
 2        A,      Y@          001  001007 (0000001000000111)
 3        ST,     Z@          002  022010 (0010010000001000)
 4        A,      CODE@       003  001011 (0000001000001001)
 5        PRNT@               004  032000 (0011010000000000)
 6        STOP@               005  030000 (0011000000000000)
 7  X;    DEC,    1@          006  000001 (0000000000000001)
 8  Y;    DEC,    2@          007  000002 (0000000000000010)
 9  Z;    RSV,    1@          010  000000 (0000000000000000)
10  CODE; OCT,    40@         011  000040 (0000000000100000)
11       END@

Execution

Step 000
  Prog.C.=000000   Inst.Reg.=000000   Ad.Reg.=000000
  Acc.=000000 (0000000000000000)   Index Reg.=000000
 Core Map
  021006  001007  022010  001011  032000  030000  000001  000002
  000000  000040

Step 001
  Prog.C.=000001   Inst.Reg.=021006   Ad.Reg.=000006
  Acc.=000001 (0000000000000001)   Index Reg.=000000

Step 002
  Prog.C.=000002   Inst.Reg.=001007   Ad.Reg.=000007
  Acc.=000003 (0000000000000011)   Index Reg.=000000

Step 003
  Prog.C.=000003   Inst.Reg.=022010   Ad.Reg.=000010
  Acc.=000003 (0000000000000011)   Index Reg.=000000
 Core Map
  021006  001007  022010  001011  032000  030000  000001  000002
  000003  000040

Step 004
  Prog.C.=000004   Inst.Reg.=001011   Ad.Reg.=000011
  Acc.=000043 (0000000000100011)   Index Reg.=000000

Step 005
  Prog.C.=000005   Inst.Reg.=032000   Ad.Reg.=000011
  Acc.=000043 (0000000000100011)   Index Reg.=000000
  I.Buf.=00000000 (Shift=UC)   O.Buf.=11111110 (Shift=LC)
 Out Put
  #3#

Step 006
  Prog.C.=000006   Inst.Reg.=030000   Ad.Reg.=000011
  Acc.=000043 (0000000000100011)   Index Reg.=000000
 Core Map
  021006  001007  022010  001011  032000  030000  000001  000002
  000003  000040
```

図—2 シミュレーションの一例

Fig. 2. A example of simulation.

がつかず見にくくなるのを避けるためである。アセンブルとシミュレートの結果の表示例を図-2に示す。

図-2において，step 0は初期状態を表わしている。各種レジスタ類およびコアの内容の表示は8進数で，括弧をつけた部分は2進数で表示している。

VIII. おわりに

現時点では，まだEDUALを使用した教育を行なっていないので，その教育効果を検討することはできないが，このEDUALの前身となった言語ESAP[1]の例からして，1回2時間の講義を3回程度行なうことによって，目的の大半は達せられると考えられる。この教育効果については機会を改めて報告したい。

最後に，コーディングおよびデバッキングに際して，協力していただいた高野謙治，青山栄喜の両氏，およびいろいろとご検討をいただいた本学電子工学科の皆様に謝意を表します。

(昭46. 5. 20受理)

文　献

1) 津国敏明：教育用アセンブラー言語について，室蘭工大，昭和45年度卒業論文.

A Unified Algorithm for Adaptive Pattern Classification

Y. Kumagai

Abstract

Supervised and nonsupervised algorithms have been developed for adaptive pattern classification, respectively. These algorithms, however, have been studied under somewhat restrictive conditions on the probability structure, and, moreover, have some difficult problems in the applications to practical pattern classification systems.

This paper describes a unified algorithm which combines these two algorithms to remove these problems.

1. Introduction

The problem of pattern recognition has recently obtained great attention and many approaches have been proposed for pattern recognition. In many of their approaches pattern classification may be viewed as a problem in statistical classification. In general, however, we have little or no a priori information about the probability structure of patterns. Consequently, adaptive procedures would be required for learning the unknown probability structure.

Supervised and nonsupervised algorithms have been developed for adaptive pattern classification, respectively. These algorithms, however, have been studied under somewhat restrictive conditions on the probability structure. Furthermore, under general conditions, supervised algorithms would require a large number of training patterns for optimal classification. On the other hand, nonsupervised algorithms have a serious disadvantage concerning the rate of convergence. Therefore, there would have some difficult problems in the applications of these algorithms to practical pattern classification systems.

This paper describes a unified algorithm which combines these two algorithms to remove the above problems.

2. A Unified Algorithm

It is generally assumed that each pattern may be represented by an n-dimensional vector. In this paper, however, for ease of notation we consider each pattern represented by a scalar. We deal with the more general cases where a probability density and an a priori probability associated with each pattern class are all unknown, where no assumption need be made about the forms of the probability densities, and where they may be sufficiently overlapping.

Let there be M possible classes $\omega_1, \omega_2, \quad , \omega_M$. A probability density $p(x|\omega_i)$ and an a priori probability of occurrence P_{ω_i} are associated with each pattern

class. We assume here that each probability density $p(x|\omega_i)$ can be approximated by a finite series of known orthogonal functions:

$$\hat{p}(x|\omega_i) = \sum_{j=1}^{N_i} a_{ij}\varphi_{ij}(x) \tag{1}$$

where the $\varphi_{ij}(x)$ are known orthogonal functions and the a_{ij} are unknown coefficients.

In this algorithm, we first make use of a supervised algorithm. The supervised algorithm is as follows:

According to practical situations, an appropriate training period is to be determined. The supervised algorithm will adjust the unknown coefficients a_{ij} using a proper set of training patterns. As a measure of the approximation, we take a quadratic measure. Furthermore, the normalization condition must be setisfied for $\hat{p}(x|\omega_i)$. Consequently, we have the following Lagrangian:

$$L_{1i} = \int_X \left\{p(x|\omega_i) - \hat{p}(x|\omega_i)\right\}^2 dx - \lambda_i \left\{\sum_{j=1}^{N_i} a_{ij}d_{ij} - 1\right\} \qquad \text{for all } i \tag{2}$$

where λ_i are Lagrange multipliers, $d_{ij} = \int_X \varphi_{ij}(x)dx$.

Therefore, optimal coefficients a_{ij}^* can be obtained by minimizing L_{1i}. Then, we set the gradient of L_{1i}, equal to zero, that is,

$$\nabla L_{1i} = \nabla\left[\int_X \left\{p(x|\omega_i) - \hat{p}(x|\omega_i)\right\}^2 dx - \lambda_i \left\{\sum_{j=1}^{N_i} a_{ij}d_{ij} - 1\right\}\right] = 0 \qquad \text{for all } i \tag{3}$$

Consequently, by solving Eq. (3) the optimal coefficients a_{ij}^* may be given by

$$a_{ij}^* = E^{(i)}\left\{\varphi_{ij}(x)\right\} + \left\{1 - \sum_{j=1}^{N_i} E^{(i)}\left\{\varphi_{ij}(x)\right\} d_{ij}\right\} d_{ij} \Big/ \sum_{j=1}^{N_i} d_{ij}^2 \qquad \text{for all } i \text{ and } j \tag{4}$$

where $E^{(i)}\{\ \}$ denotes the average over the population of pattern class i.

Let $a_{ij}(k)$ be the estimates of the unknown coefficients a_{ij} at the k-th step of training process. According to Eq. (4) the reasonable estimates of the a_{ij} at the k-th step may be represented by

$$a_{ij}(k) = \sum_{l=1}^{n_i} \varphi_{ij}(x_l)/n_i + \left[1 - \sum_{j=1}^{N_i}\left\{\sum_{l=1}^{n_i} \varphi_{ij}(x_l)d_{ij}/n_i\right\}\right] d_{ij} \Big/ \sum_{j=1}^{N_i} d_{ij}^2$$

$$\text{for all } i \text{ and } j \tag{5}$$

where n_i denotes the number of training patterns belonging to pattern class i until the k-th step.

For the a priori probabilities, let $\hat{p}_{\omega_i}(k)$ be the estimate of the a priori probability of pattern class i at the k-th step. Then, the reasonable estimates for the unknown a priori probabilities might be

$$\hat{p}_{\omega_i}(k) = n_i/k \qquad \text{for all } i \tag{6}$$

After a finite number of adjustments of the coefficients a_{ij} during the pre-

determined training period, it does not necessarily follow that the estimates for the coefficients a_{ij} have converged enough to the values of the optimal coefficients a_{ij}^*. Therefore, the supervised algorithm need be followed by some nonsupervised algorithm to continue the adjustment process.

The nonsupervised algorithm in this unified algorithm is as follows:

By using Eq. (1) the over- all probability density of patterns can be approximated as

$$\begin{aligned}\hat{p}(x) &= \sum_{i=1}^{M} \hat{p}_{\omega_i} \hat{p}(x|\omega_i) \\ &= \sum_{i=1}^{M} \hat{p}_{\omega_i} \sum_{j=1}^{N_i} a_{ij}\varphi_{ij}(x)\end{aligned} \tag{7}$$

where $\hat{p}_{\omega_i}$ denotes the estimate of the a priori probability of pattern class i.

We again take a quadratic measure. Furthermore, we must have the following constraints so that we may identify reasonably each probability density and each a priori probability:

$$\int_X \sum_{j=1}^{N_i} a_{ij}\varphi_{ij}(x)dx = \sum_{j=1}^{N_i} a_{ij}d_{ij} = 1 \qquad \text{for all } i \tag{8}$$

$$\sum_{i=1}^{M} \hat{p}_{\omega_i} = 1 \tag{9}$$

Therefore, we have the following Lagrangian:

$$L_1 = \int_X \left\{p(x)\hat{p}(x)\right\}^2 dx + \sum_{i=1}^{M} \lambda_i \left\{\sum_{j=1}^{N_i} a_{ij}d_{ij} - 1\right\} + \mu\left\{\sum_{i=1}^{M} \hat{p}_{\omega_i} - 1\right\} \tag{10}$$

where λ_i and μ are Lagrange multipliers.

Consequently, in order to obtain the optimal coefficients a_{ij}^* and the optimal estimates $\hat{p}_{\omega_i}^*$ of the a priori probabilities, we set the gradient of L_2 equal to zero, that is,

$$\nabla L_2 = \nabla\left[\int_X \left\{p(x) - \hat{p}(x)\right\}^2 dx + \sum_{i=1}^{M} \lambda_i \left\{\sum_{j=1}^{N_i} a_{ij}d_{ij} - 1\right\} + \mu\left\{\sum_{i=1}^{M} \hat{p}_{\omega_i} - 1\right\}\right] = 0 \tag{11}$$

Evidently, Eq. (11) are not linear equations of the unknown parameters. We make use of gradient method to solve Eq. (11). With the use of gradient method to solve Eq. (11). With the use of digital computer we can obtain comparatively easily the reasonable estimates of the unknown parameters. Furthermore, we can obtain definitely the optimal parameters of each pattern class as the numbes of observed patterns approaches infinity.

In this unified algorithm, maximum-likelihood criterion is used for optimal classification of observed patterns. If, for any observed pattern x

$$\hat{p}_{\omega_i}\hat{p}(x|\omega_i) \geqq \hat{p}_{\omega_j}\hat{p}(x|\omega_j) \qquad \text{for all } j, j \neq i \tag{12}$$

the pattern x may be assigned to pattern class i. If in Eq. (12) the sign of

equality holds, it is assigned to the pattern class with the smallest index.

3. Conclusion

We proposed a unified algorithm for adaptive pattern classification. This algorithm works under more general conditions and has some advantages for practical applications. Furthermore, it can follow slow changes in the probability structure of pattern classes.

Acknowledgment

The author is grateful to Prof. S. Kitamura for his encouragement.

(Received May 20, 1971)

References

1) K. Hara and Y. Kumagai: "A unified algorithm for adaptive pattern classification" Hawai International conference on system science, Jan. 1969.
2) J. Zaski: "On the probability density estimation" Proc. I.E.E.E. vol 56, pp 866-867, May. 1968.

室蘭工大型表面電離質量分析計による カリウムの同位体希釈分析法 その2

中 村 精 次

Isotope Dilution Analysis of Potassium by an M.I.T. Type Surface Emission Mass-Spectrometer

Seiji Nakamura

Abstract

The present investigation has made possible to determine the ultra-trace amount of potassium by the isotope dilution method using an M.I.T. type surface emission mass-spectrometer equipped with a single filament ion source.

This method can be applied to the determination of potassium in polar snow-ices, which were collected around the Showa Station and at 29 points between the Showa Station and the South pole by the 8th and 9th South pole exploration parties.

Results show that potassium concentration in polar snow-ices is at the level of micro-gram in 1 kilogram of snow-ice.

I. 緒 言

前報告で室蘭工大型表面電離質量分析計を用い 5×10^{-7} g のカリウム化合物を試料として誤差1% 以内，検出感度 $10^{-13}\sim10^{-14}$ g をもって分析可能なことを報告した。

本報では 10^{-10} g 以下の超微量カリウムの量を，一定量の ^{41}K 同位元素をスパイクとして加え ^{39}K と ^{41}K の同位体比をシングルフィラメント方式による表面電離質量分析法によって測定することにより定量することが可能なことを述べる。

この方法を日本南極観測隊の第8次および第9次の極点旅行チームが採取した昭和基地から極点までの氷雪試料と昭和基地周辺の氷雪試料中のカリウムの分析に応用してカリウムの平均含有量が4 μg/kg であることをみとめた。

II. 装 置

本研究に使用した装置は次のものである。

日立 RMU-6型 質量分析計

日立 MS-3020型 表面電離装置

日立 HUS-4型 真空蒸着装置

日本アビオトロニクス NW-30C型 スポットウェルダー

イオン検出部には，シングルコレクター，二次電子増倍管を使用し記録方式とし記録計は10 mVから10 Voltフルスケールまで7段に切替えて記録することができる。

イオン量の多い場合には，質量分析計のアンプの感度を4段に切替えて測定することも可能である。

III. 実 験

III-1 全石英二段式蒸溜装置による純水中のKの同位体希釈分析

III-1-1 試薬及び実験器具

a) 質量分析用純水

試料調製実験器具の洗滌に使用した水は銅製蒸溜器で得た水を更に特に注意して全石英製二段式蒸溜装置で蒸溜して得た。

b) 試 薬

^{41}K同位元素（スパイク），日本放射性同位元素協会より入手

c) 実験器具

テフロンビーカー 容量50 mℓ

石英製キャピラリー及び注射器 容量1 mℓ

ステンレス製ピンセット各種

試料濃縮用ステンレス製容器

窒素ガス及びガス洗滌装置一式

d) イオン源部付属品

タンタル製レンズ 高圧絶縁部にルビーワッシャーを使用した。

ステンレス製リペラープレート

石英製絶縁ガイシ

以上の実験器具及びイオン源部付属品を使用したが使用器具，イオン源部付属品，実験環境からの試料の汚染をさけるため，これらの実験器具はいずれもアセトンで洗滌後，8N硝酸に浸漬し純水にて洗滌した後ステンレス製乾燥器中で乾燥した。

レンズ，リペラープレートなどはテフロン容器中にステンレス製器具はポリエチレン容器にそれぞれ厳重に保管した。

III-1-2 試料調製及び測定

特に注意して全石英二段式蒸溜装置で得た水をテフロンビーカーに20.4330 g正確に秤取し，これに濃度1.4152 μg/gの^{41}Kスパイクを0.0288 g正確に秤取して加えた。加えたスパイ

ク量は 0.0408 μg でこれをよく混合しステンレス容器中に移し窒素ガス気流中で約 0.05 mℓ まで濃縮した。この試料の全量をあらかじめ熱処理したタンタルフィラメント上に石英製キャピラリーを用いて塗布し十分乾燥し固着させた。この試料フィラメントをイオン源部に装着し ^{39}K と ^{41}K の同位体比を測定した。

なお測定条件及び ^{41}K スパイク濃度と原子比は Table 2 に記載した。

III-1-3 分　析　値

全石英製純水中の分析値を Table 1 に示した。

Table 1.　全石英製純水中の K の分析値　(Sensitivity×1000)

	^{39}K ピークの高さ (ミリボルト)	^{41}K ピークの高さ (ミリボルト)	$^{41}K/^{39}K$
1	10.95×100	12.18×1000	11.1
2	11.78×100	13.00×1000	11.0
3	12.50×100	13.80×1000	11.0
4	13.15×100	14.48×1000	11.0
5	13.70×100	15.12×1000	11.0
6	14.37×100	15.75×1000	11.0
7	14.90×100	16.32×1000	11.0
8	15.32×100	16.90×1000	11.1
9	15.70×100	17.38×1000	11.0
10	16.25×100	17.86×1000	11.0
平　　均			11.0

IV-3 の (1) 式にしたがってカリウムの濃度を求めた結果全石英製純水中の K 濃度は 0.17 μg/kg 含有されていることがわかった。

IV. 南極氷雪水中のカリウムの同位体希釈分析

IV-1 試料の調製

氷雪試料は Fig. 3 に示した 21 地点で採取された 29 試料である。この試料は冷凍庫に納められ溶解を防止するための細心の注意のもとに輸送されたものである。試料は本学に到着と同時に清浄な実験室にうつされた後，よく洗滌された容量 10 ℓ の広口ポリエチレン容器中にうつした。この壜をポリエチレン袋で三重に保護し空気などから試料が汚染されることを防止した。こうした後室温にて溶解し質量分析用試料に供した。

質量分析用試料は次のようにして調製した。まず氷雪溶解水試料をテフロンビーカーに秤取し ^{41}K スパイクの一定量を加える。

測　定　例

試料は No. 22 の 1，X-37 9.6 m 地点のものである。

テフロンビーカー重量	27.4436 g
テフロンビーカー＋氷雪溶解水試料重量	32.2139 g
テフロンビーカー＋氷雪溶解水試料＋^{41}K スパイク溶液重量	32.2261 g
試 料 量	4.7703 g
添加 ^{41}K スパイク溶液量	0.0122 g＝0.0173 μg (^{41}K)

氷雪溶解水試料 4.7703 g をテフロンビーカーに正確に秤取する。予備測定によりこの試料中にはおよそ 10^{-8} g の K が含まれているものと考えられる。当量になるように ^{41}K スパイク 0.0173 μg を加えるがその原子比及び濃度を Table 2 に示した。^{41}K スパイク対試料中の ^{39}K の同位体比をおよそ 1:1 になるようにした時最も分析精度の高い結果が得られるが，1：10 或いは 10:1 の濃度範囲でもなお 1% の誤差をもって測定可能である。

Table 2. ^{41}K スパイクの原子比及び濃度

^{39}K	0.82%
^{41}K	99.18%
^{41}K スパイク濃度	1.4152 μg/g

^{41}K スパイクを加えた試料をテフロンビーカーごとステンレス容器にうつし，窒素ガス気流中で低温度で加熱しおよそ 0.05 mℓ まで濃縮する。

IV-2 試料塗布法及び測定

真空蒸着装置内で 3.0～3.5 Amp の電流を通じあらかじめ熱処理したタンタルフィラメントは質量分析の空試験によるとフィラメント電流 1 Amp 以下では K は検出されない。

このフィラメント上に濃縮試料を石英キャピラリーを用いて塗布してから十分乾燥し固着させた。この試料フィラメントをイオンソース部に装着した。同位体比の測定条件は次の通りである。

真 空 度	10^{-7} mmHg
加速電圧 (HV)	3,600 Volt
マルチプライヤ電圧	2,500 Volt
磁場（コイルカレント）	76～79 mA

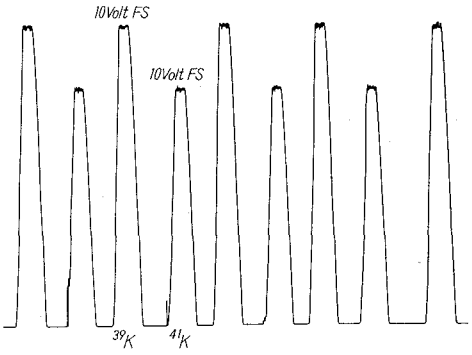


Fig. 1. ^{41}K スパイク対試料中の ^{39}K のピーク

で測定した。Fig. 1 には ^{39}K と ^{41}K のピークを 10 Volt フルスケールで繰返し測定例を示した。この場合 ^{41}K スパイク対試料中の ^{39}K の同位体比がほぼ 1:1 になっているが，このような場合にもっとも正確に試料中のカリウム量を定量することができる。

IV-3 分 析 結 果

分析値は Table 3 に示した。

Table 3.　分　析　値

	^{39}K ピークの高さ（ミリボルト）	^{41}K ピークの高さ（ミリボルト）	^{41}K/^{39}K
1	11.73×1000	9.25×1000	0.789
2	11.78×1000	9.30×1000	0.790
3	11.83×1000	9.39×1000	0.793
4	11.85×1000	9.38×1000	0.792
5	11.85×1000	9.35×1000	0.790
6	11.76×1000	9.33×1000	0.793
7	11.75×1000	9.32×1000	0.793
8	11.70×1000	9.28×1000	0.793
9	11.68×1000	9.25×1000	0.792
10	11.67×1000	9.22×1000	0.790
平　　均			0.792

Table 3 の ^{41}K/^{39}K の同位体比の平均値からカリウム量は次式により求められる。

$$\alpha = 0.0173\,\frac{(0.991)-(0.0082)(0.792)}{(0.792)(0.935)-(0.0647)}\times\frac{39.1}{40.9} \qquad (1)$$

試料 1 kg 中のカリウム濃度に換算すると 5.1 μg/kg となった。この際の誤差±0.25%，検出感度は 10^{-14} g である。

^{39}K, ^{41}K の一対を測定するのに 4 分間を要する。普通 10 対のピークをかかせ ^{41}K/^{39}K の同位体比を求めるが，その所要時間中におけるピークの高さの変動を 1% 以内におさめることができたし，^{41}K/^{39}K の変動は ±0.002/0.792=0.25% にとどめることができた。このように正確に測定できる最大の理由は，フィラメント電流の厳密な制御装置の設計製作に成功しているためと言える。

V.　同位体比測定

V-1　K の同位体比測定

氷雪試料中のカリウムの同位体比は試料 30 g を窒素ガス気流中で濃縮して測定した。試料は 77°51^{S}, 41°10^{E} のものを用いた。一方全石英製二段式蒸溜装置で得た純水中のカリウムの同位体比は純水 50 g を濃縮して測定したが，それぞれの結果は次のようであった。Fig. 2 には純水中のカリウムの同位体比のピークを示した

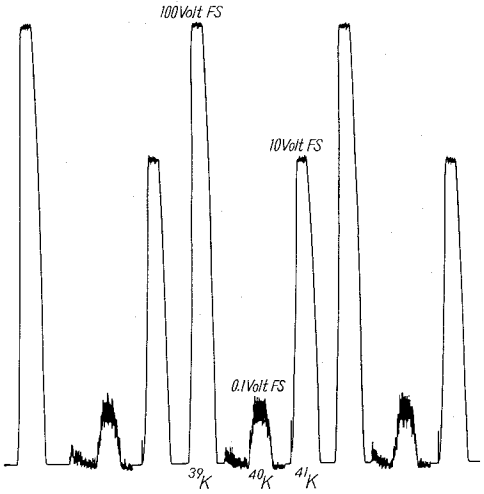


Fig. 2.　全石英製純水中の K の同位体ピーク

ものであるがこの場合

^{39}K は 100 Volt フルスケール (F.S)

^{40}K は 0.1 Volt フルスケール (F.S)

^{41}K は 10 Volt フルスケール (F.S)

で記録してある。

V-2 測 定 値

Table 4 及び Table 5 には各々の同位体比の測定値を示した。

Table 4. 純水中の K の同位体比

	^{39}K ピークの高さ (ミリボルト)	^{40}K ピークの高さ (ミリボルト)	^{41}K ピークの高さ (ミリボルト)	^{41}K/^{39}K
1	16.86×10000	2.06×10	11.66×1000	0.0692
2	17.08×10000	2.08×10	11.83×1000	0.0693
3	17.25×10000	2.05×10	11.92×1000	0.0691
4	17.30×10000	2.03×10	12.00×1000	0.0693
5	17.38×10000	2.05×10	12.04×1000	0.0693
6	17.30×10000	2.02×10	12.00×1000	0.0694
7	17.24×10000	2.02×10	11.93×1000	0.0692
8	17.08×10000	2.05×10	11.82×1000	0.0692
9	16.92×10000	2.07×10	11.70×1000	0.0692
10	16.76×10000	2.02×10	11.60×1000	0.0692
平 均				0.0692

Table 5. 氷雪試料中の K の同位体比

	^{39}K ピークの高さ (ミリボルト)	^{40}K ピークの高さ (ミリボルト)	^{41}K ピークの高さ (ミリボルト)	^{41}K/^{39}K
1	15.23×10000	1.90×10	10.55×1000	0.0693
2	15.68×10000	2.02×10	10.90×1000	0.0695
3	15.48×10000	1.95×10	10.72×1000	0.0693
4	15.18×10000	1.82×10	10.52×1000	0.0693
5	14.85×10000	1.80×10	10.25×1000	0.0690
6	14.53×10000	1.80×10	10.03×1000	0.0690
7	14.20×10000	1.76×10	9.82×1000	0.0692
8	13.88×10000	1.70×10	9.62×1000	0.0694
9	13.72×10000	1.63×10	9.50×1000	0.0693
10	13.53×10000	1.63×10	9.35×1000	0.0691
平 均				0.0692

Table 6 には全石英製純水及び氷試雪料中の同位体比と原子比を示した。(1)式を用いて氷雪試料中のカリウム濃度を求めるにあたりこの数値を代入した。

Table 6. 同位体比及び原子比

	全石英製純水 (%)	氷雪試料 (%)
^{39}K	93.5	93.5
^{40}K	0.011	0.012
^{41}K	6.47	6.47
^{41}K/^{39}K	0.0692	0.0692

VI. 南極氷雪中の K の定量

VI-1, Fig. 3 には南極観測隊第8次及び第9次の極点旅行隊が，昭和基地から極点までの試料を採取した地点を示した。

Table 7 には，これらの試料中の化学成分を示したが一般に Na は平均 30 μg/kg, K は 4 μg/kg, Mg は 3 μg/kg であった。但しこれらは冷凍濃縮原子吸光分析法により求めた分析値である。

Table 8 は Rockefeller Platean, Byrd St, 215 km NE Byrd St の試料についての M. Murozumi, C. C. Patterson による分析値で 69°00^{S}, 39°40^{E} における菅原健による分析値を参考資料として記載した。

同位体希釈分析法による分析値を Table 9 に示した。同一試料での繰返し分析である。1回目と2回目の分析結果はよく一致した。1回目の方が2回目にくらべ大きい値を示している。これは1回目の試料は濃縮の際に大気により汚染されたものと思われる。

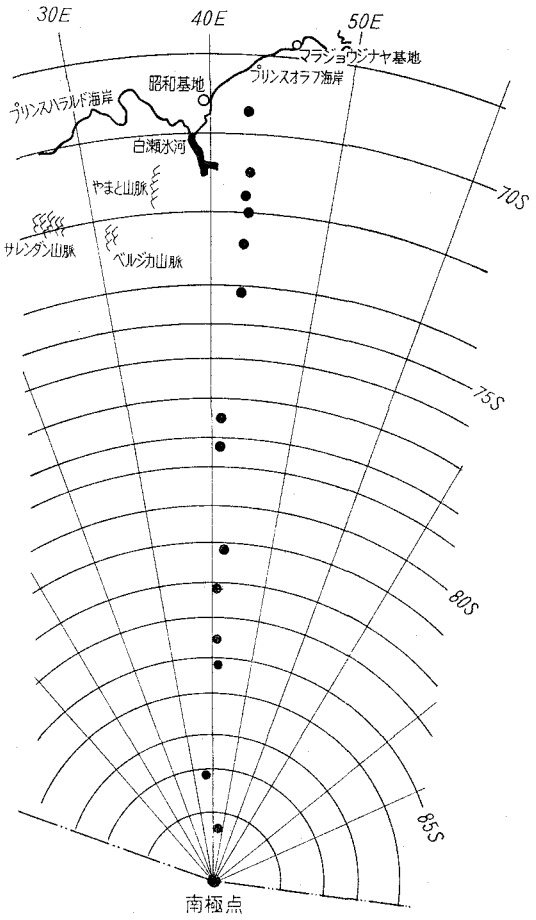


Fig. 3. 試料採取地点

特にステンレス容器中におくりこむ窒素ガスの流量が少なかったためによごれた空気の混入が主な原因と考えられる。70°50^{S}, 43°05^{E} から 88°50^{S} 41°00^{E} までは昭和基地から極点までの試料中の K 濃度であり，No. 20 F 100 から氷河までのものは昭和基地周辺で採取された試料である。また昭和基地周辺の K の平均含有量は No. 22 の 2, ×37 を除いて1回目 4.4 μg/kg 2回目 3.7 μg/kg であった。氷河は 125～132 μg/kg と他のものと比較し約 25 倍濃度の高い数

Table 7. 化学成分含有量（冷凍濃縮原子吸光分析法による）

	Na (μg/kg)	K (μg/kg)	Mg (μg/kg)
70°01S 43°06E	31	2.5	2.3
70°50S 43°05E	43	5.5	3.9
70°00S 42°50E	63	5.0	6.5
76°58S 45°50E	16	2.9	3.8
77°51S 41°10E	28	1.2	2.2
78°84S 40°45E	42	8.6	4.6
82°49S 40°17E	32	7.5	4.2
87°10S 39°30E	25	3.6	1.7
88°09S 41°00E	22	3.6	1.8
88°50S 41°00E	23	0.9	4.0

Table 8. 参 考 資 料

	Na (μg/kg)	K (μg/kg)	Mg (μg/kg)
Rockefeller Platean	32	1.6	4
Byrd St.	23～38	1.3～2.5	3～7
NE, Byrd, St,		1.4～1.6	1.4
69°00S 39°40E	5,300		610

Table 9. 同位体希釈分析法による K 濃度

試 料	1 回 目 (μg/kg)	2 回 目 (μg/kg)
イオン交換水	0.19	0.33
全石英製二段式蒸溜水	0.17	—
70°50S 43°05E	6.3	—
73°02S 42°58E	6.8	—
77°51S 41°10E	2.1	—
78°21S 40°58E	10.9	—
88°50S 41°00E	3.8	—
No 20 F 100	5.0	3.9
No 21 F 200	4.9	4.5
No 22の1×37	6.2	5.1
No 22の1×37	11.2	10.9
No 23 F 170	3.0	2.9
No 23 F 240	3.1	1.9
氷 河	132	125

値を示す特徴が見出された。一般に使用されているイオン交換水及び著者の使用している銅製蒸溜器で1回更に特に注意して全石英製二段式蒸溜装置で蒸溜して得た純水中にもカリウムがなお含まれるがイオン交換水中では0.19～0.33 μg/kg，全石英蒸溜水中には0.17 μg/kg のカリウムが含有されていた。このことは超微量の化学成分の分析をおこなうにあたり純水中の可溶性成分を除去の必要性を示している。脱塩方法としてはこれらの純水を更に冷凍濃縮することが最良の方法と考えられる。純水を容量5ℓ～容量10ℓのポリエチレンビンに入れ冷蔵庫に納め約1週間を要し冷凍濃縮して氷10容水1容とし水相中にイオンを捕集し水相をすてる。これを繰返しおこなうことにより化学成分を完全に脱塩した後質量分析用純水として用いることができる。

室蘭工大型表面電離質量分析計のイオンソース部のフィラメント電流を厳密に調節することによって安定なイオンビームを得，K イオン量を10 Volt 極大までに増幅して誤差0.25% 検出感度 10^{-14} g をもって同位体比を測定しえた。

応用例としてこの方法によれば繰返し蒸溜した純水，イオン交換水，南北両極氷雪中の K 同位体比とその濃度をも測定しえた。

この研究は質量分析計の心臓部とも言えるイオンソース部の改良に関する基本研究の一つとして本学質量分析計室室長，室住正世教授の御指導のもとにおこなった。ここに記して心より感謝の意を表します。

(昭46. 5. 18受理)

文　　献

M. Murozumi, C. C. Patterson, J. T. Chow: Geochimica et Cosmochimica Acta. 33, p. 1247–1294 (1969).

室住正世・中村精次： C. C. Patterson, 分析化学, 第19巻, 第8号, p. 1057–1063, 昭和45年.

中村精次： 室蘭工業大学研究報告 (理工編), 第7巻, 第1号, p. 95–102, 昭和45年.

Recent Hydrothermal Activity at Noboribetsu Hokkaido

Tsutomu Abiko

Abstract

The observed data of recent hydrothermal activity at Noboribetsu are reviewed. A hypothesis on the production of the sulfate ion and molten free sulfur is presented. Some relations between the hydrothermal activity and earthquakes which occured around Hokkaido are discussed.

Introduction

Noboribetsu has two explosion craters, Oyunuma and Jigokudani, the present activity of which is considered to originate in neutral hydrothermal solution going up to 200°C and 30 atms, and releasing annual energy at level of 10^{22} erg[1].

The chemical conponents contained in this original hydrothermal solution are distributed between steam and hot spring water phases according to their solubility when a sudden boilng phenomenon of the original hydrothermal solution takes place on the bottom of two explosion craters. (Table 1). Gaseous components

Table 1. Daily Amount of issuing Chemical Component (ton/day)

(1952)	Water	Total Salt	Cl	SO_4	HCO_3	Na	Ca	Fe	Al	Silicic Acid
Jigokudani	3×10^3	3.0	0.6	0.9	0.0	0.3	0.1	0.02	0.3	0.8
Oyunuma	1.7×10^3	0.3	0.06	0.07	0.0	0.03	0.006	0.03	0.3	0.02
Town	3×10^3	25	12	0.07	0.5	5.0	2.0	0.001	0.0001	1.0
Total	8×10^3	28	12.7	1.1	0.5	5.3	2.1	0.05	0.6	1.8

(1967)	Water	Cl	Na	Ca	Mg
Jigokudani	3.1×10^3	0.09	0.08	0.07	0.01
Oyunma	3.2×10^3	0.67	0 43	0.2	0.03
Town	1.0×10^3	2.0	0.91	0.3	0.02
Total	7.3×10^3	2.76	1.42	0.57	0.06

are extracted in steam and common ions remain in hot spring water.

The concentration of chemical components in the original hydrothermal solution can be calculated by Equation 1.

$$\text{Original concentration} \quad C_0 = \sum V_i C_i / \sum V_i \qquad (1)$$

V_i is the amount of issuing water and C_i is the concentration of chemical component in question. Some one hundred analyses were required to get every

C_0 value. C_0 value thus calculated might be considered to reflect the characteristic property of the original hydrothermal solution. Continuous observations for a long period are considered to shown a certain relation between C_0 values and the intensity of activity if the assuption is true. The concentration of common ions such as Na and Cl thus calculated we found to be in a good accordance with observed concentration in hot spring water, secondary hydrothermal water, as shown in Table 2.

Table 2. Chemical Concentration and Composition of the Original Hydrothermal Solution, in mil equivalent.

Date	Cl	Na	Ca	Na/Cl	Ca/Cl
Original Solution, C_0.					
1952	91.7	58.2	26.9	0.65	0.29
1969	70.5	—	17.5	—	0.25
Secondary Solution (No. 5), C_i.					
1952	108.0	72.2	26.9	0.67	0.25
1969	60.4	49.2	14.0	0.82	0.23

Table 3. The Variation of Noboribetsu Hydrothermal Activity and the Chemical Property of a Secondary Hydrothemal Solution (No. 5) in mil equivalent

Date	HCO_3	Cl	SO_4	Na	Ca	Na/Cl	Ca/Cl
July, 1949	2.31	108	0.8	72.2	26.9	0.69	0.25
July, 1951	2.2	109	0.8	74.3	26.6	0.68	0.24
Nov., 1951		9.07		68.1	23.8	0.75	0.26
Feb., 1952	3.0	93.5	0.8	64.3	22.5	0.68	0.24
Mar., 1952	3.0	85.8		59.8	20.8	0.69	0.24
June, 1952	3.8	70.7		50.5	16.0	0.72	0.23
July, 1952		62.7		47.2		0.75	
Oct., 1952	3.5	53.7		42.2	12.0	0.79	0.22
Mar., 1953	3.9	36.0		30.7	6.5	0.85	0.18
May, 1953	3.9	31.5	1.3	27.4	6.7	0.87	0.21
Aug., 1953	3.4	29.6	1.5	26.1	5.1	0.88	0.17
Sept., 1953		31.5		26.3	5.1	0.83	0.16
Oct., 1953		33.1		27.7	6.0	0.84	0.18
Dec., 1953		33.5		27.9	6.5	0.83	0.19
Mar., 1954		37.7		30.5	8.1	0.81	0.22
May, 1954		43.4		34.7	9.9	0.80	0.23
July 1954		47.6		37.0	10.6	0.78	0.22

Table 3 (continued)

Date	HCO_3	Cl	SO_4	Na	Ca	Na/Cl	Ca/Cl
Sept., 1954		50.2		38.2	11.3	0.76	0.23
Aug., 1962		83.9		57.6	21.3	0.67	0.25
Jan., 1963		82.9		57.6	20.1	0.70	0.24
Mar., 1963		79.8		54.6	19.3	0.68	2.24
May, 1963		78.2		55.0	18.9	0.70	0.24
June, 1963		74.9		50.7	18.0	0.68	0.24
Dec., 1963		25.7		55.0	18.0	0.73	0.24
Feb., 1964		72.7		50.5	17.5	0.69	0.24
April, 1964		72.7		50.7	17.5	0.70	0.24
June, 1964		73.6		54.1	17.0	0.74	0.24
Nov., 1964		77.5		56.4	19.0	0.73	0.25
Mar., 1965		84.5		60.8	21.4	0.72	0.25
June, 1965		85.8		61.4	21.9	0.71	0.26
Aug., 1965		87.5		62.9	22.6	0.72	0.26
Oct., 1965		88.1		62.8	22.1	0.71	0.25
Dec., 1965		83.4		60.0	20.7	0.72	0.25
Mar., 1966		81.8		58.7	20.3	0.72	0.25
Aug., 1966		79.2		56.8	19.2	0.72	0.24
Jan., 1967		76.6		54.8	18.3	0.72	0.24
Feb., 1967		74.0	0.7	54.0	17.5	0.73	0.24
Mar., 1967		72.7	0.7	52.7	17.1	0.73	0.23
May, 1967		75.3	0.7	55.2	18.5	0.73	0.24
June, 1967		73.3		54.1	17.7	0.74	0.24
July, 1967		71.9	0.6	53.2	17.3	0.74	0.24
Aug., 1967		73.4	0.5	54.0	17.7	0.74	0.24
Sept., 1967		72.2		54.2	17.3	0.75	0.24
Oct., 1967		71.4	0.8	51.8	17.1	0.73	0.24
Nov., 1967		71.4	0.8	52.4	17.1	0.73	0.24
Jan., 1968		71.9	0.8	52.6	17.2	0.73	0.24
April, 1968		67.3	0.8	50.5	16.0	0.75	0.24
May, 1968		66.1	0.8	49.4	15.5	0.75	0.23
June, 1968		59.9	1.0	48.9	13.6	0.82	0.23
July, 1968		57.2	0.8	45.2	13.3	0.79	0.23
Aug., 1968		57.6	0.9	42.0	13.7	0.73	0.24
Sept., 1968		58.2	0.8	43.5	14.0	0.75	0.24
Oct., 1968		59.7	0.8	45.7	14.3	0.76	0.24

So, daily values of C_i as partially lised in Table 3 have been used for C_0 with much ease to reflect the intensity of hydrothermal activity (Fig. 1). It has been found that C_i values of common ions such as Na, K, Mg, Ca and Cl, and

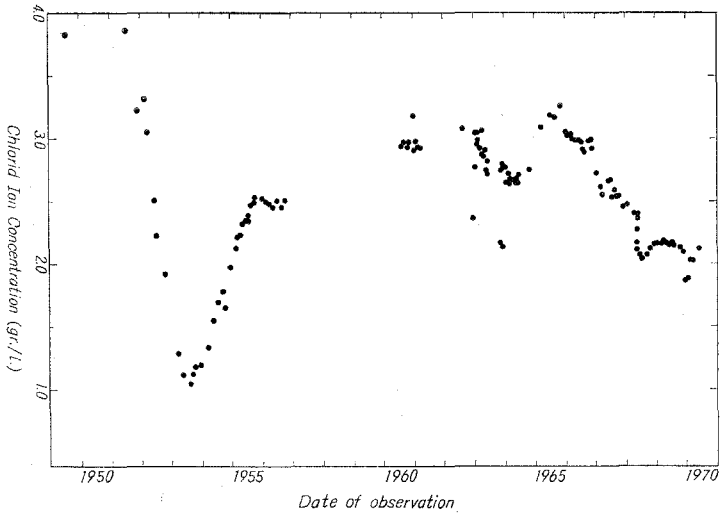


Fig. 1. The Variation of the Chloride Ion Concentration in a Secondary Hydrothermal Solution (No. 5)

also of protium become concentrated when the hydrothermal activity increases its intensity and vice versa. The concentration factor of each cationic component, however, has a different value for chloride ion. For example, Na/Cl becomes smaller when the intensity increases, but gets larger when the activity goes down to weaker side (Fig. 2). On the contrary, Ca/Cl becomes larger during the violent

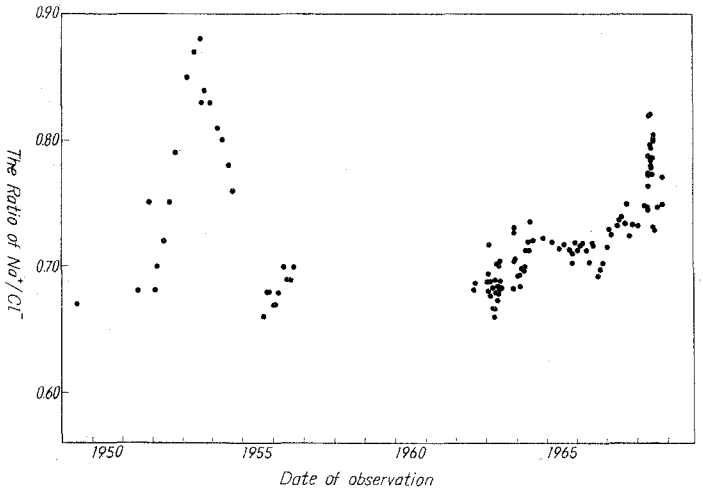


Fig. 2. The Variation of the Ratio of Na/Cl in a Secondary Hydrothermal Solution (No. 5)

activity period but goes down when the activity declines. Ionic exchange phenomenon between Na and Ca seems to proceed in pararell with the variation of activity, and finally at the weakest intensity the chemical composition of the original hydrothermal soluttion shows a similarity to that of sea water, deutrium being concentrated (Table 4).

Table 4. Isotopic Fractionation of Hydrogen in a Secondary Hydrothermal Solution

Date	Mean Deviation from Tokyo Tap Water*	Chloride Ion Concentration	Volcanic Activity
Feb., 1952	− 1.33%	4.50 gr/ℓ	Increasing
Oct., 1952	− 1.22	3.89	
Mar., 1953	+ 1.73	3.45	
May, 1953	− 0.52	3.37	Decreasing
Aug., 1953	− 0.25	3.39	
Oct., 1953	+ 0.70	3.24	
Dec., 1953	+ 1.29	3.12	
Mar., 1954	+ 1.40	2.83	
May, 1954	+ 1.29	2.84	
July, 1954	+ 0.91	2.06	
Sep., 1954	+ 0.54	3.12	

* Analyzed by M. Kobayakawa, Tokyo Metropolitan University

According to daily observation of these, C_i values, Murozumi could predict the sudden variation of the activity 6–10 months before the apparent change took place.

In this paper, present author trys to discuss the oxygenation of H_2S gases to molten free sulfur and sulfate ion through the chemical composition of the hot spring water at Oyunuma. According to daily observation of C_i values during last two decades, it is discussed that there should be some relations between the intensity change of the hydrothermal activity of Noboribetsu and last two Off-Tokachi earthquakes which occured in 1952 and 1968.

Results and discussion

(1) Production of molten free sulfur and sulfate ion

Noboribetsu hydrothermal activity, originating in the end energy of Kuttara volcanism, has spouted the high amount of acidic and neutral hot spring water (Table 1).

Major gaseous components contained in hot spring water and fumarolic gases are steam (H_2O), CO_2 and H_2S. SO_2 is minor. Therefore, it is considered that sulfate ion and molten sulfur are not existence in the original hydrothermal solution, and these sulfate ions and molten free sulfur are produced by the oxyge-

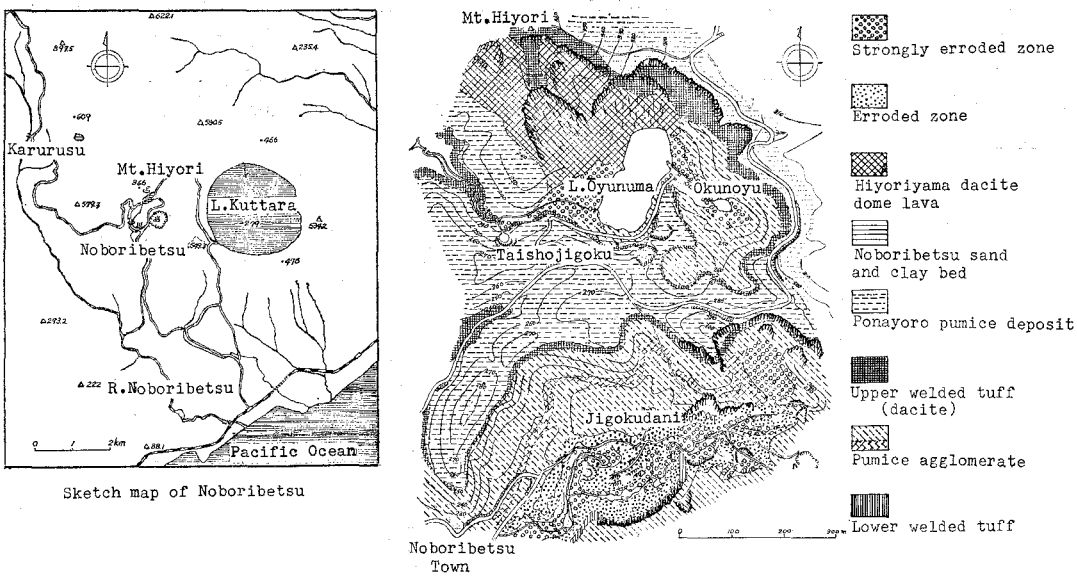


Fig. 3. Geological map of Noboribetsu J. Suzuki et al. (1958)

nation of H_2S gases near the surface. The oxygenation is considered to be undergoing with the following reaction,

$$2H_2S + O_2 = 2S\downarrow + 2H_2O \quad (1)$$

$$2S\downarrow + 3O_2 + H_2O = 2H_2SO_4 \quad (2)$$

$$4FeS_2 + 15O_2 + 2H_2O = 2Fe_2(SO_4)_3 + 2H_2SO_4 \quad (3)$$

The oxidant used in these reaction is oxygen, the source of which is considered to be both of atmospheric and dissolved oxygen. Most acidic hot spring water ($6200m^3$/day) is supplied from underground water in which the daily amount of dissolved oxygen is 2×10^3 mole with high estimation. While the daily amount of sulfate ion thus produced is 2.16 ton. The amount of oxygen 9.2×10^4 mole is daily required to oxygenate H_2S to sulfate ion of 2.16 ton. But the amount of dissolved oxygen is not enough to required oxygen. Therefore atmospheric oxygen is used to these oxygenation reactions in the fumaroles and hot springs and the solution thus oxygenated is considered to permeate repeatedly through the underground. And these reactions are undergoing near the surface of the earth.

Table 5. Daily Amount of issuing Sulfur Component (ton/day)

	Water	SO_4	S	H_2S[d)]
Oyunuma	3200[a)]	0.67	30[c)]	0.006
Jigokudani	3000[a)]	1.44	0	0.2
Town	1100[b)]	0.04	0	10^{-4}
Total	7300	2.16	—	0.2

a) determined in July 1969
b) determined in Feb. 1969
c) monthly average of taken sulfur from 1940 to 1956
d) from reference paper, 1)

Table 6. Chemical Properties of Oyunuma hot lake water (determined in May 1964)

Depth m	Temp. °C	pH	Cl^- mg/ℓ	SO_4^{2-} mg/ℓ	Na^+ mg/ℓ	K^+ mg/ℓ	$\sum Fe$ mg/ℓ
0	48.5	3.02	123	268	85	12	5.4
1	48.2						
2	48.2	3.02	121	330	85	12	3.9
3	48.2						
4	48.1	3.02	119	300	85	12	3.4
5	48.0						
6	48.1	3.07	118	317	85	12	5.0
7	43.2						
8	48.2	3.03	119	291	85	12	3.7
9	48.1						
10	48.3	3.02	121	290	85	12	5.1
11	48.3						
12	48.2	2.98	121	328	85	12	6.7
13	77.0						
14	99.5	3.18	316	289	180	16	8.7
15	107.0						
16	112.5	3.27	359	283	190	16	22.1
17	113.7						
18	114.7	3.31	370	280	187	15	34.9
19	114.5						
20	114.5	3.24	355	282	180	15	26.4
21	120.5						
22	120.7						
23	121.2						
24	122.0	3.30	361	319	183	16	37.4
25	122.3						

Hot-lake Oyunuma, the maximum depth of 26 m, is formed of two layers. Table 6 shows its chemical components. Upper layer is homogeneous and lower layer is heterogeneous in chemical and thermometric. Later layer is sluggish with molten sulfur, pyrite and weathering rock particles.

Free sulfur is considered to be produced by the reaction (1) in the upper layer because of no dissolved oxygen to oxygenate H_2S gases in the lower. Free sulfur thus produced precipitates and melts by high temperature fumarolic gases on the bottom of Oyunuma.

Pyrite particles mix in molten sulfur. This pyrite is considered to be produced near the surface, because iron is dissolved in the underground water and H_2S is dissolved in original hydrothermal solution.

(2) Some relations between the intensity change of the Hydrothermal activity of Noboribetsu and earthquakes

It is known that Noboribetsu has repeatedly shown remarkable changes of activity since 1880. No such changes of activity on a large scale have been observed in any other hot spring region in Japan. The phenomena are rather similar to volcanic activity.

It was discussed that daily values of C_i have been used for C_0 with much ease to reflect the intensity of hydrothermal activity (Fig. 1).

The variation of C_i has been observed three times during last two decades. Before and after the periods of these variation, large scale earthquakes had happened around Hokkaido (Table 7). The accumulated energy of the earth shell

Table 7. Large scale Earthquakes around Hokkaido since 1940

Date	Name	Magn.	Location	
			long.	lat.
1952. 3. 4	Off-Tokachi	8.2	144.1	41.8
1958. 11. 7	South Off-Iturup	8.0	148.5	44.3
1963. 10. 13	Off-Iturup	8.3	150.0	44.0
1968. 5. 16	Off-Tokachi	7.9	143.35	40.44

is considered to be effect to volcanic and earthquake energy, therefore these facts should show some relations between the intensity change of the hydrothermal activity of Noboribatsu and earthquakes which occured around Hokkaido.

The author expresses grateful appreciation to Professor Masayo Murozumi of the Muroran Institute of Technology for his hearty encouragement and valuable discussion through this investigation.

(Received May 20, 1971)

References

1) M. Murozumi: Jour. of Geography, **68**, (1959) No. 1 5.
2) M. Murozumi: Bull. Geol. Surv. Japan, **12**, (1961) 63
3) M. Murozumi et al.: Extrait du Bulletin Volcanologique Organe de lAssociation de Volcanologie de lUnion geodesique et geophysique internationale Tome XXVI, 156 (1963).

Studies on Developing the Manufacturing Process of Activated Carbon by Fluidized Gasification

Hiroshi Yanai

Abstract

It has been engaged in developing the manufacturing process of activated carbon by fluidized gasification from various carbonaceous materials for the long period of 25 years or more. This work, coupled with laboratory research, has greatly advanced knowlege of the fluidized activation method and has resulted in the development of a series of commercial process that is usefully pretreated with Cl_2 gas after sifting or/and surface grinding procedure of cyclone dusts. This paper reviews briefly the nature of our process and operating results, while discussing the various problems that encounter in the course of development, and also describes our research in this field.

1 Introduction

Although a lot of work has been published on the mechanism of formation, manufacturing method, properties and applications of activated carbon, yet the operating conditions and equipment design affecting the yield and quality of activated carbon are trade secrets which are only available under licensing agreements[5)12)].

In a case of preparing activated carbon from carbonaceous materials, especially for the purpose of deashing from these materials, pretreating those with Cl_2 gas has been known long since. And also the chemical pulp might be manufactured by treating woods with Cl_2 gas and removing lignin from them. These pretreating processes had come into operation with either a fixed bed or a moving bed. In the fluidized process, however, the atmosphere of Cl_2 gas was extremely diluted due to both fluidizing agents and generated gas, and then it was not possible to obtain the desired result sufficiently.

In the course of fluidized activation, since it is difficult to regulate the holding time of granules within the furnace and granules are activated from the surface during short times, both reactivity of materials and reaction temperature become essentially more important factors. Consequently there is a divergence of activity of cyclone dusts owing to the size distribution, and also the inside and the outside of granules[4)9)].

For the purpose of a solution of these problems in the fluidized activation, it has been resulted in the development of a series of commercial process that is usefully pretreated with Cl_2 gas after sifting or/and surface grinding procedure over the wide range of carbonaceous materials. This paper reviews briefly the nature of our process and discusses the various problems that encounter in the course of development[11)~14)].

2 Fluidized gasification of brown coal and manufacture of activated carbon from cyclone dust[10]

2-1 Relation between the gasification reaction and the activation of particles

Since 1957, the much cheaper activated carbon has been manufactured from the pulverized brown coal by the fluidized gasification[3)6)7)10)]. Up to the present, little reports along this line has been appeared[1)2)]. On the basis of the operating results, this present paper is summerized the effects of operating conditions on the gasification and the activation. Various important factors concerned are discussed for the following items[10)].

2-1-1 Crude material

Material used is such a non caking coal as brown coal produced near Kushiro areas, Hokkaido, being finer particles recovered in the concentration operation of coal. The size of particles is usually finer than 3 mm, being about 15% in water content. Materials are dried by the flash drier and the size range is arranged from 1.5 to 3.0 mm by sifting. Analysis of materials and dusts used in this experiment is shown in Table 1.

In this case, since it is difficult to make all of uniform size or to regulate holding time within the reaction chamber, it is necessary to select the material of better reactivity for the purpose of promoting the activation reaction throughly.

Table 1. Analysis of material used and of cyclone dust

Materials \ Analytical item		Proximate analysis [%]						Ultimate analysis			
		Moisture	Ash	Volatile matter	Fixed carbon	Sulfur	Calorific value [kcal/kg]	Ash	Carbon	Hydrogen	Oxygen
Brown Coal	Feed (wet)	5.42	10.46	45.03	39.09	0.23	6,537	11.00	68.55	5.87	13.01
	Dust	3.89	44.58	3.66	47.87	0.30	4,217	46.38	51.85	1.04	0.10

(dry base) [%]		Ash analysis [%]											
Nitrogen	Sulfur	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	MnO	P_2O_5	TiO_2	SO_3	K_2O	Na_2O	etc.
1.33	0.24	41.1	26.38	7.11	12.53	3.52	0.07	1.46	1.78	3.27	1.59	0.97	0.22
0.32	0.31	39.82	26.26	9.47	13.66	3.14	0.17	1.40	1.14	2.63	0.43	1.08	0.08

2-1-2 The reaction temperature and the holding time within a reactor

Both the reaction temperature and the holding time of granules within a reactor are important factors. On the basis of experimental results of charcoal in the fixed bed reactor, relations among the reaction temperature, the reaction time and the yield are described in the previous paper[4)5)]. Since in general the holding time of granules is the range from 5 to 25 min, as shown in Table 2,

being different owing to size of particles and operating conditions, it should be maintained the reaction temperature above 950°C and also at the same time it is preferable to arrange the narrow range of size as far as possible.

A particle size is gradually reduced, being activated with the progress of reaction. The granules of the size and apparent density corresponding to the flow rate at the outlet of reactor are expected to collect by the cyclone separator.

2-1-3 The average concentration of particles and the pressure drop within the reactor

The average concentration of particles and the pressure drop within a reactor are the important factors. The average concentration of particles is expressed as $C_d = V_d/V$, where W_d, V_d: the weight and volume of holding particles within a reactor, V: inner volume of reactor. The values of C_d are greatly effected on the gasification reaction and the activity of resulting dusts. In order to promote the reaction and to make uniform activity the value of C_d should be taken considerable small one. In a case of this brown coal, the activation is remarkably accelerated when $C_d <$ ca. 3%. In general, the pressure drop of fluidized furnaces is calculated from the expression, $\Delta p' = W_d/A$. The values of $\Delta P/\Delta P'$ are much more than unity, as shown in Table 2. The operating results of three fluidized furnaces with different diameters and the same type as shown in Fig. 1 are summerized in Table 2.

Table 2. Characters of three fluidized-gasification furnaces with different diameters

No. of furnace		P_{300}	P_{500}	P_{750}
Scale of furnace	A	0.071	0.196	0.442
	V	0.233	0.833	2.443
Feed rate [kg/hr]		35~50	55~120	100~270
Air-coal ratio [−]		2.3~2.5	1.9~2.5	2.2~2.0
Steam-coal ratio [−]		0.2~0.3	0.2~0.4	0.24~0.5
W_d		3~4	7.5~10	5~13
V_d		10~13	23~31	16~41
$C_d = V_d/V$		4~5.5	2.8~3.7	0.7~1.7
Pressure drop	ΔP	40~80	50~70	16~40
	$\Delta P'$	42~56	38~51	11~30
	$\Delta P/\Delta P'$	1.46	1.42	1.43
t_h		15~20	13~18	6~15
C_{ax}		35	51	63.5
Capacity	[kg/m²/hr]	510~700	280~620	250~610
	[kg/m³/hr]	160~215	70~150	45~110

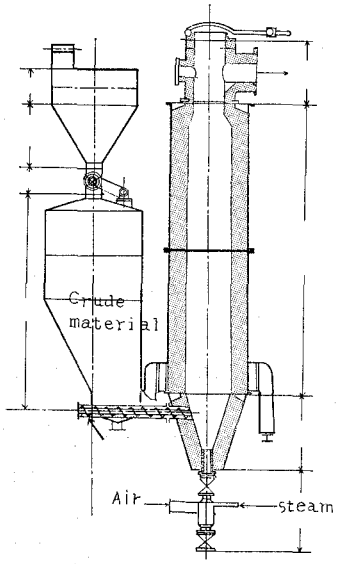


Fig. 1. Fluidized activation furnace internally heated

2-1-4 The feed rate and the quantity of steam

It becomes clear that the feed rate is extremly a important factor. Dusts are sifted into three groups (x, y and z) corresponding to sifting yield Sx, Sy and Sz. The activity is expressed as

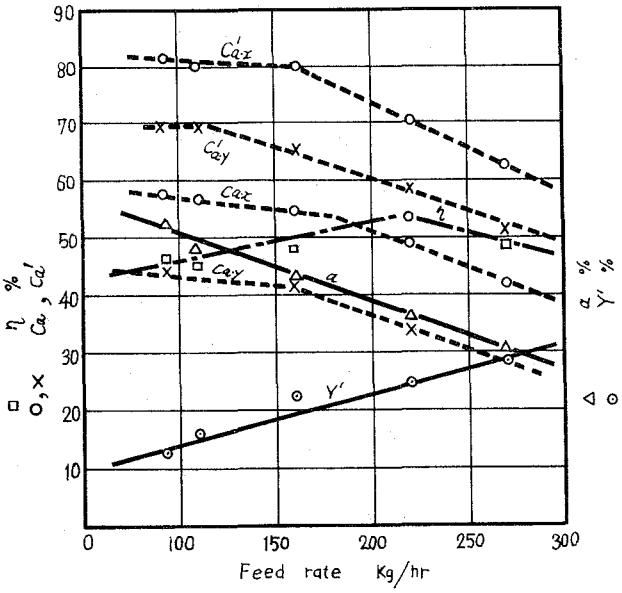


Fig. 2. Effect of feed rate on activation and gasification in P_{750} furnance

caramel decolorizing power (C_a) and the efficiency (cold) η is expressed as the ratio of acquired heat of generated gas to the calorific value of wet coal kg. Effects of the feed rate on the activation and the gasification reaction in the P_{750} furnace are given in Fig. 2 and 3. It may be concluded from these results as follows.

1) There are the optimum feed rates according to the scale of furnaces. The optimum conditions for the gasification and for the activation are approximately the same.

2) The yield of cyclone dust and the average size of particles are directly proportional to the feed rate, on the contrary, the activity and the ash content are reversely proportional to the feed rate.

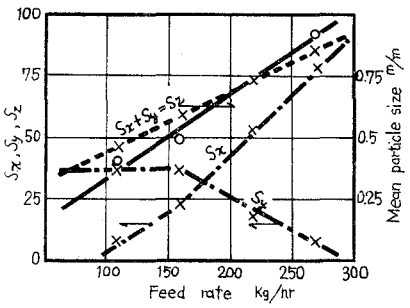


Fig. 3. Effect of feed rate on activation and gasification in P_{750} furnance

3) Sx and $Sx+Sy$, in either cases, are approximately proportional to the feed rate, however Sy is reversely proportional to the feed rate.

Provided that the reaction temperature is throughly high, the increase of steam is in favour of the activation until the steam coal ratio becomes about 0.5. As a general rule, however, the introduction of excessive steam resulted in the increase of the remaining steam and consequently the heat efficiency is dropped.

The same materials as described above are gasified in a certain Winkler

generator and the degree of activity are measured for several samples. All these ones, however, are not of practical use. In these practices, since the operating conditions are regulated to manufacture a producer gas as a main product, it has been found that the feed rate is too much to promote the activation reaction compared with the scale of furnace. The results of these experiments lend some supports to these above conclusions.

2-2 Properties of cyclone dust

2-2-1 The distribution in the nature of dust

Cyclone dusts prepared in the continuous operation are sampled at random. The relations between the size distribution and the ash content, the activity of dusts are given in Fig. 4. This distribution in the nature are unavoidable owing to the change of operating condition. In general, in proportion to the reduction of particle size, the ash content increases and the activity decreases gradually and there is a break point near the size of 42 mesh. Judging from these experimental results, it may be possible to develop a process that is separated the

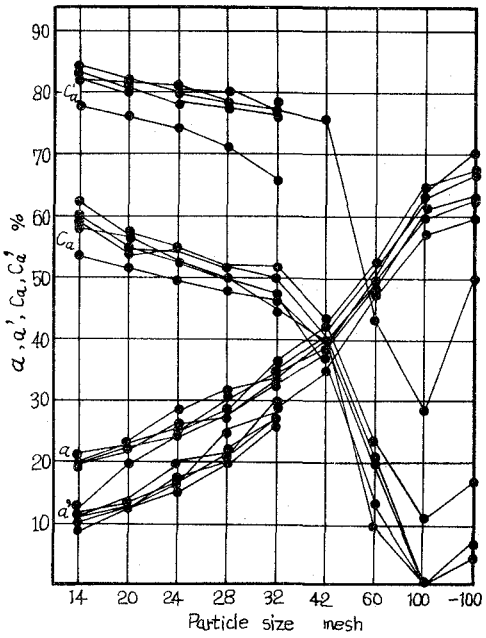


Fig. 4. Change in ash content and activity due to particle size of dust

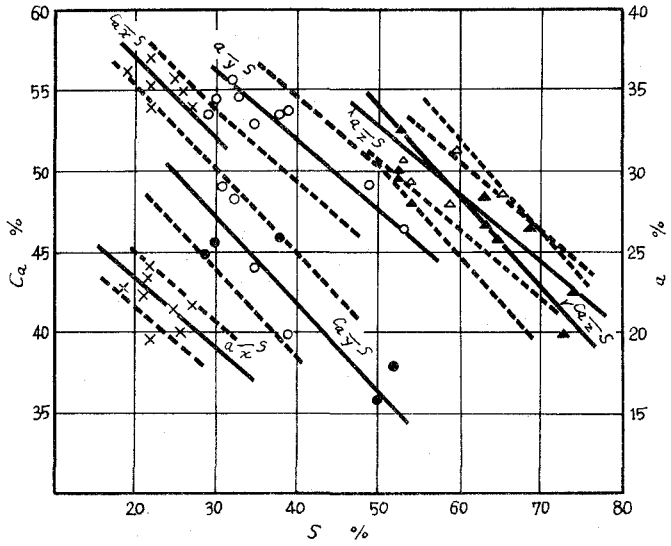


Fig. 5. Relations among ash content, sifting yield and activity of cyclone dust

more activated carbon with the less ash content by sifting alone as described latter.

2-2-2 Relation among the ash content, the sifting yield and the activity of cyclone dusts

In the commercial practice for a long time, keeping the operating condition within the allowable limits, several samples are sifted into three groups (x, y and z) corresponding to the sifting yield, Sx, Sy and Sz, as already mentioned and the ash content and the decolorizing power Ca are estimated respectively. Linear relations between Ca and S, Ca and a (%) within each groups are observed as shown in Fig. 5 and 6. In other words, the ash content and the activity are reversely proportional to the sifting yield. Furthermore the activity is directly proportional to the ash content. In turn these relationships may not always be observed among different groups. And it is difficult to observe these relationships for the powder finer than 42 mesh because of the thermal and mechanical pulverization and the change of operating condition.

