

MITSUBISHI DENKI GIHO

# 三菱電機技報

Vol. 37 March 1963

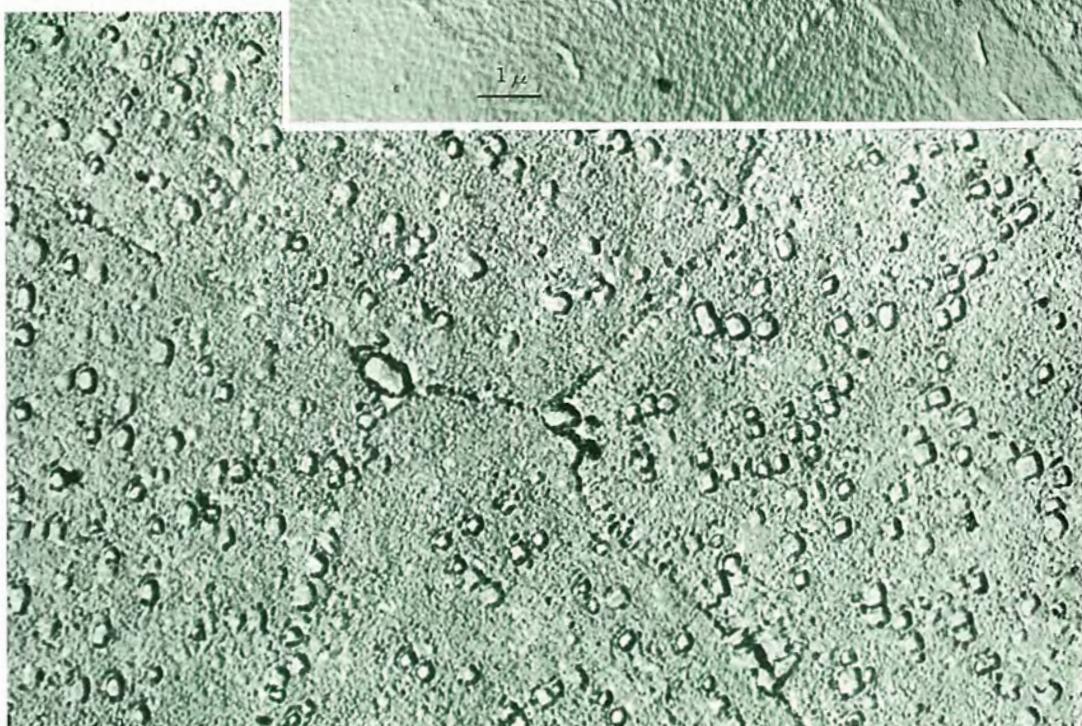
3

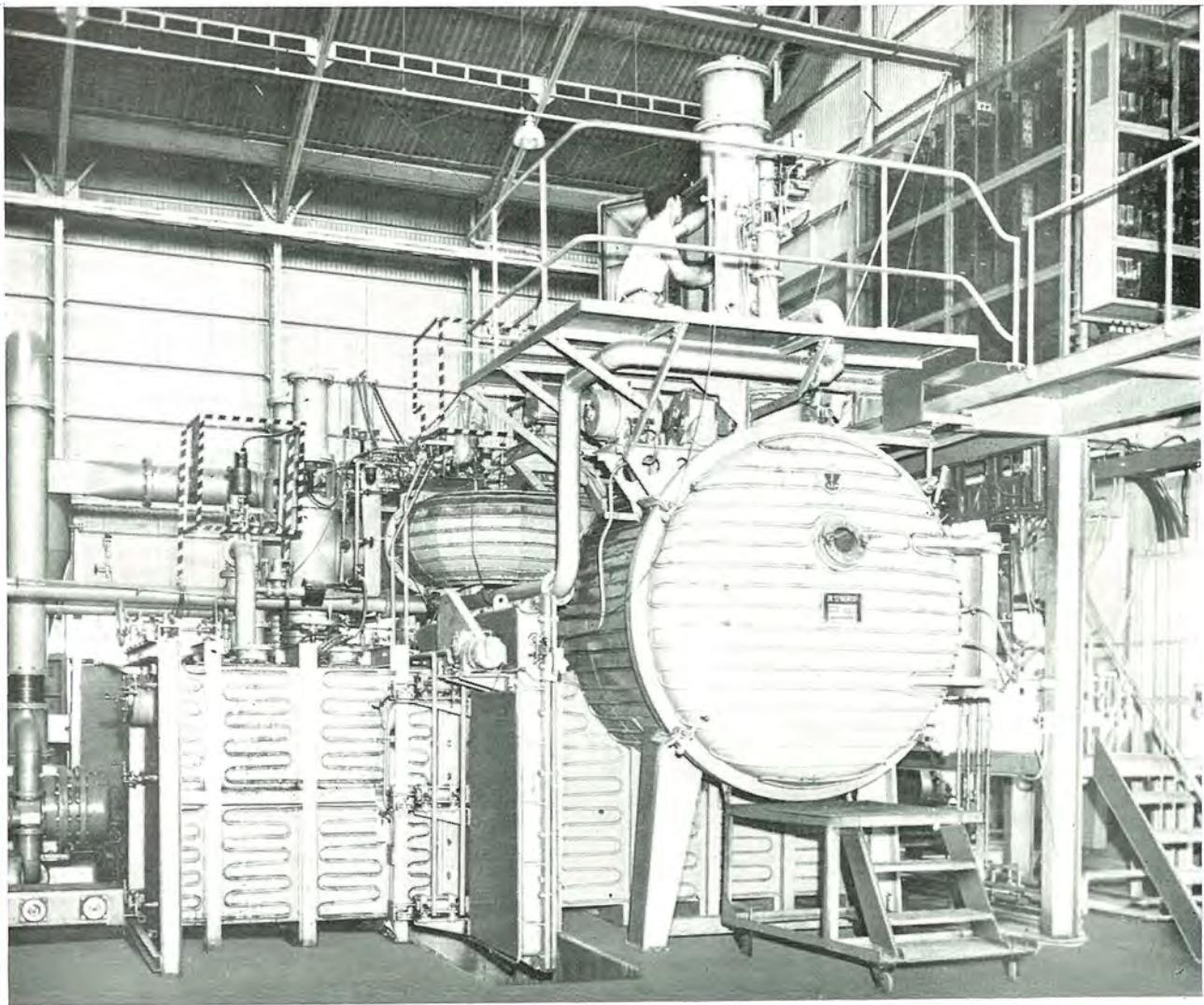
材料特集



Cu-1.97% Be 合金  
780°C × 1 hr → WQ  
→ 325°C × 2 hr 時効  
倍率 ×8,000  
(写真 A)

メルクロイ-X (インコネル  
-X相当品) 1,065°C  
×<sup>1</sup>/<sub>2</sub> 時間 → 水焼入  
→ 850°C × 20 時間空  
冷後 700°C × 20 時  
間の 2 段時効処理  
を施したもの  
倍率 ×30,000  
(写真 B)





## ● 当社相模製作所に 新設した 半連続式真空溶解炉

この真空溶解炉は、半連続式で 1 溶解 150 kg 溶解でき、1 個の鋳型で 150 kg の鋳塊をつくることも、また小さな鋳型に分注して幾つかの鋳塊をつくることもできる。この炉は高周波誘導式で タンク の内部で溶解および鉄込みが行なえるようになっている。電源は当社製の高周波発電機である。

真空室は 3 室に分れ、それぞれ ゲートバルブ で隔離されている。一番上部についている部分は原料の装入室で、タンク室をへだてて鋳型室がある。原料は前の溶解が完了後鉄込みの終わった ルツボ 内に真空を破ることなくそう入することができる。鋳型室は同じく溶解中に鋳型の出し入れができる連続的に合金が製造される。さらにタンクの側壁には特殊な添加装置がついて上部の原料そう入室に加えて迅速に数分間に数多くの添加元素のそう入ができる。

このほか測温用、監視用の ノゾキ 窓は溶解中でも ガラ

スが取り換えるようになっているので観測が正確にできる。また真空排気系は十分な能力があり放出ガスも短時間に排気できるし、これらの排気系は グラフィックパネル の スイッチ 1 個ですべて操作できる。

当社相模製作所の真空溶解技術は世田谷製作所時代の国産 1 号機を設備した時より始まり長い間つちかわれたものであり、時効性銅合金、磁性合金、ガラス封着合金、耐熱合金など幾多の優秀な製品を生産している。

### ■ 仕様

形 式	内熱半連続高周波誘導式
容 量	180 kg (max)
真 空 度	$10^{-3} \sim 10^{-4}$ Torr (常用)
出 力	150 kVA
電 圧	400 V
製 造 者	日本真空技術株式会社
	三菱電機株式会社 (電源関係)

ページ	誤	正
88 式 (3.25)	$\begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} \dots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} \dots & a_{2n} \\ \dots & \dots & \dots \\ a_{n1} & a_{n2} \dots & a_{nn} \end{bmatrix}$	$\begin{bmatrix} b_{11} & b_{12} \dots & b_{1n} \\ b_{21} & b_{22} \dots & b_{2n} \\ \dots & \dots & \dots \\ b_{n1} & b_{n2} \dots & b_{nn} \end{bmatrix}$
89 図 3.9 * 4	$* 4 \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} \dots & C_{1n} \\ C_{21} & C_{22} \dots & C_{2n} \\ \dots & \dots & \dots \\ C_{n1} & C_{n2} \dots & C_{nn} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Delta V_1 \\ \Delta V_2 \\ \vdots \\ \Delta V_n \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} q_1/V_{10} \\ q_2/V_{20} \\ \dots \\ q_n/V_{n0} \end{bmatrix}$ $-\begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} \dots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} \dots & a_{2n} \\ \dots & \dots & \dots \\ a_{n1} & a_{n2} \dots & a_{nn} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} V_{10} \\ V_{20} \\ \dots \\ V_{n0} \end{bmatrix}$	$* 4 \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} \dots & C_{1n} \\ C_{21} & C_{22} \dots & C_{2n} \\ \dots & \dots & \dots \\ C_{n1} & C_{n2} \dots & C_{nn} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Delta V_1 \\ \Delta V_2 \\ \vdots \\ \Delta V_n \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} q_1/V_{10} \\ q_2/V_{10} \\ \dots \\ q_n/V_{n0} \end{bmatrix}$ $-\begin{bmatrix} b_{11} & b_{12} \dots & b_{1n} \\ b_{21} & b_{22} \dots & b_{2n} \\ \dots & \dots & \dots \\ b_{n1} & b_{n2} \dots & b_{nn} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} V_{10} \\ V_{20} \\ \dots \\ V_{n0} \end{bmatrix}$

ただし

$$C_{kl} = C_{lk} = \frac{\cos \alpha_{kl} \cdot \cos (\theta_k - \theta_l)}{Z_{kl}} \quad (l \neq k)$$

$$C_{kk} = \sum_{l=1}^n \frac{\cos \alpha_{kl}}{Z_{kl}} + Y_k + \frac{q_k}{V_{k0}^2}$$

aij \* 2 参照

ただし

$$b_{kl} = b_{lk} = -\frac{\cos \alpha_{kl} \cdot \cos (\theta_k - \theta_l)}{Z_{kl}} \quad (l=k)$$

$$b_{kk} = \sum_{l=1}^n \frac{\cos \alpha_{kl}}{Z_{kl}} + Y_k$$

$$C_{kl} = b_{kl}$$

$$C_{kk} = b_{kk} + q_k/V_{k0}^2$$

## 訂 正

本誌 Vol. 37・No. 3 「金属の造塊時における超音波印加の影響」のうち写真を下記のように訂正いたします。



(a) 超音波印加せず



(b)  $I_p = 0.05$  A



(c)  $I_p = 0.2$  A



(d)  $I_p = 0.4$  A



(e)  $I_p = 0.5$  A

図 3.2 純アルミニンゴット断面のマクロ組織 ( $\times 0.8$ )

Fig. 3.2 Macro-structure of vertical section of pure Al ingots.

(a) : without ultrasound  
(b), (c), (d) and (e) : with ultrasound.



(a) 純 Al (A<sub>0</sub>-011)



(b) 純 Al (A<sub>0</sub>-010)



(c) 2% - Cu



(d) 2 % -Cu



(e) 5.7 % -Cu



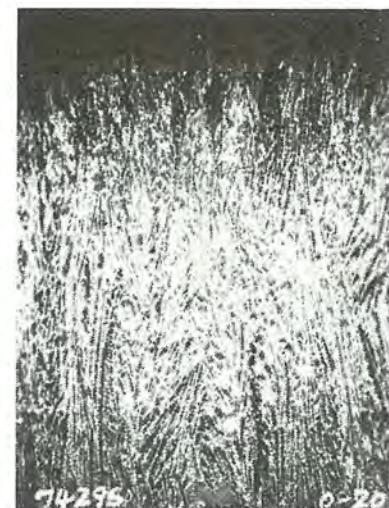
(f) 5.7 % -Cu



(g) 10 % -Cu



(h) 10 % -Cu



(i) 33 % -Cu (-020)



(j) 33 % -Cu (-021)



(k) 50 % -Cu (024)



(l) 50 % -Cu (-023)

(a) ~ (h)  $\times 0.7$ , (i) ~ (l)  $\times 4$ 

図 3.5 Al-Cu 合金 インゴット 断面の マクロ 組織

Fig. 3.5 Macro-structure of vertical section of various Al-Cu alloy ingots.  
Left: without ultrasound, Right: with ultrasound.



(a)

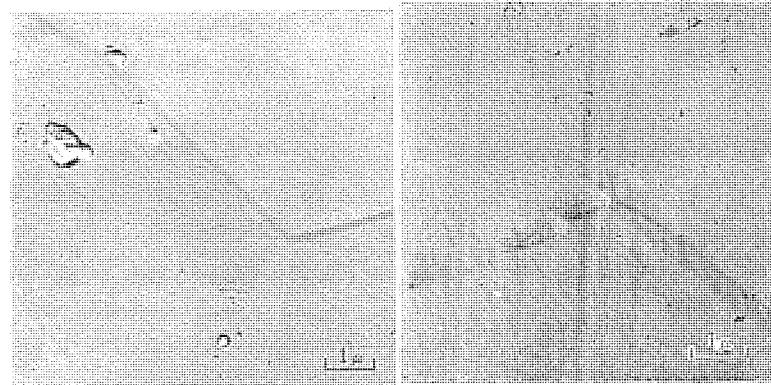
図 3.7 凝固途中で超音波印加を中止したインゴットのマクロ組織 ( $\times 0.85$ )

Fit. 3.7 Macro structure of vertical section of pure Al ingot interrupted the ultrasonic irradiation before sodification is accomplished.



(b)

「耐熱合金 メルコロイ-X の電子顕微鏡的観察」のうち写真を下記のように訂正いたします。

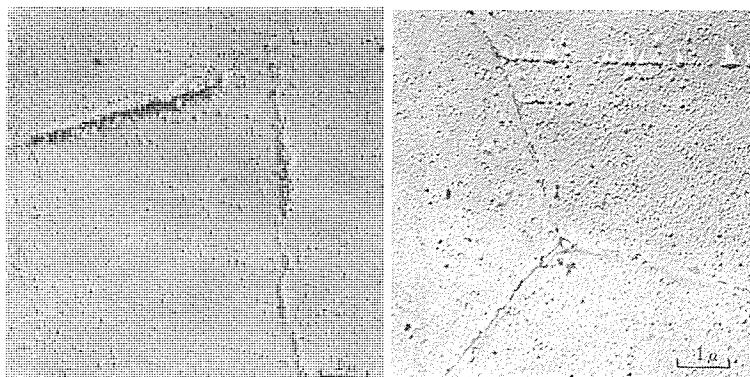


料試作製法： 2段レプリカ法

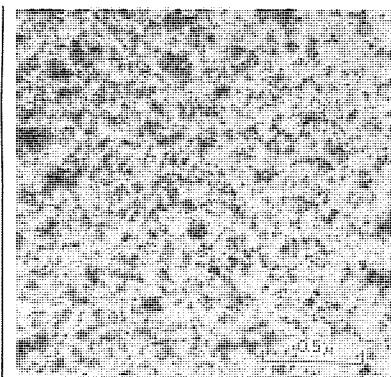
(a) A<sub>0</sub>(b) B<sub>0</sub>

図 3.1 溶体化状態の電子顕微鏡写真

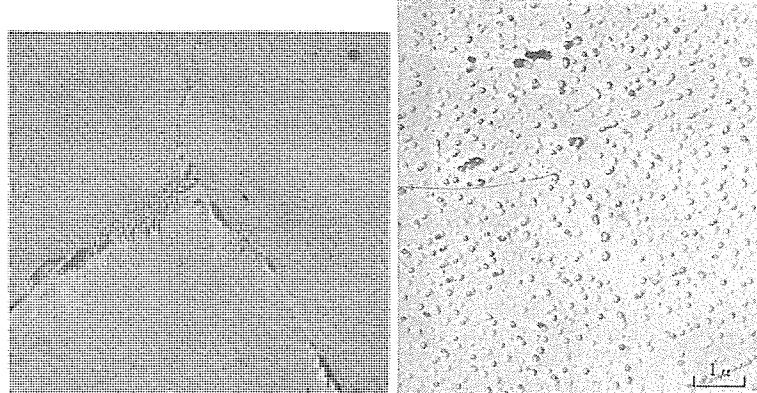
Fig. 3.1 Electron micrographs of solution-treated specimens.



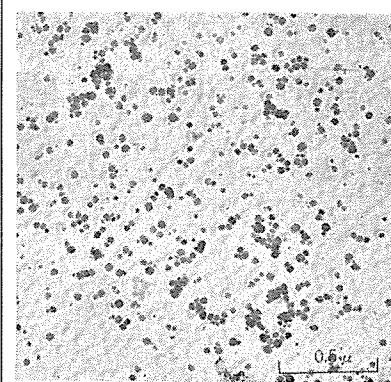
試料作製：2段レプリカ法  
(a) A<sub>75</sub> (1) (b) B<sub>75</sub> (1)  
図 3.2 時効処理した試料の電子顕微鏡写真  
Fig. 3.2 Electron micrographs of aging-treated specimens.



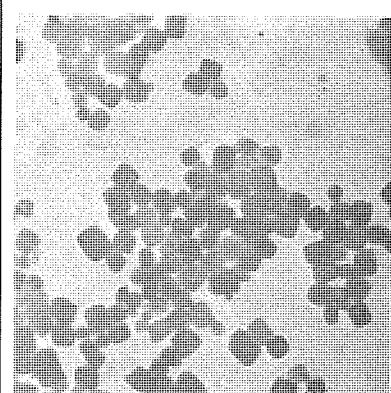
(a) A<sub>70</sub> (20)



試料作製法：2段レプリカ法  
(a) A<sub>70</sub> (50) (b) A<sub>85</sub> (20)  
図 3.3 時効処理した試料の電子顕微鏡写真  
Fig. 3.3 Electron micrographs of aging-treated specimens.



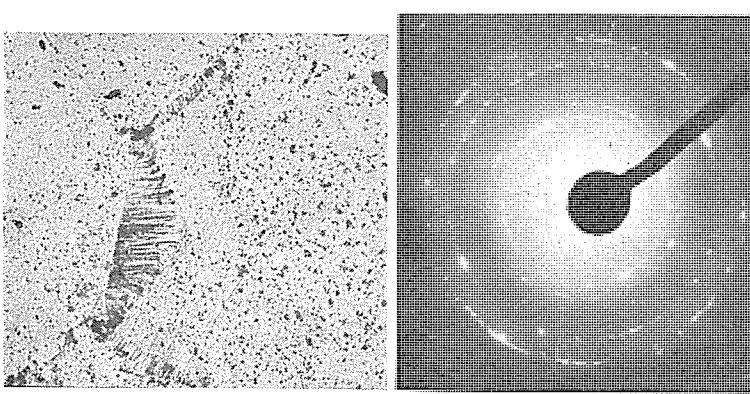
(b) A<sub>70</sub> (100)



試料作製：抽出レプリカ法

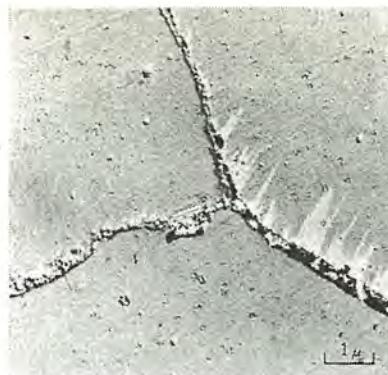
図 3.4 時効処理した試料の  
電子顕微鏡写真

Fig. 3.4 Electron micrographs of  
aging treated specimens after  
solution-treated and 1,065°C for  
0.5 h, water quenched.



試料作製法：抽出レプリカ法  
(a) 電子顕微鏡写真 (b) 制限視野電子回折像  
図 3.8 試料 A<sub>70</sub> (50) の電子顕微鏡写真および  
結晶粒界析出相の制限視野電子回折像

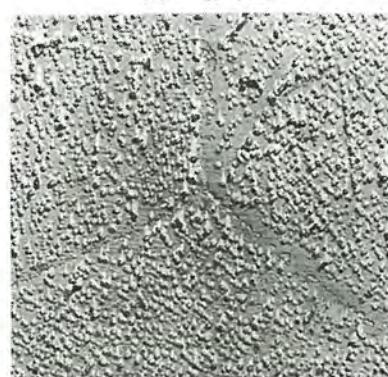
Fig. 3.8 Electron micrographs and selected area electron diffraction pattern of precipitated phases in grain boundary for specimen aging-treated 700°C for 50 h, after solution treated at 1,065°C for 0.5 h, water quenched.



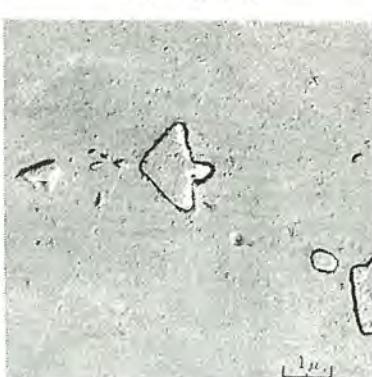
(a) B<sub>60</sub> (50)



(b) B<sub>70</sub> (50)



(c) B<sub>80</sub> (50)

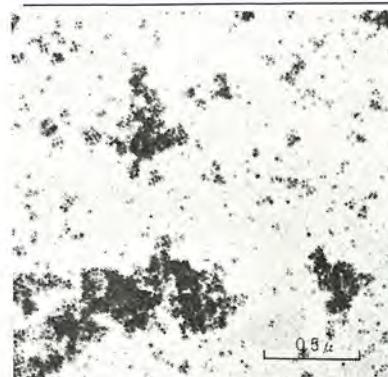


(d) B<sub>95</sub> (50)

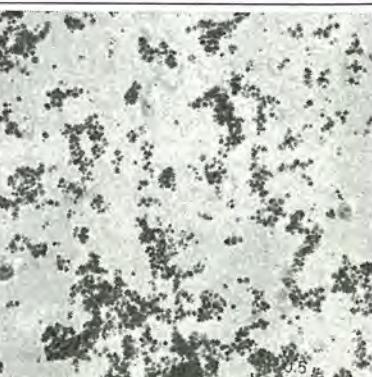
試料作製法：2段レプリカ法

図 3.5 時効処理した試料の電子顕微鏡写真

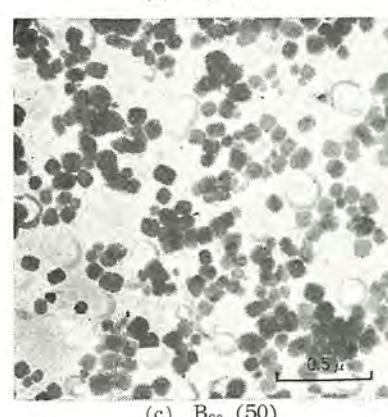
Fig. 3.5 Electron micrographs of aging-treated specimens after solution treated at 1,150°C for 4h, water quenched.



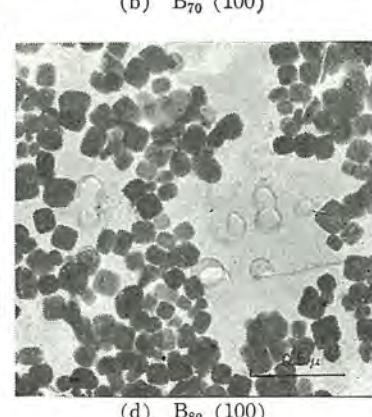
(a) B<sub>70</sub> (50)



(b) B<sub>70</sub> (100)



(c) B<sub>80</sub> (50)



(d) B<sub>80</sub> (100)

試料作製法：抽出レプリカ法

図 3.6 時効処理した試料の電子顕微鏡写真

Fig. 3.6 Electron micrographs of aging-treated specimens after solution-treated at 1,150°C for 4 h, water quenched.

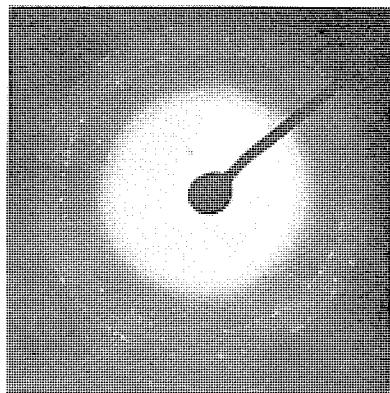
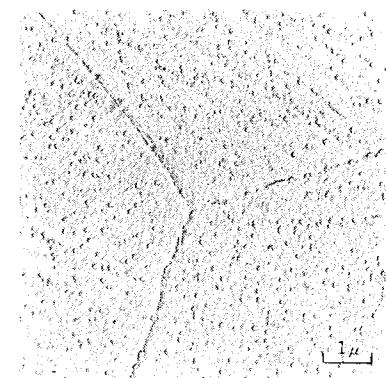
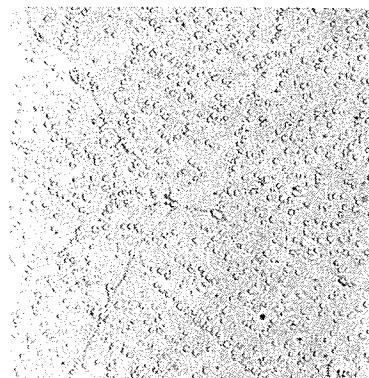


図 3.7 図 3.4 (b) A<sub>70</sub> (100) の結晶粒内析出粒子の制限視野電子回折像

Fig. 3.7 Selected area electron diffraction pattern of precipitate particles formed within the matrix grains, of Fig. 3.4 (b).



試料製作法：2段レプリカ法

(a) A'

(b) B'

図 3.9 2段時効処理した試料の電子顕微鏡写真

Fig. 3.9 Electron micrographs of specimens after double aging-treatments, 850°C for 20h, air cooled, followed by 700°C for 20h, air cooled.

「2方向性ケイ素鋼板の試作」のうち写真を下記のように訂正いたします。

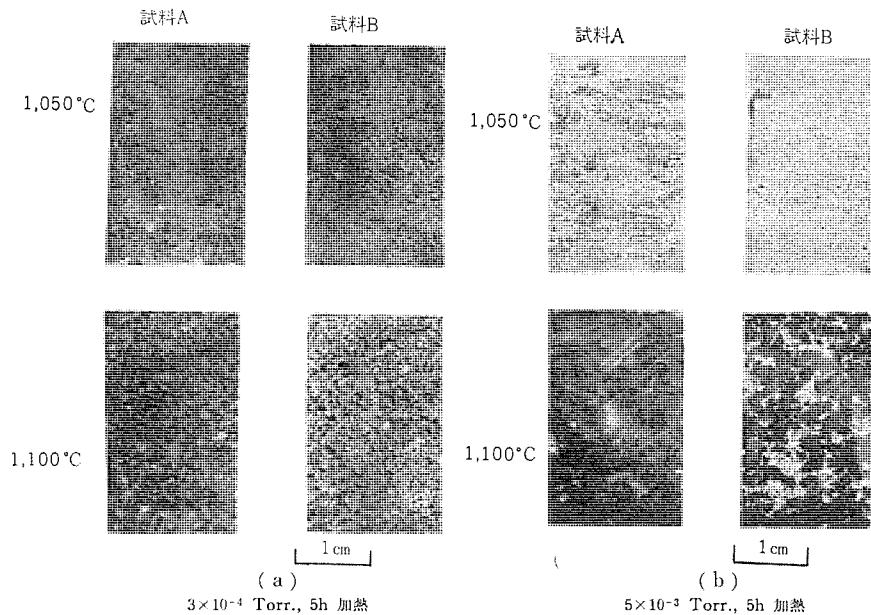


図 3.1 マクロ組織による2次再結晶に対する加熱ふんい気の効果の検討 (×1)

Fig. 3.1 Macroscopic examination of secondary recrystallization in the specimens, annealed under different atmospheres.

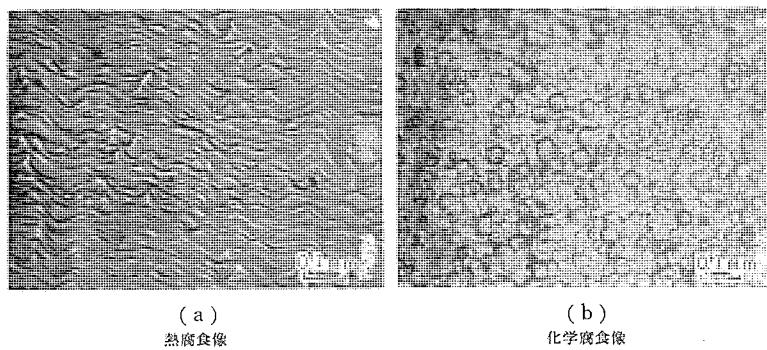
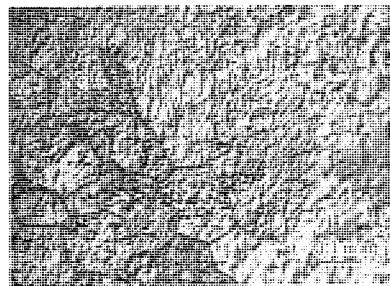
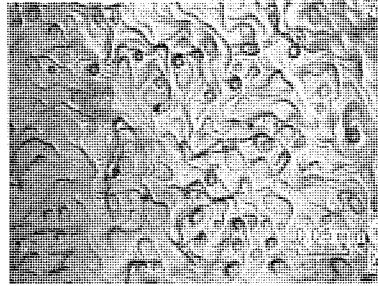


図 3.3 試料Aにおける2次晶の熱腐食像および化学腐食像 ( $5 \times 10^{-3}$  Torr. 中 1,100°C, 5h 加熱)

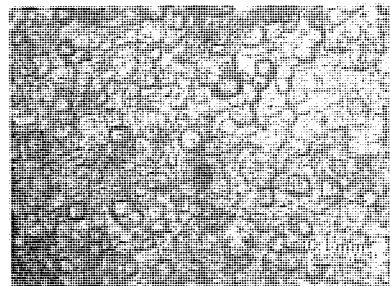
Fig. 3.3 Thermal striations and chemical etch pits in secondary grain of specimen A, annealed at 1,100°C for 5 hours in  $5 \times 10^{-3}$  Torr.



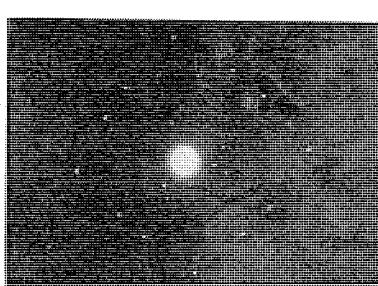
(a)  
熱腐食像



(b)  
(a) 図におけるA結晶粒の倍率をあげた図



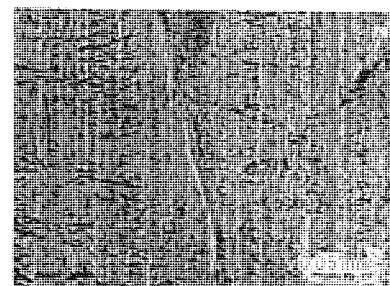
(c)  
A 結晶粒の化学腐食像



(d)  
A 結晶のラウエ回折像

図 3.2 試料 B における熱腐食像、化学腐食像、およびラウエ回折像による 2 次再結晶粒の観察 (5 × 10<sup>-3</sup> Torr. 中 1,100°C, 5h 加熱後、圧延方向は上下方向に平行)

Fig. 3.2 Thermal striations, chemical etch pits and X-ray lane pattern in secondary grain of specimen B, annealed at 1,100°C for 5 hours in 5 × 10<sup>-3</sup> Torr. rolling direction is up and down in photograph.



(a)  
試料 A



(b)  
試料 B

図 3.4 A および B 試料の加熱前の表面状態の比較

Fig. 3.4 Comparison of surface condition of A and B specimens, before annealing.

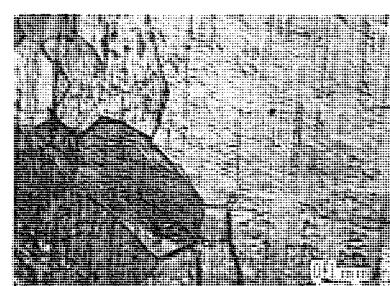
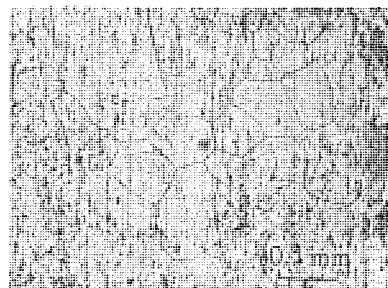
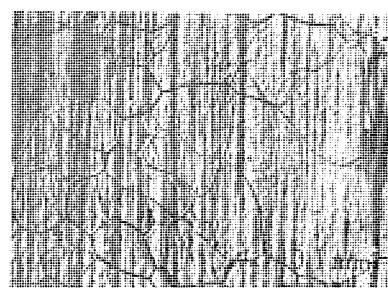


図 3.5 急速に移動しつつある粒界近くの熱腐食像  
(試料 A; 5 × 10<sup>-3</sup> Torr. : 1,150°C, 3h 加熱)

Fig. 3.5 Thermal striation about fast migrating boundary.  
(specimen A; annealed at 1,150°C for 3 hours in 5 × 10<sup>-3</sup> Torr.)



(a) 水素中



(b) 3 × 10<sup>-4</sup> Torr. 中



(c) 1 × 10<sup>-1</sup> Torr. 中

図 3.6 2 次再結晶が発達しないふんい気中での熱腐食像  
(試料 A; 1,100°C, 5 h 各ふんい気中加熱)

Fig. 3.6 Thermal striations when the secondary recrystallization does not develop (specimen A; annealed at 1,100°C for 5 hours in hydrogen (a), 3 × 10<sup>-4</sup> Torr. (b), and 1 × 10<sup>-1</sup> Torr. (c),)



表紙説明

写真④

1.97% Be-Cu 合金, 780°C × 1 h → WQ → 325°C × 2 h 時効処理したものの、パネ特性の良好である。300 ~ 350°C では  $\gamma'$  相が成長して  $\gamma$  相があまり成長していない、倍率 × 8,000。なお試料作成はいずれも Cr シャドウカーボン 2 段レプリカ法による。

写真⑤

メルクロイーX(耐熱合金、インコネルX相当品) 1065°C × 0.5 h → WQ → 850°C × 20 h 空冷後 → 700°C × 20 h の 2 段時効処理したもの。倍率 × 30,000(詳細は本文 15 ページ 参照)



# 三菱電機技報

昭和38年 第37巻 第3号 (材料特集)  
—相模製作所開所記念—

## 目 次

相模製作所の概況	山森末男	2
金属の造塊時における超音波印加の影響	実博司・我妻隆	3
電動機部品のシェルモールド鋳物	興国人絹パルプ株式会社・栗原成男	9
耐熱合金 メルクロイーXの電子顕微鏡的観察	竹内守久・中島陽三・北風敬三	15
2方向性ケイ素鋼板の試作(加熱ふんい気の影響)	野口英男・中島陽三・長谷川邦弘・三田重義	20
78% Ni-Fe 磁性材料の焼純処理	小倉忠利・井上健一	25
磁性合金 Fe-Co の冷間加工性	中島陽三	29
耐熱性高強度銅合金の研究	実博司・足立昭治	32
メルクロイーX	勝田俊雄・伊東純	40
MIBK 抽出ロダン塩法による非鉄金属中の微量鉄迅速吸光光度定量法	鈴木重宣・松井文夫	45
網目構造をもつ高分子における分子鎖セグメントの易動性分布	柴山恭一	50
ポリエチレン成形材料	関口滋	56
難燃性ガラスマット基材 ポリエチレン樹脂積層板	太田基義・小山二郎	61
電気機器用接着材	伊藤公男	66
電気機器用ゴム材料	伊藤公男・間野吉雄	74
《技術解説》		
製造工業におけるオペレーションズ・リサーチ	服部寛	83
《文献抄訳》		
固体の音響式流量計・人工衛星ラジオゾーのための誘導と結合の技術・コヒーレントな光-科学の新天地・96,000 Mcにおける最初のメーザ		88
《ニュース・フラッシュ》		
三菱電機スカイリング広告塔ランダム点滅制御装置完成・新しい高速度半導体スイッチ2種-低圧PNPNと光スイッチ・自動車用400 Mc帯高利得アンテナ・電車用電磁油圧ブレーキ装置・精密角度符号板十進表示装置・大電流容量トランジスタの試作		90
《特許と新案》		
磁気消弧放電間隔装置・赤外線気体分析装置		94
《最近における社外寄稿一覧》		19, 87
《最近における社外講演一覧》		14, 24, 44, 95
《最近における特許と実用新案》		49
《表紙》		
2. 当社相模製作所に新設した半連続式真空溶解炉		
3. 当社相模製作所に新設した20段可逆式冷間圧延機		
4. 三菱電気カミツリ		

# 相模製作所の概況

山森末男\*

## Outlook of Sagami Works

Sagami Works Sueo YAMAMORI

Setagaya factory used to be the only plant producing materials among a number of Mitsubishi electric manufactories. The major portion of the equipment was moved to a new site in 1960, so that Sagami Works was brought to being and started its production from October, 1962 as a full fledged member of the Company's activities. The chief production is metal ware. Melting, forging and rolling of alloy are going on there, particularly vacuum melting of semi-continuous process being worthy of mention. This report gives the pictures of the factory about its location scale, area of the site, scope of production together with the equipment of which the Company is proved as it great contribution to future development.



相模製作所全景 A bird's-eye view of Sagami Works.

### 1. 相模製作所の概況

当社唯一の材料専門工場であった旧世田谷製作所は、新しい生産方式への脱皮と将来への発展のために、昭和35年10月以来相模原への移転を実施してきましたが、このほど第1期計画として合金部門の移転を終了し、昭和37年10月1日より名称も新たに相模製作所として新発足した。

相模製作所は、東京都心から電車で約1時間半、将来工業地帯としてその発展を期待される相模原の中心、相模原市の東北部にあり、敷地約40,000坪の広さをもっている。溶解、鍛造および圧延の合金部門主生産工場をその西側に配し、事務部門をあわせて収容する試験棟、給食棟、変電所、ボイラ室、ポンプ室その他の付属設備の共通部門を中心列に並べ、東側には次期拡充計画予定敷地として10,000坪以上を残している。

溶解工場は延建坪1,000坪で、半連続式真空溶解炉、高周波溶解炉、低周波溶解炉、ロッキング炉、重油炉など数多くの炉設備と1tおよび2tのクレーンその他の付属設備があり、鍛造工場は、延建坪約500坪で、1tおよび2tのエアハンマを主としドローベンチ、成形ロールなどの設備がある。

圧延工場は、延建坪約2,500坪、新購入のローン式20段冷間圧延機を始めとして6段、4段、2段の各種圧延機をそろえ重油焼純炉、ベル形炉、真空焼入炉、さらに1t、3tおよび7.5tのクレーンを設備している。特殊金属界では東洋一の工場と呼ぶ人もあるが、これはこの圧延工場に対してである。

3階建の試験棟は、延建坪830坪、新購入のケイ光X線分析装置を初めとして各種の分析装置、各種金属顕微鏡、電子管式万能試験機、バネ試験機、電熱線寿命試験機、各種電磁気特性試験機などの試験設備をもち、さらに一部に中央研究所の分室としての特殊研究設備を配置した。

これらの設備をフルに活用し、在来の主製品たる洋白・リン青銅のバネ材料、ニッケルクロム・マンガン・銅ニッケルなどの電熱・抵抗材料はもちろんのこと新たに将来需要増を期待されるベリリウム銅その他種々磁性合金・電子管用合金・耐熱合金などの生産に全力を注いでいるが、相模製作所に併設された研究所分室との緊密な協力は今後の試作研究開発に対して斯界のリードを約束するものであろう。目下合理的な生産方式への脱皮と品質管理態勢の整備に全勢力を集中しており、一日も早く新構想の理想的な生産工場に近づかんものと念願している。

なお旧世田谷製作所における化成品部門に一言ふれておく。化成品部門は、合金部門拡充の次期計画とあわせ立案している。しかし、目下は相模製作所所属世田谷工場として旧場所に残り、合金移転後の建物の一部を利用拡張し、浮舟・重油タンクなどのゴム布製品、クリーナホース・パッキン類の工業用品ならびに各種ラドム・プリント回路基板などの樹脂製品の増産にまたそれら新製品の開拓に努力している。

以上簡単に概況について述べてきたが、最後に材料専門工場として新生と発展の意気に燃えて努力する所存ですので各位のご指導、ご鞭撻をお願いする次第である。

# 金属の造塊時における超音波印加の影響

実 博 司\*・我 妻 隆\*\*

## Application of Ultrasonic Vibration to Ingot Solidification.

Research Laboratory Hiroshi JITSU・Takashi AGATSUMA

With an aim of applying ultrasonic energy to the consumable-electrode vacuum arc melting process, a preliminary study has been made on the effect of the ultrasonic treatment on casting of pure Al and Al-Cu alloys. It has been found that the ultrasonic vibration applied to the ingot brings about considerable refinement of the ingot structure and decreased inverse segregation of Cu but no appreciable decrease of gas contents is available in the ingot. Beyond a certain limit of the intensity of the ultrasonic energy, the reduction of grain size ceases to proceed and tends to saturating. To obtain the most desirable ingot structure, continuous irradiation of ultrasonic vibration is necessary until the completion of solidification. There is some difference in the effect of the irradiation on the grain refinement with the variation of Cu percentage in Al-Cu alloys.

### 1. まえがき

金属工学への超音波の利用については、たとえば溶融金属の脱ガス 鋳造組織の改良、異種物質の分散、熱処理等への応用などに対してその効果が知られているが<sup>(1), (2)</sup>、工業的には低温溶接、ロウ付、酸洗などに利用される以外は比較的少ないのである。

一方金属材料の製造工程において、鋳塊性の改良はその後の材料の加工性、あるいは材質への影響が大きく、たとえば水冷銅ルツボを用いたアーチ溶解法によって作られたインゴットでは、大きく発達する鋳造組織のために鍛造性に問題を生ずることがあり<sup>(3), (4)</sup>、その改善が望まれている。われわれはアーチ溶解による造塊に際して、組成に影響を与えないで健全なインゴットを得るために、超音波エネルギーの利用を検討しているが、ここではまず、その予備実験として、超音波印加がAl-Cu合金インゴットの鋳造組織、偏析およびガス含有量に与える影響を、印加強度、印加時期と関連してやや詳細にしらべた結果を報告し、最後にアーチ溶解への応用についても少しふれることにする。

### 2. 実験方法

#### 2.1 試料

試料は純アルミおよび2%, 5.7%, 10%, 33%, 50%のCuを含有した各種Al-Cu合金である。

溶解は粘土黒鉛ルツボを用いてガスマッフル炉により行ない、溶解温度は各合金ともそれぞれの溶融点より140°C上とし、鋳込温度は同じく90°C上と定め金型に鋳造した。金型は特別な場合を除いて予熱していない。なおフラックスによる溶湯の被覆、および脱酸、脱ガス等の処理は行なっていない。

#### 2.2 実験装置

今回の実験に用いた超音波発生装置は、島田理化工業製のUC-100N-1A形で、高周波出力1kW(0~1kW連続可変)、発振周波数21~23kcであり、振動子は70×70×90のNi磁界振動子(室温における基本固有振動数=22.1±0.1kc)を水冷して用

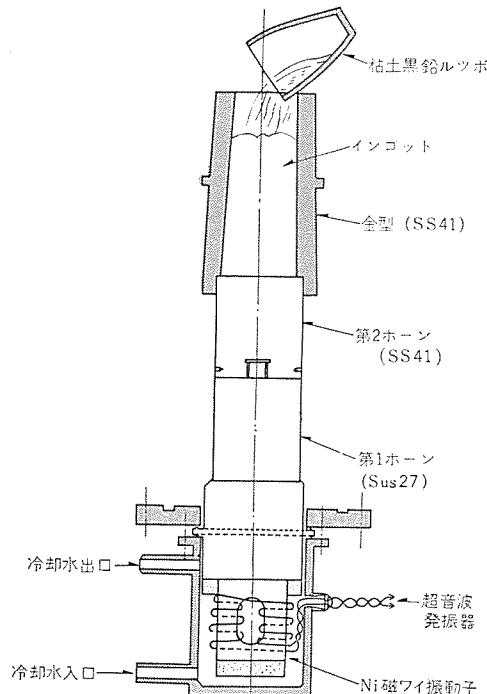


図2.1 超音波鋳造装置  
Fig. 2.1 Schematic representation of experimental apparatus for casting with ultrasonic vibration.

いている。装置の概略と铸型、ホーン等の形状を図2.1に示す。振動子から第1ホーン(SUS 27製)、さらに銅パッキンを介してネジ込みで結合されている第2ホーン(SS 41製)を通して铸型の底部から超音波を印加しつつ铸型上部から溶湯を铸込みインゴットを作った。

なお金型中の溶湯の量、および溶湯の温度変化等によって共振周波数が変動するので、発振周波数を変化させてなるべくマッチングをとるようにつとめた。

#### 2.3 第2ホーンと溶湯とのなじみ

この実験で問題となるのは溶湯と第2ホーンとのなじみである。

もしなじみが悪い場合は両者の境界面における超音波エネルギーの損失が大となり、そのためインゴットに超音波エネルギーが有効に伝達しない。最初第2ホーンには耐熱性を考慮してステンレス鋼(SUS27)を用いたが、ホーンと溶湯とのなじみが悪く、凝固後調べてみると、インゴットとホーンとは、まったく結合していないかった。これは耐熱性のよいCrの酸化膜がホーンと溶湯とのなじみを阻害しているためと考えられ、第2ホーンとして一般構造用鋼(SS41)を用いることによって、ほぼ良好ななじみが得られた。後者の場合、インゴットとホーンの境界には合金層が形成され、両者は強固に結合し、超音波エネルギーは有効に伝達されているようである。なお実験ではできるだけなじみの条件が一定になるように注意した。

### 3. 実験結果ならびに考察

#### 3.1 インゴットの結晶粒微細化に及ぼす超音波印加の影響

一般に鋳放しのままのインゴットのマクロ組織は図3.1に示す三つの形に分類される。すなわち桂状晶のみからなる組織(a)、自由晶のみからなる組織(c)、および両者が混在する場合(b)である。(a)のような組織は、鋳型壁面からの冷却が急な場合に壁面に生じた結晶核から発達した結晶が全域を支配したものであり、とくに純度の高い金属を水冷鋳型を用いて真空アーケ溶解した場合に発生しやすい。このような組織を呈するインゴットは

- 鋳型側面から成長してきた桂状晶が互いにぶつかり合ったところにweak-planeが生ずること
- 優先方向に発達した桂状晶によって機械的諸性質に異方性が生ずること
- 桂状晶内の樹状晶粒界や、桂状晶の粒界への偏析により材質の不均一性が生ずる

等の諸欠陥を有するのが常であり、その後の加工を困難にし、材料の諸性質に悪影響を及ぼすことが知られている。したがって健全なインゴットとしては(c)に示されるような完全に自由晶のみからなる組織が望ましく、そのためには、結晶核の発生を促進させ均一ならしめるように、一般に接種、ある程度の溶湯の過熱、カクハン等が行なわれているが、インゴットの純度を低下させずに結晶を微細化する方法の一つとして超音波印加をこころみた。

##### (1) 超音波印加強度と結晶粒度との関係

純アルミニウムを用いて、印加する超音波の強度がインゴットの結晶粒度に与える影響について調べた。なお超音波強度は便宜上、発振器出力管のプレート電流  $I_p$  の値を採用したが、振動子やホーンの接合部その他での損失を無視すれば、 $I_p=0.5$ アンペアの場合に伝達される超音波エネルギーは約  $15\text{ W/cm}^2$  と算出される。

図3.2に超音波強度をそれぞれ変化させて印加しつつ鋳込んだインゴットのマクロ組織を示した。(a)は超音波を印加せずに鋳込んだものであり、鋳型の壁面から中央部に向かって大きく桂状晶が発達している。これに対して  $I_p=0.05\text{ A}$  の強度で超音波を印加しつつ鋳込んだ(b)では桂状晶がくずれはじめて中央部には自由晶が出はじめている。さらに  $I_p=0.2\text{ A}$  と強度を大にした場合(c)では、鋳型の壁面近くにわずかに桂状晶が見られるが、ほとんどが完全な自由晶からなっており、このあたりから超音波印加の影響が顕著となってくる。(d), (e)はそれぞれ  $I_p=0.4, 0.5\text{ A}$  の場合であり、さらに自由晶の割合が増加しつつ著しく微細化するが、(d), (e)両者の相違はあまり顕著ではなかった。

以上の変化を、横軸に超音波強度  $I_p(\text{A})$  をとり縦軸に横断法

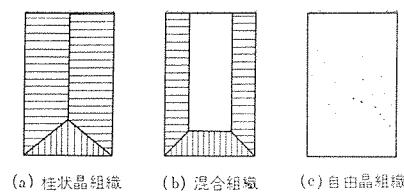


図 3.1 代表的な  
インゴット組織  
Fig. 3.1 Typical  
types of ingot  
structure.

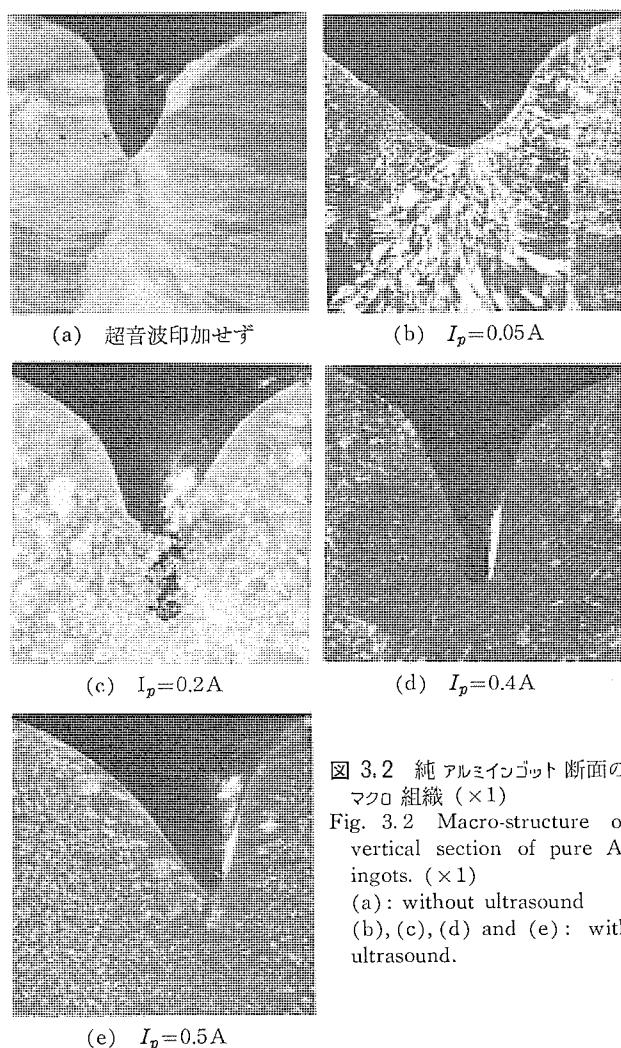


図 3.2 純アルミインゴット断面の  
マクロ組織 ( $\times 1$ )  
Fig. 3.2 Macro-structure of  
vertical section of pure Al  
ingots. ( $\times 1$ )  
(a): without ultrasound  
(b), (c), (d) and (e): with  
ultrasound.

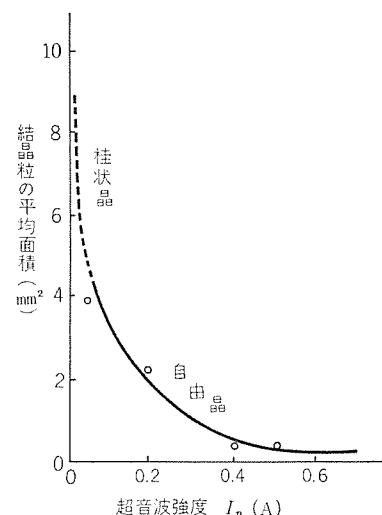


図 3.3 超音波印加強度と結晶粒微細化との関係 (純アルミ)  
Fig. 3.3 Relation between ultrasonic  
vibrational intensity and grain refining  
of pure Al ingot.

によって求めた結晶粒の平均面積 ( $\text{mm}^2$ ) をとて図示したのが図 3.3 である。厳密には、柱状晶と自由晶の大きさを一律に比較することには問題があるが、大体の傾向を見るために便宜上柱状晶

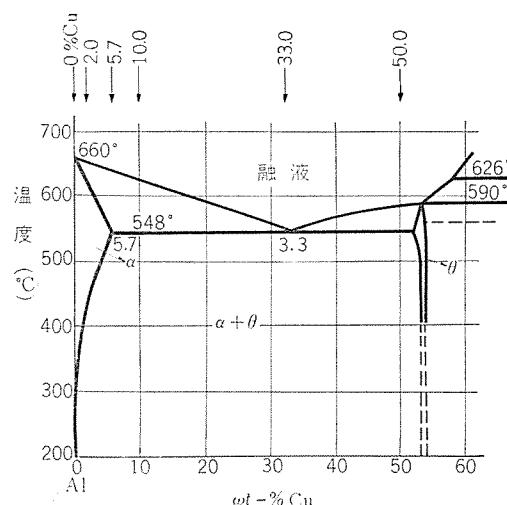


図 3.4 Al-Cu 系状態図中に示した試料の組成  
Fig. 3.4 Composition of specimens represented on the Al-Cu equilibrium diagram.

の部分は点線で示してある。図 3.3 からわかるように、ある一定出力 ( $I_p = 0.2\text{A}$ ) のところで柱状晶は消滅して自由晶が生ずる。また一定出力 ( $I_p = 0.4\text{A}$ ) 以上では自由晶微細化の程度は飽和する傾向が見られたが、この現象は Rostoker と Berger<sup>(5)</sup> らによっても指摘されている。この結果、結晶粒微細化に必要な超音波強度はある一定の値で十分であり、それ以上強度を増しても微細化はさほど進行せず、かえってインゴットに微細なクラックが発生するなどの悪影響がでてくることがわかった。

## (2) 超音波印加による結晶粒微細化と合金組成との関係

最高 50 % までの Cu を含有する各種組成の Al-Cu 合金について、合金の組成と超音波印加の効果との間の関係について調べた。実験に用いた試料の組成は、図 3.4 の Al-Cu 二元平衡状態

表 3.1 試料の化学組成 (分析値)  
(世田谷工場分析)

加熱 せき 超音 す波 印加	試料番号	A <sub>0</sub> -011	-015	-016	-018	-020	-024
分析値 (% Cu)		0	1.86	5.49	9.80	33.92	51.22
配合値 (% Cu)		0	2.0	5.65	10.0	33.0	50.0
超音 印加	試料番号	A <sub>0</sub> -010	-014	-017	-019	-021	-023
分析値 (% Cu)		0	1.95	5.41	9.67	33.71	50.52

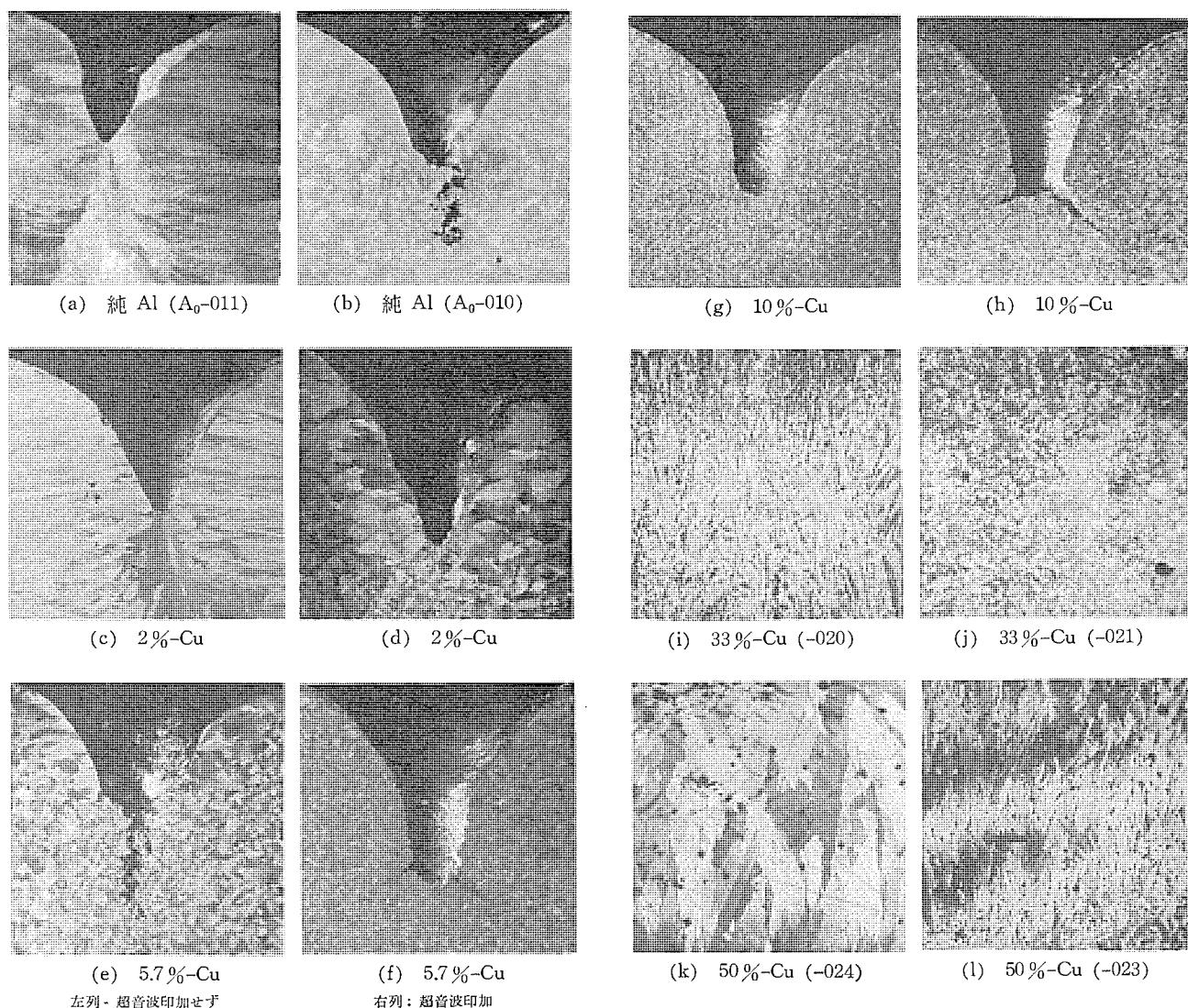


図 3.5 Al-Cu 合金インゴット断面のマクロ組織  
Fig. 3.5 Macro-structure of vertical section of various Al-Cu alloy ingots.  
Left: without ultrasound, Right: with ultrasound.

図中に矢印で示したように、それぞれ純 Al、一相晶出範囲、二相晶出範囲、および共晶組成などの異なる各種の金相的領域を代表している。実験に供した各組成の合金の化学分析値を表 3.1 に示した。

図 3.5 には各組成の Al-Cu 合金について、超音波を印加した場合（右列）と、印加しない場合（左列）の铸造組織のマクロ写真を示した。この場合、超音波出力は  $I_p=0.2\text{A}$  に一定としている。まず (a), (b) は純 Al の場合で前述のとおりであり、(c), (d) は 2% Cu 合金の場合で一相晶出範囲の一例であるが、超音波印加によって桂状晶がほとんど消滅し、自由晶となっている。Cu を最大に固溶する 5.7% Cu 合金の場合は、過冷却によって共晶を二次晶として相当量晶出するために、超音波を印加しないものでも、かなり微細な自由晶からなる組織を呈するが、(e), (f) の比較からわかるように、超音波を印加することによって、さらに自由晶は微細化する。(g), (h) は 10% Cu 合金で二相晶出範囲の代表例であるが、この場合は超音波を印加しないものでも結晶粒は著しく細かく、ほとんど超音波印加の影響はみられない。(i), (j) は 33% Cu の共晶組成の合金の場合であるが、この場合は超音波を印加していない(i) では樹状晶の発達が著しいのに対し、印加した(j) では一様な自由晶であった。初晶として  $\theta$  相を晶出する二相晶出範囲の 50% Cu-Al 合金は桂状晶が非常に発達しやすい傾向があるが、超音波を印加したもの(k) と印加しないもの(l) を比較すると、後者の桂状晶がかなり細かくなっていることがわかる。しかし桂状晶が完全に消失することはない。以上の変化を定性的に図示すると図 3.6 のようになり、合金の組成および金相的状態によって超音波による結晶粒微細化の効果にかなりの相違が認められた。一方これらの合金のミクロ組織には超音波印加の影響はほとんど見られなかった。

### (3) 超音波印加時期と結晶粒微細化との関係

図 3.7(a) は超音波印加の影響を同一のインゴットについて確かめるために凝固の過程で印加を中断したものであるが、印加を受けた底部では微細な結晶であるのに対し、上部では桂状晶であり、その差違は明らかである。したがって溶融状態でうけた超音波の印加はあまり効果がないように考えられるが、効果的な印加時期をさらに明らかにするために、純アルミを用いてインゴット内部の局部的な冷却曲線をとつて調べた。その実験方法を図 3.8(a) に、得られた冷却曲線の一例を図 3.8(b) に示した。すなわち、金型の側面から熱電対を図中の A, B なる位置にそり入し、その部分の冷却曲線を自動記録してインゴットの凝固の進行状態を監視しながら超音波を印加し、B 点の冷却曲線がハルテ（冷却曲線の水平部

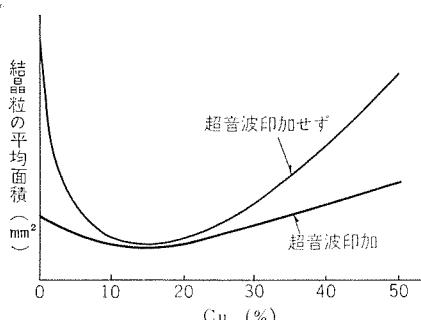


図 3.6 合金組成を変えた場合の超音波印加の影響  
Fig. 3.6 Effect of ultrasonic irradiation on the grain size of Al-Cu alloys with various composition.



