

# 呉工業試験場報告

No. 9

Mar. 1963

## 目次

### 一 報 文 一

- |                        |  |    |
|------------------------|--|----|
| 1. 石田 節・上田 勝・大下 巖・加場正義 | ヤスリに関する研究 (第10報)                       | 1  |
| 2. 石田 節・池田哲郎・加場正義・妻前文夫 | 手縫針の研究 (第14報, 第15報, 第16報)              | 7  |
| 3. 加場正義                | 脈状鋼線材の機械的性質に関する研究                      | 27 |
| 4. 下藤秋夫・清水達磨           | メッキに関する研究 (第6報)                        | 32 |
| 5. 下藤秋夫                | 化学研摩に関する研究 (第4報)                       | 36 |
| 6. 下藤秋夫・清水達磨           | 防錆剤に関する研究 (第15報)                       | 42 |
| 7. 東 正十郎               | パルプ製造に関する研究 (第15報)                     | 47 |
| 8. 東 正十郎               | 換脂油化工に関する研究 (第15報)                     | 50 |
| 9. 東 正十郎・神垣千衣子         | サイズ糊に関する研究 (第2報)                       | 53 |
| 10. 関 守雄・東 正十郎         | 石油化学潤滑品化成の研究 (第2報, 第3報)                | 59 |
| 11. 高崎宗利・蔵本範雄・東 正十郎    | 灯油の脱硫精製に関する研究 (第1報)                    | 62 |
| 12. 神垣千衣子・原 信彦・東 正十郎   | リアニンの利用研究 (第3報)                        | 65 |
| 13. 東 正十郎・河本史郎         | 防火糊に関する研究 (第2報)                        | 69 |
| 14. 内藤道也・村山伸一          | C <sub>6</sub> O <sub>2</sub> 型の塗膜について | 71 |
| 15. 村山伸一・内藤道也          | キムボラ補修用パッチング材の実用試験について                 | 76 |

### 一 ノ ー ト ー

- |         |                    |    |
|---------|--------------------|----|
| 1. 石田 節 | 湿度測定法について          | 80 |
| 2. 大下 巖 | 広島県内のブロックゲージに関する調査 | 86 |

## ヤスリに関する研究 (第10報)\*

### 国産および外国製ヤスリについて

石 田 節  
 上 田 勝  
 大 下 炭  
 加 場 正 義

#### I. ま え が き

本県におけるヤスリの製造は相当古くから行なわれていて、その生産高は全国一を占めているが、その品質については種々な問題点が残されていた。しかし戦後製造業者ならびに関係業者の非常な努力により種々な研究をもとに、生産設備の近代化、製造工程の改善を行ないその品質の向上はめざましいものが見受けられた。当試験場も開場以来業者の協力を得てヤスリの品質改善、コストの低下を目標として種々な研究を行なっており最近のヤスリは特に品質について相当の向上が見受けられ外国製品に対しても、けっして劣らないように思われるので本研究では最近の米国製品、スイス製品および日本製品について切削性能試験を行ないこれに影響すると思われる点を種々な面より比較研究し今後のヤスリの品質向上についての参考としたい。

#### II. 実験方法

実験に使用したヤスリは鉄工用 250mm 平中目ヤスリで米国製品 (ニコルソン社製 No. 1) スイス製品および日本製品 (A社製) 各 1 本について切削性能試験を行ない。その切削性能の優劣を求めついで切削性能に影響をおよぼすと考えられるヤスリの材質、製品の目の形状、製品のカタサ、歯隙線組織および材料のオーステナイト粒度などについて比較検討を行ない切削性能結果とこれら諸因子との関係を推察した。ただし米国製品の No. 1 試料の結果がよくなかったので米国製品 (ニコルソン社製 No. 2) を追加して実験を行なった。

#### III. 切削性能試験

##### 1. 試験方法

広島県立工業試験場報告 No. 3 (1953)\* ヤスリに関する研究 (第 5 報)\*\* の方法を採用した。

被切削試片; SKS 8 10mmφ カタサ H<sub>R</sub>C41

直 圧 力; 2.0kg

切削行程長さ; 80mm

切削速度; 毎分 23 回

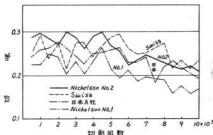
この試験法はヤスリの切削時の切削力 (F kg) と直圧力 (P kg) とより切削合力  $R = \sqrt{F^2 + P^2}$  を求め、500 行程ごとにおける切削量 (Q g) とより切味 C を求めヤスリの切味およびその耐久力すなわち切味の変化を見るもので切味 C はつぎの式で求めた。

$$C = \frac{Q}{R}$$

##### 2. 切削試験結果

上記試験法による切削性能 (切味および耐久力) 試験の結果は第 1 図に示すごとくである。

この地方で製造されているヤスリの切削性能をこの試験法で行なった場合、比較的よく切れるヤスリで切味は 0.2~0.25 を示し切削回数  $10 \times 10^3$  回程度までは切味が低下してもこの範囲内にある製品が多い。



第 1 図 切削性能試験結果

本実験においても第 1 図に示すごとく日本製品では切削始めに切味 0.25、切削回数  $10 \times 10^3$  回で切味 0.2 を示し、その間の切味は 0.2~0.27 の範囲内にある。これに対しスイス製品は切削始めに切味 0.25、切削回数  $10 \times 10^3$  回で切味 0.23 を示しこの間切味は 0.22~0.29 の範囲

\* 昭和 37 年度日本金属学会中国四国支部講演会に発表

にあり日本製品のやや良好のものよりも切削性能はやや優秀である。しかし米国製品 No. 1 は切削始めに切味 0.23 切削回数  $10 \times 10^4$  で切味 0.16 を示しその間の切味は 0.15~0.27 の範囲内にあり特に切削回数  $5 \times 10^4$  回よりは切味は 0.2 以下となっていて日本製品のやや良好のものよりも切削性能は相当悪い結果を示している。

このように米国製品 No. 1 の結果があまりよくなかったので同一メーカーの米国製品 No. 2 を入手し追加試験を行なったところ第 1 図に示すように非常によい結果を得た。すなわち切削始め 0.28、切削回数  $10 \times 10^4$  回で切味 0.21 でこの間切味は 0.21~0.3 と優秀な値を示している。以上のごとくこの実験結果にかぎらずはスイス製品および米国製品 No. 2 が優秀で次いで日本製品、米国製品 No. 1 はややおとるといことがいえ、米国製品は切削回数  $5 \times 10^4$  回ぐらまでは切味はよいが  $5 \times$

$10^4$  回以上になると切味が相当悪くなる。すなわち耐久度は幾分悪いようであり、また米国製品でも製品の品質に相当差があるのではないかと考えられる。

Ⅳ. 切削性能に影響をおよぼす諸因子について  
前項の切削性能試験の結果よりスイス製品日本製品および米国製品の各々に切削性能に相当の差異が認められたので、本項ではこの切削性能に影響すると思われる諸因子、すなわち素材の化学成分、製品の目の形状、製品のカタサ、製品の顕微鏡組織および素材のオーステナイト程度について種々調査を行なった。

#### 1. 素材の化学組成

この実験に使用したスイス製、日本製、米国製ヤスリの化学組成および日本工業規格のヤスリ材 S K S 8 の化学組成を第 1 表に示す。

第 1 表 素材の化学組成

試料	化 学 成 分 %								
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	V	Cu
米国製品 No.1	1.28	0.20	0.36	0.019	0.048	0.18	0.00	0.00	0.05
米国製品 No.2	1.20	0.21	0.35	0.008	0.019	0.03	0.03	0.00	0.03
スイス製品	1.42	0.28	0.31	0.013	0.012	0.40	0.10	trace	0.19
日本製品 A 社	1.32	0.15	0.30	0.015	0.012	0.32	0.07	0.00	0.16
S K S 8	1.30~ 1.50	0.35以下	0.50以下	0.030 以下	0.030 以下	0.20~ 0.50	0.25以下	—	0.25以下

第 1 表より知れるように日本工業規格のヤスリ材 S K S 8 と各製品の化学組成と比較してみると、スイス製品および日本製品は規格範囲内に各成分とも入っているが米国製品はヤスリの切削性能に大きな影響をあたえる炭素量およびクロム量が規格値以下である。このことは米国製品 No. 1、No. 2 の切味が切削試験  $5 \times 10^4$  回以上になると急に低下していることに幾分関係があるのではないかと考える。また鋼材に悪影響をおよぼす硫黄量が米国製品 No. 1 では規格値よりうまわまっていることは感心しない。またスイス製品には鋼の材質を向上させるバナジウムが trace となっていて製鋼時にバナジウムを微

量添加されていると思われる。全体的にみてヤスリの切削性能に大きく影響する元素すなわち炭素およびクロムを幾分多く含有し、しかもバナジウムを微量添加してあるスイス製品が切削性能が一番よいように考えられる。しかし材質的には一番劣っていると思える米国製品 No. 2 は切削試験結果は優秀であるのでヤスリの材質のみで切削試験の優秀をきめるのは危険で他の種々な因子がヤスリの切削性能に影響していることが想像できる。

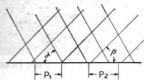
#### 2. 製品の目の形状

各ヤスリの目の形状の各測定値を第 2 表に示し表中の記号については第 2 図に示す。

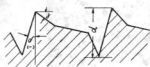
第 2 表 目の形状

試料	切削面角 $\alpha$	間隙角 $\gamma$	目の深さ $d$ mm	目のピッチ mm		目の傾き		備考
				上目 P <sub>1</sub>	下目 P <sub>2</sub>	上目 $\gamma$	下目 B	
				米国製品 No.1	-12°20'	20°15'	0.446	
米国製品 No.2	-5°12'	41°12'	0.484	0.855	1.038	64°40'	45°07'	

スイス製品	~ 5'45'	24'40'	0.606	0.985	1.205	71'02'	54'10'	比較的良く切れるもの
日本製品A社	0~6°	約30°	0.5~0.7	約0.95	約1.15	約65°	約50°	



第2図 目のならび



第3図 目の形状

ヤスリの目の形状はヤスリの切削性能に最も影響をあたえる因子で、そのうち特に影響の大きい切削面斜角 $\alpha$ 、間隙角 $\gamma$ および目の深さ $d$ などについて第2表をみると一般には小さい方がよいと考えられている。切削面斜角 $\alpha$ では一番切削性能の悪い米国製品No.1は $-12^{\circ}20'$ と大きな値を持ち、性能のよい米国製品No.2、スイス製品、日本製品はほぼ同程度の角度をもっている。つぎに間隙角 $\gamma$ では性能のよかった米国製品No.2は $41^{\circ}42'$ と非常に大きく刃先角度は小さくなり切味はよくなるが刃の強さすなわち耐久力が低くなる傾向が考えられる。普通 $20^{\circ}\sim 30^{\circ}$ ぐらいがよいと思われる。つぎに目の深さ $d$ は従来の切削試験の結果切粉の逃げがよくなるためか深い方が一般に切削性能はよいようである。すなわち米国製品No.1が最も目の深さ $d$ が浅く、このことが切削性能を悪くした原因の一つと考えられる。目のピッチでは米国製品No.1が最もピッチが大きく単位長さあたりの目の数が少く、切削性能が悪くなる傾向となる。また米国製品No.1には刃先にカエリを生じている刃があった。以上目の形状を調査した結果悪い条件を多くもつ米国製品No.1の切削性能試験が悪かったことはいちおう考えられる。

### 3. 製品のカタサ試験

製品目の部分のカタサをマイクロピッカーカタサ試験機(荷重500g)にて測定した結果を第3表にヤスリの側面のカタサをロックウェルカタサ試験機にて測定した結果を第4表に示す。

第3表 ヤスリの目のカタサ

製品	測定箇所	ヤスリの先端より1cmの所の目のカタサ HmV			ヤスリの先端より10cmの所の目のカタサ HmV		
		刃先	刃中央	刃本	刃先	刃中央	刃本
米 国 製 No. 1	1	870	840	852	846	841	821
	2	864	831	852	841	836	836
米 国 製 No. 2	1	831	821	812	831	812	807
	2	836	812	788	812	816	779
ス イ ス 製 品	1	852	852	862	826	826	826
	2	846	841	852	802	826	821
日 本 製 品	1	836	840	845	826	812	807
	2	852	842	852	812	830	820

第4表 ヤスリの側面部のカタサ

製 品	カ タ サ	H <sub>RC</sub>	
米国製品 No.1	67.2	67.0	67.0
米国製品 No.2	67.8	66.5	66.0
ス イ ス 製 品	67.5	67.6	67.6
日本製品(A社)	67.2	66.9	67.1

第3表、第4表のカタサ試験の結果、各製品とも目のカタサおよびヤスリの側面部のカタサはヤスリとして使用できる値以上を示している。刃先カタサの一番低い米国製品No.2は切削試験結果は優秀であったので、刃先のカタサとしてはHmVで800以上あればいちおう切削性能はよくなるものと考えられこの程度の刃先のカタサの高低は直接切削試験結果に影響するとは考えられない。

### 4. 製品の顕微鏡組織試験

この種のヤスリは焼入処理前にいちおう球状化焼ナマシを行ない鋼材セメントタイトを球状化させているので各製品のセメントタイトの分布状態を調査した。

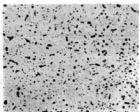


写真1 米国製品No.1 (×400)

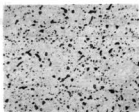


写真2 米国製品No.2 (×400)

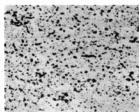


写真3 スイス製品 (×400)

120 144 168 192  
162 186 210 234  
174 198 222 246  
186 210 234 258  
198 222 246 270  
210 234 258 282  
222 246 270 294  
234 258 282 306  
246 270 294 318

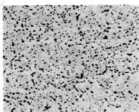


写真4 日本製品 (A社) (×400)

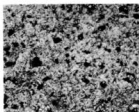


写真5 米国製品No.2 (×400)

写真1, 2, 3, 4は米国No.1, 米国No.2, スイス, 日本製品の焼入組織のセメンタイトの球状化状況を示したもので写真中の黒点はセメンタイト(ピクリン酸ソーダ液で腐食)でこのセメンタイトの量は米国製品No.2をのぞくとスイス製品, 日本製品, 米国製品No.1の順に少なくなって素材の炭素量の多少によく一致している。またその分布状況はどれも網状のセメンタイトを切断した球状化組織になっている。なお米国製品No.2をのぞき他の3製品の写真で白くなっているところはマルテンサイト組織でこの場所を硝酸アルコール液で腐食させマルテンサイトの組織について検視したところマルテンサイトの粗密さはほぼ同様でいずれも緻密な組織で焼入温度は3製品ともよいと思われる。

米国製品No.2のセメンタイト分布写真2は他の製品にくらべ素材の炭素量は最も少ないのにセメンタイトが多く見えるのは不合理と考えられるので、この部分を硝酸アルコール液で腐食して焼入組織を検視したところ、写真5に示すように、地がマルテンサイトでその中に白い小粒のセメンタイトと黒い粒状のトルースタイトがあり、不完全焼入組織をしていてこの部分のカタサはHR C64~65である。この組織ができた原因は比較的焼入温度が低いためと考えられ、焼入温度が低いとオーステナイトにセメンタイトの固溶する量が少なくなりしたがって残留したセメンタイトは写真2のように比較的多く見えるようになると考えられる。

しかしこの製品の刃先部は完全に焼入組織になっていて刃本附近から内部にかけてトルースタイトが現われていて、第3表の米国製品No.2に示すように刃先はHm V800以上あるが刃本では800以下となり、内部に行くにしたがってカタサは低下し、中央部でHm V730~750となっている。

一般に焼入温度は焼の入る範囲内で低い方がよい(保持時間も関係する)といわれていて、このヤスリのように焼入温度を低くすると刃先部の冷却は速いので完全にマルテンサイトになり、内部に行くにしたがってカタサが幾分低下して靱性がよくなるので使用上都合がよく切削性能もよいと考えられるが、このような熱処理を行なうと刃先にトルースタイトがでると切削性能が急激に低下するので、品質に対し非常に危険性をもたせると思われる。

顕微鏡組織から焼入組織中にセメンタイトの微粒が多いものが切削試験結果もよくでているので、一般に切削性能を向上する焼入組織とすれば緻密なマルテンサイト地に数多くの微粒のセメンタイトが均一に分布しているのがよいと思われる。

##### 5. オーステナイト粒度試験

オーステナイト粒度測定はJIS G 551の徐冷方法を採用した。しかしJISには加熱温度は実際作業の熱処理温度より30°Cを越えないように指定してあるがヤスリ鋼を実際の熱処理温度の780°C~820°Cの附近で加熱

すると球状組織に似た組織となりセメントタイトの網状組織化ができずオーステナイト粒度が測定できないので本実験では製品より約 $10 \times 6 \times 12$ mmの試料を採取し、これを $800^\circ\text{C}$ の炉内に投入し $1000^\circ\text{C}$ まで加熱後25分間

保持してのち炉出した試料に対しオーステナイト粒度を調査した。

写真6、7、8、9はそれぞれ米国製品No.1、米国製品No.2、スイス製品、日本製品（A社）のオーステナイト

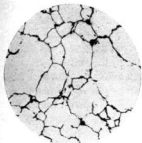


写真6 米国製品No.1 ( $\times 100$ )

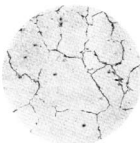


写真7 米国製品No.2 ( $\times 100$ )

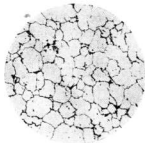


写真8 スイス製品 ( $\times 100$ )

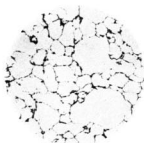


写真9 日本製品(A社) ( $\times 100$ )

ト粒度を示し同写真中の黒い網はセメントタイトの網を示す。

同写真によるとオーステナイト粒度は米国製品が一番大きくついで日本製品、スイス製品の順に小さくなっている。米国製品と日本製品は大きな粒と小さい粒とが混合した長粒組織でスイス製品の粒の大きさは前2者に比較するとそろっている。

一般的にいてオーステナイト粒の小さい細粒鋼は大きい粗粒鋼よりも物理的機械的性質は良好であり、また焼入状態のものでは細粒鋼の方が粗粒鋼よりも衝撃抵抗は大きく焼割れは生じがたく、残留オーステナイトは少く焼戻し起りがたいといわれているのでオーステナイト粒度は小さい方がよいが、オーステナイト粒が大である焼入性はよくなるものもいわれている。このためスイス製品や日本製品のように焼入性を向上するクロムが添加

してない米国製品はオーステナイト粒度が大きいので焼入性は細粒の場合よりは幾分よくなっていると考えられる。

オーステナイト粒度が熱処理後の製品の性能に大きく影響するのは完全オーステナイト状態から焼入する共析以下の炭素量を含む鋼であって、ヤスリ材のように炭素量 $1.2 \sim 1.4$ の鋼では焼入温度 $780 \sim 800^\circ\text{C}$ のオーステナイト中にセメントタイトが残留している状態で焼入するものでは、オーステナイト粒も割に小さく $1000^\circ\text{C}$ のオーステナイト粒度が直接にヤスリの切削性能に影響するとは考えにくい、むしろ焼入組織のセメントタイトの大きさ分布状態が切削性能に大きく影響すると思われる。しかし一般的に言えばオーステナイト粒度が小さい方がヤスリの切削性能は向上するものと考えられる。

## V. あとがき

本研究では米国製品、スイス製品および日本製品の鉄工用 $250$ mm平中目ヤスリについて切削性能試験を行ない各国製品の切削性能の優劣を調査するとともにヤスリの切削性能に大きく影響する種々の因子について調査し、切削性能試験結果との関係を考察した結果つぎのことが知れた。

切削性能試験の結果は米国製品No.2およびスイス製品が優秀でついで日本製品、米国製品No.1の順となった。

切削性能に影響する因子としては

1) ヤスリの素材としてはJIS規格SKS8の化学成分に類似なものが切れ味、耐久力、目のオキ方などもよいと考えられ、また少量のバナジウム添加もヤスリによ

い影響をあたえるものと思われる。

2) ヤスリの目の形状はJISには別に規定してないが一般にいて切削面斜角は小さい程切削性能はよく、また切粉の逃げの点では目は深く間隙角も約 $30^\circ$ ぐらいがよいと思われる。しかし双先角が小さくなると切味はよくなるが目の強さが低下し耐久力が低下する恐れがある。また目のピッチはJISに規定してあるが規定内では、ピッチは小さい方が耐久力は向上する傾向となる。

3) ヤスリのカタサはJISに目切部でHRC 62以上と規定してあるが目部のカタサとしてはマイクロピッカースカタサ800以上ヤスリの本体としてはHRC 65以上あるのが望ましい。

4) ヤスリの焼入組織としては多くの微粒なセメンタイトが均一に分布した球状化組織で地のマルテンサイトが緻密なものであることが望ましい。

5) オーステナイト粒度としては直接切削性能には関係しないが小さいものがよいと思われる。

以上切削性能に影響する主なる因子について一般的に

述べたが、実験結果によると、切削性能試験に最も大きな影響をするのは目の形状のように思われ、これに関連してヤスリの素材、焼入カタサ、セメンタイトの分布状況、焼入組織、オーステナイト粒度などが影響しているものと考えられる。

このようにヤスリの切削性能はこれに影響する種々の因子が個々に働くのではなく、総合的な結果により切削性能の良否を決定するのでヤスリの製造にあたって、これら因子の各々について注意することは勿論、関連性についても充分留意しなければならない。

この研究は米国製品2本、スイス製品1本、日本製品1本について行なったものであるから、この結果から米国ならびにスイス製品のすべての良否を判定することはできないが、日本製ヤスリも相当品質が向上し外国製品におとらないものが生産されているようである。

終にのみ本研究を行なうについていろいろと御世話をお願いした川崎重工業ならびに山陽鋳造所に御礼申し上げます。

## 手縫針の研究(第14報)\*

## 針型の研究その3

池田哲郎  
石田節夫  
表前文夫

## I. ま え が き

手縫針の型材としては、従来当地方でもっとも入手しやすいヤスリ材を使用していたが、1日20~30万本の手縫針を打たねばならないため摩耗が早く型の取りかえ回数が多く、量産のあい路となっていた。当試験場はさきにヤスリ材に代るものとして軸受鋼第2種を選び、手縫針用型材として適当な熱処理方法についての研究を行ない<sup>1)</sup>、その結果は当地方の代表的なメーカーに採用され、良い成績をおさめてきた。型材としては他にいろいろと考えられるが、その中から特に軸受鋼を選定した。その理由として当時は 1. 素材価格が安い。2. 挽入が容易である。3. 比較的入手しやすい。という3点を主眼としたものである。軸受鋼の挽入は容易ではあるが、手縫針の型材として三角材が必要なので、当地方で圧延したところ、焼ナマシを行なわなければ型彫りができず、しかも軸受鋼の球状化焼ナマシは困難で、ときどき炭状の炭化物が残った組織を生じ、材料のもっている充分な耐久力を出しえないうらみがあり、現在使用している軸受鋼の在庫も少なくなってきた。最近の輸出の増加にともないさらに耐久力よい針型が必要となってきた。さらに戦後の工業界の発展にともない最近は高級型材の入手も楽となり、針型の価格は素材価格よりむしろ加工費の方が大部分をしめている関係上、値段の高い高級型材の使用が考えられ軸受鋼よりも耐摩耗性がすぐれているダイス鋼の使用を計画してみた。

本研究は耐久力を主体としてのダイス鋼型による実用試験を行ない、はたして手縫針の型材として適当なものかどうかを明らかにするために行なったものである。

## II. ダイス鋼の選定

ダイス鋼は主に引抜、打抜、押出、伸延、圧延、型打などに用いられるものでその用途により、冷間加工と熱間加工とに大別される。手縫針の型は冷間で型打するものであるから、JISのダイス鋼4種類のなかからもっとも適当と考えられるダイス鋼第1種を選定した。

\* 昭和36年度日本金属学会中国四国支部講演会に発表

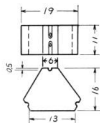
## III. ダイス鋼型についての実用試験

現在工場での手縫針用型の製造工程としては、焼ナマシされた鋼材を工作機械および手仕上げにより成形し、押込法により型彫りを行ない、挽入焼ナマシを行なっている。今回もその工程通りに製作した。ただダイス鋼の型は今回が初めてであるので、工場で同寸法の針型を成形、型彫り後当場でもちおう3通りの熱処理方法を行ない、熱処理後の型は再び手縫針工場の高速三連機により型打を行ない一つの面で型打できる縫針の最高本数、型打された個所の横断面寸法および形状により型の耐久力をしらべた。

## 1. 実験条件

## (1) 型の材質

本研究に使用した針型の材質はJISのSKD1に相当する日立金属製の分析値C 2.06%, Cr 13.58%, W 0.56%のものである。素材組織はやや大きめの球状の炭化物がほぼ均一に分布している球状化組織で、カタサはHnB96前後である。



第1図 針型の形状寸法

## (2) 成型

型は径22mmの丸棒を切頭切断後第1図に示すような形状、寸法に仕上げそののち図に示す3つの彫刻面に押込法により型彫りを行なった。型打される手縫針の大きさはメリケン針の長さ36.4mm、径0.63mmのものである。

## (3) 熱処理



熱処理条件は第1表に示すとおりである。焼入時の冷却方法はJISでは普通油冷を行なっているが、予備実験の結果水冷でも焼割れの心配がなかったので水冷を行なった。焼入加熱は塩浴炉を使用した。型は2個で1組であるので同一条件にするため2個づつを針金でしばり、ますがの上部で700°C~750°Cに予熱後加熱しその温度より水冷した。焼モドシは焼入の直後沸騰水中および油中で30分加熱後空冷した。

第1表 熱処理条件

試料番号	焼入条件		焼モドシ条件
	加熱温度	保持時間	加熱温度
1	980°C	2分	100°C
2	〃	3分	100°C
3	〃	3分	150°C

#### (4) 実験方法

耐久力試験は當場で熱処理した型を現場の高速三連機により型打し、1. 型が摩耗して使用に耐えられなくなるまで打ち、型打ちした各面ごとの本数を調べ、2. 10万~20万ごとに手縫針を抜取り、型打された個所の寸法および横断面の形状を測定し、3. その他型の破損(割れ、欠損など)摩耗状態について調査した。

#### 2. 実験結果

##### (1) 型打本数

工場で実際に型打した数量および使用後の型のカタサを第2表に示す。

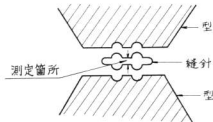
第2表 型打数量および使用後の型のカタサ

試料番号	1			2			3		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3
面の番号	1	2	3	1	2	3	1	2	3
型打本数(万)	30	60	35	55	55	45	50	45	65
使用後のカタサ H <sub>RC</sub>	67	67	67	67	67	67	65	65	65

型打本数はダイス鋼型が大体軸受鋼型を上廻り約1.5倍の型打数を示しているものであるが、試料1の1面および3面で軸受鋼型より下廻っているものも見受けられる。これは使用中型の一部に欠損を生じ、型打を中止したためである。欠損を生じた原因としては試料1の焼モドシを100°Cで行なっているため靱性が不足したものと考えられ、充分焼モドシを行なえばかけることなく軸受鋼型以上の型打ができるものと思われる。

##### (2) 断面寸法

型打された縫針の目部の横断面寸法は第2図で示した箇所について測定した。この箇所はのちの工程で目打を行ない糸が通る孔となるところで、型が摩耗してくればこの箇所の厚みは次第に大きくなって目抜作業が困難となる。



第2図 針型と縫針および測定箇所との関係

第3表はこの測定結果をまとめたもので、20万本ごとの値と最後に型打されたものについての測定値をあらわしたものである。表中の数字は測定箇所の厚みを単位mmで示したものである。

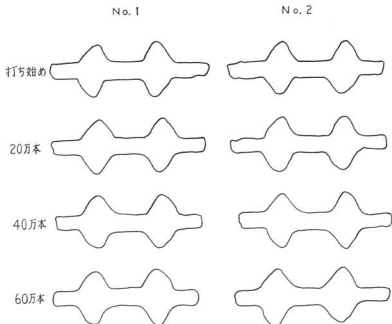
第3表 縫針目部の横断面厚さ(mm)

試料番号	1			2			3		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3
0	0.125	0.14	0.14	0.135	0.14	0.125	0.14	0.14	0.165
20	0.125	0.14	0.145	0.135	0.14	0.13	0.145	0.14	0.165
30	0.13								
35			0.165						
40	0.14			0.135	0.14	0.13	0.145	0.14	0.165
45						0.13	0.14	0.165	
50							0.165		
55				0.135					
60	0.14								

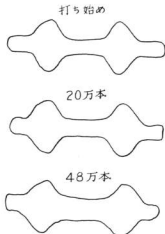
同表の結果からダイス鋼型は、良好なものでは60万本でも寸法変化を示さずまた型打が可能で、非常に耐久力があることを示している。なお型打数量の少ないものでも欠損を起さなければさらに多量の型打ができることも想像される。

##### (3) 横断面の形状

第3図は試料1の第3面で型打した針の目部の横断面の形状を40倍に拡大して示したものであり、第4図は同



第3図 型打本数による目部横断面の形状変化



第4図 軸受鋼型による目部横断面の形状変化

じ箇所の軸受鋼型での試験結果を示したものである。両図によれば型の摩耗状況がくわしくわかり、ダイス鋼型では60万本を打ったものでも軸受鋼型の20万本打ったも

の寸法変化と同程度であった。

この試験結果で示すとおり、ダイス鋼型は軸受鋼型に比べ型打数量が多くなるばかりでなく、多量に型打しても型がくづれにくく、したがって製品の品質も非常に改善されることがわかった。

#### Ⅳ. あとがき

手縫針製造工程のなかで生産のあい路になっていた型打ちは、ときに当試験場の測定した軸受鋼によりおおいに改良されていたが最近生産量の増加にもないっそうすくれた型が要求され、今回はダイス鋼第1種を選定したわけである。結果は非常によく、この型の使用により手縫針の生産量ばかりでなく品質もよくなることと思われる。しかし型打により型は強しいくり返しの衝撃をうけるため、実験結果に示すとおりなかには欠損を生じたものもあり、また本実験中にはあらわれなかったが、その他割れなどの支障が生じる恐れが考えられる。本実験でダイス鋼が手縫針の型材として優秀であることがいちおう明らかになったので、さらに手縫針の型として適当な熱処理方法について種々研究をすすめていきたい。

終りにのぞみ、本研究の実用試験について生産上多大の支障を意とせず協力を惜しまれなかった万国、三宅の両製針株式会社に対し深くお礼申し上げます。

#### 参 考 文 献

- 1) 佐久間、内藤： 広島県立員工業試験場報告、No.2(1952)、21

## 手縫針の研究 (第15報)\*

## 針型の研究

## (ダイス鋼の熱処理) その4

池	田	哲	郎
加	場	正	義
表	前	文	夫

## I ま え が き

ダイス鋼を手縫針用型に使用することにより従来の型に比べ寿命が長くなったばかりでなく、製品の品質も向上したことは前回の実験<sup>1)</sup>で明らかになった。しかし前回の型はJISに制定してある型用ダイス鋼としての一般的な熱処理を行なったもので、これが手縫針用型にとって最良の処理であるとはいえない。針型は冷間で毎分600~700回の割合で厚針を摺打成形するのであるから、その工作加工状況からみて、型が具備すべき条件はかたくしかも靱性があり、耐摩耗性が大きくかつ耐圧強度が大きいという性能が必要条件となる。手縫針用型としてのダイス鋼の前記の性能は、適当な焼入、焼モドシを行なうことによりえられるもので、型の耐久力の優劣は熱処理方法いかんによるということも適言ではない。本実験はダイス鋼型実用試験の予備実験として、各条件により焼入、焼モドシを行ない、主としてカタサの変化をしらべた。カタサは型の寿命の長短を示す最大の目安になるものでカタサ測定結果により適当な焼入、焼モドシ条件を推定した。

## II. 合金工具鋼D (ダイス鋼) について

## 1. 性 質

手縫針型に使用したダイス鋼は合金工具鋼D1種で、その組成はC1.80~2.40%、Cr12.00~15.00%の高炭素高クロム鋼である。Crは炭化物形成能の強い元素で、Fe、Cとともに(Cr, Fe)<sub>7</sub>C<sub>8</sub>の炭化物をつくる。この炭化物はピッカースカタサで2350という非常に高いカタサがあり<sup>2)</sup>これが鋼中に球状で均一に細かく分布することによりダイス鋼はすぐれた耐摩耗性を有することになる。つぎにCrは焼入性をよくしCr含有量の多いダイス鋼は焼が入りやすく、油冷、或いは空冷でも硬化する。また焼モドシ抵抗もかなりありCrを多く含有してい