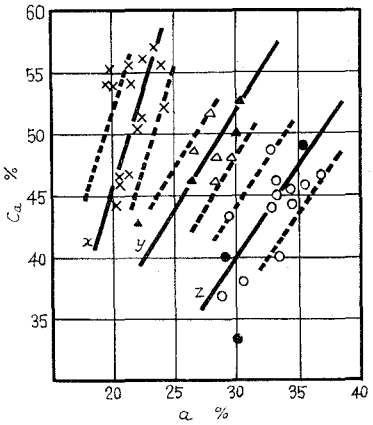


Fig. 6. Relations between ash content and activity of cyclone dust

2-3 Preparation of the activated carbon by means of the separation and the purification

For resulting particles the activity is found to be highest on the surface and lowest at the core. This phenomenon is extremely observed in a case of carbonized materials such as wood charcoal, especially coarse particles.

2-3-1 Experimental procedure[12)]

Several experimental apparatus are developed for trial. For example, the horizontal rotary drum made of wire gauzes, containing dust particles and porcelain balls, is rotated. In another example dust particles, containing within the vessel, are mechanically agitated as shown in Fig. 9 and rubbed off a surface part. In addition to the above test, a porcelain ball mill (180 mm$\phi \times$180 mm), containing 100 g of dust particles and several porcelain balls (25 mm$\phi \times$20), is rotated at 60 rpm, being sifted by the Tyler screen at given intervals.

2-3-2 Experimental result

Cyclone dusts illustrated in Fig. 4 are sifted by wire screen of 42 mesh and surface grinding test are carried out for particles retained on 42 mesh screen. Changing the ratio of powder to core, the ash content and the activity are estimated for each of these, as given in Table 3. For example, provided that the ratio of powder to core is 1.5, the powder and the core are 58.3% and 35% in caramel decolorizing power respectively. The larger the ratio of powder to core,

Table 3. Manufacture of the higher active carbon from activated parts ground away from the surface of particles

G [%]		Before washing with HCl sol.			After washing with HCl sol.		
		C_a [%]	a [%]	filterability	$C_{a'}$ [%]	a' [%]	pH
60	Powder	58.3	28.0	49.4	82.2	15.4	3.6
	Core	35.0	30.6	50.8	—	—	—
70	Powder	53.3	28.5	50.4	79.5	17.2	3.6
	Core	33.6	33.7	51.4	—	—	—
80	Powder	48.8	28.2	50.5	75.5	18.7	3.5
	Core	26.6	36.6	50.8	—	—	—

the lower will be the decolorizing power of either products. The surface grinding operation, coupled with the sifting operation mentioned before, has resulted in the development of a series of commercial plant separating only the higher activated part.

2-4 The mechanism of the activation and the application

When organic carbonaceous materials, being either semicarbonized or uncarbonized, are gasified at the fluidized furnace, it has been recognized that in general the adsorptive behaviour of activated carbon prepared from resulting dusts are similar to the activated carbon by $ZnCl_2$, as given in Table 4.

Table 4. Characters of several active carbons prepared from dusts made from different materials

Name of active carbons	Materials	Method of activation	Properties						
			Moisture [%]	Ash [%]	pH	M.B. [cc]	C_a [%]	$KMnO_4$ [mg/g]	Bulk density
A	lignite	steam (fluidized)	4.0	8.5	6.7	7.0	90.5	85	0.200 ~0.230
B	"	"	4.7	8.1	7.2	4.0	65.0	50	0.350 ~0.400
C	brown coal	"	5.0	25.2	10.2	3.0	40.0	—	0.450
D	"	"	5.0	14.0	3.7	5.0	81.0	—	0.300
E	charcoal	"	5.3	0.5	6.0	15.0	92.6	185	—
F	pulp waste	—	6.0	3.1	6.5	10.0	90.0	—	—
G	saw dust	$ZnCl_2$	35.0	6.5	5.9	7.0	93.5	147	—

Stated in another way, in this case the carbonization and the activation of brown coal may be occured at the same time. The volatile matter and inherent water are suddenly evaporated as a gaseous state at the higher temperature during the initial stage and the steam and gases are penetrated into resulting pores during the subsequent stage. Being purified the resulting carbon surface, the porous structure should be highly developed. Consequently resulting pores during the

initial stage are macro one. These pores contribute very little to the surface area but serve as avenues of entrance to the interior. Micropores, being characteristic of activating carbonized materials, are developed in and around these macropores during the subsequent stage. Clearer views as to the nature of this mechanism may emerge from the results of further work which is in progress[15].

The present writer carried out various practical tests for the activated carbon prepared from lignite by means of the same process before this. Visual observation also showed that these carbons are extraordinary in sugar refining and moreover are remarkable for decolorizing and deodorizing of animal and vegitable oils as already illustrated[8]. Furthermore in order to desulfur an industrial carbon dioxide and to purify the waste gas from factory, a process that the resulting granular carbons, corresponding to the part of core explained in 2-3-2, may be possible to serve in the fluidized state has been developed[12].

Judging from the economic prospect and particular properties as described above, these activated carbons will be favourable to pretreating of dark colored solutions, the decolorization and the deodorization of raw fatty oils (especially fish oil), water and air purification, and also will be possible to practice over the wide range of industrial applications.

3 Fluidized activation of carbonaceous materials by pretreatment with Cl_2 gas[11]

3-1 The pretreating apparatus and fluidized activation furnace

The industrial plant used in Cl_2 gas pretreatment consists of several units in parallel and each unit is the moving bed reactor, being about 4 m in height and 6 m in diameter. In practice, asbestos slate pipes are connected with short lead pipe and slightly bent lead pipe is also used at the outlet as shown in Fig. 7. Cl_2 gas is introduced axially into the lower end of the vertical retort at the constant rate from the pressured reservoir. The capacity of each unit is possible to regulate the range between 100 and 400 kg/hr, the contact time being about 10 minutes. This treatment is carrided out at room temperature at the start, however, sometimes it reaches to near 60°C owing to the exothermic reaction. Crude granules are charged by screw conveyer at the upper end, feed

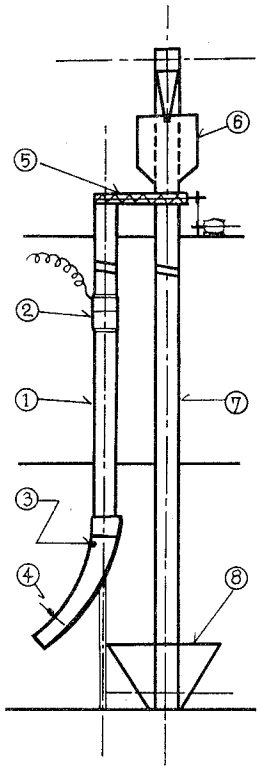


Fig. 7.
Pretrating apparatus (Cl_2 gas)

rate being regulated by a continuous transmission. They are intimately contacted with Cl_2 gas countercurrently. In order to prevent the leakage of Cl_2 gas from the top and also to maintain the Cl_2 gas content of materials nearly uniform, both the feed rate and discharge rate of materials are controled continuously.

In a case of carbonized materials, since the primary activated carbons are pretreated with Cl_2 gas by taking advantage of their adsorbability there are little troublesome due to the generation of heat and the leakage. The consumption of Cl_2 gas is the range between 2 and 4 per cent per unit weight of the primary carbon.

In a case of pretreating such uncarbonized materials as woody lignite, sawdust and residual lignin, of course, the presence of water should be necessary. However, since the water of materials are evaporated due to the generating heat and is condensed at the top of retort, materials should be preliminarily dried to the water content range of 10 to 20%. The range of Cl_2 gas consumption used is 0.6 to 1.2% per weight of feed materials.

The fluidized activation unit consists of the refractory vertical reactor with a oil combustion chamber, as shown in Fig. 8, being about 5 m in height and 1.2 m in inside diameter. Since the results of operation have been already reported[11)12)14)], only the characteristics of this unit are summarized as follows:

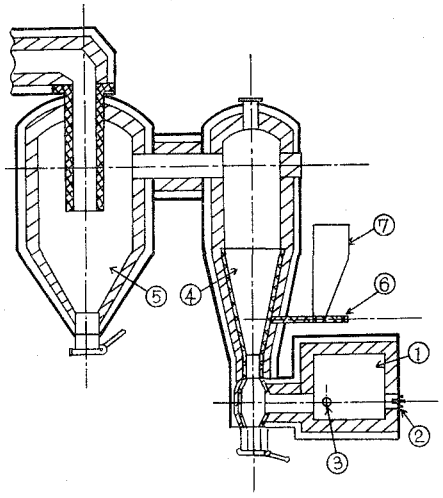


Fig. 8. Fluidized gasification furnace with a combustion chamber

a) This furnace is possible to feed the finer granules and to maintain these granules for longer time within the reacting chamber. Consequently the difference of activity between the inside and the outside of granules may be minimized. And also in spite of an internal heating system, the combustion loss of materials may be minimized. It is thus possible to prevent the increase of ash content and to increase the yield of products.

b) The waste heat is highly utilized and also the finer dust of products is throughly recovered.

3-2 The two stage gaseous activation of carbonized materials

In general, the commercial charcoals consists of chars with wide variation in their properties owing to their sources and the different carbonized condition. Hence there is the difference among the degree of activation, keeping activation conditions as constant as possible. In the primary fluidized activation, these charcoals are gasified slightly and reduced the difference among these chars as

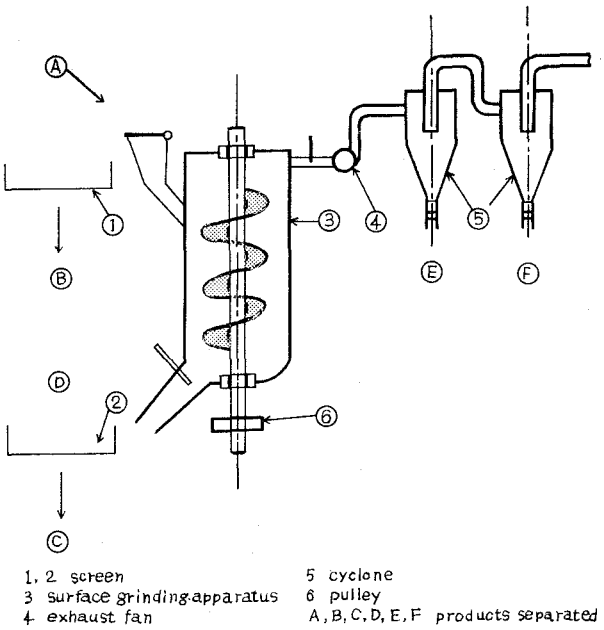


Fig. 9. Flow sheet of sifting- and surface grinding-process

much as possible. The primary activated carbon may be transfered to the second stage with or without sifting according to the content of dirty products. According to the nature and the size of particles, especially in a case of coarse particles, the primary activated carbon should be rubbed off the surface part by the surface grinding apparatus and separated the grinding powder by sifting apparatus, as shown in Fig 9. The core is transfered to the second stage.

By the introduction of these operations, scattering and excessive gasifying loss are minimized and the yield of products are increased, the property and the yield of products separated by sifting and surface grinding operation are given in Table 5 as a typical example.

In the second stage the primary activated carbons are pretreated to the desired degree with Cl_2 gas or chemical reagents that are generated Cl_2 gas by thermal decomposition at higher temperature. The adsorbed quantity of Cl_2 gas is evaluated from a weight increase. The more activated part is possible to adsorb Cl_2 gas more and more than the less activated part. Thus in the course of the secondary activation, the latter is gasified more and more, in contrast to this, the former is controled the gasification reaction by the aid of an adsorbed Cl_2 gas. The adsorbed Cl_2 gas penetrates directly into granules at the highest concentration. Thus the activation is accelerated and carbon granules are purified since the ash is partly converted into chloride and removed by sublimation. The range of feeding particle size is extended to use the finer powder of 80 mesh or less, because of developing these processes. Consequently the yield increases strikingly.

Table 5. Property and yield of products (P_1) separated by sifting- and surface grinding-process

Separated product (P_1) (cf. Fig. 8)	Yield for cyclone dust [%]			Property *Ca* (M.B.)		
	(1)	(2)	(3)	(1)	(2)	(3)
A	86.8	77.3	57.5	80	84.2	75.7
B	13.2	22.7	42.5	80	86.0	74.0
C	32.0	22.5	25.0	87 (14)	92.1 (16)	85.6 (13)
D	47.0	45.0	15.0	59.1	66.1	43.3
E+F	7.8	9.8	17.5	90.4 (16)	95.1 (19)	88.4 (15)

note (1), (2): 3~4 mesh particles charged
(3): 4~15 mesh particles charged

These processes are possible to practice continuously within a set of this furnace. Since a cyclone separator is maintained at the temperature above 850°C, the Cl_2 gas may be introduced from a side wall of bottom into the dust collected in separator.

3-3 The gaseous activation of organic carbonaceous materials

Among the lignites, especially woody lignites are less ash content and are more activatable than coaly lignites. Therefore it is attempted to concentrate those by mechanical procedures such as drying, pressing, crushing and sifting. Let the range be divided into two class intervals, 4 to 15 and 15 to 50 mesh, corresponding to the average ash content 2.1 and 4.1% respectively. These granules are dried by the flash drier to the extent of the water content between 10 and 20% and are pretreated with Cl_2 gas or other chemical reagents as mentioned above[13].

In practice, the operating conditions used in this process vary from 920 to 1000°C in activation temperature, 130 to 180 kg/hr in feed rate, 30 to 45 l/hr in heavey oil consumption, 2 to 3 in air to lignite ratio and 0.25 to 0.3 in steam to lignite ratio. The pressure difference between the oil combustion chamber and the top of the reaction chamber is ordinarily taken to be the range of 20 to 40 mm in water column and the operating pressure at the outlet of the first cyclone is regulated to be zero. The waste heat is used not only drying and semicarbonizing of materials, preheating of air and steam, heat to boiler, but also sometimes a part of waste gas is recirculated into the combustion chamber together with an additional steam and air. Residual lignin (wood sugar) is also pretreated with Cl_2 gas, being dried to the degree of water content 13%. Thus it is gasified under the same reaction conditions as woody lignite.

3-4 Effects of pretreating with Cl_2 gas

Effects of pretreating with Cl_2 gas on the property and the yield of resulting products would be highly desirable, as given in Table 6. The development of

Table 6. Effects of Cl_2 gas on the activation of charcoal

Particle size used [mesh]	Pretreat	Yield for raw material [%]	Property before washing				
			pH	M. B.	*Ca*	Cl′	*a*
2~30	—	13.5	9.4	15.5	86.0	—	3.2
2~30	Cl_2	14.4	7.4	15.0	93.5	0.06	1.5
2~80	Cl_2	16.9	8.0	14.5	91.5	0.04	2.1

the activation method composed of the 2 stages resulted in an uniformity of the degree of activity, using relatively small amount of Cl_2 gas. From the results of the surface grinding test by a ball mill, significant effects were noticed on either the uniform activity, the purity or the ash content of products.

In a case of such organic carbonaceous materials as woody lignite and residual lignin, the effects of Cl_2 gas on the activation are compared with or without the pretreatment of Cl_2 gas while maintaining other variables constant. The results are shown in Table 7, where purified products (P_2) are purified crude products P_1 by washing with dil HCl and then hot water.

Table 7. Effects of Cl_2 gas on the activation of organic carbonaceous materials

Material used	Pretreat	Product	Yield for charge [%]	Property					
				pH	M. B.	*Ca*	Cl′	Sm	*a*
Lignite (woody)	Cl_2	P_1	14.0	10.3	7.5	80	0.11	0.43	6.5
		P_2	—	6.5	6.5	93	0.03	0.24	4.7
	—	P_1	14.3	11.0	7.5	71	—	0.70	8.0
		P_2	—	6.7	7.0	88	—	0.42	5.5
Residual lignin (wood sugar)	Cl_2	P_1	16.0	10.5	7.0	68.4	0.13	0.65	—
		P_2	—	6.5	7.0	84.3	0.03	0.25	—
	—	P_1	12.0	11.0	7.5	70.0	—	0.80	—
		P_2	—	6.7	6.5	85.0	—	0.50	—

Table 8. Property of active carbons prepared by these processes

Active carbon (P_2)	Material used	Sugar sol. test	
		S_d	pH of sugar sol.
1	charcoal	62.3	5.72
2	lignite (woody)	54.0	5.46
Darco S-51	—	52.3	5.75
Darco G-60	—	54.6	5.05

Note Sugar sol.: conc. 50 Brix pH 7.0 stammer color value 51

These data are shown more effective improvement in the properties, e.g. water soluble matter, ash content, pH and decolorizing power, etc. Some decolorizing properties of carbons prepared by these processes are given in Table 8 in comparison with the other processes.

4. Conclusion

In the fluidized gasification process for the preparation of active carbons from organic carbonaceous materials and their carbonized products, the effective procedure of pretreating their granular particles with Cl_2 gas in a vertical tube after sifting or/and surface grinding operation, was introduced. The results indicated that both the yield and the quality of cyclone dusts were improved, from which it has been able to obtain uniformity in their activity at a minimum loss of Cl_2 gas.

From the operation data on fluidized gasification furnaces, in which pulverized brown coal was gasified by using steam and air as fluidizing agents, the effects of operating condition on the gasification and activation were derived.

1) There are the optimum feed rates according to the scale of furnaces. The optimum conditions for the gasification and for the activation are approximately the same. The activation is remarkably accelerated when $C_d <$ ca. 3%.

Based on the analytical data on cyclone dusts produced in continuous operations, their characteristics were discussed.

2) When dusts are sifted into three groups (x, y and z), usually certain relations are observed to exist among the ash contents, the activities and the sifting yields of these groups.

3) In proportion to the reduction of particle size, the ash content increases and the activity decreases gradually. In each particle, the activity is found to be highest on the surface and lowest at the core, so that it is possible to prepare higher active carbon by collecting more activated parts ground away from the surface of these particles.

The effects of pretreatment with Cl_2 gas on the activation were also described.

4) For carbonized materials like charcoal, the primary activated products, with or without sifting and surface grinding procedure, are treated with Cl_2 gas according to their adsorptive ability, and then the secondary activation is followed.

5) For such organic carbonaceous materials as lignite and the residual lignin in wood sugar manufacturing, etc., lignin is chlorinated in the presence of 10–20% moisture. Thus the reactivity is increased and the activating reaction is promoted.

(Received May 10, 1971)

Nomenclature

A :	sectional area of fluidized furnace	(m^2)
a :	ash content of dust or/and before washing with HCl sol.	(weight %)
a' :	ash content of dust after washing with HCl sol.	(weight %)
Ca :	caramel decolorizing index or/and before washing HCl sol.	(%)
Ca':	caramel decolorizing index after washing with HCl sol.	(%)
C_d :	average concentration of particle	(%)
G :	grinding yield	(weight %)
MB:	methylene blue test	(cc)
ΔP, $\Delta P'$:	pressure drop (observed, calculated)	(kg/m^2)
P_{300}, P_{500}, P_{750}:	fluidized gasification furnace of retort dia. 300, 500, 750 mm ϕ	
P_1, P_2:	Product before and after washing with HCl sol.	(−)
S :	sifting yield (Tyler's standard screen)	(%)
S_d :	decolorizing index for sugar sol.	(%)
S_m :	water soluble matter in product	(%)
t_h :	average holding time of particles	(min)
V :	volume of fluidized gasification furnace	(m^3)
V_d :	volume of fluidized particles	(m^3 or 1)
W_d :	weight of fluidized particles	(kg)
Y, Y':	yield of cyclone dust (observed, calculated)	(weight %)
η :	efficiency (cold)	(%)

Subscripts

x: particle retained on 24 mesh screen
y: particle retained between 24 and 42 mesh screen
z: $(=x+y)$ particle retained on 42 mesh screen

Literature cited

1) Batchelder, H. R., Sternberg, J.C.: I. E. C., **42**, 877 (1950).
2) Batchelder, H. R., Busche, R. M.: I. E. C. **45**, 1856 (1953).
3) Hayashi, G.: Fuel Soc. (Japan), **38**, 588 (1959).
4) Iwasaki, T., Yanai, H.: Chem. Eng. (Japan), **18**, 81 (1954).
5) Iwasaki, T., Yanai, H.: Japan Patent No. 178584 (Apr. 1950).
6) Terui, A.: Chem. Eng. (Japan), **23**, 318 (1959).
7) Terui, A.: Fuel soc. (Japan), **38**, 598 (1959).
8) Tochigi kasei Co. Ltd.: Yushi, **7**, 47 (1954).
9) Yanai, H.: Fuel Soc. (Japan), lecture (Aug. 1954).
10) Yanai, H.: Chem. Eng. (Japan), **26**, 518 (1962).
11) Yanai, H.: Chem. Eng. (Japan), **26**, 1089 (1962).
12) Yanai, H.: "Industrial Research Institute, Hokkaido" Report, (Aug. 1961).
13) Yanai, H.: Fuel Soc. (Japan), **41**, 976 (1962).
14) Yanai, H.: Wood Industry **23**, 162 (1968).
15) Yanai, H.: J. Chem. Soc. (Japan), **71**, 960 (1968).

The Secondary Activation of Petroleum (Texaco) Cracked Carbons[7)]

Hiroshi Yanai

Abstract

The properties of primary activated carbon of Texaco (A and C) and Fauser (B) processes should be different owing to the structure of furnace and operating conditions. These are similar to the cases where were gasified such carbonaceous materials as charcoal, lignite and brown coal by fluidized activation as described before. The operating conditions are conclusively effected on the nature of dusts. Therefore, these effects of a secondary activation on adsorbability and other properties should be influenced by the source of primary products, especially the operating pressure of the previous stage. This paper was discussed the mechanism of gaseous activation, comparing the properties of carbons being examined (petroleum cracked carbons) before and after the secondary activation.

1 Introduction

In recent years, it has been attempted to utilize the carbon that is essentially formed by the cracking of various hydrocarbons under conditions of incomplete combustion in the course of manufacturing a hydrogen gas. Since 1947, the present writers have been developed a series of the commercial plant separating the more activated carbon from the cyclone dust that is produced by the internal heating fluidized furnace from such carbonaceous materials as charcoal, lignite and brown coal as reported before[3)~6)]. In 1948, this process was started with Mitsui chemical Co. Ltd. in its endeavor to pioneer the fluidized bed reactor as a patent process[1)2)]. Judging the resulting data by comparison, similar experimental trials had been carried out in a certain Winkler generator. The following conclusion has already been reported in the previous paper[3)].

The operating conditions are conclusively effected on the nature of dusts. There are the optimum feed rates according to the scale of furnaces. The optimum conditions for the gasification and for the activation are approximately the same. The operations of all these processes are carried out at an atmospheric pressure. The Texaco and Fauser processes are similar to our process except that feed materials are replaced the carbonaceous solid materials by the hydrocarbon oils. The Texaco process illustrated in this paper is operating under pressure Therefore it has been attempted to activate secondarily these primary activated carbon by the method similar to the ordinary gaseous activation.

2 Experimental apparatus and its procedure

2-1 Sample

In order to solidify, suitable quantity of water is added to the cracked carbon

produced from different operating conditions, corresponding to A, B and C Co. Ltd.. Properties of these primary activated carbon are illustrated in Table 1, where A and C are the products of Texaco process and B is a product of Fauser process.

2-2 Activating apparatus

Diagrammatic apparatus for activation is shown in Fig 1. The reaction tube is made of quartz, being 3.5 cm in diameter, and 1 m in length. For the purpose of preheating, uniform distribution of activating gas and supporting a sample, the rolled stainless wire screen are arranged about 45 cm in length below the sample.

The sample is dried at 105°C for 48 hours and then the sample of about 15 g is charged into a reactor encircled by an electric furnace. The rising rate of temperature is regulated at 5°C/min, N_2 gas passing through, until it reaches to a certain temperature. The activating gas are passed through it at a constant flow rate of 2 l/min for a given time. The quantity and the analysis of generated gas are measured with the wet gas meter and the gas chromatographic procedure respectively. And the secondary activated carbons are estimated for the following items.

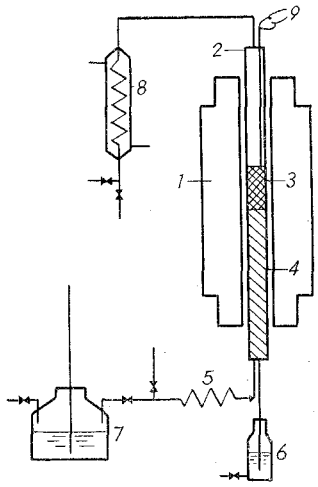


Fig. 1 Secondary activation apparatus
1: Furnace 2: Reactor 3: Sample
4: Supporting wire 5: Heater
6: Reservoir 7: Steam generator
8: Cooler 9: Thermocouple

Table 1 Properties of the primary activated carbon for comparison

			A	B	C
Ignition loss		%	0.5	0.4	0.4
P H			7.9	8.7	8.0
Specific filterability		%	97.0	26.0	63.0
Decolorizing power	M B	cc	7.0	19.5	12.5
	Caramel	%	73.2	91.2	80.8
	Sugar sol.	%	65.0	83.6	68.3

c. f By testing method of TAKEDA Co. Ltd.

2-3 Benzene adsorption test

Benzene adsorption test is carried out by the quarz spring balance[8] supported within a thermostat at a constant temperature of 20°C. Being exhausted the air for about 4 hours by a vacuum pump, the increase of weight are measured by the cathetometer, while maintaining at the constant concentration of benzene (220 g benzene per Nm^3 air) for 30 min.

2-4 Methylene blue test

Place 0.025 g of the dry carbon being tested in a 100 mℓ beaker. Add 25 mℓ of methylene blue solution of a given concentration ($3\sim6\times10^{-4}$ mol/ℓ), stirring for 25 min at 20°C and filter it by a suction. The light transmitted through the filtrate are measured by the photoelectric colorimeter (filter: 655 mμ).

2-5 Relative true density

It is extremely difficult to measure the true density of activated carbon exactly. Because of this, in this paper, it is necessary to compare the true density of a carbon being examined with the true density of a reference carbon that is kept as a standard for comparison. A mixture of the dry carbon being tested and the distilled water is boiled for an hour and filter through a Whatman paper. Again dry it at 105°C for 48 hours. Place this carbon in a pycnometer and add a distilled water. Allow a mixture to stand for 24 hours after stirring. Thus the relative values of true density are possible to calculate from the observed data.

3 Experimental result and its discussion

3-1 Effects of the activation temperature on the yield, the adsorptive capacity and the true density of the secondary activated carbon

These relations are given in Fig. 2 and 3. In proportion to the rise of temperature, the yield of the secondary activated carbon decreases. The relation between the activation temperature and the yield is approximately the same in the activation by either CO_2 gas or steam and there

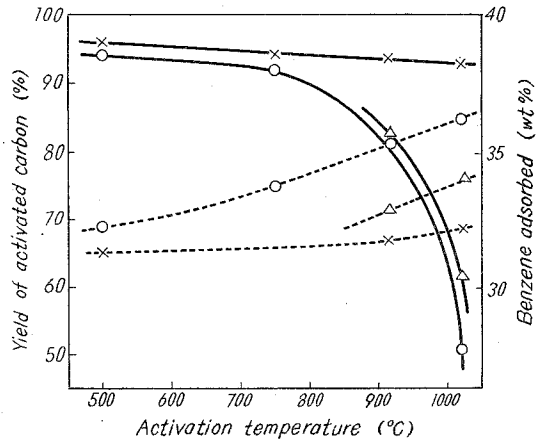


Fig.2 Effects of activation temperature on the yield and adsorbability of activated carbon

yield	adsorption	activation condition
—×—	····×····	N_2 1 hr
—○—	····○····	CO_2 1 hr
—△—	····△····	H_2O 10 min

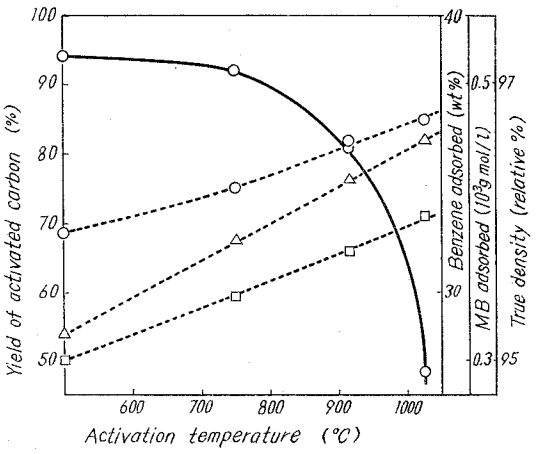


Fig. 3 Effects of activation temperature on the yield, adsorbability and true density. Primary activated carbon B
—○—: Yield ····○····: Benzene absorbed
····△····: M. B. adsorbed ····□····: True density

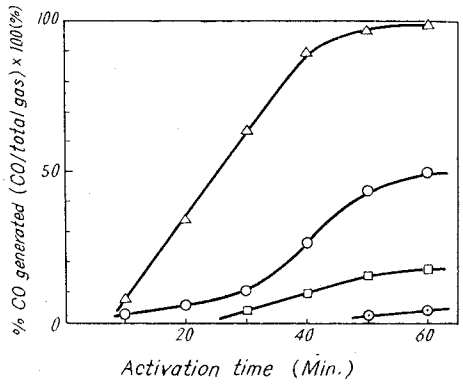


Fig. 4 Relation between activation condition and per cent of CO generated
(CO_2 gas activation of the primary carbon C)
△: 1030°C, ○: 915°C, □: 750°C
⊙: 500°C

is a break point near the temperature of 850°C. However in a case of N_2 gas, no significant effects are noticed on the activation. This is probably due to the gasification reaction.

The relation between activation conditions and CO gas (%) generated in the CO_2 gas activation of the primary activated carbon (C) is given in Fig 4. With the rise of temperature the equilibrium of the reaction, $C+CO_2 \rightleftharpoons 2\ CO$, is advanced toward the right hand. It is thus noticed that there is a intimate mutual relation among the per cent of CO gas generated, the decrease of yield, the increase of adsorbability and true density.

The primary activated carbons have been already activated at the temperature around 1400°C. When these carbons are secondarily activated by CO_2 gas at temperatures above 900°C the existence of a trace H_2 gas is detected at the beginning of these activation, as shown in Fig. 5. The amount of H_2 gas decreases with the passage of time and this completely disappears after 30 minutes. In view of this fact, it may be pointed out that the pores of the primary activated carbon are blocked up by the higher hydrocarbons at the end of the formation and these hydrocarbons are decomposed by the gaseous reaction. This may be one of the most reasonable clue to explain the mechanism of the increase of adsorptive capacity by means of the secondary activation[3].

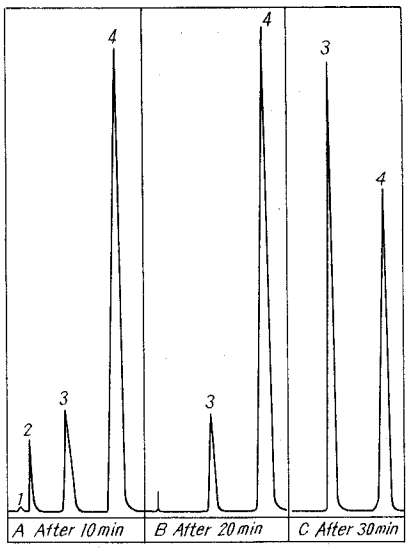


Fig. 5 H_2 gas generated at the course of CO_2 gas activation
Activation temp. 1030°C
Primary carbon C
1: H_2, 2: N_2, 3: CO, 4: CO_2 gas
Column (6 mm×2 m), Molecular sieve 5A, Carrier gas: He 30 mℓ/min, 40°C

3-2 Effects of the activation time on the yield, the adsorptive capacity and the true density of the secondary activated carbon

These relations are shown in Fig. 6. The yield extremely decreases from the beginning till 60 minutes of activation, conversely both the adsorptive capacity and the true density increase. The prolongation of

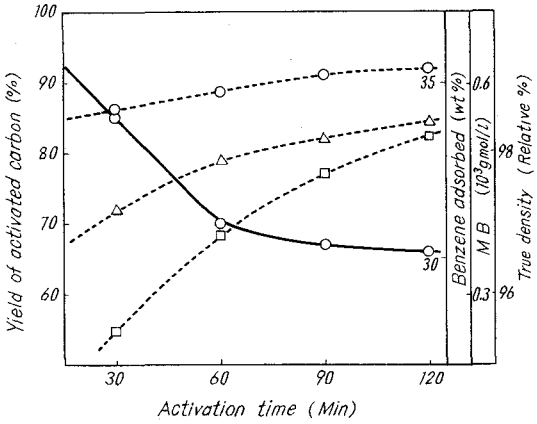


Fig. 6 Effects of activation time on the yield, adsorbability and true density (Relative), CO_2 gas activation 915°C of the primary carbon C

—○—: Yield ·····○·····: Benzene adsorbed ·····△·····: M B adsorbed ·····□·····: True density

the activation time is noticed a little effect on these properties. According to the economic consideration and the purpose of applications it is necessary to determine these activating conditions.

3-3 The primary activated carbon and the efficiency of the secondary activation

Comparing the properties of carbons being examined (A, B and C) before and after the secondary activation with the properties of a reference carbon that is kept as a standard for comparison, the calculated relative values are illustrated in Fig 7 as the efficiency of the secondary activation. The cracked carbons of the Texaco process are superior to the another one in the term of this efficiency.

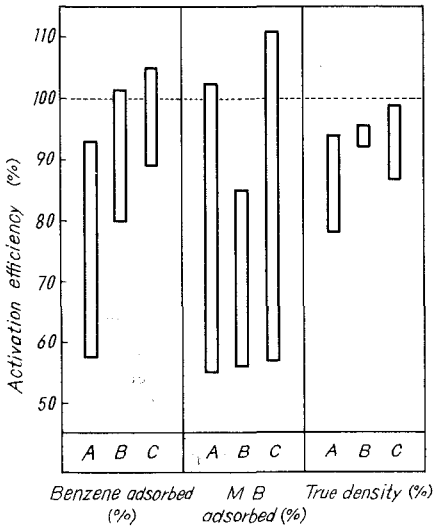


Fig. 7 Effects of the secondary activation on the sources of primary activated carbons
A, C: Texaco process
B: Fauser process

The properties of the primary activated carbon should be different owing to the structure of furnace and the operating conditions. These are similar to the cases where were gasified such carbonaceous materials as charcoal, lignite and brown coal by the internal heating fluidized furnace[2)~6)]. The carbons of A and C are produced under considerable pressure by the Texaco process. In comparison between A and C, in a case of A it is consequently possible to recognize that the oil is excessively feeded per inner volume of reactor beyond the optimum feed rate. The carbon of B is produced at the ordinary pressure by the Fauser process. The operating conditions in these cases seem to produce some significant effects on the efficiency of the secondary activation, although these are not possible to

know in datails. One may be expected the intimate relations between the pressure operation and the production of the enclosed pores with higher hydrocarbons. However, further investigations are necessary on this subject.

3-4 X-ray diffraction analyse and electron microscopic photograph

The results of X-ray diffraction regarding the carbons (C) before and after the activation are illustrated in Fig 8. Since the primary activated carbons are produced at temperatures around 1400°C, no change is noticed in the structure of crystallites by the secondary activation of 1000°C or less.

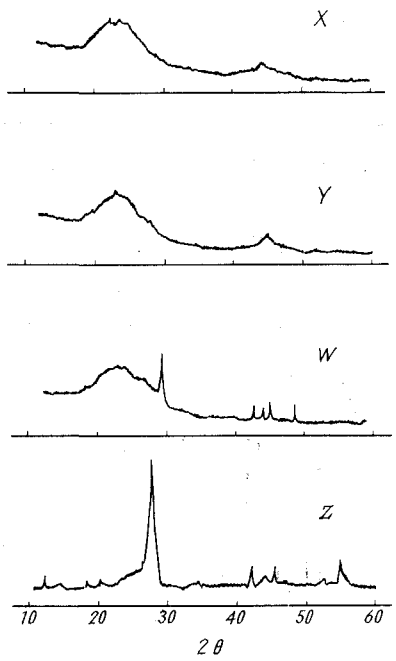


Fig. 8 X-ray diffraction photograph of the primary (X), the secondary (Y), crude activated carbon (C), charcoal (W) and graphite (Z) Time const. 1, Multiplier 1, Ratemeter 16, 30 KV, 15 mA

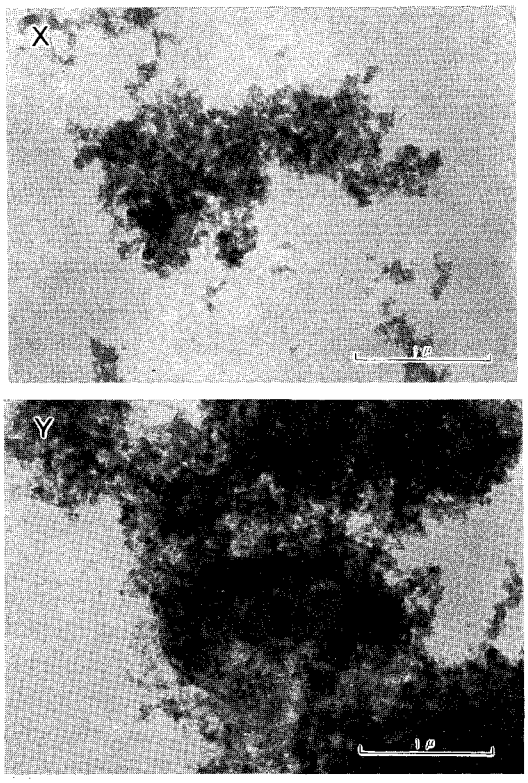


Fig. 9 Electron microscopic photograph of the primary carbon (C) (X) and the secondary activated carbon C (Y)

The electron microscopic photographs for the same sample are shown in Fig 9. According to these photographs, it is confirmed that carbon particles are congregated each other to a considerable degree as the result of a secondary treatment in either carbons of A, B and C. At the end of the period producing so-called amorphous substances having the porous structure the pores of the primary activated carbon are blocked up owing to the higher hydrocarbons deposited on the surface during the cooling stage of exit gases. For this reason, the adsorptive capacity is greatly reduced. However these deposited hydrocarbons

are decomposed and gasified in the course of the secondary activation[3)7)]. Consequently the removal of the hydrocarbons is supposed to leave the carbon surface free to attract and adsorb other substances and then these carbons show a tendency to the formation of an assembly, because of the attractive force of carbon particles themselves. Thus the surface area is increased and a tremendus porous structure is developed.

4 Conclusion

The utilization of Texaco and Fauser cracked carbons (now called primary activated carbon) with a fixed bed reactor by the treatment of oxdizing agents-steam, air, carbon dioxide was studied. The mechanisms of this secondary activation were also studied with reference to the results of X-ray diffraction analysis, electron microscope and other physical adsorption techniques. The results are as follows:

It is possible to recognize that to a large degree the activity of primary activated carbons depend upon the gasification condition of crude petroleum, as well as charcoal, lignite and brown coal described in the previous papers and the mechanisms of a secondary activation are covered by a preferential oxidation of hydrocarbons which had been deposited on the surface during the previous stage. Therefore, these effects of a secondary activation on adsorbability and other properties are influenced by the source of primary products, especially the operating pressure of the previous stage. According to electron microscopic photographs, it is confirmed that carbon particles are congregated each other to a considerable degree as the result of a secondary treatment, and thus the surface area is increased and a very porous structure is developed.

(Received May 10, 1971)

Literature cited

1) Iwasaki, T., Yanai, H.: Japan Patent No. 178584 (Apr. 1950).
2) Iwasaki, T., Yanai, H.: Chem. Eng. (Japan), **18**, 81 (1954).
3) Yanai, H.: Chem. Eng. (Japan), **26**, 518 (1962)
4) Yanai, H.: Chem. Eng. (Japan), **26**, 1089 (1962).
5) Yanai, H.: Fuel Soc. (Japan), **41**, 976 (1962).
6) Yanai, H.: Wood Ind., **23**, 162 (1968).
7) Yanai, H.: J. Chem. Soc. (Japan), **71**, 960 (1968).
8) J. W. McBain, A. M. Bakr: J. Am. Chem. Soc., **48**, 690 (1926).

回分横型攪拌槽の気液有効接触面積

安藤公二・八柳正弘
内藤憲良・田保英明

Studies on the Effective Interfacial Area in the Batch Horizontal Stirred Vessel

Koji Ando, Masahiro Hachiyanagi, Noriyoshi Naito
and Hideaki Tabo

Abstract

These studies were made on the transfer rate of oxygen into sodium sulphite solution in the presence of Cu^{++} or Co^{++} catalyst in the horizontal stirred vessel.

Aparatus used were cylindrical vessels, sized 15.0 cm in diameter, agitated by turbin type impellers.

Results obtained were as follows:

1) In the state A_1, in which the liquid is splashed violently by the impeller in the vessel, the effective interfacial area is obtained to be linear with Froudo No.

2) The overall coefficient of mass transfer K_G was nearly constant.

I. 緒　　言

ガス吸収装置としての横型攪拌槽の性能については，すでに美坂[1]やGanzら[2),3)]の連続装置による一連の実用化実験が報告されている。しかし，その性能を規定する気液有効接触面積と槽内流動状態との関係についての基礎的考察は行なわれていない。

著者ら[4)~6)]は，さきに，横型攪拌槽内の流動状態が，攪拌羽根基準のフルード数および液量率によって2つのパターンに大別されることを示し，所要動力，混合時間および総括吸収容量係数と操作条件との関係は，流動状態によってそれぞれ異なることを報告した。

槽内流動状態と気液有効接触面積との関係を，回分横型攪拌槽について実験的にもとめたのが本報告であり，気液有効接触面積もまた大別される流動状態それぞれについて，異なった相関関係を示すことをみいだした。

II. 測定法および実験装置

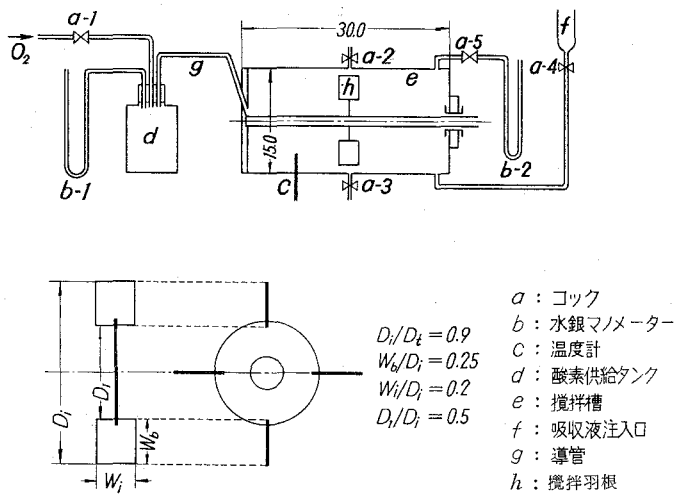
II·1 気液有効接触面積の測定法

気液有効接触面積の測定は，吉田らの化学反応を利用する方法[7)]によった。用いた系は，

亜硫酸ソーダ水溶液（初濃度 0.1 mol/ℓ)—純酸素系であって，Cu^{++} イオン（10^{-4} mol $CuSO_4$/ℓ）を触媒として液相の物質移動が律速となるような条件下で液相物質移動容量係数 k_La を求め，また，Co^{++} イオン（10^{-4} mol $CoCl_2$/ℓ）を触媒として，反応律速で液相物質移動係数 k'_L が計算可能な条件下で物質移動容量係数 k'_La を求め，k_La, k'_La, k'_L から気液有効接触面積 a を算出した。

II·2　実験装置および実験方法

実験装置の概要を第1図に示した。攪拌槽と攪拌羽根は既報[4)~6)]に用いたものの内，槽径 D_t=15.0 cm のものを用いた。図中のコック a-1～4 を閉じれば，導管 g で連絡された攪拌槽 e と酸素供給タンク d は外界から遮断される。槽内圧力（大気圧との差）Δp を一定時間ごとに測定し，ガス吸収によって攪拌槽内の酸素圧が減少する速度から (1) 式により吸収液単位体積当りの吸収速度 w を算出した。



第1図　実　験　装　置

$$w=\frac{1}{R^*T}\cdot\frac{V_s-V_l}{V_l}\cdot\frac{d\Delta p}{d\theta} \qquad (1)$$

ここで V_s は密閉された装置系内の全容積であり，本装置では 15.9 ℓ である。V_l は吸収液の体積，R^* はガス定数，T は系内酸素ガスの温度である。

III.　実　験　結　果

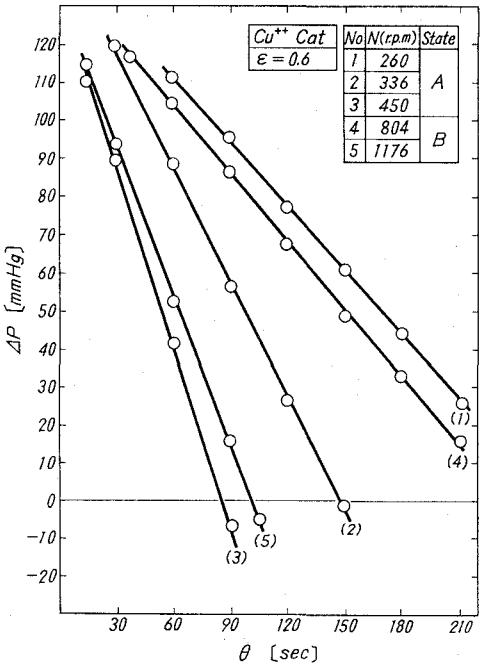
III·1　液相物質移動容量係数（物理吸収）k_La の算出

Cu^{++} イオンを触媒とした場合の槽内圧力（大気圧との差）Δp と操作時間 θ との関係を示す代表例を第2図に示した。槽内圧力は操作時間とともにほぼ直線的に減少し，槽内酸素圧の減少によって表わされる吸収速度は，本実験範囲内においては，槽内液濃度に依存せぬものと

仮定出来る。実験時の槽内圧力の時間的変化から，各時点における槽内酸素圧 p_{O_2} を求め，その減少速度から総括吸収容量係数を次のように定義した。ここでは，液本体中の酸素分圧を零[7),8)]としている。

$$K_G a = w/(p_{O_2} - 0) \qquad (2)$$

気相の抵抗を無視し，ヘンリー定数に対する塩類の影響を Van Krevelen らの方法[9)]で推算し，$k_L a$ を求めた。Cu^{++} イオンを触媒とする場合の吸収は，本実験の範囲では，液相における酸素の拡散によって律速されると考えられ，この場合の $k_L a$ はそのまま物理吸収の $k_L a$ と考え[7)]てよい。

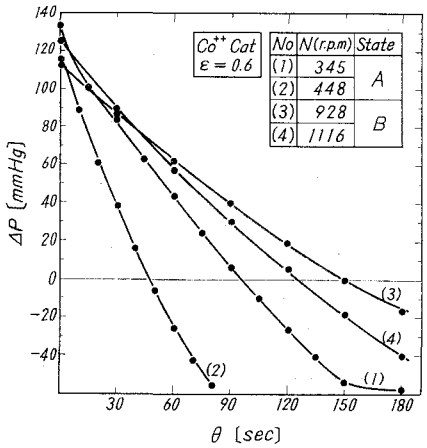


第2図　Δp と θ の関係 (Cu^{++} 触媒)

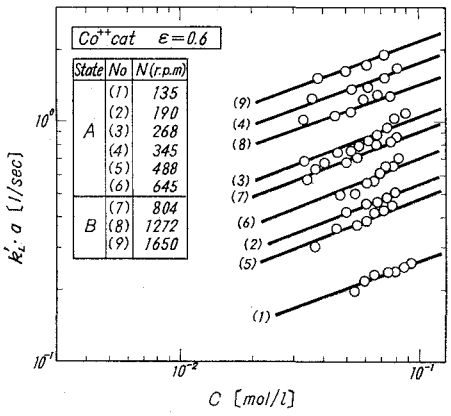
III・2　気液有効接触面積 a の算出

第3図に Co^{++} イオン触媒の場合の槽内圧力 Δp と操作時間 θ の関係の一例を示した。Co^{++} イオン触媒の場合は Cu^{++} イオン触媒の場合と異なり，槽内圧力の変化速度は操作時間と共に減少し，したがって，吸収速度は亜硫酸ソーダ濃度に依存することとなる。第4図は第3図の関係から，ヘンリー定数 $H=7.80\times10^5$ atm・cm³/mol O_2 として，前項 III・1 に準じて算出した液相物質移動容量係数 $k'_L a$ と亜硫酸ソーダ濃度 C の関係であり，次式の関係が表われている。

$$k'_L a \propto C^{\frac{1}{2}} \qquad (3)$$



第3図　Δp と θ の関係 (Co^{++} 触媒)



第4図　$k'_L a$ と C の関係 (Co^{++} 触媒)

以後の実験データの処理は吉田ら[10]の手順に従った。Co^{++} イオンを触媒とする場合には，Cu^{++} イオンを触媒とする場合より吸収速度は大きく，反応律速と考えられるが，それを確かめるため，同一操作条件における Co^{++} イオン触媒の場合の k'_La と Cu^{++} イオンの場合の k_La の比から反応吸収係数 $\beta=k'_La/k_La$ を求め，Van Krevelen らの相関[11]

$$r=\frac{\sqrt{kCD_f}}{k_L} \tag{4}$$

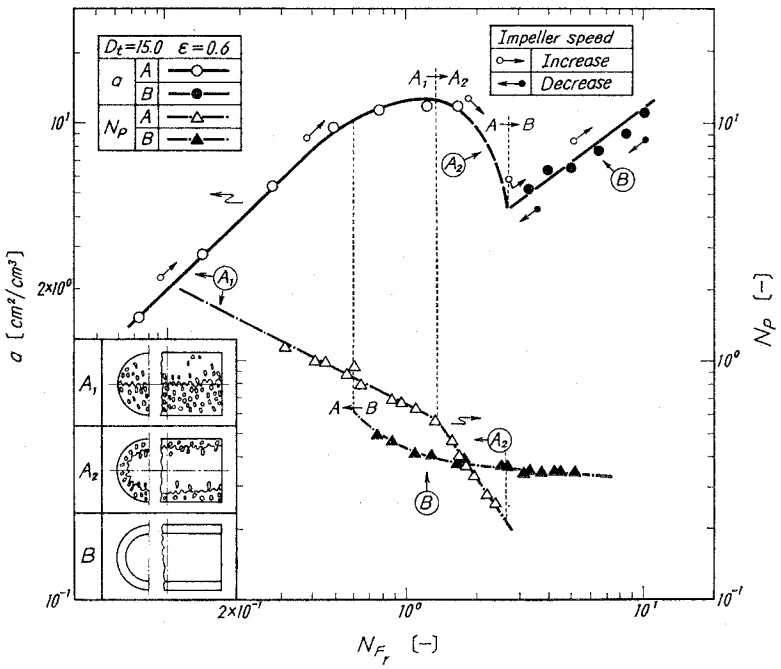
の r が $\beta \fallingdotseq r$ と近似出来る条件 $(\beta>3)$ を各データについて確認した。ここで k は反応速度定数，D_f は吸収液中の酸素の拡散係数である。

Co^{++} イオン使用の場合の反応速度定数 k を斎藤ら[14]の実験式から求め，$2.18\times10^3\ \ell\cdot mol/sec$ とした。この式は矢木・井上[13]の式とほとんど一致している。また 20°C における 0.1 mol/ℓ の亜硫酸ソーダ水溶液中の酸素の拡散係数 D_f を吉田ら[14]の実験式より $1.85\times10^{-5}\ cm^2/sec$ と推算し，(5) 式から気液有効接触面積 a を得た。

$$a=\frac{k'_L\cdot a}{\sqrt{k\cdot C\cdot D_f}} \tag{5}$$

III·3　気液有効接触面積 a とフルード数との関係

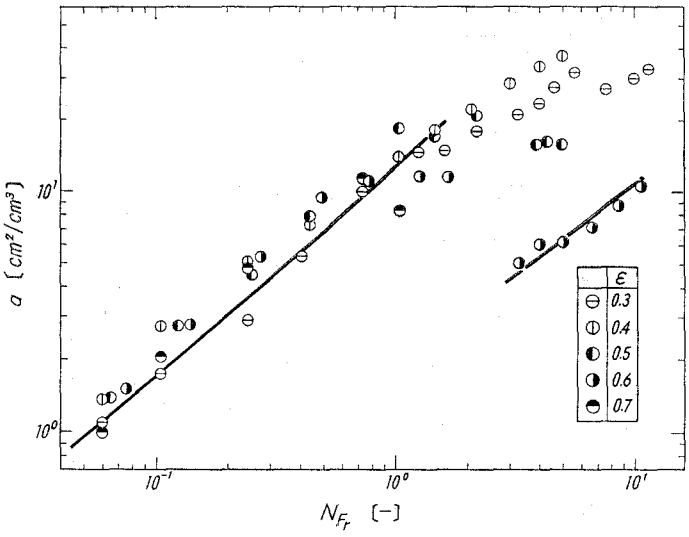
第5図に上記の手順で求めた気液有効接触面積と槽内流動状態を規定[4]するフルード数 N_{F_r} の関係を示した。本実験と同型の装置によって求めた動力数[4),15]は，本実験範囲では，レ



第5図　a と N_{F_r}, N_P と N_{F_r} の相関

イノルズ数にほとんど関係せず，フルード数，液量率によって表わしうることが実験的に明らかとなったので，別報[6]と同様，吸収速度に関与する流動状態は，フルード数，液量率によって表わしうるものと仮定した。図中点線は槽内液流動状態の転移フルード数を示したものであり，同図に含めた動力数とフルード数との関数関係の変化点[4]に対応している。A_2 状態に対応する気液有効接触面積は測定されていないが，$A_1 \cdot A_2$ 転移点近傍を最大値として，図中破線のごとく，気液有効接触面積は減少すると思われる。以上のようなフルード数との対応関係は，別報[6] $K_G a$ とフルード数との関係においても得られている。

液量率 ε が異なる場合について，気液有効接触面積とフルード数との関係を第6図に示したが，液量率の影響は，データのバラツキの内部に含まれ，その影響は現われていない。すなわち，ガス吸収操作に適当と考えられる A_1 状態[6]では，装置規模の影響は明らかではないが，異なる液量率を含め，気液有効接触面積は，ほぼフルード数に比例して増加している。



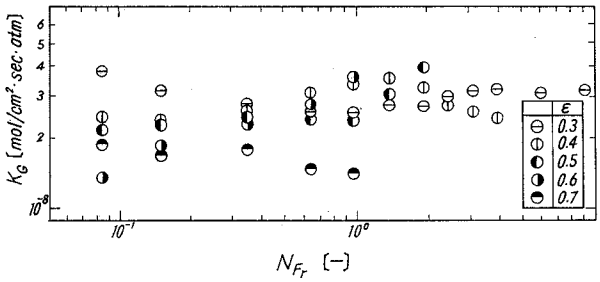
第6図　a と N_{Fr} の相関 ($\varepsilon=0.3\sim0.7$)

B 状態のデータは，$\varepsilon=0.6$ のみであり，液量率の影響は明らかでないが，その流動状態を完全な中空状態と仮定すると，円筒形の気液界面積は 0.28 cm²/cm³ と計算される。実測の気液有効接触面積は 5～10 cm²/cm³ であり計算値とオーダーが異なる。観察によれば，攪拌羽根の近傍に微小な気泡が無数に存在する。したがって，B 状態における気液有効接触面積は，円筒状の気液界面積よりも，攪拌羽根周辺の気泡による気液界面積に依存していると推測される。

注 1.　本実験のレイノルズ数とフルード数の範囲は，$N_{Re}=4\times10^4\sim7\times10^5$，$N_{Fr}=0.07\sim20$ である。
注 2.　液量率 ε：攪拌槽容積 V_o に対する吸収液体積 V_l の割合，即ち $\varepsilon=V_l/V_o$

III·4　総括物質移動係数 K_G とフルード数との関係

総括吸収容量係数 K_Ga と III·3 で求めた気液有効接触面積 a より酸素—亜硫酸ソーダ系の総括物質移動係数 K_G を求め，K_G とフルード数との関係として第7図に示した。バラツキは大きいが，フルード数，液量率の影響は現われず，K_G は $1.5\sim4\times10^{-8}$ mol/cm²·sec·atm の範囲にある。したがって，本装置におけるフルード数の変化に対応した総括吸収容量係数 K_Ga の変化[6]は，総括物質移動係数 K_G よりも気液有効接触面積 a とフルード数の対応関係に依存していることとなる。



第7図　K_G と N_{F_r} の相関 ($\varepsilon=0.3\sim0.7$)

加藤[8]らは，気液流動層の総括物質移動容量係数を亜硫酸ソーダ—空気系について求め，気泡の大きさにかかわらず $K_G \doteqdot 9\times10^4$ kg·mol/m²·hr·atm $=2.5\times10^{-8}$ mol/cm²·sec·atm となると報告しており，本実験で得られた K_G と同じオーダーを示している。

IV.　結　　言

直径 15.0 cm，槽径に対して2倍の長さを有する横型攪拌槽を用い，1段4枚羽根タービン攪拌羽根を中央部に設置し，純酸素—亜硫酸ソーダ溶液系のガス吸収実験を Cu^{++} イオンあるいは Co^{++} イオンを触媒として回分系で行ない，槽内液流動状態の変化を規定する攪拌羽根基準のフルード数，液量率と気液有効接触面積，総括物質移動係数との関係を検討した。得られた結果が下記である。

1)　気液有効接触面積は，槽内液の流動状態ごとに異なった相関関係を示し，A_1 状態においては，フルード数にほぼ比例する。

2)　総括物質移動係数は，フルード数，液量率にかかわらず，ほぼ一定値を示した。

(昭和46. 5. 20受理)

使　用　記　号

a	:	気液有効接触面積	[cm²/cm³]
c	:	亜硫酸ソーダ濃度	[g-mol/ℓ]
D_f	:	拡散係数	[cm²/sec]
D_i	:	攪拌羽根の直径	[cm]
g	:	重力の加速度	[cm/sec²]
g_c	:	重力換算係数	[g·cm/sec²·G]
H	:	ヘンリー定数	[atm·cm³/mol O_2]
K_G	:	気相基準の総括物質移動係数	[g-mol O_2/cm²·sec·atm]
K_Ga	:	気相基準の総括吸収容量係数	[g-mol O_2/cm³·sec·atm]
k	:	反応速度定数	[ℓ/mol·sec]
k_L	:	液相物質移動係数	[cm/sec]
k_La	:	液相物質移動容量係数（物理吸収）	[1/sec]
k'_La	:	液相物質移動容量係数（化学吸収）	[1/sec]
N	:	攪拌羽根回転速度	[1/min]
N_P	:	動力数（$Pg_c/n^3D_i^5$）	[—]
N_{F_r}	:	攪拌羽根基準のフルード数（$=n^2D_i/g$）	[—]
N_{R_e}	:	攪拌羽根基準のレイノルズ数（$=\rho nD_i^2/\mu$）	[—]
n	:	攪拌羽根回転速度	[1/sec]
P	:	攪拌所要動力	[G·cm/sec]
p_{O_2}	:	槽内酸素圧	[atm]
Δp	:	槽内圧力と大気圧の差	[mmHg]
R^*	:	ガス定数	[mmHg·cm³/mol·°K]
T	:	密閉された装置系内酸素の絶体温度	[°K]
V_o	:	槽の容積	[cm³]
V_l	:	吸収液の体積	[cm³]
V_s	:	密閉されれ装置系内酸素の体積	[cm³]
w	:	ガス吸収速度	[g-mol O_2/sec·cm³]
β	:	反応吸収係数	[—]
γ	:	活量係数	]—]
ε	:	液量率（$=V_l/V_o$）	[—]
θ	:	時　　間	[sec]

文　　献

1) 美坂康有： 北海道大学学位論文 (1967).
2) Ganz, S. N.,: Zh. Prikl. Khim., **30**, 1311 (1957).
3) Ganz, S. N. and Lokshin, M. A.,: Zh. Prikl. Khim., **31**, 191 (1958).
4) 安藤公二・原　弘・遠藤一夫： 化学工学, **35**, 466 (1971).
5) 安藤公二・原　弘・遠藤一夫： 化学工学, **35**, 102 (1971).
6) 安藤公二・原　弘・遠藤一夫： 化学工学, **35**, (1971), (12 号掲載予定).
7) 吉田文武・池田明禧・今川修平・三津喜温： Ind. Eng. Chem., **52**, 435 (1960).
8) 加藤康夫・森田　繁： 化学工学, **26**, 1134 (1962).
9) Van Krevelen, D. W. and Hoftijzer, P. J.,: Chim. Ind. XXIeme Congr. Int. Chim. Ind. 168 (1948).
10) 植野宗治・谷山　宰・吉田文武： 化学工学協会第 32 年会講演要旨集, 114 (1967).
11) Hoftijzer, P. J. and VanKrevelen, D. W.,: Trans. Instn. Chem. Engrs., **32**, Supplt. S. 60 (1954).
12) 斎藤弘太郎・服部　宏： 化学工学協会第 27 年会講演要旨集, 48 (1962).
13) 矢木　栄・井上博愛： Chem. Eng. Sci. **17**, 411 (1962).
14) 吉田文武・安西　茂・大島宣雄： 第 4 回反応工学シンポジウム講演要旨集, 76.
15) 玉木康夫・伊藤四郎： 化学工学協会第 2 回秋季大会講演要旨集, C 102 (1968).

骨の中の微量成分に関する地球化学的研究 (VIII)

北海道各地の遺跡—ポンナイ，北黄金，若生，絵鞆，礼文華，高砂，有珠，崎守—から出土した骨のマンガン含量とその年代との関係

下 田 信 男

The Geochemical Study on the Minor Constituents in Bones (VIII)

On the Relation between the Manganese Content and the Age of the Bones from the Cites in Hokkaido—the Ponnai, the Kitakogane, the Wakkaoi, the Etomo, the Rebunge, the Takasago, the Usu and the Sakimori

Nobuo Shimoda

Abstract

A new age-indicator for bones in its manganese content, which increases remarkably in the course of geological and archaeological time, has been proposed by the author. Points plotted in a sheet of log. paper together with the geologically and archaeologically presumed time and their manganese content of bones from the several districts of Japan and Taiwan give a smooth curve. The samelike relation has been found for the bones dug up from the foreign countries. Moreover, the reliability of this method has been tested.

In consideration of the relation between the manganese content and the age of the bones found in the cite in Hokkaido—the Ponnai, the Kitakogane, the Wakkaoi, the Etomo, the Rebunge, the Takasago, the Usu and the Sakimori—, the kind of and the content of shells in the soil, and the pH and the manganese content of the soil which the bones were dug up from have been taken into account. The manganese content of bones which were dug up from the soil (about pH=9) including the shells of oyster is smaller than that manganese content of bones which were dug up from the soil not including them. And, the bones dug up from the blackish soil at Sakimori which does not include the shells, contain more manganese than the bones dug up from the soil which does not include them.

If the manganese method is applied to the bones dug up from the cite in consideration of the kind of and the content of shells in the soil which includes the bones, the appearances of the bone, and the pH and the manganese content of the soil, this method will be more useful.

