

早稲田応用化学会報

26 卷 70 号

昭和 34 年 12 月発行

早稲田大学理工学部創設50周年記念号

巻頭言	山本研一	(1)
報文		
黒カビ菌糸の形態学的研究	宇佐美昭次	(2)
凍結によるモンモリロナイトの層間距離の変化	加藤忠藏	(6)
膠質土の精製に関する研究	田中甫, 山岸宣岳	(9)
綜説		
示差熱分析法の概略と歴史	加藤忠藏	(16)
超音速および超音速流体中における諸移動現象のアナロジーについて	平田彰	(28)
技術資料		
高圧水素熱交換器の設計資料	石川平七	(33)
会務報告		(38)

早稲田応用化学会

東京都・新宿区・早稲田大学第一理工学部応用化学科教室内

電話 (34) 2140~9・4140~9

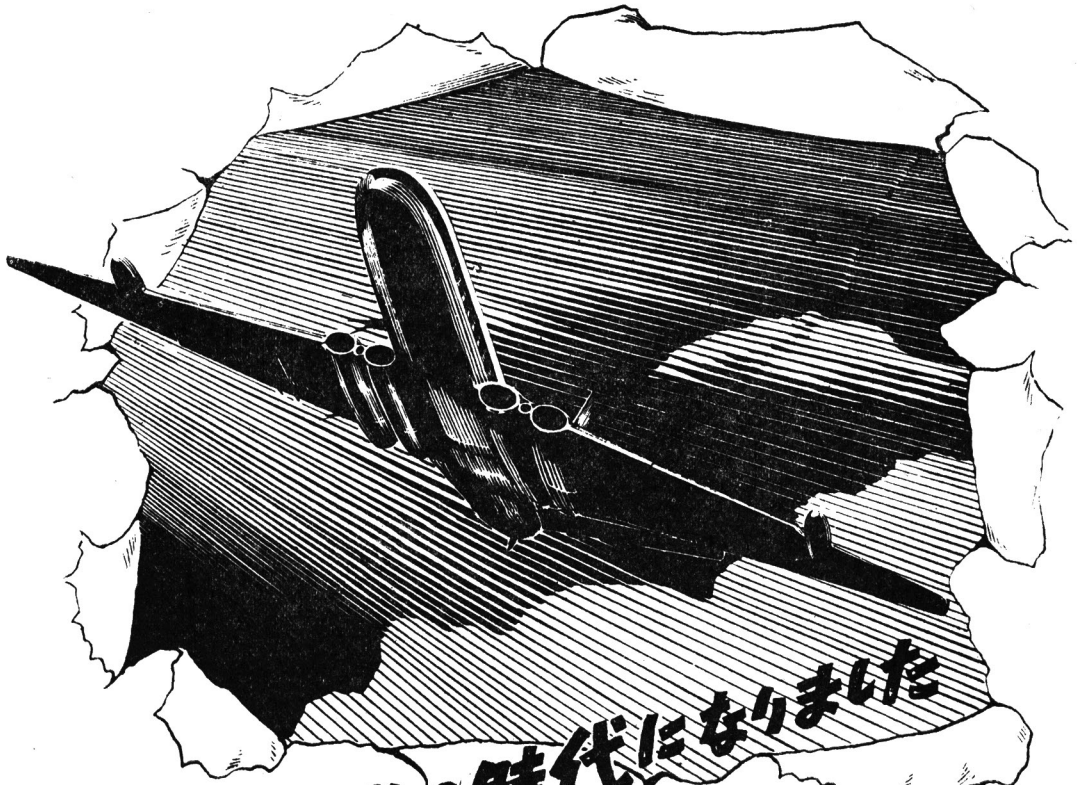
Waseda Applied Chemical Society Bulletin

Vol. 26, Dec. 1959 No. 70.

Original Paper

- Morphological Studies of Mold Mycelium in Submerged Culture.....S. Usami
Change of Basal x-ray Reflections of Montmorillonite by Freezing Treatment.....C. Katō
Study on the Manufacture of the Adsorption from the Japanese
Colloidal Earth (1).....H. Tanaka S. Yamagishi.

Published by the Waseda Applied Chemical Society
c/o Department of Applied Chemistry, School of Science and Engineering,
Waseda University, Tokyo, Japan.



ジェット機の時代になりました

耐油性目地材に

タイユシール (加熱注入タイプ)

タイユシールコールド (冷工式タイプ)

耐油性表面処理に

タイユコート (冷工式タイプ)

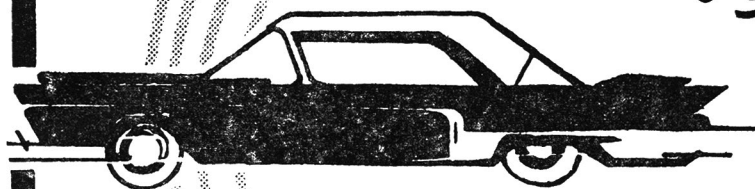
日瀝化学工業株式会社



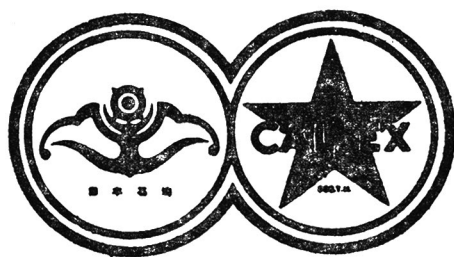
取締役社長 池田 英一

本社 東京都中央区八重州1丁目3番地 電話千代田(27)7000・5463~5
 営業所及東京工場 東京都荒川区尾久町6丁目101番地 電話東京(807)代表0161~5
 営業所及大阪工場 大阪市東淀川区堀上通り3の39 電話大阪(39)0924~5・2045・2079
 名古屋出張所 名古屋市熱田区伝馬町2丁目14番地 電話名古屋(67)3048

日本で一番使われているガソリンです。



コウモリ ガソリン



日本石油



世界一流の新鋭化工機工場川崎に完成！

化学プラントのゼネラルコントラクター

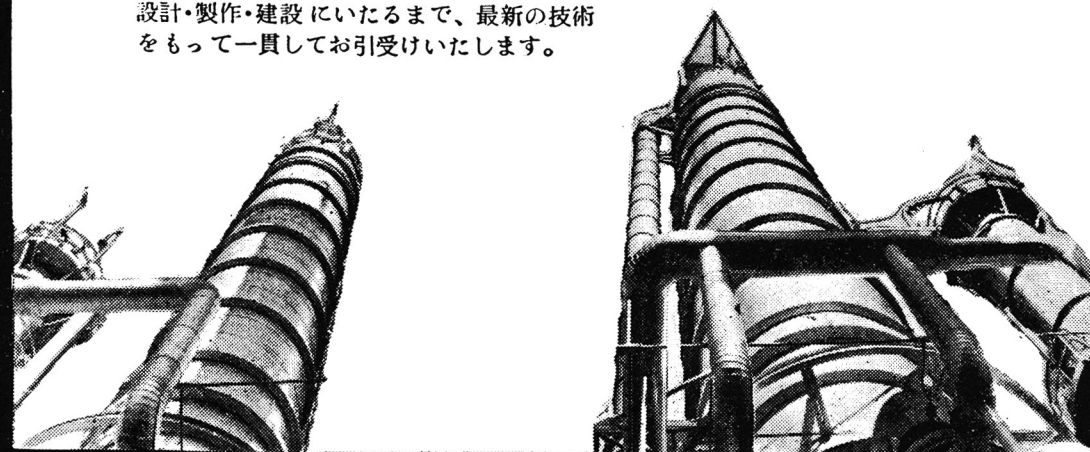


千代田化工建設

本社・東京都千代田区丸の内(東京ビル)電話20-0121(代) 工場・川崎・鶴見

良い製品は最新のプロセスから…

これが新しい化学工業の スローガンです。
千代田化工建設は、この新しい時代の要望
に応じて、化学工業装置の企業相談から、
設計・製作・建設にいたるまで、最新の技術
をもって一貫してお引受けいたします。



三代目は曲り角

理工学部創立50周年を迎えて思う

山 本 研 一 *

「売家と唐ように書く三代目」という古川柳がある。昔の家族制度の下で、初代が悪環境を脱出するため発奮し、刻苦精励して築いた身代も、三代目に至って、遊芸などに凝り、人手に渡ることになったが、売家と漢字で、しゃれて書いた字だけは中々、立派だったという意味であろう。

これは何も個人の家の興亡の場合のみに限らない。事業でも、また民族や国家のような場合でも、その興亡や盛衰の歴史をみると同じことがうかがえる。初代は今迄の悪環境を身にしてみても体験してきたため、奮励努力し悪条件を克服して成功する。二代目は初代の努力を現実に見ているし、またその強力な感化もあるので、初代以上には中々出られないが、兎に角、初代の余力でその跡目を維持してゆくことができる。しかし三代目ともなると、一代目と時代も離れその影響力も少なくなり、一方、環境も良くなって、安易に流れ易くなるため、多くは盛者必衰の定石通りの方向に向うのであろう。日本の歴史で封建国家の興亡の跡をみても、三代以上栄えた場合には三代目が大事で、余程の名君でないと続かないといわれている。

明治維新以後のわが国の政府をみても、初代の明治政府は、維新の元勳が強烈な力で統治し、植民地国家になりかけた貧弱な三島国から、半世紀の間に、国運隆盛の繁栄時代を築きあげた。二代目の大正時代も先代の余光と情勢で、なお繁栄時代を維持して、世界の五大国とか三大国とかいわれる地位にまで上ることができた。しかし三代目の昭和時代に入っては初代の感化力も薄れ、二代目の人々の押えも利かず、無軌道振りを発揮して、第二次大戦を起して滅亡し、敗戦後は衛星国家に転落した。

わが学園の場合を考えてみると大隈老候という偉大な創立者の主宰した時代から、戦前の高田、田中総長時代の二代目を経て、戦後が丁度、三代目位になる。新制大学制度が幸いし、古い“のれん”のお蔭で、わが国の一流大学中で、押されもしない地位にまでなった。学園の組織も民主化され、環境も良

くなり、経営陣や教授陣も殆んど校友に占められるようになった。その反面、安易な気分になり前にみられたような、学問、研究に対する気魄が薄れてきたように感じられる。これは学園に籍をおくこと40年の筆者の思い違いでなければ幸いである。

同じ意味でわが理工学部について考えると、創設以来50年、当時としては進歩的思想の持主であった総長大隈重信の卓見により、私学として理工系学部が初めて創立され、以来、半世紀を経たわけである。理工科をつくるということは学校経営的に非常な冒険であり、事実、学園としては多くの犠牲を払い、また幾多の困難に遭遇したのである。しかし初代の浅野応輔、山本忠興、内藤多仲などの諸先生の熱意と努力により、今日の理工学部の基礎が築かれ私学における理工系学部の存在の意義が確認された。そしてその後、わが国運の進展上、産業特に工業の発展が基盤であり、その要請に従って、順調に発展してきたが、敗戦という思わざる苦難に遭遇して、一時は全く荒廃してしまい、筆者等の二代目の時代は専ら戦争で荒廃した学部の再建に追われてきた。それも漸く落付いて現在が三代目に相当する時代に差しかかっている。

同じ様にわが応用化学科の場合を考えてみると、初代の小林久平先生から数えて、先生に師事した筆者等の時代が二代目で、現在は三代目に入ろうとしている。

三代目は弱り目のジンスクスからいうと、学園全体としても、また理工学部も、応用化学科も、共に、何れも三代目の危険な曲り角に差しかかっている。昔にくらべれば環境も良くなり、一応、体制も整ってきたが、兎角先代の苦勞も忘れ勝で、安易に流れ易い状況にある。今後、数年乃至十数年の、その有り方、如何で運命が決る曲り角にきていることを、この際、とくに肝銘して、覚悟を新たにしてお直す必要がある。(昭34.12.12)

* 本会会長

Morphological Studies of Mold Mycelium in Submerged Culture.

The effects of initial pH level on the pellet formation.

By Shoji Usami

(Abstract)

Morphological studies of mold mycelium by *Asp. niger* WU-163 were tried in the submerged culture. The mycelium grown from the spores formed pellet or pulp when initial pH level of culture medium differed. The effects of varying the range of the initial pH level from 8.0 to 2.0 were tested.

When the initial pH level was low (4.0 or below), the germination of the mold spores was accelerated and the growth of the mycelium was retarded. If higher than 5.0 of initial pH level was used, the growth of the mycelium was stimulated without increasing the germination of the spores and the mycelium formed pellet. When a higher initial pH level was used, the addition of gelatin actually stimulated pellet formation.

We concluded that the pellet formation of the mold mycelium at a higher initial pH level was brought in co-operation that retarded the germination of the spores and promoted the growth of the mycelium during initial age of the culture.

1. 緒 言

糸状菌は液内培養の場合、培養条件により大別して二つの形態の菌糸体を形成する。すなわち菌糸が不規則に絡み合った綿状のものと、小さな球状をなしたもので、前者を普通 pulp (パルプ) または filamentous type といい、後者を pellet (ペレット) または globular type と呼んでいる。

こうした菌糸体の形態はその目的物 (培養生産物) の収量にかなり変動を与えることは想像に難くない。例えば筆者の研究しているクエン酸発酵においては、一般にパルプ状の菌糸体の場合が良好な生酸をみ、ペレット状の菌糸体を形成するような菌株または培養条件では培養初期の生成酸量はパルプ状のそれを凌駕するが、培養後期における酸の蓄積が進まず、全生成酸量はパルプ状の場合に較べて劣るのが通例である。

液内培養における菌糸体の形態学的研究は最近高橋等によって物理的因子から若干検討されている。同氏等は通気、攪拌および培地の粘度などがペレット形成に与える影響を検討し、酸素溶解量がある値以上にな

るとペレットの形成がみられ、攪拌強度は激しくなるほどペレットの大きさは小さくなり遂にはパルプ状になること。また培地の粘性の増加はパルプ体の形成の導くことなどを報告している。更にペレット形成の原因については²⁾ 胞子の発芽後数時間の間に行われる菌糸の“絡み合い”ないし“凝集”によって主として行われることを述べ、従来提議されていた Foster³⁾ の説をやや修正することによって説明している。

しかしながら筆者はこうしたペレット状の菌糸体の形成は、同一の培養条件においても培地の初発に pH によって非常に大きく変化することを見出し、これがカビ胞子の発芽率および菌糸の生育の速さと密接な関係があることを明らかにした。したがって既往の研究が培養外的因子からペレットの形成を検討しているのに対し、筆者らは培養内的因子からこれを論じようとするものである。

2. 実験方法

2.1 供試菌株および培養条件 使用した菌株は筆者がクエン酸発酵に使用している黒カビで、菌株名は *Aspergillus niger* WU-163 である。培養には内容 500cc の肩付フラスコに培地 100cc をとり、振幅 7 cm, 振とう数毎分 135 往復の往復振とう機で

*早稲田大学大学院工学研究科応用化学専攻

で培養した。使用した培地の組成は次の通り。

Sucrose 140g, HH_4NO_3 2g, KH_2PO_4 2g, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0.25g, $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 0.02g, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.02g
これを 1l に定容する。培地の pH の調節には INHCl
又は INKOH を用いた。

接種に用いる孢子懸濁液は供試菌の濃厚懸濁液をよく振盪して孢子を分散させた後、ガラス口過器で口過し、トーマ計算盤上で孢子濃度を計数後、一定量づつ接種に用いる。

2・2 分析 発芽率測定 カビ孢子の発芽管の形成を観察することにより測定する。まずカビ孢子は水分を吸収してやや膨潤し、数時間後には表面にき裂を生じて発芽管を認めるようになる。これを光学顕微鏡で観察し発芽管の出現をもって発芽孢子と判定し、視野中の全孢子に対する発芽孢子の割合 (%) をもって表わす。従って一視野中に 10~20 個観察できるような濃い孢子濃度で培養し、少なくとも 200 個位を数える。計測は 1 試料が 5 分間で終了するが観測中に発芽するものの誤差は補正していない。

乾菌体重量 培地 100cc (培養フラスコ 1 本分) 中に形成された菌体を口過、洗濯し、 105°C で恒量になるまで乾燥後秤量する。[g/100cc]

ペレットの大きさ 湿潤菌体を一定量とり、この中のペレット数を数え、後これを乾燥、秤量することによって 1 個のペレットの重量が計算できる。便宜上 10,000 個のペレットの乾重量をもって表示する。

[g/Pellets of 10^4]

ペレット 1 個当りの孢子数 既知量の孢子が接種されているから、形成されたペレット数で割ればペレット 1 個当りの孢子数が計算できる。[N/Pellet]

3. 実験結果および考察

3・1 培地初発 pH とカビ孢子の発芽率

カビ孢子の発芽率と培地 pH との関係は古くから多くの報告がなされているが、その多くは発芽の最適 pH は 3~7 の間にある。しかし発芽率の pH 依存性は培地組成によってもある程度の相違が認められており、個々の菌種について一概に言うことはできない。筆者の用いている菌株は菌分離時に耐酸性のものだけを選んだ関係から既往の研究者によって認められた pH 依存性とはかなり異った関係をもっている。結果を表 1 に示す。

接種された孢子は 3~4 時間後に孢子直径が原径の 1.2~1.5 倍に膨潤し pH2.0 および 3.0 の培地では 6 時間後から発芽が認められる。供試した培地の pH 範

表 1 孢子発芽の pH 依存性

初 発 pH	孢 子 発 芽 率 %	
	8 時 間 後	12 時 間 後
2.0	35	79
3.0	26	73
4.0	20	55
5.0	6	17
6.0	0	9
7.0	0	9

囲では pH が低いほど発芽が早く、かつ早期に全孢子の発芽が完了する傾向がある。pH 5.0 以上になると発芽が非常に遅くなり pH2.0~3.0 の培地では殆んどすべての孢子が発芽してしまった時期(24時間後)においてもなお 50% 前後しか発芽が完了していない。しかしこの未発芽孢子も 50 時間経過した培養液からは未発芽孢子の認められないこと、培地中の窒素源の生理的性質のため培養後 20~30 時間経過したところから急に培地の pH がさがり pH2.0 前後になることから、初発 pH5.0 の培地でも 30~40 時間経過後はすべての孢子が発芽を完了すると思われる。(供試菌は NH_4NO_3 の NH_4 態窒素を先に同化するので酸性基が残り培地の pH がさがる) また培養条件は異なるが、一定濃度の孢子懸濁液の寒天平面培養を行えば、孢子分散率 94.6% の懸濁液から 3 日後に 95% の発芽孢子が得られることから推測される。

低い pH 培地では早く発芽が起り、かつ早期に完了することは、発芽の lag の分布に大きな意義を有してゐる。すなわち経時的に発芽率を測定し 2 時間毎の発芽孢子の % ——これは丁度発芽の lag の分布になる——を図示すると図 1 のようになる。

pH 2.0 の培地ではその分布は幅が狭くかつ高い山型をなし (pH3.0 の場合も同様である) 一方 pH 4.0 以上になると、発芽が時間的に広範囲にわたって行われるため、低い山型を呈する。

カビを利用する発酵では一般に発芽の時期を早く、かつ同期化することが必要であるといわれているが、筆者のクエン酸発酵における生酸培地の最適初発 pH が 2.4~3.9 の範囲であるということは、こうした点が点も関与しての結果であろう。

3・2 培地初発 pH と培養初期の菌糸の生育の速さ

培地初発 pH は孢子の発芽に非常に大きな因子であるが、更にその後の栄養細胞 すなわち菌糸の生育にも密接な関連を有している。菌糸の生育の速さは静置培養の場合には顕微鏡的にもその概略はうかがえる

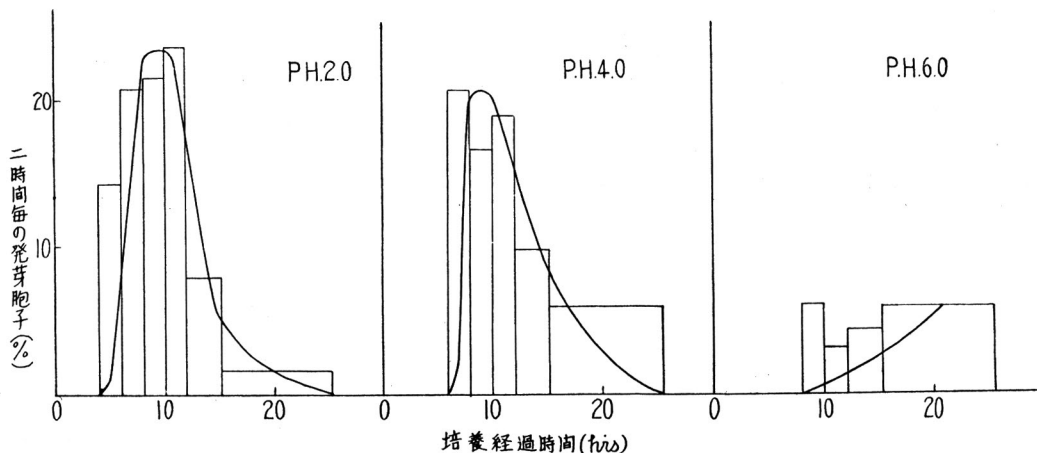


図1 培地の初発 pH と発芽の lag の分布

が、液内培養では常に同一の胞子を観測することが不可能なためわからない。しかし菌糸の太さの差異を無視すれば（実際ほとんど変わらないと思う）経時的に一定量中の生育菌糸全体の重量をはかれば、先の発芽率との関連からある程度推測することができる。図1の実験に用いた培養系での培養初期の菌糸の重量の経時変化は表の通りである。

表2 培地初発 pH と生育菌糸重量の経時変化

初発 pH	乾菌体重量 [g/100cc]				
	10時間後	25時間後	40時間後	120時間後	168時間後
2.0	0.01	0.13	0.30	1.49	2.25
4.0	0	0.19	0.49	1.48	2.16
6.0	0	0.23	0.58	1.50	1.73

培養初期における胞子発芽率の培地初発 pH の依存性は表1に示す通り pH が低い程発芽率が大きいにもかかわらず、菌糸重量は逆に pH が高い程大きい。したがって発芽した1個の胞子からの菌糸の伸びる速さは、発芽率の補正を考慮すれば培地の初発 pH が高い方がはるかに大きいことになる。しかし培養120時間経過後の菌体重量は培地初発 pH による差はみられない。

表3 培地初発 pH とペレット形成との関係

培地の初発 pH	培地にゼラチンを添加しない場合			培地にゼラチンを0.05%添加した場合		
	乾菌体重量 [g/100cc]	ペレットの大きさ [g/Pellets of 10 ⁴]	ペレット1個当りの胞子数 [N/Pellet]	乾菌体重量 [g/100cc]	ペレットの大きさ [g/Pellets of 10 ⁴]	ペレット1個当りの胞子数 [N/Pellet]
3.0	2.26*	—	—	2.45*	—	—
4.0	2.37*	—	—	1.98	2.08	105