るものは焼モドシを行なってもカタサの低下は、炭素鋼に比べかなり少ない。なおこの種の鋼は耐圧強度もすぐれ焼入時の変形が少なく型材としてすぐれた性能が多いが、反回靱性に乏しい。

## 2. 熱 処 理

## (1) 焼ナマシ

焼ナマシ温度は860~900°Cで普通保持は厚さ25mmあたり1時間の割合で行なう。これは多量の合金元素を含んでいるため熱伝導が悪いゆえである。冷却は自硬性の強い鋼種であるから、なるべくゆっくり冷してやるのが大切で特に550°C~600°Cまでは徐冷し、できれば1時間20°C以内で冷却することが望ましい。なお加熱に際しては割裂を防止することが必要で銹蝕ドライ粉と木炭粉をまぜ前焼ナマシを行なうのも一方法である。焼ナマシ後の顕微鏡組織は適当程度の復炭化物を有するこのような球状化焼ナマシ組織でなければ焼割れおよび耐摩耗性の低下の恐れがあるので球状化焼ナマシは焼入前に必ず行なうことが必要である。

## (2) 焼 入

焼入温度はJISでは950°C~1000°Cで冷却は空冷となっているが油冷も行なっている。加熱方法としてはまづ700~750°C (品物が赤味がかっている) まで徐々に予熱後最高加熱温度まで急速加熱を行なう。焼入温度での保持時間は普通は厚さ25mmについて40~60分である。なお高炭素鋼であるため酸化脱炭には特に注意が必要で、特に重として使用する場合は絶体とさなければならぬ。加熱炉としては加熱、温度保持の点からも塩浴炉が望ましい。

## (3) 焼モドシ

焼モドシ温度はJISでは150~200°Cとなっているが必要によってはそれ以上の高温でもどす場合もある。保持時間は大体25mmで60分、焼モドシ後は空冷する。

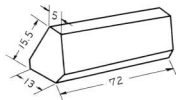
\* 昭和36年度日本金属学会中国四国支部講演会に発表

焼モドシ方法としては100°Cなら沸騰水中、250°C以下なら油中でやるのがもっともよい。

## ■ 実験方法

### 1. 試料

材質は前回に使用した日立金属製の合金工具鋼D1種に相当するC2.06%, Cr13.58%他にW 0.56%のもので試料は径22mmの丸棒から第1図に示す形状大きさに削り出しこれを厚さ5mmに鋸で切断したものをを使用した。組織は炭化物が大体いちように分布した焼ナマシ組織で横断面カタサはHc B96である。



第1図 素材の形状大きさ

### 2. 熱処理

焼入は7 KW電溶炉を使用した。焼入方法は第1表に示す。

第1表 焼入方法

試料番号	焼入条件			試料番号	焼入条件		
	加熱温度°C	保持時間分	冷却液		加熱温度°C	保持時間分	冷却液
1-1	1000	4	油	3-1	950	4	油
1-2	1000	2	水	3-2	950	2	水
1-3	1000	4	水	3-3	950	4	水
2-1	975	4	油	4-1	900	4	油
2-2	975	2	水	4-2	900	2	水
2-3	975	4	水	4-3	900	4	水

焼入温度でJISの熱処理温度範囲より低い900°Cを入れたのは、1、現在の現場の設備で比較的容易に熱処理できる。2、水冷を行えばこのくらいの温度で充分硬化するのではないか、の2点から採用したものである。保持時間は現場の設備および作業状況から少し短かめとし、冷却液はカタサの増加、残留オーステナイトの減少を考慮して水冷を主とした。焼ワレの心配さえなければ水冷の方が好結果が得られるのではないかと考えられる。

焼モドシは焼入の直後全試料を沸騰水中で100°C、30分間行なった後、油中で150°C、200°C低温電溶炉中で250°C、300°C各30分間加熱し、後水冷を順次行なった。

### 3. カタサ測定および検鏡

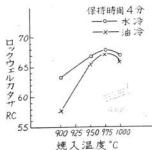
カタサ測定および検鏡は各焼モドシ完了の都度、試料横断面について行なった。カタサ測定はロックウェルカタサ試験機を使用した。

## IV 実験結果

### 1. カタサ測定結果

焼入温度の影響を第2図に示す。

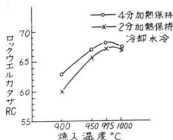
焼入カタサは100°C沸騰水中で30分間加熱した後に空冷したものでの結果で示した。焼入カタサは975°C焼入



第2図 焼入温度冷却液とカタサとの関係

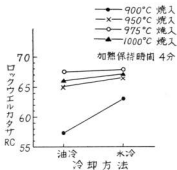
のものがもっともかたく1000°Cがこれにつき、900°C焼入ではかなり低くなっている。1000°C焼入のものが

975°C焼入より少し軟いのは残留オーステナイトの影響によるためと考えられる。



第3図 保持時間、焼入温度とカタサとの関係

第3図は保持時間の影響を示したもので、1000°C、975°C焼入のものは保持時間の影響はほとんどないよう

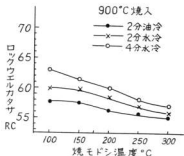


第4図 冷却方法、焼入温度とカタサとの関係

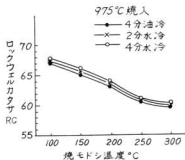
であるが、温度が低くなると次第に影響が明らかになり、900°C焼入のものは、時間の長い方がかなりかたい。

冷却方法の相違による焼入カタサにおよぼす結果は第4図に示すとおりで一般に水冷の方がかたい。温度が高い975°C、1000°Cでは水冷、油冷の差はほとんど見受けられないが900°Cでは、冷却速度の影響が明確にあらわれ、水冷の方がかなりかたくなっている。これはオーステナイトの炭素濃度の低いためであろう。

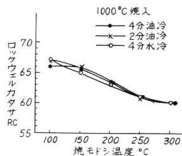
つぎに各焼入温度ごとの焼モシ結果を第5、6、7図に示す。975°C、1000°C焼入のものは焼モシ温度が高くなるに従い、次第に軟くなり、焼入条件の相違による影響はみられないが、900°C焼入のものは冷却方法、保持時間の差がはっきりあらわれている。しかし焼モシ温度が高くなるに従いその差は少なくなってきた。



第5図 900°C焼入の場合の焼モシ結果



第6図 975°C焼入の場合焼モシ結果



第7図 1000°C焼入の場合の焼モシ結果

## 2. 組 織

焼入後100°Cで焼モドシした組織を第2表に示す。組織は各焼入温度ともほとんど同じようで、ただ炭化物の大きさは焼入温度の高いものほど多少小さくなって

る。各温度の焼モドシ組織は、光学顕微鏡では、大差はみられない。なお炭化は全試料ともほとんどみられなかった。

第2表 焼 入 後 の 組 織

試料番号	組 織	試料番号	組 織
1-1	地はマルテンサイト 炭化物はほぼ球状でいちように分布	2-3	2-1とおなじ
1-2	炭化物は1-1より少し多いようである	3-1	地はマルテンサイト 炭化物は少し大きく数も多い
1-3	炭化物は1-1と同じよう	3-2	〃
2-1	炭化物は1-1より少し大きく多い	3-3	〃
2-2	〃		

## V あ と が き

手錠針用型はいちおう冷間押込成形型ではあるが、圧縮荷重が小さいゆえ、型の寿命はカタサの高いことと、ともに耐摩耗性が大であることでありつぎに耐圧強さが大きいことが必要である。合金工具鋼D1種の耐摩耗性は、主として粒状に細かく分布しているかたい炭化物によるものであるから、できるだけ炭化物が多く、細かくいちように分布していることが望ましい。つぎにこの炭化物がうめこまれている地は、炭化物が成形の時に型と針との接触部に生ずる摩擦力によって、取り去られないようある程度の靱性があることをささえる作用をすることにも、圧縮荷重に対して耐えられるだけのカタサが必要である。

したがって手錠針量の熱処理としては、つぎに示す方法が適当なものと考えられる。

- (1) 焼入温度 950°C ~ 1000°C 900°C ではカタサが不足気味である。
- (2) 保持時間 本実験では4分間保持でもよかったが、ダイス鋼は元來熱伝導が悪いゆえできるだけ長時間の方が望ましい。

(3) 冷却方法 水冷、焼入れの心配がないゆえ、水冷の方がよい。

(4) 焼モドシ カタサがあまり低下しないかぎりできるだけ高い温度がよい。150°C ~ 200°C が適当と考えられる。

なお1000°C 焼入のものは残留オーステナイト量ももっとも多く、焼入温度としては少し高めではないかと考えるが、これが磨打ちするとき、寿命に対していかなる影響をおよぼすかは実際に使用してみないとわからない。

手錠針型としてのダイス鋼の熱処理方法について実験を行ない前記のとおり結果を得た。つぎにこの結果にもとづいて実際の針量を熱処理し実用試験を行なう予定である。終りにのぞみ本実験のため種々のご協力をいただいた万原、三宅の両製針株式会社に対し深く御礼申し上げます。

## 参 考 文 献

- 1) 池田、石田、表前：広島県立工業試験場報告、No. 9 (1963)。
- 2) 佐藤、西沢、石原：金属学会誌、23(1959)、403

## 手縫針の研究 (第16報)\*

## 針型の研究

## (ダイス鋼針型) その5

石	田	節
池	田	哲
加	場	正
表	前	文
		大

## I ま え が き

手縫針の針型の耐久力を向上させる目的で当場では製造業者の協力をえて、ヤスリ鋼、軸受鋼の針型の耐久力について種々研究を行ってきたが、0.08mm さらさら型材としてよいと思われるダイス鋼針型について型の製作法、型の製作費、耐久力など種々な面から針型として使用できるかどうかを研究し、0.08mm 従来の型材にくらべ相当優秀な成果をあげたので本研究ではダイス鋼針型の耐久度と熱処理条件の関係を求めるため針型に種々な熱処理を行ない、これら針型について生産工場で実用試験を行なうとともに型のカタサの変化、型の形状変化および原針のカタサ変化などについて研究を行なった。

## II 実験条件

## 1. 針型の材質

本研究に使用した針型の材質は前回のものと同じのJISのSKD1に相当する日立金属製の分析値C2.06%、Cr13.58%、W 0.56%のものである。素材組織はやや大きめの球状の炭化物が均一に分布している球状化組織でカタサはH<sub>RC</sub>95前後であった。

## 2. 針型の成形

型は径22mmの丸棒を切削し、針型の三角柱を仕上げについて押込法により型面を成形した。型の成形はAおよびB製針工場で行なった。型はメリケン針で径0.63mm長さ36.4mmのものである。

## 3. 針型の熱処理

針型の熱処理条件としては前回の研究「ダイス鋼針型の熱処理実験」<sup>(1)</sup>の結果をもととして焼入温度950~1000°C、保持時間2~4分、冷却法としては主に水冷

(水冷によっても型に割れを生じないので残留オーステナイトが多い油冷よりも少ないといわれている水冷を採用した)による方法をもちいた。焼モドシ温度は100~200°C保持時間は30分とした。また焼入後ただちにサブゼロ処理(—78°Cに1時間保持)を行ない残留オーステナイトをマルテンサイト化したのち焼モドシした針型も製作した。熱処理法としては1組の型を針金でつるし塩浴中で加熱後水または油中に冷却した。焼モドシは100°Cのものに沸騰水中、150°C~200°Cは油浴により行ない、サブゼロ処理はドライアイスでメチルアルコールに入れた—78°C浴中で行なった。

## 4. 手縫針の型打

A、B製針工場で成形された針型を当試験場において熱処理し、これらの型をA、B製針工場において生産工程上の縫針の型打に使用して型の耐久度を調査した。型の耐久度は同一高速度三連機で同一作業者に作業させ型打した針の形状および次工程の目抜およびバリ抜工程の作業性などを参考にして作業者の経験により型打の本数で定めた。なお毎分の型打数はA工場で約600回、B工場で約700回である。

## III 実験結果

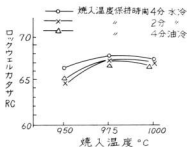
## 1. 針型の熱処理と耐久度

A、B製針工場で完成した針型の熱処理条件を第1表に示す。表中の型NoはA1.1とA1.2が1組の型をあらわしそのカタサは使用面のカタサの平均値を示すものでありサブゼロ有無のらんの有の記号は焼入後サブゼロ処理を行ないそののちに焼モドシ処理をしたことを示している。

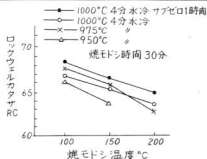
\* 昭和36年度日本金属学会中国四国支部講演会に発表

第1表 針型の熱処理条件とカタサ

型 No.	焼入条件			サブゼロ有	焼モドシ温度°C	熱処理後のカタサHRC		
	温度°C	時間(分)	冷却液			A社	B社	
A	1.1	1000	4	油	無	100	66.9	66.9
	1.2						66.9	66.9
A	2.1	"	2	水	"	100	67.1	67.6
	2.2						67.3	67.3
A	3.1	"	4	"	"	100	67.0	67.2
	3.2						67.2	67.2
A	4.1	"	4	"	"	150	65.2	65.1
	4.2						65.3	65.3
A	5.1	"	4	"	"	200	63.0	63.2
	5.2						62.9	63.4
A	6.1	"	4	"	有	100	68.4	68.5
	6.2						68.7	68.3
A	7.1	"	4	"	"	150	66.9	67.2
	7.2						67.0	66.8
A	8.1	"	4	"	"	200	65.1	—
	8.2						—	—
B	1.1	975	4	油	無	100	66.8	67.0
	1.2						67.3	67.0
B	2.1	"	2	水	"	100	67.0	67.5
	2.2						67.1	67.1
B	3.1	"	4	"	"	100	67.4	67.5
	3.2						67.5	67.6
B	4.1	"	4	"	"	150	65.4	65.6
	4.2						65.4	65.3
B	5.1	"	4	"	"	200	63.5	62.7
	5.2						62.7	62.7
B	7.1	"	4	"	有	150	65.1	—
	7.2						—	—
B	8.1	"	4	"	"	200	63.1	—
	8.2						—	—
C	1.1	950	4	油	無	100	64.7	65.3
	1.2						65.1	65.2
C	2.1	"	2	水	"	100	64.6	65.6
	2.2						64.7	64.8
C	3.1	"	4	"	"	100	66.4	66.7
	3.2						66.7	66.4
C	4.1	"	4	"	"	150	63.7	63.6
	4.2						63.8	64.0



第1図 針型の焼入温度保持時間冷却液とカタサとの関係



第2図 針型の焼モドシ温度によるカタサ低下



第1図は針型の焼入温度、保持時間および冷却液とカタサの関係を示したもので975°Cと1000°Cの焼入温度の間のカタサはほぼ等しく、950°Cの型はややカタサが低い。また保持時間2分のものおよび油冷のものは焼入温度950°Cではカタサがやや低い。これらのことより保持時間は4分、冷却法に水冷を主体とした型を多く製作した。

第2図は型の焼モドシ温度によるカタサの変化を示したもので焼モドシ温度が100、150、200°Cと上昇するにつれてカタサは低下し、焼入温度950°Cの型は他の焼入

温度の型に比しカタサの低下の度合は多い。またサブゼロ処理した型は焼入温度1000°Cでは焼モドシ後のカタサはサブゼロ処理をしない型よりもHRC1程高いが焼入温度975°Cの型ではサブゼロ処理をした型としない型のカタサの差はほとんどみられなかった。

以上のような熱処理条件とカタサの関係は「ダイス鋼の熱処理(針型)」の4の結果とよく合致している。つぎに熱処理を行なった型をそれぞれ製作したA、B製針工場において、高速度三連機により実用試験をなした。この耐久度試験の結果を第2表に示す。

第2表 型の耐久度

型 No.	耐久度					
	A 社			B 社		
	第1面	第2面	第3面	第1面	第2面	第3面
A { 1.1 1.2	40	40	40	31	33	38
A { 2.1 2.2	40	40	45	41	54	44
A { 3.1 3.2	41	40	45	36	42	53
A { 4.1 4.2	50	45	40	61	59	65
A { 5.1 5.2	45	50	50	64	53	52
A { 6.1 6.2	40	30	50	43	46	49
A { 7.1 7.2	45	40	53	48	42	45
A { 8.1 8.2	60	50	50	—	—	—
B { 1.1 1.2	53	33	30	52	53	51
B { 2.1 2.2	62	55	55	40	41	43
B { 3.1 3.2	55	57	57	36	31	33
B { 4.1 4.2	57	57	62	32	37	35
B { 5.1 5.2	50	54	58	—	—	—
B { 7.1 7.2	50	55	60	—	—	—
B { 8.1 8.2	55	55	60	—	—	—
C { 1.1 1.2	50	30	58	—	—	—
C { 2.1 2.2	58	85	80	34	36	30
C { 3.1 3.2	58	48	53	36	—	39
C { 4.1 4.2	53	53	53	46	50	—

第1表および第2表より針型の焼入温度、保持時間、焼モドシ温度、サブゼロ処理などの一連の熱処理条件と耐久度との明確な関係は求められない。しかしA社の型打法では焼入温度950~975°C、B社では975~1000°Cの型が比較的耐久力よく、カタサの高い型がかならずしも耐久力よくないことが知れた。

以上のように熱処理条件と耐久度の関係を明確に求めることができなかったのは手鍵針の型打時の型の耐久力に影響するつぎのような多くの条件があるためであろう。すなわち 1) 素材の性質 2) 熱処理条件 3) 型の形状 4) 型の取付法 5) 毎分の型打回数 6) 原針のカタサ 7) 中研研磨 8) 耐久度の判定法などがありこのなかで特に耐久度の判定法については前述したごとく、従来経験をもととして針の外観、次工程の日拭作業、バリ抜作業の難易などをもととしたため型の

耐久度と熱処理条件のみの関連を明確につけることが困難となったのであろう。

しかし本実験により、炭素鋼などの従来の針型の耐久度にくらべ、ダイス鋼を使用すると耐久度が2倍以上となることが前実験の結果と同様に確認された。

## 2. 針型のカタサ変化

針型は毎分600~700回という高速で型打に使用され型の温度が上昇し、型打前と型打後のカタサに変化を生じると思われたので型打前と後に型の平坦部のカタサをロックウェルカタサ試験機で測定しその結果を第3表に示す。同表によると型のカタサは型面では、いくぶん低下気味であるが、この程度のカタサの差はロックウェルカタサ試験機の測定範囲内であるから型の使用のため型全体のカタサはほとんど低下しないことが知れた。

第3表 型打前後の型のカタサ変化

HRC

型 No.	測定時	A 社 型			B 社 型		
		第1面	第2面	第3面	第1面	第2面	第3面
A 1.1	型打前	66.9	67.0	66.9	66.9	66.9	66.9
	型打後	67.0	66.9	66.8	67.1	66.9	66.9
A 1.2	型打前	66.8	66.8	67.0	67.0	66.7	67.1
	型打後	66.6	66.8	66.9	67.2	67.2	67.1
A 2.1	型打前	66.8	67.3	67.2	67.6	67.5	67.8
	型打後	66.8	66.8	66.7	67.7	67.2	67.3
A 2.2	型打前	67.1	67.5	67.3	67.3	67.3	67.4
	型打後	66.9	67.3	67.1	67.4	67.5	67.2
A 3.1	型打前	66.8	67.1	67.2	67.7	66.9	67.0
	型打後	66.2	66.4	66.6	67.3	67.0	67.0
A 3.2	型打前	67.4	67.1	67.2	67.1	67.0	67.5
	型打後	66.8	66.7	66.8	67.1	67.3	67.1
A 4.1	型打前	65.2	65.3	65.2	65.0	65.1	65.1
	型打後	64.7	64.8	64.9	65.2	65.4	65.3
A 4.2	型打前	65.5	65.5	65.2	65.2	65.2	65.6
	型打後	65.2	65.6	65.1	65.1	65.5	65.3
A 5.1	型打前	63.2	62.8	62.9	63.2	63.0	63.5
	型打後	63.0	62.6	62.8	62.9	63.0	63.0
A 5.2	型打前	62.8	63.0	63.0	63.4	63.6	63.2
	型打後	62.9	63.1	62.8	63.1	63.3	63.0
A 6.1	型打前	69.0	68.2	68.0	68.1	68.3	69.0
	型打後	67.7	68.0	68.1	68.2	68.6	68.5
A 6.2	型打前	68.0	68.8	69.4	68.3	68.0	68.5
	型打後	68.4	67.9	67.8	68.5	68.2	68.3
A 7.1	型打前	67.0	66.8	67.0	67.3	67.4	67.0
	型打後	66.9	66.8	66.4	66.8	67.0	67.0

A	7.2	※ 前後	67.0 66.2	66.5 66.1	67.4 66.4	66.5 67.4	67.0 66.8	67.0 67.0
		型打 前後	66.4 66.8	66.8 66.9	67.2 66.7	67.0 66.7	67.0 66.8	67.0 67.1
B	1.2	※ 前後	67.4 67.2	67.4 67.1	67.1 66.7	67.5 67.1	66.7 67.0	66.8 66.3
		型打 前後	66.4 66.8	66.8 66.9	67.2 66.7	67.0 66.7	67.0 66.8	67.0 67.1
B	2.2	※ 前後	67.2 67.4	66.8 67.0	66.9 66.8	67.8 67.2	67.5 67.2	67.2 67.0
		型打 前後	67.0 66.8	67.1 66.8	67.3 66.9	67.5 66.4	67.6 66.8	66.8 66.8
B	3.2	※ 前後	67.5 66.3	67.0 66.8	67.8 66.6	67.2 67.6	67.8 67.8	67.4 67.6
		型打 前後	67.8 66.7	67.3 67.3	67.3 67.0	68.1 67.2	67.6 67.3	67.2 67.0
B	4.2	※ 前後	65.3 65.4	65.5 65.0	65.5 65.3	65.6 65.2	65.4 65.4	65.7 65.8
		型打 前後	65.4 65.3	65.3 65.0	65.5 65.0	65.3 65.2	65.2 65.0	65.3 65.6
B	5.2	※ 前後	63.2 62.9	63.5 62.4	62.9 62.8	62.5 62.8	62.7 62.2	62.9 62.8
		型打 前後	62.8 62.8	63.2 62.5	63.2 63.4	62.8 62.1	62.5 62.4	62.8 62.6
C	1.2	※ 前後	64.5 64.2	64.7 64.0	65.0 64.6	65.5 65.0	65.2 65.8	65.0 65.2
		型打 前後	65.7 64.9	64.8 64.5	64.8 64.4	65.0 65.0	65.5 65.3	65.3 65.3
C	2.2	※ 前後	64.9 64.2	64.3 64.8	64.5 64.7	65.5 65.6	65.8 65.8	65.5 65.7
		型打 前後	65.5 64.9	64.8 64.6	63.8 64.8	65.0 64.9	64.8 63.6	64.7 64.5
C	3.2	※ 前後	66.8 65.3	66.5 65.4	66.0 65.7	66.8 66.3	66.8 67.0	66.5 66.6
		型打 前後	67.0 66.0	66.5 65.8	66.5 65.4	66.5 66.4	66.3 66.5	66.5 66.1
C	4.2	※ 前後	64.2 63.5	63.2 63.7	63.8 63.8	63.8 63.6	63.9 63.3	63.2 62.9
		型打 前後	63.7 64.2	64.0 64.0	63.0 63.8	64.2 63.7	63.9 63.9	64.0 64.1

つぎに実際に針を成形する部分のカタサ変化を知るために第3図のように型面の針の目の成形部A点と2本の針の切断される箇所B点の使用前後および後のカタサ変化を測定した。測定には明石製マイクロピツカースカタサ試験機(荷重500g)を使用した。この結果を第4



第3図 針型のカタサ測定箇所

表に示す。測定した型の面はA、B社製の型のうち任意な型を選定した。

第4表によるとA社の型ではカタサが上昇しているものがあるがこれは型打による加工硬化の影響と思われる。しかし一般には高速に型打が行なわれるので型打部の温度が上昇しカタサは低下する傾向が考えられる。B社の型では目の部分も目と目の中間部もすべてカタサは低下している。A社とB社のカタサ変化のようすが異な

るのは毎分約600回と約700回という型打回数の差によるものではないかと想像される。このことより型打回数は毎分600回以下が型の耐久度を上昇させるのではないかとと思われる。また焼入温度950°CのC系の型はA、B社ともカタサの低下の傾向があるので、焼入温度としては

もう少し高温がよいと思われる。

また第2表の型の耐久度においてB社の焼入温度の低いC系の型が耐久度が少ないのは1分間の型打数が多いため、型が使用中に焼もどされる傾向が多いのではないかとと思われる。

第4表 型打部のカタサ変化

社 別	型 No.	測定面	目 (A点) のカタサ Hmv			目と目の中間(B点) のカタサ Hmv		
			型打前	型打後	増 減	型打前	型打後	増 減
A 社	A 1.1	1	853	861	+8	861	891	+30
	A 2.1	2	857	862	+5	860	858	-2
	A 3.1	2	857	848	-9	856	859	+3
	B 1.1	1	809	855	+46	854	910	+56
	B 2.1	1	851	858	+7	870	909	+39
	B 3.1	2	875	899	+24	842	903	+61
	C 1.1	2	832	835	+3	849	847	-2
	C 2.1	1	898	814	-84	896	840	-56
	C 3.1	2	849	737	-112	767	800	+33
B 社	A 1.1	1	846	796	-50	864	801	-63
	A 2.1	1	901	847	-54	891	878	-13
	A 3.1	2	868	799	-69	861	818	-43
	B 1.1	1	872	809	-63	878	814	-64
	B 2.1	3	848	806	-42	901	819	-82
	B 3.1	1	864	813	-51	906	850	-56
	C 1.1	1	868	806	-62	854	817	-37
	C 2.1	3	810	788	-22	840	800	-40
	C 3.1	1	906	855	-51	899	859	-40

### 3. 針型の形状

#### (1) 型の表面取代

熱処理した針型は型打に使用する前に型面をある程度研削し型の深さを適当にして使用されている。この研削深さをA、B社のものについて測定した結果を第5表に示す。

同表よりA社およびB社の取代を比較するとA社の取代は0.04~0.07mm近くありB社の0.002~0.025mmに比べ約2倍以上の取代がある。このことはA社の型は製作時に雄型の押込深さが深いものと思われる。押込深さが深いと型面の冷間加工度が大きければ成形後の熱処理の場合冷間加工度の小なるものより、焼入カタサがや

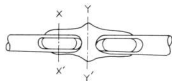
第5表 型の表面取代

型 No.	A 社 mm			B 社 mm		
	第1面	第2面	第3面	第1面	第2面	第3面
A 1.2	0.053	0.056	0.049	0.013	0.019	0.015
A 3.2	0.068	0.045	0.055	0.036	0.020	0.022
A 4.2	0.046	0.040	0.038	0.028	0.025	0.026
B 1.2	0.062	0.049	0.048	0.016	0.016	0.011
B 3.2	0.040	0.046	0.056	0.022	0.016	0.016
B 4.2	0.060	0.058	0.047	0.022	0.019	0.022
C 1.2	0.046	0.072	0.077	0.015	0.016	0.021
C 3.2	0.039	0.046	0.047	0.016	0.002	0.025

や高く、また焼入温度がいくぶん低温側に向うので焼

が入りやすくなる<sup>(8)(9)</sup>といわれている。

また型の製作が押込式であるため型を製作したとき型の角の必要な個所がいくぶん丸味を帯びるので型面のある程度削り取りこの丸味を完全に取ったのち熱処理をせねばならない。また熱処理した型の表面はいくぶんカタサが低いので熱処理後も型面の研磨は必要である。以上の理由より型の製作時の押込はやや深めとして型



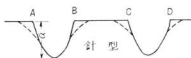
第4図 針の型打部の形状

(型の深さおよび形状を測定しこれら針の目部の中部断面の形状とを比較すると型打された針は型の形状を忠実に写している。)以上のような断面について種々調査を行った結果を第6表に示す。針型が型打により摩耗して

面の取代がある程度多くするのがよいと思われる。

#### (2) 針型の摩耗

針型の摩耗による変形を調査するためにA社型について型打初期の針およびこれ以上の型打では製品にならないという段階の針の目部の中央断面すなわち第4図X-X断面の形状を比較して針型の変形状況を推察した。












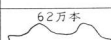


第5図 針型の変形

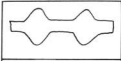
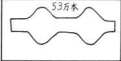
使用できなくなるのは、第5図に示すA・B・C・Dの角の部分が点線に示すごとく摩耗することによるもので他の場所の摩耗はあまり問題はならないように思われた。

第6表 針型の変形

型 NO		A $\begin{pmatrix} 1.1 \\ 1.2 \end{pmatrix}$ の 2 面		A $\begin{pmatrix} 2.1 \\ 2.2 \end{pmatrix}$ の 3 面		A $\begin{pmatrix} 3.1 \\ 3.2 \end{pmatrix}$ の 3 面	
熱 処 理	焼 入	1000°C, 4分, 油冷		1000°C, 2分, 水冷		1000°C, 4分, 水冷	
	焼モドシ	100°C, 30分		100°C, 30分		100°C, 30分	
測 定 時 期	打 始 め	打 終 り	打 始 め	打 終 り	打 始 め	打 終 り	
原針のカタサ Hmv	106	129	119	122	124	112	
バリの厚さ μm	右 0.12 左 0.135	右 0.12 左 0.135	右 0.13 左 0.135	右 0.14 左 0.16	右 0.14 左 0.15	右 0.13 左 0.135	
目部の厚さ μm	0.14	0.15	0.145	0.16	0.15	0.15	
打 始 め ×30							
打 終 り ×30							

型 NO		A $\begin{pmatrix} 4.1 \\ 4.2 \end{pmatrix}$ の 1 面		A $\begin{pmatrix} 5.1 \\ 5.2 \end{pmatrix}$ の 2 面		A $\begin{pmatrix} 6.1 \\ 6.2 \end{pmatrix}$ の 3 面	
熱 処 理	焼 入	1000°C, 4分, 水冷		1000°C, 4分, 水冷		1000°C, 4分, 水冷	
	焼モドシ	150°C, 30分		200°C, 30分		サブゼロ処理 100°C, 30分	
測定時期		打 始 め	打 終 り	打 始 め	打 終 り	打 始 め	打 終 り
原針のカタサ Hmv		106	114	102	112	126	126
バリの厚さ ■		右 0.12 左 0.13	右 0.13 左 0.14	右 0.13 左 0.14	右 0.145 左 0.145	右 0.13 左 0.135	右 0.14 左 0.145
目部の厚さ ■		0.14	0.15	0.15	0.16	0.14	0.15
打 始 め ×30							
打 終 り ×30							
		50万本		50万本		50万本	
型 NO		A $\begin{pmatrix} 7.1 \\ 7.2 \end{pmatrix}$ の 3 面		B $\begin{pmatrix} 1.1 \\ 1.2 \end{pmatrix}$ の 1 面		B $\begin{pmatrix} 2.1 \\ 2.2 \end{pmatrix}$ の 1 面	
熱 処 理	焼 入	1000°C, 4分, 水冷		975°C, 4分, 油冷		975°C, 2分, 水冷	
	焼モドシ	サブゼロ処理, 150°C, 30分		100°C, 30分		100°C 30分	
測定時期		打 始 め	打 終 り	打 始 め	打 終 り	打 始 め	打 終 り
原針のカタサ Hmv		104	127	107	123	118	115
バリの厚さ ■		右 0.13 左 0.14	右 0.145 左 0.16	右 0.13 左 0.135	右 0.135 左 0.14	右 0.13 左 0.14	右 0.13 左 0.145
目部の厚さ ■		0.15	0.16	0.15	0.15	0.15	0.15
打 始 め ×30							
打 終 り ×30							
		53万本		53万本		62万本	