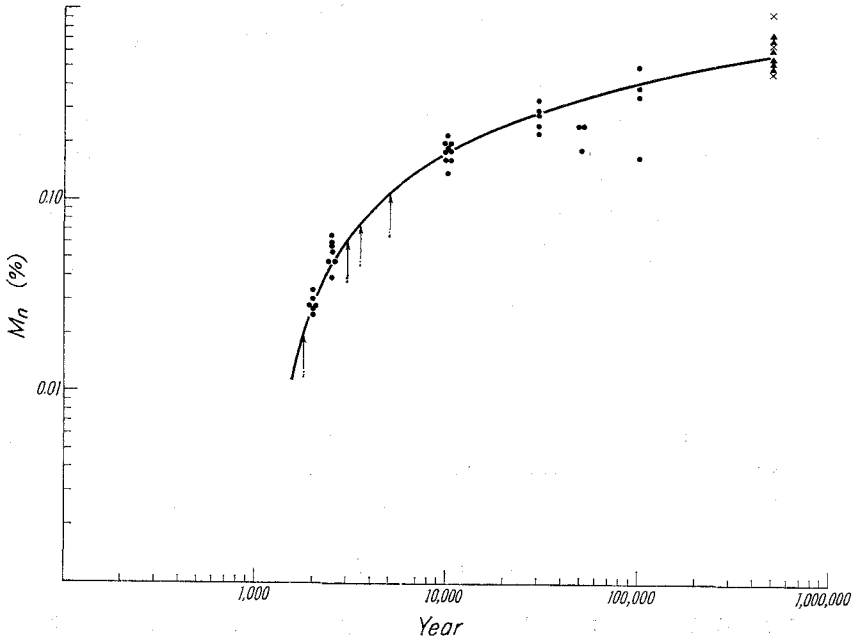
I. 緒　　言

遺跡から出土した骨のマンガン含量とそれらの年代との間には，スムースな関係があることが見出された[1)~6)]。このような，骨の中のマンガン含量やフッ素含量[7)]によって骨の年代を

判別しようとする相対年代決定法は，マンガンやフッ素の骨への濃縮の速さが，骨の埋没していた土壌の性質，その土地の気候，風土等の因子によって影響されるため，その有効性は乏しいと考えられるが，骨のマンガン含量と年代との間に密接な関係のあることは国内[1)~6)]および国外[8)]の遺跡から出土した骨について十分にみとめられた。しかし，国内および国外の遺跡からえられた骨のうちには，すでに作られた骨のマンガン含量と年代との関係を示す曲線-1および曲線-2[8),9)]からはずれるものがあり，このような事例を説明するためには，そのような骨の埋没環境をあきらかにしなければならないとおもわれる。さきに，埋没環境のうち，骨へのマンガンの濃縮の速さに関係があり，容易に測定しやすい因子として，土壌の pH とマンガン含量をあげ，入江遺跡から出土する骨について考察を加えた[10)]。

さらに，他の遺跡から出土する骨についても，そのマンガン含量と年代との関係を土壌の pH とマンガン含量をあわせ考えて考察をすすめたい。

さきに，マンガン含量による骨の相対年代決定法の原理[3)]を述べたさいに，貝層（土壌をふくむ）中，または貝層に接近する土壌では pH は大きくなり，土壌中の水分のマンガン含量（フッ素含量も同じように）は減少し，そのような環境から出土する骨は，その年代が古いのにもかかわらず，マンガン含量は小さくなることを述べた。大英博物館からおくられた骨についても，年代が古いものであるにもかかわらず，マンガン含量が少ないものがあった。この事実は，日本の遺跡から出土した骨と対比することによってその骨の出土環境を推定することができた。



第1図　骨のマンガン含有量と考古学的推定年代との関係

今回の報告では，北海道内の遺跡で，混土貝層や黒色土中に埋没していた骨のマンガン含量を測定し，その結果を骨が埋没していた土壌の pH やマンガン含量から考察した結果を報告する。

II. 実　　験

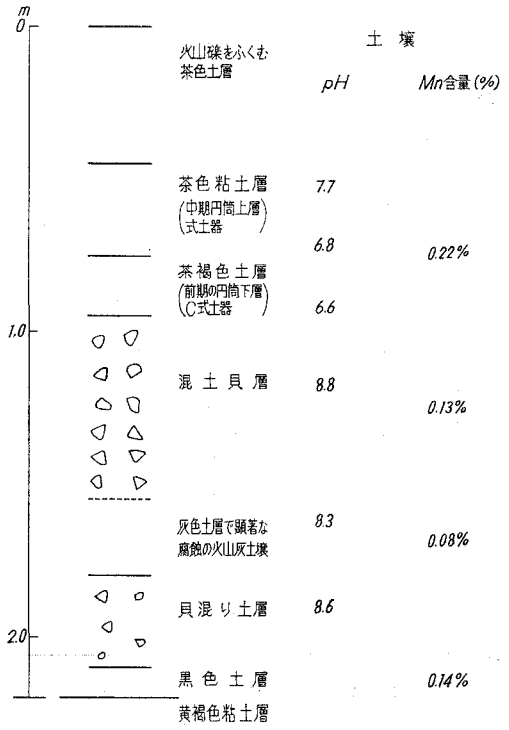
骨のマンガン含量，土壌のマンガン含量，土壌の pH いずれも前報と同様な方法によって測定した。

III. 分 析 結 果

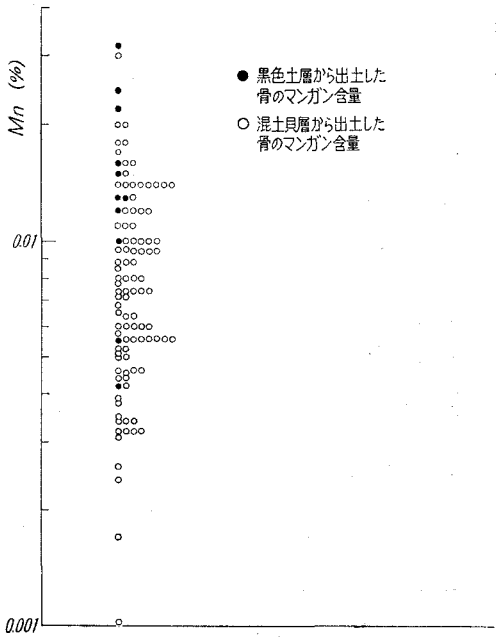
ポンナイ，北黄金，若生，絵鞆，礼文華，高砂，有珠，崎守等各遺跡の出土層，土壌の pH および土壌のマンガン含量，骨のマンガン含量を第 2～第 19 図に示す。

IV. 考　　察

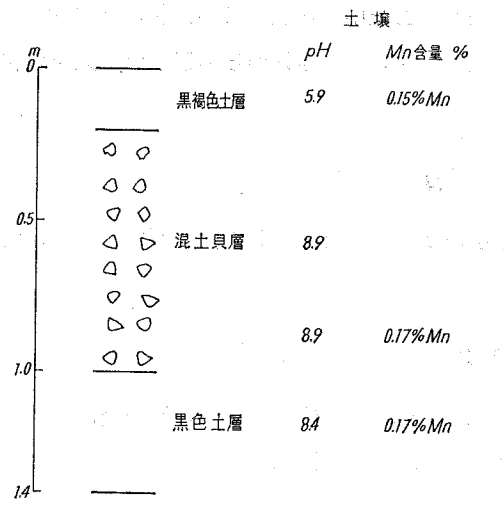
今回の報告では，各遺跡から出土する骨を個々の出土層にわけることよりも国外の非常に古い年代の骨との比較ということに主眼をおき，各遺跡の出土層別のマンガン含量と年代との関係についての考察は別の機会に報告する。



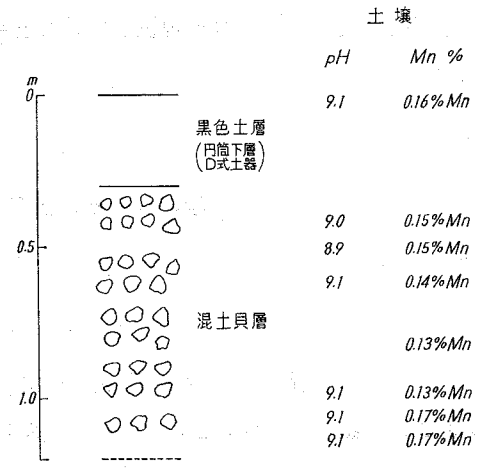
第 2 図　本輪ポンナイ遺跡（西北隅）



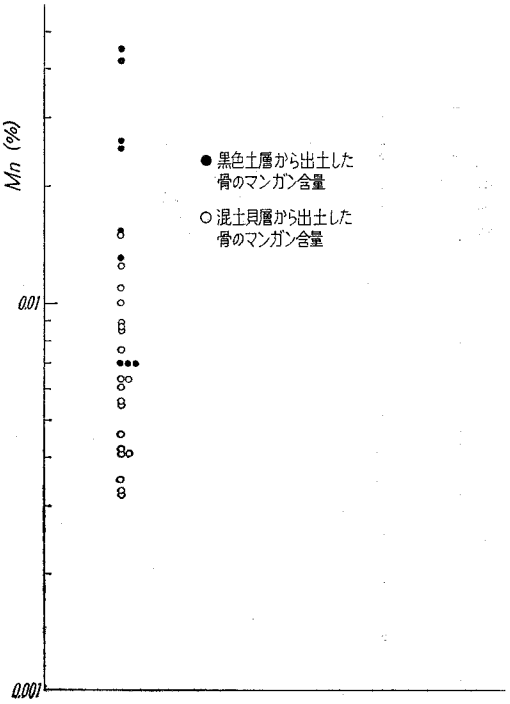
第 3 図　本輪西ポンナイ遺跡から出土した骨のマンガン含量



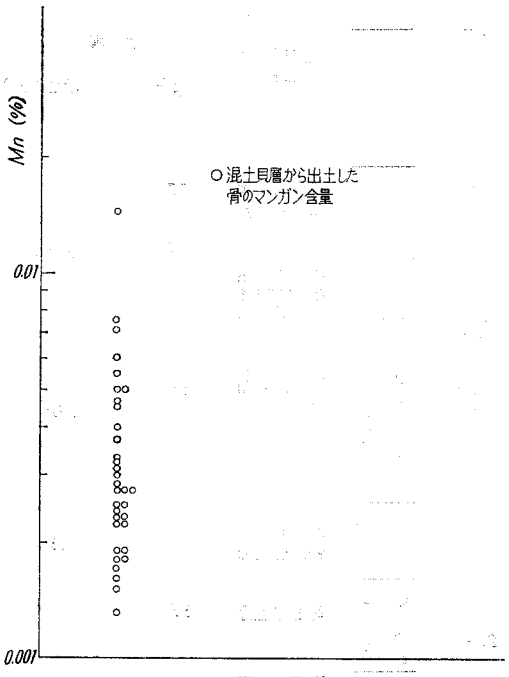
第4図 北黄金遺跡



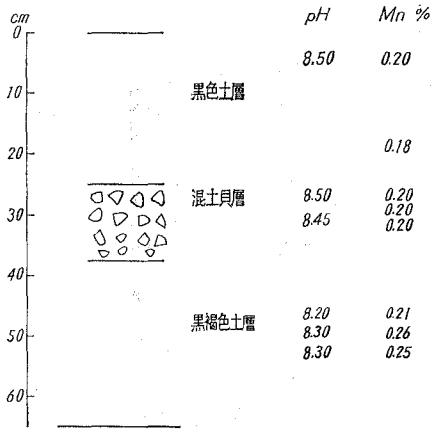
第6図 若生遺跡



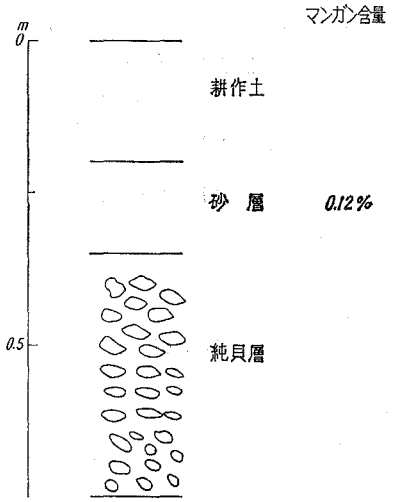
第5図 北黄金遺跡から出土した骨のマンガン含量



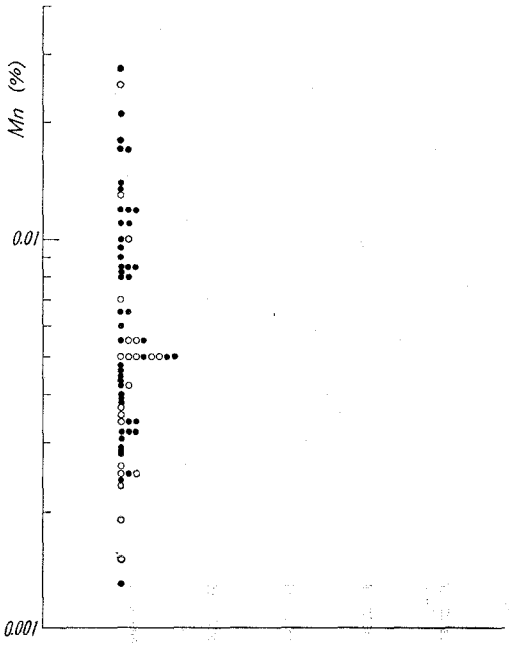
第7図 若生遺跡から出土した骨のマンガン含量



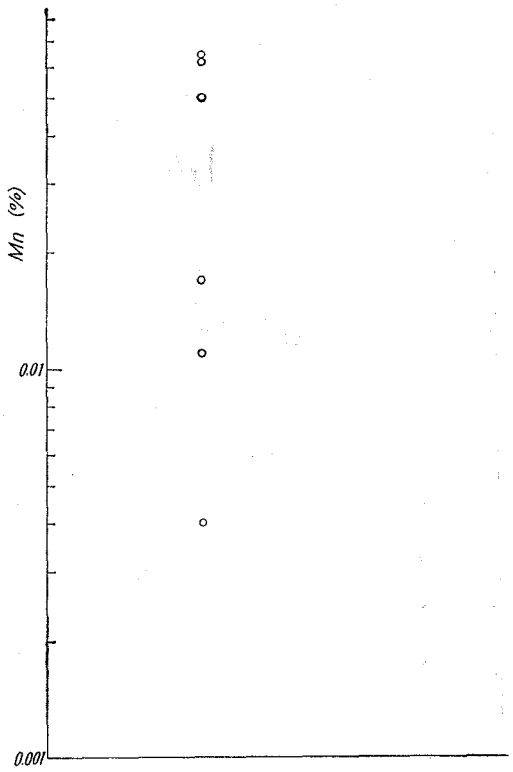
第8図 絵 鞆 遺 跡



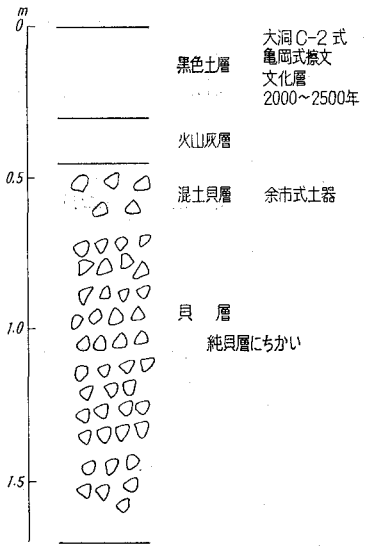
第10図 礼 文 華 遺 跡



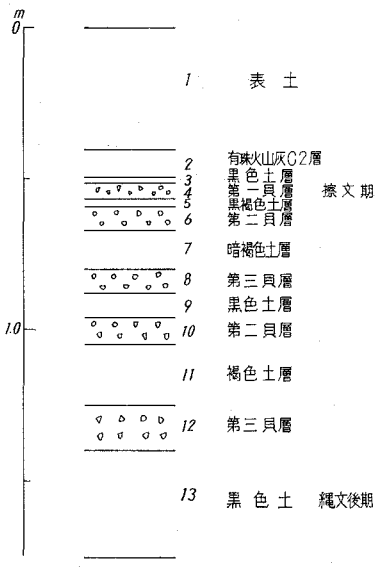
第9図 絵鞆遺跡から出土した骨のマンガン含量



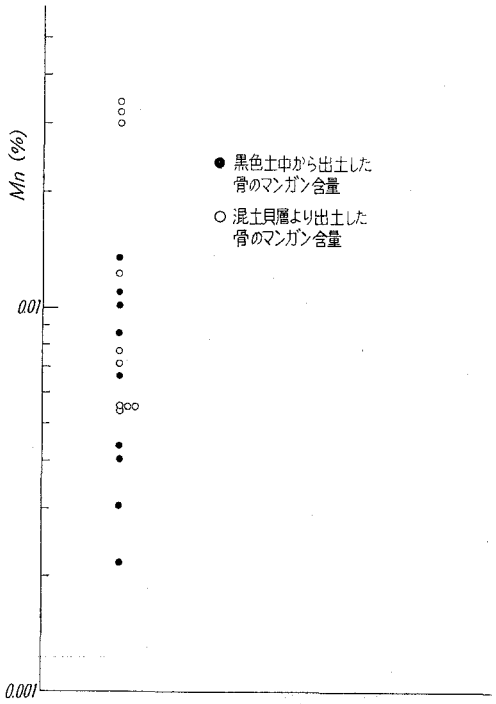
第11図 礼文華遺跡から出土した骨のマンガン含量



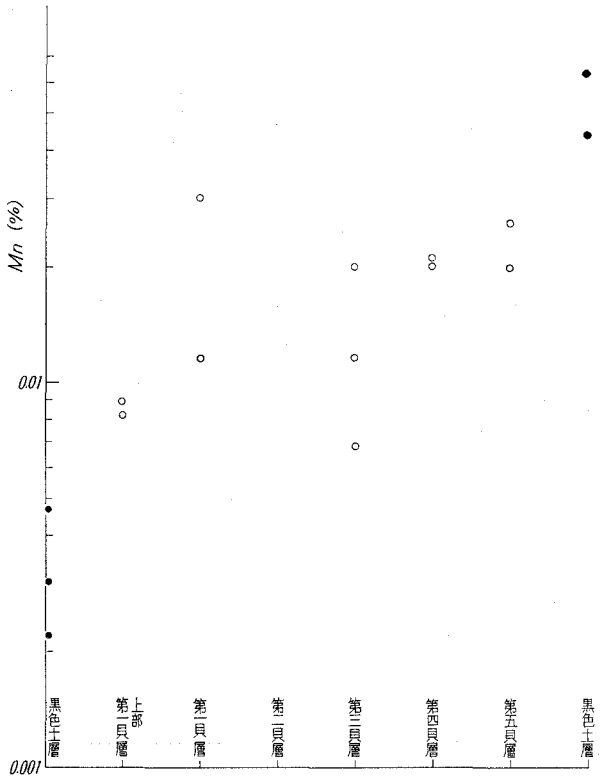
第12図 高砂遺跡



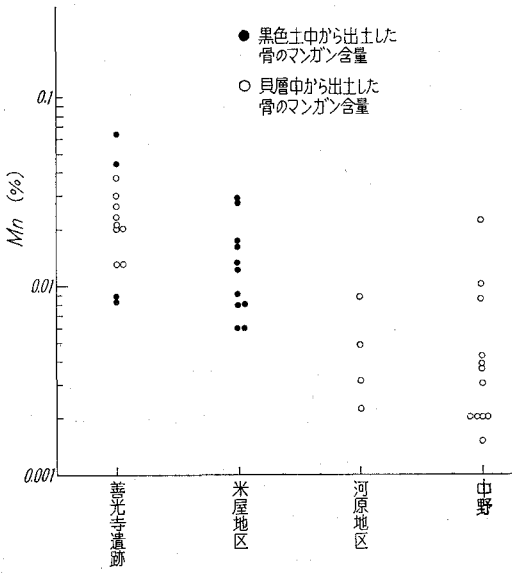
第14図 有珠善光寺遺跡



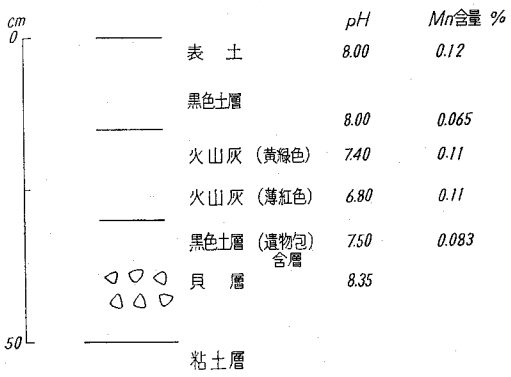
第13図 高砂遺跡から出土した骨のマンガン含量



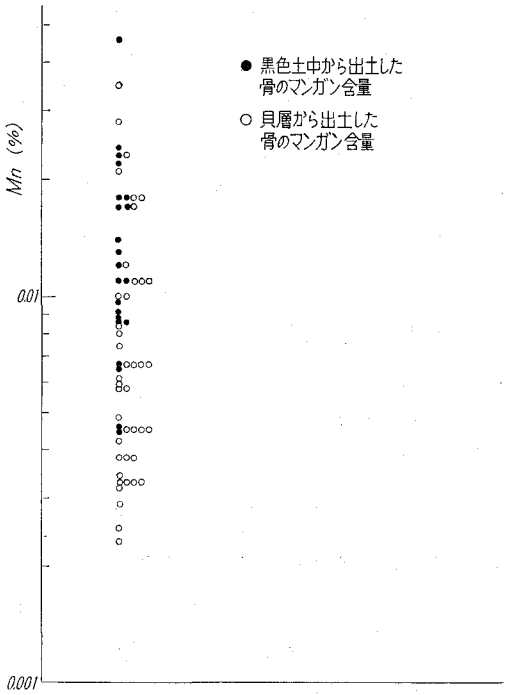
第15図 有珠善光寺遺跡から出土した骨のマンガン含量



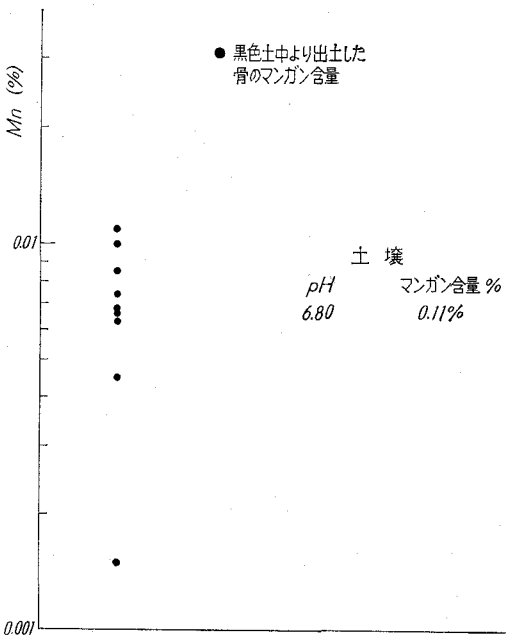
第16図 有珠遺跡から出土した骨のマンガン含量



第17図 有珠砂丘遺跡



第18図 有珠砂丘遺跡から出土した骨のマンガン含量



第19図 崎守遺跡から出土したアイヌ人骨のマンガン含量

IV-1. ポンナイ，北黄金，若生は4,000～6,000年程度のほぼ同時代の混土貝層をふくむ遺跡である。いずれの遺跡もそこから出土する骨のマンガン含量の分布は，前報の2,000～3,000年代の骨のマンガン含量の分布より低い位置にあることが第1と第3図の比較からみることができる。これら三つの遺跡から出土した骨のマンガン含量の分布を比較すると，若生遺跡から出土した骨のマンガン含量がもっとも小さい。この原因は，若生の遺跡から出土した骨が全部pH 9という今回までに報告した遺跡のなかでもっとも塩基性であることに帰せられるとおもわれる。

若生遺跡の土壌のマンガン含量は入江遺跡のそれと大差はないが，pHはかなりより塩基性側にある。若生の遺跡からの骨の表面に石灰分とおもわれる粒状の沈着物がある。これはLibya series (CU系列)[9]の古い年代の骨にもみとめられ，これがCU系列の古い年代の骨のマンガン含量が小さい値を示す原因とおもわれる。また若生遺跡から出土する骨の中に黄白色ろう状のかたい骨がみいだされた。これとよく似たものは大英博物館からおくられたAsiatic Seriesの中に数個みられ，このものはマンガン含量は小さい。出土状況は不明であるが，若生遺跡とよく似た環境ではないかとおもわれる。このように，骨に粒状物の付着，ろう状の骨がみいだされるのは，すでに報告した遺跡のうちで，若生遺跡がもっともいちじるしい。

北黄金遺跡は混土貝層の厚さがうすいためか，pH 9の個所はあるが骨のマンガン含量の分布は若生遺跡の骨のマンガン含量の分布よりも上方にある。黒色土層中には貝はなく，そこから出土する骨のマンガン含量は混土貝層中より出土する骨のマンガン含量より大である。黒色土層はもっとも下層であり，年代としてもっとも古いものであることによるとおもわれるし，また貝が存在しないことによるともおもわれるが，現段階では断定しがたい。しかし，貝がほとんどないということから，各遺跡の同様の黒土層内から出土する骨のマンガン含量を比較することによって年代の比較は可能ではないかとおもわれる。この点についてはあとの絵鞆遺跡のところでもふれたい。

ポンナイ遺跡から出土する骨のマンガン含量の分布は北黄金遺跡から出土する骨のマンガン含量の分布に類似しているとおもわれる。ポンナイ遺跡の土壌のpHは若生，北黄金の両遺跡のそれよりも僅か小さくなっており，土壌のマンガン含量は約1/2になっている個所がある。この二つの因子がポンナイ遺跡と北黄金遺跡から出土する骨のマンガン含量の分布を同じようなものにしている一因となっているであろう。

IV-2. 絵鞆遺跡はもっとも古い層のところで2,000年前後の年代の遺跡であるといわれている。混土貝層をふくむが，その規模はきわめて小さい。また，貝の種類もアサリ，玉キビ等が多くカキはすくない。そのためか，土壌のpHは若生や北黄金のそれに比較してわずかに小さくなっている。土壌のマンガン含量はポンナイ遺跡の土壌のうちマンガン含量の小さいものの倍に近く，若生，北黄金遺跡の土壌のマンガン含量より10%ほど大である。したがっ

て，絵鞆遺跡から出土する骨は，同程度の pH の同年代の遺跡から出土する骨よりもマンガンに富むはずである。

絵鞆遺跡の混土貝層付近より出土する骨のマンガン含量の分布ならびに最下層の貝をふくまない黒土層より出土した骨のマンガン含量の分布からみて，絵鞆遺跡から出土する骨の年代とポンナイおよび北黄金遺跡から出土する骨とでは年代差があることをうかがい知ることができる。

IV-3. 有珠地区における遺跡は各所で調べられたが，そのうち，土壌の pH やマンガン含量が測定されたのは有珠砂丘遺跡である。この遺跡が 2,000 年前後のものであるにもかかわらず出土する骨のマンガン含量はポンナイ遺跡，北黄金遺跡等の 4,000～6,000 年前後の遺跡の骨のマンガン含量よりも大きいマンガン含量を示す。これは，有珠砂丘遺跡の遺物包含層の上部に酸性の火山灰層があり，これが影響して，この遺跡の土壌の pH が，ポンナイ，北黄金等の遺跡より酸性側にわずかにかたむき，土壌水分中のマンガン濃度を増す傾向がもたらされたためとおもわれる。この遺跡の土壌のマンガン含量は他の遺跡の土壌のマンガン含量よりも小さいにもかかわらず，前報の“骨のマンガン含量と年代との関係”曲線-1 にのる。分析値の数はすくないが，有珠地区善光寺遺跡の 13 層—黒土層—から出土した骨のマンガン含量から推定した年代は，考古学的推定年代と一致する。

IV-4. 礼文華，高砂の両遺跡は 2,000 年前後のものであると言われている。いずれも混土貝層をふくむ遺跡である。礼文華と高砂両遺跡については出土する骨のマンガン含量からみてほぼ同年代のものであろうとおもわれる。礼文華遺跡から出土した骨に付着していた少量の土壌についてそのマンガン含量を知ることができたが，その pH と高砂遺跡の土壌の pH とマンガン含量は知ることが出来ないので立入った論義は出来ない。礼文華遺跡とイタンキ遺跡とは考古学的には同年代とされている。礼文華遺跡の上部砂層から出土する骨とイタンキ遺跡の砂層から出土する骨とはいずれも出土層は砂層で，その砂層のマンガン含量は礼文華遺跡の砂層が 0.12%，イタンキ遺跡の砂層が 0.17% であり，若干の差がある。しかし，出土する骨のマンガン含量の分布は似ており，この程度の出土環境の相違は骨へのマンガンの富化の速さにあまり影響をあたえないのかもしれない。

IV-5. 崎守遺跡から出土した骨はアイヌ人骨で，貝をふくまない黒色土中にうもれていたもので，3～400 年前後のものとみられている。骨のマンガン含量の分布は，ポンナイ，北黄金の両遺跡から出土する骨のそれとあまりかわらない。おそらく，崎守遺跡の土壌のマンガン含量が 0.11% と他の遺跡のそれよりも低い方にあるが，土壌の pH が 6.8 という弱酸性側にあること，骨が土壌のあまり深くないところにあったこと，骨の表面がきわめて粗面化していたこと等のため，同年代の他の遺跡の土壌（あつかってきた遺跡の土壌の pH は，崎守のものより塩基性側にあった）中にうもれていた骨よりもマンガンの富化がすみやかにおこなわれ

たためとおもわれる。

いままであつかってきた遺跡のなかで，崎守遺跡の環境にもっとも近い—pH，マンガン含量，土壌の色等—ものは，有珠砂丘遺跡の黒土層の上部であろう。有珠砂丘遺跡黒土層中から出土した骨のマンガン含量の分布は，ほとんどが0.008～0.04%にわたり，0.02%が平均的な値とみられる。一方，崎守遺跡からの骨のそれは0.004～0.01%にわたり，0.007%が平均的な値とみられる。有珠砂丘遺跡は2,000年前後とされているので，崎守遺跡がそれよりも新しい時代のものであることは十分によみとることができよう。

結　び

遺跡から出土した骨の相対年代をそのマンガン含量によって定める場合，環境因子として骨の外観，土壌の色，土壌中の貝の存在量，土壌のpHやマンガン含量を考慮すれば，より効果的であろう。

骨試料の収集に御力添いただいた大場利夫教授，三橋公平教授，峰山　厳氏，溝口　稠氏に深く感謝致します。

(昭46. 5. 20受理)

文　献

1) 下田： 化学と工業, **20**, 149 (1969).
2) 下田・遠藤・井上・尾崎： 国立科学博物館（上野）研究報告, **7**, 225 (1964).
3) 下田： 北海道考古学, 第3輯, p. 1 (1967).
4) 下田： 第四紀研究, **6**, 175 (1969).
5) 下田・尾崎： 国立科学博物館研究報告, **10**, 377 (1967).
6) 下田： 北海道考古学, 第5輯, p. 1 (1969).
7) Brothwell, D, Higgs, E (1963): Science in Archaeology. p. 24–34, New York.
8) 下田： 室蘭工業大学研究報告, **7**, 145 (1970).
9) 下田： 北海道考古学, 第7輯, p. 24 (1971).
10) 下田： 北海道考古学, 第7輯, p. 18 (1971).

日本化学会第24年会において講演

骨の中の微量成分に関する地球化学的研究 (IX)

国外の遺跡から出土した骨のマンガン含量とその年代との関係—III

下 田 信 男

The Geochemical Study on the Minor Constituents in Bones (IX)

On the Relation between the Manganese Content and the Age of the Bones from the Foreign Countries III

Nobuo Shimoda

Abstract

A new age indicator for bones in their manganese content, which increases remarkably in the course of geological and archaeological time, has been proposed by the author. Points plotted in a sheet of log. paper togethor with the geologically and archaeologically presumed time and the manganese content of bones from the several districts of Japan and Taiwan give a smooth curve. The samelike relation has been found for the bones dug up from the foreign countries. The newly obtained manganese content-age curve-2 for the bones of the foreign countries runs under but in parallel with the curve-1 which was proposed by the author in the previous reports.

The manganese content-age relation of bones of the Haua Fteah series deviates from curve-2, and their manganese content of the bones decreased with the lapse of the age determined by the carbon-14 method. The fact that the reliability of the manganese method will not be damaged by this exception can be explained in consideration of the appearances of bones, and the pH and the manganese content of the soil from which the bones were dug up.

The relation between the manganese content of bones of SA, NA, BM and additional EA and S series and their age will not damage the reliability of the manganese method being the relative age determination.

I. 緒　　言

日本各地および台湾の遺跡からの骨[1] ならびに国外の遺跡からの骨[2] (大英博物館所蔵のEA系, S系等の英国の遺跡から出土した骨とケンブリッジ大学からおくられたLibyaのHaua Fteahの骨) 約100個の分析値から国内および国外の遺跡からの骨について，骨のマンガン含量と考古学的，層位学的推定年代との間には，年代の経過とともに骨のマンガン含量が増加するという事実が見出され，この事実は関係曲線-1および-2によってあらわされた。

しかし，これらの関係曲線にのらない例も見出された。骨の中のマンガン含量によってそ

の新旧を判別しようとする方法は，既知のフッ素含量による方法と同様の相対年代決定法であり，骨の形態や骨の埋没していた土壌の性質やその土地の気候の影響をうけることは当然であるので，これらの環境的因子を考慮した相対年代決定法であることがのぞましく，そのために前報[3),4)]において簡単に知り得る因子として，つぎの事項を考慮することが必要であるとした。

1. 骨の出土状況とくに混土貝層の場合には，貝の存在量の多少，骨の外観
2. 土壌の pH
3. 土壌のマンガン含量

これら 1～3 の事項は相互に密接に関係があるものである。

今回の報告では，これらの事実を考慮して前報の Libya の Haua Fteah の骨についての結果—骨のマンガン含量と年代との間にスムースな関係がみいだされず，むしろ年代の経過とともに骨のマンガン含量が減少する傾向がしめされた—を再考した。さらに，NA 系列（北アフリカ系列），SA 系列（南アフリカ系列）および EA と S 系列の未発表分と台湾の骨を加えて考察した。

II. 実　　験

今回の研究にもちいられた骨のうち，大英博物館からゆずられた NA 系列と SA 系列をのぞいては骨片として入手した，前報と同様の方法で粉末試料とした。

マンガンの定量法としては，分析結果中，EA, S, BM 系および台湾の試料は光度定量法，CU, NA および SA 系列は放射分析法によって定量された。

III. 分 析 結 果

骨の出土地，推定年代，骨の種類，および骨のマンガン含量を第 1～3 表に示す。

第 1 表　骨のマンガン含量

Lybia Series-1

Sample		Locality	Age.	Description	Mn content (%)
CU	1- 1	Haua Fteah	4000		0.0105
	1- 2		4000		0.0181
	1- 3		4000		0.0185
	1- 4		4000		0.051
	1- 5		4000		0.071
	Soil				0.099
	2- 1		9000		0.0114
	2- 2		9000		0.0148
	2- 3				0.0304
	2- 4				0.018

Sample	Locality	Age.	Description	Mn content (%)
2- 5	Haua Fteah			0.050
2- 6				0.026
Soil				
3- 1		12000		0.0633
3-20				0.0300
3- 3				0.0036
3- 4				0.0048
3- 5				0.0049
3- 6				0.028
Soil				0.043
4- 1		23000		0.0202
4- 2				0.0094
4- 3				0.0150
5- 1		27000		0.0046
5- 2				0.0054
6- 1		33000		0.0089
6- 2				0.0055
6- 3				0.026
7- 1		33000		0.0085
7- 2				0.0097
7- 3				0.123
		Lybia Series-2		
CU 8- 1	Haua Fteah	39000		0.0074
8- 2				0.0177
8- 3				0.038
9- 1		44000		0.0102
Soil				0.073
10- 1		41000		0.0100
2				0.031
11- 1		44000		0.0070
Soil				0.050
12- 1		44000		0.0079
12- 2				0.0166
Soil				0.066
13- 1		48000		0.0040
13- 2				0.0076
13- 3				0.0064
13- 4				0.0198
13- 5				0.0062
Soil				0.036
14- 1		80000		0.0021
14- 2				0.0163
Soil				0.056
15- 1		80500		0.0186
15- 2				0.0076
15- 3				0.0150

第2表 骨のマンガン含量

	North Africa Seiers		
NA 119	Lake Chad, Late Lower Pleistocene/Early Mid. Pleistocene, Bone,		2.83
NA 120	〃 〃 Lower Pleistocene	Elephas africanus dentine	2.25
NA 121	〃 〃 〃 〃	Loxodonta africanus dentine	0.345
NA 122	〃 〃 Early Middle Pleistocene	Elephas atlanticus dentine	0.167
NA 123	〃 〃 〃 〃 〃	Elephas atlanticus bone	0.178
NA 134	〃 〃 Villafranchian	Sus tusk	4.30
NA 135	〃 〃 Lower or Middle Bleistocene	Crocodilus bone	2.46
NA 136	〃 〃 Lower Pleistocene	Bone frag.	5.05
NA 137	〃 〃 Villafranchain	〃 〃	1.37
	South Africa Series		
SA 129	Elandsfontein, Hopefield Fauresmith, Early Upper Pleistocene		0.0020
SA 130	〃 〃 〃 〃 〃 〃		0.0014
SA 131	〃 〃 〃 〃 〃 〃		0.0037
SA 132	〃 〃 〃 〃 〃 〃		0.0036
SA 133	〃 〃 〃 〃 〃 〃		0.0020
SA 134	〃 〃 〃 〃 〃 〃		0.0040
SA 135	〃 〃 〃 〃 〃 〃		0.0044
SA 136	〃 〃 〃 〃 〃 〃		0.0021
SA 137	〃 〃 〃 〃 〃 〃		0.0039
SA 138	〃 〃 〃 〃 〃 〃		0.0020

第3表 骨のマンガン含量

Sample.	Geological Formation. Locality.	Age.	Description.	Mn Content (%)
		EA Series		
EA 52		Up. Pleistocene		0.072
		S Series		
S 31		Up. Pleistocene		0.042
S 32		Up. Pleistocene		0.135
S 37		Mid. Pleistocene		0.314
S 38		Up. Pleistocene		0.114
S 81		Mid. Pleistocene		0.364
S 82*		Mid. Pleistocene		0.053
S 87		Mid. Pleistocene		0.131
* The surface of this bone is disconstructed.				
		Miscellaneous		
BM 1	Selsey, Sussex, England	Last interglacil		0.077
BM 2	Isleworth, London	Last interglacial		0.085
BM 3	Tornewton, Reindeer Stratum	Last glaciation		0.085
				0.105
				0.083
BM 4	Tornewton, Glutlon Strayum,	Renultimate Glacial		0.390
				0.170
BM 5	Tornewton, Hayaena, Stratum,	Last intrglacial		0.083
				0.099
BM 6	Kenya-1	1000 y		0.014
	Kenya-2	1000 y		0.004
		Taiwan		
T 1		Early Pliocene		0.350

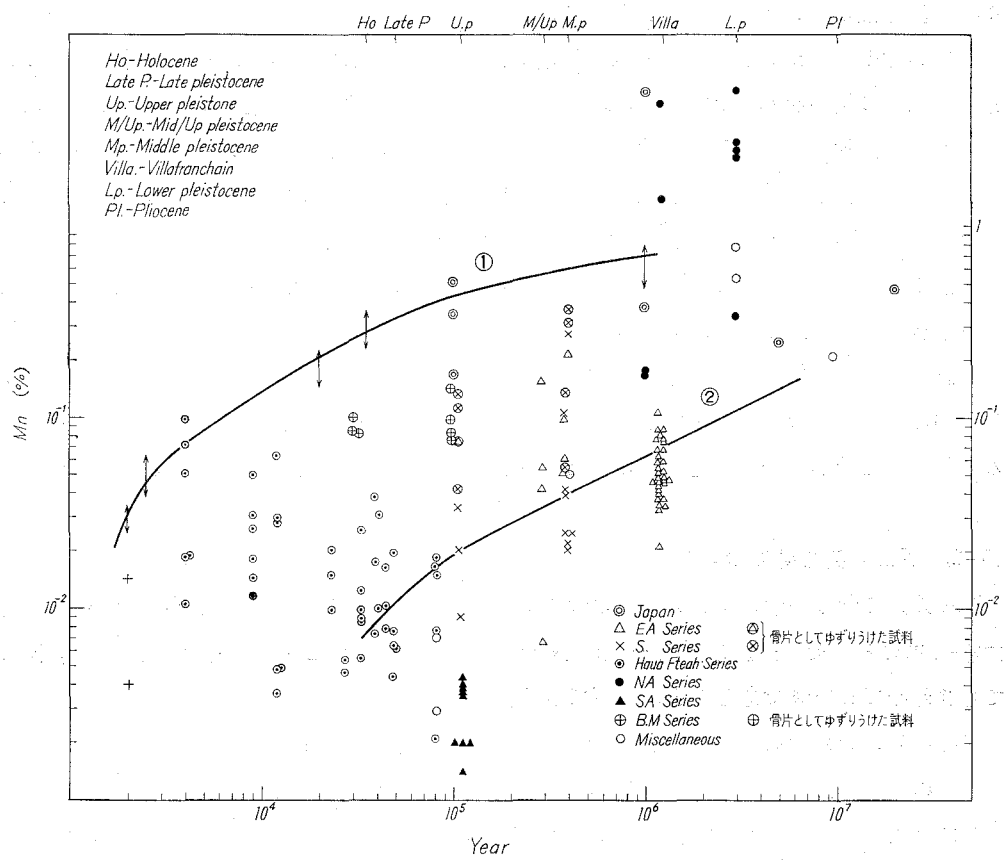


Fig. 1. The relation between manganese content of bone and its age.

IV. 考　　察

IV-1. Haua Fteach の骨 (CU 系列の骨) について

前報であげた試料数よりも，数をまして骨のマンガン含量と推定年代との関係をみても前報と同様に，年代が経過するにしたがい骨のマンガン含量は減少しているような傾向が観察された (Fig. 1)。これは，骨の中にマンガンが富化する速さに影響する因子としてあげた骨の外観，骨が埋没していた土壌の pH とマンガン含量によって或る程度説明することができる。Haua Fteah の骨に付着していた土壌が少量なので正確には測定しがたいが，土壌の pH は，新しい方の年代の骨に付着していた土壌の pH 7.2 から古い年代の骨に付着していた土壌の pH 8.4 と移行していた。また，土壌中のマンガン含量も上層から下層へ，0.099～0.073～0.036% (少量の異物—例えば細かい骨粉—がふくまれている) と変化していた。したがって，土壌の pH もマンガン含量もともに，古い年代の骨へのマンガンの富化をおくらせるように働いていたこ

とになる。土壌のマンガン含量は第1表にしめす。

新しい骨のマンガン含量を示す点は“関係曲線-1”(主として日本各地からの骨のマンガン含量と年代との関係を示したもの)にあうようである。これは出土状況が似かよっているためかもしれない。骨の外観も新しい骨と古い骨とではことなっており，古い骨に付着している粒状付着物などは新しい骨にはみられない。この粒状付着物をもつ骨は，日本では，若生[4]のようなpH 9の土壌中にカキ貝とともに埋没していた骨にみられるものである。

上述の事柄から，Haua Fteahの骨のマンガン含量は新しい骨から古い骨へと減少する傾向がみられたことを或る程度説明できるとおもわれる。

これと類似した事実は，入江遺跡[3]の8層附近から出土する骨のマンガン含量が，より新しい層の5，6，7層の骨のそれよりも低い傾向があることにみられる。これは8層付近の土壌のマンガン含量が5，6，7層付近の土壌のそれの1/2に近いことに関係があることとおもわれる。

IV-2. NA系列の骨について

NA系列の骨はいずれも古い時代の骨である。それらの骨のマンガン含量を示す点は，関係曲線-1にのるとおもわれる。出土状況が不明なので，明確なことは云えないが，いずれにしてもきわめて古い骨であることは推定できる。

NA系列の骨の中には，マンガン含量が5%に達するものがあった。参考までに，前報[5]の分析値の中から，年代の古いものをFig. 1に記入した。滋賀県竜華の東洋象の化石骨(鮮新世または洪積世)でマンガン含量が5%に達するものがある。おそらく，この両者は，骨が埋没されていた付近の土壌あるいは岩石のマンガン含量が他の地域にくらべて大きいような環境であったとおもわれる。

一般にNA系列の骨は全体として，多くのマンガンをふくむようにみうけられるのを同様の理由によるであろう。ゆずられた試料が粉末であったために骨の状態がどのようであったかも不明である。骨の表面の状態によっては，マンガンの骨への富化がすみやかにおこなわれることもありうる。

IV-3. SA系列の骨について

South Africa系列の骨は大英博物館の記載によると，Early Upper pleistocenetである。Upper pleistoceneを洪積世後期の前半とみると7～15万年位とみつもられる。関係曲線-2を適用して，骨のマンガン含量を挿入してみると，骨の年代は2～3万年前後となる。試料が少量であり，また，土壌のpHやマンガン含量等の環境因子を知ることができないので十分の意味づけは出来ないが，この年代は考古学的推定年代とそう大差はないとみてよいであろう。あるいは，厚い板状の骨の内部まで粉末とした試料であれば，このように小さいマンガン含有量の場合，表層1 mmのみを使用して粉末とした場合と比較して，その骨のマンガン含量がずっ

と小さく出る可能性もありうるが，骨について何も記載がないのであきらかなことはいうことが出来ない。

IV-4. EA, S および BM 系列の骨について

前報の試料は粉末でおくられたものであるが，同じく大英博物館から骨片のままおくられた，EA 系列の1個，S 系列の7個，BM 系列の8個のマンガン含量の分析値を加えた。BM という記号のみは，こちらで任意につけたものである。BM 系列の骨の年代として，Last interglacial とあるものは，リスーウルム間氷期の中間として10万年前，Last glacial はウルム氷期の中間として3万年前とした。

上述の試料のマンガン含量と年代との関係を示す点 (Fig. 1) はいずれも，関係曲線-1 と-2 の中間にくる。これらの試料はこちらで分析試料を作製したもので，関係曲線-2 は骨片内部まで使用してつくった粉末試料中のマンガン含量をもとにしてつくったものであることとおもわれる。国外の試料が骨片で多数えられるならば，あらたな骨のマンガン含量とその年代との関係を示す関係曲線がえられるであろう。

IV-5. 台湾の骨について

この骨は Early pliocene のものであると推定されており，青灰色の泥岩をともなった黄褐色砂岩中にふくまれていたことが報告されている。この骨は，長軸 45 mm，短軸 35 mm の一方が細まった楕円類似の断面をもつ，きわめてちみつな棒状の骨である。骨の断面は外側と内側とに分けてみることができるが，いずれの部分もきわめてちみつである。

前報の台湾の骨の表面が粒面で黒褐色ないし茶褐色であったが，今回の骨は表面がうすい褐色のちみつな膜でおおわれ，両者の間には，出土状況に相違があったことがうかがえる。今回報告の骨のマンガン含量が小さいのは，出土層中のマンガン含量が，前報の骨の出土層のそれよりも小さいか，または，環境中のマンガン化合物の状態の相違によるとおもわれる。この事柄から今回報告の骨のマンガン含量と年代との関係は関係曲線-1 よりも関係曲線-2 のほうにより適合すると考えられる。前報の骨はその外観からみて普通の土壌中にあったのではないかとおもわれ，これが，普通の土壌中にふくまれていた骨についてつくられた関係曲線-1 に適合していた理由ではないかとおもわれる。今後，出土層の調査をおこない，相対年代決定法としてのマンガン法の適用をよりよくするために，環境因子の影響の解明につとめたい。

結　　言

Haua Fteah (CU 系列) の骨のマンガン含量と年代との関係を示す点は関係曲線からはずれ，しかも年代の経過とともにマンガン含量の減少する傾向がみられたが，このような事実は骨が埋没していた土壌の pH やマンガン含量，そして骨の外観等を考慮すれば，マンガン法の信頼性をそこなわないであろうことを説明できることがわかった。SA 系列，NA 系列，EA お

よび 系列の追加分，S および BM 系列の骨のマンガン含量とその年代との関係も，相対年代決定のためのマンガン法の有効性をそこなわないであろうことがわかった。

試料を下さった大英博物館，ケンブリッジ大学考古学教室，中華民国台湾省石油探勘処地質組黄敦友氏，試料の放射化分析をして下さった東京大学浜口博教授，試料の年代等について御教示いただいた国立科学博物館長谷川善和氏に深く感謝の意を表します。

(昭 46. 5. 20 受理)

文　献

1) 下田： 第四紀研究, **6**, 175 (1969).
2) 下田： 室蘭工業大学研究報告, **7**, 145 (1970).
3) 下田： 北海道考古学, 第 7 輯, p. 18 (1971).
4) 下田： 室蘭工業大学研究報告, 投稿中.
5) 下田・遠藤・井上・尾崎： 国立科学博物館 (上野) 研究報告, **7**, 225 (1964).

日本化学会第 24 年会において講演

白金触媒電極によるエチレン水素化反応 (第2報)

——白金網触媒による反応中の触媒表面水素圧について——

冨士川計吉

The Hydrogenation of Ethylene on the Platinum Catalyst as Electrode (Part 2)

—On the Pressure of the Catalyst Surface of Platinum Net during Reaction—

Keikichi Fujikawa

Abstract

Taking into the consideration of the term of the pressure of hydrogen on the catalyst surface during the reaction, the theoretical rate equation of the hydrogenation of ethylene has introduced on the basis of the hypothesis that the dissociative adsorption of hydrogen is rate-determining. It is discussed that the applicability of the theoretical equation to the experimental results obtained from the hydrogenation of ethylene in the aqueous solution of sulfuric acid on platinum net catalyst as electrode. In conclusion it is found that the rate of the hydrogenation of ethylene under these experimental condetions can be formulated as follows; $V=k_{+}(P_{0}^{H_2}-P_{S}^{H_2})P_{E}^{X}$.

1. 緒　　言

固体触媒の作用機作を反応速度論の立場から研究する場合，触媒反応中の吸着中間体を直接定量し得るならば，触媒作用の解明においても，また反応速度論に対しても有用な知見を与えるものと思われる。著者は先に，触媒反応の系に電気化学的量である触媒電位を導入する実験方法を考案し，反応中の触媒表面状態について定性的な考察を行なった[1]。

金属触媒によるエチレン気相水素化反応については多くの研究報告があるが，この反応の実験結果及びこれに伴う水素重水素交換反応，パラーオルト水素平衡化反応の事実をも，統一的に説明し得る会合機作[2]が最も確実のように思われる。一方，水素電極反応において白金による酸溶液中の実験事実からは接触機作を支持するものが比較的多い[3]。従ってこれら二つの機作との類推から出発するなら，水素電極反応の活性の比較的高い金属触媒電極によるエチレン液相水素化反応において，反応中の触媒電位から反応中間体である吸着水素活量を知ることができる。本研究はこの線に沿って，理論的及び実験的な検討を行なうのが目的である。

2. 理　　論

可能な機作としての次の仮定を設ける。

$$\left.\begin{array}{ll} 1) & H^{+}+e^{-}\rightleftharpoons H(a) \\ 2) & H_2\rightleftharpoons 2H(a) \\ 3) & C_2H_4\rightleftharpoons C_2H_4(a) \\ 4) & C_2H_4(a)+H(a)\rightleftharpoons C_2H_5(a) \\ 5) & C_2H_5(a)+H(a)\rightleftharpoons C_2H_6 \end{array}\right\} \tag{1}$$

ここで (a) は吸着状態にある化学種に付けられる。すなわち電位決定に直接関与するのは，1) の過程であり，またエチレン水素化反応が定常的に進行するのは，2), 3), 4) 及び 5) の全過程を経る。

1) の過程が平衡にあるとすれば，電位 E は，

$$E = E_0^{H(a)} - \frac{RT}{F}\ln a^{H(a)} \tag{2}$$

ここで $E_0^{H(a)}$ は $a^{H(a)}=1$ のときの電位，$a^{H(a)}$ は吸着水素活量及び他の記号は通常の意味で用いる。$a^{H(a)}$ は，必要に応じて吸着水素と平衡にあると考えられる触媒表面水素の圧力 $P_s^{H_2}$ によって表わすことができる。

$$RT\ln a^{H(a)} = \frac{\mu^{H_2}}{2} - \mu_0^{H(a)} \tag{3}$$

$$= \frac{\mu_0^{H_2}}{2} - \mu_0^{H(a)} + \frac{RT}{2}\ln P_s^{H_2} \tag{4}$$

ここで $\mu_0^{H_2}$, $\mu_0^{H(a)}$ はそれぞれ表面水素，吸着水素の標準化学ポテンシアルを表わす。(4) 式を (2) 式に代入して，

$$E = E_0^{H(a)} - \frac{1}{F}\left(\frac{\mu_0^{H_2}}{2} - \mu_0^{H(a)}\right) - \frac{RT}{2F}\ln P_s^{H_2} \tag{5}$$

$$= E_0^{H_2} - \frac{RT}{2F}\ln P_s^{H_2} \tag{6}$$

但しここで次の関係を定義する。

$$E_0^{H_2} = E_0^{H(a)} - \frac{1}{F}\left(\frac{\mu_0^{H_2}}{2} - \mu_0^{H(a)}\right) \tag{7}$$

Horiuti による一般理論[4] から定常反応速度 V は，化学量数 $\nu=1$ なる素反応の正逆速度をそれぞれ v_+, v_- として次のように表式される。

$$V = v_+ - v_- \tag{8}$$

$$= v_+ \left\{1 - \left(\frac{p^{\delta L}}{p^{\delta R}}\right)\right\} \tag{9}$$

ここで p^δ は化学種 δ の活量に反比例する量とおける。また L, R は各素反応の原系及び生成系を示す。従って定常的水素化反応の律速段階を 2) の過程であるとすると，理想気体の近似により次のようにおける。

$$\frac{p^{\delta L}}{p^{\delta R}} = \frac{P_s^{H_2}}{P_g^{H_2}} \tag{10}$$

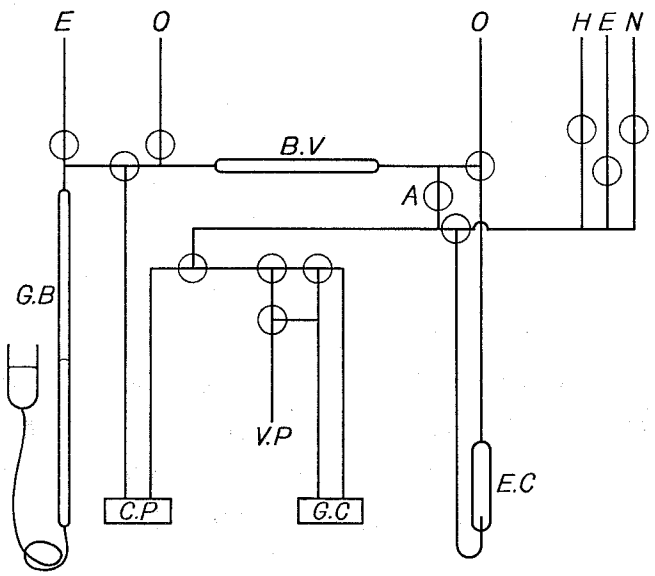
よって (10) 式を (9) 式に代入して，

$$V = k_+ (P_g^{H_2} - P_s^{H_2}) \tag{11}$$

$$= k_+ \left[P_g^{H_2} - \exp\left\{\frac{2F(E-E_0)}{RT}\right\}\right] \tag{12}$$

同一溶液中の可逆水素電極を参照極に選んだ場合，$E_0^{H_2} = 0V$ とおけるから次式を得る。

$$V = k_+ \left[P_g^{H_2} - \exp\left(\frac{2FE}{RT}\right)\right] \tag{13}$$



E.C ; electrode cell
G.C ; gas chromatography
C.P ; circulation pump
V.P ; vacuum pump
G.B ; buret of gas
B.V ; buffer volume

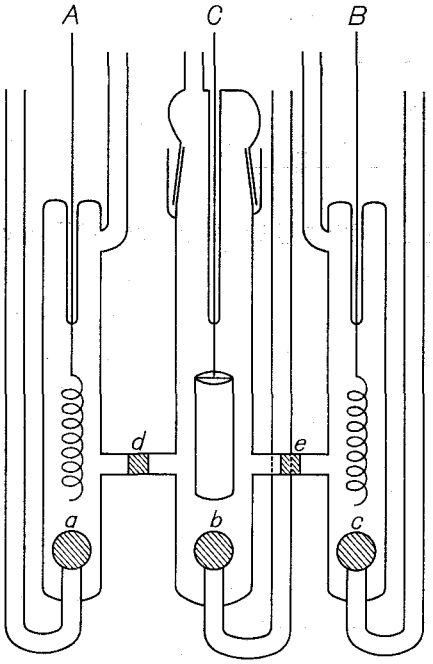
E ; ethylene inlet
H ; hydrogen inlet
N ; nitrogen inlet
O ; gas outlet
⊖ ; 2 way cock
⊕ ; 3 way cock

図—1　実験装置系統図

3. 実　　験

A. 実験方法

実験装置全体の系統図を図-1に示す。触媒は直径0.03 mmの白金線による網を直径3 cmの円筒型にまいたもので，この幾何学的表面積は83 cm^2である。電極容器を図-2に示す。これはHarioガラス製で，A及びBには白金ブラック白金をスパイラルにした電極を入れてある。測定操作は二つの方法がとられた。温度はすべて室温である。



図—2　電極容器　a, b, c, d, e; glass filter

1) 水素処理法　触媒電極の静止電位が可逆水素電位であることを確認し，これをアノーデック1.7～1.8Vに2～3分間分極し，つづいて水素電位に約5分間放置する。この間にガスビュレットによって一定量のエチレンを系に圧入してから，循環ポンプを作動させてガスを混合する。次にコックAの絞りを調節して混合ガスを電極容器に送入し，この時を反応開始とする。

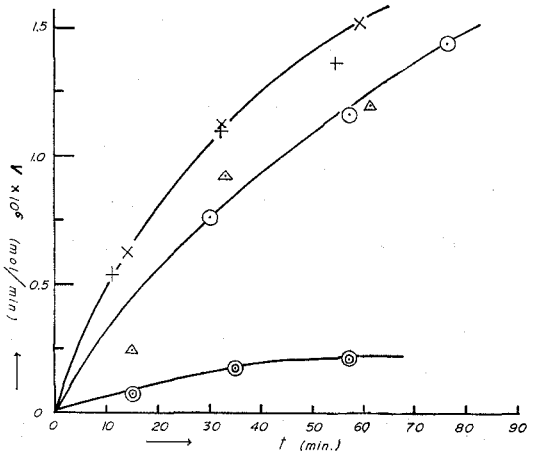
2) エチレン処理法　上の方法との相違点は，アノーデック分極後，反応開始までの間に，エチレンを電極容器に流通させて容器内の気体をエチレンで完全に置換する操作を含むことである。置換するに伴って触媒電位は正に移り反応開始時には約0.3Vとなる。

反応開始の一定時間後にガスクロにより生成エタンを定量し，この時間変化から反応初速度を求めた。

B. 実験結果

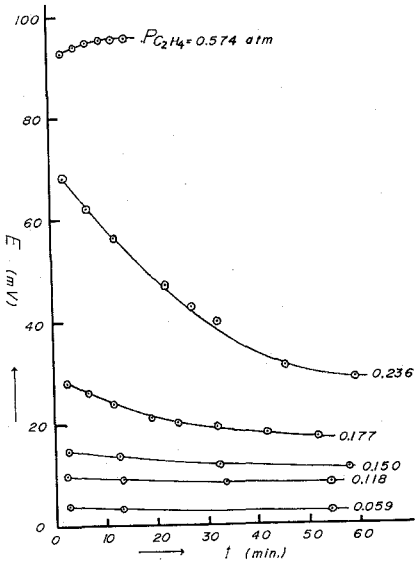
アノデック処理による触媒活性の変化を示したのが図-3である。処理の効果は活性化に対して顕著である。処理のくり返しによっていく分活性は上昇するのではあるがこれは第2義的なものにすぎないと思われる。図-4には，反応中の触媒電位の時間的な変化を，エチレン分圧をパラメターとして示した。また触媒電位に対するアノデック処理効果は認められない。

反応速度のエチレン分圧依存性及び電位の分圧依存性を測定した結果を図-5，図-6及び

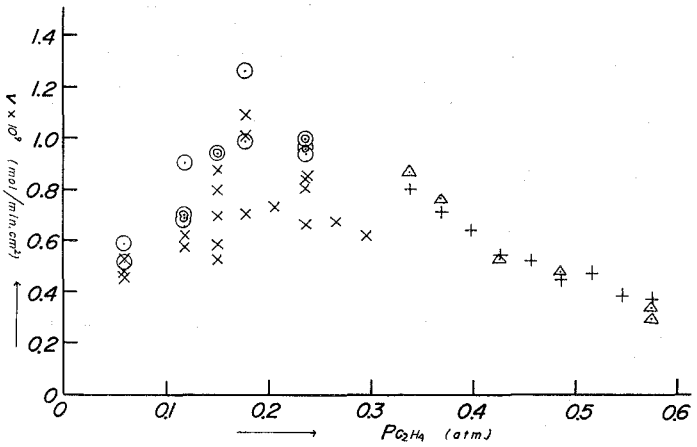


図—3　アノーデック処理効果

◎：無処理　⊙：1回処理
△：2回処理　+, ×：数回処理



図—4　触媒電位の時間変化

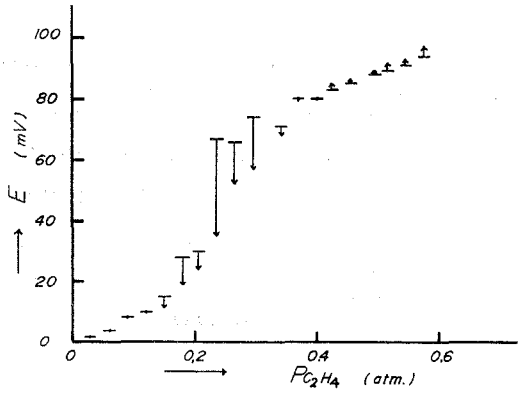


図—5　反応速度の組成依存

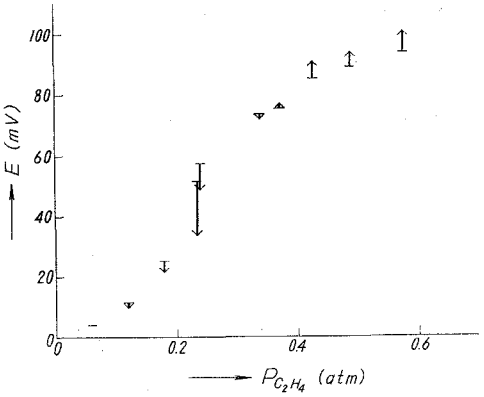
全圧1 atm

×, ⊙, ◎：水素処理，それぞれ H_2SO_4 1 N, 0.3 N, 0.03 N

+, △：エチレン処理，それぞれ H_2SO_4 1 N, 0.05 N



図—6 触媒電位の組成依存
1 N-H_2SO_4



図—7 触媒電位の組成依存
0.03～0.05 N-H_2SO_4

図-7に示す。触媒電位はエチレン分圧の変化に応じて，反応中に正または負に移動する場合と一定の場合とがあるが，移動のある場合には反応開始から13分間に変化した量と方向を，図中矢印の長さと方向でもって示した。

4. 考　　察

本実験の結果は先に白金ブラック触媒で得られたものと定性的に一致している。すなわち

1) 反応速度は水素過剰組成部に最大値を持つ山型の曲線を与え，

2) 触媒電位は低電位領域と高電位領域の二つに区分することができ，かつ，

3) 反応速度及び触媒電位ともに pH 依存性は認められない。

液相水素化反応において，反応物の一つが液相を拡散する速度が律速となりやすい。また理論式 (12) は形式上水素の拡散律速の場合と同じである。従って次式で定義される拡散速度 v_D を計算によって求め，実測値と比較検討することは意味があると思われる。

$$v_D = \frac{D}{\delta}(C^{H_2} - C_s^{H_2}) \tag{14}$$

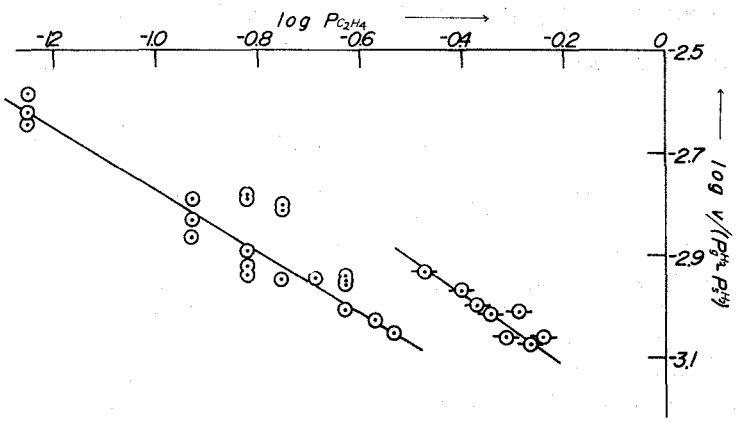
ここに D は拡散係数で，これは多くの気体について $\sim 10^{-5}\,cm^2 \cdot sec^{-1}$ としてよい。δ は拡散層厚さで概ね $\sim 10^{-3}$ cm とされる[5]。また C^{H_2}, $C_s^{H_2}$ はそれぞれ溶液本体及び表面での水素の濃度である。濃度の計算には，Henry 定数 $k = 7.76 \times 10^4$[6] を用いる。結果は，$v_D = 10^{-5} \sim 10^{-6}$ mole/min・cm^2 であるのに対し実測値は $V = \sim 10^{-8}$ mole/min・cm^2 であるから，拡散律速の可能性は考慮しなくてもよいと考えられる。

理論式(12)においては，エチレンの吸着による反応阻害の影響は考慮されていない。しかし気相不均一水素化反応及び液相吸着実験の結果からは，この項を含む速度式が実際的であろうと考えられる。ここに実験値に最も適合する形でエチレン分圧 P_E とその次数 x を入れる場

合，次の式が最良である。

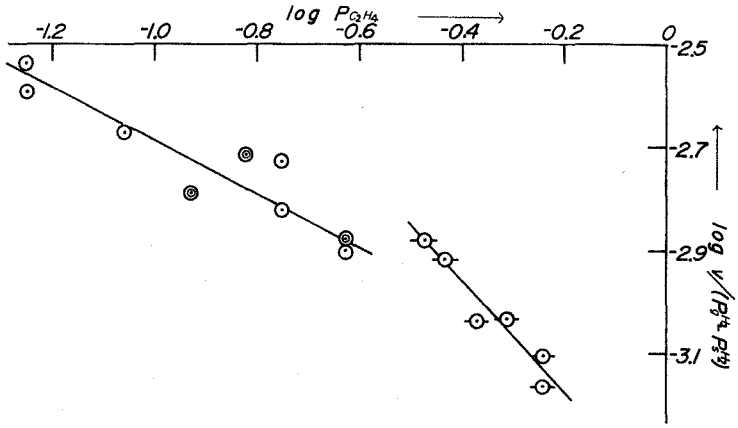
$$V = k_{+}(P_{g}^{H_2} - P_{s}^{H_2})\,P_{E}^{x} \tag{15}$$

すなわち実験条件の限定された範囲で，x は定数と見なされ，また $\ln V/(P_{g}^{H_2} - P_{s}^{H_2})$ に対する $\ln P_{E}$ は，直線関係を与える。この解析結果を図-8及び図-9に示す。



図—8　(15) 式によるプロット

1 N-H_2SO^4　⊙：水素処理　-⊙-：エチレン処理



図—9　(15) 式によるプロット

◎, ⊙：水素処理，0.3 N, 0.03 N, -H_2SO_4

-⊙-：エチレン処理，0.05 N-H_2SO_4

これより，pH 効果もほとんどないと見ることができ，次の速度式が得られる。

（水素処理）　$V = k_{+}(P_{g}^{H_2} - P_{s}^{H_2})\,P_{E}^{-0.49}$　(16)

（エチレン処理）　$V = k_{+}(P_{g}^{H_2} - P_{s}^{H_2})\,P_{E}^{-1.1}$　(17)

以上でエチレンの電極水素化反応における半経験的式が得られた。この式は反応中の触媒水素圧の項を含む，実験値に対して最も適合するものである。

結　言

本研究の結果は更に広い実験条件で適合性を検討することが必要である。目下この計画に沿って実験継続中である。

終りに本実験に際して有意義なご討論をいただいた室蘭工業大学加納久雄教授とその研究室の方々に感謝の意を表する。　(昭46. 5. 20受理)

文　献

1) 冨士川・中村・上野： 室工大研究報告, **7** (1), 67 (1970).