くなり、その後では初発 pH の 5.0 以上のものは菌体の増殖が平衡に達するのに対し、初発 pH 2.0~4.0 のものではなお増加をみる。

後述のように初発 pH が 2.0 の場合ではバルブ状の菌糸体を、初発 pH 5.0 以上ではペレット状の菌糸体を形成する。黒カビによるクエン酸の蓄積は菌体の増殖とは拮抗するもので、したがって菌体の増殖が早期に完了する方が酸の蓄積が早く始まるわけである。そのため前述のようにペレットを形成する培養条件の方がバルブを形成する培養条件より培養初期の蓄積酸量が多いのである。

3・3 培地初発 pH と菌糸体の形態

次に培地初発 pH を変化させることによって生育せる菌糸体の形態がどのように変るかをみてみよう。pH を調節した培地に胞子懸濁液を用いて培地 100cc 当り胞子が 100 万になるよう接種し、7日間、30°C で培養後分析に供する。又 Foster⁽³⁾ はペレット形成の一原因として培地中に異物固体が存在する場合にはこれを核としてその周囲に菌糸が絡み合い、ペレットを形成することを指摘しているの、筆者はこれにゼラチンを用いて検討してみた。結果を表3および4にまとめて示す。

5.0	1.96	1.87	96	1.85	2.06	112
6.0	1.85	1.96	105	1.73	2.22	128
7.0	2.00	2.06	102	1.75	2.65	153
8.0	2.20	2.20	112	1.77	4.25	240

* パルプ状の菌糸体を形成

表4 ゼラチン添加量とペレット形成との関係

ゼラチン 添加量 (%)	培地初発 pH 5.0 の場合			培地初発 pH 8.0 の場合		
	乾菌体重量 [g/100cc]	ペレットの大きさ [g/Pellets of 10 ⁴]	ペレット1個 当りの胞子数 [N/Pellet]	乾菌体重量 [g/100cc]	ペレットの大きさ [g/Pellets of 10 ⁴]	ペレット1個 当りの胞子数 [N/Pellet]
0	1.96	1.87	96	1.95	2.20	112
0.02	1.97	2.00	102	1.70	3.18	188
0.05	1.85	2.06	112	1.77	4.25	240
0.10	1.93	2.50	130	1.68	4.41	263
0.15	1.88	2.80	149	1.70	4.27	250

まずゼラチンを添加していない場合をみると、初発 pH3.0および4.0では完全なパルプ状で初発pH5.0以上ではペレット状となる。また初発 pHが高い程ペレットは大きくなるが、形は不揃いになる。そしてペレット1個の形成にあづかる胞子数は約100個でpH5.0~8.0の間で殆んど同じである。

培地にゼラチンを添加することはペレットの形成を促す。培地に0.05% (0.5g/l) 添加すると初発pH4.0でもペレットの形成がみられ、初発 pHが高くなるにつれてその大きさは著しく大きくなる。そしてペレット1個の形成に関与する胞子数も増大する。ゼラチン添加量を増すとペレットの大きさも大きくなる。この傾向は初発 pHが高い程著しい。使用したゼラチン濃度では培地の粘性にはほとんど変化がないので、異物固体として影響を与えているものと思われる。

3・4 考察

カビ胞子(ここでは *Asp. niger* WU-163 の分生胞子を意味する)はその発芽に際して複雑な栄養要求を行うが、そのうち特に胞子周囲の pH ということが非常に大きな因子を占めている。そして培地の初発 pH が 2.0~3.0 の範囲では極めて短時間に発芽するし、その lag の分布の範囲も狭い。他方培地の初発 pH が 5.0以上になると発芽が非常におくれ、少しづつ発芽するためその lag の分布範囲も広くなる。しかしながら、一旦発芽すると菌糸の伸びの速さは高い初発 pH 値の方が大きく、低い pH 環境におかれた場合の数倍に達する。

菌糸体のペレット形成は菌糸相互の凝集によるものであり、その結合しようとする傾向は菌糸の長さの長い、ほど分岐の多いほど大きいであろう。したがって初

発 pH の高い培地内で生育した培養初期の菌糸が、かような理由によって絡み合い易いことがペレットを形成する一つの原因と考えられる。

使用した培養条件では窒素源の生理的性質から菌体の発育にしたがい培養20~40時間後に急に培地の pH が低下し、その後の胞子の発芽および菌糸の発育は初発 pH による影響の差はみられなくなる。それゆえ、培養初期に菌糸集塊が形成されることがペレット形成のために必要なことである。そしてそのまま周囲に別の菌糸をからませ、大きく発達するのである。

培地中にゼラチンの如き異物凝塊が存在すると、菌糸の初期の絡み合いの際の核として役立つことは想像に難くない。そしてゼラチンを添加し、しかもその量を増すほどペレットの大きさおよび1個のペレットの形成にあづかっている胞子数を増加させることは、ゼラチンを核として発達した菌糸集塊(ゼラチン量の多いほど数多く形成される)が相互に再結合を行うことによるものと考えられる。そして初発 pH の高い方がその傾向が大きいのは、やはり培養初期の菌糸の伸びの速さに起因するもので、また発芽の lag の分布が広いこともおくれで発芽した胞子からの菌糸を、菌糸集塊の周りに結びつけ、更により大きなペレットへと発達するのであろう。

終りに臨み御指導を頂き又御校閲を御願した武富教授に深謝致します。

引用文献

- 1) 高橋, 山田, 朝井; 農化シンポジウム講演・昭和33年5月(京都)
- 2) 高橋, 山田, 朝井; 農化 32, 501 (1958)
- 3) J. W. Foster; Chemical Activities of Fungi P63 (1949)

Change of Basal X-ray Reflections of Montmorillonite by Freezing Treatment

By Chuzo Kato

(Abstract)

The change of basal x-ray reflections of montmorillonite by freezing treatment was measured. 6-10% shrinkage of the basal spacing (001) was observed when montmorillonite was cooled to -40°C . The phenomenon of the shrinkage disappeared after the temperature of the sample returned to room temperature.

It was presumed that the phenomenon was caused by formation and rearrangement of ice II, III or V by freezing of the interlayer water between unit cell layer

1 まえがき

モンモリロナイトの(001)は種々の条件で変化する。その条件として次の因子が報告されている。すなわち、1) 交換性陽イオンの存在、2) モンモリロナイトが接触する液体の性質(水或は有機溶液など)、3) 上記の液体の量、4) モンモリロナイトが置かれた物理的条件などである。しかし凍結の層間距離に及ぼす影響に関しては未だ報告がないようである。その理由は層間水の状態が固体の一種であると考えられたことに基くものであろう。筆者は室温から -195°C までの低温示差熱分析¹⁾によって層間水の一部は液体状態として存在するのではないかと考えたので凍結の層間距離に対する影響について実験を行った。

凍結によって層間距離の受ける影響としては次の様に考えることができる。すなわち1) 層間水が液状であるならば、その凍結による容積膨脹のために層間距離はひろがるであろう。2) 液体状態の水の再配置或は収縮のために層間距離は小さくなるであろう。以上の相反することを想定しながらその確認のため実験を行った。

2 実 験

実験は凍結中及び凍結後の両方についてX線廻折をおこなった。写真法を使用し、直径114.6mmのカメラ全体を固体炭酸を用いて約 -40°C に冷却した。予め空試験をおこなって、冷却によるフィルムの収縮を補正した。試料としてはA. P. I. 標準試料のモンモリ

ロナイト No.26 Spur, Wyoming を用いた。またNaCl, CaCl_2 で処理したNa及びCaモンモリロナイトも試料とした。

3 実験結果及び考察

本実験に使用した試料には3.35, 1.98, 1.81, 1.54及び1.37K Xの石英の線が存在した。凍結前後のすべての試料のモンモリロナイトの特性線(4.47~4.49, 2.55~2.57, 1.69, 1.49, 1.28及び1.24K X)は同じであった。しかし凍結中に測定した001には明らかな変化がみられた。その結果を第1表に要約した。

第1表に示されるように凍結中の001には明らかな収縮があった。この変化はモンモリロナイトの004^{2,3}が石英の最強線と近接しているため、明瞭に見わけることができた。収縮の割合は層間距離の6~10%であった。モンモリロナイトの層間に一分子の水が並んだときは、その距離は12.4K Xであり、2分子のときは15.4K Xはとなる^{4,5)}。したがって本実験でえた約13K Xの001の値は1分子層の水をもったモンモリロナイトの層間距離を示しているものと思われる。

これらの水が氷点以下に冷却されたときの容積変化及び氷の変態点における容積変化を計算してみた^{6,7)}。その結果を第2表及び第3表に示した。

第2及び3表が示すように水が氷-Iになる相変化には0~22°Cにおいて常に容積膨脹がおこる。しかし水が氷-III或は氷-Vになる際には常に収縮がみられる。これらの収縮は0~22°Cにおいては2048気圧以上の圧力下でないと起らない^{6,7)}。また氷-IIIは -24.3 ~ -34.7°C においては2048~3418気圧下に氷-IIに転移

* 早稲田大学応用化学科助教

第1表 凍結処理によるモンモリロナイト 001 の変化

試料	X線分析	001	002	004
原モンモリロナイト	室温凍結	13.02K X 12.82 S	6.50K X 6.40 W	3.25K X 3.21 M
Na-モンモリロナイト	室温凍結	12.99 12.78 S	6.49 6.40 W	3.25 3.20 M
Ca-モンモリロナイト	室温凍結	13.08 12.69 S	6.51 6.35 W	3.27 3.16 M
原モンモリロナイト	凍結直後	12.91 S	6.46 W	3.27 M
	凍結後5時間	13.04 S	6.50 W	3.25 M
	凍結後24時間	13.06 S	6.52 W	3.25 M

S: Strong, M: Medium, W: Weak

第2表 水を凍結したときの相変化に伴う容積変化の1例

圧力	比容		容積変化 (氷点における)
	20°Cの水	氷点における氷	
1気圧下	1.0018	氷-I, 1.0908 (0°C)	8.9% 膨脹
2000気圧下	0.9319	氷-I, 1.0545 (-22°C)	12.26% 膨脹
		氷-III, 0.8727 (-22°C)	5.9% 収縮
3500気圧下	0.8967	氷-V, 0.8067 (-17°C)	9.0% 収縮

第3表 2100気圧下の氷の相変化に伴う容積変化の一例

氷の相変化	容積変化
氷-I → 氷-II	21.78%収縮 (-34.7°C)
氷-I → 氷-III	19.63%収縮 (-34.7°C)
氷-III → 氷-II	2.15%収縮 (-34.7°C)

し1.45~2.15%の収縮を伴う。筆者の行った測定は約-40°Cであるので、示差熱分析¹⁾の結果よりみても層間水は氷の状態にあると考えてよい。故に本実験でえた6~10%の層間距離の収縮は2000気圧以上の圧力下にある層間水が凍結して、氷-II、氷-III或は氷-Vになったと考えた方がよいことを示している。いずれにしても層間水は相当の圧力下にある水と同じ状態にあると考えることができる。この層間水がいかなる圧力下の水と同じ状態か、また凍結の際いかなる相の氷になるかは、氷の各相の転移温度前後にX線分析をおこなって層間距離の変化を測定すれば明らかになるであろう。なお水或は同じ相の氷を冷却したときの収縮は相変化に伴う容積変化の1/10以下であるので省略した。

Ca-モンモリロナイトにおける収縮はモンモリロナイトの場合より烈しかった。これは水分子がNaイオンよりCaイオンに強くひかれるためと考えられる。

凍結試料を再放置して室温にあたためるとその層間距離は時間と共に元に戻った。24時間後には完全に元の状態に戻ることを第1表は示した。この事は低温示差熱分析において-20°C前後にピークを生ずることと考え合せて、層間水は固体でなくある種の液体状態にあることを推論せしめた。

4 むすび

モンモリロナイトを-40°Cに凍結したとき、その層間距離に6~10%の収縮のみられることを見出した。これは2000気圧以上の圧力下にある層間水が凍結して氷-II、氷-III或は氷-Vになったためであろうと推論した。

本実験はミシガン大学鉱物学教室で行われた。多大の助言を賜った L. S. Ramsdell 教授(ミシガン大学)及び大坪義雄教授(早稲田大学)に深く感謝する

文 献

- 1) 加藤忠蔵: 0°C ~ -195°C における粘土鉱物の示差熱分析 窯協誌 67, 243-46 (1959)
- 2) Winkler H. G. F.: Kristallstruktur von montmorillonite, Z. Krist. (A), 105, 291-303 (1943)
- 3) Brindley G. W.: "X-ray identification and crystal structures of clay minerals" pp 126-127 (1951)

- 4) Bradley W. F., Grim R. E. and Clark W. L.: A study of the behavior of montmorillonite upon wetting, Z. Krist., (A) 97, 216—22 (1937)
- 5) Forslind E.: Crystal structure and water adsorption of clay minerals, Meddelande No. 11, Svenska Forskningsinstitutet för Cement Och Betong (1948)
- 6) Bridgmann: J. Chem. Phys., 5, 946 (1937)
- 7) Dorsey N.E.: "Properties of Ordinary Water-Substance", pp467 (1940) Reinhold Pud. Co.



下記規約により広く会員よりの原稿を募集いたします。報文、講義以外でも一般的に興味ある小文で適当なものあらば御送り下さい。

「会員の声、或は通信」の様な欄も設けたいと企画して居ります。

投 稿 規 約

- (1) 報文は本誌に掲載される前に、未発表のものである事。
- (2) 原則として図及び表を含めて、報文は5000字資料及び綜説或は講義は10,000字以内とする。又、報文には300語以内の英文要旨を付す事。
- (3) 本文に平仮名を用い、原稿用紙に横書とし、原則として常用漢字新仮名使いによること、尙原稿用紙は成可く400字詰程度のものを用いる事。

- (4) 文献は本文著者名の右肩に追番号を付し、本文の最後にその番号順に列記する事。
- (5) 図面は必ず白紙に墨書し、挿入場所を指定の事。図は本誌掲載時の大きさの数倍に丁寧に墨書し縮写を考慮して特に図中の文字は大きく記入の事。
- (6) その他投稿規約上の詳細は日本化学会投稿規定に準ずる。
- (7) 原稿の取捨、掲載区分、掲載順序は編集委員会に一任の事。又編集委員は原稿中の文字に就いて加除、修正する事あるを承認されたい。
- (8) 掲載報文、講義等に対しては別刷30部を贈呈する。
- (9) 原稿送先 東京都新宿区戸塚町 早稲田大学 第一理工学部応用化学科教室内 早稲田応用化学会編集宛

膠質土より吸着剤の製造に関する研究

(その1) 乾式粉碎分級法とその不純物

(昭和34年11月10日受理)

田 中 甫, 山 岸 宣 岳

Study on the Manufacture of the Adsoptron from the Japanese Colloidal Earth. (1)

by Hajime Tanaka, Sengaku Yamagishi

(Abstract)

For the seke of the manufacture of the adsorption from the Japanese colloidal earth, the raw material has been refined by dry method in this case.

In the 1st step the raw earth is heated to 300—400°C, and the 2nd is crushed by the rotary shock crusher, and then separated.

From the separation data, we found that the main components are the Allophane and the others are the impurities. These Impurities are magnetite, pyroxene, quartz, feldspar and limonite.

緒 言

膠質土の湿式精製に関しては既に発表したところであるが、工業的には乾式法も当然考えられるところである。本報告に於ては膠質土より吸着剤を製造する目的のために実施された乾式製造法を採用するに際し得られたる基礎的研究結果を述べんとするものである。

原料土としては尾鉱も少なく品質も良好な栃木県真岡市寺内産出の採掘土を利用した。又吸着剤及触媒製造を目的とする場合には、従来云われている様に膠質土の賦活のために 300—400°C 焼成物が良好であるので、原土を焼成したものを粉碎、分級し精製するという手順によつた乾式法である。

1 膠質土原土の粉碎

原土を乾燥したものの粉碎法については現在実験中のものにボールミルロール粉碎機、塔式粉碎機、回転衝撃粉碎機等による粉碎があるが本研究はこの中の衝撃回転輪粉碎機による実験をもとにして行った。

この粉碎機を使用しての実験条件は粉碎機に取付けである篩目と粉碎機の回転数を変化せしめたものである。この場合 6 種類の実験試料が得られた。使用した粉碎機は試験用 2 IP で、乾燥原土を粉碎機に 1 回通過せしめた時の処理量及粉碎物の粒度は次表の如くである。

第 1 表

粉 碎 機 篩 目		0. 3 mm 目	0. 5 mm 目	0. 7 mm 目	0. 7 mm 目	0. 7 mm 目	
粉 碎 機 の 回 転 数	r. p. m	3500	5000	3500	5000	3500	5000
原 土 処 理 量	kg/hr	72	117	67	80	240	300
粒 度	80mesh 上	8.80%	9.50%	18.0%	13.2%	21.1%	13.6%
	80~150mesh	7.30%	10.2%	10.0%	8.50%	14.4%	8.80%
	150mesh 下	83.9%	80.3%	72.0%	78.3%	67.5%	77.6%

(但し粉碎機篩目とは回転輪の円周部にある篩目のことである。)

2 粉碎した膠質土原土の粒度分布曲線

今粉碎物の粒度分布曲線を描くのに、これを種類の

試料についてそれぞれ標準篩で篩分し、又篩分し難いものは沈降法にて粒径に対応する質量分率を求め、粒度分布曲線を描いて比較観察すれば良いわけであるが、この場合 6 種類の実験試料のうち中間の 0.5mm 目の試料を選びこれについて粒度分布曲線を作り、こ

* 早稲田大学応用化学科副手

**東洋化成 K K 研究所

れを粉砕機で粉砕した場合の代表的な型として観察することにした。

先づこの 0.5mm 目の各回転数別に粉砕したものについてこれを標準篩で大体 20mesh 間隔に篩分し、この際篩目の細かい所は間隔を広くとり、この区間に落ちたものの質量分率を求め、次に同じ粉砕品の 150 mesh 以下のものについて沈降法により粒径に対する質量分率を求めた。その結果は第 2 表及第 3 表の如くである。

第 2 表 タイラー標準篩による粒度分布 (250mesh迄)

粒 径 範 囲 mesh	0.5 mm 目	
	3,500r. p. m.	5,000r. p. m.
20~40	2.5(%)	1.0(%)
40~60	7.5	5.8
60~80	8.0	6.4
80~100	3.3	3.7
100~120	4.0	3.1
120~150	2.7	1.7
150~200	7.5	10.1
200~250	8.4	7.8

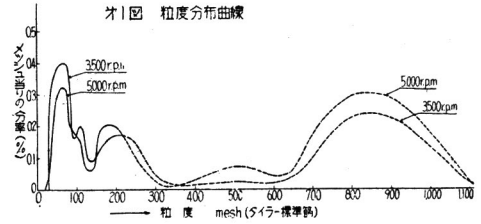
第 3 表 沈降法による粒度分布 (300mesh以下)

粒 径 範 囲		0.5 mm 目	
mesh	μ	3,500r.p.m	5,000r.p.m
310~350	45~40	1.76%	0.39%
350~400	40~35	0.88	0.78
400~470	35~30	1.17	3.13
470~560	30~25	2.05	6.26
560~720	25~20	5.58	7.83
720~920	20~15	46.62	59.51
920~1340	15~10	6.75	0.39
1340~	10~	2.52	—

上表から全体の粒度分布曲線をかきわけであるが、標準篩で求めた粒度分布は実際上 1 mesh 毎に篩分するわけには行かないのでこれを表示する場合、近似的に mesh の両端の平均をとりこれに対応する粒径としてその区間内の質量分率から更に 1 mesh 当りの分率を求めこれを以て表示した。この際に平均化の粒径範囲を狭くとれば実用上差支えないと思われる。即ちこれを以て図示したのが第 1 図である。

なおこの粒径範囲を極端に大きくとった場合は粉砕原土中には種々の夾雑物があり、これ等の比重、形状係数、質量分率も不明で平均径を求めることは困難であり、又近似的にこれを平均化しても実用上の意味を

失うことになる。



第 1 図

今第 1 図の粒度分布曲線を観察するに、粉砕品の肉眼観察の結果では、150mesh 以下のもの即ち点線で画いた部分は殆んど膠質土から成立っており、150mesh 上の粉砕品即ち実線の部分は、膠質土と夾雑物の混在したものから成立している。であるからこの粒度分布曲線は全体として硬度を異にした二つの群として観察することが出来る。即ち夾雑物を主体とする粗粒部分と膠質土を主体とする微粒部分とで、この両者が一つの粉砕系に於て粒度を異にしてすそを引いていることがわかる。又これを回転数別に観察した場合、早い回転数で粉砕したものの方が、ピークが崩れ極大が微小側へ移行して行く傾向がある。又このピークについては粗粒側即ち夾雑物の多い側に 2 つ乃至つあり、この粉砕物の示す粒度分布曲線が必ずしも単一な夾雑物から成立しているものでないことが予想される。又逆に云えばこの粉砕機でこの原土を粉砕した場合の特性曲線とも云える。

3 粉砕原土の成分、分離

上述した如く粉砕原土中にはかなりの夾雑物があることが予想される。

そこで如何なるものがどの位あるか、又これが粉砕分級等によって如何なる分布を示すかを知る手段としてこの粉砕原土の成分、分離を試みて見た。この成分分離は水を媒体として各成分の沈降比によって、重い物から軽いもの、軽いものから重いもの等を逐次分離し最後に純物質に近いものを得たのであるが、水を媒体として分離したのであるから、時間的な問題もあり微粒部分の分離は不完全さが加わると思う。

次に記載した分離法は 150mesh 以下の粉砕品を分離したときの分離法 (第 2 図参照) であるが同一手法により第一表に記してある粉砕品全部について分離を行った。(第 4 表参照)

試料: S の処理法

試料 100g を 500cc のビーカーにとり水を加えて 500 cc としよく攪拌, 10 分間静置する。10 分後静かにビーカーを傾け 500cc の別のビーカーに重質の沈澱を残

第4表 分離物の収量

0. 3 m/m 3,500 r.p.m の場合

粒 度	原土の 収 量 %	膠質土 %	中間物 %	白砂 黒砂 混 合 %	磁鉄鈷 %	半磁性物 %	合 計 %
80上	8.8	1.80	0.59	4.84	0.61	1.00	8.84
80-150	7.3	1.82	1.52	3.67	0.19	0.67	7.37
150下	83.9	55.40	24.0	6.80	0.32	0.28	86.8
合計 %		59.02	26.11	15.31	1.12	1.45	103.01