重 NO	B $\begin{pmatrix} 3.1 \\ 3.2 \end{pmatrix}$ の 2 面		B $\begin{pmatrix} 4.1 \\ 4.2 \end{pmatrix}$ の 3 面		B $\begin{pmatrix} 5.1 \\ 5.2 \end{pmatrix}$ の 3 面		
熱処理	焼入	975°C, 4分, 水冷		975°C, 4分, 水冷		975°C, 4分, 水冷	
	焼モドシ	100°C, 30分		150°C, 30分		200°C, 30分	
測定時期	打始め	打終り	打始め	打終り	打始め	打終り	
原針のカタサ Hmv	118	105	110	115	143	129	
バリの厚さ mm	右 0.14 左 0.12	右 0.15 左 0.145	右 0.14 左 0.13	右 0.13 左 0.13	右 0.13 左 0.14	右 0.14 左 0.15	
目部の厚さ mm	0.14	0.16	0.15	0.15	0.15	0.16	
打始め ×30							
打終り ×30	57万本		62万本		58万本		
打終り ×30							
重 NO	C $\begin{pmatrix} 1.1 \\ 1.2 \end{pmatrix}$ の 3 面		C $\begin{pmatrix} 2.1 \\ 2.2 \end{pmatrix}$ の 2 面		C $\begin{pmatrix} 3.1 \\ 3.2 \end{pmatrix}$ の 1 面		
熱処理	焼入	950°C, 4分, 油冷		950°C, 2分, 水冷		950°C, 4分, 水冷	
	焼モドシ	100°C, 30分		100°C, 30分		100°C, 30分	
測定時期	打始め	打終り	打始め	打終り	打始め	打終り	
原針のカタサ Hmv	133	111	155	158	113	112	
バリの厚さ mm	右 0.13 左 0.14	右 0.12 左 0.13	右 0.13 左 0.14	右 0.13 左 0.15	右 0.14 左 0.12	右 0.14 左 0.12	
目部の厚さ mm	0.15	0.15	0.145	0.15	0.14	0.15	
打始め ×30							
打終り ×30	58万本		85万本		58万本		
打終り ×30							

型 NO		C $\left(\frac{4.1}{4.2}\right)$ の 1 面	
焼 入 理	焼 入	950°C, 4分, 水冷	
	焼モジュール	150°C, 30分	
測定時期		打 始 め	打 終 り
原針のカタサ H <sub>mv</sub>		115	111
バリの厚さ mm		右 0.135 左 0.13	右 0.145 左 0.12
目部の厚さ mm		0.15	0.15
打 始 め ×30			
打 終 り ×30			

すなわちバリ部、および目部の厚さは50~60万本型打して0.01~0.02mm程度の摩擦をしているが、A、B、C、Dの点は50~60万本の型打で相当丸味を帯びていて次工程の目抜の場合、目抜部の厚さを増加させてついで目抜作業ができなくなり針型の使用が不可能と思われる。この目抜部の巾BCすなわち針の目の巾となる寸法はA社で0.31~0.33mm、B社で0.26~0.28mmの範囲である。前述のように型を使用するにつれてB・C部の角がまるくなるが目抜厚さが急激に増加し目抜ポンチの巾をいくぶん小さくしなければ目抜工程が困難となる。ポンチの巾をせまくすることは針穴の巾をせまくすることになり針としては不良品となる。しかしB、Cの巾が大きい場合はこのことは規格内ではいくぶんゆるさるのではないかと思われる。このような理由でB・Cの巾の大小は針型の耐久度にいくぶん影響を及ぼすように考えられる。このことはA・D部のバリを抜くときにも同様なことがいえる。

また第6表に型打初期と終期の左右のバリの厚さの変化をみると一般にこの厚さは型の摩擦により増加する傾向となるはずであるが減少しているもの、左右の傾斜が逸となっているものなどがあり、これは明らかに型打中に針型が移動していることを示している。また針の断面

の形状をみると初期には上下の型がきちんと合っていたものが終期にはくいちがいを生じているもの、初期にくいちがっていたものが終期にはきちんと合っているものなどがあり、この現象も明らかに型打中に針型が移動したことを示している。

以上のように型打始めに上下型がくいちがっていること、傾斜していること、また型打作業中に型が移動することなどは垂直型打の場合垂直方向以外の分力を生じ、型打力を充分発揮できないうえ、型に対し局部的摩擦を生じて製品の成形が悪くなるばかりでなく型の耐久度を低下させるおそれがあると思われる。

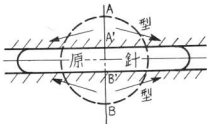
また型打終期の針の断面形状をみると型が相当摩擦しているもの、あまり摩擦をしていないものすこし型打のできるようなものがあり、型の耐久度の判定法に問題があると思われる。

#### (3) 目部の深さ

目部の深さは第5図\*にあたるものでこの深さが深いほど加工度は少なくA・B・C・D点の摩擦は少ないと思われる。針型について\*の寸法を実測したところ0.12~0.20mmの間にあり型によって相当の深さの差が見受けられた。この差は非常に小さいものであるが数十万本という針が加工数では型の耐久度に相当影響があるものと思われる。この深さは型打した針の外観を損じない程度に深い方が型の耐久度はよくなると思われる。

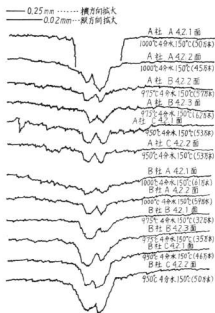
#### (4) 型面の摩擦

型打作業でいちばん加工度の大きい場所は第4図の中央Y-Y'附近のバリ部ですなわち2本の針の頭部をきりはなす場所でのこの箇所は第6図に示すように型の平面で丸い原針をおしつぶす作業をするので型は相当摩擦する。型のこの部分を第3図C—D方向に小版式触針アラスメーターにより面のアラサすなわち摩擦の状況を測定した結果を第7図に示す。



第6図 型打状況





第7図 型面のアラサ

この曲線を見ると力のいちばん大きくかかる中央部すなわち原針と型の接触する点、第6図のA、B点の部分がやや摩擦が少なくA、B点の左右が相当摩擦されA、B点からはなれるにしたがってその摩擦は少なくなっている。この状況は時間的に力のいちばんながく、しかも大きくかかるA、B点がいちばん摩擦が大きくA、B点をはなれるにしたがって少なくなるという一般的な考えとは異なる。これはA、B点における原針の分子の移動は型打の力の方向であるが、A、B点の附近の分子は原針が偏平になるため力のかかる方向に垂直な方向、すなわち第6図の矢印の方向に移動することになり、この分子の移動により型面がつよく摩擦されA、B点よりもむしろその付近が多く摩擦するのではないかと考えられる。このことは黒引線と水引線の型打の場合、表面に異物（潤滑剤など）が付着している黒引線の方が型がよくもつといわれている現象にも関係があるのではなかろうかと思われる。

第7図中A社の型の摩擦状況は焼

入温1000°Cのものが摩擦が大きく（型A4.2.2の1面の摩擦は特異なものでありこのような摩擦は他の型ではみられなかった）焼入温度975°C、950°Cのものはやや少ない。B社のものは焼入温度が低いほど摩擦の程度は大きくなっている。このA社およびB社の型の摩擦の傾向は、1の項で述べたA社およびB社の型の耐久度と焼入温度の関係とによく一致している。

#### 4. 原針について

##### (1) 原針のカタサ

原針のカタサは第6表に示すようにHmv 100~160の間において相当カタサにむらがある。これは編材の切断後編材の酸化および矯直を目的とする地機工程の焼むらのため生じるものであり、編引後の編材でHmv 230~260のものがこの工程によりHmv 100~160に酸化化するとと思われる。

一般に型打による型の摩擦は原針がやわらかいほど少ないと思われるが第6表の型C2.1-C2.2の2面の試験のように原針のカタサが155~158とともともカタサの高い原針が逆に数多く型打されている。（しかし型の摩擦状況は他のものより相当多し）これは製針工場で高速3連機の作業者がかためた原針がいくぶん多く型打できる傾向があるということとよく一致している。

この原因を考えてみるとまず第一に原針が小さいと型打時の摩擦は多く型の変形も多い傾向となるが、次工程の目抜およびバリ抜工程では打抜加工が非常に美麗に行われ原針がやわらかいと打抜時にカエリなどを生じて針として使用できなくなるので型打、目抜、バリ抜の3工程を総合的に考えるといくぶんかためた原針の方が多く型打できるように考えられる。

また一般に絞り加工の場合素材が完全に使なまされていくと仕上面にストレッチャーストレインというシワを生じやすく、また素材の結晶粒が大きいと絞った面にミカンの皮のような凹凸を生じやすいといわれている。写真1はHmv 103写真2はHmv 152の原針の結晶粒を示すものでカタサの高い原針の方が結晶粒は小さく、冷間加工による加工表面は美麗に仕上る傾向となる。

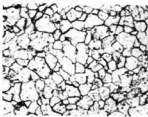


写真1 Hmv 103の原針の結晶粒(×400)

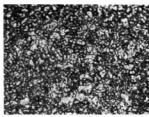


写真2 Hmv 152の原料の結晶粒(×400)

以上のようにかための原針の方が針型の摩耗は多くなる傾向となることが目だ、打抜工程および針の仕上り面の美麗さなどの関係で総合的に針型の耐久度がよくなるのであろう。

#### (2) 原針のカタサ変化

原針を型打すると冷間加工のため型打された部分のカタサが高くなる。このカタサの昇上について第6表の針の形状中のA、B点について測定した結果を第7表に示す。

第7表 原針のカタサの変化

原針のカタサ Hmv	A部のカタサ Hmv	B部のカタサ Hmv
106	202	212
119	219	264
124	218	231
110	140	253
143	234	254
133	213	244
155	222	257
113	222	257
115	229	267

同表より目部のカタサはHmv250前後が多く、すこし加工度の少ないA部はHmv210前後となっている。この加工された部分のカタサは原針のカタサの高低にはあまり関係なしにはほぼ同様の値を示している。

## Ⅳ. あとがき

ダイス鋼針型の耐久度と熱処理条件の関係を求めるため本研究を行なったが、実験法として実生産の工程中で試験を行なったため、型の摩耗量により耐久度を定めることができず、耐久度は作業者の従来の経験により型打した針の外観および次工程の目抜きおよびバリ抜の作業性を参考として総合的に定めたため、針型の耐久度に影響すると思われる i) 熱処理条件 ii) 針型の形状 iii) 型の取付法 iv) 型打の毎分回数 v) 原針のカタサ vi) 原針の中間研磨状況、など種々の条件が入り、ダイス鋼製の耐久度と熱処理条件との関係を明確に求めることはできなかった。

しかし本実験により針型の耐久度を向上させる種々の条件についてはほぼつぎのように推察することができた。

(1) 熱処理条件。焼入温度保持時間としては4分くらい、冷却法は水冷がよいと思われる焼入温度はA社の型で950°C~975°C、B社の型で975~1000°C、また焼ミド

シ温度は100~150°Cくらいが型の耐久度がよいと思われる。サブゼロ処理の効果は本実験ではあまり明確に知れなかった。以上のように熱処理条件としては大略のことは知れたが各製針会社の型打条件は同一でないので針型の耐久度のよい熱処理条件は各会社によって異なるものと思われる。

(2) 針型のカタサ変化。この程度の加工では加工中に針型が焼もどされて型全体のカタサは低下しないことが知れた。しかし針を直接打撃する個所はA社の毎分約600回の型打数では焼入温度950°Cの型をのぞいてはあまりカタサの低下はないが、B社の毎分約700回の型打数ではすべての型のカタサが低下していた。以上の傾向より型打部のカタサを低下させないためには型打数は毎分約600回程度がよいのではないかとと思われる。なお焼入温度975°C以上の型の方が焼ミド抵抗が大きい。

(3) 針型の形状。使用中いちばん多く摩耗を生ずる型の角の部分が型の成作法(押込法)のため型成形時に丸味をもつてこの丸味を充分取り去ることができるように型は深めとした押込深さも深くすることがよくまた目の巾もいくぶん大きめがよい。また型の摩耗は原針の分子が移動することにより型面を強く摩擦するために生ずるので、この摩擦力を少なくするために針型の曲線を分子が移動しやすいように改善するとともに原針の表面に減摩剤などを塗布することにより針型の耐久度を成程度向上させることができるとと思われる。

(4) 針型の取付法。針型の取付法が不完全なため最初から型がくいちがっていたり傾斜していたり、型打作業中に型が移動したりすることは、型の耐久度を低下させるおそれがあり型打された針もよくないので、現在の型の取付法は一考の余地がある。

(5) 原針のカタサ。原針のカタサはHmv110前後のやわらかい方が型の摩耗は少ないものと考えられるが高速度三連機を使用して型打、目抜き、バリ抜の3工程を連続に行なうため、いくぶんかたいHmv150前後の原針の方が、打抜時のカカリが生じにくく、また型打した針の表面が美麗に仕上る傾向があるので原針はいくぶんかたい方が針型の総合的な耐久度はよいようである。このことは最近話題となっている従来よりもカタサの高い鋼線手縫針製作時の型の耐久度についてもダイス鋼製を使用すれば相当数の針の型打ができるものと思われる。

以上のようにダイス鋼製針型の耐久度に関係する種々の事項について研究を行ってきたが、この研究結果が手縫針製作に関し参考となるところがあれば筆者らの幸とすることである。

終りにのぞみ本研究を行なうにあたり生産上の支障も

意とせず御協力下さった万国製針株式会社および三宅製針株式会社に厚く御礼申し上げます。

### 参 考 文 献

- (1) 佐久間, 内藤; 手縫針の研究第6報 呉工試研究報告No. 2, (1952)
- (2) 佐久間, 内藤; \* 第8報 \*
- (3) 池田, 石田, 表前; \* 第14報 本誌,
- (4) 池田, 加場, 表前; \* 第15報 本誌,
- (5) 石原; 日本金属学会講習会講義 (1949)
- (6) 佐久間, 内藤; 針の熱処理に関する研究第2報 呉工試研究報告No. 2, (1952)
- (7) 岡 本; 新制金属講座材料篇 鉄鋼(1), P68

## 極軟鋼線材の機械的性質に関する研究

加 場 正 義

## I. 緒 言

鋼線の機械的性質に関する研究については、すでに多くの研究があるが、本研究では、高純度の線材材である極軟鋼線材の各処理による機械的性質の基礎研究で、0.05% C および 0.06% C 鋼線について、従来からこれらの素材に浸炭焼入れをおこなっているが、最近では共析鋼線を用いて量産の企てもあるので、0.79% C 鋼線の材料についてもあわせて研究した。

加熱、冷却条件、保熱時間、A<sub>1</sub>変態点以下の急冷、時効硬化および焼入れ時効硬化処理などによる機械的性質の挙動を抗張力試験機、硬度計および顕微鏡などの手段によって調査した。

焼入れおよび時効硬化については、高純度の Fe-C 系合金によってその機構を古くから各元素別による影響を論じているが<sup>1)</sup>ここでは工業材料としての鋼線であるから適確な結論はできず、その現象を主眼にした実験をすすめたものである。

低炭素鋼の焼入れ後または応力処理後の基本的な考え方としては Cottrell 機構などが代表しており、これによって説明される。すなわち、 $\alpha$  鉄に対して C, N, O 元素などの侵入型固溶原子が安定方向へと分離し、新しい Position に移動するため Ferrite 結晶格子に歪を生じ、不安定な硬い相ができるのが主な原因であるといわれている<sup>2)</sup>。また最近  $\alpha$  相の時効硬化について、軟鋼の高周波焼入れで初めて問題となり基礎的な研究も進んでいるようである。0.05% C 程度の材料についての焼入れ硬化に関連した文献は全く見当たらない。また C の固溶度は 723°C の A<sub>1</sub> 点で約 0.02% を含む 0°C では 0.006% といわれるので、A<sub>1</sub> 点直下に加熱し急冷した  $\alpha$  相は析出時効現象を示すことはよく知られ、その機構上、(1) 焼入れに伴う Vacancy の挙動、Dislocation loop の造成、これらが互に helical dislocation となって漸次現れるなどの点、(2)  $\theta$  の生成、(3) Coherent な中間相の析出から分離析出に至る変化などが問題点となっているようである。従来低炭素鋼は焼入れして用いられていない。高周波焼入れが盛んになって、誘導加熱により表面硬化すると、カタサもその炭素量により異なるがとにかく硬くなり、耐摩耗がよくなることから利用用途も拡げていくようであ

る。本実験の A<sub>1</sub> 変態点直下での焼入れでは、 $\alpha$ 、 $\gamma$  変態に関係なく、また Ferrite に固溶する C および N 元素などの増加により機械的性質が改善されることは容易に予想できる。最近ポルト・ナット類などこの処理したものが市販されているようである。

## II. 実験および試料

実験に用いた試料はいずれも、5.5 $\phi$  から冷間引抜加工により 0.63 $\phi$  (0.05% C)、0.75 $\phi$  (0.79% C) および 1.15 $\phi$  (0.06% C) 鋼線の 3 種で、その化学成分を第 1 表に示す。素材の顕微鏡組織はミセ球状化状態にあり、前処理としてソルトバスで 600°C 焼ナラシ材と電気マフッ炉での 900°C 焼ナラシ材の各 2 種類製作した。鉄パイプと乾燥砂で加熱をおこない酸化、脱炭を防止し、これを認めなかった。処理後はすべて 88°C で煮沸し、試料長さは 110mm とした。抗張力試験は島津製ショッパー試験機で荷重 200kg で、同一処理材を 5 本試験しその平均

第 1 表 化学組成

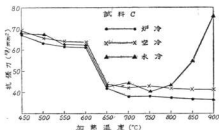
成分 試料	C	Si	Mn	P	S
A 0.63 $\phi$	0.05	0.25	0.47	0.006	0.027
B 0.75 $\phi$	0.79	0.36	0.31	0.011	0.019
C 1.15 $\phi$	0.06	0.19	0.40	0.005	0.028

値を測定値とし、温度測定は冷接点で補正した温度計を用いた。時効硬化実験は熱および応力処理後の経過時間をすべて一定にした。カタサ測定は明石ビッカース硬度計で、試料横断面について平均値を求めた。また急速短時間焼入れは極めて正確とはいえないが、ソルトバスと秒時計で測定した。

## III. 実験結果

## 1. 機械的性質におよぼす加熱および冷却速度の影響

試料 B および C について、線引加工材を 450°C から 900°C まで各温度に 0.5hr 加熱後、冷却速度を水冷、空冷、炉冷による抗張力の変化を第 1 図および第 2 図に示す。冷間引抜加工による原子空孔の形成や転位の増殖などにより一般に非常に硬化しているが、第 1 図からは約 500°C から 600°C 付近で回復されながら 600°C から強

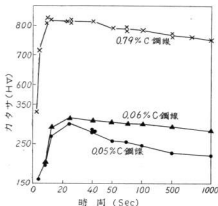


第1図 加熱温度と各冷却による抗張力の変化

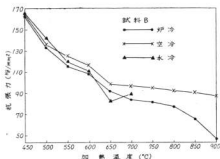
度は急激に低下している。一般に軟鋼の再結晶温度は約530°C附近といわれているが、この実験では断面収縮率約95%で600°Cから650°Cあたりに再結晶温度があると推定される。B材の組織は地鉄と延伸のむづかしいPearliteであり、温度上昇とともに炉冷、空冷では徐々に軟化の傾向を呈し、また両者の間きが著しくなっている。

## 2. 加熱保持時間とカタサの関係

試料A, B, C材の900°C、焼ナラシ材をソルトバスで970°C加熱後、12°Cの水中に急冷したカタサの変化が第3図である。B材は10sec、でHv821を得、A, C材では約25sec、で最高のカタサを示した。急速短時間焼入れによる硬化がよく結晶粒の微細化がいわれているが、この事実が図中からもよくうかがわれる。共析鋼種では均一なようになる前の段階からの焼入れにより Austeno-Martensite (又最近では Proeutectoid ferriteと



第3図 保持時間によるカタサの変化

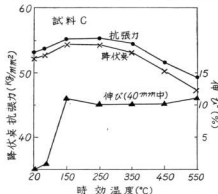


第2図 加熱温度と各冷却による抗張力の変化

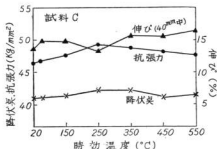
も呼ばれている。)などと呼ばれるものと考えられ、またC材では地中のFe<sub>3</sub>Cが7中の溶解時に均一にならずCの濃度分布不均一の状態からの焼入れで高いカタサを示すものと思われる。1sec.および4sec.の加熱試料では外周がややかたく中心部はいくぶん軟かい分布をしておりその平均値をとった。また共析鋼種の線引加工ままの試料は焼ナラシ材にくらべて8sec.でHv825を得、硬化時間がいくぶん速くなる傾向にあり、0.06% C鋼種の線引加工材でも約20sec.で最高カタサを示すことから、線引加工材のまま硬化時間が短い傾向を示すことがわかった。

## 3. 短時間硬化による機械的性質の挙動

一般の工業材料では、C, N, O元素など多少ながら共存しており、時効におよぼすこれらの各元素の個々の影響を分離して研究することは全く困難であるから、降伏点の再現性を確めるためC材に種々の引張り永久歪を

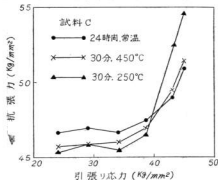


第4図 19.4%永久歪を与え各温度の時効による機械的性質の変化



第5図 6.5%永久歪を与え各温度の時効による機械的性質の変化

与えてのち100°Cの加熱により再現を調べた。まず、C材、600°C空冷材の降伏点は39.7kg/mm<sup>2</sup>で、抗張力は45.4kg/mm<sup>2</sup>である。これを抗張力試験機の手動で44.8kg/mm<sup>2</sup>まで歪を与え95°C、10min.で煮沸後48.6kg/mm<sup>2</sup>で再び降伏点が現われ、50.8kg/mm<sup>2</sup>で切断した。900°C空冷材も同よう再現を認め、含有ガスを多くもつ材料と判定した。C材の600°C空冷材に45.1kg/mm<sup>2</sup>、すなわち19.7%の歪を与えて各温度に0.5hr.の時効による機械的性質の変化が第4図で150°Cから200°Cで最大強度を呈し、この温度では時効処理しないものより2.6kg/mm<sup>2</sup>ほどの開きがあった。また同材に39.4kg/mm<sup>2</sup>(6.5%)の応力を与えたのが第5図で、250°Cの時効で最大強化を示し、以下順次低下している。強度増加率は極めて大きい歪を与えた試料は小さい歪を与えた試料にくらべて抗張力、降伏点とも大きく、特に降伏点のそれは大きくなっている。この点プレス工程など、2工程以上には考慮を要し、理想材としては焼鈍状態でも降伏点を示さず、かつ非時効性材ということになる。つぎに

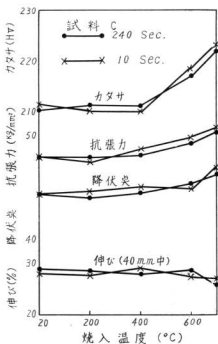


第6図 応力と各温度の時効による抗張力の変化

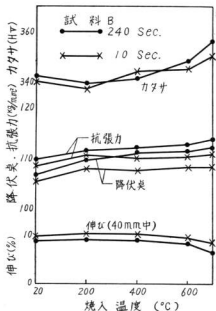
同材に引張り歪の変化による抗張力の増加をみたのが第6図である。250°Cの時効が極限歪において最も大きい値を示している。共析鋼線材の600°C処理材について同実験の試料の顕微鏡組織は応力70kg/mm<sup>2</sup>までは結晶粒の変化はなくPearite組織が歪んでいるのが80kg/mm<sup>2</sup>附近から認められ時効の傾向はなかった。この傾向は炭化物を形成する元素の減少に比例して、硬化が大きくなることがわかる。結局、ferriteに依存する時効は結晶格子に応力を与えるため、つぎの塑性変形に対してつぎつぎと新しい転位がすべり面にそって生じ、これが移動防止されて、この数が増すに従いますます変形に対する抵抗が大きくなることは当然である。

#### 4. 焼入時効硬化による機械的性質の挙動

Cの $\alpha$ 鉄への固溶限はA、温度で約0.06%であるといわれるから、0.06%C鋼線約700°Cで加熱すれば、最も多くのCを固溶するFerriteを得る状態であるから、700°C水焼入れた試料について以下の実験した。 $\alpha$ 鉄中のC溶解量は温度上昇とともにかなりの変化を示す



第7図 焼入温度と機械的性質の変化



第8図 焼入温度と機械的性質の変化

ると考えられ、試料CおよびBの600°C焼準材に200°Cから700°Cに加熱し、15°Cの水中に急冷した機械的性質の挙動が第7図および第8図に示すように両材とも温度に比例して $\alpha$ 鉄中のC、N元素などの増加により強度は上昇している。また加熱時間240sec.と10sec.ではB、C材で相反した結果を示し、B材の強度上昇は著しくなり、写真1および写真2にC材の顕微鏡組織を示す。写真1は ferrite 粒が小さく複雑化の形状を示し、外周が

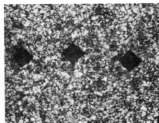


写真1 700°C、10sec. 保持した顕微鏡組織 (×100)

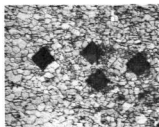
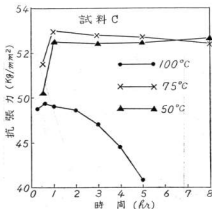
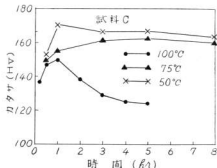


写真2 700°C 240sec. 保持した顕微鏡組織 (×100)

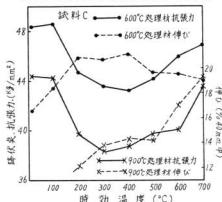
ややかたかく硬して不均一であり、240sec.の保温では粒が大きく成長している。第9図および第10図はC材、600°C処理材に700°C、240sec.焼入れし、時効による抗張力とカタサの関係調べたもので、100°C、1hr.以上は軟化が著しく、50°C、1hr.でカタサ、抗張力とも大きくなっており、一般的な傾向である。第11図および第12図はB、C材の600°C処理材に700°C、240sec.で焼入れし、各温度の時効による抗張力と伸びの変化を示す。第11図では温度上昇とともに300°C附近で析出 $\text{Fe}_3\text{C}$ などの一部個々の化合物粒子を形成しつつ歳集を始め、ferrite 結晶から遊離して空が減少し、硬化作用を失った時効現象を起し、つぎに400°Cからこれらの再溶解により強度の上昇を現わしたものであると思われる。共析鋼線では350°Cで種々の成分原子などの粒界または亜粒界に偏析などして、一種の脆化により最大強度を示していると考えられる。また600°Cと900°C処理材の差は



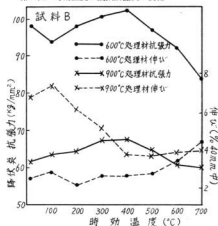
第9図 時効温度と時効時間による抗張力の変化。



第10図 時効温度と時効時間によるカタサの変化



第11図 時効温度と機械的性質の変化



第12図 時効温度と機械的性質の変化

内部応力の不完全，完全な除去の相異にはかならない。極軟鋼材を主とした種々の処理による機械的性質の挙動からつぎのような結果を得，またこれらの現象をさらに詳しく研究する多くの問題点が生じたわけである。

#### IV. 総括

極軟鋼材と共析鋼材では大体相反する現象を示すことがわかった。

(1) 線引加工による断面収縮率95%では，約650°Cの加熱により完全に内部応力が除去され，以後の温度上昇による変化はあまりない，共析鋼線では，加熱温度上昇に従い徐々に強度を弱める傾向がある。

(2) 共析鋼線の短時間焼入れて約10sec.の保熱により最高カタサを得，以後時間とともに軟化する。軟鋼線では約25sec.で最高を示し，時間による軟化傾向は著しくない，なお線引加工材は焼ナラン材にくらべて硬化時間が短いことが知れる。

(3) 降伏点直下まで引張り永久歪を与え，約250°C，0.5hr.の時効処理で強さは最大を示し，極度の大きい歪を与えた材料は降伏点増加率が大きく，抗張力増加率は少なくなる。

(4) 700°Cの焼入れした軟鋼線は，Cの固溶度差による強度の改善が認められ，またこの試料を75°C，1hr.の時効で最大強さが得られる。

(5) 同試料の350°Cの時効で強度は著しく低下し，温度上昇とともに再び強化する。共析鋼線では400°C附近で最も高い強さを得る。おわりに試料の提供をいただいた三宅製針株式会社および指導をいただいた石田金属科長にお礼を申上げる。

#### 参考文献

- (1) 例えば加藤：金属学会誌18 (1954) 21  
西野・高野：金属学会誌24 (1960) 514
- (2) J.Iron and Steel Inst. 174 (1953) 204
- (3) C.A.Edwards：The Structure of Mild Steels (1953) 168
- (4) 作井・金属1 (1960) 16, 山中：金属2 (1960) 12
- (5) C.A.Edwards：The Structure of Mild Steels (1953) 161



## メッキに関する研究(第6報)

## アルミニウム合金鋳物に対するクロムメッキについて

下 勝 秋 夫  
清 水 達 磨

## 1. 緒 言

アルミニウム合金上の電着において利用価値の最も高いのは工業用クロムメッキであることは周知の通りであり、このためには適当な前処理法によって酸化防止をはかりこれに直接クロムメッキを行なうことが望ましい。

筆者等は前報において工業用アルミニウムを主としたものに対するメッキ法として、亜鉛置換を前処理としたものについて検討し、置換前処理および置換液の種類等について一応の結果を得た。ゴム製品用アルミニウム合金としてはゴム業者独自の組成のものが使用されているが、現在ゴム製品合金として使用されている合金鋳物に対するクロムメッキ法として、亜鉛置換による前処理を中心とした基礎的試験を行なったので次に報告する。

## 2. 実験方法

## 1) 試 料

試料は第1表に示されるようなアルミニウム合金鋳物第2種B(AC2B, JIS S5202)で40×50×8 mmの試片を鋳造し、この各面を平削してサンドペーパーにより000まで研摩した。なお試料の一部はバフ研摩を行なったものもある。

第1表 試料成分

Cu	Si	Mg	Zn	Fe	Mn	Ni	Ti	Al
3.0	5.5	0.1	1.0	1.0	0.5	0.3	0.2	残
~4.5	~7.0							

## 2) 置換前処理

通常亜鉛置換の前処理として脱脂、酸処理によるエッチングを行なっているが、これら前処理工程の差による電位差及び腐食状況の検討を行なってみた。ここに使用した亜鉛置換液は次の組成によるものである。

NaOH 525g/l  
ZnO 100g (25±1°C)

## a) 前処理工程別電位差

脱脂、酸処理の条件と工程は次の通りで、酸処理は2種類のものについて行なった。電位差測定は上記組成の亜鉛置換液中において亜鉛間との電位差を10秒毎に測定したもので、電位差計は YEW 自動平衡式電位差計を使用した。

A: 脱脂 (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 30g/l, Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 30g/l, 70°C, 2 min.)

B: 脱脂 ( )—酸処理 (HF:HNO<sub>3</sub>=1:3, R.T., 5 sec.)

C: 脱脂 ( )—酸処理 (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 250g/l, 80°C, 2 min.)

D: 脱脂 ( )—酸処理 (HF:HNO<sub>3</sub>=1:3, R.T., 5 sec.)—亜鉛置換(20sec.)—硝酸浸漬(50%, R.T., 5 sec.)

## b) 脱脂、酸処理による表面状況

脱脂、酸処理によってアルミニウム合金鋳物の表面腐食の状況を顕微鏡観察し、さらに亜鉛付着量について検討を行なった。

脱脂は下記組成のものによって2分、4分、6分の3段階に分類して浸漬したもので、写真撮影に際しては表面の黒色酸化膜を除去するためこれを50%硝酸(R.T.)に2秒間浸漬したものである。又酸処理液組成は次の通りで、これも5秒、10秒、15秒の3段階に分類して浸漬したものである。なお、この際試料はあらかじめ溶剤洗浄を行なった。

脱脂処理 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 30g/l

Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 30g (70°C)

酸処理 HNO<sub>3</sub>:HF=3:1 (Vol.%, R.T.)