図 3.7 凝固途中で超音波印加を中止したインゴットのマクロ組織 ( $\times 1$ )

Fig. 3.7 Macro structure of vertical section of pure Al ingot interrupted the ultrasonic irradiation before solidification is accomplished.

分)を完了し、完全に固体となって冷却を開始するのを確認してから超音波印加を中止した。このとき A 点はまだ凝固に至らず、A, B 間の各位置は凝固の各過程にあるわけである。この場合ハルテがよく現われるよう冷却速度をおそくする目的で

鋳型を予熱した。予熱温度は  $450^{\circ}\text{C}$  である。また溶湯の加熱温度は  $900^{\circ}\text{C}$ 、鋳込温度は  $800^{\circ}\text{C}$  であり、超音波強度は  $I_p=0.5\text{A}$  である。

得られたインゴットのマクロ組織を図 3.7(b) に示した。これからわかるように、凝固点を通過するまで印加し続けた、B 点より下の部分では微細な自由晶となっているが、凝固を完了せず、ハルテの途中で印加を中止したものはほとんど自由晶ではあるが微細ではなく、さらに部分的にはまだ凝固の過程に至っていないと思われる最上部では著しく桂状晶が発達している。

以上の結果から、桂状晶の出現を阻止するだけならば潜在的な核が発生すると考えられる凝固点の直前まで超音波を印加しておけばよいが、微細な自由晶のみのインゴットを得るには、凝固点の前後を通じて超音波を印加する必要のあることがわかった。

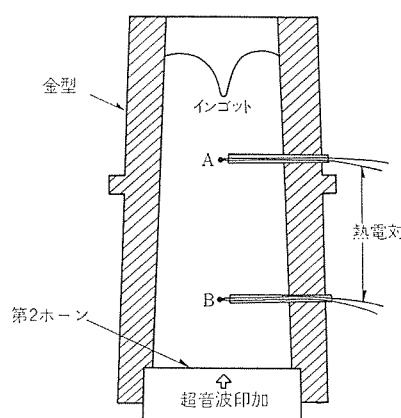


図 3.8(a) 凝固過程の熱分析に用いた装置  
Fig. 3.8(a) Schematic diagram of apparatus for partial thermal analysis with ultrasonic irradiation.

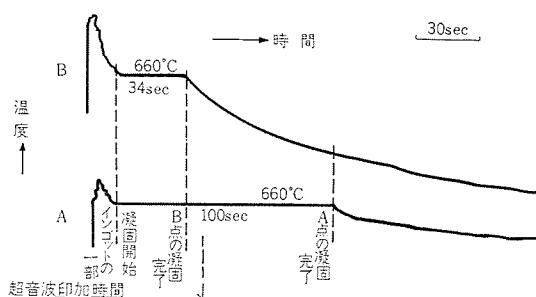


図 3.8(b) インゴットの局部の凝固曲線  
Fig. 3.8(b) Solidifying curves of pure Al ingot at the position of A and B.

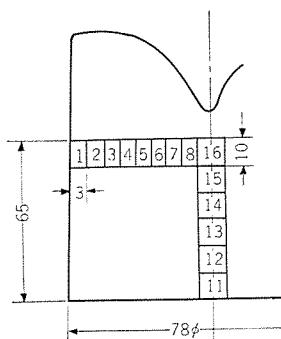


図 3.9 試料採取位置  
Fig. 3.9 Sampling position of chemical analysis for Cu segregation.

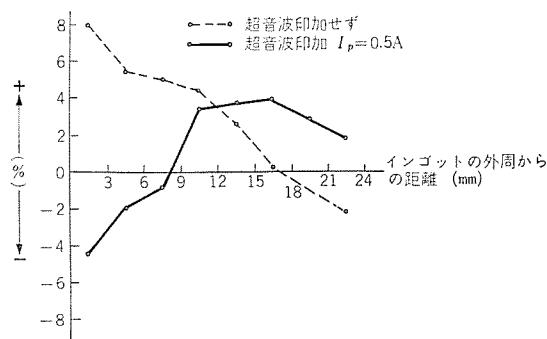


図 3.10 Al-Cu 合金の Cu の偏析に及ぼす超音波印加の影響  
Fig. 3.10 Effect of ultrasonic irradiation on the Cu segregation in Al-Cu alloy.

なお超音波印加による結晶粒微細化の機構に関しては、現在のところ定説ではなく、Schmid と Roll<sup>(6)</sup> による「ある程度樹枝状に成長した結晶が強い振動によって破壊される。」とする説、Turner<sup>(7)</sup> らによる「超音波によって金属原子の移動度が増加し、安定な核が多数形成されて結晶が細くなる」とする説などがあるが、前者の方が今回の実験の結果をよく説明しているようである。

### 3.2 インゴットの偏析に及ぼす超音波印加の影響

Al-Cu 合金のインゴットでは底辺および周辺部が、最後に凝固する上部および中心部よりも Cu 含有量が著しく高いという現象、すなわち逆偏析を起することがよく知られており、たとえば平均 4 % の Cu を含む Al 合金において、インゴットの膚の部分では Cu 量は 10% 以上にも達するという報告がある。ここでは、このような逆偏析防止に対する超音波印加の効果について調べた。試料は 5%Cu-Al 合金を用い、超音波を印加したインゴットと印加しないものとについて、インゴットの各部位から分析試料を採取して Cu 量を分析した。図 3.9 に分析試料採取位置を、表 3.2 に各試片の Cu 分析値、平均組成からのかたよりなどを示した。また図

表 3.2 試片の Cu 分析値

試料位置	超音波印加せず			超音波印加		
	Cu 分析値 (%) (a)	平均組成からのかたより (%) (b)	(b) × 100 (a) (%)	Cu 分析値 (%) (a)	平均組成からのかたより (%) (b)	(b) × 100 (a) (%)
1	5.39	+0.39	+7.8	4.39	-0.22	-4.6
2	5.27	+0.27	+5.4	4.52	-0.09	-2.0
3	5.25	+0.25	-5.0	4.57	-0.04	-0.9
4	5.22	+0.22	+4.4	4.76	+0.15	+3.3
5	5.13	+0.13	+2.6	4.78	+0.17	+3.7
6	5.01	+0.01	+0.2	4.79	+0.18	+3.9
7	4.95	-0.05	-1.0	4.74	+0.13	+2.8
8	4.89	-0.11	-2.2	4.70	+0.09	+1.9
11	5.05	+0.05	+1.0	4.73	+0.12	+2.6
12	4.95	-0.05	-1.0	4.75	+0.14	+3.0
13	4.76	-0.24	-4.8	4.54	-0.07	-0.2
14	4.64	-0.36	-7.2	4.44	-0.17	-3.7
15	4.72	-0.28	-5.6	4.41	-0.20	-4.3
16	4.79	-0.21	-4.2	4.71	-0.14	-3.0
平均組成	5.00% Cu			4.61% Cu		

表 3.3 純アルミ・インゴットのガス含有量

超音波強度	ガス含有量 (ppm)	N	O	H	全ガス量
$I_p=0A$	4.8	327.8	12.2	344.8	
0.05	6.8	892.4	20.6	919.8	
0.2	5.9	191.9	13.4	211.2	
0.4	5.7	522.5	18.9	547.1	
0.5	5.0	137.0	10.4	152.4	

表 3.4 Al-Cu 合金インゴットのガス含有量

組成	超音波	ガス含有量 (ppm)	N	O	H	全ガス量
	印加せず	4.8	327.8	12.2	344.8	
Cu %	印 加	5.9	191.9	13.4	211.2	
	印加せず	5.5	46.6	6.4	58.5	
2	印 加	3.4	32.3	5.9	41.6	
	印加せず	4.9	277.8	15.2	297.9	
33	印 加	4.5	184.6	5.9	195.0	
	印加せず					

超音波印加強度:  $I_p=0.2A$

3.10 にインゴットの周辺部から内部に至る偏析状態を平均組成からの Cu 量の偏差として示したが、超音波を印加しないインゴットでは Cu の逆偏析がみられるのに対して、超音波印加の場合は逆偏析は消失し、むしろ正常偏析となっていることがわかる。このことから、超音波強度の適当な選択によって偏析を防止することも可能であろう。なお偏析防止の機構に関しては、なお一層の検討を必要とするが、一応、超音波印加によってインゴットのマクロ的な組織が変化するための二次的な影響と考えられる。

### 3.3 インゴットの脱ガスに及ぼす超音波印加の影響

図 2.1 に示したような方法で铸造時に超音波を印加した場合に、脱ガス効果があるかどうかを超音波出力を種々変えて実験した。表 3.3 に種々の強さの超音波を印加した純アルミのインゴットについて、また表 3.4 には 2% Cu および 33% Cu の 2 種の Al-Cu 合金インゴットに  $I_p=0.2A$  の超音波を印加した場合としない場合について、各々 4カ所から採取した試片のガス含有量の平均値を示した。ガス分析には真空溶融ガス分析装置を用いた。その結果、Al-Cu 合金では超音波を印加したものの方が幾分ガス含有量は少ないが、純アルミインゴットでは窒素、酸素、水素ともに超音波印加による有意差はとくに認められなかった。またインゴット断面の気孔の数、分布状態などにもとくに相違がなかった。今回の実験のように铸造時に短期間超音波を印加しても、インゴットの脱ガ

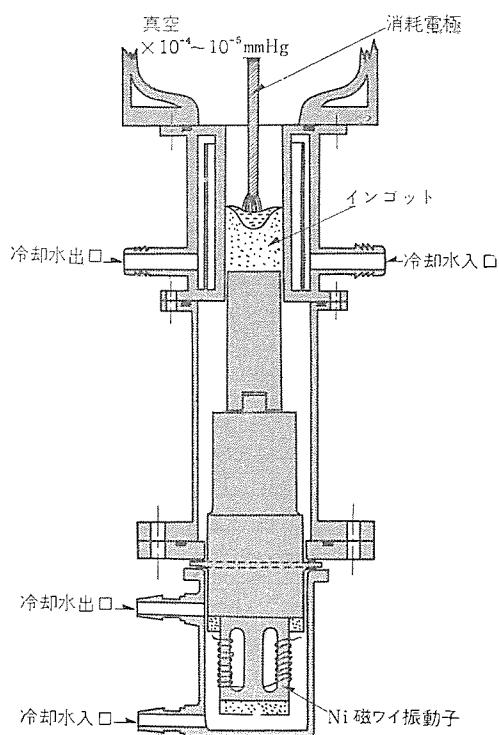


図 4.1 超音波発生装置を組込んだ消耗電極形  
真空アーケ溶解炉

Fig. 4.1 Schematic diagram of apparatus for  
consumable-electrode arc melting furnace  
with ultrasonic vibration.

スには効果がないようであり、ルツボ中の溶湯に、より長時間印加するなどの方法がとられねばならないであろう。

#### 4. アーケ溶解炉への応用

真空中におけるアーケ溶解は高融点の金属合金の溶解に適するばかりでなく、一般の高周波溶解にくらべてさらに純度の向上に効果があり、また溶解能率など経済的な利点も加わって近年急速に工業化されている溶解法であるが、先にも述べたように水冷銅ルツボを使用する関係上、急冷効果による桂状晶の発達のためにインゴットの鍛造性に欠点を生ずることが多い。この改良法として、元素添加などの化学的方法ではアーケ溶解の特長とする純度に影響をあたえるので、物理的方法が望ましく、超音波印加による改良は有効な手段の一つといえよう。

われわれは以上に述べた予備実験の知識をもととして、アーケ溶解インゴットの性質改善に対する超音波の利用を検討中であり、図4.1にはその装置の概要を示す。この装置を消耗電極形真空アーケ溶解炉にとりつけ、水冷銅ルツボの底部としてそう入された第2ホーンを通じて、5kgのインゴットが鋳造される間超音波を印加しつづけた。一例としてステンレス鋼のアーケ溶解に適用した結果、適当な条件下においては、一部に鋳造組織微細化の効果が認められているが、なお多くの問題点、たとえば(1)消耗電極形アーケ溶解の場合にはインゴットとホーンの間のなじみがとくにわるく、

適当な工夫がなされるべきこと、(2)普通の造塊とは異なり、アーケ溶解では凝固位置が順次ホーンから遠ざかるので底部からの印加ではその効果に変化があり、一定した効果をあたえるために、たとえばルツボの側面からの印加なども必要であること、(3)著しい急冷のために印加期間がとくに短かく、この期間に効果をあたえるような超音波強度が必要なことなどがあげられ、これらの点に関して研究している。

#### 5. むすび

Al-Cu合金の造塊時に超音波を印加し、鋳造組織、偏析および脱ガスに与える影響をしらべ、次のような結果が得られた。

まず鋳造組織は印加される超音波エネルギーの増加にしたがって桂状晶が消失しついで自由晶の微細化が顕著におこなわれるが、一定出力以上で印加の効果は飽和する傾向がみられる。この微細化の効果は純アルミおよび一相晶出範囲の組成のAl-Cu合金においてともに明らかであるが、共晶を二次晶として晶出するような組成の合金では、印加しないでも本来比較的微細晶であるため、その効果は明らかでない。

また超音波の印加時期について解析実験をした結果、微細な自由晶組織を得るには、凝固点前後にわたっての印加を必要とし、凝固の途中で印加を中止した場合は、桂状晶は消失するが、生ずる自由晶は粗大であることがわかった。

さらに超音波印加によってインゴット中のCuの逆偏析がみられなくなり、むしろ正常の偏析となるので、超音波強度を適当に調整すれば偏析を少なくできるかもしれない。

鋳造時における印加では脱ガスはほとんど期待できず、この目的のためには溶湯に長時間超音波を印加しなければならない。

以上の結果は、一例としてAl-Cu合金に関して行なったものであるが、他の金属合金の造塊にも同様に広く適用しうるものと考えられ、今後の相模製作所における各種合金の造塊にその利用を計画したいと思っている。

なおこの実験に使用した超音波発振装置に関しては島田理化工業株式会社の協力をうけた。ここに厚く謝意を表する。

(昭 37-12-3 受付)

#### 参考文献

- (1) E. A. Hiedemann: J. Acous. Soc. Am., 26, 831 (1954)
- (2) 堀: 金属, 28, No. 6, 452 (1958)
- (3) B. Ye. Popov, S. F. Kovtun and V. M. Ammoneko: Fiz. Metal. Metalloved., 10, No. 6, 853 (1960)
- (4) S. J. Noesen: Journal of Metals, 842 (Nov. 1960).
- (5) W. Rostoker & M. J. Berger: Foundry, 81, 100~105, 260 (1953)
- (6) G. Schmid & A. Roll: Ztsch. für Electrochemie, 45, 769 (1939)
- (7) C. F. Turner & A. Van Hook: J. Colloid Sci., 5, 315 (August 1950)

# 電動機部品のシェルモールド鋳物

興国人絹パルプ株式会社\*

栗原成男\*\*

## Shell Moulding Process Applied to Casting of Electric Motor Parts.

Kōkoku Rayon Pulp Co.

Toyama Works

Mitsubishi Electric Manufacturing Co., Nagoya Works

Sigeo KURIHARA

This report deals with discussion on the shell moulding process applied to the casting of small motor parts and viewed from technical and economical points. The materials used in the experiment cover Olivine Sand for the mold and lignin-phenolic resin for the mold binding. Specimens prepared from these materials have been tested of their normal temperature characteristic and high temperature characteristic together with the study on the casting surface and the accuracy of dimensions. The results have proved that Lignin-Phenolic Resin newly developed is superior to any other binding materials with its excellent property and economy.

### 1. まえがき

当社において電気機械器具用鋳鉄鋳物の生産にシェルモールド鋳造法を採用したのは、およそ 10 年前であったが、その当時は設備機械、鋳型骨材および鋳型結合用レジンの研究もともに未開時代であり、加工費・材料費は砂型鋳造法に比較して著しく高価について特定用途以外には適用することが困難であった。

しかしながら過去 10 年間にレジンは輸入から国産に移行し、さらに量産され、したがって当然その価格は当初のほぼ 1/2 となつた。一方 シェル用砂の研究も著しい進歩をとげ、機械設備も輸入機械になんらそん色の無い機械が国産されるようになった。この間にシェルモールド法の特許の問題も解決し、その製造法に関する基礎的な研究もほとんど完了するに及んで、この鋳造法は広く鋳造業界の受け入れるところとなつた。

しかるにシェルモールドの主材料たるフェノールレジンの価格は、その原料価格が高いことが原因してコストダウンの限界に達し、業界ではこれに代わる低価格レジンの出現が要望されるに至つた。われわれはこの点に着眼し、フェノールレジンに匹敵しうる特性を持ち、かつかなり低廉なレジンを開発すること、さらにシェルモールド法の特長である寸法精度と鋳ハダを向上発展せしめるためにケイ砂よりも優秀な骨材を採用することに研究の主力を注いだ。以下主として鋳型結合剤としてリグニンフェノールレジンを鋳型骨材としてはオリビンサンドをそれぞれ取り上げておのおのの特性について詳細に述べる。

### 2. リグニンフェノールレジン

シェルモールド用鋳型結合剤は天然・合成のいかんを問わず、熱硬化性の樹脂であればほとんど適用可能である。しかしながらコストの面や常温高温の各特性の面から判断して、現在ではフェノール樹脂がもっとも普及している。このほかにリグニン樹脂、クレゾール樹脂、キシレン樹脂、尿素樹脂、フルフラール樹脂、メラミン樹脂、酸化ロジン、油脂酸化物、ピッヂー硫黄配合物等が研究され、この中から数点の特許も出願されている。これらはおのおの長所と欠点があり、いずれも研究の段階で実用化には若干の時日を要するものと判断される。

われわれはフェノール樹脂よりも廉価な樹脂を得るために、広葉樹パルプの廃液中に含まれるリグニンスルフォン酸カルシウムに着眼した。リグニンの樹脂化については昭和 15 年頃から多くの研究と多数の特許があるものの、リグニン自体の構造上の物性や樹脂化への技術上の問題などから、国内では企業化の段階には達していなかった。

この点興国人絹パルプ株式会社では長らくリグニン利用の検討を続けており、既にワニリンの抽出や各種分散剤(セメント分散剤を含む)の利用等着々実績を上げており、数年来当社とリグニン樹脂化の共同研究を続けて実用量産の段階に達した。

リグニンを高分子量の状態で樹脂化する方法としては

(a) リグニン自身の反応性を利用する方法と

(b) リグニンに高反応性分子を結合させてこの分子の反応性を併用する方法

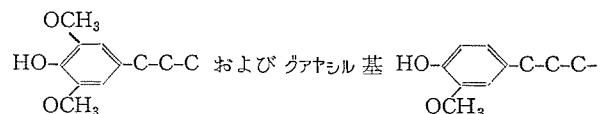
とがあるが、アルカリリグニン、クラフトリグニンには主として(a)の方法が採用されてきた。われわれの場合はサルファイドパルプの廃液を利用する関係上(b)の方法を採用した。

#### 2.1 リグニンの単離

##### (1) リグニンの構造

リグニン樹脂を作るに当たり、まずその主成分となるリグニンの分離精製が必要となるが、リグニンは単体でないために、精製はなかなか困難であり、その化学的構造もまだ確認されていないが、単離されたリグニンはほぼ一致した元素組成を持っている。

その基本的構造は広葉樹では主としてシリンギル基すなわち



よりなつておる、その一例を示すと図 2.1 のごとくである。

##### (2) リグニンの分離

上記構造のリグニンはパルプ製造工程中蒸解により亜硫酸処理を受けてリグニンスルフォン酸、あるいはそのカルシウム塩となって溶出する。すなわち次式のごとくになる。

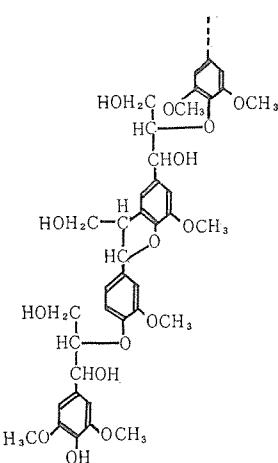
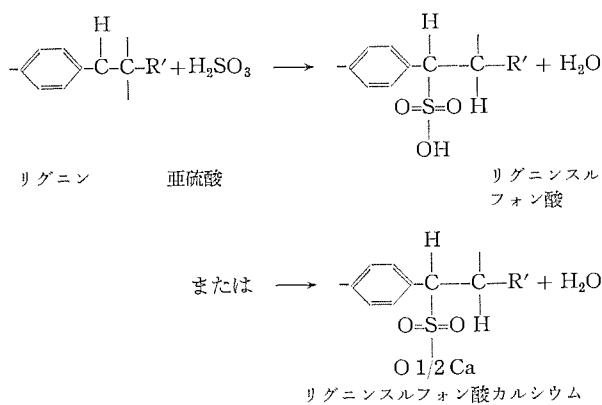


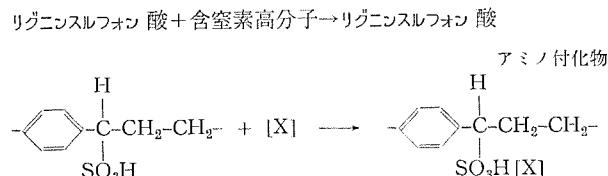
図 2.1 リグニンの構造式  
Fig. 2.1 Constitutional formula of Lignin.



溶出された液は亜硫酸臭のある黒褐赤色の液でその組成は一般に次のとおりである。

例 全固形分 30 % (内 リグニン 30.6 %)  
PH 1.3

リグニンはこの中でコロイド状に分散し、これを分離するのにわれわれは含窒素高分子沈降剤を使用し含窒素リグニンとして凝集、塊化、沈降させた。



この反応は酸性媒体中においてリグニンスルフォン酸アニオンと高分子

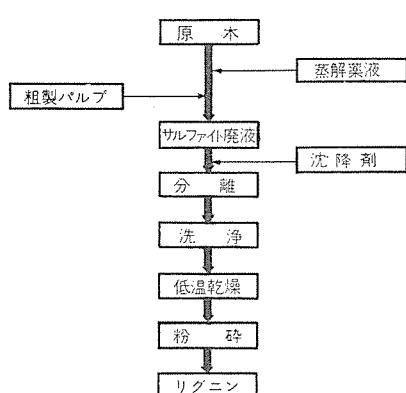
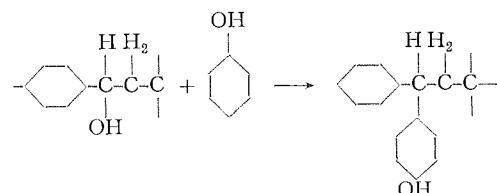


図 2.2 リグニン 製造フローシート  
Fig. 2.2 Flow-sheet (Manufacturing Lignin).

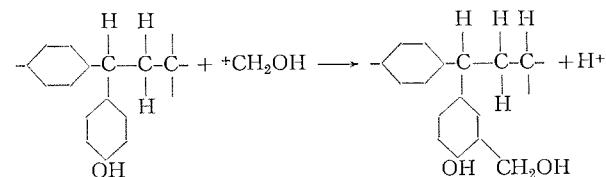
子カチオンが、主としてイオン結合によって不溶性複合体を生ずるものであり、この沈殿物を水洗いして糖類、有機酸を除去し、さらに低温乾燥後粉碎すれば茶かっ色のリグニン粉末となる。これはアルカリに可溶性で比重は 1.4 度度であり、十分 シェルモールド用レジンの製造に適用できる。なおこれは現在特許出願中である。

## 2.2 リグニン樹脂の製造方法

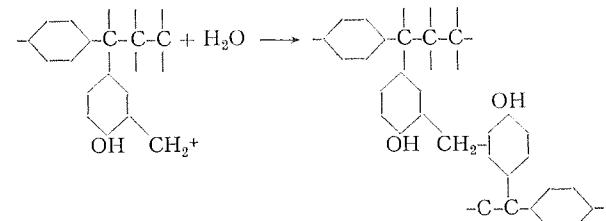
リグニン樹脂の製造はフェノールフォルムアルデヒド樹脂製造のプロセスとほとんど同じであり、まずリグニンとフェノールを加熱縮合してリグニンフェノールとする。すなわちリグニンの活性基であるフェニルプロパンの側鎖  $\alpha$  位とフェノールの P 位との結合が考えられる。



さらに一部では O- 位への結合も考えられる。これが酸性媒体中で  $\text{CH}_2\text{O} + \text{H}^+ \rightarrow \text{CH}_2\text{OH}$

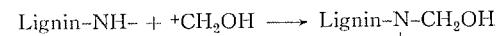


となり、さらに進んで

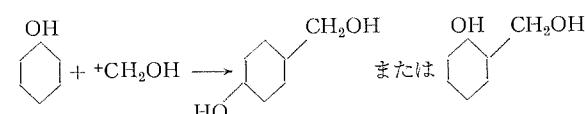


のごとく樹脂化が進んでいくと推定される。

大部分のリグニンは前述のごとくサルファイトリグニンから得た含窒素リグニンであるため、反応は次のごとく進行するものと考えられる。



このほかにフェノールも独自で反応し



となる。

このメチロール基同志、またはメチロール基とフェノール、リグニンとの間で縮合反応が起こり、図 2.3 のごとき構造となる。

上記のごとくリグニン、フェノールフォルムアルデヒドの初期結合物を作り、アルカリで残存酸を中和し、脱水濃縮する。脱水完了後冷却、粉碎し、硬化剤を添加後さらに微粉碎する。この粉碎程度は樹脂強度に大きな影響を与える。

## 2.3 リグニン樹脂の特性

以上の工程によってできたリグニン、フェノールレジンの一般特性は市場一般のフェノールレジンと大差なく、その主たる特長は従来学会

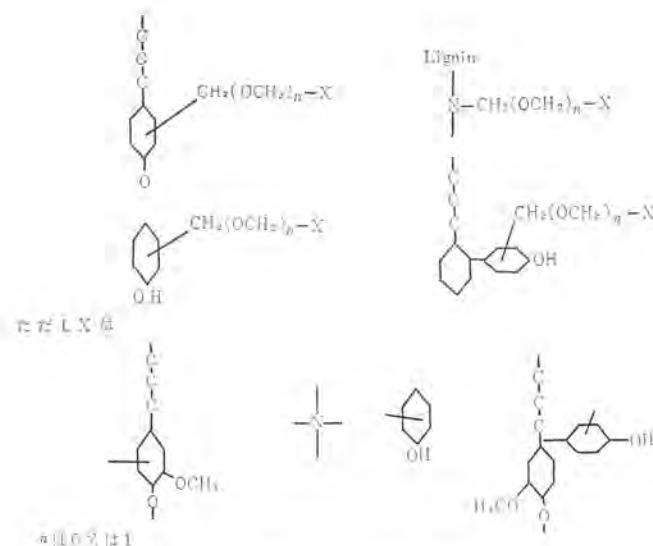


図 2.3 リグニンフェノール 初期縮合物  
Fig. 2.3 Condensation of Lignin-phenolic resin.

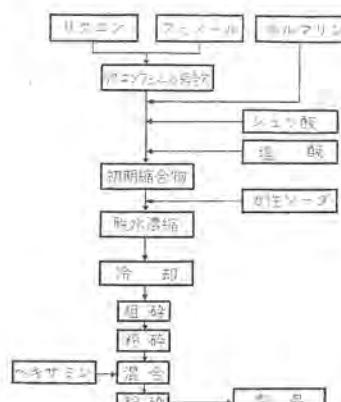


図 2.4 リグニン樹脂製造フローシート  
Fig. 2.4 Flow-sheet (Manufacturing Lignin-resin).

で発表されているゲル化時間や融点と異なり、ゲル化時間はフェノールレジンよりも短くなり、融点はフェノールレジンよりも低くなっている。

#### (1) 色調

茶かっ色の微粉末でアルコールに難溶である。

#### (2) 粉末度

200~250 メッシュ 5% 以下

250 メッシュ以上 95% 以上

#### (3) 水分

0.65~0.99% で現在のところまだ若干高い。

#### (4) 吸湿度

3.6~6.2% でフェノールレジンより若干高い。

#### (5) 灰分

0.2~0.5% でフェノールレジンの 0.1% 以下に比較してかなり多い。これはパラブレニウムから得られるカルシウム塩のためであると推定される。

分光分析による検出元素は Si, Fe, Ca が主成分である。このことはむしろゲル化時間の短縮や高温特性の改善に効果があるものと予想されるが、この点は今後の研究で明らかにしたい。

#### (6) 臭気

燃焼ガスに不快臭はない。

#### (7) 融点

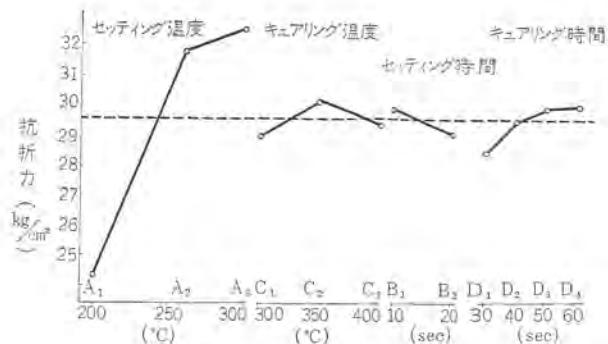


図 2.5 抗折力と各要因の関係  
Fig. 2.5 Changes of deflection strengths by setting and curing.

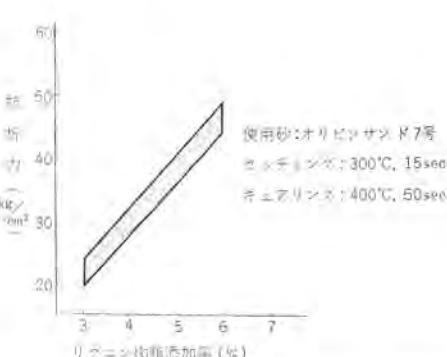


図 2.6 リグニン樹脂の添加率と抗折力の関係  
Fig. 2.6 Effect of affix resin on deflection strength.

70~80°C でフェノールレジンより若干低い。

#### (8) 流動度

リグニン分の増加にしたがってフェノールレジンより流動度は小さくなるが現製品は 18~50 mm の間に分布している。

#### (9) ゲル化時間

流動度とゲル化時間との両特性間には正の相関関係があるが、リグニン分が多いほどゲル化時間は短くなり、現製品は 21~49 sec の間に分布している。

#### (10) 常温強度

シェルの常温抗折力と各要因すなわちセッティング 温度、キュアリング 温度、セッティング 時間、キュアリング 時間との関係は図 2.5 のごとくであり、セッティング 温度と強度との関係には 1% 水準で有意差が認められ、その他の特性については 5% 水準で有意差が認められた。

したがってリグニンレジンの使用にあたっては

セッティング 温度 250~300°C

セッティング 時間 10~15 sec

キュアリング 温度 350~380°C

キュアリング 時間 50~60 sec

での作業仕様が適当であると判断される。

次にレジン添加量を 3~6% に変化させた場合の抗折力の変化を図 2.6 に示す。図示のごとく正の一次相関関係になっているが X 軸との角度はフェノールレジンの場合より若干小さいようである。上記実験に使用した砂は東邦オリビンサンド 7 号 100% であり、テストベースの寸法は 10 mm 角の標準寸法のものを用いた。

#### (11) ピールパック

実際に生産作業を行なう場合に、最も関心のあるピールパックテストについては図 2.7 にその結果を示す。ピールパックの定量的尺度

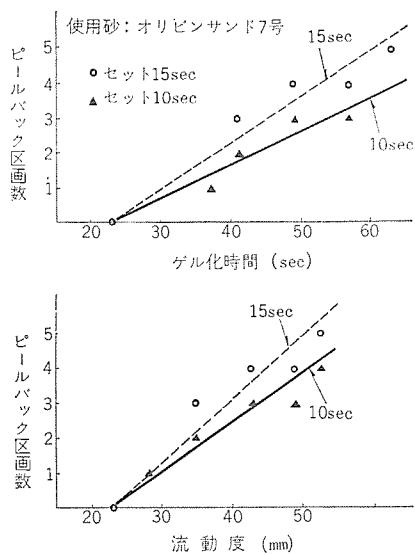


図 2.7 ゲル化時間および流動度とピールバックの関係  
Fig. 2.7 Effect of gelation time and flowability on peel back.

は金形を 10 区画に分けてそのハク離区画数で表現した。

### 3. 各種レジンの高温特性

国内数社のシェル用レジン 7 種と 100% フェノールレジンおよびリグニンフェノールレジンとの間の高温特性の比較を行なった。すなわち骨材としては東邦オリビン 7 号を使用し、レジン添加量を 4% とした。

テストピースの寸法は径 29 mm、高さ 51 mm のものを採用した。比較特性は急熱膨張、熱間抗圧力、熱間加圧変形量の 3 種類でそれぞれ図 3.1, 3.2, 3.3 に図示した。

図のうちでレジンの試料 No. ④ は 100% フェノールレジンのものであり、試料 No. ⑤ はリグニンフェノールレジンを示す。その他の試料 No. ①, ②, ③, ⑥, ⑦, ⑧, ⑨ のうちには AV ライト SP61 F, SP161F, ファンドレッツ 7500-4, J-362, OD-U-123, エドライト No. 4, No. 1 の各種レジンが順序不同で含まれている。

#### 3.1 热膨張

熱膨張テストは 1,150°C の炉中に試料を急速にそう入して、測

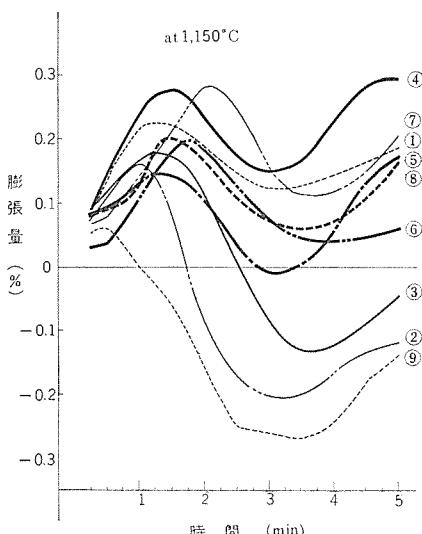


図 3.1 急熱膨張(各種 Resin の比較)  
Fig. 3.1 Thermal expansion.

定はダイヤルインジケータで行なった。

測定値はいずれも 1~2 分間で膨張量のピークを示し、3~4 分間で収縮し、5 分目にふたたび膨張している。もちろんこの膨張曲線はオリビンサンドと、レジンの高温特性とが加算されたものである。しかしながらおののの曲線には特長があり、比較対照は可能である。

図 3.1 に示すとおり市販レジンの各銘柄間の熱膨張特性には相当の幅があることが判明した。このうちでリグニンフェノールレジンは、最高膨張量 0.17%，最低収縮量 0.01% で一番バラツキが小さくシェルのソリや注湯の際のキ裂減少にも好影響があると思われる。したがって鋳造された製品の寸法精度も良好でしかもバラツキの少ないものになる。

#### 3.2 热間抗圧力

熱間抗圧力はバク熱時間 12 分、荷重速度 25 mm/min でテストを行なった。試験機は名古屋工業試験所の Dert 製高温試験機を使用した。

テストの結果試料 No. ④ の常温強度は市販レジンに比較してとくに高いが 300°C 以上の強度は市販一般のレジンと大差なく、このことはシェル用レジンの購入に際して常温強度のみを重視すべきではなくして、高温強度もあわせ考慮すべきであることを物語っている。

図 3.2 において試料 No. ⑩ は尿素レジンの高温強度を参考のために図示したもので、300°C 以上の抗圧力が極端に低く鋳鉄鉄物用のシェル用結合剤として不適当である。

これに反し試料 No. ⑤ のリグニンレジンの抗圧力曲線は市販一般のレジンの抗圧力曲線に比較して優良なる部類に属し、500~600°C の抗圧力はむしろ最高クラスで、リグニンレジンは耐熱性がないという従来の定説をくつがえす結果となっている。

#### 3.3 热間変形量

熱間加圧変形量のテスト条件は上記熱間抗圧力試験と共通である。

その変形量の最高値は図 3.3 の試料 No. ② に示すとく 3.8% に達するものもあるが、ケイ砂が急速に膨張する 600°C 付近の変

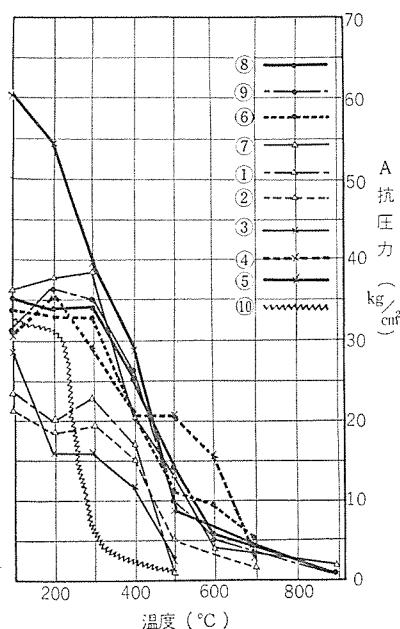


図 3.2 热間抗圧力  
Fig. 3.2 High temperature compressive strength.

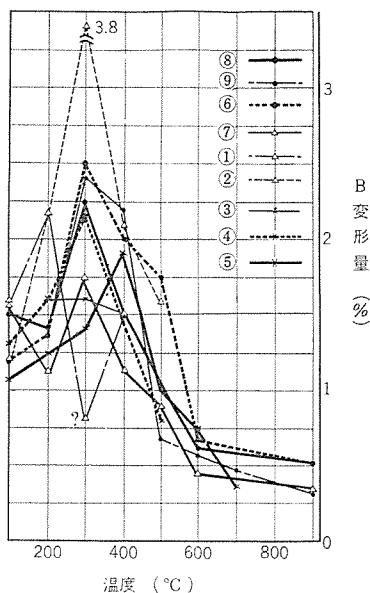


図 3.3 熱間加圧変形量  
Fig. 3.3 High temperature deformation.

形量はいずれも 0.5 % 前後までに低下しており、シェル用骨材にケイ砂を使用した場合にレジン選択のみでは、注湯時の膨張量をその変形能でカバーすることが不可能に近いことを示している。

#### 4. オリビンサンド

シェルモールド用の骨材として従来ケイ砂が主として使用されてきたが、最近はオリビンサンド、ジルコンサンド、カーボンサンド等も注目され特殊鋼、鉄、銅合金等において特殊の用途に採用されるようになった。

このうちでオリビンサンドは国内で生産されるため、(a) 価格も比較的に安く、(b) その供給も容易である、(c) 热伝導率がケイ砂に比べて良い、(d) 热膨張がケイ砂より小さい、(e) ケイ肺病に対して安全性が高い、(f) 比重がケイ砂より大である、等の理由からわれわれは業界に先駆して数年前からシェルモールド作業にオリビン7号を採用してきた。

##### 4.1 オリビンサンドの一般性質

###### (1) 化学成分

オリビンサンド(カルラン岩)のおもな成分はForsterite ( $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$ )であるが、その国内産地は北海道日高地方幌溝産、四国赤石産、東北南羽産の3ヶ所が主たる産地である。このうち幌溝産のものがシャク熱減量も(0.44～0.66)で最も少なく、複用性もよいので幌溝産の東邦オリビンサンドを採用した。その化学的成分は  $\text{MgO}$  (41.20～47.00)  $\text{SiO}_2$  (42.60～48.81)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (0.48～1.31)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (8.76～9.18) である。

###### (2) 比重

オリビンサンドの比重は 2.85～3.65 でケイ砂の比重より約 20 % 大きい。

###### (3) 粒形

オリビンサンドは岩石をインペラーブレーカで破碎したのちにバイブレータスクリーンでフリイ分けたもので、篠岡ケイ砂より角張っているが、コニカルケイ砂よりはむしろすぐれている。

###### (4) 粒度

現用オリビンサンド7号の粒度分布は 65 メッシュ以上 5 % 以下

100 メッシュ 9～19 %, 150 メッシュ 35～45 %, 200 メッシュ 19～29 %, 270 メッシュ 8～18 %, パン 5 % 以下で粒度指数 110～130 程度を標準としている。

#### 4.2 オリビンサンドの高温特性

##### (1) 热膨張

シェルモールドの骨材にケイ砂を使用した場合とオリビンサンドを使用した場合の急熱膨張量は、前者の 0.9 % 以上に対し後者は 0.3 % 以下であり、その比は 3:1 である。

この急熱膨張量 0.3 % 以下という数値は、小形モールド用をシェルモールド法で铸造して、専用機械で加工する場合には、铸造製品の要求寸法精度を確保するための必要にしてかつ十分な数値である。

このほか膨張量が少ないためにケイ砂では製作不可能であった平面部の広い铸物でも、オリビンサンドを採用すれば、ほとんど不良を発生することなくシェル化することができる。

##### (2) 热伝導度および热容量

オリビンサンドの热伝導度はケイ砂のそれの 3 倍に近く、かつ热容量も大きいので铸造製品の铸型ハダを良好にし、かつ内部組織を緻密にする。铸造薄肉铸物のシェルモールド法での铸型ハダはケイ砂を使用の場合に上半と下半分の荒さが異なるが、オリビンサンドを使用の場合には、ほとんどその差は認められず、加工の必要がない。ただし骨材の粒度分布は前述の粒度分布を守ることを条件とし、とくにパンが 10 % を越すとむしろその铸型ハダははなはだしく害される。

耐压铜合金铸物の铸造にオリビンサンドを適用して、以前 30 % 近い不良をほとんど 0 % に近く改良した例も経験している。

#### 4.3 オリビンサンドの欠点

ケイ砂の場合は一般にパウダーレジンサンドよりもコートットサンドの方がレジン添加量同一の場合抗折力が大である。

これに反しオリビンサンドの場合は、コートットサンドの抗折力は新砂使用の条件下ではパウダーレジンサンドの抗折力の 1/2 程度である。

その理由として(a) 現在市販のオリビンサンドは水洗いされていないので砂粒表面に微粉が多く着いている、(b) 砂粒表面に毛細状のキ裂がある、(c) したがって(a) および(b) の理由から砂粒子の吸着水分が多い、(d) 砂粒子表面のヌレが悪い等が考えられる。

これが対策として砂を① 100°C 以上で乾燥する、② 600°C 前後で焼成する等がある。前者では強度が 25 % 上昇し、後者では強度が 50 % 上昇する。ただし普通の状態を湿度 70 %、砂中の水分量を 0.5 % とする。このほか注湯後の黒化した砂を使用すればパウダーレジンサンドに匹敵する程度のコートットサンドはできる。

#### 5. シェルモールド铸造の実用例

シェルモールド铸造の実用例を铸造方案、铸造欠陥とその対策、寸法精度等にかけて詳述するにはかなりの紙面を必要とするので、他の機会にゆずり写真(図 5.1, 5.2, 5.3)を発表するにとどめる。

#### 6. むすび

以上で当社のシェルモールドのうちで主としてリグニンレジンとオリビンサンドについて述べたが、要約すれば次のとくになる。

(1) サルファイトパルプ系から製造したリグニンフェノールレジンは铸造のシェルモールド用として十分使用に耐え、かつ経済性がある。

(2) オリビンサンドは薄肉铸物のシェルモールド用材として有

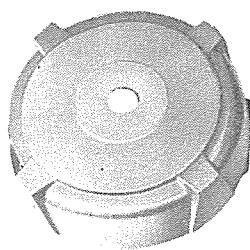


図 5.1 モーターブラケット  
Fig. 5.1 Motor bracket.

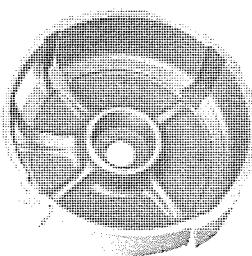


図 5.2 シリンダーカバー  
Fig. 5.2 Cylinder cover.

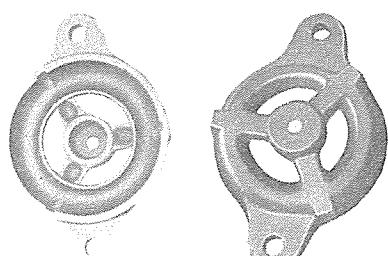
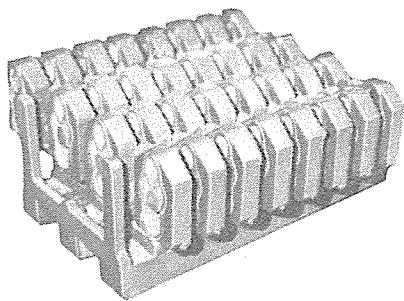


図 5.3 小形 モーターブラケット  
Fig. 5.3 Small motor bracket.



効であり、今後その回収方法の進歩によって経済的価値は増大する。

(3) シェルモールド法は年ごとに鋳型材料のコストダウンによって利用範囲は増大している。

終わりに臨んでこの研究と生産試作を行なうに当って終始ご指導いただいた、名工試鹿取所長、二木技官、高温試験室各位、当所鈴木次長また種々ご援助くださった興国人網 パルプ 株式会社富山工場各位、東邦オリビン株式会社各位、ならびにともに実験を行なった岡島、亀谷、伊藤の3君にあらためて深謝の意を表わす。

#### 参考文献

- (1) 二木、磯谷、太田：名工試報告、VIII, No. 8 (1959).
- (2) 日本学振編：接着剤
- (3) 杉本：合成樹脂と可塑物

#### ~~~~~ 最近における社外講演一覧 ~~~~

年月日	主催または開催場所	演題	講演者	所属場所
37-10-17	中小企業技術職員長期講習(照明)	最近の各種照明施設	小堀富次雄	本社
37-10-18	計測自動制御学会	まだ時間を含む サーボ系の安定限界	大野栄一	研究所
37-10-18	計測自動制御学会	パルス 幅変調による トランジスタ 直流 サーボ 増幅器	大野栄一	研究所
37-10-18	規格協会	技術資料管理の標準化	森 裕治	本社
37-10-18	計測自動制御学会	パルス 波高值電圧計の応用	八島英之	神戸
37-10-19	物理学学会	有機 シンチレータによる中性子と ガンマ 線の識別	大野栄一	研究所
37-10-20	真空協会	固体試料分析用質量分析器 (11)	秦 順也・甲斐潤二郎 尾形善弘・三木秀二郎	研究所
37-10-23	中部電力	AG-2 形取付及び技術説明	武田克己	福山
37-10-24	照明学会北陸支部	最近の生産照明と新光源の応用	小堀富次雄	本社
37-10-24~31	札幌・室蘭	北海道炭坑技術会 スイッチ 講習会	平野琢磨	福岡
37-10-24~26	岐阜経営者協会 C C S 講座	方針	前田幸雄	本社
37-10-25	北陸技術者協会	最近の生産照明と新光源の応用	小堀富次雄	本社
37-10-26	北陸電気使用合理化委員会	最近の生産照明と新光源の応用	小堀富次雄	本社
37-10-26	電気学会	船用自励交流発電機の強制並列投入	元木知春	長崎
37-10-26	電気学会	自励発電機の整流回路について	甲斐 高	長崎
37-10-26~27	熊本大学	電気図学会連合大会	深川吉則	福岡
37-10-27	電気学会	ロープウェイ 卷上機用 リアクトル 制御電機品	中野久夫	長崎
37-10-27	電気学会	モグラモータ	甘粕忠男	長崎
37-10-28	化学会他	交流計算盤による高分子の粘弾性の解析	柴山恭一・森本英男 石黒富士男	研究所
37-10-28	化学会他	パラフェニレン・ジアミン、ヨード 錨合体の電気伝導性について	西崎俊一郎 草川英昭	研究所
37-10-29	市内商工会議所	建築防火と消防設備講習会	為藤武彦	福岡
37-10-30	機械学会	回転円板のくり返し回転停止試験	蘿原智	研究所
37-10-30	中国電力山口支店小郡試験所	特殊積算電力計	林正之	福山
37-11-1	OR 学会	Job Shop における床面積問題に対する待合せ理論の適用	服部 寛	本社

# 耐熱合金メルコロイ-Xの電子顕微鏡的観察

竹内守久\*・中島陽三\*・北風敬三\*

Observations of Heat-Resistant Alloys,  
Melcoloy-X, with Electron Microscope

Research Laboratory

Morihisa TAKEUCHI・Yōzō NAKAJIMA・Keizō KITAKAZE

Structural studies have been made on the precipitation process of nickel-base, heat-resistant alloys. Melcoloy-X, heat treated at various temperatures and length of time, including a solution treatment, a primary aging treatment and a double aging treatment with an electron microscope, electron diffraction and X-ray diffraction methods. The results of experiments have revealed that the secondary precipitated phases in the matrix and grain boundaries are of intermetallic compounds such as Ni<sub>3</sub>(Al, Ti) type, and also that there is distinct correlation between the aging time, temperature and growth of Ni<sub>3</sub>(Al, Ti) phases. Discussion on relationship between the precipitation process and variation of the hardness of alloys during the aging is also touched on as well.

## 1. まえがき

耐熱合金は微量元素を含めて 10 数種にもおよぶ多元素であるために、現われる析出相の種類および分布状態は多種多様であり、これらの析出相は良かれ悪しかれ合金の機械的性質に大きな影響を与える。そのために、Al および Ti の添加により硬化される Ni 基系耐熱合金の組織を電子顕微鏡で観察し、時効処理と機械的強度とを関連づける研究が多くの人々によってなされている。<sup>(1)(2)(3)(4)</sup>

これらを要約すると、以下に示すような結論が得られている。すなわち、結晶粒内に分布する析出粒子は金属間化合物 Ni<sub>3</sub>(Al, Ti) 形の γ' 粒子であり、結晶粒界における析出物は主として複合面心炭化物 Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub> であることが確認されている。そして γ' 粒子の析出量、大きさおよび形状は堅さおよび高温強度を左右し、また結晶粒界における炭化物の析出量、大きさおよび形状はクリープ特性および延性を左右するといわれている。最良の機械的性質を得るために、粒内析出相と粒界析出相とが適当に分布することが必要であり、そのため機械的強度のすぐれたものを得る標準熱処理法として、溶体化処理後 850° と 700°C の 2 回にわけて処理をする 2 段時効処理が一般に行なわれている。

そこで、われわれは当社相模製作所で製造されているメルコロイ-X (インコネルX相当品) を取りあげ、2 種類の溶体化処理を行なったものと、溶体化処理後さらに種々の温度および時間で一連の時効処理を行なったものについて、結晶粒内および粒界での析出状態を電子顕微鏡で観察するとともに、これら析出物を電子回折および X 線回折で測定して、さらに試料の常温における堅さと電子顕微鏡組織との関連を検討した。

## 2. 実験試料および実験方法

### 2.1 試料の化学組成

実験に用いたメルコロイ-X の化学組成は表 2.1 のとおりで、相模製作所において分析された結果である。

### 2.2 試料の熱処理条件

試料の大きさはいずれも 10×20×0.5 mm<sup>3</sup> とした。これらの試料は表 2.2 に示すように、まず溶体化処理を水素中で行ない、その後、10<sup>-3</sup> mm Hg の真空中で時効処理を施した。なお表中 1

表 2.1 メルコロイ-X の化学組成

元素	Wt %	元素	Wt %	元素	Wt %
C	0.015	S	0.001	Cr	14.76
Mn	0.42	Nb	1.01	Fe	7.77
Si	0.24	Ti	2.67	Co	0.17
Cu	<0.005	Al	0.52	Ni	残部

表 2.2 試料の熱処理条件

溶体化処理 (水素中)	温度 (°C)	時効処理 (真空中: 10 <sup>-3</sup> mmHg)				試料記号	
		時 (h)	溶体化処理のまま				
$1,065^{\circ}\text{C} \times \frac{1}{2} \text{ h}$ → 水焼入	600	1,	5,	20,	50,	100	A <sub>60</sub>
	650	1,	5,				A <sub>65</sub>
	700	1,	5,	20,	50,	100	A <sub>70</sub>
	750	1,	5,				A <sub>75</sub>
	800	1,	5,	20,	50,	100	A <sub>80</sub>
	850	1,	5,	20			A <sub>85</sub>
	900	1,	5,	20			A <sub>90</sub>
	950	1,	5,	20			A <sub>95</sub>
	850°C × 20 h 空冷後 700°C × 20 h 空冷					A'	
	850°C × 20 h 空冷後 700°C × 20 h 空冷					B'	
$1,150^{\circ}\text{C} \times 4 \text{ h}$ → 水焼入	600	溶体化処理のまま				B <sub>60</sub>	
		1,	5,	20,	50,	100	B <sub>65</sub>
		1,	5,	20,	50,	100	B <sub>70</sub>
		1,	5,	20,	50,	100	B <sub>75</sub>
		1,	5,	20,	50,	100	B <sub>80</sub>
		1,	5,	20			B <sub>85</sub>
		1,	5,	20			B <sub>90</sub>
		1,	5,	20			B <sub>95</sub>
		850°C × 20 h 空冷後 700°C × 20 h 空冷					B'

段処理後の冷却は真空の状態で炉外に放置して行なった。本文中では表 2.2 に示した処理温度および時間を試料記号をもって区別することとし、とくに時効処理時間は試料記号のあとに ( ) に入れて記入した。たとえば A<sub>70</sub> の 20 時間処理は A<sub>70</sub>(20) のようになした。

### 2.3 電子顕微鏡の試料作製

研磨完了後、2 段時効処理された試料には 35.8% 塩酸を 52%, 61% 硝酸を 10%, グリセリン 38% との混合液を用い、その他の試料には 61% 硝酸を 90%, 41% つ酸 10% との混合液を用いて約 1 分間腐食を行ない、2 段レプリカ法および抽出レプリカ法で電子顕微鏡試料を作製した。

2 段レプリカ法はアセチルローズ膜を用いたクロームシャドウ・カーボン法である。

抽出レプリカ法の場合には、腐食処理された表面組織に直接カ-

ポンを真空蒸着し、その上にコロジオンの層を作つて蒸着膜を保護した。続いてリン酸20%、水80%の混合液中でカーボン・コロジオンの2重膜が試料よりハク離し、液面に浮きだすまで電解腐食(電解条件: 0.1 A/cm<sup>2</sup>, 2.5 V)を行なつた。浮上後液面上の2重膜をすくいあげて蒸留水で洗浄し、つぎに酢酸アルミに浸セキしてコロジオン膜を溶解し、カーボン膜にいた析出物のみを析出物の直接観察および電子回折用の試料とした。

#### 2.4 堅さ測定

ビッカース硬度計(荷重10kg)を用い、室温で各試料の堅さを測定した。

### 3. 実験結果

#### 3.1 溶体化処理後の状態

表2.2に示した処理のうち、溶体化処理されたままの試料A<sub>0</sub>およびB<sub>0</sub>の電子顕微鏡組織を図3.1に示す。いずれの場合もNb(N,C)およびTi(N,C)の炭窒化物が点在するほかは均質な組織を示している。

#### 3.2 1段時効処理後の状態

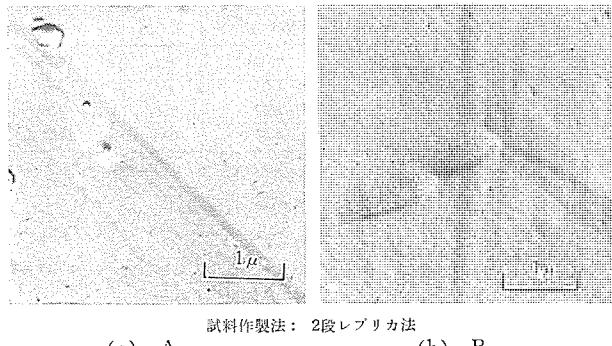


Fig. 3.1 Electron micrographs of solution-treated specimens.

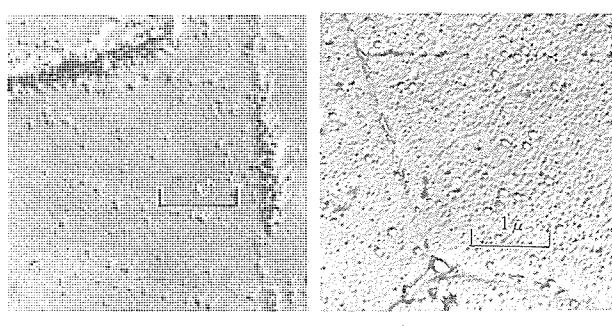


Fig. 3.2 Electron micrographs of aging-treated specimens.

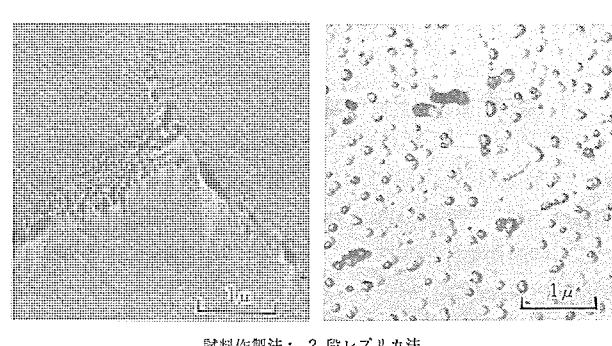


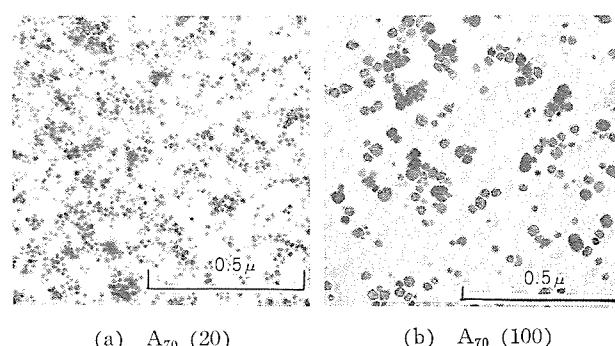
Fig. 3.3 Electron micrographs of aging-treated specimens,

図3.2から図3.6までの電子顕微鏡写真は、1段時効処理された各種試料の結晶粒内および粒界の析出相を2段レプリカ法と抽出レプリカ法で観察した代表的な組織を示す。そのうち図3.4および図3.6は抽出レプリカ法によるもので、析出粒子が凝集した状態に見られるが、これはカーボン膜と析出粒子の密着性が悪くて、析出粒子を抽出する時に粒子が凝集したもので、真的分布状態を示すものではない。

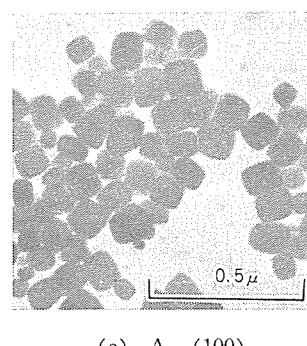
図3.2から図3.6について、まず結晶粒内の析出粒子の析出状態について注目すると、その析出粒子の分布状態に溶体化処理の違いによる差が認められる。すなわち、時効時間の短かい場合において、試料A<sub>75</sub>(1)では図3.2(a)のように、粒内の格子欠陥部が原因と思われる選択的な析出が頭著に認められるが、試料B<sub>75</sub>(1)では図3.2(b)のように双晶境界への析出が認められるのみである。図3.2(a)および(b)の比較から2種の溶体化状態では、それぞれの下部組織にかなりの相違があることがわかる。

しかし、いずれの溶体化処理でも時効析出粒子の成長は700~850°C(図3.3から図3.6)の範囲においてのみ認められ、温度の低い600°Cの時効では図3.5(a)のように粒界の析出物は認められるが、粒内の析出物はあきらかでない。また時効温度が950°Cにあがると、図3.5(d)のようにふたたび炭窒化物およびわずかな粒界析出物のみが認められるようになる。また、図3.4および図3.6に見られるように時効温度700~850°Cの温度範囲で、結晶粒内の析出粒子は時効温度が高くなるほど、また各時効温度で時効時間が長くなるほど大きく成長し、その形状は立方体になってくる。これに対して析出粒子の密度は粒子が大きくなるほど減少している。

表3.1は抽出レプリカ法による粒内析出粒子の観察(図3.4および図3.6)から調べた粒子の大きさを示したものである。この表から推察されるように溶体化処理方法が異なっても、粒子の成長



(a) A<sub>70</sub> (20) (b) A<sub>70</sub> (100)

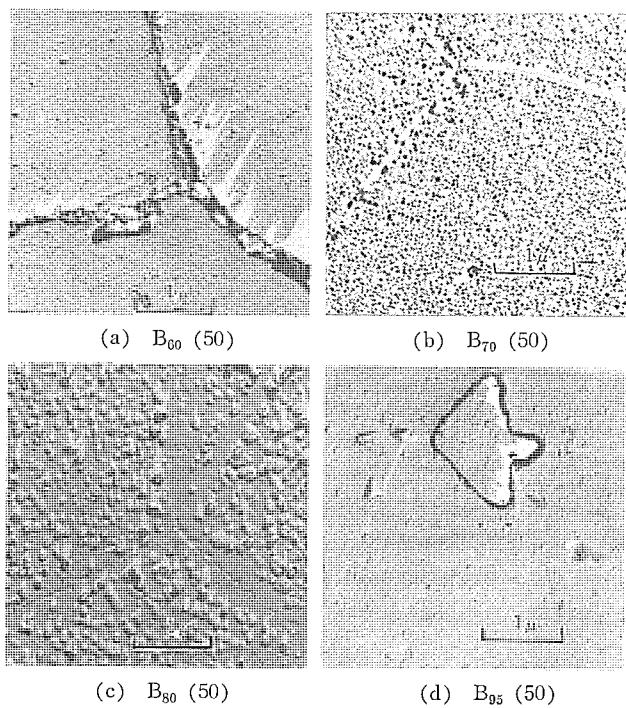


(c) A<sub>80</sub> (100)

試料作製: 抽出レプリカ法

図3.4 時効処理した試料の電子顕微鏡写真

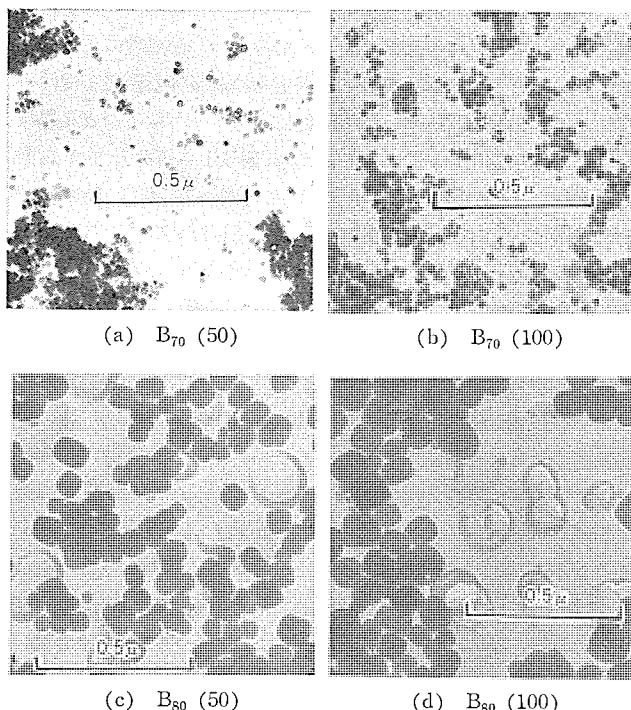
Fig. 3.4 Electron micrographs of aging treated specimens after solution-treated and 1,065°C for 0.5 h, water quenched.