0. 3 m/m 5,000 r.p.m の場合

粒 度	原土の 収 量 %	膠質土 %	中間物 %	白砂 黒砂 混 合 %	磁鉄鈷 %	半磁性物 %	合 計 %
80上	9.5	1.30	0.40	6.27	0.66	1.02	9.65
80-150	10.2	1.32	1.41	6.82	0.49	0.38	10.42
150下	80.3	50.70	19.20	10.20	0.57	0.35	81.02
合計 %		53.32	21.11	23.29	1.72	1.75	101.09

0. 5 m/m 3,500 r.p.m の場合

粒 度	原土の 収 量 %	膠質土 %	中間物 %	白砂 黒砂 混 合 %	磁鉄鈷 %	半磁性物 %	合 計 %
80上	18.0	4.82	3.19	7.42	0.74	1.58	17.75
80-150	10.0	2.99	2.46	4.15	0.20	0.16	9.96
150下	72.9	49.90	15.00	6.77	0.31	0.24	72.22
合計 %		57.71	20.65	18.34	1.25	1.98	99.93

0. 5 m/m 5,000 r.p.m の場合

粒 度	原土の 収 量 %	膠質土 %	中間物 %	白砂 黒砂 混 合 %	磁鉄鈷 %	半磁性物 %	合 計 %
80上	13.2	2.19	1.72	7.18	0.73	1.36	13.18
80-150	8.50	1.29	1.88	4.34	0.29	0.23	8.53
150下	78.3	40.10	23.60	14.90	0.77	0.56	74.93
合計 %		43.58	27.20	26.92	1.79	2.12	101.64

0. 7 m/m 3,500 r.p.m の場合

粒 度	原土の 収 量 %	膠質土 %	中間物 %	白砂 黒砂 混 合 %	磁鉄鈷 %	半磁性物 %	合 計 %
80上	21.1	8.36	4.07	6.03	0.55	1.30	20.31
80-150	11.4	4.87	2.43	3.75	0.18	0.10	11.33
150下	67.5	49.80	9.38	7.90	0.36	1.22	67.66
合計 %		63.03	15.88	17.68	1.09	1.62	99.30

0. 7 m/m 5,000 r.p.m の場合

粒 度	原土の 収 量 %	膠質土 %	中間物 %	白砂 黒砂 混 合 %	磁鉄鈷 %	半磁性物 %	合 計 %
80上	13.6	1.66	1.21	8.42	0.84	1.54	13.67
80-150	8.80	1.22	0.98	6.04	0.42	0.35	9.01
150下	77.6	39.50	23.40	14.80	0.84	0.55	79.09
合計 %		42.38	25.59	29.29	2.10	2.44	101.77

すようにして9分通り泥漿試料を移す。

上層泥漿液：A-1の処理法

泥漿液を緩かに攪拌均等となし、500ccのビーカーを用い3等分する。各々のビーカーに水を加え500ccとなし各ビーカーの泥漿試料を順次充分攪拌する。3分間経過後最初のビーカーから順次3lのビーカーに重質沈澱を残すようにして9分通り泥漿試料を移す。残渣は少量の水を加え500ccのビーカーに全部捕集する。

上層泥漿液：A-2の処理法

残渣B-2の処理で分離した上層泥漿液を一諸にする。

泥漿液を充分攪拌均等になし、これを1lのビーカー2ヶに500ccづつ分取する。水を加えて1lとなし充分攪拌する。3分間経過後静かにビーカーを傾け3lのビーカーに重質沈澱を残すようにして9分通り泥漿試料を移す。以下様にして泥漿液を全部処理する残渣は少量の水を加えて500ccのビーカーに捕集する。

上層泥漿液：A-3の処理法

泥漿液を攪拌均等になし、これを1lのビーカーに2等分し、各々のビーカーに水を加えて800ccとなし充分攪拌する。3分間経過後静かにビーカーを傾け3lのビーカーに重質沈澱を残すようにして9分通り泥漿試料を移す。残渣は少量の水を加えて500ccのビーカーに捕集する。

上層泥漿液：A-4の処理法

上層泥漿液A-3の処理で分離した上層泥漿液と泥漿残渣B-7の処理で分離した上層泥漿液を一諸にする。

特に軽質膠質土と重質膠質土に分ける必要のあるときは一定時間泥漿液を攪拌し、静置し、上層に懸濁している膠質土の微粒子を分離採取する。分ける必要のないときはそのまま濾過を行い乾燥して膠質土主成分とする。

残渣：B-1の処理法

泥漿残液に水を加え500ccとなし充分攪拌する。3分間経過後静かにビーカーを傾け、500ccの別のビーカーに重質の沈澱を残すようにして9分通り泥漿試料を移す。

残渣：B-2の処理法

泥漿残渣に水を加えて500ccとなし充分攪拌する。3分間経過後静かにビーカーを傾け、3lのビーカーに重質の沈澱を残すようにして9分通り泥漿試料を移す。

残渣：B-3の処理法

残渣B-1の処理で分離した上層漿と残渣B-2の処理で分離した残渣と上層泥漿液A-2の処理で分離した残渣を一諸にする。

1lのビーカーに捕集し、水を加えて1lとなし充分攪拌する。5分間経過後静かにビーカーを傾け、別の1lのビーカーに重質の沈澱を残すようにして9分通り泥漿試料を移す。

残渣：B-4の処理法

残渣B-3の処理で分離した残渣と上層泥漿液A-3の処理で分離した残渣を一諸にする。

500ccのビーカーに捕集し水を加えて500ccとなし充分攪拌する。5分間経過後ビーカーを傾け別の500ccのビーカーに重質沈澱を残すようにして9分通り泥漿試料を移す。

残渣：B-5の処理法

約25ccの水を加え、ビーカーに遠心力を与え、重質沈澱物を解きほぐし、ビーカーを約60°傾けビーカーの器底を揺り動かしなから軽質物を表面に浸出させ、これを他の500ccのビーカーに注意深く静かに移し、再び約25ccの水を加え、以下同様操作を反復しながら器底に残っている少量の白砂及磁鉄鉱等を分別採集する。

残渣：B-6の処理法

約25ccの水を加えビーカーに遠心力を与え重質沈澱物を解きほぐし、ビーカーを約60°傾けビーカーの器底を揺り動しながら軽質物を表面に浸出させ、これを他の500ccビーカーに注意深く静かに、少量づつ移し再び水を加え以下同様操作を反復しながら終には膠質土を殆んど残余の重質物中に認めなくなる迄行い、他の白砂を主体とする重質物とに分別する。

重質物残渣：B-7の処理法

残渣B-6の処理で分離した重質物残渣と残渣B-5の処理で分離した重質物残渣とを一諸にする。

乾燥後マグネットにて選鉱を行い磁鉄鉱、半磁性物、白砂、黒砂混合物に分ける。

泥漿残渣：B-8の処理法

残渣B-4の処理で分離した上層泥漿液と残渣B-6の処理で分離した上層泥漿液とを併せ、1lのビーカーに捕集し、水を加え1lとなし充分攪拌する。5分間経過後ビーカーを傾け、3lのビーカーに重質沈澱を残すようにして9分通り泥漿試料を移す。残渣は乾燥し、これを膠質土を多量に含みながら、しかも不純物の分離が行われにくいので、中間的なものと云う意味から中間物とする。

4 分離物の偏光顕微鏡観察及X線回折による鑑定

上記5種の分離物について成分鑑定を行なったのであるが、この試料は純物質に近い形で分離された80 mesh 上のものを試料に供した。

各試料の成分鉱物粒子を鑑定するのに各粒子がかなり粗粒で(大部分が0.1~0.3mm程度)あるため、試料をデッキグラス上に散布し低倍率(×20)の偏光顕微鏡による観察で、各粒子の外形、色、光沢、劈開、条線の有無、光学的等方体か否かなどについて観察した。

さらにメノウ孔鉢で細かくすり、X線廻折計による鑑定を行なった。頑火輝石の決定には、鏡下で丹念にピッキングを行い、純粋の試料を得てX線解析を行なった。

その結果は次の通りである。

〔I〕膠質土：顕微鏡観察の結果、外觀非晶質ゲルではなく純物観察されなかった。

〔II〕中間物：大部分が上記膠質土(写真1中の白い部分)であり、この他に少量の褐鉄鉱ゲルが含まれている。(写真1参照)

〔III〕磁鉄鉱：殆んど磁鉄鉱のみより成る。この磁鉄鉱は大部分、円味をおびているが少数(111)面からなる完全な結晶外形を示すものがある他に少量の石英、長石類、頑火輝石をふくむ。(写真2参照)

〔IV〕半磁性：最も夾雑物にとむ、少量の磁鉄鉱が存在し、不透明、白色~黄褐色の長石類が最も多く、石英(白色乃至無色、透明~半透明)は比較的少量、頑火輝石、紫蘇輝石がほぼ等量、かなり存在する。紫蘇輝石は長柱状黒色~帯緑黒色、大部分が不透明だが少数半透明のものがある。劈開がよく発達してかなり強い真珠光沢を有している。

鉄石英(赤色、煙瓦状を否する)が極めて少量、他に岩石の微粒碎片が存在する。(写真3参照)

〔V〕白砂、黒砂混合物(白の多いもの)：大部分が石英粒子からなり長石類もかなり多い。黒色鉱物の大部分は紫蘇輝石が少量、更に少量の岩石碎片が認められた。(写真4参照)

同上(黒の多いもの)：肉眼で黒色乃至褐色を否するのは頑火輝石、紫蘇輝石であり前者の方が多量に存在する。

頑火輝石は短柱状乃至不規則塊状、鉛色、劈開がよく発達し、かなり強い真珠光沢を有する。更に石英、長石類および少量の岩石碎片をふくむ。(写真5参照)

但し写真中の記号は次の略号である。

m : magnetite, f : feldspar (長石類),

q : quartz (石英)

hy : hyperthene (紫蘇輝石), en : enstatite (頑火輝石), li : limonite (褐鉄鉱)。

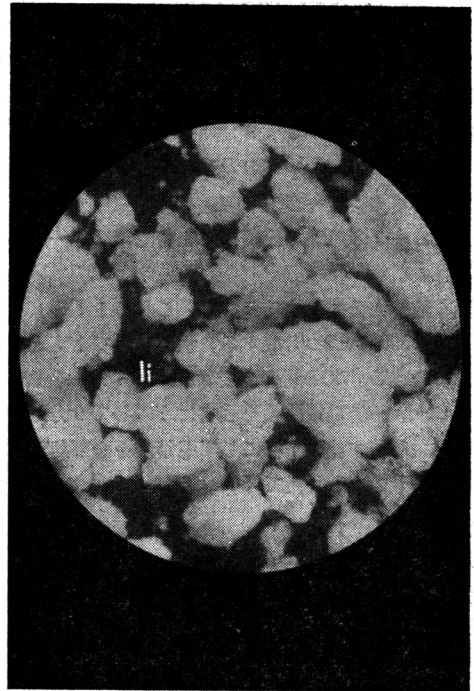


写真 1

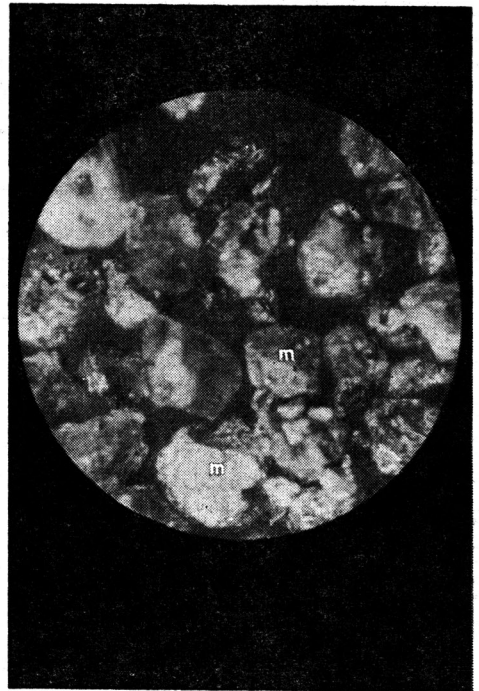


写真 2

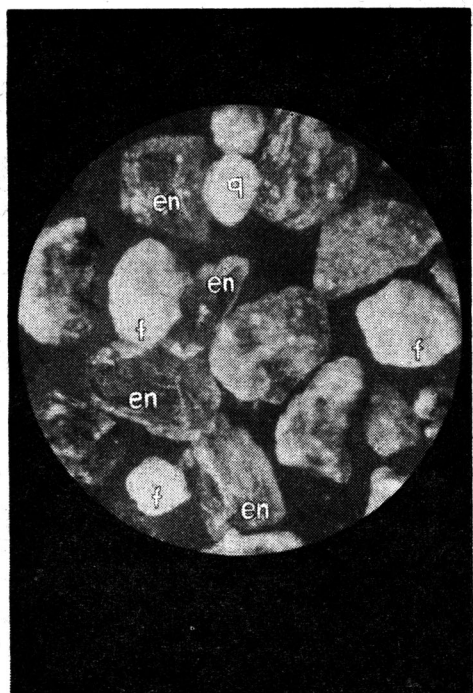


写真 3

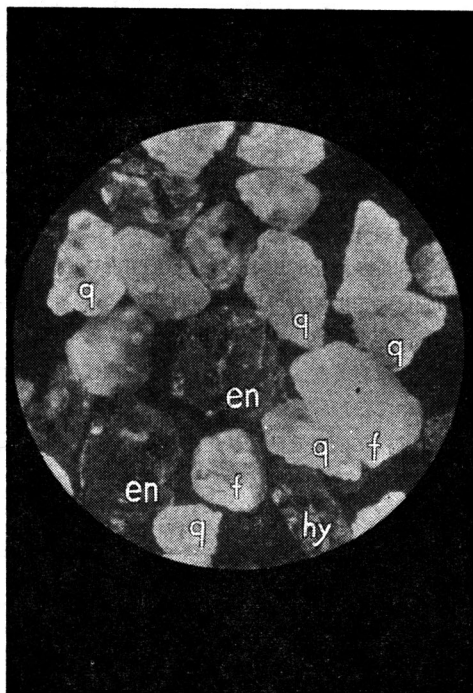


写真 5

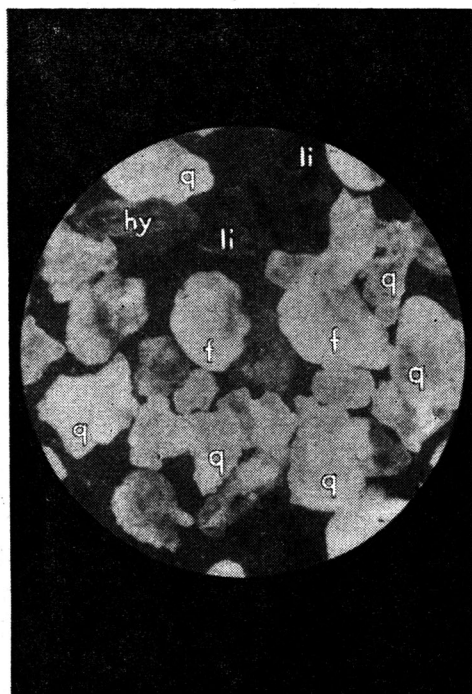


写真 4

5 総括

以上により次の諸項が明かにされた。

- (1), 乾燥原土を衝撃回転粉碎にて粉碎した試料は、粉碎機篩目の小なる程処理量は減少し微細化は進み、回転数大なる程分離効果は良好の傾向を示した。
- (2), 粉碎試料の粒度分布曲線の形より粗粒部分は複雑で原土中に各種の比重異なる夾雑物を含んでいる事を示し、又この粉碎条件範囲内では細粒部分（150目篩下）は殆んど膠質土である事が確められた。
- (3), 上記分布曲線より推定された夾雑物を明かにするために水を用い丹念に分級した結果、その比重差により原土は5種類のものに分級された。
- (4), 分離されたそれぞれの内容を偏光顕微鏡等で確かめた結果、主成分 Allophane, と思われるもの他に、磁鉄鉱、褐鉄鉱、紫蘇輝石、頑火輝石、長石類、石英類を含有する事が明かにされた。

附記：以上の研究にあたり種々御助言をうけた応用化学科石川平七教授、並びに鉱物鑑定に御協力をうけた鉱山学科大塚良平講師に深謝いたします。

I. 示差熱分析法の概略と歴史

§ 1. 示差熱分析法の概略

示差熱分析**は1887年 H. Le chatelier¹⁾ によって粘土の成分測定に始めて用いられた。その後も粘土鉱物や金属の変態などの測定に使用されたが、報告は数多いものとは言えなかった。しかし1940年以降、特に最近においては地質鉱物、分析化学、窯業などの分野に於て dta 法に関する研究やそれを利用した実験例が数多く報告されるようになった。

応用範囲は多岐にわたり、天然鉱物としては粘土鉱物のみならず炭酸塩鉱物、磷酸塩鉱物、造岩鉱物におよび、窯業方面ではセメント、耐火物の成分決定、水和機構の研究からガラスの溶融反応の研究にまで応用されている。一方化学における利用は数年前までは殆んど報告がみられなかったが最近になって各種の水酸化物や塩類、例えば硝酸塩、炭酸塩、過塩素酸塩や種々の有機物、例えばベンゾール、安息香酸、各種脂肪酸、石鹼、石炭などの研究例が報告されている。有機物の場合には装置を工夫して真空中或は CO₂, N₂ などの特殊雰囲気中でおこなう実験が多くなっている。

示差熱分析法は少量の物質を一定の速度で加熱するとき、物質に生ずる熱変化を測定して dta 曲線として表わし、曲線の特性によって研究を行うものである。熱変化を生じない中性物質と試料を容器にとり、示差熱電対で結び一定の速度で加熱するとき、吸熱あるいは発熱反応の変化が生じると、示差熱電対に温度差を生ずる。温度差によって生じた起電力が曲線のピークとなってあらわれるわけである。

dta 装置には一定の型式はなく、各研究者がそれぞれ装置を工夫して、各自の条件で実験しているので各研究者の実験結果を比較しても一致しないことがある。できるならば一定の実験装置或は条件で各研究者が実験することが望ましい。

現在各研究者によって相違している装置や実験条件の主な点は次の4つに分けることができる。すなわち (1) 炉の型：水平式と垂直式に大別できる。

- その形は多くは円筒型で移動式になっている。
- (2) 試料容器及び同支持器：各種の形のものが工夫されており実験結果に大きな影響を与える。
 - (3) 記録装置の型式：直読式、写真法記録式、自動記録式などがある。
 - (4) 温度調節の型式：手動式と自動調節式がある。炉の温度上昇は 2°C/分から 15°C/分位までが用いられている。

dta 法における最大の問題点は再現性のある実験結果をうることである。いかに多くの実験結果を出しても再現性のないものであれば無意味である。dta において熱変化のためにあらわれる各種のピーク温度、形、大きさなどは同じ物質を使用しても種々の影響を受けて変化する。すなわち試料の純度、結晶度、粒度と粒度分布などの試料に起因するものと、加熱速度、試料容器の大きさや形、試料採取量などの装置並びに実験条件に起因するものがある。これらの点については後述する。

また重要なのは装置の感度をできるだけ上げることである。現在では 10⁻⁶~10⁻⁷volt 位の電位差を生ずる熱変化を検知しているが、さらに感度が上昇すれば今まで知りえなかった分解・変態などの微小の熱変化をも知りうるようになるであろう。これは現在優秀な直流増幅器の出現により可能になりつつある。

さらに dta の理論を確立することによって、ピークの定量的解析を容易にすることが必要にして重要なことである。

§ 2. 示差熱分析の歴史

物質を加熱するとき生ずる熱変化を測定し、記録する装置を設置した最初の人 Le Chatelier¹⁾ で 1887 年に粘土の成分決定に利用した。彼は Saladin²⁾

(1904) と共に装置の改良を行い、写真法による自記記録を初めて、金属の研究に用いたが、同一試料を用いても、厳密に同じ曲線をうることができなかった。これらの初期の研究では試料を入れた白金ルツボの中心に熱電対をおいて一定速度で加熱し、温度上昇による熱起電力の変化を検流計でよむか写真法で記録した。この結果を標準物質の場合の加熱曲線と比較した。この方法によって行われた報告には金属に関する研究

**dta と略記する。differential thermal analysis の略である。

* 早稲田大学応用化学科助教

として Gallendar³⁾ (1897), Stansfield⁴⁾ (1898), 粘土に関する研究として Wallach⁵⁾ (1913), Wahlin⁶⁾ (1913), Houldsworth 及び Cobb⁷⁾ (1922, 24) などのものがある。

1899年に Rodert-Austen⁸⁾ は試料と標準物質の間の温度差を測定する示差熱電対法を工夫した。この方法はさらに Saladin-Le Chatelier²⁾ (1904), Carpenter-Keeling⁹⁾ (1904, 07), Burgess¹⁰⁾ (1908, 12), によって改良された。Robert Austen の研究ののち、示差熱電対を用いる方法は金属学者例えば Boudouard¹¹⁾ (1903, 04), Portevin など¹²⁾ (1908, 13, 19), Rosenhain など¹³⁾ (1908, 10, 15), Rengade¹⁴⁾ (1909), Broniewski¹⁵⁾ など (1912, 13), Burgess など¹⁶⁾ (1913, 16, 18—197), Foate など¹⁷⁾ (1919, 21), Scott¹⁸⁾ (1919), Guertler¹⁹⁾ (1920), Werer²⁰⁾ (1922) によって利用された。

珪酸塩鉱物の研究に最初に用いたのは Fenner²¹⁾ (1912, 13, 14) である。Fenner はシリカの転移現象について研究したが、装置は本質的には現在用いられている手動一直続式のものと同様であった。Fenner の研究について珪酸塩に関する研究は Wallach⁵⁾ (1913, 14), Wohlin⁶⁾ (1913), Cobb⁷⁾ など (1915, 22, 24), Cohn²²⁾ (1924), Kurnahor など²³⁾ (1924, 26, 28), Urazov など²⁴⁾ (1924, 26) Mac Gee²⁵⁾ (1926), Sosman²⁶⁾ (1927), Spangenberg²⁷⁾ (1927) によって行われた。

地質鉱物学者によって用いられたのは Orcel²⁸⁾ (1926), Syromyatnikov²⁹⁾ (1926) によるものが最初である。

無機化学の方面では Kracek³⁰⁾ (1929), Kracek, Bouren 及び Morey³¹⁾ (1929) によって硫酸ソーダなどの転移現象や水ガラスの研究に用いられたのが初めてである。