2) J. Horinti and K. Miyahara: "Hydrognation of Ethylene on metallic Catalysts", NSRES-NBS-13, National Beurean of Standards, U.S.A. (1968).
3) 喜多： 電気化学, **33**, 782 (1965), 同誌, **33**, 866 (1965).
4) J. Horiuti: J. Res. Inst. Catalysis, Hokkaido Univ., **1** (1), **8** (1948).
5) Barton and Lewis: Z. physik. Chem., **33**, 99 (1962).
Kandler, Knorr and Schwitzer: Z. physik. Chem. **A 180**, 281 (1937).
6) W. J. moor: "Physical Chemistry" 3rd. ed. (Prentice-Hall, Inc.: New Jersey, 1962).

海洋生物中の無機成分に関する地球化学的研究

北海道近海の貝類中の銅，鉛，亜鉛の含量について

田中裕敏・下田信男

The Geochemical Study on the Inorganic Constituents in Marine Organisms

The Content of the Cupper, the Lead and the Zinc in the Shellfish of the Coast of Hokkaido

Hirotoshi Tanaka and Nobuo Shimoda

Abstract

The purpose of this study is to know the mechanism of concentration of the minor inorganic constituents into marine organisms by considering the content and the state of their constituents dissolved into sea water.

In this report the variation of water quality which was given by the influence of the water of acidic river flowing into the Funka Bay and of the industrial effluents and the cupper, the lead and the zinc of the marine organisms-middendorffi, yessoensis, Paphia philippinarum sachalinensis and grayanus- are studied.

The fair difference of the cupper, the lead and the zinc content of sea water of the coast of several district was found. And the following fact has been found that the zinc and the lead content of grayanus increased with the size of the shell and middendorffi contained the large amount of the cupper compared with the other shellfish. The content of the minor constituents of the cultured yessoensis in these districts is almost the same.

緒　　言

さきに，文部省特定研究の分担として，人類活動—とくに工業活動—によって水質がどのように変化するか，その水質の変化をどのような自然科学的因子や社会学的因子によって記述する事ができるかを，室蘭港内外の海域の海水の水質を例として研究し，工業活動による水質の変化は，海水の過マンガン酸カリウム消費量及び銅，鉛，亜鉛含量のような自然科学的因子と室蘭市の大口電気消費量，製造品出荷高等の社会学的因子とで，ある程度表わし得る事を報告[1)~3)]した。

今回の研究では，噴火湾に流入する強酸性河川によって，その海水—特に沿岸海水—の水質の変化が，沿岸の海洋生物の無機成分—銅，亜鉛，鉛—にどのような変化をもたらすかを主とし，前報とは逆に水質が還境に及ぼす影響の研究と，更に本研究の目的を海水中の微量成分

の溶存量，溶存状態，水棲動物への選択的濃縮等の考察に重点をおく事にした。このような見地から，室蘭港内外の貝が他の海域の同種のものと較べてどのような化学成分上の相違をもっているかを調べる事とした。この為比較目的で，北海道でも比較的汚染の少ないとみられるような海域のものも研究の対象とした。

表—1 海水及び貝の

場所	種類	大きさ (cm)	鉛				
			海水 (ppm)	遠沈 (海水) (ppm)	乾燥体 (ppm)	生肉中 (ppm)	濃縮係数*
絵鞆	アサリ		0.005	0.0025	14	2.2	1.1×10^2
〃	ホタテ		0.005	0.0025	18	2.9	1.5×10^2
〃	アツエゾボラ	(小)	0.005	0.0025	17	2.7	1.4×10^2
〃	エゾイガイ	7×4	0.005	0.0025	27	4.3	2.2×10^2
〃	〃	9×5	0.005	0.0025	45	7.2	3.6×10^2
〃	〃	13×6.5	0.005	0.0025	94	15.0	7.5×10^2
有珠	〃	(小)			6.8	1.1	
虻田	アツエゾボラ	12×6.5		0.0009			
〃	〃	10×5		0.0009			
〃	ホタテ	11×11		0.0009	8	1.3	
〃	〃	8×8		0.0009	7	1.1	
豊浦	〃	11×11		0.0004			
〃	〃	8×8		0.0004			
礼文	〃	12×12		0.0004			
〃	〃	8×8		0.0004			
〃	〃	4.5×4.5					
山崎	ホッキ	9×7		0.0006			
森	〃	12×10		0.0013			
室蘭	ホタテ	16×16	0.007	0.0063	9	1.5	2.1×10^2
〃	〃	14×44	0.007	0.0063	12	1.9	2.7×10^2
〃	〃	12×12	0.007	0.0063	18	2.1	3.0×10^2
佐呂間	〃	10×10					
伊達							
八雲							
落部							
砂原							
鹿部							
折戸川							
標準海水		0.003					

$$*濃縮係数 = \frac{生物体(なま)\ ppm}{海水中\ ppm}$$

研究の対象海域は，道南各地，道北の佐呂間湖で各種の貝（ホタテ，ホッキ，エゾイガイ，アツエゾボラ，アサリ等を得，同時にその地点での海水も採取した。

貝類の無機成分については村上等[4]の詳細な研究があるが，これらの研究は貝類そのものの成分にのみ重点がおかれ，海水の化学組成については文献による一般の値を引用している。

分析値と濃縮係数

銅					亜鉛				
海水 (ppm)	遠沈(海水) (ppm)	乾燥体 (ppm)	生肉中 (ppm)	濃縮係数*	海水 (ppm)	遠沈(海水) (ppm)	乾燥体 (ppm)	生肉中 (ppm)	濃縮係数*
0.0020	0.0015	12.4	2.0	10×00^2	0.013	0.0036	181	29	2.2×10^3
0.0020	0.0015	4.2	0.7	4×10^2	0.013	0.0036	150	24	1.8×10^3
0.0020	0.0015	40.6	6.5	32×10^2	0.013	0.0036	3,199	484	37.2×10^3
0.0020	0.0015	9.8	1.4	7×10^2	0.013	0.0036	276	44	3.4×10^3
0.0020	0.0015	7.0	1.1	6×10^2	0.013	0.0036	414	66	5.1×10^3
0.0020	0.0015	6.8	1.1	6×10^2	0.013	0.0036	664	106	8.2×10^3
		7.8	1.2				145	23	
0.0025	0.00025	27.8	4.4	18×10^2	0.009	0.0007	265	42	4.7×10^3
0.0025	0.00025	53.5	8.6	34×10^2	0.009	0.0007	330	53	5.9×10^3
0.0025	0.00025	6.1	1.0	4×10^2	0.009	0.0007	194	31	3.4×10^3
0.0025	0.00025	5.3	0.9	4×10^2	0.009	0.0007	165	26	2.9×10^3
0.0010	0.0007	5.4	0.9	9×10^2	0.003	0.0005	183	29	9.7×10^3
0.0010	0.0007	5.4	0.9	9×10^2	0.003	0.0005	213	34	10.1×10^3
0.0020	0.00013	4.8	0.8	4×10^2	0.019	0.0013	175	28	1.5×10^3
0.0020	0.00013	6.3	1.0	5×10^2	0.019	0.0013	145	23	1.2×10^3
0.0020	0.00013	4.8	0.8	4×10^2	0.019	0.0013	158	25	1.3×10^3
0.0010		5.5	1.0	10×10^2			55	9	
0.0010	0.00013	4.3	0.7	7×10^2	0.012	0.0012	63	10	0.8×10^3
0.0053	0.0043	5.2	0.8	2×10^2	0.030	0.00063	158	25	0.8×10^3
0.0053	0.0043	5.8	0.9	2×10^2	0.030	0.00063	212	34	1.1×10^3
0.0053	0.0043	5.7	0.9	2×10^2	0.030	0.00063	182	29	1.0×10^3
		5.0	0.8				151	24	0.8×10^3
0.0034					0.024				
0.0015					0.006				
0.0010					0.005				
0.0010					0.006				
0.0025					0.007				
0.020					0.012				
0.0006					0.001				

海水中の微量成分含有量は場所によって異なる事は明らかである。今回の研究では貝の棲息する場所の海水の微量成分を定め，又遠沈法による沈降した物質（コロイド粒子）の微量成分も定めて，海水中の微量成分含有量や溶存状態を加味して研究を行なった。

実 験 方 法

貝および海水の採取地は室蘭，伊達，有珠，虻田，豊浦，礼文，山崎，八雲，森，砂原，鹿部，それに佐呂間でそれらを第1図に示してある。貝はホタテ，ホッキ以外は天然のものである。それらを切断して砂を除き，簡単に蒸留水で洗い乾燥させたものを用いた。その乾燥試料 4～5 g を精秤し，硝酸—過塩素酸にて有機物を酸化し，メスフラスコにて 100 mℓ に合せ，pH＝1 に保った。これを原子吸光分析法にて測定した。検量線の作成には貝の主要元素[4]と一致する様に標準液にその硝酸塩を加えた。海水の場合は試水 1 ℓ を pH＝4.2 に保ち，5 mℓ の 1% APDC と，25 mℓ の MIBK にて抽出し原子吸光分析法にて測定した。この検量線の作成は，一度抽出した海水中に測定すべき元素が無い事を確めた後標準液を加えた。

遠沈法によるコロイド粒子の測定は，遠心分離器（回転半径 150 mm）で試水 10 ℓ を 3200/min で 30 分行ない，硝酸にて抽出したものを原子吸光分析法にて測定した。

尚，分析装置は日本 Jarrell-Ash AA-70 原子吸光装置を使用し，次の条件で行なった。

感　　度：標準
バーナー：Hetco
波　　長：銅-3247 Å，亜鉛-2139 Å，鉛-2833 Å
ラ ン プ：銅-15 mA，亜鉛-10 mA，鉛-5 mA
燃料ガス：水素（0.7 kg/cm^2）
支持ガス：空気（1.0 kg/cm^2）

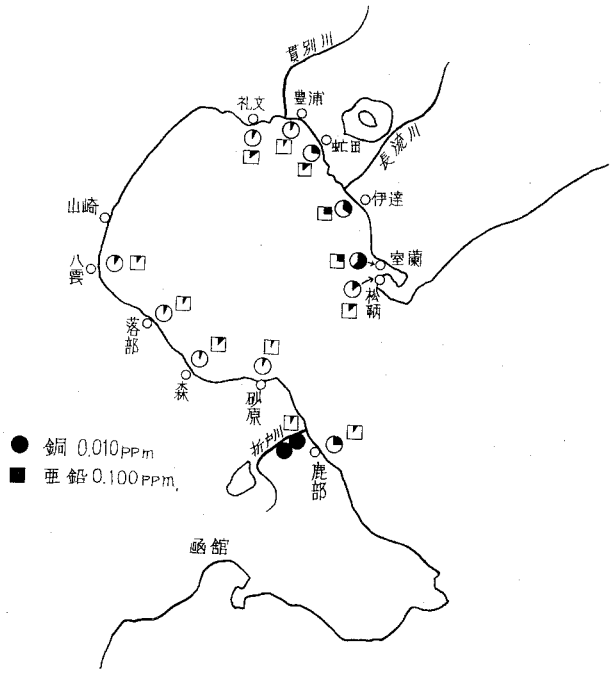
実験結果及び考察

海水に溶存している微量成分はその生物中に濃縮されるが，その濃縮の度合は元素の種類によって異なる。今回の研究では噴火湾沿岸では人類活動，火山活動によって種々な微量元素が流入するので，まず沿岸の海水のこれらの成分について知る必要がある。これら全てを表-1 にまとめ，海水の分析値を図示した（図-1）。

それによると折戸川の影響と思われる鹿部附近に銅，亜鉛が多く，砂原，落部へと行くに従い減少し，礼文から伊達にかけては次第に上昇の傾向が見られ，工業地帯室蘭では最高値を示している。しかも噴火湾内の最も低い値の地域でも平均海水[5]の数倍以上になっている事を考えあわせると自然科学的因子や社会学因子によって水質が変化している事は明らかである。

つぎに貝についてみると，エゾイガイは大きさが大きくなるにつれて，鉛亜鉛の含有量が

増加している事がわかる。しかし銅については分析値からは減少する傾向がみられたが，この点については更に研究したい。アツエゾボラは絵鞆，虻田にみられるように銅が極めて多いこれは海水から濃縮されたものか或いは貝の種類によるものかもさらに調査したい。一方ホタテ貝については比較的汚染のされていないと思われる道北の佐呂間湖の貝（海水は調べてない）と，噴火湾の貝を比較しても，又同一場所から採取した大，小の貝について較べてみてもその無機成分（銅，亜鉛）には著しい変化は認め難い。これは養殖によるもので，養殖は海底よりも上層で行なわれている為底質の影響を受けない事，そして養殖の期間が短い事等によるものと思われる。



図—1　噴火湾沿岸の海水の無機成分（銅，亜鉛）の分布

又，コロイド状粒子については，将来，海生動物への微量成分の濃縮係数を考慮する際，役立てたいと考えている。今回の研究でも海水中の全銅含量中以上も遠沈による沈降物質中に含まれていた例もあった。

尚，鉛の値については試料が少なかった為，原子吸光分析法の測定限度すれすれ又は感知しないものが多く測定できなかったのは残念である。

〔昭和46年度文部省特定研究中間報告に一部報告ずみ〕　（昭46. 5. 20受理）

文　献

1) 下田信男・石丸幸造： 室工大研報, **7** (1), 102 (1970).
2) 下田信男・石丸幸造： 室工研報, **7** (1), 117 (1970).
3) 下田信男・石丸幹造・田中裕敏： 室工研報, **7** (1), 125 (1970).
4) 村上敏治・原石良雄： 姫路工大研報, **11**, 163 (1960), **12**, 137 (1960), **13**, 98 (1961).
5) 理科年表 (1969).

A Method of Solving Some Problems in Structural Mechanics by Means of Finite Integration Transforms

Sumio G. Nomachi, Kenichi G. Matsuoka

Abstract

This paper presents inversion formulas coupled with a finite sine and cosine transforms which are defined by finite integration, together with the related formulas by which the finite defference equations can be solved in a similar way of the integral transform method.

As an illustrative example the elastic analysis of the Warren truss of n pannels is treated and the convergency of finite element method of triangular elements, which are applied to the plane stress problem and plate bending problem, is analytically confirmed by the aid of the presenting method.

1. Introduction

The definition of "Finite Integration", according to G. Boole[1], in the inverse operation of "Finite Difference". The finite integral of a function with a certain kernel defines a finite integral transform, similary the finite integration would yield a finite integration transform. It is a well-known fact that the integral transforms play an important part in the field of continuum mechanics, so the finite integration transforms are supposed to be a some tool for the stress analysis of the fram work structure, and grid work structure.

We can extend the method to the analytical evaluation of the finite difference system which is made from the continuum elastic body by the finite element method.

2. Inversion Formulas with Respect to Finite Sine and Cosine Series

(a) The Formulas for the Function of Integer x

$$\left.\begin{aligned} \boldsymbol{S}_i\left[f(x)\right] &= \sum_{x=1}^{n-1} f(x) \sin \frac{i\pi}{n} x^{2),3)} , \\ \boldsymbol{C}_i\left[f(x)\right] &= \sum_{x=1}^{n-1} f(x) \cos \frac{i\pi}{n} x . \end{aligned}\right\} \tag{2. 1}$$

We have the inversion formulas coupled with the above, as follows:

$$\left.\begin{aligned} f(x) &= \frac{2}{n} \sum_{i=1}^{n-1} \boldsymbol{S}_i\left[f(x)\right] \sin \frac{i\pi}{n} x , \\ f(x) &= \frac{2}{n} \sum_{i=1}^{n} \boldsymbol{R}_i\left[f(x)\right] \cos \frac{i\pi}{n} x , \end{aligned}\right\} \tag{2. 2}$$

where

$$\boldsymbol{R}_0\left[f(x)\right]=\frac{1}{2}\left\{\boldsymbol{C}_0\left[f(x)\right]+\frac{1}{2}f(n)+\frac{1}{2}f(0)\right\}.$$

$$\boldsymbol{R}_i\left[f(x)\right]=\boldsymbol{C}_i\left[f(x)\right]+(-1)^i\frac{1}{2}f(n)+\frac{1}{2}f(0),$$

$$\boldsymbol{R}_n\left[f(x)\right]=\frac{1}{2}\left\{\boldsymbol{C}_n\left[f(x)\right]+(-1)^n\frac{1}{2}f(n)+\frac{1}{2}f(0)\right\},$$

$$i=0,1\cdots,n;\quad x=0,1,\cdots,n.$$

(b) The Formulas for the Function of $x+\frac{1}{2}$

Let us introduce the symbolic notation as

$$\left.\begin{aligned}\bar{\boldsymbol{S}}_i\left[f\left(x+\frac{1}{2}\right)\right]&=\sum_{x=0}^{n-1}f\left(x+\frac{1}{2}\right)\sin\frac{i\pi}{n}\left(x+\frac{1}{2}\right),\\ \bar{\boldsymbol{C}}_i\left[f\left(x+\frac{1}{2}\right)\right]&=\sum_{x=0}^{n-1}f\left(x+\frac{1}{2}\right)\cos\frac{i\pi}{n}\left(x+\frac{1}{2}\right).\end{aligned}\right\}\tag{2.3}$$

In a similar way, we have inversion formulas:

$$\left.\begin{aligned}f\left(x+\frac{1}{2}\right)&=\frac{2}{n}\sum_{i=1}^{n-1}\bar{\boldsymbol{S}}_i\left[f\left(x+\frac{1}{2}\right)\right]\sin\frac{i\pi}{n}\left(x+\frac{1}{2}\right)\\ &\quad+\frac{1}{n}(-1)^x\bar{\boldsymbol{S}}_n\left[f\left(x+\frac{1}{2}\right)\right],\\ f\left(x+\frac{1}{2}\right)&=\frac{2}{n}\sum_{i=2}^{n-1}\bar{\boldsymbol{C}}_i\left[f\left(x+\frac{1}{2}\right)\right]\cos\frac{i\pi}{n}\left(x+\frac{1}{2}\right)\\ &\quad+\frac{1}{n}\bar{\boldsymbol{C}}_0\left[f\left(x+\frac{1}{2}\right)\right],\\ &i=0,1,\cdots,n;\quad x=0,1,\cdots,n.\end{aligned}\right\}\tag{2.4}$$

3. Related Formulas

For convenience sake, let us define the modified mean and the modified difference as follows

$$f(x+1)+f(x)=\nabla f(x),\qquad f(x+1)-f(x-1)=\Delta f(x).$$

Applying the above formulas to the first, the second differences, the modified mean, and the modified difference, we find that for the sine transforms,

$$\boldsymbol{S}_i\left[\Delta^2 f(x-1)\right]=-\sin\frac{i\pi}{n}\left\{(-1)^i f(n)-f(0)\right\}-D_i\boldsymbol{S}_i\left[f(x)\right],\tag{3.1}$$

$$\boldsymbol{S}_i\left[\Delta f(x)\right]=-2\sin\frac{i\pi}{n}\boldsymbol{R}_i\left[f(x)\right],\tag{3.2}$$

$$\boldsymbol{S}_i\left[\Delta f\left(x-\frac{1}{2}\right)\right]=-2\sin\frac{i\pi}{n}\bar{\boldsymbol{C}}_i\left[f\left(x+\frac{1}{2}\right)\right], \tag{3.3}$$

$$\boldsymbol{S}_i\left[\nabla f\left(x-\frac{1}{2}\right)\right]=2\cos\frac{i\pi}{2n}\bar{\boldsymbol{S}}_i\left[f\left(x+\frac{1}{2}\right)\right], \tag{3.4}$$

$$\sum_{x=1}^{n-2}\Delta^2 f\left(x-\frac{1}{2}\right)\sin\frac{i\pi}{n}\left(x+\frac{1}{2}\right)=\sin\frac{i\pi}{2n}\left\{2f\left(\frac{1}{2}\right)-\Delta f\left(\frac{1}{2}\right)\right.$$
$$\left.-(-1)^i 2f\left(n-\frac{1}{2}\right)-\Delta f\left(n-\frac{3}{2}\right)\right\}-D_i\bar{\boldsymbol{S}}_i\left[f\left(x+\frac{1}{2}\right)\right], \tag{3.5}$$

$$\sum_{x=1}^{n-2}\Delta f\left(x+\frac{1}{2}\right)\sin\frac{i\pi}{n}\left(x+\frac{1}{2}\right)=\sin\frac{i\pi}{2n}\left\{(-1)^i\Delta f\left(n-\frac{3}{2}\right)\right.$$
$$\left.-\Delta f\left(\frac{1}{2}\right)\right\}-2\sin\frac{i\pi}{n}\bar{\boldsymbol{C}}_i\left[f\left(x+\frac{1}{2}\right)\right], \tag{3.6}$$

$$\bar{\boldsymbol{S}}_i\left[\Delta f(x)\right]=-2\sin\frac{i\pi}{2n}\boldsymbol{R}_i\left[f(x)\right], \tag{3.7}$$

$$\bar{\boldsymbol{S}}_i\left[\nabla f(x)\right]=\sin\frac{i\pi}{2n}\left\{f(0)-(-1)^i f(n)\right\}+2\cos\frac{i\pi}{2n}\boldsymbol{S}_i\left[f(x)\right], \tag{3.8}$$

and for the cosine transforms,

$$\boldsymbol{C}_i\left[\Delta^2 f(x-1)\right]=(-1)^i\Delta f(n-1)-\Delta f(0)-D_i\boldsymbol{R}_i\left[f(x)\right], \tag{3.9}$$

$$\boldsymbol{C}_i\left[\Delta f(x)\right]=-(-1)^i\Delta f(n-1)-\Delta f(0)+\left(1+\cos\frac{i\pi}{n}\right)\left\{(-1)^i f(n)\right.$$
$$\left.-f(0)\right\}+2\sin\frac{i\pi}{n}\boldsymbol{S}_i\left[f(x)\right], \tag{3.10}$$

$$\boldsymbol{C}_i\left[\Delta f\left(x-\frac{1}{2}\right)\right]=(-1)^i f\left(n-\frac{1}{2}\right)-f\left(\frac{1}{2}\right)+2\sin\frac{i\pi}{2n}\bar{\boldsymbol{S}}_i\left[f\left(x+\frac{1}{2}\right)\right], \tag{3.11}$$

$$\boldsymbol{C}_i\left[\nabla f\left(x-\frac{1}{2}\right)\right]=-(-1)^i f\left(n-\frac{1}{2}\right)-f\left(\frac{1}{2}\right)+2\cos\frac{i\pi}{2n}\bar{\boldsymbol{C}}_i\left[f\left(x+\frac{1}{2}\right)\right], \tag{3.12}$$

$$\sum_{x=1}^{n-2}\Delta^2 f\left(x-\frac{1}{2}\right)\cos\frac{i\pi}{n}\left(x+\frac{1}{2}\right)=-\cos\frac{i\pi}{2n}\left\{\Delta f\left(\frac{1}{2}\right)\right.$$
$$\left.-(-1)^i\Delta f\left(n-\frac{1}{2}\right)\right\}-D_i\bar{\boldsymbol{C}}_i\left[f\left(x+\frac{1}{2}\right)\right], \tag{3.13}$$

$$\sum_{x=1}^{n-2}f\Delta\left(x+\frac{1}{2}\right)\cos\frac{i\pi}{n}\left(x+\frac{1}{2}\right)=-\cos\frac{i\pi}{2n}\left\{\nabla f\left(\frac{1}{2}\right)\right.$$
$$\left.-(-1)^i\nabla f\left(n-\frac{3}{2}\right)\right\}+2\sin\frac{i\pi}{n}\bar{\boldsymbol{S}}_i\left[f\left(x+\frac{1}{2}\right)\right], \tag{3.14}$$

$$\bar{C}_i\left[\Delta f(x)\right] = -\cos\frac{i\pi}{2n}\left\{f(0)-(-1)^i f(n)\right\} + 2\sin\frac{i\pi}{2n}\bar{S}_1\left[f(x)\right], \quad (3.15)$$

$$\bar{C}_i\left[\Delta f(x)\right] = 2\cos\frac{i\pi}{2n}\boldsymbol{R}_i\left[f(x)\right], \quad (3.16)$$

where

$$D_i = 2\left(1-\cos\frac{i\pi}{n}\right).$$

4. Analysis of the Warren Truss

As an example, let us consider the Warren truss as shown in Fig. 1, u and w denote the horizontal and vertical displacements at a nodal point respectively. A_l, A_u and A_d are the cross sectional areas of the lower chords, the upper

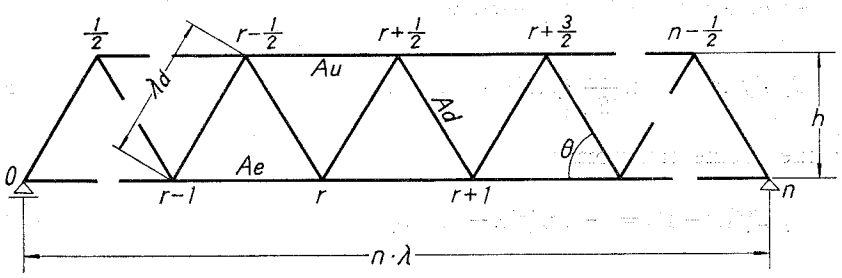


Fig. 1.

chords and the diagonals, and λ, λ_d represent the lengths of chord members and the diagonals.

Then the stresses of the members are related with the displacememts by the following equations

$$\left.\begin{aligned}
&S_{r\cdot r+1} = S_{r+1\cdot r} = K_1(u_{r+1}-u_r),\\
&S_{r+\frac{1}{2}\cdot r+\frac{3}{2}} = S_{r+\frac{3}{2}\cdot r+\frac{1}{2}} = K_2(u_{r+\frac{3}{2}}-u_{r+\frac{1}{2}}),\\
&S_{r\cdot r+\frac{1}{2}} = S_{r+\frac{1}{2}\cdot r} = K_3\left\{(u_{r+\frac{1}{2}}-u_r)\alpha-(w_{r+\frac{1}{2}}-w_r)\beta\right\},\\
&S_{rr-\frac{1}{2}} = S_{r-\frac{1}{2}\cdot r} = K_2\left\{(u_r-u_{r-\frac{1}{2}})\alpha+(w_r-w_{r-\frac{1}{2}})\beta\right\},
\end{aligned}\right\} \quad (4.1)$$

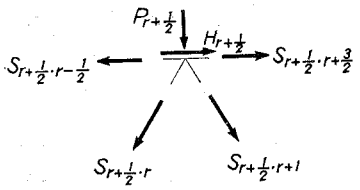
where

$$K_1 = \frac{EA_l}{\lambda}, \quad K_2 = \frac{EA_u}{\lambda}, \quad K_3 = \frac{EA_d}{\lambda}, \quad \alpha=\cos\theta, \ \beta=\sin\theta.$$

And the equilibrium of forces at the nodes r and $r+\frac{1}{2}$ written in, for the horizontal components

$$S_{r\cdot r+1}-S_{r\cdot r-1}+(S_{r\cdot r+\frac{1}{2}}-S_{r\cdot r-\frac{1}{2}})\alpha+H_r$$
$$=K_1\Delta^2u_{r-1}+K_3\alpha^2(\nabla u_{r-}-2u_r)$$
$$-K_3\alpha\beta\Delta w_{r-\frac{1}{2}}+H_r=0\,, \qquad (4.2)$$

$$S_{r+\frac{1}{2}}-S_{r+\frac{1}{2}\cdot r+\frac{3}{2}}+(S_{r+\frac{1}{2}\cdot r+\frac{1}{2}}-S_{r\cdot r+\frac{1}{2}})\alpha+H_{r+\frac{1}{2}}$$
$$=K_2\Delta^2u_{r-\frac{1}{2}}+K_3\alpha^2(\nabla u_r-2u_{r+\frac{1}{2}})$$
$$+K_3\alpha\beta\Delta w_r+H_{r+\frac{1}{2}}=0 \qquad (4.3)$$



for the vertical components

$$(S_{r\cdot r+\frac{1}{2}}+S_{r\cdot r+\frac{1}{2}})\beta-P_r=K_3\alpha\beta\Delta u_{r-\frac{1}{2}}$$
$$-K_3\beta^2(\nabla w_{r-}-2w_r)-P_r=0 \qquad (4.4)$$

$$(S_{r+\frac{1}{2}\cdot r+1}+S_{r+\frac{1}{2}\cdot r})\beta+P_{r+\frac{1}{2}}=K_3\alpha\beta\Delta u_r$$
$$+K_3\beta^2(\nabla w_r-2w_{+r\frac{1}{2}})+P_{r+\frac{1}{2}}=0 \qquad (4.5)$$

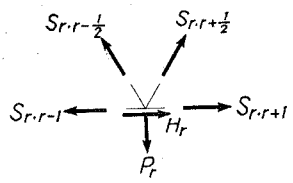
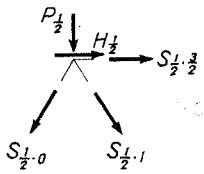


Fig. 2.

in which H, P are the external forces acting at the nodal point.



The equilibrium of forces at the nodal points 0, $\frac{1}{2}$ are

$$K_1\Delta u_0+K_3\alpha^2(u_{\frac{1}{2}}-u_0)-K_3\alpha\beta(w_{\frac{1}{2}}-w_0)+H_0=0\,, \qquad (4.6)$$
$$K_3\alpha\beta(u_{\frac{1}{2}}-u_0)-K_3\beta^2(w_{\frac{1}{2}}-w_0)+P_0=0\,, \qquad (4.7)$$
$$K_2\Delta u_{\frac{1}{2}}+K_3\alpha^2(\nabla u_0-2n_{\frac{1}{2}})+K_3\alpha\beta\Delta w_0+H_{\frac{1}{2}}=0\,, \qquad (4.8)$$
$$K_3\alpha\beta\Delta u_0+K_3\beta^2(\Delta w_0-2w_{\frac{1}{2}})+P_{\frac{1}{2}}=0\,, \qquad (4.9)$$

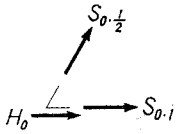


Fig. 3.

and the equations at the nodal points n, $n-\frac{1}{2}$ could easily be written in a similar way.

Applying the symbolic operators $\boldsymbol{S}_i$, $\boldsymbol{C}_i$, $\bar{\boldsymbol{S}}_i$, $\bar{\boldsymbol{C}}_i$ to the equations (4.2), (4.3), (4.4), (4.5) respectively and satisfying the boundary conditions that the truss is simply suppored, we have

$$\{K_1D_i+2K_3\alpha^2\}R_i[u_r]-2K_3\alpha^2\cos\frac{i\pi}{2n}\bar{\boldsymbol{C}}_i[u_{r+\frac{1}{2}}]$$
$$+2K_3\alpha\beta\sin\frac{i\pi}{2n}\bar{\boldsymbol{S}}_i[w_{r+\frac{1}{2}}]=\boldsymbol{C}_i[H_r]\,, \qquad (4.10)$$

$$2K_3\beta^2\boldsymbol{S}_i[w_r]-2K_3\alpha\beta\sin\frac{i\pi}{2n}\bar{\boldsymbol{C}}_i[u_{r+\frac{1}{2}}]$$
$$-2K_3\beta^2\cos\frac{i\pi}{2n}\bar{\boldsymbol{S}}_i[w_{r+\frac{1}{2}}]=\boldsymbol{S}_i[P_r]\,, \qquad (4.11)$$

$$-2K_3\alpha^2\cos\frac{i\pi}{2n}\boldsymbol{R}_i[u_r]-2K_3\alpha\beta\sin\frac{i\pi}{2n}\boldsymbol{S}_i[w_r]$$
$$+\{K_2D_i+2K_3\alpha^2\}\bar{\boldsymbol{C}}_i[u_{r+\frac{1}{2}}]=\bar{\boldsymbol{C}}_i[H_{r+\frac{1}{2}}]\,, \qquad (4.12)$$

$$2K_3\alpha\beta\sin\frac{i\pi}{2n}\boldsymbol{R}_i[u_r]-2K_3\beta^2\cos\frac{i\pi}{2n}\boldsymbol{S}_i[w_r]$$
$$+2K_3\beta^2\bar{\boldsymbol{S}}_i[w_{r+\frac{1}{2}}]=\bar{\boldsymbol{S}}_i[P_{r+\frac{1}{2}}]\,, \tag{4. 13}$$

from which we find out the integration transforms of the displacements, and invert them into the actual displacements.

Taking the case when the concentrated load acts at the nodal point c, we obtain

$$\boldsymbol{C}_i[H_r]=\bar{\boldsymbol{C}}_i[H_{r+\frac{1}{2}}]=\bar{\boldsymbol{S}}_i[P_{r+\frac{1}{2}}]=0\,,$$
$$\boldsymbol{S}_i[P_r]=P\sin\frac{i\pi}{n}C\,,$$

from which the nodal displacements are written in the closed form, as follows

$$u_r=\frac{\alpha P}{K_1\cdot\beta}\cdot\begin{cases}\dfrac{c}{3n}\left\{(n^2-c^2)-3(n-r)^2\right\}\,, & r\geq c\\[2ex] \dfrac{n-c}{3n}\left\{3r^2-c(2n-c)\right\}\,, & r<c\end{cases} \tag{4. 14}$$

$$u_{r+\frac{1}{2}}=\frac{\alpha P}{K_2B}\cdot\begin{cases}\dfrac{c}{3n}\left\{3(n-r)(n-r+1)-(n^2-c^2)\right\}\,, & r\geq c\\[2ex] \dfrac{n-c}{3n}\left\{c(2n-c)-3r(r+1)\right\} & r<c\end{cases} \tag{4. 15}$$

$$w_r=\frac{2K_1-K_3\alpha^2}{K_1\cdot K_3\beta^2}P\cdot\begin{cases}\dfrac{c(n-r)}{n}\\[2ex] \dfrac{r(n-c)}{n}\end{cases}$$
$$+\frac{4\alpha^2(K_1+K_2)}{K_1\cdot K_3\cdot\beta^2}P\cdot\begin{cases}\dfrac{c(n-r)}{6n}\left\{r(2n-r)-c^2+1\right\}\,, & r\geq c\\[2ex] \dfrac{r(n-c)}{6n}\left\{c(2n-c)-r^2+1\right\}\,, & r<c\end{cases} \tag{4. 16}$$

$$w_{r+\frac{1}{2}}=\frac{P}{K_3\cdot\beta^2}\cdot\begin{cases}\dfrac{c}{n}(2n-2r-1)\\[2ex] \dfrac{n-c}{n}(2r+1)\end{cases}$$
$$+\frac{\alpha^2(K_1+K_2)}{K_1\cdot K_2\beta^2}P\cdot\begin{cases}\dfrac{c}{3n}(2n-2r-1)\left\{r(2n-r-1)+(n-c^2)\right\}\,, & r\geq c\\[2ex] \dfrac{n-c}{3n}(2r+1)\left\{c(2n-c)-r(r+1)\right\}\,, & r<c\end{cases} \tag{4. 17}$$

and the stresses of the members are written in

$$S_{r\cdot r+1}=\frac{\lambda P}{2h}\cdot\begin{cases}\dfrac{c}{n}(2n-2r-1), & r\geq c\\[2ex] \dfrac{n-c}{n}(2r+1), & r<c\end{cases} \tag{4.18}$$

$$S_{r+\frac{1}{2}\cdot r+\frac{1}{2}}=\frac{\lambda P}{h}\cdot\begin{cases}-\dfrac{c}{n}(n-r), & r\geq c\\[2ex] -\dfrac{r}{n}(n-c), & r<c\end{cases} \tag{4.19}$$

$$S_{r\cdot r+\frac{1}{2}}=\frac{P}{\beta}\cdot\begin{cases}\dfrac{c}{n}, & r\geq c\\[2ex] -\dfrac{n-c}{n}, & r<c\end{cases} \tag{4.20}$$

$$S_{r\cdot r-\frac{c}{1}}=\frac{P}{\beta}\cdot\begin{cases}-\dfrac{c}{n}, & r\geq c\\[2ex] \dfrac{n-c}{n}, & r<c.\end{cases} \tag{4.21}$$

5. Convergency of Finite Element Mthod by Means of Finite Integration Transforms

The most important question for the user of the finite element method, is whether the method yields sufficiently accurate results for his purpose. Numerous test calculations have been performed in order to compare results obtained by means of the finite element method with known analytical solution, but they have only partly answered the above question. There still remains the fundamental question whether the finest limit of the element can insure us the exact solution of the differential equation.

We will illustrate that the finite integration transforms can analitically examine the convergency of the finite element method.

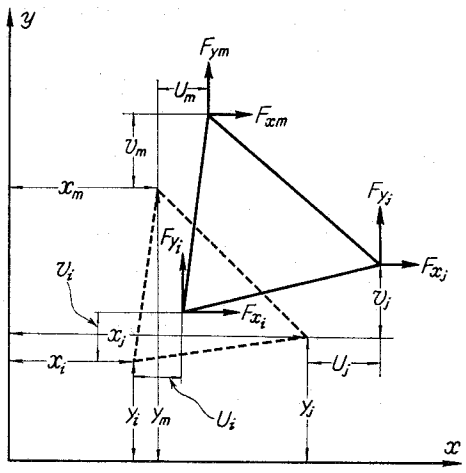


Fig. 4.

(a) Plane Stress Problem

Let us take the triangular element as shown in Fig. 4, then the stiffness matrix $[K]$ is found as[4)]

$$[K]=\begin{bmatrix} K_{ii} & K_{ij} & K_{im} \\ K_{ji} & K_{jj} & K_{jm} \\ K_{mi} & K_{mj} & K_{mm} \end{bmatrix}, \tag{5.1}$$

where

$$[K_{rs}]=\frac{Et}{4\cdot A\cdot(1-\nu^2)}\begin{bmatrix} b_rb_s+\frac{1-\nu}{2}c_ac_s & \nu b_rc_s+\frac{1-\nu}{2}b_sc_r \\ \nu b_sc_r+\frac{1-\nu}{2}b_rc_s & c_rc_s+\frac{1-\nu}{2}b_rb_s \end{bmatrix},$$

$$b_i=y_j-y_m\,,\qquad c_i=x_m-x_j\,,$$

A, t; the area and the thickness of a triangular element respectively, from which we have for the case without body forces,

$$\{F\}^e=[K]\cdot\{\delta\}^e\,, \tag{5.2}$$

where

$$\{F\}^e=\{F_{xi}\ F_{yi}\ F_{xj}\ F_{yi}\ F_{xm}\ F_{ym}\}^T\,,$$
$$\{\delta\}^e=\{u_i\ \ v_i\ \ u_j\ \ v_j\ \ u_m\ \ v_m\}^T\,.$$

Assemble the triangular elements as shown in Fig. 5, then the equilibrium of forces in the x direction are expressed by, at the node (x, y)

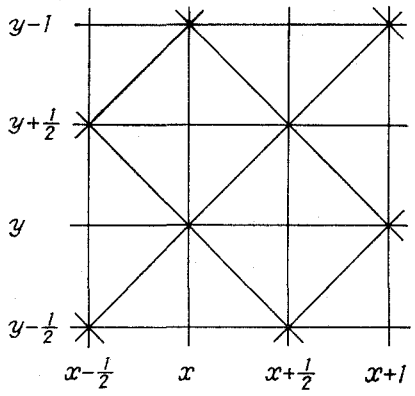


Fig. 5.

$$\frac{4}{1-\nu^2}\left(u_{xy}-\frac{1}{2}\Delta_x u_{x-\frac{1}{2}\cdot y}\right)+\frac{2}{1+\nu}\left(u_{xy}-\frac{1}{2}\nabla_y u_{x\cdot y-\frac{1}{2}}\right)$$
$$-\frac{1}{2(1-\nu)}\Delta_x\Delta_y v_{x-\frac{1}{2}\cdot\cdot y-\frac{1}{2}}=0\,, \tag{5.3}$$

at the node $\left(x+\frac{1}{2},\ y+\frac{1}{2}\right)$

$$\frac{4}{1-\nu^2}\left(u_{x+\frac{1}{2}\cdot y+\frac{1}{2}}-\frac{1}{2}\nabla_x u_{x\cdot y+\frac{1}{2}}\right)+\frac{2}{1+\nu}\left(u_{x+\frac{1}{2}\cdot y+\frac{1}{2}}\right.$$
$$\left.-\frac{1}{2}\nabla_y n_{x+\frac{1}{2}y}\right)-\frac{1}{2}\frac{1}{2(1-\nu)}\Delta_x\Delta_y v_{x\cdot y}=0\,, \tag{5.4}$$

at the node $\left(x,\ y+\frac{1}{2}\right)$

$$\frac{4}{1-\nu^2}\left(u_{x\cdot y+\frac{1}{2}}-\frac{1}{2}\Delta_x n_{x-\frac{1}{2}y+\frac{1}{2}}\right)+\frac{2}{1+\nu}\left(u_{x\cdot y+\frac{1}{2}}-\frac{1}{2}\nabla_y u_{x\cdot y}\right)=0\,, \tag{5.5}$$

at the node $\left(x+\frac{1}{2},\ y\right)$

$$\frac{4}{1-\nu^2}\left(n_{x+\frac{1}{2}\cdot y}-\frac{1}{2}\nabla_x u_{x\cdot y}\right)+\frac{2}{1+\nu}\left(u_{x+\frac{1}{2}\cdot y}-\frac{1}{2}\nabla_y u_{x+\frac{1}{2}\cdot y-\frac{1}{2}}\right)=0\,. \qquad (5.6)$$

Making the finite integration transforms from the equations (5.3)~(5.6), and combining them adequately, we have

$$\begin{aligned}&\frac{1}{(1+\nu)(3-\nu)}\left\{4+\frac{D_i}{1-\nu}+\frac{1-\nu}{4}D_r\right\}\boldsymbol{R}_i\boldsymbol{S}_r[u_{x\cdot y}]\\&\quad-\frac{4}{(1+\nu)(3-\nu)}\cos\frac{i\pi}{2n}\cos\frac{r\pi}{2m}\bar{\boldsymbol{C}}_i\bar{\boldsymbol{S}}_r[u_{x+\frac{1}{2}\cdot y+\frac{1}{2}}]\\&\quad+\frac{1}{1-\nu}\sin\frac{i\pi}{2n}\sin\frac{r\pi}{2m}\bar{\boldsymbol{S}}_i\bar{\boldsymbol{C}}_r[u_{x+\frac{1}{2}\cdot y+\frac{1}{2}}]=0\,,\end{aligned} \qquad (5.7)$$

$$\begin{aligned}&\frac{1}{(1+\nu)(3-\nu)}\left\{4+\frac{D_i}{1-\nu}+\frac{1-\nu}{4}D_r\right\}\bar{\boldsymbol{C}}_i\bar{\boldsymbol{S}}_r[u_{x+\frac{1}{2}\cdot y+\frac{1}{2}}]\\&\quad-\frac{4}{(1+\nu)(3-\nu)}\cos\frac{i\pi}{2n}\cos\frac{r\pi}{2m}\boldsymbol{R}_i\boldsymbol{S}_r[u_{x\cdot y}]\\&\quad+\frac{1}{1-\nu}\sin\frac{i\pi}{2n}\sin\frac{r\pi}{2m}\boldsymbol{S}_i\boldsymbol{R}_r[u_{x\cdot y}]=0\,,\end{aligned} \qquad (5.8)$$

in which boundary conditions are to be given as to eliminate the boundary values.

In a similar way, the equilibrium of forces in the y direction leads to the following results;

$$\begin{aligned}&\frac{1}{(1+\nu)(3-\nu)}\left\{4+\frac{D_r}{1-\nu}+\frac{1-\nu}{4}D_i\right\}\bar{\boldsymbol{S}}_i\bar{\boldsymbol{C}}_r[u_{x+\frac{1}{2}\cdot y+\frac{1}{2}}]\\&\quad-\frac{4}{(1+\nu)(3-\nu)}\cos\frac{i\pi}{2n}\cos\frac{r\pi}{2m}\boldsymbol{S}_i\boldsymbol{R}_r[u_{x\cdot y}]\\&\quad+\frac{1}{1-\nu}\sin\frac{i\pi}{2n}\sin\frac{r\pi}{2m}\boldsymbol{R}_i\boldsymbol{S}_r[u_{x\cdot y}]=0\,,\end{aligned} \qquad (5.9)$$

$$\begin{aligned}&\frac{1}{(1+\nu)(3-\nu)}\left\{4+\frac{D_r}{1-\nu}+\frac{1-\nu}{4}D_i\right\}\boldsymbol{S}_i\boldsymbol{R}_r[v_{x\cdot y}]\\&\quad-\frac{4}{(1+\nu)(3-\nu)}\cos\frac{i\pi}{2n}\cos\frac{r\pi}{2m}\bar{\boldsymbol{S}}_i\bar{\boldsymbol{C}}_r[v_{x+\frac{1}{2}\cdot y+\frac{1}{2}}]\\&\quad+\frac{1}{1+\nu}\sin\frac{r\pi}{2n}\sin\frac{r\pi}{2m}\bar{\boldsymbol{C}}_i\bar{\boldsymbol{S}}_r[u_{x+\frac{1}{2}\cdot y+}]=0\,.\end{aligned} \qquad (5.10)$$

Eliminating $\bar{\boldsymbol{C}}_i\bar{\boldsymbol{S}}_r[u_{x+\frac{1}{2}\cdot y+\frac{1}{2}}]$, $\bar{\boldsymbol{S}}_i\bar{\boldsymbol{C}}_r[v_{x+\frac{1}{2}\cdot y+\frac{1}{2}}]$ in the equations (5.7), (5.8) and (5.9), we have

$$\left\{4+\frac{D_i}{1-\nu}+\frac{1-\nu}{4}D_a\right\}\boldsymbol{R}_i\boldsymbol{S}_r[u_{x\cdot y}]-\frac{4\cos\frac{i\pi}{2n}\cos\frac{r\pi}{2m}}{\left\{4+\frac{D_i}{1-\nu}+\frac{1-\nu}{4}D_r\right\}}\cdot\left\{4\cos\frac{i\pi}{2n}\right.$$

$$\times \cos\frac{r\pi}{2m}\boldsymbol{R}_i\boldsymbol{S}_r[u_{x\cdot r}]-\frac{(1+\nu)(3-\nu)}{1-\nu}\sin\frac{i\pi}{2n}\sin\frac{r\pi}{2m}\boldsymbol{S}_i\boldsymbol{R}_r[u_{x\cdot y}]$$

$$+\frac{\dfrac{(1+\nu)(3-\nu)}{1-\nu}\sin\dfrac{i\pi}{2n}\sin\dfrac{r\pi}{2m}}{\left\{4+\dfrac{D_r}{1-\nu}+\dfrac{1-\nu}{4}D_i\right\}}\cdot\left\{4\cos\frac{i\pi}{2n}\cos\frac{r\pi}{2m}\boldsymbol{S}_i\boldsymbol{R}_r[v_{x\cdot y}]\right.$$

$$\left.-\frac{(1+\nu)(3-\nu)}{1-\nu}\sin\frac{i\pi}{2n}\sin\frac{r\pi}{2m}\boldsymbol{R}_i\boldsymbol{S}_r[u_{x\cdot y}]\right\}=0\,, \tag{5.11}$$

which corresponds to the equilibrium of forces in the x direction.

Neglecting the higher order of D_i and D_r, we can write equation (5.11) in the following form;

$$\left\{\frac{D_i}{1-\nu^2}+\frac{D_r}{2(1+\nu)}\right\}\boldsymbol{R}_i\boldsymbol{S}_r[u_{x\cdot y}]+\frac{1}{2(1-\nu)}\sin\frac{i\pi}{n}\sin\frac{r\pi}{m}\boldsymbol{S}_i\boldsymbol{R}_r[v_{x\cdot y}]=0\,. \tag{5.12}$$

Making the element be infinitly small, is equivalent to letting n and m be infinite, thus we have

$$D_i\doteqdot\left(\frac{i\pi}{n}\right)^2,\quad D_r\doteqdot\left(\frac{r\pi}{m}\right)^2,\quad \sin\frac{i\pi}{n}\doteqdot\left(\frac{i\pi}{n}\right),\quad \sin\frac{r\pi}{m}\doteqdot\left(\frac{r\pi}{m}\right).$$

In the other words, the more number of subdivision is used for the presented problem, the closer the finite integration transforms corresponding to it become the finite integral transforms. We therefore, write the equation (5.12) as follows

$$\frac{1}{(1-\nu^2)}\cdot\frac{\partial^2 u}{\partial x^2}+\frac{1}{2(1+\nu)}\cdot\frac{\partial^2 u}{\partial y^2}+\frac{1}{2(1-\nu)}\cdot\frac{\partial^2 v}{\partial x\partial y}=0\,, \tag{5.13}$$

which is for the case of infinitesimal subdivision. Likewise, the equilibrium of forces in the y direction yields

$$\frac{1}{2(1-\nu)}\cdot\frac{\partial^2 u}{\partial x\partial y}+\frac{1}{2(1+\nu)}\cdot\frac{\partial^2 v}{\partial x^2}+\frac{1}{(1-\nu^2)}\cdot\frac{\partial^2 v}{\partial y^2}=0\,. \tag{5.14}$$

A couple of equations (5.13) and (5.14) are well-known as the differential equations for the plane stress state. So it is concluded that this kind of subdivision method would lead us to the exact solution by letting the number of element be infinity.

(b) Bending Problem of Plate

A hybrid finite element method which was proposed by Kubo and Yoshida[5] will be taken into account. The notation $M=(M_x+M_y)/(1+\nu)$ leads to $M=-D(\partial^2 w/\partial x^2+\partial w^2/\partial y^2)$. M_i, M_j, M_k denote the values of M at the vertices on the triangular element i, j, k respectively, then the M-diagram is drawn as Fig. 6.

Assuming that the shearing forces along the sides of triangle are positive

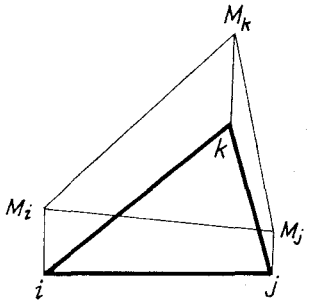


Fig. 6.

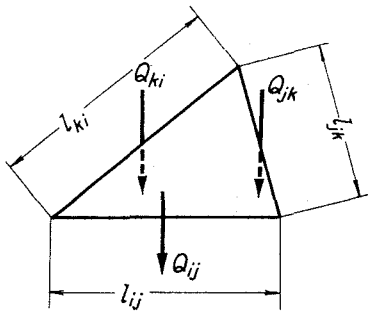


Fig. 7.

directing downward as shown in Fig. 7, we have

$$l_{ij}Q_{ij}=\frac{1}{4A_{ijk}}\left\{(l_{ij}^2+l_{jk}^2-l_{ki}^2)M_i+(l_{ij}^2+l_{kj}^2-l_{ij}^2)M_j-2l_{ij}^2M_k\right\},$$

in which A_{ijk} is the area of the triangle. These shearing forces may be replaced by the concentrated forces at the vertices as follows:

$$\bar{F}_i=\frac{1}{2}(l_{ij}Q_{ij}+l_{ik}Q_{ik})=\frac{1}{8A_{ijk}}\left\{2l_{jk}^2M_i\right.$$
$$\left.+(l_{ij}^2-l_{jk}^2-l_{ki}^2)M_j+(l_{ki}^2-l_{ij}^2-l_{jk}^2)M_k\right\}.$$

The equilibrium of forces at the node i is expressed by

$$P_i=\sum\bar{F}_i \tag{5. 15}$$

in the case of the distributed load, the equivalent vertex load should be introduced,

$$\bar{P}_i=\frac{A_{ijk}}{12}(2q_i+q_j+q_k)$$

where q_i, q_j, q_k denote the values of the distributed load at the vertices, and

$$P_i=\sum\bar{P}_i$$

which turns to

$$\sum\bar{P}_i=\sum\bar{F}_i \tag{5. 16}$$

The similar discussion may be valied for the relation between the deflection and M,
thus

$$\bar{W}_i=\frac{A_{ijk}}{12D}(2M_i+M_j+M_k)$$

$$\bar{N}_i=\frac{1}{8A_{ijk}}\left\{2l_{jk}^2w_i+(l_{ij}^2-l_{jk}^2-l_{ki}^2)w_j+(l_{ki}^2-l_{ij}^2-l_{jk}^2)w_k\right\}$$

which is followed by

$$\sum \overline{W}_i = \sum \overline{N}_i \qquad (5.17)$$

where w_i, w_j, w_k are the deflections at the vertices on the triangular element.

Setting the layout of the triangular element as shown in Fig. 8 we can write for the node (x, y) as

$$\sum \overline{F}_{x\cdot y} = \frac{1}{\sqrt{3}}(4M_{x\cdot y} - \Delta_x M_{x-1\cdot y} - \nabla_x \nabla_y M_{x-\frac{1}{2}\cdot y-\frac{1}{2}}),$$

$$\sum \overline{P}_{x\cdot y} = \frac{\sqrt{3}}{24} a^2 (8q_{x\cdot y} + \Delta_x^2 q_{x-1\cdot y} + \nabla_x \nabla_y q_{x-\frac{1}{2}\cdot y-\frac{1}{2}}),$$

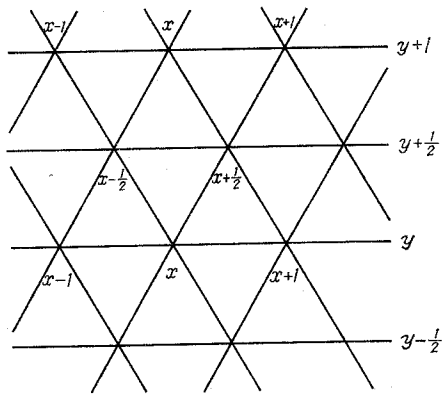


Fig. 8.

so the equation of the equilibrium of forces as follows

$$4M_{x\cdot y} - \Delta_x^2 M_{x-1\cdot y} - \nabla_x \nabla_y M_{x-\frac{1}{2}\cdot y-\frac{1}{2}} = \frac{a^2}{8}(8q_{x\cdot y} + \Delta_x^2 q_{x-1\cdot y} + \nabla_x \nabla_y q_{x-\frac{1}{2}\cdot y-\frac{1}{2}}), \qquad (5.18)$$

from which the integration transform produces the following expression

$$(4-D_i)\boldsymbol{S}_i\boldsymbol{S}_r[M_{x\cdot y}] - 4\cos\frac{i\pi}{2n}\cos\frac{r\pi}{2m}\bar{\boldsymbol{S}}_i\bar{\boldsymbol{S}}_r[M_{x+\frac{1}{2}\cdot y+\frac{1}{2}}] = a^2\left(1-\frac{D_i}{8}\right)\boldsymbol{S}_i\boldsymbol{S}_r[q_{x\cdot y}] + \frac{a^2}{2}\cos\frac{i\pi}{2n}\cos\frac{r\pi}{2m}\bar{\boldsymbol{S}}_i\bar{\boldsymbol{S}}_r[q_{x+\frac{1}{2}\cdot y+\frac{1}{2}}]. \qquad (5.19)$$

Likewise, at the node $\left(x+\frac{1}{2},\ y+\frac{1}{2}\right)$

$$(4+D_i)\bar{\boldsymbol{S}}_i\bar{\boldsymbol{S}}_r[M_{x+\frac{1}{2}\cdot y+\frac{1}{2}}] - 4\cos\frac{i\pi}{2n}\cos\frac{r\pi}{2m}\boldsymbol{S}_i\boldsymbol{S}_r[M_{x\cdot y}] = a^2\left(1-\frac{D_i}{8}\right)\bar{\boldsymbol{S}}_i\bar{\boldsymbol{S}}_r[q_{x+\frac{1}{2}\cdot y+\frac{1}{2}}] + \frac{a^2}{2}\cos\frac{i\pi}{2n}\cos\frac{r\pi}{2m}\boldsymbol{S}_i\boldsymbol{S}_r[q_{x\cdot y}]. \qquad (5.20)$$

Equation (5.19) and (5.20) yield,

$$(12D_i + 4D_r + D_i^2 - D_iD_r)\boldsymbol{S}_i\boldsymbol{S}_r[M_{xy}] = a^2\left(6-\frac{1}{2}D_r - \frac{1}{8}D_i^2 + \frac{1}{8}D_iD_r\right)\boldsymbol{S}_i\boldsymbol{S}_r[q_{x\cdot y}] + 6a^2\cos\frac{i\pi}{2n}\cos\frac{r\pi}{2m}\bar{\boldsymbol{S}}_i\bar{\boldsymbol{S}}_r[q_{x+\frac{1}{2}\cdot y+\frac{1}{2}}]. \qquad (5.21)$$

Making subdivision infinitely small, and increasing their numbers to infinity, we can write

$$D_i \doteqdot \left(\frac{i\pi}{n}\right)^2, \quad D_r \doteqdot \left(\frac{r\pi}{m}\right)^2$$

$$\cos\frac{i\pi}{2n} \doteqdot 1-\frac{1}{8}\left(\frac{i\pi}{n}\right)^2, \quad \cos\frac{i\pi}{2m} \doteqdot 1-\frac{1}{8}\left(\frac{r\pi}{m}\right)^2.$$

We substitute the above into the equation (5. 21), and neglect the higher order term, the equation (5. 21) finally becomes

$$\left\{12\left(\frac{i\pi}{n}\right)^2+4\left(\frac{r\pi}{m}\right)^2\right\} \boldsymbol{S}_i\boldsymbol{S}_r[M_{x\cdot y}] = 12a^2\boldsymbol{S}_i\boldsymbol{S}_r[q_{x\cdot y}]\,. \tag{5. 22}$$

Denoting l_x and l_y the lengthes of the plate in the x and y directions, we have

$$\sqrt{3}\,ma = l_y\,, \qquad na = l_x\,,$$

then equation (5. 22) can be written as follows:

$$\left\{\left(\frac{i\pi}{l_x}\right)^2+\left(\frac{r\pi}{l_y}\right)^2\right\} \boldsymbol{S}_i\boldsymbol{S}_r[M_{xy}] = \boldsymbol{S}_i\boldsymbol{S}_r[q_{x\cdot y}]\,, \tag{5. 23}$$

which is equivalent to

$$\frac{\partial^2 M}{\partial x^2}+\frac{\partial^2 M}{\partial y^2} = -q \tag{5. 24}$$

in a same way, we come to the expression

$$\frac{\partial^2 w}{\partial x^2}+\frac{\partial^2 w}{\partial y^2} = -\frac{M}{D} \tag{5. 25}$$

Thus, the method considered is convergent to the differential equation of the bending of plate.

6. Conclusion

An analitical approach, the finite integration transforms, for finding the solution for regular structural lattices or the assemble of a regularly distributed finite element is presented.

The approach which the authors had partly presented can treat the problem of the regulaly distributed triangular net by the aid of a set of formulas regarding $\sin\frac{i\pi}{n}\left(x+\frac{1}{2}\right)$ and $\cos\frac{i\pi}{n}\left(x+\frac{1}{2}\right)$.

(Received May 20, 1971)

References

1) G. Boole: A Treatise on the Calculus of Finite Differences, 2nd ed., Dover Publications, New York, 1960, p. 62.

2) S. G. Nomachi: On Finite Fourier Sine Series with Respect to Finite Differences, the

Memoirs of the Muroran Institute of Technology, Vol. 5, No. 1, 1965, p. 187.

3) S. G. Nomachi: A Note on Finite Fourier Transforms Concerning Finite Integration, the Memoirs of the Muroran Institute of Technology, Vol. 5, No. 2, 1966, p. 205.

4) O. C. Zienkiewicz: The Finite Element Method in Structural and Continuum Mechanics, McGraw-Hill, Maidenhead, 1968, p. 26.

5) K. Kubo and Y. Yoshida: An Approach for the Analysis of Thin Plates in Bending, Proceedings of the Japan Society of Civil Engineers, No. 167, 1969, p. 9.

両端固定ヒンジ支承を有する変断面合成箱桁橋の設計試案とその力学的特性について

中 村 作 太 郎

On the Tentative Design and Mechanical Property of the Composite Box Girder Bridge with Variable Cross Section and Both Hinge-Fixed Supports

Sakutaro Nakamura

Abstract

The present writer tentatively designed a composite box girder bridge with the variable cross sections and both the hinge-fixed supports for the purpose of increasing the structural economy, the lateral stability, and the quakeproof.

He calculated the axial force, the deflection, the bending moment, and the stress intensity by applying the digital computer, and investigated carefully on the theoretical property of its structural mechanics.