試料作製法：2段レプレカ法

図 3.5 時効処理した試料の電子顕微鏡写真

Fig. 3.5 Electron micrographs of aging-treated specimens after solution treated at 1,150°C for 4 h, water quenched.



試料作製法：抽出レプリカ法

図 3.6 時効処理した試料の電子顕微鏡写真

Fig. 3.6 Electron micrographs of aging-treated specimens after solution-treated at 1,150°C for 4 h, water quenched.

はほとんど同じ程度にある。また時効温度が高い程、粒内析出粒子の成長は速い。

粒内析出粒子の電子回折を実施した結果、図 3.7 に示す回折像が得られた。またこの電子回折像に使用した同じ試料の電解腐食残サを X 線回折し、それらの結果を表 3.2 に示した。この結果から結晶粒内の析出粒子は Ni<sub>3</sub>(Al, Ti) 形の γ' 粒子であることが確められた。

つぎに粒界析出について観察する。1,150°C、4 時間の溶体化処

耐熱合金 メルコロイ-X の電子顕微鏡的観察・竹内・中島・北風

表 3.1 時効処理による粒内析出粒子の成長

試 料	粒内析出粒子直径 (Å)	試 料	粒内析出粒子直径 (Å)
A <sub>70</sub> (20) A <sub>70</sub> (50) A <sub>70</sub> (100)	約 100 前後 100~200 100~400	B <sub>70</sub> (20) B <sub>70</sub> (50) B <sub>70</sub> (100)	100~200 100~300
A <sub>80</sub> (50) A <sub>80</sub> (100)	500~700 800~1500	B <sub>80</sub> (50) B <sub>80</sub> (100)	500~1000 800~1500

表 3.2 粒内析出粒子の電子回折および X 線回折値

面 指 数	面 間 離 (Å)		Bigelow ら <sup>(3)</sup> の実験値 Ni <sub>3</sub> (Al, Ti)	
	実 験 値			
	電 子 線	X 線		
(111)	2.12	2.07	2.07	
(200)	1.80	1.80	1.80	
(220)	1.27	1.27	1.27	
(311)	1.07	1.07	1.07	

格子定数  $a_0 = 3.58 \text{ Å}$

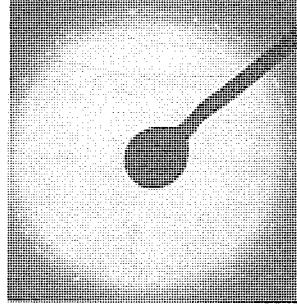
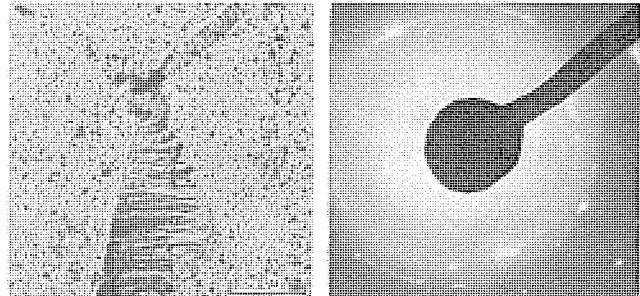


図 3.7 図 3.4 (b) A<sub>70</sub> (100) の結晶粒内析出粒子の制限視野電子回折像

Fig. 3.7 Selected area electron diffraction pattern of precipitate particles formed with in the matrix grains, of Fig. 3.4 (b).



試料作製法：抽出レプリカ法

(a) 電子顕微鏡写真 (b) 制限視野電子回折像

図 3.8 試料 A<sub>70</sub> (50) の電子顕微鏡写真および

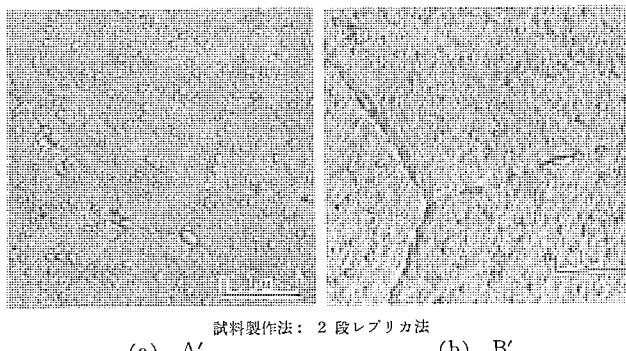
結晶粒界析出相の制限視野電子回折像

Fig. 3.8 Electron micrographs and selected area electron diffraction pattern of precipitated phases in grain boundary for specimen aging-treated 700°C for 50 h, after solution treated at 1,065°C for 0.5 h, water quenched.

理されたものに、時効処理を施して現われる粒界析出物は微小なものしか見られないのに対して、1,065°C、0.5 時間の溶体化処理されたものでは、図 3.8 (a) に示した例からもわかるように 700°C および 750°C の時効処理で、結晶粒界に粒内の析出粒子より大きい粒子と層状不連続析出物が観察された。時効温度 700°C におけるこの粒界析出物の電子回折像は、図 3.8(b) に示すとおりである。これから格子定数を求めた結果はさきの表 3.2 の結果と一致し、結晶粒内の γ' 粒子と同じ結晶構造をもつものであることがわかった。

### 3.3 2 段時効処理後の状態

600°C 以上の使用温度でぐれたクリープ特性を示すといわれて



試料製作法：2段レプリカ法  
(a) A'  
(b) B'

図 3.9 2段時効処理した試料の電子顕微鏡写真  
Fig. 3.9 Electron micrographs of specimens after double aging-treatments, 850°C for 20 h, air cooled, followed by 700°C for 20 h, air cooled.

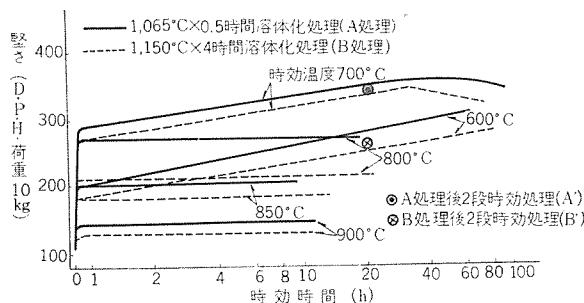


図 3.10 時効時間一堅さ曲線  
Fig. 3.10 Aging time vs hardness curve.

いる 2段時効処理を施した試料について観察した結果が図 3.9 である。試料 A' および B' の結晶粒内にはいずれも大きい粒子と小さい粒子の 2種類の  $\gamma'$  粒子が見られる。図 3.3 および図 3.5 から判断して、これら  $\gamma'$  粒子のうち大きい粒子は 850°C, 20 時間に析出し、小さい粒子は 700°C, 20 時間に析出したものと思われる。結晶粒界の析出については、試料 A<sub>70</sub> (50) (図 3.3 (a)) および図 3.8 (a)) で見られた層状不連続粒界析出相が見られない。

#### 3.4 時効硬化

各試料の常温における堅さをビッカース硬度計で測定し、これを時効時間対堅さ曲線に示したものが図 3.10 である。いずれの時効温度の場合も 1,065°C, 0.5 時間溶体化処理した方が、1,150°C, 4 時間溶体化処理されたものより硬度が大であることを示している。またいずれの溶体化処理でも 100 時間までの時効処理では、時効温度 700°C のものがもっとも堅いことがわかる。 $\gamma'$  析出粒子が観察不可能であった 600°C の時効においても長時間処理(100 時間)では堅さが増し、堅さ約 300 を示すようになる。2段時効処理を施したもの堅さは試料 A' の方が試料 B' よりも高いが、これらの値は 700°C, 20 時間の時効処理を行なった場合に比べ低い値を示している。これは 2段時効処理を施したものの堅さが 1 回目に施した時効温度による堅さにある程度依存するためと考えられる。

### 4. 考 察

以上までに時効処理によって現われた メルコロイ-X の粒内および粒界の析出相を電子顕微鏡の立場から観察するとともに、時効による堅さの変化についても検討してきた。ここでは以上観察した組織および堅さとの関連から耐熱合金として必要な高温強度お

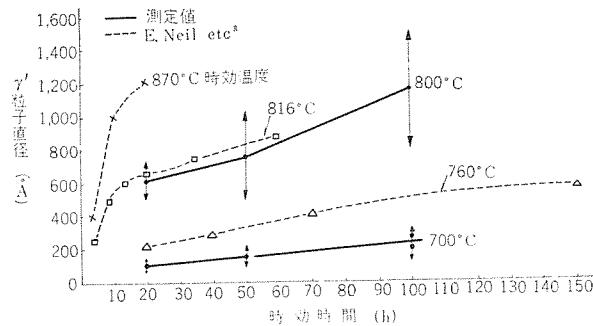


図 4.1 時効による  $\gamma'$  粒子の成長  
Fig. 4.1 Growth of  $\gamma'$  precipitate particles due to aging-treatments.

およびクリープ特性について考察を進める。

溶体化処理後の状態は、Nb(C, N) および Ti(C, N) の炭窒化物が点在するほかは均一な組織であった。これら炭窒化物は安定で、しかも地に対する溶解度がほとんどなく、一部が溶融中に晶出するから大きい角状晶をなして粒内および粒界に分布する。この炭窒化物は後の熱処理によってもほとんど変化しないし、また時効によっても析出しないから、例外もない訳ではないが<sup>(5)</sup>、メルコロイ-X の析出にはあづからないと考えられる。このようにメルコロイ-X の 1 次析出相は、その機械的性質の改善にほとんど影響を与えない。

本実験では室温における堅さのみを測定したので、これを機械的性質の代表として組織と関連づけてみよう。熱処理による堅さの変化は、析出相の形状あるいは析出相の成長等の影響を受けやすいことがわかる。まず、時効温度によって  $\gamma'$  粒子の成長過程がどのような変化を示すかを知るために、表 3.1 の値を E. Neil ら<sup>(8)</sup> の測定値とともに図 3.11 に示した。この図から 700°C 時効処理したものは、700°C 以上の温度で時効処理したものにくらべて  $\gamma'$  相の成長が遅いため、 $\gamma'$  粒子の凝集速度が遅く、この温度より以上の時効処理の試料よりも  $\gamma'$  粒子の分散が細かく、粒子の密度が密であることがわかった。このことは図 3.3 (a) および図 3.5 (b) の組織にもみられたとおりである。

さらに時効温度の低い 600°C で時効した場合には、 $\gamma'$  相の析出速度が非常におそくなる。たとえば、時効処理 50 時間の場合について考察してみると、600°C で時効した場合は、800°C の時効処理試料よりは堅いが 700°C で処理した場合よりは低い。これを図 3.5 (a), (b) および (c) とで比較すると、600°C 時効の場合図 3.5 (a) には粒界に多くの粒状または層状不連続の析出相が認められるが、粒内には析出相が観察されない。800°C 時効処理、図 3.5 (c) では粒界に大きな粒状析出相が少数認められ、粒内の  $\gamma'$  析出粒子は約 700 Å 程度に成長している。これに対し、700°C の時効処理図 3.5 (b) の場合は、粒界および粒内に析出粒子が細かく密集して分布する組織を呈している。600°C の硬化は粒界析出物がそれほど影響しているとも考えられず、おそらく G.P. 帯のようなものが形成され<sup>(9)</sup> 硬化しているものであろう。これは 600°C の 50 時間時効の堅さが 700°C 時効の 0.5 時間程度の堅さにあたり、700°C 時効でもこの程度ではほとんど  $\gamma'$  粒子は観察されていないことからも推察される。600°C 時効処理も 100 時間処理することによって  $\gamma'$  粒子が観察され、700°C 時効処理によって得られる最高の値までも堅さが増加する。過時効は認められないでの、さらに長時間の処理を行なえば、いくぶんかはさらに硬化することも期待できる。しかし実用的にはこのように長時間の処

理を必要とする 600°C の時効温度は適当なものとはいえない。

このように合金の堅さは、時効初期には G.P. 帯によって、その後には粒界および粒内の析出相の分布および形状によって変化を受ける。また堅さにすぐれた試料が必ずしもクリープ特性にもすぐれているとは限られていない。高温中での使用中に変化を受けやすい析出相は好ましくない。メルクロイーX の粒内および粒界に析出する Ni<sub>3</sub>(Al, Ti) の γ' 粒子は、他の耐熱合金に析出する析出相(たとえば M<sub>6</sub>C, FeCr, Ni<sub>3</sub>Ti, Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub>, Co<sub>3</sub>Ti, FeCrMo 等) より温度依存性が非常に少なく、高温でも軟化しにくいとされている<sup>(6)</sup>。しかし、室温で硬化にあづかった G.P. 帯のようなものが、そのまま高温長時間の使用に対して効果を示すかいかは疑問である。さらに安定な析出相の形にしておくのが適当であろう。

2 段時効処理法は粒界に現われる層状不連続析出相を押えて粒状析出相を析出させ、粒界析出相の分布状態や量を変えてしまうこと、および粒内の γ' 粒子を大小 2 種類の分布にすることがわかった。室温における堅さもほぼ 2 種の時効による堅さの平均値を示している。粒状粒界析出相はクリープ中に生ずる粒界割れや空孔の核発生およびそれらの成長速度を小さくするため<sup>(7)</sup>、クリープ特性を良くするが、層状不連続粒界析出物および粒界に細かい粒子が析出している時には、クリープ特性を悪くするといわれ<sup>(8)</sup>。2 段時効処理はこの点から考えても、クリープ特性を改善する有効な方法である。最良の機械的性質を得るには適当な粒内析出相と粒界析出相の分布を必要とし、とくに粒界析出相の形状および量は重要な働きをするので注意する必要がある。

## 5. む す び

メルクロイーX の溶体化処理および時効処理の相違によって現われる結晶粒内および粒界の析出相状態の変化を、電子顕微鏡および堅さの変化から観察した結果、つぎのことが確認された。

(1) 1,065°C, 0.5 時間と 1,150°C, 4 時間溶体化処理を施した試料は、いずれも少量の炭窒化物のほかは完全に固溶した均一な組織であるが、下部組織にはかなり相違がある。

(2) 結晶粒内の析出粒子は 650~850°C の温度範囲の時効処理によって容易に認められる。600°C の時効では、堅さの増加に対応する粒内析出粒子は長時間時効まで観察されない。時効温度の上昇にともない粒内析出粒子は大きく成長するが、900°C の時効ではほとんど粒内析出粒子は認められず、また堅さの増加も

認められない。

(3) 析出粒子は時効時間とともに成長し、また時効温度が高くなるほど大きく成長する。

(4) 析出の初期には粒界および粒内の下部組織に偏因する選択性的析出が認められる。

(5) カーボン量 0.015% の本試料では(一般には 0.05% 程度含む)、粒内および粒界の析出相はすべて Ni<sub>3</sub>(Al, Ti) 形の γ' 相であり、複合面で炭化物 M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> は検出されなかった。

(6) γ' 相が層状の粒界析出相として顕著に現われるのは、1,065°C, 0.5 時間溶体化後 700°C 前後の温度で時効処理した場合である。1,150°C, 4 時間溶体化後 600°C および 650°C の時効処理で、層状粒界析出相はごくわずかであるが認められる。

(7) 1,065°C, 0.5 時間溶体化の試料もまざ 850°C の時効処理を行ない、一部 γ' 相を析出させた後であれば、700°C の時効処理を行なっても層状不連続粒界析出相は認められない。

最後にこの実験の遂行にあたり、終始ご指導賜った材料研究室森田室長および野口主任研究員に謝意を表する。また、メルクロイーX をご提供いただいた相模製作所勝田技師にお礼を申し上げる。

(昭 37-12-3 受付)

## 参 考 文 献

- (1) J.R. Mihalisin, K.G. Carroll: ASTM Special Technical Publication No. 245 p. 68 (1958)
- (2) W.C. Bigelow, J.A. Amy, C.L. Corey, J.W. Freeman: ASTM Special Technical Publication No. 245 p. 73 (1958)
- (3) W.C. Bigelow, L.O. Brockway, J.W. Freeman: ASTM Special Technical Publication No. 245 p. 88 (1958)
- (4) ASTM Special Technical Publication No. 262 p. 3 (1959)
- (5) 今井・増本: 鉄と鋼 41 1689 (1961)
- (6) W. Betteridge, A.W. Franklin: J. Inst. Metals, 85 473 (1957)
- (7) M. Kaufman, A.E. Palty: Trans. AIME. 218 107 (1960)
- (8) Neil E. Rogen, Nicholas J. Graut: Trans. AIME 218 180 (1960).
- (9) J. Manence: Acta Met., 7 124 (1959).

## ==== 最 近 に お け る 社 外 寄 稿 一 覧 ====

年月日	寄 稿 先	題 名	執筆者	所属場所
37-9-8	電気関係学会関西支部連合大会	サイマルティニアスローピング 追尾装置の受信機	若田和明・近藤輝夫 石井栄一	無線機
37-9-8	電気関係学会関西支部連合大会	サイマルティニアスローピング 方式追尾装置のシステム	渡部優・若田和明 樋本俊弥	無線機
37-9-8	電気関係学会関西支部連合大会	サイマルティニアスローピングアンテナ	渡部優・若田和明 竹内政和・篠原英男	無線機
37-9-8	電気関係学会関西支部連合大会	ターンスタイル 円偏波 ダイポール	渡部優・若田和明 篠原英男	無線機
37-9-8	電気関係学会関西支部連合大会	追尾 アンテナ の油圧駆動の問題点	渡部優・若田和明 遠藤義昭・石井康一	無線機
37-9-9	電気関係学会関西支部連合大会	二次閾数発圧器	大鳥羽幸太郎 石田哲爾・鳥居健太	無線機
37-9-10	電気現場新技術	大容量発電機運搬上の注意	山本広志・松尾昇	長崎
37-9-11	エレクトロニクス	S, C, R. ゲート回路	加藤又彦	伊丹

## 2 方向性ケイ素鋼板の試作（加熱ふんい気の影響）

野口英男\*・中島陽三\*・長谷川邦弘\*・三田重義\*

### Trial Manufacture of Double-Oriented Silicon Steel (Effect of Annealing Atmosphere)

Research Laboratory

Hideo NOGUCHI・Yōzō NAKAJIMA・Kunihiro HASEGAWA・Shigeyoshi MITA

Effect of annealing atmosphere has been studied on (100) [001] secondary recrystallization in cold-rolled commercial silicon steel of 0.05 mm thick. As a result, vacuum of about  $10^{-3} \sim 10^{-2}$  Torr. has been found excellent as annealing atmosphere to develop (100) [001] secondary recrystallization texture so as to obtain double oriented silicon steel. Vacuum to this extent is available by means of rather simple evacuating system. This may help put the above process to industrial practice. The availability of double oriented silicon steel is a great contribution to the manufacture of electric machinery.

#### 1. まえがき

現在広く電気機器に使用されている方向性ケイ素鋼板は、金属学的には(110) [001]で表わされる再結晶集合組織(いわゆる Goss Texture)からなりたち、鋼板の圧延方向のみに磁化容易方向を持っている。これに対し(100) [001]と表わされる再結晶集合組織(いわゆる Cubic Texture)をもったケイ素鋼板を製造するならば、その鋼板は圧延方向のほかにこれと直角の方向にも磁化容易方向を持つので、短冊形・L形・U形・E形などに打抜いて使用することができ、さらに今までの方向性ケイ素鋼板と異なり磁化困難方向<111>を圧延面に持たないので、圧延面内における各方向に対する特性の差が小さくなり、回転機のごとく円形や扇形の打抜鉄心として用いる場合にも有利である。

このような利点を有するところから、近年、(100) [001]集合組織をもった2方向性ケイ素鋼板の製造方法に関する研究が各々において盛んに行なわれてきた。そのなかで、F. Assmusなどは薄いケイ素鋼板にあっては、結晶粒の表面エネルギーが関係する2次再結晶により(100) [001]集合組織が得られることを最初に認め、その場合の加熱ふんい気として用いる水素中には酸素がきわめて少ないことが必要であると報告した<sup>(1)(2)</sup>。これに対し、特殊な鋳造法による製造方法を研究していたC.G. Dunnらは、(100)面の表面エネルギーが他の結晶面に比べて小さくなるためには酸素の存在が必要であることを認め、さきのF. AssmusおよびK. Detertらの結果は試料中の酸素の過渡的な働きによるものであり、彼らの方法が再現性を欠くのはそのためであろうと推論した<sup>(3)(4)</sup>。

この問題は表面に関する現象であるから、試料中の酸素よりも加熱ふんい気中の酸素の方がより安定した効果を与えるであろうことは容易に推測できる。われわれは厚さ0.05 mmのケイ素鋼板について(100) [001]2次再結晶におよぼす加熱ふんい気の影響をしらべ、つねに(100)面の表面エネルギーが最小に保たれるような条件を求めた。その結果、ある範囲の真空度の真空ふんい気中における加熱により確実に(100) [001]再結晶集合組織が得られることを見いだした。

#### 2. 試料および実験方法

##### 2.1 試料の調整

原材料としては厚さ0.35 mmの市販の1方向性ケイ素鋼板(アムコ社製6X)を用いた。

鋼板は1回の冷間圧延、あるいは中間焼純(700°C, 30分)をはさむ2回の冷間圧延により厚さ約0.05 mmの薄板に圧延した。この2種類の試料を以下それぞれ試料Aおよび試料Bと記す。

##### 2.2 熱処理方法

各試料はトリクロールエチレンにより脱脂した後、水素中あるいは種々の真空度の真空中において加熱した。水素中加熱は硫酸、白金アスペストおよび液体窒素トラップにより純化した水素の流れる、内径約35 mmの焼結アルミナ管中において、耐熱合金製ポート上に試料をのせて行なった。

真空中加熱はおもに内径約20 mmの透明石英管を用いて行なった。炉内の真空度は排気能力の調節により変化させた。すなわち、回転ポンプと油拡散ポンプとの使用により $2 \sim 4 \times 10^{-4}$  Torr.、回転ポンプのみの使用により $4 \sim 6 \times 10^{-3}$  Torr.を保ち、回転ポンプの断続的な運転により $0.6 \sim 2 \times 10^{-1}$  Torr.を得た。以下便宜上それぞれの場合を $3 \times 10^{-4}$  Torr., $5 \times 10^{-3}$  Torr.および $1 \times 10^{-1}$  Torr.の真空度と記す。真空度の測定は試料加熱部と排気ポンプの間に取付けられたサーミスタ真空計および電離真空計により行なった。装置の真空漏れ試験において排気回路をシャットした後の真空度の低下は1分間に約 $1 \times 10^{-3}$  Torr.であった。また磁気的性質の測定を目的とする大きな寸法の試片が必要な場合は、ステンレス製の内径約250 mmの真空炉を使用した。この炉では回転ポンプのみの排気により約 $3 \times 10^{-2}$  Torr.の真空度がたもたれた。

試料あるいは炉内の吸着ガスの影響を除くために、各ふんい気中での試料加熱速度は約300°C/hとした。あらかじめ定めた温度に達した後の保持時間を加熱時間とし、規定の時間の後、炉内の低温部に試料を移動して冷却した。ただしステンレス製真空炉使用の場合は約200°C/hで炉冷した。

##### 2.3 金属学的調査

2次再結晶の発達状況を、加熱中におこる熱腐食あるいは過硫酸アンモニウム飽和水溶液を用いて腐食した面のマクロ組織の観察により調査した。また結晶粒の方位を、過硫酸アンモニウム飽和水溶液による食像の顕微鏡観察あるいはX線ラウエ回折像により検討した。さらに熱腐食の程度を加熱前後の重量変化の測定によってもしらべた。また加熱による試料中の酸素量の変化を知るために真空溶融法によるガス分析を行なった。

##### 2.4 磁気特性測定

それぞれ所定の加工と熱処理を行なった薄い帶状の材料から、磁気トルク測定用として径20 mmの円板を打抜き、また磁化特

性測定用試料は圧延方向に長い幅 10 mm の帯を外径 23 mm 内径 20 mm の巻鉄心にした後、それを純水素中で 800°C 3 時間ヒズミ取り焼鈍した。

磁気トルクは 5000 Oe の磁界中に上記円板試料を置いて、自動記録磁気トルク計を用いて測定した。また磁化特性は上記巻鉄心試料に所要の 1 次および 2 次巻線を施し、直流記録磁束計を用いて（初磁化曲線ならびに最大磁化力  $H_m$  が 1 Oe および 10 Oe の時のヒステリシスループ）測定した。

### 3. 実験結果

#### 3.1 1 次再結晶

1 次再結晶がおこるためには、正常な結晶成長が何かの原因により停止することが必要である。厚さが 0.05 mm 付近の薄板では、K. Detert らが報告しているように<sup>(2)</sup>、試料の厚さによる制限を受けて正常な結晶成長は停止しこの条件は満たされる。

本報告の試料は厚さによる制限のほかに、1 方向性材料すなわち (110) [001] 集合組織の板を素材としているので、1 次再結晶組織も (110) [001] に近い結晶粒が多く、集合組織による正常な結晶成長の制限が働くことも考えられる。しかし、この集合組織による効果がなくともよいことは中間焼なまし条件を変え、あるいは無方向性の鋼板を素材として別に行なった薄板についての実験により確かめられたので、この報告では、加熱温度が 1,100°C 以下の時には 1 次再結晶粒度が 0.2 mm 以下にたもたれたことをしるし、その方位にはふれない。

#### 3.2 マクロ組織による 2 次再結晶の観察

マクロ組織の観察により水素中あるいは各種の真空中での 2 次再結晶の発達状況をしらべた。その結果、A・B 試料のいずれについても、1,050°C 以下の加熱温度ではどのふんい気中でも 2 次再結晶は認められなかつたが、加熱温度が、1,100°C 以上になるとふんい気の種類によっては 2 次再結晶が認められた。

すなわち、水素中あるいは  $3 \times 10^{-4}$  Torr. の真空中では加熱にともなう急激な変化は認められなかつたが、 $5 \times 10^{-3}$  Torr. あるいは  $1 \times 10^{-1}$  Torr. の真空中では特定の結晶粒の選択的成長、すなわち 2 次再結晶が進行した。ただし  $5 \times 10^{-3}$  Torr. 中では 2 次晶は試料のほとんど全領域をおおつたが、 $1 \times 10^{-1}$  Torr. 中では部分的な発達にとどつた。図 3.1 に

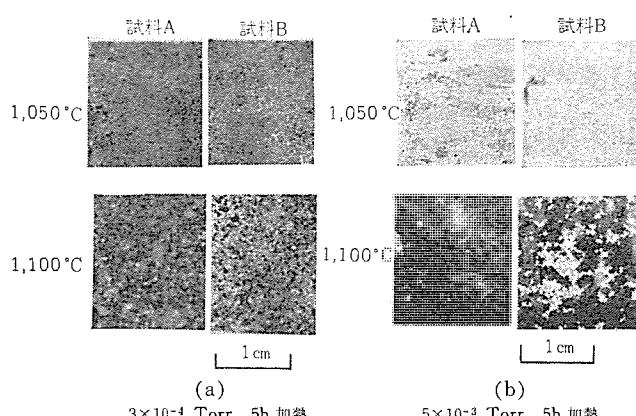


図 3.1 マクロ組織による 2 次再結晶に対する加熱ふんい気の効果の検討 ( $\times 1$ )

Fig. 3.1 Macroscopic examination of secondary recrystallization in the specimens, annealed under different atmospheres.

$3 \times 10^{-4}$  Torr. 中および  $5 \times 10^{-3}$  Torr. 中加熱後のマクロ組織を示す。この図では試料面に (100) 面が平行な結晶が占められている部分は暗黒部となるように照明されている<sup>(1)</sup>。

$5 \times 10^{-3}$  Torr. 中で 2 次再結晶の完了に必要な時間は試料 A では 1,100°C 加熱の場合約 5 時間、1,150°C の場合は約 2 時間であった。試料 B はこれよりやや長時間の加熱を必要とし、1,100°C の場合約 6 時間、1,150°C の場合約 3 時間であった。

加熱温度 1,150°C 以上では、水素中あるいは  $3 \times 10^{-4}$  Torr. の真空中にあっても、長時間の加熱により結晶粒はやや粗大化した。しかしその場合の結晶方位には、はっきりとした選択方位は認められなかつた。

2 次再結晶がおこる真空度の範囲は、その限界を明確に求めることはできなかつたが、大形真空炉を用いて処理した場合に  $3 \times 10^{-2}$  Torr. の真空中で 2 次再結晶が完了したことからみて、すくなくとも  $5 \times 10^{-3} \sim 3 \times 10^{-2}$  Torr. の範囲を含むものと考えられる。

なお 1,200°C 以上の高温での加熱あるいは 10 時間以上におよぶ長時間の加熱は 2~3 の例について実施したのみであるが、高温あるいは長時間の加熱によりとくに変わつた不連続的な変化は認められなかつた。

#### 3.3 热腐食像および化学腐食像

加熱中に熱腐食により生ずる表面の起伏は、結晶面の表面エネルギーと密接な関係があるとされている。すなわち、粒界あるいは転位等の欠陥部のくぼみのほかに、結晶面指数により、表面エネルギーが変わるため表面に起伏が生ずる場合がある。

図 3.2 (a) は 2 次再結晶の完了近い試料 B の表面像であるが、倍率をあげた図 3.2 (b) にみられるような表面起伏を持つ結晶粒が、試料の全領域をおおいつくそうとしていることがわかる。こ

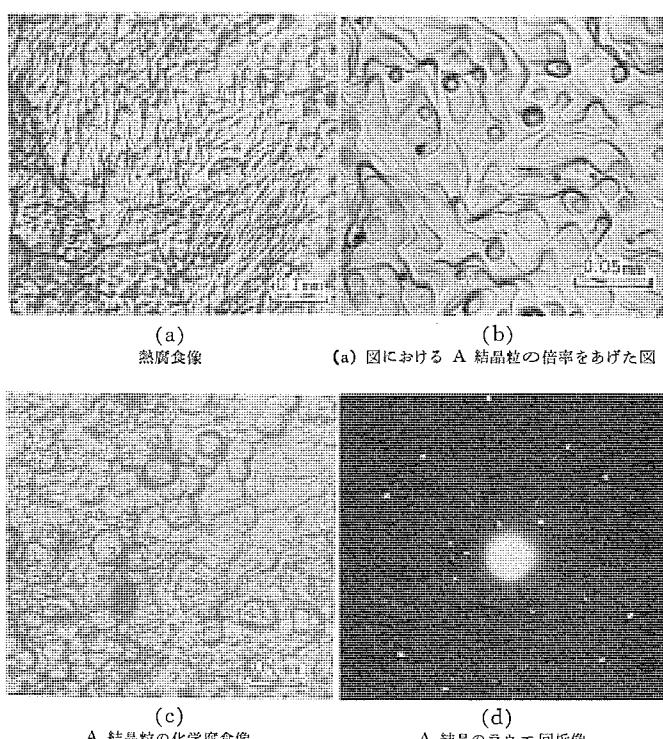


図 3.2 試料 B における熱腐食像、化学腐食像およびラウエ回折像による 2 次再結晶粒の観察 ( $5 \times 10^{-3}$  Torr. 中 1,100°C, 5h 加熱後、圧延方向は上下方向に平行)

Fig. 3.2 Thermal striations, chemical etch pits and X-ray lane pattern in secondary grain of specimen B, annealed at 1,100°C for 5 hours in  $5 \times 10^{-3}$  Torr. rolling direction is up and down in photograph.

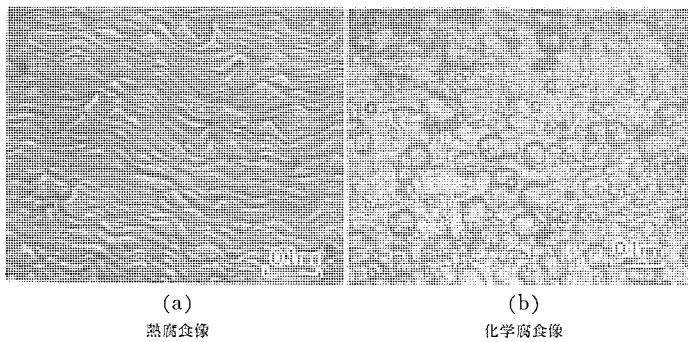


図 3.3 試料 A における 2 次晶の熱腐食像および化学腐食像  
( $5 \times 10^{-3}$  Torr. 中 1,100°C, 5h 加熱)

Fig. 3.3 Thermal striations and chemical etch pits in secondary grain of specimen A, annealed at 1,100°C for 5 hours in  $5 \times 10^{-3}$  Torr.

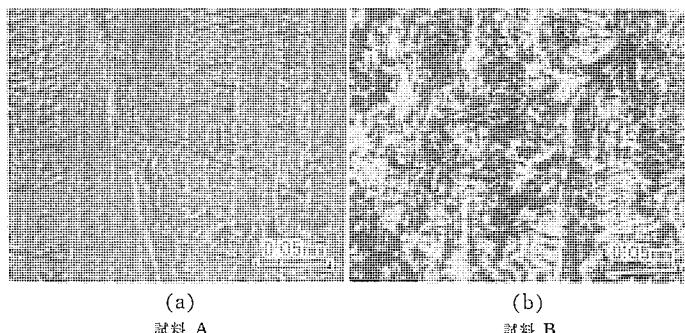


図 3.4 A および B 試料の加熱前の表面状態の比較

Fig. 3.4 Comparison of surface condition of A and B specimens, before annealing.

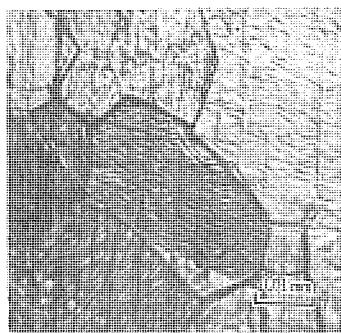


図 3.5 急速に移動しつつある粒界近くの熱腐食像  
(試料 A;  $5 \times 10^{-3}$  Torr. 中 1,150°C, 3h 加熱)

Fig. 3.5 Thermal striation about fast migrating boundary. (specimen A; annealed at 1,150°C for 3 hours in  $5 \times 10^{-3}$  Torr.)

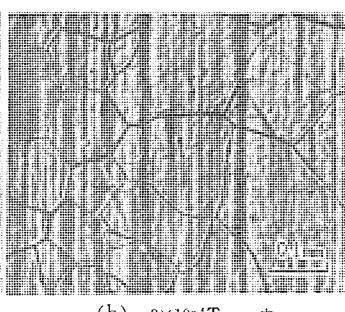
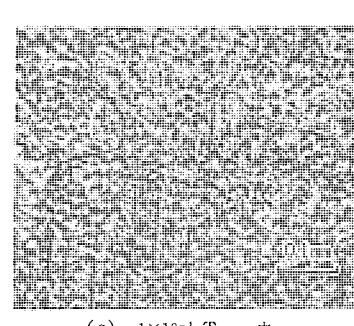


図 3.6 2 次再結晶が発達しないふんい気中の熱腐食像  
(試料 A; 1,100°C, 5h 各ふんい気中加熱)

Fig. 3.6 Thermal striations when the secondary recrystallization does not develop (specimen A; annealed at 1,100°C for 5 hours in hydrogen(a),  $3 \times 10^{-4}$  Torr.(b), and  $1 \times 10^{-1}$  Torr.(c).)



の結晶粒は図 3.2(c) の化学腐食像および図 3.2(d) のラウエ像に示されるように (100) [001] に近い方位を持っている。試料 B にあっては 2 次晶はすべて図 3.2(b) のような表面起伏を持ち、その結晶方位は (100) [001] に近い。このしま模様は (100) 面が露出されたことを表わし、(100) 面の表面エネルギーが小さいために、2 次再結晶がおこるとする考え方と一致する。

試料 A にみられる 2 次結晶の表面像は試料 B のそれと異なり図 3.3(a) のようであった。これは図 3.4 に示したように加熱前の試料の表面状態の違いによるものと考えられる。すなわち試料 B では中間焼純により結晶粒を、いったん小さくした後圧延しているので、高圧延率の試料 A に比し表面のなめらかさの点で劣る。図 3.1(b) にみられる 2 次結晶の成長速度の相違もここに帰因するのであろう。一方化学腐食像には図 3.2(c) と図 3.3(b) に示したように試料 A と B との違いは認められなかった。

以上のべたように、熱腐食像の観察により結晶粒の方位のあらましを知ることが可能であるが、熱腐食像は形成されるのに時間がかかるので、移動しつつある粒界の近くでは、図 3.5 に示したようにしま模様が図 3.3(a) に比べてはっきりしないこともある。

以上述べたのは 2 次再結晶がおこる場合、すなわち  $5 \times 10^{-3}$  Torr. 中で加熱されたものの場合であるが、これに対し上記以外の 2 次再結晶が起らぬふんい気中のものでは表面像もまた違った様子を示す。

まず水素中加熱の場合を示せば図 3.6(a) のとおりであり、結晶面を現わす起伏はまったく認められず、粒界のくぼみも少ない。また  $3 \times 10^{-4}$  Torr. 中で加熱されたものは図 3.6(b) のように (100) 面を現わすしま模様は  $5 \times 10^{-3}$  Torr. 中のものほど、せん鋭ではない。一方、2 次結晶の発達が不完全であった  $1 \times 10^{-1}$  Torr. 中加熱のものの表面像は図 3.6(c) のようであった。酸化物と推定される斑点<sup>(5)</sup>が多いが、 $5 \times 10^{-3}$  Torr. 中のものと同様の (100) 面を現わすしま模様をもった結晶粒(矢印)がところどころに認められ、その結晶粒には酸化物が少ない。

表面像のほかに熱腐食の程度を表わすものとして、加熱による重量減少を試料 A について調べた結果を表 3.1 に示す。水素中加熱では重量変化が認められず、2 次再結晶がもっとも激しくおこる条件、すなわち  $5 \times 10^{-3}$  Torr. 中加熱での重量減少が最大であった。

### 3.4 加熱中の酸素量の変化

(100) [001] 結晶粒の成長に与える加熱ふんい気の影響は酸素原子の働きによるものと考えられる。この点を検討するために加熱前後の試料中の酸素量を分析した結果を表 3.2 にしめす。

表 3.1 热腐食による重量変化  
(試料 A, 1,100°C, 5 h 加熱)

加熱ふんい気	加熱前重量 (mg)	加熱後重量 (mg)	単位面積当たり変化 (mg/cm <sup>2</sup> )
水素中	458.7	458.7	$0.0 \times 10^{-1}$
$3 \times 10^{-4}$ Torr.	456.3	454.5	$-0.9 \times 10^{11}$
$5 \times 10^{-3}$ Torr.	453.8	448.7	$-2.7 \times 10^{-1}$
$1 \times 10^{-1}$ Torr.	456.4	452.9	$-1.8 \times 10^{-1}$

表 3.2 加熱ふんい気による試料中酸素量の比較 (重量 %)

試 料	加熱前	1,050°C, 5h 加熱				1,100°C, 5h 加熱				1,150°C, 5h			
		H <sub>2</sub>	3×10 <sup>-4</sup> Torr.	5×10 <sup>-3</sup> Torr.	1×10 <sup>-1</sup> Torr.	H <sub>2</sub>	3×10 <sup>-4</sup> Torr.	5×10 <sup>-3</sup> Torr.	1×10 <sup>-1</sup> Torr.	3×10 <sup>-4</sup> Torr.	5×10 <sup>-5</sup> Torr.		
A	0.022	0.014	0.010	0.013	0.022	0.013	0.010	0.008	0.021	0.013	0.015		
B	0.023	0.015	0.007	0.019	0.025	0.014	0.011	0.016	0.015	0.016	0.015		

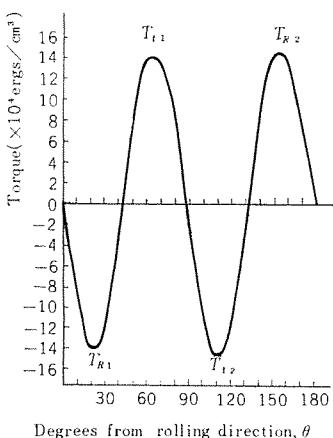
図 3.7 磁気トルク曲線の例  
(試料の圧延方向を 0°として書き始めた)

Fig. 3.7 An example of magnetic torque curve.

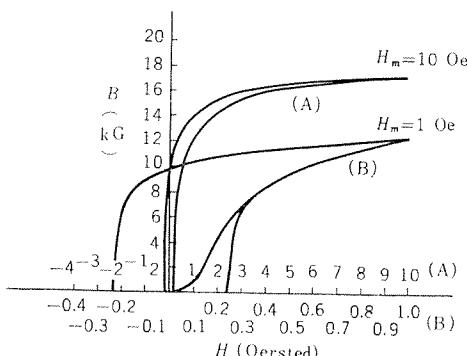


図 3.8 直流磁化曲線の例

Fig. 3.8 An example of DC magnetizing curve.

表にみられるように 2 次再結晶がおこる場合 ( $5 \times 10^{-3}$  Torr.) とおこらない場合 (水素,  $3 \times 10^{-4}$  Torr.) との間には特別な差は認められなかった。しかし、表面エネルギーに関与するのは表面の酸素のみであるのに対し、工業用ケイ素鋼板を素材とするこの試片は全体の酸素量がかなり多いので、この結果から表面の酸素吸着状態を検討するのは不適当であろう。むしろ、平衡定数から考えると水素中加熱は還元性ふんい気であるが、真空中加熱ではこの実験に用いたいすれの真空度でも酸化性ふんい気であるにもかかわらず、 $5 \times 10^{-3}$  あるいは  $3 \times 10^{-4}$  Torr. 中では酸素は焼純中に増加せず逆に減少することが注意をひく。熱力学的には SiO として放散すると考えるのがもっとも妥当であるが、図 3.6 (c) に見られるように (100) 面が他の結晶面に比べて清浄であることから、鉄の蒸発が酸素を伴うことも考えられる。

### 3.5 磁気特性

以上の実験結果にもとづき、幅約 50 mm の帯状の試料 A, B(ただし、この試料 B の中間焼純温度は 1,100°C である)を 2.2 に述べた炉内に入れ、約  $3 \times 10^{-2}$  Torr. の真空中で 1,125°C 5 時間加熱し炉冷したものを用いて、磁気トルク曲線と直流磁化曲線とを求めた。

図 3.7, 図 3.8 はそれらの一例で、表 3.3 および表 3.4 にこれら曲線から所要項目の数値を読みとって示した。また表 3.3 の

表 3.3 磁気トルク特性

試 料	$T_R$ ( $10^4$ erg/cm <sup>3</sup> )	$T_t$ ( $10^4$ erg/cm <sup>3</sup> )	$T_t/T_R$	$T_R/T_s$
A	11.0	10.1	0.92	0.61
B	16.2	16.0	0.99	0.90

注  $T_R$ : 広延方向から 1番目と 4番目のせん頭値の平均 $T_t$ :

" 2 "

3 "

"

"

 $T_s$ : 3% Si-Fe の (100) [001] 単結晶のせん頭値:  $= 18 \times 10^4$  erg/cm<sup>3</sup>

表 3.4 直流磁化特性

試 料	$\mu_m$	$B_1$ (kg)	$B_{10}$ (kg)	$B_{110}$ (kg)	$H_{c10}$ (Oe)
A	24,000	12.5	17.5	10.8	0.21
B	23,000	12.2	17.3	10.8	0.24

注  $\mu_m$ : 最大透磁率 $B_1$ : 1 Oe における磁束密度 $B_{10}$ :

" "

 $B_{110}$ : 最大磁化力 10 Oe から減磁した時の残留磁束密度 $H_{c10}$ : " " 保磁力

$T_t/T_R$  および  $T_R/T_s$  は、それぞれ試料内の (100) [001] 集合組織のそろい方およびその量を推定する目安として示した。

これらの図表から、厚さ 0.35 mm のものを 1 回の冷間圧延によって厚さ 0.05 mm にした試料 A と、途中に中間焼純工程を入れた試料 B とを比較すると、直流磁化特性では 2 試料の間には差異はほとんど認められなかったが、磁気トルクに明らかな差異が認められた。すなわちわれわれの 2 次再結晶熱処理方法においては、適当な中間焼純をはさんで 70% を越えない冷間圧延を繰りかえしたものの方が、試料中の (100) [001] 集合組織のそろい方が良く、(100) [001] 単結晶により近い多結晶材料が得られることがわかる。

この試料 B の磁気トルクの値は、多結晶の 2 方向性ケイ素鋼板の値としては、きわめて高いものである。図 3.7 のトルク曲線および図 3.2 (d) のラウエ回折像からもわかるように、結晶の <100> 軸が圧延方向から、また {100} 面が圧延面から多少傾いていることを考慮に入れれば、集合組織の量はきわめて多くおそらく 95% 以上に達しているものと考えられる。

なお、表 3.4 の磁化特性は満足し得る線には達しておらず、とくに保磁力の値はやや大である。しかし、多くの人の結果においても、板厚が 0.05 mm 程度になると、厚い場合に比して保磁力が大となっており（この合金では 0.1 mm 以下の厚さになると板表面の欠陥などによって、磁壁移動が妨げられるためと考えられている<sup>(6)</sup>），それらに比してそれほど悪くはない。

## 4. 検 討

ケイ素鋼板における (100) [001] 2 次再結晶は、結晶面指数による表面エネルギーの相違と関係し、またその面指数と表面エネルギーの関係は試料表面の不純物原子によって変化するといわれている。われわれは加熱ふんい気を変化させる実験によりこれをたしかめた。すなわち、一般に行なわれている水素あるいは高真空のふんい気中では (100) [001] 2 次再結晶が起らぬ試料も、 $5 \times 10^{-3}$  ~  $3 \times 10^{-2}$  Torr. 付近の真空中では 2 次再結晶を起こすことがわかった。この時熱腐食により (100) 面を露出することによりできた

表面像が示され、(100)面の表面エネルギーが他の結晶面よりも小さいことが裏付けられた。

今までに報告されている水素中加熱により(100)[001]集合組織を得る方法は、試料中の酸素あるいは炉内ふんい気に入した酸素の働きによるものであり、再現性に欠ける原因もそこにあるものと考えられる。現象は表面に関するものであるから、適当な加熱ふんい気を選び、つねに(100)面の表面エネルギーをほかの面にくらべて小さくしておくことは、確実に(100)[001]2次再結晶を進行させるための合理的な方法であるといえよう。

適当量の酸素原子を表面に与えるに必要なふんい気中の酸素分圧が、酸化物の解離圧よりも高い理由は明らかではないが、加熱中に酸素量の増加が認められないことから考え、鉄原子の蒸発が酸素を伴い、必要量の酸素をつねに表面に補うには平衡圧以上の酸素を必要とするためと考えられる。(Agに対するSの効果でも同様な事実が認められている<sup>(7)</sup>。)

$1 \times 10^{-1}$  Torr. のように必要以上に酸素分圧が高くなると、ふたたび(100)[001]2次再結晶が進行しなくなるのは、この条件下でも加熱中に形成される酸化物の数が結晶面により異なることからみて、酸素過剰のために結晶面による表面エネルギーの差が消失することよりも、酸素の粒界移動妨害作用によると考えるのが妥当であろう。

試料の表面状態が2次晶の発達に影響を与えることが試料AおよびBの比較から認められた。結晶粒が板の厚さに比べて大きい場合には、汚染等による表面での粒界移動に対する障害が大きな影響を持つことは当然であろう。しかし高圧延率により表面の清浄化をはかるのは結晶方位の点で不適当であることが、磁気トルク試験の値に現われている。この結果は高圧延率の場合は2次再結晶粒の方位が(100)[001]からはずれて行くというK. Detertの報告<sup>(2)</sup>と一致する。

この報告では、(100)面が試料表面に平行に近い結晶粒が成長しやすい熱処理条件についておもに検討した。2次再結晶集合組織の<100>方向の分散を定める1次再結晶組織中の2次晶核となる結晶粒の方位分散を調べるために、2次再結晶熱処理以前の工程の研究が必要である。

また、不純物やヒズミなど結晶方位以外の因子の影響を含んで

表現される直流磁化特性は、この実験のものでは、それ程悪くはないが、満足しうる程には達しなかった。使用に耐える磁気特性を持つものをつくるためには、さらに検討を重ねる必要がある。

## 5. むすび

表面エネルギーを利用した2方向性ケイ素鋼板の製造には、適当な表面処理法あるいは溶融塩中の加熱が重要な研究課題といわれているが<sup>(8)</sup>、われわれは $10^{-3} \sim 10^{-2}$  Torr. 付近の真空中熱処理が(100)面の表面エネルギーを最小にし、(100)[001]2次再結晶を誘起することを確かめた。この真空中は簡単な排気系により得られるものであり、工業的応用も容易であろう。また、われわれの結果は市販ケイ素鋼板を原材料としたものについてであり、今までいわれている高純度の材料を必要としない。

この方法が適応し得る板厚の範囲についてはさらに検討を必要とするが、今までの研究で板厚が0.1 mm以下の場合には特別な考慮なしに容易に2次再結晶組織が得られることがわかっている。板厚がさらに増した場合には合金の純度または1次再結晶の集合組織に対する考慮が必要であろう。(昭37-12-3受付)

## 参考文献

- (1) F. Assmus, K. Detert und G. Ibe: Z. Metallkunde 48, p. 344. (1957)
- (2) K. Detert: Acta Metallurgica, 7, p. 589. (1960)
- (3) J. L. Walter and C. G. Dunn: Trans. Met. Soc. AIME 215, p. 465. (1959)
- (4) J. L. Walter and C. G. Dunn: Acta Metallurgica, 8, p. 497. (1960)
- (5) C. G. Dunn and J. L. Walter: Acta Metallurgica 8, p. 60, (1960)
- (6) 近角: 強磁性体の物理 208頁 裳華房, 物理学選書 (4, 1959)
- (7) J. Ouder, F. Brouty et J. Bénard: Acta Metallurgica 9, p. 520, (1961)
- (8) 阿部: 日本金属学会会報 1, 9 p. 583. (1962)

## 最近における社外講演一覧

年月日	主催または開催場所	演題	講演者	所属場所
37-11-8	電気化学協会	$\text{SO}_2$ ガスを燃料電池の燃料とする試み	秦卓也・松岡宏昌	研究所
37-11-10	電気四学会関西支部	電解液槽電解模写における1探針による閉曲線の自動追跡	光岡宏	研究所
37-11-10	電気四学会関西支部	Si整流素子の熱インピーダンスの測定	大島征一	研究所
37-11-10	電気四学会関西支部	認識系の性能と多数決論理素子	木村孝之	研究所
37-11-10	電気四学会関西支部	伝達関数測定問題の概念構成の一試論	竹内吉博	研究所
37-11-10	電気四学会関西支部	最適化制御における探索信号法と試行法の比較	福永圭之介	研究所
37-11-10	電気四学会関西支部	系統素子の無効電力特性その1: 変圧器	石黒富士雄	研究所
37-11-10	電気学会関西支部連合大会	表示線継電器の多重事故対策	三上一郎・森健	神戸
37-11-10	電気学会関西支部連合大会	静止形故障検出継電器	北浦孝一・古谷昭雄 伊吹喜一	神戸
37-11-10	電気学会関西支部連合大会	冷間圧延機用自動板厚制御方式	伊藤嗣郎・斎藤豊	神戸
37-11-10	電気学会関西支部連合大会	パルス波高値電圧計	八島英之・金田明	神戸
37-11-10	電気学会関西支部連合大会	異相地絡故障時の電流ベクトルの一考察法	三上一郎	神戸
37-11-10	電気学会関西支部連合大会	時限方向短絡距離継電器	三上一郎・西浜忠 福原尚志	神戸

# 78% Ni-Fe 磁性材料の焼鈍処理

小倉 忠利\*・井上 健一\*\*

## Annealing Treatment of 78% Ni-Fe Magnetic Materials

Sagami Works Tadatoshi OGURA・Kenichi INOUE

Mitsubishi Electric Manufactures as soft magnetic materials Permalloy A that is 78% Ni-Fe alloy, Permalloy B that is 45% Ni-Fe alloy and Permalloy C that is 78% Ni-Fe added with special elements; in addition, the company has 50% Ni-Fe alloy among the production as Hiperloy A of at random grain and Hiperloy O of grain oriented. Of these products 78% Ni-Fe alloy has features of high flux density at a low magnetic field, large maximum permeability, and also small coercive force and is used for highly sensitive relays and magnetic shields. When this alloy cools after annealed in hydrogen, its magnetic properties deteriorates because of Ni<sub>3</sub>Fe super lattice being formed. This phenomenon must be prevented to make use of this alloy by giving rapid quenching on the way of cooling. This report accounts for the experimental result of the changing state in magnetic properties through the rapid quenching on 78% Ni-Fe alloy.

### 1. まえがき

当社においては Ni-Fe 軟磁性合金として、78% Ni-Fe 合金であるパーマロイ A, 45% Ni-Fe 合金のパーマロイ B, 78% Ni-Fe に特殊元素を加えたパーマロイ C 等の一般に知られている種々のパーマロイの製造を行なっている。さらに 50% Ni-Fe 合金の製造もやっている。

この 50% Ni-Fe 磁性合金は無方向性のものは Ni の高いパーマロイに劣らず初透磁率および最大透磁率が大きく、保磁力が小さい特長を持っている。さらに、Ni の高いものに比べ、飽和磁束密度が大きく、固有抵抗が大である利点がある。これらの点から Ni の少ないパーマロイにしか得られない特色と、Ni の高いパーマロイの持つ特色とを有して、しかも安価であることで社内外の需要に大きく貢献している。その用途としては、高性能を誇る三菱エレベータの制御回路のロートロールモータのヨークおよびロータとして、また交流計算盤のリアクタやトランスとして使用されているほか、高級なトランス類や磁気シャペーに数多くの需要が開けている。このほか、棒材としては電磁弁に、線材としてはトランジスタのリード線とか、リードリレーの動作片として軟質ガラスとの膨張係数の等しいこと、弾性があり、磁気特性のすぐれていること等の特長が重用されている。一方この材料は 98% 以上の強冷間加工を行なって乾燥水素中で適当な熱処理を行なうことにより、圧延方向に [100] 方向をもち、圧延面が (100) 面になるいわゆる立方体組織を持つため、その磁気履歴曲線が角形を示す。この特性を利用して磁気増幅器、高速回転計、無接点リレー、接触変流機等に用いられている。

当社においては先に述べた無方向性の 50% Ni-Fe 合金をハイパロイ-A、後に説明した方向性をもった 50% Ni-Fe 合金をハイパロイ-O として 10 年余り以前から売り出し、社内製品の部品に多く用いられているほか、他の電機メーカーの部品に数多く組立られている。

しかし、極低磁場における磁束密度のみが問題になる時は、Ni

の高い材料の方が有利なため、78% Ni-Fe 合金も製造されているわけである。この材料は G. W. Elmen, H. D. Arnold によって 1923 年に報告されている<sup>(1)</sup>。Ni が高くなると製品における仕上水素焼鈍後の冷却で Ni<sub>3</sub>Fe (76% Ni) の規則格子ができる磁気特性が劣化する。この現象を防ぐ方法としては規則格子を生ずる温度より上の温度、すなわち 600°C 以上から急冷をすると、第 3 元素を添加して規則格子の生成を阻止している。第 3 元素がはいったものはパーマロイ-C と称して、広く用いられている。パーマロイ-C は第 3 元素により固有抵抗が高くなるため交流磁気特性がすぐれ、交流機器用の鉄心として多く使用されている。しかし一方、第 3 元素の添加により磁気飽和値が下がり、6,500G 位になってしまう。このことから本報告は第 3 元素のはいらない 78% Ni-Fe 合金の仕上水素焼鈍温度および冷却速度が磁気的特性に及ぼす影響を述べたものである。

### 2. 実験方法

#### 2.1 溶解

本実験の試料の溶解は当社製の 400V 125kVA 2,000c/s の高周波発電機を用いた内熱式の半連続式真空溶解炉を使用して 1 溶解 70kg の溶解を行なった。鋳塊は 185φ × 165φ × 415L のものを真空中で鋳造してつくった。溶湯に加えた脱酸剤は表 2.1 のとおりである。添加した脱酸剤の成分は Ni-Si-Mn は Si が 20%, Mn が 70%, 残りが Ni のものであり、Ni-Mg は Mg が 20%, 残りが Ni のものである。この試料の鋳塊を分析した結果は表 2.2 のとおりである。鋳塊の湯口近くを切断してマクロ組織をみると図 2.1, 2.2, 2.3 で、脱酸剤による差はあまりみられなかつた。

#### 2.2 錫造

上記の鋳塊を 1,100°C から 900°C までの範囲で熱間鍛造を行ない、厚み 30 mm, 幅 100 mm のビレットにした。この場合の熱間加工性は 1~3V まではほとんど差がなく、図 2.4, 2.5, 2.6 に示したが、ヘリのキ裂の模様も脱酸剤の差は全く見られなかった。

表 2.1 溶湯に加えた脱酸剤の量 (単位 %)

溶番	電解 Mn	Ni-Si-Mn	Ni-Mg
1 V	—	0.2	—
2 V	—	0.5	—
3 V	0.2	—	0.25

表 2.2 鋳塊の化学分析値 (単位: %)

溶番	Ni	Mn	Si	Co	Cu	Al	Mg	Fe
1 V	79.28	0.09	0.01	0.11	0.15	0.009	0.005	bal
2 V	79.47	0.24	0.04	0.04	0.005	0.008	0.005	"
3 V	79.26	0.07	0.005	0.03	0.006	0.007	0.005	"



図 2.1 1V の鋳塊湯口側のマクロ組織

Fig. 2.1 Macrostructure of head side of 1V ingot.



図 2.2 2V の鋳塊湯口側のマクロ組織

Fig. 2.2 Macrostructure of head side of 2V ingot.

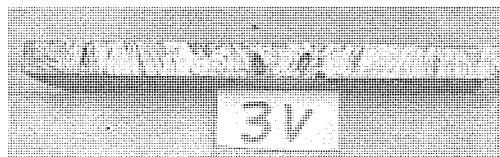


図 2.3 3V の鋳塊湯口側のマクロ組織

Fig. 2.3 Macrostructure of head side of 3V Ingot.

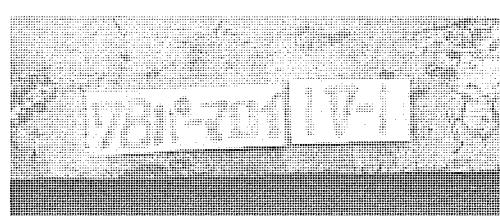


図 2.4 1V のビレット

Fig. 2.4 Billet of 1V.

### 2.3 加工

各ビレットは両面を面削してから冷間圧延を行なった。そして、冷間圧延と何回かの中間焼鈍を繰返えし行なって最終の板厚を 0.35 mm にした。

### 2.4 試料の作成

磁気特性を測定した試料は内径 40 mm、外径 56 mm の打抜きにより製作したリング試料で、乾燥水素中で仕上焼鈍を行なった。仕上焼鈍は後に詳細に述べるごとく、種々の温度で加熱し、また種々の冷却方法で徐冷、急冷を行なった。水素は市販のボンベのもので水素の純化は濃硫酸で脱水後、パラジウムアスペストの接触反応で脱酸素を行ない、濃硫酸と活性アルミナで、ふたたび脱水して露点を  $-70^{\circ}\text{C}$  以下の乾燥状態にした。水素炉は高純度アルミナ製の燃焼管の先端に水トウのついた冷却室を持ったものである。仕上水素焼鈍を行なったリング試料は数枚積重ね、ケースに納めた後、巻線をほどこして弾動検流計により磁気特性を求めた。なお本文中に使用した磁気特性の記号は表 2.3 のとおりである。

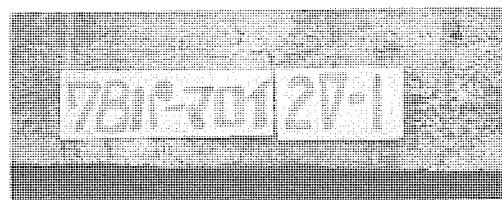


図 2.5 2V のビレット

Fig. 2.5 Billet of 2V.

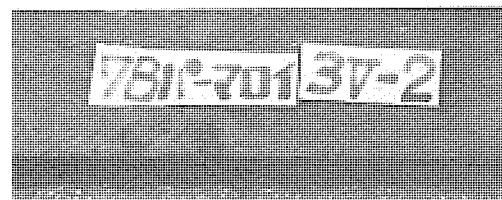


図 2.6 3V のビレット

Fig. 2.6 Billet of 3V.