Smyth 及び Adams³²⁾ (1923) は示差熱電対の代りに Pt の Thermocup を用いる研究を行い, Gibson³³⁾ (1928) は高圧炉を設計した。

以上は諸外国における1930年までの研究の概要でこの期間を揺らん期とすれば1930~40年は開拓期と云えよう。この期間中、理論、方法応用方面に対する幾多の努力がなされた。その中でも粘土鉱物などの研究に利用された報告が最も多い。この方面の研究には Greig³⁴⁾ (1932) Belyankin³⁵⁾ (1932), Schwiersch³⁶⁾ (1936), Caillire³⁷⁾ (1933) Orcel 及び Caillere³⁵⁾ (1933) Granger³⁹⁾ (1934), Nikogossyan⁴⁰⁾ (1934), Insley 及び Ewell⁴¹⁾ (1935), Orcel⁴²⁾ (1936), Thilo

及び Schunemann⁴³⁾ (1937), Jourdain⁴⁴⁾ (1937), Parmelee 及び Barret⁴⁵⁾ (1938), Norton⁴⁶⁾ (1936) Rode⁴⁷⁾ (1940), Ivanova⁴⁸⁾ (1940), Hendricks など⁴⁹⁾ (1940) などのものがある。

装置及び方法に関しては Goranson⁵⁰⁾ (1931), Goranson 及び Kracek⁵¹⁾ (1932), Granger⁵²⁾ (1934) Kazokov 及び Andrianov⁵³⁾ (1936), 理論に関しては Kumanin 及び Kalnen⁵⁴⁾ (1936), 歴史に関しては Menshutkin⁵⁵⁾ (1936) の研究報告がある。またこの年代に有機物の熱分析の例として初めて石鹼、脂肪酸などの転移現象に関する報告が Stull⁵⁶⁾ (1937), Vold⁵⁷⁾ (1939) によりなされた。

一方わが国においては佐藤⁵⁸⁾ (1918, 23) がカオリン族粘土に就て発表したのが最初である。これに続いて神津及び増田⁵⁹⁾ (1926) がダイアスポア・長石などについて、神津及び八木⁶⁰⁾ (1926) が apophyllite の脱水について報告した。粘土鉱物以外のものについては石灰石に関して松井及び尾藤⁶¹⁾ (1933), アルミナ・セメントについて青⁶²⁾ (1936, 38) の報告がある。しかし1940年迄のわが国における研究報告は数多くない。

1940年以降示差熱分析に関する研究や、これを応用した研究は非常に多くなり、一つ一つここに挙げる事ができない程である。大体大きく分けると基礎的なものとしては1)装置、2)方法及び実験条件、3)理論に関するもの、応用方面に於ては、1)粘土鉱物及び造岩鉱物、2)珪酸塩化合物、3)無機化合物及び有機化合物に関するものとする事ができる。dta 法の長い歴史をふり返ってみて発展の推進力となったのは1940年以前においては Orcell (仏), Insley 及び Ewell (独) Norton (米) などであり、1940年以降に於ては Hendricks, Grim, Kerr (以上米), Meckenzie (英) などである。これらの人々は数多くの研究報告を発表しているが、いずれも粘土鉱物の研究者であるのは興味深い。現在温度調節及び記録は電子管を利用して自動的のものなり、また電気炉や試料容器も種々の改良が行われている。この種の装置の出現により再現性は著しく改善され、感度の増大が可能になった。その結果 dta 曲線の理論的解析、試料容器、加熱速度、加熱時の雰囲気などに関する研究が本格的に行えるようになった。

応用方面も各分野にひろがり天然鉱物・珪酸塩化合物は勿論のこと無機化学、有機化学の方面に大いに応用されつつある。これらの1940年以降の文献については後述の各節においてのべる。

II. 示差熱分析法の理論的考察

§ 3 ピーク面積と反応熱

dta 法は試料、装置及び実験条件など種々の影響を受けて一定した値をえにくい。従って実験結果も定性なものとなって、熱変化とピークの間定量的な結果がえられない。dta 曲線にあらわれたピークと反応との関係を明らかにするため、理論的考察が特に1945年以降進められた。その方向はSpeil⁶³⁾ (1945), Kerr, Kulp 及び Hamilton⁶⁴⁾ (1949) のアメリカグループと、Arrens⁶⁵⁾ (1951), Kronig 及び Snoodijh⁶⁶⁾ (1951), Boersma⁶⁷⁾ (1955) のオランダのグループの二つに大別することができる。

いまここに一例として図2・1の様な吸熱反応を伴う dta 曲線を考えてみる。

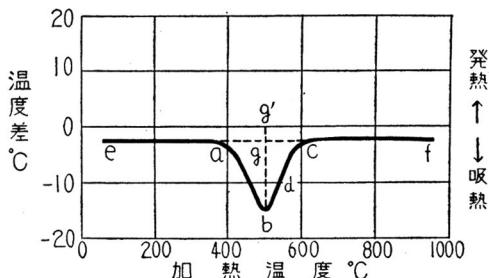


図2・1 dta 曲線の一例

a の温度以下では熱変化を生じていないため直線である。この ae 線は、試料及び標準物質の熱伝導率、比熱、比重及び輻射の相違によって上下にズレることがあるがピークの形に大きい影響を与えないから重要でない。しかし石英の α - β 転移の様に加熱の途中 (573°C) において基線の変化するものがあるから注意を要する。

a において試料は熱変化を始め、囲りの試料容器から熱を吸収し標準物質との間に温度差を生じる。この効果は b において熱の吸収が試料への熱の流入に等しくなるまで増加する。その後、熱の吸収は熱の流入に比べ急速に減少してくる。かくして b と c の間にある d において熱変化を終る。しかしこの点は正確には分らない。故に一般に a と c の間が反応の範囲として選ばれる。c は試料と標準物質の温度が再び同じになっ位置を示す。図2・1の温度差 0°C を示す直線を零線、dta 曲線の eacf を結んでえた直線を基線、bg 或は bg' をピークの高さ、ac をピークの幅、abc で囲まれた部分をピークの面積、abg 角をピークの低温側傾斜、cbg 角を高温側傾斜となづける。通常零線と基線は正確には一致しない。abc 曲線は熱変化の性

質によって対称的であることもあるし、そうでない時もある。abc 曲線にかこまれた面積と試料の反応熱について Kerr⁶⁴⁾ (1949) は次の様な関係式を報告した。

試料を試料容器その他の周囲のものと遊離して考えると熱変化による吸熱 (発熱) は ΔT の温度低下 (上昇) を引きおこす。すなわち

$$\Delta T = \frac{m (\Delta H)}{m_0 \cdot C} \quad (2 \cdot 1)$$

m : 試料中の反応物質の量

m₀ : 試料の全量

ΔH : 反応熱

C : 試料の平均比熱

しかし2・1式は試料容器から試料及び標準物質に向って流れる熱については考慮していない。これを考慮すると試料と標準物質の温度変化に対して次の式を考えることができる。すなわち試料においては

$$m \int_a^x \frac{dH}{dt} dt + g\lambda \int_a^x (T_0 - T_x) dt = m_0 C (T_x - T_a) \quad (A) \quad (B) \quad (C) \quad (2 \cdot 2)$$

標準物質においては

$$g\lambda' \int_a^x (T_0 - T_x') dt = m_0' C' (T_x - T_a') \quad (B') \quad (C') \quad (2 \cdot 3)$$

但し

t : 時間

m₀ : 試料の全量

m₀' : 標準物質の全量

C : 試料の平均比熱

C' : 標準物質の平均比熱

g : 形による恒数 (試料・標準物質とも実験的に同一とする。)

λ : 試料の熱伝導率

λ' : 標準物質の熱伝導率

T₀ : t = x の時の試料容器の温度

T_a : t = a の時の試料の中心における温度

T_a' : t = a の時の標準物質の中心における温度

T_x, T_x' : t = x の時の試料・標準物質のそれぞれの中心における温度

dH : 時間 dt 中に吸熱 (発熱) によって系から減少 (増加) した熱量

以上の式においては試料及び標準物質中の温度勾配を無視している。しかし試料と標準物質中における温度勾配は殆んど同じであり、大低の場合反応によって

引きおこされる温度差より非常に小さいから実際の実験には大して影響がないとみてよい。

(2・2)式において(A)は反応によって試料から減少或は増加した熱量である。吸熱反応の場合には dH/dt は負である。(B)は試料によって吸収された熱量である。もし試料容器に金属を使用すれば試料や標準物質の周囲には問題とする様な温度勾配はないとしてよい。

時間 x の任意の点において試料の温度を上げるに要した熱量は試料容器から流入した熱量と反応により増加或は減少した熱量の和に等しい。故に(A)+(B) = (C)となる。

(2・3)式は標準物質についてであるから(A)は存在しない。故に標準物質によって吸収された熱はその温度を上げるに要した熱(C')に等しくなければならない。

$$\begin{aligned} \text{今} \quad C' &= C + \Delta C \\ \lambda' &= \lambda + \Delta\lambda \quad \text{とする。} \end{aligned}$$

また実験的に $m_o = m_o'$ とし(2・2)式から(2・3)式を引いて整理すると次の様になる。

$$\begin{aligned} m \int_a^x \frac{dH}{dt} dt + g\lambda \int_a^x (T_x - T_x) dt - g\Delta\lambda \int_a^x (T_o' - T_x') dt &= m_o \{ C[(T_x - T_c) - (T_x' - T_a')] - \Delta C[(T_x' - T_a')] \} = m_o \\ \{ C[(T_x - T_x') - (T_a' - T_a)] - \Delta C[(T_x' - T_a')] \} & \end{aligned} \quad (2 \cdot 4)$$

$T_x' - T_x = \Delta T$ なる温度は示差熱電対によって示される。 ΔC 及び $\Delta\lambda$ は他の項と比較して小さいから省略し x の代りに C (図2・1のC点の意味)をおきかえると

$$\begin{aligned} m \int_a^c \frac{dH}{dt} dt + g\lambda \int_a^c \Delta T dt = m_o C[(T_c - T_c') - (T_a - T_a')] \end{aligned} \quad (2 \cdot 5)$$

大低の場合

$$T_c - T_c' = T_a - T_a' \quad (2 \cdot 6)$$

また反応の全熱量は次の式で表わされる。

$$m\Delta H = m \int_a^c \frac{dH}{dt} dt \quad (2 \cdot 7)$$

故に(2・5)、(2・6)及び(2・7)式より

$$m = \frac{g\lambda}{\Delta H} \int_a^c \Delta T dt \quad (2 \cdot 8)$$

すなわち abc 曲線(図2・1)にかこまれた面積は試料中の反応物質の量に比例することが分る。与えられた試料の反応熱は定ったものであり、また(2・8)式の g も定ったものであるから、実験によってピーク面

積から反応物質質量との関係を知れば定量的解析ができるわけである。面積の測定は面倒であるので実際にはピークの高さを用いることができれば甚だ簡単であるが必ずしも面積とは比例しない。これはその熱変化の種類による。

理論に関してはさらに Vold⁶⁶⁾ (1949), Kronig 及び Snoodick⁶⁵⁾ (1953), Souli⁶⁹⁾ (1952) の報告がある。Vold は Speil-Kerr と同じ結果を報告し、Snoodick は g の値を円筒形、球形などに分けて検討し、Souli は熱変化中の試料への熱伝導について批判を加えた。

§ 4 試料容器及び熱電対の影響

Speil⁶³⁾ (1945), Kerr ら⁶⁴⁾ (1949) のアメリカグループのほかオランダの研究者達も理論に関する報告を行った。例えば Boersma⁶⁷⁾ (1955) は試料容器の穴の形状、試料容器の材質の影響、熱電対のもち去る熱の影響などについて詳しく理論的解析を行った。

先づ試料の穴の形について考えると Kerr による(2・8)式は試料穴に関しては恒数 g をあげているのみであるが、Boersma はこれに具体的な数値をあげた。すなわちピークの示す面積と試料の反応熱との関係は(2・8)式と同じであるが g の代りに試料穴の形によってそれぞれ異った係数を挿入した。途中の誘導は省略するが、その式を示すと次の如くである。

円柱においては

$$\int_{t_1}^{t_2} \theta dt = \frac{g}{\lambda} \cdot \frac{a_2}{4} \quad (2 \cdot 9)$$

球においては

$$\int_{t_1}^{t_2} \theta dt = \frac{g}{\lambda} \cdot \frac{a_2}{6} \quad (2 \cdot 10)$$

平板においては

$$\int_{t_1}^{t_2} \theta dt = \frac{g}{\lambda} \cdot \frac{a_2}{2} \quad (2 \cdot 11)$$

但し

O : 示差温度 (温度差)

t : 時間

g : 単位容積あたりの試料の反応熱 (転移熱)

λ : 試料の熱伝導率

a : 試料穴の半径

以上の式は試料容器に熱伝導率の高い金属(例えばニッケル)を用いた場合には適用できるが、熱伝導率の低い陶磁器を用いた場合には適用できない。これに対しては次の式を与えた。

球においては

$$\int_{t_1}^{t_2} \theta dt = \frac{g \cdot a_2}{6} \left(\frac{2}{\lambda_c} + \frac{1}{\lambda_s} \right) \quad (2 \cdot 12)$$

但し

λ_c : 試料容器の熱伝導率

λ_s : 試料の熱伝導率

陶磁器容器の λ_c と似た λ_s をもつ試料の場合にはピーク面積は金属容器の場合の3倍の大きさになるわけである。この様に陶磁器容器は大きいピーク面積を与えるが容器内に種々の温度勾配を生じ、精密な実験には推奨できない。

さらに Boersma は試料の中心にある熱電対から反応熱の一部が逃げる効果がピーク面積に大きい影響を与えることを報告した。

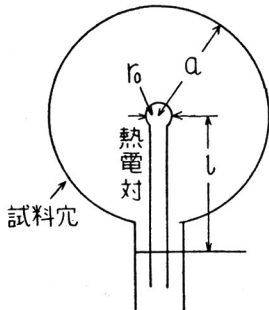


図2・2 試料穴における熱電対の位置の一例

図2・2の様に熱接点の半径： r_0 、熱電対線の断面積： A 、接点温度： θ_0 、熱電対の熱伝導率： λ_p 、熱電対が試料容器と同じ温度を示す点と中心との距離（ a より僅かに大きい距離）： l として熱電対線の持ち去る熱量 Q を次のように表わした

$$Q = \int_{t_1}^{t_2} \frac{A \cdot \lambda_p \theta_0}{e} dt \quad (2 \cdot 13)$$

また試料穴の球の場合にはピーク面積は次の様になることを示した。

$$\int_{t_1}^{t_2} \theta dt = \frac{q}{\lambda} \cdot \frac{a^2}{6} \cdot \frac{\alpha}{1 + (\wedge/\lambda)} \quad (2 \cdot 14)$$

ここに $\alpha = 1 - (\gamma_0^2/a^2) [3 - 2(\gamma_0/a)]$

$\wedge = \lambda_p (\gamma_0/l) (A/4n\gamma_0^2) [1 - (\gamma_0/a)]$

(2・14)式は $\alpha/1 + (\wedge/\lambda)$ の項が2・10式に加わった

ものと同じである。ここに α は熱電対接点に関する係数であり \wedge は熱電対線の持ち去る熱に関する係数である。また円柱に対しては次の式を示した。

$$\int_{t_1}^{t_2} \theta dt = \frac{g \cdot a^2}{4\lambda} \cdot \frac{1 - \frac{\gamma_0^2}{a^2} (1 + 2l_n \frac{a}{\gamma_0})}{1 + \frac{A}{l} \cdot \frac{\lambda_p}{\lambda_s} \cdot \frac{l_n(a/\gamma_0)}{2nh}} \quad (2 \cdot 15)$$

Boersma は Laboratorium Voor Grondmechanica において使用している装置の実測値として次の値を示した。

$$Ll = a = 0.4 \text{ cm.} \quad \gamma_0 = 0.12 \text{ cm}$$

$$A = 4 \times 10^{-3} \text{ cm.} \quad \lambda_p = 72 \text{ Joule/m. sec. } ^\circ\text{C}$$

また試料の熱伝導率を約 $0.3 \text{ Joule/m. sec. } ^\circ\text{C}$ として(2・14式の \wedge/λ に恒数を与えピーク面積を算出した。その結果熱電対線を通しての熱の流出は、ピーク面積を理論値の50%以下にした。しかし、熱電対接点の大きさも大きい影響を与え、約20%の補正の必要あることをのべた。

Sewell⁽⁷⁰⁾ (1955) も試料穴の形と熱電対線の持ち去る熱の dta ピークにあたえる影響について報告した。Sewell は dta ピーク面積を次の様に表わした。

$$\text{ピーク面積} = \omega_0 (LP_s a^2 / \lambda_s) \quad (2 \cdot 16)$$

ここに L : 試料単位重量当りの反応熱

P_s : 試料の見掛けの密度

a : 試料穴の半径

λ_s : 試料の熱伝導率

$$(2 \cdot 16) \text{式を Speil-Kerr の (2.9) 式 } \int_a^c \Delta T dt = m \Delta H / g \lambda$$

と比較してみると ω_0 が $1/g$ に相当することが分る。すなわち Sewell は試料穴の形、熱電対の持ち去る熱の影響を ω_0 なる係数で表わした。試料穴の形の相違による ω_0 値を表2・1に示した。

またカオリナイトを用いて円筒形試料穴の大きさの影響を計算し表2・2の様に示した。

計算において $P_s = 0.9 \text{ g/cm}^2$, $L = 250 \text{ cal/g}$, $\lambda_s = 0.0004 \text{ cal/cm}^\circ\text{C} \cdot \text{sec}$ と仮定した。

表2・1 金属試料容器の ω_0 の値

Sewell⁽⁷⁰⁾ (1955)

形	球	立方体	円筒			
a (試料穴半径)	$a = \text{半径}$	$2a = \text{一辺}$	$a = \text{半径}$			
高さ / 直径	—	—	1.0	1.5	2.0	∞
ω_0	0.167	0.225	0.201	0.235	0.245	0.250

$$\omega_0 = \frac{\text{ピーク面積}}{LP_s a^2 / \lambda_s}$$

熱電対は試料穴の中心に対称的にあるとし、熱電対の持ち去る熱は無視

表 2・2 金属試料容器の試料穴の大きさのピーク面積に与える影響 Sewell⁷⁰⁾ (1955)

	球	立方体	円筒：高さ / 直径			
			1.0	1.5	2.0	3.0
ピーク面積 10 ⁴ °C・sec	3.61	3.16	3.32	2.96	2.55	1.98

Sewell は熱電対のもち去る熱の影響についても計算した。すなわち熱電対からの熱の流出が半径 0.3cmの

試料穴(円筒形)によるピーク面積に与える影響について表 2・3 の様な結果を示した。

表 2・3 熱電対のもち去る熱の影響

Sewell⁷⁰⁾ (1955)

熱電対	円筒(試料穴)の高さ cm			
	0.60	0.90	1.20	1.80
アルメル・クロメル, 28 S. W. G.	37	56	71	87
アルメル・クロメル, 26 S. W. G.	29	48	63	82
Pt-Pt ₉₀ Rh ₁₀ , 32B & S Gauge	47	68	81	93
Pt-Pt ₉₀ Rh ₁₀ , 28B & S Gauge	29	47	63	82

値は熱電対による熱の流出が 0 としたときを基準としての百分率

この値は熱電対によって熱が流出しないとされたときの値を基準として%で示されている。試料の $\lambda_s = 0.0004$ cal/cm. °C・sec., アルメル・クロメルの $\lambda = 0.064$ cal/cm. °C・sec (クロメルの $\lambda 0.05$ 及びアルメルの $\lambda 0.08$ の平均値), 白金-白金, ロヂウムの $\lambda = 0.12$ cal/cm. °C・sec. (白金の $\lambda 0.17$ と白金・ロヂウムの $\lambda 0.07$ の平均値) と仮定された。計算は Stegmuller⁷¹⁾ (1953) によってもなされ同様の結果を示した。これらのことから、感度を低下せしめず、基線のフレをなくするためには、なるべく細い熱電対線を使用すること、試料中をできるだけ長く熱電対線を通すことが望ましいことが分った。また取り換える際には同じ長さのものを使用しなければならない。

Eriksson⁷²⁾ (1953) は熱電対線の長さが変らなければ、中心から少しずれても大して影響のないことを報告した。

以上の様に詳細な理論的解析がなされつつあるが dta はどうしてもさけることのできない欠陥もっている。例えば(1)試料の比熱や熱伝導率が試料の組成や密度と共に変ること、(2)熱電対による熱のもれのため、50%近い影響をピーク面積に与えること、(3)試料中には高温で収縮し、生じた空気の層が温度勾配を完全にみだしてピーク面積に高い結果を与えること、(4)ある反応においては揮発性物質を生成し、試料の大きさは変り、逃げたガスのため気孔率や熱伝導率を変化せしめることなどである。この様な現象がおきれば、ここにのべた面積と反応熱が直線関係にあるということとはもはや正しいことではなくなる。そのためこの欠

点を除去する様に試料容器の形を改良することがなされつつある。

以上のほかに示差熱電対接点穴が穴の中心にない時の誤差及び試料と標準物質の温度勾配がピークの形にあたる影響を数学的に指摘したものに Smyth⁷³⁾ (1951) の報告がある。

§ 5 反応速度

dta ピークの示す反応の速度及び反応次数を解析するところみが Murrays⁷⁴⁾(1955), Kissinger⁷⁵⁾(1956) 都築・長沢⁷⁶⁾ (1959) などによってなされた。すなわち反応による重量減少を時間の函数として表わすことにより次の式から反応速度恒数と反応次数を求めた。

$$\frac{dx}{dt} = K (1 - x)^n$$

さらに測定温度を変えて Arrhenius 式から活性化エネルギー E と Frequency factor (頻度因子) A を求めた。

$$K = Ae^{-\frac{E}{Rt}}$$

都築・長沢⁷⁶⁾ (1959) は種々の粘土鉱物の反応次数活性化エネルギー E, Frequency factor A を求めた。その結果の一部を表 2・4 に示した。

Kissinger⁷⁵⁾ (1956) はカオリナイトの分解が一次反応であると仮定し、dta ピークを解析する式を誘導した。直径 $\frac{3}{8}$ インチ、長さ $1\frac{1}{4}$ インチの白金製試料管を用いたとき、活性化エネルギー E と Arrhenius 式の A の値は重量減少法による値より小さいことを報告した。この差は試料中における熱勾配の影響であろうとする説がある。さらに小さい試料管(直径 $\frac{3}{8}$ インチ