亜鉛付着量は2分浸漬の結果を示すものである。

## 3) 亜鉛置換処理

## a) 置換液の選択

亜鉛置換液は第2表に示す2種類のものについて検討し、亜鉛付着までの工程は次の通りである。なお2回浸漬のものは1回目浸漬時間を20秒としさらにこれを硝酸(50%, R.T., 5 sec)浸漬したものである。

ここに使用した脱脂、酸処理の条件は夫々上記2)-b)のものにより脱脂時間は2分、酸処理は5秒行ったものである。

1 回浸漬：脱脂—水洗—酸処理—水洗—亜鉛置換

2 回浸漬：脱脂—水洗—酸処理—水洗—亜鉛置換（1回目）—水洗—硝酸浸漬—水洗—亜鉛置換（2回目）

第2表 供試亜鉛置換液

置換液	NaOH(g/l)	ZnO(g/l)	温度(°C)
No. 1	525	100	25±1
No. 2	400	80	23~24

b) 亜鉛付着量と耐食性

上記No. 1置換液を使用して処理時間を夫々10、60、180秒の3段階に分けて亜鉛付着を行ない、これに厚さ0.004mmのクロムメッキを施して第3表の条件で連続72時間塩水噴霧試験を行なった。なおクロムメッキはCrO<sub>3</sub> 242g/l, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2.2g/lの組成で54±1°Cの条件で行なったものである。

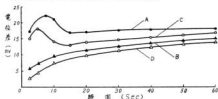
第3表 塩水噴霧条件

塩水		凝縮水		ノズル圧力 (kg/cm <sup>2</sup> )
濃度(%)	温度(°C)	比重	pH	
5	34~38	1.039	7.1	0.62~1.10

### 3. 実験結果とその考察

#### 1) 置換前処理

第1図は前処理工程別の電位差を表したもので、この電位差によって析出亜鉛の良否を決定することは至難なことであるが、一般的傾向として電位差が大となれば析出亜鉛は粗大となり、低い場合は反応が緩慢となるため緻密で薄い析出物をうるものと考えられる。第1図の結果より脱脂処理のみのもの又は酸処理として熱硫酸を使用したものはやや大なる値を示したが、酸処理として非化水素、硝酸の混酸を使用したもの及び置換処理済みのものは上記2者よりも低い値となった。



第1図 前処理工程別電位差

さらに混酸処理をして置換処理を2回行ったものは1回のみのもよりも僅少ではあるが低電位差となっており、亜鉛付着量の試験においてえられた結果と合致している。

アルミニウム及びその合金は非常に酸化されやすい金属であるため薬品による腐食も容易に行なうことができ

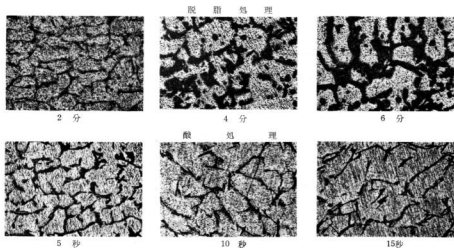
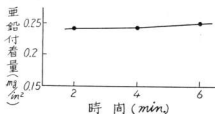


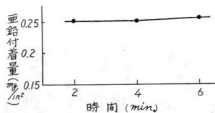
写真1 置換前処理による表面腐食状況

る。亜鉛附着の前処理としての脱脂、酸浸漬は良好析出をうるための必須条件であるが、これらの処理によって腐食過多となった場合はその腐食がある限度以上となるとクロムメッキによる平滑度調整も不可能となるであろうことが想像出来る。今脱脂、酸処理による鈍化表面の腐食状況を写真1の如くで、酸処理においては15秒までは時間的な腐食の差は認められないが脱脂処理の場合は相当時間的影響をうけるようである。故に脱脂処理による表面調整もこれを長時間行えば極度の腐食状態となるため注意すべきである。

又この脱脂並に酸処理の時間的差異による亜鉛附着量をみると第2図及び第3図の如くで、析出量にはいずれも極端な差が認められない。ここに用いた置換液はNo.1液で何れも2分間の1回浸漬によるものである。



第2図 脱脂処理の影響



第3図 酸処理の影響

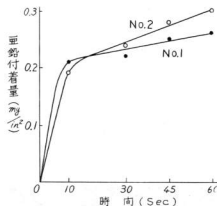
## 2) 亜鉛置換処理

亜鉛置換液の附着は合金性質に大きく影響されることは勿論であるが、さらに置換前処理によっても著しく異なるようであり良好皮膜をうるためには充分な洗浄を必要とするものである。又置換液の種類も多くものが発表されているが、概して苛性ソーダの多量含有のものは初期の亜鉛析出は少いようで、酸化亜鉛量と共に一定限度以下となると密着性も低下するようである<sup>1)</sup>。

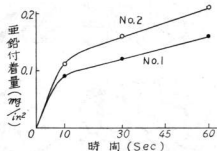
供試液として第2表に示される比較的高濃度組成の2種類のものを選択しその1回浸漬、2回浸漬の場合の附着量を求めたものが第4図、第5図である。これによる

と1回、2回浸漬共10秒までの初期浸漬において急激な析出がみられ、No.2液に比し高濃度なNo.1液の方が僅かに附着量は少であった。さらに2回浸漬の場合は1回のものに比し兩者共附着量は少なくその析出亜鉛も緻密なようであった。

又アルミニウム合金に対するクロムメッキにおいて亜鉛置換を前処理とする場合には皮膜が厚くなれば腐食を誘発しやすい<sup>2)</sup>とされているが、No.1液によって180秒までの浸漬において皮膜厚さの差による塩水噴霧試験の結果に顕著な差を認めることは出来なかった。すなわち10、60、180秒の3種の置換処理後これに0.004mmのクロムメッキを施して供試した結果各試料共2~4ヶ所の黒灰色微小斑点を発生し、置換処理の時間差のみにおいては耐食性にあまり影響はないようである。



第4図 1回浸漬の場合の亜鉛附着量



第5図 2回浸漬の場合の亜鉛附着量

## 3) 古金型に対するクロムメッキ

この試験に供した金型はクロムメッキを施さない状態

で使用していたもので、その表面には全面的に「アカ」が付着していたものである。これを予め溶剤型洗液に2昼夜浸漬して付着物除去を行なった。しかしその結果は第4表にみられる如く完全除去を行なうことができずゴム質なものも8~10%残存し、黒色酸化層並に侵食部が鮮明となった。この侵食部は加硫処理に使用しているうちに出来たものの如く考えられ上型よりも下型の方に多い。

第4表 予備洗浄後の金型の表面状況

	上 型	下 型
ゴム質の残存付着	約 10%	約 8%
黒色酸化層	約 20%	約 10%
侵 食 部	平面部に多い	平面部に多い (上型よりも多い)

この金型に対してクロムメッキを行なった結果主として隅部に非メッキ箇所が上型において全面積の約0.3%程度発生し、下型にはそれが約1%程度発生した。この非メッキの原因は事前に認められた侵食部によるもので、侵食の多く認められた下型の方に非メッキ箇所が多く発生したものと考えられる。

第4表に示される程度のゴム質残存並に黒色酸化層は脱脂、酸処理の工程において除去された模様で何れもクロム皮覆は可能であった。故にクロムメッキ不施行の状

態で使用し後日これにメッキ加工を行なう場合にはアルミ生地が著しく侵食されないうちに行なう必要がある。

#### 4. 結 言

以上アルミニウム合金母物に対するクロムメッキの基礎的試験を行なった結果を要約すると次の通りとなる。

1) 置換前処理としての酸処理は硝酸、亜硝酸の混酸によるべきで、又脱脂処理もあまり長時間行なうことは平滑度に悪影響を与えるようである。しかしこの置換前処理が亜鉛析出に与える時間的影響は認められない。

2) 亜鉛置換液としては高濃度液を選ぶべきで、その処理も2回浸漬の方が良好結果がえられる。又この置換処理の時間的付着量の差異によってはクロムメッキ後の耐食性に及ぼす影響は認められない。

3) クロムメッキ不施行の状態で使用し後日これにクロムメッキを行なうようなときは表面が極度の侵食をしないうちにメッキ加工を行なう必要がある。

終りにあたりこの実験を進めるに際して終始御熱心な協力と、発表の機会を与えていただいた西川ゴム工業(株)に対して感謝する。

#### 参 考 文 献

- 1) 電鍍研究会文献抄録(1957-8)  
Metal Finishing Vol.55 No.2, No.3(1957)訳本
- 2) 機械試験所報告No.28 (岸 松平)

## 化学研摩に関する研究 (第4報)

手縫針, ミシン針の研摩法 (その1)  
針の脱スケール処理について

下 勝 秋 夫

## 1. 緒 言

化学研摩法は金属の表面仕上げ法として近年発達した方法であるが、その作用機構についてはまだ不明の点もかなり多く残されているようである。この基本となるものは電解研摩の如く金属の溶出ということにあるが、化学的処理の場合は金属面の性状、添加剤の影響等が極めて重要な要素となるようである。

従来手縫針の研摩法としては各種研摩剤と共に針を帆布に包みこれの外部を繩又はゴム紐によって結束して回転作用によって研摩をする所謂「ロール研摩法」によっているが、この方法によるときは数十時間という長時間を要する欠点がある。又ミシン針研摩法としては回転研摩、バフ研摩法を応用しているがこの場合製品に曲り等を生じ後にきょう直作業を必要とすることとなり何れも製針工程中の大きな隘路となっているのが実情のようである。

筆者はこの手縫針, ミシン針の研摩法として化学的処理による場合の脱スケールに関する基礎的研究を行なったのでその結果について次に報告する。

## 2. 実験方法

試料としての手縫針は最近実施されるようになった直線切断法によるものと現在殆んどの工場で採用している地焼き処理を行なったものとの2種類のものについて検討した。なお手縫針, ミシン針共試験前にオルソ塩酸ソーダ30g/l (70°C, 5分浸漬) によって脱脂を行ない供試した。

## 1) 酸食抑制試験

通常脱スケールとして使用される酸は硫酸又は塩酸であるが、これらを単独で使用する場合は水素吸蔵による脆化並に侵食等多くのへい害を伴うため抑制剤の添加使用を必要とする。

塩酸液による脱スケール処理の場合の市販抑制剤の添加効果を見るためミカキ鋼板(40×50×1mm)による試験片を使用して20°C, 40°Cの2者について腐食溶解量を検討した。ここに使用した塩酸は液量500ccで濃

度は夫々3, 9, 15%の3種類である。又各濃度の塩酸は同一浴を使用し、1時間毎に溶解量を測定したものでこれを6回繰り返した。

## 2) 手縫針の脱スケール

供試した手縫針はいずれも普通針で、直線切断による針と加熱きょう直処理を行なった地焼き針との2種類について検討した。

## イ) 直線切断針

塩酸及び硫酸の各10%液に酸食抑制剤を0.1%添加したのによって脱スケール状況の観察を行なった。

## ロ) 地焼き針

各種酸液として塩酸, 硫酸, 硝酸, 亜硫酸の4~10%液を単独又は併用したものと、これらにクロム酸, 硝酸ソーダ, 硫酸鉄, 過酸化水素等の酸化剤を添加したものについて脱スケール試験をした。なおこの酸処理の変形浴として化学研摩用組成のものについても溶解減量, 脱スケール状況の検討を加えた。研摩浴としては次の組成のものを使用した。

a	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	100cc	
	HNO <sub>3</sub>	25cc	
	H <sub>2</sub> O	125cc	
	非イオン活性剤	0.2%	27°C, 60°C, 95°C
b	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	100cc	
	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	50cc	90°C, 120°C, 150°C
c	H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> : H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	5 : 3 (vol.)	
	H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> : H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	5 : 5 (w)	
	H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> : H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	3 : 5 (w)	
	各10%液		35°C, 45°C, 55°C

## 3) ミシン針の脱スケール

供試したミシン針は家庭用(＃14)のもので、10, 20, 50%の塩酸と10%硫酸の2種類の酸液に夫々酸食抑制剤を添加して溶解減量並に脱スケール状況を見た。

## 3. 実験結果とその考察

## 1) 酸食抑制と生成鉄塩の影響

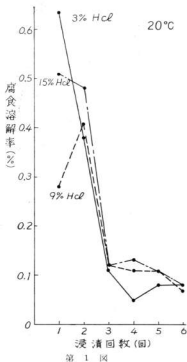
高温加工や焼鈍を行なった金属材料の表面には通常ス

ケールが存在し、表面処理を施す場合には事前にこれを除去する必要がある。この除去方法として一般的に採用されているものは酸洗であるが、今塩酸を使用して鋼板のデスケールを行う場合の生成鉄塩の影響と酸食抑制の効果を見たものが第1図、第2図、第3図、第4図である。

酸浴はピッキングを継続してゆくと浴中の鉄濃度(Fe<sup>++</sup>)は次第に増加し酸強度は逆に低下して酸洗時間に影響をあたえるようになるが、この結果が第1図、第2図にみられ第1図は20°Cの場合で、第2図は40°C

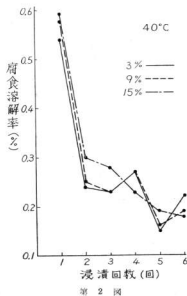
のものである。

これによると常温、加温のいずれの場合も鉄濃度の比較的少ないと思える初期においては酸食減量は多いが、浴中の鉄濃度が一定量まで増加すると減量に大きな差は認められなくなる。この際常温の場合で3回目よりその影響がでてきたが、40°Cの場合は2回目となり高温となる程鉄塩含量の影響は大となるようである。又塩酸濃度の影響は両者共顕著な差は認められないが、40°Cの場合は常温のものに比較して全般的に僅かに溶解量は大となった。



第1図

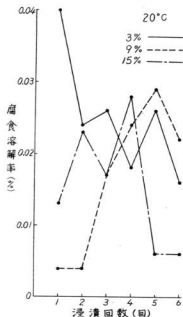
酸洗作業にあたって注意しなければならない点に酸洗過多の問題がある。金属材料のスケールは同一製品でも場所によりその厚さ等を異にするもので、特に針の場合はこの傾向が大である。故に鉄地の溶解が非常に大きくなる箇所を生じ酸も下地溶解のために消費されるようになる。又高炭素の材料の場合は水素脆性の問題も生じてくるため、酸洗過多の防止を主目的として酸食抑制剤の



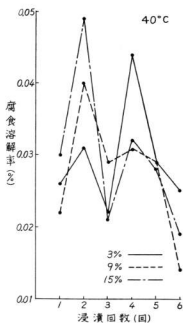
第2図

使用が望まれる。

今市販のインヒビターを各濃度の塩酸浴に0.1%添加して鋼板の溶解量を測定したものが第3図、第4図である。この結果は非常に不規則なものではあるが第2図、第3図の無添加のものに比較して非常に低いものとなり添加効果は充分認められた。なおこの添加効果は高温となる程顕著となるようである。



第 3 図



第 4 図

## 2) 手縫針の脱スケール

## 4) 直線切断針

一般に酸溶による脱スケールは金属材料の熱処理条件によって大きく左右されるものであるが、この直線切断方式による針は外観上スケールは均質で多孔質のよう

あり、容易に酸溶中で剥離することができた。

その結果を第 1 表に示す。このスケールはその殆んどが  $FeO$  からなるものの如く考えられスケール剥離後の表面もかなり平滑で金属光沢を有しているものがえられた。

第 1 表

実験No.	酸 液	温 度 (°C)	時 間 (min.)	状 況
1	10% HCl + Inhibitor 0.1%	R. T	60	スケールは殆んど完全にとれる
2	10% HCl + Inhibitor 0.1%	60	15	スケールは殆んど完全にとれる
3	10% $H_2SO_4$ + Inhibitor 0.1%	60	15	スケールは殆んど完全にとれる
4	30% $H_2O_2$ (10Vol.) + 50% HF (1Vol.) + $H_2O$ (20Vol.)	R. T	2	スケールはとれるが表面のアレが大きい

## ロ) 地焼き針

上記直線切断方式による手縫針は容易にそのスケールを除去することが可能であるが、この地焼き工程を採用した針はそのスケールが溶解し難く脱スケールは非常に困難である。この原因としては上述の如くスケール生成条件に大きな差があるものと考えられ、スケールの殆ん

どが  $Fe_3O_4$  からなり酸液中では容易に剥離溶解することがないため長時間を要する結果となるものの如く考えられる。

各種酸液と酸化剤等を使用して脱スケール処理を行った場合の結果を第 2 表に示す。

第 2 表

実験No.	酸 液	温 度 (°C)	時 間 (min.)	状 況
1	10% HCl+Inhibitor 0.1%	R.T	180	Scale 残存
2	10% HCl+Inhibitor 0.1%	R.T	1440	殆んど Blushing の要なくとれる
3	10% HCl+Inhibitor 0.1%	70	180	Scale 残存
4	10% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +Inhibitor 0.1%	70	180	Scale 残存
5	10% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +5%HCl +4%HF+Inhibitor 0.1%	R.T	120	Scale 残存
6	10% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +5%HCl +4%HF+Inhibitor 0.1%	70	120	Blushing によりかなりとれる
7	4% HF	R.T	120	Scale 残存
8	4% HF+10%HCl+Inhibitor 0.1%	50 30	600 960	Blushing の要なくとれる
9	5% HCl+5% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +Inhibitor 0.1%	70	180	殆んど Scale はとれる
10	10% HNO <sub>3</sub>	R.T	1	Smut の発生大
11	2% HF+5% Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	R.T	180	全面黒色 Smut 発生
12	2% HF+5% Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> +Inhibitor 0.1%	R.T	180	Blushing により多少とれる
13	4% HF+1% CrO <sub>3</sub>	R.T	3	Scale はとれるが全面 Smut 発生
14	10% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +3% HF+3% CrO <sub>3</sub>	R.T	2	Scale はとれるが全面 Smut 発生
15	10% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +5% Fe <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	70	30	Scale 残存 Smut 発生
16	10% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> +5% NaNO <sub>2</sub>	70	30	Scale 残存 Smut 発生
17	3% HF+2% NaNO <sub>2</sub>	R.T	1	Smut 発生大
18	30% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (10Vol.) +40% HF(1Vol.)+H <sub>2</sub> O(20Vol.)	R.T	0.25	Scale はやや残る
19	30% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (10Vol.) +40% HF(1Vol.)+H <sub>2</sub> O(20Vol.)	R.T	0.5	Scale はとれる肌荒れあり
20	5% H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O	90~100	60	Scale は殆んどとれる
21	5% ケエン酸アンモン+ Inhibitor 0.1%	90~100	60	Scale は殆んどとれる
22	グルコン酸ソーダ 50g/l+NaOH50g/l	90~100	120	Scale 残存

強固なスケールの除去と研磨作用の両者を同一浴によって行なうため研磨液を使用して試験を行なったものが第5図、第6図、第7図である。この目的は研磨作用を主体としたものであるが試料にはスケールが付着しているためスケール除去も副作用として伴うものであり、浴中には剥離スケールが沈降して研磨効果も無酸化物材料の処理に比しかなり劣るようである。

第5図は研磨液として、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、HNO<sub>3</sub>の混酸を使用したもので、27°C の場合は処理時間が5分以下の場合にスケールは半分程度残存したが、60°C以上の温度では完全に剥離した。しかし60°C以上の温度となると溶解減量が著しく大となり実用上支障を来すこととなる。表面光沢は60°Cで処理したものがこの3者中最良であった。

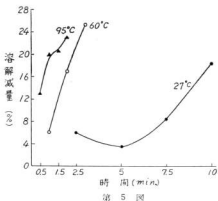
第6図はH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>混酸液の場合で、このものは第5図の場合に比し溶解量は非常に僅少であるが、スケールは完全に除去されておらずわずかに150°C、75分以上の処理の場合に満足なものがえられた。しかし光沢はいずれも不良でやや灰黒色を帯び表面はかなり荒れる模様である。

第7図はH<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>混液の組成を3種に変化させいずれもその10%溶液によって処理したものである。この場合H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>=3:5の組成においては35°C、5分以下の処理を除いたものはスケール除去は可能であったが、良好光沢はえられなかった。又5:5の組成においては35°Cではスケール除去は不可能で、45°C、55°Cのときも5~7.5分以上としないと完全除去はできない。しかし光沢は前者のものよりも良好で

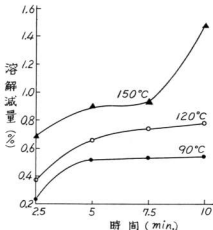


あった。又5:3の組成となると45°C、55°Cで10分間浸漬の場合以外はスケールは一部に残存した。

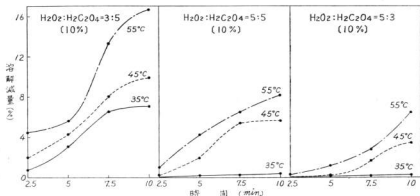
なおこの結果より  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  に比し  $\text{H}_2\text{O}_2$  含量が大となる程溶解減量は小となる傾向がみられる。



第 5 図



第 6 図



第 7 図

### 3) ミシン針の脱スケール

ミシン針のスケールは手縫針と異なり同一針でもその不均質が目立ち柄部、幹部のものは容易に除去することが出来るが、ミゾ部に生成したスケールは相当強固で剥離し難いものである。

酸浴として、 $\text{HCl}$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  を使用した場合の脱スケール状況を観察したものが第3表である。これによると50%  $\text{HCl}$  (R.T) で30分処理したものと10%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (50

°C) で20~30分処理したものが最も良好結果となったが、これでもなおミゾ部に全ミゾ表面積の5~10%のスケールが残存した。しかしこの残存スケールは液を攪拌することによって完全に除去することも可能で、又かりに極微量のスケール残存があっても後の化学研摩工程に大きな支障は与えないようである。

さらに10%及び20%の  $\text{HCl}$  浴と10%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  浴による溶解減量をみたものが第4表である。ここに  $\text{HCl}$  の

場合は21°Cの常温処理で、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 浴は60°Cで処理したものであり、いずれの浴も酸食抑制剤を0.5%添加した。これによると Hcl 浴で60分処理したときの溶解減

量が0.21~0.23%、H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 浴で30分処理した場合は0.25%であり実作業上あまり大きな問題とはならないと考えられる。

第 3 表

実験No.	酸 液	温 度 (°C)	時 間 (min.)	状 況
1	10% Hcl	R. T	20	柄、幹部スケールは完全除去、ミゾ部スケールは約40%残存
2	10% Hcl	R. T	60	〃、ミゾ部スケールは約10%残存
3	10% Hcl	60	20	〃、ミゾ部スケールは30~40%残存
4	50% Hcl	R. T	30	〃、ミゾ部スケールは5~10%残存
5	10% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	50	20	〃、ミゾ部スケールは5~10%残存
6	10% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	50	30	〃、ミゾ部スケールは約5%残存

第 4 表 酸食抑制剤0.5%添加浴 (常温)

時 間 (min.)	溶 解 減 量 (%)		
	10% Hcl	20% Hcl	10% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
10	0.18	0.19	0.16
20	0.17	0.17	0.12
30	0.22	0.24	0.25
40	0.20	0.21	0.28
60	0.21	0.23	—

#### 4. 結 言

針の化学的研摩の際に脱スケール処理の良否が後の研摩に与える影響は非常に大きく、スケールが多量に残存する状態では化学研摩は不可能である。この脱スケール処理に関する実験においてえた結果を要約すると次の通りとなる。

1) 手縫針、ミシン針共スケールの付着状況が非常に不均質であるため脱スケール処理浴には必ず酸食抑制剤の添加が必要であり酸濃度はたえず一定に保持する必要がある。

2) 手縫針で直線切断方式によるものは容易にスケ-

ール除去ができるが、地焼きを行ったものは非常に困難な難い。この地焼き針の脱スケールにおいて Hcl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> の如く非酸化性の無機酸を使用する場合はスケール除去能力は非常に小さく極めて長時間を要する。又酸化剤の併用はスマットを生成するため好ましくない。有機酸及びその塩は高温維持によって除々ではあるがスケールは溶解するようである。

3) 研摩液によって脱スケールと研摩の両効果を望むことは溶解減量も大で平滑面をうる事が出来ず好ましくない。

4) 地焼き処理による手縫針のスケール除去は無機酸浸漬と短時間の研摩液浸漬の併用が最も効果的と考えられる。

5) ミシン針のスケールは幹部、幹部のものは簡単に除去できるが、ミゾ部のものが困難である。しかし Hcl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 等の無機酸によってやや長時間処理をすれば殆んど脱スケールは可能である。この薬品物を動揺させることは酸浸漬の時間を短縮する。

終りにあたり終始御熱心な協力を賜った朝日化学工業株式会社と近畿大学夏期実習生に感謝し、試料の提供を頂いた万国製針、広島製針、三宅製針の3社に対し厚く御礼申し上げます。

## 防錆剤に関する研究 (第15報)

## 地下埋設ガス管の防食について

下 勝 秋 大  
清 水 達 磨

## 1. 緒 言

ガス供給施設として製造業者より需要家に送るガス導管はその大半が地下埋設の形態をとっている。埋設鋼管は管理が困難な上に種々の腐食環境にさらされているためその腐食防止手段にもおのずと心をたかざるをえない。

埋設鋼管の外面腐食としては土壌腐食と電食に二分される。前者は土壌中の可溶物質によるものでこれは水分の量によって著しく変化をするものであり、又後者は地中漏洩の迷走電流によるものであるが、埋設にあたってこれらの腐食因子を充分検討する必要がある。

埋設鋼管の外面防食として古くから採用されている方法としてタール、アスファルト等による塗装及びジュート、防食テープ等による覆装法があり、これらの選択組合せによって簡便かつ最良の結果をうるよう努めなければならない。

本研究は工場用送酸用鋼管の防食法として亜酸化鉛塗料、コールタールエナメル、防食テープを使用して塗覆装を行なった場合の電位差試験、電解試験並びに地中埋設試験を実験的に行なったもので、この結果について次に報告する。

## 2. 実験方法

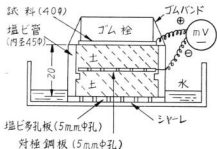
塗料は亜酸化鉛系のもと2種類のコールタールエナメルを使用し、防食テープは塩化ビニール系のもを使用した。

## 1) 腐食電池による試験

電気化学的腐食傾向の判定法としては Denison の提案した土壌試験用腐食電池による試験<sup>1)</sup>を行なったもので、土壌中に塗覆装試片とこれと同種の多孔銅板を対向させて静置し、その間の電位差測定を行なったものである。

第1図の如く内径45mm、高さ20mmの塩ビ管中に土壌(40mesh)をつめ中段に多孔銅板による対向電極をおき上段の試料鋼板との間に電池を形成させたものである。土壌は下部に入れた水と多孔塩ビ板を通して接触するようにした。

電位差計はYEW自動平衡式電位差計を使用し、短絡状態の電池形成後25日間放置して測定したものである。なお試料は次の5種類について行なった。



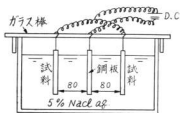
第1図 腐食電池

- No. 1 亜酸化鉛塗料コート (2回)  
No. 2 コールタールエナメル塗装 (2回)  
No. 3 コールタールエナメル塗装 (2回) —防食テープ覆  
No. 4 コールタールエナメル塗装 (エポキシ樹脂型, 2回)  
No. 5 コールタールエナメル塗装 (エポキシ樹脂型, 2回) —防食テープ覆

## 2) 強制電解試験

塗装覆装の強度判定のため第2図に示すような5%NaCl溶液中(R,T)における強制電解を行なった。試料は100×50×1.5mmの軟鋼板に塗装を行なったもので、内容積1000mlのシヤーレーの中に同一試料を両側に、裸鋼板を中央に対立させこれを3個並べて直流1000mVの並列電圧を60時間連続印加したものである。なお試料間隔は80mmで、試料の浸漬深さは40mmであった。

- No. 1 亜酸化鉛塗料コート (2回)  
No. 2 コールタールエナメル (エポキシ樹脂型, 2回)  
No. 3 コールタールエナメル (2回)

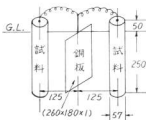


第2図 強制電解腐食試験

## 3) 塗覆装鋼管の地下埋設試験

塗覆装を行なった鋼管を第3図の如く地下埋設をし、短絡状態で一定期間放置後にこれを直流電圧を印加して電流変化を求めた。この放置期間は塗覆のみを行なった試料で110日間、防食テープ覆装試料の場合で10日間である。試料鋼管は外径57mmφ、長さ300mmのものでこれに下記要領で塗覆装を行なったもので、電流測定に際しては第4図の如く試料を①に接続して銅板(260×180×1mm)間の電圧を10Vより100Vまで10V毎2分間隔で昇圧しその電流変化をみた。

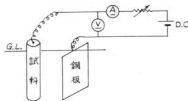
- No. 1 コールタールエナメル塗装(2回)
- No. 2 コールタールエナメル塗装(エポキシ樹脂型, 2回)
- No. 3 コールタールエナメル塗装(2回)一防食テープ皮覆(2重ラップ巻)
- No. 4 コールタールエナメル塗装(エポキシ樹脂型, 2回)一防食テープ皮覆(2重ラップ巻)



第3図 埋設状況

## 4) 水分並に塩水の影響

埋設箇所が多湿地又は海岸地帯の場合には外部腐食の状況も相当異なってくるのが予想されるため、水分含量の多いものとNaClを含む土壌中に埋設して電流変化を求めてみた。試片は50×100×1mmの軟銅板に塗覆装を行い、これを銅板(60×80×1mm)を対極として土壌中に夫々50mmの深さで埋めたものである。な



第4図 測定状況

お土壌(10mesh)はシヤーレー中に入れ、極間距離は150mmとした。電流測定は直流電圧を10Vより100Vまで10V毎に1分間隔で昇圧して電流変化を求めたものである。

土壌は水分9.65%のものとして18.23%の2種類について行ない、塩水含有土壌は全水分(18.2%)に対する5% NaCl (wt.) 水となるようにした。

試料は次の4種類について行なった。

- No. 1 コールタールエナメル塗装(2回)
- No. 2 コールタールエナメル塗装(エポキシ樹脂型, 2回)
- No. 3 コールタールエナメル塗装(2回)一防食テープ(2重ラップ巻)
- No. 4 コールタールエナメル塗装(エポキシ樹脂型, 2回)一防食テープ(2重ラップ巻)

## 3. 実験結果とその考察

## 1) 腐食電池による試験

金属の防食傾向を電位差測定によって求めようとするこの自体に無理な点も考えられるが、一応の電位差測定の結果を第1表に示す。無覆装の状態ではNo.2及びNo.4に比較してNo.1が最も良好結果を得たが、No.1の膜厚が0.05mmに比較してNo.2及びNo.4は5~6倍の膜厚を有して居ることより腐蝕自体の性状並に塗装技術に欠陥のあったものと考えられる。またNo.4は後の電解試験及び埋設試験の結果と違つたものとなつたため該試験においては塗装技術の欠陥が相当影響しているものと考えられる。

第1表 腐食電池による電位差

経過時間	試料				
	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5
0 min	207	332	24	560	33
20 "	207	334	27	558	36
40 "	208	331	28	560	38
60 "	209	331	30	562	40

なおこの塗膜試料に防食テープ皮覆を行なったものは何れも良好結果を得ることが出来た。

## 2) 強制電解試験

短時間で防食効果の判定を求めようとして、5%NaCl水中で実例の通りに大なる電流密度でもって強制電解試験を行なった結果が第2表である。この表より総合的に判定されることはNo.2が最も良好で、No.3が最も悪い結果となった。

表中のサビ発生箇所は内訳視される最小酸化物まで数えたもので、No.1及びNo.3はサビが全面的に散在発生し

ているが、No.2は局部的に集中していた。又塗膜剥離並にエッチングは角部及び端部の電流集中部に起り、鉄地が選択的溶解をしている。塗膜剥離もNo.3試料は完全に脱落したがNo.1、No.2は剥離の状態でも試料に残存していた。

このように塗膜に僅かな欠陥があれば、その部分が高電流密度となって急速にエッチングを起すため地下埋設管の塗装においては特に塗料選択と塗装法に意を注ぎたいものである。

第2表 強制電解試験

試料	状況	サビ発生箇所	塗膜剥離	エッチング深さ
No. 1		42ヶ所	7ヶ所 (塗膜残留) (端部に発生し長いものは30mmで互いに連続している。)	1~2mm (角に見られる、この部分のみ塗膜剥離)
No. 2		33ヶ所	5ヶ所 (塗膜残留) (端部に発生、極めて小面積)	1mm (角に見られる、この部分のみ塗膜剥離)
No. 3		73ヶ所	9ヶ所 (塗膜脱落) (端部に発生、長いものは40mmに及び連続している。)	3~3.5mm (塗膜脱落部、主として角及び縁状端部)