表 2.3 文中に使用した記号の説明

$\mu_0$	初透磁率で 0.05 Oe における磁束密度
$\mu_m$	最大透磁率
$H\mu_m$	最大透磁率が得られる時の磁場 (Oe)
$B_{0.3}$	磁場 0.3 Oe における磁束密度 (G)
$B_{10}$	磁場 10 Oe における磁束密度 (G)
$H_5$	磁束密度 5,000 G になる時の磁場 (Oe)
$Br$	磁束密度 5,000 G から反転して求めた残留磁束密度 (G)
$H_c$	磁束密度 5,000 G から反転して求めた保磁力 (Oe)

## 3. 実験結果および考察

### 3.1 試料作成過程における磁気測定

実験に用いた薄板の試料の製造過程の磁気特性をつぎのように求めた。真空中で溶解し、铸造した鋳塊から切削により内径 40 mm、外径 56 mm、厚み 3.5 mm のリングを切削して磁気特性を求める表 3.1 のとおりである。この試料を乾燥水素中で 1,200°C 5 時間仕上焼鈍を行なって 600°C より水素ふんい気中の冷却室で急冷すると表 3.2 の特性が得られた。さらにこの鋳塊を厚み 30 mm まで、熱間鍛造したビレットから切削し、上記のリング試料をつくり、この磁気を測定すると表 3.3 の値が得られた。これを乾燥水素中で 1,200°C 5 時間の焼鈍を行なって 600°C から冷却室で急冷すると表 3.4 の特性となつた。つぎにこの材料を冷間圧延により板厚 0.35 mm の薄板にしたものとの磁気特性を求める表 3.5 のとおりである。これらから仕上水素焼鈍を行なう前の磁気特性はヒズミの少ない铸造のままのものが良い値が示されている。なお冷間圧延したものの特性が最も悪いのは加工ヒズミ

表 3.1 鋳塊からのままでの直交流磁気特性

溶番	$\mu_0$	$\mu_m$	$H\mu_m$ (Oe)	$B_{0.3}$ (G)	$B_{10}$ (G)	$H_{10}$ (Oe)	$Br$ (G)	$H_c$ (Oe)
1 V		4580	0.55	1290	8710	1.6	2280	0.175
2 V		4750	0.75	675	9500	1.2	3140	0.420
3 V		1810	1.55	261	8110	3.2	1740	0.650

表 3.2 鋳塊から水素焼鈍後の直交流磁気特性

(1,200°C × 5 h, 600°C 冷却室急冷)

溶番	$\mu_0$	$\mu_m$	$H\mu_m$ (Oe)	$B_{0.3}$ (G)	$B_{10}$ (G)	$H_{10}$ (Oe)	$Br$ (G)	$H_c$ (Oe)
1 V	6600	18100	0.090	4090	10810	0.430	2430	0.055
2 V	8500	24200	0.090	5730	11070	0.240	2980	0.055
3 V	7700	22200	0.185	6090	10480	0.230	3330	0.081

表 3.3 鍛造からのままでの直交流磁気特性

溶番	$\mu_0$	$\mu_m$	$H\mu_m$ (Oe)	$B_{0.3}$ (G)	$B_{10}$ (G)	$H_{10}$ (Oe)	$Br$ (G)	$H_c$ (Oe)
1V-3		3680	0.900	531	8790	1.55	2930	0.500
2V-4-2		4410	0.900	604	9170	1.20	2990	0.480
3V-3		3170	1.700	531	9060	1.70	2250	0.460

表 3.4 錫造から水素焼鈍後の直流磁気特性  
(1,200°C×5h, 600°C 冷却室急冷)

溶番	$\mu_0$	$\mu_m$	$H_{\mu_m}$ (Oe)	$B_{0.3}$ (G)	$B_{10}$ (G)	$H_{10}$ (Oe)	$Br$ (G)	$H_c$ (Oe)
1V-3	2500	12300	0.200	3610	11040	0.448	2450	0.096
2V-4-2	4400	11600	0.250	3490	11020	0.447	2380	0.093
3V-3	2500	13500	0.130	3570	11060	0.491	2130	0.070

表 3.5 冷間圧延のままの直流磁気特性 (板厚 0.35 mm)

溶番	$\mu_0$	$\mu_m$	$H_{\mu_m}$ (Oe)	$B_{0.3}$ (G)	$B_{10}$ (G)	$H_{10}$ (Oe)	$Br$ (G)	$H_c$ (Oe)
1V-2		195	20.0		896	28.5	3310	10.90
2V-2-1		202	22.5		970	25.0	3290	9.60
2V-2		175	24.0		779	30.0	3290	11.50

注 加工率はいずれも 70%

表 3.6 急冷温度による磁気特性の変化  
(1,200°C×5h 加熱後急冷温度で冷却室急冷)

溶番	急冷温度 (°C)	$\mu_0$	$\mu_m$	$H_{\mu_m}$ (Oe)	$H_c$ (Oe)	$B_{0.3}$ (G)	$B_{10}$ (G)	$Br$ (G)	$H_s$ (Oe)
1V-2	1200	6900	18100	0.04	0.045	4510	10980	2620	0.359
3V-2		6900	21400	0.125	0.054	5340	10980	3280	0.268
1V-2	1000	2600	7900	0.50	0.073	2290	10880	1420	0.690
3V-2		4400	22100	0.15	0.062	5510	11040	3090	0.253
1V-2	800	2500	6700	0.50	0.083	1620	10750	1300	0.821
3V-2		4300	14210	0.25	0.079	4060	11030	2350	0.406
1V-2	600	8700	22900	0.10	0.042	5310	11110	2590	0.264
3V-2		6900	25300	0.15	0.049	5860	11110	2770	0.220
1V-2	400	2500	8900	0.50	0.077	1860	10970	1500	0.581
3V-2		2500	10430	0.40	0.088	2800	11040	2240	0.491
1V-2	200	2500	8080	0.50	0.055	2100	10970	1620	0.660
3V-2		2600	10130	0.40	0.083	2850	10980	2270	0.523

によるものである。

### 3.2 冷却室冷却した場合の磁気特性

冷間圧延により板厚 0.35 mm にした薄板を用いて仕上水素焼鈍の温度、時間および焼鈍後の冷却方法によって磁気特性の変化する状況を詳細に調べた。まず仕上焼鈍において乾燥水素中に 1,200°C で 5 時間加熱後、水素ふんい気中で冷却室で急冷を行なった。急冷は 1,200, 1,000, 800, 600, 400, 200°C の各温度から行なったが、この温度になるまでは 1,200°C の焼鈍後そのまま炉冷して待った。この試料の磁気特性は表 3.6 に示したが、この値は非常に悪く、Ni-Fe 合金が研究された昔に報告された<sup>(2)</sup>炉冷の時の特性とあまり変わらない。これは 1,000°C から急冷しても冷却室へもってきて急冷したのでは冷却速度がおそく、Ni<sub>3</sub>-Fe の規則格子が阻止できなかったものである。

### 3.3 空気中冷却した場合の磁気特性

仕上水素焼鈍を 1,050, 1,100, 1,200°C で各 5 時間行なってから炉冷し、700, 600, 500°C まで下げて、この温度から空気中に放冷した。この場合 1,050°C で焼鈍したものと磁気特性は表 3.7 に示す。1,100°C で焼鈍したものは表 3.8, 1,200°C で焼鈍したものは表 3.9 の磁気特性である。この結果から仕上焼鈍温度は 1,100°C のものが最もよい。低 Ni-Fe 合金とは反対に 1,200°C にしたものは、かえって劣化した。なお図 3.1 は 1,200°C で 5 時間仕上水素焼鈍後 600°C から空気中に放冷したものの顕微鏡写真で、図 3.2 は 1,100°C で 5 時間仕上水素焼鈍後 600°C から空気中に放冷したものの顕微鏡写真である。空冷温度は 600°C 以上でないと規則格子が阻止できないことは前述と同じである。

### 3.4 二重熱処理の影響

二重熱処理といふのは試料を乾燥水素中の一定温度で仕上焼鈍を行なってからそのまま常温まで炉冷し、さらに同試料をふたたび加熱して 600°C 以上の低温度で保持し、急冷するものである。この場合急冷は空気中冷却である。

まず 1,050°C で 5 時間仕上焼鈍した後に炉冷し、ふたたび 600°C まで加熱し、ただちに空気中に放冷したもの、600°C で 0.5 時間

表 3.7 空気中冷却した場合の磁気特性 (1)

(仕上水素焼鈍 1,050°C×5h 加熱後急冷温度で空気中冷却)

溶番	急冷温度 (°C)	$\mu_0$	$\mu_m$	$H_{\mu_m}$ (Oe)	$H_c$ (Oe)	$B_{0.3}$ (G)	$B_{10}$ (G)	$Br$ (G)	$H_s$ (Oe)
1V-2	700	2600	8010	0.5	0.09	1480	10560	1710	0.66
3V-2		8200	35400	0.175	0.079	7620	10410	3690	0.147
1V-2	600	2600	9080	0.5	0.084	1930	10560	2080	0.58
3V-2		4100	52400	0.1	0.061	7650	10440	4090	0.098
1V-2	500	2600	6710	0.75	0.126	545	10560	1020	0.75
3V-2		4400	15380	0.40	0.11	3380	10640	2740	0.34

表 3.8 空気中冷却した場合の磁気特性 (2)

(仕上水素焼鈍 1,100°C×5h 加熱後急冷温度で空気中冷却)

溶番	急冷温度 (°C)	$\mu_0$	$\mu_m$	$H_{\mu_m}$ (Oe)	$H_c$ (Oe)	$B_{0.3}$ (G)	$B_{10}$ (G)	$Br$ (G)	$H_s$ (Oe)
1V-2	700	8900	34500	0.08	0.054	6900	10810	3610	0.154
3V-2		7300	36500	0.125	0.076	7380	10540	4130	0.137
1V-2	600	2600	7300	0.02	0.085	2200	10540	2000	0.590
3V-2		6500	36570	0.15	0.065	7430	10670	3750	0.128
1V-2	500	2600	8220	0.50	0.086	1230	10610	1240	0.64
3V-2		4100	14900	0.40	0.160	3970	10690	2990	0.32

表 3.9 空気中冷却した場合の磁気特性 (3)

(仕上水素焼鈍 1,200°C×5h 加熱後急冷温度で空気中冷却)

溶番	急冷温度 (°C)	$\mu_0$	$\mu_m$	$H_{\mu_m}$ (Oe)	$H_c$ (Oe)	$B_{0.3}$ (G)	$B_{10}$ (G)	$Br$ (G)	$H_s$ (Oe)
1V-2	700	2600	7900	0.5	0.84	2080	10590	1760	0.670
3V-2		4100	10330	0.3	0.095	3100	10340	2550	0.510
1V-2	600	2600	10170	0.3	0.063	3650	10690	2340	0.440
3V-2		4100	12270	0.3	0.091	3680	10620	2630	0.410
1V-2	500	4500	13400	0.3	0.072	4010	10630	2290	0.390
3V-2		4100	13600	0.3	0.093	4090	10410	2720	0.350

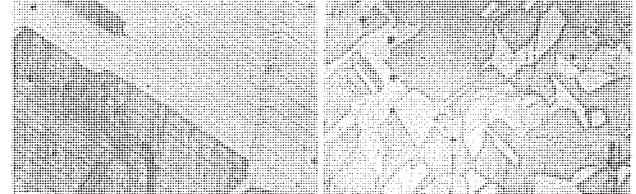


図 3.1 1,200°C×5h 水素焼鈍後 600°C で空冷した顕微鏡組織 ( $\times 100$ )

Fig. 3.1 Microstructure when hydrogen annealed 1,200°C × 5 h and followed by air cooling at 600°C. ( $\times 100$ )

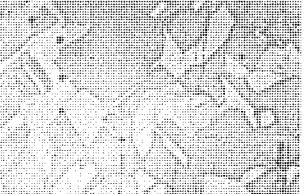


図 3.2 1,100°C×5h 水素焼鈍後 600°C で空冷した顕微鏡組織 ( $\times 100$ )

Fig. 3.2 Microstructure when hydrogen annealed 1,100°C × 5 h and followed by air cooling at 600°C. ( $\times 100$ )

均熱後空気中に放冷したもの、1 時間均熱後空気中に放冷したもの、600°C で 3 時間均熱後空気中に放冷したものの磁気特性をみると表 3.10 である。つぎに 1,050°C で 5 時間仕上焼鈍したものと 650°C まで再加熱して、そのまま空気中放冷したものを 650°C で 0.5 時間均熱したもの、1 時間均熱したもの、3 時間均熱したものの空気中放冷後の結果をみると表 3.11 に示すようになり、600°C から放冷したのと大差はない。さらに仕上焼鈍温度を 1,100°C に上げた場合を考えてみると、再加熱を 600°C の場合と 650°C の場合でそれぞれ前述の実験どおり再加熱温度に昇温して、ただちに放冷したの、0.5, 1, 3 時間均熱後放冷したものの結果を表 3.12 および表 3.13 に示した。この場合再加熱の均熱時間はあまり影響がないが、再加熱温度は 650°C の方が幾分よい結果を示している。

またこの二重熱処理において、再加熱後の冷却方法を空気中の放冷にとどまらず、特殊な冷却を行なうと、非常に特性のすぐれたものができる。まず 1,100°C で 5 時間仕上焼鈍後炉冷した試料を用い、500°C で 2 時間均熱したもの、600°C で 2 時間均熱したもの、650°C で 2 時間均熱したの、700°C で 2 時間均熱したものの冷却後の初透磁率、最大透磁率、保磁力を図示すると図 3.3 のとおりである。この結果をみると 500°C からの急冷では Ni<sub>3</sub>Fe

表 3.10 二重熱処理による磁気特性 (600°C で空冷)  
(仕上水素焼純 1,050°C × 5h 加熱 600°C で空気中冷却)

溶番	保持時間 (時間)	$\mu_0$	$\mu_m$	$H\mu_m$ (Oe)	$H_c$ (Oe)	$B_{0.3}$ (G)	$B_{10}$ (G)	$Br$ (G)	$H_s$ (Oe)
1V-2 3V-2	0	2600	9080	0.5	0.084	1930	10560	2080	0.680
		4100	52400	0.1	0.061	7650	10440	4090	0.098
1V-2 3V-2	0.5	4100	9120	0.5	0.071	8000	10590	1920	0.57
		10300	42240	0.125	0.070	8010	10640	3760	0.123
1V-2 3V-2	1.0	2400	8080	0.50	0.088	1650	10580	1720	0.640
		4100	42650	0.125	0.069	7800	10640	3880	0.116
1V-2 3V-2	3.0	2400	8080	0.5	0.082	2250	10650	1870	0.64
		4100	48400	0.1	0.073	7770	10620	3850	0.121

表 3.11 二重熱処理による磁気特性 (650°C で空冷)  
(仕上水素焼純 1,050°C × 5h 加熱 650°C で空気中冷却)

溶番	保持時間 (時間)	$\mu_0$	$\mu_m$	$H\mu_m$ (Oe)	$H_c$ (Oe)	$B_{0.3}$ (G)	$B_{10}$ (G)	$Br$ (G)	$H_s$ (Oe)
1V-2 3V-2	0	4100	9100	0.4	0.076	2710	10560	2070	0.590
		4100	48200	0.125	0.062	8040	10640	3920	0.104
1V-2 3V-2	0.5	2400	7800	0.75	0.090	1410	10560	1760	0.650
		8200	40330	0.125	0.078	7900	10640	3560	0.139
1V-2 3V-2	1.0	2400	8140	0.50	0.078	2040	10610	1760	0.650
		4100	41130	0.15	0.074	8000	10640	3690	0.127
1V-2 3V-2	3.0	2500	7780	0.50	0.084	1790	10560	1770	0.660
		4100	38320	0.125	0.074	7900	10640	3690	0.129

表 3.12 二重熱処理による磁気特性 (600°C で空冷)  
(仕上水素焼純 1,100°C × 5h 加熱 600°C で空気中冷却)

溶番	保持時間 (時間)	$\mu_0$	$\mu_m$	$H\mu_m$ (Oe)	$H_c$ (Oe)	$B_{0.3}$ (G)	$B_{10}$ (G)	$Br$ (G)	$H_s$ (Oe)
1V-2 3V-2	0	2600	7300	0.02	8.085	2200	10540	2000	0.590
		6500	35670	0.15	0.065	7430	10670	3750	0.128
1V-2 3V-2	0.5	4500	8980	0.75	0.082	2510	10610	2000	0.60
		8900	50200	0.10	0.052	7590	10710	4120	0.096
1V-2 3V-2	1.0	4400	9100	0.4	0.083	2670	10580	2080	0.56
		6500	40000	0.125	0.073	7620	10640	3720	0.125
1V-2 3V-2	3.0	4500	9150	0.4	0.083	2670	10580	2080	0.56
		4400	34230	0.15	0.083	7350	10680	3670	0.147

表 3.13 二重熱処理による磁気特性 (650°C で空冷)  
(仕上水素焼純 1,100°C × 5h 加熱 650°C で空気中冷却)

溶番	保持時間 (時間)	$\mu_0$	$\mu_m$	$H\mu_m$ (Oe)	$H_c$ (Oe)	$B_{0.3}$ (G)	$B_{10}$ (G)	$Br$ (G)	$H_s$ (Oe)
1V-2 3V-2	0	2500	7860	0.5	0.090	1580	10600	1850	0.66
		4500	44800	0.125	0.064	7840	10710	3840	0.11
1V-2 3V-2	0.5	2500	5080	0.5	0.075	2050	10540	1900	0.63
		8300	50000	0.1	0.060	8140	10920	3840	0.10
1V-2 3V-2	1.0	2400	8080	0.5	0.060	2550	10560	1640	0.65
		6600	45000	0.1	0.062	7700	10680	3840	0.11
1V-2 3V-2	3.0	4100	8640	0.5	0.077	2390	10610	2080	0.595
		8200	46700	0.125	0.062	7950	10700	3690	0.114

表 3.14 二重熱処理後特殊冷却を行なったものの磁気特性

溶番	保 持 時 間	$\mu_0$	$\mu_m$	$H\mu_m$ (Oe)	$H_c$ (Oe)	$B_{0.3}$ (G)	$B_{10}$ (G)	$Br$ (G)	$H_s$ (Oe)
JIS 規格 1 級品 2 級品	>10000 > 8000	>100000 > 50000		<0.03 <0.05		>10000 >10000			
2V-2-1 " " " 4.0	1.0	68400	203000	0.02	0.014	8360	10850	4180	0.027
	2.0	25600	123600	0.04	0.018	8420	10820	3920	0.041
	4.0	47900	199500	0.02	0.013	9040	11420	4060	0.025

の規則格子の生成がまったく阻止できないので、炉冷のまゝとほとんど磁気特性は変わりない。しかし急冷するための再加熱温度を上げるにしたがい磁気特性は急激に上昇する。600°C より急冷することによって規則格子生成の阻止は相当できる。急冷する時の温度があがるほどこれが完全になるものと思われる。これらの関係を磁気履歴曲線からみると図 3.4 のとおりである。

上記の結果をもとに、最良の特性が表われる処理として 1,100°C で 5 時間の仕上水素焼純を行なってから炉冷し、650°C に再加熱して 1, 2, 4 時間時間の均熱を行なってから特殊な冷却を行なうと表 3.14 に示した磁気特性が得られた。この磁気特性値は同表の日本標準規格 (JIS H 4534) に比べるとはるかによい特性が得られることがわかる。1,100°C で 5 時間の仕上水素焼純を行なってから炉冷し 650°C に再加熱して 2 時間保持してから特殊な冷却を行なったものの顕微鏡組織を示すと図 3.5 のごとくである。

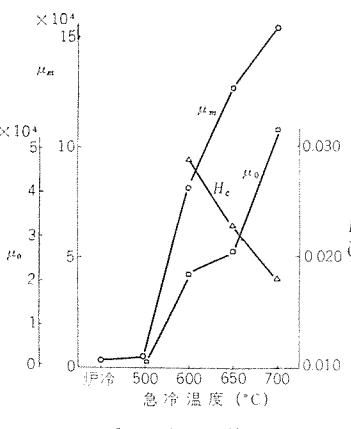


図 3.3 1,100°C × 5h 水素焼純後炉冷し、再加熱後特殊冷却を行なったものの特性 (再加熱 2h)  
Fig. 3.3 Magnetic characteristics when annealed in  $H_2$  1,100°C × 5h and cooled in furnace, followed by re-heating and special cooling.

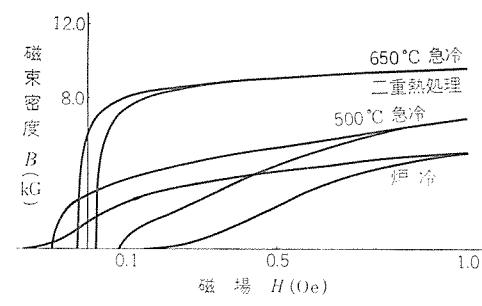


図 3.4 1,100°C × 5h 水素焼純後炉冷し 500°C および 650°C で再加熱後特殊冷却を行なったものの磁気履歴曲線  
Fig. 3.4 Hysteresis curves when annealed in  $H_2$  1,100°C × 5h and furnace cooled, followed by re-heating at 500°C or 600°C and special cooling.

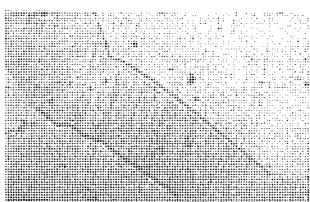


図 3.5 1,100°C × 5h 水素焼純後炉冷し 650°C で再加熱後特殊冷却を行なったものの顕微鏡組織 ( $\times 100$ )  
Fig. 3.5 Microstructure when annealed in  $H_2$  1,100°C × 5h and cooled in furnace followed by re-heating at 650°C and special cooling. ( $\times 100$ )

#### 4. む す び

78% Ni-Fe 合金は第 3 元素の添加をせずに磁気特性向上させるためには仕上水素焼純後の冷却において、 $Ni_3Fe$  の規則格子の生成を完全に阻止することが最も重要なことである。このために冷却の方法を急冷と称する方法のいくつかについて実験を行なったが、水素ふんい気中で水素炉に直結している水トウ付の冷却室では  $Ni_3Fe$  はどうしてもその生成を阻止できなかった。本報告では 1,100°C の仕上水素焼純後に 650°C でしばらく保持してから完全な急冷を行なったものが最高の特性を示すことができたのも Ni-Fe 磁性合金の特性改善に一般に行なわれる乾燥水素中の仕上焼純と、78% Ni-Fe に固有の  $Ni_3Fe$  の阻止にあったものである。

#### 参 考 文 献

- (1) H.D. Arnold, G.W. Elmen : J. Franklin Inst. Permalloy, an alloy of remarkable magnetic properties, 195, 621—32.
- (2) Bozorth : Ferromagnetisms, p. 114.

# 磁性合金 Fe-Co の冷間加工性

中島 陽三\*

## Cold Workability of Fe-Co Magnetic Alloy

Research Laboratory Yōzō NAKAJIMA

An effect of elements added to Fe-Co magnetic alloy on  $\alpha$ - $\gamma$  phase transformation has been studied to elucidate the elimination of the brittleness of the alloy. The addition of V was found to induce super cooling of  $\gamma$ -phase, which enabled the alloy to have martensitic structure by drastic quenching. This turning to martensitic structure made it ductile. The addition of Be or Zr, however, did not give any distinct effect on the  $\alpha$ - $\beta$  transformation. In other words, these two elements were of no effect for the elimination of brittleness in the alloy. On the fractured surface of the brittle specimen were observed a number of cleavage planes (100).

### 1. まえがき

50% Fe-Co 合金は工業材料のうちで飽和磁化値がもっとも大きく、磁気変態温度がもっとも高い軟磁性材料として古くから知られていたが<sup>(1)</sup>、室温におけるゼイ(脆)性がはなはだしく、冷間圧延により薄板にすることが不可能なために、あまり広い用途は持たなかった。しかし、その後このゼイ性はVの添加と適当な熱処理によって除かれることが認められ<sup>(2)</sup>、また真空溶解によってつくられた高純度のFe-Co 合金に磁界中冷却処理をほどこす場合、すぐれた角形履歴曲線を示すことも認められて<sup>(3)</sup>、ようやく広く一般に关心を持たれるようになった。最近の宇宙ロケットなどの開発による電装品の小型化の要求も、この合金があらためて注目される理由の一つであろう<sup>(4)</sup>。

一方、この種のゼイ性は一般に規則格子の形成と関係するので、Fe-Co 合金に関しても添加元素および熱処理が延性化にあたる効果は規則化の防止によるものであろうと考えられていた。しかし最近の研究ではV添加と高温からの急冷処理によるこの合金の延性化は、規則一不規則変態よりも  $\alpha$ - $\gamma$  変態と密接な関係があることが示されており<sup>(5)</sup>、この現象についての検討はこの種のゼイ性合金の製造上においても興味ある課題と考えられる。

### 2. 実験試料

原料としては電解鉄および粒状コバルト(純度 99.9%)を用いた。合金はタンクステンの電極および水冷銅製ルツボを用いたアルゴン中のアーチ溶解によって作製した。試料1個の重量は約40gであり、各試料は均質化のためにそれぞれ3回くり返し溶解した。試料の種類としては重量比 1:1 の Fe-Co 二元合金、およびこれに約 1, 2, 3, 5% の V 添加、あるいは 0.1, 0.3, 0.5% の Be あるいは Zr 添加の各種三元合金を準備した。再現性をたしかめるために各種類それぞれ3個の試料を作成した。

これらの添加元素のうち、Vはすでにその効果の知られているものであり、Be は鉄鋼において焼入能をとくに増加させる元素であることから選び、また Zr はゼイ性に対してとくに有害な作用を持つとされている O あるいは N 等の気体元素との化合力の強い元素であることから選んだ。これら3種の添加元素はいずれもフェロアロイを用いて添加した。

### 3. 実験方法

添加元素の相変態にあたる影響をしらべるために、島津製自動示差熱分析装置を用いて熱分析を行なった。これに用いた試片は各試料から約直径 5mm、高さ 10mm 程度の円柱を切りだし、中心に内径 2.5mm 深さ 5mm の測温用の穴を開けたものである。なお測定前に試片は真空中で 1,100°C、30 分の焼なましを行なった。

つきに 900°C 附近における熱間鍛造により厚さ約 5mm に鍛造した試料について、熱分析によりたしかめた変態温度をもとにして高温相の領域からの焼入れを行ない、焼入れによる試片の硬度変化あるいは顕微鏡組織変化をしらべ延性との対応を検討した。この場合延性あるいはゼイ性の区別は冷間圧延が可能か否かによって行なった。ゼイ性の試料では厚さ減少がほとんど認められない段階においてキ裂を生じ、延性の場合は 90% 以上の厚さ減少率の圧延を行なっても割れを発生しなかったので、2 者の区別は明確であった。延性試片については加工硬化曲線を求めた。ゼイ性試片についてはその破面を顕微鏡観察し、過硫酸アンモニウム水溶液を用いた食孔により破断結晶面の方位をしらべた。

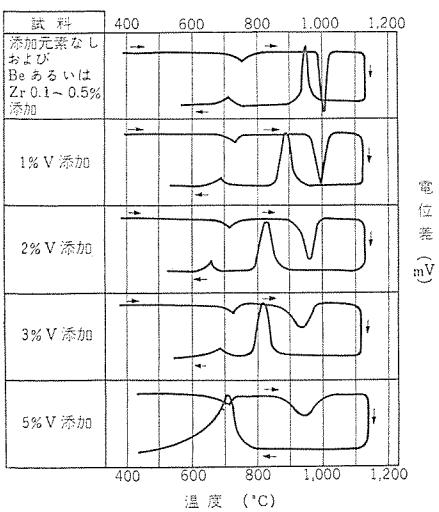
### 4. 実験結果

#### 4.1 示差熱分析

各試料の加熱および冷却にあたっての示差熱分析曲線の概略を図4.1に示す。各試料とともに、750°C 附近と 900~1,000°C 附近的 2 個所に加熱に際しての吸熱反応が認められる。すでにあきらかにされている Fe-Co 二元状態図を参考にすれば、低温側の反応は規則一不規則変態に対応し、高温側の反応は  $\alpha$ - $\gamma$  変態(体心立方形一面心立方形)に対応する。(このことは実際に高温 X 線装置を用いてたしかめた。熱分析曲線の加熱時の高温側ピークに対応する温度において結晶形の変化が認められた。低温側ピークに対応する温度では格子定数の温度上昇による増加が加速された。)

図からわかるように規則一不規則変態に対しては添加元素の影響はあきらかには認められなかった。一方、 $\alpha$ - $\gamma$  変態の様式には、Be および Zr の添加の場合この実験の範囲では変化がみられなかつたが、V の添加によりかなりの変化があった。すなわち、V 添加量の増加に伴い、

a. 加熱の際の  $\alpha$ - $\gamma$  変態開始温度がやや低温側に移動する。



(加熱速度  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , 冷却速度  $20 \sim 30^{\circ}\text{C}/\text{min}$ )

図 4.1 示差熱分析曲線の概略図  
Fig. 4.1 Schematic representation of differential thermal analysis curves.

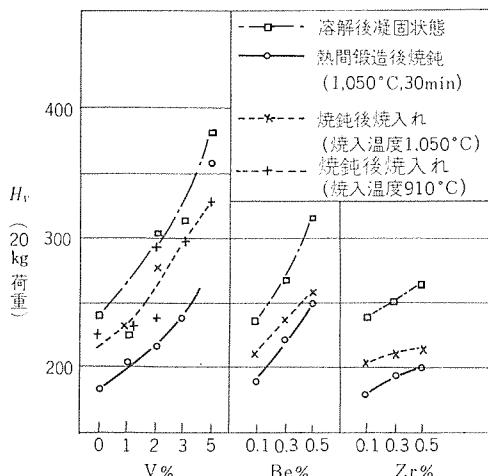


図 4.2 添加元素および熱処理による硬度変化  
Fig. 4.2 The effect of additional elements and heat treatments on the hardness of alloys.

b. 冷却の際の  $\gamma \rightarrow \alpha$  変態開始温度がいちじるしく低温側に移動する。

c.  $\alpha \rightarrow \gamma$  変態を示すピークの幅がひろがる。

などの現象が認められた。

#### 4.2 硬さ試験

各試料の溶解後凝固したままの状態、熱間鍛造後焼なましを行った状態、あるいは高温度から焼入れした状態の堅さと添加元素の関係を図 4.2 に示す。添加元素量の増加に応じて堅さは増している。また、熱処理の影響としては凝固したままの状態がもっとも堅く、焼きなまし状態がもっともやわらかい。焼入れ処理による堅さの増加はあまり大きくなく、焼なまし状態と溶解後凝固したままの状態の中間の堅さをしめす。V を 2, 3, 5 % 添加した試料では後に述べるように焼入れによりマルテンサイト化が起っているが、それに応じた特別な堅さの増加は認められない。

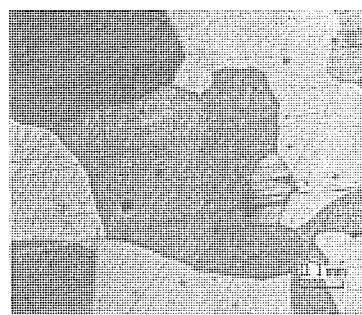
#### 4.3 冷間圧延性と顕微鏡組織

各試料について種々の熱処理をした後に冷間圧延し加工性を検討した結果を表 4.1 にまとめた。添加元素を用いない試料あるいは 0.5 % までの Be または Zr を添加した試料ではどの熱処理状態でもゼイ性であった。これに対し V の添加は 1 % では効果が

表 4.1 热処理と冷間加工性

試 料	熱 処 理 条 件	冷 間 加 工 性	顕 微 鏡 組 織
全 試 料	1,050°C, 30 min 保持後徐冷 (300°C/h)	ゼイ性	図 4.3 のような通常の多結晶組織。添加元素の増加に伴い粒度はやや小さくなる
添加元素なし 0.1 % Be 0.3 % " 0.5 % " 0.1 % Zr 0.3 % " 0.5 % " 1 % V	1,050°C, 30 min 保持後氷塩水中焼入れ あるいは 910°C, 30 min 保持後氷塩水中焼入れ	ゼイ性	同 上
3 % V 5 % V	910°C, 30 min 保持後氷塩水中あるいは水中焼入れ	延 性	図 4.4 のようなマルテンサイトをふくむ細粒組織
2 % V	910°C, 30 min 保持後氷塩水中 (20°C) 焼入れまたは 850°C, 30 min 保持後氷塩水中焼入れ	ゼイ性	図 4.3 形
	910°C, 30 min 保持後氷塩水中焼入れまたは 960°C あるいは 1,050°C, 30 min 保持後氷塩水中焼入れ	延 性	図 4.4 形

(試料寸法: 50 mm × 30 mm × 5 mm)



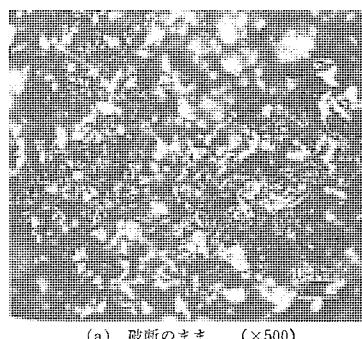
試 料: 添加元素なし  
熱処理: 1,050°C 氷塩入れ  
Kalling 波腐食 ( $\times 500$ )

図 4.3 ゼイ性試料の顕微鏡組織  
Fig. 4.3 The microstructure of the brittle alloy.



試 料: 2 % V  
熱処理: 960°C 氷塩入れ  
Kalling 波腐食 ( $\times 500$ )

図 4.4 延性試料の顕微鏡組織  
Fig. 4.4 The microstructure of the ductile alloy.



(a) 破断のまま ( $\times 500$ )



(b) (a) 図の白い部分を過硫酸アンモニウム水溶液により腐食した後拡大したもの。正方形の食孔は破断面が {100} であることを示す

試 料: 2 % V  
熱処理: 960°C より徐冷

図 4.5 ゼイ性試料の破断面  
Fig. 4.5 The fractured surface of the brittle alloy.

なかったが、2 % 以上を添加した試料では、 $\gamma$  相温度から急激に焼入れた場合には冷間圧延が可能であった。すなわち、910°C からの焼入れでは、3 および 5 % の V を添加した試料では常に延性が得られたが、2 % V 試料では氷塩水中に焼入れた場合には延性であったが普通の水中に焼入れた場合にはゼイ性であった。しかし 2 % V 試料も焼入れ温度を 960°C あるいは 1,050°C に上昇させた場合には普通水中焼入れでも延性化した。

顕微鏡組織の観察では、ゼイ性の場合には図 4.3 に示したような普通の多角形結晶粒組織が認められ、延性の場合には図 4.4 に

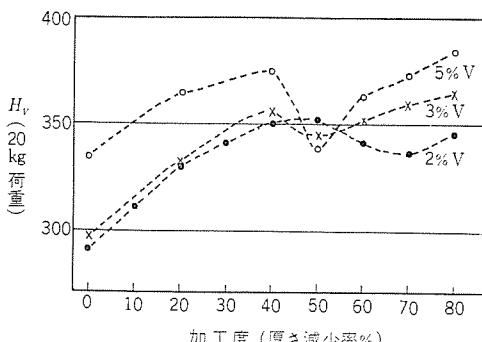


図 4.6 Fe-Co-V 合金の加工硬化曲線  
Fig. 4.6 Work hardening curves of Fe-Co-alloys.

示したようなマルテンサイト状の組織が認められた。

また、ゼイ性試料の破断面は図 4.5 のように典型的なヘキ開破面を示した。過硫酸アンモニウム水溶液により食孔をつくり、破断結晶面が体心立方金属のヘキ開面である {100} 面であることを見た。

#### 4.4 加工硬化曲線

延性試料について冷間圧延に伴う加工硬化の様子をしらべた結果を図 4.6 に示す。圧延率の増加にしたがい堅さがいったん減少するという異常な現象が認められた。この付近では加工度が増してもピラミッド形の圧コック(痕)の対角線の長さは、圧延方向に直角の方向では変化せず、圧延方向では増加した。図 4.6 は二つの対角線の平均値から求めた堅さである。またこの異常現象は 2 % の V を添加した合金より 3 % あるいは 5 % V の合金の方が低い加工度でおこり、堅さの減少も大であった。

### 5. 検討

Fe-Co 合金の延性化に効果があるといわれている V 添加の影響は、示差熱分析曲線の規則一不規則変態を示すピークには認められず、 $\alpha-\gamma$  変態を示すピークの変化において認められた。示差熱分析では平衡状態としての変態点の変化と、変態速度の変化すなわち過熱過冷の程度の相違の両方が含まれてあらわされるので、この実験からは Fe-Co-V 三元合金の  $\alpha+\gamma$  二相共存温度範囲を正確に知ることはできない。しかし  $\alpha+\gamma$  共存範囲は加熱時の変態開始温度と冷却時の変態開始温度の中間にあることは間違いないから、図 4.1 から V の添加量増加に伴う変態温度の低下と、過熱あるいは過冷の度合の増加を見ることができる。2 % 以上の V 添加によってのみ  $\gamma$  相からの焼入れによりマルテンサイト化が可能になったことは、高温相が過冷却されやすくなる現象と対応する。

910°C からの焼入では 3 % および 5 % V 試料では容易にマルテンサイト化したが、2 % V 試料は氷塩水を冷却剤に用いた場合はマルテンサイト化し、これよりやや冷却能の劣る普通水を用いた場合はマルテンサイト化しなかった。これに対し 960°C あるいは 1,050°C からの焼入では 2 % V 試料もマルテンサイト化が容易であった。焼入れの問題では試料の寸法あるいは作業のわずかな

相違も影響するので、この点についてはさらに検討を必要とするが、変態温度から十分に高い温度のオーステナイト化を行なうほうが、マルテンサイト化が容易であるといえよう。C. W. Chen は  $\alpha+\gamma$  二相共存温度は 1 % V では 960~985°C, 2 % V では 900~960°C, 3 % V では 750~880°C であろうと報告している<sup>(5)</sup>。

冷間加工性と顕微鏡組織との間にはきわめてあきらかな対応があり、焼入れによりマルテンサイト組織が得られた場合にのみ室温におけるゼイ性は除去された。また、加熱用に水素炉を用いたが、この実験の範囲ではマルテンサイト化した場合は常に延性であり、Chen が報告<sup>(6)</sup>しているような水素ゼイ性などは認められなかつた。

Be および Zr は 0.5 % までの添加では規則一不規則および  $\alpha-\gamma$  両変態に対して影響を与えず、 $\gamma$  相からの急冷によっても通常の  $\alpha$  相組織が得られるのみで延性組織は得られなかった。炭素鋼の焼入能の増大に効果のある Be を Fe-Co 合金に利用するという考えは成功しなかった。また、O あるいは N 等の気体元素を減少させるという考え方のみでは Fe-Co 合金のゼイ性除去が成功しないことは、V を添加しても高温から徐冷した場合にはゼイ性であることからもあきらかである。

この実験ではゼイ性と延性試料と延性試料の相違を顕微鏡組織の相違と対応させ、またその組織を添加元素が  $\alpha-\gamma$  変態に与える効果と関連づけることができた。しかし、マルテンサイト化によって延性が得られる理由については全然ふれていない。この点をあきらかにするためにはさらに別の系統的な実験が必要であろう。

### 6. むすび

Fe-Co 合金の室温におけるゼイ性は約 2 % 以上の V を添加しある相領域の温度から焼入れることにより除去することができた。このとき延性化した試片の顕微鏡組織はマルテンサイトを含んで微細化していた。V を添加しても焼入れずに徐冷した場合、あるいは  $\alpha-\gamma$  変態温度以下の温度から焼入れた場合には延性試料は得られなかった。 $\alpha-\gamma$  変態にはっきりした影響を与えない Be および Zr はゼイ性除去に対しても効果がなかった。ゼイ性試片の破断面にはヘキ開面({100}結晶面)が数多く観察された。

(昭 37-12-3 受付)

### 参考文献

- (1) G. W. Elmen: U. S. Patent 17,939,752 (1929).
- (2) J. H. White and C. V. Wahl: U. S. Patent 1,862,559 (1932).
- (3) H. L. B. Gould and D. H. Wenny: 2nd Conference on Magnetism and Magnetic Materials p. 675, (1956).
- (4) M. Lauriente and R. E. Lee: Conference Paper of AIEE CP 60-844.
- (5) C. W. Chen: J. of Appl. Phys., 32 348S, (1961).
- (6) C. W. Chen and G. W. Wiener: J. of Appl. Phys., 30 199S, (1959).

## 耐熱性高強度銅合金の研究

実 博 司\*・足 立 昭 治\*\*

## Studies of Heat-Resistant and High Strength Alloys

Research Laboratory Hiroshi JITSU・Shōji ADACHI

With each of such copper alloys as low beryllium bronz having an addition of various metallic compounds, Cu-Be-Zr, Cu-Ti and Cu-Zr, studies have been made on age hardening, mechanical properties at the room and elevated temperature, and conductivity. The age hardening ability of low beryllium bronze containing 1% Be is remarkably noticed by composite addition of Ni and Al; especially so it is when their atomic ratio is one to three, good spring property at elevated temperature resulting in, too. Heat resistance of Cu-Be alloy is also improved with Zr added. High strength of Cu-Ti alloys remain at high temperature of 400°C. Cold-worked Cu-Zr alloys have both high conductivity and high resistance to softening, while their strength is insensible to the notch effect.

## 1. まえがき

現在広く使用されているバネ用銅合金としては銅ベリリウム合金、リン青銅および洋白などがあげられるが、一方最近の機器の発達に伴い高温度に耐えうる高強度銅合金の開発が望まれている。筆者らはこのような合金の開発を目的とし、種々の金属間化合物を添加した低ベリリウム合金をはじめ、Cu-Be-Zr系、Cu-Ti系ならびにCu-Zr系など主として時効硬化形の各種高強度銅合金について、時効硬化性、常温および高温における機械的性質、ならびに電気的性質の観点から調べてきた。この報告ではこれらの一連の研究結果をとりまとめて報告する。

## 2. 金属間化合物を添加した低ベリリウム銅合金

強力バネ用として用いられるCu-Be合金はその時効硬化性を顕著にするために2%前後のBe含有量を必要とし、価格上の問題からその使用範囲にかなりの制限が加えられている。この研究では、たとえばNimonic系Ni合金におけるNi<sub>3</sub>Alの析出、コルソン合金におけるNi<sub>2</sub>Siの析出などによる強度の改善の例にならない、時効硬化性をほとんどもたない1%前後のBe含有低Be-Cu合金を基合金とし、これに種々の金属間化合物を添加することによつ

表2.1 Cu-1% Be-AxBy系試料組成(%)

合金元素 合 金	Ni	Mn	Al	Sn	Ti	Co	Si	Be	Cu
Cu-Be								1	残り
Cu-Be-NiMn	0.52	0.48						1	"
	1.56	1.44						1	"
Cu-Be-NiAl <sub>3</sub>	0.42		0.58					1	"
	1.26		1.74					1	"
Cu-Be-Ni <sub>3</sub> Sn	0.60		0.40					1	"
	1.80		1.20					1	"
Cu-Be-Ni <sub>3</sub> Ti	0.78			0.22				1	"
	2.34			0.66				1	"
Cu-Be-Ni <sub>2</sub> Si	0.80				0.20	1		"	
Cu-Be-Co <sub>2</sub> Sn	2.40					0.60	1	"	
Cu-Be-Co <sub>2</sub> Al <sub>5</sub>			0.50		0.50	1	"		
	3.00					0.46	1	"	
	2.50		0.50				1	"	
	2.05		0.95				1	"	
	1.56		1.44				1	"	
Cu-Be-Ni-Al	1.26		1.74				1	"	
	0.60		2.40				1	"	
	2.10		3.00				1	"	
	2.94		2.90				1	"	
	4.20		4.06				1	"	
	2.5 合金				0.35	2.1	"		
	165 合金				0.36	1.8	"		

て時効硬化性をあたえ、高Be-Cu合金に匹敵した強度とさらにすぐれた高温強度を有する合金を開発しようとした。

配合しようとした金属間化合物は安定性に対する考慮からなるべく融点の高いものを、また銅との合金可能なものという点を含めてNiMn, NiAl<sub>3</sub>, Ni<sub>3</sub>Sn, Ni<sub>3</sub>Ti, Ni<sub>2</sub>Si, Co<sub>2</sub>SnおよびCo<sub>2</sub>Al<sub>5</sub>などを選び、1%Be-Cu合金に金属間化合物としてそれぞれ1%および3%を添加した。またこれらのうちでとくに良好な性質をもたらしたNiとAlの複合添加に関しては、添加の組合せ比率と性質の関係、および良好な性質がいかなる金属間化合物の組成比に対応するかを調べるために、NiとAlの総和を3%に限定してその組成比を変化させた試料を作成した。溶解は黒鉛ルツボによる空気中溶解であり、熱間鍛造および冷間圧延を経て板状の試料とした。これらの試料の組成を表2.1に示す。なお一般に使用されている2種類の高Be-Cu合金を同条件で作製して比較に供した。

## 2.1 各種金属間化合物添加の影響

## (1) 時効硬化性

1%Be-Cu合金に各種金属間化合物を1%および3%添加した各合金を900°Cの水素中で1時間溶体化処理後水焼入し、焼入状態のままのものならびに50%の冷間圧延したものにつき、600°Cまでの各種温度でそれぞれ1時間の時効処理を行なった。

図2.1には金属間化合物3%を添加した各合金の時効硬化曲線を示し、表2.2にはすべての合金について時効処理前の硬度、最

表2.2 時効硬化結果(ビッカース 硬度)

合 金 名	AxBy 添加量 (%)	溶 液 化 後 加 工 な し			溶 液 化 後 50% 冷 間 加 工		
		時 効 前 硬 度	最 高 時 効 硬 度	最 適 時 効 温 度 (°C)	時 効 前 硬 度	最 高 時 効 硬 度	最 適 時 効 温 度
Cu-Be		65	65		160	195	~35(°C)
Cu-Be-NiMn	1	80	205	350~400	215	290	"
	3	90	240	"	225	305	"
Cu-Be-NiAl <sub>3</sub>	1	80	200	"	210	300	"
	3	100	250	"	230	325	"
Cu-Be-Ni <sub>3</sub> Sn	1	85	200	"	210	295	"
	3	90	225	"	215	300	"
Cu-Be-Ni <sub>3</sub> Ti	1	85	195	~450	210	280	~400
	3	100	240	450~500	220	300	~450
Cu-Be-Ni <sub>2</sub> Si	1	80	200	350~400	210	285	~350
	3	90	220	~400	215	290	"
Cu-Be-Co <sub>2</sub> Sn	1	75	165	"	200	260	"
Cu-Be-Co <sub>2</sub> Al <sub>5</sub>	1	80	160	350~450	215	270	"

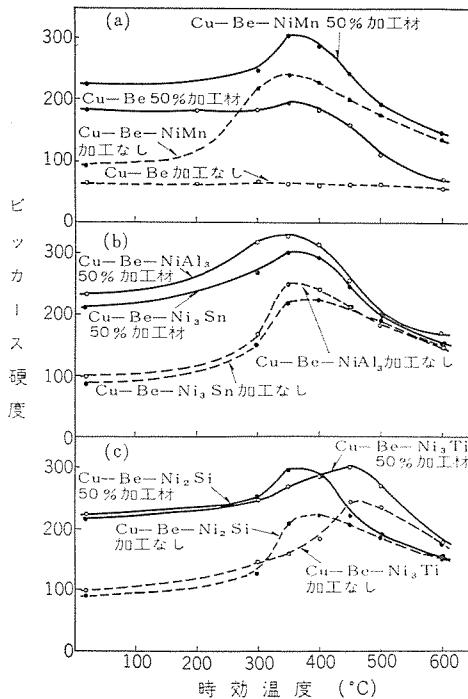


図 2.1 Cu-1%Be-3%AxBy 系合金の時効硬化曲線  
Fig. 2.1 Age-hardening curves of various Cu-1%Be-3%AxBy alloys.

高時効硬度ならびに最高硬度を示す時効温度を掲げる。Cu-1%Be 合金は図 2.1 (a) からわかるように、時効処理前に加工しないものはもちろん、50% の冷間加工を施した試料においてもほとんど時効硬化を示さない。これに対して Ni と Mn を NiMn なる金属間化合物の形として添加した合金では 350°C 付近に ピーク をもつ顕著な時効硬化が認められ、165 合金のような高 Be 銅合金に匹敵する硬度が得られた。時効硬化性は 1% の添加でかなりいちじるしく、3% の添加でさらに向上する。他の金属間化合物を添加した場合も同様に顕著な時効硬化性がみられるが、中でも NiAl<sub>3</sub> の形として添加した合金ではもっともいちじるしく、その最高硬度はたとえば 3% 含有合金の 50% 加工材で V.H.N. 325 を示し、同条件で作られた 165 合金よりも大であった。また Ni<sub>3</sub>Ti を添加した合金は図 2.1 (c) にみられるように時効硬化曲線の ピーク の温度が他の合金より約 100°C 高く、軟化しにくいことに特長が認められる。Co<sub>2</sub>Sn, Co<sub>3</sub>Al<sub>5</sub> の組成比でそれぞれ 1% 添加した合金もかなりの時効硬化性をもつが、その最高硬度は表 2.2 に示すように他にくらべてやや低い。なお、以上の各合金において時効処理前の加工が時効硬化に対してもいちじるしく影響をあたえており、加工によって析出粒子の微細化や分散が改善されたものと考えられる。

つぎにこれらの合金の時効硬化にあたえる処理時間の影響をそれぞれの最適処理温度について調べた。この結果、1~8 時間の処理時間範囲ではいずれの合金もその時効硬度にほとんど差がなかったが、Ni<sub>3</sub>Ti 添加の合金だけは 8 時間の時効で 1 時間の場合よりもやや硬度が大となった。なお Cu-1%Be 合金は 8 時間の処理でも硬化されない。

## (2) 機械的性質および電気的性質

Cu-1%Be 合金を基合金とし、各種金属間化合物の形として 3% 添加した各合金について引張り強さならびに電導度を測定した。試料は 900°C で 1 時間の溶化後水焼入れし 80% の冷間圧延を与えたもの、およびこれを 350°C (Ni<sub>3</sub>Ti 添加のものは 450°C) で

表 2.3 機械的性質と電導度 (3%AxBy 添加合金)

合 金 名	溶化後 80% 加工状態				350°C×1 h 時効処理後*			
	硬 度 (V.H.N.)	引張強さ (kg/mm <sup>2</sup> )	伸 び (%)	電導度 (%)	硬 度 (V.H.N.)	引張り強さ (kg/mm <sup>2</sup> )	伸 び (%)	電導度 (%)
Cu-Be	230	73	2	24	250	81	5	30
Cu-Be-NiMn	260	86	2	14	335	102	5	15
Cu-Be-NiAl <sub>3</sub>	265	90	2	15	365	115	2	18
Cu-Be-Ni <sub>3</sub> Sn	255	84	2	18	340	105	3	23
Cu-Be-Ni <sub>3</sub> Ti	255	82	2	17	310	94	3	30
Cu-Be-Ni <sub>2</sub> Si	250	82	2	16	320	98	4	18

\* Cu-Be-Ni<sub>3</sub>Ti のみは 450°C×1 h 時効

表 2.4 2 段時効効果 (3%AxBy 添加合金)

合 金 名	各段階の硬度 (V.H.N.)				350°C×1 h の第 2 段時効後の性質			
	900°C 溶化後 ×1 h 冷間圧延	50% 冷間圧延	350°C ×1 h 時効	50% 冷間圧延	硬 度 (V.H.N.)	引張り強さ (kg/mm <sup>2</sup> )	伸 び (%)	電導度 (%)
Cu-Be	65	180	195	260	265	83	3	32
Cu-Be-NiMn	90	230	300	320	355	116	2	15
Cu-Be-NiAl <sub>3</sub>	95	225	330	335	375	124	3	18
Cu-Be-Ni <sub>3</sub> Sn	90	215	305	320	355	117	2	23
Cu-Be-Ni <sub>3</sub> Ti*	100	220	300	320	315	100	4	30
Cu-Be-Ni <sub>2</sub> Si	90	215	290	310	350	111	2	18

\* 時効は 450°C×1 h

表 2.5 加工配分の影響 (Cu-1%Be-3%NiAl<sub>3</sub>)  
(時効 350°C×1h)

加工配分 (加工 %)	各段階の硬度 (V.H.N.)				第 2 次 時 効 後 の 性 質			
	900°C 溶化後 ×1 h 1 次 加工	1 次 時 効	2 次 加工	硬度 (V.H.N.)	引張り強さ (kg/mm <sup>2</sup> )	伸 び (%)	電導度 (%)	
1 次   2 次								
0~80	95	255	315	370	125	3	18	
30~70	95	205	315	330	375	127	2	18
50~50	95	225	335	330	375	124	3	18
70~30	95	250	350	335	365	122	2	18
80~0	95	265	365			115	2	18

1 時間時効処理を行なったものである。この結果を表 2.3 に掲げたが NiMn, NiAl<sub>3</sub>, Ni<sub>3</sub>Sn を添加した各合金の時効後の強度は 100 kg/mm<sup>2</sup> 以上を示し、とくに NiAl<sub>3</sub> 添加の合金の強度は高 Be-Cu 合金に匹敵する。電導度は時効処理によって若干ながら回復するが、高 Be-Cu 合金と同様の値であって比較的低い。

つぎに、時効硬化性合金の処理においてよく用いられることがある 2 段時効処理法をこの合金系に適用した結果を表 2.4 に示した。処理の方法は 900°C×1 h 溶化後焼入→50% 冷間圧延→350°C×1 h 時効処理→50% 冷間圧延→時効処理 である。この方法の目的は 1 次時効後に加工を施すことにより、すでに析出した組織に影響を与えるとともに、2 次時効硬化を促そうとするものであるが、Cu-1%Be 二元合金では 2 段時効を行なっても硬化しない。これに対し金属間化合物を添加した各種合金はいずれもさらに硬化し、2 段時効後の引張り強さは 110~120 kg/mm<sup>2</sup> を示した。NiAl<sub>3</sub> を添加した合金の引張り強さは 2.1% Be-Cu 合金に匹敵するようになり、しかも伸びおよび電導度は 1 段時効後と変わらない。表 2.5 はこの処理の加工配分が最終特性にあたえる影響を NiAl<sub>3</sub> 添加合金を例として調べた結果であって、この場合の加工前後の試料厚さの減少から算出される全加工度は同一とした。この結果、2 段時効を行なったものはいずれも強度が大であり、加工配分の影響はあまり大きくなかった。

## 2.2 Cu-1%Be-Ni-Al 系合金

前節で述べた添加元素によって時効硬化性のあらわれる現象が金属間化合物そのものの析出によってもたらされるものであるかどうかを調べるには詳細な解析実験を必要とするが、ここでは 2 種の元素をいかなる組成比で添加した場合にもっとも効果があり、かつ、その組成比が何か金属間化合物に対応しているかどうかについて、Ni と Al の複合添加を例として調べてみた。また NiAl<sub>3</sub>

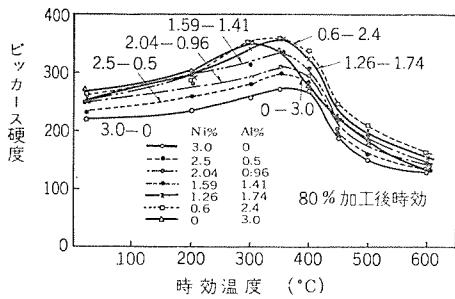


図 2.2 Cu-1%Be-Ni-Al 合金の時効硬化曲線

Fig. 2.2 Age-hardening curves of various alloys of Cu-1%Be-Ni-Al series.

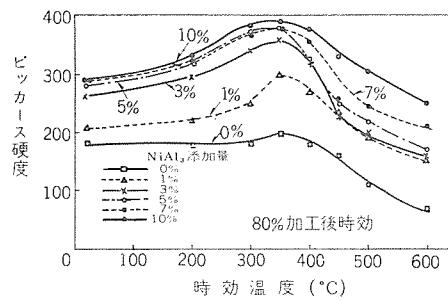


図 2.4 種々のCu-1%Be-NiAl<sub>3</sub>合金の時効硬化曲線

Fig. 2.4 Age-hardening curves of various Cu-1%Be-NiAl<sub>3</sub> alloys with each addition.

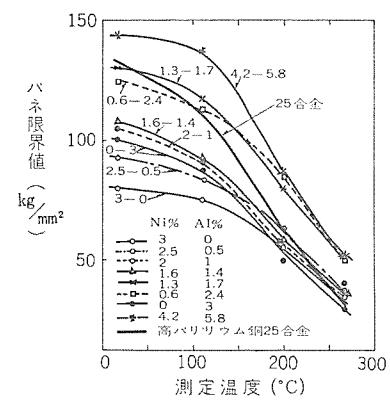


図 2.6 各種合金の高温 パネ限界値

Fig. 2.6 Critical spring value of various alloys at high temperature.

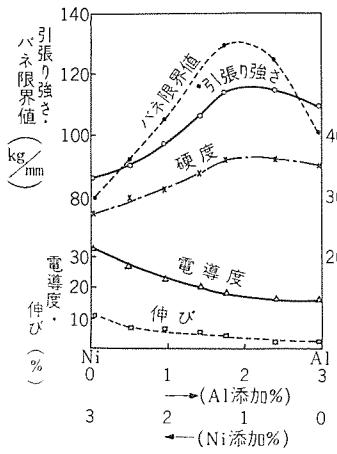


図 2.3 Ni および Al の複合添加比の影響

Fig. 2.3 Effect of addition ratio between Ni and Al ( $Ni\% + Al\% = 3\% \text{ const}$ )

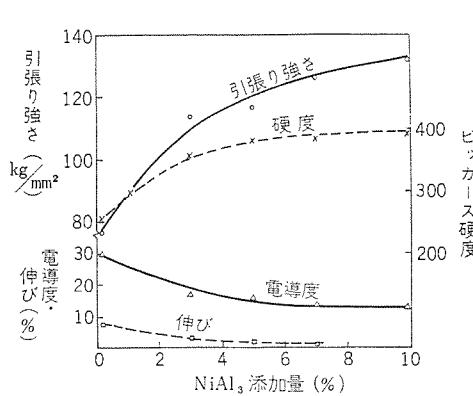


図 2.5 NiAl<sub>3</sub> 添加量の影響

Fig. 2.5 Effect of NiAl<sub>3</sub> contents.

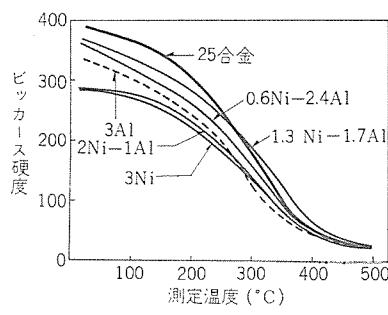


図 2.7 各種合金の高温硬度

Fig. 2.7 Hardness of various alloys at high temperature.

の添加量の影響についても検討した。

### (1) 常温における性質

Ni と Al の総和を 3% として両者の添加比を変化させた各種合金に関し、時効前に加工しないものと 80% 冷間加工を施した試料の時効硬化曲線を測定した。図 2.2 は時効前に 80% の加工を施した場合の結果であって、Cu-1%Be 二元合金と異なりいずれの試料も顕著な時効硬化を示したが、このうち Ni だけを添加した合金の時効硬化は比較的小であり、Al を複合添加するにしたがっていちじるしい硬化を示すようになった。ただし添加元素のほとんどを Al が占めるようになると最高硬度がやや低下し、かつ、最高硬度を示す時効温度がやや低くなっている軟化温度も低下する。時効前に加工のない場合も同様であるが、時効曲線のピークを示す温度の差が大きい。

つぎに、これらの合金を 900°C × 1 h 溶液化処理後 80% の加工を施し、それぞれの最適条件で時効処理した試料の硬度、引張り強さ、伸び、パネ限界値ならびに電導度を測定した。図 2.3 には Ni と Al の添加比率を横軸にとってこれらの結果を示した。この図から明らかのように、引張り強さ、硬度およびパネ限界値などの強度的性質は Ni のみの添加では比較的低く、たとえば引張り強さは 86 kg/mm<sup>2</sup> 程度であるが、Al の複合添加によって急激に増加し、Ni 1.26%，Al 1.74% を添加した合金では 114 kg/mm<sup>2</sup> となった。しかし、Al のみ添加した合金はこれより低く、Ni と Al の複合添加によってもっとも高強度の得られることがわかった。さらにこの複合比の影響はこの研究でもっとも重要な性質であるパネ限界値に対してもっとも顕著である。なお、この研究で

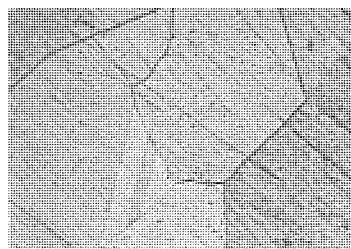
用いたパネ限界値の測定法は JIS に準じた方法であり、限界値  $K_b$  の算出に用いる弾性係数はそれぞれの試料について実測した。さて図 2.3 の強度的性質が最高を示す組成比は金属間化合物 NiAl<sub>3</sub> の組成比と大体一致した。この結果、この合金の析出硬化に対しては Ni あるいは Al の単独としてよりも、たとえば NiAl<sub>3</sub> のような複合した形として影響を与えてるものと考えられる。なお、伸びおよび電導度は Ni だけを添加した場合が比較的高く、Al の複合添加にしたがって漸次減少した。

つぎに、NiAl<sub>3</sub> の組成比で 10% までの範囲で添加したときの添加量の影響を調べた。図 2.4 は溶液化処理後 80% の加工を施した各種合金の時効硬化曲線であって、最高時効硬度を示す温度は含有量によってほとんど相違がない。また 80% 加工後最適の時効処理を行なった合金の各結果を NiAl<sub>3</sub> 含有量との関係として図 2.5 に示した。引張り強さおよび最高時効硬度は 3% の NiAl<sub>3</sub> を添加することによりいちじるしく増加し、一方、電導度と伸びは減少したが、3% 以上の NiAl<sub>3</sub> 添加を行なっても性質の変化は少ない。

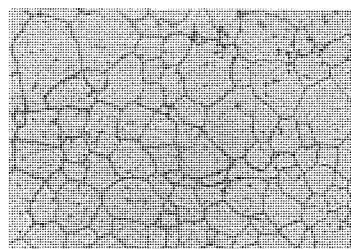
### (2) 高温における性質

これらの合金の温度上昇に伴う機械的性質の変化を、高温におけるパネ限界値ならびに硬度の測定によって検討し、従来のパネ用合金たとえば 25 合金、165 合金などの高 Be-Cu 合金と比較した。

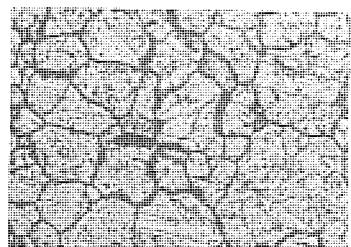
高温 パネ 特性は規格化されている常温試験機に準じて製作した高温 パネ 試験機により、110, 120 および 250°C において測定した。測定試料はいずれも 80% 加工材であり、すべて最適の時効処理後のものである。図 2.6 には各種の Cu-1%Be-Ni-Al 合金のパネ限界値と測定温度の関係を示した。この結果からわかるように、これらの合金のパネ限界値は 110°C では常温とあまり相違し



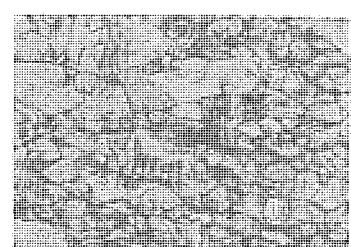
(a) Cu-1%Be alloy aged at 350°C for 1 h.



(b) Cu-1%Be-3%NiAl<sub>3</sub> alloy aged at 350°C for 1 h.



(c) Cu-1%Be-3%NiAl<sub>3</sub> alloy aged at 450°C for 1 h.