表 2・4 粘土鉱物の分解の反応次数及び活性化エネルギー

試料	反応次数 n	$\ln A$	E kcal/mol
加水ハロイサイト, 青森県七戸	1	28	50
ハロイサイト, 愛知県飯野	1	24	48
カオリナイト, 栃木県関白鉱山	1	18	39
カオリナイト, 新潟県三川鉱山	2	17	37
モンモリロナイト, Osage, Wyoming, U. S. A	1	29	66
モンモリロナイト, 新潟県五十沢	1.5	22	50
パイロフィライト, 群馬県余地峠	1.5	19	44
方解石, 岐阜県赤坂	0.5	21	59

表 2・5 dta 法と重量減少法による活性化エネルギー E 及び A の比較

試料	活性化エネルギー Kcal/mol			Frequency Factor (log A)		
	dta 法 ($\frac{3}{8}$ インチ 試料容器)	dta 法 ($\frac{3}{8}$ インチ 試料容器)	重量減少法	dta 法 ($\frac{3}{8}$ インチ 試料容器)	dta 法 ($\frac{1}{2}$ インチ 試料容器)	重量減少法
カオリン (Florida)	38.83	40.91	42.06	7.05	8.54	8.66
カオリン (Georgia)	36.60	35.98	37.20	6.28	7.14	6.86
カオリン (Georgia)	34.97	35.79	38.81	6.11	7.33	7.10

長さ $\frac{1}{2}$ インチ) を用いての実験では活性化エネルギーは僅かに変化したが, A は重量減少よりえられたものと同じであった。これを表 2・5 に示した。

粘土鉱物の分解の研究から Kissinger は反応の次数変化はピーク温度に影響を与えず, ピークの形のみを変えることを示した。これを図 2・3 に示した。

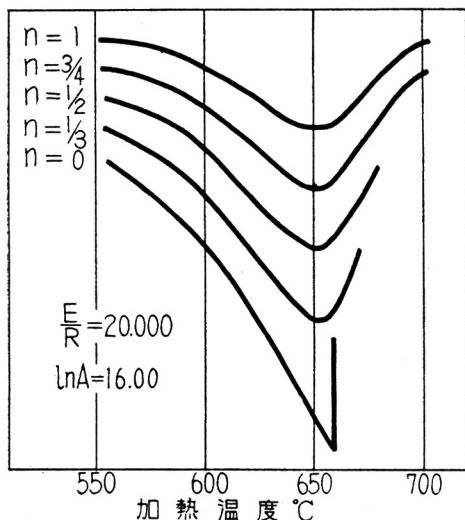


図 2・3 dta ピークと反応次数との関係

それゆえ Kissinger は “Shape Index” (形状指数) の測定を提案し, Shape Index と反応次数の関係を示した。これを図 2・4 及び, 図 2・5 に示した

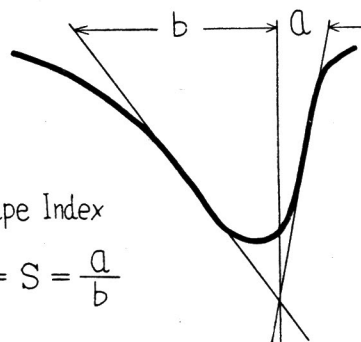


図 2・4 dta ピークの Shape Index

これに関する研究としては有機物を使用した例として Borchartd 及び Daniels⁷⁷⁾ (1957) によるものがある。

Murray 及び White⁷⁴⁾ (1955) は $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ におけるカオリンの重量変化を時間の函数として表わし各温度における分解率として表わすことを報告した。この曲線は dta 曲線と非常によく似ていたが, dta 曲線より僅かに高温側にずれていた。実験結果によるとピーク温度においては 74% が分解したにすぎなかった。さらに粘土の分解率と時間の関係から, ピーク温度, 高さを計算する式を誘導した。

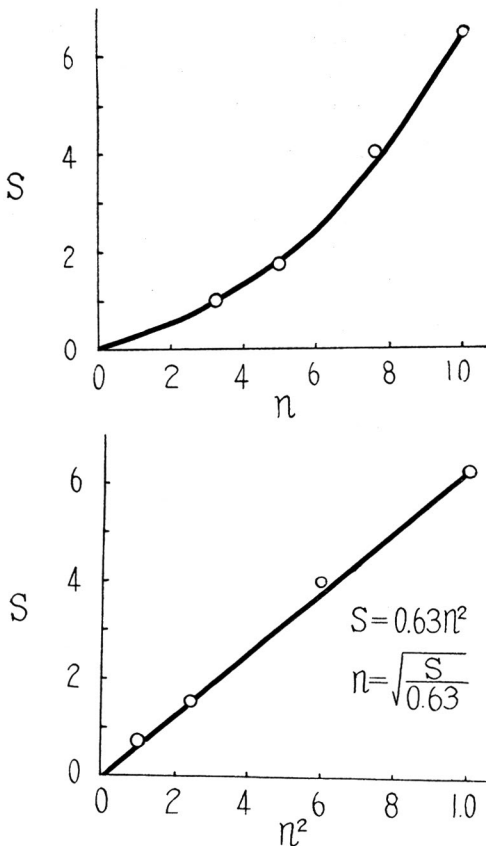


図2.5 Shape Indexと反応次数の関係

文 献

- 1) Le Chatelier H.: The action of heat on clays, Bull. soc. franc. mineral., 10, 204-11 (1887)
- 2) Saladin E.: New autographic method to ascertain the critical points of steel and steel alloys, Iron and steel metallurgy and metallography 7, 237-52 (1904)
- 3) Le Chatelier H.: New experimental disposition of Saladin's method for registration of critical points, Rev. met., 1, 134 (1904)
Gallendar H. L.: Small cyclical changes of temperature in the superficial layers of the metal of a steam-engine cylinder, Proc. Inst. Civil engrs. (London) 131, 147-268 (1897)
- 4) Stansfield A.: Phil. mag. (5) 46, 66-8 (1898)
- 5) Wallach R.: Thermal analysis of clays, Compt. rend., 157, 48-50 (1913); Magnetic

study of iron sesquioxide, ibd., 49-51 (1914)

- 6) Wohlin R.: Thermal analysis of clays, bauxites and some related substances, Silikat-z., 1, 225-9 (1913); J. soc. chem. ind. (London) 33, 78 (1914)
Thermal analysis of clays, bauxites and some allied materials, Sprechsaal 46, 719-21, 733-5, 767-9, 781-3 (1913)
- 7) Houldsworth I. H. S. and Cobb J. W.: Behavior of fire-clays, bauxite, etc., on heating, Trans. Brit. Ceram. Soc. 22, 111 37, 344-8 (1922-3), C. A. 18, 1372; 19, 2867; The behavior of clays, bauxites, etc. on heating III, Trans. Ceram. soc. (England) 23 297-92 (1924); J. soc. chem. ind. (London) 44, B500 (1925); C. A. 19, 2867
- 8) Roberts-Austen W. C.: Fifth Report to the Alloys Research Committee Proc. Inst. Mech Engrs. (London) 1, 35-102 (1899); Metallographist 2, 186 (1899); Science Abstr. 3, 89-90 (1900)
- 9) Carpenter H. C. H. and Keeling B. F. E.: The Range of solidification and critical ranges of iron-carbon alloys, J. Iron Steel Inst. (London) 65 (1), 224-42 (1904); Iron Steel Inst., May 1904; J. Soc. Chem. Ind. (London) 23, 608 (1904)
The types of structure and the critical ranges on heating and cooling of high-speed tool steels under varying thermal treatment. Collected Researches, Nat'l phys. Lab (London) 2, 52-89 (1907)
- 10) Burgess G. K.: On methods of obtaining cooling curves, Electrochem. Metal. Ind. 6, 366-71. 403 (1908); C. A. 3, 48; Nat. Bur. Standards (U. S.) Bull. Sci. Paper No. 99, 199-225 (1908); C. A. 3, 607; "The measurement of heigh temperature" John Wiley & Sons, New York (1912); C. A. 6, 1708
- 11) Boudouard O.: New method of determining the critical points of iron and steel, Compt. rend., 137, 1054-6 (1903); Brit. Chem. Abstr. 86 AII, 127 (1904); ibd., 262-3 (1904); Science Abstr. B. 7, 484 (1904)

- 12) Portevin A.: Use of differential galvanometer, *Rev. met.*, **5**, 295 (1908); *Metallurgie* **6**, 101-3 (1909); *Science Abstr. A.* **12**, 264 (1909):
Some properties of industrial electrolytic iron, *Compt. rend.* **156**, 702-5 (1913); *Science Abstr. A.* **16**, 352 (1913): Determination of the critical points of steel by the differential method, *Rev. met.* **16**, 175-92 (1919); *C. A.* **14**, 922 (1919)
- 13) Rosenhain W.: Observations on recalescence curves, *Proc. Phys. Soc. (London)* **21**, 180-209 (1908); *Eutectics, Lead-tin alloys*, *Trans. Roy. Soc. (London)* **A81**, 331-4 (1908); *Science Abstr. A12*, 114-5 (1909); Six report to the alloys research committee (1910); Some appliances for metallographic research, *J. Inst. Metals*, **14**, 22 (1915); *C. A.* **9**, 1954 (1915)
- 14) Rengade E: *Thermal Analysis and Microscopic Metallography*, Vol. Paris, 176s(1909)
- 15) Broniewski W.: *Rev. mét.* **9**, 132 (1912); The critical Points of iron, *Compt. rend.* **156**, 6 (1913); *Science Abstr. A.16* (1913); Thermo-electricity of steels, *Compt. Rend.* **156**, 1993-5 (1913); *Science Abstr. A 16*, 491 (1913)
- 16) Burgess G. K.: Preliminary note on the critical ranges of A_3 and A_2 of pure Fe, *J. Wash. Acad.* **3**, 329-32 (1913); *Science Abstr. A16*, 503 (1913); *C. A.* **7**, 3301; *Nat. Bur. Standards (J.S.) Bull.* **10**, 315-70 (1914); *Sci. Paper No.213* (1914); *Bull. Am. Inst. Mining Eng.* **1913**, 2537-91, Discussion *Ibid.* 2870-89; *C. A.* **8**, 1948; Thermal and microscopical examination of standard steels, *Bull. Am Inst. Mining Eng. No. 78*, 1093-8 (1913); *Science Abstr. A.* **16**, 502 (1913); Thermo-electric measurement of critical points of iron, *Compt. rend.* **163**, 30-2 (1916); *J. Iron Steel Inst. (London) No.2*, 258 (1916); *Science Abstr. A.* **19**, 527-8 (1916); *Nat. Bur. Standards (U.S) Bull. Sci. Paper* **296**, 1415-21 (1918-9); *C. A.* **12**, 269
- 17) Foote P. C. and Dana L. I.: Melting methods at high temperatures, *Trans. Faraday Soc.* **15**, 186-217 (1919); *Pyrometric Practice*, *Nat. Bur. Standards (U.S) Technical Paper* **170**, 326p (1921)
- 18) Scott H. and Freeman J. R.: Use of a modified Rosenhain furnace for thermal analysis, *Bull. Am Inst. Mining Met. Eng.* **1919**, 1429-35; *Nat. Bur. Standards (U.S.) Sci. Paper* **15**, 317-23 (1919-20); *C. A.* **13**, 3056
- 19) Guertler W. and Hoyt S. L.: Modification of the differential method, *Metallography part I. Principles*. New York, 1920, McGraw-Hill p157-8
- 20) Wever F.: Iron carbide, *Mitt. Kaiser Wilhelm-Inst. Eisenforsch* **4**, 67-80 (1922); *C. A.* **18**, 1460: Some remarks on the use of thermal analysis, *Mitt. Kaiser Wilhelm-Inst. Eisenforsch* **4**, 87-94 (1922); *C. A.* **18**, 2674
- 21) Fenner C. N.: Stability relations of silica minerals, *Am. J. sci.* **36**, 331-84 (1913); *Z. anorg. chem.* **85**, 133-97 (1914)(translation); *J. Wash. Acad. Sci.* **2**, 471-80 (1912); *C. A.* **7**, 579, 3945; *Z. anorg. chem.* **85**, 169(1913)²; The relations between tridymite and cristobalite, *J. Soc. Glass Tech.* **3**, 116-25(1919) *C. A.* **13**, 3100
- 22) Cobb J. W. and Houldsworth H. S.: The behavior of clays, bauxites, etc., on heating III, *Trans. Ceram. Soc. (England)* **23**, 279-92 (1924); *J. Soc. Chem. Ind. (London)* **44**, B500 (1925); *C. A.* **19**, 2867
- 23) Kurnakov N. S. and Urazov G. G.: Heating curves of Tichvinski bauxites, *Ann. inst. anal. phys. chim. (U.S.S.R.)* **2**, 495-6 (1924); *C. A.* **20**, 1044; Thermal analysis of clays and bauxites, *Ann. inst. anal. phys. chim. (U.S.S.R.)* **2**, 496-8 (1924); *C. A.* **20**, 1044; A physicochemical study of brucite and serpentines, *Ann. Inst. anal. phys. chim. (U.S.S.R.)* **3**, 485-6 (1926); *C. A.* **22**, 932; Physico-chemical investigations of a water-containing iron oxide and aluminum silicate, *Mem. soc. russe mineral*, **57**, 62-73 (1928); *Pyrophyllite and talc*, *ibid.* **57**,

- 125-39 (1928)
- 24) Urazov G.G.: Physico-chemical Investigation of Borowitscher refractory clays, *Z. anorg. Chem* **154**, 152-69 (1926); *C. A.* **20**, 3789
- 25) MacGee A. E.: The heat required to fire ceramic bodies, *J. Am. Ceram. Soc.* **9**, 206-47 (1926); *C. A.* **20**, 2233
- 26) Sosman R. B.: "The Properties of Silica" New York, Reinhold, 856p. (1927)
- 27) Spangenberg K.: Our knowledge of the changes taking place in kaolin during burning. *Keram. Rundschau* **35**, 331-6, 352-4, 370-2 (1927); *C. A.* **22**, 2448
- 28) Orcel J.: Thermal analyses of chlorites, *Compt. rend.* **183**, 565-7 (1926); *Bull. soc. franc. mineral.* **50**, 278-322 (1927); *C. A.* **21**, 878
- 29) Syromyatnikov F. V.: Chemical and physical-optical characteristics of chrysotile asbestos of the Bazhenov deposit, *Mineral' Syr'e* **9**, 682 (1926)
- 30) Kracek F. C.: The polymorphism of sodium sulfate: I. Thermal Analysis, *J. Phys. Chem.* **33**, 1281-1303 (1929); *C. A.* **24**, 1778
- 31) Kracek F. C., N. L. Bowen and Morey G. W.: The system: Potassium metasilicate-silica, *J. Phys. Chem.* **33**, 1857-79 (1929); *C. A.* **24**, 773
- 32) Smyth F. H. and Adams L. H.: System, calcium oxide-carbon dioxide, *J. Am. Chem Soc.* **45**, 1167-84 (1923); *C. A.* **17**, 2221
- 33) Gibson R. E.: The influence of pressure in the high-low inversion of quartz: *J. Phys. Chem.* **32**, 1197-1205 (1928); *C. A.* **22**, 4041
- 34) Greig J.W.: Existence of the high-temperature form of cristobalite at room temperature and the crystallinity of opal, *J. Am. chem Soc.* **54**, 2846-49 (1932); *C. A.* **26**, 4224
- 35) Belyankin D.S.: Transactions of the State Ceramic Research Institute (U.S.S.R.) **1**, 10-15 (1932)
- 36) Schwiersch H.: Thermal decomposition of natural hydroxides of aluminum and trivalent iron, *Chem. d. Erde.* **8**, 252-315(1933)
- 37) Caillere S.: Fibrous sepiolite from Madagascar, *Compt. rend.* **196**, 416-18 (1933); *C.A.* **27**, 2911: Thermal dissociation of the minerals of serpentine rocks, *Compt. rend* **196**, 628-30 (1933); *C. A.* **27**, 4193
- 38) Orcel J. and Caillere S.: Differential thermal analysis of montmorillonite (bentonite), *Compt. rend.* **197**, 774-7 (1933); *C. A.* **28**, 75
- 39) Granger A.: Thermal analysis of Clay, *Ceramique* **37**, 58 (1934); *C. A.* **28**, 7453
- 40) Nikogossyan K. S.: Nacrite, *Trav. inst. petrog. acad. sci. U. R. S. S. No.6*, 443-51 (1934); *C. A.* **32**, 6185
- 41) Insley H. and Ewell R. H.: Thermal behavior of the kaolin minerals, *J. Research Nat. Sur. Standards*, **14**, 615-27 (1935); *C. A.* **29**, 5005
- 42) Orcel J.: *Bull. soc. franc. mineral.* **59**, 163-326 (1936)
- 43) Thilo E. and Schunemann H.: Chemical investigation of silicates III, Behavior of talc toward MgO and chlorides of magnesium, cobalt and manganese on heating, *Zeit. an org. chem.* **225**, 49-63 (1935); **230**, 321-35 (1937)
- 44) Jourdain M. A.: Studies of the constituents of refractory clays by means of thermal analysis, *Ceramique* **40**, 135-41 (1937); *C.A.* **31**, 8140
- 45) Parmelee C.W. and Barrett L. R.: Some pyrochemical properties of pyrophyllite, *J. Am. Ceram. soc.* **21**, 388-93 (1938); *C. A.* **33**, 827
- 46) Norton F.H.: Critical study of the differential thermal method for identification of clay minerals, *J. Am. Ceram. Soc.* **22**, 54-63 (1939); *C. A.* **33**, 2296; Hydrothermal formation of clay minerals in the laboratory. *Am. Mineral.*, **24**, 1-7 (1939)
- 47) Rode T.W.: *Bull. da l'academic des sciences de l'Union des Republiques Sovietiques Socialistes*, 943-54 (1940)
- 48) Ivanova V.P.: The thermal properties of some minerals of the aqueous aluminosili-

- cate and magnesium silicate groups, Trudy Tret'go Soveshchaniya Eksptl. Mineral i Petrog., Inst. Geol Nauk, Akad. Nauk S.S. S.R. 1940, 114-25; Khim. Referat. Zhur. 4, No.1, 39 (1941) C. A. 37, 1677
- 49) Hendricks S. B., Nelson R. A. and Alexander L.T.: Hydration mechanism of the clay mineral montmorillonite saturated with various cations, J. Am. Chem. Soc. 62, 1457-64 (1940); C. A. 34, 4961
- 50) Goranson R.W.: The solubility of water in granite magmas, Am. J. Sci., 5th Ser. 22, 481-502 (1931); C. A. 26, 1219
- 51) Goranson R.W. and Kracek F.C.: An experimental investigation of the phase relations of $K_2Si_4O_9$ under pressure, J. Phys. Chem. 36, 913-26 (1932); C. A. 26, 3431
- 52) Granger A.: Thermal analysis of clay, Ceramique 37, 58 (1934); C. A. 28, 7453
- 53) Kaskov A. V. and Andrianov K. S.: The thermal analysis of rocks and minerals, Jubilee vol. Vernedsky, Acad. Sci. U.S.S.R. 2, 833-58 (1936)
- 54) Kumanin K. G. and Kalnen N. S.: The effect of some experimental factors on the geometrical elements of heating curves, J. Phys. Chem. U. S. S. R. 7, 405-17 (1936); C.A. 30, 7992
- 55) Menshutkin B. N.: History of thermal analysis, Ann. Secteur anal. phys.-chim., Inst. Chim. gen. (U.S.S.R.) 8, 373-406 (1936)
- 56) Stull D. R.: A semimicro-calorimeter for measuring heat capacities at low temperatures, J. Am. Chem. Soc. 59, 2726-33 (1937)
- 57) Vold R.D. and Vold M.J.: J. Am. Chem. Soc., 61, 808 (1939)
- 58) Satoh S.: Endo- and exothermic change of the kaolinite in Japan, J. Chem. Ind. (Japan) 21, 631-48 (1918); C. A. 13, 3296; Heat effects on fire clays and their mixtures, Science Repts. Tôhoku Imp. Univ., Ser. 3, 1, No. 3, 157-201 (1923); C.A. 19, 1335
- 59) Masuda M. and kôzu S.: Thermal changes and dehydration phenomena in some hydrous minerals. Sci. Repts., Tôhoku Imp. Univ. (III). 3. 32-68 (1926); C. A. 21, 1610
- 60) Kôzu S., Yagi T. and Jizaimaru S.: Dehydration phenomena of apophyllite from Maze, Japan. Sci. Repts., Tohoku Imp. Univ. 3, 69-76 (1926); C. A. 21, 1610
- 61) Matsui M., Bito K., Murayama S. and Kadono M.: The dissociation pressure of calcium carbonate I. The Method of the differential thermocouple, J. soc. Chem. Ind. Japan 36, Suppl. binding 155-7 (1933); C. A. 27, 3657
- 62) Ao T.: Synthesis of calcium aluminate by differential thermal analysis, Assoc. Japan Portland Cement Engrs., Rev. 23rd General Meeting 1936, 22-7; C. A 32, 8734; Assoc. Japan Portland Cement Engineers, Review of General Meeting 24p (1938)
- 63) Speil S.: D.t.a. of clays and aluminous materials, Tech. Pap. Bur. Min., Wash., No.664, pp 1-37 (1945)
- 64) Kerr P. F., Kulp J. L. and Hamileon P. K.: D. t.a. of reference clay mineral specimens, A.P.I. Project 49, Preliminary Report No.3 Columbia Univ. 1-48 (1949); Ceram. Abstr. 1952, 117
- 65) Arrens P. L.: A study of the differential thermal analysis of clays and clay minerals, Gravehage, Wageningen, Netherlands, 1951, Excelsiors Foto-Offset's; cf. Soil Sci. 72, No.5, 406 (1956)
- 66) Kronig R. and Snoodijk F.: Determination of heat of transformation in ceramic materials, Appl. Sci. Res., Hague, A3, 27-30(1953)
- 67) Boersma S.L.: Theory of d.t.a.: new methods of measuring and interpretation: J.Am. ceram. soc., 38, 281-84 (1955)
- 68) Vold M. J.: D.t.a., Analy. Chem., 21, 683-688 (1949)
- 69) Soule J. L.: Quantitative interpretation of d.t.a., J. Phys. radium. 13, 16-520 (1952)
- 70) Sewell E.C.: Theory of d.t.a., III, Research Note. Building Research Station, D. S. I. R. (1953); Effects of thermocouple wire on peak areas in d.t.a., Research Note. Building Research Station. D.S.I.R. (1955); "The