## 1) 塗膜装鋼管の地下埋設試験

送電用鋼管を適當の長さで切断し、これに塗膜装処理を行なって一定期間土壌中に埋設して(電圧—電流)の関係を求めたものが第3表である。この結果より塗膜装

管ではNo.1に比しNo.2の方が1/10~1/50の程度の電流値となり遙かに好成绩となった。更にこれらに防食テープをまいた場合は何れも良好結果が得られ防食テープ皮覆の効果が顕著にあらわれている。

第3表 地下埋設試験による電流変化

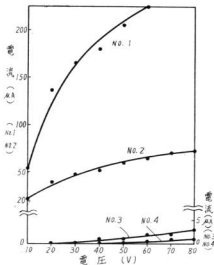
印加電圧(V)	No. 1		No. 2		No. 3	No. 4
	電流値	電流密度	電流値	電流密度	電流値	電流値
10	226 $\mu\text{A}$	0.12 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	12 $\mu\text{A}$	0.006 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	0 $\mu\text{A}$	0 $\mu\text{A}$
20	432	0.22	27	0.014	0	0
30	687	0.35	39	0.020	0~1	0
40	898	0.46	47	0.024	1	0
50	1040	0.53	63	0.032	1~2	0
60	1270	0.65	72	0.037	1~2	0
70	1430	0.73	80	0.041	2	0~1
80	1700	0.87	88	0.045	2~3	0~1
90	1970	1.00	99	0.050	2~3	0~1
100	2180	1.12	109	0.056	3~4	0~1

## 4) 水分並に塩水の影響

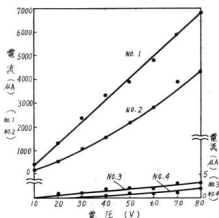
土壌は一部有機質なものも含まれるが固体粉末状の鉱物質を主体とするものであり、金属体を腐食する作用は土壌中に存在する液体としての水によるものである。土壌中に含む液体としての水はこれが多量となる程、鉱物質、有機物の溶解能が大となりそれだけ腐食作用も増大することは当然考えられることである。

今多湿状態の土壌を人為的に作り、これによる電流変化の状況をみたものが第5図、第6図である。これより防食テープによる覆装を行なったものは水分による影響は殆んど認められないが、塗装のみになるものは含有水分の増加によって極端な電流上昇がみられた。即ちNo.1の場合で10~20倍、No.2で10~50倍程度の増加となった。このことより多湿地帯に埋設する鋼管に対しては塗装後に必ず防食テープ覆装を行なう必要のあることが痛感される。又、海岸地帯においては当然海水の影響も考えられるため、食塩添加の土壌中において電流変化を求めた結果が第7図である。この場合相当多湿状態ではあるが食塩添加による影響は顕著にあらわれた。即ち防食テープ覆装を行なったものも電流上昇が認められ、特に試料No.3は食塩無添加の多湿土壌の場合に比較して20~50倍程度の上昇率となった。

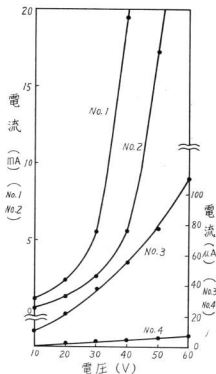
さらに塗装のみによるものは試料No.1で30V以上、No.2で40V以上となると極度の急上昇となり、塗膜欠陥



第5図 水分の影響 (水分9.65%)



第6図 水分の影響 (水分18.23%)



第7図 塩水の影響

部は完全にピンホール状の鉄地露出となり加えてその露出部は高電流密度となるため音をたてて放電するようになる。よってこのように海水の影響の考えられる地帯に埋設する鋼管は、塗料性状の優秀なものを選び防食テープ皮覆も充分な重ね巻きを行ない間隙の生じないように巻くよう意を配る必要がある。

#### 4. 結 言

地下埋設ガス管の防食に関する基礎的試験により得られた結果を要約すると次の通りである。

- (1) 防食処理を施した金属材料の腐食防止能を電位差測定によって求めようとすることは非常に危険なことがある。
- (2) 地下埋設管に対するコールタールエナメル塗装は硬質でしかもピンホール発生度の低い優秀な塗料を選択

して使用するべきである。

- (3) 一般土壌に埋設する鋼管は塗装後に防食テープ皮覆を行なえば、塗膜劣化速度のやや大なる塗料を使用した場合でも防食効果は期待出来る。
- (4) 多湿地帯に埋設する鋼管は必ず防食テープ皮覆を行なう必要があり、さらに塩水の影響が考えられる地帯に埋設する場合は優れた性状の塗料を選択し、防食テープも間隙の生じないよう充分圧着して重ね巻きを行なうようにすべきである。

以上の試験を進めるに際して終始御熱心な協力を賜った日本酸素(株)呉工場に対し深謝し、御指導を仰いだ日本大学山本教授に厚く御礼申し上げます。

#### 参 考 文 献

- 1) 日本学振会 金属防食技術便覧(日刊工業刊)

## バルブ製造に関する研究 (第15報)

## 木綿漂白時の黄変防止について

東 正 十 郎

## §1. 緒 言

原綿はロウ質及び脂肪質、天然色素などの不純物を含有している。苛性ソーダによる精細工程での大部分を除去することができるが、天然色素は残存するため漂白を行う必要がある。一般にそれに塩素系漂白剤を使用するが、過度の漂白を受けると繊維は酸化されてオキシセルロースを生成し製品となした場合時変化を起し、その結果黄変し又脆くなる。このオキシセルロースの生成速度は pH、温度、時間、濃度、酸化剤の性質に影響されるが、本実験では酸化漂白剤として次亜塩素酸カルシウム液を用いて温度、時間、濃度とオキシセルロースの生成速度との関係を精練漂白綿の Cu 値から実験した。Cu 値とは乾燥した繊維 100gr によってアルカリ性溶液中の第二銅から第一銅に還元された銅のグラム数である。繊維素が酸、アルカリ、酸化剤などの作用によって変化を起すと還元性の  $-CHO$  或は  $-CO$  基を生じて Cu 値を増大するから Cu 値は繊維の変質度を知る尺度として利用される。

## §2. 実 験

## 1) 供 試 綿

只由 O 綿業 KK にてパキスタン産原綿を苛性ソーダにて蒸解精練したものを用了。

## 2) 実験方法

精練した綿 5gr を漂白液  $\text{CaOCl}_2$  にて表に示す組合せて漂白液 100ml に一定時間浸漬し、濾別後浸漬し

第 1 表

時 間	温 度	有 効 塩 素 %		
		0.05	0.10	0.15
8 hrs	10°C		○	
4	20		○	
8	20	○	○	○
18	20		○	
8	30		○	

100ml の水で洗滌し更に 1:200 の亜硫酸 100ml 中に

で酸洗したのち、メチルオレンジで酸性を屋しなくなるまで充分水洗し 100~150°C で乾燥した。尚漂白液の有効塩素量はチオ硫酸ナトリウムにて標定し、0.05% (0.0518%), 0.10% (0.0984%), 0.15% (0.1493%) 各々計測値に殆んど近いものを (カッコ内の数値が標定値) 調製し使用した。

## 2) Cu 値の測定法 (クネヒト・トンプソン法)

絶乾試料 2gr を三口フラスコに採り蒸留水 250ml を加えて攪拌しつつフェーリング溶液 100ml を加え、フラスコ内容物を正確に 15 分間沸騰加熱したのち、手早く濾過洗濯する。残渣は硫酸第二鉄アンモニウム 2gr と少量の硫酸を含む溶液にて第一銅の沈澱を速やかに溶解し、濾過洗濯する。この濾液及び洗液より第一鉄塩を N/10 過マンガン酸カリウム溶液にて標定し、Cu 値を算出する。本法に於ては第二銅は過マンガン酸カリウム溶液による測定値には影響しないから第一銅のみが定量せられ、繊維に吸収される第二銅の量を補正する必要がない。

## 実験注意事項として

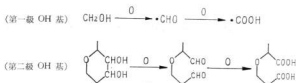
1. フェーリング溶液、A 液、B 液はメスフラスコに採り混合した。
2. 濾過は 1 G 4 のガラスフィルターを使用
3. 残渣は  $\text{CuSO}_4 + \text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \rightarrow \text{Cu}(\text{Fe}(\text{CN})_6) + 2\text{K}_2\text{SO}_4$  なるフェロシアン化カリ試験を行った。
4. 洗濯用水は煮沸蒸留水を用いた。
- 3) 苛性ソーダ溶液による黄変呈色反応

オキシセルロースが微量に生成存在する場合は、苛性ソーダ液で煮沸することにより黄変する気乾漂白試料 1gr を I N の苛性ソーダ溶液 100ml にて煮沸することにより黄変するオキシセルロースの有無を確認する日本薬局方の試験法に従った。

## §3. 実験結果並考察

酸化は通常繊維素の OH 基について行われ、普通アルコールの酸化の如くこれが先ずアルデヒド基次いでカルボキシル基と酸化する。



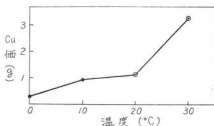


## 1) 温度による影響

一般に漂白温度が高くなると漂白時間が短縮され  $\text{CaOCl}_2$  漂白液温を  $40^\circ\text{C}$  以上に上げるとセルロースの変質酸化が起り易く  $30^\circ\text{C}$  近辺が限界温度と云われている。有効塩素量 0.10% に漂白時間を 8 時間に一定となして処理温度を  $10\sim 30^\circ\text{C}$  と  $10^\circ\text{C}$  おきに变化した場合の漂白綿の Cu 値を測定した結果を第 2 表、第 1 図に示す。図表により明らかな如く、Cu 値は  $30^\circ\text{C}$  に於いて著しく増大し、黄変は  $20^\circ\text{C}$  処理以上のものに認められた。向  $\text{NaOH}$  蒸解精練綿 (供試綿) の Cu 値を測定した結果

第 2 表

温 度	Cu 値	黄変の有無
$10^\circ\text{C}$	0.9303gr	×
20	1,1004	○
30	3,3162	○



第 1 図

Cu 値は 0.2501gr で僅少ではあるが、漂白前に於いて既に精練綿には酸化セルロースが存在していることが分る。夏季漂白を行なう場合、工場では有効塩素量を著しく低下させた液 (水温  $30^\circ\text{C}$  の場合有効塩素量 0.01% 以下で 18 時間) を用いているが、これも液温が高く、且つ有効塩素量の多い  $\text{CaOCl}_2$  液で以って精練綿を漂白することによるセルロースの酸化、黄変を防ぐためである。

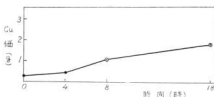
## 2) 漂白時間の影響

年平均水温  $20^\circ\text{C}$  の所で、有効塩素 0.10% 以上を以

て漂白時間を変化せしめた場合の、漂白綿の Cu 値の相違を試験し第 3 表、第 2 図に示す結果を得た。漂白時間

第 3 表

時 間	Cu 値	黄変の有無
4	0.4512gr	×
8	1,1004	○
18	1,8512	○



第 2 図

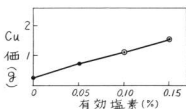
の影響は先の温度の変化によるそれよりも著しいものではないが 4~8 時間では、1 時間につき約 0.16gr、次いで 8~18 時間で 0.09gr の割合で増加し 4~8 時間に最も大きく酸化される傾向が認められた。NaOH による黄変反応は 8 時間以上漂白したものに認められた。本実験の結果 0.10%、有効塩素  $\text{CaOCl}_2$  を以て  $20^\circ\text{C}$ 、8 時間以上処理することは可成りのセルロースの酸化を進めることが明らかである。

## 3) 有効塩素量の影響

最後に漂白時間と温度を 8 時間、 $20^\circ\text{C}$  に一定にし  $\text{CaOCl}_2$  液中の有効塩素を 0.05%、0.10%、0.15% と変化させて処理した場合について、Cu 値及び黄色変化に及ぼす影響を試験した。その結果は第 4 表、第 3 図に示す如く、有効塩素量大なるものが Cu 値を大にし、その関係はほぼ比例的であった。NaOH 黄変反応は 0.10% 以上の場合に認められた。上記温度、時間及び本有効塩素量の影響を試験した結果から漂白綿の Cu 値が 1.0gr を越えると NaOH 黄変の現象が見られるようである。

第 4 表

有効塩素	Cu 価	黄変・有無
0.05%	0.7253gr	×
0.10	1,1004	○
0.15	1,5656	○



第 3 図

## § 4. 結 論

以上 NaOH 精練綿の漂白条件を検討し次に示す結論

を得た。

1) NaOH 精練綿は 0.25gr の Cu 価を示し、若干の酸化セルローズを含有している。

2) 漂白綿の Cu 価が 1.0gr を越えると NaOH 黄変現象を認めた。

3) 液温の影響は他の時間、有効塩素量による影響よりも著しく 20°C を越えると酸化反応は著しく増進する。

4) 本実験範囲に於ては漂白綿の酸化黄変を防止するためには 20°C 以下、有効塩素量 0.10% 以上の  $\text{CaOCl}_2$  液を用い、8 時間以内の処理が望ましい。

最後に本実験は近畿大学卒業学生城塚子君の絶大なる協力を得たものであることを記して感謝の意を表します。

## 参考文献

- 1) 佐藤：精練漂白，P146，(1954)
- 2) 祖父江他：セルローズハンドブック，P254，(1958)
- 3) 荒木：繊維工業化学概論，P135，(1956)

## 松脂油化工に関する研究 (第15報)

## クラフトテレピン油のデベンテン化について

東 正 十 郎

## §1. 緒 言

潤滑樹材及び小径木 chip をパルプ材として多く用いる様になった為、クラフトパルプ工場で副生するクラフトテレピン油の収量は低下の傾向があるが、本県二工場で副生されるテレピン油は尚、針葉樹材を主材としているので、 $\alpha$ -ピネン留分に富んでいる。

石油化学工業の発達は染料用溶剤として主に用いられていた此の副生テレピン油の市場を圧迫し、これが附加価値を高める為、何らかの化成化開発が業界で望まれている。

最近再生ゴム工業に於て、松根バインタールの代替としてゴム再生用にデベンテンが可成り用いられ始めているので、筆者はクラフトテレピン油を簡単な方法でデベ

ンテン留分である 170~180°C 留分のものに化成する為の予備実験を行い、硫酸を用いて可成りよい収率でデベンテン留分化することが出来、その結果を工場に移し生産工程に乗せることに成功したので、その実験結果の一部に就て次に報告する。

## §2. 実験試料

本県Tクラフトパルプ工場副生のクラフトテレピン原油及びそれを  $\text{CaOCl}_2$  による酸化、脱臭脱臭、水洗、脱水した二試料に就き実験を行った。これら二試料の蒸留性状は第1表に示す如く大差なく、原油が幾分初留部に低沸点物を多く含む程度であった。いずれも 150~175°C Cut は80%前後であった。

第1表 試料油蒸留性状

留出%	初留温度	留出%									
		5%	10	20	30	40	50	60	70	80	90
原 油	125°C	149.0	154.0	156.5	157.5	158.8	161.0	163.0	165.8	175.0	195.0
脱 臭 油	146°C	154.2	155.8	156.9	158.0	159.0	160.9	162.0	166.0	175.0	200.0

化成実験は脱臭油に就いて2~3行った後は、主として原油をそのまま試料とした。これは脱臭工程を省き直接原油を化成化する法がコスト低下に役立つと考えたからである。

## §3. 実験方法

前記試料150cc (比重0.9630) を三口コルベンに取り、化成触媒として白土、硫酸を一定量加え、白土の場合 130°C で1~2 hr、硫酸の場合 80°C で1~2 hr 反応を行った。最高温度到達はいずれも30分間とした。マグネチックスターラーで攪拌を行い、反応終了後、 $\text{H}_2\text{O}$  又は分液漏斗で硫酸層を分離、水洗、脱水した試料に就き蒸留試験を行った。尚200°C迄の留出油の一部20ccを採り170~180留分の再蒸留試験を5~6種のものについて行い併せてその屈折率をも測定した。

Venable<sup>1)</sup> は  $\alpha$ -pinene を fuller's earth を触媒にし

て dipentene, terpineols 等を得ている。

Dupont, G<sup>2)</sup> らは Turpentine oil を50%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  で50°C、24hrsの反応によって、dipentene, limonene 等を、又 Armstrong<sup>3)</sup> らは古く  $\text{H}_2\text{SO}_4$  を用い130~170°Cで dipentene, cymene 等を得ている。此等の文献から触媒として白土及び硫酸を用いることに決り以下の諸実験を行った。

## §4. 実験結果とその考察

4-1 白土 (Attapulgus clay) 触媒による化成  
最初に clay を脱臭油に重量で2%添加~130°C 30分、130°C const 1~2 hr の条件で反応せしめ取油の蒸留性状を調べ第2表の結果を得た。蒸留試験値からして変化の程度が少く本実験条件では不適當と認められた。又白土を用いる関係上、硫酸分を含む原油には適応し難いので、以下の実験に於ては専ら  $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}$

＝1：1～1：2程度の硫酸を用いることにした。

第2表 白土触媒

実験番号	I	II	
反応時間	1.0	2.0	
初留温度	153.5°C	154.0	
留	5	155.0	156.0
	10	156.0	157.0
	20	157.5	159.0
	30	159.0	159.5
	40	160.0	161.0
出	50	161.0	162.0
	60	164.5	165.0
	70	169.0	169.0
	80	178.0	179.0
	85	190.0	191.0

#### 4-2 硫酸触媒による化成

##### (1) 脱臭油の化成

晒液処理による脱臭脱臭油を試料とし硫酸：水＝1：1～1：2を10% Vol 添加，80～100°Cで1hr 反応せしめ第3表に示す結果を得た。実験Ⅲ及びⅣは反応初期，反応熱の為液温が上昇し，温度調節が困難であった。1：2硫酸を用いたⅤに於ては80°C 保持は容易で

第3表 脱臭油化成

実験番号	Ⅲ	Ⅳ	Ⅴ	
反 應 条 件	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ：H <sub>2</sub> O 1：1 触媒添加量 10% vol 反応温度 100°C 反応時間 1 hr	1：1 " 80°C "	1：2 " " "	
初 留 温 度	165.0	158.0	154.0	
留	5	170.0	169.0	157.0
	10	172.5	170.5	157.0
	20	175.5	175.0	159.5
	30	176.5	176.5	162.0
	40	182.5	178.6	163.0
出	50	183.5	180.7	163.0
	60	185.0	185.0	167.0
	70	190.0	198.0	172.0
	80	—	—	183.0

あるが，170°C以上の留分少く，硫酸濃度が不足の様であった。1：1硫酸を用いたⅢ，Ⅳはいつでも反応濃しく70%留出点以上は200°Cになっても留出せず可成りの量が重合性を来たしていた。

##### (2) 原油の直接化成

既述の脱臭油を用いるよりも原油に硫酸を添加し含有硫黄化合物の分解も同時に行いつつ，直接チベンタン化することを目的として原油を試料とし硫酸濃度，添加量，反応時間を変えて実験を行った結果を第4表に示す。

第4表 原油の直接化成

実験番号	Ⅵ	Ⅶ	Ⅷ	Ⅸ	X	Ⅺ
反 應 条 件	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ：H <sub>2</sub> O 1：1 触媒添加量 10% vol 反応温度 80°C 反応時間 1.0	1：1.5 " " "	1：1 " " "	1：2 " " "	1：1.5 " " "	1：2 " " "
初 留 温 度	153°C	159.0	140.0	140.0	145.0	148.0
留	5	174.0	173.0	170.0	157.0	164.0
	10	174.0	175.5	172.5	160.0	174.0
	20	176.0	176.5	175.0	163.0	174.0
	30	177.5	177.5	176.5	164.0	178.0
	40	179.5	178.0	177.5	165.0	179.0
出	50	181.0	180.5	179.0	—	182.0
	60	182.0	183.0	182.0	171.5	184.0
	70	188.5	186.5	185.0	176.5	185.0
	80	198.0	194.5	195.0	184.0	195.0
	85	200.0	200.0	—	196.0	202.0
90	—	208.0	206.0	204.0	—	200.0

Ⅵは80°C到達後一時発熱著しく，約10分間100°C前後に反応温度が上昇した。1：1硫酸の場合いつでも此の傾向があり現場的に操作が困難と考えられたので硫酸濃度比を1：1.5或いは1：2と低下し，又添加量も半減したものに就き実験を行った。

硫酸濃度を前記の如く低下した場合は反応温度 80°C 保持が容易であった。ⅥとⅦに於ては1：1硫酸量を10～5%と相異せしめたが，幾分硫酸量の低いⅦの方が留出温度が低く170～180°C cut 分が多かったがその差は僅少であった。

次に硫酸濃度を低減したⅧ，Ⅸ～Ⅺの4実験結果を考察するに，1：2稀硫酸では本実験範囲に於ては170～180°C cut 分が少く不良であり，1：1.5が可成り良い化成の結果を与えた。又硫酸量はⅩの結果からしても5%で充分であろう。

以上の諸実験結果から，クラフトタレピン原油に

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:H<sub>2</sub>O=1:1.5 比に稀釈した硫酸液を試原油 5% (Vol) 添加し、80°C で 1~1.5hrs 反応せしむるが適当かと考えられる。

### (3) 化成油の再蒸留と屈折率

硫酸液を用いての化成実験に於て可成り 170~180°C 留分の多かった VI~XI の生成油の 200°C Cut迄の留分 20cc を採り再蒸留を行った結果を第 5 表に示す。

第 5 表 化成油の再蒸留 (20cc)

実験番号	VI	VII	VIII	IX	X	XI
I, B, P	110	165	110	155	168.0	162.8
~170	3.1	0.1	2.4	15.5	0.8	6.7
170~172	—	—	1.0	0.4	1.0	2.8
~174	3.5	—	3.9	1.2	3.3	5.0
~176	5.3	2.0	6.8	—	6.8	6.6
~178	6.8	5.2	7.8	—	11.5	8.0
~180	9.5	12.8	11.9	2.8	14.0	9.8

第 7 表 市販 dipentene 蒸留試験

	I B P	5%	10	20	30	40	50	60	70	80	90	92
Vol%	160°C	166.0	168.2	199.5	170.5	171.0	172.5	173.2	174.0	176.5	180.2	182.0

第 7 表より明らかな如く dipentene の沸点である 175~176°C (760mm) の留分は少く可成り不純なものであることを知った。

## § 5. 結 言

(1) グラフトアレピン油をチベンテン留分化するには脱臭油を用いる必要はなく原油をそのまま用いて差支ない様である。

(2) 化成触媒としては白土等よりも 1:1~1:2 稀釈の硫酸液を試原油 5~10vol 用い、80°C で 1~1.5 hrs 反応せしめるが良い。

(3) 170~180°C チベンテン留分の収率の最も良かったものは 1:1.5 硫酸液を試原油 5~10vol 用いて 80°C 1hr 反応せしめたもので試原油 60% 近い収得率であった。

X の 1:1.5 硫酸液 5% を用いたものが最も 170~180°C cut 多く良い結果を示し、1:2 硫酸 10% 2 hrs 反応の XI では ~170°C 迄の軽質分が可成り多かった。1:1 硫酸を使用した VI 及び VII は軽質分と 178~180°C 分が多く不良であった。1:1.5 硫酸を用いた VIII 及び X の ~170°C 軽質分の少いことは注目して良いかと考えられる。

再蒸留試験の結果得られた 170~180°C の留出油に就きアブベ屈折計に依る 20°C での屈折率を測定した値を第 6 表に示す。

第 6 表 170~180°C での屈折率 (at 20°C)

実験番号	VI	VII	VIII	IX	X	XI
平均	1.4850	1.4770	1.4802	1.4747	1.4782	1.4821

dipenten の 25°C に於ける refractive index<sup>4)</sup> 1.472~1.477 からしても 1:1.5 硫酸を用いた VIII, X のそれが近似していることが判る。参考迄に市販のチベンテンと称する商品を蒸留試験した結果は第 7 表の如くであった。

4) (8) の結果を工場生産に移し 170~181°C Cut 収率 77%、その製品蒸留試験は、初留 168°C、170~180°C Cut 86%、180~185°C 6%、計 170~185°C 92%、比重 0.853 で良い成績を挙げることが出来た。

終りに当り本実験の為に深い関心を与えられ試料の提供を戴いた中国油化学工業 KK に感謝致します。

### 参考文献

- 1) Venable C.S., J. Am. Chem Soc, 45 728~734 (1923)
- 2) Dupont, G & Gachard, R. Bull. Soc. Chim (4) 51 1579~1594 (1932)
- 3) Armstrong H.E. & Tilden W.A., Ber, 12 1752~1756 (1879)
- 4) The condensed chem. dictionary VIII Edi 243 (1950)

## サイズ剤に関する研究 (第2報)

東 正 十 郎  
神 垣 千 衣 子

### §1. ま え が き

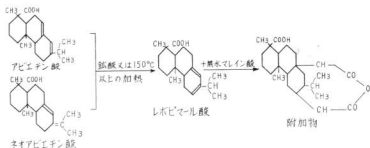
製紙用サイズ剤としては現在主として、樹脂石鹼がバンドと共に用いられているが、我国では、原料となるロジン類に乏しく大部分海外から輸入している。ロジンの年間輸入量は2.3万 tonにも及び、サイズ剤用需要としては1.1万 tonといわれ、これより2.0万 ton程のサイズ剤が生産されている<sup>1)</sup>。

ロジンは主として松材より採取されその種類は、Gum Rosin, Wood Rosin 及び Tall Rosin の三種に大別される。この内最後の Tall Rosin は硫酸塩パルプ工業の副産物で、クラフト蒸解廃液(黒液)の濃縮時浮上分離するスキミング (skimming) を硫酸分解して得た Tall Oil から作られるものである。一般に Tall Oil の組成は、Fatty acids 約45% Rosin 分45%、その他不純化物7~10%程度と云われている<sup>2)</sup>。これを減圧分留して得た Rosin が Tall Rosin であって、我国でもかなりの量が得られている。

最近まで Tall Rosin はその中に混在する微量の脂肪

酸や、高沸点テルペン類のために、サイズとしてはあまり利用されていなかったが、近時蒸留装置の進歩等により、かなり Pure な Rosin が得られる様になった。加えてこの Tall Rosin をマレイン化した強化 Tall Rosin Size の研究、利用が盛んになった。上記三種 Rosin の化学成分は、樹脂酸約90%、不純化物7~10%より成り、樹脂酸はアビエチックタイプとピノマルタイプの二種の樹脂酸から成ることが知られ、近年このロジン成分中のアビエチックタイプの樹脂酸に二塩基性酸としての、主としてマレイン酸を附加物とした、マレイン化 Rosin (強化ロジンともいわれる) が、サイズ効果が良好であることが知られ、ロジンサイズメーカーはこれを用いた種々のサイズ剤を市販している。

マレイン酸やフマル酸の如き二塩基性有機酸はロジンと結合し、二塩基性酸分子のもつ二つのカルボキシル基を一つしかもっていないアビエチン酸分子に附加させることによって、反応性を高める。マレイン化の反応式を第1図に示す。



第 1 図

元末 Tall Rosin は若干のオレイン酸及びチベンテン高級アルコールの如き不純化物を含み通常の天然ガムロジン、ウッドロジン等に対しサイズ効果が劣る(70~80%の効果)と云われているが、筆者はこれをマレイン酸で各樹脂酸に強化した場合、クラフト紙のサイズ剤とし

てのサイズ効果を他のロジンのそれらと比較実験し、Tall Rosin もこれを精製しマレイン化すれば、サイズ剤原料として可成り使用出来ることを認めたので、それらの実験結果を次に述べる。

## §2. ロジンのマレイン化及びその性質

## 1) 実験法

## (a) 供試ロジン

Tall Rosin (以下T.Rと略記す)は Tall oil を減圧蒸留 (10mmHg) して得た第三留分(ロジン約50%含有)を静置後、析出した Rosin 結晶を遠心分離器にて分離したものをを用い、又対比試料として U.S.A Wood Rosin (U.W.R) を用いた。これらの Rosin の分析値を第1表に示す。

第 1 表

	Rosin %	Fally acids %	不純化物 %	AV
T. R.	90.8	8.6	2.14	185.9
U.W.R.	89.0	—	—	165.0

T. R と U.W.R の Rosin 含有量には大差ないが AV が後者が低い所から高沸点不純物が T. R よりも多いのではないかと考えられる。

## (b) ロジンのマレイン化法

ロジンのマレイン化はロジン粉末を試験管に取り、無水マレイン酸はロジンの中間層に入れて油浴上で加熱マレイン化反応を行った。反応中ガラス棒にて時々攪拌した。加熱条件は (A)30分間で温度を200°Cに上げ、60分間それを保ったものと、(B)1時間で200°Cに30分間200°Cを保ったものとでこれらを数日放置後粉砕し、mp 及び、AVを測定した。

## 2) 実験結果及びその考察

実験結果は第2表、第2図及び第3図に示すごとくマレイン化時の加熱条件の差は、T. R の (A)(B)の結果について見られる様に幾分最高温度200°C保持時間を長くした(B)の場合の方が、mp 及びAV共に高く、T. R とマレイン酸とが良く反応したものと思われる。

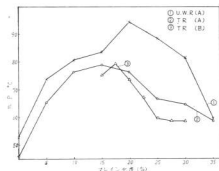
石田、宮尾、兼田氏等<sup>4)</sup>は、マレイン化の温度150°C 30分で殆んどマレイン化が進行し、そして150°Cで1時間及び170°Cで1時間、マレイン化反応を行った結果、その性質に殆んど変化が見られないことを述べているが、筆者の結果では上記の如く、200°C 1hr. 反応の方が mp AV共に上昇した。尚U.W.Rのマレイン化したものは、T. R のそれに比しいくらか高い mp を示した。

第 2 表

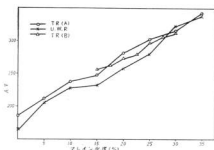
		マレイン酸 %	mp °C	AV			AV	
T R (A)	0	45.5	185.9	T R (B)	25	59.5	298.5	
	5	65.5	212.3		27.5	58.5	306.1	
	10	76.5	238.1		30	58.5	314.5	
	15	78.5	248.8		U.W.R (A)	0	52.6	165
	20	76.5	282.3			5	73.2	205.5
	25	66.5	303.3			10	80.5	227.5
	30	64.5	315.6			15	83.6	231.3
	35	58.5	343.3			20	94.5	258.5
			25	88.5		280		
T R (B)	15	75.5	257.2	30	81.5	323.5		
	17.5	79.5	263.6	35	58.6	338.5		
	20	73.5	273.2					
	22.5	67.5	280					

一般にマレイン化 Rosin はマレイン酸の量が増すと共に、mp が上昇する<sup>9)</sup>といわれているが、本実験においても15~20%位までは、mp の上昇が見られるが、それ以上になると mp が下がるという結果を得た。これはマレイン酸のロジンに対しての結合量に限度があるためと思われる。そしてマレイン酸の量が多いとマレイン化ロジン中に未反応のマレイン酸が存在することになり、mp を低下させると考えられる。現に30%以上マレイン酸を添加したものは、冷却後表面に白く未反応のマレイン酸が析出しているのが見られた。

マレイン化ロジンは、マレイン酸添加率が大きい程、濃色となり、30%以上では遊離したマレイン酸が表面に析出し、冷却した時も軟化したままで硬化しない現象も認められた。



第2図 マレイン化度によるmpの変化



第3図 マレイン化度によるAVの変化

### §3. サイズ剤の製造及びその性質

#### 1) 実験方法

試料としては前記のT.R.及びU.W.G.を用いた。

#### (i) マレイン化ロジンの製造

T.R.又はU.W.R.に無水マレイン酸を20%加え攪拌しながら還流冷却管をつけて、oil bath 上で1時間で200°Cに加熱し、30分保った後、プリキ製の皿に流し出し冷却固化したものをを用い、この20%マレイン化ロジンをもT.R.又はW.R.の酸化のさいに計算量を加えて各々のマレイン酸濃度になる様にした。

#### (ii) マレイン化ロジンの酸化

マレイン化ロジン及びロジンを酸化するに要するNaOHの理論量を求め、100%酸化物及び90%酸化物(10%遊離ロジンサイズ剤)を製造した。原料調製は添加率0~10%の範囲で、水分はすべて50%になる様にした。反応温度は80~90°Cで60分間反応させ、この生成サイズ剤の水分及びpHを測定した。なお水分定量はドレーエル法で行い、pHは10倍稀釈液に就てpHメーターで測定した。