(d) Cu-1%Be-3%NiAl<sub>3</sub> alloy aged at 350°C for 1 h after cold-reduction of 80%

図 2.8 Cu-1%Be 合金および Cu-1%Be-3%NiAl<sub>3</sub> 合金の時効処理後の顕微鏡組織 ( $\times 200 \times 2/3$ )

Fig. 2.8 Microstructure of Cu-1%Be and Cu-1%Be-3%NiAl<sub>3</sub> alloys subjected to various aging treatments. ( $\times 200 \times 2/3$ )

ないが、200°C 以上ではかなり低下した。しかし、従来のバネ用高 Be-Cu 合金と比較するとたとえば 1%Be-3%NiAl<sub>3</sub> 合金のバネ限界値は常温ではそれとほぼ同じであるが、高温ではかなり高くその耐熱性はむしろすぐれている。Ni と Al の総添加量を 3% に一定とした各種合金のみについて比較すると、NiAl<sub>3</sub> の組成比で添加された合金は、常温の場合と同様に高温でもっとも高いバネ限界値を示した。また Al だけを添加した合金は温度上昇によるバネ限界値の低下がいちじるしくて耐熱性が劣っていた。さらにまた NiAl<sub>3</sub> の組成比で添加量を増加した場合の影響は 3% 以上であまり大ではない。

つぎに温度上昇に伴う硬度の変化を図 2.7 に示した。この結果から明らかなように、1%Be-3%NiAl<sub>3</sub> 合金の高温硬度は 200°C 付近までは高 Be-Cu 合金よりもやや低いが、軟化点がこれより高くて 250°C 以上では逆に高い硬度を示した。高温硬度に対する Ni と Al の添加配分の影響、ならびに NiAl<sub>3</sub> 添加量の影響は高温バネ限界値に関する結果と同様である。

### (3) 顕微鏡組織

図 2.8 には Cu-1%Be 合金およびこれに NiAl<sub>3</sub> の組成比で総和 3% の Ni と Al を添加した合金の時効処理後の顕微鏡写真を一括して示した。図 2.8 (a) は Cu-1%Be 合金であって結晶粒度が大きく、かつ、析出物は認められない。これに Ni と Al を複合添加した合金では図 2.8 (b) および (c) のように粒度が微細化され、450°C の時効後は粒界ならびに粒内に析出相が観察された。またこの合金を 80% 冷間加工後時効した組織を図 2.8 (d) に示したが、加工組織がなお残存し、さらに粒界あるいは deformation band に沿って析出による腐食されやすい部分が認められる。この結果、Cu-1%Be 合金に Ni と Al を複合添加すると時効析出性があたえられ、これとは別の影響としてあらわれる結晶粒の微細化と相まって、強度の増加がもたらされるものと考えられる。なお析出相の組成については X 線回折によって検討中であるが、添加元素が Cu-Be 溶解度曲線に与える影響によって析出した  $\gamma$  相、または

表 2.6 種々の加工度の Cu-1%Be-3%NiAl<sub>3</sub> 合金の機械的性質

加工度 (%)	時効処理前		350°C × 1 h 時効処理後	
	引張り強さ (kg/mm <sup>2</sup> )	伸び (%)	引張り強さ (kg/mm <sup>2</sup> )	伸び (%)
0	45	54	81	22
10	49	40	89	19
20	59	24	94	14
30	66	12	100	11
60	81	6	111	5
80	90	2	114	3

表 2.7 種々の加工度の Cu-1%Be-3%NiAl<sub>3</sub> 合金の折損までの曲げ回数 (曲げ半径: 5 mm)

加工度 (%)	時効処理前		350°C × 1 h 時効処理後	
	平行	垂直	平行	垂直
10	120	120	112	100
20	106	94	99	93
30	70	93	23	86
60	43	78	0 (44)	76
80	28	65	0 (30)	44 (93)

(註) 「平行」とは圧延方向と折曲げ線が平行の場合をさす  
( ) 内は曲げ半径 10 mm

Ni と Al の金属間化合物の析出相と考えられる。

### (4) 実用性

以上の結果でわかるように、この合金で最高強度が得られる場合には反面その伸びは小であるが、実用的には時効前はもとより時効後においても多少の伸びを必要とすることが多い。このような性質をうるために時効前の加工度を変化させて調べてみた結果が表 2.6 である。これより明らかのように、60% 以上の加工を施したもののは引張り強さは大きいが伸びが少なく、複雑な加工をうける応用面には不適当である。これに対して、たとえば 30% 加工材では時効前はもとより時効後においても適当な伸びを高強度とともに有している。高 Be-Cu 合金のうちの 165 合金は時効処理状態でも適当な強度と伸びを共有し、購入者が改めて処理する要がないので有用とされているが、上記合金もまた同様の意味で応用範囲が広いと考えられる。

つぎに表 2.7 は、この合金の伸びに関する異方性を知るために、圧延方向とこれに垂直方向とからとった試片について折曲げ試験を行なった結果である。60% 以上の加工をあたえ、時効処理した試料は圧延方向に平行な折曲げに対してやすく、したがってこの合金による板バネ製作にあたっては採取方向に留意が望ましい。

## 3. Cu-Be-Zr 合金

Cu-Be 合金に対する添加元素の影響についての研究は古くから行なわれ、筆者らも Co 添加の意味に関して Co 添加自体の影響と結晶粒度微細化による 2 次的な影響の二つの観点から検討し報告した<sup>(1)</sup>。ここではその後、耐熱性の向上を目的として Cu-Be 合金に少量の Zr を添加した場合について検討した結果を要約する。

試料は 1.6%Be-Cu 合金に 0.1, 0.2, 0.5 および 1% の Zr を添加した各合金で、空気中溶解した鉄塊を 1 mm の板に加工して用いた。まずこの合金の時効硬化性を調べるために、850°C で溶浴化処理後 600°C までの各温度で時効処理した結果、約 340°C で最高時効硬度が得られたが、比較のために用いた Cu-1.6%Be ならびに Cu-1.6%Be-0.3%Co 合金に比べて時効硬化速度がおそい特長があった。図 3.1 には溶浴化処理後 60% の冷間加工をした試料を

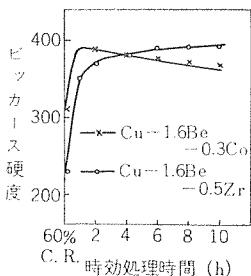


図 3.1 時効硬度にあたえる処理時間の影響  
Fig. 3.1 Effect of aging time on the hardness.

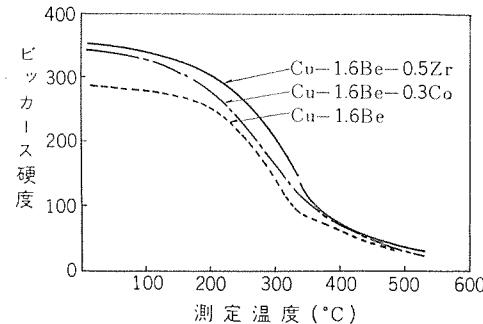


図 3.2 各種 Cu-Be 合金の高温硬度  
Fig. 3.2 Hardness of various Cu-Be alloys at high temperature.

340°C で 10 時間まで時効処理した場合の結果を一例として示した。これから明らかのように、一般に用いられている Cu-Be-Co 合金が 1 時間の処理で最高硬度に達し、それ以上で過時効の傾向を示して徐々に軟化するのに対し、Cu-Be-Zr 合金は 1 時間の処理でもかなり高い硬度となるが、処理時間とともに徐々にではあるがさらに増加し、10 時間までの処理で過時効軟化の傾向は認められない。また図 3.2 には Cu-1.6%Be, Cu-1.6%Be-0.3%Co および Cu-1%Be-0.5%Zr の各合金（最適時効処理後）の高温硬度を示したが、Zr を添加した合金の軟化温度がもっとも高い。これらの結果から Cu-Be 合金への少量の Zr 添加がその耐熱性の向上に有効であることが認められた。

なお、850°C で溶浴化し 340°C で 6 時間時効したこの種の合金の機械的性質は、たとえば 0.2%Zr 添加合金で、引張り強さ 113 kg/mm<sup>2</sup>、降伏強さ 105 kg/mm<sup>2</sup>、伸び 3%，バネ限界値 90 kg/mm<sup>2</sup> であって Cu-Be-Co 合金と同等の常温強度を有し、また電導度は純銅の 28% であった。

#### 4. Cu-Ti 合金

銅に対する Ti の固溶度は 850°C では約 4% であるが常温ではほとんど固溶しないので、時効硬化形合金として従来から研究されており<sup>(2)</sup>、最近では 5%Ti 合金、およびこれにさらに 0.5% の Cr を添加した合金がすぐれた強度を示すことが報告されている<sup>(3)</sup>。筆者らはこの種の合金のすぐれた強度特性を確認するとともに、温度上昇に伴うその性質の変化を検討する目的で、表 4.1 に示した 2 種類の合金を量産規模の真空炉によって溶製した。表 4.1 には鉄塊の各部の分析値を掲げたが、おおむね所期の組成となっている。この鉄塊を熱間鍛造後、900°C の中間焼鈍と冷間圧延を繰返して、0.5, 0.71, 1.0 および 1.66 mm の 4 種類の厚さとし、ここで 900°C 1 時間の溶浴化処理をしたのち 0.5 mm まで圧延して溶浴化後の加工度が 0, 30, 50% および 70% の試料を作成した。ここでは、これらの試料を用いて時効硬化性、それに伴う顯微鏡組織の変化、ならびに温度上昇に伴う引張り特性とバネ限界値の変化を検討した結果を述べる。

延伸を繰返して、0.5, 0.71, 1.0 および 1.66 mm の 4 種類の厚さとし、ここで 900°C 1 時間の溶浴化処理をしたのち 0.5 mm まで圧延して溶浴化後の加工度が 0, 30, 50% および 70% の試料を作成した。ここでは、これらの試料を用いて時効硬化性、それに伴う顯微鏡組織の変化、ならびに温度上昇に伴う引張り特性とバネ限界値の変化を検討した結果を述べる。

#### 4.1 時効硬化性

表 4.1 の 2 種類の合金に溶浴化処理後種々の加工度を与えた各試料について、600°C までの各温度でそれぞれ 1 時間の熱処理を行ない硬度を測定した。各試料とも 300°C 付近より時効硬化がはじまり、400~500°C にそれぞれ時効硬化曲線の山がある。表 4.2 に各試料の時効処理で得られる最高硬度、処理による硬度増加および最高硬度の得られる時効温度を掲げた。2 種類の合金とも V.H.N. 300 以上となるいちじるしい時効硬化を示し、その値は加工度の大なるものほど高いが、軟化温度は逆に低い。Cr の添加は時効硬度と軟化温度をやや高くする効果があった。なお、これらの合金の時効硬度は Cu-Be 25 合金よりやや低いが、軟化温度がこれに比べてかなり高いことに特長が認められる。

#### 4.2 常温および高温の引張り特性

2 種類の合金に各種の加工度をあたえた試料、およびそれぞれの最適温度で時効処理した試料を常温で引張り試験し、さらに時効後の試料については 570°C までの各温度で高温引張り試験を行なった。常温の試験には JIS・5 号試片を用い、高温用もこれに準じた。

表 4.3 は常温における試験の結果であり、引張り強さは加工度の増加とともに大となり、時効処理によってさらに高くなる。時効前の加工度が 50% 以上の場合には時効後 120 kg/mm<sup>2</sup> 以上の引張り強さを示し、高 Be-Cu 合金の強度と同程度となった。ただし加工による伸びの低下がいちじるしく、時効前の成形加工を行なう上において Cu-Be 合金に比べてやや難点がある。

つぎに、図 4.1 および図 4.2 には時効処理をした Cu-5%Ti 合金、ならびに Cu-5%Ti-0.5%Cr 合金の高温引張り試験結果をそれぞれ示した。これからわかるように、これらの合金の引張り強さの温度上昇による低下は非常にゆるやかであり、たとえば 70% の加工の施した合金は 400°C においても常温の 80% 以上である 100 kg/mm<sup>2</sup> の強度を保っている。この温度ではすでにいちじるしく軟化している Cu-Be 合金などに比べて、この合金は耐熱性

表 4.2 Cu-Ti 合金の時効硬化の結果 (V.H.N.)

	加工度 (%)	最高時効硬度	硬度増加		最適時効温度
			500°C	400°C	
Cu-5%Ti 合金	0	303	106	75	500
	30	311	75	450	
	50	336	50	400	
	70	331	32	400	
Cu-5%Ti-0.5%Cr 合金	0	295	162	550	
	30	316	89	500	
	50	334	73	450	
	70	352	78	400	

表 4.3 常温引張り試験結果

	加工度 (%)	時効処理前		時効処理後	
		引張り強さ (kg/mm <sup>2</sup> )	伸び (%)	引張り強さ (kg/mm <sup>2</sup> )	伸び (%)
Cu-5%Ti 合金	0	62	30	88	9
	30	73	1	93	4
	50	94	2	122	4
	70	111	2	124	3
Cu-5%Ti-0.5%Cr 合金	0	54	31	91	6
	30	78	4	108	6
	50	93	2	116	4
	70	96	2	125	2

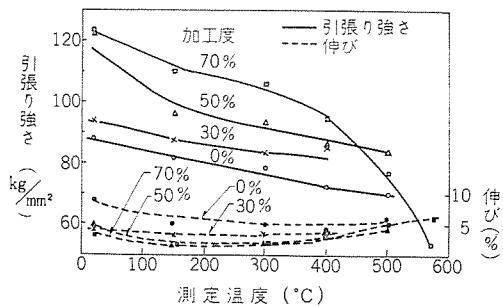


図 4.1 Cu-5%Ti 合金の高温引張り試験結果  
Fig. 4.1 Tensile properties of Cu-5%Ti alloys at elevated temperature.

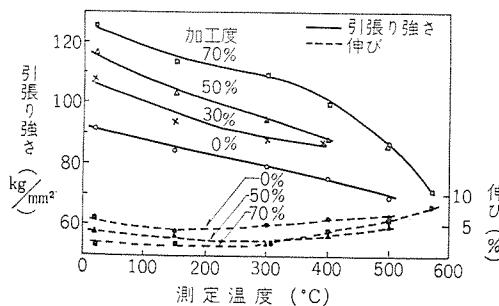


図 4.2 Cu-5%Ti-0.5%Cr 合金の高温引張り試験結果  
Fig. 4.2 Tensile properties of Cu-5%Ti-0.5%Cr alloys at elevated temperature.

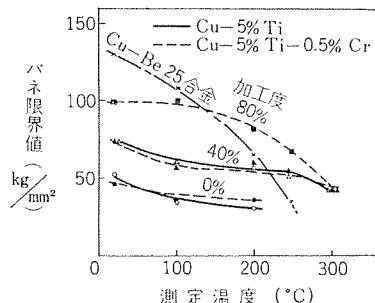


図 4.3 高温 バネ限界値  
Fig. 4.3 Critical spring value at high temperature.

にすぐれ、高温用高強度銅合金としての特長が認められた。また時効処理前の加工度の高いものほど、時効後の高温強度も大であるが、70% 加工材では 400°C 付近からやや軟化の傾向があった。さらにまた、0.5% の Cr の添加は高温強度をやや高くし、かつ、軟化温度を多少向上することが両図の比較からわかる。

### 4.3 高温バネ特性

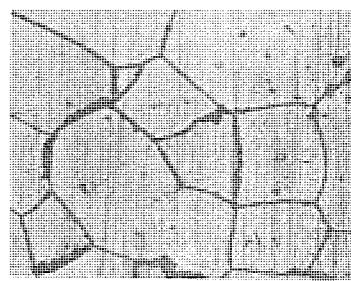
時効処理後の試料について 300°C までの高温 バネ限界値を測定し、結果を図 4.4 に示した。この合金のバネ限界値は引張り強さの結果から予想されるほど大ではないが、70% 加工材ではかなりの値を有し、とくに温度上昇に伴う低下が比較的少ないで高温では Cu-Be 合金よりすぐれている。

### 4.4 電導度

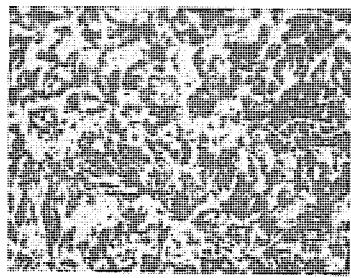
電導度をボテンショメータによる抵抗測定から調べた。両合金とも時効前で約 4%，時効後でも 10~12% であり、いちじるしく低い。

### 4.5 顕微鏡組織

これらの合金の時効処理に伴う顕微鏡組織の変化を調べ、図 4.4 にはその代表的な写真を示した。いずれの合金も溶体化処理状態では 1 相であるが、時効処理によって図 4.4 (a) のように粒界に析出物があらわれ、これに伴って強度が増加する。同図 (b) はさらに処理温度が高く過時効の組織であって、全面的に析出相があ



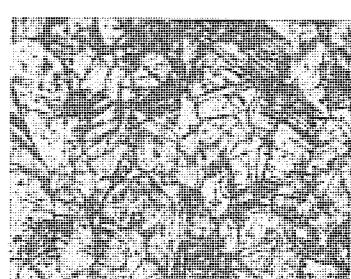
(a) Cu-5%Ti alloy aged at 500°C for 1 h.



(b) Cu-5%Ti alloy aged at 700°C for 1 h.



(c) Cu-5%Ti alloy aged at 400°C for 1 h after cold-reduction of 50%.



(d) Cu-5%Ti alloy aged at 500°C for 1 h after cold-reduction of 30%.

図 4.4 Cu-5%Ti 合金および Cu-5%Ti-0.5%Cr 合金の時効処理後の顕微鏡組織 ( $\times 200$ )

Fig. 4.4 Microstructure of Cu-5%Ti and Cu-5%Ti-0.5%Cr alloys subjected to various aging treatments.

らわれこのような場合の強度は低い。また図の (c) は Cu-5%Ti の 50% 加工材を 400°C で時効した組織であって粒界と deformation band に沿って析出のために腐食されやすい。図 4.4 (d) は 0.5% Cr をさらに添加した合金の 30% 加工材を 500°C で時効した場合の組織であり、二元合金に比べて結晶粒度がややこまかい。

## 5. Cu-Zr 合金

温度上昇に伴う強度の低下が少なく、しかも純銅にほとんどない高電導性を有する銅合金としては従来 Cu-Ag, Cu-Cr 合金などがあげられていたが、その後、微量の Zr を添加した Cu-Zr 合金がこのような性質を示すことが知られ<sup>(4)</sup>、整流子片、高温用マグネットワイヤ、電子管用サイドロッドなど種々の電気機器材料として用途が考えられている。

この研究ではこの合金の開発のために 0.15~2.4% の範囲で Zr を添加した各種 Cu-Zr 合金に関して時効硬化性、電導度ならびに常温、高温の機械的性質を調べ、さらに強度に対する切欠きの影響についても検討した。

試料は 0.15, 0.2, 0.3, 0.6, 1.2 および 2.4% の Zr をそれぞれ

添加した各合金であり、50%Zr-Cu母合金を用いて真空溶解によって造塊し、鍛造、冷間圧延を経て最終厚さ1mmの板に加工した。この場合、中間焼鈍時の厚さを変化させることにより、加工度が0, 25, 50, 65および80%の各試料を作成した。

### 5.1 熱処理に伴う硬度変化

5種類のCu-Zr合金にそれぞれ0~80%の5種類の加工度を与えた計25種の試料について、700°Cまでの各温度で1時間処理し、その硬度変化を測定した。図5.1にはその一例として80%加工材の結果を図示し、その他の加工度の試料については加工のままの硬度と熱処理によって得られる最高硬度を表5.1に掲げた。

この結果からわかるように、Cu-Zr合金の硬度は処理前後ともZr添加量の増加とともに少しずつ増加する。熱処理の影響としては、いずれの場合も約400°Cで時効硬化が認められるが、硬化的程度はあまり大ではなく、とくに熱処理前の加工度の低い場合はきわめてわずかであった。この合金の時効処理による析出相はCu<sub>3</sub>Zrと考えられるが、Cuに対するZrの固溶度は最大0.15%（980度）であって<sup>(4)</sup>、きわめて微量であるために析出硬化性が比較的少ないものと考えられる。また固溶度が微量のためにZr添加量が増加してもそれほど析出硬化には影響を与えないものである。しかし結果は省略したが、加工度が増加しても軟化点がほとんど低下せず、また加工硬化によって得られたこの合金の比較的高い硬度が約450°Cの焼鈍によっても維持されていたのは、上記の析出相による軟化抑制の効果と推定される。図5.1には無酸素銅および含銀銅の80%加工材、ならびにCu-Cr合金を熱処理した場合の硬度変化を比較として示したが、Cu-Zr金合の軟化温度は従来同種の目的に使用されているCu-Ag合金より約150°C高く、ほぼCu-Crと同程度であった。

なお、この合金の最適の溶体化温度を調べるために900, 800および700°Cの各温度で溶体化後80%の加工をした試料について時効の影響を調べた結果、800°Cおよび700°Cの処理によるものは硬化がほとんどなく、また軟化温度もやや低くなるので、溶体化温度としては900°Cが適当である。また時効時間の影響を400°Cの処理について調べたが、0.5時間の処理で硬化し5.5時間まではほとんど変化しないことがわかった。

表5.1 種々のCu-Zr合金の時効処理前後の硬度(V.H.N.)

加工度	0%		25%		50%		65%		80%	
	処理前	処理後								
Zr%										
0.15%	50	53	99	104	113	119	120	128	124	133
0.30%	52	60	106	113	118	128	126	139	130	144
0.60%	58	69	109	118	123	138	130	149	138	155
1.2%	67	78	121	135	135	151	142	158	144	163
2.4%	81	88	133	142	145	161	151	169	151	172

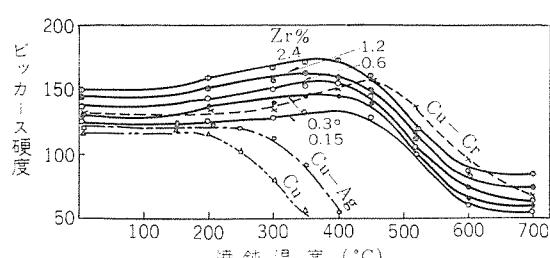


図5.1 Cu-Zr合金(80%加工材)の時効曲線  
Fig. 5.1 Aging curves of various Cu-Zr alloys subjected to the cold reduction of 80%.

### 5.2 常温の引張り特性

Cu-0.2%Zr合金に900°C×1hの溶体化処理を行なった試料、およびこれに50, 70, 90%の冷間加工を与えた3種の加工材試料を500°Cまでの各温度で熱処理し、常温において引張り試験を行なった。試片は5号試験片である。

図5.2の(a), (b), (c)、各図にはそれぞれ引張り強さ、降伏強さおよび伸びの変化を示したが、強度は400°Cに焼鈍しても低下せず軟化温度が高い。90%加工材では引張り強さが47kg/mm²に達し、表5.2に比較したように含銀銅より高く、Cu-Cr合金にはほぼ匹敵することがわかった。ただし加工を与えない試料の強度は低く、純銅とあまり変わらない。熱処理の影響は引張り強さよ

表5.2 Cu-Zr, Cu-Cr, Cu-Ag 各合金の引張り特性

加工度	Cu-Zr		Cu-Cr		Cu-Ag	
	引張り強さ (kg/mm²)	伸び (%)	引張り強さ (kg/mm²)	伸び (%)	引張り強さ (kg/mm²)	伸び (%)
0%	29	26	37	29		
50%	38	13	43	16		
70%	43	13	45	15	35	
90%	47	12	49	19		5

Cu-Agは加工のまま(時効効果なし)、他は時効処理後

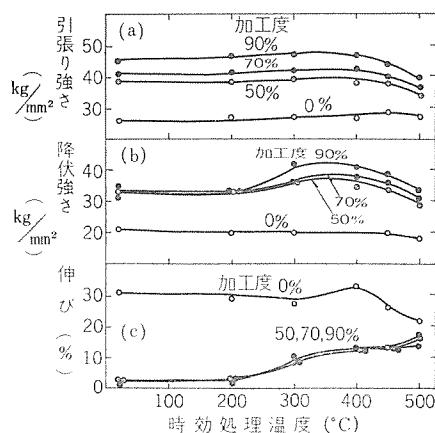


図5.2 種々の温度で時効したCu-0.2%Zr合金の引張り特性  
Fig. 5.2 Tensile properties of Cu-0.2%Zr alloy subjected to the age-treatment at various temperatures.

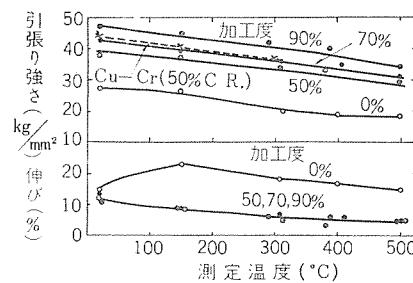


図5.3 Cu-0.2%Zr合金の高温引張り試験結果  
Fig. 5.3 Tensile properties of Cu-0.2%Zr alloys at elevated temperatures.

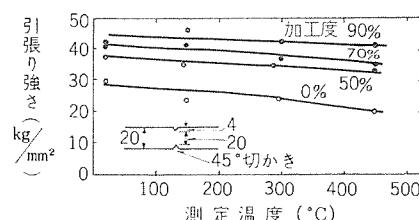


図5.4 Cu-0.2%Zr合金の切欠き高温引張り強度  
Fig. 5.4 Notched-tensile strength of Cu-0.2%Zr alloy at elevated temperatures.

りもむしろ降伏強さに影響が大のようである。一方、伸びは加工のままではいちじるしく小であるが、時効処理によって漸次回復し、400°C の処理によって強度と伸びにともに良好な結果が得られた。

### 5.3 高温での引張り特性

Cu-0.2%Zr 合金の各種加工材に 400°C × 1 h の時効処理を与えた試料について 500°C までの各温度において高温引張り試験を行なった。図 5.3 にはこの結果を示し、あわせて Cu-Cr の 50% 加工材の結果を比較として示した。この結果、引張り強さは温度上昇とともに低下するが、500°C までの変化は比較的少なく、その高温強度は銅金合としては比較的高いようである。

つぎに、Cu-Cr 合金は高温引張りにおいて切欠きに敏感であることが知られ<sup>(5)</sup>、高温での使用上の問題点の一つとされているが、これに対して Cu-Zr 合金がいかなる特性を示すかを検討した。結果を図 5.4 に示すが試片は同図に付記したような 45 度切欠きのものである。この図からわかるように、温度上昇に伴う引張り強さの低下は切欠き試片においてもゆるやかであり、切欠きのない場合の図 5.3 と比較して切欠きによる影響はとくに認められなかった。このことは同様の目的に使用される Cu-Cr 合金に比べて利点の一つである。

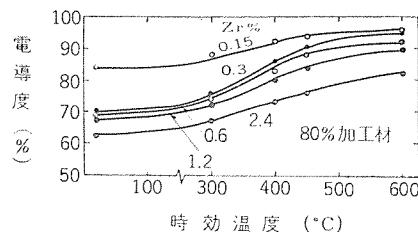


図 5.5 各種 Cu-Zr 合金の電導度におよぼす時効温度の影響  
Fig. 5.5 Effect of aging temperature on each conductivity of various Cu-Zr alloys.

### 5.4 電導度

0.15~2.4% の Zr を含む各種の Cu-Zr 合金の 80% 加工材を 600°C までの各温度で焼鈍したのち電導度を測定した。この結果を図 5.5 に示す。電導度は Zr 添加量の増加とともに低下し、加工のままの状態では 0.15%Zr 合金の電導度 85% から 2.4%Zr 合金の電導度 60% と変化する。これを熱処理すると、図からわかるように電導度は漸次上昇し、Zr 含有量が 0.15~0.6% の合金では 90% 以上のほぼ含銀銅に匹敵する電導度を示すようになった。

## 6. むすび

この報告では、高強度と耐熱性を有する銅合金を対象として、今までに逐次行なってきた研究のうちから、高強度の低 Be-Cu 合金、Cu-Be-Zr 合金、Cu-Ti 合金および Cu-Zr 合金の 4 種類に関する実験結果について述べた。これらはもともと別個の研究では

あるが、高強度と耐熱性を対象とした点に共通性があるためにとりまとめ報告した。次に主要な結果を述べると、

**高強度低 Be-Cu 合金：**そのままでは時効硬化をほとんど示さない 1%Be-Cu 合金に対して、NiMn, NiAl<sub>3</sub>, Ni<sub>3</sub>Sn, Ni<sub>3</sub>Ti, Ni<sub>2</sub>Si, Co<sub>2</sub>Sn, Co<sub>2</sub>Al<sub>5</sub>など安定な金属間化合物の組成比によって 2 種類の元素を複合添加した結果、少量の添加にもかかわらず、350°C 付近でいずれもいちじるしい時効硬化を示した。なかでも Ni と Al の複合添加がもっとも効果があったので、Ni と Al の複合比率についてさらに検討した結果、NiAl<sub>3</sub> の組成比で添加した場合が最高の強度を与え、その値は今まで用いられている高 Be-Cu 合金に匹敵し、さらに高温のバネ特性はこれよりもすぐれていることがわかった。

**Cu-Be-Zr 合金：**1.6%Be-Cu 合金に少量の Zr を添加した合金は従来の Co を添加した Cu-Be 合金と同等の強度を有し、耐熱性がややすぐれていた。

**Cu-Ti 合金：**Cu-5%Ti および Cu-5%Ti-0.5%Cr 合金の時効硬化、常温および高温の機械的性質を調べた。これらの合金の時効硬化は 400~500°C で最高となり、温度上昇に伴う強度の低下も非常にゆるやかであって、Cu-Be 合金にほぼ近い高強度は 400°C においてもかなり維持されている。少量の Cr の添加は高温強度と軟化点の向上に多少の効果を与えた。

**Cu-Zr 合金：**0.15~0.24% の Zr を含有する Cu-Zr 合金について検討した。この合金は上記三つの合金とは異なり、強度的には中位であるが、含銀銅に匹敵する高い電導性を有する。Zr 添加量は 0.6% 以上増加してもそれほど効果がない。またこの合金における比較的高い強度は高加工度を与えた場合に得られ、時効による析出の効果は軟化の抑制にあずかるものと考えられた。さらにまた、Cu-Zr 合金の耐熱性は良好であり、また Cu-Cr 合金でいわれているような高温強度への切欠き効果も認められなかった。

以上ここに述べた 4 種の合金は、銅合金のうちでは良好な耐熱性を示し、またあるものは従来用いられている同種の目的の合金に比べて安価であり、今後各種機器の部品材料としてかなり広範な用途をもつものと考えられる。

終わりにこの研究に適切なご指示をいただいた方々、ならびに遂行上に種々ご協力いただいた方々に厚く謝意を表する。

(昭 37-12-3 受付)

### 参考文献

- (1) 山森、実：「三菱電機」33, 679 (昭34)
- (2) 平井、根岸：古河電工時報、No. 22, 56 (1960)
- (3) K.P. Kalinin et al.: Tsvetnye Metal, No. 1, 82 (1959).
- (4) M.J. Saarivirta: Trans. met. soc. AIME, 218, 431 (1960).
- (5) OHM, 45, No. 1.

## メルコロイ-X

勝田俊雄・伊東純\*

Melcoloy-X

Sagami Works

Toshio KATSUTA・Jun ITŌ

Melcoloy-X is used for heat-resistant structural alloy because of its excellent strength at elevated temperature. Aside from the above application it is extensively used for spring material of electron tubes. When employed as spring material, Melcoloy-X undergoes different processes from those for structural material. Worked in a cold state, it is formed into a shape as it is and given precipitation hardening without solution treatment. Then relation workability and spring performance for various cold reduction rate must be experiment and the optimum aging temperature for these conditions is to be sought for. This report describes studies on the optimum treating condition by using plates of various different cold reduction rates and measuring characteristics with changes of aging treatment temperature. The results reveal that the optimum aging temperature ranging from 700 to 750°C is made available through the change of cold reduction rate from 5 to 90%.

## 1. まえがき

メルコロイ-X はニッケル基の耐熱耐食合金で構造材料として広く用いられている。当社においては構造材料としてのものと、高温バネ材料としてのものとを製造しており、管、板、棒等の形で納入している。

高温バネ材料としてのメルコロイ-X は、カラー受像管用シャドウマスクのバネのほか、送信管、受信管等の電子管の高温部のバネとして使用されている。このバネ材料に要求される条件はバネ特性が高いことのほかに冷間加工後のバネ成形に必要な加工性を持っていかなければならないことである。メルコロイ-X の化学成分は表 1.1

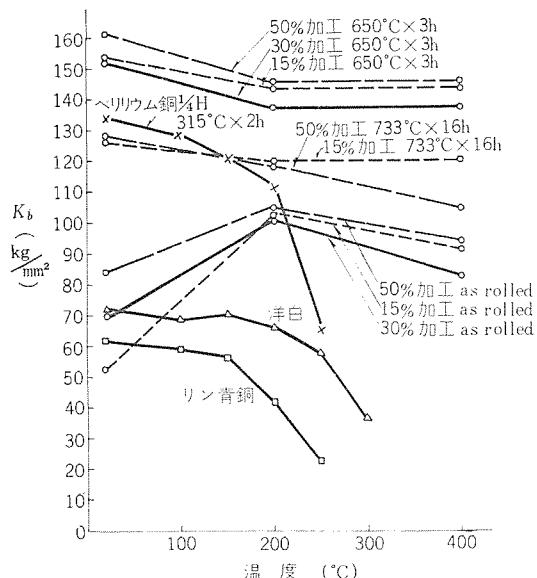


図 1.1 メルコロイ-X 高温バネ特性（板厚 0.5 mm）  
Fig. 1.1 Spring properties of Melcoloy-X  
in elevated temperature.

表 1.1 メルコロイ-X の化学成分 (%)

成分	Ni	Cr	Ti	Cb	Al	Fe	Mn	Si	Cu	C	S
規格	>70	1.4 ~17	2.25 ~2.75	0.70 ~1.20	0.40 ~1.00	5.0 ~9.0	<1.0	<0.5	<0.5	0.08	<0.01
標準値	72	15	2.5	1.0	0.7	7	0.7	0.3	0.01	0.01	0.005

のごとくであるが、今までにこの材料のバネ特性を高温度まで測定した結果についてはほとんど報告がなく、ただ使用限度が大体約 730°C であると判明しているだけであってその際の使用条件などは不明であり、またバネ材の熱処理条件等も明らかでなかった。しかし当社ではすでに高温バネ試験をメルコロイ-X の標準品で 400°C までについて行なっておりその結果は図 1.1<sup>(1)</sup> に示すとおりである。

この結果から当然のことながらリン青銅、洋白、ベリリウム銅等鋼合金バネ材料に比較して、きわめて高い特性を示している。試験機の性能上さらに高温部の測定は困難であるので現在試験機を改造計画中であるが、いずれにしても少なくとも 400°C まではまったく劣化の様相を示していない。このことからもメルコロイ-X がきわめてすぐれた耐熱バネ材料であることを示唆している。

## 2. バネ材料の製造方法と実験目的

一般に析出硬化形の合金を構造材料として使用する場合は、溶体化処理後析出硬化処理を行なってすぐれたジン(韌)性と高強度を与えるのであるが、バネ材料として使用する場合はこのようにジン性をもつていては高い特性を与えることはできない。すなわち、冷間加工を施したものについてバネ成形後直接析出硬化処理を行なったものでなければならない。溶体化処理後析出硬化処理を施したものおよび冷間加工後直接析出硬化処理を行なったものの機械的性質を表 2.1 に示す。構造用材料に比較してバネ材料は伸びが少なく引張強さが大きく、とくに降伏強さがいちじるしく高いことが目だつ。

バネ材料の場合には析出硬化ヒズミが加工ヒズミに加えられた形になっているが、加工ヒズミは板の表面近くにとくに多くなっている。

表 2.1 メルコロイ-X の引張試験結果

	引張強さ (kg/mm²)	降伏強さ (kg/mm²) <sup>a</sup>	伸び (%)
溶体化処理後析出硬化処理	121	76	24
AMS 規格(同上処理)	>109	>70.3	720
冷間加工後直接析出硬化処理*	138.5	118	13

注: \* 規格なし

硬化していることが予想され、板の表面で応力が最大となる パネ 材料ではこのような処理が有効であることはこの点からも首肯できる。この場合最初の冷間加工率をできるだけ大きくとればそれだけ析出硬化後の パネ 特性は大きくなるが、冷間加工率をあまり大きくとるとその後析出硬化処理する前の曲げ、絞り等の パネ 成形が困難である。したがって パネ 材料には実は加工性 パネ と互いに相反する二つの性質が適度に混在することが必要であって、その割合を決定するのが使用者側の仕様である。

当社では パネ 材料用の薄板材を製造するにあたって種々の困難に遭遇したが、まず第1にあげられることは パネ 材料も含めて一般に メルコロイ-X の商品としての薄板材を製造することであった。すなわち メルコロイ-X は大体、1,050~1,100°C で完全に溶体化され軟化するが、中間焼鈍の際にも毎回このような高温度で熱処理を行なうことは当社のごとき銅合金が主力である メーカー にとってコストが高くなること、またクロム含有量の比較的高い メルコロイ-X のような合金は高温処理により緻密なクロム酸化物を表面に生じ最終製品の板の美観を損うことから中間焼鈍のみを目的とする場合にはもう少し低い温度で熱処理をしても良いのではないかということであった。

第2は前述のごとき使用者側の個々の仕様を満足する パネ 材の製造条件を決定するための基礎データを用意することである。第1の困難を解決するためには軟化曲線をとることにより容易に解決できるが、第2の基礎データの集積にはかなり広範囲かつ長時間にわたることが予想されたので、今回はとくに現在客先仕様が室温特性のみに限定されていることも考えまず最初に室温における機械的性質とくに パネ 特性と相当近似している表面硬度により、冷間圧延率と時効処理特性を調査し、また冷間圧延後の加工性を調べるため延性と絞り性についても合わせ実験した。

### 3. 実験用素材の製造法

メルコロイ-X は世田谷製作所に設置してあったバッチ式 100 kg 溶解量の高周波誘導加熱形真空溶解炉で鉄塊の製造を行なった。

なおこの真空炉は現在相模製作所に移設改造し 150 kg 半連続式真空溶解炉として活躍している。図3.1はその外観である。鉄塊分析値は表3.1の通りである。鉄塊はこの後熱間鍛造により厚み 30 mm のビレッドに仕上げ、冷間加工で種々加工率を変

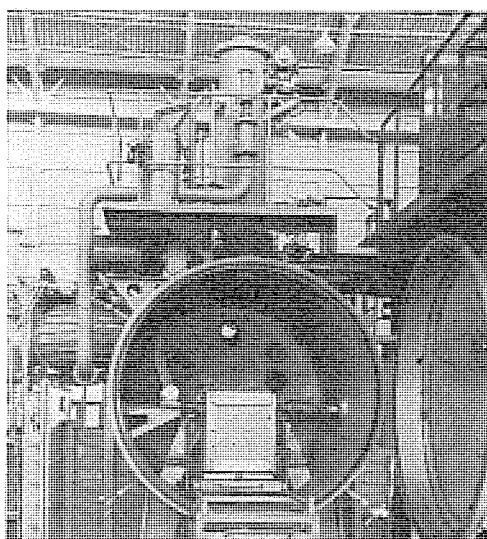


図3.1 半連続式真空溶解炉

Fig. 3.1 Semicontinuous vacuum induction furnace.

メルコロイ-X・勝田・伊東

表 3.1 実験に使用したメルコロイ-X の化学成分 (%)

成分	Ni	Cr	Ti	Cb	Al	Fe	Mn	Si	Cu	C	S
規格値	70	14~17	2.25	0.7	0.4	5.0	<1.0	<0.5	<0.5	<0.08	<0.01
分析値	73.15	15.35	2.60	1.05	0.50	6.80	0.72	0.40	<0.01	0.017	0.004

化させて 0.5 mm の板厚の薄板材に圧延を行なった。

## 4. 軟化曲線

### 4.1 実験方法

加工率、5, 10, 15, 20, 30, 50, 75, 90% と変化させた 0.5 mm 板材について圧延のまま、および 200, 400, 500, 600, 650, 700, 750, 800, 850, 900, 950, 1,000, 1,500, 1,100, 1,150, 1,200 °C 各 30 分間水素ふんい気中で熱処理を行なったものを急水冷し、ビックアース 硬度を求め、5, 15, 30, 50, 90% 加工のものの組織検鏡を行なった。またこの結果から一応軟化終了近傍点と見られる 900, 950°C の両温度において時間を 10~300 分と変化させて時間の影響を見た。

### 4.2 実験結果

軟化曲線は図4.1のごとくあって 500°C までは stress-equalizing 効果やカーバイトの析出等によってやや硬化の様相を示し、600°C からは析出硬化が始まり 700~750°C をピークにして軟化がおこり 950°C まで著しく軟化し、以下 1,200°C まで徐々に軟化が続く。

軟化の開始は高加工率のものほど早くおこり早く終了する傾向が見られる。すなわち冷間圧延率 20% までのものは一つの例外を除いて 800°C をピークとして軟化を始めるが、30 および 50% のものは 750°C を、75, 90% のものは 700°C をピークとして軟化が始まる。図4.2~4.6 は圧延率を変えた場合の圧延のままの顕微鏡組織である。30% 加工までは結晶粒にわずかにヒズミが生じている程度で 50% 加工では繊維状組織が発達し 90% では完全

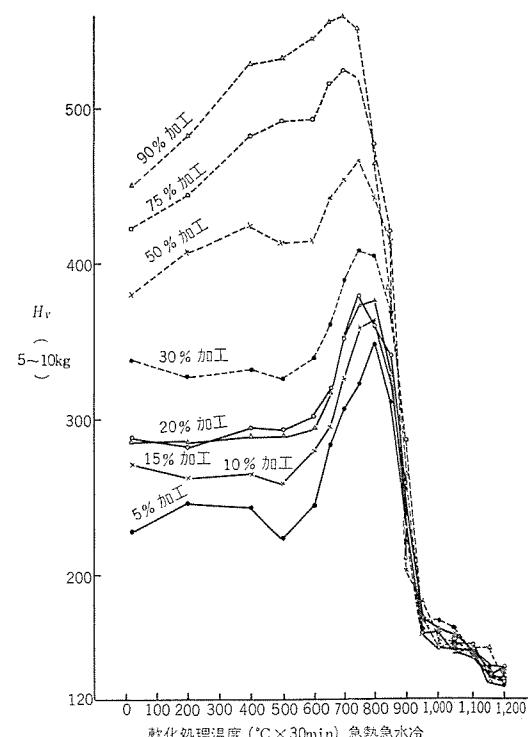


図 4.1 軟化温度測定(ビッカース 堅さ)  
Fig. 4.1 Softening curve Vickers hardness vs temperature.

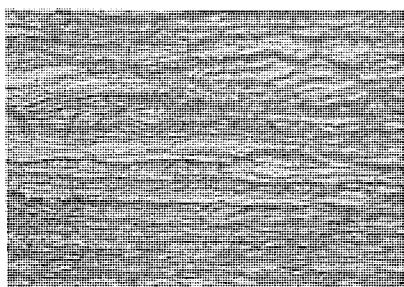


図 4.2 90% 加工 ( $\times 500$ )  
Fig. 4.2 When rolled; 90% Reduction.  
( $\times 500$ )

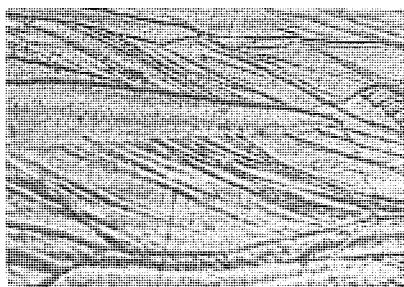


図 4.3 50% 加工 ( $\times 500$ )  
Fig. 4.3 When rolled; 50% Reduction.  
( $\times 500$ )

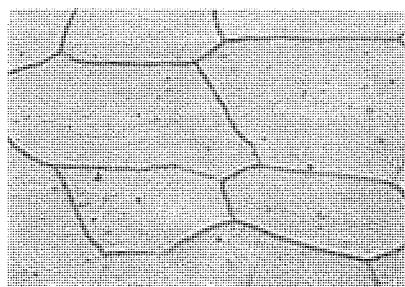


図 4.4 30% 加工 ( $\times 500$ )  
Fig. 4.4 When rolled; 30% Reduction  
( $\times 500$ )

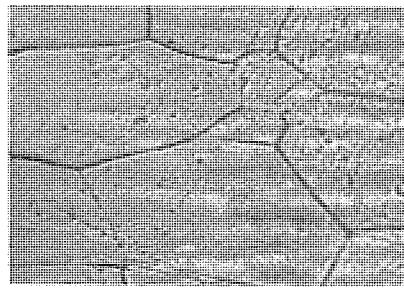


図 4.5 15% 加工 ( $\times 500$ )  
Fig. 4.5 When rolled; 15% Reduction  
( $\times 500$ )

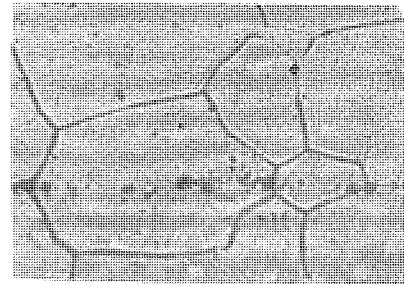


図 4.6 5% 加工 ( $\times 500$ )  
Fig. 4.6 When rolled; 5% Reduction.  
( $\times 500$ )

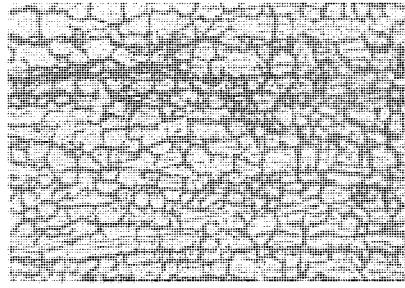


図 4.7 90% 加工 ( $900^{\circ}\text{C} \times 0.5\text{ h}$  急冷)  
( $\times 500$ )  
Fig. 4.7  $900^{\circ}\text{C} \times 0.5\text{ h}$  Water quench  
for 90% reduction. ( $\times 500$ )



図 4.8 50% 加工 ( $900^{\circ}\text{C} \times 0.5\text{ h}$  急冷)  
( $\times 500$ )  
Fig. 4.8  $900^{\circ}\text{C} \times 0.5\text{ h}$  Water quench  
for 50% reduction. ( $\times 500$ )

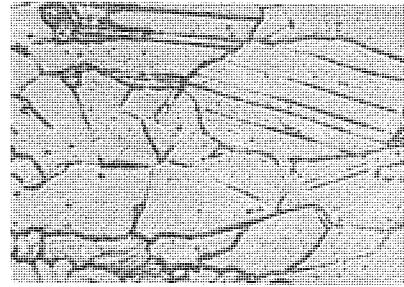


図 4.9 30% 加工 ( $900^{\circ}\text{C} \times 0.5\text{ h}$  急冷)  
( $\times 500$ )  
Fig. 4.9  $900^{\circ}\text{C} \times 0.5\text{ h}$  Water quench  
for 30% reduction. ( $\times 500$ )

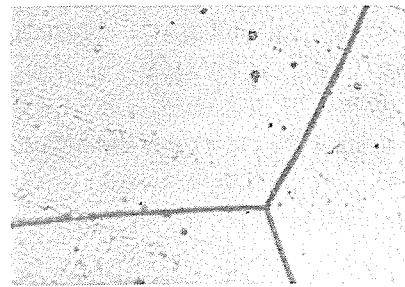


図 4.10 50% 加工 ( $1,200^{\circ}\text{C} \times 0.5\text{ h}$  急冷)  
( $\times 500$ )  
Fig. 4.10  $1200^{\circ}\text{C} \times 0.5\text{ h}$  Water quench  
for 50% reduction. ( $\times 500$ )

表 4.1 各加工率の再結晶温度

加工率(%)	5	15	30	50	90
再結晶温度( $^{\circ}\text{C}$ )	900~950	900~950	850~900	850~900	約 850

に纖維状組織となる。図 4.7~4.9 はいずれも再結晶終了後の組織であって加工率を大きく取れば結晶粒度が小さくなる一般の傾向を示している。再結晶温度は検鏡結果から表 4.1 に示してある。図 4.10 は 50% 加工材を  $1,200^{\circ}\text{C}$  30 分加熱後水焼入れした組織であり著しく結晶粒が粗大化し、曲げ加工等を施すと表面に粗大化に伴うシワが発生する。

上記の結果から  $950^{\circ}\text{C}$  处理を行なえばほとんど軟化を示すので、 $900\sim 950^{\circ}\text{C}$  軟化終了近傍の両温度で時間の影響を調べるために、通常間圧延で加工される場合の加工率 30, 50% の 2 種類の板厚 0.5 mm のものについて 10, 20, 30, 40, 60, 90, 120, 180, 300 分（ただし  $900^{\circ}\text{C}$  の場合は試料数が不足しており 180 分の処理が不能であった）と変化させた場合の堅さの変化を図 4.11 に示す。この結果から 10 分で軟化を終了し、時間を長くとってもほとんど堅さの変化を示していない。このことは  $900, 950^{\circ}\text{C}$  の両温度についていえることである。 $900^{\circ}\text{C}$  の場合よりも  $950^{\circ}\text{C}$  の処理材の方が軟化しているのは析出物のマトリックスへの固溶量が増加したた

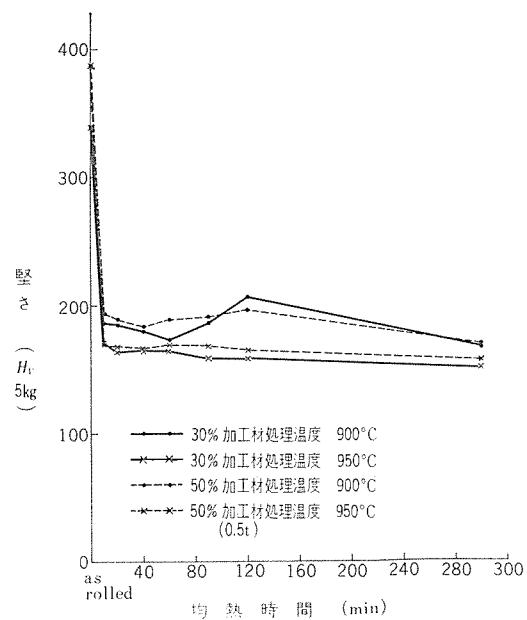


図 4.11 坚さと均熱時間の関係  
Fig. 4.11 Effect of keeping time in annealing  
Vickers hardness vs time.

めと断定できるし、 $Hv=170$  の値は冷間加工可能の値であって軟化のみを目的とする中間焼純の場合温度は  $950^{\circ}\text{C}$  が大略必要最低限の温度であって、材料各部が  $950^{\circ}\text{C}$  になってから 10 分間保持すれば良いことが判明した。

しかし最終溶体化処理の場合は析出物を完全に固溶化することも必要であって、従来指定されているように  $1,050^{\circ}\text{C} \times 30$  分後水冷の溶体化処理を行なわなければならない。

## 5. 時効処理特性

### 5.1 実験方法

バネ材料の時効処理は一般に  $600\sim750^{\circ}\text{C}$  で処理される。比較的温度の低い場合に使用される時は時効処理時間は数時間に止められるからこの場合保持時間を 3 時間一定とし、5, 10, 15, 20, 30, 50, 75, 90% の冷間圧延率の板厚 0.5 mm のものについて水素ふんい気中で圧延のまま、200, 400, 500, 600, 650, 700, 750, 800, 850, 900°C と温度を変化させた場合 ピッカース 硬度を測定し、その最高堅さを示す近傍  $650, 700, 750^{\circ}\text{C}$  の各温度で 3 時間処理したものについては引張試験を行ない引張強さ、降伏強さ、伸びを測定し数種の試料の組織検鏡を行なった。

### 5.2 実験結果

$500^{\circ}\text{C}$  までの硬化についてはすでに軟化曲線の項で述べたが  $600^{\circ}\text{C}$  以後の硬化は Ni 基で TiAl を析出せしめる合金に一般的である  $\eta$  相  $\text{Ni}_3\text{Ti}$ ,  $\gamma'$  相  $\text{Ni}_3\text{Al}$  が析出硬化因子である。図 5.1 の結果から見ると最高硬度値は加工率の高いもの程高く 5% 加工のもので  $Hv: 391$  より 90% 加工では  $Hv 568$  と非常に広い範囲に分布している。前述の軟化曲線を求める場合には各温度で 30 分処理水冷であり、ここでは 3 時間処理空冷であったが板厚が薄く中心部の冷却効果は大体同一と考えてよいから軟化曲線を求めた場合と時効処理特性を求めた今回の場合と温度の同一のものの

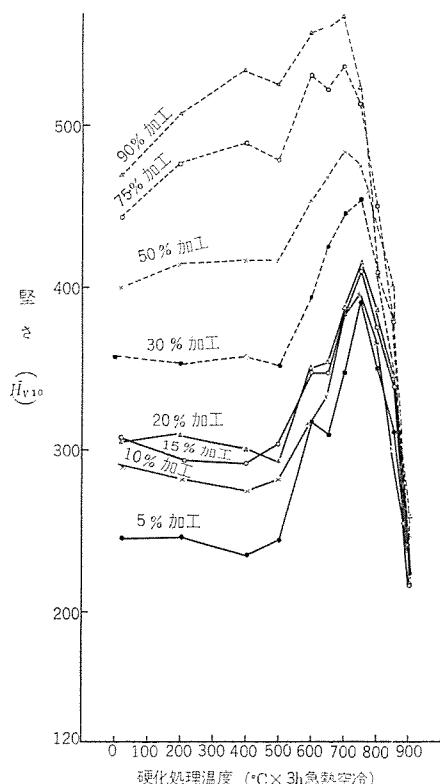


図 5.1 硬化温度測定(ピッカース 堅さ)

Fig. 5.1 Aging curve Vickers hardness vs temperature.

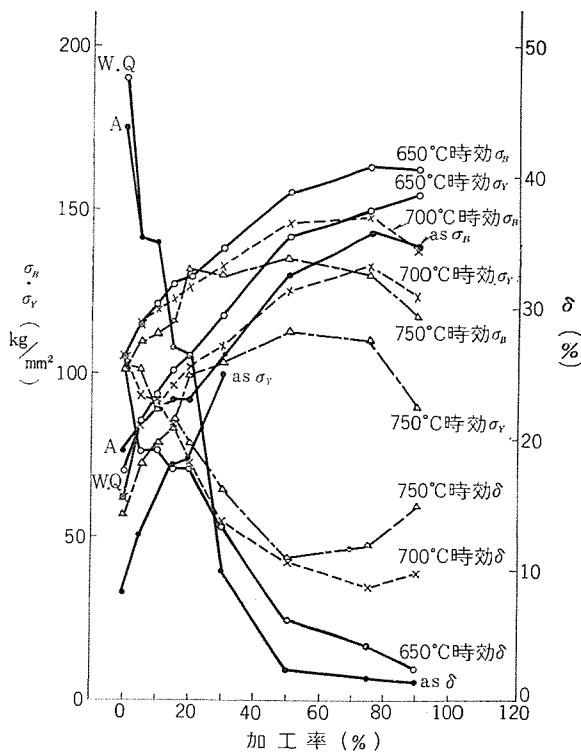


図 5.2 メルコロイ-X 板 (0.5 t) 機械試験成績

Fig. 5.2 Tensile data of Melcoloy-X sheet tensile strength, yield strength and elongation vs draft.

硬度の差は時間の短長の影響と見てよいわけで、この点からデータを見ると時間を 3 時間に延長したために  $Hv$  で約  $20\sim40$  壓さが高くなり析出が進んだことを示している。最高堅さを与える処理温度は当然のことながら冷間加工率によって変わり、5, 10, 15, 20, 30% のものは  $750^{\circ}\text{C}$ , 50, 75, 90% のものは  $700^{\circ}\text{C}$  となっているが 30 分処理のデータと比較すれば加工率 50% のものを例外として 3 時間処理の場合は  $50^{\circ}\text{C}$  低温側へずれている。

これらの結果を通じていえることは一般に加工率の高いものほど析出エネルギーが小さくて済み、また加工ヒズミが加わっているので硬化の程度も大きい。さらに当然ではあるが低加工率のものに比較して over aging が早く行なわれる。

つぎに引張試験結果を図 5.2 に示す。引張試験は試料の都合上 90% 加工のデータはない。この結果を見ると加工率の変化によらず一般に  $650^{\circ}\text{C}$  の場合が引張強さ、降伏強さとともに高く伸びも低い。これは堅さの結果とは一致しない。ただこの実験の目的はバネ材料の基礎データを出すことが目的であった。一般にバネ材料の場合は板の表面に最大応力が加わるのであるから、表面の機械的性質である堅さをバネ性と対応させて考えた方がよい。このデータは使用者側の仕様に応ずるための基礎データである。

なお通常バネ材料として供給する加工限度の冷間圧延率 30% の場合をとて見ると、伸びが 10% あり、後述のエリクセン値  $7.1\text{ mm}$  と合せ見ると冷間加工材のメルコロイ-X の加工性が特性と比較していかにすぐれているかがわかる。

## 6. 加工性について

### 6.1 実験方法

前述のごとくバネ材料は冷間加工後バネ成形を行なわなければならぬので、冷間加工材についてエリクセン試験を試みて絞り性を調査した。

### 6.2 実験結果

この結果から加工率 30% までのエリクセン値の低下は、図 6.1 に示すごく大きく以後 75% まで比較的徐々に低下し、90% 加

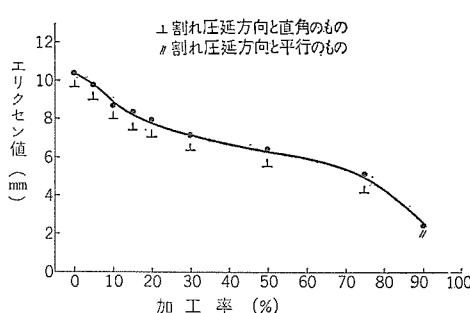


図 6.1 冷間加工材のエリクセン試験  
Fig. 6.1 Erichsen test; Erichsen value vs cold reduction %.

工でふたたび著しく低下する。通常 パネ材料として製造されるものは冷間加工率が大体 30% 以下のものが多く、とくに加工性があまり大きくなくてパネ性が高いことが要求される場合のみ冷間加工率を 50% にする。したがって今冷間加工率 30% の場合を見れば エリクセン 値 7.1 mm であり気中溶解のステンレス材よりも絞り性のあることがわかる。

一般に加工率 50% 以上のものは曲げ加工の場合折れを生ずることが多いが、これを前記の組織と対比すれば パネ材料の冷間加工は繊維組織の発生しない限度のものが比較的 パネ性が高くて、しかも適度の加工性を持っているといふことがいえる。

## 7. む す び

以上述べてきたように、メルコロイ-X の製造に当って発生した問題点の解決および最適製造条件の決定のために種々実験を行なった。ここにまとめたいいくつかの結果を列記するとつぎのごとくである。

### (1) 軟化特性

薄板材の溶体化処理は通常 1,030~1,100°C で行なわれるが、軟化のみを目的とする時は 950°C でよい。保持時間は中心部が 950°C になってから 10 分間で十分である。ただし 900°C では析出物の固溶化が不十分であるため冷間圧延に必要な軟化を示さない。

### (2) 再結晶温度

再結晶温度は冷間加工率の増加につれて低温側に移動し、前掲表 4.1 に示してあるように 850~950°C の範囲にある。

### (3) 時効処理特性

冷間加工材を パネ 成形後時効（析出硬化）処理を行なう通常の パネ 処理においては、最高堅さを与える時効処理温度は冷間加工率 30% 以下では 750°C、50% 以上では 700°C と冷間加工率によって変化し、冷間加工率の高いものほど低温で析出が行なわれ固溶化開始温度も早い。また最高硬度値は冷間加工率の高いものほど高く、ビッカース 堅さで冷間加工率 5% のものは約 390、90% のものは約 570 の範囲にある。

### (4) パネ 材料素材の加工性

前述のごとく パネ 材料は冷間加工材を パネ 成形後時効処理を行なうから成形に必要な加工性と要求される パネ 特性とが必要である。前者は冷間加工率の低いほど大きく後者は冷間加工率の高いほど大きい。加工性を延性と エリクセン 値で代表すれば冷間加工率 30% の時に伸び 10%，エリクセン 値 7 mm であるが冷間加工率を 5% まで低下すれば伸び 35% エリクセン 値 10 mm となり、加工性が著しく増大する。

さらに時効処理を行なえば ビッカース 堅さ 390 と硬化し冷間加工率 5% のものでもすぐれた パネ 性のあることを示している。一般にそれほど加工性が要求されないものには冷間加工率を 30% にとって加工性と パネ 特性とを適当に組み合わせてある。しかし、顕微鏡組織の観察によれば冷間加工率 30% 以下の場合は結晶粒にヒズミ が加わっている程度で繊維状組織が現われていないことから、 パネ 材料として用いるときに適当な パネ 特性と加工性を組合せると、この程度の冷間加工率が限度と考えられる。

以上の事がらから パネ 材料の製造条件が決定でき、客先の具体的仕様に応じてきている。今後さらに高温で使用する時の パネ 特性を測定し、耐熱合金の特長を利用して高温 パネ としての用途を広めて行きたいと思う。

## 参 考 文 献

- (1) メルコロイ-X、「三菱電機」36, 250 (昭 37)

## 最近における社外講演一覧

年 月 日	主催または開催場所	演 題	講 演 者	所属場所
37-11-10	電気学会関西支部連合大会	変形 エレクトロニクス 距離継電器を用いた優先 シャ断継電方式	三上一郎・福原尚志 島田五郎	神戸
37-11-10	電気学会関西支部連合大会	複合特性の インパルス 継電器	三上一郎・垣内永至	神戸
37-11-10	電気関係学会関西支部連合大会	10 MVA 標準配電用変圧器の軽量化	山内 敦	伊丹
37-11-10	電気関係学会関西支部連合大会	500 kV 800 kVA 試験用変圧器	菅 寿郎	伊丹
37-11-10	電気関係学会関西支部連合大会	変圧器設計の IBM 機械化	平井正好	伊丹
37-11-10	電気関係学会関西支部連合大会	線材圧延機の ループ 制御	細野 勇	伊丹
37-11-10~11	電気学会関西支部	3 端子対 サーキュレータ の各相対称成分に対する反射係数の測定法	紅林秀都司	研究所
37-11-10~11	電気学会関西支部	低雑音增幅器の雑音測定	武富大児	研究所
37-11-10~11	電気四学会関西支部	複素態給電 アンテナビーム 変位方式	立川清兵衛	研究所
37-11-11	電気関係学会関西支部連合大会	避雷器と汚損問題	大木正路	伊丹

# MIBK 抽出ロダン塩法による非鉄金属中の微量鉄迅速吸光度定量法

鈴木重宣\*・松井文夫\*

## Rapid Absorptiometry of Small Amount of Iron in Non-ferrous Metals by MIBK Extraction Rhodan Salt Method.

Sagami Works Shigenobu SUZUKI・Fumio MATSUI

Rhodan salt is historical reagent used for quantitative microanalysis of iron. But effect of coexistent element necessitates complicated preliminary treatment for the separation of iron from other element in case of nonferrous alloys. MIBK extraction rhodan salt method reported herein is a newly established one as follows. After decomposing the reagent with mineral acid, adjust hydrochloric acid concentration to 7~8 normality. Extract and separate the iron (5~60 µg) by MIBK method, wash it with hydrochloric acid, dilute it to a definite quantity by MIBK, directly develop color of iron in solvent with Rhodan salt, and measure absorption coefficient so as to effect quantitative analysis. This method enables a small amount of iron in nonferrous alloys to be quantitatively analyzed in seventeen minutes.