- differential thermal investigation of clays”
Mineral Soc., London (1957) pp65-97
- 71) Stegmuller L., D.t.a. apparatus, Sprechsaal
86, 1-8 (1958)
- 72) Eriksson E: Problems of heat flow in d.t.
a. I, II, III,
LantfrHogsk Ann., 19, 127-143 (1953); 20,
117-123 (1953); 21, 189-196 (1954)
- 73) Smyth H.T.; Temperature distribution during
mineral inversion, J. Am. Ceram. Soc.,
34, 221-4 (1951)
- 74) Murray P. and White J.: Kinetics of the
thermal dehydration of clays, IV Interpretation
of the differential thermal analysis of
the clay minerals, Trans. Brit. Ceram. soc.
54, 204-38 (1955); C.A. 13615
- 75) Kissinger H.E.: Variation of peak temperature
with heating rate in d.t.a., J. Research
Natl. Bur. Standards 57, 217-21 (1956)
(Research Paper No2712); C.A. 51, 3258
- 76) 都築芳郎, 長沢敬之助: 粘土科学の進歩(1), 技報
堂 P144-58 (1959)
- 77) Borchardt H.J. and Daniels F.: Application
of differential thermal analysis to the study
of reaction kinetics, J. Am. chem. soc., 79,
41-6 (1957); C.A. 51, 6296

4年生北海道工場 見学旅行記

恒例4年生の北海道工場見学旅行を下記の様に行った。参加者は8名で引率は加藤先生であった。

7月13日(月) 9時より函館ドックを見学。午後は1時より日本水産函館工場見学。1時間足らずで見学終了。宿は駅より2.3分の越前屋。一泊500円でまず上等の待遇。

7月14日(火) 5時に起床。函館5.30の汽車で虻田より洞爺湖へ。今日は工場見学はなく洞爺湖, 昭和新山を見学し地質学の勉強。宿の富士鉄洞爺会館は静かな良い場所で待遇も良い上に一泊三食で255円。

7月15日(水) 9時頃洞爺湖をたち輪西へ。1時より富士鉄室蘭製鉄所見学。製鉄関係の外に相当大きい化成品部門をもつ。製鉄部門も面白く北海道に来たらまず見るべきところの一つであろう。5時頃輪西をたち登別温泉に入る。本旅行中最高の三食付千円で名所(?)第一滝本館に泊る。

7月16日(木) 9時頃登別をたち王子製紙苫小牧工場見学に向う。途中白老に下車し白老アイヌ人部落を見学王子製紙苫小牧工場は洋紙生産全国一, 全国の新開用紙の三割を占める大工場で, マガジングラインダー等の大機械が見られる外, S. P. や S. C. P. に用いる重亜硫酸カルシウムをパイライトと石灰石から造る工程も見られる。やはり是非行くべき所の一つであろう。4時近く苫小牧をたちバスで50分程の支笏湖に行き泊る。王子製紙の世話で高級旅館が700円也。

7月17日(金) 9時半頃バスで千歳へ出て千歳より汽車で正午近く札幌入り。札幌には金曜会といって札幌在住の早大出身者の屋敷を食う会があり早速これに

招待され昼食を御馳走になる。札幌に金曜会に行くべし。丁度, 早大先輩の村上北海道開発庁長官も視察に来て居り同会で氏の話も聞く。午後帝国製麻札幌工場見学。これは古い小さな工場で小一時間で見学終了。夜は雪印乳業札幌会館に泊る。待遇設備より2食付530円也。

7月18日(土) 9時より雪印乳業札幌工場見学。札幌工場は古いだけで, 一番小さいとのこと。機械もあまり新しいもの, 大きいものはない。30分程で見学終りアイスクリームケツつ。あまりあっけなかったので研究室を見せてくれと頼んだが研究室は見せてもらえず, 研究所の人と応接室で一時間程懇談, 更にケツつつのアイスクリームに満足して帰る。午後北海道農業試験所畜産部月寒牧場見学。夕方定山溪に入る。宿は札幌営林局保養所の豊林荘3食530円也。

7月19日(日) 。工場見学は休み宿は東洋高圧砂川寮。一泊210円の食事代だけ。

7月20日(月) 9時から東洋高圧砂川工場見学。例によってユリロンは勿論, 尿素関係は一切見せない。結局見るものは, 硫酸, 過磷酸石灰, 液安, 硫酸ドライアイス等であるが, ガス発生炉, 炭酸ガス洗滌塔, 銅液洗滌塔, ヘレンシヨッフ炉, 超高压ガス圧縮機等見るべきものは多い。正午近く砂川をたち日高を越え, 日暮れて帯広へ。宿は帯広労働会館。一泊朝食だけで380円也。

7月21日(火) いよいよ最後の日である。トロツコに屋根をつけた様な旧式の汽車で日本甜菜糖帯広精糖所に向う。9時より2時間程見学。ビートと収穫の10月頃から冬期に運転し夏期は全く休業をする工場で, 機械の修理以外一切停止していたが一応の製造工程はわかるし面白い。日甜見学を最後に工場見学及び団体行動は終り11時頃解散した。 以上(小谷野記)

遷音速および超音速流体中における 諸移動現象のアナロジーについて

平 田 彰

1. 緒 言

第二次大戦後、ロケット、ミサイル等の超音速飛行体の発達にともない、実際の設計上の諸問題と学問的な興味とから、圧縮性境界層に関する理論的実験的研究が急速に発展して来た。一般的に音速附近あるいは音速以上の速度を持つ気体の流れでは、圧縮性の影響を無視出来ず、流体は圧縮性流体として取扱わねばならない。

これらの諸問題の中でも特に飛行体の全抵抗を支配する流体摩擦の問題と気体力学的加熱に直接影響する伝熱の問題は、圧縮性流体に関する諸移動現象のアナロジーにも関係があり、化学工学的にも非常に興味深い問題である。更に単位操作装置上のノズル、スロット等における気体の流れは主として音速域にありながら、この分野の基礎的知識の欠除から合理的扱いがなされておらず、将来この分野の発展が望まれるわけである。

城塚ら²⁰⁾はすでに圧縮性流体中における諸移動現象に関する理論的実験的研究を綜説的に論じているが、本稿では諸移動現象相互間の関係いわゆるアナロジーの立場から従来の諸研究を取まとめ、更に物質移動に関してはアナロジー論的な解析を行った。

2. 流体摩擦と伝熱のアナロジー

2-1: アナロジー

圧縮性流体に関する諸移動現象相互間のアナロジー的な取扱いは、Reynolds' Analogy を圧縮性境界層理論に適用した Van Driest¹⁹⁾ と Rubesin¹⁴⁾ の理論が重要である。Van Driest は $Pr = 1$ について、

$$\frac{(St)_{local}}{C_f/2} = 1, \quad \frac{(St)_{av}}{C_f/2} = 1 \quad \dots\dots\dots (1)$$

Rubesin は任意のプラントル数について

$$\frac{(St)_{local}}{C_f/2} = \frac{1 + (u_1/u_\infty)}{\eta_r + Pr (u_1/u_\infty)} \quad \dots\dots\dots (2)$$

ここで $u_1/u_\infty = 11.5 \sqrt{\frac{C_f}{2} \cdot \frac{T_w}{T_\infty}}$
 (Frankl & Voishel の理論⁹⁾より) $\dots\dots\dots (3)$

η_r : 温度回復係数
 乱流境界層では $\eta_r = \sqrt[3]{Pr} \quad \dots\dots\dots (4)$

更に比較的最近の研究では、Van Driest²⁰⁾ が気体力学的加熱の問題に直接適用し得る式として、(1), (2)式を次の如く整理している。

$$St = \left(\frac{1}{S}\right) \left(\frac{C_f}{2}\right) \quad \dots\dots\dots (5)$$

係数 S は非圧縮性流体では $S = Pr^{1/2}$ に相当するもので、圧縮性流体に関してはプラントル数、レイノルズ数およびマッハ数の函数として求められている。

実験的研究としては Lobb ら¹²⁾が、 $5,000 \leq R_\theta \leq 13,000$, $M_\infty = 5.0, 6.8, 7.7$ の範囲でノズル中で実験を行い、速度分布の実測より求めた摩擦係数の値と伝熱速度の実測より以上の理論に従って算出した摩擦係数の値とは $\pm 5\%$ 以内で一致したと報告している。このことから (5) 式によって表わされるアナロジー式は非圧縮性流体に関する Colburn のアナロジー理論に相当するものとして非常にすぐれた解析であると思われる。しかし物質移動を含めてのアナロジーを論ずる場合に (5) 式を使用すれば、係数 S 中にプラントル数の代りにシュミット数が入ることになり理論的実験的にも取扱いが非常に複雑となる。

2-2: 非圧縮性流体との相関性

圧縮性流体を取扱う場合に非圧縮性流体の取扱いに関連づけようとする試みが比較的古くから行われ、Jonson & Rubesin¹⁴⁾ はある適当な有効温度 T^* を見つけ出し、その温度に対応する粘度、密度等の物性値を使用して実験値を整理すれば非圧縮性流体に関する諸式、例えば

層流境界層: $C_f = 0.664 Re^{-0.5} \quad \dots\dots\dots (6)$

$St = 0.415 Re^{-0.5} \quad \dots\dots\dots (7)$

乱流境界層: $C_f = 0.0296 Re^{-0.2} \quad \dots\dots\dots (8)$

$St = 0.026 Re^{-0.2} \quad \dots\dots\dots (9)$

が圧縮性流体の場合にも通常パラメーターとして入るマッハ数 M_∞ および壁温度と自由流れの流体温度の比 T_w/T_∞ に無関係にそのまま適用出来る様にした。この有効温度 T^* はその後の研究により次式の如く表わせば良いことが示されている。即ち

層流境界層に関し

$$Jonson \& Rubesin^{14)}: \frac{T^*}{T_\infty} = 1 + 0.032 M_\infty^2 + 0.58 \left(\frac{T_w}{T_\infty} - 1 \right) \quad \dots\dots\dots (10)$$

*早稲田大学大学院工学研究科応用化学専攻化学工学専修

乱流境界層に関し

$$\text{Sommer \& Short}^{17)} : \frac{T^*}{T_\infty} = 1 + 0.035M_\infty^2 + 0.45\left(\frac{T_w}{T_\infty} - 1\right) \dots\dots\dots(11)$$

$$\text{Eckert}^{7)} : M_\infty < 5, \frac{T^*}{T_\infty} = 1 + 0.037M_\infty^2 + 0.50\left(\frac{T_w}{T_\infty} - 1\right) \dots\dots\dots(12)$$

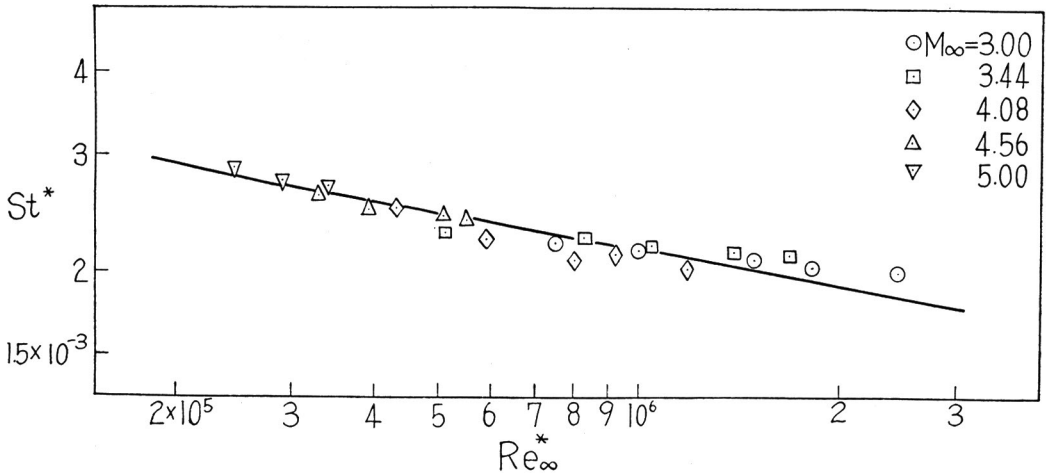
St / St_i を簡単に算出出来る近似計算法が得られている。

Sommer & Short は圧縮性乱流境界層の流体摩擦の実験で (11) 式を使用すれば、非圧縮流体に関する Kármán-Schoenherr 式

$$\frac{0.242}{\sqrt{C_F}} = \log_{10}(C_F Re) \dots\dots\dots(14)$$

に良く一致することから摩擦係数の比 $C_{f,i} / C_f$, i につ

才 | 図 : 有効温度基準の Stanton 数におよぼすレイノルズ数の影響 — Tendeland¹⁸⁾



$$M_\infty > 5, \frac{T^*}{T_\infty} = 0.70 + 0.23M_\infty^2 + 0.58 \frac{T_w}{T_\infty} \dots(13)$$

流体摩擦に関しては Sommer & Short¹⁷⁾, 伝熱に関しては Creager⁴⁾, Jack & Diaconis¹⁰⁾ Tendeland¹⁸⁾ 等が何れもこの有効温度 T^* に対応する物性値を使用して実験値の整理を行ったところ、非圧縮性流体に関する諸式と極めて良く一致した。第 1 図は Tendeland による円柱上の乱流境界層に関する伝熱の実験結果で、Sommer & Short の有効温度に関する (11) 式を使用することにより、マッハ数 M_∞ , 温度比 T_w/T_∞ に関係なく非圧縮性流体に関する (9) 式に 2~3% 以内で非常によく一致することを示している。

一般的に圧縮性乱流境界層における流体摩擦を取扱う場合には、圧縮性流体に関する摩擦係数と、それと同一レイノルズ数における非圧縮性流体の摩擦係数の比 $C_{f,i} / C_f$, i で整理するのが、圧縮性の影響や壁-流体間の伝熱の影響等を表わすのに最も有利となるが²²⁾, 前述の有効温度による整理方法を拡張させることにより摩擦係数の比 $C_{f,i} / C_f$, i および Stanton 数の比

いて次式を得ている。

$$\frac{C_{f,i}}{C_f} = \frac{1}{\left(\frac{T^*}{T_\infty}\right)} \left(\frac{\log_{10} Re_\infty}{\log_{10} \left(\frac{T^*}{T_\infty}\right) \left(\frac{\mu^*}{\mu_\infty}\right)} \right) \dots\dots(15)$$

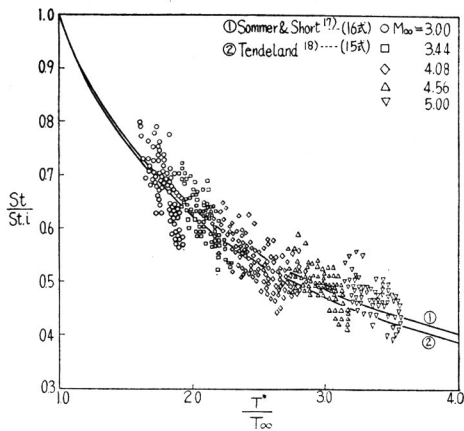
伝熱に関しては、Tendeland がこれと全く同様な手法により Stanton 数の比 St / St_i について次式を得た。

$$\frac{St}{St_i} = \left(\frac{T^*}{T_\infty}\right)^{0.18\omega - 0.82} \dots\dots\dots(16)$$

Tendeland はデータを再整理して、Stanton 数の比 St / St_i 対温度比 T^*/T_∞ でプロットしたところ第 2 図に示す如く (15), (16) 式と非常に良い一致をみた。図より明らかな様に (15), (16) 式は同一の曲線に近似し得るもので、Eckert は与えられたマッハ数 M_∞ , および温度比 T_w/T_∞ においてはレイノルズ数にほとんど無関係に次式が成立すると指摘している。

$$\frac{C_{f,i}}{C_f} = \frac{St}{St_i} = \left(\frac{\mu^*}{\mu_\infty}\right)^{0.2} \left(\frac{\rho^*}{\rho_\infty}\right) = C : \text{Const} \dots(17)$$

筆者は諸研究者により得られた実験データと以上の



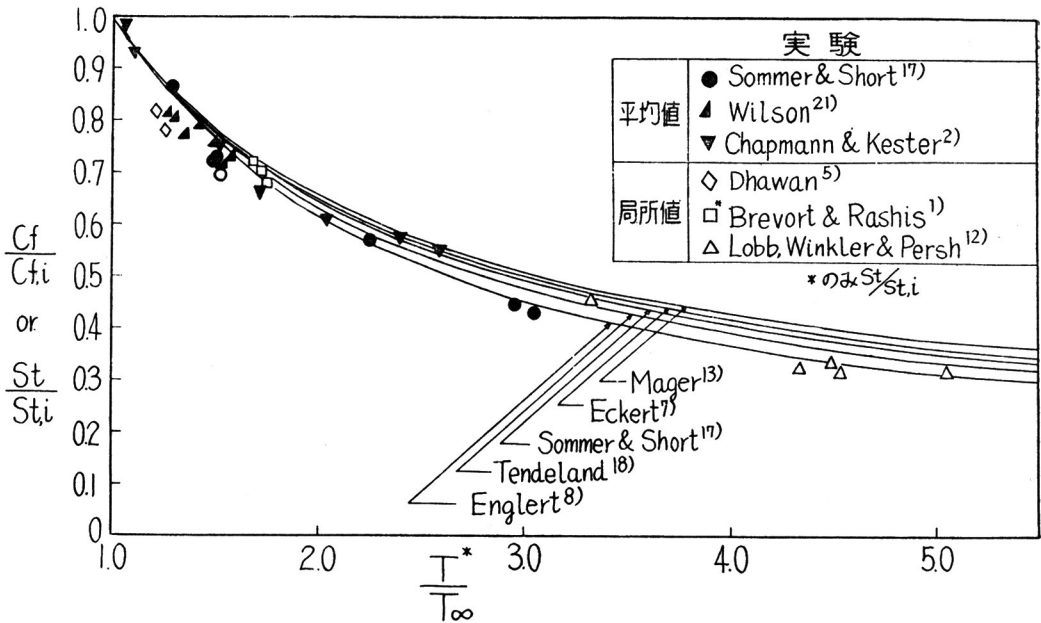
オ2図: スタント数の比と有効温度との関係
—Tendeland¹⁸⁾

(10) ~ (13) 式の性質が圧縮性流体の流動機構のみに依存して成立するものとするれば、これらの諸式は流体摩擦および伝熱のみならず更に物質移動に適用することも可能である。(17) 式の恒数Cはマッハ数 M_∞ と温度比 T_w/T_∞ のみの函数言い換えれば実験の操作条件のみの函数となり取扱いが極めて簡単で、物質移動を含めてのアナロジーを論ずる場合には最も有利なアナロジー式であると思われる。この観点から後述の如く物質移動の解析にこの取扱いを応用した。

3. 物質移動に関するアナロジー

圧縮性流体に関する物質移動の理論的実験的研究はほとんどなく、僅かに Sherwood & Bryant¹⁶⁾ による乱流境界層の空気流中における円柱からのナフタリン、チモールおよび樟腦の昇華速度を測定した実験があるに過ぎない。実験は径 1.0cm, 長さ 10cm の小型

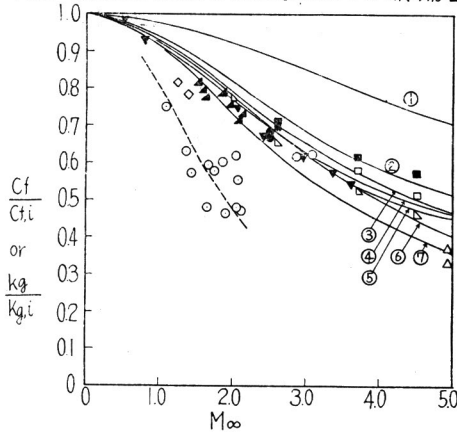
オ3図: 摩擦係数の比およびスタントン数の比と有効温度との関係



様な解析により得られた近似式とを第3図にプロットした。摩擦係数および伝熱係数に関する実験値は種々実験条件が異なるにもかかわらず諸近似式と非常に良く一致している。従って圧縮性乱流境界層に関する摩擦係数および伝熱係数は(17)式の近似式により非圧縮性の場合の値を用いてアナロジー論的に求めることが出来る。(17)式のアナロジー式は有効温度の概念から出発したものであるから、もし有効温度に関する

円柱を使用して、 $0.12 \leq M_\infty \leq 2.02$, $10^5 \leq Re_\infty \leq 2 \times 10^6$ の範囲で行われた。物質移動係数におよぼすレイノルズ数の影響は非圧縮性流体の場合と全く同じであった。更にマッハ数の影響を求める為に摩擦係数と伝熱係数の場合と同様に物質移動係数の比 kg/kg_i で整理した。実験結果と絶縁平板上の摩擦係数の比 $C_f/C_{f,i}$ に関する諸理論式および実験値との比較を第4図に示した。実験結果ではマッハ数 $M_\infty = 2$ におい

オ4図: 物質移動係数および摩擦係数におよぼすマッハ数の影響



理論

- ① Rubesin, Maydew & Varga¹⁵⁾
- ② Van Driest¹⁹⁾
- ③ Wilson²¹⁾
- ④ Extended Frankl & Voishel⁹⁾
- ⑤ Donaldson⁶⁾
- ⑥ Eckert⁷⁾
- ⑦ Engleert⁸⁾

実験

	○ Sherwood & Bryant ¹⁶⁾
局所値	△ Coles ³⁾ △ Lobb, Winkler & Persh ¹²⁾ ◇ Dhawan ⁵⁾
平均値	● Rubesin, Maydew & Varga ¹⁵⁾ ■ Coles ³⁾ ▼ Chapman & Koster ²⁾ ▲ Wilson ²¹⁾

のみ kg/kg_i

て物質移動速度が同一レイノルズ数における非圧縮性の場合より50%以上も減少することを示しているが、第3図や第4図に示される流体摩擦と伝熱に関する多くの理論的実験的研究では僅か25%程度減少するに過ぎない。この様な違いが生じた原因として Shewood & Bryant は物質移動におよぼすマッハ数の影響が流体摩擦や伝熱の場合に比し極めて大きいか、あるいは実験的誤差によるとしている。しかし筆者はこの様な定性的な結論について原報をくわしく検討した結果、(17)式の様な形で諸移動現象のアナロジーを論ずるには、物質移動係数の比 kg/kg_i でなくむしろ J-因子の比 J_D/J_{D,i} かあるいはシャウツド数の比 Sh/Sh_i を使用するべきであると思われた。そして筆者は有効温度に関する (10) ~ (13) 式の諸式が物質移動についても成立するとして、物質移動におよぼすマッハ数 M_∞、および温度比 T_w/T_∞ の影響を次の如く求め