I. 緒　　言

従来，単径間の鋼桁橋及び合成桁橋などにおける支承構造は，一端固定ヒンジ支承，他端可動ヒンジ支承とするのが常道とされている。すなわち，単純桁型式のみが昔から用いられて来ている。

その理由は，不静定構造の桁橋とすれば温度変化及び支承部の不等沈下などの影響を受け，不測の不静定応力を生じて種々支障を来たす恐れがあるとしたものである。

しかし，単純桁橋はその支承部の構造からみて必ずしもあらゆる場合に最適であるとはいい難いと思う。静荷重に対してはよいとしても，動的荷重すなわち地震荷重・風荷重・衝撃荷重その他に対する安定問題については，もっと吟味研究を要するものと思う。

現に各地における地震による被害状況をみても，単純桁橋の受けた被害がかなり多いようであり，検討を要する問題であると思う。

本研究は，上述の観点に基ずき，桁の横安定度と耐震性を良好ならしめる目的で，両端を固定ヒンジ支承とせる変断面合成箱桁橋を採用し，その力学的特性について吟味研究したものである。

著者は先に鋼床板を有する変断面鋼箱桁橋の設計試案とその力学的特性[1] ならびに変断面

鋼箱桁模型の基礎的実験[2]について研究発表を行ない，その力学的経済性及び横安定性の優れている点を明らかならしめたが，今回は合成箱桁橋に変断面を採用し，しかも両端を固定ヒンジ支承として，その力学的経済性と横安定度ならびに耐震・耐風性を更に増加しようと考え，従来全く用いられたことのない試案設計を試みた。

支間は単径間の合成箱桁橋として適当と思われる 50 m（桁橋としての中級）を採用し，有効幅員 9.0 m の道路橋として設計を試み，電子計算機（本学所有 FACOM 231）を利用してその力学的特性[3]を吟味研究し，同形の両端単純桁橋と比較検討した。

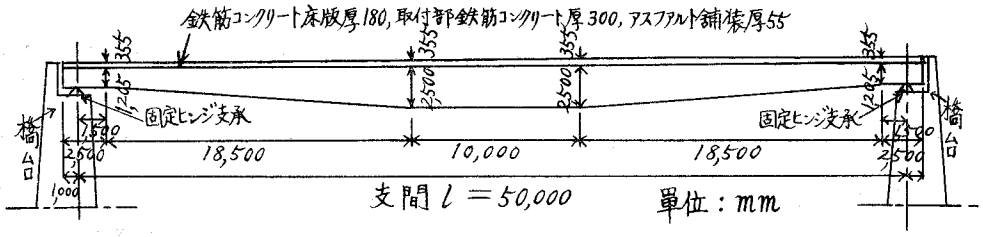
II. 設計試案

1. 設計条件

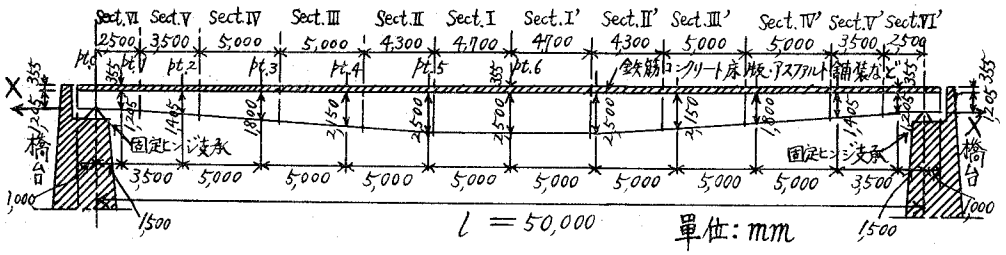
支間：50 m，有効幅員：9 m（車道・歩道共），橋種：一等道路橋，形式：上路式活荷重合成箱桁橋（変断面），支承条件：両端固定ヒンジ支承，荷重：T-20 及び L-20，橋面勾配：横断 2% 抛物線，床版：鉄筋コンクリート床版（$\sigma_{28}=200$ kg/cm^2，ただし合成箱桁とした場合 $\sigma_{28}=280$ kg/cm^2，支圧 $\sigma_{28}=250$ kg/cm^2），舗装：アスファルト舗装 5.0 cm 及び防水層 0.5 cm，鋼材の種類：SS 41 及び SM 50；SS 41 の許容応力度：$\sigma_{ca}=1{,}300$ kg/cm^2，$\sigma_{ta}=1{,}400$ kg/cm^2；SM 50 の許容応力度：$\sigma_{ca}=1{,}800$ kg/cm^2，$\sigma_{ta}=1{,}900$ kg/cm^2

2. 設計概要

図-1 及び 図-2 は，著者の設計試案になる両端固定ヒンジ支承を有する変断面合成箱桁橋の一般側面図及び横断面図の概略を示したものである。



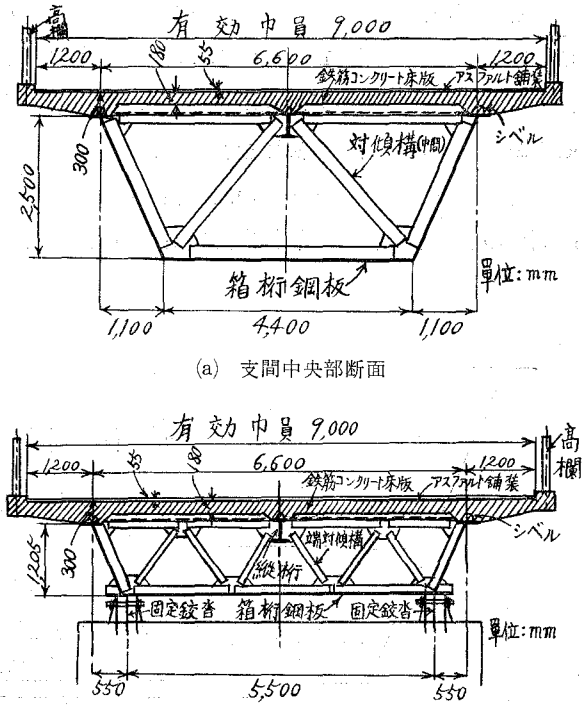
(a) 一般図



(b) 主要寸法図

図—1 両端固定ヒンジ支承を有する変断面合成箱桁橋の一般側面図

設計に当っては，普通の単純変断面合成箱桁橋の計算法に準じて，床版・縦桁・支材・主桁・ずれ止め・腹鈑の補剛・たわみ・沓の順に，一通りの計算を行ない，特に主桁の両端固定ヒンジ支承による軸力の力学的各影響について吟味・追求した。



図—2　横断面図

A.　床　　版

死荷重は一般部で 547 kg/m², 片持部で 835 kg/cm², 地覆 216 kg/m, 高欄 60 kg/m とし，活荷重は T-20（後輪 $P=8.0$ t), 高欄推力を床版の中立軸上 1 m に 250 kg/m で作用するものとし，衝撃係数は $i=20/(50+l)$ を用い，一般部で $i=0.375$, 片持部で 0.395 として計算した。床版の厚さ 18 cm となり，一般部では $\sigma_c=68.25$ kg/cm²<70 kg/cm², $\sigma_s=1{,}361.6$ kg/cm²<1,400 kg/cm², 片持部では $\sigma_c=45.2$ kg/cm²<70 kg/cm², $\sigma_s=1{,}191$ kg/cm²<1,400 kg/cm² となった。

B.　縦　　桁

縦桁の計算は等径間連続桁 ($l=5.556$ m) として計算し，死荷重は 1.848 t/m, 活荷重 $P=18.656$ t, 衝撃係数 $i=0.360$ として，曲げモーメント及び反力を計算し，断面決定を行なった。

SM 50 級の鋼材を使用し，許容応力には $\sigma_{ta}=1{,}900$ kg/cm², $\sigma_{ca}=1{,}800-1.1\,(l/b)^2$ を用い，1-Flg. pl. 210×13, 1-Web pl. 550×8, 1-Flg. pl. 210×12 よりなる I 形断面を使用した。

上縁圧縮応力度 $\sigma_c=1{,}759<1{,}800$ kg/cm², 下縁引張応力度 $\sigma_t=1{,}861<1{,}900$ kg/cm², 上縁引張応力度 $\sigma_t=1{,}208<1{,}900$ kg/cm², 下縁圧縮応力度 $\sigma_t=1{,}277<1{,}759$ kg/cm²。

C.　支　　材

縦桁最大反力 $R=40.878$ t, 部材力 $S=30.577$ t を求め，部材断面を SS 41 鋼材で，1-pl. 200×12, 1-pl. 120×12 と定め，$F_{ca}=32.909$ t>30.577 t なることを検照した。

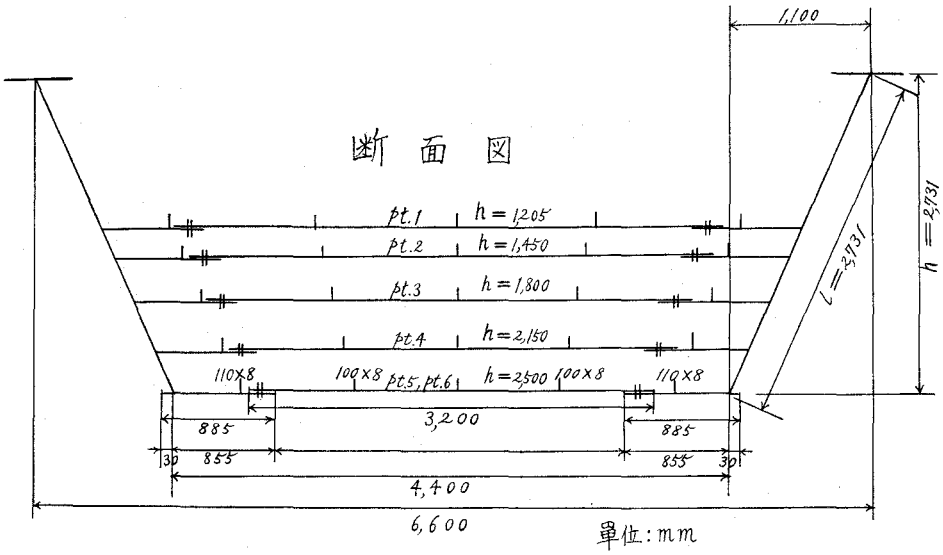
また上フランジ間対材の計算及び縦桁を連続桁と仮定した場合の検討も行なった。

D.　主　　桁

主桁は鋼材重量・床版重量に対しては非合成とし，防水層・舗装・高欄の一部の重量及び活荷重に対しては合成箱桁として働くように設計した。

合成前の荷重としては，床版・縦桁上ハンチの重量，鋼材重量の合計 6.650 t/m，合成後の荷重としては，死荷重の合計 1.297 t/m，活荷重は衝撃係数 $i=0.20$ とみて，衝撃荷重を加えた合計 point load $P=50.220$ t，uniform load $p=3.504$ t/m を用い，曲げモーメント・反力・せん断力を求め，断面の決定を行なった。

合成されるコンクリートの断面積合計 $A_c=23{,}066\ \mathrm{cm}^2$，鋼材は SM 50 級とし断面は上突縁開放の逆梯形箱桁とし橋軸方向に断面の変化する変断面とする。(図-3 参照)



図—3 逆梯形鋼箱桁（上突縁開放）断面図

a) 断 面 I

2-Flg. pl. 630×32, 2-Web pls. 2,731×10, 1-Flg. pl. 3,200×9 (有効 3,100), 2-Ribs 100×8, 2-Flg. pls. 885×29 (有効 835), 2-Ribs 110×8 断面積合計 $A=1{,}746.3\ \mathrm{cm}^2$

合成前の断面応力度 $\sigma_c=1{,}582\ \mathrm{kg/cm}^2$, $\sigma_t=1{,}012\ \mathrm{kg/cm}^2$

合成断面の合成応力度 $\sigma_c=1{,}582+171=1{,}753\ \mathrm{kg/cm}^2<1{,}800\ \mathrm{kg/cm}^2$

$\sigma_t=1{,}012+829=1{,}841\ \mathrm{kg/cm}^2<1{,}900\ \mathrm{kg/cm}^2$

コンクリートの硬化乾燥収縮による応力

$\sigma_c=-226\ \mathrm{kg/cm}^2$, $\sigma_t=31\ \mathrm{kg/cm}^2$

コンクリートの温度差による応力

$\sigma_c=\pm205\ \mathrm{kg/cm}^2$, $\sigma_t=\pm27\ \mathrm{kg/cm}^2$

b) 断 面 II

2-Flg. pls. 630×32, 2-Web pls. 2,731×10, 1-Flg. pl. 3,200 (有効 3,100)×9, 2-Ribs 100×8, 2-Flg. pls. 885 (有効 835)×26, 2-Ribs 110×8 断面積合計 $A=1{,}696.2\ \mathrm{cm}^2$

合成前の断面応力度　$\sigma_c=1{,}558\ \mathrm{kg/cm^2}$, $\sigma_t=1{,}023\ \mathrm{kg/cm^2}$

合成断面の合成応力度　$\sigma_c=1{,}558+163=1{,}721\ \mathrm{kg/cm^2}<1{,}800\ \mathrm{kg/cm^2}$

$\sigma_t=1{,}023+838=1{,}861\ \mathrm{kg/cm^2}<1{,}900\ \mathrm{kg/cm^2}$

コンクリートの硬化乾燥収縮による応力

$\sigma_c=-226\ \mathrm{kg/cm^2}$,　$\sigma_t=33\ \mathrm{kg/cm^2}$

コンクリートの温度差による応力

$\sigma_c=\pm205\ \mathrm{kg/cm^2}$,　$\sigma_t=\pm30\ \mathrm{kg/cm^2}$

c)　断　面　III

2-Flg. pls. 630×32, 2-Web pls. 2,348×10, 1-Flg. pl. 3,510 (有効 3,410)×9, 2-Ribs 100×8, 2-Flg. pls. 885 (有効 835)×26, 2-Ribs 110×8　断面積合計 $A=1{,}647.5\ \mathrm{cm^2}$

合成前の断面応力度　$\sigma_c=1{,}603\ \mathrm{kg/cm^2}$, $\sigma_t=994\ \mathrm{kg/cm^2}$

合成断面の合成応力度　$\sigma_c=1{,}603+159=1{,}762\ \mathrm{kg/cm^2}<1{,}800\ \mathrm{kg/cm^2}$

$\sigma_t=994+833=1{,}827\ \mathrm{kg/cm^2}<1{,}900\ \mathrm{kg/cm^2}$

コンクリートの硬化乾燥収縮による応力

$\sigma_c=-226\ \mathrm{kg/cm^2}$,　$\sigma_t=30\ \mathrm{kg/cm^2}$

コンクリートの温度差による応力

$\sigma_c=\pm200\ \mathrm{kg/cm^2}$,　$\sigma_t=\pm28\ \mathrm{kg/cm^2}$

d)　断　面　IV

2-Flg. pls. 630×29, 2-Web pls. 1,966×10, 1-Flg. pl. 3,800 (有効 3,700)×9, 2-Ribs 100×8, 2-Flg. pls. 885 (有効 835)×20, 2-Ribs　断面積合計 $A=1{,}459.2\ \mathrm{kg/cm^2}$

合成前の断面応力度　$\sigma_c=1{,}638\ \mathrm{kg/cm^2}$, $\sigma_t=1{,}032\ \mathrm{kg/cm^2}$

合成断面の合成応力度　$\sigma_c=1{,}638+122=1{,}760\ \mathrm{kg/cm^2}<1{,}800\ \mathrm{kg/cm^2}$

$\sigma_t=1{,}032+832=1{,}864\ \mathrm{kg/cm^2}<1{,}900\ \mathrm{kg/cm^2}$

コンクリートの硬化乾燥収縮による応力

$\sigma_c=-226\ \mathrm{kg/cm^2}$,　$\sigma_t=33\ \mathrm{kg/cm^2}$

コンクリートの温度差による応力

$\sigma_c=\pm195\ \mathrm{kg/cm^2}$,　$\sigma_t=\pm28\ \mathrm{kg/cm^2}$

e)　断　面　V

2-Flg. pls. 630×29, 2-Web pls. 1,584×10, 1-Flg. pl. 4,120 (有効 4,020)×9, 2-Ribs 100×8, 2-Flg. pls. 885 (有効 835)×17, 2-Ribs 110×8　断面積合計 $A=1{,}369.7\ \mathrm{kg/cm^2}$

合成前の断面応力度　$\sigma_c=1{,}192\ \mathrm{kg/cm^2}$, $\sigma_t=746\ \mathrm{kg/cm^2}$

合成断面の合成応力度　$\sigma_c=1{,}192+69=1{,}261\ \mathrm{kg/cm^2}<1{,}800\ \mathrm{kg/cm^2}$

$\sigma_t=746+594=1{,}340\ \mathrm{kg/cm^2}<1{,}900\ \mathrm{kg/cm^2}$

コンクリートの硬化乾燥収縮による応力

$\sigma_c=-229\ \mathrm{kg/cm^2}$,　　$\sigma_t=34\ \mathrm{kg/cm^2}$

コンクリートの温度差による応力

$\sigma_c=\pm195\ \mathrm{kg/cm^2}$,　　$\sigma_t=\pm29\ \mathrm{kg/cm^2}$

f)　断　面　VI

2-Flg. pls. 400×21, 2-Web. pls. 1,316×10, 1-Flg. pl. 4,340 (有効 4,240)×9, 2-Ribs 100×8, 2-Flg. pls. 885 (有効 835)×13, 2-Ribs 110×8　断面積合計 $A=1{,}072.5\ \mathrm{cm^2}$

合成前の断面応力度　　$\sigma_c=575\ \mathrm{kg/cm^2}$, $\sigma_t=230\ \mathrm{kg/cm^2}$

合成断面の合成応力度　$\sigma_c=575+12=587\ \mathrm{kg/cm^2}<1{,}800\ \mathrm{kg/cm^2}$

$\sigma_t=230+164=394\ \mathrm{kg/cm^2}<1{,}900\ \mathrm{kg/cm^2}$

コンクリートの硬化乾燥収縮による応力

$\sigma_c=-271\ \mathrm{kg/cm^2}$,　　$\sigma_t=35\ \mathrm{kg/cm^2}$

コンクリートの温度差による応力

$\sigma_c=\pm206\ \mathrm{kg/cm^2}$,　　$\sigma_t=26\ \mathrm{kg/cm^2}$

上述の断面 I～断面 VI において，その許容応力度の算定は，乾燥収縮による応力の場合は，上・下フランジに対し，それぞれ 15% 及び 5% 割増し，更に温度差応力加算の場合は，それぞれに対し 30% 及び 20% 割増して求める。

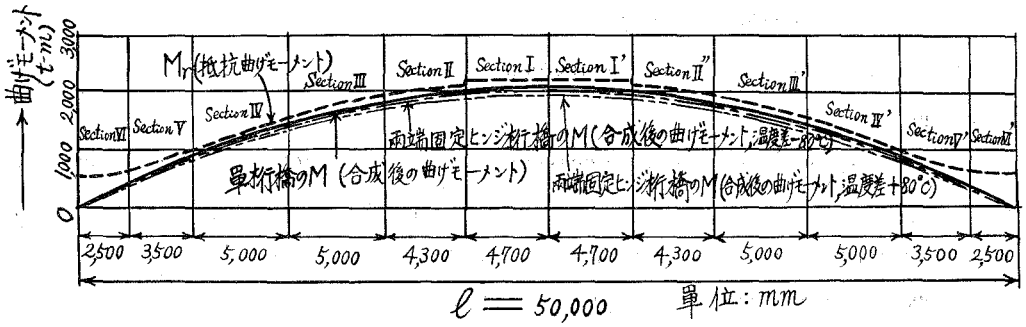
上フランジの場合

主荷重：$\sigma_{ca}=1{,}800\ \mathrm{kg/cm^2}$, 主荷重＋硬化乾燥：$\sigma_{ca}=2{,}070\ \mathrm{kg/cm^2}$, 主荷重＋温度差＋硬化乾燥：$\sigma_{ca}=2{,}340\ \mathrm{kg/cm^2}$

下フランジの場合

主荷重：$\sigma_{ca}=1{,}900\ \mathrm{kg/cm^2}$, 主荷重＋硬化乾燥：$\sigma_{ca}=1{,}995\ \mathrm{kg/cm^2}$, 主荷重＋温度差＋硬化乾燥：$\sigma_{ca}=2{,}280\ \mathrm{kg/cm^2}$

上述の通りの許容応力度となり，各断面におけるそれぞれの合成応力度が何れもその許容範囲内に納まるので安全である。



図—4　合成後の追加曲げモーメント図

図-4 は合成後に追加される曲げモーメント及び抵抗曲げモーメントのダイヤグラムである。

E. ずれ止め

ジベル1個の耐荷力　type A: $D=34.799$ t, type B: $D=14.652$ t

床版と鋼桁の接触面に働く単位長当りせん断力

pt. 0: $\tau=939$ kg/cm, pt. 2: $\tau=630$ kg/cm, pt. 3: $\tau=412$ kg/cm,

pt. 4: $\tau=259$ kg/cm, pt. 5: $\tau=172$ kg/cm

温度差による単位長当りせん断力　$\tau=176$ kg/cm

乾燥収縮によるせん断力は主荷重によるせん断力と方向反対のため考慮しないこととする。

ずれ止めの間隔　pt. 0: $p=D/\tau=31.2$ cm, pt. 2: $p=55.2$ cm, pt. 3: $p=35.5$ cm, pt 4: $p=56.5$ cm, pt. 5: $p=85.1$ cm となり，実施間隔はそれぞれ，30 cm，50 cm，33 cm，50 cm，50 cm と決定した。

その他，ずれ止めの最大間隔・最小間隔，ジベルに生ずる応力度，溶接部の検査，ずれ止め付近のコンクリートのせん断応力度などの計算を行なった。

F. 腹鈑の補剛

a) 支点付近のせん断応力度

合成前及び合成後のせん断流の計算を行ない，その合計として次の計算値を得た。

上フランジ：合成前 243.6 kg/cm，合成後 2.9 kg/cm，合計せん断流 246.5 kg/cm

ウエツブ：合成前 763.4 kg/cm，合成後 573.1 kg/cm，合計せん断流 1,336.5 kg/cm

下フランジ：合成前 720.0 kg/cm，合成後 349.8 kg/cm，合計せん断流 1,069.8 kg/cm

せん断応力度　上フランジ：$\tau=117.3$ kg/cm^2，ウエツブ：$\tau=1{,}336.5$ kg/cm^2，下フランジ：$\tau=822.9$ kg/cm^2

ジベルのせん断応力度　$\tau=q/t_e=435.8$ kg/cm^2

コンクリート床版のせん断応力度　$\tau=(q/t)(G_c/G_s)=6.5$ kg/cm$^2>10$ kg/cm^2

b) 端補剛材の応力度

SS-41 鋼材を用い，片側補剛材の受け持つ軸力 $P=183.7$ t に対し，1-pl. 240×10，1-pl. 300×25，1-pl. 300×22，断面積合計 165.0 cm^2 とした。

$$\sigma_c=P/A=1{,}113\ \text{kg/cm}^2<1{,}199\ \text{kg/cm}^2$$

c) 中間補剛材の検査

所要断面二次モーメント $I=598$ cm^4 なる故，1-pl. 150×9 を用い，$A=13.5$ cm^2，$I_x=1{,}012$ cm^4 なる故，$I_x>I$ となり安全。

d) 支点付近せん断力による腹鈑の座屈に対する検査

補剛材の剛度の検査に始まり，腹鈑の座屈に対する安全率 $\nu=\tau_k/\tau=4.2>1.35$

e) 支間中央付近の曲げモーメントに対する検査

水平補剛材の所要断面二次モーメント I の計算を行ない，使用断面 1-pl. 100×9，断面積 $A=9.0\ \mathrm{cm}^2$，$I_x=306\ \mathrm{cm}^4>243.5\ \mathrm{cm}^4$

また，最上部の局部座屈に対する検査を行ない，$\sigma_{vkt}=3{,}434.4\ \mathrm{kg/cm}^2>2{,}280\ \mathrm{kg/cm}^2$ (SM 50)

G. たわみ

合成前の荷重によるたわみ　$\delta_1=10.57\ \mathrm{cm}$

合成後の荷重によるたわみ

死荷重によるたわみ　$\delta_2=0.68\ \mathrm{cm}$，活荷重によるたわみ（衝撃荷重を含まぬ）$\delta_3=2.45\ \mathrm{cm}$

たわみ剛度の検査　$\delta_3/l=1/2{,}041<1/600$

死・活荷重合計たわみ（衝撃荷重を含まぬ）$\delta=\delta_1+\delta_2+\delta_3=13.70\ \mathrm{cm}$

これに対し，両端単純支持の場合は，$\delta_1=20.30\ \mathrm{cm}$，$\delta_2=1.3\ \mathrm{cm}$，$\delta_3=4.7\ \mathrm{cm}$ となり，$\delta=\delta_1+\delta_2+\delta_3=26.30\ \mathrm{cm}$ で，両端固定ヒンジ支承の場合よりもかなりたわみは大となる。

なお，沓その他の設計については，全く新しい研究問題として残し，ここでは省略する。ただし，一通りの概略計算を行ない，その可能性については検照したことを付する。

3. 設計上の問題点

設計上の問題としては，両端共固定ヒンジ支承を有する全く新しい型式の橋梁であるので，その支承部特に新しい沓の開発にかかっていると思う。

特に横安定性と耐震性の増大を一つの目的としているのであるから，風力と地震力の動的荷重に対し充分強剛なる沓及び支承部の構造としなければならない。

また両端の拘束により生ずる温度差応力によっても絶対破壊することのないような沓・支承部及び各部の構造としなければならないことは勿論であり，更に詳細設計について吟味検討を重ねる必要があると考える。

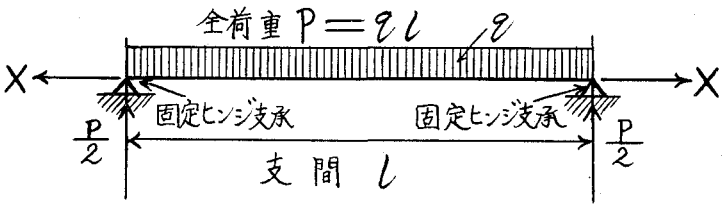
従来このような観点から設計・製作された沓・支承部の構造は全くないので，理論計算では不明な現象を実物実験などにより充分吟味研究し，万全の構造としなければならない。

この意味からいって，支承部及び沓の設計については，別個に研究を重ねて行くべきものと考える。

III. 力学的特性について

1. 両端固定ヒンジ桁の理論解式[3)~5)]

図-5 は両端固定ヒンジ桁に垂直等分布荷重が満載された場合を示したもので，桁の各繊維は伸長しなくてはならない。各繊維に伸長現象が生ずれば，力学上当然軸張力が発生することになる。



図—5　等分布満載荷重を受ける両端固定ヒンジ桁の図

いま桁に生ずる軸張力を一定とし，水平反力と等しく X とする。
桁の左支点よりの距離に生ずる曲げモーメント M は

$$M=\frac{Px}{2}-\frac{qx^2}{2}-Xy \tag{1}$$

桁の基本微分方程式に代入すれば

$$\frac{d^2y}{dx^2}-\frac{X}{KI}y+\frac{1}{KI}\left(\frac{Px}{2}-\frac{qx^2}{2}\right)=0 \tag{2}$$

いま，軸張力 X を一定とすれば，K は x に無関係となり，(2) の解は次式の通りになる。

$$\left.\begin{aligned} &y=C_1e^{mx}+C_2e^{-mx}+\frac{Px}{2X}-\frac{qx^2}{2X}-\frac{qKI}{X^2} \\ \text{ここに}\quad &m=\sqrt{\frac{X}{KI}}\,,\qquad q=\frac{P}{l} \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

この式に含まれる二つの積分定数 C_1, C_2 は $x=0$ に対して $y=0$, $x=l/2$ に対しては $dy/dx=0$ なる条件より決定される。この二つの条件より，C_1, C_2 が求まる。

$$C_1=\frac{qKI}{2X^2\cosh\omega}(\cosh\omega-\sinh\omega),\qquad C_2=\frac{qKI}{2X^2\cosh\omega}(\cosh\omega+\sinh\omega)$$

ここに　$\omega=\dfrac{l}{2}\sqrt{\dfrac{X}{KI}}$

しかしながら，$K=E(1+X/EA)$ で与えられ，X/EA が1に比べて微量であるから，K の代りに E を用いても差支えないと考え，

$$\omega=\frac{l}{2}\sqrt{\frac{X}{EI}} \tag{4}$$

C_1, C_2 を (3) 式に代入し，

$$y=\frac{P}{2X}\left(x-\frac{x^2}{l}-\frac{l}{2\omega^2}\right)+\frac{Pl\cosh\left(\dfrac{2x\omega}{l}-\omega\right)}{4\omega^2X\cosh\omega} \tag{5}$$

桁の中央部では，

$$y=\frac{Pl}{4X}\left\{\frac{1}{2}-\frac{1}{\omega^2}\left(1-\frac{1}{\cosh\omega}\right)\right\}\qquad \text{ただし}\quad \omega=\frac{l}{2}\sqrt{\frac{X}{EI}} \tag{6}$$

この式を2回微分して変形し，桁の基本微分方程式より曲げモーメント M の表式は次の通りとなる。

$$M=\frac{Pl}{4\omega^2}\left\{1-\frac{\cosh\left(\frac{2x\omega}{l}-\omega\right)}{\cosh\omega}\right\} \tag{7}$$

中央部では，

$$M=\frac{Pl}{4\omega^2}\left(1-\frac{1}{\cosh\omega}\right) \tag{8}$$

上述の (5)～(8) 式の中には，ω 及び X を含んでいる。ω は X の函数であり，X は荷重によって桁の両端に誘導せられるものであるから未知量である。

そこで荷重によって誘導せられる X さえ決定出来れば，(5)～(8) 式によりたわみ y 及び曲げモーメント M が計算出来る。

軸張力 X は伸長した長さ $\Delta l=Xl/EA$ と dy/dx の微小なものに対する近似式 $\Delta l=\int_0^{l/2}(dy/dx)^2\,dx$ より，次式により誘導せられる。

$$\int_0^{\frac{l}{2}}\left(\frac{dy}{dx}\right)^2dx-\frac{Xl}{EA}=0 \tag{9}$$

(6) 式より $(dy/dx)^2$ を求めて (9) 式に代入すれば，X に関する次のような函数方程式が得られるから，これによって軸張力 X を求めることが出来る。

$$\frac{P^2}{96\omega^2\cosh^2\omega}\left(6+24\cosh^2\omega-4\omega^2\cosh^2\omega-\frac{15\sinh 2\omega}{\omega}\right)+\frac{X^3}{EA}=0 \tag{10}$$

ここに $\omega=\frac{l}{2}\sqrt{\frac{X}{EI}}$ (11)

(11) 式より $X=4\omega^2EI/l^2$ を求め，(10) 式に代入し整理すると次式を得る。

$$\left.\begin{aligned}&\frac{6+24\cosh^2\omega-4\omega^2\cosh^2\omega-\frac{15\sinh 2\omega}{\omega}}{\omega^6\cosh^2\omega}=-\frac{6{,}144E^2I^3}{Aq^2l^3}\\ &\text{ただし}\quad q=\frac{P}{l}\end{aligned}\right\} \tag{12}$$

(12) 式より軸力 X を求めることは，かなり手数を要するので，ω は普通の桁では相当小さいことに留意し，$\sinh\omega=\omega+\omega^3/\underline{|3}+\omega^5/\underline{|5}+\cdots$，$\cosh\omega=1+\omega^2/\underline{|2}+\omega^4/\underline{|4}+\cdots$ とし，これを (12) 式に代入し微小項を省略すると次のような X の近似式が得られるから，この近似式[5] を用いて計算することも出来る。

$$X=\frac{17A(ql)^2l^4}{\underline{|8}\,EI^2} \tag{13}$$

2. 軸力・たわみ・曲げモーメントの計算

A. 軸力の計算（厳密及び近似計算）

死荷重： 主桁鋼材重量 $q_1=1.376$ t/m, 縦桁重量 $q_2=0.076$ t/m, 上フランジ間対材重量 $q_3=0.0395$ t/m, 支材重量 $q_4=0.0396$ t/m, 補剛材その他重量 $q_5=0.050$ t/m, 鉄筋コンクリート床版重量 $q_6=5.536$ t/m, 防水層及び舗装重量 $q_7=1.035$ t/m, 高欄重量 $q_8=0.060$ t/m, 合計 $q_d=q_1+q_2+q_3+q_4+q_5+q_6+q_7+q_8=8.213$ t/m

活荷重：point load $q_P=1.004$ t/m, uniform load $q_p=3.504$ t/m, 合計 $q_l=q_P+q_p=4.508$ t/m

死・活荷重合計：$q=q_d+q_l=12.721$ t/m

断面積：pt. 1 の $A_1=0.4368$ m^2, pt. 2 の $A_2=0.4665$ m^2, pt. 3 の $A_3=0.4754$ m^2, pt. 4 の $A_4=0.4943$ m^2, pt. 5 の $A_5=0.4991$ m^2, pt. 6 の $A_6=0.5041$ m^2, 平均値 $A=0.4794$ m^2（合成断面の断面積でコンクリートは鋼に換算）

断面二次モーメント： pt. 1 の $I_1=0.1161$ m^4, pt. 2 の $I_2=0.1726$ m^4, pt. 3 の $I_3=0.2636$ m^4, pt. 4 の $I_4=0.3973$ m^4, pt. 5 の $I_5=0.5219$ m^4, 平均値 $I=0.3360$ m^4（合成断面の断面二次モーメントでコンクリートは鋼に換算）

(12) 式の右辺の平均値： $-6{,}144E^2I^3/Aq^2l^8=-33.9168$

(12) 式の左辺 $f(\omega)=(6+24\cosh^2\omega-4\omega^2\cosh^2\omega-15\sinh 2\omega/\omega)/\omega^6\cosh^2\omega$ を電子計算機 FACOM 231（室蘭工業大学所有）を利用して計算させた。

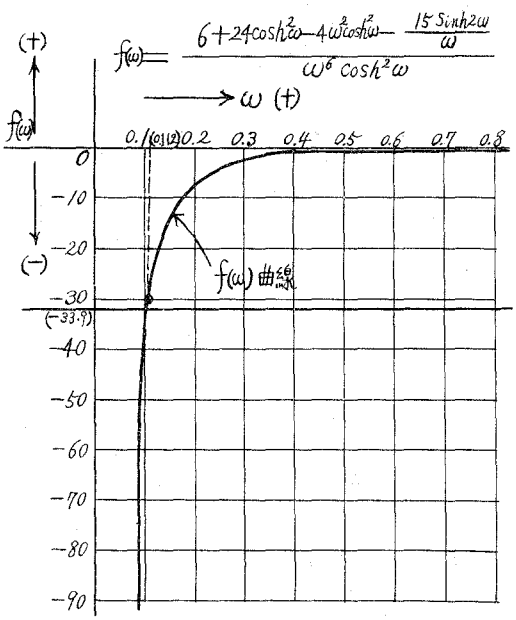
(12) の函数方程式における ω の値が小さくなって来ると，僅かの誤差も著しく影響することがわかったので，FACOM 231 の特長を活かし，有効数字 45 桁の計算により $f(\omega)$ を求めた。$\omega=0\sim1.0$ の範囲の $f(\omega)$ 曲線を示せば，図-6 の通りである。

図-6 において，$f(\omega)=-33.9168$ の点を探し求めれば，その時の $\omega=0.112$ が得られる。

そこで，軸力 $X=4\omega^2EI/l^2=141.62$ t となる。また (13) 式により近似値を求めれば次の通りである。

近似式 (13)

$$X=17A(ql)^2l^4/8EI^2=215.57\text{ t}$$



図—6 $f(\omega)$ 曲線（$\omega=0\sim0.8$ 間）

B. たわみ・曲げモーメントの計算（厳密及び近似計算）

a) 厳 密 計 算

$\omega=0.112$, 軸力 $X=141.62$ t とし，(6) 式を用いて中央点の合成たわみを計算する。

$$y=\frac{Pl}{4X}\left\{\frac{1}{2}-\frac{1}{\omega^2}\left(1-\frac{1}{\cosh\omega}\right)\right\}=13.70\text{ cm}\quad(\text{合成前・合成後の合計})$$

なお，合成前のたわみ $y_1=10.57$ cm，合成後の追加たわみ $y_2=3.13$ cm となる。

次に中央点の曲げモーメントを (8) 式により計算する。

$$\text{合成前・合成後の合成曲げモーメント}\quad M=\frac{Pl}{4\omega^2}\left(1-\frac{1}{\cosh\omega}\right)=3{,}954.770\text{ t-m}$$

合成前 $M_1=1{,}953.894$ t-m，合成後の追加 $M_2=2{,}000.876$ t-m

b) 近似計算

$\omega=0.138$, 軸力 $X=215.57$ t とし，(6) 式を用いて中央点の合成たわみを計算する。

$$y=\frac{Pl}{4X}\left\{\frac{1}{2}-\frac{1}{\omega^2}\left(1-\frac{1}{\cosh\omega}\right)\right\}=14.54\text{ cm}\quad(\text{合成前・合成後の合計})$$

なお，合成前のたわみ $y_1=11.22$ cm，合成後のたわみ $y_2=3.32$ cm となる。

次に中央点の曲げモーメントを (8) 式により計算する。

$$\text{合成前・合成後の合成曲げモーメント}\quad M=\frac{Pl}{4\omega^2}\left(1-\frac{1}{\cosh\omega}\right)=3{,}944.08\text{ t-m}$$

合成前 $M_1=1{,}948.616$ t-m，合成後の追加 $M_2=1{,}995.464$ t-m

表—1 軸力 (X)・中央点たわみ ($y_{l/2}$)・中央点曲げモーメント ($M_{l/2}$) の比較表

橋種	単純変断面合成箱桁橋	本橋（両端固定ヒンジ変断面合成箱桁橋）			
支承条件	一端固定ヒンジ，他端可動ヒンジ支承	両端固定ヒンジ支承			
計算方法	単純桁の計算（手回し計算機）	両端固定ヒンジ桁の厳密計算			近似計算
		温度無視	温度考慮 (+80℃ / −80℃)		温度無視
		(12) 式，電算機 (45 桁)	最大引張力考慮	最大圧縮力考慮	(13) 式，手回し計算機
ω	—	0.112	荷重のみ 0.112	荷重のみ 0.112	0.138
X (t)	0	+141.62	荷重 +141.62 温度 (−80℃) +2,840.00 合計 +2,981.62	荷重 +141.62 温度 (+80℃) −2,840.00 合計 −2,698.38	+215.57
$y_{l/2}$ (cm)	合成前 20.3 合成後 6.0 合計 26.3	合成前 10.57 合成後 3.13 合計 13.70	合成前 9.94 合成後 2.95 合計 12.89	合成前 11.01 合成後 3.26 合計 14.27	合成前 11.22 合成後 3.32 合計 14.54
$M_{l/2}$ (t-m)	合成前 2,078.125 合成後 2,128.063 合計 4,206.188	合成前 1,953.894 合成後 2,000.876 合計 3,954.770	合成前 1,890.678 合成後 1,936.292 合計 3,826.970	合成前 2,017.049 合成後 2,065.521 合計 4,082.570	合成前 1,948.616 合成後 1,995.464 合計 3,944.080

(註) X: 軸力，$y_{l/2}$: 支間中央点のたわみ，$M_{l/2}$: 支間中央点の曲げモーメント

3. 力学的吟味・検討

上述の計算結果を単純桁型式としての変断面合成箱桁橋の場合と比較吟味したほか，両端固定ヒンジ支承のため生ずる温度差応力[6]の計算も試み，多角的な力学的吟味・検討を行なった。表-1は一端固定ヒンジ，他端可動ヒンジ支承を有する単純桁橋と両端固定ヒンジ支承を有する本橋との軸力 X，中央点のたわみ $y_{l/2}$，中央点の曲げモーメント $M_{l/2}$ などに関する比較・吟味の結果を示した表である。

また，架設時期により生ずる温度差歪と両支点の水平拘束が原因で，桁には温度差軸力が発生する。いまこの影響により発生する局部温度差応力度及び温度合成応力度を特に計算すれ

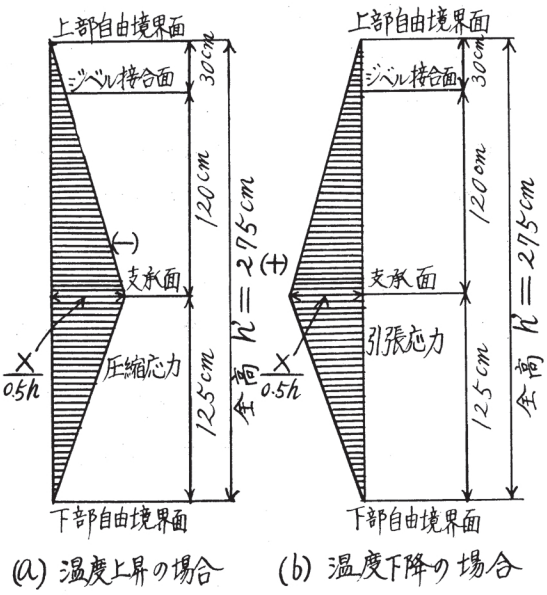
表—2　架設時期による温度差軸力により生ずる局部温度差応力度及び温度合成応力度

架設時期	材種	温度差	温度による歪・応力		局部温度差応力度 σ_t (kg/cm²)			許容応力度 σ_{al} (kg/cm²)	温度合成応力度 σ (kg/cm²)	割増許容応力度 $1.150\sigma_{al}$ (kg/cm²)
			与歪	拘束応力	支承面	シベル接合面	自由境界面			
1～2月	コンクリート	+30℃（上昇）	伸び	圧縮応力	—	− 24	0	− 100	−115.4	− 115
	鋼 SM 50	+80℃（上昇）	伸び	圧縮応力	−2,016	− 403	0	−1,800	−2,209	−2,070
3～4月	コンクリート	+20℃（上昇） −10℃（下降）	伸び 縮み	圧縮応力 引張応力	—	−14.4 + 7.2	0	− 100 + 15	− 95.3 —	− 115 +17.25
	鋼 SM 50	+60℃（上昇） −30℃（下降）	伸び 縮み	圧縮応力 引張応力	−1,512 + 756	− 302 + 151	0	−1,800 +1,900	−2,055 +1,919	−2,070 +2,185
5～6月	コンクリート	+15℃（上昇） −15℃（下降）	伸び 縮み	圧縮応力 引張応力	—	−10.8 +10.8	0	− 100 + 15	− 75.3 —	− 115 +17.25
	鋼 SM 50	+40℃（上昇） −40℃（下降）	伸び 縮み	圧縮応力 引張応力	−1,008 +1,008	− 202 + 202	0	−1,800 +1,900	−1,901 +1,983	−2,070 +2,185
7～8月	コンクリート	−30℃（下降）	縮み	引張応力	—	+ 24	0	+ 15	—	+17.25
	鋼 SM 50	−80℃（下降）	縮み	引張応力	+2,016	+ 403	0	+1,900	+2,237	+2,185
9～10月	コンクリート	−15℃（下降） +15℃（上昇）	縮み 伸び	引張応力 圧縮応力	—	+10.8 −10.8	0	+ 15 − 100	— − 75.3	+17.25 − 115
	鋼 SM 50	−40℃（下降） +40℃（上昇）	縮み 伸び	引張応力 圧縮応力	−1,008 −1,008	+ 202 − 202	0	+1,900 −1,800	+1,983 −1,901	+2,185 −2,070
11～12月	コンクリート	−10℃（下降） +20℃（上昇）	縮み 伸び	引張応力 圧縮応力	—	+ 7.2 −14.2	0	+ 15 − 100	— − 95.3	+17.25 − 115
	鋼 SM 50	−30℃（下降） +60℃（上昇）	縮み 伸び	引張応力 圧縮応力	+1,512 − 756	+ 302 − 151	0	+1,900 −1,800	+1,919 −2,055	+2,185 −2,070

ば，表-2 の結果が得られる。また，表中に示した局部的温度差応力度を求めるのに必要なグラフを示せば，図-7 の通りとなる。

表-1 を見ればわかる通り，両端固定ヒンジ変断面合成箱桁橋における支間中央点のたわみ及び曲げモーメントとも，同支間同形の単純変断面合成箱桁橋の場合に比べ，かなり小さくなるので力学的経済性において有利である。

問題となるのは架設時期による温度差応力及び合成応力度であるが，表-2 を見ればわかる通り，5～6 月または 9～10 月に架設すれば充分安全であるし，3～4 月または 11～12 月に架設しても一応安全圏内にある。1～2 月の架設では，鋼材の引張応力度において幾分許容応力度を超過することとなる。7～8 月の架設の場合においては，鋼材の圧縮応力度とコンクリートの引張応力度が許容応力度[6] を幾分超過することがわかった。



図—7 拘束による温度差軸応力の現象推定図

IV. 結　　言

両端固定ヒンジ支承を有する変断面合成箱桁橋の軸張力の計算においては，有効数字 45 桁に指定の電子計算機 (FACOM 231) による厳密計算結果は，$\omega=0.112$，$X=141.62$ t となったが，近似計算式による手廻し計算機の結果は，$\omega=0.138$，$X=215.57$ t となった。また，支間中央点のたわみ及び曲げモーメントは，同支間同形の単純変断面合成箱桁橋の場合に比べ，軸張力にともなう水平反力の影響によりかなり減少するので，力学的経済性が得られ有利である。

次に，温度差の影響であるが，これにともなう軸力を考慮しても力学的経済性においては，単純桁型式の場合よりもかなり有利になるようである。

ただ，架設時期によっては，局部的な温度差応力度が許容応力度を超過したり，温度合成応力度が割増許容応力度を超過したりする場合があるので注意を要する。

これは，SM 50 の代りに SM 53 とか SM 58 を使用すれば問題は解決するが，それよりも架設時期を例えば，5～6 月あるいは，9～10 月に指定すれば充分安全であると思う。

しかし，温度差による応力現象は理論計算通りになるかどうか疑問であるし，非常に複雑な現象がともなう場合もあり得るので，両端固定ヒンジ桁の温度差応力の実験的研究が今後の

研究課題として是非とも必要であると思う。その他，沓及び支承部の新しい構造開発が今後の研究問題として登場するであろう。

本研究は理論計算のみによって両端固定ヒンジ支承を有する変断面合成箱桁橋の実現可能性を概略的に確かめたものであるが，幾分でも今後におけるこの方面の研究の役に立てば誠に幸いである。

なお，本研究の計算に当っては，室蘭工業大学土木工学科卒業生樋口勝年君のご協力を得たことならびに，本学電子計算機室牧栄一氏と数学研究室紀国谷芳雄先生のご援助を得たことを付し，心から謝意を表する次第である。

(昭 46. 5. 15 受理)

文　　献

1) Sakutaro Nakamura: the Memoirs of the Muroran Institute of Technology, **4**-3, 337 (1964)
2) 中村作太郎・志村政雄：室蘭工業大学研究報告 (理工編), **6**-3, 179 (1969).
3) 中村作太郎：土木学会第 23 回年次学術講演会概要集, **I**-82, 237 (1968).
4) 鷹部屋福平：高級桁梁論, 212 (1929), 岩波書店.
5) 酒井忠明：構造力学, 87 (1970), 技報堂.
6) 橘　善雄：橋梁工学, 1 (1968), 共立出版社.

炭素鋼の衝撃引張に関する実験 (第2報)

——円周切欠きをもつ鋼材について——

内藤正隣・浜田恒平・相沢久司

Experiments on High Speed Impact Tensile Tests of the Steel (Report 2)

— On the steel bar with round notch —

Masachika Naito, Kouhei Hamada
and Hisashi Aizawa

Abstract

This paper describes the strength and the behaviour of the notched steel bar under impulsive load. Carbon steel (S15C, S25C and S50C) with various circumferential notches are used and tests are carried out from static region to 20 m/s. The load is measured by strain-gauges attached on the load cell, and for measuring displacements capacitance gauges (cylindrical shell plates) are used. The results obtained are summarized as follows:

(1) The tensile strength of the notched bar increases when the notch becomes sharper, and approaches to certain maximum value.

(2) The tensile strength of the notched bar increases with increase of impact speed.

(3) A characteristic elongation-time relation is recorded.

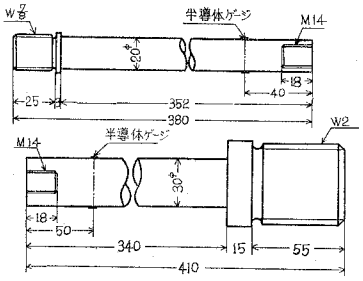
(4) The constraint of plastic deformation at the root of notch is one of the important factors for the increase of strength.

I. 緒　　言

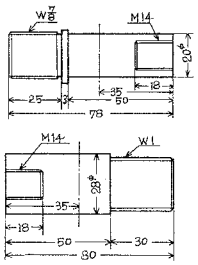
構造物や機械の構成部材には，円孔，ノッチ，フィレット等といった応力集中の要因となるような形状がいたるところに存在し，切欠き効果を生じさせている。このような切欠き形状の部材は，疲労試験において平滑材よりも低い荷重で破壊することから，切欠きの研究は主として疲労試験に関して取り上げられて来た。一般的に，切欠きは強度を低下させるといわれているが，円周切欠きを持つ丸棒の静荷重による引張試験の場合は，逆に降状点，引張強さの増加の現象がみられ，ある鋭さの切欠き形状においては脆性破壊をおこすことが知られている[1]。このように切欠きについての研究は，疲労および静荷重下における研究がほとんどで，衝撃荷重下における研究は，作井らによる切欠き材の引張特性の研究[2),3)]以外あまり行なわれておらず，より広範囲の速度，材料，切欠き形状についての研究が必要であろう。そこで，U型の円周切欠きを持った3種類の炭素鋼 (S15C, S25C, S50C) について，衝撃荷重下での切欠き効果を材料の強度および変形能からとらえてみた。

II. 実験装置および方法

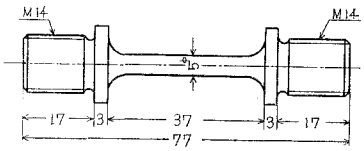
実験装置は第1報[4]の回転円板式高速衝撃引張試験機を用いた。切欠き材の衝撃引張試験では，荷重を加えてから破断にいたるまでの時間が短かいため，衝撃荷重の測定は非常に困難である。これらの点を考慮して 図-1 および 図-2 に示す2組のロードセル（材質 S45C）を用いて実験を行なった。ロードセル A は主として切欠き材の試験に，ロードセル B は主として平滑材の試験に用いた。実験に用いた切欠き試験片の外形を 図-3，平滑試験片を 図-4 に示す。切欠き試験片の伸びの測定は切欠き部の平均伸びとして 図-4 に示す円筒形の極板を用いて容量型微少変位計（岩通製 DM-12）によって，試験片前後の衝撃荷重と同時に測定記録した。



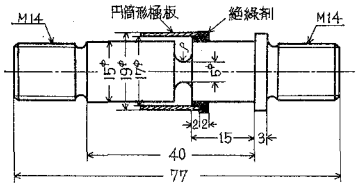
図—1　ロードセル A



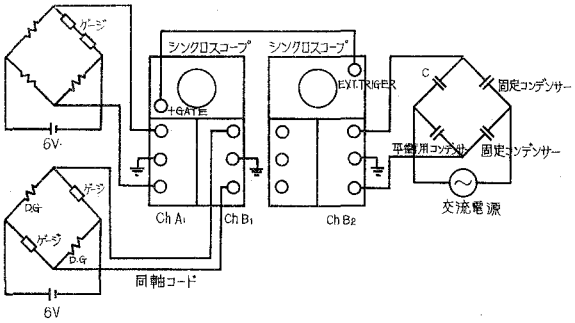
図—2　ロードセル B



図—3　平滑試験片



図—4　切欠き試験片



図—5　測定系ブロックダイアグラム

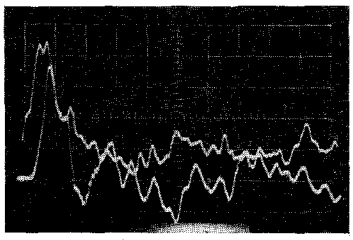
これらの測定系ブロックダイヤグラムを 図-5 に示す。実験に用いた試料は第1報の熱処理を行なってない S15C, S25C, S50C の3種類の炭素鋼である。試験片は，平滑材と切欠き半径 ρ が 0.5 mm, 1.0 mm, 2.0 mm, 4.0 mm の5種類で，これらについて静荷重および衝撃速度 V を 5 m/s, 10 m/s, 20 m/s に変化させて行なった。

III. 実験結果および考察

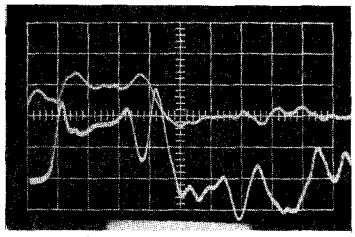
1. 測定結果

記録した衝撃荷重の波形を 図-6・1，伸びの波形を 図-6・2 に示す。ここで円板の爪，ロー

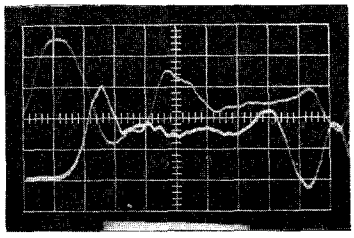
ドセル等は十分の強さに設計してあるので，一応変形も少なく剛体に近いと仮定すれば，切欠き部の変形は円板の爪に拘束され一定速度で伸びる。すなわち，伸びの波形は伸び始めより破断後においても衝撃速度に比例した一定傾斜で進むはずである。しかし，実際には爪の取付部の磨耗，試験片取付の不完全などから伸びの波形にいくつかの変極点が見られるため，伸びの



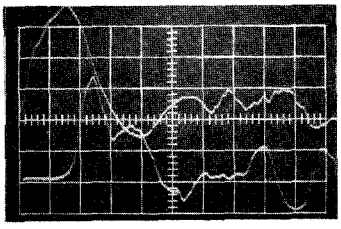
図—6・1・1　S15C，$\rho=0.5$ mm
$V=10$ m/s，$t=50\,\mu$ s/cm



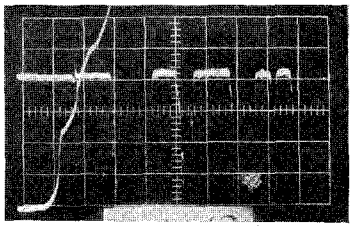
図—6・1・2　S15C，$\rho=1.0$ mm
$V=5$ m/s，$t=50\,\mu$ s/cm



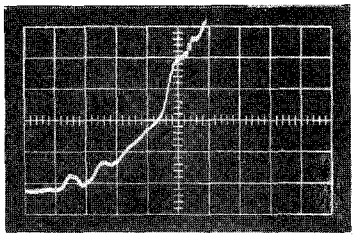
図—6・1・3　S15C，$\rho=1.0$ mm
$V=10$ m/s，$t=20\,\mu$ s/cm



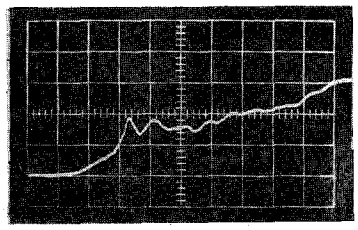
図—6・1・4　S15C，$\rho=1.0$ mm
$V=20$ m/s，$t=20\,\mu$ s/cm



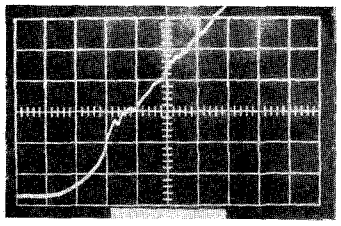
図—6・2・1　S15C，$\rho=0.5$ mm
$V=10$ m/s，$t=50\,\mu$ s/cm



図—6・2・2　S15C，$\rho=1.0$ mm
$V=5$ m/s，$t=50\,\mu$ s/cm

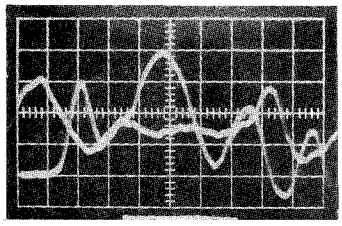


図—6・2・3　S15C，$\rho=1.0$ mm
$V=10$ m/s，$t=20\,\mu$ s/cm

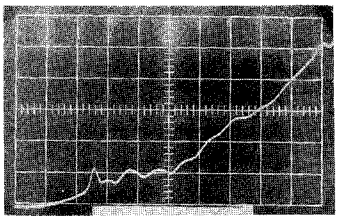


図—6・2・4　S15C，$\rho=1.0$ mm
$V=20$ m/s，$t=20\,\mu$ s/cm

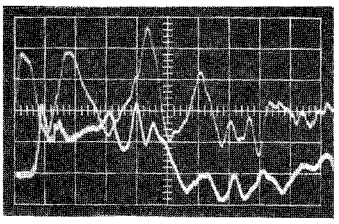
波形より明確な破断時間を求めることは困難である。そこで ① 試験後の試験片の伸びと ② 固定側ロードセルの出力波形の立上りから破断に至るまでの時間を求めこれを基にして伸び波形より伸びを求めた。これら ① と ② の関係を 図-7 に示す。ここで ② にくらべて ① の伸びがやや大きいのは，破断した試験片の破断面が計測の時完全に一致しないためと考えられる。又



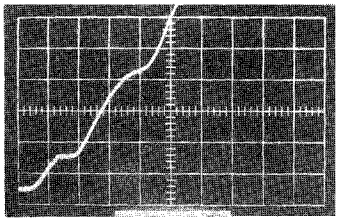
図—6・1・5 S15C, $\rho=2.0$ mm
$V=10$ m/s, $t=20\,\mu$ s/cm



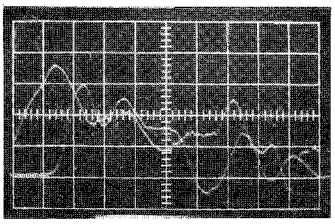
図—6・2・5 S15C, $\rho=2.0$ mm
$V=10$ m/s, $t=20\,\mu$ s/cm



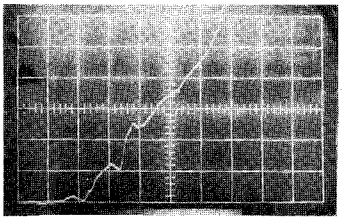
図—6・1・6 S15C $\rho=4.0$ mm
$V=10$ m/s, $t=50\,\mu$ s/cm



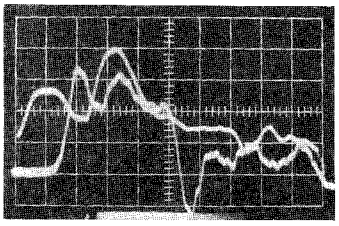
図—6・2・6 S15C $\rho=4.0$ mm
$V=10$ m/s, $t=50\,\mu$ s/cm



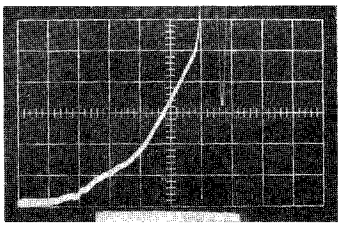
図—6・1・7 S25C, $\rho=4.0$ mm
$V=20$ m/s, $t=20\,\mu$ s/cm



図—6・2・7 S25C $\rho=4.0$ mm
$V=20$ m/s, $t=20\,\mu$ s/cm

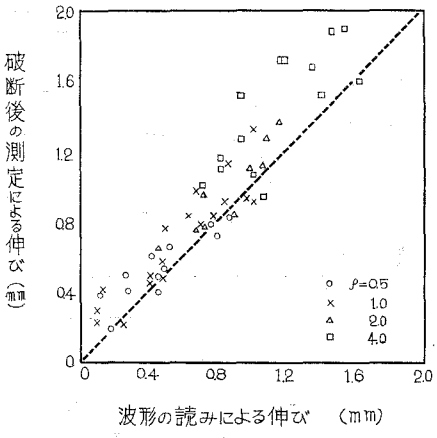


図—6・1・8 S50C, $\rho=4.0$ mm
$V=20$ m/s, $t=20\,\mu$ s/cm



図—6・2・8 S50C $\rho=4.0$ mm
$V=20$ m/s, $t=20\,\mu$ s/cm

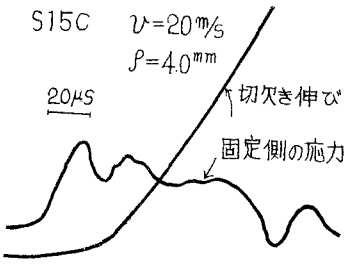
② の伸びは除荷波が試験片の完全な分離以前より生じているため少し小さめに記録されるのではないか。又伸びの時間的変化は，ほぼ衝撃速度に一致した傾斜を示している。これらのことから，一本実験に用いた容量変化による伸びの測定は有効な方法であろう。



図—7　実測伸び—波形伸び関係

次にS15Cの衝撃荷重の波形のうち，切欠き半径 $\rho=1.0$ mm 以上，衝撃速度 $V=10$ m/s 以下の条件，すなわち，この場合よりも破断にいたるまでの時間が長い試験では，アンビルからの反射波が固定側ロードセルのゲージ位置に到達した後，破断が生じると考えられ，弾性波の速度 $C=5{,}130$ m/s とすれば，固定側ロードセルは応力の立上りから約110～120 μs 後に反射波の影響を受けることになり実験結果と大体一致する。

前記以外の条件，すなわち衝撃速度が10 m/s 以上の場合には，応力波の立上りにピークが現われている。ここで切欠き部から固定側ロードセルのゲージまでの弾性波の伝播時間を考慮してこれらの波形と重ね合わせると，図-8に示すように，最初のピークに達するまで切欠き部の伸びはほとんどなく，降伏以内の応力状態と思われる。又このピークの高さは衝撃速度の増加に伴って上昇しており，切欠き強さより大きな値をもつものと考えられる。なおロードセルを試験片の衝撃側と固定側の両方に取り付け，試験片前後の応力状態を測定したが，その差は少なく，エネルギーの吸収については定性的には分かるが，測定の困難性から定量的に求めるまでに至ってない。そこで強さとして，試験片通過後の固定側ロードセルの応力を用いた。



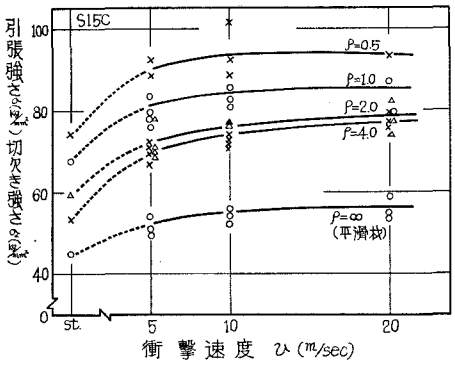
図—8　応力，伸びの組合わせ

2. 切欠き強さ

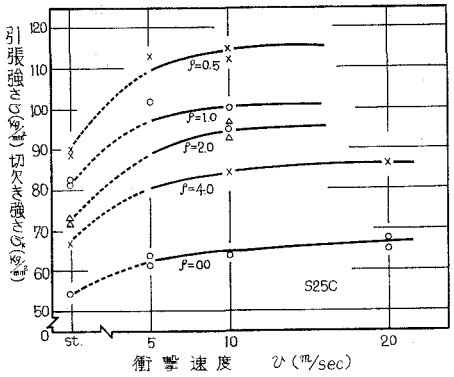
切欠き強さと衝撃速度の関係を図-9に，切欠き強さと切欠き半径の関係を図-10に示す。各材料とも切欠き強さは衝撃速度の増大，および切欠き半径の減少に伴って上昇している。しかし，衝撃荷重下において，衝撃速度の増加に伴う切欠き強さの増大はそれほど顕著でない。S45C材においては，切欠き半径の小さい領域，衝撃速度の速い領域で脆性破壊の占める割合が大きくなるが，切欠き強さの衝撃速度依存性はほとんどみられなかった。

3. 変形能について

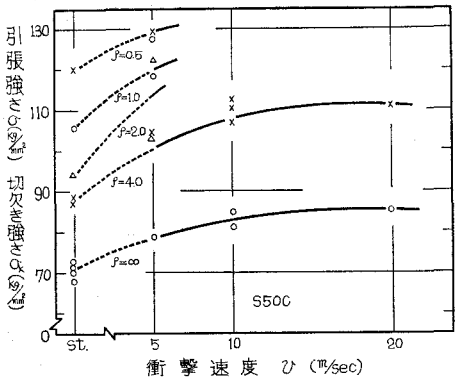
変形能としては切欠き部の伸び，絞りなどが考えられるが，伸びとしてU溝幅の平均伸



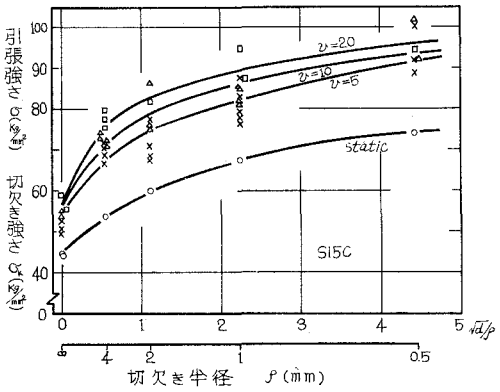
図—9・1 S15C の衝撃速度，切欠き強さ関係



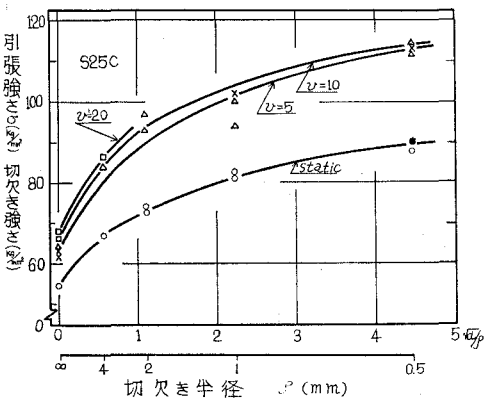
図—9・2 S25C の衝撃速度，切欠き強さ関係



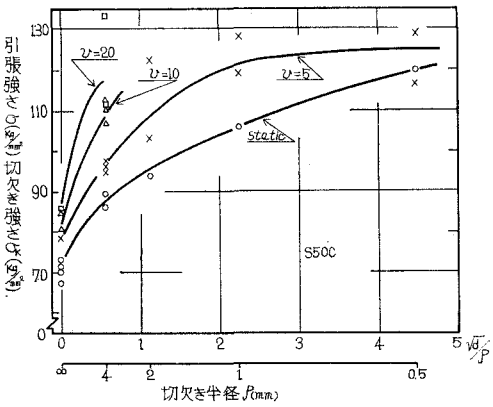
図—9・3 S50C の衝撃速度，切欠き強さ関係



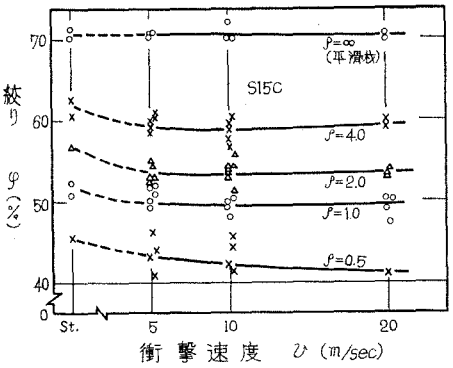
図—10・1 S15C の切欠き半径，切欠き強さ関係



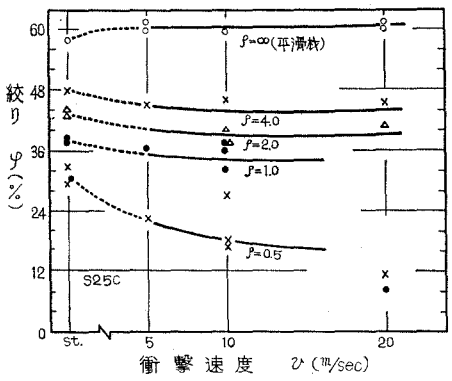
図—10・2 S25C の切欠き半径，切欠き強さ関係



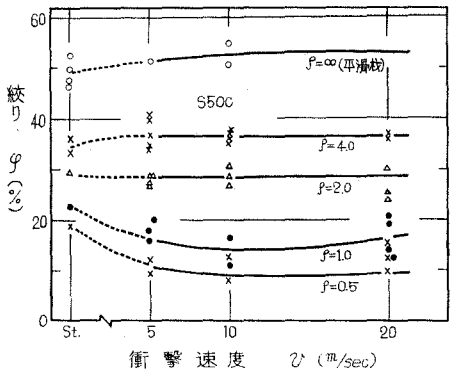
図—10・3 S50C の切欠き半径，切欠き強さ関係



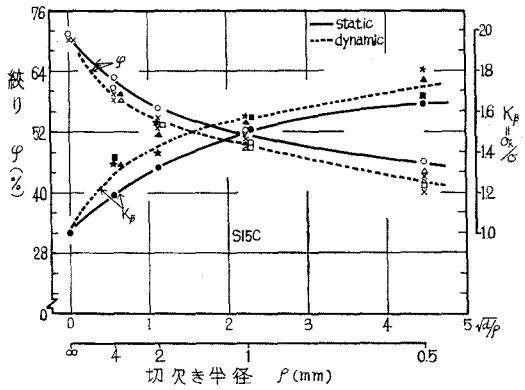
図—11·1　S15C の衝撃速度，絞り関係



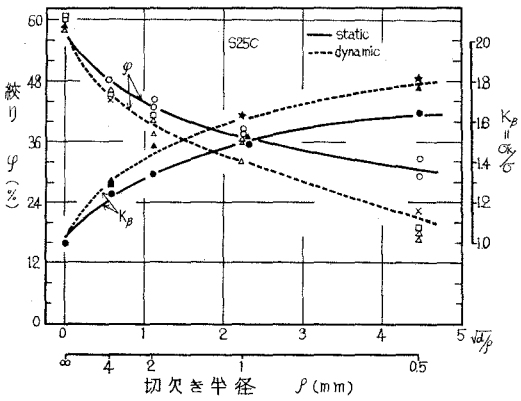
図—11·2　S25C の衝撃速度，絞り関係



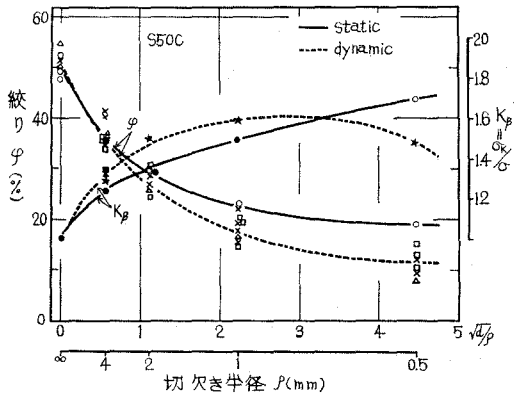
図—11·3　S50C の衝撃速度，絞り関係



図—12·1　S15C の切欠き効果，切欠き半径，絞り関係

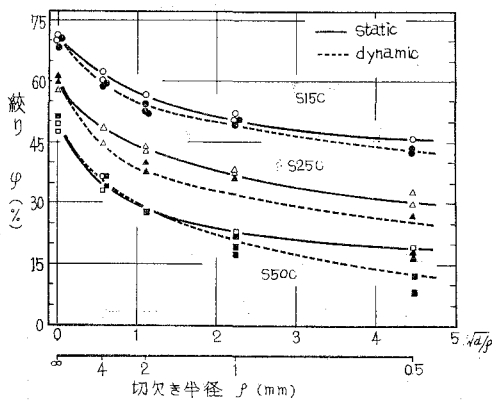


図—12·2　S25C の切欠き効果，切欠き半径，絞り関係



図—12·3　S50C の切欠き効果，切欠き半径，絞り関係

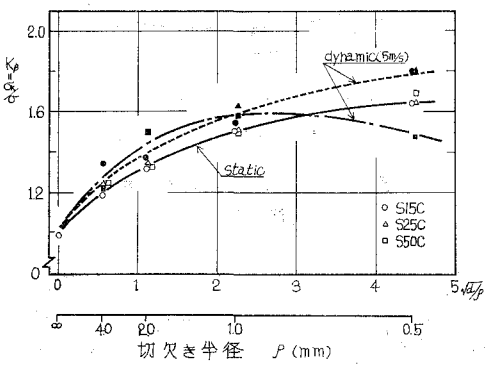
びを測定したが，それぞれの切欠き半径 ρ によって U 溝幅が異なるため直接的比較は困難である。そこで絞りについてのみ検討した。図-11 に衝撃速度 V と絞り φ の関係を，切欠き半径 ρ をパラメータとして示す。実験の範囲において絞りはほとんど変化せずほぼ一定値を保っている。特に平滑材については，静荷重から衝撃荷重への移行においても絞りの差がほとんどみられない。一方切欠き材も，衝撃速度によって絞りにあまり差がみられないが，静荷重から衝撃荷重への移行において，やや減少している傾向がみられる。特に切欠き半径の小さい形状ほどその傾向が強い。そこで切欠き効果を表わすのに切欠き材の切欠き強さ σ_k と平滑材の引張強さ σ との比 k_β，切欠き半径 ρ，および絞り φ との関係を図-12 に示す。図から解かるように，k_β と φ は非常に対称的な傾向を示しており，切欠き底部の変形拘束が切欠き強さの上昇にかなりの影響をおよぼしていることが認められる。また，衝撃速度による切欠き効果の差はあまり顕著には見出せないが，静荷重のそれよりも幾分高められている。



図—13　各試料の切欠き半径，絞り関係

4. 炭　素　量

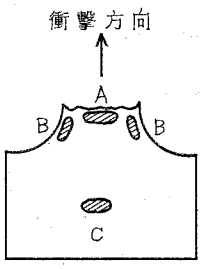
3 種類の試料の炭素量について絞り φ と切欠き半径 ρ との関係を図-13，切欠き係数 k_β と切欠き半径 ρ の関係を図-14 に示す。これらの関係より炭素量によって切欠き効果にほとんど差はなく，特に静荷重においては，3 種類の試料ともほぼ同じ傾向を示している。衝撃荷重についてもほぼ同様であるので $V=5$ m/s における値を示した。S50C では，切欠き半径 $\rho=0.5$ mm において切欠き係数 k_β の低下を示しているが，これは破断の形態が他と異なり脆性破壊の占める割合が多いためでないかと思われる。



図—14　各試料の切欠き係数，切欠き半径関係

5. 硬度測定結果について

切欠き半径 $\rho=0.5$ mm，$\rho=4.0$ m の試験片について，静荷重および衝撃速度 $V=20$ m/s の場合の試験片を軸に平行に切断し図-15 に示す A, B, C の 3 カ所の硬度を微少砂度計（ビッカース，荷重 500 g）を用いて測定した。結果を表-1 に示す。この表より，A 点および B



図—15　硬度の測定位置

表—1 硬度測定結果（マイクロビッカース硬度荷重500 g）

ρ	V	位　置	S15C	S25C	S50C
0.5	static	A	198	214	244
		B	214	234	279
		C	132	162	223
	20 m/s	A	193	194	226
		B	211	215	258
		C	130	154	214
4.0	static	A	218	238	291
		B	211	219	267
		C	127	153	214
	20 m/s	A	222	244	289
		B	217	227	266
		C	129	166	222

点において著しい硬度の上昇が認められ，組織の肉眼観察とよく対比出来る。これらより，$\rho=0.5$ mm と $\rho=4.0$ mm の試験片で硬度の最大を示す位置が異なる。すなわち，$\rho=0.5$ mm では B 点付近が最大で，$\rho=4.0$ mm では A 点付近が最も高い硬度を示す。この傾向は静荷重よりも動荷重の方が，また材質的には炭素量の多い方が著しい。これらより $\rho=0.5$ mm では切欠き底部中心の変形が表面近くの変形より少なく，$\rho=4.0$ mm の試験片とは破断の仕方が異なってると思われる。

VI. 結　　言

U 型円周切欠きをもつ3種類の炭素鋼の衝撃引張試験の結果，次のような結論が得られた。

(1) 本実験で用いた容量変化による伸びの測定法で切欠き部の伸び—時間曲線をとらえることが可能である。

(2) 衝撃荷重下の切欠き材の上降伏点は非常に増大し，その大きさは切欠き強さよりも大きくなってることが推測される。

(3) 供試材料の材質にかかわらず，切欠き半径の減少，衝撃速度の増大に伴って切欠き強さが増大する。

(4) 切欠き強さと引張強さの比 k_β で表わした切欠き効果は，静荷重に比べて衝撃荷重の方がやや増加する。

(5) 絞りと k_β の関係は非常に対称的であり，切欠き底部の変形拘束が切欠き強さの上昇の大きな要因になっている。

(6) 破断面の硬度の測定から，切欠き半径の小さいものでは破断面の様相が異なってきてS50Cでは脆性破壊の占める割合が多くなっている。

(昭和46. 5. 20受理)

文　　献

1) Orowan: Reports on Progress in Physics, **12**, 185 (1949).