#### 2) 実験結果及びその考察

第3表

	マレイン化度	pH	水分	性状
T.R. 100% 酸化物	0	12.16	51.1	淡黄色ペースト状のもの、黒色液に分離
	2.5	12.15	51.4	
	5.0	12.15	51.4	黒褐色粘稠液
	7.5	12.12	57.7	*
	10.0	11.70	57.8	*
T.R. 90% 酸化物	7.5	8.45	41.17	黒褐色粘稠液
	10.0	8.70	39.6	*
U.W.R. 100% 酸化物	0	12.30	51.2	ペースト状のもの、液に分離
	5.0	12.00	55.0	褐色粘稠液
	10.0	11.81	52.7	*

マレイン酸の添加量を0~10%と変えて100%酸化して得たサイズ剤のpHは、12前後で殆んど一定であった。又90%酸化物のそれは8.5前後のpHを示した。酸化物はマレイン酸添加量の多いもの程均質で5%以下のものは、黄色ペースト状のもの、黒色液状のものに分離したが、70~80°Cの温度ではこの分離したものを均質な茶色透明なものになり、水にも完全に溶解した。

#### §4. 抄紙試験

§3で調製したサイズ剤を用いて抄紙し、ステキヒト法によるサイズ度試験を行った。



## (1) 実験方法

## (a) 使用原質

第4表に示す東洋パルプKK製、未晒クラフトパルプ及び晒クラフトパルプを用いた。

第4表

	水分%	ローエ値
B K P	51.4	2.3
U B K P	50.15	5.9

## (b) 甲解

絶乾量50g pulpを水量7ℓのピーターにかけ、5分毎にショッパーリグラー甲解度試験器で甲解度を測定し、SR30前後となる様にした。甲解の状況はBK PとUBKPとは当然乍ら幾分相異しUBKPの方が甲解がより容易であった。

第5表 SR測定

min	SR測定			
	5	10	15	20
B K P	18.5	24.5	30.0	—
U B K P	12.5	17.5	24.5	30.5

## (c) サイズ定着法

各種サイズ液は絶乾サイズとして5% aqに稀釈したものを、絶乾パルプに対して1~3%添加した。

バンド液は2.1% aqとしてpH 4.5になる様に添加した。別に一部pH 3.5~6.5に変化したものもある。

## (d) 抄紙法

使用した抄紙網は直径11cmの円形で、100、25、16meshの三枚を重ねたものを用いた。上記甲解度30±0.5濃度0.7%の pulp aqを290ml取り攪拌しながら、サイズ稀釈液を滴下、10分間攪拌をつづけ次に、バンドをビューレットより滴下しプロムクレゾールグリーンテストペーパーを用いて、pH 4.5になる様に添加し、さらに5分間攪拌を続けた後、その100mlを取り、300mlに稀釈後直ちに抄紙し、これを伊紙に取り、さらに銅板の上に写し取って、上に伊紙を当て、10分間プレスして脱水した後、伊紙を取り去り銅板上に張りつけたまま、110~115°Cの恒温乾燥器中で10分間乾燥後、デシケーター中に保存した。

(e) ステキヒトサイズ度試験法<sup>1)</sup>

J I S P 8122 (1954) 記載の方法により行った。

試薬 ロダンアンモニウム 2%aq

## 塩化第二鉄

1%aq

## 操作

試験片は四角を折って舟形にしシャーレーに入れた。20±1°Cの2%ロダンアンモニウムaq上に浮べると同時に、塩化第二鉄1%aqを紙面に滴下し赤色斑点が現われるまでの秒数を計り、試験毎に6試験片の秒数の平均値を取った。向本実験は20±1°C湿度65%の恒温恒湿の室に試験片を放置し、5時間後同室内で液温20±1°Cにおいて行ったものである。

## 2) 実験結果及び考察

マレイン酸添加率、原料ロジン、原質別にサイズ度を試験した結果を

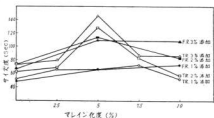
第6表

	マレイン酸		B K P		U B K P	
	化度%	サイズ%	サイズ度	サイズ度	サイズ度	サイズ度
TR 100%酸化物	0	1	51	42		
	〃	2	63	54		
	〃	3	73	76		
TR 100%酸化物	2.5	1	66	67		
	〃	2	68	82		
	〃	3	80	87		
	5.0	1	66	35		
	〃	2	128	67		
	〃	3	146	107		
TR 100%酸化物	7.5	1	72	44		
	〃	2	83	46		
	〃	3	86	30		
	10.0	1	52	39		
	〃	2	58	78		
〃	3	86	94			
FR 100%酸化物	0	1	48	57		
	〃	2	73	60		
	〃	3	67	86		
	5	1	66	99		
	〃	2	113	125		
	〃	3	112	133		
	10	1	74	81		
〃	2	85	105			
〃	3	108	112			
TR 90%酸化物	10	1	90	46		
	〃	2	66	—		
	〃	3	43	—		

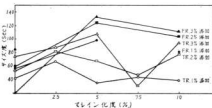
セルロースにロジンを結合させるに適當なバンドの量は大体pH 5以下であるといわれているが、一方バンドの量が過剰になると、かえってサイズ効果が減少すると

もいわれている。

筆者はサイズ効果が最も高い点にくると思われる。pH 4.5 になる様にマレイン化ロジンサイズ添加原質に、バンド液を加えマレイン化度によるサイズ度の変化、サイズ添加量の多少による変化、TR、FRの相違等を比較した。図表に明らかな如く、サイズ添加率の大きいもの程一般にサイズ効果が大きく、又マレイン化度は5%程度のものが最もサイズ効果が大きいという結果を得た。



第4図 マレイン化度によるサイズ度の変化 (BKP)



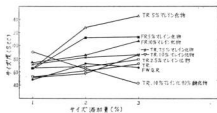
第5図 マレイン化度によるサイズ度の変化 (UBKP)

pHの違いによるサイズ効果の変化は、pH 4.5の時最大となったが、UBKPの方はpH 3.5の時最大となった。尚使用サイズ剤はT.R 5%マレイン化ロジンサイズを用い添加率1%で行った。

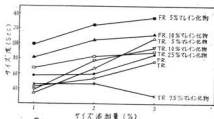
第7表 pHによるサイズ度の変化

pH	B K P	U B K P
3.5	50	61
4.5	66	35
5.5	44	37
6.5	49	35

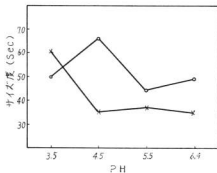
これはマレイン化度が10%程度までは、マレイン化度が大きい程サイズ効果が大きいという従来の実験結果とはやや異った結果となっている。TRのマレイン化物と、FRのそれらとのサイズ効果の比較は第4図のBK Pではいく分前者が良く、第5図のUBKPでは反対にFRが良い結果を得た。これは原質の相違によると思われる。又100%鹼化物と、90%鹼化物の場合、低添加率の場合、後者がいく分良い結果を示した。



第6図 サイズ添加量によるサイズ度の変化 (BKP)



第7図 サイズ添加量によるサイズ度の変化 (UBKP)



第8図 pHによるサイズ度の変化

## §5. 結 論

以上 Tall Rosin を主体に、そのマレイン化サイズ効果等を試験し、次の結論を得た。

- 1) Rosin 含有量90.8%の Tall Rosin をマレイン化した場合、マレイン化度15~20の範囲で mp は最高点を示した。
- 2) マレイン化の条件としては200°C最高温度の保持を1 hr 位行う方がよい種である。
- 3) 0~10%に各2.5% 間隔にマレイン化した Tall Rosin を用いてサイズ剤を試製した所、5%以下の低マレイン化のものの鹸化物は50%固形分の状態では、二層に分離する傾向を認めた。
- 4) 晒及び未晒クラフトパルプの印解は晒クラフトパルプの方が容易であった。
- 5) マレイン化 Tall Rosin Size のサイズ効果は Wood Rosin のそれらに比し晒パルプにおいては遜色なかったが、未晒の場合、可成り不良の結果を得た。
- 6) マレイン化度のサイズ剤におよぼす影響を試験

し、5%程度マレイン化したものが良好なサイズ効果を示した。

- 7) pH の変化がサイズ効果に及ぼす影響は pH 4.5 以下では可成り大きいが、紙の品質から考えると甚しく紙を酸性にする所から、避けるべきであろう。終りに当たり実験試料の恵を得た東洋パルプKK、及び中国油化学工業KKにも併せて感謝の意を捧げます。

尚本実験は近畿大学工学部卒業学生近藤嘉宏君の協力を得たものである。

## 参 考 文 献

- 1) 笠井正威 紙パルプ技協誌 335 12.81 昭和33
- 2) 四柳長五郎 赤堀五郎 紙パルプ技協誌 7 12.86 昭和33
- 3) 石田、宮尾、兼田、東洋パルプ研究報告 4 昭和34
- 4) 東正十郎、小林桂子、呉工試報 8, 1962
- 5) JIS P 8122及び JIS P 8111 昭和34

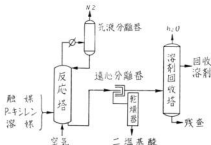
# 石油化学副産品化成の研究 (第2報)

## 粗トリル酸の成分分離

関 守 雄  
東 正 十 郎

### 1. 緒 言

テレフタル酸は我国では三井、丸善石油(株)に於て p-キシレンの直接空気酸化により高収率で製造され、同社の製造工程は第1図に示す如くで、p-キシレンの空気酸化は過酸化物が生成し、これが分離して-COOH基となる反応で<sup>1)</sup> p-キシレンの第一番目のメチル基の酸化が困難な為、Co 及 Br 等の化合物を触媒として酢酸溶液中でテレフタル酸に酸化し、酢酸可溶性の触媒及副生物が溶剤回収の際塔底より残渣として排出されてい



第1図 テレフタル酸製造工程略図

る。この残渣の組成は第1報第1表に示されているが、その他p-トリカルビニール、フェノール化合物、エステル類、樹脂物質等が酸化副生物として含まれ、酸化の抑制、遊離、触媒毒となる為<sup>2)</sup>、酸化塔に戻されずそのまま廃棄されている現状である為、粗トリル酸の主要成分分離を実験し若干の結果を得たので次に報告する。

### 2. 実 験

#### 2-1 粗トリル酸の分析

溶剤不溶解分及その酸価

##### (1) 実験方法

粗トリル酸約2gを300ml三角フラスコに秤秤し

各溶剤100 mlを加え、還流冷却器を付け夫々の温度で2時間加熱し、直に1G-3ガラス濾過器で濾過し、同温度に熱した各溶剤20mlで洗浄し、乾燥器中で溶剤を駆逐した後、不溶解分量を測定し、次でピリジンに溶解し、N/10KOHアルコール溶液でフェノールフタレンを指示薬として適宜し各不溶解分の酸価を測定した。

##### (2) 実験結果とその考察

第1表

	処理温度 °C	不 溶 解 分		
		%	AV	色
熱 湯	80°C	18.45	490	うす茶
1% NaOH溶液	"	2.96	—	黒
酢 酸	"	0.755	—	赤褐色
メタノール	60°C	5.05	616	ピンク
エタノール	70°C	18.65	673	うす黄
イソアミール アルコール	80°C	30.65	202	灰 色

熱湯溶解分は冷却により結晶を生じその酸価は不溶解分と同程度である。

1% NaOH 溶液への不溶解分は、Co 含有率 57.3%で、粗トリル酸中の Co 分は完全に不溶解分として分離できる。尚これについては第3報に詳記する。

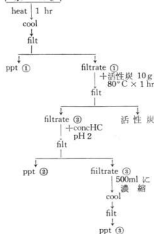
アルコールへの溶解度はC TA中の P-TA のエステル化に起因すると考えられる。この P-TA のエステル化<sup>3)</sup>はアルコールの高級化につれ難くなる故、不溶解分量は増加するが、その酸価がイソアミールアルコールの場合急減するのは不明である。

#### 2-2 CTAの成分分離

前記のCTAの NaOH 溶液処理より Co 分が完全に分離でき、更に前報部分中和法同様に NaOH 溶液の酸による中和<sup>4)</sup>、及中和沈澱の抽出により成分分離を行った。

## (i) 中和法

CTA	250 g
NaOH	90 g
水	2 ℓ



## 実験結果とその考察

第 2 表

	取得率 (%)	AV	色
ppt ①	3	—	黒
ppt ②	50	515	大豆色
ppt ③	12	576	大豆色

ppt ① は触媒として用いられた Co でこれについては後報に詳記する。ppt ②は非常に粘潤で濾過し難く、従って硫酸が残存する為か、予備実験で多量の水で洗滌した場合その酸価は少し低かった。filtrate ①の活性炭処理は、活性炭処理をしなかった場合に比し、呈色度が 440 に低下し、(スボスク比色計で比色測定)従って色が白味を帯びる。更に ppt ③の灰分量が次の如く低下する。

第 3 表

	灰 分 %
非活性炭処理 ppt ②	0.387
活性炭処理 ppt ②	0.0449

filtrate ②の濃縮中、結晶析出の臨界濃度付近で茶色の油状物質が遊離し、冷却により凝固しその量は CTA に

対し約 0.5% で、常温では酸性液には不溶、アルカリ液には易溶で、酸性液、水に対しては加温すれば 40°C 附近より油状となり、一部は溶解し液を黄色にし、油膜を形成する。従って filtrate ③ は最初透明であるが、濃縮につれ黄色となり ppt ③ は ppt ② と同色となる。

向酸として硫酸を用いた場合濃度が高く、中和が急激であるとして沈澱物は濾過し易く灰色であるが悪臭を持つ傾向がある。

CTA 中和に要する NaOH 量は第 1 報、第 1 表より CTA 100 部に対し、NaOH 30~40 部で本実験では中間量を用いて実験し、第 1 表の 1% NaOH 不溶解分と本実験の ppt ① の値が一致している事より、CTA 中の Co 成分と有機成分分離に必要な CTA と NaOH の量比は 100:35 でよく、水の量は関係しないと考えられる。

## (ii) 抽出法

(i) 中和法より得た ppt ② をソックスレー抽出器でエーテル、トルエン各 100ml を用い抽出

## 実験結果とその考察

第 4 表

	抽出率 (%)	抽出物 AV	残査 AV	抽出時間
エーテル抽出	54	420	513	6
	86	474	565	12
トルエン抽出	36	432	466	6
	55	436	572	12

エーテル、及トルエンでの抽出はアレフタル酸中の p-トリル酸の抽出に用いる物である。

抽出物酸価は p-TA の 412 に近いが、残査の酸価が 600 以上にならぬ事及抽出率が高くなると抽出物の酸価が高くなる傾向がある。

ppt ② の成分を抽出により p-TA、TFA に分離する事は困難な様に見える。

## 3. 結 言

1. CTA の NaOH 処理 (CTA : NaOH = 100 : 35) 液 (I) の濾過で Co 分が分離される。
2. 1. の濾液を活性炭処理すると、塩酸性時の沈澱 (I) の色調の改善と灰分を低下する事ができる。
3. 沈澱 (I) のエーテル抽出で抽出率を 50~60% にすれば P-TA の濃縮化ができる。

## 参 考 文 献

- 1) 小谷: ナイロンとテトロン, P272, (1960)
- 2) 小方他: 工化 59, 1159, (1956)
- 3) 小井他: 工化, 59, 449, (1956)
- 4) Chemical Abstract 1244 (1958)

## 石油化学副産品化成の研究 (第3報)

### 粗トリル酸中のCoの分離

関 守 雄  
東 正 十 郎

#### 1. 緒 言

前報で述べた如くP-キシレンの液相空気酸化は2番目のメチル基の酸化が困難で、その為、金属ハロゲン化触媒の、金属成分としてはCoが、ハロゲンとしては臭素が最もすぐれ<sup>1)</sup>、その触媒機構については、Ravensの説明<sup>2)</sup>がある。特許等に報告されているCo触媒は、ナフテン酸コバルト<sup>3)</sup>、酢酸コバルト<sup>4)</sup>等の有機酸塩で、本報告では、触媒として用いられたCoの分離実験について報告する。

#### 2. CTA中のCoの分離及定量

(1) 灰分中のCoの定量(四三化法<sup>5)</sup>)実験方法

CTA約3gをルツボに精秤し、バーナー上で少しずつ燃焼させ、完全に燃焼後赤熱灰化し、冷却後灰分量を測定する。

灰分はルツボと共に100ml ビーカーに移し、

塩酸(1:1)をルツボが浸漬するだけ加え、砂浴上でCo分を熱溶解する。Co溶液は500ml ビーカーに移し、ルツボ及100ml ビーカーを希塩酸で洗い蒸留水で300ml に希釈し、約70°Cに加熱攪拌しながらα-ニトロソ-β-ナフトール溶液(α-ニトロソβ-ナフトール1gを稀酸25mlに加熱溶解し、水25mlでうすめ一時間静置後<sup>6)</sup><sup>7)</sup>過す。)40mlを加え一夜放置後、NO<sub>5</sub>A<sup>8)</sup><sup>9)</sup>紙で<sup>10)</sup>過し、冷水で大体洗滌後更にHCl(1:2)で<sup>11)</sup>過し、黄色がなくなる迄洗う。<sup>12)</sup>紙はルツボに移し、乾燥後灼熱し、放冷後Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>として秤量する。

#### 実験結果とその考察

第1表

	%	灰分は黒色で塩酸可溶性分と青色の王水不溶性分からなる。(尚第1表の値は平均値で±5%のバラツキがある。)
灰 分	7.06	
灰分中の Co	37.75	
CTA中の Co	1.87	

(2) NaOHによるCoの分離及定量

#### 実験方法

300ml 三角フラスコRCTA 2gを精秤し1% NaOH溶液100mlを加え湯浴上で80°C 2時間加熱後、静置放冷し、1G-3ガラス<sup>13)</sup>過器で<sup>14)</sup>過し、1% NaOH溶液で大体洗滌後冷水で洗液に色がなくなる迄洗い、乾燥後、不溶解分量を測定し、次で前記Co定量法の灰分定量後の操作を用いCの定量を行った結果次の如くであった。

#### 実験結果とその考察

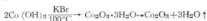
第2表

	%
NaOH 不溶解分	2.96
不溶解分中の Co	57.3
CTA中の Co	1.696

NaOH不溶解分は黒色精機で<sup>15)</sup>過し難く、<sup>16)</sup>過液にα-ニトロソ-β-ナフトール溶液を加えても沈殿を生じなかった事よりCTA中のCoはNaOH

処理で完全に分離されると考えられる。

この不溶解物は、希硫酸に不溶性で、Co(OH)<sub>2</sub>のCo含有量53.8%より高い処から次の如き組成と考えられる。



#### 3. 結 言

CTAのNaOH処理でCTA中のCo分は完全に分離できその量は約1.7%である。

#### 参 考 文 献

- 1) 太田他: 工化 1353(1962)
- 2) 高 橋: 化学工場 6.11(1962)
- 3) C.H. Bowden 他: E.P. 623, 836 (1949)
- 4) Bataafsche petroleum: Dutch 63, 987 (1949)  
C.A. 1939 (1950)  
E.P. 681, 455 (1952)  
C.A. 2108 (1954)
- 5) W.S. Emerson他: J. Am. Chem. Soc 71 1742 (1949)
- 6) 木 村: 無機定量分析 P242 (1952)

## 灯油の脱硫精製に関する研究 (第1報)

高 崎 宗 利  
藏 本 範 雄  
東 正 十 郎

## §1. 緒 言

ピレトリン、アレスリン等を有効成分とする家庭用殺虫薬の溶剤として無臭の灯油を使用するか灯油は硫黄化合物を含有し、その硫化水素、メルカプタン等が不快臭の原因となり家庭用殺虫剤の溶剤として臭気の弱化を試みれば更に良い製品となると期待される。灯油は石油原油からの精製工程中にそれら不純物の除去としてスイートニング、吸着精製、接触脱硫等の脱硫の工程を経ているが、しかし0.02%以上の硫黄分は依然として残存しており、家庭用殺虫剤の溶剤としては更に低い硫黄分ものが望ましく、灯油の溶剤としての性状は、

引火点	50°C以上
蒸留範囲	190~250°C
アニリン点	70~80°C
硫黄分	0.01%以下

溶剤として溶解度大きく、エアゾールとして加圧されたとき物質との化学変化がないこと。冬季低温にあっても使用可能な温度変化のないこと。臭気弱く経日変化のないことが要求される。

そこで低硫黄含有灯油を試料として硫黄分の除去と臭気の低下について以下の予備的精製試験を試み2~3の見見を得たので報告する。

## §2. 供試灯油の性状

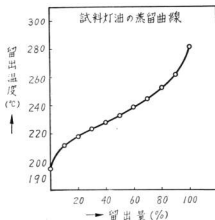
試料灯油はM石油株式会社製の灯油を使用した。試験結果は第1表、第1図に示す。尚試料灯油を常圧蒸留(以下蒸留と略す)して250°CにてCutした留分、更に250°C以上の留分の試験結果を第2表、第3表に示す。硫黄分の定量試験はJIS-K-2262(石油製品ランプ式イオウ分試験方法)に依った。

## 2-1 試料灯油の性状

第1表

反 応	比 重 15/4°C	硫黄分 %	引火点 °C	アニリン点 °C	色 相 (JIS K 2262)
中 性	0.8460	0.0232	72.0	53.0	+26

分 留 性 状 °C							
初留	10%	50%	76%	90%	95%	97%	終点
195	212	233	250	262	270	275	282



第1図

## 2-2 試料灯油の蒸留による250°C以下の留分

第2表

比 重 15/4°C	硫黄分 %	引火点 °C	アニリン点 °C
0.8393	0.0143	68.0	52.3

## 2-3 試料灯油の蒸留による250°C以上の留分

第3表

比 重 15/4°C	硫黄分 %	引火点 °C	アニリン点 °C
0.8613	0.0323	103.0	54.5

### § 3. 実験試料の調製

酸化剤としてハイポクロライドを用いてスイートニングを行なう化学処理法と活性炭を用いて吸着精製を行なう物理処理法に依った。反応は酸化法、吸着法ともに300mlの三口フラスコに試料その他を添加して還流冷却器を取り付けマグネチックスターラーにて攪拌、加熱を行なった。

#### 3-1 NaClO酸化法

##### 1) 酸化剤の添加量の相異

第 4 表

区分		A	B	C
配合				
NaClO	gr	0.05	0.1	0.5
HAC	ml	0.05	0.1	0.5
灯油	ml	100	100	100
水	ml	100	100	100

上記組合せにより次の方法に依った。

75°C, 2時間 → 15% NaOH aq → 水洗 → 脱水 → 脱色 (芒硝) (活性炭)  
攪拌 3回洗浄

##### 実験試料の採取

- 1 脱色後のもの
- 2 脱色後蒸留による250°C以下の留分
- 2) 灯油の蒸留による250°C以下の留分

第 5 表

区分		D	E	F
配合				
NaClO	gr	0.05	0.1	0.5
HAC	ml	0.05	0.1	0.5
250°C以下の留分	ml	100	100	100
水	ml	100	100	100

実験条件は前項 1) に同じ

#### 3-2 活性炭吸着法

##### 1) 吸着剤の添加量の相異

第 6 表

区分		G	H	I
配合				
活性炭	gr	0.2	0.5	1.0
灯油	ml	100	100	100

上記組合せにより次の方法に依った

90°C, 2時間 → 攪拌 → 脱水 (芒硝)

##### 実験試料の採取

- 1 脱水後のもの
- 2 脱水後蒸留による250°C以下の留分
- 3 脱水後蒸留による250°C以上の留分
- 2) 灯油の蒸留による250°C以下の留分

第 7 表

区分	J	K	L
配合			
活性炭 gr	0.2	0.5	1.0
250°C以下の留分 ml	100	100	100

実験条件は前項 1) に同じ

### § 4. 実験結果並に考察

第 1 表より供試料灯油は0.0232%の硫黄分を含有しておりそのアニリン点は53°Cで、第 2 表、第 3 表より沸点の高低とともにアニリン点も上下しており、アニリン点の低下が硫黄含有量の減少と比例している。単なる常圧蒸留の結果で硫黄分、アニリン点において、各留分に比例的な相異を生じるのは灯油の蒸留結果、灯油の分解とか異性化が起るとは考えられずこれは灯油の各留分の炭化水素の比率の差異によるものとする。試料灯油を蒸留結果250°C以下の留分は76%で第 2 表に示すかなり良好な結果で精製実験に期待が持たれた。

#### 4-1 NaClO 酸化法

第 8 表

項目	硫黄分 (%)	アニリン点 (°C)	項目	硫黄分 (%)	アニリン点 (°C)
区分			区分		
A-1	0.0176	—	D	0.0212	—
B-1	0.0147	—	E	0.0113	—
C-1	0.0143	52.8	F	0.0158	—
A-2	0.0164	—			
B-2	0.0109	—			
C-2	0.0100	52.0			

ハイポクロライドの過剰添加は目的とする脱臭にかなり効果があるが脱色にはあまり効果的でなくむしろ反応後の着色を強め、後の苛性ソーダ洗浄効果も良くない。苛性ソーダ洗浄液の濃度は50%苛性ソーダ液の洗浄を試み



たが洗滌効果は10~15%濃度と殆んど差異なく経済的に15%苛性ソーダ液を用いた。次亜塩素酸酸化法はNaClOに依る淡黄色の帯色があるため芒硝にて脱水後活性炭脱色を行なったが完全な脱色は出来なかつた。第8表よりNaClO添加量は試料に対し0.1~0.5%程度が硫黄分除去、脱臭、着色(淡黄色)の点で良好で、特に反応後蒸留して250°C以下の留分については初期の目的には近い値を示した。

#### 4-2 活性炭吸着法

第9表

項目 区分	硫黄分 (%)	アニリン 点(°C)	項目 区分	硫黄分 (%)	アニリン 点(°C)
G-1	0.0148	—	H-3	0.0286	54.8
H-1	0.0200	52.8	I-3	0.0270	—
I-1	0.0219	—	J	0.0106	—
G-2	0.0125	—	K	0.0133	—
H-2	0.0137	52.2	L	0.0123	—
I-2	0.0143	—			
G-3	0.0252	—			

活性炭の添加量の相異は0.2~1.0%において効果は殆んど同程度であるが、むしろ少量の方が吸着度が大きいようであり、脱硫、臭気の点で次亜塩素酸酸化法同様かなりの結果が得られた。特に反応後蒸留して250°C以下の留分については色相、臭気が良好で、色相においては試料灯油に比し遥かに良好であった。

#### §5. 結 言

初期の目的硫黄分含有0.01%以下は得られなかつたが

- 1) 試料灯油を蒸留して250°Cにて Cut した留分は可成り硫黄分が低下している。
- 2) 沸点の低下とともにアニリン点、硫黄分が低下する傾向がある。
- 3) NaClO 酸化法は NaClO 添加量0.1~0.5%で脱硫効果あり特に反応後蒸留して250°C以下の留分が良好であった。ただし NaClO による着色に問題がある。
- 4) 活性炭吸着法は活性炭の添加量が少なくても吸着脱硫に可成の効果あり、この方法だと NaClO 法と異なって反応以前灯油を蒸留して250°C以下の留分を脱硫試料とした方が脱硫度は大きい。
- 5) これらの方法により溶剤としての灯油に分解とか異質化は見られない。
- 6) 初実験に於いて可成りの結果が得られて次に試みの段階であるが灯油を苛性ソーダにて前処理をしたのち、活性炭と活性白土と活性炭処理をすると更に好結果が得られている。その他活性炭を用いて気相吸着法等の諸法にて目的とする含硫黄分0.01%以下の無臭灯油の精製実験を続行する。終りに臨み本実験試料の恵を得た中国油化学工業KKに感謝する。

#### 参 考 文 献

実用他：工業化学概編(下巻)

## リグニンの利用研究 (第3報)

### 亜硫酸パルプ廃液濃縮物の跨型用粘結剤への応用 (その2)

神垣千衣子  
原信彦  
東正十郎

#### §1. 緒言

前報<sup>1)</sup>に於て筆者らはSP廃液「コルバース」を珪砂、ベントナイト配合のベースサンドに添加成膜し、生型及び焼成強度を「オーシン油」のそれと比較検討し、後者の性能が前者に優れているのはそのPH値の差や少量の添加剤が影響するのではあるまいかと考えた。

又浜住氏は、粘土ベントナイトの粘結力はPH値によって著しく変化し、炭酸ソーダを加えてPHを7.7位に調節するとよいこと及びサルファイト液配合時、砂にアルカリ分が多いと効力が減退するとしている。

筆者らは「コルバース」をNaOH液にてPH値を調節し3~4種のPH値の「コルバース」稀釈液と2種のPH値をもつベントナイトとの組合せ及び単独配合によって、前報同様珪砂に添加しその生型、焼成の内強度を比較し生型強度に於てはベントナイト及び「コルバース」のPH値の差が可成り圧縮強さに影響を及ぼすこと等の知見を得たので次にその結果を報告する。

#### §2. 実験方法

##### 2-1 実験試料

##### 1) 珪砂

本実験に用いた珪砂は黒井珪砂で第1表に示す粒度分布のものである。

第1表 黒井珪砂の粒度分布

mesh	20	28	35	48	65	100	150	200	270+pan
珪砂									
黒井珪砂 (%)	—	0.6	3.6	8.4	35.2	49.0	1.6	0.6	0.1

##### 2) ベントナイト

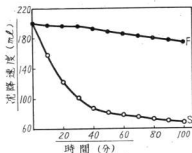
市販2種 (F及びS) のベントナイトを用いた。そのPH値と沈降試験結果を第1図に示す。

##### 3) SP廃液

「コルバース」原液及びその3倍希釈液のpH固型分の試験値及び3倍希釈液 N-NaOH 添加による pH は第2表に示す通りである。

N-NaOH 添加時間型分は一定となる様、別に水を

添加して調整した。



第1図 供試ベントナイト沈降速度

第2表 3倍希釈液

	原液	3倍希釈液	PH調節3倍希釈液				
			A	B	C	D	E
PH	3.9	4.67	4.69	5.63	6.61	7.60	8.66
固型分	55.2%	16.8%	—	—	—	—	—
N-NaOH 添加量/原液	—	—	0.020	0.080	0.110	0.140	0.20

PH値は1.0間隔になる様にした。

リグニン液単独配合の場合は3倍希釈液では水分量多く成型が困難であったので、1倍希釈液を作り第3表各PH値の液を調整した。

第3表 1倍希釈液

		F	G	H
P	H	4.2	6.49	8.39

#### 2-2 混練組成及び強度試験法

1) 混練組成第4~5表に示す割合で配合し、実験室用シンプン型砂臼を用い15分間混練した。

第4表 混練組成 (I)

実験番号	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
黒井珪砂	4000 g	4000 g	4000 g	4000 g	4000 g	4000 g	4000 g	4000 g
ベントナイト	S	200 g	200 g	200 g	200 g	200 g	—	—
	F	—	—	—	—	—	200 g	200 g
3倍希釈廃液	119.1 g	119.1 g	119.1 g	119.1 g	119.1 g	119.1 g	119.1 g	119.1 g
添加水量	99 g	99 g	99 g	99 g	99 g	99 g	99 g	99 g
廃液固型分/珪砂	0.5%	0.5%	0.5%	0.5%	0.5%	0.5%	0.5%	0.5%
使用廃液 PH	4.69	5.63	6.61	7.60	8.66	4.69	6.61	8.66

第5表 混練組成 (II)

実験番号	IX	X	XI	XII	XIII
黒井珪砂	4000 g	4000 g	4000 g	4000 g	4000 g
ベントナイト	S	—	—	200 g	—
	F	—	—	—	200 g
1倍希釈廃液	144.9 g	144.9 g	144.9 g	—	—
添加水量	55.1 g	55.1 g	55.1 g	120 g	120 g
廃液固型分/珪砂	2%	2%	2%	—	—
使用廃液 PH	4.7	6.49	8.39	—	—

## 2) 試験体の作製及び強度試験法

JIS-Z-2604珪物砂の強度試験法に依り行った。

## §3. 実験結果とその考察

1) S P廃液及びベントナイトのPH値が強度に及ぼす影響。

既述の各種PH値をもつベントナイト及びS P廃液を用い配合成型しその生熟強度を試験した結果は第2図に示す如く、ベントナイトの性状の差が著しく強度に影響を与えることが明らかであった。