た。

今圧縮性流体の場合にも諸移動現象のアナロジーが成立するとすれば、流体物性値を有効温度 T* で整理することにより、非圧縮性流体に関する次式が圧縮性流体の場合にも成立する。

$$(J_D)^* = \left(\frac{kg RT}{u} \right)^* (S_C^*)^{1/3} = 0.023 (Re^*)^{-0.2} \dots \dots \dots (18)$$

有効温度 T* で整理した場合と自由流れの流体温度 T_∞ で整理した場合の各項の関係は

$$\left(\frac{kg RT}{u} \right)_{\infty} = \left(\frac{kg RT}{u} \right)^* \left(\frac{T_{\infty}}{T^*} \right) \dots \dots \dots (19)$$

$$(S_C)_{\infty} = \left(\frac{\mu}{\rho D} \right)_{\infty} = \left(\frac{\mu}{\rho D} \right)^* \left(\frac{\rho^*}{\rho_{\infty}} \right) \left(\frac{D^*}{D_{\infty}} \right) \left(\frac{\mu_{\infty}}{\mu^*} \right) \dots \dots \dots (20)$$

$$(Re)^* = \left(\frac{\rho u x}{\mu} \right)^* = \left(\frac{\rho u x}{\mu} \right)_{\infty} \left(\frac{\rho^*}{\rho_{\infty}} \right) \left(\frac{\mu_{\infty}}{\mu^*} \right) \dots (21)$$

従って物性値を自由流れの流体温度 T_∞ で整理した場合の J-因子は (18) ~ (21) 式より、

$$(J_D)_{\infty} = \left(\frac{kg RT}{u} \right)_{\infty} (S_C)_{\infty}^{1/3} = 0.023 (Re_{\infty})^{-0.2} \left(\frac{T_{\infty}}{T^*} \right) \left(\frac{\rho^*}{\rho_{\infty}} \right)^{7/15} \left(\frac{\mu_{\infty}}{\mu^*} \right)^{7/15} \left(\frac{D^*}{D_{\infty}} \right)^{2/3} \dots \dots \dots (22)$$

同一のレイノルズ数における非圧縮性流体に関する J-因子との比を取れば、

$$\therefore \frac{(J_D)_{\infty}}{J_{D,i}} = \left(\frac{T_{\infty}}{T^*} \right) \left(\frac{\rho^*}{\rho_{\infty}} \right)^{7/15} \left(\frac{\mu_{\infty}}{\mu^*} \right)^{7/15} \left(\frac{D^*}{D_{\infty}} \right)^{2/3} \dots \dots \dots (23)$$

同様にシュミット数が温度に無関係に一定の場合、即ち (S_C)_∞ = (S_C)* の場合にも次式が得られる。

$$\frac{(J'_D)_{\infty}}{J'_{D,i}} = \left(\frac{T_{\infty}}{T^*} \right) \left(\frac{\rho^*}{\rho_{\infty}} \right)^{-0.2} \left(\frac{\mu_{\infty}}{\mu^*} \right)^{-0.2} \dots (24)$$

又物質移動係数の比 kg/kg_i についても次の如く誘導し得る。

$$\frac{kg}{kg,i} = \frac{\left(\frac{kg RT}{u} \right)_{\infty} \left(\frac{\mu}{\rho D} \right)_{\infty}^{2/3} \left(\frac{T_i}{T_{\infty}} \right) \left(\frac{u_C}{u_i} \right)}{\left(\frac{kg RT}{u} \right)_i \left(\frac{\mu}{\rho D} \right)_i^{2/3} \left(\frac{\mu_i}{\mu_{\infty}} \right)^{2/3} \left(\frac{\rho_{\infty}}{\rho_i} \right)^{2/3} \left(\frac{D_{\infty}}{D_i} \right)^{2/3}} \dots \dots \dots (26)$$

非圧縮性流体の場合には T_w = T_∞ = T₀ であるから流体物性値は断熱静止温度 T₀ で整理するものとしてよい。更に Re_∞ = Re_i であるから

$$\frac{u_{\infty}}{u_i} = \left(\frac{\rho_0}{\rho_{\infty}} \right) \left(\frac{x_i}{x_C} \right) \left(\frac{\mu_{\infty}}{\mu_0} \right) \dots \dots \dots (26)$$

異なる系で比較した場合を考慮すれば結局

$$\frac{kg}{kg,i} = \frac{(J_D)_\infty}{J_{D,i}} \left(\frac{D_{0,C}}{D_{0,i}} \right) \cdot \left(\frac{X_i}{X_C} \right) \left(\frac{T_0}{T_\infty} \right) \left(\frac{\rho_0}{\rho_\infty} \right)^{1/3} \left(\frac{\mu_\infty}{\mu_0} \right)^{1/3} \left(\frac{D_{\infty,C}}{D_{0,C}} \right)^{2/3} \dots\dots\dots(27)$$

同様にシムット数Scが温度に無関係の場合

$$\frac{kg'}{kg',i} = \frac{J'_D, \infty}{J'_D, i} \left(\frac{D_{0,C}}{D_{0,i}} \right)^{2/3} \left(\frac{X_i}{X_C} \right) \left(\frac{T_0}{T_\infty} \right) \left(\frac{\rho_0}{\rho_\infty} \right) \left(\frac{\mu_\infty}{\mu_0} \right) \dots\dots\dots(28)$$

今これらの諸式についてマッハ数 M_∞ および温度比 T_w/T_∞ の影響を具体的に明らかにする為空気の物性値について次式が成立するものとする。

$$\frac{\rho^*}{\rho_\infty} = \frac{T^*}{T_\infty}, \quad \frac{\mu^*}{\mu_\infty} = \left(\frac{T^*}{T_\infty} \right)^\omega, \quad \frac{D^*}{D_\infty} = \left(\frac{T^*}{T_\infty} \right)^m \dots\dots\dots(29)$$

$\omega = 0.8$, $m = 2.0$ とし、有効温度 T^* に関しては(12)式が成立するとすれば(23)式は、

$$\frac{J_D}{J_{D,i}} = \left\{ 1 + 0.037M_\infty^2 + 0.50 \left(\frac{T_w}{T_\infty} - 1 \right) \right\}^{-0.5} \dots\dots\dots(23')$$

更に温度比 T_w/T_∞ に關し次の二つの極端な場合を考える。即ち

(a) 絶縁物の使用により壁-流体間の伝熱が全くない場合、即ち壁が断熱平衡温度 T_{aw} に達している場合： $T_w = T_{aw}$

(b) 壁-流体間に完全な熱移動がある場合、即ち壁が流体温度 T_∞ に達している場合： $T_w = T_\infty$

温度回復係数 η_r の定義と等エントロピー流れの性質より夫々

$$\frac{T_{aw} - T_\infty}{T_0 - T_\infty} = \eta_r, \quad \frac{T_0}{T_\infty} = \frac{\gamma - 1}{2} M_\infty^2 + 1 \dots\dots\dots(30)$$

(γ : 比熱の比) $\dots\dots\dots(30)$

これらを(23)'式に代入すれば結局(a), (b)の場合について夫々次式が得られる。

$$\frac{J_D}{J_{D,i}} = (1 + 0.126M_\infty^2)^{-0.5}, \quad (T_w = T_{aw}) \dots\dots\dots(23-a)$$

$$\frac{J_D}{J_{D,i}} = (1 + 0.037M_\infty^2)^{-0.5}, \quad (T_w = T_\infty) \dots\dots\dots(23-b)$$

同様に(24), (27), (28)式について

$$\frac{J'_D}{J'_D, i} = (1 + 0.126M_\infty^2)^{-0.64}, \quad (T_w = T_{aw}) \dots\dots\dots(24-a)$$

$$\frac{J'_D}{J'_D, i} = (1 + 0.037M_\infty^2)^{-0.64}, \quad (T_w = T_\infty) \dots\dots\dots(24-b)$$

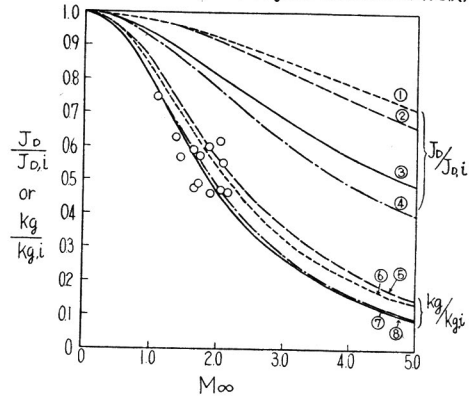
$$\frac{kg}{kg,i} = \left(\frac{J_D}{J_{D,i}} \right) (1 + 0.2M_\infty^2)^{-0.93}.$$

$$\left(\frac{D_{0,C}}{D_{0,i}} \right)^{2/3} \left(\frac{X_i}{X_C} \right), \quad (T_w = T_{aw}, T_\infty) \dots\dots\dots(27-a,b)$$

$$\frac{k'g}{k'g,i} = \frac{J'_D}{J'_D, i} (1 + 0.2M_\infty^2)^{-0.8} \left(\frac{D_{0,C}}{D_{0,i}} \right)^{2/3} \left(\frac{X_i}{X_C} \right), \quad (T_w = T_{aw}, T_\infty) \dots\dots\dots(28-b)$$

以上の如く得られた諸式による計算結果とSherwood & Bryantによる実験結果との比較を第5図に示

オ5図：物質移動におよぼすマッハ数の影響 (計算値とSherwood & Bryantによる実験値との比較)



	$T_w = T_{aw}$	$T_w = T_\infty$
$\frac{J_D}{J_{D,i}}$	③:(23-a)	①:(23-b)
$\frac{J'_D}{J'_{D,i}}$	④:(24-a)	②:(24-b)
$\frac{kg}{kg,i}$	⑧:(27-a)	⑥:(27-b)
$\frac{k'g}{k'g,i}$	⑦:(28-a)	⑤:(28-b)

0 Sherwood & Bryant¹⁶⁾

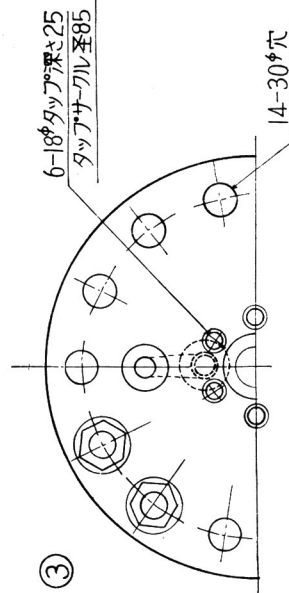
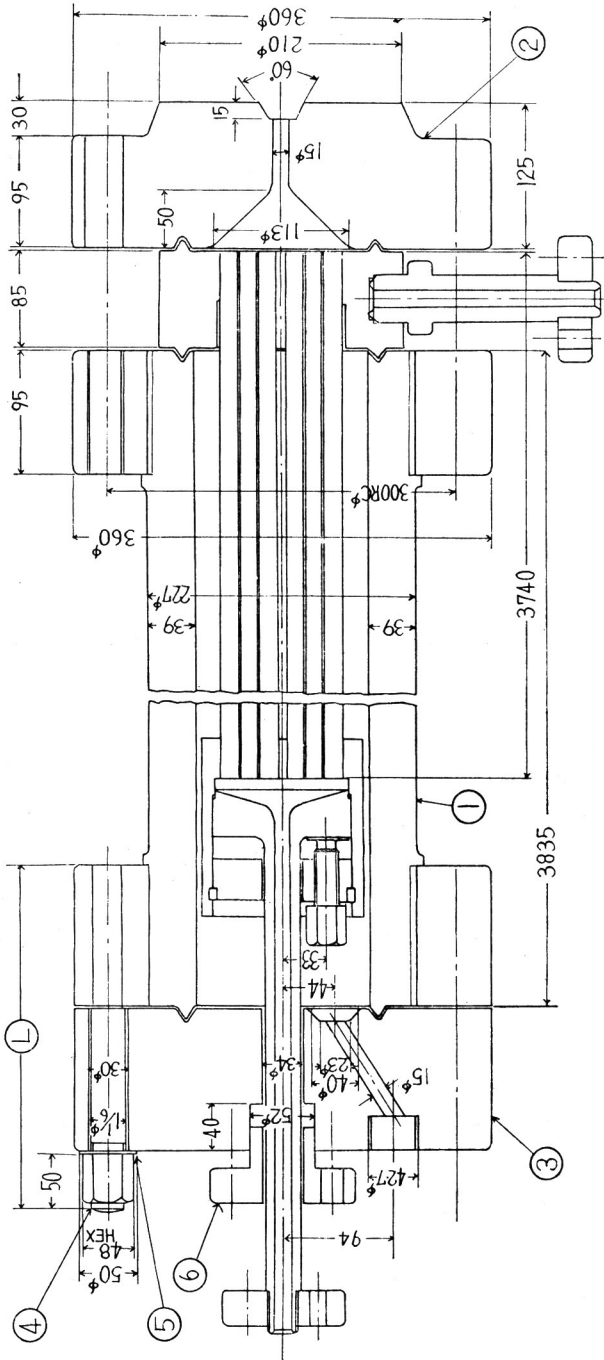
した。なお実験との比較の為物質移動係数の比については $(D_{0,C}/D_{0,i})^{2/3} (X_i/X_C) = 1$ として図示した。図から明らかな如く物質移動係数の比に関する計算結果は Sherwood & Bryant の実験結果と極めてよく一致している。従って(17)式の形で諸移動現象のアナロジーを検討するには物質移動係数の比 $kg/kg,i$ で整理するのは誤りであって J -因子の比 $J_D/J_{D,i}$ がシャウツド数の比 $Sh/Sh,i$ で論ずるべきである。

(17)式は更に次式の如く拡張することが可能である

$$\frac{C_f}{C_{f,i}} = \frac{St}{St,i} = \frac{J_D}{J_{D,i}} = C : \text{Const} \dots\dots\dots(31)$$

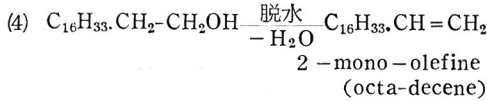
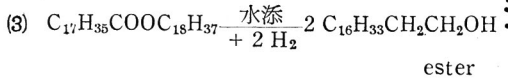
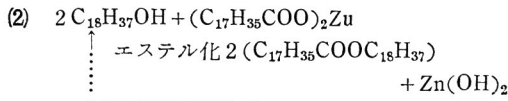
(31)式は物質移動を含めた圧縮性乱流境界層に関する諸移動現象のアナロジー式として適用することが出来る。

第1図 構造の概要



6	パッキング押え	SF34	1
5	座金	SF34	28
4	種込ボルト	SDB50	28
3	下蓋	SF34	1
2	上蓋	SF34	1
1	胴	SF60	1
部品名		材質	個数
名 熱交換器組立図			

才1図 熱交換器組立図



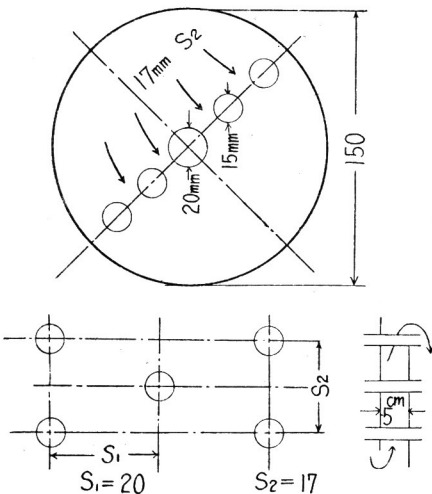
更に(3)の一部の octyl alcohol は(2)の反応即ち、共存する石鹼と反応して更に ester を生成し爾後(3)式で更に多くの octyl alcohol を生成することとなる、かくして水添と脱水とが連立的に生起することとなり、最終生成物たる octadecene を生ずる。尙この ester の水添反応により alcohol を生成する反応は Bonvenet Blanc の反応として知られて居る。

従って反応塔を逃散する水素中にはここで生成した octa-decene の大部分が混入されて居る、即ち熱交換器の伝熱管の管内は水素ガスと octa-decene 蒸気との混合物であり、又管外は水素のみである。

又これに用いた熱交換器の構造の概要は第1図の如くである、

1. 条件

- (1) 水素量, $3 m^3/h$ (at 100atm, $0^\circ C$)
 $= 300 m^3/h$ (at 1 atm, $0^\circ C$)
 高温側, 水素入口温度 $330^\circ C$, 圧力 100atms
 低温側, 水素入口温度 $20^\circ C$, 圧力 100atms
- (2) 使用胴体



才2図 伝熱管配置図

内径 150mm
 外径 250mm
 長さ 4000mm

2. 高圧水素ガス計算値

伝熱総括係数;

(i) 管外対流係数 h_1

$d = 15mm$ $S = 20mm$

$S_1/d = \frac{20}{15} = 1.33$ E. D Grimison Trans. A. S. M. E. 59, 583. 1937

$S_2/d = \frac{17}{15} = 1.13$

$\frac{hd}{\lambda'} = C' (dG/u')^m (C_p \mu' / \lambda')^{0.4}$,

λ' : 水素境界膜の熱伝導率
 μ' : 境界膜の粒度
 C_p : 比熱

$C' = 0.518, m = 0.556, (C_p \mu' / \lambda')^{0.4} = 0.9$

$\therefore \frac{hd}{\lambda'} = 0.518 (dG/\mu')^{0.556} (0.9)$

$= 0.466 (dG/\mu')^{0.556}$

$W = \frac{300 \times 1 \times (273 + 237)}{3,600 \times 100 \times 273} \times$

$\frac{1}{[0.150 - (0.02 + 4) \times 0.015] \times 0.05}$

$= \frac{1.6 \times 10^{-3}}{3.5 \times 10^{-3}} = 0.46m/sec$

但し, $d = 0.015(m)$

平均温度 $237^\circ C$

尙容積係数の補正を行えば

$W = (0.46) \times (1.97) \times \frac{273}{510} = 0.46 \times 1.054 = 0.485$

即ち僅少なる補正であるから省略して可なり、

$\rho = 0.0899 (kg/N.m^3) \times 100 \times \frac{273}{510} = 4.8 (kg/m^3)$

$\mu' = 15 \times 10^{-6} (kg/m \text{ sec})$

$\therefore (dG/\mu') = (0.015)(0.46)(4.8) / 15 \times 10^{-6} = 2,208$

$(dG/\mu')^{0.556} = (2,208)^{0.556} = 72.3$

$\therefore \frac{h_1 d}{\lambda'} = 0.466 \times 72.3$

$\therefore h_1 = 33.7 \times \left(\frac{\lambda'}{d} \right) = 33.7 \times \frac{0.25}{0.015} = 562$

..... (Kcal/m³ hr. °C)

$h_1' = 562 \times 0.92^* = 517 (Kcal/m^2 \text{ hr. } ^\circ C)$

但し*は Parallel flow のために 0.92となる。

$\lambda' = 0.25 Kcal/m \text{ hr } ^\circ C$

次に $(C_p \mu / \lambda)^{0.4}$ の値は文献に徴すると

Macladams: $\frac{k}{C_p \mu} = \frac{1}{0.725} = 1.36$

$\therefore \left(\frac{C_p \mu}{k} \right)^{0.4} = 0.88$

Reiher : $\frac{k}{C_p \mu} = 1.24 \therefore \left(\frac{C_p \mu}{k}\right)^{0.4} = 0.92$
 $\frac{k}{C_p \mu} = 1.74 \left(\frac{C_p \mu}{k}\right)^{0.4} = 0.80$

但し, $k = \lambda$ (水素境界膜の熱伝導率)

(ii) 管内係数 h_2

$A = 30(\text{本}) \times \frac{\pi}{4} \cdot \left(\frac{1.3}{100}\right)^2 = 3.98 \times 10^{-3} \dots (\text{m}^2)$

$\bar{u} = 1.6 \times 10^{-3} / 4 \times 10^{-3} = 0.4 (\text{m/sec})$

$\therefore \frac{h_2 d}{\lambda} = 0.0225 \left(\frac{d \bar{u} \rho}{\mu}\right)^{0.8} \left(\frac{C_p \mu}{\lambda}\right)^{0.4}$

$(C_p \mu / \lambda)^{0.4} \approx 0.9$ とする又は

$\left(\frac{C_p \bar{u} \rho}{\mu}\right)^{0.8} = (1920)^{0.8} = 423$

$\therefore \frac{h_2 d}{\lambda} = 0.0225 \times 423 \times 0.9 = 8.57$

λ (100°C では) = 0.195 Kcal/m hr°C

$\therefore h_2 = 8.57 \times \frac{\lambda}{d} = 8.57 \times \frac{0.195}{0.013}$
 $= 129 (\text{Kcal/m}^2 \text{ hr}^\circ\text{C})$

(iii) 総括伝熱係数

$K = \frac{1}{\frac{1}{h_1} + \frac{\delta}{k'} + \frac{1}{h_2}} = \frac{1}{\frac{1}{562} + \frac{0.001}{79} + \frac{1}{129}}$
 $= \frac{1}{0.00178 + 0.0000127 + 0.00775}$
 $\approx 105 (\text{Kcal/m}^2 \text{ hr}^\circ\text{C})$

水素の μ の実測値

~78°C	19°C	250°C
576	874	1297×10^{-7} poises

圧力の影響なしとして 250°C, 100atms の μ は
 130×10^{-6} poises = 130×10^{-7} kg/m. sec,

H ₂	標準状態	300°C 1 atm	300°C 100atm
C _p (Kcal/kg°C)	3.4	3.50	3.52
μ (kg/m. sec)	87×10^{-7}	130×10^{-7}	130×10^{-7}
λ (Kcal/m hr°C)	0.15	計算 0.23 測定 0.27	" "

(iv) 伝熱面積の決定

水素温度: 高温側入口 330°C, 100atms
 低温側入口 20°C, 100atms
 300m³(N)/hr
 とすると予期される温度降下は (330-20) x 0.7
 = 217°C, 故に高温側出口, 330-217=113°C
 低温側出口, 20+217=237°C

伝熱量;
 330°C H₂ の含熱量, H_{330°C} (K-mol当り)
 比熱C_p = 7.03 Kcal/K-mol°C
 故に H_{330°C} = 7.03 x 330 = 2,320 Kcal/k-mol

水素の mol数 = $\frac{300}{22.4} = 13.4 \text{ K-mol}$

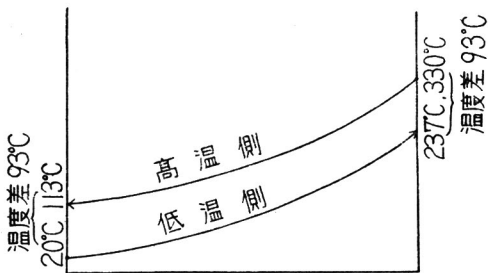
故に水素の sensible heat : H
 H = 2,320 x 13.4 = 31,088 Kcal/hr