2) 作井誠太・中村正久・布村成具: 鉄と鋼, **46** (10), 1319 (1960).
3) 作井誠太・中村正久・大森正信・布村成具: 鉄と鋼, **49** (1), 55 (1963).
4) 内藤正鄰・浜田恒平・辺見宣弘: 室工大研究報告, **7** (1), 265 (1970).

物体形状のキャビテーション発生に及ぼす影響について 第4報

奥田教海・海鉾武司
遠藤　剛*・一場久美

On the Effects of Submerged Body Shapes on Cavitation Occurrence Part 4

Kyôkai Okuda, Takeshi Kaihoko, Tsuyoshi Endô
and Hisayoshi Ichiba

Abstract

The authors report the experimental results of the effects on occurrence and growth of cavitation by changing the shapes of lenticular hydrofoils.

The main results of the experiments are as follows:

a) The incipient cavitation factors K_i are strongly influenced by attack angles, but K_{130}, the cavitation factor when the growth of cavitation is 130% long about the chord, are little influenced by attack angles.

b) The following experimental formulas are obtained about K_{130},

$$K_{130}=-C_{p0}+\frac{A_0}{v^2}, \quad K_{130}=-C_{p\min}+\frac{A}{v^2},$$

where C_{p0} is the actual pressure coefficient on the hydrofoils, $C_{p\min}$ the theoretical minimum pressure coefficent, v the flow velocity; A and A_0 are the constants obtained by the tests.

c) Non-dimensional number, $K_{130}\times l/t$, has constant value independent of thickness ratio t/l.

I. まえがき

同題名の第3報では，一連の対称円弧翼の形状がキャビテーション発生に及ぼす影響について，特に初生キャビテーションについて報告している。本報告では，前報と同じ対称円弧翼を供試物体とし，迎え角を種々に変化させそれらに発生するキャビテーションの成長を調べた結果について述べる。そして第1報で報告した欠円翼についてのキャビテーションの発生と比較した。更に近年注目されているスーパーキャビテーション（キャビテーション成長度 $\lambda/l\times100=150\%$ 以上）について調べるため，スーパーキャビテーションに移行する遷移領域であると考えられる成長度 $\lambda/l\times100=130\%$ のキャビテーションに注目してその結果について報告する。

* 旭川工業高等専門学校　機械工学科

II.　実験装置および方法

2·1　実験装置および方法

第 1, 2 報に詳述してあるので，ここでは省略する。

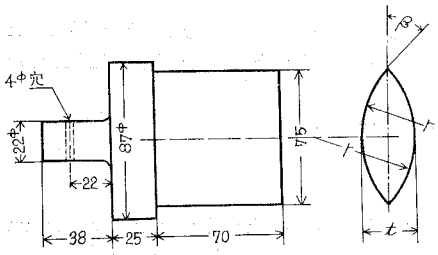
2·2　供 試 物 体

弦長が総て等しく厚さの異なる 5 種の対称円弧翼を使用した。詳細な寸法は 図-1 の通りである。材質は強度，耐腐蝕性に優れた SUS 28, 32 を使用した。

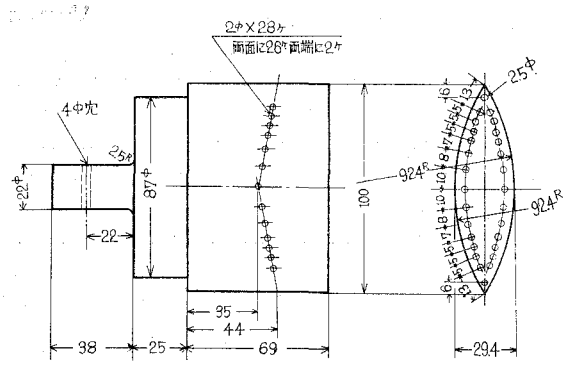
2·3　圧力分布測定用翼

弦長 100 mm，厚さ 29.4 mm の対称円弧翼（No. 3 翼と相似形である）を用いて翼表面の圧力分布を測定した。翼表面では上面，下面各々に 14 個の圧力取出孔が設けられている。詳細は 図-2 に示す。

翼名称	t	t/l	r	$\bar{\beta}$
No. 1	10	0.133	147	15.2
No. 2	14	.187	107	21.2
No. 3	22	.293	71	32.7
No. 4	30	.400	56	43.6
No. 5	34	.453	50	48.8



図—1　供 試 物 体

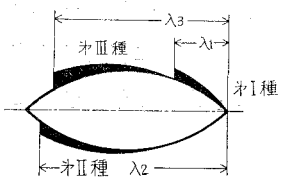


図—2　圧力分布測定用翼

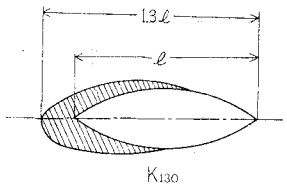
III.　実験結果および考察

本実験は迎え角 $\alpha=0°\sim8°$，流速 $v=7\sim12$ m/sec の範囲で行なった。このときキャビテーションが発生した個所は 図-3 に示すように 3 個所であり，それぞれ第 I, II, III 種のキャビテーションと名付ける。

以下に使用するキャビテーション係数，圧力係数の定義は次の通りである。



図—3



図—4　130% まで成長したキャビテーション

初生キャビテーション係数　$K_i = \dfrac{p_s - p_v}{(1/2)\,\rho v^2}$

130% キャビテーション係数　$K_{130} = \dfrac{p_s - p_v}{(1/2)\,\rho v^2}$

圧　力　係　数　$C_p = \dfrac{p - p_s}{(1/2)\,\rho v^2}$

ただし，p_s, v：近より流れの静圧および流速

ρ, p_v：その水の温度に相当する密度および蒸気圧

p：翼表面上の圧力

実験の結果，迎え角 α によって各供試翼に発生したキャビテーションの型は表-1のとおりであった。

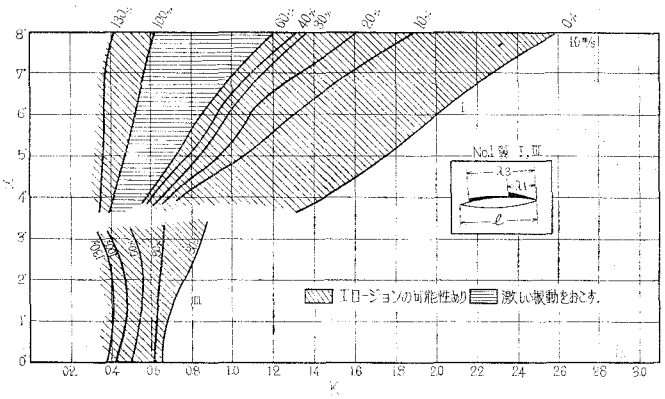
表—1

	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5
第 I 種	$\alpha=3°\sim8°$	4°～8°	な　し	な　し	な　し
第 II 種	0°～8°	0°～8°	0°～8°	0°～8°	0°～8°
第 III 種	0°～3°	0°～3°	0°～8°	0°～8°	0°～8°

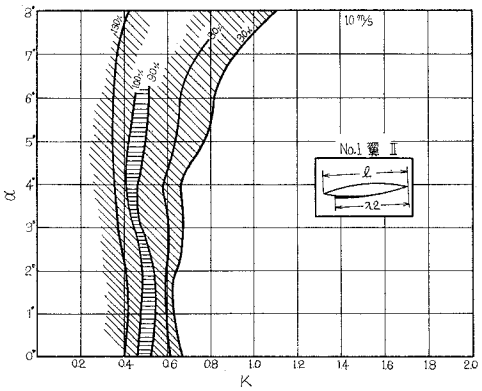
3·1　対称円弧翼のキャビテーション発生状況線図

図-5(a)から図-9(b)までは，5種類の対称円弧翼に生じた第I, II, III種キャビテーションの状況を総合的に見るためのキャビテーション発生状況線図を示す。これらの図は迎え角 α とキャビテーション係数 K を種々に変えてキャビテーションの成長度を調べたものである。ここでキャビテーション成長度は翼先端より測定したキャビテーションの長さ λ と翼弦長 l との比を百分率で表わしたものである。

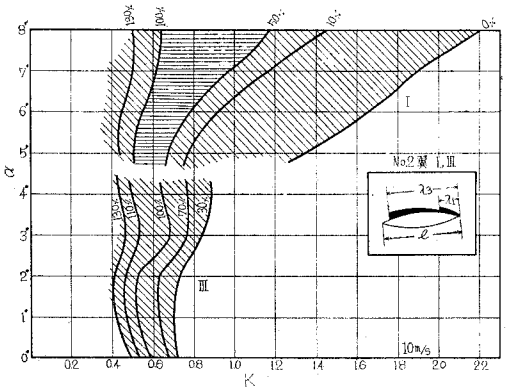
これらの図で No. 1 と No. 2 の比較的厚弦比 (t/l) の小さい翼には第I種キャビテーショ



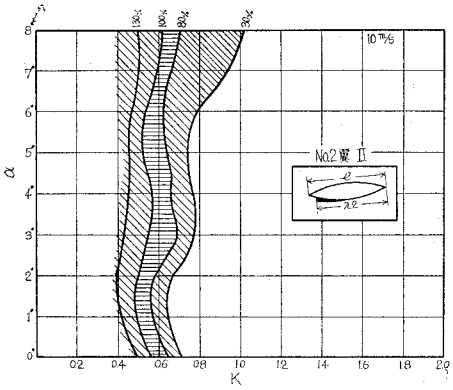
図—5 (a)



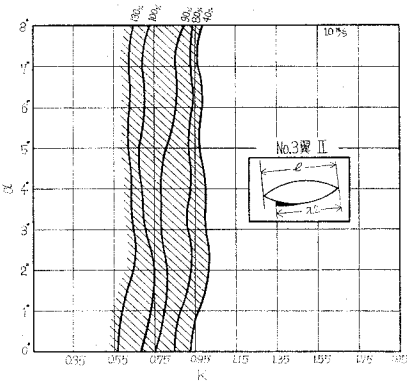
図—5 (b)



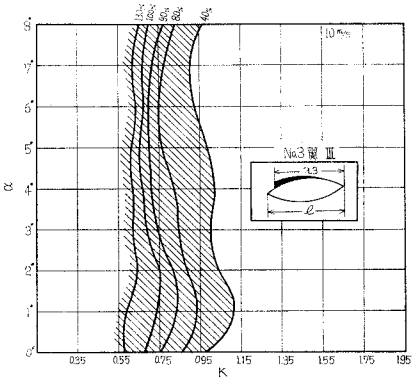
図—6 (a)



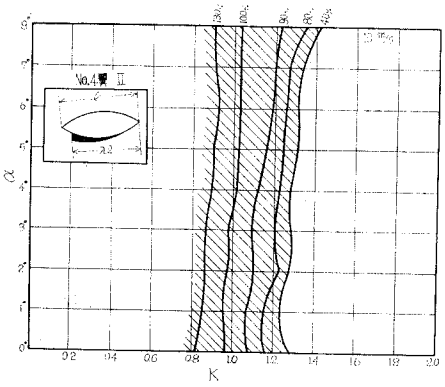
図—6 (b)



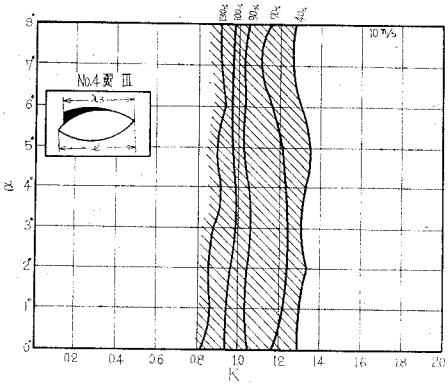
図—7 (a)



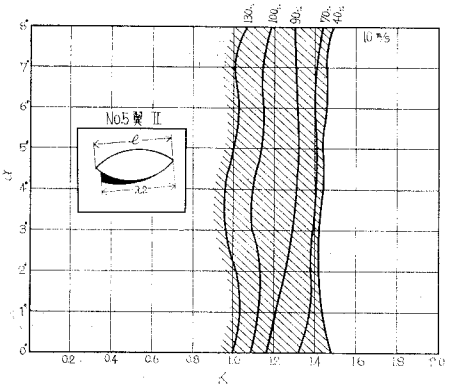
図—7 (b)



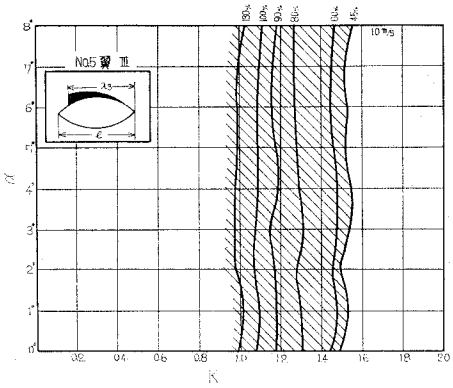
図—8 (a)



図—8 (b)



図—9 (a)



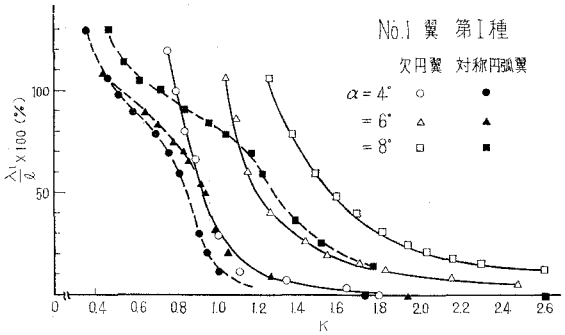
図—9 (b)

ンが発生しているが，他の翼には発生していないことがわかる。また，第II, III 種のキャビテーションについては迎え角の影響をあまりうけないということが5種の翼に対していえる。一方第I種のキャビテーションは迎え角の影響が著しく現われることがわかる。

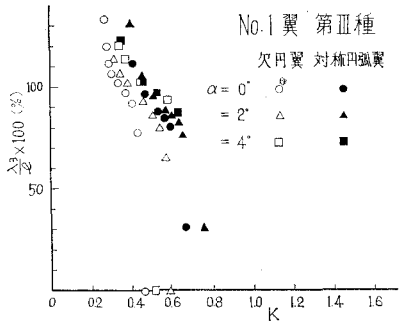
3·2　欠円翼と対称円弧翼の比較

欠円翼と対称円弧翼とのキャビテーション発生を比較するため，第1報で報告した欠円翼による実験結果と本報での結果を $K-\lambda/l$ と $K_i-(\beta-\alpha)$ について比較する。

3·2·1　$K-\lambda/l$ について　図-10, 図-11 には一例として No. 1 翼に対して迎え角をパラメータとして欠円翼と対称円弧翼とを比較している。図でわかるように第I種キャビテーションについては欠円翼と対称円弧翼の違いがわかり，同一のキャビテーション係数に対しては対称円弧翼のキャビテーション成長度の方が小さい。すなわち対称円弧翼の方がキャビテーションが発生しにくいということになる。しかしこのことは厚弦比の小さい場合にのみにしかいえない。一方第 III 種キャビテーション (図-11) についてはその差異はない。

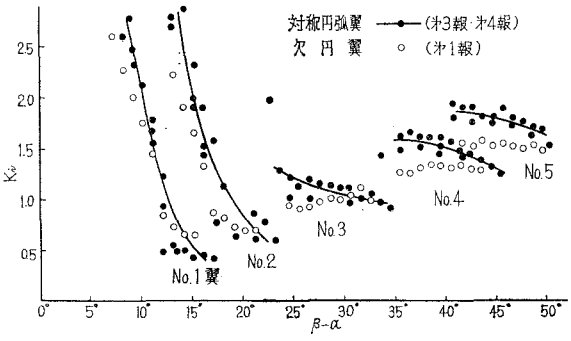


図—10　$K-\lambda/l$



図—11　$K-\lambda/l$

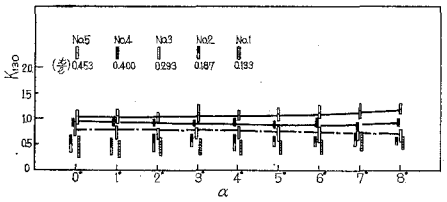
3·2·2　K_i と $\beta-\alpha$ について　図-12には $K_i-(\beta-\alpha)$ について欠円翼と対称円弧翼を比較してある。No. 1 と No. 2 の翼には第 I, III 種初生キャビテーションが発生し，他は第 III 種初生キャビテーションについてプロットしたものである。この図は欠円翼と対称円弧翼のキャビテーション発生を比較したものであり，K_i に対する $(\beta-\alpha)$ の傾向はほぼ似ている。結局，当然のことかもしれないが，欠円翼と対称円弧翼の結果は第 II 種キャビテーションを考えに入れないならば，総体的に類似していることがわかる。これより見れば第 I, III 種については翼を形作っている円弧の曲率と流れに対する円弧の姿勢がキャビテーション発生に大きな影響を与えるものであり，欠円翼下面の弦はあまり大きな影響を与えないということがわかる。



図—12　K_i と $(\beta-\alpha)$

3·3　K_{130} について

3·3·1　$K_{130}-\alpha$　図-13は K_{130} に対する迎え角の影響を調べたものである。K_{130} はほとんど迎え角によって影響されないことがわかる。



図—13　130% のキャビテーション係数と迎え角

3·3·2　圧力分布について　図-14はキャビテーション発生のない場合の翼表面圧力分布とキャビテーションが発生している場合の翼表面圧力分布を示す。この図よりキャビテーションが成長するにしたがって，翼表面圧力分布は平坦になってくる。

以下 130% のキャビテーションに注目してみる。キャビテーションは物体表面の圧力が蒸

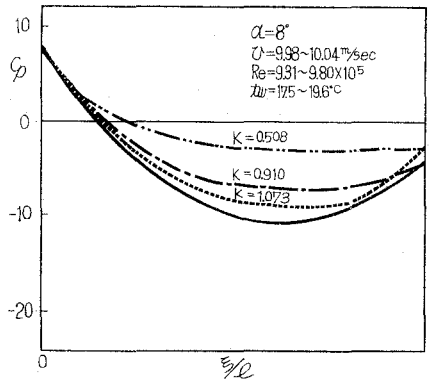
気圧に低下したところから発生し始めると仮定すれば $\lim_{p \to p_v} C_p = -K$ である。翼表面圧力分布図に $-K$ の値を書き入れたのが図-15である。明らかに，キャビテーションが発生していると思われる部分の圧力係数と $-K$ の値には少し差のあることがわかる。その差は流速の大きいほど少なくなっていることがわかる。したがって，キャビテーションが蒸気圧点より少し高い圧力の部分から発生していると仮定してつぎの式を考えた。

$$K_{130} = \frac{p_s - p_v}{\frac{1}{2}\rho v^2}$$

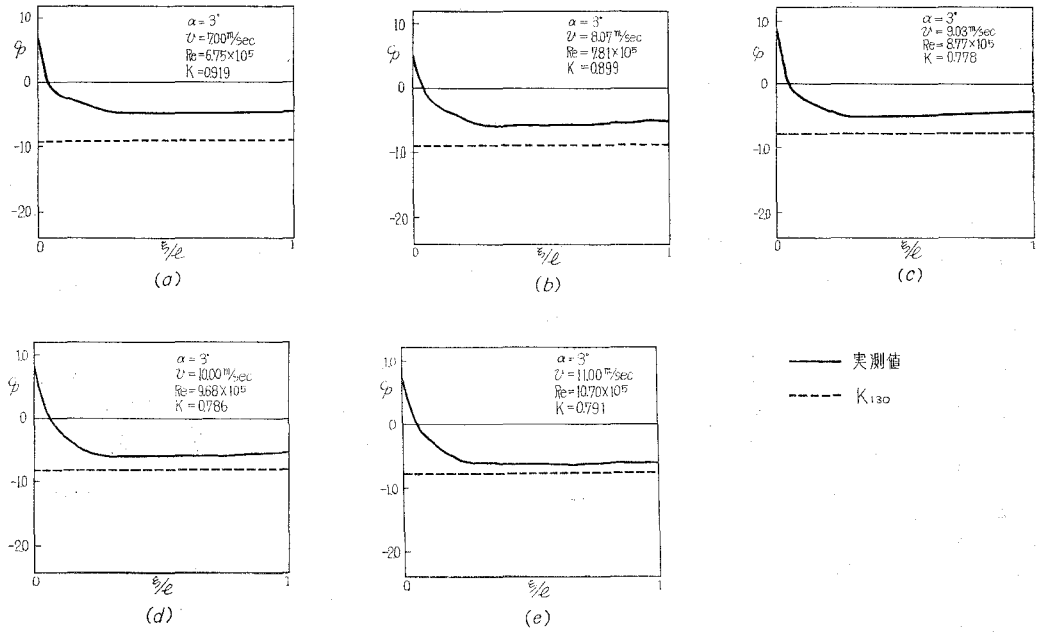
$$= \frac{p_0 - p_{cr}}{\frac{1}{2}\rho v^2} - \frac{p_0 - p_s}{\frac{1}{2}\rho v^2} + \frac{p_{cr} - p_v}{\frac{1}{2}\rho v^2}$$

$$= -C_{p0} + \frac{p_{cr} - p_v}{\frac{1}{2}\rho v^2}$$

$$= -C_{p0} + \frac{A_0}{v^2}$$



図—14　翼表面の圧力分布



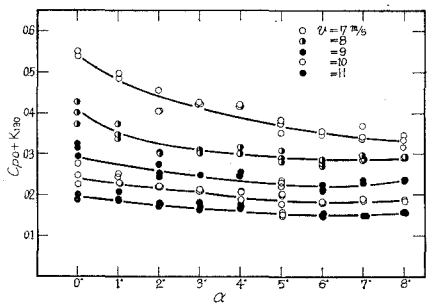
図—15　翼表面圧力分布とキャビテーション係数

ただし　p_0：キャビテーションが発生している部分の翼表面における圧力

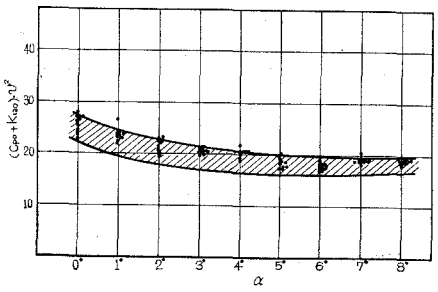
p_{cr}：キャビテーションが発生する臨界圧力

A_0：定数

ここで $(K_{130}+C_{p0})$ と α の関係を流速をパラメータにとって示すと図-16のようになる。定数 A_0 の値を計算するために，$v^2(K_{130}+C_{p0})$ の値をまとめ図-17に示した。上述の式の A_0 の値がほぼ18～25の範囲で，流速による効果を表わすことができる。

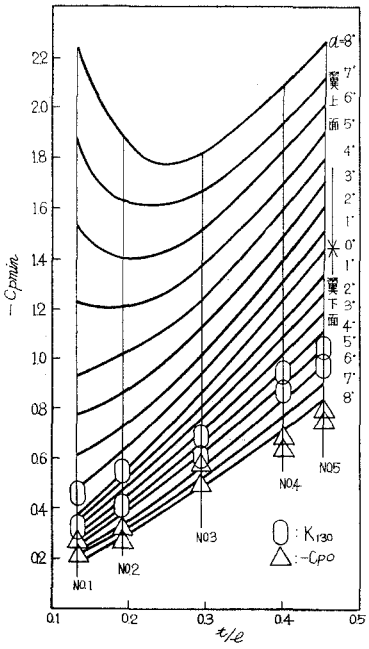


図—16　キャビテーション係数と圧力係数の差

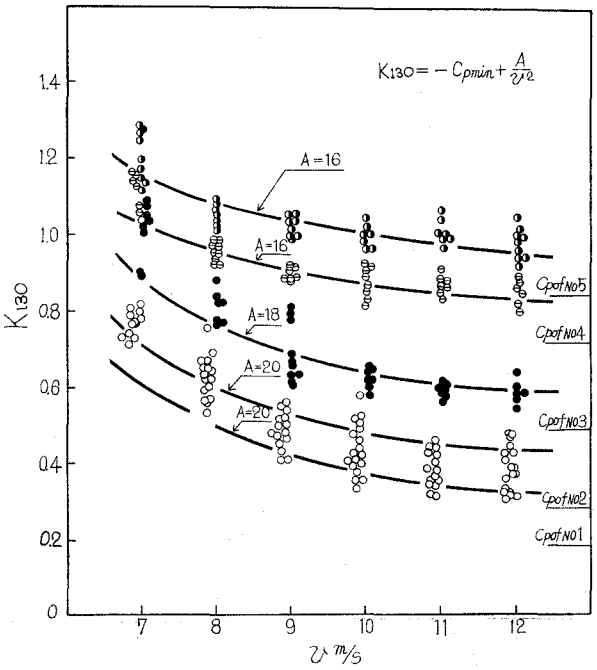


図—17　A_0 と迎え角

3·3·3　キャビテーション発生状況線図よりの K_{130} について　図-18は No. 1～No. 5 翼について，K_{130}，$-C_{p0}$ と理論最少圧力係数 $C_{p\min}$ との関係を示してる。K_{130} と $-C_{p0}$，$C_{p\min}$



図—18　K_{130}，$-C_{p0}$ と $C_{p\min}$ の比較



図—19　130% キャビテーションの実験式と実験値

と C_{p0} の値がよく対応していることがこの図からわかる。このことから次の式を考えた。

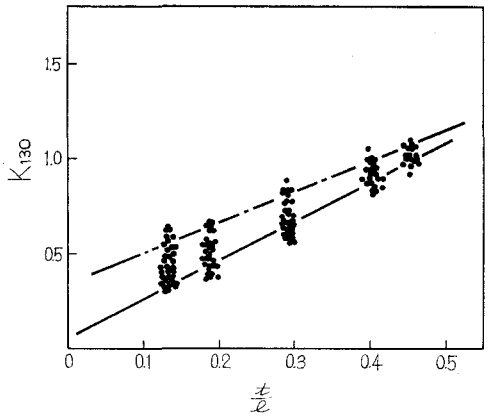
$$K_{130}=-C_{p\min}+\frac{A}{v^2}$$

この式と実験値を比較したのが図-19である。A の値は16～20の範囲で，実験値とよく一致している。この式を用いて翼の形状の流速による影響を表わすことができる。

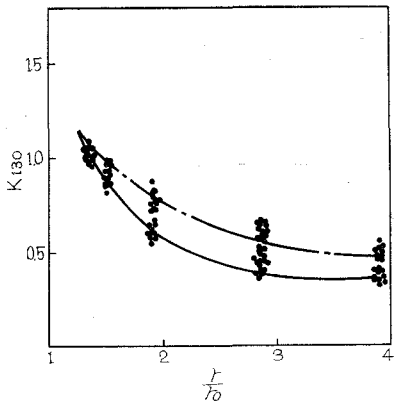
3·3·4　各種寸法の影響

a)　厚弦比：K_{130} と t/l の関係を示したのが図-20である。両者はほぼ比例して変化している。比例定数は流速によって変化させるのが望ましい。実験結果の中で流速の比較的遅い場合の傾向を一点鎖線で示し，流速の比較的早い場合の傾向を実線で示した。

b)　曲率半径：K_{130} と r/r_0 の関係を示したのが図-21である。両者はほぼ反比例の関係を示している。ただし，r_0 は規準値で弦長 l を直径とする円の半径である。また図中の線の意味は図-20と同一である。



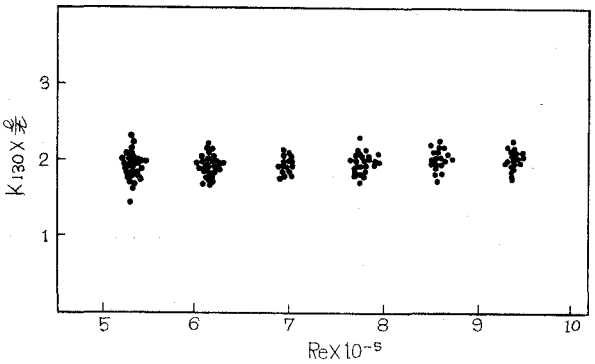
図—20　厚弦比と130%キャビテーション係数



図—21　曲率と130%キャビテーション係数

3·3·5　$K_{130}\cdot l/t$ について

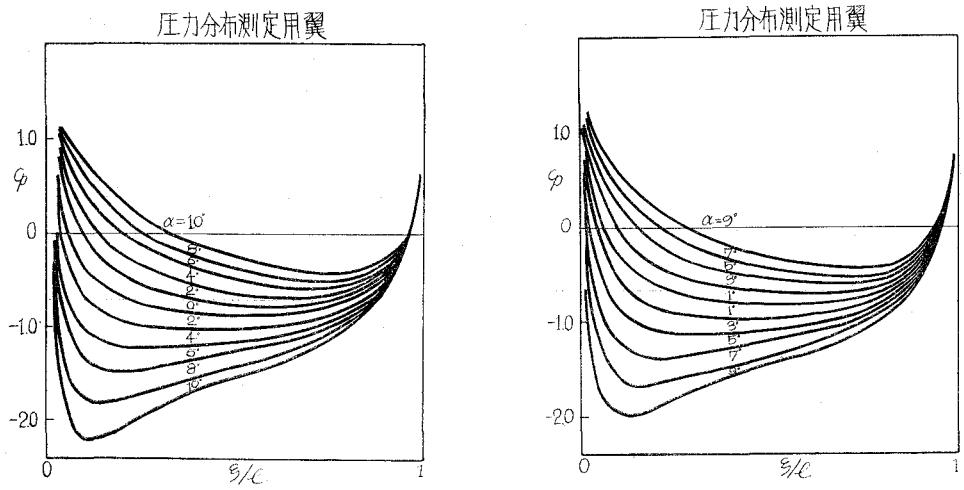
前述の結果より $K_{130}\cdot l/t$ という無次元数はほぼ一定値をもつことが予想される。流速の速い場合 $v=10$ m/sec について計算したものを図-22に示した。成長したキャビテーションをまとめる際にこの無次元数は有効であると思われる。



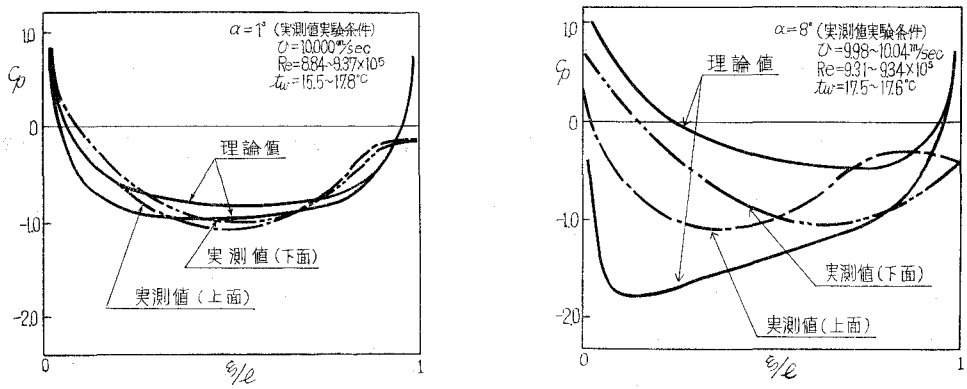
図—22　$K_{130}\times\frac{l}{t}$ と Re

4.　対称円弧翼の周りの圧力分布に関する理論と実験との比較

対称円弧翼の周りの理論圧力分布は非圧縮性ポテンシャル論より求めることができる。解析方法は第1報と同じであるが，この場合，第1報における γ の式中 θ_2 だけ異なり，$\theta_2=-\theta_1$ とおけばよい。本報告では解析手順を省略する。計算には室蘭工業大学計算機室 FACOM 231 を使用した。圧力分布測定用翼について迎え角 0°～10° まで1度刻みで計算した結果を 図-23 (a), (b) に示す。また 図-24 (a), (b) には理論と実測の圧力分布の比較の例を2つあげてある。(a) は比較的実験結果と一致しているもの，(b) はかなり差のあるものである。



図—23　理論圧力分布



図—24　圧力分布の理論値と実測値

IV. む す び

以上対称円弧翼と欠円翼との比較，130% に成長したキャビテーションに対する対称円弧翼形状の影響を調べた結果を下記のようにまとめることができる。

1) 対称円弧翼のキャビテーション発生は比較的厚弦比の小さい翼のみ第I種キャビテーションが発生し，迎え角により著しい影響をうける。一方第II, III 種キャビテーションは迎え角の影響をあまりうけない。

2) 対称円弧翼と欠円翼のキャビテーション発生は総体的に類似している。

3) K_{130} は α によってほとんど影響されない。

4) K_{130} は次の実験式を用いてまとめられる。

$$K_{130} = -C_{p0} + \frac{A_0}{v^2}, \qquad K_{130} = -C_{p\min} + \frac{A}{v^2}$$

5) $K_{130} \cdot l/t$ という無次元数は，流速が一定ならば翼厚によらず，ほぼ一定値をとる。スーパーキャビテーションをまとめるのに有効であると思われる。

終りに，実験，計算に多大の協力を頂いた当時学生の鶴岡政則君に感謝の意を表します。また計算の便宜を計って頂いた室蘭工業大学電子計算機室の各位に深く感謝いたします。

(昭46. 5. 20受理)

文　　献

1) 奥田・山本・一場： 室蘭工業大学研究報告, **6** (3), 897 (昭40).
2) J. W. Holl & G. F. Wislicenus： Trans. ASME, Vol. 83, 1961, p. 385.
3) J. W. Holl： Trans. ASME, Vol. 82, 1960, p. 941.
4) 沼知福三郎： 東北大学高速力学研究所報告, 第18巻 (第177号), 147頁.

強制対流拡散下の液面燃焼特性について（続 報）

林　重信・沢　則弘*)

On the Characteristic of Liquid Surface Combustion under the Forced Convective Diffusion (2nd Report)

Shigenobu Hayashi and Norihiro Sawa

Abstract

To investigate the fundamental characteristic and construction of the liquid surface evaporating combustion, we measured mainly the fuel consumption, the distribution and maximum value of combustion flame temperature, and the flame height and took photographs of the flame-shape and sketched the construction of the combustion flame. These experiments are carried out with the liquid surface combuster changing the velocity and the temperature of supplied air, the diameter of the combustion cup, the velocity of the side air flow.

This paper presents the results obtained from experiments as mentioned above.

I. 緒　　言

前報[1]（室工大研報第6巻3号）において，石油火災やポット式石油ストーブ等自由液面の燃焼についての基礎的研究として，強制対流下の液面燃焼をとりあげ，燃焼火炎と平行に強制送風を行なった場合の，送風流速と燃焼火炎の挙動や構造などの関係，円筒型燃焼容器（直径 $d=20$ mmϕ）の長さ，液面の深さなどの影響について実験的に調査してきた。

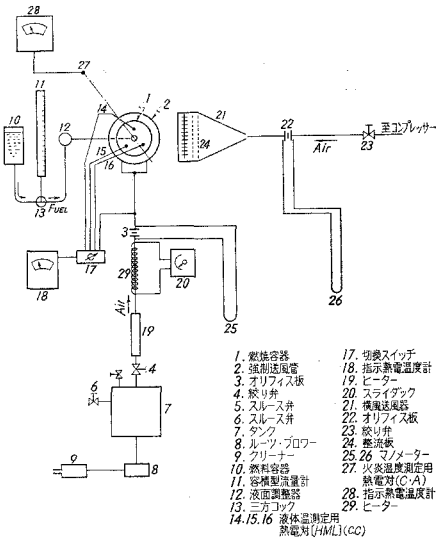
今回は3種類（$l=35$ mm，$d=30$, 40, 53 mmϕ）の燃焼容器を追加して，燃焼容器の直径および強制送風空気の温度が火炎構造や燃焼速度などに及ぼす影響について明らかにした。

また，港湾火災にみられる海面上での液面燃焼に相当するものとして，火炎に横風をあてその流速の及ぼす影響をも調べたのでその結果について報告する。

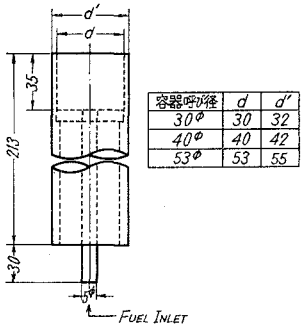
II. 実験装置及び実験方法

実験装置の配置系統図を 図-1 に示す。強制送風空気温度を任意（室温～100°C）に変えるため，前報[1]の装置に市販の空気加熱器 ⑲ 及び送風管にニクロム線 ㉙ を巻きつけ，スライダック ⑳ によって空気加熱を行なった。空気温度は C-C 熱電対を用いて測定をした。さらに，横風（V_h）をあてるため，空気圧縮機及び流量測定装置や整流器など一連の装置 ㉑～㉖ を付け

* 茨城大学工学部　教授

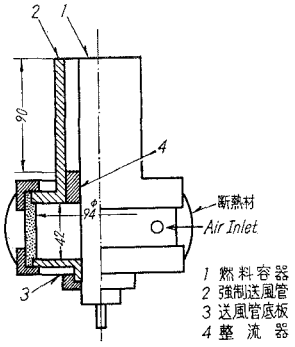


図—1　実験装置系統図



容器呼び径	d	d'
30φ	30	32
40φ	40	42
53φ	53	55

図—2　燃焼容器



図—3　燃焼器略図

表—1　燃焼容器

燃焼容器内径 d mm	燃焼容器外径 d' mm	送風管内径 D mm	送風管外径 D' mm	D/d
30	32	52.9	60.5	1.653
40	42	67.9	76.3	1.617
53	55	80.7	89.1	1.467

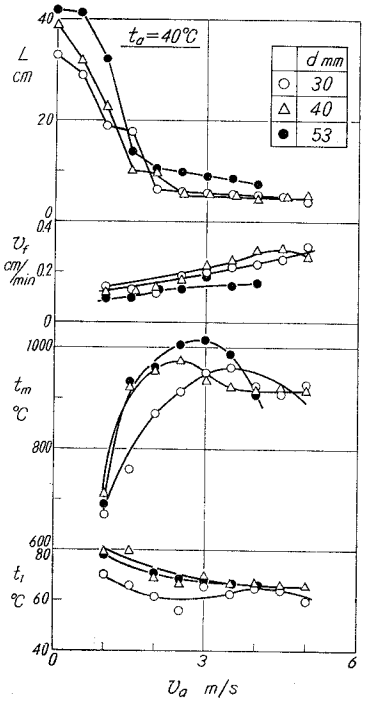
加えたものである。燃焼器及び送風管の構造（図-2，図-3 参照）は前報のものと同様であり，その代表寸法は 表-1 のとおりである。

いずれの燃焼容器も液面から 1 mm，17.5 mm，33.5 mm の位置に C-C 熱電対が取り付けられ，燃焼容器内の燃料温度分布を計測した。さらに，燃焼火炎中の一酸化炭素 (CO) 及び炭酸ガス (CO_2) をガスクロマトグラフィ（日立 K-23）を用いて分析計量した。実験は主として，燃料消費量，火炎の温度分布（火炎最高温度），燃料温度分布の測定及び火炎形状の写真撮影に重点をおき，その実験方法は前報の場合と同じである。

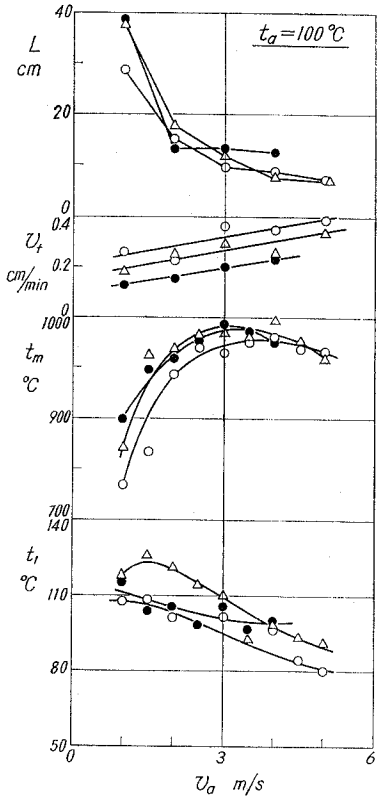
III.　実験結果及び考察

III·1　燃焼容器直径 (d) の影響

3 種類の燃焼容器（$l=35$ mm，$d=30$，40 及び 53 mmϕ）を準備し，強制送風空気の温度



図—4



図—5

表—2

d	53 mmϕ	40 mmϕ	30 mmϕ	20 mmϕ
L/d	8.0	9.75	11.0	12.0

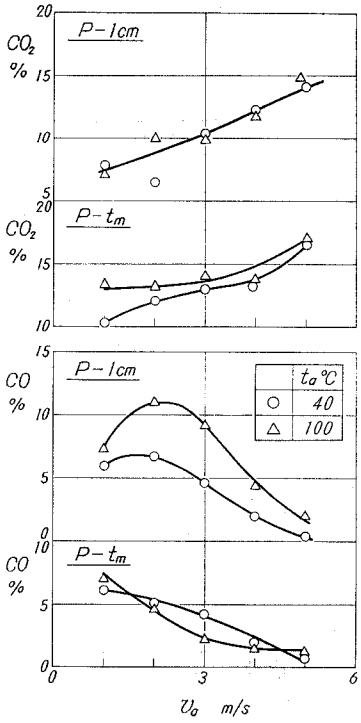
を一定に保ちながら，空気流速 (v_a) を無風状態 ($v_a \doteqdot 0$ m/s) から徐々にたかめていくと，燃焼火炎はいわゆる層流火炎から遷移域を経て，乱流火炎に移行し，やがて吹き消えを生ずる。

この際，火炎長さ (L) も順次短かくなり，乱流火炎になるとその長さはほぼ一定となる (図-4 及び 図-5 参照)。かかる，燃焼火炎形状の変化する様相は，前報で詳述したのと同様である。しかし，燃焼容器の直径 (d) が大きくなると，その 2 乗に比例して蒸発面積が比例して増加するので，各点からの均一な蒸発が困難になる。このため，火炎形状が早目に不安定領域に達する傾向が認められる。なお，無風状態 ($v_a=0$) の液面燃焼火炎は表面が滑らかな円錐状の層流火炎で，橙色を呈し，激しく煤を発生し燃焼速度 (v_f) も低い。かかる層流火炎の長さ (L) は燃焼容器直径 (d) が大きくなるほど拡散速度が低下するので d に比例して長くなる (図-4 参照)。この際燃焼速度 (v_f) は逆に低下しているが燃料消費量は増加する。これらの事実は V. I.

Blinov[2] の実験結果と定性的に一致している。また，火炎長さを燃焼容器径で割った値 (L/D) も V. I. Blinov の結果と同様に燃焼容器直径 (d) に逆比例して減少している (表-2)。但し，数値的には幾分高い値を示しておりその原因については燃焼容器の構造の相違によるものと考えられる。かかる燃焼容器直径 (d) の影響も，乱流火炎になるとほとんど認められなくなる。しかし，燃焼速度 (v_f) に対する影響は明らかに認められ，空気温度がたかいほど，その影響度合は大きい。

なお，火炎最高温度は空気流速をたかめると，最初は上昇するが，空気による冷却作用の効果があらわれ，v_a=3 m/s 付近から逆に低下する傾向を示す。

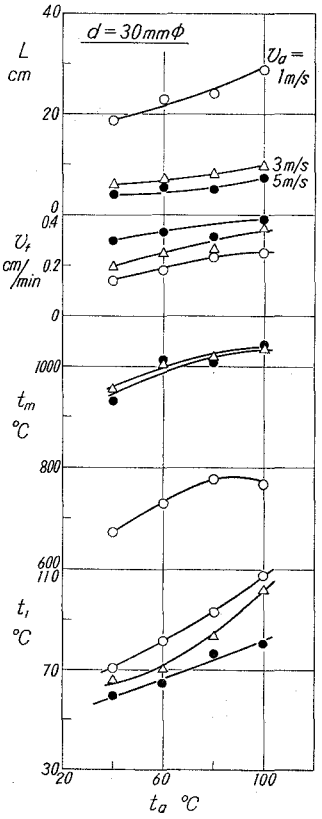
これに対し液面温度は燃料の蒸発量が増加し，火炎の底部に未燃ガス層が形成されるので順次低下するようになる。しかし，液面上 10 mm 及び最高温度が得られる点 (火炎中心部) におけるガス分析結果によると (図-6 参照)，一酸化炭素 (CO) が 5～10% にも達する。しかし，空気流速が増加するにつれて順次減少し，v_a=5 m/s では CO=1～2% となり，かなり良好な燃焼状態を呈していることがわかる。



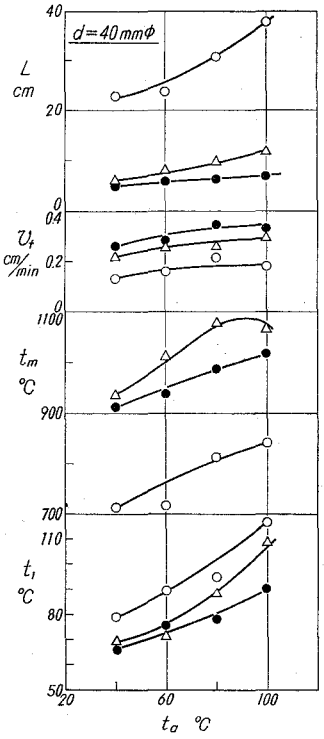
図—6

III・2 強制送風空気温度 (t_a) の影響

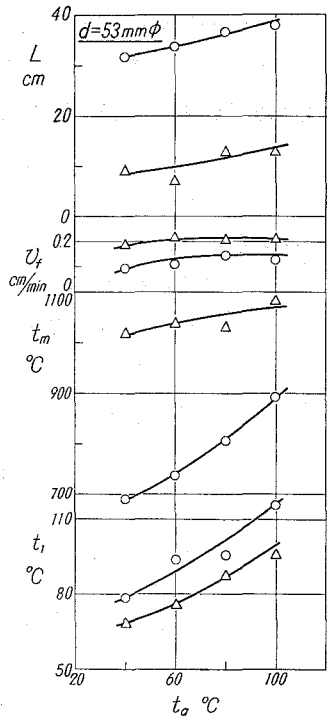
石油表面上の燃焼に関する De Ris の解析[3] によると，火炎伝播速度は主流の大きさに支配されるのは勿論のこと，火炎の温度と外周温度の差によることが指摘されている。いま，燃料消費量 (燃焼速度) の促進を目的とするとき，蒸発速度の増加，したがって強制送風空気を予熱することが考えられる。かかる観点から，強制送風空気を 40°C から 20°C おきに 100°C まで予熱し，同様の実験を実施した。その実験結果の代表例を図-7，図-8 及び図-9 に示す。図において，供給温度 (t_a) がたかくなると，火炎長さ (L) が増大するにもかかわらず，燃焼速度 (v_f) も直線的に上昇しており，燃焼速度 (v_f) を促進する手段として供給温度の予熱が有効なことがわかる。この原因は，当然のことながら，空気による火炎の冷却が減少し，燃料の気化が促進されて発生蒸気濃度の増加，したがって拡散速度の上昇をもたらし反応時間も短縮する。その結果，火炎温度もたかくなり，火炎から液面への伝熱の促進，容器を介しての熱伝達の増加を招き燃料全体の温度もたかまり，蒸発がより助長されるためと考えられよう。かかる予熱の効果は，空気流速 (v_a) がたかくなるほど低下する。例えば v_a=2 m/s 付近の火炎を比較すると，底部付近で空気を巻き込もうとする渦流が認められ，火炎の浮き上りも生じているが，同



図—7　送風空気温度の影響

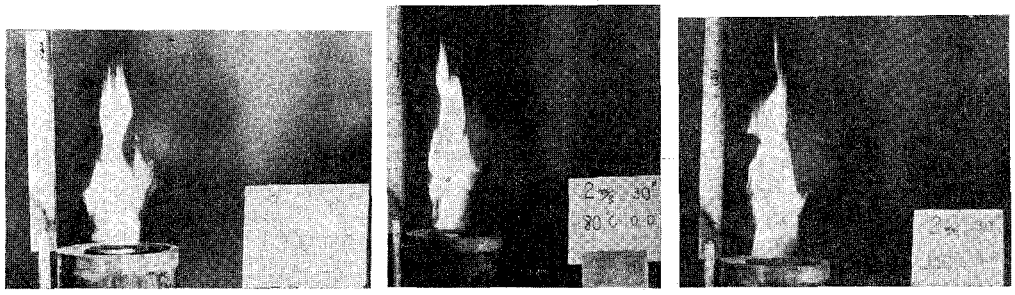


図—8　送風空気温度の影響



図—9　送風空気温度の影響

図—10(a)　強制送風温度の影響



図—10(b)　強制送風温度の影響

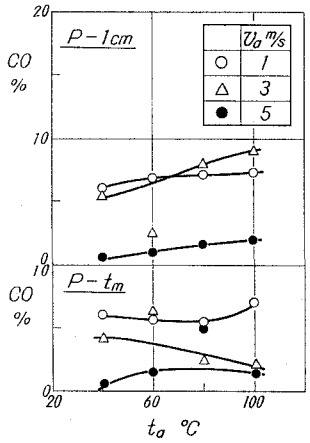
一条件で予熱温度をたかめても渦の位置はほとんど変化せず，従って浮き上りたかさもほとんど同じであり，僅か上部の輝炎部分がたかくなるに過ぎない（図-10 参照）。

次に予熱効果の度合を明らかにするため，強制送風空気の予熱所要熱量 (Q_a) と燃焼速度の上昇にともなう発生熱量の増加との割合は，発熱量 (H_u)，燃料の比重量 (γ_f)，空気の比重量 (γ_a) 及び定圧比熱 (C_p) が一定であれば

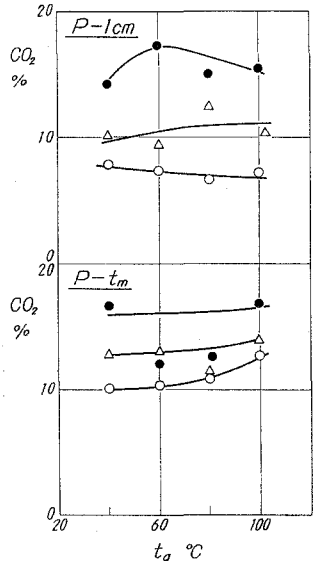
$$\frac{Q}{Q_a}=\frac{H_u\cdot\gamma_f}{C_p\cdot\gamma_a\{(D/d)^2-1\}}\cdot\frac{(v_f-v_{f0})}{(t_a-t_{a0})\,v_a}=\frac{k}{\{(D/d)^2-1\}\,v_a}\cdot\frac{(v_f-v_{f0})}{(t_a-t_{a0})}$$

で与えられる。

そこで，実験結果から (v_f-v_{f0}) cm/min，$(v_f-v_{f0})/v_a(D^2/d^2-1)$ などを概算してみると表-3 のよ



図—11 (a)



図—11 (b)

表—3

d	$(D/d)^2-1$	v_a	v_f-v_{f0}	$(v_f-v_{f0})/v_a(D^2/d^2-1)$
30 mmϕ	1.73	1 m/s	0.11	0.0637
		2 m/s	0.16	0.0462
		3 m/s	0.08	0.0154
40 mmϕ	1.62	1 m/s	0.08	0.0495
		2 m/s	0.08	0.0247
		3 m/s	0.11	0.0226
53 mmϕ	1.15	1 m/s	0.05	0.0435
		2 m/s	0.04	0.0174
		3 m/s		

うな結果が得られる。すなわち，燃焼容器の直径 (d) が小さく，強制送風空気温度が低いほど Q/Q_a の値は大きくなることがわかる。このように，燃焼速度に対する予熱効果が顕著に認められるが，予熱しても一酸化炭素 (CO) は減少しない (図-11 参照)。

III・3　横風流速 (v_h) の影響

今まで，供給空気が燃焼火炎と同方向に流れる場合につき，一般的傾向について取り扱ってきた。次に，燃焼火炎に対して側面から空気流を与えたときの火炎挙動についての実験を行なった。かかる現象は石油火災に相当するもので，これを明らかにすることは重要な意義のあるものと考える。

III・3-1　燃焼火炎の形状

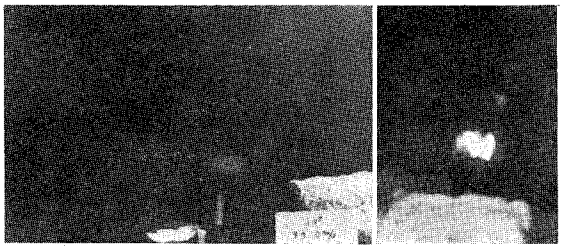
まず横風をあてた場合の燃焼火炎の写真を 図-12，図-13 及び 図-14 に示す。

a)　横風流速 $v_h=1$ m/s (図-12 (a)；$d=30$ mmϕ；$v_a=0$ m/s)

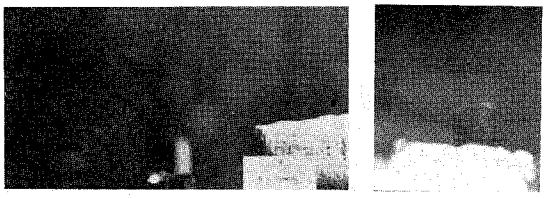
燃焼火炎はある程度安定しているが，火炎底部が燃焼容器の全周に接しているときと，横風方向に全周の約 1/2 程度移動する場合とが見受けられ，それらが脈動的に変動している。この現象は，気体燃料の拡散燃焼においてもガス流量が多いときに認められるもので，液面燃焼の場合には可燃性混合気層が乱流によって乱されるとともに燃料表面温度が変動するために生ずるものと考えられる。

図—12 (a)　$v_a=0$ m/s, $v_h=1$ m/s

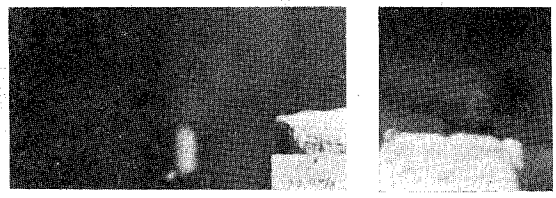
図—12 (b)　$v_a=0$ m/s, $v_h=1.5$ m/s



図—12 (c)　$v_a=0$ m/s, $v_h=2$ m/s



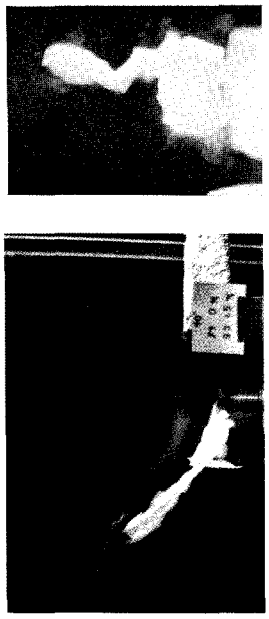
図—12 (d)-1　$v_a=0$ m/s, $v_h=2.5$ m/s



図—12 (d)-2　$v_a=0$ m/s, $v_h=2.5$ m/s

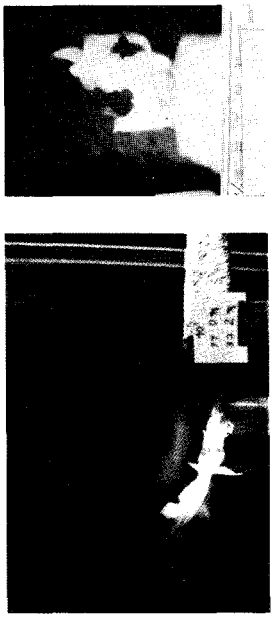
図—13 (a)

$v_a = 0$ m/s
$v_h = 1$ m/s



図—13 (b)

$v_a = 0$ m/s
$v_h = 1.5$ m/s

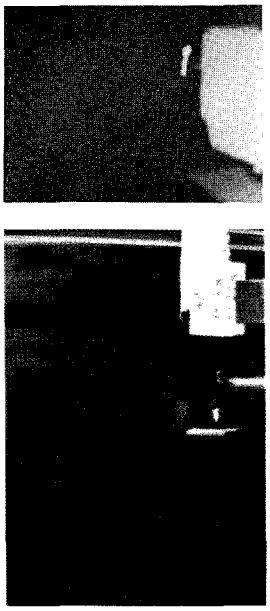


図—13 (c)

$v_a = 0$ m/s
$v_h = 2$ m/s

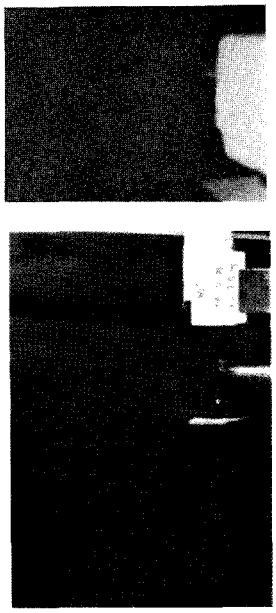
図—13 (d)-1

$v_a = 0$ m/s
$v_h = 2.5$ m/s



図—13 (d)-2

$v_a = 0$ m/s
$v_h = 2.5$ m/s



図—13 (d)-3

$v_a = 0$ m/s
$v_h = 2.5$ m/s

b)　$v_h=1.5$ m/s (図-12-b)

燃焼火炎の底部は液面上を約 2/3 程度横風方向に辷り，しかも振動火炎となるが比較的安定である。

c)　$v_h=2.0$ m/s (図-12-c)

液面上に燃焼火炎はほとんど存在せず，燃焼容器の上端に付着している状態を呈している。このあたりから燃焼火炎中に小さな塊状の橙色火炎が現われるが，これは横風流速 (v_h) による液面からの燃料液滴が飛散しているものと考えられる。しかし，時間の経過と共に液面上の伝達熱量も減少してやがて火炎は消滅する。

d)　$v_h=2.5$ m/s (図-12-d)

$v_h=2.0$ m/s の場合と同様であるが，写真でみられるように (図-12-d-1, 2) 僅か上端に燃焼火炎が付着しているのみであり，やがて横風による液体表面温度の低下から燃料の蒸発量も減少し，消滅する。

このように燃焼火炎の形状が横風によって変化する過程は燃焼容器直径 (d) を変えても同じであり，ただ火炎上端部の乱れ形状が大きくなることおよび消炎までに至る横風流速が違うだけである (図-13 及び 図-14 との比較)。

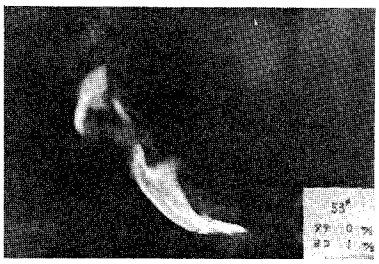
e)　強制送風時に横風を与えた場合 (例えば 図-15, 図-16 ; $v_a=3$ m/s)

$v_a=0$ m/s の場合と較べて火炎の傾きは減少し，$v_h=1$ m/s, 2 m/s では火炎全体が青色炎で強制送風のみを行なった場合とほとんど変わらないが，$v_h=3$ m/s 以上になると火炎の傾きが大きくなってくる。このように，火炎の変化する過程は本質的には $v_a=0$ m/s の場合と同じである。

本来，燃焼火炎の傾きは強制送風流速 (v_a) と横風流速 (v_h) とによって規定されるものである。燃焼火炎は常に振動しているが，写真と形状観察から火炎の高さ (L) 及び横方向の長さ (L_h) を求め，両者の比 (L_h/L) を横風流速 (v_h) についてプロットしてみると 図-17 となる。データーはかなりばらついているものの，L_h/L と v_h との間には直線的関係が成り立つことがわかる。なお Abbott の point Fire に関する研究によると L_h/h は

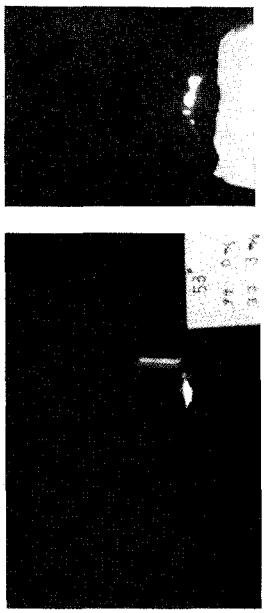
$$L_h/L = 1.33\,(v_h^2/gL)^{5/12}$$

で与えられることを示しているが近似的 (5/12 ≒ 1/2) には本実験の場合と定性的 ($L_h/L \propto v_h$) 一致をみることがわかる。

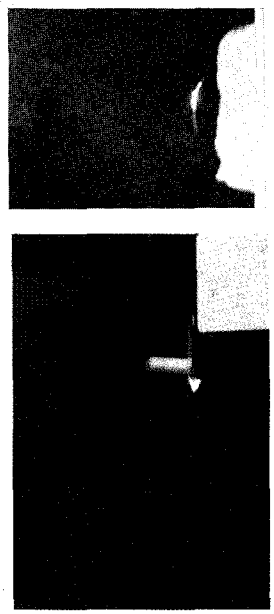


図—14 (a)

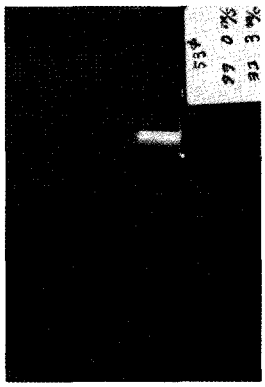
$v_a=0$ m/s
$v_h=1$ m/s



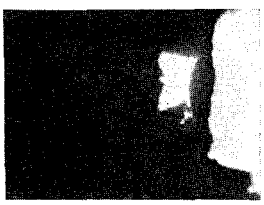
図—14(d)-2 $v_a=0$ m/s $v_h=3$ m/s



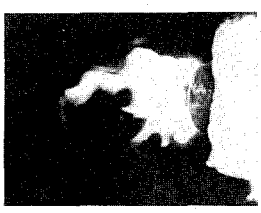
図—14(d)-3 $v_a=0$ m/s $v_h=3$ m/s



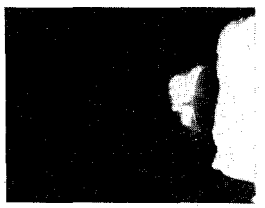
図—14(d)-4 $v_a=0$ m/s $v_h=3$ m/s



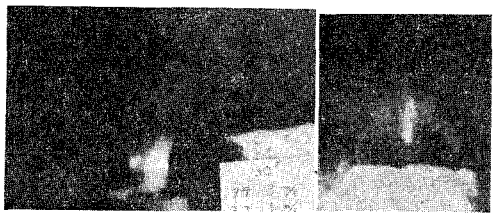
図—14(b) $v_a=0$ m/s $v_h=2$ m/s



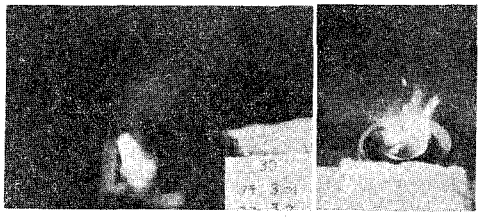
図—14(c) $v_a=0$ m/s $v_h=2.5$ m/s



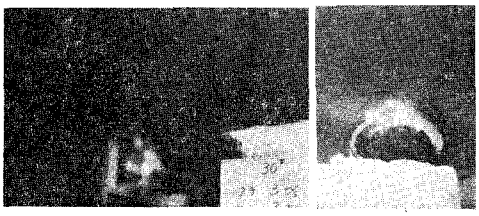
図—14(d)-1 $v_a=0$ m/s $v_h=3$ m/s



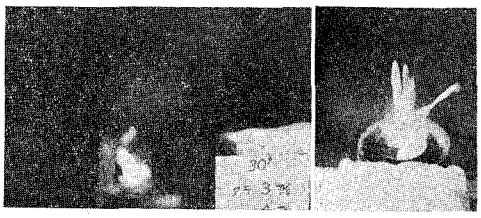
図—15 (a)　$v_a=3$ m/s, $v_h=1$ m/s



図—15 (c)　$v_a=3$ m/s, $v_h=3$ m/s



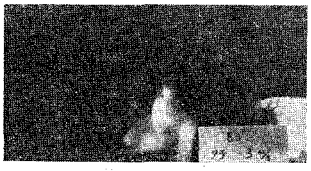
図—15 (b)　$v_a=3$ m/s, $v_h=2$ m/s



図—15 (d)　$v_a=3$ m/s, $v_h=4$ m/s

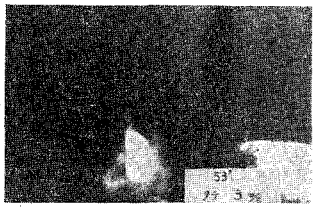
図—15 (e)　$v_a=3$ m/s, $v_h=5$ m/s

図—16 (a)



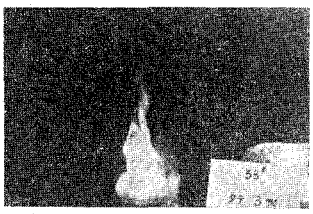
$v_a=3$ m/s, $v_h=1$ m/s

図—16 (b)

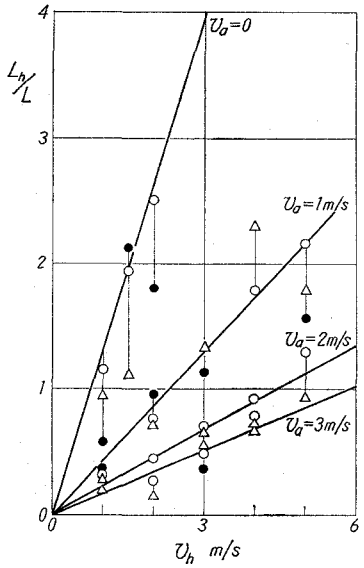


$v_a=3$ m/s, $v_h=2$ m/s

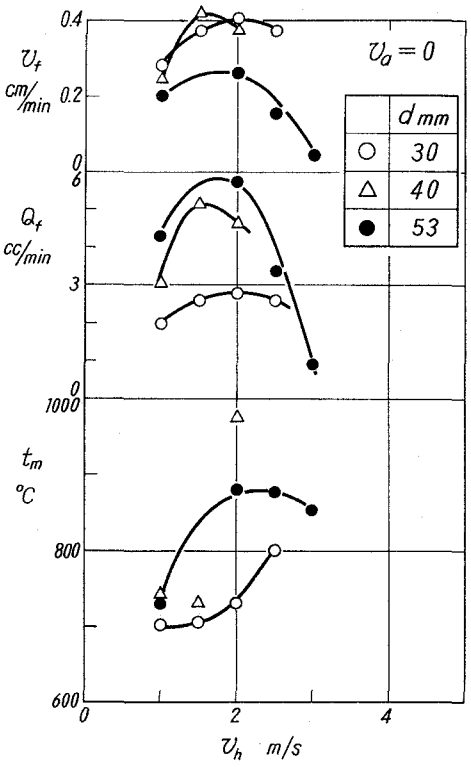
図—16 (c)



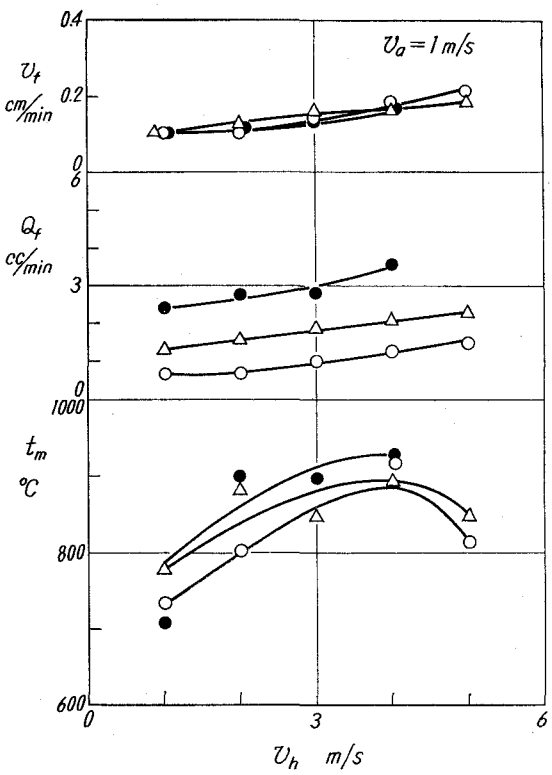
$v_a=3$ m/s, $v_h=3$ m/s



図—17 横風の影響



図—18 横風の影響



図—19 横風の影響

III・3-2　燃焼速度 (v_f) 及び火炎温度 (t_m)

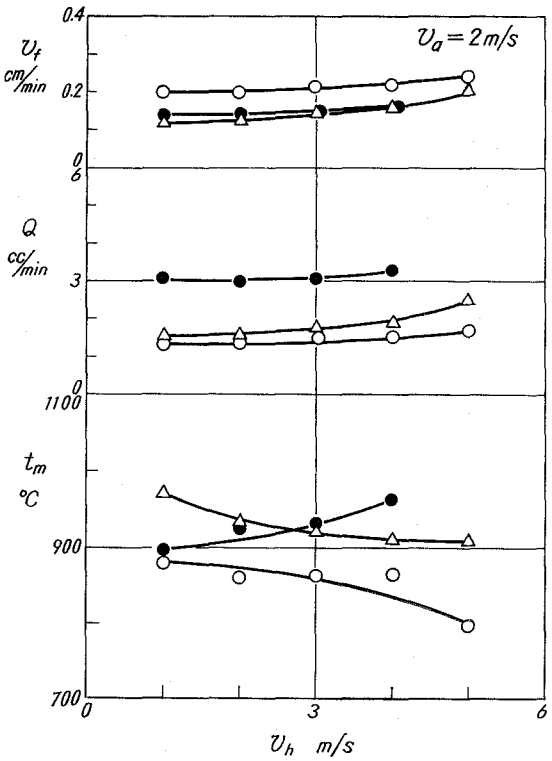
燃焼速度 (v_f)，燃料消費量 (Q_f) 及び燃焼火炎の最高温度 (t_m) の実験結果を 図-18，図-19，図-20 及び 図-21 に示す。

a)　$v_a=0$ m/s の場合 (図-18)

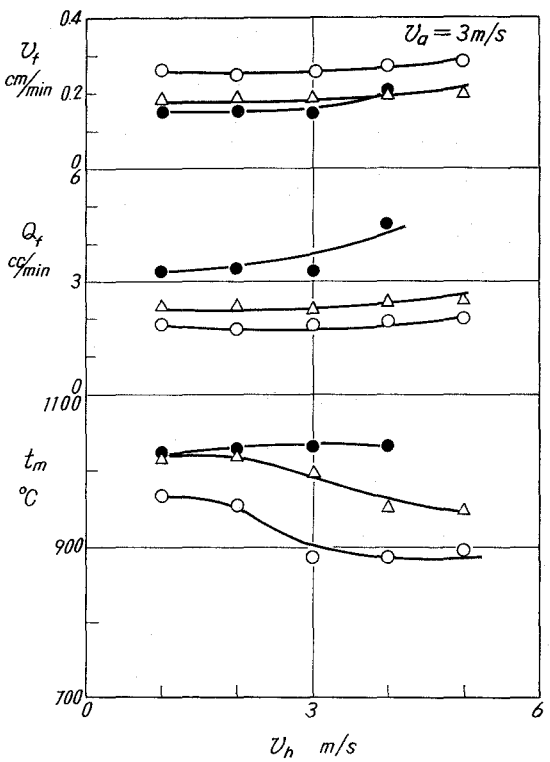
横風流速 (v_h) に比例して，燃焼速度 (v_f) 及び燃焼火炎の最高温度 (t_m) は増加する。しかし，$v_h \geqq 2$ m/s となると前節で述べたように燃焼火炎が燃焼容器上に存在せず横風方向に辷べりを生ずる。このため火炎からの輻射伝熱および容器壁からの熱伝導が減少するので液体温度の低下を招き，燃料蒸気の発生がおさえられ，燃焼速度 (v_f)，燃焼火炎温度 (t_m) も低下している。

b)　$v_a=1$ m/s～3 m/s (図-19～図-21)

この場合には乱流火炎となり火炎長さ (L) も短かく，$v_a=0$ m/s の場合のような傾向が認められず，本実験範囲では，いずれも燃焼速度 (v_f) は横風流速 (v_h) にほぼ直線的に増加している。しかし強制送風流速 (v_a) が大きくなるほど，燃焼容器径 (d) が大きくなるほど横風流速 (v_h) の影響は小さく，v_f の値は，$v_h=1$ m/s の場合が最も低いことがわかる。



図—20　横風の影響



図—21　横風の影響

IV. 結　　言

以上，液面燃焼に関する基本的実験を行ない，定性的考察を試みたが要約すると次のとおりである。

1) 燃焼容器の直径 (d) が大きくなるほど燃焼速度 (v_f) は減少する（但し燃料消費量は増加する)。燃焼火炎の長さ (L) は，層流火炎の場合燃焼容器の直径 (d) に比例して増加する (L/d は直線的に低下)。しかし，乱流火炎の場合には燃焼容器直径の影響はほとんど認められない。

2) 燃焼容器の直径を変えても ($d=29\sim53$ mmϕ)，空気流速 (v_a) による燃焼火炎の変化過程は本質的には変わらない。

3) 強制送風空気の予熱温度をたかめると，燃焼速度 (v_f) は直線的に比例して増大する。しかも，燃焼容器の直径 (d) が小さいほどその効果は大きい。

4) 燃焼火炎に横風をあてると，燃焼火炎は傾き，しかも液面上を横風方向に走る。燃焼火炎の傾き (L_h/L) は横風流速 (v_h) と直線的比例関係にある。これは point-Source Theory から得られた結果と定性的によく一致する。

5) 燃焼速度 (v_f) は横風流速 (v_h) に比例して増加する。しかし，$v_a=0$ m/s の場合には，$v_h\geq2$ m/s になると逆に v_f は低下し，やがて吹き消えを生ずる。

終わりにのぞみ，日頃御指導頂いている東京大学宇宙航空研究所浅沼強教授，北海道大学工学部深沢正一教授，斎藤武教授，村山正教授ならびに実験装置の製作を担当した本学福島和俊教官，及び卒業研究として実験を担当した大西実，森紀雄の両君に感謝の意を表する。

(昭 46. 5. 20 受理)

文　　献

1) 沢・林： 室工大研報. Vol. 6, No. 3, 327 (1969).