### 1. まえがき

非鉄金属地金の高純度化に伴い、これによって作られた合金にふくまれる鉄など不純物共存元素の定量が、低値まで要求されるようになった。鉄の含有率は、その合金に使用された原材料の品位水準を示すので、品質保証のためにも重要な定量元素の一つとなっている。

銅合金の例をみると標準的な JIS 法、ASTM 法、ならびに最近の研究報告などをみても、多くの場合、前処理として電解法、あるいは水酸化物分離法、飛散処理法などを併用し、かつ感度上昇のため試料の採取量の増加などによって、定量限界のコントロールを行なっている。

当所の対象としている含有率 0.005% 前後の微量鉄の定量方法としては、じん速性の面からも適当でなく、また、いずれの方法も前処理を行なうので、工場分析として採用する場合、操作工程中に微量鉄の混入する機会も多くなり、必然的に空実験値が増加し、定量精度保持がむずかしくなる。

筆者らは以上の点を考慮し、はんざつな操作をさけ、少量の試料によって、多数の試料を処理できる分析方法の開発をこころみ、表題の メチルイソブチルケトン 抽出 チオシアノ酸アンモニウム法（以下 MIBK 抽出ロダン塩法と略す）を確立した。

鉄および一部の金属が、MIBK などの有機溶媒に選択的に抽出分離される特性を利用して、共存元素との分別を行ない、十数 µg の鉄を対象に分離し銅合金にかぎらず、数種の非鉄金属中の鉄の定量に応用している。

### 2. 試薬および装置

#### 2.1 試薬

- (1) 塩酸 実験に使用した市販特級塩酸の規定度および鉄の含有率は表 2.1 に示す。この結果から各種規定度のものを調製した。
- (2) チオシアノ酸アンモニウム（以下 ロダンアンモニウムと略す）(30%) 溶液 試薬特級品を水にとかし 30% 溶液とする。実験に用いた ロダンアンモニウム の鉄の含有率は、定量結果 <0.0001 で

あったので精製は行なわなかった。

- (3) メチルイソブチルケトン（以下 MIBK と略す） 試薬 1 級品を使用した。本試薬中の鉄についても定量したが、鉄はほとんど検出されなかった。
- (4) 鉄標準溶液 純鉄 0.100 g を塩酸 5 ml と過酸化水素(30%) 2 ml を加えて分解し、正しく 1,000 ml とし、これを原液として 1 ml 中に 10 µg の鉄を含むような溶液を調製した。
- (5) 酒石酸(50%) 溶液 試薬特級を水にとかし(50%) 溶液とする。
- (6) 硝酸、過塩素酸、硫酸、リン酸などいずれも市販特級品をもととして、必要な濃度のものを調製した。
- (7) 標準溶液として実験に用いた純金属は、すべて市販品で、最高の純度のものを使用した。

表 2.1 市販塩酸の濃度

会社名	塩酸含有率(%)	規定度(N)	鉄含有率(%)
A	35.39	11.45	0.00002
B	34.98	11.25	0.00003
C	35.54	11.51	0.00002
D	36.45	11.85	0.00004

#### 2.2 装置および器具

- (1) 平間式光電比色計および日立分光光電度計 EPU-2A 形
- (2) 目盛付 50 ml 分液ロート

### 3. 基本的な定量方法

基礎実験によって確立された MIBK 抽出ロダン塩法による鉄の定量方法の基本的な操作は、次のとおりである。

- (1) 試料 試料中に含有される鉄量として、5~60 µg となるように試料採取量をきめるが、普通は 10 倍量を採取して試料とする。
- (2) 分解 一般に塩酸で分解する場合は、過酸化水素を併用し鉄を酸化するとともに、分解を促進させるが、塩酸に不溶の場合は、硝酸などそれぞれ分解する鉱酸類を使用する。

そのときは酸の使用量の最少限にとどめる。

- (3) 定量分取 分解した液は、50 ml メスフラスコに移し入れ水で一定量とし、これより一定量を 50 ml の目盛付分液ロートに分取する。
- (4) 酸度調節 塩酸を用いて 7~8-N となるよう酸度を調節する。
- (5) 抽出 分液ロートの塩酸層に MIBK 10 ml を加え、30 秒間ふり混ぜて塩酸層中の鉄を完全に MIBK 層中に抽出する。
- (6) 洗浄 一部の場合を除いては、塩酸(3+2)を用いて 2~5 回洗浄し、共存元素の分離などを行なう。
- (7) 定量発色 分液ロートの 20 ml の目盛まで MIBK を加えて正しく薄める。これにロダンアンモニウム(30%)溶液 10 ml を加え、約 30 秒間ふり混ぜて MIBK 層を発色させる。
- (8) 吸光度測定 MIBK 層を光度計のセルに移し入れ、波長 500 m $\mu$  付近の吸収を測定し、空試験値を差し引き検量線から検出鉄量を求める。
- (9) 計算 鉄(%) = 検出鉄量(g) / 試料(g) × 100
- (10) 検量線の作成 数個の目盛付分液ロートに塩酸(2+1) 15 ml をとり、鉄標準溶液(1 ml = 10  $\mu$ g) 0.5~4 ml を正しく加え、基本操作(5)抽出以降の操作にしたがって、MIBK 10 ml を加えて鉄を抽出し、ついでロダンアンモニウムで鉄を発色させ、空実験値を差し引き、吸光度と鉄量との関係線を作成して検量線とする。なお、このとき MIBK 10 ml で作成した検量線と、20 ml のものとを作成しておくと、簡単に感度調節を行なうことができる。

#### 4. 基礎検討

##### 4.1 塩酸濃度と鉄<sup>3+</sup>の抽出率

すでに 50 mg 程度の鉄については、後藤氏ら<sup>(1)</sup>の詳細な実験報告があるが、微量の鉄(鉄として 10  $\mu$ g)を対象に検討してみた。

鉄標準溶液(鉄<sup>3+</sup> 1 ml = 10  $\mu$ g 相当)の一定量(鉄<sup>3+</sup> 10  $\mu$ g)を 50 ml 目盛付分液ロートにとり、これに 1-N~10-Nまでの塩酸濃度となるように塩酸と水とで調節し、全容を 10 ml とする。さらに MIBK 10 ml を加えて約 30 秒間よくふり混ぜて鉄を抽出し、基本操作(7)以降にしたがって鉄の吸光度を測定し、鉄量を求めた。なお塩酸 1-N~3-N ではふり混ぜたのちにコロイド状となり、2 液層の分離に長時間を要した。また 9-N~10-N では 2 液層の分離が不明りょうとなるため実験は 8-N までとした。これによって得た結果は図 4.1 に示す。

図 4.1 に示すように 10  $\mu$ g ていどの微量の鉄も、4-N 以上では 100% ていど抽出される。

##### 4.2 他の酸類の影響

銅合金は一部を除いて塩酸と過酸化水素で簡単に分解するがニッケル、クロムなどを含む合金は、あまり完全に分解しない。しかしこれらの合金も硝酸、過塩素酸などでは、ほとんどの場合完全に分解させることができる。塩酸性で鉄の MIBK 抽出を行なう場合当然、この種の酸の少量の混入が考えられるので、鉄量として 10  $\mu$ g を対象に他の酸の影響について検討してみた。

50 ml 目盛付分液ロートに鉄<sup>3+</sup> 10  $\mu$ g を含む 7-N 塩酸 20 ml を用意し、硝酸、硫酸、過塩素酸、リン酸および酒石酸(50%)溶液、クエン酸(20%)溶液などを、おのの 1~5 ml 加え、こ

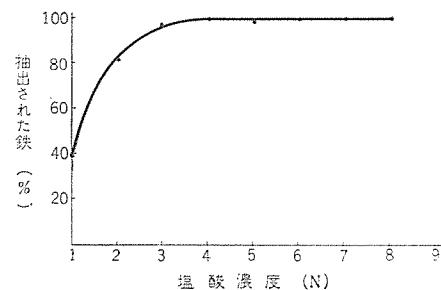


図 4.1 塩酸濃度と鉄の抽出率

Fig. 4.1 Effect of HCl concentration on the extraction of Fe<sup>3+</sup> with 10 ml of MIBK.

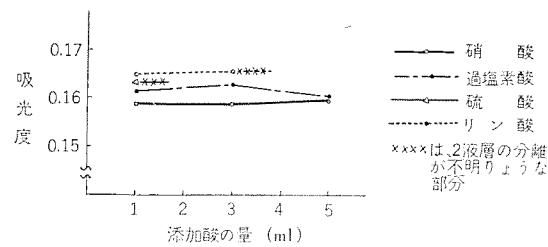


図 4.2 無機酸類の影響

Fig. 4.2 Effect of inorganic acids.

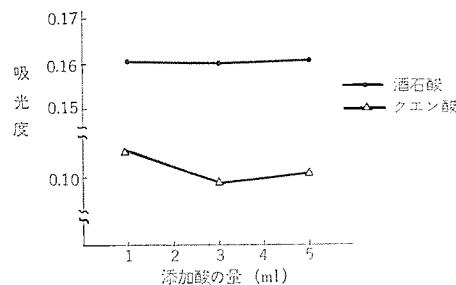


図 4.3 有機酸類の影響

Fig. 4.3 Effect of organic acids.

れに MIBK 10 ml を加えて 30 秒間よくふり混ぜ鉄を抽出し、基本操作(7)定量発色以降にしたがって鉄を発色させ吸光度を測定した。

つぎにこの結果を図 4.2、図 4.3 に示す。

後藤氏らの研究報告にも、硝酸、硫酸、過塩素酸の影響はみられなかったが、今回の実験でも同様に、これらの酸類が少量の場合は影響がみられなかった。図 4.2 に示すように、硝酸については影響を示さなかったが、硫酸は 3 ml 以上共存した場合は、2 液層に分離が行なわれず、これがため定量不可能であった。過塩素酸は 3 ml 以上共存すると、MIBK 中に溶解した過塩素酸がロダンアンモニウムと反応して、溶解度の低いアンモニウム塩を生成し、白色の沈殿を生じたが鉄の定量値には影響をあたえなかった。リン酸の共存は、3 ml までは 2 液層に分離し定量することができたが、3 ml 以上では分離が行なわれず鉄の定量は不可能であった。また図 4.3 に示すように、酒石酸の存在は鉄の定量値に影響を示さなかったが、クエン酸の共存は著しく鉄の定量値に影響をあたえた。

##### 4.3 試料の分解

試料の分解には、塩酸、硝酸、硫酸、リン酸、過塩素酸などを用いることができるが、一般に銅合金の場合は、塩酸と過酸化水素を用いて直接分解され、かつ塩酸濃度 7-N 付近の抽出の最適条件にもっていくことができるので、操作が簡単化され、非常に

表 4.1 分解方法

品 名	分解酸の種類	所要時間(min)
リン青銅	HCl 10 ml + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 5 ml	3
洋白	" "	"
ペリリウム銅	" "	"
銅ニッケル合金	" "	"
黄銅類	" "	"
銅地金	" "	"
金属ベリリウム	" "	"
青銅類	" "	"
金属亜鉛	" "	"
金属ニッケル	(1+1) HNO <sub>3</sub> 10 ml	5
金属カドミウム	"	3
金属コバルト	"	5
金属マングン	"	3
水銀	"	10
金属アルミニウム	HCl 15 ml	5
銅クローム	HClO <sub>4</sub> 15 ml	15
金属クローム	王水	"
ニッケルクローム	"	"

便利である。

つぎに、各種合金および地金類の分解方法の一例について示すと、表 4.1 のとおりである。

ただし、各試料とも試料 0.5 g として分解に要する酸量を示した。

#### 4.4 共存金属の影響

銅を主体とする合金は非常に多いが、一般には 10 元素程度である。これらの共存時を考えて、つぎの実験を行ない検討してみた。鉄<sup>+3</sup> 10 μg と純金属 100 mg を含む塩酸 7-N 溶液 20 ml を 50 ml 目盛付分液ロートにより、これに MIBK 10 ml を加えて 30 秒間よくふり混ぜ、試料溶液中から鉄を抽出し、基本操作の(6)以降にしたがって定量し、添加した鉄の再現性について検討してみた。

後藤氏らの報文にも同様に、これらの金属元素について塩酸性における抽出の可否の報告はあるが、一部、たとえば銅、コバルトなどを除いては、同様な結果が得られた。

つぎに実験結果を表 4.2 に示す。

ただし、Th, U については、おのおの Th (NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O, UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O を用いた。

#### 4.5 妨害金属の除去

銅、コバルト、ウランなどは塩酸性において、MIBK には抽出されない金属として報告されている。しかし、MIBK 抽出ロダン塩法によって定量する場合、鉄の抽出は完全に行なわれても、発色に用いるロダンアンモニウムによって呈色する他の金属は、完全に除去することが必要である。この方法として、たとえば塩酸濃度を低めることなどがあるが、共存金属の除去は完全であっても、鉄のロスを生ずるのでは、この効果がなくなるので、鉄のロスの認められない 7-N 付近の塩酸を用いて洗浄することによって、妨害金属を除去することができた。

鉄抽出後の MIBK 層に、7-N 塩酸 15 ml を加え、30 秒間ふり混ぜ、2 液層に分離したのち塩酸層をとりのぞき、さらに必要に応じて洗浄操作をくりかえし、MIBK 層を洗浄する。以上のような操作にしたがって、500 mg の銅について、MIBK 層中に残存する銅の定量を行ない、洗浄効果を検討してみた。その結果を図 4.4 に示す。

この結果が示すように、500 mg 程度の銅も、2 回の洗浄によって鉄の定量値に影響をあたえないまでに除去することができた。コバルトおよびウランなどについては、表 4.3 に示すように 3 回

表 4.2 共存金属の影響

共存金属(mg)	添加鉄量(μg)	吸光度	10 μg 鉄の吸光度	塩酸洗浄回数
Be 100	0	0.135		0
" " 10	0.298	0.163	"	"
Al 100	0	0.087		0
" " 10	0.254	0.167	"	"
Cr 20	0	0.187	1	
" " 10	0.353	0.166	"	"
Mn 100	0	0.057		0
" " 10	0.227	0.170	"	"
Co 100	0	0.162	2	
" " 10	0.334	0.172	"	"
Ni 100	0	0.048	1	
" " 10	0.213	0.165	"	"
Cu 100	0	0.038	2	
" " 10	0.201	0.163	"	"
Zn 100	0	0.035	0	
" " 10	0.199	0.164	"	"
Cd 100	0	0.037	0	
" " 10	0.204	0.167	"	"
Sn 100	0	0.212	3	
" " 10	0.371	0.159	"	"
Hg 100	0	0.056	1	
" " 10	0.216	0.160	"	"
Th 100	0	0.056	0	
" " 10	0.223	0.165	"	"
U 100	0	0.073	3	
" " 10	0.247	0.174	"	"

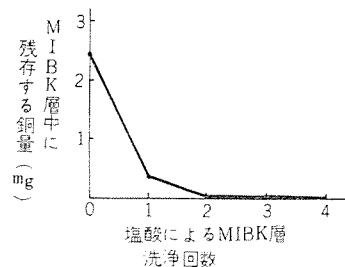


図 4.4 塩酸による洗浄効果  
Fig. 4.4 Effect of washing by HCl.



図 4.5 MIBK の溶解量  
Fig. 4.5 Dissolution of MIBK.

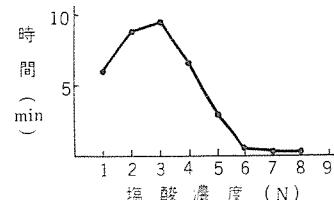


図 4.6 塩酸濃度による 2 液層の分離時間  
Fig. 4.6 Separation time of two phases by HCl concentration.

以上の洗浄操作を行なえば、鉄の定量値に、影響をあたえなかつた。

#### 4.6 塩酸濃度による MIBK の溶解量

MIBK は、水に対して難溶性であるが、塩酸に対しては溶解することが、観察された。そこでその溶解量について、つぎのような実験を行なった。1-N~9-N の各種塩酸 10 ml を目盛付試験管にとり、これに MIBK 10 ml を加えて 30 秒間ふり混ぜ、塩酸中にどの程度溶解したかを調べると同時に、両液層の分離時間についても調べてみた。それらの結果は図 4.5、図 4.6 に示す。

図 4.5、図 4.6、から明らかのように、MIBK の溶解量は 8-N から急激に上昇し、9-N では分離しなかった。また分離時間については、1-N~4-N では 5~10 分を要し、MIBK 層は白濁を呈した。6-N~8-N ではじん速に分離し、MIBK 層は透明であった。

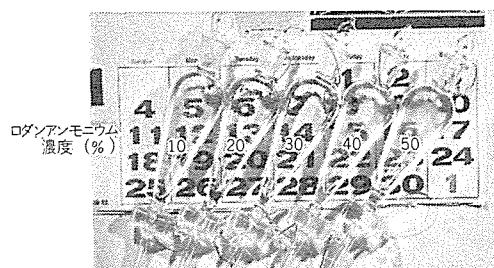


図 4.7 ロダンアンモニウム溶液の濃度  
Fig. 4.7 Concentration of ammonium thiocyanate solution.

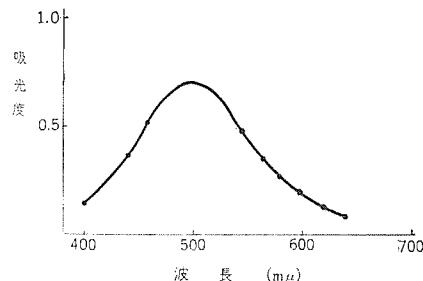


図 4.10 吸収曲線  
Fig. 4.10 Absorption curve of Fe-CNS complex.

#### 4.7 ロダンアンモニウム溶液の濃度および添加量

ロダンアンモニウム溶液で MIBK 層中の鉄を発色する場合、ロダンアンモニウム溶液の濃度の違いによって、MIBK 層に濁りを生ずることが観察された。このため、ロダンアンモニウム溶液の濃度を、ある一定の濃度に定めなければならない。そこでつぎのような実験を行なった。10, 20, 30, 40, 50 の各 % のロダンアンモニウム溶液をつくり、あらかじめ鉄を抽出した MIBK に各 % の溶液 10 ml を加え、MIBK 層の濁りについて観察した。

図 4.7 に示すように添加量 10 ml のときには、ロダンアンモニウムの濃度は 30 % がもっとも呈色液が透明で、かつ長時間安定であった。

つぎに 30 % ロダンアンモニウム溶液の添加量について検討した。

表 5.1 分析結果 (その 1)

試料名	試料(g)	本法	O-フェナントロリン法	スルホサリチル酸 Na 法	その他	備考	試料名	試料(g)	本法	O-フェナントロリン法	スルホサリチル酸 Na 法	その他	備考
リン青銅 A	0.005	0.005				MIBK 層の HCl 洗浄 (基本操作6)は 2 回	銅	0.019					MIBK 層の HCl 洗浄 (基本操作6)は 2 回
	0.005	0.005						0.018					
	0.005	0.004						0.5×1/10	0.019				
	0.004	0.004						0.019					
リン青銅 B	0.005	0.005					マグネシウム	0.018					
	0.010	0.009				MIBK 層の HCl 洗浄 (基本操作6)は 2 回		0.011	0.009				MIBK 層の HCl 洗浄 (基本操作6)は 2 回
	0.010	0.011						0.012	0.009				
	0.009	0.010						0.5×1/5	0.011	0.008			
	0.010	0.010						0.011	0.011				
ベリリウム銅	0.011	0.011						0.010	0.010				
	0.041					MIBK 層の HCl 洗浄 (基本操作6)は 2 回	マンガン銅	0.012				0.015	MIBK 層の HCl 洗浄 (基本操作6)は 2 回
	0.043							0.013				0.012	
	0.5×1/10	0.040						0.5×1/5	0.015			0.013	
	0.040							0.013				0.017	
ベ母リリウム銅	0.041							0.013				0.013	
	0.045						リン銅ロウ	0.010					MIBK 層の HCl 洗浄 (基本操作6)は 2 回
	0.052							0.009					
	0.053							0.5×1/5	0.011				
	0.5×1/10	0.053						0.011					
脱酸剤	0.052						銀リン銅ロウ	0.009					
	0.056							0.0051	0.006				MIBK 層の HCl 洗浄 (基本操作6)は 2 回
	0.0032	0.0038				MIBK 層の HCl 洗浄 (基本操作6)は 2 回		0.0048	0.005				
	0.0034	0.0039						0.5×1/2	0.0053	0.007			
	0.5×1/2	0.0032	0.0031					0.0055	0.006				
	0.0032							0.0051	0.006				
	0.0035												

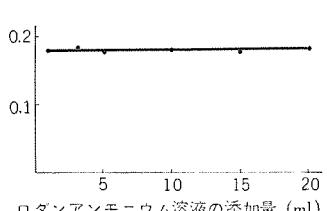


図 4.8 ロダンアンモニウム溶液の添加量  
Fig. 4.8 Addition of ammonium thiocyanate solution.

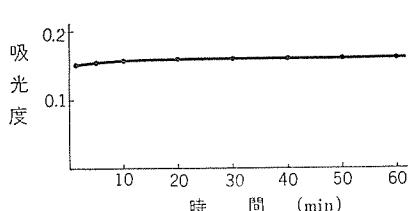


図 4.9 安定性  
Fig. 4.9 Stability of color.

あらかじめ一定量の抽出してある MIBK に、1, 3, 5, 10, 15, 20 の各 ml のロダンアンモニウム溶液を加え鉄を発色させ、吸光度を測定した。その結果は図 4.8 に示す。

この結果、1 ml の 30 % ロダンアンモニウム溶液で、溶媒中の鉄をほとんど完全に発色するが、分液ロート内の振とうの際の反応の均一化と分離の状態から、添加量は 10 ml とめた。

#### 4.8 顔色の安定性

10 μg の鉄を含む ロダン 鉄錯塩溶液の安定性について、経時的に吸光度を測定したところ、つぎのような図 4.9 が得られ、ロダン 鉄錯塩は長時間安定であった。

#### 4.9 吸収曲線

基本操作にしたがって発色させた ロダン 鉄錯塩の吸収曲線を図 4.10 に示す。

ロダン 鉄錯塩の最大吸収は、500 mμ にある。

## 5. 分析結果

本法による各種銅合金など非鉄合金および地金の鉄の定量を行ない、あわせて他方法と定量結果を比較してみた。つぎにこの結果を示す (表 5.1)。

表 5.1 分析結果(その2)

試料名	試料(g)	本法	O-フェナントロリン法	スルホサリチル酸Na法	その他	備考	試料名	試料(g)	本法	O-フェナントロリン法	スルホサリチル酸Na法	その他	備考
金屬リウム		0.084		0.086			金属ヨバルト		0.021				添付分析値 0.024 分解酸 $\text{HNO}_3$
		0.083		0.089					0.023				
	0.2×1/10	0.082		0.081				0.5×1/10	0.021				
		0.081		0.083					0.024				
		0.085		0.087					0.022				
洋白		0.020				MIBK 層の HCl 洗浄(基本操作6)は2回	アルミニウム		0.026				添付分析値 0.025
		0.021							0.027				
	0.5×1/10	0.022		0.02				0.5×1/10	0.026				
		0.021							0.028				
		0.020							0.026				
電子管用ケル		0.021			オキシジン法	分解酸 $\text{HNO}_3$	金属性ネシウム		0.0010				添付分析値 0.001
		0.020			0.023				0.0009				
	0.5×1/10	0.022			0.021			2.0	0.0009				
		0.020			0.019				0.0009				
		0.023			0.021				0.0009				
電解ニッケル		0.0012			オキシジン法	分解酸 $\text{HNO}_3$	金属性ドミニウム		0.0021				分解酸 $\text{HNO}_3$
		0.0013			0.002				0.0022				
	10	0.0011			0.001			0.5	0.0021				
		0.0014			0.001				0.0022				
		0.0016			0.001				0.0020				
金属クロム		0.22		0.23		分解酸 $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$	水銀		0.0005				分解酸 $\text{HNO}_3$
		0.22		0.22					0.0005				
	0.1×1/10	0.23		0.25				1.0	0.0005				
		0.22		0.22					0.0005				
		0.24		0.23					0.0004				
金属マングン		0.041		0.039		分解酸 $\text{HNO}_3$	トリウム		0.0005				試薬硝酸トリウムを 8NHCl に溶解
		0.042		0.042					0.0005				
	0.5×1/10	0.041		0.043				1.0	0.0005				
		0.042		0.040					0.0005				
		0.041		0.043					0.0005				
ニクロム合金		0.032		0.037		分解酸 $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$	ウラニウム		0.0012				試薬硝酸ウラニウムを 8NHCl に溶解
		0.038		0.039					0.0012				
	0.5×1/10	0.035		0.040				1.0	0.0013				
		0.034		0.041					0.0011				
		0.035		0.031					0.0011				

## 6. むすび

MIBK 抽出ロダン塩法の実用的な応用面を主眼に検討し、銅合金を含めて数種の非鉄合金および地金の鉄の定量に応用して、0.001%付近のものも非常に簡単な操作で定量できることを知った。その一例をリン青銅で比較すると、従来法の“スズ飛散-脱

銅-O-フェナントロリン法”では分析所要時間 10 時間を要したが、本法では 17 分以内の操作時間で確実に定量することができる。

## 参考文献

- 1) 後藤、柿田、吉川: 日化. 79, 1513 (1958)

## ◆◆◆◆◆最近登録された特許◆◆◆◆◆

名 称	登録日	登録番号	発 明 者
光源方向検出装置	37-11-30	303053	津村 隆
超音波減衰測定装置	37-11-30	303054	近藤敬吉
障害検出方式	37-11-30	303055	北垣成一・上田重夫
締付装置	37-11-30	303056	藤沢 繁
誘導周波数変換装置	37-11-30	303057	原田恭介
倍極数変換形単相電動機	37-11-30	303058	小野豊啓・梶谷定之
距離繼電器	37-11-30	303059	藤井重夫・三上一郎
距離繼電器	37-11-30	303060	藤井重夫・三上一郎
積算量遠隔計測装置	37-12- 6	303125	加藤義明
自動車運搬用エレベータの安全装置	37-12- 6	303127	頼原田三郎
摺動形ソリッド抵抗体	37-12- 6	303129	佐藤五郎
遠方監視制御方式	37-12- 6	303131	大木擴蔵
保護離電器の位相比較式抑制装置	37-12-14	402218	森 健
離電装置	37-12-14	402219	森 健
地絡距離離電器	37-12-14	402220	古谷昭雄
電子管陰極	37-12-14	402252	森 卓也・川上良隆
大電流発生装置	37-12-14	402253	潮 恒郎・伊藤利郎

## ◆◆◆◆◆最近登録された実用新案◆◆◆◆◆

名 称	登録日	登録番号	考 案 者
電気ストーブ	37-11- 6	706836	武井久夫・服部信道
車両用天井扇	37-11- 6	706606	宇田川鉢造・植松正治
電気機器用可撓ホース	37-11- 6	578640	加藤義明・武井久夫
蓄熱あんか	37-11- 6	706837	高橋盛一・中村富家
放電灯々器	37-11- 6	706607	山下源一郎・西山 真
磁性体除去装置	37-11- 6	706608	高島秀二・山下源一郎 柳下儀兵衛
磁気選別機	37-11- 6	706609	高島秀二・山下源一郎 柳下儀兵衛
変圧器	37-11-19	707484	佐藤竜興・白神十九一
反復作動型時限離電器	37-11-19	707485	原田輝夫
回転式多接触離電器	37-11-19	707486	立石俊夫
電気機器の遠隔制御用多重制御装置	37-11-19	707487	武谷勝次
燃損防止用熱動安全装置付誘導電動機	37-11-19	707488	吉田貞夫
回転機の制動装置	37-11-19	707489	国井幸也
水銀整流器の陽極装置	37-11-19	707490	塚本昭三
放電管点消弧装置	37-11-22	579239	中塙正三郎・茂木 充
回転軸の自動復帰装置	37-11-22	579240	前田耕作
ドブラー装置	37-11-22	579241	樋本俊弥・渡部 優

# 網目構造をもつ高分子における分子鎖セグメントの易動性分布

柴山恭一\*

## Distribution of Segmental Mobilities in Network Polymers

Research Laboratory Kyōichi SHIBAYAMA

All solid polymers are present in three dimensional network structure because their molecular chains aggregate with various junctions. It is probable that the macroscopic properties of polymers are dependent on the first order structure of molecular chain through the nature of the network structure even where no regularity exists in the mode of the aggregation and the system is completely amorphous. To characterize the network structure, a new concept of the distribution of segmental mobilities along the molecular chains is found to be valid so as to apprehend systematically the volume effect of network density and some features of viscoelasticity.

### 1. まえがき

高分子が低分子と違った特有の性質を示すことについての研究が一応成功をおさめた今日、われわれの興味は、各種の高分子がそれぞれ異なる性質を示すのは、どういう機構によるものかという点に向けられる。使用目的に適した高分子材料を効果的に合成し、また選択するための指針を得るためにも、その性質の詳細を構造上の要因に基づいて解明することを目的とした研究が、強力に進められなければならない。この小文は、基本的に重要な問題でありながら、従来あまり研究されなかった網目構造の効果を知るために、着手した研究の現在までの結果をまとめたものである。

固体の高分子は線状高分子でも橋かけ高分子でも化学的な橋かけ結合、分子鎖のからみ合い、その他の分子間力による結合などによって、3次元的に発達した網目構造をとって存在すると考えられる。このような見解から直接生まれたゴム弾性の統計理論が、高分子物性論の一つの出発点として大きな成果を示したことはいうまでもない。近年結晶性高分子の高次構造とその性質に関する研究は著しい発展を示した。これに反しある意味ではさらに基本的と考えられる網目構造が、高分子の性質にいかに影響するかという問題は、ゴム状態以外については大きな進展は見られない。従来ゴムからガラス状態に移行するにつれ分子鎖の運動は小規模なものになり、したがって網目構造に由来する性質は重要でなくなると考えるのが普通であった。一方ガラス転移現象については、網目が密になると転移点は上昇し転移の様子は鋭さを減ずることが知られ、その原因は網目結合がセグメントの運動を束縛するためであると考えられたが、実験結果を量的に説明するにはいたらなかった。力学的性質をガラス転移と切離して考えることはできないから、この領域における力学的性質に網目構造上の差異が影響を与える可能性については、さらに周到な検討を要すると考えられる。

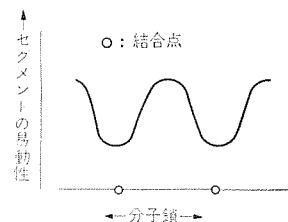


図 1.1 分子鎖に沿ったセグメントの易動性分布  
Fig. 1.1 Distribution of segmental mobilities along a chain.

これらについて研究を進めるにあたって、最初に問題になるのは網目構造というものをいかにして性格づけるかという点である。網目構造を記述する量として従来は網目の密度だけがとり上げられたが、分子鎖構成要素の化学種およびそれに由来する1次構造(分子構造)によって、同一網目密度でも空間における網目の広がりの状態に差が生ずる可能性を考えねばならない。網目構造にとって本質的な問題は、網目結合による分子鎖の束縛にあることはいうまでもない。鎖状に生長した高分子においては、この束縛が結合点にのみは働くとは考えられず、また系内の全セグメントに均等に加わるとするのも不自然で、結合点に近い部分に含まれるセグメントには大きな束縛が加わり、結合点から遠いセグメントはこの束縛をうけることが少ないと想定される。要するにいくつかの結合点を通過する分子鎖を考えると、セグメントの易動性はその分子鎖に沿って、ある分布をもつと考えるのが妥当である。このような分布を網目結合を記述するための新たな概念として用いた場合、すでに報告した一部の結果<sup>(1)</sup>をも含めて網目構造の効果を、ある程度統一的に解釈し得る段階にいたったので以下にそのあらすじを述べる。

### 2. 橋かけ結合の体積効果

はじめに化学的な橋かけ結合によって永久的な網目構造をもち、しかも結合点の数(橋かけ密度)を人為的に変えた試料をつくることが比較的容易な橋かけ高分子について、橋かけの最も直接的な効果と考えられる体積におよぼす影響を考える。結合点では2本以上の分子鎖が近接して存在するから、橋かけ結合の増加は平均の鎖間距離を減少させ、巨視的には比容の減少をもたらす。この場合の比容の減少分の大部分は、セグメントの運動を支配する自由体積の消失によるものと考えられる。自由体積は温度が低下すると、それに応じて減少するが、鎖状高分子ではある自由体積量においてセグメントの運動が通常の観測時間内では測定できないほど緩慢になり、それ以下の温度では凍結状態にはいるので、ある量の自由体積が凍結された分子鎖の間にとじこめられて存在することになる。したがって橋かけによる体積の減少は、転移温度より高温の範囲と転移温度以下の二つの領域にわけて考察されねばならない。

#### 2.1 ガラス転移温度より高温での比容と橋かけ密度の関係<sup>(2)</sup>

橋かけ結合を束縛点と考えると、ある量の橋かけがすでに存在している分子鎖に、新たに橋かけが生じた場合の体積変化は、その分子鎖の橋かけ点間分子量  $m_c$  に依存すると考えられる。最

も簡単にこの体積変化が  $m_c$  に比例すると仮定すれば、比容積  $v$  の橋かけ密度  $\rho$  による変化は式 (2.1) のようになる。

$$-\frac{dv}{d\rho} = a \quad m_c, \quad \left( m_c = \frac{1}{\rho} \right) \quad \dots \dots \dots \quad (2.1)$$

ここで二つの点が問題になる。一つは議論の出発点において行なった単純化が行きすぎではないかという疑問と、いま一つは橋かけ密度が 0 に近づいたとき  $dv/d\rho$  が無限大になることである。

第1の点については、現在の段階では分子鎖の空間的配列の橋かけによる変化を厳密に考察することが困難であり、作意的に複雑な表現を用いるよりも、単純な仮定から出発する方が望ましいと考えられたこと、またこの仮定をいいかえると、一つの橋かけによって失われる体積は、その橋かけの起った部分鎖中の単位重量の鎖については、 $m_c$  に無関係に一定値  $a$  (c.c./g) を示すといふことで、その物理的意味は明確で不自然ではないと考えられる。また実験的に得た  $a$  の値を、これまで他の方法で推定されてきた自由体積分率と比較し得る点も便利である。

第2の点は一見異常に思われるが、線状高分子でもそれが固態として存在するためには、まえがきで述べたような各種の結合が存在するはずで、これらも橋かけ結合と同等に作用すると考えねばならない。これらの結合がすべて消失すれば、各分子鎖は気体または希薄溶液におけるように、大きな距離を隔てて孤立することになり、 $dv/d\rho$  は非常に大きな値になるのは当然である。したがって線状高分子に橋かけが生じていく過程を考える場合、化学的橋かけ以外の結合を  $\rho_0$  として評価すれば、広義の橋かけ密度が  $\rho_0$  から  $\rho$  に変化した場合の比容の変化  $\Delta v$  は式 (2.2) で与えられる。

$$-\Delta v = a | n \frac{\rho}{\rho_0} | \quad \dots \dots \dots \quad (2.2)$$

式 (2.2) の有用性を調べるために役立つ文献に現れた実験例は多くないが Charlesby ら<sup>(3)</sup>の被照射ポリエチレン、われわれ<sup>(4)</sup>のペルオキシド加硫 ポリジメチルシリコサンについての実験結果に対し、図 2.1、図 2.2 のようによく成立し、 $a$  の値はそれぞれ 0.035、0.02 となった。各ポリマの密度は 1 に近いから、この値を転移温度における自由容積分率に対する Williams<sup>(5)</sup>や平井<sup>(6)</sup>の推定値 0.025 と比較することができる。

今までの結果では後に 2.3 でも述べるように、 $a$  の値は種類の異なる高分子について大体 0.02~0.03 の範囲内にあり、2.2 で述べる転移温度以下におけるような大きな差は見られない。セグメントの易動性は、そのセグメントに与えられた自由体積量によっ

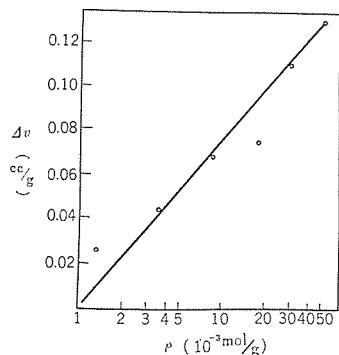


図 2.1 橋かけ密度  $\rho$  による比容の変化  
 $\Delta v$  (110°C)

被照射ポリエチレン。実験は Charlesby ら<sup>(3)</sup>  
Fig. 2.1 Change of specific volume  $\Delta v$  (at 110°C) vs. cross link density  $\rho$  for irradiated polyethylene. Data from Charlesby et al<sup>(3)</sup>.

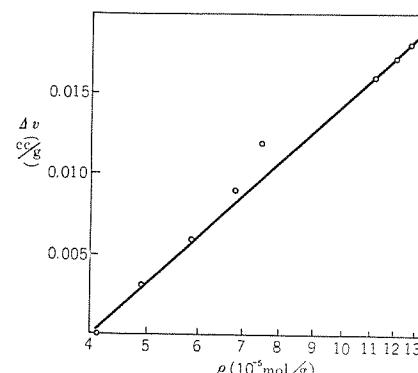


図 2.2 橋かけ密度  $\rho$  による比容の変化  $\Delta v$  (25°C)  
ペルオキシド加硫 ポリジメチルシリコサン<sup>(4)</sup>  
Fig. 2.2 Change of specific volume  $\Delta v$  (at 25°C) vs. cross link density  $\rho$  for peroxide crosslinked polydimethylsiloxane<sup>(4)</sup>.

て支配されるから、まえがきで述べた易動性の分布はセグメントあたりの自由体積量の分布と同義に考えてよい。この自由体積の分布が高分子の種類によって異なるとすれば、比容の橋かけ密度依存性すなわち式 (2.1)、(2.2) の  $a$  の値は、分布によって変化する可能性がある。高分子の種類によらず  $a$  が一定値をとるためには、ゴム弾性を示す高温域では自由体積が均一分布に近づくと考えるか、または分布自体はその高分子特有の形を保つとしても、全セグメントについての平均として現われる比容の変化には分布の影響はないと考えるかの二通りがある。前者は自由体積の分布に温度依存性があるという想定であるが、3 でのべるように粘弾性関数の形はこの分布によって変化するから、実験的にも広くその有用性が認められている温度・時間の換算則に対立することになり、その立場は弱い。

ポリエチレンについて、温度や結晶化度に無関係に弾性率  $E$  と比容の間に  $\log E = 26.67 - 16.12 v$  の関係が成立つという Nielsen<sup>(7)</sup>の結果は式 (2.2) と同形で、式 (2.2) の形に書き直した場合  $a$  の値は 0.027 となって一致する。結晶部を一種の結合点と考えることが許されるならば、これらは類似の素因に基づいた関係であることが想像される。

## 2.2 ガラス転移点以下の比容と橋かけ密度の関係<sup>(8)</sup>

温度が下がってガラス転移点に近づくと、体積の平衡化が非常におそくなり、転移点以下では一定量の自由体積がそのまま凍結されることを述べた。転移点より高温での体積の平衡化のためには、分子鎖の再配列を伴う運動が必要であり、分子鎖に沿ってセグメントの易動性が均一でないときは、この運動はより大きな易動性をもつ自由な部分のセグメントによって主として行なわれる。したがって転移点以下で閉じ込められる自由体積量は、転移点における自由部分鎖のセグメントがもつ自由体積量によって定まり、分布の不均一さの程度が著しい系では、橋かけ点近くでより密な充テン状態にあると考えられ、凍結される自由体積量は系全体としては少ないとされる。この様子を模式的に図 2.3 に示した。このような事情のもとでは、系全体としての性質である比容の転移点およびそれ以下の温度での値は、橋かけによって減少しその程度は自由体積の偏在の程度によって支配される。この偏在の程度を量的に表現するため、ある橋かけによる比容の変化量が転移点の上下でもつ値の比  $\beta$  を考える。

$$\beta = \frac{\text{転移点以下の比容の変化}}{\text{転移点より高温での比容の変化}} \quad \dots \dots \dots \quad (2.3)$$

ここで熱膨張係数に与える影響は小さいとして一応無視する。つぎに橋かけ点を含む分子鎖に沿って、セグメントあたりの自由体積の分布が転移点より高温で、図 2.4 の実線のように示されたとす

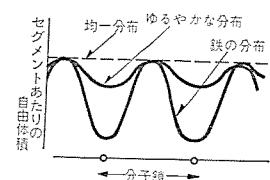


図 2.3 ガラス転移点における自由体積の分布  
Fig. 2.3 Distribution of free volume at glass transition temperature.

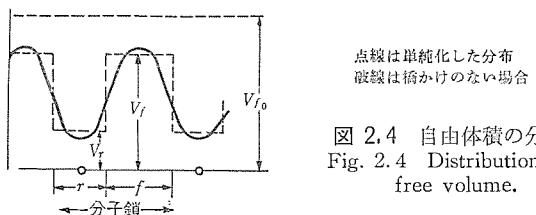


図 2.4 自由体積の分布  
Fig. 2.4 Distribution of free volume.

る。問題を単純化して、分子鎖を橋かけ点近くの束縛された長さ  $r$  の部分と、中間のより自由な長さ  $f$  の部分にわけて考え、それぞれの内部では点線のような均一分布をもつとする。転移点では自由部分鎖の自由体積量  $V_f$  が橋かけのない場合の  $V_{f0}$  と等しくなる。比容の変化は主として自由体積量の変化によって生ずるとすれば  $\beta$  は式 (2.4) のようになる。

$$\beta = \frac{V_f - V_r}{V_{f0} - V_r + f/r(V_{f0} - V_r)} \quad \dots \dots \dots (2.4)$$

ここで  $V_r$  は束縛部分のセグメントあたりの自由体積量である。式 (2.4) で明らかなように、橋かけによる容積減少が橋かけ点近くに集中する場合 ( $V_f = V_{f0}$ ) と、分子鎖の各部に均一に分担される場合 ( $V_f = V_r$ ) という二つの極端な分布を与える条件に対して、 $\beta$  はそれぞれ 1 と 0 になる。式 (2.4) のように単純化した分布で近似できない場合にも、式 (2.3) で定義した  $\beta$  は偏在が完全で、自由部分鎖が橋かけのない分子鎖と同程度の自由体積量をもつときには 1 になり、偏在がなく均一に分布しているとき 0 になって、分布を示す尺度として有用である。 $\beta$  の内容については、現段階では詳しい議論を行なうことはできず、式 (2.4) のように単純化した場合でも式中の各 パラメータの挙動に関しては、単にいくつかの推定を行なえるにすぎないが、いずれにしても  $\beta$  は高分子の構成要素の種類によって定まる分子鎖の充テン 状態に関連した橋かけの空間的条件に依存すると考えられる。そこで同一種の高分子に同一種の橋かけが生じてゆく場合、ある橋かけ密度の範囲では  $\beta$  が一定値をとると仮定すると、橋かけ密度の異なる同族体について、転移点での 比容  $v_g$  と転移温度  $T_g$  の関係は式 (2.5) のように書くことができる。

$$v_g = v_{g0} - B(T_{g0} - T_g) \quad \dots \dots \dots (2.5)$$

$$B = \frac{\alpha_b - \alpha_a}{1 - \beta} \quad \dots \dots \dots (2.6)$$

ここで  $v_{g0}$ 、 $T_{g0}$  は橋かけのない場合の値、 $\alpha_b$ 、 $\alpha_a$  はそれぞれ転移点より高温および転移点以下の熱膨張係数である。 $\beta$  は式 (2.6) を書き直した式 (2.7) によって、実験的に定められる量と結びつけられる。

$$\beta = \frac{\alpha_b - B}{\alpha_a - B} \quad \dots \dots \dots (2.7)$$

以上の考察の実験的裏付けは、スチレン・ブタジエン共重合体、不飽和ポリエチレン樹脂、アルキド樹脂について、それぞれ橋かけ密度を変えた試料の比容・温度曲線の解析によって得られた。実験で

表 2.1 自由体積の偏在度

試 料	$\beta$
スチレン・ブタジエン共重合体 スチレン多量	0.73
スチレン・ブタジエン共重合体 スチレン小量	0.84
不飽和ポリエチレン スチレン單量体	0.00
不飽和ポリエチレン 酚酸ビニル單量体	0.41
アルキド樹脂	0.81

求められた  $\beta$  は表 2.1 のようになり、 $\beta$  は剛直なスチレン連鎖の含有量の多いものほど小さいという傾向が見られる。これは剛直な分子鎖では、自由体積の偏在を可能にするような特定の空間配置をとることが困難であり、屈曲性に富む分子鎖では逆に橋かけ点付近で、とくに密な充テン 状態をとることが可能であることを示すものと考えられる。

### 2.3 ガラス転移温度に対する橋かけの効果

式 (2.2) と式 (2.5) を組合わせると、ただちに  $T_g$  と  $\rho$  の関係が得られる。

$$T_g = K_1 \ln K_2 \rho \quad \dots \dots \dots (2.8)$$

ここで  $K_1$ 、 $K_2$  は定数で式 (2.9)、(2.10) の内容をもっている。

$$K_1 = \frac{a}{\alpha_b - \alpha_a} (1 - \beta) \quad \dots \dots \dots (2.9)$$

$$K_2 = \frac{1}{\rho_0} \exp \frac{T_{g0}}{K_1} \quad \dots \dots \dots (2.10)$$

この形の対応はいくつかの文献例に対してよく成立つことが知られた。式 (2.8)、(2.9) 中の定数値は表 2.2 のようにまとめられる。ここでもスチレン・ジビニルベンゼン という剛直な分子鎖をもつ系については、 $\beta$  は著しく小さい値を示す。このようにガラス転移温度の橋かけ密度依存性を支配するのは、主として自由体積の偏在度  $\beta$  であり、 $\beta$  はその分子鎖に個有の値をとると考えられる。

表 2.2 式 (2.8) 中の パラメータの値

被照射ポリエチレン	$K_1$	$\alpha_b - \alpha_a$	$a$	$\beta$
被照射ポリエチレン	6.94	$3 \times 10^{-4}$ *	0.03	0.93*
スチレン・ジビニルベンゼン	95.5	$2 \times 10^{-4}$	0.02*	0.05*
アルキド樹脂	39	$2 \times 10^{-4}$	0.04	0.81

\*  $a/(\alpha_b - \alpha_a) = 100$  とした計算値

### 3. 主転移域における粘弾性

高分子の力学的性質は観測の時間尺度と温度に対し敏感な粘弾性を示す。微少変形の範囲では線形粘弾性の領域にあり、線形粘弾性の現象論は Boltzman の重ね合わせの原理に基づいて完全な体系ができあがっている。高分子の粘弾性における最も著しい現象はセグメントの運動の凍結解放に伴う弾性率の大きな分散であって、その外観は堅いガラス状態から皮革状態を経てゴム状態に移ってゆく。周期的な変形を与えたときには、エネルギー損失の程度を示す特長的な吸収極大が現われる。この領域を主転移域とよぶことにする。主転移域における粘弾性と 2 で述べたガラス転移現象は、共通の分子鎖運動に起因し、両者を切離して考えることはできない。2 で述べたように両端が結合点に終わる部分鎖においては、鎖端で自由体積が一般に欠乏した状態にあり、その程度がガラス転移に大きな影響を与えることが知られた。このような鎖端の特殊性は粘弾性挙動にもなんらかの形で現われるものと予想される。

主転移域においては粘弾性の温度依存性と時間依存性の間に、簡単な換算則が多くの中分子について普遍的に成立つことが知られている。したがってある温度においていかなる時間尺度範囲で、またはある時間尺度においていかなる温度範囲で、分散が起るかという分散の位置の問題については、たとえば Ferry<sup>(10)</sup> などの単量体摩擦係数の概念によって、現在ある程度統一的な解釈がなされ得ると考えてよい。網目密度の異なる場合 2.3 で述べた結果が役立つであろう。残る問題は粘弾性関数の形が網目構造に

よってどのように影響されるかということである。この問題は粘弾性の現象論の範囲をこえており、分子論的立場から検討されねばならない。

### 3.1 交流計算盤による粘弾性の解析

主軸移域での弾粘性挙動に関しては、Rouse<sup>(11)</sup>、Bueche<sup>(12)</sup>らの分子的解釈によって、その機構はほぼ理解されるようになった。またBlizard<sup>(13)</sup>はこれに先だってladderモデルによって問題をとく、この取扱いは、のちにGross<sup>(14)</sup>らによって拡張されRouseの理論と同等の結果を与えることが示された。しかし実在の高分子についてその詳細を調べるとき、これらの理論に合わない点があるのは当然で、それらの不一致がどんな構造上の要因に基づくかという点に現在のわれわれの興味は向けられる。たとえば結晶性高分子では、理論から予想されるより平坦なスペクトルを与えることはよく知られ、これに関するいくつかの理論的考察も行なわれた<sup>(15)(16)</sup>。構造上の要因としては、このほかにも橋かけ、分岐、共重合様式などがスペクトルの形に影響を与える可能性を考えねばならない。

この種の問題を解決するため第1に考えられる手段は、従来のモデルについて改変を行なってその効果を調べることであるが、改変の結果複雑化したモデルについて実用性を失わない程度に簡単な解析的表現を得ることは、一般に容易ではない。このような場合計算機の使用が有効と考えられる。あるモデル中の定数値だけでなく、モデルの構成についても検討を加えてゆく場合には、精度と計算速度をいくらかさせいにしても相似形計算機の方が有利である。Kennedy<sup>(17)</sup>は金属のクリープの解析に相似形計算機を使用することを述べた。高分子の粘弾性に関しては、Blizard<sup>(13)</sup>、Gross<sup>(14)</sup>らの電気回路への対応がすでに行なわれておらず、その結果は図3.1のように送電線の等価回路とよく似たものである。したがって電力系統に起る諸問題を解析するために設計された相似形計算機の一つである交流計算盤がそのまま役立つと考えられる。

現在の目的には、抵抗要素と容量要素から任意のladder回路を構成し、端子部の電圧・電流特性を観測すればよい。力学系における動的性質に対応して定常状態の、静的性質に対応して過渡状態の挙動を調べることにした。

高分子の粘弾性を解析するためには、観測の時間尺度を $10^5\sim 10^{10}$ 程度の広範囲に変化させなければならない。広帯域の掃引発振器を用いても計測回路からの制約があって、この範囲を満足させることは困難である。そこで実在の高分子に対してよく使われる温度・時間の換算則に類似して、一定の電源周波数のもとで回路中の要素の定数値を変化させることによって、時間尺度を変化させたのと同等の結果が得られるようにした。

一般に抵抗要素の値を $N_z R_0$ 、容量要素の値を $N_t C_0$ とした場合に、観測した時間尺度 $t_0$ 、周波数 $\omega_0$ 、電流 $I_0$ と、要素の値が $R_0$ 、 $C_0$ である場合の時間尺度 $t$ 、周波数 $\omega$ 、電流 $I$ の間には式(3.1)の関係がある。

$$t_0 = N_z N_t t, \quad \omega = N_z N_t \omega_0, \quad I = N_z I_0 \quad \dots \dots \dots (3.1)$$

いま力学系の電気系への模擬を力→電圧、速度→電流の対応に



図 3.1 Blizzard-Gross の モデル  
Fig. 3.1 Ladder network model due to Blizzard and Gross.

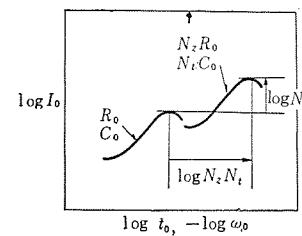


図 3.2 抵抗要素と容量要素をそれぞれ $N_z$ ,  $N_t$ 倍することによる時間尺度の変換

Fig. 3.2 Illustration of the conversion of time scale by multiplying values of resistance and capacitance elements in a model by  $N_z$  and  $N_t$ , respectively.

よって行なうとすれば電圧一定の条件のもとでは電荷 $q$ がコンプライアンスに相当する。これは式(3.2)で与えられる。

$$I = \frac{dq}{dt} = N_z N_t \frac{dq}{dt_0}, \quad \frac{dq}{dt_0} = \frac{1}{N_t} I_0 \quad \dots \dots \dots (3.2)$$

これらの関係は図3.2のように示すことができる。したがって定常状態の場合周波数はある基準に対し $N_z \cdot N_t$ で表わされ、複素コンプライアンスの値は $I_0/N_t$ で与えられる。電流・電圧の位相関係はこの操作によって影響されないから、電流の電圧に対する進み角 $\alpha$ を観測すれば動的損失 $\tan \delta$ は $\cot \alpha$ で与えられる。

過渡状態では、同様に構成された回路に同期スイッチを用い直流電圧を一定間隔で印加し、ブラウン管で電流・時間曲線を観測する。この場合は1回の測定で $10^3$ 程度の時間範囲の結果が得られるから、要素の値を数段階変化させて合成曲線をつくればよい。要素の値による時間尺度・電流値の変化は式(3.1)と同じである。積分回路を用いてコンプライアンス・時間曲線を直接得ることも容易であるが、式(3.3)に示すように $I_0 t_0 / N_t$ が遅延スペクトルの第1近似に相当し、これは電流・時間曲線から容易に求められるのでここでは積分回路は用いなかった。

$$\begin{aligned} \frac{dq}{d \log t} &= \frac{dq}{dt_0} \cdot \frac{dt_0}{dt} \cdot \frac{dt}{d \log t} \\ &= \frac{1}{N_t} I_0 t_0 \end{aligned} \quad \dots \dots \dots (3.3)$$

回路中のくりかえし要素の数は、同様な送電線模擬回路の場合 $10\sim20$ とれば十分実際に近い結果が得られるとしている。予備的に要素数を変えて行なった実験では、10以上の要素では要素数による応答の変化は小さくなることが知られた。以下に述べる結果は主としてくりかえし要素数16で行なったものである。

図3.1のBlizardのモデルにこの方法を適用した結果は、図3.3のようになつた。図中にポリイソブチレンに対する実験値<sup>(18)</sup>を示した。要素の定数値がこのように均一な場合または特定の簡単な分布をする場合は、比較的簡単な解析的な表現が得られ、Marvin<sup>(19)</sup>によってポリイソブチレンに対する実験値との比較が行なわれているが、その結果は図3.3とよく一致する。

同じ回路について行なつた過渡状態の結果は、図3.4のようになり、4種類の時間尺度(定数値)の結果の重ね合せは完全に行

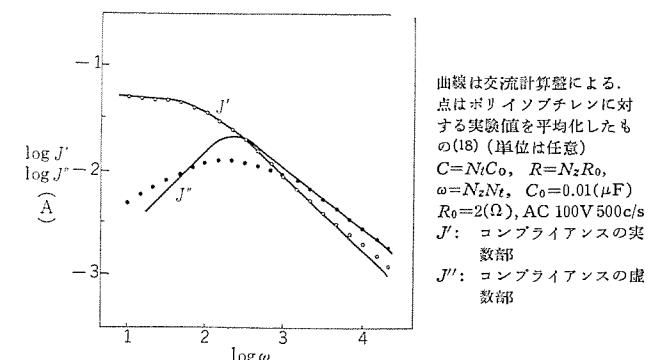


図 3.3 Blizzard の モデル の 定常状態の結果  
Fig. 3.3 Steady state analysis of Blizzard's model.

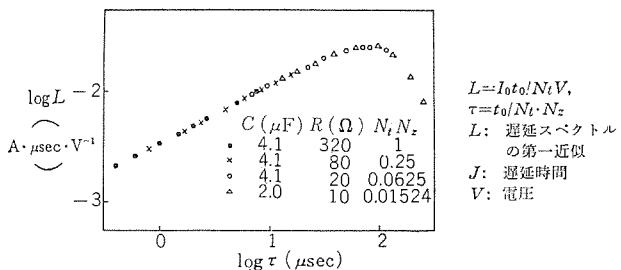


図 3.4 Blizzard のモデルの過渡状態の結果  
Fig. 3.4 Transient state analysis of Blizzard's model.

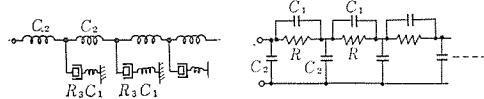


図 3.5 Marvin のモデル  
Fig. 3.5 Marvin's model.

なわれ、スペクトルの傾斜は  $1/2$  を与えた。これは Rouse その他の理論の帰結と一致する。

### 3.2 ガラスコンプライアンスを示すモデル

Blizard のモデルによってガラス状態からゴム状態への転移の中間域はよく表現できるが、ガラス状態近辺および線状高分子に現われるゴム状 plateau 以後については、何の予見をも与えない。Marvin<sup>(9)</sup> は媒体からの抵抗が短い時間尺度でガラス状態のエネルギ弾性にとりかわることを考慮して、図 3.5 のモデルを提出した。さらに分子鎖のからみ合いを、抵抗係数の大幅に異なる二つの同様なモデルの組合せで表わし、ゴム状 plateau 以後の性質を再現させることを試みた。ポリイソブチレンについての適用結果は、実験の全域について半ば定量的な一致を見た。とくに長時間側では著しくよい一致を示した。しかしガラス状態近くの短時間側では動的損失  $\tan \delta$  の曲線に示されたように不一致はややはなはだしい。

これらのモデルは、分子鎖の示す力学的応答を表わすための数学的なモデルと考えるべきであって、分子鎖そのもののモデルと考えることには議論の余地がある。しかし構造上の特殊性を取入れるという目的でモデルに変更を加える場合、実在の分子鎖との関係を明らかにしておくことが必要である。そこで Blizzard のモデルにおいて、エントロピー弾性要素を直列につないだものを分子鎖そのものに対応させ、分子鎖の各部のうける摩擦抵抗をダッシュポットに対応させると考えることにする。また巨視的な大きさの高分子の性質はこのような分子鎖の平均的集合として表わされるものとする。この場合には、たとえば部分によって摩擦抵抗が異なった大きさをもつという分子鎖を考えるときにも、モデルにその性質を容易に与えることができる。

このような立場をとるとすれば、ガラスコンプライアンスを示させるための図 3.5 の  $C_1$  の導入のしかたは改めなければならない。なぜなら  $C_1$  に均一な値を与えた場合、ガラス状態近くで近距離作用しか含まないときにも、ある巨視的変形による応力が鎖の部分によって著しく異なるという結果になり、またガラス状態での弾性挙動が各エントロピー弾性要素を通じて現われるという点も、われわれのもつ概念に反する。ガラス状態の近くでは、エントロピー弾性要素の働きが有効に凍結されるようなモデルを考えねばならない。これを満足させるために考えられる最も簡単なモデルは、図 3.6 の

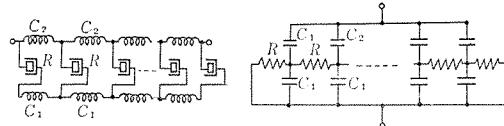


図 3.6 ガラスコンプライアンスを示すように改変したモデル  
Fig. 3.6 Modified ladder model which exhibit the glass compliance.

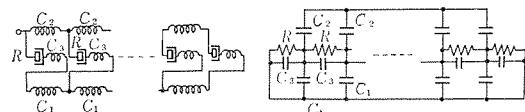


図 3.7 ガラスコンプライアンスを示し粘弾性的な抵抗をうけるモデル  
Fig. 3.7 Modified ladder model in which the glass compliance is included and the viscous resisting force is replaced by viscoelastic force.

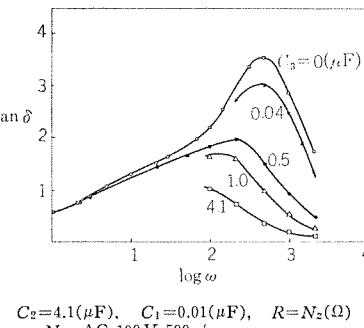


図 3.8  $\tan \delta$  曲線の形によぼす  $C_3$  の要素の効果  
Fig. 3.8 Effect of the value of  $C_3$  on the shape of  $\tan \delta$  curve.

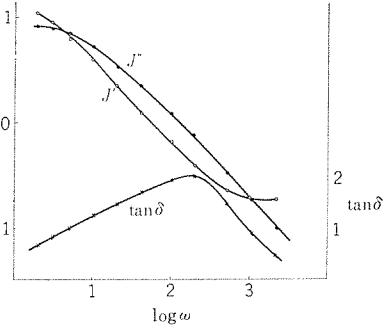


図 3.9 均一分布をするモデルの定常状態の結果  
Fig. 3.9 Steady state analysis of the model which has the uniform distribution.