状態;	C _p (Kcal/ K-mol°C)	Mol sensi- ble heat	Total sensi- ble hat
		(Kcal)	(Kcal/hr)
1, 300°C, 100atm	7.03	2320	31,088
2, 113°C "	7.03	795	10,653
3, 237°C "	7.03	1666	22,324
4, 20°C "	6.94	139	1,863

従って伝熱量は, 1-2 = 20,435 Kcal/hr, 実際は更に mono-olefine をふくむ為, 次に高温側水素が mono-olefine を含むとすると, 即ち飽和状態であるとすると,

オレフィン含有量:

330°C の C₁₈ olefine (octadecene) の蒸気圧は約 1,000 mmHg = 1.3 atm, 従って 330°C, 100atms の 300m³ (N.T.P) 水素中に含有せられる olefine の総



才3図 温度差図解

故に平均温度差; $\Delta t_{av.} = 93^\circ\text{C}$

量は、

$$300 \times \frac{1.3}{100} = 3.9 \text{ m}^3$$

故に水素300m³ (N, T, P) 中の olefine 含有量; —
0°C olefine の P, Hg(mm) P:(kg/cm²) m³ (N, T, P)

330°C	1000	1.3	3.9
200°C	30*	0.0395	0.1 凝縮量
113°C	1*	—	0) 3.8m ³ (N)

*; CoX-Cbartより内挿,

∴200°C迄に凝縮する olefine は
3.9 - 0.1 = 3.8m³ (N)

$$\therefore 3.8 \times \frac{1}{22.4} = 0.17 \text{ K-mol}$$

この Latent heat of condensation;
mol latent heat の表より 1000mmHg(330°C)の
場合 15,000Kcal/K-mol

故に凝縮全潜熱量

$$15,000 \times 0.17 = 2,550 \text{ Kcal/hr}$$

即ち水素の伝熱量に比して極めて小である。

伝熱面積;

総伝熱量; 20,435 + 2,550 = 22,985Kcal/hr = Q

$$A = \frac{Q}{\Delta t_{av} \times k} = \frac{22985}{93 \times 105} \approx 2.4 \text{ (m}^2\text{)}$$

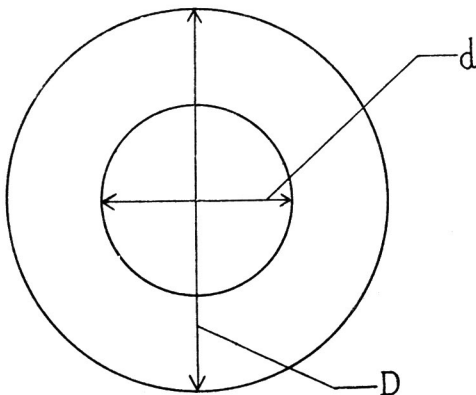
熱交換器の外套 (円径 150mm, 長さ4000mm) が与えられているからその内部に挿入すべき多管部の伝熱面積も亦制限を受けねばならぬ,

(v) 外套内に納むべき管群の状況

内径13mm, 外径15mm, 長さ3600mmのもの
最大限30本を取め得るの場合の伝熱面積は

$$A' = \pi \left(\frac{1.4}{100} \right) (3.6) (30) = 4.75 \text{ (m}^2\text{)}$$

即ち相当の余裕がある, 今理論面積の60%過剰を取



才4図 外筒断面図

って管の数とすると,

$$\text{管群の数; } n = \frac{2.4 \times 1.6}{4.75/30} \approx 24 \text{ 本}$$

3. 高圧用外套

(1) 胴体厚みの検討

(i) 内圧応力

$$K = \frac{250}{150-2} = \frac{250}{148} = 1.69 \approx 1.7$$

安全強度: $f/p = 2.5$ ……Cock and Palertion 式;

$$\left(\frac{K^2}{0.6(K^2-1)} \right)$$

" = 2.2……claverino 式;

$$\left(\frac{1.3K^2 + 0.4}{K^2 - 1} \right)$$

" = 2.1……Lame式, $\left(\frac{K^2 + 1}{K^2 - 1} \right)$

300°C 0.25% C-steel の場合;

比例限界

$$17 \text{ kg/mm}^2$$

匍匐限界

$$22 \text{ kg/mm}^2$$

350°C, Ni-Co-steel; 31.4kg/mm² ~ 39.4kg/mm²

300 " , 0.15% C-steel; 降伏点 22kg/mm², 15kg/mm²

350 " , " " " " " "

350 " , 0.2% " " 6.3 " 7.9

上表より内圧応力としての安全限界を 300°C で 7 kg/mm² に取る,

(ii) 温度応力 (内温 > 外温の場合)

$$f_{tmax} = \frac{m \alpha E}{2(m-1)} (T_1 - T_2) \cdot \beta_2$$

$$\beta_2 = \frac{1}{\ln \frac{r_2}{r_1}} - \frac{2r_1^2}{r_2^2 - r_1^2} \quad \alpha = \text{線膨脹係数}$$

$$2 = 1 \times 10^{-5}$$

m = ポアソン数 (≒ 4),

$$\beta_2 = \frac{1}{\ln \frac{r_2}{r_1}} - \frac{2r_1^2}{r_2^2 - r_1^2} = 1.884 - 1.125 = 0.759$$

E, 継続性係数, $19 \times 10^5 \text{ kg/cm}^2$

$$\therefore f_{tmax} = \frac{4 \times 10^{-5} \times 19 \times 10^5}{2 \times (4-1)} \times 0.759 \times (T_1 - T_2)$$

$$= 9.614 (T_1 - T_2) \text{ kg/cm}^2 \approx 0.096 (T_1 - T_2) \text{ kg/mm}^2$$

温度差の予測

外套の外部を保温する, 厚み 50mm とすると

$$Q_{max} \approx \frac{K_1}{L_1} \times \Delta t = \frac{0.17}{0.05} \times t_{max}$$

$$= 300 \times 3.4 = 1000 \text{ Kcal/m}^2 \text{ hr.}$$

L₁: 保温材の厚み; 0.05m. K₁: 保温材の熱伝導率 0.17Kcal/mh°C

故に胴体部の温度差; (定常状態),

$$\Delta t_{max} \Rightarrow \frac{Q_{max} \times L_2 \times r_2}{K_2 \times r_1} = \frac{(1000) \times (0.05) \times (250)}{(40) \times (150)}$$

$$\Rightarrow 2.1^\circ\text{C}$$

L_2 : 胴体の厚さ, K_2 : 胴体の熱伝導率, r_1, r_2 ;

胴体の内外直径,

故に $ft = 0.096 \times 2.1 = 0.2\text{kg/mm}^2$, 従って無視

して可なり。

(iii) 耐圧力

$$P = \frac{7}{2.5} = 2.8\text{kg/cm}^2 \quad (2.5 \text{ safety factor})$$

$$= 280\text{kg/cm}^2 \Rightarrow 280\text{atms}$$

(2) 鏽の厚み

周囲支持円板として計算する,

$$ft_{max} = fr_{max} = 1.24 \frac{P_t' \cdot r^2}{t^2}$$

P_t' ; 内圧 P が鏽のボルト円以外の面に均等に加圧するとしてボルト迄の中心半径を r_B とし内圧を 150kg/cm^2 とする

$$P_t' = P \left(\frac{r_f}{r_B} \right)^2 = 150 \left(\frac{15}{34} \right)^2 = 150 \times 0.2$$

$$= 30\text{kg/cm}^2$$

$$\therefore ft_{max} = (1.24) \frac{(30) \cdot \left(\frac{34}{2} \right)^2}{t^2} = \frac{10,751}{t^2}$$

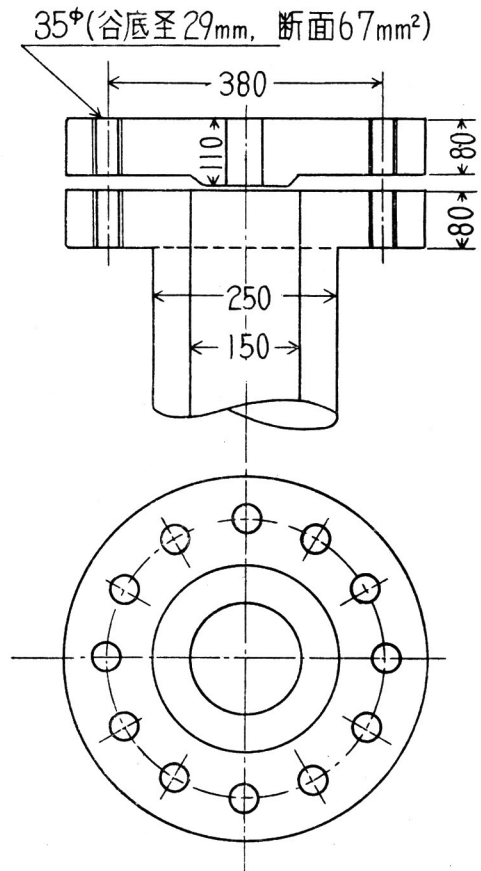
$$\therefore t = \sqrt{\frac{10,751}{ft_{max}}} = \sqrt{\frac{10,751}{700}} = 4.0\text{cm}$$

但し, $ft_{max} = 700\text{kg/cm}^2$

\therefore 最高内圧 280atms 対しては $t \propto \sqrt{P}$

$$\therefore t = 4.0 \times \sqrt{\frac{280}{150}} = 5.5\text{ (cm)}$$

従って 5.5cm の安全率を 50% として約 8.0cm を取る。
又中央部に穴をあけるためその中央を厚くしてその厚みを 11cm とする。



オ5図 フランジ見取図

会 務 報 告

〔理工学部創設50周年祭〕

昭和34年11月21日～23日の三日間早稲田祭が開催された。理工学部はたまたま50周年記念に当り理工学部展が盛大に挙行され当応用化学科も之に参加し三年生諸君が主体となり、化学工業に於けるコンビナート、天然ガス及びL. P. G. 機器分析、映画、講演、楽焼等々行い一般参観者の注目を集め盛況裡に応化展を終了することが出来ました。応化展開催に当り下記の諸会社より資料の提供をいただき、又下記の諸先輩有志より御寄附を戴きましたことを深く感謝致します。

〔資料の提供をうけた学会並びに会社名〕

入間川ゴム, 日製産業, 日東化学, 日本観光, 日本合成ゴム, 日本石油, 日本タール協会, 日本薬学会, 日本ライヒホルド, 東洋汙紙, 東洋火熱工業, 東洋レーヨン, 超音波工業, 千代田化学, 理学電機, 花王石鹼, 吉野工業所, 長瀬産業, 山城精機, 八幡化学, 光音製作所, 電気化学機器, 三菱商事, 三菱油化, 三田村商店, 積水化学, セメダインKK,

〔先輩有志者氏名〕

(敬称略, 順序不同),

尾沢正也, 村上昭彦, 高橋信男, 豊倉賢, 朱宏典, 平田彰, 宮坂篤, 福岡パッキング, 稲門会, 井田昭, 松田誠一郎, 前田鉄哉, 小川正子, 福田公夫, セメダイン稲門会, 本多善三, 若松祿郎, 吉田周二, 原田精

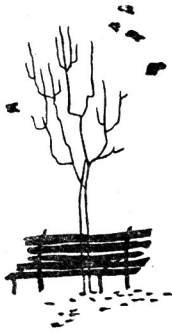
重, 原富啓, 椿孟代, 橋場兵四郎, 小田島伝, 永井晃一, 戸谷義雄, 島崎和雄, 丸茂博, 関口安身, 小柳津正彦, 釵持忠男, 上ノ山博, 福原洋一, 中山俊雄, 佐藤健次, 長谷部嘉彦, 寺内嘉朗, 谷川靖耳, 田島嘉助, 田村正義, 平子堅一, 高木智雄, 蓮見恵世, 内田昭一, 宮本隆雄, 長谷川四子男, 直見孝一, 原田嘉夫, 中村良英, 箸皓一郎, 箕輪俊之助, 石山孝良, 川口郷

之, 遠山正三, 松岡康行, 高崎洋, 宇野沢敏郎, 柳沢亘, 植田吉一, 秋山忠弥, 佐野毅, 中川文博, 横溝清治, 余語盛男, 上坂良次, 尾立維恒, 谷村和一, 加藤茂, 山沢貞雄, 舟橋元助, 太田節三, 近藤雄一, 古関敬三, 有本忠, 中山博, 松崎孝二, 大住欣一, 中山良彦, 岩田文夫, 原田至康 以上

〔編輯後記〕

予定より約1ヵ月遅れて会報70号が発刊されましたが洵に申訳けなく先ず以て御詫び申し上げます, 本年は丁度理工学部が設立されてから50周年になるのだそうでこの号を50周年記念号と致しましたので御承認御願ひ致します, 実は現在御蔭様で原稿が割合に集まって居りましてもう少し部厚なものを編集致したいと思ったのですが発行時期が迫っていたこと, 財源の関係とでこの程度のものしか出せなかったことを残念に思っております, 併し来年は引続き2月~3月頃次の71号を発刊する見込みが十分附きましたのでその時に多少厚いものを期待して戴きたいと思ひます。なお, 何時もながら皆様に御願ひして恐れ入りますが会報に掲載する広告の件ですが皆様の好意によりまして御勤務又は御関係の団体又は会社でこの会報でも広告を出してやろうという所を御世話下されば幸甚に存じます, 実の所, 広告収入が本会報発刊の30~40%の財源となっておりますので毎号編集者として苦勞している所であり, 又本会報に報文, 総説は勿論その他資料(本号より技術資料欄を新しく設けました)又は意見等でも結構ですが御投稿下さるよう御願ひ申し上げます。

(石川)



昭和34年12月20日 印刷

昭和34年12月25日 発行

発行人	大坪義雄
編集人	石川平七
印刷所	博興社

発行所

東京都新宿区戸塚町1丁目647番地
早稲田大学理工学部応用化学科内 早稲田応用化学会

電話(34)2140-9 4140-9 振替口座東京62921

興洋化学

国産セラック

漂白セラック

食用染料

合成甘味料シクロン

テトラクロールフタル酸

本社・第一工場 足立区本木町三丁目2654 Tel. (88) 124517

第二工場 足立区下沼田町521 Tel. (88) 1194~5

取締役社長 高橋重博

物理・化学器械・光学器械

燃焼炉・各種試験機



森山精機株式会社

営業所 東京都中央区西八丁堀3~3 Tel. (55) 5988・8644

東京都北区東十条4~12 Tel. (91) 7910

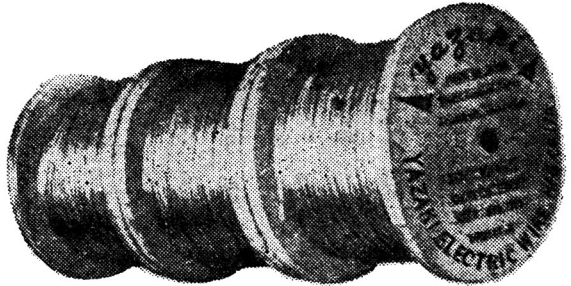
営業品目

自動車用電線 航空機用電線
電力用電線 自動車用パーツ
一般用電線 航空機用パーツ

矢崎電線工業株式会社

取締役社長 矢崎 貞美

本社 東京都港区芝田村町5ノ2
TEL. (43) 7171~7179
支店 東京・名古屋・大阪・福岡
仙台・札幌・高松・広島・富山
工場 沼津・島田・鷺津



流動パラフィン

コニコイル・モーターオイル
ディーゼル・エンジン・オイル
冷凍機油、絶縁油
特殊潤滑油全般

ユニオン油脂工業株式会社

取締役社長 佐藤 英三

本社 東京都千代田区丸ノ内2ノ14(三菱仲9号館) 電話(28)7826~9
工場 横浜市鶴見区小野町40 電話 鶴見(5)2876・6787・7208

KUROITA

最新！ 経 済！ 手動可能！ 自動制御！

ホッパー ドライヤー

最高能率！ 粉体に有効

ブレンダー

株式会社 黑板工業所

会 長	(現月島機械KK社長)	黒 板 駿 策
本 社	東京都中央区銀座東1の8	
	電話 (56) 8 4 4 1 ~ 5,	8 1 2 4
出張所	福岡市高畑新町24	
	電話 福岡西(2) 7 2 7 7	
工場	第一工場 東京都江東区南砂町8の2335	
	電話 (64) 1 2 3 6	
	第二工場 東京都江東区南砂町7の50	
	電話 (64) 4 7 1 0	

設 計

製 作

据 付

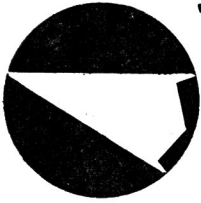
一般化学工業製造用機械

プラスチック用機械

硫安尿素製造用機械

精製糖用機械

KUROITA



プラスチック製品の 射出成型及加工

矢崎化工株式会社

東京都台東区御徒町3丁目93番地

電話 (866) 4 2 0 5 - 9 番

大阪・名古屋・福岡・札幌・静岡・広島・高松・豊田

このマークが保証する製品→



営業種目

理化学医療器械・多管式風圧計
度量衡・計量器・各種分析器械
U.Gガラス一式・理化学教育用品



製作・販売

信越科学器械製作所

代表社 田 中 巖

営業所 東京都足立区千住末広町43番地
電話 東京 (888) 1468番

ポリゴン

(水溶性イオン交換能を有する無機界面活性剤)

(用途)

- ① 繊維処理助剤として、スカム防止、キヤリアー染色のターリング防止、有機界面活性剤の安定化、漂白液の安定化捺染糊の改善に著効があります。
- ② 食品用助剤として、ハム、ソーセージの保水性増強ジュースの安定化、及び佃煮、罐詰類の品質改善剤です。
- ③ 油の精製に脱鉄剤として役立ちます。

タックロイド

(アルギン酸プロピレングリコールエステル)

一般のアルギン酸ソーダやCMCと異り、エステルですから酸やカルシウムイオンにも安定であり、乳化性もあるので食品方面を始め種々の用途に適した増粘剤です。

アネビット

(BHA, BHT)

油類の酸化防止剤で、食品及び工業方面に利用されます。

株式会社 千代田化学工業所

東京都千代田区神田紺屋町6番地
Tel. (25) 3147, 3148

主要營業種目

テレックス硝子及容器
石英硝子及容器
倉田高級耐火物
各種ガス分析器
度量衡計量器

六五〇度高温度計
イタノメーター
Y・M・式石油ガス
湧出速度測定器
理化学医療器械一般

合資 昭 商 会

代表社員 森 川 尙

理化学器械の御用命は
何卒校友の当社に!!

東京都中央区日本橋室町四ノ三
電話日本橋(24)二六七一・二九〇五番
振替 東京 四七三二四番

州

津輕三年味噌

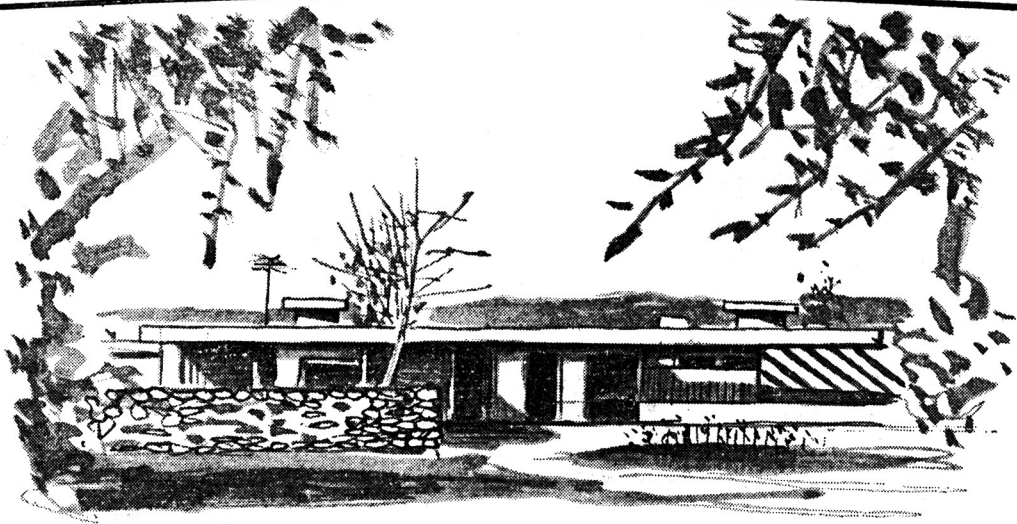
甘味噌

お嫁に来てからもう三年
毎朝つくるお味噌汁
カネサの味は妻の味
カネサのお味噌 三年味噌



阿保味噌醸造株式会社 (電話7085・5860)

青森市浦町橋本111



理想の住まいで夏冬を常春に……

冬暖く、夏を涼しく暮すことはもう私達の夢では
ありません。

今度スラッグウール（日本鋼管製）を板状に成型
した超軽量（水の $\frac{1}{10}$ ）の断熱・吸音板を新しく発
売致しました。

浅野 インシュレーションマット

新製品・軽量・断熱・吸音板

浅野インシュレーションパネル

（平板+インシュレーションマット+平板）



浅野スレート株式会社

本社・東京支店	東京都港区芝浜松町4の2	電(43)7411 (代)
名古屋支店	名古屋市中区裏門前町4の42	電(32)8161 ~ 3
大阪支店	大阪市北区芝田町35	電(34)4673 ~ 6
門司支店	門司市門司205	電(3)1231 ~ 3
札幌営業所	札幌市南三条東2の14	電(2)4024・8312

ウ/サワの

ポンプ・コンプレッサー

— 営業製作品目 —

汽動各種ポンプ 真空ポンプ
渦巻タービンポンプ ギャーポンプ
真空暖房ポンプ ルーツブロー
空気ガス圧縮機 空気力輸送機
コンデンセーションポンプ



株式会社 宇野澤組鉄工所

取締役社長 宇野沢辰次

本社及渋谷工場 東京都渋谷区山下町 62 電話白金 (44) 2211 代
玉川工場 東京都大田区矢口町 945 電話蒲田 (73) 2406

富士 ハイパワー
ガソリン

古 い 歴 史
卓 越 し た 製 品
優 秀 な 設 備
純 国 産 品

ベアリング用：W. N. グリース・S, S. M. グリース S,
S. Y. グリースリチウムグリース (L. A.
L. M. L. T.) ルミナイトグリース

自動車用：F. M. N. グリース・S. S. V. グリース

炭 抗 用：炭 車 グ リ ー ス ・ ワ イ ヤ ー ロ ー プ 油

耐 熱 用：シンネックグリース・H. D. グリース



富士印

グリース



昭和石油