2) V. I. Blinov： Acad. Nauk. SSSR Doklady 113, 1094 (1957).
3) H. L. De Ris： 11th Symposium on Combustion (1966).
4) Abbott A. Putnam： 10th Symposium on Combustion, 1039 (1965).

被加工材組織の電解加工特性への影響*

田中雄一・菊地千之

Effects of Work-Metal Microstructures on the Machining Characteristics in Electrochemical Machining

Yuichi Tanaka and Kazuyuki Kikuchi

Abstract

There is little information on the effects that different work-metal microstructures would have on electrochemical machining. In this report the machining characteristics of some carbon steels for sodium chloride and sodium chlorate solution, which is less corrosive for mild steel than sodium chloride solution, were experimentally investigated. The work-metals were pure iron, 0.47% carbon steel and eutectoid steel after different annealing treatments. The main results are as follows:

(1) With increasing the volumetric percentage of the lamellar pearlite of work-metal, the metal removal rate is decreased, while that with globular pearlite is machined very faster than the other. Especially the machining rate for sodium chloride solution is faster than theoretical metal removal rate caused by disloding of cementite particle.

(2) When machining the lamellar pearlitic steel, metal removal almost completely stops at low current density because of indissolubility of cementite on the work-metal surface.

I. 緒　　言

電解加工法は難切削材の加工，複雑な形状の金型などの形彫り加工を能率よく行ないうる比較的新しい加工法である[1),2)]。あらかじめ成形した母型電極を陰極とし，被加工材を陽極として両極間に高速で電解液を流過させながら直流電流を通じて被加工材を電気分解によって除去するものである。

このように本加工法は，電気分解反応を利用したものであるから，その加工特性は被加工材の化学的性質に大きく依存すると考えられる。しかしながら被加工材の熱処理によるミクロ組織の変化によって加工速度が著しい影響をうけるとの報告[3),4)]が若干なされている。これらの相関関係については不明の点が多い。

一方，電解加工液として塩化ナトリウム水溶液が一般に広く使用され，プレスフォージングダイの形彫りなどが行なわれているが[5)]，加工精度あるいは腐食性の点で問題を生じている

* 昭和45年度精機学会秋季大会（昭和45年10月6日）にて発表

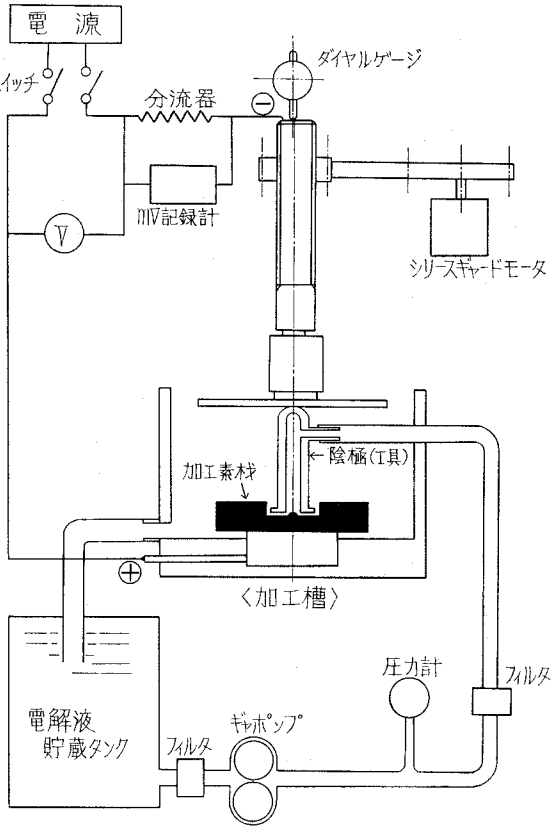
現状である。最近塩素酸ナトリウム水溶液が注目されているが，この腐食性は塩化ナトリウム水溶液の約 1/50 で，かつ形状精度が秀れているという特徴をもつものである[6]。

したがって本研究では，これら問題点の基礎的資料を得るため塩化ナトリウムおよび塩素酸ナトリウム水溶液により，炭素含有量を変化させた数種の鋼についての加工性を検討し，さらにミクロ組織を変化させ加工特性を検討した。

II. 実 験 方 法

2-1. 実 験 装 置

図-1 に使用した電解加工装置の概略を示した。陰極（工具）の送りはシリーズギャーモータおよび歯車機構により行ない，モータ回転数の調節によって送り量を変化させた。電解液は耐酸性ギャーポンプによって陰極内部から加工面に噴出させ，再び電解液貯蔵タンクへ戻し繰返し使用した。また電解によって生成した夾雑物を除くため，ポンプの吸込み側および吐出側にガラス綿のフィルターを備えさらに貯蔵タンク内に隔壁を多数設けて夾雑物を沈殿させた。



図—1 実験装置概略図

2-2. 被加工材（陽極）

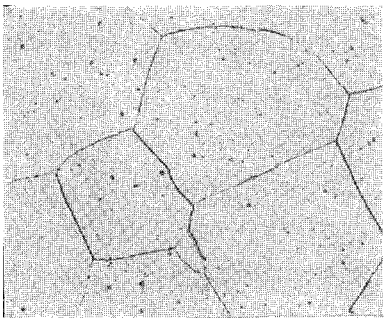
被加工材は，**表-1** に示した炭素含有量の異なる 3 種類の鋼を用いた。純鉄 (S-1) は，900°C で水素除去焼鈍後 7 mm の厚さまで冷間圧延し，再び 900°C で真空焼鈍を行なったものである。また機械構造用鋼 S-45C (S-2) および炭素工具鋼 SK-5 は共に市販材である。なお SK-5 試料は熱処理を行ない層状パーライト組織にした S-3(L) 試料およびセメンタイトの球状化処理を行なつた S-3(G) 試料の 2 種類とした。これら加工材の顕微鏡組織を **写真-1** にそれぞれ示した。

2-3. 電 解 液

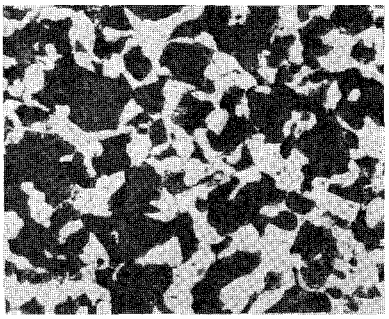
実験に使用した電解液は，10% 塩化ナトリウム水溶液および 27% 塩素酸ナトリウム水溶液の 2 種類である。これら電解液の比伝導度は，ともに 20°C で 0.3 $\Omega^{-1}\,cm^{-1}$ である。実験は

表—1　被加工材の化学成分　(%)

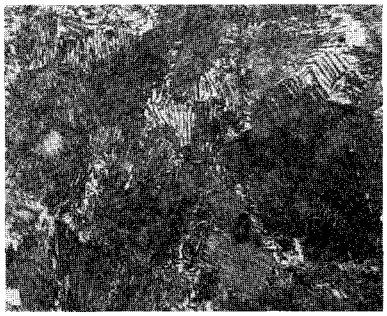
	C	Si	Mn	P	S
純　　鉄　(S-1)	0.004	tr.	0.002	0.002	0.006
機械構造用鋼 S45C　(S-2)	0.47	0.30	0.54	0.017	0.011
炭素工具鋼 SK-5 (S-3(L), S-3(G))	0.82	0.25	0.40	0.08	0.011



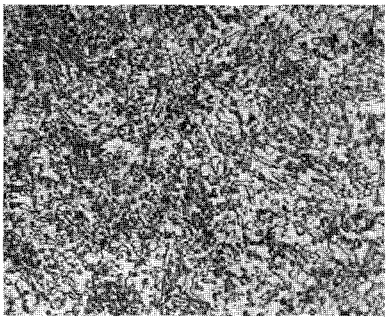
(a)　S-1



(b)　S-2



(c)　S-3(L)



(d)　S-3(G)

写真—1　被加工材の顕微鏡組織　(× 400)

常に 23°±2°C の範囲内で行ない電解液伝導度の変動をできるだけ小さくした。

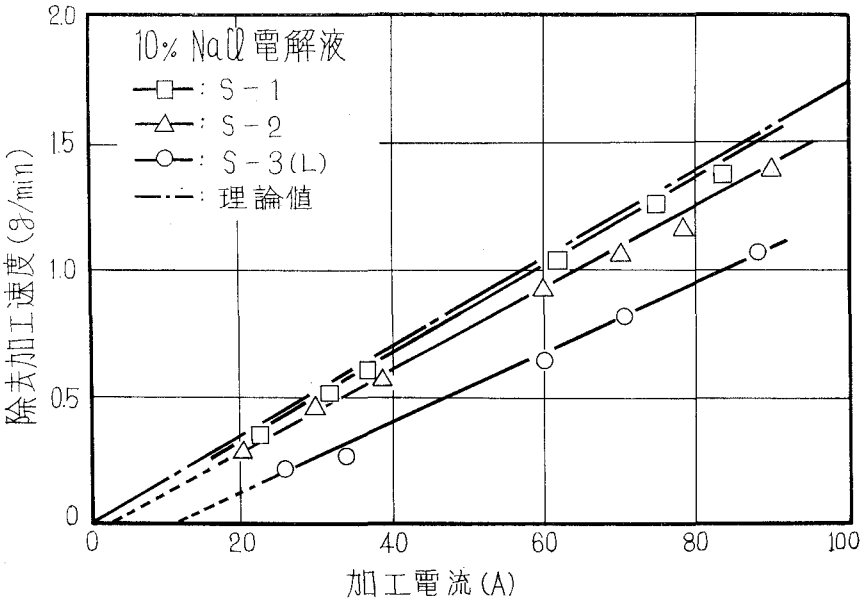
2-4. 実験手順

加工手順は，まず陰極上部に備えたダイヤルゲージにより電極間隙を 0.15 mm に設定し所定の電圧を印加し，このときの瞬間電流を mV 記録計で読みとった。この電流で工具の鍔の厚さ (0.5 mm) まで加工し，再び電極間隙の調整を行ない約 4 mm 深さまで加工を行なった。この際上記の加工電流が一定に保たれるようにモータの回転数を変化させた。この操作により，両極間の距離 (0.15 mm) が一定に制御されることになる。加工終了後，加工除去量の測定および加工穴断面の顕微鏡による観察を行なった。また塩素酸ナトリウム水溶液の場合，沃度加里澱粉試験紙による ClO^- イオンの存在の確認，および加工による電解液の濃度変化を JIS・K-1459 に示されている分析法により調べた。

III. 実験結果および考察

3-1. 被加工材の炭素含有量と加工速度の関係

被加工材の炭素含有量（パーライト組織の割合）が異なる鋼を，塩化ナトリウムおよび塩素酸ナトリウム水溶液で，それぞれ電解加工したときの加工電流と除去加工速度の関係を**図-2**（電解液：塩化ナトリウム水溶液）および**図-3**（電解液：塩素酸ナトリウム水溶液）に示した。いずれの電解液においても純鉄であるS-1試料の加工は，ほぼ理論除去加工量**に一致しているのがわかる。またパーライト量が増大するにともない加工効率は低下し，塩素酸ナトリウム水溶液による加工では低電流において，加工がほとんど不可能になるのがわかる。Throopによると，塩素酸ナトリウム水溶液で加工電圧が約9Vになると加工面におよぼすClO_3^-イオンによる不働態皮膜の影響で加工が停止するとのべている[7]。しかしながらS-1試料では，このような現象が認められないことから，ClO_3^-イオンの不働態皮膜の影響ではなくパーライト粒子の効果によって加工不能となるものと考えられる。すなわち，炭素は電気化学反応において最も不活性な元素であるため，電解加工においては，それは溶解困難な陽極残滓として加工物の表面に残留する結果である。これは**写真-2**の加工底断面の顕微鏡組織からも明らかである。S-1試料では平坦な加工面が得られており均一に溶解されていると考えられるが，S-2試料に



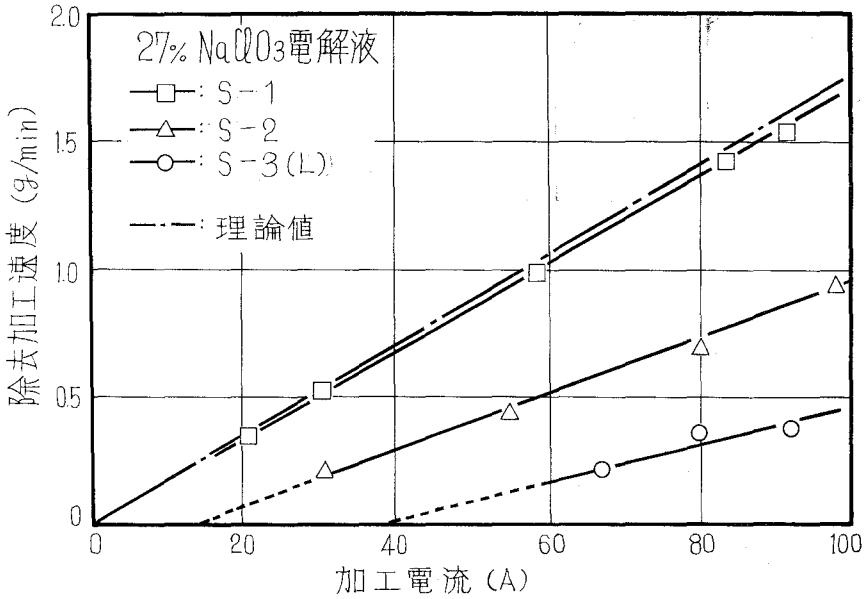
図—2 塩化ナトリウム水溶液による電解除去加工速度の変化

** 理論除去加工量 w (g/min) は，ファラデーの法則に従い次式により求まる。

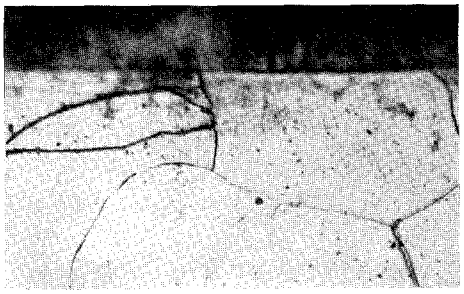
$$w = 60 \times M \times I / 96{,}494 \times n$$

M: 原子量， I: 加工電流， n: 原子価.

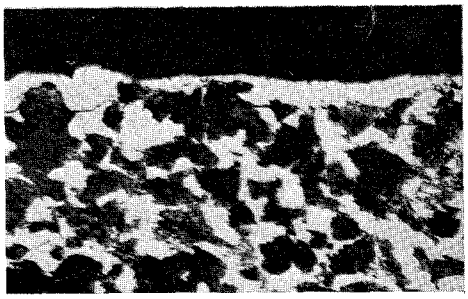
おいては，パーライト組織部分が未溶解のまま残りフェライト部が先行して溶解されているのがわかる。さらにパーライト組織のみのS-3(L)試料においては，パーライトコロニーの方向によって溶解量に差異が見られる。すなわち加工面に垂直なパーライト成長方向をもつ部分において平行な部分より溶解速度が早くなっているのがわかる。これらの結果は，いずれも鋼中



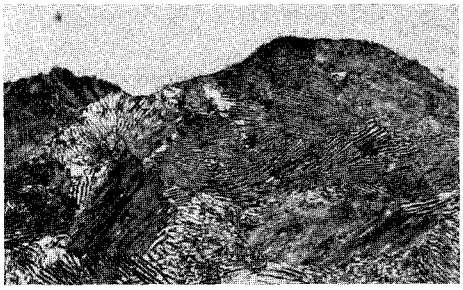
図—3 塩素酸ナトリウム水溶液による電解除去加工速度の変化



(a) S-1



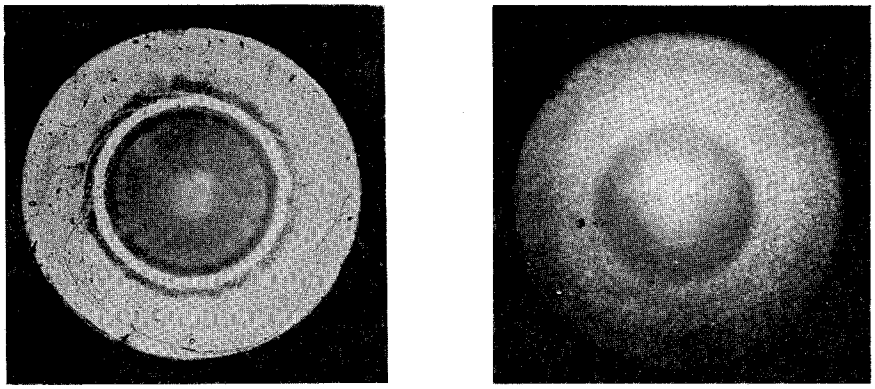
(b) S-2



(c) S-3(L)

写真—2 加工底断面の顕微鏡組織 (× 400)

電 解 液：塩化ナトリウム水溶液
加工電流：30～40 A



(a) S-1 (b) S-2

写真—3 加工底面の比較 (×3)
電解液：10% NaCl 水溶液 加工電流：20 A

の炭化物 (Fe_3C) の不溶解性を説明しているものと考えられる。しかしながら，セメンタイトは鋼中において準安定な炭化物として存在できるが，単体状態では不安定であり分解してしまうことが一般に知られている。したがって，セメンタイトの周囲のフェライトが溶解されると離脱—分解の過程を経るものと考えられる。このため，パーライトの量，大きさあるいは分布状態によって加工速度が変化するものと考えられる。またこれら加工面上における溶解速度の相違は，当然加工面粗さに影響し **写真-3** に示したようにパーライトとフェライト組織の混晶からなる S-2 試料においては，粗な加工面となっているのがわかる。

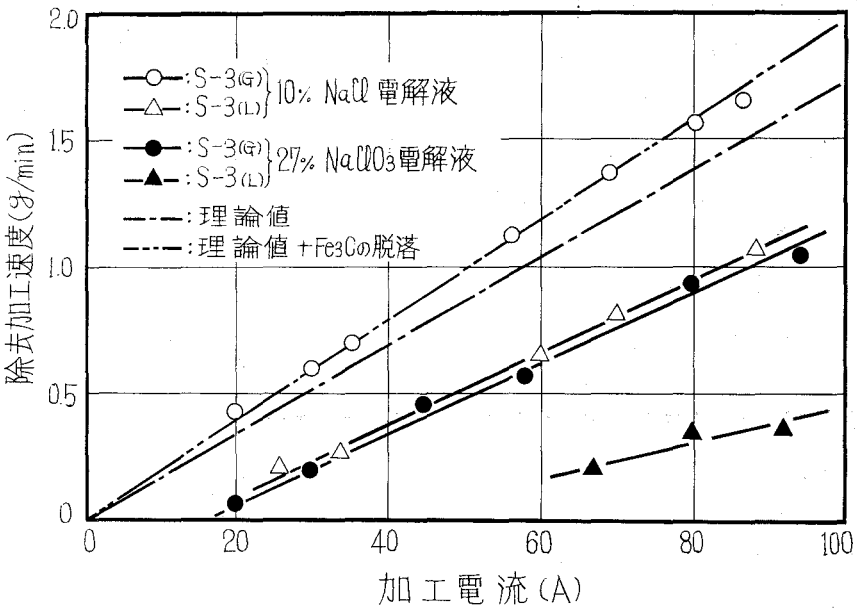
3-2. 被加工材の顕微鏡組織と加工速度の関係

図-4 に球状パーライト組織である S-3(G) 試料の加工電流に対する除去加工速度の関係を層状パーライト組織の S-3(L) 試料のそれと対比して示した。同図より明らかなように，セメンタイトの球状化処理を行なった被加工材においては，いずれの電解液においても著しく加工速度が大となっているのがわかる。特に，塩化ナトリウム水溶液における加工でに理論除去加工量より加工速度が大で，加工効率は約 115% に達している。これは **写真-4** に示したように，球状パーライトは周囲のフェライトの溶解により表面に露出する結果，結合が弱められ，ついには脱落するためと考えられる。すなわち理論除去加工量とセメンタイト粒子の脱落分が加え合わされた量が加工除去量となる。いま鋼中に 1% の炭素が含有しているとすると，重量比で約 15% の Fe_3C が存在することになる。したがって加工表面に露出したセメンタイト粒子がすべて脱落によって除去されると考えた場合の除去量 (W′) は次のようになる。

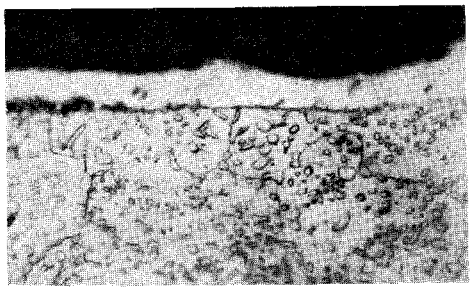
$$W' = (1+0.15\,C)\,w$$

但し，C：炭素含有量， w：理論除去加工量

この W′ 値は 図-4 に示したように，塩化ナトリウム水溶液による S-3(G) 試料の加工速度に完



図—4　加工速度におよぼす組織の影響



写真—4　S-3(G) の加工底断面顕微鏡組織 (× 1000)
電 解 液：塩化ナトリウム水溶液
加工電流：30 A

写真—5　S-2 の加工底断面顕微鏡組織 (× 600)
電 解 液：塩素酸ナトリウム水溶液
加工電流：30 A

全に一致していることから，上記の推定は妥当なものと考えられる。一方塩素酸ナトリウム水溶液による加工では，加工効率が最大で 65% 程度であり，しかも低電流ほどその効率は小さくなっている。この理由については後述する。

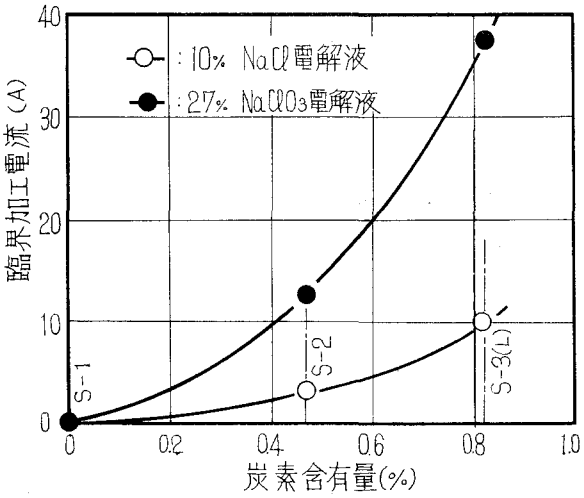
3-3. 塩素酸ナトリウム水溶液の加工特性

図-2，図-3 および 図-4 から明らかなように，塩素酸ナトリウム水溶液による加工では純鉄の S-1 試料を除く，S-2, S-3(L) および S-3(G) 試料の電解加工速度が塩化ナトリウム水溶液のそれに比較し著しく小さいのがわかる。この原因については，つぎの 2 つの理由が考えられる。

(1) *Throwing power* が極めて小さい。

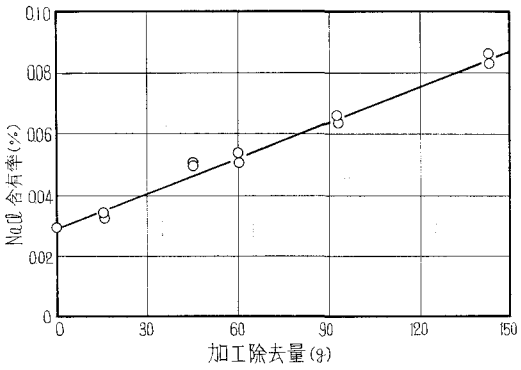
(2) 塩素酸ナトリウムの分解反応が起り，加工効率を低下させる。

被加工材にセメンタイトのような電解困難な物質が含まれている場合，*Throwing power* の小さい電解液では，電解困難な物質の囲りを溶解してその結合力を弱め脱落させる能力は極めて小さい。**写真-5** は S-2 試料を塩素酸ナトリウム水溶液で加工したときの加工底断面である。比較的低電流加工のためパーライト粒子の脱落は一層困難であり，凹凸の著しい加工面となっているのが観察される。*Throwing power* は印加電圧に比例して小さくなる。したがって，本実験のように電極間隙を一定に保って電解加工した場合，電解困難なセメンタイトの量あるいは大きさに応じて加工不能な電流値—臨界加工電流—が存在することになる。**図-5** は，図-2 および 図-3 から外挿して求めた臨界加工電流と炭素含有量の関係である。*Throwing power* の小さい塩素酸ナトリウム水溶液の臨界加工電流は，塩化ナトリウム水溶液の約 4 倍であることを示している。これは *Throwing power* すなわちセメンタイト脱落量が 1/4 であることを示していると考えられる。



図—5 臨界加工電流と炭素含有量の関係

塩素酸ナトリウム水溶液での加工効率の低下は，加工以外の副反応の存在を示唆している。**図-6** は塩素酸ナトリウム水溶液による加工除去量と塩化ナトリウム生成量の関係である。明らかなように加工除去量に比例して塩化ナトリウム量が増大している。(これは電解液を循環させて繰返し使用しているためである。) したがって，次式のような分解反応が高温状態にある加工面で起っているものと考えられる。



図—6 塩素酸ナトリウム水溶液中の塩化ナトリウム量の変化

$$2NaClO_3 \longrightarrow 2NaCl + 3O_2 \uparrow$$

さらに，沃度加里澱粉試験紙により ClO^- イオンの存在が確認され，また鹿田ら[8] の結果と一致して塩素臭が認められた。これらの結果より，塩素酸ナトリウム水溶液において

は，加工以外に種々の副分解反応が起っているものと考えられる。

IV. 結　　言

炭素含有量の異なる数種の鋼を塩化ナトリウムおよび塩素酸ナトリウム水溶液によって電解加工した結果，つぎのことが明らかになった。

(1) 被加工材の層状パーライト組織の増大にともない，除去加工速度は炭素含有量に比例して低下する。

(2) 球状パーライト組織の鋼では，加工速度が著しく増大する。特に，塩化ナトリウム水溶液による加工では，セメンタイト粒子の脱落によって理論除去加工速度より，それは大となる。

(3) 層状パーライト組織の鋼を加工した場合，加工面上に存在する電解不能なセメンタイトのため，低電流においては加工がほとんど停止する。*Throwing power* の小さい塩素酸ナトリウム水溶溶液においては，この現象が顕著である。

終りに本実験で使用した純鉄試料の提供ならびに加工材の分析に御便宜をいただいた新日本製鉄株式会社室蘭製鉄所の方々に厚くお礼申し上げます。また卒業研究として実験を担当された西正秀君（日本オリベッティ株式会社）ならびに坂敏雄君（株式会社朝日工業社）に感謝の意を表します。

なお，本研究の一部は，北海道科学研究費によるものであることを付記する。

（昭和46. 5. 20受理）

文　　献

1) David. W. Fisher, *etal*: Electrochemical Machining, (*Macdonald*, 1968).
2) 佐藤敏一： 電解加工と化学加工（朝倉書店 1970).
3) 前田佑雄・斎藤長男・葉石雄一郎： 三菱電気技報, **41**, 10, 1267 (1967).
4) J. F. Kahles: Metals hand book, **3**, 237 (*American Society for Metals* 1967).
5) 勝田勝人： 機械技術, **17**, 2, 40 (1968).
6) 伊藤祐光： 機械技術, **17**, 2, 17 (1968).
7) J. M. Throop: Tool and Manufacturing Engr., **60**, 1, 70 (1968).
8) 鹿田順生・伊藤祐光・菊地　薫： 精密機械, **36**, 2, 94 (1970).

Set-theoretical Foundations in the Empiricist Pragmatism

Yoshio Kinokuniya*

Abstract

Annexing the pragmatist dogma to the empiricist theory of sets in connection with the theory of a priori measure, we obtain some important renovations, particularly in the context with ordinal numbers.

1. Introduction

In the previous paper[1] we posited the following pragmatist dogma: *a completely unfounded mere abstraction can give only a meaningless object.* Applying this dogma as a principle of induction, we have a very powerful device in the analytical logic (i.e., in the set-theoretical logic). The *empiricist pragmatism* is the logical analysis which uses this principle in the empiricist theory of sets (particularly in connection with the theory of a priori measure[2]). We previously have obtained the following two conclusions in the empiricist pragmatism.

I (**Principle N A**). *If M is a practical*[1] *set and*

$$(\forall X \subseteq M)(X \text{ is } \tilde{m}\text{-measurable}^{**} . \Rightarrow . \tilde{m}X = 0), \tag{1.1}$$

then it must be that M is $\tilde{m}$-measurable and

$$\tilde{m}M = 0 .$$

II (**Lemma E**). *If sets*

$$M_1 \subseteq M_2 \subseteq \cdots$$

all are $\tilde{m}$-measurable and $M = \cup M_k$, then we have

$$\tilde{m}M = \lim \tilde{m}M_k .$$

If a description Δ_S which defines a collection S of elements in a given universe $\boldsymbol{U}$ implies that

$$(\forall a \in \boldsymbol{U})(a \in S . \vee . a \not\in S),$$

then S is called a *descriptive collection* or an *aggregate.* In this paper an aggregate is assumed to be taken in a euclidean space of finite dimension $\boldsymbol{E}$.

To date, some examples of non-measurable sets (with respect to the Lebesgue measure) have been shown through constructions on ordinal numbers. However, in Principle N A, evev if we take 'an aggregate' instead of 'a practical set', it is

* 紀国谷 芳 雄

** $\tilde{m}$-measure is the empiricist generalization of Lebesgue measure.

apparent that any part of M cannot be destined to be of positive $\widetilde{m}$-measure. So, in the empiricist pragmatism, we may reasonably adopt the following assertion as an axiom.

Axiom NA. *If an aggregate M satisfies the condition* (1.1), *M is $\widetilde{m}$-measurable and*

$$\widetilde{m}M = 0 .$$

If M is an aggregate and if $\mathfrak{M}$ is the collection of all $\widetilde{m}$-measurable subaggregates contained in M, then, as readily seen, $\mathfrak{M}$ is an aggregate (of subaggregates). In this case, if

$$\sup_{X \in \mathfrak{M}} \widetilde{m}X = \alpha$$

there exists an increasing sequence of $\widetilde{m}$-measurable subaggregates of M

$$M_1 \subseteq M_2 \subseteq \cdots \subseteq M$$

such that $\lim \widetilde{m}M_k = \alpha$. Then, if N is an $\widetilde{m}$-measurable subaggregate contained in $M - \cup M_k$, it must be that

$$\widetilde{m}N = 0 .$$

So, by Lemma E and Axiom N A, we may reach the following conclusion.

Proposition 1.1. *Every aggregate M is $\widetilde{m}$-measurable, under the convention that $\widetilde{m}M = \infty$ is also allowed to be a case.*

According to Proposition 1.1 an aggregate is called a (*determinate*) *set* in the meaning that it is descriptive and $\widetilde{m}$-measurable. Thus, the empiricist theory of sets may, in the empiricist pragmatism, be renovated in many sides, standing on the foundations above-stated.

2. Framed Increase

Being given a family (or a collection) of collections of points (in $\boldsymbol{E}$) $\mathfrak{A} = (A_\iota)(\iota \in I)$, if I is simply ordered, i.e.,

$$(\forall \iota, \kappa \in I)(\iota \neq \kappa . \Rightarrow : \iota < \kappa . \vee . \iota > \kappa)$$

and if

$$\iota < \kappa . \Rightarrow . A_\iota \subseteq A_\kappa : \& : A_\iota \subset A_\kappa . \Rightarrow . \iota < \kappa ,$$

then $\mathfrak{A}$ is called a *framed increase* of collections (in $\boldsymbol{E}$). If, in addition, I and all A_ι are descriptive, $\mathfrak{A}$ is called a *descriptive increase.*

In case of a descriptive increase, the union

$$A = \cup_{\iota \in I} A_\iota$$

is evidently an aggregate, so that by Proposition 1.1 we have:

Proposition 2.1. *If $\mathfrak{A} = (A_\iota)(\iota \in I)$ is a descriptive increase and*

$$A = \cup_{\iota \in I} A_\iota ,$$

then there is found a real number α *such that*

$$\widetilde{m}A = \alpha ,$$

otherwise

$$\widetilde{m}A = \infty .$$

If we have

$$\cup A_{\iota_k} \neq A ,$$

for every enumerable sequence $(\iota_k)(k=1,2,\cdots)$, then $\mathfrak{A}$ is said to be *of unfinishable type.* Proposition 2.1 may be reckoned to hold even when A is of unfinishable type. Now, if $\sup_{\iota\in I} \widetilde{m}A_\iota \equiv \beta < \infty$ (in Proposition 2.1) we have

$$\beta \leqslant \alpha .$$

In this case, if $\beta<\alpha$, we evidently have

$$(\forall \iota \in I)\left(\widetilde{m}(A-A_\iota) \geqslant \alpha-\beta\right),$$

so that

$$\lim \widetilde{m}(A-A_\iota) \geqslant \alpha-\beta \equiv \delta > 0 .$$

Then, there must be promised an atmosphere $(]A-\cup A_\iota[)$[3] for which it is destined that

$$\widetilde{m}(]A-\cup A_\iota[) \geqslant \delta .$$

However, if we assert such a peculiar state to be involved in the simple definition '$A-\cup A_\iota$' on our a priori ground, it may not give other than an incompitent assignment for $\widetilde{m}A$. Hence it may be no other than a mere abstract imagination and so it may be taken as meaningless, in the empiricist pragmatism. Thus we may conclude:

Proposition 2.2. *If* $\mathfrak{A}=(A_\iota)(\iota\in I)$ *is a descriptive increase and*

$$A = \cup_{\iota\in I} A_\iota ,$$

then

$$\widetilde{m}A = \sup_{\iota\in I} \widetilde{m}A_\iota .$$

3. On the Ordinal Numbers

If a collection of ordinal type $\bar{A}$ is not a descriptive collection, A is expelled, in our view, from the concept of a determinate collection. So, by grace of Proposition 1.1, any aggregate of ordinal numbers is considered $\widetilde{m}$-measurable, hence as a set. In the empiricist theory the method of transfinite induction is not generally admitted. However, when using the whole arrangement of the ordinal numbers, this method may naturally be recognized to correspond to the

ordinal construction of a collection. So, we may take this method as a fictive one restricted within the collections of ordinal numbers. Then, in virtue of Proposition 2.2, we may readily prove the following lemma.

Lemma 3.1. *Every well-ordered set must be of $\widetilde{m}$-measure zero.*
So, we directly have:

Proposition 3.1. *In empiricist pragmatism, no ordinal number can be admitted to correspond to the real continuum.*

To conclude Proposition 3.1 the following will also give a demonstration. From the interval [0, 1] let us take a subset L_1 of $\widetilde{m}$-measure zero, then another subset L_2 of $\widetilde{m}$-measure zero such as

$$L_1 \subset L_2 .$$

Continuing this process, we may obtain a framed increase of subsets (of [0, 1]) of $\widetilde{m}$-measure zero $(L_\iota)(\iota \in I)$. Apart from the selection of such an increase, we may observe it only as the existence of such an increase. I may be assumed to correspond to an ordinal (number). Therefore, assuming I as the supremum of such ordinals, we come across a contradiction in that we may then, by virtue of Proposition 2.2, conclude that

$$\widetilde{m} \cup L_\iota = 0 .$$

4. Extension

By $\mathfrak{P}(A)$ indicating that a set A has the property $\mathfrak{P}$, if for any set A (in $\boldsymbol{E}$) it is destined that

$$\mathfrak{P}(A) . \vee . \sim \mathfrak{P}(A) ,$$

$\mathfrak{P}$ is said to be *descriptive*. For a descriptive property $\mathfrak{P}$, if it is always destined that

$$A \subset B \subseteq E . \ \& \ . \mathfrak{P}(B) : \Rightarrow . \mathfrak{P}(A) , \tag{4.1}$$

$\mathfrak{P}$ is said to be *regressive* and then, in the relation (4.1), B is called an *extension* of A in respect to $\mathfrak{P}$. If a descriptive increase of sets $\mathfrak{A} = (A_\iota)(\iota \in I)$ satisfies the condition

$$(\forall \iota \in I) \left(\mathfrak{P}(A_\iota) \right)$$

for a regressive property $\mathfrak{P}$, $\mathfrak{A}$ is called an *extension increase* (in respect to $\mathfrak{P}$).

If a collection A is considered to have a certain descriptive property, A must be descriptive, because a non-descriptive collection is thought, in the empiricist pragmatism, to be meaningless and so to be expelled from our course. Hence, in producing any collection A on condition that $\vdash \mathfrak{P}(A)$*, we may always expect A to be descriptive.

* This renders '$\mathfrak{P}(A)$ *is true*'.

If there exists an extension increase $\mathfrak{A}=(A_\iota)(\iota\in I)$ in respect to $\mathfrak{P}$ and if for any set B (in $\boldsymbol{E}$) it is ascertained that

$$\cup A_\iota \equiv A\subset B. \Rightarrow . \sim \mathfrak{P}(B),$$

$\mathfrak{A}$ is said to be *maximal* and then A is called an *extension limit* in respect to $\mathfrak{P}$. If $A\neq \boldsymbol{E}$, $\mathfrak{P}$ is said to be *maximizable* by $\mathfrak{A}$.

Now, in developing any extension increase $\mathfrak{A}$, we shall necessarily be imposed the following two matters to examine:

(i) *Extensibility*:

$$(\exists \vee \nexists A\subseteq \boldsymbol{E})\big(B\subset A. \ \& \ .\vdash \mathfrak{P}(A)\big),$$

i.e., it is decidable either $\mathfrak{P}$ is extensible beyond a given set B or not;

(ii) *Maximizability*: it is decidable either $\mathfrak{P}$ is maximizable or not.

In view of the above-stated preliminary definitions and investigations, it is readily affirmed that, excepting the problem of real practicality, both of (i) and (ii) can be expected as decidable. Hence, if a concrete property $\mathfrak{P}$ is really proved to be descriptive and to be maximizable, we may certainly be promised a (non-trivial) maximal extension increase. In this case, we say that a *trans-induction* is promised or a *trans-inductive mode* is established for the extension in resrect to $\mathfrak{P}$. In our view of the empiricist pragmatism, it will be specially fair that, throughout the process of trans-induction, all intermediate extensions A_ι and the extension limit A can always be expected as $\widetilde{m}$-measurable.

5. Unexhaustible Null and Metamorphosis

If, for a set $A\subset B$ (in $\boldsymbol{E}$), there exists a set A' such that $A\subset A'\subset B$, $\vdash \mathfrak{P}(A')$ and $\widetilde{m}(A'-A)=0$, then $\mathfrak{P}$ is said to have *unexhaustible null* above A in B. Then, the following theorem is readily proved.

Proposition 5. 1. *If there is a set B of finite $\widetilde{m}$-measure such that*

$$\sim \vdash \mathfrak{P}(B),$$

and if a non-void extension increase $\mathfrak{A}\equiv(A_\iota)(\iota\in I)$ in respect to $\mathfrak{P}$ is such restricted as

$$(\forall \iota)(A_\iota\subset B)$$

and if $\mathfrak{P}$ is unmaximizable by $\mathfrak{A}$, then $\mathfrak{P}$ has unexhaustible null above the limit $A=\cup A_\iota$.

On an extension limit A in respect to a descriptive property $\mathfrak{P}$, following two cases are distinguished:

(i) $\vdash \mathfrak{P}(A)$, then $\mathfrak{P}$ is said to be *closed* in the framed increase $\mathfrak{A}$ of which A is the limit;

(ii) $\sim \vdash \mathfrak{P}(\mathrm{A})$, then it is said that $\mathfrak{P}$ has a *metamorphosis* by $\mathfrak{A}$ or $\mathfrak{A}$ is

$\mathfrak{P}$-metamorphic.

To the question if there always exists a $\mathfrak{P}$-metamorphic extension increase in respect to any property $\mathfrak{P}$ which has unexhaustible null in a certain set of finite $\tilde{m}$-measure, the answer is negative. For instance, as for the property $\mathfrak{P}$ defined by $\mathfrak{P}(A)\equiv(\tilde{m}A\leqslant a<\infty)$, if $a<\tilde{m}B<\infty$, apparently $\mathfrak{P}$ has unexhaustible null in B, but no metamorphosis is found by any extension increase in respect to $\mathfrak{P}$ (in virtue of Proposition 2.2).

Taking $\boldsymbol{E}$ as the set of all real numbers, if $\mathfrak{P}(A)\equiv(\Pr(x\in A)=0)$, it is found that $\mathfrak{P}$ is unmaximizable and has a metamorphosis by the extension increase (A_k) $(k=1, 2, \cdots)$ $(A_k=(-k, k))$, because then $\boldsymbol{E}=\cup A_k$ and $\sim\vdash\mathfrak{P}(\boldsymbol{E})$ while $(\forall k=1, 2, \cdots)(\vdash\mathfrak{P}(A_k))$.

Addendum. If investigations are to be made on a general topological space or on a non-metric space, the problems must accordingly be complicated. In these cases, if sets of real numbers or of points of a euclidean space are made to correspond, by a certain operation, to the aggregates in the original space, the analysis will then be clarified in that all of the figure sets on this correspondence can be expected as $\tilde{m}$-measurable. When no such means of correspondence is found, it shall be noted that, with no concrete practical instances to be involved, mere abstract processes are possibly disposed to fall into meaninglessness on the empiricist pragmatism.

Mathematical Seminar of the Muroran Inst. Tech., Hokkaido

(Received May 8, 1971)

References

1) Kinokuniya, Y.: Mem. Muroran Inst. Tech. **6** (4) 329–337 (1970).
2) Id. **6** (2) 491–498 (1968).
3) Id. Mem. Muroran Inst. Eng. **2** (3) 783–785 (1957).

On a conformal Motion of Areal Space $A_n^{(2)}$

Takanori Igarashi

Abstract

"Conformal motion" is introduced in an areal space $A_n^{(2)}$, and some theorems are stated.

In the previous papers[2),3)], the author considered "Lie derivatives" in areal spaces and defined an "areal motion". Those are followings:

For an infinitesimal transformation

$$\bar{x}^i = x^i + \xi^i(x)kt^{*)} \tag{1}$$

we define a Lie derivative of a geometric object $\Omega(x, p)$ with respect to $\xi^i(x)$ in the form;

$$\mathfrak{L}_\xi \Omega = \lim_{dt\to 0} \left[\bar{\Omega}(\bar{x}, \bar{p}) - \Omega(\bar{x}, \bar{p})\right] / dt \tag{2}$$

where $\bar{\Omega}(\bar{x}, \bar{p})$ (resp. $\Omega(\bar{x}, \bar{p})$) is the expression of $\Omega(x, p)$ in a new point $(\bar{x})$ (resp. in a new coordinate system $(\bar{x})$) interpreting (1) as a point transformation (resp. as a coordinate transformation).

And we call (1) an areal motion, when (1) does not change the area

$$dS = F(x, p) du^1 \wedge du^2 \tag{3}$$

on a domain of 2-dimensional surface in $A_n^{(2)}$, which is characterized such that

$$\mathfrak{L}_\xi g_{ij,kl} = 0 . \tag{4}$$

In the present paper, we consider a "conformal motion" in $A_n^{(2)}$.

If a transformation

$$\bar{x}^i = \bar{x}^i(x^j) \tag{5}$$

is endowed in $A_n^{(2)}$ which satisfies

$$\bar{g}_{ij,kl} = \sigma^2 g_{ij,kl} \tag{6}$$

for the metric bitensor $g_{ij,kl}$ of $A_n^{(2)}$, where $\sigma^2 = \sigma^2(x^q, p^{rs})$ is a positive scalar function, then (5) is called "conformal mation" in $A_n^{(2)}$.

A. Kawaguchi[1)] defined an angle θ between two bivectors X^{ij} and Y^{sj} such that

$$\cos\theta = \frac{g_{ij,kl} X^{ij} Y^{kl}}{4 \|X\| \cdot \|Y\|} \tag{7}$$

where $\|X\|$ (resp. $\|Y\|$) is a measure of bivector X^{ij} (resp. Y^{ij}) such that

* Latin indices i, j, k, l, q, r, s run over $1, 2, \cdots, n$; notations and terminologies are employed as the same as those of 1), 2), 3).

$$\|X\|^2 = \frac{1}{4} g_{ij,kl} X^{ij} X^{kl}$$

$$(\text{resp. } \|Y\|^2 = \frac{1}{4} g_{ij,kl} Y^{ij} Y^{kl}) .$$

It is easy to show that the conformal motion (5) keeps (7) invariant.

If the transformation (5) reduces to the infinitesimal one (1), then the conformal motion is characterized in the form;

$$\pounds_\xi g_{ij;kl} = 2\phi g_{ij;kl} \tag{8}$$

where $\phi = \phi(x^q, p^{rs})$ is a certain scalar function.

Conversely, if a vector $\xi^i(x)$ satisfies (8), ξ^i generates a local one-parameter group of conformal motions (cf. 2), 3)).

Hence, we have

Theorem In order that (1) be a conformal motion of $A_n^{(2)}$, it is necessary and sufficient that (8) holds good for a metric bitensor $g_{ij,kl}$.

Next, differentiating (6) by p^{rs}, we have

$$\bar{g}_{ij,kl;rs} = \sigma^2 g_{ij,kl;rs} + 2\sigma_{;rs}\sigma g_{ij,kl}$$

and contracting p^{kl} to both side, we have

$$2\sigma_{;rs}\sigma g_{ij,kl} p^{kl} = 0$$

because $$g_{ij,kl;rs} p^{kl} = 0 \qquad \text{(cf. 1))}.$$

Hence we obtain $$\sigma_{;rs} = 0 ,$$

that is, $\sigma(x^q, p^{rs}) = \sigma(x^q)$.

These facts tell us

Theorem If $A_n^{(2)}$ admits a conformal motion, then scalar function σ in (6) or ϕ in (8) does not depend on p^{rs} but depend on only x^q.

Mathematical Seminary
Muroran Institute of Technology
Muroran Japan

(Received May 17, 1971)

References

1) A. Kawaguchi: On areal spaces I, Tensor, Vol. 1 (1950), 14–45.
2) T. Igarashi: On Lie derivatives in areal spaces, Tensor, Vol. 18 (1967), 205–211.
3) T. Igarashi: Remarks on the paper "On Lie derivatives in areal spaces", Mem. Muroran Inst. Tech., Vol. 6, No. 3 (1969).

On definite linear Dependences and Gram-Taussky Inequality

Kazuo Iwata*

Abstract

Here the author both in a pre-Hilbert space and in an algebraic dual discusses four types of definite linear dependence of finite members. Besides, he deals with the Taussky's inequality in positive semi-definite case.

Introduction. In the preceeding paper 13) §1 (with respect to real inner product space R and to such) by means of the properties** (P), (P.O) and (P.N) we have discussed the linear dependence with positive coefficients (*generalizations of Stiemke*[2]*-Carver*[3]*-Dines*[4),5)] *theorems*, algebraically, with no use of separation theorem). And used it on a totally ordered linear space.

In the present paper, in §1, we apply the above to pre-Hilbert space and to algebraic dual, and thereby in each case we characterize four types of definite linear dependence. Next in §2, in connection with §1, we deal with the inequalities of Hadamard-Fischer[1]-Taussky*** type.

§1. Characterization of definite linear Dependences

Let Q be a quaternionic inner product space**** (*pre-Hilbert space*) where vectors are to be multiplied by scalars on the left, and the inner product of vectors x and y will be written by (x, y). Besides, let S be a quaternionic linear

---

* 岩 田 一 男

** The author, ibid. gave as follows.

Definition. *With respect to a given system* $\{a_\nu\}$ *of* n *members of* R, *we define*:

(P): *There exist* $\rho_\nu>0$ $(\nu=1,2,\cdots,n)$ *with* $\left(a_i, \sum_1^n \rho_\nu a_\nu\right)>0$ $(i=1,2,\cdots,n)$.

(P.O): *There exist* $\rho_\nu>0$ $(\nu=1,2,\cdots,n)$ *with* $\left(a_i, \sum_1^n \rho_\nu a_\nu\right)\geqslant 0$ $(i=1,2,\cdots,n)$ *and not all zero.*

(P.N): *Non*-(P.O).

And he did also the others with respect to *linear functionals*. For the details, see 13) §1.

*** O. Taussky says in his 12), p. 312 as follows: *For the decomposition of a positive definite Hermitian matrix* $H=A+iB$, *where* A, B *are real*;

$$\det H \leqslant \det A \quad \textit{holds.}$$

**** Briefly speaking, the *quaternionic inner product space* Q is defined in parallel with the *complex inner product space* C with exceptions that *scalars* and *inner product* are *quaternions* and *quaternionic-valued* respectively. Here

$$(\alpha x, y)=\alpha(x, y), \quad (x, \beta y)=(x, y)\bar{\beta},$$

where $\bar{\beta}=a-ib-jc-kd$ for *quaternion* $\beta=a+ib+jc+kd$. In the following we mean also $\mathfrak{R}\beta=a$, $\mathfrak{C}\beta=a+ib$.

space. And let $\tilde{S}$ (*algebraic dual**) be the set of all the quaternionic-valued linear functionals defined on S.

Let a system of n vectors $a_1, a_2, \cdots, a_n \in Q\,(1 \leqslant n)$ be given (such a system in an inner product space will be denoted by A_n throughout), and let a system of vectors $f_1, f_2, \cdots, f_n \in \tilde{S}\,(1 \leqslant n)$ be given.

Now let us apply the results of 13) §1 to both Q and $\tilde{S}$. To do this, for the former we proceed by the use of associated real inner product space Q_R, and for the latter by the uses of real linear functionals $\mathfrak{R}f_\nu$ $(\nu=1,2,\cdots n)$ and associated real linear space S_R.

In view of this, we shall get** at once the present Theorems and Corollaries corresponding to those of 13) §1 respectively. Then at first, these are including the *characterization of definite linear dependence with positive coefficients*. In fact, for example, Theorem 1′ is applicable in part in the proof of Riesz representation theorem. Next here, corresponding to the Corollary 3 (resp. 3′***) of 13) §1, remarkably there are existing three kinds by the present Theorem 2 (resp. 2′):

Corollary 3. *Let a system A_n in Q be given. It is indep**** in Q_R (resp. Q_C, Q) iff every system $\{\delta_\nu a_\nu : \nu=1,2,\cdots,n\}$ (resp. $\{e^{\delta\varphi_\nu}a_\nu\}$, $\{\alpha_\nu a_\nu\}$) has* (P), *where each δ_ν $(\nu=1,2,\cdots,n)$ (resp. φ_ν, α_ν) stands for* 1 *or* -1 (*resp. arbitrary real, non-zero but arbitrary quaternion*) *individually.*

Corollary 3′ will be omitted (for this, also achievable via 8) part I).