ようにエネルギ弾性要素  $C_1$  を直列に(力学系で)つないだもので、これは Blizzard のモデルにおいてダッシュポットの一端がつながれている剛体壁をガラス状態と同程度の弾性を示す壁でおきかえたものに相当する。図 3.6 のモデルは、分子鎖の両端が系の巨視的変形に比例して変形する結合点で終るもので、橋かけ高分子またはその他の結合点によって、ゴム弾性を示す線状高分子のガラス状態からゴム状態にいたる転移域の性質を表わすように組立てたものである。図 3.5 の Marvin のモデルは、ガラスコンプライアンスを示すためのモデルとしては分子鎖そのもののモデルと考えることはできないが、媒体からの抵抗を純粘性的なものから粘弾性的なものにおきかえたモデルと解釈すれば、われわれの目的にもなお意味をもっている。そこでこれにガラス状態近くの性質を与えるよう、図 3.6 と同様な方法でエネルギ弾性要素を導入した図 3.7 のモデルを、さらに一般的な場合として考えることができる。

ここで  $C_3$  の要素がない場合は、対象とする高分子のガラス状態とゴム状態でのコンプライアンスの比から、 $C_1$  と  $C_2$  の相対的大きさを決定すればよい。一般には  $C_3$  が 0 でない値をとりうると考えた場合、 $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_3$  の相互の大きさをどんな関係におけるよいかについての論拠はない。 $C_1$ ,  $C_2$  を一定にした場合、 $C_3$  によって低周波数と高周波数の極端での平衡コンプライアンスの比が当然変化するが、このほかに図 3.8 に示したように  $\tan \delta$  曲線の形が著しく変化する。ここで十分の必然性をもって  $C_3$  の値を決定することはできないが、実在の高分子の多くが単調な  $\tan \delta$  曲線を与えることから、実際に近い結果の得られる  $C_3$  の値を仮にえらんだ。このようにして得られたモデルの定常状態の結果は図

3.9 のようになった。なお  $C_3$  の値によって  $\tan \delta$  曲線の形は単調化されるが、曲線の対称性はあまり良くならない。

### 3.3 鎮端の束縛効果

3.2 で述べたようなモデルについてセグメントの易動性または自由体積の分布を考慮する場合、最も直接的な方法はモデル中の抵抗係数の値に分布を与えることである。2 で述べたように、一般に高分子が網目構造をとっている場合、網目結合点の近くで大きな束縛をうけるものと推定された。この性質をモデルに与えるためには鎮端の要素に大きな抵抗値を与えるべきことになる。このような分布について考える

とき、束縛のおよぶ範囲と中央部・鎮端部の抵抗のひらきの 2 点にわけて検討することが、形式上可能である。形式上といったのはこの両者は実際には独立でないと考えられるからである。

束縛のおよぶ範囲の効果を調べるために、図 3.7 のモデルに図 3.10 中に示したような抵抗係数の分布を与えて、 $l_1/l_2$  による応答の変化を調べた。その結果は図 3.10 のように  $\tan \delta$  曲線の形に大きな影響が見られ、束縛を鎮端部に局限するほど曲線の対称性がよくなることと、 $\tan \delta$  の極大値が大きくなることが知られた。結合点近くでセグメントの運動が束縛されているということは、すべての高分子に対し程度の差はあっても普遍的に考えうることであるから、実在の高分子で  $\tan \delta$  曲線が多くは対称性の良い形で得られることの一つの理由として、束縛の結合点への集中を考えることができる。

つぎに中央部の自由部分鎖と結合点近くの束縛部分鎖の抵抗値の比  $R_2/R_1$  を変化させると、図 3.11 のような結果が得られた。 $R_2/R_1$  を大きくすると  $\tan \delta$  の極大値が大きくなり、コンプライアンスの傾斜はゆるやかになる。2 で述べたように、屈曲性の大きい分子鎖では結合点近くでの自由体積の欠乏度が大きく、剛直な分子鎖ではより均一な値をとると推定された。したがって  $R_2/R_1$  を大きくしてゆくことは、たとえば共重合系において屈曲性に富む成分の濃度を増すことに相当すると考えてよい。Tobolsky<sup>(20)</sup> は共重合比の異なるスチレン・ブタジエン共重合系において、ブタジエンの濃度をますと緩和スペクトルの傾斜が大きくなることを認めた。その結果と、ここで得られた図 3.11 の結果を対比することができる。スチレン・ブタジエン共重合体で、より屈曲性に富んだ成分であるブタジエンの濃度をますと、結合点近くと結合点から遠い部分との束縛の差が大きくなるような網目構造に移って行くと考えられる。

橋かけ高分子で網目密度を大きくすると、 $\tan \delta$  の値が小さくなりスペクトルの傾斜がゆるやかになるという結果が得られることが多い。Rouse 理論について、単に橋かけ結合を含むように改変した場合も、スペクトルの傾斜は変わらない。易動性分布の考えを用いるならば、橋かけ密度の増加によって、一つの束縛部分鎖の長さの変化は自由部分鎖の長さの変化より小さく、また自由部分鎖と束縛部分鎖の抵抗の差が少なくなつて行くと考えるのが自然であるから、図 3.10 と図 3.11 で得られた傾向のいずれか、または両者を組合せた場合に相当し、橋かけの進行によって転移の様子がゆるやかになることが容易に理解される。

ここでは抵抗要素が鎮端で大きい値をとるという形の分布についてのみ述べたが、このほかの各種の分布によっても、さらに容

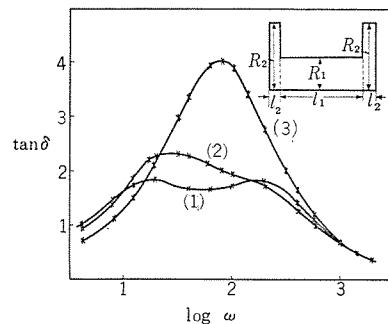


図 3.10 鎮端部の抵抗要素の数の  $\tan \delta$  曲線に対する効果  
Fig. 3.10 Effect of the number of terminal resistance elements on  $\tan \delta$  curve.

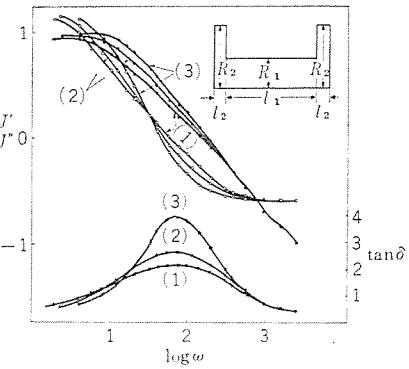


図 3.11 鎮端部の抵抗要素の値の効果  
Fig. 3.11 Effect of the values of terminal resistance elements.

量要素の値の分布によっても応答の形は顕著に変化することが知られている。これらを組合せて検討することにより、実在の高分子の性質をより良く表現し、構造と性質の関係についての知見を深めることができるとなる。

## 4. む す び

高分子固体の性質を理解するための構造因子として、基本的に重要と考えられる網目構造の効果をガラス転移と粘弾性について述べた。網目構造を記述するために、分子鎖の局所的な充テン状態の反映としてのセグメントの易動性分布の概念が有用であることを知った。分岐の存在、共重合様式、網目欠陥等の影響も分子鎖の充テン状態を通じて現われるものと考えられるから、これらに関しても同様な考え方を適用することが可能であろう。

付記。この研究に対し有益なご討論とご教示を頂いた N. B. S. の R. S. Marvin 博士および交流計算盤の使用に際し多大のご助力を賜わった森本英男、石黒富士雄の諸氏に深く感謝する。

(昭 37-12-3 受付)

## 参 考 文 献

- (1) 柴山：「三菱電機」36, 901 (昭 37)
- (2) 柴山：「高分子化学」18, 183 (昭 36)
- (3) A. Charlesby, M. Ross: Proc. Royal Soc., A217, 122 (1953)
- E. Butta, A. Charlesby: J. Polymer Sci., 33, 119 (1958)
- (4) 西崎、柴山: 未発表
- (5) M. L. Williams et al.: J. Am. Chem. Soc., 77, 3701 (1955)
- (6) 平井: 「日本化学雑誌」75, 683 (昭 29)
- (7) L. W. Nielsen: J. Appl. Phys., 25, 1209 (1954)
- (8) 柴山: 「高分子化学」19, 219 (昭 37)
- (9) K. Ueberreiter, G. Kannig: J. Chem. Phys., 18, 399 (1950)
- (10) J. D. Ferry: Viscoelastic Properties of Polymers, (1961)
- P. E. Rouse: J. Chem. Phys., 21, 1272 (1953)
- F. Bueche: J. Chem. Phys., 22, 603 (1954)
- R. B. Blizzard: J. Appl. Phys., 22, 730 (1951)
- B. Gross, R. M. Fuoss: J. Polymer Sci., 19, 39 (1956)
- B. Gross: J. Polymer Sci., 20, 123 371 (1956)
- (15) 近久: 「物性論研究」2集, 2, 707 (1957)
- (16) 三宅: 「高分子化学」15, 585 (1958)
- (17) A. J. Kennedy: Brit. J. Appl. Phys., 6, 49 (1955)
- (18) J. D. Ferry et al.: J. Appl. Phys., 24, 911 (1953)
- (19) R. S. Marvin: in J. T. Bergen, Viscoelasticity-Phenomenological Aspects (1960)
- (20) A. V. Tobolsky, E. Catsiff: J. Am. Chem. Soc., 76, 4204 (1954)

## ポリエスチル成形材料

関口 滋\*

## Polyester Molding Compound

Itami Works Shigeru SEKIGUCHI

Phenol resin has been used in general from old times for the molding material of heat curing applied to electric apparatus. On the other hand, at a part where heat-resistant ability is not of prime importance, urea resin is appreciated of its case in coloring and low cost, coming in great demand rapidly. This has brought forth sharp rise in the production of urea resin molding material. Nevertheless, in case heat-resistance, steadiness in dimensions and mechanical strength are demanded the urea resin can hardly meet the requirements. Then, for molding materials of better performance, melamine resin, epoxide resin and alkyd resin have now come in use. This article describes the property, productive process, and molding method of polyester molding material (Premix) as one of alkyd resin group.

## 1. まえがき

生産能率の向上に塑性加工が有利であることは論をまたない。とくに多量生産においては望ましいことであり、ワンショットで形造物を作ろうとすること、板や管のようなものを水が流れるように連続生産により続々と造り出すことは、生産設備の合理化として研究、開発せられているところである。

塑性加工に適した材料としては古くから合成樹脂が知られており、とくに熱可塑性のものは、射出成形、押し出し成形により自動的に生産しやすい、成形材料としてポリエチレン、塩化ビニール、ポリスチロール、アセチルセルロース、メタアクリル樹脂、ナイロン、などがあるが、最近これらより耐熱強度が上位にあるものとして、ポリプロピレン、ABS樹脂（サイコラック）、ポリアセタール樹脂（デルリン、ジュラコン、セレコン）ポリカーボネート（マクロロン、パンライト、ユーピロン）が登場し実用されだしている。

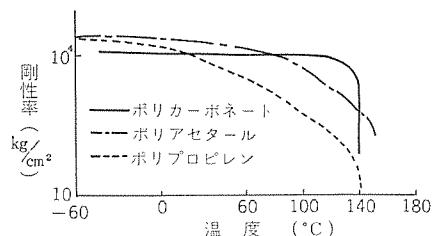


図 1.1 剛性率の温度変化

Fig. 1.1 Change of rigidity by temperature.

表 1.1 热可塑性樹脂と ファイバーフィル の特性比較

項目	単位	ポリプロピレン		ポリカーボネート		ポリチレン	
		プロフィル	ボリカーバフィル	ボリカーバフィル	スチラフィル		
成形収縮比		0.01～0.025		0.005～0.007	0.001～0.002	0.001～0.008	0.001～0.003
引張り強さ	kg/mm²	0.90～0.91	1.24	1.2	1.52	1.05～1.11	1.20～1.33
伸び	%	3～4	5.6	5.6～6.6	12.5～15	4.5～8.5	7.7～10.5
圧縮強さ	kg/mm²	6～7	5	7.7	13.3	8～11	9.8～12
曲げ強さ	kg/mm²		7	7.7～9.1	17.5～22.4	7～12	10.5～13.3
熱膨脹率	10⁻⁵/°C	8.5		7		6～8	3.0～4.5
耐熱温度(連続)	°C	135～160		120		77～93	82～93
熱変形温度	°C	99～110	120	132～138		82～113	138
吸水率	%	0.01		0.3	0.08	0.05～0.40	0.05～0.07

これらの成形品の常温における機械的強度は、大差がないが温度上昇に伴う剛性率の変化は図 1.1 に示すように 140°C 附近で極端に低下する、熱可塑性であるからこの低下はやむをえないが、いくぶんでもこの性能を向上させる目的でガラス繊維を熱可塑性の樹脂に添加してペレットとし、ファイバーフィル (Fiber-fil) の総称でよばれる成形材料が Fiber-fil Inc. によって製造されている。これは樹脂の種類によってナイラフィル (ナイロン)、ポリカーバフィル (ポリカーボネート)、スチラフィル (ポリスチロール)、プロフィル (ポリプロピレン) と呼ばれている。

表 1.1 は特性の比較である。

前述の熱可塑性樹脂は成形性にすぐれており、また比較的耐熱性のよいものも現われたきたが、耐熱寿命を重要視される電気機器の部品の成形材料としては、やはり熱硬化性の樹脂が適用されている。

すなわち石炭酸樹脂成形材料、尿素樹脂成形材料、メラミン樹脂成形材料がそのおもなものであった。

高分子化学の理論の発展と応用技術の進歩により、アルキド系の成形材料の開発が進み、その特徴ある性能を十分に生かして電気機器の部品に応用することが望まれる。

## 2. ポリエスチル成形材料（ダイヤミックス）

ポリエスチル成形材料はプレミックスモールディングコンパウンドといわれ、不飽和ポリエスチル樹脂に、鉱物質充てん剤、ガラスファイバ、（合成セメント）、触媒、安定剤、内部離形剤、着色剤、を加えて混合して作ったパテ状の成形材料と、ガラス繊維に上記の混合物を塗布して切断した麦わら状の成形材料のこと、次の長所と短所がある。

## 長 所

- (a) 材料は粉末状ないので吸湿性が少ない。
- (b) 低圧でじん速に成形できるので能率的である。
- (c) 収縮率が小さく流动性がよいので寸法安定性がある。
- (d) 耐衝撃性が大きく、その他の機械的強度もすぐれている。
- (e) 耐アーチ性に富み、その他の電気的性質もよい。
- (f) 着色が自由で、肉厚の成形が容易である。

## 短 所

- (a) 材料に粘着性があるため取り扱いがやや困難である。
- (b) 肉厚の部分に内部クラック、ポイドが生ずることがある。
- (c) ウエルドラインが生じやすい。
- (d) 貯蔵期間に制限がある。



繊維の長さによって機械的強度がかかるが図2.1に示すように25mm以上になっても差はない、普通6, 12, 18, 25mmのものが使用される。

繊維の太さは通常5~13μの無アルカリガラスがつかわれるが主として9μのものが多用されている。

最近酸化ベリリウムを含む高ヤング率のガラス繊維が開発せられ<sup>⑥</sup>、その応用が注目されている。

モノフィラメントを束ねたものをストランドといい、それを一定の長さに切断したものをショップドストランドという。プレミックスにはこのショップドストランドが配合される。

モノフィラメントを束ねるための集束剤(デン粉-油系)は樹脂とガラスとの密着性を妨げるので、これを取除き表面処理を行なって密着性を向上させるとともに、成形品の吸湿性を改良する熱処理により集束剤を除き、ボラン処理あるいはシラン処理を行なう。

ボラン処理のものは湿潤による強度の低下が著しいので電気機器にはシラン処理のものが使用されている。

ガラス繊維の配合量は直接成形品の強度を左右するが、30%以上の投入は混和が困難であり、流れを悪くして成形品の外観を悪くする上にそれ程高強度を与えない、また10%以下では図2.2に示すようにその強度が極端に低下して、プレミックスの特徴を發揮しないので、通常は10~25%程度の配合とされる。

ガラス繊維以外の補強材として、麻、石綿、木粉、合成繊維(ナイロン、テトロン)も使用され、おのおの特色をしめしている。

#### 2.4 触媒とその他の添加剤

触媒は過酸化ベンジルを可塑剤でペースト状にしたものを使ることが多いが、ポットライフを長くするために高温触媒(ジクミルパーオキサイドなど)の使用が試みられており、またこれらの触媒を併用する場合もある。

触媒が配合されているためどうしても貯蔵中に樹脂の重合がゆっくりと進み、ゲル化を起して成形不能になりがちである。これ

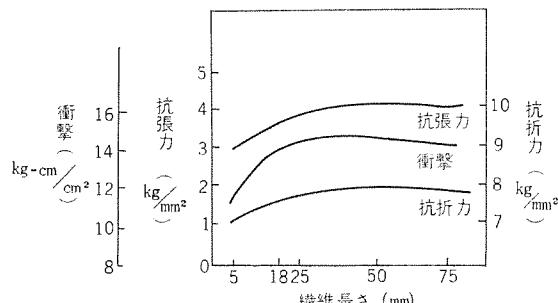


図2.1 ガラス繊維の長さとプレミックスの機械的強度  
Fig. 2.1 Length of fiber vs mechanical strength of premix.

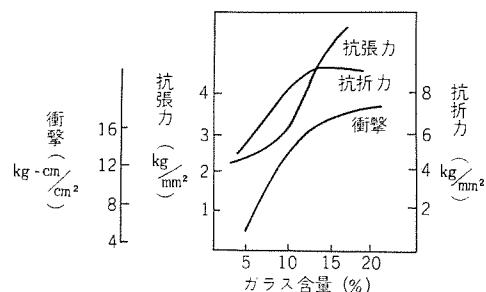


図2.2 ガラス繊維の配合量とプレミックスの機械強度  
Fig. 2.2 Compounding amount of glass fiber vs mechanical strength of premix.

を防ぐために、室温では過酸化物の触媒作用を抑制しておき、成形温度で分解して抑制作用を失うものを微量添加しておくことが望ましい。

このためにはハイドロキノン、ジターシャリーブチルカテコール、ジターシャリーパラクレゾールなどが使用される。

キノンの抑制効果についてCassおよびBurnett<sup>(7)</sup>の報告がある。

成形材料の流れをよくしたり、金型との離型性を改良するための内部離型剤として、ステアリン酸塩が配合される。

着色剤としては、ペースト状のポリエステルトナーが使用される。これは顔料と染料を可塑剤等で混和したもので1~3%配合することにより所望の濃淡の色調が得られる。充テン剤としてベンガラを配合し赤サビ色のものをつくる場合もあるが、カーボンブラックの投入は樹脂の硬化反応を阻害し機械的強度のよいものを得られないことがあるから注意すべきである。

顔料によってはプレミックスの貯蔵期間を短くするものもある。

混和作業においてガラス繊維に十分樹脂が付着されたか否かを見るためには、着色剤を投入し白地のガラス繊維の有無により判定を容易にできる。

#### 2.5 代表的配合例

ポリエステル樹脂は前述のごとく、その原料の組合せにより無数のものが得られ、それぞれ特色がありその特色は成形品の特性にもつながっているので、一概にプレミックスと称して論ずることはできないが、その代表的な配合例を表2.3に示した。

表2.3 プレミックスの代表的配合例

材 料	配 合 量 %		
	A	B	C
ポリエステル樹脂	30	35	40
ステアリン酸塩	1	1	1
ビニールモノマー	2	2	2
充テン材	55	40	25
ガラス繊維	10	20	30
着色剤	1	1	1
触媒	0.5	0.5	0.5
安定剤	0.01	0.01	0.01

### 3. 混 合

#### 3.1 パテタイプ

プレミックスという名称が示すように、混合操作がこの成形材料製造の特色ともいわれている。

混合装置としてはシグマ翼の強力なニードルが適している。容量は20~100lが用いられ、ガラス繊維を投入してからは相当な荷がかかるから大容量にすればほど強力な動力が必要となる。

また大容量になればガラス繊維の混合に長時間を要し図3.1に示すように、成形品の強度に影響を与えるので、あまり大きな容量のニードルを使うことは得策ではない。

混合操作は樹脂と充テン剤とガラス繊維が均一にねり合せられることを主眼とするが、高強度を得るためにガラス繊維が粉碎されないようにしなければならない。

ガラス繊維を投入してからの混合時間は5~10分で強度はあまりおちない。15~20分でバラツキの少ない均一性が得られる。

したがって10~15分にとどめられている。

ガラス繊維の長さは長くなるほど混合困難になるのは当然であるが、なるべく長い繊維を折らずに残すために、混合機の翼と器壁との間隔は最低8~9mmが必要である。

間隔が大き過ぎると混合しない部分が残るおそれがあり、狭

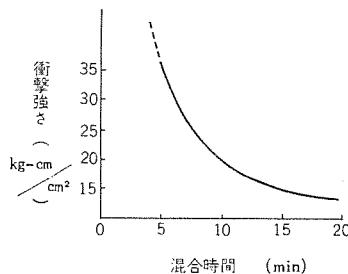


図 3.1 混合時間と衝撃値の関係

Fig. 3.1 Relation between mixing time and impulse value.

過ぎるとガラスの切断が起りやすくなるばかりでなく、翼と器壁との間にはさまたったガラス纖維の抵抗が大きく、混和不能となりその配合量を減らさなければならなくなる。機械的強度の大きい成形材料が得られない。

翼の回転を变速し得るようにして、ガラス纖維を投入するまでは高速とし、投入後は低速として混和能率を高めることも有利であり、2枚の翼の回転比を2:1とし、早い方を30~35 rpmにすると混和が容易である。

また逆転可能にしておけば練り終わって、ニーダからプレミックスを取出すときや、作業終了後掃除をするときに便利である。混和中はかなり発熱するので、スチレンの蒸発と触媒の作用が始まるおそれがある。

ニーダは二重壁として混和中は冷却水を通し、50°C以下におさえる必要がある。

2本の翼の軸受はテフロンなどスチレンに侵されないパッキングで密封し、プレミックスが流入しないようにしなければならないが、かなりの力がかかるため長期間の使用中にはどうしても、もれてくる傾向があるから、なるべく分解手入のしやすい設計にすべきである。

図3.2に混合機の一例を示す。

### 3.2 ストロータイプ

30%以上のガラス纖維含有量にするためには前述のニーダでは混和困難であるから、ガラスローピングを樹脂の中に沈めて塗りつけ、Brenner cutterを用いて所望の長さに切断する方法がとられる。

これはパテ状にはならず半乾燥性の麦わら状のものになり、ストロータイプと呼ばれる。

樹脂の粘度が高いとガラスに含浸することが困難であるから、メチルエチルケトンを用いて粘度を下げて含浸する。

しかしこの溶剤の除去が不完全な場合は、成形品にふくれを生ずるので、含浸後真空乾燥等により溶剤を完全に取去らねばならない。

一般にストロータイプのガラス含有量は50%付近である。

## 4. 予備成形と包装

成形に際して成形品の大きさによって成形材料の金型への投入量を計量しなければならない。プレミックスは粉状とか粒状とかではないため、所要量を計り取ることがやや困難である。

取扱いやすくするために、押し出し機を用いて棒状にしたり、ローラを用いて板状にしておき、はさみまたは包丁を用いて切断する。

包装紙は防湿処理をしたセロファン紙が適しており、ポリエチレンでは、スチレンが蒸発して貯蔵性が悪くなる。

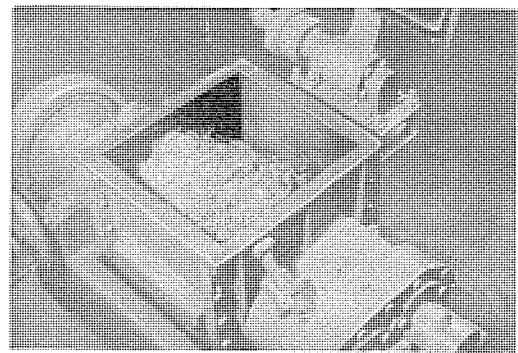
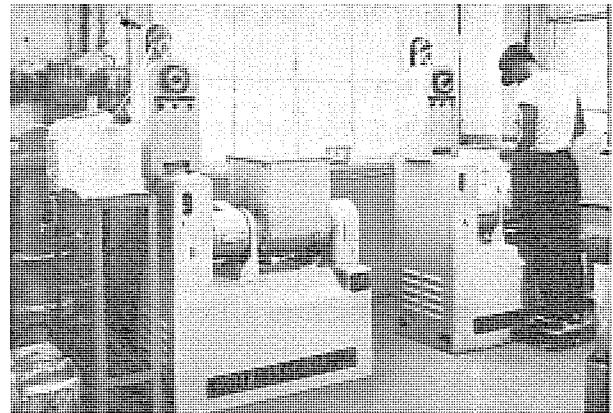


図 3.2 プレミックス ニーダ

Fig. 3.2 Premix kneader.

冷暗所に貯蔵することが望ましいが、制限期間は10°C以下の3ヶ月、室温(20°C以上)では1カ月ぐらいである。

## 5. 成形

一般に圧縮成形で硬質クロム・メッキの金型をつかえば、光沢のある成形品が得られる。材料の流れがよいのでインサートのあるものも特別の注意なしに容易に成形できる。

デイストリビュータなどの小形のものはPot式の注入成形が適している。ただし注入口はフェノール成形材料のときとは逆に成品側を広くして、押込みやすくしなければならない。

成形条件は成品の厚さによって多少の差異があるが大体次の条件による。

温度 120~150°C

圧力 50~100 kg/cm²

時間 3~5 min

成形上の問題点についてはR. B. Whiteらにより詳細に述べられている<sup>(8)</sup>が、次の点に注意する必要がある。

### (a) 強度の不均一性

成形時の材料の流れ方によってガラス纖維が一定方向に並びその部分の強度が低下する。またインサートの周囲に流れたものは、流入した反対側でつき合わざりウエルドラインをつくる。とくに穴のあるものは穴なしで成形し、後で機械加工をした方がよい結果が得られる。

### (b) ソリの発生

成形品が大きさに比較して肉厚が小さいときは、ソリが発生しやすい。肉厚は3mm以上が望ましく、冷し型を用いてセットする必要がある。

### (c) 流れ模様の出現

深い形状のものや、リブがあるときは、縁部を厚くするか肉厚

のフランジをつけたり、厚さの急変を避けて流れの模様を防止する。

#### (d) 空ゲキ、キレツの発生

成形条件をかえたり、圧力をさらに加えて空ゲキを作らないような条件を選ぶべきである。

#### (e) ハダ焼け

材料投入後できるだけ速かに型を閉じなければ先に型に接触した材料が硬化しはじめハダ焼けの現象を呈する。とくに高温成形の場合この傾向が大で、型締めの速さは材料投入後4秒以内が望ましい。

圧縮成形用の金型は、フェノール樹脂成形材料用の金型を流用できるが、収縮が小さいので抜きコウ配が小さいと、硬化したバリのため型の開放が困難となるおそれがある。

## 6. 成形品の特性と応用

成形品の性能は表6.1に示すように、比重が比較的大きくなるが、衝撃強度が大きく、耐熱性、耐アーチ性にすぐれていることが特長である。

これらの特性を生かして、次のものに応用される。

- |                |            |
|----------------|------------|
| ・ギヤケースカバー      | ・電線引出し口    |
| ・自動車用ディスクリビュータ | ・ブスパーのささえ板 |
| ・ブスタクトのささえ台    | ・モータの冷却翼   |
| ・ロッカーリング       | ・端子台       |
| ・電話用分線端子       | ・アーチボックス   |
| ・リアクトルささえ板     | ・洗たく機の脚    |
| ・暖房用器具の脚       | ・電熱用器具のプラグ |

図6.1に各種成形品の実物写真を、図6.2に大形成形品の実物写真を示す。

## 7. むすび

アルキッド系の成形材料として、ポリエステルプレミックスの製造、成形、応用について述べたが、この材料についての報告が多い割合に実用化が遅れている。

その原因は成形性の問題で、従来のフェノール系のものがあまりにもラフに成形しうる点にあるようである。

表6.1 プレミックス成形品の特性

項目	単位	特性値
成形収縮比	%	0.1~0.4 2~2.5
堅さ	ロックウェルMスケール	70~90
吸水率	%	0.1~0.15
"煮沸	%	0.15~0.25
曲げ強さ	kg/mm <sup>2</sup>	9~11
引張り強さ	kg/mm <sup>2</sup>	3~7
圧縮強さ	kg/mm <sup>2</sup>	18~25
衝撃強さ	kg-cm/cm <sup>2</sup>	20~25
熱変形温度	°C	>200
破壊電圧	kV/mm	17~20
耐電圧	20 kV.....1分間	OK
絶縁抵抗	Ω	>10 <sup>12</sup>
"煮沸	Ω	>10 <sup>10</sup>
体積固有抵抗	Ω-cm	10 <sup>13</sup> ~10 <sup>14</sup>
誘電体	1 Mc	5~7
誘電体率	1 Mc	2~3
耐アーチ性	sec	130~190

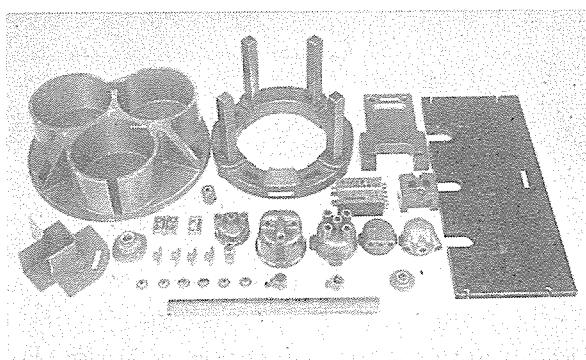


図6.1 プレミックス成形部品

Fig. 6.1 Premix molding parts.

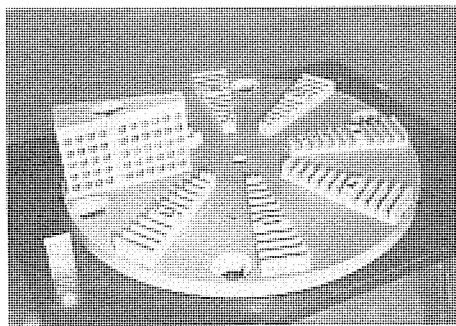


図6.2 大形成形品(リアクトルささえ板)

Fig. 6.2 Large scale molding parts (reactor supports).

プレミックスのすぐれた特性を生かした応用部品が実用されず、性能を長期にわたって保証しえない従来の材料が相変わらず使用されていることは、成形品の進歩発展のためにはなはだ残念なことである。

耐熱寿命、吸湿性などはプレミックスに使用されるポリエステル樹脂の特性によって決定され、ポリエステル樹脂は、変性も加えて非常に多種類のものが得られるので、まだ優秀な樹脂を得る可能性があり、したがってより安価で、より成形性のよい成形材料の応用が期待される。

## 参考文献

- (1) 秋田：工化，58 315 (1955)
- (2) M. Bohdencky: Makro chem, 57 201 (1961)
- (3) 野間、四十宮：塗料用樹脂に関する研究「樹脂加工」11 41 (1962)
- (4) N. A. Cutler: Premixed Polyester Moulding Compound in Europe 「British Plastics」373 Aug. (1959).
- (5) C. Harper: Electronic Packaging with Resins 17 (1961).
- (6) G. P. Peterson: Properties of high modulus reinforced Plastics 「SPE Journal」17 57 (1961).
- (7) W. E. Cass, R. E. Burnett: I. E. C. 46 1619 (1954).
- (8) R. B. White, R. S. Jackson: Problems with Premix molding 「Modern Plastic」36 7. 117 (1959)  
36 9. 115 (1959)  
36 11. 110 (1959)  
37 1. 112 (1959)

# 難燃性ガラスマット基材ポリエスチル樹脂積層板

太田 基義\*・小山 二郎\*\*

## Glass Mat Reinforced Polyester Resin Laminate

Research Laboratory Motoyoshi OTA  
Itami Works Jirō KOYAMA

Glass mat reinforced polyester resin laminate has been used for structural material. But with the progress in the study of polyester resin, new application has been found to develop a new market. This has brought about reduction in cost. Furthermore, substantial consideration on the combination with fillers has helped the laminate to display unique property as electric insulation. Improved strength and flame resistivity of newly developed laminate assure the safety of apparatus. The application is insulation of circuit breakers, and distribution and transmission equipments. Bright future is promised for this material.

### 1. まえがき

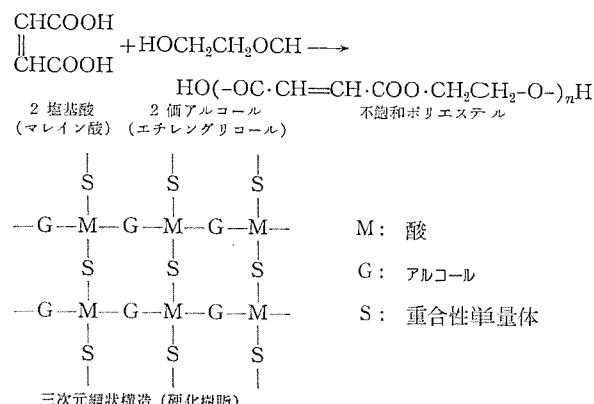
電気絶縁用としてのポリエスチル樹脂積層板は、ポリエスチル樹脂の研究が進むにつれて、新たな用途を生み販路が拡大するにつれて生産価格が低下し、また基材との組合せの科学的考察が充実するにつれて、従来の建材としての用途から脱し電気機器部品として独特の性質を発揮するようになった。われわれが対象とする有機絶縁材料は常に使用者の立場に立った品質の維持でなければならぬが、ポリエスチル樹脂積層板についてもわが国の多湿条件に対応するだけの電気的性質と、機器が故障の際に事故を最小限に防止するための耐燃性と機器作動上に必要な機械的特性が要求される。われわれが今回開発を完了したものはこれらの諸特性を満足するものであって、従来のポリエスチル樹脂積層板に比較して特色のある性能を示している。この報告は樹脂の特性、ガラスマット基材の特徴、積層板の特性について述べる。

### 2. 自己消火性不飽和ポリエスチル樹脂

#### 2.1 ガラス繊維強化不飽和ポリエスチル積層品に使用される不飽和ポリエスチル樹脂

一般的組成は、2塩基酸（不飽和および飽和）、多価アルコール、重合性单量体の3種からなっている。最初に酸とアルコールを反応させて分子鎖中に2重結合をもつ不飽和ポリエスチルを作り、これと重合性单量体を触媒の存在下に架橋反応を行なって三次元網状

構造の樹脂とする。これらの関係を下に示す。



ここに使用する酸、アルコール、重合性单量体の種類および配合によって硬化樹脂の性質を、可塑性のものから硬質のものまで比較的容易に変化させることができる。また可能な架橋の数の多少または架橋性の容易さを示す反応性を変化させることができが、これによって硬化速度、硬化時の収縮率、硬度、耐熱性等を調節することができるので、成形条件または要求性能に適当な樹脂を作ることが可能である。

#### 2.2 自己消火性

不飽和ポリエスチル樹脂は一般には非常に可燃性で約600°Cの炎で燃える欠点がある。この点を改良するためには樹脂中に含塩素

有機化合物と3酸化アンチモン、またはアンチモン、ヒ素の有機化合物を添加する。またトリアリルfosfate、β-クロロエチルfosfate等のリン酸エスチルを添加することによって自己消火性の樹脂とができる。しかしこれらの添加剤は可塑剤的作用をもっており、樹脂の耐熱性を低下させる欠点がある。

これに反して、2塩基酸の一部をテトラクロロフタル酸、ヘキサクロロエンドメチレンテトラハイドロフタル酸（以下ヘット酸と略す）、ジクロロカハク酸等の含塩素酸を使用して作ったポリエスチル樹脂は耐熱性が低下することなく、自己消火性が高められる。とくにヘット酸の塩素を2個ずつ素で置換した有機酸を使用した場合には、さらに自己消火性が向上するといわれている<sup>(1)</sup>。

当社製ならびに市販の各種の自己消火性不飽和ポリエスチル樹脂の硬化反応を測定した結果を図2.1～図2.9に示す。

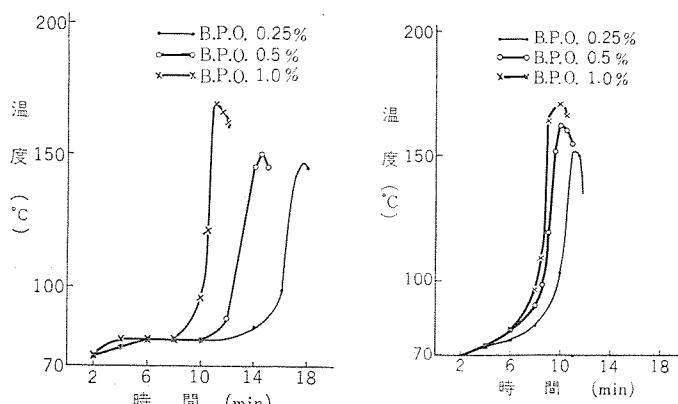


図 2.1 当社 MSP #1 の発熱曲線  
Fig. 2.1 Exothermic curves at 80°C. Benzoyl peroxide in the basic polyester resin.

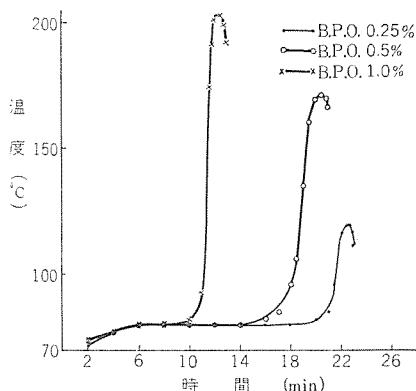


図 2.3 HETRON-92 の発熱曲線  
Fig. 2.3 Exothermic curves at 80°C.  
Benzoyl peroxide in the basic polyester resin.

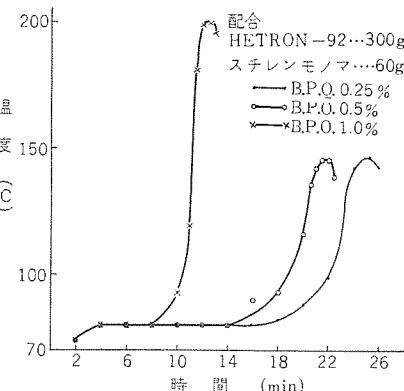


図 2.4 HETRON-92 の発熱曲線  
Fig. 2.4 Exothermic curves at 80°C.  
Benzoyl peroxide in the basic polyester resin.

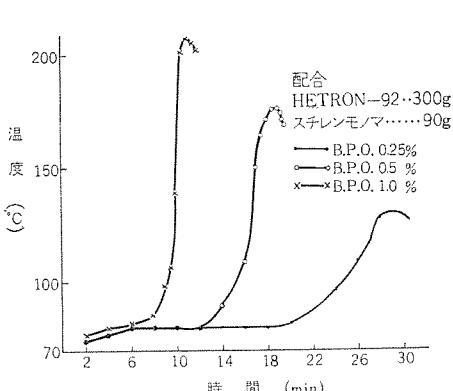


図 2.5 HETRON-92 の発熱曲線  
Fig. 2.5 Exothermic curves at 80°C.  
Benzoyl peroxide in the basic polyester resin.

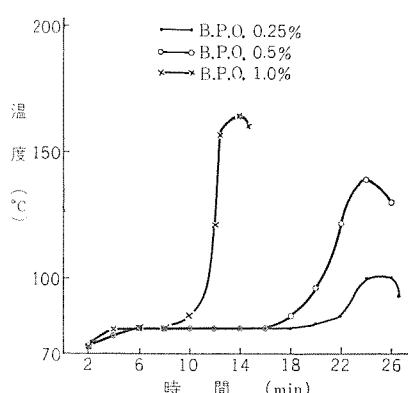


図 2.6 ポリエスチル樹脂 E の発熱曲線  
Fig. 2.6 Exothermic curves at 80°C.  
Benzoyl peroxide in the basic polyester resin.

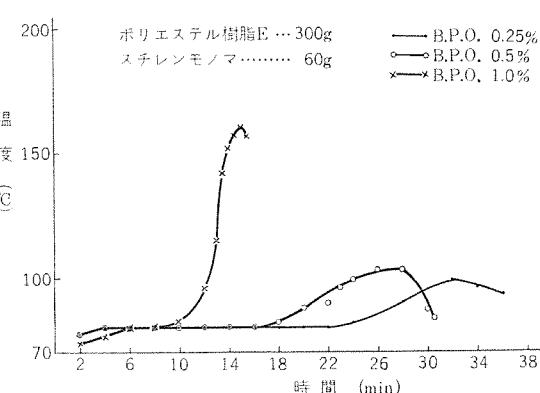


図 2.7 ポリエスチル樹脂 E の発熱曲線  
Fig. 2.7 Exothermic curves at 80°C.  
Benzoyl peroxide in the basic polyester resin.

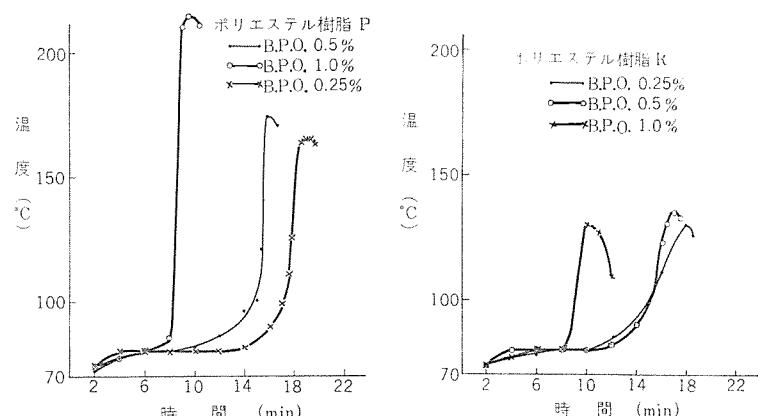


図 2.8 ポリエスチル樹脂 P の発熱曲線  
Fig. 2.8 Exothermic curves at 80°C.  
Benzoyl peroxide in the basic polyester resin.

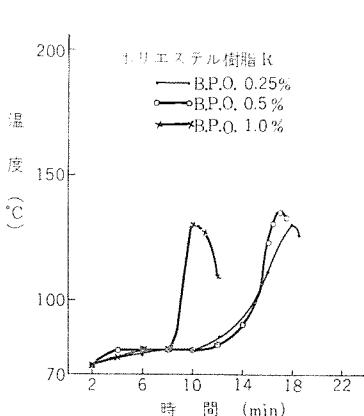


図 2.9 ポリエスチル樹脂 R の発熱曲線  
Fig. 2.9 Exothermic curves at 80°C.  
Benzoyl peroxide in the basic polyester resin.

表 2.1 硬化樹脂の乾燥状態の電気的性質

試料 項目	当社製 MSP-#1	Hetron-92	ポリエスチル 樹脂 E	ポリエスチル 樹脂 P	ポリエスチル 樹脂 R
$\tan \delta$ (%)	0.28	0.52	0.29	0.07	1.43
誘電率	3.70	3.56	3.56	3.75	4.39
体積抵抗 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	$4.6 \times 10^{14}$	$1.4 \times 10^{16}$	$1.2 \times 10^{16}$	$2.5 \times 10^{15}$	$9.6 \times 10^{14}$
表面抵抗 ( $\Omega$ )	$5.5 \times 10^{15}$	$5.0 \times 10^{16}$	$5.1 \times 10^{16}$	$1.5 \times 10^{16}$	$4.7 \times 10^{16}$
絶縁耐力 (kV/mm)	24.0	25.4	21.0	23.2	23.0

測定条件は表 2.1, 表 2.2 とも下記のようである。

$\tan \delta$ , 誘電率 測定電圧 AC 60 c/s 1,000 V rms, 電極 50φ

表面抵抗 測定電圧 DC 1,000 V

いずれも室温で測定した。

表 2.2 硬化樹脂の浸水後(純水 24 時間)の電気的性質

試料 項目	当社製 MSP-#1	Hetron-92	ポリエスチル 樹脂 E	ポリエスチル 樹脂 P	ポリエスチル 樹脂 R
$\tan \delta$ (%)	0.36	0.55	1.00	0.74	1.75
誘電率	3.85	3.66	4.09	3.85	4.57
体積抵抗 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	$2.3 \times 10^{15}$	$1.1 \times 10^{10}$	$6.0 \times 10^{15}$	$1.4 \times 10^{15} >$	$1.6 \times 10^{14}$
表面抵抗 ( $\Omega$ )	$1.0 \times 10^{16}$	$1.2 \times 10^{16}$	$6.3 \times 10^{15}$	$3.7 \times 10^{14}$	$2.5 \times 10^{16}$
絶縁耐力 (kV/mm)	23.0	23.0	22.5	20.4	23.5

測定電圧 DC 1,000 V, 電極 50φ

AC 60 c/s 電圧上昇速度 2.5 kV/sec, 油中, 電極 12.5φ 球状間ゲキ

表 2.3 硬化樹脂の性質

試料 項目	当社製 MSP-#1	Hetron-92	ポリエスチル 樹脂 E	ポリエスチル 樹脂 P	ポリエスチル 樹脂 R
熱ワイ温度 (°C)	61 ※	101 ※	51	103	52
耐燃性	自己消火性	自己消火性	自己消火性	自己消火性	30秒で0.5%燃えて消火
バーコル硬度	42 ※	50 ※	40	40	42

※注 1. 当社製 MSP-#1 の不揮発分を 80% にした場合は熱ワイ温度は 76°C、バーコル硬度は 53 となる。

注 2. Hetron-92 にステレンモノマーを添加して不揮発分を 70% にした場合の熱ワイ温度は 63°C、バーコル硬度は 50 となる。

表 2.4 液状樹脂の性質

試料 項目	当社製 MSP-#1	Hetron-92	ポリエスチル 樹脂 E	ポリエスチル 樹脂 P	ポリエスチル 樹脂 R
粘度 (CP/25°C)	950	1600	1600	3100	1120
比重 (25°C)	1.284	1.340	1.330	1.241	1.330
不揮発分 (%)	71.0	80.0	77.2	75.2	77.7
外観	淡黄色	淡黄色透明	淡黄色透明	淡黄色透明	淡黄色透明

また各種樹脂の粘度、比重、不揮発分（共重合单量体を除去した樹脂分）、外観等を表 2.4 に示した。

## 2.5 各種の樹脂の検討

### (1) 反応性

ポリエスチル樹脂の大形積層成形品を製作するときは、樹脂の発熱反応のため内部ヒズミを生じやすいので、あまり急激な反応を起こすものや発熱温度の高いものは作業性の点で問題がある。この点で当社製の樹脂は最適の反応性をもつものといえよう。

### (2) 自己消火性

この点では 1 種を除外すれば、すべてすぐれた自己消火性をもっており、後述する充テン剤の併用とともに電弧にさらされたときも満足すべき性能がある。

### (3) 電気的性質

この点で総合的には Hetron-92 が最良であるが、当社製もすぐれた性質を示しており、浸水試験後の劣化が少ないことが注目される。

### (4) その他の性質

熱ワイ温度、バーコル硬度の点で、Hetron-92 が最良であるが、樹脂分を調節したもので比較すれば、当社製品はほとんど差がない。

## 3. 充テン剤

繊維素絶縁物（ハードファイバ、その他）、メラミン樹脂、尿素樹脂以外の樹脂は電弧にさらされると導電性の炭化分解物を副生し、いわゆる導電性トラックを生ずる。このため樹脂表面の絶縁性能が低下する。これを防止するためには樹脂の内部に酸化機構を行う活性物質を混合し、電弧の高温により活性物質と樹脂とが反応して揮発性の分解物として、樹脂の表面に導電性トラックを生成しないようにすることが報告されている<sup>(2)</sup>。

ポリエスチル樹脂に使用する場合には、充テン剤によっては樹脂の硬化を促進したり、阻害したりするものがあるので注意しなければならないが、一般に炭酸カルシウム、ガラス繊維、石綿、アルミ、クレー、長石、シリカ、酸化チタン、硫酸バリウム等は影響がほとんどない。

しかしながら充テン剤の粒度によっては混合樹脂がチクソロビックな性質を示すので、使用目的により最適粘度のものを使用する

必要がある。

以上の点で炭酸カルシウム、アルミ、シリカ等を混合した樹脂液を使用すると成形操作も容易であり、電弧に対するすぐれた性質をもたせることができる。

## 4. ガラスマット基材の特長

補強基材としてガラス繊維の形状および量的な問題は成型作業、仕上り、強度、実用性能に影響を与える大きな因子となる。積層用のガラス製品としてはクロス、ショップストランド、マット、ロービング等があり、それについてもヤーンの太さ、打込本数、厚さ、重量、織り方などに種類があり、またそれぞれ表面処理の方法にも種類がある。したがってどのガラス製品を基材に使用することが適當であるかという判断は設計上必要である。そのためには製作する積層品の成型方法、必要とする強度、価格などによって選択される。普通のガラス積層品の場合はガラスクロスを使用する場合が多く引張り、曲げ、圧縮等の機械的性能にすぐれている。マットを使用することの妙味は強度に方向性がないことと廉価という点にある。実際に機器設計にあたって積層板の強度を理解するためには安全率、方向性、寸法変化率、応力分布等に精通する必要がある。とくに織り方による方向性はきわめて重要な問題であって繊維の方向により一方織りは 0° の方向、平織りは 45° の方向に強度低下が表われる。これに反してマットはすべての方向に対して一様の強さを持つ。また寸法安定性を考えるときヒズミの問題がある。成型時の樹脂の収縮によるヒズミはクロスに対してマットははるかに少なく、また不均一な設計によって不均一な応力が製品に負荷する場合、永年の間にヒズミに発達することがある。これらのヒズミはマットの使用によって多方向の繊維の配列がヒズミの問題を解決する。もし設計機構がヒズミを予防できないような構造であれば、クロスは位相を変えて積層する必要がある。ガラスマットは絶対強度も弱く単位面積におけるストランドの分布にも大きなバラツキがあり、また乾式積層材料としても不適当な欠点もあるが、これらの特長を生かすならばきわめて有利な材料といえる。

ガラスの表面処理の問題はガラスを基材として使用する場合には、すこぶる重要なことであって、乾式または湿式によって清浄になったガラス表面に樹脂とガラスとの層間接着力の増強のために、両者の間に架橋剤を用いると、すこぶる効果があることは実用上認められている。われわれが入手したガラスマットはボラン処理とシラン処理の 2 種があつて電気的用途にはボラン処理よりもシラン処理の方がかなりすぐれている。

## 5. ガラスマット基材ポリエスチル樹脂積層板

一般に積層板の機械的電気的特性に影響を与える要素は、(1)樹脂の種類、(2)樹脂、基材の配合比、(3)積層の条件、(4)基材の組織、(5)ガラス繊維の表面処理等である。われわれが開発したポリエスチル樹脂は電気的性質を第一義的に考慮し、とくに耐燃性と耐トラッキング性を付与したものである。これによって従来のポリエスチル樹脂の欠点を補い、電気的用途において機器設計の安全度を高め、不慮の事故に対しても被害を最小限にとどめることができる。また表面処理の効果は電気用ガラスマット基材ポリエスチル板として他にそん色のないものにしている。

### 5.1 一般特性

JIS K 6911 (1962) に基づいた一般的特性を JIS PL-PEV と比較して表 5.1 に示す。表中の記号について説明すると

処理条件 A：受理のままの状態であり処理を行なわない。  
D 24/30：受理後 30°C の恒温水中で 24 時間  
浸せしめ処理を行なう。  
C 96/30/90：受理後 30°C, 90%, RH の恒温  
恒温タンクの中で 96 時間処理を行なう。

試料の採り方 FW: Flat Wise  
EW: Edge Wise

## 5.2 絶縁抵抗一吸湿特性

JIS K 6911 の絶縁抵抗の試験片を 40°C—90%, RH の恒温恒温タンク内に設置し絶縁抵抗の変化を 30 日間にわたって測定した。測定値は横河 1,000 V の超絶縁計の、500 V—1 分間充電後の絶縁抵抗である。試験結果を図 5.1 に示す。JIS PL-PEV は試験開始後 2 日間で急激に低下し、その後は漸減する。ガラスマットポリエチル板は同様に最初の 2 日間で低下するが、その傾向は PL-PEV に比べてきわめて緩慢である。このような試験条件を実用上の大気条件に換算することは困難であるが、40°C—90%, RH というかずかずの条件下において、なお図のごとき値を維持することは電気用材料としてきわめて信頼度が高いといえる。

## 5.3 絶縁抵抗一温度特性

一般に絶縁物の熱破壊は絶縁抵抗の低下に起因するものであり、絶縁抵抗の低下の原因には吸湿によるものと絶縁物自体の温度上昇によるものとが考えられる。吸湿劣化防止のためには基材、樹脂の選択と、それらの適切な組合せおよび適切な製作条件が必要であるが、温度上昇による特性の変化を最小限に防止するためには本質的に材料組成が要因になるとと考えられる。

積層板の見かけの温度特性は試験条件によってかなりの誤差を生じて問題が多い。すなわち試験温度が上昇するにつれて材料の乾燥が起り、乾燥効果のために実際の温度特性を上回った値をとる場合が多い。油中における測定では試料の乾燥がかなり抑えられるので温度係数は一般に大きくなるが、80°C 以上では相当量の脱水現象が見られ低下率は減少する。気中においてはさらにこの現象は顕著である。このことから十分に乾燥した状態での温度特性は非常に信頼度が高いものであるが、実際にわれわれの使用する材料は常にわずかながらも吸湿状態にあると考えられるので同一材料においても含水率による多少の変動を予測しなければな

らない。

実験では気中および油中における温度上昇時および温度降下時における絶縁抵抗の変化を求めた。気中の実験は熱風式乾燥炉中で温度上昇中、保持時間 10 分で 10 分以内に測定を完了、温度降下中保持時間 15 分で 10 分以内に測定を完了した。油中実験はシリコンオイル中で行ない、温度上昇中保持時間は 5 分で 10 分以内で測定を完了した。試験結果を図 5.2, 図 5.3 に示す。

この結果から温度系数を下式によって計算すると表 5.2 のごくである。

$$\log Rt_1 = \log Rt_2 + A(t_2 - t_1)$$

Rt<sub>1</sub>: 温度 t<sub>1</sub>°C における絶縁抵抗 (Ω)

Rt<sub>2</sub>: 温度 t<sub>2</sub>°C における絶縁抵抗 (Ω)

A: 温度係数

図 5.2, 図 5.3 に示すように温度上昇時、温度降下時の差 (グラフ上の間隔) が材料の乾燥効果であると考えられる。

ガラスマットポリエチル板はスタートの絶縁抵抗値が高く 100~120°C の高温においても絶対値が高いので温度上昇による絶縁抵抗の低下に対してきわめて安全度が高いといえる。

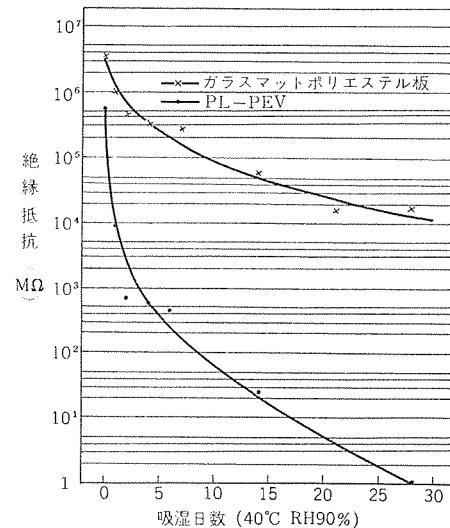


図 5.1 絶縁抵抗の吸湿劣化  
Fig. 5.1 Change of insulating resistance by moisture absorption.

表 5.1 ガラスマット 基材 ポリエチル 樹脂積層板の一般特性

試験項目	試験片の方向	試験条件	試験値	JIS PL-PEV
引張り強さ kg/mm <sup>2</sup>		A	18.5~21.1	
曲げ強さ kg/mm <sup>2</sup>	EW	A	18.0~20.4	9.0 以上 (FW)
圧縮強さ kg/mm <sup>2</sup>	FW	A	23.4~26.4	
シャルビー衝撃強さ kgcm/cm <sup>2</sup>	EW	A	80.4~89.4	
ヘキ開値 kg		A	285~368	
貫層絶縁破壊 kV/mm		A	18.1~21.7	
沿層絶縁破壊 kV/mm		A	2.6~4.4	
絶縁抵抗 MΩ		A C-96/30/90	1.2~2.8×10 <sup>6</sup> 1.3~2.7×10 <sup>5</sup>	5×10 <sup>3</sup> 以上
表面抵抗率 MΩ		A C-96/30/90	4.5~9.1×10 <sup>6</sup> 1.0~1.2×10 <sup>6</sup>	
体積抵抗率 MΩcm		A C-96/30/90	2.0~2.8×10 <sup>8</sup> 2.0~2.8×10 <sup>8</sup>	
誘電率 1 Mc		A C-96/30/90	4.02~4.19 4.17~4.31	
力率 % 1 Mc		A C-96/30/90	1.43~1.56 1.91~2.12	
耐アーケイ sec		A	110~129	
比重			1.65~1.67	1.25~1.42
吸水率 %	D-24/30		0.30~0.36	

試験法 JIS K 6911-1961

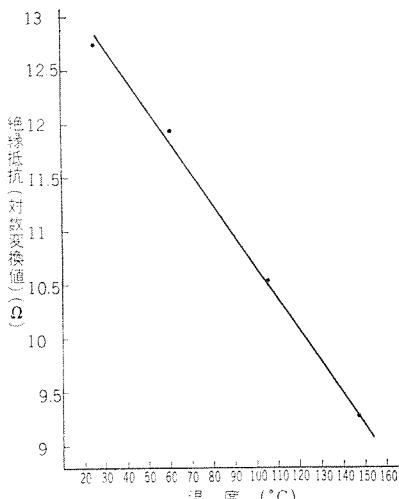


図 5.2 絶縁抵抗一温度特性 (シリコン油中)  
Fig. 5.2 Temperature characteristics of insulating resistance (in Silicon oil).

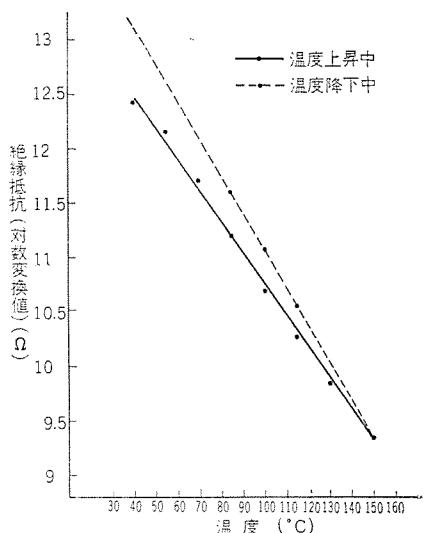


図 5.3 絶縁抵抗—温度特性（気中）  
Fig. 5.3 Temperature characteristics of insulating resistance (in air).

表 5.2 絶縁抵抗温度系数 A

測定条件		温度範囲 °C	温度系数
シリコン油中	昇温	25~150	0.0285
	降温	55~115	0.0320
気中	降温	150~85	0.0352

#### 5.4 常温クリープ特性

積層板の機械強度は普通短時間負荷の強度で表わされる。実際に積層板を機器に使用するときは静的な応力が長期にわたって持続する場合が多いのでその変形量を推定する必要がある。われわれがクリープの測定に使用した試験片は中央負荷の単純ハリとし  $25 \pm 2^{\circ}\text{C}$ , 40%, RHにおいてダイヤルゲージで変形量を測定した。

試料の寸法は  $15 \times 120 \times 15 \text{ mm (t)}$  で FW, EW の方向に負荷し、それぞれの変形量 ( $e$ ) と曲げ弾性係数 ( $E \text{ kg/mm}^2$ ) を測定した。実験結果を図 5.4, 図 5.5 に示す。この実験で長期クリープの推定を行なうことは困難であるが FW, EW 間の比較として意味があると考える。

#### 5.5 耐燃特性

耐燃性の試験方法として Federal Spec. L-9-4066, Method, 2023, I (1952) [Gale, Stewart and Aefers; ASTM, Bulletin 131, 23 (1944) 参照] に規定された方法を用いた<sup>(3)</sup>。

すなわち試験片 ( $10 \times 125 \times 10 \text{ mm (t)}$ ) を四つ爪チャックで保持して、その周囲をニクロム線コイルで加熱し、加熱し始めてから点火するまでの時間を着火時間とし、着火してから自己消火するまでの時間を燃焼時間として比較した。材料の耐燃性は着火時間および燃焼時間双方の数字的関数によって表わされる。関数への近似値として着火時間から燃焼時間を差引き、正值の差が大であ

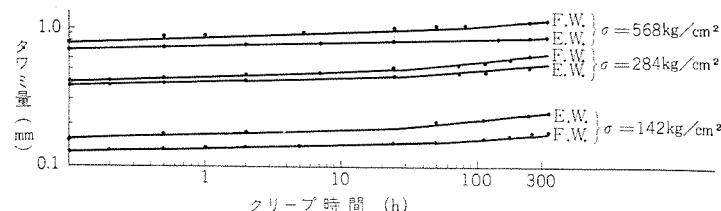


図 5.4 曲げ荷重による時間とタフミ量の関係  
Fig. 5.4 Relation between bending and loading time at room temperature.

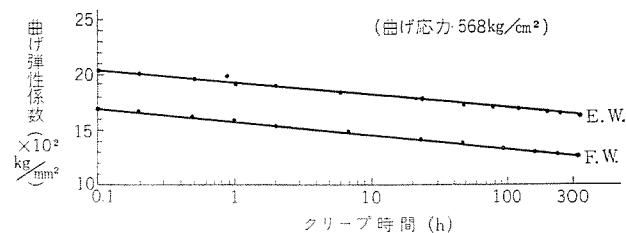


図 5.5 荷重時間と曲げ弾性係数の関係  
Fig. 5.5 Relation between loading time and modulus of elasticity of bending.

表 5.3 耐燃性能の比較

PL-PEV	着火時間	燃焼時間	開発品	着火時間	燃焼時間
1	105	435	1	84	110
2	104	415	2	75	115
3	91	412	3	98	131
4	90	430	4	91	116
X	97 sec	423 sec	X	87 sec	118 sec

るほど材料の耐燃性が良好であるとされる。試験結果を表 5.3 に示す。

## 6. む す び

難燃性ガラスマット基材ポリエスチル樹脂積層板は電気絶縁材料として特異な存在であるといえる。これはポリエスチル樹脂の可燃性を改良したこと、ガラスマットを使用することによって無方向性の強度を保ち廉価に生産できること、また絶縁性もかなり良好であること等である。ただ湿式積層のために作業時間が比較的長く要することは今後関係者の努力によって解決できると考えている。現在この積層板はショートカット、配電機器用絶縁材料として重要な地位を占めている。

(昭 37-12-3 受付)

## 参 考 文 献

- (1) J. Bjorkstem, et al: Polyesters and their Applications.
- (2) R. S. Norman, A. A. Kessel: Internal Oxidation mechanism for Nor-Tracking Organic Insulation, AIEE C. P. 58-211.
- (3) 小山、長谷川: 電気絶縁用耐燃性積層板 レダルタ, 「三菱電機技術」36, No. 8 (1962)

## 電 気 機 器 用 接 着 劑

伊 藤 公 男\*

## Adhesive Agents for Electrical Products

Research Laboratory Kimio ITO

Description has been made on the study of adhesive agents for use with electrical products about their suitability in the points of adhesive phenomena, bonding properties and application. The report was started with theoretical explanation of adhesive phenomena which involve many complicated factors. It is, then, followed by the test results, in view of the usefulness to comprehend the bonding properties in the application to electrical products, concerning the relation between the adherent and the adhesive, curing condition, kinds of the agent, compounding ratio and the bonding strength. Deterioration of bonding strength by radiation damage is also accounted to the extent of 30~50%. The applications of the adhesive agents playing part to the electrical product cover bonded cores, adhesive coils, printed circuit boards, conductive adhesives and other special uses.