即ちpH9.60で遅い沈降速度をもつFベントナイトが、PH 8.50早い沈降速度のSに比し72時間後の強度に於て約1/2以下の強度しか与えなかった。又廃液PHの差による影響は24時間後に於てSベントナイトの場合可成り明らかであった。即ちPH値の酸性に非寄つたPH 4.69のものを配合したIが最も低く、アルカリ側の最も高いPH 8.66のIVは約1.5倍の強度を示した。然し72時間後の強度の差は余り大なる差を示さず24時間後に於ける間

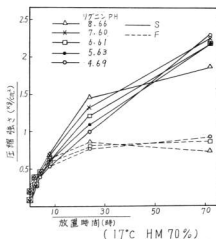
係が逆転した結果を与えた。これは過剰アルカリの吸水性による影響だと考えられる。

Fベントナイトを用いたVI~VIIIの72時間後の強度もPH値の低いVIが中性に近いVIIより僅か高い値を示している。

いずれの場合も中性に近いpHを持つものが良い結果を与えることは、明らかであった所からして、ベントナイト及びリグニン廃液のpHは中性点を持つものを使用することが望ましいと認められる。

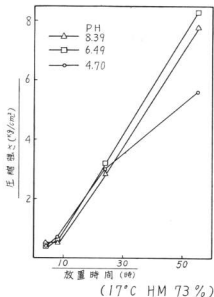
## 2) S P廃液単独配合の場合

浜住氏はサルファイト液を砂に対し5~8%添加する場合水分が高い原因となり、糖蜜



第2図

と異なり空中乾燥が非常に速いとしているが水分の調整はS P廃液を用いる場合そのpH値と共に大切なことである。即ち本実験の如く固量分を砂に対し2%になる様に廃液を単独配合する場合添加水量は少くせねばならぬ。3種のPH値を持つ「コルパース」液に就きそのPH値の相異が生型強度に及ぼす影響を試験した結果を第3図に示す。この場合24時間放置後の強度には大差を認めなかったが55時間後に於てはPH値の中性に近い6.49を持つXが最も良い強度を与え、酸性側のKPH 4.7が可成り低い値を示したことは興味深い。

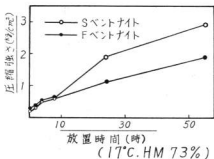


第3図

### 3) ベントナイト単独配合の場合

上記の諸実験によりS P廃液のPHが生型強度に及ぼす影響を明らかにしたが、先の第2図に見られる如く、用いた二種のベントナイトの差が余りにも大であったので、ベントナイト単独配合を行い、その生型強度を試験した。その結果は第4図に示す如く中性に近く沈降速度の早いSベントナイトが幾分アルカリ性で、遅い沈降速度を持つFベントナイトより強度が大であった。この傾向は先の第2図に示したベントナイトと廃液の併用配合のそれらと類似して居る。然し併用すること併用により、ベントナイト単独配合よりいずれの場合も強度は低下していることはベントナイトとの併用は好ましくない。

と考えざるを得ないが、ただ生型強度を出す意味からすれば、本実験の如く5%前後のベントナイトとの併用は又必要かも認められる。



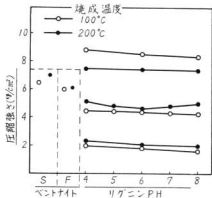
第4図

### 4) 焼成強度と硬化断面面積

各種配合成型物を100, 200°C 1時間焼成しその強度を測定した結果を第5図に示す。

ベントナイト廃液併用配合によるものの焼成強度値には大なる差が認められずpH値はかえって酸性側の方がごく僅かではあるが高い数値を得た。

又廃液単独配合のものは先の併用配合の強度とは反対に高温焼成のものが良い数値を示した。参考途に求めた廃液単独配合の場合の(実験番号X)の放置時間後の硬化断面面積を測定した結果は第6表の通りで55時間後に於ても、尚硬化は半分に進していないことが明らかである。



第5図

第 6 表

放置時間	硬化層断面積
4.0	1.53%
8.0	7.29%
55.0	42.30%

## §4. 結 言

1) S P 廃液の pH が生肌強度に及ぼす影響は24時間頃迄は著しいが長時間72時間放置に於ては差程でもない。

2) 最も良い生肌強度を与えるのは pH が中性点に近い S P 廃液の場合で、酸性及びアルカリ性に寄るものは良くない。

3) ベントナイトの pH 及び沈降速度の相異は S P 廃液との併用及び単独配合いずれも可成り大きく、沈降速度の早く pH が中性に近いものが良い結果を与えた。

4) S P 廃液とベントナイトの併用配合は余り好ましくない様である。

5) 焼成強度の比較に於ては S P 廃液、ベントナイトの pH の影響は殆んど認められなかった。

終りに当り本実験に種々御協力戴いた当場製造科の諸兄に感謝する。

## 参 考 文 献

- 1) 中本・東：引工試報告 No. 8, 91 (1962)
- 2) 浜住：鈎物砂と鈎型材料 96 (1957)
- 3) *Ibid.* 94 page.
- 4) *Ibid.* e

# 防火剤に関する研究 (第2報)

## 輸出用経木の防火処理について (その2)

東 正 十 郎  
河 本 史 郎

### §1. 概 言

前報に於いて100°Cでの加熱減量を薬剤別及びその濃度別につき各加熱時間毎にプロットして比較したが、本報では更に高温の300°C位の条件に於ける試験体の加熱減量を熱天秤を用いて試験体の加熱重量減少率を精密に測定することにより各防火剤の熱分解速度と加熱温度の関係を探るその効果を比較試験し薬剤処理による実験の結果2~3の知見を得たので次に報告する。

### §2. 供試料及び実験方法

#### 1) 供 試 料

市販されている経木糊子の原材料である経木を使用した。試料の大きさは長さ100%、厚さ0.23%、幅6%のもので100~105°Cに3時間保ち絶乾重量を求め次に防火薬剤10%水溶液に24時間浸漬したのち取出して風乾し再び乾燥したものを試料とした。

#### 2) 薬 剤 及 び 薬 劑 処 理

薬剤としては水溶性で単独或は混合防火剤の主成分とされている第二リン酸アンモニウム  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 、硫酸アンモニウム  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、塩化アンモニウム  $\text{NH}_4\text{Cl}$  の10%水溶液を用い前項1)にて処理した乾燥後の重量増加から絶乾試験体に対する薬剤吸収量を求めた。

#### 3) 実 験 方 法

本実験には島津製の熱天秤を使用し加熱温度は常温から始めて燃焼終了まで1分間に約5°Cの割合で温度上昇させた試験体の重量減少と温度との関係を測定し試験体の熱分解曲線を求めた。

### §3. 実験結果及び考察

経木片を浸漬法により処理するこの方法は極めて簡単であり薄い材料には広く用いられている。10%液24時間浸漬後の各薬剤の吸収量は第1表に示した。又供試料経木片の含有率は第2表に示した。尚本吸収量は結晶水を含んだもののそれで10%薬剤浸漬により薄片では20%前後の吸収が見られた。

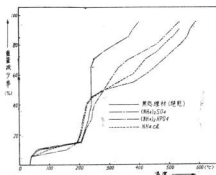
これら薬剤を吸収せしめた絶乾経木片1試料を熱天秤によってその熱分解状況を試験した結果を第1図に示す。

第1表 各薬剤の吸収量

	未処理 絶乾重量	処 理 絶乾重量	薬 吸 取 量	吸収率
$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$	0.1573 g r	0.1848 g r	0.0275 g r	17.5%
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	0.1575	0.2047	0.0472	29.9
$\text{NH}_4\text{Cl}$	0.1470	0.1772	0.0302	20.5

第2表 供試料の含水率

	気 乾	絶 乾	含水量	含有率 (%)
重量 (g r)	0.1134	0.0827	0.0301	27.1



第1図 各薬剤処理剤の熱分解曲線

第1図より明らかなる如く200°Cまでは薬剤処理の有無の差は顕著ではないが200°Cをすぎると第二磷酸アンモニウムと塩化アンモニウム処理のものが急激に重量減少率を増してこの状況が250°C迄続く。無処理及び硫酸アンモニウム処理のものは続いて220°C附近より重量の減少が著しくなり特に無処理剤では255°Cあたりにて急上昇し重量の減少は260°C迄に70%に達する。この温度では各試験体とも着炎するものはなく炭化するだけで熱分解は終る。これに反し薬剤処理材は280°Cに於いて

も重量減少は50%にすぎない。260°C時に於ける重量減少率を比較すると第3表の如く薬剤処理材の重量減少は無処理材のそれに比し20%近い差が認められる。

第3表 260°C時に於ける重量減少率

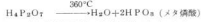
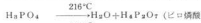
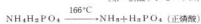
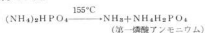
	重量減少率	無処理材との差
無処理材	72%	-%
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	47	25
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	43	29
NH <sub>4</sub> Cl	47	25

260°Cをすぎると各材減少率が増加し260°C減少率の少なかった硫酸アンモニウム処理材が他の薬剤処理材よりも減少率が増してくる。350°Cに於けるこれらの差を表示すると第4表に示した如く第二燐酸アンモニウム処理材が最も重量減少が小さくこれらの傾向は400°Cを越えても続いている。

第4表 350°C時に於ける重量減少率

	重量減少率	無処理材との差
無処理材	83%	-%
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	54	29
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	69	14
NH <sub>4</sub> Cl	56	27

単なる重量減少率の差のみからこれら三種の薬剤の防火性能の優劣を比較せば燐酸アンモニウムが最も良好と認められた。これより(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>の熱分解を検討してみると

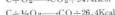


以上の如き熱分解過程を経て結局次の如くなる。



上式により280~360°Cの加熱温度による第二燐酸アンモニウムの防火作用は次のように考えられる。すなわち木材繊維の熱分解が盛んに行われ始める300°C前後でアンモニア及び水分の発生によって処理木材の表面温度の低下作用と正燐酸とピロ燐酸の作用による残留炭素分の増加作用とその結果発生する一酸化炭素を減少せしめ

る作用等による効果と考えられる。従って360°C以上加熱するとHPO<sub>3</sub>(メタ燐酸)を生成し木材が脱水炭化作用を受け処理薬剤の分解生成物ではできるだけ炭素になることが望ましく(C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>)<sub>n</sub> → 6nC + 5nH<sub>2</sub>O式に示す如く脱水炭化作用を行う加熱温度で処理木材が熱分解される時炭素が著しく増加し防火効果を上げるものと考えられる。更に加熱を続けること二次燃焼を始める温度に到達する。炭素の燃焼には



の二種があり前者は一旦酸化反応が始まればその後自ら燃焼するに足る発熱が行われるが後者は熱量が不十分で自己酸化は熱源の除去とともに容易に停止する。防火処理木材は燃焼過程の後期即ち第二次燃焼が行われる時炭素の不完全燃焼を目的とするところの自己酸化の阻止にある。例えば



のように燐酸の還元やその結果生じる燐の触媒作用によって残留炭素がCO生成の方向に反応して延焼を防ぐのであろうと思われる。次下(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、NH<sub>4</sub>Clの薬剤についても(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>と同様な防火作用をなすものと考えられる。

#### §4. 結 論

- 1) 各防火薬剤の防火効力は木材の熱分解と同過程を経る薬剤が効果的で熱分解温度が160~350°C前後である(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>は木材の防火処理剤として最も効果があり最適である。
- 2) 本実験に用いた三種の薬剤の中では先の第二燐酸アンモニウムに次ぎ強化アンモニウムがよく硫酸アンモニウムが最も劣った防火性であった。
- 3) 防火薬剤の作用は三段階に別けられ加熱温度が300°C前後即ち木材の熱分解の始まる付近で薬剤より不燃性のガスを生成し木材成分から発生する可燃性ガスを稀釈し木材の燃焼を妨げる。次に木材及び薬剤の最終分解温度350°C前後で脱水炭化作用により一次燃焼を抑制し最後に炭素の不完全燃焼による二次燃焼の抑制の三作用によるものと思われる。

本実験を共に臨み絶大なる協力を得た近畿大学卒業学生城瑛子君に感謝致します。

#### 参 考 文 献

- 1) 末元：呉工試研究報告 No.7 (1960) P.58
- 2) 林業試験場編：木材工業ハンドブック (1958)
- 3) 阿部他：林業試験場報告 (1957)
- 4) 森本他：建築学会関東支部 (1955) (1956)
- 5) 工業の進歩 (1960)

## CO<sub>2</sub>型の塗型について\*

内 藤 達 也  
村 山 伸 一

### 1. 序 言

水ガラスを粘結材とする、いわゆるCO<sub>2</sub>型は、そのすぐれた周知の長所により広く普及している。

このCO<sub>2</sub>型は、小物中子の場合、一般に塗型なして、ピッチ、石炭粉等をあらかじめ砂に対し1~2%添加して使用している。しかしCO<sub>2</sub>型を採用している工場は、内厚物の中子に対しては、ほとんど塗型の必要を認めている。また、CO<sub>2</sub>型を、乾燥型に替って内厚鋳物、大型鋳物に使用する場合、塗型は不可欠であると認めている。

今日使用されているCO<sub>2</sub>型の塗型材は、大別して水性塗型材と、揮発性塗型材に分けられるが、前者はしばしば鋳物不良の原因となり、後者は経済性の点で難がある。

本実験は、安価な水性塗型材の改善を目的として行なったものであるが、塗型材がCO<sub>2</sub>型に及ぼす影響は、その基材となる水性溶媒、揮発性溶媒の影響が最も大きいと思われるので、先づ基材のみによる影響を調べ、次いで実際の塗型による影響を調べることにした。

### 2. 実 験 1 浸漬による実験（塗型基材のCO<sub>2</sub>型に及ぼす影響）

#### (1) 試料及び実験方法

実験に使用した黒井珪砂の粒度分布を第1表に示す。

第1表 粒 度 分 布

メッシュ	28	35	48	65	100	150	200	270	パン	粘土分	計
%	1.08	4.10	8.30	4.41	8.4	4.0	1.0	0.3	0.0	0.0	0.97

結合材としての硫酸ソーダは、サンドセット3号を使用した。

試料の配合は第2表の通りである。

第2表 配 合

黒井珪砂	硫酸ソーダ
100	5

試料の調製は、黒井珪砂に硫酸ソーダを添加し、実験室用砂ウスで4分間混砂した。試験片は、JIS規定の標準試験片(50<sup>φ</sup>×50)を用いた。

通ガスは、ガス圧力1kg/cm<sup>2</sup>で30秒間とした。

浸漬する塗型基材の配合は第3表に示す。

第3表 塗型基材の配合

No.	水	メチルアルコール	その他
1	100		
2	67	33	
3	50	50	
4		100	
5	100		ケイフ化ソーダ 10
6	100		糖ミツ 10
7	100		リン酸 10

実験方法は、試験片の一端を第3表に示した塗型基材各20ccに浸してその全量を吸収させ、乾燥後圧縮強さを測定し、また試験片の縦断面の観察ならびに写真撮影を行なった。

試験片の成型後、浸漬、乾燥までのプロセスは第4表に示す通りである。

\* 昭和37年日本鋳物協会中国四国支部研究発表会において発表



第4表 成型→浸漬→乾燥プロセス

Aプロセス	成型→ただちに浸漬→ただちに乾燥
Bプロセス	成型→24時間放置→浸漬→ただちに乾燥
Cプロセス	成型→ただちに浸漬→24時間放置→乾燥

## (2) 実験結果

第3表の成型基材に浸漬後乾燥した各試験片の圧縮強さは、第5表に示す。

乾燥は150°C、1時間である。

第5表 圧縮強さ (kg/cm<sup>2</sup>)

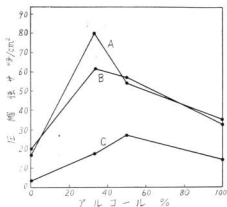
No.	プロセス		
	A	B	C
1	17.2	20.0	3.4
2	80.0	61.7	17.4
3	54.3	56.8	27.1
4	35.7	33.3	14.4
5	12.0	7.4	3.7
6	5.2	5.0	3.8
7	13.9	21.3	13.9

また、水—アルコール系の基材について、アルコール量の圧縮強さに及ぼす影響を、各プロセスについて示したものが第1図である。

なお、比較のため、浸漬しない場合の圧縮強さを第6表に示す。

第6表 基材に浸漬しない場合の圧縮強さ

種別	成型後 1分後	成型24時間 後 (室内放置)	成型ただちに乾燥 (150°C 1時間)	成型24時間 放置後乾燥 (150°C 1時間)
		圧縮強さ kg/cm <sup>2</sup>	2.3	24.5



第1図 アルコール量の圧縮強さに及ぼす影響

各試験片の縦断面の状況は、写真1に示す通りである。試験片の上端が浸漬部である。

成型基材はCO<sub>2</sub>型の強さに著しい影響を及ぼす。

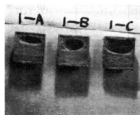
すなわち、基材が水単味の場合、浸漬せずに乾燥した場合と比べて強さが著しく低くなっている。

水にアルコールを添加すると、アルコール量が増すにつれて急速に強さが増し、ピークに達した後低下するが、アルコール単味では、水単味の場合と比べて強さが大きい。

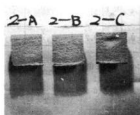
水に、珪酸ソーダのゲル化促進剤として、ケイフッ化ソーダ及びリン酸を、また、乾燥強さを出す目的で糖ミツを添加した場合、いずれも効果が見られず、ケイフッ化ソーダ及び糖ミツでは、かえって、水単味の場合より強さが低くなった。

プロセス別に見ると、Cプロセスでは、どの基材の場合にも他のプロセスより強さが低くなっている。

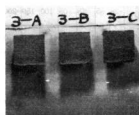
写真1によると、水単味の場合は、表層部には強固な



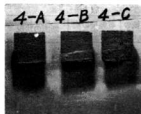
水 100



水 67 アルコール33



水 50 アルコール50



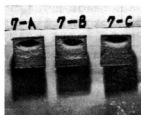
アルコール 100



水100 ケイフ化ソーダ10



水100 糖ミツ10



水100 リン酸10

写真1 試験片の縦断面

シェルが生成しているが、内部に非常にゼイ弱な部分があり、試験片切断の際、その部分の砂は流れ出て空洞を生じた。

この空洞の大きさは、プロセスによって異なり、圧縮強さと明らかに関連づけられる。すなわち、圧縮強さは空洞横のシェル部に依存し、その厚さが最も薄いもの（この場合Cプロセス）が、強さも一番小さくなっている。

水にアルコールを添加した場合は、2-Cにおいてわずかな空洞が生成したほかは、ゼイ弱部は見られない。

アルコール単独の場合もゼイ弱部の生成はないが、アルコール量が増すに従って、断面の砂の目のアラサが目立つようになっており、これが強さと関連しているように考えられる。

ケイフ化ソーダ、糖ミツ、リン酸を水に添加しても、リン酸の場合、ある程度空洞が小さくなっているほかは、ほとんどゼイ弱部の生成防止に効果がないことが観察され、これも圧縮試験の結果と良く一致している。

### 3. 実験 2 造型による実験

#### (1) 試料及び実験方法

造型前までの試験片作製法は、実験1と同様である。造型材の配合は第7表に示す通りである。

第7表 造型材の配合

No.	水	アルコール	アリストン
1	100		30
2	67	33	30
3	33	67	30
4		100	30

実験方法は、第7表に示した造型材20ccを、試験片にその一端面を残してハケで塗布した。乾燥後、各試験片の塗膜、縦断面について観察ならびに写真撮影を行った。

試験片の成型から乾燥までのプロセスは第8表に示す。

第8表 成型→造型→乾燥プロセス（乾燥温度150°C）

A <sub>1</sub>	成型→ただちに造型→ただちに乾燥	(0.5時間)
A <sub>2</sub>	同 上	(1時間)
B <sub>1</sub>	成型→24時間放置→造型→ただちに乾燥	(0.5時間)
B <sub>2</sub>	同 上	(1時間)
C <sub>1</sub>	成型→ただちに造型→24時間放置→乾燥	(0.5時間)
C <sub>2</sub>	同 上	(1時間)

#### (2) 実験結果

第7表に示した各造型材を用いて、第8表のプロセスに従って作った試験片について、作業性、造型後の試験片の硬化の有無、乾燥後の塗膜の密着性、そして断面の状況を調べた。

その結果は第9～12表に示す。

第9表 配合 No. 1

プロセス	作業性	塗型後の軟化	乾燥後の塗膜の密着性	断面の状況
A <sub>1</sub>	軟化のため困難 ある		塗膜がぼろぼろ剥げる	表層部ややもろい、内部にもろい部分がある
A <sub>2</sub>			同上	表層部ややもろい
B <sub>1</sub>	軟化のためやや困難 少しある		塗膜が剥げずい	表層部がもろい
B <sub>2</sub>			同上	同上
C <sub>1</sub>	軟化のため困難 ある		やや不良、塗膜面にキレツ	塗膜直下もろい、その内側にややもろい層がある
C <sub>2</sub>			同上	同上

第10表 配合 No. 2

プロセス	作業性	塗型後の軟化	乾燥後の塗膜の密着性	表面の状況
A <sub>1</sub>	良	少しある	良	内部にもろい部分がある
A <sub>2</sub>			同上	良
B <sub>1</sub>	良	ない	良	良
B <sub>2</sub>			同上	同上
C <sub>1</sub>	良	少しある	やや不良	塗膜直下もろい、その内側にややもろい層がある
C <sub>2</sub>			同上	同上

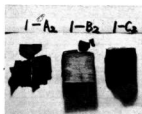
第11表 配合 No. 3

プロセス	作業性	塗型後の軟化	乾燥後の塗膜の密着性	断面の状況
A <sub>1</sub>	良	ない	良	良
A <sub>2</sub>			同上	同上
B <sub>1</sub>	良	ない	良	良
B <sub>2</sub>			同上	同上
C <sub>1</sub>	良	ない	やや不良	塗膜直下もろい、その内側に浅くややもろい層(3mm)
C <sub>2</sub>			同上	同上

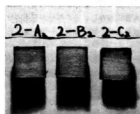
第12表 配合 No. 4

プロセス	作業性	塗型後の軟化	乾燥後の塗膜の密着性	断面の状況
A <sub>1</sub>	のびにくい	ない	良	良
A <sub>2</sub>			同上	同上
B <sub>1</sub>	のびにくい	ない	良	表面から8mmくらいまでややもろい
B <sub>2</sub>			同上	良
C <sub>1</sub>	のびにくい	ない	やや不良	塗膜直下もろい、その内側に浅くややもろい層がある(1~2mm)
C <sub>2</sub>			同上	同上

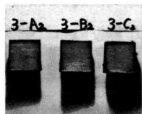
塗型した試験片のうち、1時間乾燥のものについて、縦断面、外観、剥離した塗膜の状況等を写真2に示す。



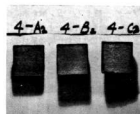
水100 アリソン30



水67 アルコール33 アリソン30



水50 アルコール50 アリソン30



アルコール100 アリソン30

写真2 塗型した試験片

水単味の場合は塗膜が剥離する傾向が見られ、特に配合No.1のAプロセス(1-Aと記す。以下同じ)では、塗膜が完全に浮いてしまって“コロモ”状になっていた。これらの試験片では、塗膜下にゼイ弱層が生じており、そのため塗膜が浮くものである。

また1-Cではキレツの発生が見られた。写真2の1-Cはその状況を示すものである。この現象は現場ではしばしば見られるものである。

アルコールを添加した場合、及びアルコール単味の場合、A及びBプロセスではいずれも密着性良好であるが、Cプロセスではやや剥離の傾向が見られ、その場合やはり塗膜下にゼイ弱層が見られる。

塗型時の作業性は、水単味の場合、塗型時に軟化するため困難で、特に成型直後の塗型(A及びCプロセス)の場合著しい。

アルコール単味の場合は、塗型がのびにくい欠点がある。

水+アルコールの場合は良好である。

水単味の場合、塗型後、試験片はA及びCプロセスでは著しく軟化し、成型24時間後塗型するBプロセスでも幾分軟化する。

アルコール50%以上では軟化は見られない。

アルコール%が多くなると、断面のフササが目立つようになることは、実験1と同様である。

#### 4. 実験1と実験2のまとめ

実験1の結果と、実験2の1時間乾燥のものの結果とをまとめると、第12表の通りである。

この表において、1-A、1-Cはともに全部×、1-Bも○は1個もない。すなわち、実験1実験2を通じて水性塗型はC<sub>0</sub>型には不適合であることが明らかになった。ケイフ化ソーダ、リン酸、糖ミツの添加も、実験1の結果から見て、大した効果は期待できないものと思われる。

現場では、水性塗型材に粘結材を加えて使用しているけれども、なお塗型の剥離による鈍物不良の発生は数多く見られるところであり、粘結材の添加によっても、水性塗型の十分な改善は困難と考えられる。

プロセス別では、Cプロセスが、圧縮強さ及び塗膜の密着性において○が皆無で、このプロセスが好ましくないことが明らかである。

全項目○は2-B、3-A、3-Bで、2-Aが△1個でこれに次いでいる。

以上を総合すると、プロセスとしては、成型後適当時間(本実験では24時間)放置後塗型し、乾燥するのが最

第12表 実験1と実験2(1時間乾燥)のまとめ

配 合	1			2			3			4		
	A	B	C	A	B	C	A	B	C	A	B	C
実験1 内部のゼイ弱層	×	×	×	○	○	△	○	○	○	○	○	○
圧縮強さ	×	△	×	○	○	×	○	○	△	△	○	×
実験2 作業性	×	△	×	○	○	○	○	○	○	△	△	△
	×	△	×	△	△	○	△	○	○	○	○	○
	×	×	×	○	○	△	○	○	△	○	○	△

(注)

内部のゼイ弱層…ないもの○、わずかあるもの△、あるもの×

圧縮強さ→50kg/cm<sup>2</sup>以上○、20kg/cm<sup>2</sup>以上△、20kg/cm<sup>2</sup>未満×

その他…良○、やや劣る△、不良×

も好ましく、塗型基材は水/アルコール<sup>95</sup>及<sup>90</sup>が良かった。成型後たたちに塗型する場合は<sup>90</sup>が好成績を示した。

塗型の配合とプロセスが塗型の良否に及ぼす影響は以上のように非常に大きい、その機構の解明は、水ガラスの動向が複雑なため容易ではない。この点については今後の課題とする。

#### 5. 総 括

C<sub>0</sub>型の水溶性塗型材の改善を目的として実験を行った結果、アルコールの添加が有効であることがわかった。すなわち、水性塗型はC<sub>0</sub>型を軟化し、乾燥後塗膜の剥離を生じやすく、鈍物不良の原因となる危険性が大きい。

水性塗型材にアルコールを配合し、水/アルコール<sup>95</sup>、<sup>90</sup>としたものは、水性塗型材の欠点を改善するばかりでなく、アルコール単味のものよりも、作業性、強度の点で秀れた結果を得た。

作業方法としては、配合のいかに問わず、塗型後乾燥までの間に時間を置くことが禁物で、また、塗型は成型後あるていど時間を置いて行なうことが良いことであることがわかった。

本実験を行なうに当り、熱心に協力された近畿大学工学部松田汎司君に深く感謝の意を表する。

## キューボラ補修用パッチング材の実用試験について

村 山 伸 一  
内 藤 達 也

### 1. 序 言

キューボラ内張りの補修は、従来、小修理には耐火モルタルやレンガ粉のパッチング、侵食が深い場合には耐火レンガの張替えが行なわれていた。

前者の場合、下地との密着性、耐侵食性、乾燥によるキレツ発生等に問題があり、はたしてどの程度有効であるか疑問視されている。後者の場合は、工敷を要する上、角あるいはそれに近い形状のレンガをワン曲した面に張り付けるのであるから、且地の幅が広くなり、その部分の侵食が著しく、レンガのハク落を助長するきらいがある。

最近、適当な組成と粒度を持つモルタルをパッチングすることにより、レンガに劣らない内張りを経験的に得られるよう研究が進められ、すでにモルタルパッチング材が市販されており、また、パッチングを手作業によらず、噴射により行なうためのパッチングガンも同産化された。本試験は、市販品のパッチング材を用いて補修を行ない、耐火レンガとの比較を試みたものである。

### 2. キューボラ諸元と操業条件

使用したキューボラは酸性冷風、連続出湯フロントスラッピング方式で、その諸元ならびに本試験の際の操業条件は第1表に示す通りである。

第1表 キューボラ諸元と操業条件

公称能力	1.8t/h
羽口面内径	600mm
有効高サ比	5.1
羽口比	7
羽口数	6
コークス比	15%
石 灰 比	4%
ベッドコークス高サ	1020mm
送 風 量	35~40m <sup>3</sup> /min
送 風 圧	500~550mm Aq
出 湯 温 度	1480~1500°C

### 3. 補修材及び補修法

#### (1) 補 修 材

補修に用いた耐火物は次の3種類である。

- M社製パッチング材
- K社製パッチング材
- M社製ロー石レンガ

#### (2) パッチング材の調製

パッチング材は、使用の前日、水を添加してワールミックスで4分間混練した後、ぬれむしろでおおってわかし、使用に当っては、木ワクに入れ、ランマーでつき固めた後、およそ200×300×60mm、また状況により適当な寸法に切った。水分は8~8.5%になるよう添加した。

#### (3) 補 修 法

キューボラ溶解帯の内張りは、耐火レンガを平一コークに張ってある。

補修は、第1回の試験では、羽口の上部約600mmの範囲の平張りのレンガを著し、内周を各区画が2個の羽口を含むように3等分して、各区画を前述の3種の補修材で補修した。

第2回以後は、侵食深さに関係なく、それぞれの補修材で、所定の内径600mmになるよう整形した。

パッチング材は、補修部に当てて、木ハンマでたたいて整形した。

### 4. 試 験 結 果

#### (1) 予 備 試 験

従来使用しているレンガ張り、各羽口別の侵食量を測定した結果を第2表に示す。

第2表 羽口別最大侵食深サ

羽口番号	1	2	3	4	5	6
最大侵食深サmm	16	20	19	20	18	16

注 操業時間 2.7時間

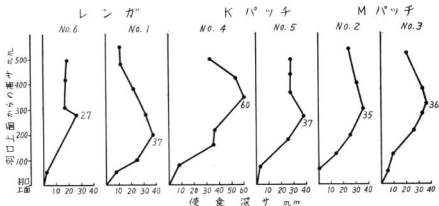


第1図 送風方向と羽口の関係位置

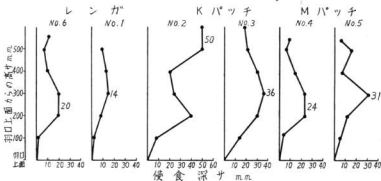
送風が風箱に入る方向と各羽口との関係位置は第1図の通りである。侵食量の測定は各羽口の中心線上で行なった。これは以後の試験も同様である。

### (2) 試験結果

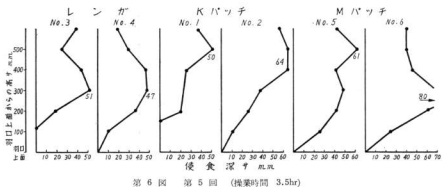
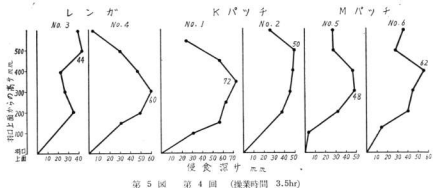
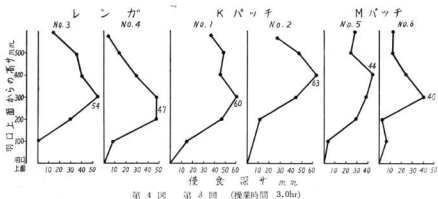
試験は5回行なったが、各回の内張りの侵食状況を第2～6図に示す。また、各組標材の



第2図 第1回(操業時間 2.5hr)



第3図 第2回(操業時間 1.8hr)



最大侵食深さをまとめると第3表に示す通りである。

第3表 各補修材の最大侵食深さ

補 修 材		レ ン ガ		K パ ッ チ		M パ ッ チ	
第1回	羽 口 番 号	6	1	4	5	2	3
	最 大 侵 食 深 さ m m	27	37	60	37	35	36
第2回	羽 口 番 号	6	1	2	3	4	5
	最 大 侵 食 深 さ m m	20	14	50	36	24	31
第3回	羽 口 番 号	3	4	1	2	5	6
	最 大 侵 食 深 さ m m	54	47	60	63	44	40
第4回	羽 口 番 号	3	4	1	2	5	6
	最 大 侵 食 深 さ m m	44	60	72	50	48	62
第5回	羽 口 番 号	3	4	1	2	5	6
	最 大 侵 食 深 さ m m	51	47	50	64	61	80