By the way, for their determinant uses, for a given system A_n, let us put as follows:

$$G_n = \det\Big(\mathfrak{C}(a_i, a_j)\Big), \qquad G_n^{\divideontimes} = \det\Big(\mathfrak{R}(a_i, a_j)\Big).$$

As regards the Gram's theorem (*stepwise*), modifications:

$$G_n = \frac{1}{A_{nn}} \begin{vmatrix} \mathfrak{C}(a_1, a_1) \cdots \mathfrak{C}(a_1, a_{n-1}) & \mathfrak{C}\Big(a_1, \sum_1^n \rho_\nu A_{\nu n} a_\nu\Big) \\ \vdots & \\ \mathfrak{C}(a_n, a_1) \cdots \mathfrak{C}(a_n, a_{n-1}) & \mathfrak{C}\Big(a_n, \sum_1^n \rho_\nu A_{\nu n} a_\nu\Big) \end{vmatrix},$$

where each $A_{\nu n}$ $(\nu=1,2,\cdots,n)$ is the cofactor of $\mathfrak{C}(a_\nu, a_n)$ *in* G_n; $\rho_n = 1$ *and* ρ_ν(*suitably*)>0 $(\nu=1,2,\cdots,n-1)$,

$$G_n^{\divideontimes} = \textit{the analogue of the above};$$

and Corollary 3 enable us to get the proofs at once. That is to say, Corollary 3 just means a sort of *characterization of definite linear dependence with real*

* $\tilde{S} \ni \beta f\,(f \in \tilde{S})$ is defined by $(\beta f)(x) = (f(x))\bar{\beta}$ for $x \in S$.

** Cf. $f(x) = \mathfrak{R}f(x) - i\mathfrak{R}f(ix) - j\mathfrak{R}f(jx) - k\mathfrak{R}f(kx)$ for $f \in \tilde{S}$, $x \in S$.

*** Corollaries 2′, 3′ in 13) §1 may be naturally considered.

**** In the following, for brevity, we use "*indep in Qc*" and "*dep in C_R*", etc. in short for "*linearly independent over the complex field in Q*" and "*linearly dependent over the real field in C*", etc. respectively.

(resp. *complex, quaternionic*) *coefficients in* Q.

And so is Corollary 3′ in $\tilde{S}$.

From these points of view, further we shall treat the *Gramians* themselves in §2.

§ 2. Inequalities of Gram-Hadamard-Fischer[1)]-Taussky[12)] Type

Let C be a complex inner product space.

Theorem. *Let a system* A_n *in* C, *where* $a_\nu \neq 0$ $(\nu=1,2,\cdots,n)$ *and* $1 \leqslant n$, *be given. Then we have*

$$0 \leqslant G_n \leqslant G_n^{※} \leqslant \|a_1\|^2 \|a_2\|^2 \cdots \|a_n\|^2 ,$$

where the 1st equality holds iff A_n *is dep in* C;

the 2nd equality holds iff either A_n *is dep in* C_R,

or A_n *is indep in* C *and* $\mathfrak{J}(a_i, a_j)=0$ *for* $1 \leqslant i, j \leqslant n$;

the final equality holds iff $\mathfrak{R}(a_i, a_j)=0$ *for* $i \neq j$.

Proof.

(2. 1). *Proof of* $G_n \leqslant G_n^{※}$. (For the sake of (2. 2).)

Let A_n be *indep* in C. For $n=2$, it is clear. Suppose it is true for $n-1$. As it is usually given:

$$b_n = \begin{vmatrix} (a_1, a_1) \cdots (a_1, a_{n-1}) & a_1 \\ \vdots & \\ (a_n, a_1) \cdots (a_n, a_{n-1}) & a_n \end{vmatrix}, \quad b'_n = \begin{vmatrix} \mathfrak{R}(a_1, a_1) \cdots \mathfrak{R}(a_1, a_{n-1}) & a_1 \\ \vdots & \\ \mathfrak{R}(a_n, a_1) \cdots \mathfrak{R}(a_n, a_{n-1}) & a_n \end{vmatrix};$$

and letting A_{in} and A'_{in} be the cofactors of a_i $(i=1,2,\cdots,n)$ respectively, we have

$$(b_n, b_n) = \overline{A_{nn}} G_n = G_{n-1} G_n ,$$

$$(b_n, b_n) = \overline{A'_{nn}} G_n = G_{n-1}^{※} G_n$$

and

$$(b'_n, b'_n) = \mathfrak{R}(b'_n, b'_n)$$

$$= \overline{A'_{nn}} \cdot \mathfrak{R} \begin{vmatrix} \mathfrak{R}(a_1, a_1) \cdots \mathfrak{R}(a_1, a_{n-1}) & (a_1, a_n) \\ \vdots & \\ \mathfrak{R}(a_n, a_1) \cdots \mathfrak{R}(a_n, a_{n-1}) & (a_n, a_n) \end{vmatrix} = G_{n-1}^{※} G_n^{※} .$$

Hence the induction hypothesis $G_{n-1} \leqslant G_{n-1}^{※}$ leads to

$$\|b_n\|^2 \leqslant (b_n, b'_n) \leqslant \|b_n\| \, \|b'_n\| .$$

Hence

$$(b_n, b'_n) \leqslant \|b_n\| \, \|b'_n\| \leqslant \|b'_n\|^2 .$$

And so

$$G_n \leqslant G_n^{※} .$$

(2. 2). *Proof of the 2nd equality condition.*

Let A_n be *indep* in C. For $n=2$, it is true. Suppose it is true for $n-1$.

Now, from (2.1) we obtain that $G_n = G_n^{*}$ holds if and only if not only $G_{n-1} = G_{n-1}^{*}$ holds but also b_n, b'_n are *dep* in C. That is equivalent to both

$$A_{nn} = A'_{nn}$$

and

$$A_{in} - A'_{in} = 0 \quad (i = 1, 2, \cdots, n-1)$$

hold. Then, upon subtracting the left-hand side of the latter formulas, we get the simultaneous linear equations in unknowns $(a_n, a_j) - \Re(a_n, a_j)$ $(j = 1, 2, \cdots, n-1)$; where the determinant of the coefficients exactly coincides with the adjugate matrix of A'_{nn}. Hence by $A'_{nn} > 0$, our equality holds if and only if

$$(a_n, a_j) - \Re(a_n, a_j) = 0 \quad (j = 1, 2, \cdots, n-1)$$

together with

$$\Im(a_i, a_j) = 0 \quad (1 \leqslant i, j \leqslant n-1),$$

and this completes (2.2).

(3). The final inequality is the Fischer's[1] case.

Now, combining the present Theorem with the generalized* Fischer's case, let us make use of them in two directions.

That is, on the one hand:

Corollary 1. *Let a system A_n in C, where $a_\nu \neq 0$ $(\nu = 1, 2, \cdots, n)$, $2 \leqslant n$ be given, Then*

$$0 \leqslant G_n \leqslant G_n^{*} \leqslant G_r^{*}(a_1, a_2, \cdots, a_r) G_{n-r}^{*}(a_{r+1}, \cdots, a_n) \leqslant \|a_1\|^2 \|a_2\|^2 \cdots \|a_n\|^2,$$

where the 3rd equality holds if either and only if either A_r or

A_{n-r} is dep in C_R, or A_n is indep in C_R and

$$\Re(a_i, a_j) = 0 \quad (i = 1, 2, \cdots, r;\ j = r+1, \cdots, n);$$

the final equality holds iff

$$\Re(a_i\ a_j) = 0 \quad \textit{for} \quad 1 \leqslant i, j \leqslant r \ \ \& \ \ r+1 \leqslant i, j \leqslant n, \quad \textit{where} \quad i \neq j.$$

Here, A_{n-r} is the complementary subsystem of A_r in A_n. (And so forth.)

And on the other hand:

Corollary 2. *Let a system A_n in C, where $a_\nu \neq 0$ $(\nu = 1, 2, \cdots, n)$, $2 \leqslant n$ be given. Then*

$$0 \leqslant G_n \leqslant G_r(a_1, a_2, \cdots, a_r) G_{n-r}(a_{r+1}, \cdots, a_n)$$
$$\leqslant G_r^{*}(a_1, a_2, \cdots, a_r) G_{n-r}^{*}(a_{r+1}, \cdots, a_n) \leqslant \|a_1\|^2 \|a_2\|^2 \cdots \|a_n\|^2,$$

where the 2nd equality holds if either and only if either A_r or A_{n-r} is dep in C, or A_n is indep in C and

$$(a_i, a_j) = 0 \quad (i = 1, 2, \cdots, r;\ j = r+1, \cdots, n);$$

* Refer to 11), No. 1, p. 472, from where we get easily.

the 3rd equality holds if either and only if either A_r or A_{n-r} is dep in C_R or both A_r and A_{n-r} are indep in C and

$$\mathfrak{J}(a_i, a_j)=0 \quad \textit{for} \quad 1\leqslant i, j\leqslant r \ \ \& \ \ r+1\leqslant i, j\leqslant n.$$

These proofs are easy by the foregoing statement.

Remark. Needless to say, in the above, changing slightly the final equality conditions alone, *zero vectors* may be used.

Here, applying these to the *n-dimensional unitary space*, we note.

Note. We enumerate the results here. But we omit the *equality conditions.*

(I). Inequalities 1, 2 (*On Hadamard's inequality*). *Let an $n\times n$ matrix (α_{ij}) be given. We have*

$$0\leqslant\left|\det(\alpha_{ij})\right|\leqslant\left\{\begin{array}{c}\left\{\det\left(\sum_{\nu=1}^{n}(\mathfrak{R}\alpha_{i\nu}\mathfrak{R}\alpha_{j\nu}+\mathfrak{J}\alpha_{i\nu}\mathfrak{J}\alpha_{j\nu})\right)\right\}^{\frac{1}{2}} \\ \left\{\sum_{1\leqslant p_1<\cdots<p_r\leqslant n}\left|\det(\alpha_{sp_\nu})\right|^2\right\}^{\frac{1}{2}}\cdot\left\{\sum_{1\leqslant q_1<\cdots<q_{n-r}\leqslant n}\left|\det(\alpha_{tq_\nu})\right|^2\right\}^{\frac{1}{2}}\end{array}\right\}$$

$$\leqslant\left[\sum_{1\leqslant p_1<\cdots<p_r\leqslant 2n}\left\{\det(\theta_{sp_\nu})\right\}^2\right]^{\frac{1}{2}}\cdot\left[\sum_{1\leqslant q_1<\cdots<q_{n-r}\leqslant 2n}\left\{\det(\theta_{tq_\nu})\right\}^2\right]^{\frac{1}{2}}\leqslant\|a_1\|\,\|a_2\|\cdots\|a_n\|,$$

where s runs form 1 through r, and t does from $r+1$ through n; and

$$\theta_{ik}=\mathfrak{R}\alpha_{ik}(1\leqslant k\leqslant n),\quad \theta_{i\,n-k}=\mathfrak{J}\alpha_{ik}(1\leqslant k\leqslant n),\quad a_i=(\alpha_{i1},\alpha_{i2},\cdots,\alpha_{in})$$

for $i=1,2,\cdots,n$.

Next, as a special case:

(II). Inequalities 3, 4 (*On Fischer*[1)]*-Taussky*[12)] *inequality*). *Let an n-square positive semi-definite Hermitian matrix (α_{ij}) be given. Still we have (since it coincides with a suitable Gram matrix* of order n):*

$$0\leqslant\begin{vmatrix}\alpha_n & \cdots & \\ \vdots & & \\ & & \alpha_{nn}\end{vmatrix}\leqslant\left\{\begin{array}{c}\begin{vmatrix}\mathfrak{R}\alpha_{11} & \cdots & \\ \vdots & \mathfrak{R}\alpha_{ij} & \\ & & \mathfrak{R}\alpha_{nn}\end{vmatrix} \\ \begin{vmatrix}\alpha_{11} & \cdots & \\ \vdots & & \\ & & \alpha_{rr}\end{vmatrix}\cdot\begin{vmatrix}\alpha_{r+1\,r+1} & \cdots & \\ \vdots & & \\ & & \alpha_{nn}\end{vmatrix}\end{array}\right\}$$

$$\leqslant\begin{vmatrix}\mathfrak{R}\alpha_{11} & \cdots & \\ \vdots & \mathfrak{R}\alpha_{ij} & \\ & & \mathfrak{R}\alpha_{rr}\end{vmatrix}\cdot\begin{vmatrix}\mathfrak{R}\alpha_{r+1\,r+1} & \cdots & \\ \vdots & \mathfrak{R}\alpha_{ij} & \\ & & \mathfrak{R}\alpha_{nn}\end{vmatrix}\leqslant\alpha_{11}\alpha_{22}\cdots\alpha_{nn}.$$

(Received May. 18, 1971)

* 9), l. c. p. 266–270. And such.

References

1) E. Fischer: Über den Hadamardschen Determinantensatz. Archiv d. Math u. Phisik (3) 13, 1908.
2) E. Stiemke: Über positive Lösungen homogener linearer Gleichungen. Math. Ann. **76** (1915) 340–342.
3) W. B. Carver: System of linear inequalities. Annals of Math (2) **23** (1922) 212–220.
4) L. L. Dines: Definite linear dependence. Annals of Math **27** (1925) 57–64.
5) ———: Note on certain associated system of linear equalities and inequalities. Annals of Math. **28** (1926–1927) 41–42.
6) G. H. Hardy-J. E. Littlewood-G. Polya: Inequalities (Cambridge, 1952).
7) A. W. Tucker: Dual system of homogeneous linear relations. Annals of Math. Study. **38** (1956) 3–18.
8) Ky Fan: On system of linear inequalities. Annals of Math. Study. **38** (1956) 99–156.
9) I. Halperin: On the Gram matrix. Canadian Mathematical Bulletin, Vol. 5, No. 3, 1962.
10) A. Wilansky: Functional Analysis (New York: Blaisdell Publishing Co. 1964).
11) M. Fujiwara: Daisūgaku No. 1, 2. (Tokyo: Uchida Rokakuho Publishing Co. 1966).
12) O. Taussky: Positive-definite matrix. "Inequalities" edited by Oved Shisha. Academic Press (New York and London 1967). 309–319.
13) K. Iwata: On Ky Fan's theorem and its application to the free vector lattice. Mem. Muroran Inst. Tech. Vol. 7, No. 1 (1970) 315–328.

スピネル型酸化物の結晶歪と温度変化 (2)

保 志 賢 介

Crystal Distortion of Spinel type Oxides and Its Temperature dependence (2)

Kensuke Hoshi

Abstract

Crystal distortion and its temperature dependence of oxide spinels is measured by X-ray diffractometor, and parameter W which appeared in Kanamori's theory is calculated from the results.

According to Kanamori, W was supposed to be proportional to the magnitude of the crystal distortion.

Contrary to the prediction of the theory, the experiment shows that W is monotonically increasing with increasing temperature, and then reahes a maximum at a value of $T \cong 0.8\,T_c$.

I. 緒　　言

スピネル型酸化物の多くのものに自発的な結晶歪がみられる。一般にこの結晶歪の大きさは温度上昇と共に協力現象的に減少し，転移温度より下では結晶は正方晶であるが，上では立方晶となる。この結晶歪の現象は，結晶中の遷移金属陽イオンが縮退した電子軌道準位にあるときは，Jahn-Teller 効果によって生ずることが，Dunitz-Orgel[1] によって提唱された。この結晶歪の温度変化を説明するための統計理論は，Finch-Sinha[2]，Wojtowicz[3]，Kanamori[4] らによって提案された。Finch-Sinha はこの問題を AB 型二元合金の規則—不規則変態の問題に還元して Bragg-Williams 近似をもちいて説明したが，むしろ AB_2 型合金の問題として取扱うべきであることが Wojtowicz によって指摘された。これらの理論では，金属イオンの囲りの歪んだ陰イオン多面体の配列が，絶対零度においては正しい方向 (z 軸) にそろっているが，温度上昇と共に間違った方向 (x 又は y 軸) に向きを変えるために，巨視的な結晶歪の大きさが減少するものと考えている。Kanamori は結晶の格子振動と電子の軌道状態との相互作用を取入れ，結晶全体の歪を表わすパラメーターの項を含むハミルトニアンを組立てて，結晶歪の温度変化を与える理論を導いたが，その中に含まれるパラメーターの幾つかに，未だ実験的に決定されていないものがあるので，実験との比較をすべてに亘って出来る迄には至っていない。結晶歪の温度変化については，非常に多くの実験がなされているが，これらの理論と比較

する目的でなされたものは未だ見当たらない。今回の実験では，これらの理論のうちで最も進んだものと考えられる Kanamori の理論をもとに，そこに含まれているパラメーターの値とその温度変化を前回に引続き求めた。

II. 理 論 式

Kanamori によると，スピネル型酸化物の四面体位置に Jahn-Teller イオンが入った場合の結晶歪は，巨視的な歪が z 軸に沿って存在しているときに，歪んだ四面体が z 軸に沿って配列する場合のエネルギーを $-2W$，x 又は y 軸に沿って配列する場合のエネルギーを $+W$ として次の様に与えられる。

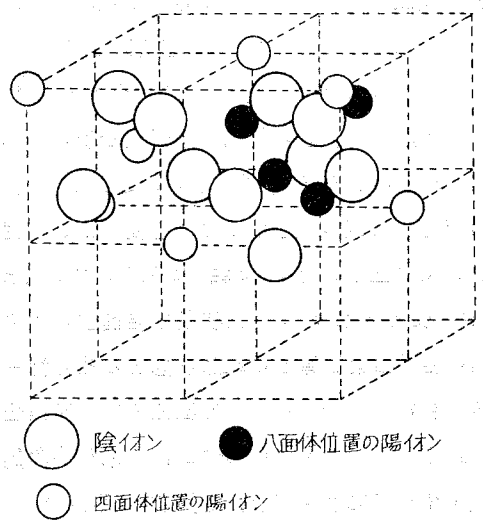
$$u_z = u_{zo}\,[\exp(2W/kT)-\exp(-W/kT)]/[\exp(2W/kT)+2\exp(-W/kT)].$$

ここで u_z は温度 T における結晶歪であり，u_{zo} は絶対零度における結晶歪である。この論文では u, W のかわりに相対的な結晶歪をあらわすパラメーター S と W を温度に換算したパラメーター Δ をもちいることにする。Δ の値は，T, S の測定値から $\Delta=T/2\ \ln(1+2S/1-S)$ の関係をもちいて求める。S, Δ は次の関係で与えられる $S=u_z/u_{zo}$, $\Delta=3W/2k$.

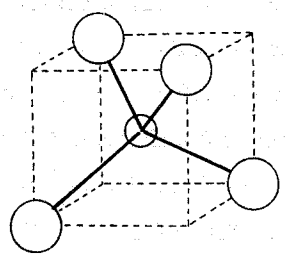
また，結晶歪 u_z は格子常数 c, a と次の関係がある $u_z=(c-a)/(ca^2)^{1/3}$。

III. 実験および結果

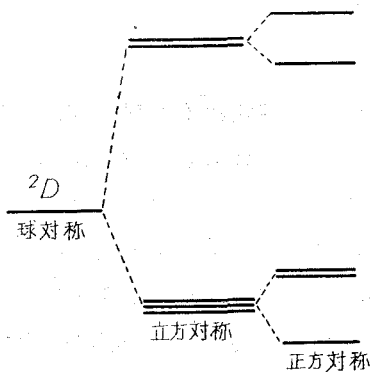
スピネル型酸化物（図-1）の正四面体位置（図-2）に Cu^{2+} イオンがおかれた場合には，電子軌道準位は3重に縮退している（図-3）ので，Jahn-Teller 効果による結晶歪が期待される。この位置に Cu^{2+} イオンを含む粉末試料 $(Zn_{0.2}Cu_{0.8})Cr_2O_4$, $(Zn_{0.4}Cu_{0.6})Cr_2O_4$, $CuRh_2O_4$ を通常のセラミック法で作製し，これらの格子常数 c, a の温度変化を，X 線回折装置により測定した。液体窒素温度から転移温度 T_c までの温度測定は，試料に密着させた熱電対の起電力をポテンシオメーターにより検出した。測定にもちいた回折線のミラー指数は，



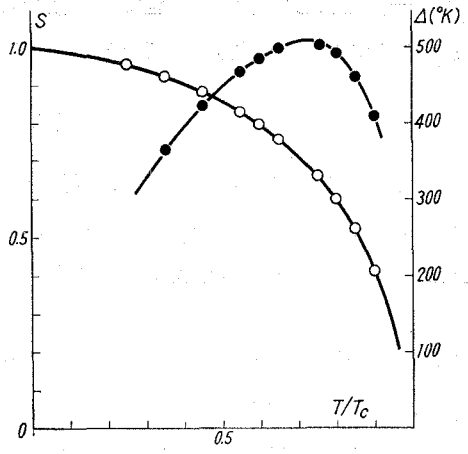
図—1 スピネル型結晶構造



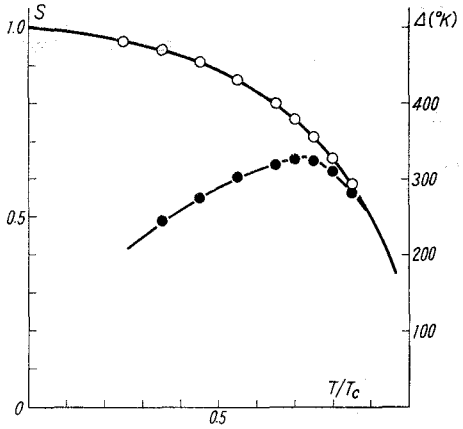
図—2 四面体位置



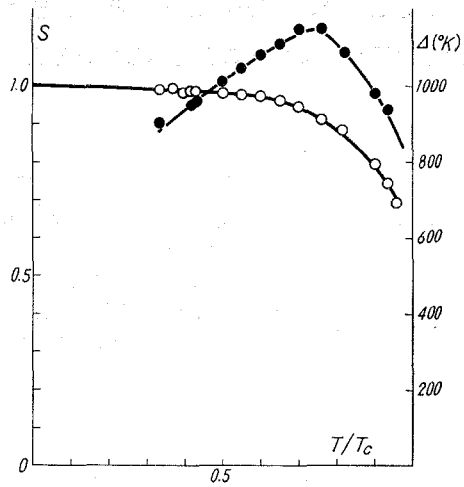
図—3 四面体位置に入った Cu^{2+} イオンの軌道準位



図—4 $Zn_{0.2}Cu_{0.8}Cr_2O_4$ (T_c=640°K) における S, Δ の温度変化



図—5 $Zn_{0.4}Cu_{0.6}Cr_2O_4$ (T_c=390°K) における S, Δ の温度変化



図—6 $CuRh_2O_4$ (T_c=900°K) における S, Δ の温度変化

表—1 T_c と Δ_{max} の値

	T_c(°K)	Δ_{max}(°K)		T_c(°K)	Δ_{max}(°K)
$CuCr_2O_4$	900	900	$CuRh_2O_4$	900	1150
$Zn_{0.2}Cu_{0.8}Cr_2O_4$	640	510	$NiCr_2O_4$	310	270
$Zn_{0.4}Cu_{0.6}Cr_2O_4$	390	320			

(4, 4, 0) (4, 0, 4) (0, 4, 4) である。それぞれの試料についての結晶歪 S, パラメーター Δ, を図-4, 5, 6 に示した。

今回の実験にもちいた試料についても，Δ の値は温度上昇と共に S に比例して単調減少せ

ずに，一度増加して極大値を経てから減少していることがみられ，また Δ の値の極大値と転移温度とはほぼ等しい値をもっていることが確かめられた（表-1)。

IV. 結　　語

協力現象を示すものとしては，規則合金の規則度の変化，強磁性体の磁化の変化がよく知られている。これを説明する理論として前者には Bragg-Williams の理論，後者には Weiss の理論があるが，いずれの理論においても分子場に相当するパラメーターは，温度上昇と共に単調減少している。Kanamori も $CuCr_2O_4$ の結晶歪の温度変化を彼の理論と比較するにあたって，分子場に相当するパラメーター W（此の論文の Δ に相当する）は u_Z に比例する，つまり温度上昇と共に単調減少するものと仮定している。$CuCr_2O_4$, $NiCr_2O_4$ で分子場に相当するパラメーターが温度上昇と共に一度増加することを発見し，前の論文[5] で報告したが，今回の実験にもちいた試料についても同じことが判った。

このことは，Jahn-Teller 効果に起因する結晶歪の温度変化を説明する理論として，分子場近似は不十分であることを示していると考えられる。

（昭 46. 5. 20 受理）

文　　献

1) Dunitz-Orgel: J. Phys. Chem. Solids, 3 (1957) 20.
2) Finch-Sinha and Sinha: Proc. Roy. Soc, A 242 (1957) 28.
3) Wojtowicz: Phys. Rev. 116 (1960) 32.
4) Kanamori: J. appl. Phys. 31 (1960) 14s.
5) 室蘭工業大学，研究報告（理工編）第 7 巻，第 1 号.

教官学術研究発表集録

(昭45.4.1～46.3.31)

金属工学科

師岡保弘 田口収	鉄鋼中のセメンタイトの分解に及ぼす珪素の作用	日本鉄鋼協会 日本金属学会 北海道支部合同講演大会	45.11.28
堀江皓 井川克也	鋳鉄の黒鉛球状化におよぼすB, Biの阻害作用について	日本鋳物協会 第78回講演大会	45.10.16
井川克也	金属の凝固について (討論会資料)	鋳物, **42**, 491 (1970)	45. 6.
井川克也	アルミニウム合金鋳物の押湯効果について	日本鋳物協会 北海道支部昭和45年度鋳物技術研究発表会	45. 6.19
井川克也 村田幸男 富田英雄 藤原幹男 小川恵子	球状黒鉛鋳鉄の衝撃特性に及ぼすフェライト化熱処理とケイ素量の影響	日本鋳物協会 鋳鉄部会第6回委員会	46. 2. 9
井川克也	鋳鉄の強度について	金属関係学協会 東北支部連合シンポジウム	45. 9.21
太刀川哲平 佐々木常造 菅原英夫	大気腐食に関する研究	日本金属学会 昭和45年度春期大会	45. 4. 9
太刀川哲平	微分イオン交換クロマトグラフィーによるカドミウムの定量	分析化学 **19**, 6 (832頁)	45. 6.
太刀川哲平	電導度測定によるイオン交換クロマトグラムの自動記録	分析機器 **8**, 10 (35頁)	45.10.
菊地千之 田中雄一	高速度鋼工具の拡散摩耗に関する研究	精機学会 秋期大会学術講演会前刷	45.10. 6
菊地千之 田中雄一	電解加工の基礎的研究	精機学会 秋期大会学術講演会前刷	45.10. 6
田中雄一	電解加工の基礎的研究	北海道科学研究費研究報告	46. 2.
塚田聡 田中雄一 菊地千之	Ca-Si脱酸鋼の被削性に関する研究 (第1報) —超硬合金の拡散焼鈍モデル実験—	精機学会 学生卒業研究講演論文集	46. 3. 8
上出英彦 太刀川哲平 菅原英夫	電子顕微鏡観察によるオーステナイト系ステンレス鋼の応力腐食割れに関する一考察	日本金属学会 北海道支部大会	45. 7. 4
上出英彦 太刀川哲平 菅原英夫	電子顕微鏡観察によるオーステナイト系ステンレス鋼の応力腐食割れに関する一考察	日本金属学会 秋期大会	45.10.14
上出英彦 太刀川哲平 菅原英夫	電子顕微鏡観察によるオーステナイト系ステンレス鋼の応力腐食割れにおよぼす時効の影響	腐食防食研究会	46. 1.29

電　気　系（電気工学科，電子工学科，二部電気工学科）

松田敏彦 岸田幸雄 表　新一	ブラシと銅リングとのすり接触通電特性 (I)	電気四学会　北海道支部連合大会	45. 10. 12
伊達隆三 山崎永一 図所忠則	誘導機を補助機とする無段変速同期電動機の速度制御法について	電気四学会　北海道支部連合大会講演論文集	45. 10. 12
山崎永一 藤田義弘 伊達隆三 図所忠則	誘導機の抵抗速度制御方式における電圧円線図解析	電気四学会　北海道支部連合大会講演論文集	45. 10. 12
藤田義弘 山崎永一 伊達隆三 近藤修 図所忠則	誘導機と同期機両機の円線図よりみる相似性について	電気四学会　北海道支部連合大会講演論文集	45. 10. 12
藤田義弘 伊達隆三 近藤修 図所忠則	誘導機と同期機の円線図よりみた相似性について	電気学会　全国大会講演論文集	46. 3. 30
藤田義弘 伊達隆三 近藤修 図所忠則	誘導発電機の抵抗速度制御方式における電圧円線図解析	電気学会　全国大会講演論文集	46. 3. 30
伊達隆三 近藤修 藤田義弘 図所忠則	無段変速同期電動機の速度制御法について	電気学会　全国大会講演論文集	46. 3. 30
近藤修	無段変速同期機の非線形動特性（第2報）	電気四学会　北海道支部連合大会講演論文集	45. 10. 13
藤田義弘 山崎永一 伊達隆三 近藤修 図所忠則	誘導機と同期機両機の円線図よりみる相似性について	電気四学会　北海道支部連合大会講演論文集	45. 10. 13
藤田義弘 伊達隆三 近藤修 図所忠則	誘導機と同期機の円線図よりみた相似性について	電気学会　全国大会講演論文集	46. 3. 29
近藤修	無段変速同期機の非線形動特性（第3報）	電気学会　全国大会講演論文集	46. 3. 31
伊達隆三 近藤修 藤田義弘 図所忠則	無段変速同期電動機の速度制御法について	電気学会　全国大会講演論文集	46. 3. 31
藤田義弘 伊達隆三 近藤修 図所忠則	誘導発電機の抵抗速度制御方式における電圧円線図解析	電気学会　全国大会講演論文集	46. 3. 30
若松清司（電総研） 本間皓治	配電用柱上変圧器の更新計画の DP 法による解析	電気四学会　北海道支部連合大会講演論文集	45. 10.
本間皓治 若松清司（電総研）	配電系統計画に及ぼす需要増加の影響のモンテカルロシミュレーション	電気学会　全国大会講演論文集	46. 3.

永井 一嘉 (電総研) 比留間 常吉 (電総研) 大窪 協 本間 皓治	各種碍子の直流長期曝露結果 (1)	電気学会 全国大会講演論文集	46. 3.
山田 攻 野口 正一 大泉 充郎	多重認識によって構文分析可能な文法	電子通信学会 オートマトン研究会	45. 4. 21
山田 攻 野口 正一 大泉 充郎	多重認識による構文分析について	東北大学電通談話会記録, **39**, 2	45. 9.
菊地 克昭 山田 慎一郎 野村 滋 原 進一	黄鉄鉱の半導体的性質	電気四学会 北海道支部連合大会講演論文集	45. 10. 12
佐藤 賢二 田中 誠 野村 滋 原 進一	シリコン中への燐および硼酸の拡散におよぼす錫の影響について	電気四学会 北海道支部連合大会講演論文集	45. 10. 12
井上 泰一 南条 淳二 野村 滋 原 進一	陽極酸化法によるシリコン酸化膜の形成機構に関する一考察	電気四学会 北海道支部連合大会講演論文集	45. 10. 12
永田 伸一	電磁界から見た変圧器について	応用物理学会 北海道支部研究発表会	46. 2. 5

磁束密度の変化が起電力を誘起する現象 (Transformer action) と，磁束と導体との相対的な運動が起電力を誘起する現象 (Cutting action) とは，電磁誘導の根本とされていて，この二つは種類の異る現象のように扱われている。この二つの現象が，いずれも Cutting action で説明されるものであることを導き，その結果として，従来変圧器内の磁束は鉄心の中だけに重点がおかれ，空気中の磁束は leakage として扱われていたが，実は磁束は空間を渡って鉄心内に入り込むものであり，一次側より二次側に伝えるエネルギも空間を渡って行くものであることを理論的に導いた。

化　学　系 (工業化学科，化学工学科，一般教育化学)

菖蒲 明己 加納 久雄 金塚 高次	酸化エチレンの反応	日本化学会 第23年会	45. 4.
竹野 昇 松崎 祥一 森田 睦夫	フルベン類の四酸化オスミウムによる酸化反応について	第4回酸化反応討論会(東京)講演予稿集 p. 78–82	45. 11. 25
竹野 昇 鈴木 寛一 森田 睦夫	フルベン類の Diels-Alder 反応における反応速度の研究	日本化学雑誌 **91**, 877 (1970)	

A Study on Reaction Rates in The Diels-Alder Reactions of Fulvenes

by Noboru Takeno, Kan-ichi Suzuki and Mutuo Morita

Nippon Kogaku Zasshi, 91, 877–880 (1970)

The reaction rates in the Diels-Alder reaction of fulvenes were studied in terms of molecular orbital method using localization energies of fulvenes as an index of reactivity. Maleic anhydride was used as an dienophile and the reaction

rates at 25°C were measured spectroscopically.

The order of the theoretical relative rates which were calculated by the use of S=0 in the HMO method corresponded with that of the experimental relative rates. Further, the results of molecular orbital calculations by Sutton's method gave a closer agreement with the experiments.

Muroran Institute of Technology; *Mizumoto-cho, Muroran-shi, Japan.*

竹野 昇 森田 睦夫	置換フルベン類と無水マレイン酸との Diels-Alder 反応における反応速度と Hammett の置換基定数との関係	日本化学雑誌 **91**, 1182 (1970)

A Relationship between Hammett's Substituent Constants and the Rates of Diels-Alder Reaction of Substituted Fulvenes with Maleic Anhydride*

by Noboru Takeno and Mutuo Morita

Nippon Kagaku Zasshi, 91, 1182–1184 (1970)

The rates of Diels-Alder reaction of 6-(*p*-substituted phenyl)-fulvenes [*1*], 6-methyl-6-(*p*-substituted phenyl) fulvenes [*2*] and 6, 6-di-(*p*-substituted phenyl) fulvenes [*3*] with maleic anhydride were measured by means of spectroscopic procedures at 25°C. Their rate constants on each series of [*1*], [*2*] and [*3*] have been satisfactorily correlated with Hammett's substituted constants. Explanations for these results are presented that Diels-Alder adducts with a similar conformations are expected on each series. Differences among the reactivity of 6-phenylfulvene, 6-methyl-6-phenylfulvene and 6, 6-diphenylfulvene are also discussed in this paper.

Muroran Institute of Technology; *Mizumoto-cho, Muroran-shi, Japan.*

* Reactions of Fulvenes. II.

M. Murozumi T. Abiko	Recent Hydrothermal Activity at Noboribetsu, Hokkaido.	国際生物化学，水化学地球化学会	45. 9. 14
M. Murozumi T. Torii K. Fujiwara	Preliminary Investigation of Chemical Constituents in Polar Snows	国際生物化学，水化学地球化学会	45. 9. 14
室住 正世	現代日本の地下水研究	酒井軍治郎教授退官記念出版	45. 5.
室住 正世 C. C. Patterson	南北両極氷雪中の塩素の中性子放射化分析	分析化学, **8**, 1049	45.
室住 正世 中村 精次 C. C. Patterson	南北両極氷雪中のナトリウムの分析	分析化学, **8**, 1057	45.
M. Murozumi T. T. Chow. C. C. Patterson	Lead, Dust, and Salt in Firn and Ice from Camp Century and Byrd Station	Antarctic Journal of the United States IV, 5, 218 (1970)	
T. Abiko M. Murozumi	Recent Hydrothermal Activity at Noboribetsu, Hokkaido	1970 International Symposium on Hydrogeochemistry and Biogeochemistry	45. 9.
柳井 弘 木村 潤一 佐藤 馨	固液接触燃焼 —発火遅れ時間および線燃焼速度—	燃料協会誌, **50**, 41 (1971)	

固体燃料としてナトリウムアミド微粉末を固形パラフインまたはナフタリン中に均一

に分散させたもの，液体酸化剤として発煙硝酸を使用し，固液接触燃焼時における発火遅れ時間をフォトダイオードを用いて測定し，また同一供試体について特殊なプール型燃焼器により各種条件下の線燃焼速度を実測し，これらの燃焼反応機構について若干の知見を述べた。それによると，(1) パラフイン系燃料とナフタリン系燃料では燃焼機構に差異があり，(2) 発火遅れ時間 τ_i (m/sec) とナトリウムアミド含有率 x (%) の関係は $\tau_i = Ae^{-Bx}$ で表わされる。(3) 燃焼面の前方に溶融層の存在が認められ，燃焼速度は，この層の拡散が律速段階になる。(4) 燃焼速度は燃焼器の傾斜角一定の場合，他の因子とは無関係に低流量域では酸化剤流量の 0.6～1.0 乗に比例し，高流量域では流量に無関係にほぼ一定となる。

柳井　弘
林　忠信
武田　公
大久保民生
移動層内粒子の挙動に対する 2, 3 の考察　工業化学雑誌, **74**, 312 (1971)

性状の異なるトレサー粒子を用い，その移動断面プロフイルを写真解析によって求め，移動層内粒子の挙動を明確にした。任意の移動距離における粒子分布は中核粒子群と管壁付近粒子群に分けられ，その境界値は管径，粒子の性状および移動速度に関係なく，管径の約 4 倍までの間は過渡現象を示し，それ以後は一定になる。管壁粒子の遅れは移動距離と比例関係にあり，粒子の性状および移動速度の影響が認められる。

柳井　弘
林　忠信
松田忠司
浅野敬文
イオン交換性炭素質吸着剤による亜硫酸ガスの除去　工業化学雑誌, **74**, 616 (1971)

亜硫酸ガス，酸素系または排煙ガス組成の混合ガスから亜硫酸ガスを吸着除去するにあたり，粒状活性炭または各種乾留温度の炭化物を濃硫酸で比較的高温度において処理した場合と未処理の場合について比較実験を行なった。(1) すべての実験において硫酸処理することにより各反応温度において脱硫性能は常に著しく向上する。(2) 処理炭の脱硫量は混合ガス中の酸素分圧の 1/2 乗，亜硫酸ガス分圧の 1 乗に比例する。(3) 脱硫量は反応温度 50～100°C にピークがあり，これより温度が高くなると直線的に減少し，この点で反応のようすが変化する。(4) 硫酸処理温度の上昇に伴ない，比表面積が急増する現象が走査電顕写真によって実証された。(5) 脱硫量 Q は吸着剤の総交換容量 E および比表面積 A の函数であり，この関係は $AE = ae^{cQ}$ で表わされる。(a, c: 定数) 従ってイオン交換性炭素質吸着剤による脱硫性能は硫酸処理温度に比例することになる。

柳井　弘
多段床炉とその工業的応用　木材工業, **26**, 97 (1971)
木材工業, **26**, 158 (1971)

多段床炉の構造，特長および各種の変型について述べるとともに外国で実用化されている各種の主要な用途について述べた。アメリカにおいては各種の処理工程に広く応用されているが日本では鉱石の焙焼，廃吸着剤の再生を除くとようやく試験段階にはいったばかりである。単位操作関連の処理装置として各種の産業廃棄物の効果的処理に活用の場が開拓されることが期待されている。

柳井　弘
田村慶一
石山啓一
林　忠信
活性炭製造工程のガス賦活モデル　日本化学会第23年会 (1970)

活性炭製造のガス賦活過程を微細化発達の要因から，(1) 原料が含有する揮発分が重要な役割を演ずる第 1 段階，(2) 原料起原のマクロポア分布が重要な役割を果す第 2 段階に分けて考え，(3) この 2 つの段階の間に遷移期間が存在するというガス賦活モデルを提唱し，

賦活現象を巨視的に説明した。このモデルの工業的意義は活性炭を製造する場合，その用途に応じた原料，プロセスおよび賦活条件等の選定の目安が得られることである。

柳井 弘 高橋 洋志 石山 啓一 岡田 宗裕	活性炭製造工程のガス賦活モデル（概要同上記）	日本化学会第24年会 (1971)	
高橋 洋志 柳井 弘	移動層粒子のプラグフロー領域の大きさ	化学工学, **35**, 3	46. 3.

移動層粒子が速度分布を持つ場合，速度一様なプラグフロー領域の大きさは，応力状態の変化に対応して，層高と共に変化する。粉粒体層をクーロンの摩擦の法則にしたがう連続体とみなし，境界条件として一つのモデルを設定することにより，塑性論的に解析を行なった結果，プラグフロー領域の層高による変遷をほぼ推定することができた。さらに粒子径の大きな系におけるプラグフロー領域の大きさも，上の結果に基づき計算することができた。

高橋 洋志 柳井 弘	粉粒体の円管内重力流れ —塑性変形領域の大きさについて—	化学工学協会 第35年会 (1970) 研究発表講演要旨集 E102 (p. 238)	45. 4.
渡辺 治夫	粒子群沈降の空間率関数と懸濁液の粘度	日本化学会および化学関係学協会連合秋季大会	45. 8. 29
渡辺 治夫 東条 正樹	スラリーの沈降	日本化学会および化学関係学協会連合秋季大会	45. 8. 29
渡辺 治夫 常野 宏	粉体の圧縮成型	日本化学会および化学関係学協会連合秋季大会	45. 8. 29
渡辺 治夫 伊藤 寛綱	粉体の圧縮	日本化学会および化学関係学協会連合秋季大会	45. 8. 29
向井田 健一	シリカアルミナ触媒の被毒と活性	日本化学会および化学関係学協会連合秋季大会	45. 8. 29
寺田 義弘 向井田 健一 渡辺 治夫	触媒の形状構造と特性（特に伝熱特性）	日本化学会および化学関係学協会連合秋季大会	45. 8. 29
渡辺 治夫 向井田 健一 愛場 康博	シリカアルミナ触媒の細孔構造とその活性	日本化学会および化学関係学協会連合秋季大会	45. 8. 29
向井田 健一 秋吉 亮 白崎 高保	シリカやアルミナのキセロゲルの機械的微粉砕における異常粒度分布	粉体工学研究会誌, **7**, 4 (1970)	45.
杉田 治八郎 佐藤 修一 笹塚 忠 田中 頼彦 磯野 保雄 菊地 達郎	多管型充塡層における壁面の影響	日本化学会および化学関係学協会連合秋季大会	45. 8. 29
杉田 治八郎 本田 重司 佐藤 修一	クロム鉄鉱ソーダ焙焼物の抽出特性	日本化学会および化学関係学協会連合秋季大会	45. 8. 29
杉田 治八郎	クロム鉄鉱ソーダ焙焼物の抽出特性	日本鉱業会誌, **87**, 996, pp. 173～178	46. 3.

安藤公二 田保英明 今野広治 原　弘	エアーブレンデング法による粉粒体の混合速度	化学工学協会　第35年会	45. 4. 3
安藤公二 田保英明 原　弘	エアーブレンディングによる粉体の混合速度	粉体工学研究会誌, **7**, 356 (1970)	45. 10.
安藤公二 岳上広光	セメント工業におけるエアーブレンデング装置について	粉体工学研究会誌, **8**, 19 (1971)	46. 2.
安藤公二	放射線グラフト重合ポリエチレンの低温特性	北海道科学研究費自由課題による研究報告書, **12**, 150	
原　弘 島田浩次 鳥形憲二 安藤義公 柳井公二	平板からの物質移動におよぼす超音波の影響	化学工学協会, 第35年会	45. 4. 5
原　弘 島田浩次 安藤公二 遠藤一夫	低 Re 数域における平板からの物質移動におよぼす超音波の影響	化学工学, **35**, (3) 341 (1971)	
原　弘 山本長徳 茨目幸夫 清水崇 島田浩次 柳井公二	半導体チタン酸バリウム (3) CO の酸化反応	日本化学会　第23年会	45. 4. 3
原　弘 島田浩次 山本長徳 清水崇 西田正	半導体チタン酸バリウム (4) X 線回析による知見	日本化学会　第23年会	45. 4. 3
下田信男	国外の遺跡から出土した骨のマンガン含量とその年代との関係　II	北海道考古学 (北海道考古学会) **7**	46. 3. 31

国外の遺跡から出土した骨のマンガン含量とその年代との関係がひきつづき検討された。本報告では，南アフリカの遺跡から出土した骨のマンガン含量の値を既報の“骨のマンガン含量とその年代との関係 図-2”から考察すると，それらの骨についての推定年代と大差がないことがみとめられた。

下田信男	北海道虻田郡入江遺跡から出土した骨のマンガン含量と年代との関係　III	北海道考古学 (北海道考古学会) **7**	46. 3. 31

前報の再検討が放射性炭素法による年代と骨の埋没環境をあらわす因子—包含層の土壌の pH とマンガン含量—をもととしてなされた。

IV 層貝層下部から出土した骨の年代は放射性炭素法によると 3600 年であった。IV 層下部から出土した骨は，すでに作製された骨のマンガン含量と年代との関係図をもととして 3000 年前後とあらためられた。

VIII と IX の両層の土壌は他層のそれと比較して，pH は弱酸性側にあり，マンガン含量は約 1/2 である。すでに研究のおこなわれた北海道各地の遺跡の土壌の性質を考慮したとき相対年代の比較には，VIII と IX 層とから出土した骨を試料とすることは適当ではないようにおもわれる。

冨士川計吉 中村正志	白金電極上でのエチレン水素化反応 (第1報) 反応中の電位と反応速度	日本化学会　第23年会	45. 4. 5
冨士川計吉	ニッケル触媒によるエチレン水素化反応中の吸着量	日本化学会および化学関係学協会連合秋季大会	45. 8. 30

開発工学科

山本 英一 佐藤 干城 吉田 邦久	岩石の圧縮試験における実験的考察（第3報） —三次元光弾性モデルによる—	日本鉱業会　北海道支部春季講演会	45. 6. 13
山本 英一 佐藤 干城	熱的分析による石炭の自然発火に関する研究	日本鉱業会　秋季大会	45. 10. 9
前野 良久 香川 義郎 内田 克彦	圧縮性流体の管内衝撃波伝播に関する研究（第2報） —衝撃波連続発生装置による細長管内の伝播について—	開発技報, **13**	46. 3. 10
Y. Maeno Y. Kagawa K. Takahashi	On Shock Effect of Drilling Rod —No. 2 Energy Transfer by Impact—	開発技報, **13**	46. 3. 10
前野 良久 香川 義郎 西岡 正興	刃先の型状による岩石モデルの衝撃破壊 —岩石モデル横方向の挙動について—	開発技報, **13**	46. 3. 10

土　木　系（土木工学科，建築工学科）

能町 純雄 松岡 健一	フーリェ定和分変換による骨組構造物の応力解析	第20回応用力学連合講演会講演論文抄録集	45. 10.
能町 純雄 松岡 健一	鉄筋付着強度試験における付着応力の分布に関する理論的研究	土木学会　第25回年次学術講演会講演集 V	45. 11.
能町 純雄 松岡 健一 堀米 昇士朗	帯板を要素とする平板の解法（第2報）	土木学会　第25回年次学術講演会講演集 I	45. 11.
能町 純雄 松岡 健一 沢田 知之	スパン方向のヒンヂで結合された棒状要素による面構造の応力について	土木学会　第25回年次学術講演会講演集 I	45. 11.
能町 純雄 尾崎 認 小針 憲司	箱断面桁の隔壁上のそり応力の特性について	土木学会　第25回年次学術講演会講演集 I	45. 11.
能町 純雄 松岡 健一 田島 照義	多面壔殻の応力解析について	土木学会　第25回年次学術講演会講演集 I	45. 11.
能町 純雄 松岡 健一 佐藤 隆	トポロジカル一致を有する構造物間の応力について	土木学会　第25回年次学術講演会講演集 I	45. 11.
能町 純雄 松岡 健一 佐渡 公明	3連モーメントをフレキシビリティとするディスクリートな振動モデルについて	土木学会　第25回年次学術講演会講演集 I	45. 11.
能町 純雄 菊地 理 森 康夫	鋼管矢板の応力計算について	土木学会　第25回年次学術講演会講演集 III	45. 11.
S. G. Nomachi S. Ozaki	Effect of Deformable Cross Section on the Torsional Vibration of a Box Girder	Proc. 19th Japan National Congress for Applied Mechanics 1969.	45. 12.
S. G. Nomachi S. Ozaki K. Matsuoka	On a Method of Stress Calculation for the Bending of Plate by Means of Long Strip Elements	Proc. 19th Japan Natiooal Congress for Applied Mechanics 1969.	45. 12.

能町 純雄 吉田 紘一	断面変形を考慮した曲線箱桁の応力解析	土木学会 論文報告集 187	46. 3.
能町 純雄 松岡 健一 大島 俊之	縦横リブを有する板の応力解析について	土木学会 北海道支部研究発表会論文集 27	46. 2.
能町 純雄 松岡 健一 佐渡 公明	曲線変断面梁の振動について	土木学会 北海道支部研究発表会論文集 27	46. 2.
能町 純雄 松岡 健一 越後 隆一	帯板を要素とする弾性床上板の解法について	土木学会 北海道支部研究発表会論文集 27	46. 2.
能町 純雄 尾崎 諏 松岡 健一 田島 照義	多面壔殻の応力解析について	土木学会 北海道支部研究発表会論文集 27	46. 2.
能町 純雄 松岡 健一 佐藤 隆	トポロジカル一致を有するトウス間の関係について	土木学会 北海道支部研究発表会論文集 27	46. 2.
能町 純雄 松岡 健一 沢田 知之	スパン方向にヒンヂ結合されたパイルによる平面構造について	土木学会 北海道支部研究発表会論文集 27	46. 2.
能町 純雄 小西 輝久 小谷 和雄	斜張橋の斜吊材の取付部応力拡散について	土木学会 北海道支部研究発表会論文集 27	46. 2.
松岡 健一	鉄筋とコンクリートの付着応力分布に関する3次元応力的研究	土木学会 北海道支部研究発表会論文集 27	46. 2.
中村 作太郎	数種のI断面鋼材桁の曲げ極限強度とその弾塑性挙動について	第14回材料研究連合講演会講演発表，概要集 206	45. 9. 1

SS-41, FCM-41 の H 型鋼材を用い，I 型の模型桁として，両端単純支持及び両端固定ヒンジ支持のもとで，中央二点集中線荷重載荷により，曲げ極限強度及び曲げ弾塑性挙動を実験的に吟味し，理論計算値と比較考察したものである。

中村 作太郎	3径間連続桁式逆ローゼ橋の最適弦材分配率について	土木学会 第25回年次学術講演会講演集 I-71	45. 11. 8

3径間連続桁式逆ローゼ橋の上・下弦材分配率を数種類に変化させ，電子計算機の利用により，上・下弦材の曲げモーメント・せん断力及び吊材の軸力などを克明に求め，その最適分配率について考究したものである。

中村 作太郎	室蘭港架橋計画試案について (1)	土木学会 北海道支部研究発表会論文集 27	46. 3. 9

室蘭港架橋の意義とその実現性について述べ，更に計画試案概要，調査事項として，類似の地理的条件を有する橋梁例・トンネル案との比較・橋梁架設個所の地質・気象状況・船舶及び空高・航路幅及び中央最小支間などについて挙げ，本論として，架橋の型式・吊橋の設計試案に関し論述したものである。

中村 作太郎	土木工学における測量の重要性について	日本測量協会誌“測量” **20**, 10 及び日本測量協会20年史	45. 10.

土木工学は，最近専門的に著しく細分化されつつあるが，元来他の工学分野と稍々異なり，総合技術を発揮して始めて人類の文化・発展に寄与出来る性質のものであるから，

総合技術の基礎となる測量学は，土木工学にとってきわめて重要な学科であることについて論述した。

更に，我国における大学の土木工学科には，測量学に関する講座がないので，地球物理学・測地学などを含めた測量学講座を新設し，土木工学の高度の総合発展を期する必要があることを強調し，最近における測量学軽視の風潮に警告を与えたものである。

尾崎　諏	折板構造解析による単一箱げたの曲げねじりについて	土木学会　論文報告集 179	45. 7.
能町　純雄 尾崎　諏 小針　憲司	箱断面桁の隔壁上のそり応力の特性について	土木学会　第25回年次学術講演会講演集 I-39	45. 11.
尾崎　諏 志村　政雄 西田　久	寒中コンクリートの保温養生に関する基礎的研究	土木学会　第25回年次学術講演会講演集 V-106	45. 11.
尾崎　諏	折板構造解析によるコンクリート桁橋の応力について	土木学会　北海道支部研究発表会論文集 27	46. 2.
能町　純雄 尾崎　諏	Effect of Deformable Cross Section on the Torsional Vibration of a Box Girder	Proc. 19th Japan National Congress for Applied Mechanics 1969.	45. 12.
丹保　憲仁 山田　浩一 穂積　準	フロック強度に関する研究	水道協会誌	45. 4.
丹保　憲仁 穂積　準	フロッキュレーターの合理的設計 (I) —設計の基礎となる理論—	水道協会誌	45. 8.
斉藤　和夫 石井　憲一	道路の幾何学的設計要素が交通事故発生に及ぼす影響について	北海道科研報告 12	46. 2.
斉藤　和夫 石井　憲一	交通事故発生の変動に影響する因子のマクロ的分析	土木学会　第25回年次学術講演会講演集 IV	45. 11.
斉藤　和夫	交通事故発生に影響するマクロ的要因の多変量解析	土木学会　北海道支部研究発表論文集26	46. 2.
境　隆雄 近藤　俶郎	苫小牧港東海岸漂砂実験	室蘭工大河海工学研究室研究報告書	45. 4.
境　隆雄 近藤　俶郎 藤間　聡	防波堤沿いの漂砂に関する実験的考察	土木学会　第25回年次学術講演会講演集 II	45. 10.
近藤　俶郎 藤間　聡	透過性防波構造物の水理特性	土木学会　第17回海岸工学講演会論文集	45. 11.
近藤　俶郎	An Analytical Approach to Wave Transmission Through Permeable Structures.	Coastal Engineering in Japan, 13	45. 12.
近藤　俶郎 藤間　聡	透過性構造物の防波機能におよぼす抵抗係数と空隙率の効果	土木学会　北海道支部研究発表会論文集 27	46. 3.
近藤　俶郎	二つの水路をもつ水域の潮位と水路潮流を求める簡略解	土木学会　北海道支部研究発表会論文集 27	46. 3.
新田　登 高橋　哲躬	アスファルト合機の高温時における剪断挙動について	土木学会　第25回年次学術講演会講演集	45. 11.
新田　登 高橋　哲躬	施工時におけるアスファルト合機の特性に関する一考察	土木学会　北海道支部研究発表会論文集 27	46. 2.

荒川　卓	鉄筋コンクリートばりの許容せん断応力度とせん断補強について（実験結果による再検討）	コンクリート・ジャーナル 8 (7)	45. 7.
荒川　卓 加藤信夫 山本幹夫 今野伸一	正負繰返し荷重を受ける鉄筋コンクリート部材のせん断耐力性状について	日本建築学会大会学術講演梗概集	45. 9.
荒川　卓	鉄筋コンクリート部材の剪断設計法について	季刊誌，カラム，37	45. 10.
荒川　卓 武田　寛 山本幹夫 小島雅樹	正負繰返し荷重を受ける鉄筋コンクリート部材のせん断耐力性状について（その２）	日本建築学会　北海道支部第35回研究発表会論文集	46. 3.
小幡　守	正方形断面柱の有効温度と応力度分布について	日本建築学会　北海道支部第34回研究発表会論文集	45. 8. 29
K. Ohno M. Obata	The Movement of Actual Reinforced Concrete Building caused by the Atmospheric Temperature.	1970 Symposium in Madrid of IABSE	45. 9. 17
K. Ohno M. Obata	On the Design Provisions for Thermal Stresses	1970 Symposium in Madrid of IABSE	45. 9. 17
小幡　守 後藤康弘	L 型折板の座屈応力度について	日本建築学会大会学術講演梗概集	45. 10.
小幡　守 伊藤博夫 清水斉雄	長方形独立基礎板の応力と変形について	日本建築学会　北海道支部第35回研究発表会論文集	46. 3. 27
小幡　守 城　攻 荒井康幸	連続体の曲げせん断振動解析（その１） —数値解法と等断面体の固有値解析—	日本建築学会　北海道支部第35回研究発表会論文集	46. 3. 27

機　械　系（機械工学科，産業機械工学科，二部機械工学科）

内藤正鄰 浜田恒平 高橋　宏	鋳鉄の衝撃引張に関する実験	第14回材料研究連合講演会	45. 9. 2
内藤正鄰 浜田恒平 相沢久司	円周切欠を有する炭素鋼の衝撃引張試験	日本機械学会　第14回講演会	45. 10. 18
内藤正鄰 浜田恒平 本村和秀 松井信行	円錐型薄膜圧力容器の応力解析	精機学会　北海道支部第２回学生卒業研究発表会	46. 3. 8
内藤正鄰 浜田恒平 志摩秀人	応力波の反射率透過率に関する実験及び解析	精機学会　北海道支部第２回学生卒業研究発表会	46. 3. 8
内藤正鄰 浜田恒平 相沢久司 千葉　徹	円周切欠鋼材の衝撃引張に関する実験	精機学会　北海道支部第２回学生卒業研究発表会	46. 3. 8
奥田教海	混流ポンプの羽根曲面設計に関する一知見　第２報	日本機械学会　第47期総会講演会講演論文集 No. 700-7	45. 4. 2
奥田教海 海鉾武司	円管内における粒体の水力輸送　第５報	日本機械学会　第48期全国大会講演論文集 No. 700-15	45. 10. 10

奥田教海 遠藤剛 一場久美	物体形状のキャビテーション発生に及ぼす影響　第4報	日本機械学会　北海道支部第14回講演論文集 No. 702-1	45. 10. 18
海鉾武司 花岡裕	タンクより流出する高温水の渦形成に関する実験的研究 (常温水での特性)	北海道科学研究報告書 (一般研究) 昭和45年度	45.
林重信 沢則弘	芯型石油コンロにおける燃焼火炎の特性について	燃料及び燃焼 **37** (9)	45. 9.
林重信 沢則弘	四サイクル機関の過渡時における燃焼特性	日本機械学会　北海道支部第14回講演論文集	45. 10. 18
伊原進 星野悟	歯車軸のねじり振動 (バックラッシュの影響)	精機学会　北海道支部第2回学生卒業研究発表会	46. 3. 8
内田庄吉 富士和成 星野悟	摩擦振動の実験	精機学会　北海道支部第2回学生卒業研究発表会	46. 3. 8
横内弘宇 星光一 野呂田建二	普通鋼におけるベラークの挙動に関する研究	精機学会　講演前刷	45. 10.
田島琢二 横内弘宇 星光一 斉藤勝政	急停止装置を用いた単砥粒による切くず生成機構の観察	精機学会　講演前刷	45. 10.
岸浪建史 斉藤勝政 横内弘宇	有限要素法による工具刃先の変形解析	精機学会　講演前刷	45. 10.
斉藤図 岸浪紘機	ナフタリン昇華法による水平円管群の熱伝達率について	日本機械学会　北海道支部第14回講演論文集	45. 10.
斉藤図 岸浪紘機	円管群の熱伝達に関する無次元表示の考察	日本伝熱研究会北海道支部研究会	45. 11.
斉藤図 岸浪紘機	物質伝達による熱交換器伝熱特性の実験的研究	冷凍, **46** (519)	46. 1.
花岡裕	冷凍機の成績係数に関する一考察	日本機械学会　第4回空気調和, 冷凍連合講演論文集	45. 4. 21
花岡裕 奥田教海 山岸英明 小室隆義 村尾秀勝	タンクより流出する水の渦形成について —各種プロフィールの実験的理論的考察—	精機学会　北海道支部第2回学生卒業研究発表会	46. 3. 8
菊地千之 田中雄一	高速度鋼工具の拡散度耗に関する研究	精機学会　秋季大会	45. 10. 6
菊地千之 田中雄一	電解加工の基礎的研究	精機学会　秋季大会	45. 10. 6
塚田聡 田中雄一 菊地千之	CaSi 脱酸鋼の被削性に関する研究 (第1報) 超硬合金の拡散焼鈍モデル実験	精機学会　北海道支部第2回学生卒業研究発表会	46. 3. 8
中島明一 山村秀美 菊地千之	$3\frac{1}{4}$% Si-Fe 合金単結晶の圧延による再結晶の Nucleation Process について	精機学会　北海道支部第2回学生卒業研究発表会	46. 3. 8
小門純一 田下和男	運搬用鋼索の張力測定について	日本鉱業会春季大会	46. 3. 30

赤木　盈 塚原　実	ガソリン機関の燃焼膨張行程における HC 濃度	日本機械学会　北海道支部第14回講演会	45. 10. 18

数　物　系（一般教育数学，物理）

山村　秀美 中江　仁	珪素鋼の 10～50% 圧延による再結晶	日本金属学会　66回大会	45. 4. 9
中江　仁 奥山　憲一 山村　秀美	珪素鋼の残留磁気値について	日本金属学会　66回大会	45. 4. 10
松浦　義昭 中江　仁 山村　秀美	再結晶核形成について	日本金属学会　北海道支部昭和45年春期大会	45. 6.
中江　仁 田頭　孝介 山村　秀美	珪素鉄における核成長について	日本金属学会　67回大会	45. 10. 13
松浦　義昭 中江　仁 山村　秀美	粗大結晶粒珪素鋼板の再結晶	日本金属学会　67回大会	45. 10. 13
中島　明一 山村　秀美 菊地　千之	$3\frac{1}{4}$% Si-Fe 合金単結晶の圧延による再結晶の Nucleation process について	精機学会　北海道支部第２回学生卒業研究発表会	46. 3. 8
保志　賢介	結晶歪と協力現象 II	日本物理学会	45. 4. 4

CONTENTS

Science and Engineering

Vol. 7, No. 2 Sep., 1971 Whole No. 21

On the Changes the Mechanical Properties of Plain Carbon Steels by Thermal Cycling . . . . . H. Miura 2 (1) 393

On the Changes in the Transmission Electron Micrograph in Low Carbon Steels by Thermal Cycling . . . . . H. Miura 2 (13) 405

On the Fixation of the Standard Electric Charge by Water Drops . . . . . K. Orikasa 2 (25) 417

A Virtual Computer for Education and its Simulator . . . O. Yamada, T. Tukuni, I. Tukahara, K. Abe and S. Kitamura 2 (37) 429

A Unified Algorithm for Adaptive Pattern Classification . . . . . Y. Kumagai 2 (47) 439

Isotope Dilution Analysis of Potassium by an M.I.T. Type Surface Emission Mass Spectrometer . . . . . S. Nakamura 2 (51) 443

Recent Hydrothermal Activity at Noboribetsu Hokkaido . . . . . T. Abiko 2 (61) 453

Studies on Developing the Manufacturing Process of Activated Carbon by Fuidized Gasification . . . . . H. Yanai 2 (69) 461

The Secondary Activation of Petroleum (Texaco) Cracked Carbons . . . . H. Yanai 2 (83) 475

Studies on the Effective Interfacial Area in the Batch Horizontal Stirred Vessel . . . . . K. Ando, M. Hachiyanagi, N. Naito and H. Tabo 2 (91) 483

The Geochemical Study on the Minor Constituents in Bones (VIII) On the Relation between the Manganese Content and the Age of the Bones from the Cites in Hokkaido—the Ponnai, the Kitakogane, the Wakkaoi, the Etomo, the Rebunge, the Takasago, the Usu and the Sakimori . . . . . N. Shimoda 2 (99) 491

The Geochemical Study on the Minor Constituents in Bones (IX) On the Relation between the Manganese Content and the Age of the Bones from the Foreign Countries III . . . . . N. Shimoda 2 (109) 501

The Hydrogenation of Ethylene on the Platinum Catalyst as Electrode (Part 2) On the Pressure of the Catalyst Surface of Platinum Net during Reaction . . . . . K. Fujikawa 2 (117) 509

The Geochemical Study on the Inorganic Constituents in Marine Organisms The Content of the Cupper, the lead and the Zinc in the Shellfish of the Coast of Hokkaido . . . . . H. Tanaka and N. Shimoda 2 (125) 517

A Method of Solving Some Problems in Structural Mechanics by Means of Finite Integration Transforms . . . . . S. G. Nomachi and K. G. Matsuoka 2 (131) 523

On the Tentative Design and Mechanical Property of the Composite Box Girder Bridge with Variable Cross Section and Both Hinge-Fixed Supports . . . . . S. Nakamura 2 (145) 537

Experiments on High Speed Impact Tensile Tests of the Steel (Report 2) On the Steel Bar with Round Notch . . M. Naito, K. Hamada and H. Aizawa 2 (161) 553

On the Effects of Submerged Body Shapes on Cavitation Occurrence (Part 4) . . . . . K. Okuda, T. Kaihoko, T. Endo and H. Ichiba 2 (171) 563

On the Characteristic of Liquid Surface Combustion Under the Forced Convective Diffusion (2nd Report) . . . . . S. Hayashi and N. Sawa 2 (183) 575

Effects of Work-Metal Microstructures on the Machining Characteristics in Electrochemical Machining . . . Y. Tanaka and K. Kikuchi 2 (197) 589

Set-theoretical Foundations in the Empiricist Pragmatism . . . . . Y. Kinokuniya 2 (207) 599

On a Conformal Motion of Areal Space $\overset{(2)}{A}n$ . . . . . T. Igarashi 2 (213) 605

On Definite linear Dependences and Gram-Taussky Inequality . . . . . K. Iwata 2 (215) 607

Crystal Distortion of Spinel type Oxides and Its Temperature Dependence (II) . . . . . K. Hoshi 2 (221) 613

Other Achievements in Studies for 1970 by Professors in this Institute . . . . . (225) 617

昭和四十六年九月十日印刷
昭和四十六年九月十五日発行
【非売品】

編集兼発行者　室蘭工業大学

印刷者　札幌市北三条東七丁目三四二番地　山中キヨ

印刷所　札幌市北三条東七丁目三四二番地　文栄堂印刷所
〒代二三一・五五六〇・二三一・二七二一

Printed by
BUNYEIDO PRINTING CO.
No. 342, E. 7-chome, N, 3-jo. Sapporo, Japan
Tel.: 231-5560 • 231-2711