## 5. 結 言

わずか5回の試験であり、しかもバラツキが多いので結論を下すことはむつかしいが、パッチング材は耐火レ

ンガに劣らない耐侵食性を有すると言える。ただし、パッチング材にも優劣があるので、その測定には注意が必要である。



## 温度測定法について\*

石 田 節

## 1. ま え が き

ヤスリの製作工程中には火造り、焼ナマシ、焼入れ、湯上げ（焼モドシ）など高温を使用する工程が相当あり、これらの作業温度はヤスリの製品の良し悪しに大きく影響をおよぼすので、定められた温度を厳守して作業を行わなければなりません。

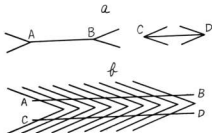
この作業温度の測定には設備が近代化されるにつれて、温度計を使用し始める工場が多く見受けられるようになり、筆者らとしてはまことによろこばしいことと思えます。

しかし温度計の使用法をほんとうに理解しないで使用しているため、温度計に不審をいだいている工場もまた相当数あるように思われ、このためか温度計は設備してあるが、焼入作業現場において内眼による温度測定を行っている作業員を見受けることが多いようです。

この内眼による温度測定は筆者の過去15年の熱処理経験によると好条件の場合には $\pm 5^{\circ}\text{C}$ 以内の値が読みとれるので、長年月焼入作業を行っている人達にもこの程度の勘は働くものと思われます。

しかし人間の五感（視、聴、嗅、味、触覚）は一般には正確なものと思われていますが環境、健康状態などいろいろな影響により種々変化してあまり正確なものとはいえません。

視覚の不正な例として第1図AのA BとC Dの長さはA Bの方が長く見えますが実際は同じ長さです。b



第 1 図

図のA BとC Dとは平行でないようですが実は平行な線です。このように周囲の状態により誤りをおかすものです。

また触覚の不正な例としては冬同一室内にある金属製品と木製品とに手をあてて見ますと金属製品の方をつめたく感じます。これは金属製品と木製品は同じ温度ですが、金属製品の方が手から熱を多く取るからこのように感じるようになるのです。

以上のように人間の五感（視、聴、嗅、味、触覚）は健康状態などにより種々狂ってくるもので、例えば焼入温度を内眼によって推定する場合、同じ温度であっても晴の日は低く雨の日は高く思われ前日の不眠生は温度の感を狂わすものです。

では温度計のない時代に非常に立派な日本刀が数多く製作されてよい熱処理が行なわれていますが、この適正な温度はどのようにして計られたのでしょうか。<sup>1)</sup>

伝えられるところによると名工正宗は刀を焼入するには21日間の済成沐浴を行なった後旧暦の朔月（月のない日）の風雨雷鳴のない日の朝早く起き、明け方の暗を漸んで外光の視覚におよぼす影響をさせ、済成沐浴は心身の調子をとのえて目による温度測定および手による冷却水の湯加減の正確さを保ったといわれています。このように計器（五感）の調整補正に20日の日を要していました。

しかしこのような五感にたよる作業は今日の大量流れ作業にはとても間にあわないことです。幸に科学の発展により正確な温度計を生むこととなり、作業が非常にらくになり、更に温度も正確に測定できるようになりました。

しかし温度計を使用すると常に正しい温度が測定できるかといいますがそうでなく種々な影響により温度計は正確な温度を示さないことがあります。温度計の原理、使用法を充分知ることにより正確な温度測定がらくに行なえることとなります。

温度計を充分使いこなせるためにはつぎのような知識が必要と思われます。

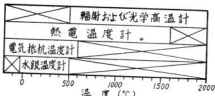
## 2. 温度計の種類

今日用いられている温度測定用の計器として代表的な

\* 広島県工業協同組合「研究たより」に掲載

ものはつぎのようなものがあり第2図はこれらの温度の測定範囲が示してあります。

- 1) 熱膨張温度計 アルコール温度計、水銀温度計
- 2) 電気抵抗温度計 白金抵抗温度計
- 3) 熱電温度計 アルメルクロメル熱電対式高温温度計、白金-白金ロジウム熱電対式高温温度計
- 4) 放射温度計 光学高温計  
放射高温計



第2図 温度計とその測定範囲

これら各種温度計の中でヤスリ工場で使用されている温度計は熱電温度計でこれについて以下述べてみます。

### 3. 熱電温度計

#### 1) 原理及び構造

第3図に示すように材質の異なるA金属およびB金属



第3図

の2本の線の両端P、P'をつなぎ両側の熱端部P、P'に温度差を与えるとこの両端P、P'に電位差を生じこの電位差を計器で

測定することになるのですが計器には一般に目盛がついていて温度が読みとれるようになっています。

これをわかりよくいいますと今P点が1000°CでP'点が0°Cだと1000°Cだけの電位差が生じこの値が計器に表われます。

しかしP点が1000°CでP'点が50°Cでしたら950°Cだけの電位差が計器に表われることになります。すなわちこの温度計は原理的にはP点(熱接点)の温度を測定するのではなくP点とP'点(冷接点)の温度の差を測定する計器であります。このことは熱電温度計を使用する場合最も注意しなければならないことで、できれば冷接点は常に0°Cに保っておくのがよいと思います。さもないと思われ誤差が温度測定に入ります。

A金属とB金属をつないだ1組のものを熱電対(サーモカップル)といい、これと温度を計る計器(実際には温度差)を組合せたものを熱電温度計といいます。

温度差による電位差(熱起電力)は熱電対の種類および高温部の接点(熱接点)と低温部の接点(冷接点、基準接点)との温度差により定まり両金属の長さ、太さおよび途中の温度に無関係です。普通工場では0~1200°Cまでの温度が測定できるアルメルクロメル熱電対が使用されています。高速度鋼のタガネの熱処理には0~1600°Cまで測定できる白金-白金ロジウム熱電対が使用されています。

以上のように熱電温度計は原理的には簡単であります。が工業的に製作されている熱電対計器および積算導線(熱電対の冷接点と室温の変化との値を正しくする働きをする)にもそれぞれ許される値がJISで規定されていますのでその各々についてつぎに述べてみます。

#### 2) 計器(メーター)

計器はその正確さによってJISで0.5級、1級および2級の3階段にわけられていて計器単独の許容差(許

第1表 JIS

計器の階級	許容差(定格値の%)
0.5級	± 0.5
1.0級	± 1.0
2.0級	± 2.0

される誤差)としては第1表のようになっています。

例えば1000°Cまで測定できる0.5級の計器は±5°C

1級の計器は±10°Cの値がJIS規格によって許されているということ。計器を購入するときの許容差ができるだけ小さいものを購入するよう注意せねばなりません。

#### 3) 熱電対

一般に工場で使用されている熱電対の種類および、一冊は第2表に示してあります。

熱電対もまた第3表に示してあるようなJIS規格があります。すなわちアルメルクロメル熱電対の0.75級では、400°Cまでは±3°C、400°C以上で例えば1000°Cを測定する場合は±7.5°Cの許容差があることになりました。

第2表 熱電対の種類 JIS

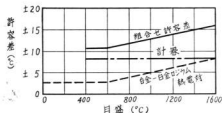
種 別	記号	脚	
		+	-
白金-白金 ロジウム熱電対	PR	白金 87% ロジウム 13%	白金
アルメル クロメル熱電対	CA	Cr9.8%, Fe1.0% Mm0.2%, Ni残部	AL2.0%, Si1.0% Fe0.5%, Mm 2.5% Ni 残部

第3表 熱電対の許容差

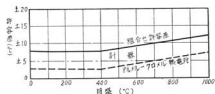
J I S

種 別	測 定 温 度	熱 電 対 の 階 級	許 容 差
白金-白金ロジウム	0°C以上 600°C未満	0.5 級	± 3°C
		1.0 級	± 6°C
熱 電 対 P R	600°C以上 常用限度以下	0.5 級	測定温度の± 0.5%
		1.0 級	測定温度の± 1.0%
アルメル-クロメル	0°C以上 400°C未満	0.75 級	± 3°C
		1.5 級	± 6°C
熱 電 対 C A	400°C以上 常用限度以下	0.75 %	測定温度の± 0.75%
		1.5 %	測定温度の± 1.5%

このように熱電対自身にも成程度の許容差がありますから購入時に注意せねばなりません。以上のように計器および熱電対にそれぞれ J I S では許容差がありますから計器および熱電対を組合せた場合はその許容差は各々の許容差を加えたものになり、実際には第4図および第5図のようになります。



第4図 0.5級PR1600°C0.5級温度計



第5図 0.75級CA1000°C0.5級温度計

になります。このように計器と熱電対を組にしますと相当な許容差がありますので購入時には計器と熱電対を組にして購入し、熱電対が消耗した時の補充は同一メーカーの熱電対を購入せねばなりません。また熱電対には種々の径のがありますが径によって第4表のように常用限度および過熱使用限度が定められています。

第4図の見方は600°Cでは計器は0.5級ですから定格値1600°Cの±5%すなわち±8°Cの許容差があり熱電対も0.5級ですから±3°C合計±11°Cの許容差があることになり、1000°Cでは計器は±8°C熱電対は1000°C×±0.5%すなわち±5°C合計±13°Cの許容差があること

第4表 裸熱電対の使用限度

J I S

種 別	線 径mm	常用限度 °C	過熱使用限度 °C
P R	0.5	1400	1600
	0.65	650	850
	1.00	750	950
C A	1.60	850	1050
	2.30	900	1100
	3.20	1000	1200

この表からヤスリ工場では1.6mm以上のアルメル-クロメル線を使用するのがよいと思われます。

## 4) 補償導線

熱電温度計を使用する場合、熱電対と温度計とは成程度距離があり価格の高い熱電対を長くして温度計のところまでもってくるのは不経済ですから熱電対と温度計を接続するのに補償導線という特殊の金属線を使用します。これを使用せずとあたかも熱電対を長くして直接温度計と接続したのと同じ起電力を生じるようになります。

この補償導線も第5表に示すように J I S により150°Cの温度に耐え絶縁が低下しない耐熱用と60°Cの温度

に耐え、なお浸水しても絶縁が低下してはならない一般用とがありPR用、CA用とそれぞれ別なものが定められています。

第5表 補償導線の種類 JIS

熱電対	補償導線	記号	被覆の色別	使用温度
P R	PR一般用	WPR-G	黒	60°C以下
	PR耐熱用	WPR-H	黒	150°C以下
C A	CA一般用	WCA-G	青	60°C以下
	CA耐熱用	WCA-H	青	150°C以下

第6表はJISによる補償導線の許容差が示してあり、例えば補償導線の温度が150°Cになった時はPR用およびCA用補償導線で±5°Cの許容差があることがわかります。

第6表 補償導線の許容差 JIS

種別	温度°C		
	50	100	150
P R 用	±3	±3	±5
C A 用	±3	±3	±5

### 5) 冷接点の温度補正

熱電温度計は前に述べたように温接点と冷接点の温度差が計器にあらわれるようになっていますから、冷接点の温度を0°Cに保っておくと計器にあらわれる温度が温接点(炉内)の温度と等しいということになります。しかし一般には補償導線と計器とを接続する計器の端子の場所が普通室温と同じになっています。例えば室温が20°Cで炉温が1000°Cの場合には計器には1000-20=980°Cだけの熱起電力があらわれることとなります。

この場合、計器には室温の20°Cを差し引いた値があらわれるのではなく、熱電対の種類および測定温度によって差引く値は種々変化します。この差し引く値を冷接点の温度補正值といて正しい温度はつぎのようにして求められます。

正しい温度=計器の読み+補正值……(1)

この補正值は第7表および第8表に示してあります。この表はつぎのように使用します。

今アルメル-クロメル熱電対を補償導線でつなぎ補償導線を計器につないだ熱電温度計を使用して炉の温度を測定したところ計器が800°Cを示し、計器の端子のところの室温(冷接点)をアルコール寒暖計ではかると30°Cあったとしますとアルメル-クロメル熱電対の冷点接補

第7表 白金-白金ロジウム熱電対の冷接点補正值

冷接点°C	測定温度°C					
	800	900	1000	1100	1200	1300
10	6.0	5.7	5.5	5.2	5.0	4.7
15	9.0	8.6	8.2	7.9	7.5	7.1
20	12.1	11.5	11.0	10.5	10.0	9.6
25	15.1	14.4	13.7	13.1	12.6	12.1
30	18.2	17.3	16.5	15.8	15.1	14.5
35	21.2	20.2	19.3	18.5	17.7	17.0
40	24.3	23.2	22.1	21.1	20.2	19.4
45	27.4	26.2	24.9	23.8	22.8	21.9
50	30.5	29.1	27.7	26.5	25.4	24.4

第8表 アルメル-クロメル熱電対の冷接点補正值

冷接点°C	測定温度°C					
	500	600	700	800	900	1000
10	9.0	8.8	8.7	8.5	8.4	8.2
15	13.7	13.3	13.1	12.8	12.6	12.3
20	18.1	17.7	17.4	17.0	16.7	16.4
25	22.6	22.2	21.8	21.3	20.9	20.6
30	27.1	26.6	26.1	25.6	25.1	24.7
35	31.6	31.1	30.5	29.9	29.3	28.8
40	36.1	35.5	34.8	34.1	33.5	32.9
45	40.7	40.0	39.2	38.4	37.8	37.1
50	45.3	44.4	43.6	42.7	42.0	41.2

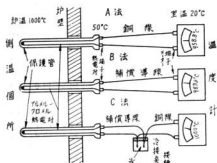
正值は第8表により冷接点30°C測定温度800°Cの時に25.6°Cですから 炉内の温度=800°C+25.6°C  
=825.6°C

ということになります。

以上のように室温を冷接点としますと常に冷接点の温度が変化しその温度変化した補正值を加えねばなりませんのでできれば冷接点の温度を常に0°Cに保ち室温の温度変化には頭を使わないようにすると作業者は非常にらくにより作業ができると思われます。

### 6) 温度計の使用法

では実際に各工場で使用されている温度計の使用法はどうかといいますと第6図に示してあるような熱電対と温度計を銅線で結線したA法、熱電対と温度計とを補償導線で結線したB法、熱電対を補償導線に結線し、これを冷接点接続器につなぎこれを銅線で温度計と結線したC法とが使用されています。これら測定法のちがうA、B、C法を使用しますと温度計にはC法が一番温度が高くA法が一番温度が低く出ます。この理由はつぎのようなものです。



第6図 温度計の使用法

炉温を $1000^{\circ}\text{C}$  熱電対端子部の温度を $50^{\circ}\text{C}$  温度計の端子部の温度(室温)を $20^{\circ}\text{C}$ としますと

A法では熱電対の端子部が冷接点となり $50^{\circ}\text{C}$ ですから第8表の冷接点 $50^{\circ}\text{C}$ 、測定温度 $1000^{\circ}\text{C}$ で補正值 $41.2^{\circ}\text{C}$ となり(1)式より

$$\begin{array}{l} \text{正しい温度} \\ 1000^{\circ}\text{C} \end{array} = \begin{array}{l} \text{計器の読み} + \\ 41.2^{\circ}\text{C} \end{array} \quad \text{補正值}$$

となり計器は $958.8^{\circ}\text{C}$ を示します。

B法では熱電対端子と温度計が補償導線でつないでありますからこの場合の冷接点は $20^{\circ}\text{C}$ (室温)となり補正值は第8表より $16.4^{\circ}\text{C}$ となり

$$1000^{\circ}\text{C} = \text{計器の読み} + 16.4^{\circ}\text{C}$$

となり計器の読みは $983.6^{\circ}\text{C}$ を示します。

C法では冷接点接統器により冷接点が $0^{\circ}\text{C}$ になっていますので計器は炉内温度と同じ $1000^{\circ}\text{C}$ を示します。

このように同じ $1000^{\circ}\text{C}$ を測定しましてもその測定法が異なりますとあたかも炉内温度は異なるように考えられます。

A法の冷接点すなわち熱電対端子は炉に近いので相当な温度に上昇することもあり、またB法の冷接点は夏と冬、午前と午後で成程変化しますのでその都度第8表による補正值を計器の指示温度に加えねばなりません。このような理由で工場においてはC法の採用が望ましく、冷接点接統器を使用し冷接点を常に $0^{\circ}\text{C}$ に保っておきまして室温(冷接点)の変化するたびに補正值を加えねばならない不都合がなく作業者は非常にらくに温度の管理が行えます。

#### 7) 温度計の校正

前項では熱電対、補償導線計器がそれぞれ正確なものとして話を進めたわけですが実際にはJISでそれぞれ許容差がありこれらを組合せて温度を測定した場合相当

の誤差があることになります。このため必ず熱電対、補償導線、温度計を一つの組として冷接点を $0^{\circ}\text{C}$ にして正しくしておかねばなりません。その方法としてはつぎの二つの方法があります。

#### i. 標準温度温度計との比較による校正

使用しようとする温度計をすでに校正してある正確な温度計と一緒に測温してその差を求める法

#### ii. 標準温度の測定による校正

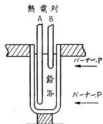
凝固点の知っている純粋な物質、例えば銀( $961^{\circ}\text{C}$ )または食塩( $800^{\circ}\text{C}$ )を溶解して計器の示す凝固温度を知らべ温度計の誤差を求める法。

温度計の校正は新しい熱電対に切り変えたり切断した熱電対を溶接したりした場合は勿論、少くとも7日に2~3回行なうのがよいと思われます。温度の非常に厳格な場合には毎朝行なっている工場もあります。

#### 4. 温度の測定方法

熱電温度計を使用して炉内温度を測定する時、計器が示す温度は厳格にいいますと炉内の温度ではなく、熱電対の先端(温接点)の温度と冷接点の温度差を示すのですから、熱電対の先端はその炉内温度を充分推定できる場所に置かねばなりません。

このことは重油焼ナマシ炉の測温の場合、火煙の噴出位置、素材の挿入位置などをよく考えて熱電対の位置を定めなければなりません。また焼入鉛浴の測温をする時第7図に示してあるようにバーナーPで鉛浴の下部を加熱すると鉛浴の下部の温度は高く上部は熱の放射によって温度は低くなります。この場合熱電対の位置をAのようにしますと浴の温度は高く熱電対の位置をBのようにしますと浴の温度は低く思えます。AとBの温度差は或工場で $30^{\circ}\text{C}$ もあったことがあります。このため鉛浴の温度を測定する場合にも熱電対の位置をよく考えねばなりません。なおバーナーP'のように熱の放射の多い上部を加熱しますと下部加熱の場合よりも浴の上部と下部の温度差は少くなります。



第7図 温度測定法

またヤスリの挽モシ(湯上げ)の場合、水蒸気暖気で湯の温度をはかり $100^{\circ}\text{C}$ 以下の場合でも釜の中に直接製品を入れますと釜の底からちかんに製品へ熱が入り製品は $100^{\circ}\text{C}$ 以上となり不良品となります。この場合製品は釜に直接触れないように考えねばなりません。このように温度計が正しい場合でもその測定方法および品物の挿

入法により思わぬ問題を生じます。

#### 5. あとがき

熱電温度計の原理、許容差および使用法について種々述べてきましたが、要するに熱電温度計に生じる誤差としてはつぎのようなものがあります。

- 1) 熱電対による誤差
- 2) 温度計による誤差
- 3) 補償導線による誤差
- 4) 冷接点(室温)変化による誤差

4) の冷接点変化による誤差は冷接点接続器を使用して冷接点を常に $0^{\circ}\text{C}$ に保つかまたは少しやっかいなことですが冷接点(室温)の変化することによって冷接点補正値を加えると問題はありません。(最近室温の変化につれて自動的に冷接点補正値が変わって正しい程度を計器にあたる自動冷接点補正器が市販されています。) 1)、2)、3) の誤差は購入時の J I S の許容差および熱電温度計を使用することにより計器に狂を生じたり、熱電対の径が酸化して小さくなったり、切断した熱電対を新しく溶接した場合に生じる誤差が考えられます。

前者の J I S による許容差については各メーカーはできるだけ小さくすることに努力していますから温度計、

熱電対、補償導線を 1 組として購入するとあまり問題はありません。

以上のように温度計は誤差を生じることが時々ありますから、できれば校正用の正しい温度計を工場に設置し冷接点接続器を使用して冷接点を $0^{\circ}\text{C}$ に保ち工場内の他の温度計を常に管理しなければなりません。ともないた温度計の指示に狂いを生じて、温度計を信用することができなくなり、遂には温度計が工場内に設置してあるにもかかわらず非常に不正確な目による温度測定が行なわれるようになります。なお室内の温度を正確に知るためには熱電対の設置場所および作業物の挿入法にも相当な注意が必要です。

ヤスリ工場で多く使用されている熱電温度計を主体にして種々述べましたが、なかには理解しにくい点もあったかと思いますが工場において温度を測定される場合の参考となれば幸甚と存じます。

#### 参 考 文 献

- |              |                 |
|--------------|-----------------|
| 1. 松永陽之助     | 熱処理 1 (1961) 82 |
| 2. 日本金属学会編   | 新編金属講座<br>基礎実験法 |
| 3. 日本工業標準調査会 | 温度計 (J I S)     |

—(ノート)—

## 広島県内のブロックゲージに関する調査

大 下 稔

第 1 表 調査表を交付した工場

業者別	製 品	工場数
機械製造業者	工作機械、木工機械、 食機、紡機、金型等	69
電気機器 器具製造業者	電気機械、電気計器、 電気部品等	8
鉄鋼業者	鋳鉄、鋼、圧延材、鍛 造品等	18
造船業者	船舶及び船用内燃機、 船舶関連機械	44
金属製品 製造業者	ボルト、ナット、ネジ、 バルブ等	21
輸送用機械 器具製造業者	自動車、鉄道機関車、 内燃機関及びそれ等の 部品	40
計		200

## I 結 言

ブロックゲージは、機械工場に於ける、実用的長さ基準として、機械部品の工作、検査、又は測定機器の校正等に用いられ、非常に重要なものであるが、経年変化や、摩耗等によって、その寸法がくろって来るから、定期的に検査する必要がある。定期検査の期間はその使用法や、使用頻度によって異なるが普通、頻繁に使用する工作用、及び検査用ブロックゲージでは年に1回、當時使用していない基準ブロックゲージでも少なくとも3年に1回位検定する必要がある。定期検査を行わず、寸法のくろったのを知らずにブロックゲージを使用して事故の起った例は多く、特に最近のように機械加工技術に高精度が要求されてくると、この危険は増々大きくなって来る。

広島県内には、かなりの数のブロックゲージがあるものと推定されるが、これらには殆んど定期検査が行われておらず、製品管理、計測管理上、問題の起る可能性は極めて大きい。当試験場では、昭和37年1月、恒温恒湿精密測定室(温度 $20 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 、湿度 $58 \pm 3\%$ )及び、フェイス製プロジェクション、オプシメーター(0.2 $\mu$ )を増設し、A級以下のブロックゲージの比較検定を行なっているが、この設備をより有効に活用し、今後の検定業務の増進とするために、県内機械工場に保有するブロックゲージの実態を調査した。

## II 調査方法

これは調査カードによるアンケート方式のもので、ブロックゲージの種類、等級、使用目的、使用状況、製造業者名、購入年月日、定期検査の有無、検査機関に対する要望事項等を記入するようにして、昭和37年4月から3ヶ月に亘って、県内各機械工場(但しブロックゲージメーカーは除く)に送付して調査を依頼した。依頼工場は、全部で200工場であり、その詳細は第1表の通りである。調査に応じて回答を返送したものは107工場であったが、そのうち56工場はブロックゲージを所有していなかったため、有効な調査は51であった。

## III 調査結果

## 1 県内機械工場の保有するブロックゲージ

## 1-1 種類と組合せ

機械、金属、電気製造業者では、ミリメートルサイズのものが圧倒的に多く、インチサイズのもの、予想に反して少なく、造船業者に僅か3セットであった。ミリメートルサイズのものについて、組合せ個数と、セット数の関係を第2表に示した。これによると、103個組のブロックゲージが最も多くて、全体のブロックゲージの約半数を占めている。これにつくものは、76個組、9個組、18個組である。この外、111個、86個、48個、6個の組合せがあるが、これらは外国製品、特別注文、又は測定器類の附属品ではないかと思われる。第2表に示すものの外に保護ブロックゲージが1セットあるが、これによると、保護ブロックゲージは意外に、普及しては、ゲージ面をそのまま使用しているものとみられ、使用頻度の大きいものでは、かなりの損傷が推定される。又長尺ブロックゲージが2セットあるが、これらはいずれも旧引海軍工場時代のものであった。インチサイズのものには3セットで、81個組、2セット、5個組、1セットである。

第2表 セットの種類とセット数

セットの種類	セット数	セットの種類	セット数
103	65	102~127	2
76	25	75~ 88	1
47	8	46~ 56	3
32	4	26~ 38	2
18	12	5~ 11	4
9	15	1	1
8	7		

## 1-2 級別

第3表に級別とブロックゲージの組合せ個数に対するセット数の関係を示している。これは製自時の級別であり、現在は格下げしなければならないものが相当あるものと推定されるが、その実態を掴む事は不可能であるので、一応調査表に基いて分類した。これによると、B級のブロックゲージが最も多く使用され、次いでA級、C級となり、AA級は僅か1セットであった。しかもこれは出所不明のものであり、現在は工作用として、C級のオーダーで使用されている。又級別不明のものが1割以上ある。

第3表 等級とセット数

等級	セットの種類						
	103	76	47	32	18	9	計
AA	1	0	0	0	0	0	1
A	15	5	2	2	3	2	29
B	31	12	1	1	5	7	57
C	12	4	4	1	1	2	24
D	0	1	0	0	0	0	1
不明	5	3	1	0	3	4	16
計	64	25	8	4	12	15	128

## 1-3 メーカー

第4表にブロックゲージのメーカー別に、セット数を示した。これによるとP社のものが最も多く、S社、F社、T社がこれに次いでいる。このうちメーカー不明のものが、4セットある。又外国製品は約1割で、その殆んどがY社のものである。

第4表 メーカーとセット数

メーカー	セットの種類						
	103	76	46	32	18	9	計
P社	13	8	3	1	4	3	32
S社	15	2	0	1	2	4	24
F社	14	5	2	0	1	3	25
T社	13	5	1	0	2	0	21
Y社	2	0	0	1	1	3	7
A社	4	0	0	0	1	1	6
其の他	3	5	2	1	1	1	13
計	64	25	8	4	12	15	128

## 1-4 購入時期

第5表は購入年度とセット数の関係を示したものである。昭和35年以降に購入したものが最も多く、30年から35年にかけての購入がこれに次ぎ、これらは全ブロックゲージの約3分の2に当り、最近の機械技術の伸長を示すものであり、終戦直後にブロックゲージの購入が全然無いのと対比的である。又、昭和19年以前に購入されたものや、経歴不明のものが、残りの殆んどを占めているが、これらが、依然検定なしで、くろったまま使用されている事は大いに警戒を要する事である。

第5表 購入年とセット数

購入年	セットの種類						
	103	76	47	32	18	9	計
昭和35年以降	25	7	3	1	3	6	45
昭和30~34年	21	5	2	1	3	6	38
昭和25~29年	3	2	0	0	1	0	6
昭和20~24年	0	0	0	0	0	0	0
昭和19年以前	7	4	2	1	2	3	19
不明	8	7	1	1	3	0	20
計	64	25	8	4	12	15	128

## 2 使用状況

## 2-1 使用者の業種別

第6表に最も多く使用されている103個組みの業種別の使用状況を示した。これによると、工作機械、木工機械等の機械製造業者が最も多くブロックゲージを使用し、輸送用機械器具製造業者、造船業者がこれに次いで



おり、いずれも自家製品を持っている工場の使用が多く、単純下請工場では少ない。

第6表 各業種とセット数

業 者 別	セ ッ ト 数						計
	AA	A	B	C	D	不明	
機械製造業者	1	8	13	4	0	4	30
電気機器製造業者	0	2	1	1	0	0	4
鉄鋼業者	0	1	3	0	0	0	4
造船業者	0	1	7	0	0	0	8
金属製品製造業者	0	0	2	0	0	0	2
輸送用機械器具製造業者	0	3	5	7	0	1	16
計	1	15	31	12	0	5	64

## 2-2 使用目的

第7表に103組みについての使用目的別に、セット数を示した。この表や、第9表によってもわかるように、ブロックゲージは測定器の校正、検査に最も多く使用され、工場に於ける長さ基準としての意義は大きい。次いで工作、製品検査用となり標準用として使用されるブロックゲージは皆無であり、自家検査のない事を物語っている。第7表に於てAA級が工作用に使用されているのは、精度低下に伴う格下けである。

第7表 セット数で示した103個組みの使用目的

使用目的	等級						計
	AA	A	B	C	D	不明	
工 作	1	1	6	3	0	4	15
測定器 ゲージ 検査	0	8	19	1	0	0	28
製品検査	0	6	6	8	0	1	21
標 準	0	0	0	0	0	0	0
計	1	15	31	12	0	5	64

## 2-3 使用頻度

第8表に組合せ個数別に使用頻度を、第9表に103個組みについて、使用目的別に使用頻度を示した。

第8表 セット数で示したブロックゲージの使用状況

使用頻度 セット種類	毎日 1回	週に 2・3回		月に 2・3回		月に 1回		3月に 1回		半年に 1回		1年に 1回		計
		1回	2回	1回	2回	1回	2回	1回	2回	1回	2回			
103個組	13	14	9	9	16	1	0	2	64					
76φ	10	4	5	4	2	0	0	0	25					
47φ	2	0	1	3	2	0	0	0	8					
32φ	1	0	0	1	1	1	0	0	4					
18φ	4	0	1	1	6	0	0	0	12					
9φ	11	0	2	1	1	0	0	0	15					
計	41	18	18	19	28	2	0	2	128					

第9表 用途別で示した103個組みの使用状況  
(セット数)

使用目的	毎日 1回	週に 2・3回		月に 2・3回		月に 1回		3月に 1回		半年に 1回		1年に 1回		計
		1回	2回	1回	2回	1回	2回	1回	2回					
工 作	4	7	2	1	1	0	0	0	15					
測定器 ゲージ 検査	6	4	2	1	13	0	0	2	28					
製品検査	3	3	5	7	2	1	0	0	21					
標 準	0	0	0	0	0	0	0	0	0					
計	13	14	9	9	16	1	0	2	64					

## 2-4 定期検査

第10表から明かな如く、検査を行なった事のある工場は129セット中僅か7セットであり、定期検査を行なっている工場は皆無である。

第10表 セット数で示したブロックゲージの検査

セットの種類	103	76	47	32	13	9	計
検査有	3	1	0	1	0	2	7
φ 無	61	24	8	3	12	13	121
計	64	25	8	4	12	15	128

## ■ 結 言

以上の如く、広島県内機械工場に保有されるブロック

ゲージはかなり多く、機械技術の進歩と相俟って、近時急激に増加して行く傾向にある。また必然的にその使用度も激しく、寸法にくらいを生じているものが相当あると推察される。しかしながらブロックゲージの管理についての認識は予想外に低く、その殆んどが使い放しであり、長さ基準としての意味をなくしている。

最近のブロックゲージについては、適切なサブゼロ処理等も行なわれ、その変化の割合も比較的少ないが、過去のブロックゲージでは、100%につき年間、 $0.5\mu$ に達するものもあり、特に広島県内には戦前のものが相当出

廻っており、これらは戦後18年殆んど無検査のまま使用され、その精度低下は必至であり、その使用は高精度化して行く機械技術に根本的な立遅れを生じ、非常に危険な事である。このためには、ブロックゲージ管理についての知識を、広く啓蒙し、定期検査の必要性を強力に普及し、併せて検査機関の検査能力を強化する必要を痛感する。

#### 参 考 文 献

太田，外：東京都内のブロックゲージに関する調査，精密機械，26(1960).550.

---

昭和38年3月26日印刷

昭和38年3月30日発行

広島県呉工業試験場報告 No.9

編集者 下 勝 秋 夫

発行者 三 宅 暢 之

広島県立呉工業試験場

印刷者 中 本 庚 子 郎

印刷所 中本印刷株式会社

広島市大瀬町1丁目

---

発 行 所

広島県立呉工業試験場

呉市公園通6丁目

電話(呉)6438(代表)

---