## 1. まえがき

電気機器の種類は非常に多く、さらにこれを構成している材料部品は相当な数となる。しかしこれらのなかには同じ考え方で取り上げができるものもあるわけで、接着剤はその一例といふことができる。普通の接着剤といえば、機械的強度すなわち接着強度が大であればよいだけであるが、電気機器用となると、もちろん普通の接着剤と同じ目的のものもあるが、電気特性のとくに必要な場合、あるいは電気機器の性能に影響をおよぼすようなところを接着するときがとくに問題である。このようなことは接着剤を使用するいずれの場合においてもおきることだが、これらの問題を克服し多くの分野にわたって使用してきた。

実際に接着剤が使用された歴史はまったく古いことで、約2~3千年以前に古代エジプト、ギリシャ、ローマ、シナ、などの家具、棺、美術工芸品にニカワなどが使われていたことがわかっている<sup>(1)</sup>、日本でも推古天皇時代約1,300年以前、墨の製作に使われたというのが最も古いことのようである<sup>(2)</sup>。これから次第に発展し、表1.1のように一般の高分子化合物の発達と同じように進んできている。さらに接着に関する特許なども非常に多く出されている<sup>(3)</sup>。

表 1.1 接着剤の発展経過

年代	接着剤	年代	接着剤
1812	ニカワ質系	1937	イソシアネート系
1912	石炭酸樹脂系	1939	酢酸ビニル系
1915	血清アルブミン	1939	不飽和ポリエスチル系
1917	アルブミン	1940	亜素化ゴム
1920	綿維系エステル系	1941	メラミン系、レドックス系
1927	環化ゴム	1942	レゾルシン系、サイクルウエルト、メトルボンド系
1928	クロロブレンゴム系	1945	フラン樹脂、ブライオボンド
1930	大豆カゼイン	1948	エポキシ系
1930	アルキッド樹脂系	1955	シアノアクリレート系
1935	ゴム系圧感テープ		
1935	石炭酸樹脂系フィルム		

表 1.2 被着体別接着個数順位

被着材料	金属	プラスチック	ゴム	磁器ガラス系	綿維・紙・木材系	総数順位
金属	1	1	1	1	2	1
プラスチック	3	2	4	3	3	2
ゴム	2	5	3	4	4	4
磁器ガラス系	4	4	5	5	5	5
綿維・紙・木材系	5	3	2	2	1	3

さて最近における接着剤の使用状況をみてみると、相当急激な増加傾向がみられる。これはもちろん製作機種によても違うわけであるが、使用個所の増大はあっても減少することは今後とも考えられない。とくに一般家庭用電気製品の場合は便利で、かつ耐久性のある接着剤の応用ということがより多く取りあげられるものと思う。表1.2に被着体別の使用個所総数の順位を示したが、やはり金属についての接着が最も多く、ついでプラスチック、繊維類となっている。使用接着剤としては、エポキシ系、ゴム系が多く、ついでビニル系、セルローズ系、その他となっており、いずれも一般の現用接着剤であり、これらのほとんどすべてが含まれているといつてもよい。そこでこれらの点を考慮し、接着現象、接着剤の特性、応用を主眼として電気機器用接着剤の問題点について以下報告する。

## 2. 接着現象

接着とはいったいなにか? ASTMにおいてはこれをつぎのように決めている<sup>(4)</sup>。すなわち「比接着力、機械的接着力、あるいはこの両方で二つの表面がたがいに接している状態」と表わしている。そして比接着力を「凝集力を生ずると同じ原子価力によって結合される二つの表面間の接着」機械的接着力とは「接着剤がとうびょう(投錐)作用によって物体を押えておくところの表面間の力」と定義している。これはだいたいよく接着現象を表わしているが、機械的とうびょう作用については繊維類では大部問題となるが、その他の接着においてはどれほど効果があるかは疑問である。

そこまで比接着力であるが、この原子価力は約50年以前にLewisら<sup>(5)</sup>によって非常によく説明されていることで、一名化学結合力、または一次結合力といわれる原子が結合して分子を形成する力であり、このなかの共有結合が接着には最も大切であり、イソシアネート系接着剤とゴム、ガラスの表面処理を行なって樹脂を接着する場合などは、電子回折より明らかに共有結合が行なわれていることが知られている<sup>(6)</sup>。また共有結合の一端である配位結合、たとえば酢酸などの金属と酸素、窒素などは副原子価による結合が行なわれ、相当大きな結合力を有している。Mulliken<sup>(7)</sup>は吸収スペクトルの変化からこれを立証し、電荷移動力として表わしてい

表 2.1 接着に関する結合エネルギー

結合	エネルギー (kcal/Mol)	引張強度 (kg/cm²)
一次結合 (共有結合電荷移動力)	50~150	1000~2000×10³
水素結合	2~8	—
二次結合 (ファンデルワールス力)	0.1~1	8.5×10³

る。このような結合力すなわち結合エネルギーは燃焼熱の測定などから表2.1のような値が得られている。この場合の引張強度は結合の断面積(分子の断面積)から計算した値である<sup>(8)</sup>。

つぎに分子間にはファンデルワールス力といわれる二次結合力があるわけで、これはさらに分散力、配位力、誘起力とわけられる。すなわち無極性分子では分散力のみ作用し、無極、有極性分子間では分散力と誘起力が生じ、有極性分子間では、この三つの力がすべて作用することになる。このなかで永久双極子間の引力である配位力は、一般に距離  $R$  として  $R^3$  に逆比例するが、そのほかは  $R^6$  に逆比例するので極性基を有するものが接着しやすいことがわかる。金属のような無極性のものが、分子の双極子で大きさの同じ、方向の反対な力で引き合うと考え、鏡像力として、井上氏<sup>(9)</sup>は、式(2.1)以下のように計算している。

$$U = \frac{B}{R^m} - \frac{A}{(2R)^n} \quad (2.1)$$

$A$ =斥力  $B$ =引力  $R$ =原子間距離  $m, n$ =定数

$$dU/dR=F, R=R_0, U=U_0 \text{ のとき } F=0,$$

$$dF/dR=0 \text{ のとき } F_{\max}$$

ただし  $U$  は接着エネルギー、 $F$  は接着力を示す。

$$F_{\max} = U_0/R_0 f(m \cdot n) \quad (2.2)$$

$f(m \cdot n)$  を計算し、 $n=3$  のとき、 $m=9 \sim 12$

$$F_{\max} \cong 1.55 U_0/R_0 \quad (2.3)$$

分子の吸着熱から  $U_0=8 \text{ kcal/Mol}$ ,  $R=4 \text{ \AA}$ , 分子断面積  $25 \text{ \AA}^2$  として計算し、接着強度  $F$  は  $8465 \text{ kg/cm}^2$  の値を得ている。

さらに水素結合も重大な役割をなすと考えられる。これらの結合エネルギーをまとめて表2.1に示したが、いずれも実測するとところの接着強度より数ヶタの大きい値となっている。もちろん接着結合点が全界面においてなされているわけではないし、その他なんらかの要因が加わっているわけで、Reinhart<sup>(10)</sup>は、図2.1のような欠陥の生成を論じておる、まさにそのとおりである。最初に接着剤の湿潤性、すなわちヌレが完全に行なわれないこと、つぎに液体から固体になるときにヒズミが発生し内部応力が残っている。さらに測定上の問題として応力集中があり、結局相当小さい値となる。これらのことについて少し調べてみると、まずヌレについては、気体一液体、液体一液体においてはその界面エネルギーは表面、界面力張として表わされる。液体一固体の接触しているときは、ヌレの仕事  $W_{SP}$  は式(2.4)のようになり、これを取り去るときには、ヌレの仕事  $W_A$  は式(2.5)で表わされる。

$$W_{SP} = \gamma(\cos \theta - 1) \quad (2.4)$$

$$W_A = \gamma(\cos \theta + 1) \quad (2.5)$$

$\gamma$ =液体の表面張力、 $\theta$ =接触角

これを接着剤と被着体との間に考えると、ある液体の表面張力を  $\gamma_3$ 、液体一接着剤の接触角を  $\theta_{1 \cdot 3}$ 、液体一被着体間を  $\theta_{2 \cdot 3}$  とすれば式(2.6)のようになる。

$$W_a = \gamma_3(\cos \theta_{1 \cdot 3} + \cos \theta_{2 \cdot 3}) \quad (2.6)$$

すなわち接着剤と被着体を取り去る仕事  $W_a$  はこれらの値を測定すれば計算できる。ただしこれは液体の表面張力を変えて、接

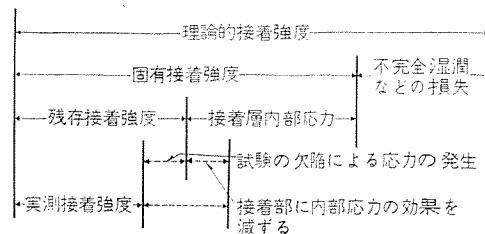


図 2.1 接着における欠陥因子の関係  
Fig. 2.1 Relation between the factors in adhesion.

着面が液中で引き離す仕事が 0 になるようなところで成立する。

しかしヌレはこのような簡単なものではなく、実際には接触角  $\theta$  に影響するものは、水分、不純物、表面荒らさなどがあり、また液体が固体上にあるときは、ヌレのみでなく吸着、拡散、膨潤などの現象もおこるわけで、これらの方面からの検討も十分必要である。つぎに内部ヒズミとして生ずる欠陥は、接着剤が液体から固体に変化するとき、接着剤の劣化のようなときに生ずるわけで、これは接合部の状態、表面状態、熱膨張係数、弾性率、可塑度の差、接着層の厚さによってその割合は異なる。そこで接着剤が固体状に硬化する変化は、熱硬化性の場合、網目高分子の結合すなわち硬化度の問題で、硬化中の電気特性の変化、収縮応力の変化などが調べられている<sup>(11)</sup>。たとえば残留応力の測定としては、金属ハク上に接着剤を塗布乾燥すれば、ある曲率半径  $r$  でワン曲する。これより残留応力の平均値  $P$ 、ヒズミ  $\varepsilon$  は式(2.7)、(2.8)で求められる<sup>(12)</sup>。

$$P = \frac{E_2 h_2}{12r} \left[ \frac{(1 - xy^2)^3(1 - x) + \{xy(y+2) + 1\}^3 + x(xy^2 + 2y + 1)^3}{y(y+1)(1 + xy^3)} \right] \quad (2.7)$$

$$\varepsilon = P \{ [(1 - \sigma_1^2)/E_1 h_1] + (1 - \sigma_2^2)/E_2 h_2 \} \quad (2.8)$$

$x=E_1/E_2$ ,  $y=h_1/h_2$ ,  $E$ =ヤング率,  $h$ =厚さ,  $\sigma$ =ポアソン比, サフィックス 1, 2 は接着剤、金属ハクを示す。

つぎに実際接着強度を測定する場合、界面破壊か、接着剤層内破壊かによって異なるわけで、後者は凝集力の破壊である。Hatfield, 古川氏ら<sup>(13)</sup>はこれを分子論的に取扱い界面のゼイ性破壊と塑性破壊を式(2.9)以下に表わした。

$$\text{ゼイ性破壊 } f/S \cong 2ZF/N \quad (2.9)$$

$$\text{塑性破壊 } f_m/S \cong Z_{fm} RT/aN \quad (2.10)$$

$$Z_{fm} \cong Z/e$$

$$\text{破壊時間 } \ln t \cong -\ln k' - (f/2S) N/ZaRT \quad (2.11)$$

$$k' \cong k \cdot T/h \cdot e^{-F'/RT} \quad (2.12)$$

$f$ =破壊強度,  $S$ =断面積,  $Z$ =単位界面の結合セグメント数,

$f_m$ =降伏値,  $Z_{fm}=f_m$  のときの結合数,  $a$ =セグメント間距離,  $k, k'$ =無荷重下の網目セグメントの生成、消滅定数,  $F=1$  次結合解離エネルギー,  $F'=接着エネルギー$ ,  $T$ =絶体温度,  $N, h, R$ =アボガドロ、プランク、ガス定数

このように接着強度を界面の結合点の数、その生成消滅ということを取り入れてたくみに説明した。さらに接合部の形状によつては、応力集中度が異なり、バット接合のときは思ったほど少ないが、ラップ接合のときは重ね合せの長さ、接着剤の厚さ、弾性率などで変化し、重ね合せが長く、接着剤が薄いほど応力集中度が大となり約3倍にもなる。ハク離試験の場合も強い曲げモーメントが加わり約4倍になり、わずかの外力でもはがれるということになる。これら接着強度測定上の応力集中をなくすためには、スカーフ接合として、その切りそぎ角度  $\delta$  を式(2.13)とすればよ

いことが理論的に予想される<sup>(14)</sup>.

$$\delta = \tan^{-1} \left( \frac{E_1/E_2 - 1}{\sigma_2 \cdot E_1/E_2 - \sigma_1} \right)^{1/2} \quad \dots \dots \dots \quad (2.13)$$

またヤング率について、接着層は横方向の変形が接着のために抑えられているので、見かけ上は大きくなり、バット接合のときは式(2.14)のようになる。これは接着強度が接着剤樹脂の破壊強度より大きくなることもありうることを示している<sup>(15)</sup>。

$$E_x/E = (1-\sigma)/(1-2\sigma)(1+\sigma) \quad \dots \dots \dots \quad (2.14)$$

$E_x$ =見かけのヤング率

以上のこととは接着現象に関する一部であり、このほかにも多くの付随現象がいろいろ起るわけで、これらの点の究明が行なわれている。

### 3. 接着剤の特性

接着剤の種類は多くほとんどの高分子化合物が使用可能といつてもよいくらいである。そのうちで一般によく知られているものはエポキシ系、ビニル系、ゴム系などで、もちろん常温硬化、加熱硬化もでき使用法、用途などで使いわけている。接着剤を使用するとき考える必要があるのはだいたいつぎの諸点といえる。

- (1) 被接着体の表面、そのほかの状態。
- (2) 接着硬化の方法。
- (3) 接着箇所に加わる応力、電気特性など。
- (4) 接着剤の選定。

もちろん接着剤の選定は(1)以下の条件で決めるべきであるが、接着剤自体の特性が一応わかっていると反対に使用条件が推測できる。そこでこれらの点について調べてみる。

#### 3.1 被着体の問題

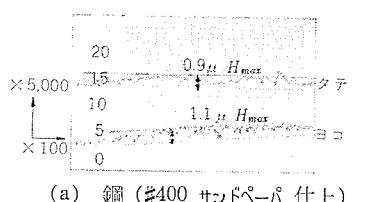
電気機器用の被着体はあらゆる材料が考えられるが、共通的な点を取り上げ、まずそのうちの表面状態について考えてみる。面の荒さは粗度因子 $\beta$ でもって式(3.1)のように示される。

$$S = \beta \cdot S_0 \quad \dots \dots \dots \quad (3.1)$$

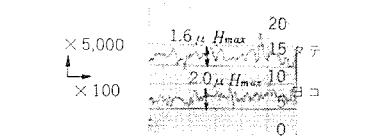
$S_0$ =幾何学的面積

$S$ =実際の面積

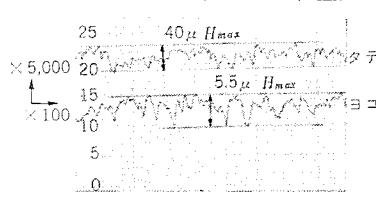
このほか荒さの表示法はいろいろあるが、 $h_{max}$ 法(最大凸凹部の高さ)で一般に研磨された材料の荒さを図3.1に示したが、 $h_{max}$ の最小値は $0.5\mu$ くらいであった。 $0.5\sim 5.5\mu$ では引張接着強度の差はほとんどみられなかった。荒さと接着強度の差はさらに $h_{max}$ の差の大きいところでないと影響があらわれないのか、やや不明であるが、表面はできるだけ平滑なことが大切である。また金属の表面の一例を、図3.2に示したが、 $2\sim 3\text{\AA}$ の吸着層、 $30\sim 40\text{\AA}$ の酸化層、その下に $10,000\text{\AA}$ といどのがBeilby層があり、この層は非常に活性でいわゆる接着剤の吸着活性点のような働きとなり、接着にはこの



(a) 鋼 (#400 サンドペーパー仕上)



(b) 銅 (#400 サンドペーパー仕上)



(c) アルミ (#400 サンドペーパー仕上)

Fig. 3.1 Surface roughness of adherent.  
Fig. 3.1 被着体材料の表面荒さ

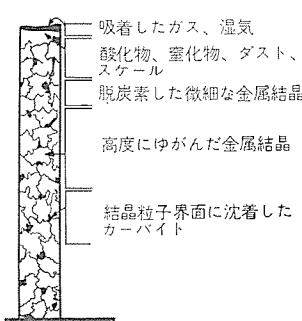


Fig. 3.2 The normal state of a ground steel surface.

層のあることがよいといわれ<sup>(16)</sup>。表面研磨の大切なことがわかる。

さらに表面に極性基を有するように表面処理をすることはいろいろなわれ、とくに、ポリエチレン、ツッカ系樹脂、特殊金属などはこの表面処理をしないと接着ができないくらいである。Thelen<sup>(17)</sup>は金属の差、および処理の差により、表3.1のような結果を示している。これにより同じ接着剤でも大部差があることがわかる。さらに表面に不純物が付着しているときは、接着強度の低下は当

表 3.1 金属、表面処理の差と接着強度

金 屬	処 理	セン断接着強度*
		(kg/cm <sup>2</sup> )
アルミ	試 料	170
	脱 脂	192
	処理 A	363
	" C	254
ステンレス	試 料	366
	脱 脂	443
	処理 A	495
	試 料	94
チタン	脱 脂	222
	処理 A	471
マグネシウム	処理 B	269
金 屬		引張接着強度** (kg/cm <sup>2</sup> )
アルミ		123
鉄		86
銅		83
シンチュー		111

\* ビニール・フェノール系接着剤(Thelen)

\*\* エポキシ系接着剤(著者測定 25°C 48h 後)

処理 A—硫酸、クロム酸ソーダ

" B—酸化2クロム

" C—A 処理後加熱乾燥

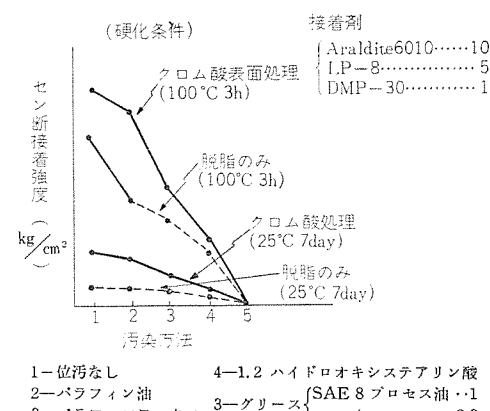


図 3.3 汚染によるアルミの引張接着強度  
Fig. 3.3 Tensile strength of adhesive bonds with contaminated Al.

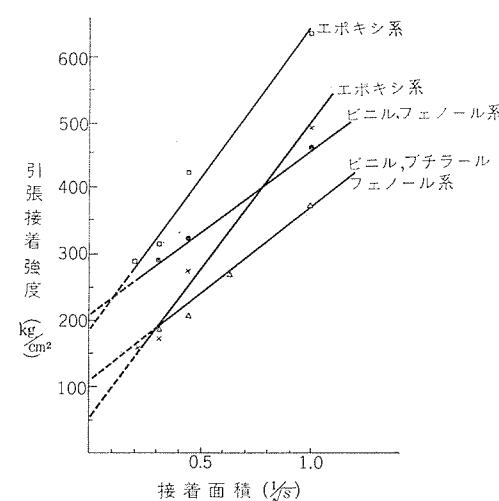


図 3.4 接着面積と接着強度の関係  
Fig. 3.4 Relation between the adhesive strength and the adhesive area.

然考えられることで、これについて、Burrows<sup>(18)</sup>は表面をあらかじめ汚染させて接着強度の変化をしらべ、図3.3のように接着剤に吸着されやすいものは変化が少いが、グリースのようなものが表面にあると、まったく接着しなくなることを示している。つぎに被着体の接着面積であるが、いくら面積 $S$ を増加しても接着強度は比例的に増加しない。すなわち欠陥の増加などによる面積効果があらわれる。

いま円筒形試料の半径をいろいろ変えて面積の変化と引張接着強度との関係を図3.4に示したが、 $1/\sqrt{S}$ でとるとだいたい直線となり、エポキシ系、ビニル系接着剤は式(3.2)、(3.3)のようになった。

#### エポキシ系

$$F = C + 440/\sqrt{S} \quad \dots \dots \dots (3.2)$$

#### ビニル系

$$F = 2C + 146/\sqrt{S} \quad \dots \dots \dots (3.3)$$

$F$ =引張接着強度  $\text{kg}/\text{cm}^2$ ,  $S=\text{cm}^2$ ,  $C$ =定数

ここで実測した  $C$  はエポキシ系で 50~200、ビニル系で 100~200 ぐらいの値であった。すなわち接着面積の大きい場合は小さい接着面積の集合にしたほうがより効果的であることがわかる。

#### 3.2 接着硬化条件

接着硬化を行なうには、接着層の締付圧力、温度、時間が問題であり、これらは接着および応速度の問題として考えられ、金丸、古川氏ら<sup>(19)</sup>は、速度、分子論的に取扱い説明している、実際に接着温度、時間を変化して接着強度を測定すると図3.5のようになり一定温度における硬化の際に発生する接着強度はある時間で過ぎると直線的に上昇し最高強度に達する。最高強度に達した以後の加熱は一種の熱劣化と考えられる。

さらに図3.5からの最高強度を示す温度と時間の関係は、図3.6のようになり、これらの関係は式(3.4)~(3.6)のようにあらわされる。

$$\text{エポキシ系} \quad F = 560 \log t + C \quad \dots \dots \dots (3.4)$$

$$\text{ビニル系} \quad F = 450 \log t + C \quad \dots \dots \dots (3.5)$$

$$\text{最適硬化時間} \quad t = C \cdot e^{(3130/T)} \quad \dots \dots \dots (3.6)$$

$$t = \text{硬化時間 } h, T = \text{硬化温度 } ^\circ\text{K}, C = \text{接着剤による定数}$$

ここで  $C$  は図中に示した値となるが、硬化時間のある範囲内で、同一接着剤の場合であり、接着剤が異なれば当然変化する。つぎに締付圧力は、接着層の厚さに関係する、厚さが増大すれば

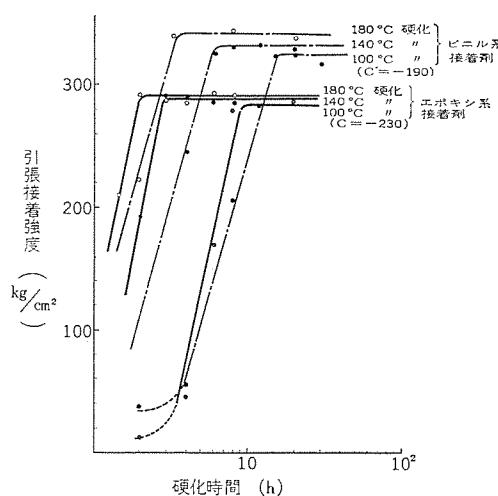


図 3.5 硬化時間と接着強度の関係  
Fig. 3.5 Relation between the adhesive strength and the curing time.

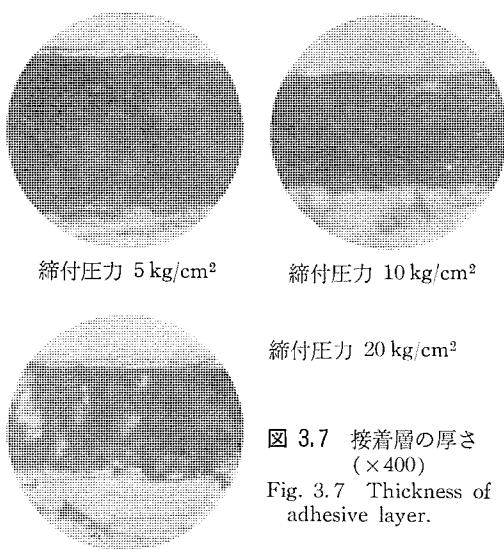


図 3.7 接着層の厚さ  
(×400)  
Fig. 3.7 Thickness of adhesive layer.

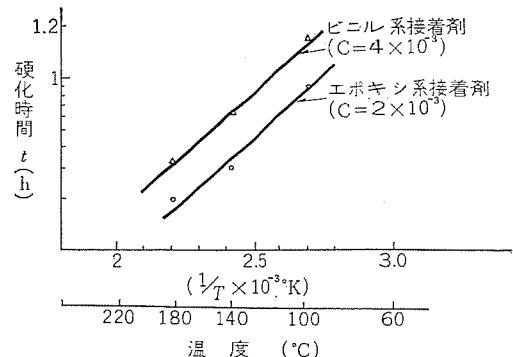


図 3.6 硬化温度と最適硬化時間  
Fig. 3.6 Relation of the optimum curing time and temperature.

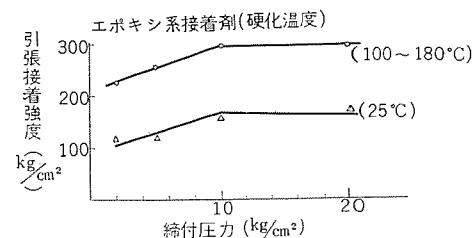


図 3.8 締付圧力と接着強度の変化  
Fig. 3.8 Change of fastening pressure and adhesive strength.

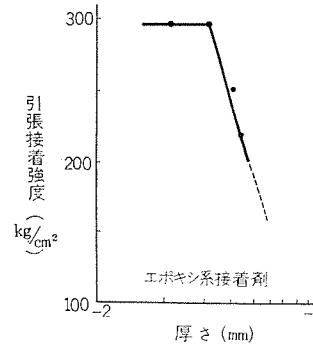


図 3.9 接着層厚さと接着強度  
Fig. 3.9 Adhesive strength versus thickness of bonding agents.

欠陥部の生成確率は増して欠陥部効果が現われる。

ここで問題となることは、いったいこのように締付けを行なったときの接着剤層の厚さはどのくらいあるかということで、これは被着体の表面荒さ、平滑度、接着剤の粘度などにも関係することであるが、顕微鏡で実測した結果では図3.7のようになり、これより締付圧力 2 kg/cm² で厚さ 45 μ, 5 kg/cm² で 40 μ, 10 kg/cm² で 31 μ, 20 kg/cm² で 22 μ 位の値となった。接着強度は締付圧力 10 kg/cm² までは上昇するが、それ以上ではだいたい平行なので、厚さとして 30 μ 以下位であれば欠陥部効果は大部少なくなるとおもえる。締付圧力の変化と接着強度の最高値との関係を、図3.8に示した、締付応力によるヒズミを考えると非常に複雑となるが、厚さと接着強度における欠陥部効果を、式(3.7)であらわすと、図3.8の場合の厚さとの関係は、図3.9のようになり、これより式(3.8)が得られる。

$$dF = \alpha \cdot (dl/l) \quad \dots \dots \dots (3.7)$$

$$F = -455 - 500 \log l \quad \dots \dots \dots (3.8)$$

$$F = \text{引張接着強度 } \text{kg}/\text{cm}^2, l = \text{厚さ}, \alpha = \text{定数}$$

#### 3.3 接着剤の差

接着剤としての高分子は単体としてだけでなく、变成したり、各種混合したり、硬化剤を加えたりするので非常にわかりにくくなっている。たとえば代表的なエポキシ系接着剤でも硬化剤の種類も多く、配合割合も問題である。硬化剤の配合割合は式(3.9)

で反応必要量は計算できる。

$X = \text{エポキシ } 100 \text{ g} \text{ に必要な アミン の g}$

$E \equiv T^{\text{ポキシ}} \text{ 値} (100 \text{ g 中の } T^{\text{ポキシ}} \text{ 基当量数})$

$A = \text{アミン} 100\text{ g}$  中の N に結合した活性水素当量数

いま エポキシ ( $E=0.53$ ) と硬化剤 メタフェニレンジアミン (M.P.D.) の組合せで  $X=14.5$  がえられるが、図 3.10 の配合量を変えた実測値からは  $X=7$  位が最高接着強度を示している。これは硬化剤の少ないことによる硬化ヒズミの減少などいろいろ考えられるが、いずれにしろ硬化剤の量は接着強度に非常に影響するようである。さらに硬化剤の種類の差、エポキシ樹脂の差を図 3.11 に示したが、硬化剤については酸系統のものはいずれも接着強度が低く、またエポキシとしては液状のものが接着強度は大であった。

なお最近いろいろな形のエポキシ樹脂があらわれてきたが、そのなかには低粘度で相当接着強度の高いものもあるので新用途も大いに考えられる。つぎにビニル系として、酢酸ビニル、ブチラール、ノボラック形フェノールを混合した場合の接着強度変化を、図3.12に示したが、この組合せではブチラールの配合割合が一番影響をあたえている。さらにこれらを3成分混合系としても同じことがみ

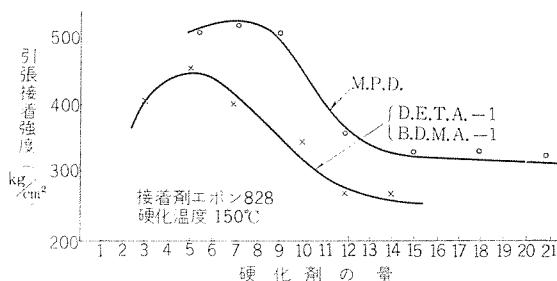


図 3.10 硬化剤の量による接着強度の変化  
Fig. 3.10 Change of hardner quantity and adhesive strength.

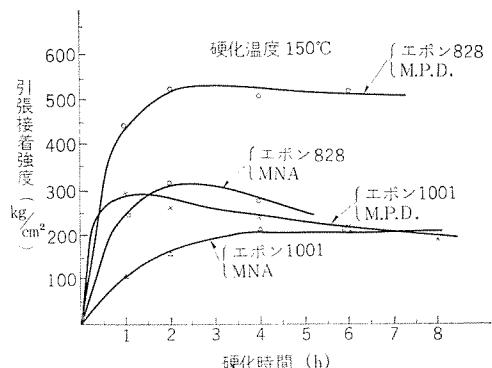


図 3.11 硬化剤、樹脂の差と接着強度の変化  
 Fig. 3.11 Change in different hardner, resin  
 and adhesive strength.

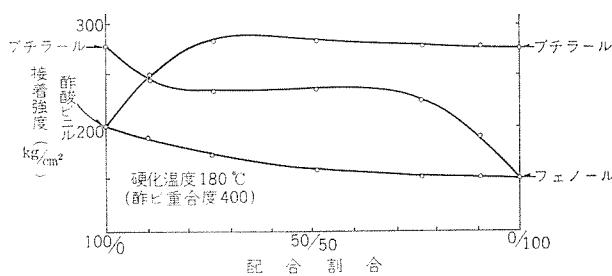


図 3.12 ビニル系混合接着剤の接着強度  
 Fig. 3.12 Adhesive strength of the mixed vinyl bonding agents.

られた。赤外線吸収スペクトルでしらべても、これらが反応しているとは認められなかつたのである割合でおのおの接着しているのではないかと考えられる。しかし高温接着強度はフェノールの多い配合のものがよいので、ビニル系混合接着剤の使用にあたっては用途によって配合割合を変える必要がある。図3.13に耐熱接着強度の一例を示した。

さらに充テン剤の配合は接着強度に大きな影響をおよぼすもので、この作用はゴムなどで充テン剤の補強効果として、化学的結合力、物理的吸着力かということが論議されている状態であるが、いずれにしろ接着強度にたいしても補強効果があらわれる。ここで問題となるのは、充テン剤の形状であり、図3.14に粒子径を

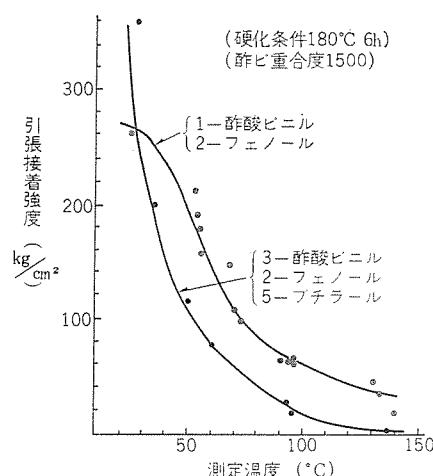


図 3.13 ビニル系接着剤の温度特性  
 Fig. 3.13 Temperature-adhesive strength curves  
 of the vinyl bonding agents.

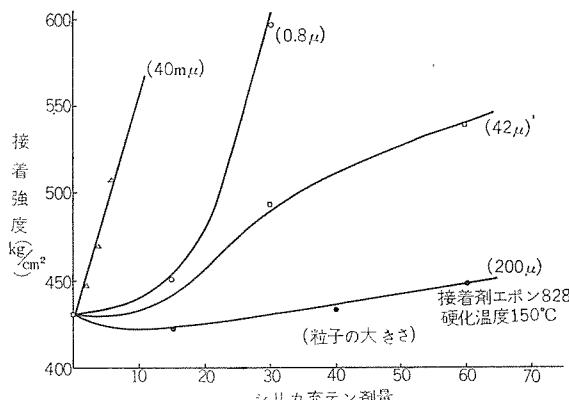


図 3.14 粒子径の異なる充テン 剤配合接着剤の接着強度  
 Fig. 3.14 Adhesive strength of the bonding agents included with varied particle size fillers.

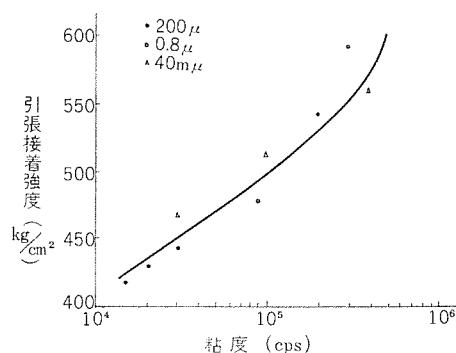


図 3.15 接着剤の粘度と接着強度の関係  
 Fig. 3.15 Relation between the viscosity of bonding agents and the adhesive strength.

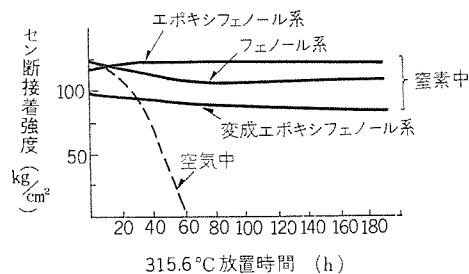


図 3.16 接着強度の熱劣化  
Fig. 3.16 Heat aging effect of the bonding strength.

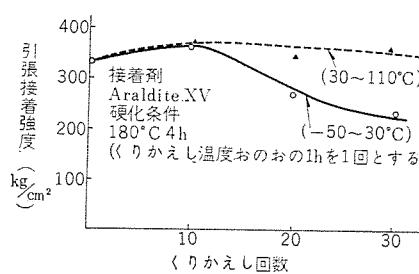


図 3.17 接着強度のくりかえし冷熱特性  
Fig. 3.17 Characteristics of adhesive strength under repeated cooling and heating.

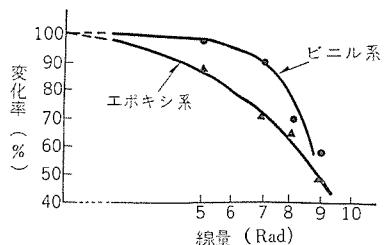


図 3.18 接着強度の放射線劣化  
Fig. 3.18 Radiation deterioration of the bonding strength.

変えたシリカを配合したときの接着強度を示したが、粒子が細かいほど補強効果は大である。接着剤の粘度は粒子径の小さいものほど配合による上昇は大であり、同一粘度にするためには小量配合でよい。いま粒子配合接着剤の粘度と硬化後の最高接着強度をとると図 3.15 のようになり、だいたい同一線上にあり、これらの中にはなにか関係があるようにおもえる。

以上のはかにも接着についての問題点は非常に多いので使用に際しては十分の予備試験を行なうことが必要である。さらに電気特性については、これら接着剤は一般的の絶縁材料として使用されている有機高分子なので別に問題はない。ただ接着層は実際には非常に薄い状態になっておるのでこの点を注意しなければならない。

#### 3.4 劣化

接着強度の劣化はその条件によって左右されるのは当然である。熱劣化にたいしては案外少いことは、劣化の主原因が酸素によるものと考えれば、その接触が少ないためと想像される。Levine<sup>(20)</sup>も図 3.16 のような結果を示し、酸素の影響が大きいとしている。また低温度における温度特性はそう変化はみられないが、繰返し温度差をあたえると図 3.17 のように低温側のときがやや低下していく。また放射線照射による劣化は図 3.18 に示したように、 $10^{10}$  Rad くらいで、50~70% に低下する。これは放射線による高分子の劣化が、このくらいの線量で相当進むので、接着剤自体の分解、接着強度発生結合点というようなものが分解されるのではないかと考えられる。

### 4. 電気機器への応用

電気機器に接着剤の適用できる個所は非常に多い。そこでこれらのなかから機器の特性に影響をおよぼすようなものについておもなものを取りあげてみる。

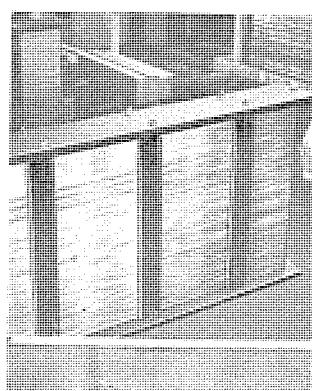


図 4.1 接着鉄心の例  
Fig. 4.1 Example of bonded cores.

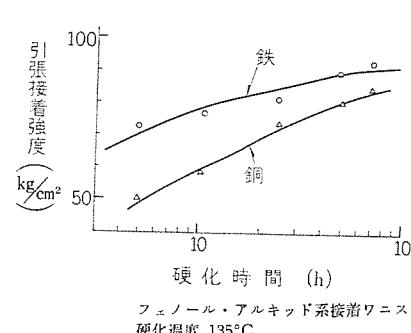


図 4.2 ワニスの接着強度  
Fig. 4.2 Adhesive strength of varnish.

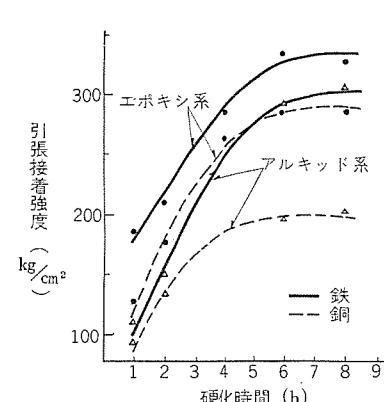


図 4.3 接着ワニスの接着強度  
Fig. 4.3 Adhesive strength of bonding varnish.

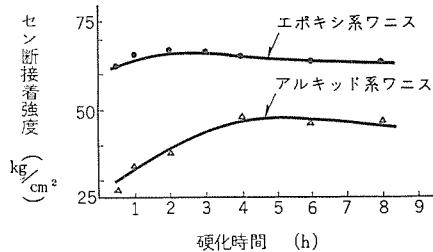


図 4.4 接着ワニスとエナメル平角線の接着強度  
Fig. 4.4 Adhesive strength of the enamelled bar wire and the bonding varnish.

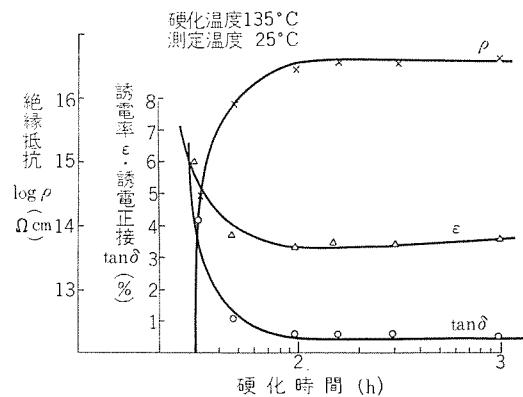


図 4.5 ワニスの硬化時間による電気特性  
Fig. 4.5 Electrical properties of varnish after varied length of curing time.

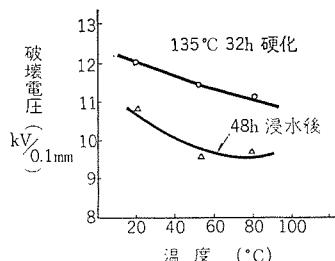


図 4.6 ワニスの破壊電圧  
Fig. 4.6 Break-down voltage of varnish.

硬化時間により異なり、その一例を図 4.5 に示したが、これによても硬化時間は作業上の問題とも関連して重要なことがわかる。なお同じワニスの破壊電圧特性を図 4.6 に示した。さらに発電機用コイルなどに使用するマイカテープなどの接着剤も問題で、たとえば当社独特のダイヤレジン処理<sup>(22)</sup>の場合、もちろん接着剤の組成などはマイカの接着にも関係するが、とくに電気特性に影響することが図 4.7 からわかる。

さらに中位のコイルとして各種モータ類についても接着剤の応用が考えられている。また小形コイルとなると銅線も非常に細くなり、接着強度もそう大きい必要はなくエナメル線上にあらかじめ半硬化状態に接着剤を薄く塗布しておき加熱などによって接着させることができる。このセルフボンディングワイヤは多く使用されており、スピーカ用ボイスコイル、発振器用コイルなどに応用されている。またスピーカ関係としてはこのほかに、コーン、ダンパーなどの接着は音響振動に追従できるような柔軟性も必要であり、作業上速乾性でしかも硬化による収縮の少ないことが大切である。このほかコイル関係としてはテープ巻き用、端部用粘着テープなども必要であるが、いずれも適切なる接着剤の使用ということが大切である。なおこれらコイルの一部を図 4.8 に示した。

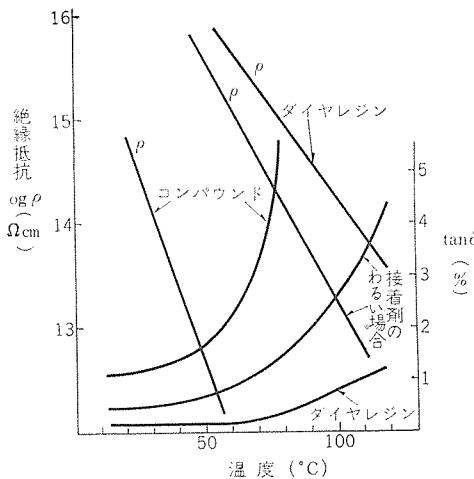


図 4.7 電気特性におよぼす接着剤の影響  
Fig. 4.7 Effect of bonding agents on electrical properties of insulations.

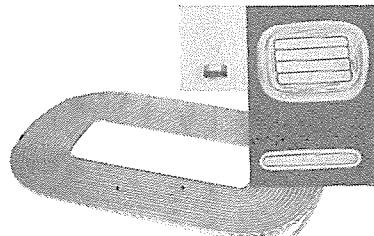


図 4.8 各種コイルの例  
Fig. 4.8 Example of various coils.

#### 4.3 プリント基板関係

一般に積層板は基材と樹脂との接着によってできているが、さらにこの上に導体を接着させることは電気機器として用途が広い。導体の接着法には、直接金属ハクはりつけ法、導電塗料の使用、無電解メッキ、蒸着法などが考えられており、これらの方法でプリント基板の製作は可能であるが、最も簡単で特性のよい直接はりつけ法が多く使用されているのは当然である。

この場合銅ハクの接着力が問題で図 4.9 に示したように表面処理が大切である。なおプリント配線基板の応用例を図 4.10 に示した。このほかプリント基板関係についてはすでに報告したので省略する<sup>(23)</sup>。

また導電塗料系接着剤について多くの報告、特許があるが、Wentzel<sup>(24)</sup>は表 4.1 のような配合がよいことを示している。さらに無電解メッキ、蒸着も最近いろいろな方面への応用が考えられておるが、この場合も被着体の表面処理が大部問題である。

#### 4.4 その他

以上のかなに電気特性の必要とするものには、各種リテニンブリッジ、ウェッジなどの接着、シヤ断器用消弧板、ヒューズ部品など数多くあり、さらに特殊な方面としては、無線機用空中線アンテナ関係部品、超音波発振子、光関係半導体の接着、電界発光に使用する高誘電体、透明導電体などの接着というようなことがあげられる。

これらの一部を図 4.11 に示した。

さらに家庭用電気製品となると、金属、樹脂、ゴムのほかに紙、布、木材などあらゆる方面にわたって接着がとりあげられている。

## 5. むすび

接着現象は複雑な要因が多く重なりあっており、その究明には

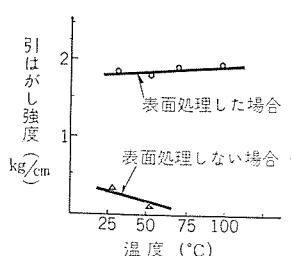


図 4.9 表面処理と銅 ハク の引はがし強度  
Fig. 4.9 Peel strength of Cu foil and surface treatment effects.

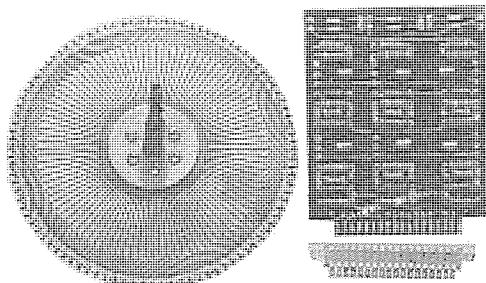


図 4.10 プリント配線応用例  
Fig. 4.10 Application of printed circuits.

表 4.1 導電接着剤の最適添加量

導電粉末	最適添加率 %	接着剤	電気抵抗値 mΩ/cm <sup>2</sup>	せん断接着強度 kg/cm <sup>2</sup>
Ni	40	エボキシ	9	83
"	50	その他	9	77
"	30	ポリエスチル	9	70
Ag	120	エボキシ	12	45
"	120	ポリエスチル	10	39
Al	21	その他	50	50
Cu	50	その他	82	75

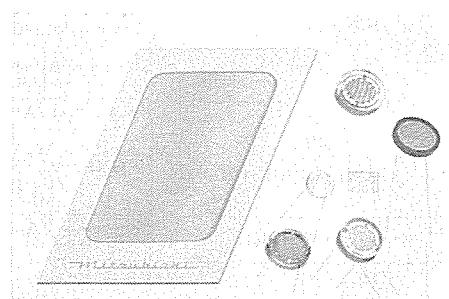


図 4.11 特殊接着の例  
Fig. 4.11 Bonding example in special cases.

今後の研究に待つところが多い。とくに電気機器に使用する接着剤について考えてみると、接着性ももちろん大切であるが、いくら接着性がよくても、作業性や、機器としての特性が悪くなるのでは使用できないので、接着剤の選定はとくにこれらの点を考慮するとともに、接着に適する構造の設計も必要であり、さらにこれらの要求に適した接着剤の出現が望まれるところである。

最後に各製作所担当諸氏にご指導、ご援助をいただき厚くお礼を申し上げる。  
(昭 37-12-3 受付)

#### 参考文献

- (1) E. V. Knight: Veneers and phywood. (1927)
- (2) 正木: 「十三松野閑語録」(昭 12)
- (3) 富野・渡部: 「接着」5, 41 (1961), 6, 101 (1962)
- (4) ASTM D 907.
- (5) 中垣: 「量子化学概論」(昭 30)
- (6) 金丸: 「化学と工業」8, 4 (昭 29)
- W. M. Bright: Adhesion and Adhesive Fund. Pract. 130 (1954)
- (7) R. S. Mulliken: 「化学と工業」7, 54 (1954)
- (8) 押田: 「高分子」5, 513 (1955)
- (9) E. Jenckel: Kolloid-Z. 159, 118 (1958)  
井上: 「新三菱重工技報」4, 242 (1962)
- (10) F. W. Reinhart: Adhesion and Adhesive Fund. Pract. 9 (1954)
- (11) R. N. Sampson: Mod. Plast. 150 (1958)  
J. Delmonte: J. Appl. Poly. Sci. 2, 108 (1959)
- (12) 井上・小島: 「工化」61, 1108 (1958)
- (13) M. R. Hatfield: J. Phys. Chem. 60, 957 (1956)  
古川: 「材料試験」7, 448 (1958)
- (14) J. L. Lubkin: J. Appl. Mech. 24, 252 (1957)
- (15) 小島・井上: 「工化」61, 43 (1958)
- (16) J. J. Bikerman: Surface Chemistry. 179 (1958)  
井本: 「接着」6, 30 (1962)
- (17) Thelen: Material in Design Eng. 54, 89 (1961)
- (18) R. C. Burrows: Adhesive Age. 5, 30 (1962)
- (19) 金丸: 「工化」53, 30 (1949), 「接着理論と応用」207 (昭 34)
- (20) Levine: Material in Design Eng. 54, 90 (1961)
- (21) 伊藤・清水: 「三菱電機」36, 521, 36, 977 (昭 37)
- (22) 石黒・伊佐山: 「三菱電機」30, 13 (昭 31)
- (23) 伊藤: 「三菱電機」35, 79 (昭 36)
- (24) H. Wentzel: Elecktrie. 2, 12 (1961)

# 電 気 機 器 用 ゴ ム 材 料

伊 藤 公 男\*

間 野 吉 雄\*\*

## Rubber Materials for Electrical Products

Research Laboratory Kimio ITO

Sagami Works Yoshio MANO

There are many kinds of rubber elastomers, and those used for electrical products are only a part of them. Their properties, though the compounding method has a great bearing, show very different values depending on the kind of rubber, even with the identical compounding. This report deals with the mechanical strength, hardness, boundabilities, electrical characteristics, aging and oil resistance of rubber in reference to the changes in properties. A description has also been made herein on the applications of rubber such as packing, gasket, vibration isolator, component parts of transformers, traction motors, escalators and extraordinary use of rubber magnet, Diatape, Van-de-Graaff belt.

### 1. ま え が き

ゴムはわれわれの日常生活にとって非常に身近なもので、至るところに使用されている。近年の合成樹脂のめざましい発達にもかかわらず、ゴム工業も進歩して、新しい材料の開発とあいまって、ますます用途が広がり需要が増加しつつある。すなわち電気機器に使用されるゴムをみても、従来のいわゆるゴム弹性を中心としたパッキン材料を始めとし、その他の特性を応用した使用方法として、近年は絶縁材料から導電材料としての使用、またゴムと布の組合せが、単に絶縁テープなどとして使用されていたものが、近代科学の粋ともいべき宇宙観測用機器にその気密性、耐候性が利用されるなど、電気機器の発展とあいまってその真価をゴム材料が發揮しうる分野が広くなった。

さらに最近は特殊弹性体として炭素結合のない高分子のようなものも研究されており、500°Cまで耐えるといわれており、耐熱ゴム材料としての応用などいまさらながらこれら材料の研究の必要性を痛切に感ずるものである。しかしここでは現在の電気機器に使用されているゴム材料、製品の応用について報告する。

### 2. ゴムの種類

実際に現在使用されているゴムの種類はそれほど多いわけではないが、各社それぞれの商品名をついているので非常にわかりにくいようである。そこでこれらをまとめ表2.1、表2.2<sup>(1)</sup>にゴムの種類と特性の概要を記載したが、これらのはかにつぎのものもあり、ゴム状を示すものの種類は非常に多く、合成技術の進歩とともに性質の改善が行なわれ、ますますこれらゴム弹性体の利用価値は高まり、多方面に使用されるものと思われる。

#### (a) フッ素ゴム

とくに耐熱耐油耐老化性がすぐれ、主として航空機、ロケットの部品に使われており、これに属するものとしてViton (Du pon't), Fluorel (Minnesota Mining and Manufacturing), KEL-F Elastomer (Kellogg Company) などがある。

#### (b) ウレタンゴム

耐老化、耐オゾン、耐油、耐摩耗性がとくにすぐれ Chemigum

表 2.1 ゴムの種類

名 称	分 子 構 造	商 品 名 製造会社名
天 然 ゴ ム (NR)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ (-\text{CH}_2-\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-)_n \end{array}$	—
合 成 ゴ ム (SBR)	$\begin{array}{c} (-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2- \\ -\text{CH}-\text{CH}_2-)_n \\   \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 \end{array}$	ハイカーライオレーン NS (Goodrich) ポリマー クライレン NS ..... Polymer JSR 1502 ..日本合成ゴム フィルブレン 1502 ..... Philips FR-S 1502 .. Firestone
	$\begin{array}{c} (-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2- \\ -\text{CH}-\text{CH}_2-)_n \\   \\ \text{CN} \end{array}$	ハイカーライオレーン 1042, 1041 etc (Goodrich) .....(日本ゼオン ケミガム N6, N600 etc ..... Goodyear ブタブレン NAA, NXM ..... Firestone ポリマー 801, 803 ..... Polymer バラクリル BJ18-80 ..... U.S. Rubber
成 ゴ ム (CR) ネオブレン	$\begin{array}{c} \text{CI} \\   \\ (-\text{CH}_2-\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-)_n \end{array}$	クロロブレン A40 ..... 電気化学 ネオブレン W, WRT, GNA, AC, WD etc ..... (Du pon't) .....(昭和ネオブレン
	$(-\text{C}_2\text{H}_4\text{S}_x)_n$	チオコール FA etc ..... Thiokol
ゴ ム (IIR)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ (-\text{C}-\text{CH}_2-)_n \\   \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ + (-\text{CH}_2-\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_2-)_n \end{array}$	ポリサーブチル 300, 400 ..... Polymer Co. エンジニアーブチル 035, 215 Standard Vacuum ハイカーライオレーン 2202 .. Goodrich
	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{R} \\   \quad   \\ (-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-)_n + (-\text{O}-\text{Si}-\text{O}-)_m \\   \quad   \\ \text{CH}_3 \quad \text{R} \\ \text{R}: \text{ビニール基}, \text{フェノール基} \\ \text{その他} \end{array}$	シリコンラバー SE 76 etc General Electric シリコングリム 50, 7-180 etc .. Dow Corning シラステック 50, 7-180 etc .. Dow Corning シロブレン B ..バイエル KE 550, 670 ..信越化学 K 1516 ..U.C. C.
エ テ レ ン ゴ ム (ハ ロ ポ リ ネ)	$\begin{array}{c} \text{---CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2- \\   \\ \text{Cl} \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_2-\text{C} \\   \\ \text{H} \\   \\ \text{Cl}-\text{S}=\text{O}_2 \end{array}$	ハイバルーン 20, 40 etc .. Du pon't

SL (goodyear), Estane (goodrich), Genthan S (General Tire), Adiprene B (Du pon't) の固形のものほかにAdiprene L (Du pon't), Neothane (goodyear) などのように注型可能な液状のゴムもある。

#### (c) アクリレートゴム

表 2.2 ゴムの一般特性

名 称	概 要	比 較 性 能																		
		機 械 的 性 質				電 気 的 性 質			老 化 性			溫 度 特 性			耐 油 性		耐 溶 剂 性			
		引 張り 強さ	伸 び	彈 性	耐 摩 耗 性	耐 屈 曲 性	絕 線 抵 抗	誘 電 体 損 失	誘 電 率	耐 光 性	耐 酸 化	耐 熱	耐 縮 狹 窄	耐 熱	耐 寒	耐 燃	耐 ド ラ ソ リ ン 施 系 油	耐 フ ロ ハ ソ リ ン 施 系 油	耐 コ ス テ ル 施 系 油	耐 ア ル カ リ 酸
天 然 ゴ ム (NR)	一般的性質良好で、特に機械的強度、伸び、引張抗、弹性、屈曲性すぐれ、加工性良好な一般向き材料である	○	○	○	○	○	○	○	○	▲	▲	▲	○	▲	○	×	×	×	▲	○
ブ タ ジ エン ス テ レ ン ゴ ム (SBR)	ブタジエンとステレンの共重合体であってその組成はいろいろあり、大体 75:25 の割合であるがどのように変えられる性質は天然ゴムに似ている	同程度	やや劣る	やや劣る	やや良	同程度	同程度	同程度	同程度	良	良	やや良	やや劣る	やや良	やや劣る	同程度	やや良	やや良	同程度	同程度
ニ ト リ ル ゴ ム (NBR)	ブタジエンとアクリルニトリルの共重合体でその組成は種々変えられる。アクリルニトリル含有量は 25~40% のものが一般的で、それが多いほど耐油性高く耐寒性が悪い。この種ゴムは機械的性質良好で脂肪族、炭化水素(油)に耐える	同程度	やや劣る	やや劣る	やや良	同程度	やや劣る	劣る	劣る	良	良	良	やや劣る	やや良	劣る	同程度	優	良	やや劣る	同程度
ク ロ プ ブ レ ン (CR)	クロプロレン重合体であって各種目的に応じたタイプがある。機械的性質良好でとくに耐老化性密で燃然ゴム材としてすぐれている	同程度	同程度	やや劣る	やや良	同程度	劣る	劣る	劣る	優	優	良	劣る	やや良	劣る	優	やや良	やや良	やや劣る	同程度
多 硫 化 ゴ ム (TR)	エチレンジクロロイド多硫化ソーダ総合体とジクロロユチルフォルマール多硫化ソーダ総合体があり臭気が強い。耐油性良好、機械的強度を必要としないものにてきする	劣る	劣る	劣る	劣る	同程度	やや劣る	劣る	劣る	良	良	やや劣る	劣る	劣る	劣る	同程度	優	良	良	劣る
ブ チ ル ゴ ム (IIR)	イソブチレンとイソブレンまたはブタジエンの共重合体ではあるがほとんどはイソブチレンではなく 2~3% 程度加硫可能なためにイソブレンまたはブタジエンがはいっている密接性良好な耐老化性向きゴム材料である	やや劣る	やや劣る	劣る	やや劣る	同程度	劣る	良	良	優	優	やや良	劣る	やや良	やや良	同程度	やや良	やや良	やや良	優
シリコングム	ジメチルジシラノール総合体であって不飽和基をもたない安定した構造である。耐熱性ゴムとして他のゴム材の過渡は許さない。なお最近はビニル基がはいっており加硫し易くセットも低い	劣る	劣る	劣る	やや劣る	同程度	同程度	同程度	同程度	優	優	優	やや劣る	優	優	同程度	良	良	良	やアルカリ劣る
エチレンゴム (ハイパロン)	エチレンをクロロスルホン化した耐候性のすぐれたポリマーである	同程度	同程度	劣る	やや良	同程度	やや劣る	劣る	劣る	優	優	優	劣る	やや劣る	優	優	やや良	やや良	やや劣る	優

注 天然ゴムに比較した各種ゴムの性能である。配分などにより若干異なる場合も生ずる。  
SBR, NBR はカーボンブラックまたはケイ酸塩類の補強充てん剤を配合した場合とする。  
○ 特性良好 ▲ 使用状況により使用可能 × 使用不可

耐熱油性にすぐれているゴムで Hycar 4021 (Goodrich), Acrylon BN-12 (American Monomer), アロンゴム(東亜合成)などがある。

#### (d) 天然合成ゴム(シス 1.4 イソブレン)

NR と同一構造で機械的強度は純ゴム配合で、NR よりわずか劣るが耐摩耗性、耐キ裂性は若干すぐれ、Ameripol SN (Good rich), Coral (Fireston), Natsyn (Good year) などがある。

#### (e) シス 1.4 ポリブタジエン

このゴムは SBR より弾性が大で発熱が少なく動的性質が天然ゴムに近く耐摩耗性がとくにすぐれている。“Cis 4” (Phillips), Ameripol CB (Good rich) などがある。

#### (f) エチレンプロピレンゴム

このゴムの特色は NR と機械的性質はだいたい似ており、比重が小さいこと、ゼイ(脆)化温度が低いことなどのほか、二重結合をもたないため耐熱、耐オゾンなどのいわゆる耐老化性がすぐれていることである。

これらのほかに従来の各種ゴムの体质改善をするため側鎖の基をかえたもの、たとえば IIR で加硫特性、接着性などの加工特性向上するため臭素化したもの、塩素化したものなどを始め、各ゴムをカルボキシル化、メルカプタンの導入、あるいはグラフト化するなどゴムの種類はますます広くなり、加うるに無機ポリマーについてはシリコングム以来各国においてホウ素ポリマー、スズポリマー、アルミポリマー、リンポリマーなどの研究も盛んに行なわれている。

なお文中におけるゴムの表示はすべて、表 2.1 に示した ASTM 表示法によって、たとえば天然ゴムは NR、ニトリルゴムは NBR のように略した。

## 3. ゴムの特性

### 3.1 機械的・物理的性質

加硫ゴムのセン断弾性率は 5~30 kg/cm<sup>2</sup> で、弾性限界の伸び

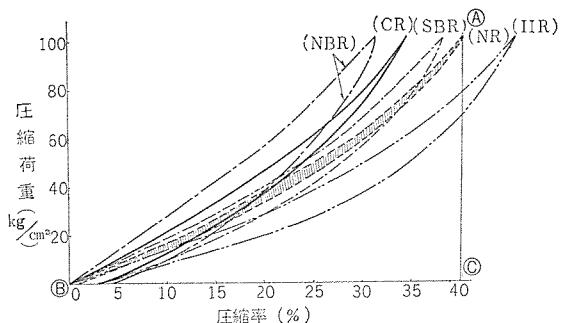
は 200~800% におよび、いわゆるゴム状弾性を示す。これはガラス、金属などの結晶弾性(弾性率 0.15~2.0×10<sup>6</sup> kg/cm<sup>2</sup>、弾性限界の伸び 1% 以下)に比べて著しく異なる。またこの体積弾性率は 10<sup>4</sup> kg/cm<sup>2</sup> 程度で一般的の液体と同程度である。今小さな変形を考えるとすれば、弾性論の示すところによるとポアソン比 ν およびヤング係数 (E) はつぎのように簡単な結果になる。

$$\nu = (3B - 2G) / 6B + 2G \approx 1/2$$

$$E = 2(1+\nu)G \approx 3G$$

この場合 G はセン断弾性率、B は体積弾性率とする。すなわちゴム状物質では変形に際してその体積は不变に保たれる。この性質は純ゴムの場合には実験的にも相当の精度で不变であるが、充てん剤を相当含んだゴムではこの非圧縮性は厳密にはなりたたないが、この場合にも近似的に E=3G と考えて大きな誤りはない。加硫ゴムは弾性体であるが可塑性も幾分あり伸張圧縮をくりかえすと、可逆的な伸縮を示さず履歴曲線が現われる。この場合ゴムの種類を変えて大体同じ配合で加硫したときの一例を、図 3.1 に示した。OB が残留ヒズミ、面積 OAC が変形圧縮によりゴムに与えた仕事、BAC が回復によりゴムのなした仕事で、後者の仕事は前者のそれよりも小さく、その差 OAB が粘性仕事である。また衝撃試験では、OAC が衝撃エネルギー、BAC が反発エネルギーを表わし、後者の前者に対する比がレジリエンスといわれるもので、レジリエンスは弾性仕事と全仕事の割合を示すものである。これが大きいほど可逆弹性に富み、小さいほど可塑性をもつわけである。

また、図 3.2 に充てん剤の影響を示したが、これらから合成ゴムおよび多量に充てん剤を含むものはこの値が小さく可塑的な性質をもっていることがわかる。この可塑的な性質は、低温になると小さくなり、凍結温度以下になると急に硬化する。また、凍結温度以上でも、速い衝撃や振動に対しては、残留ヒズミのため機械的エネルギーの損失として現われ、防振ゴムの性質などでは重要な問題となってくる。

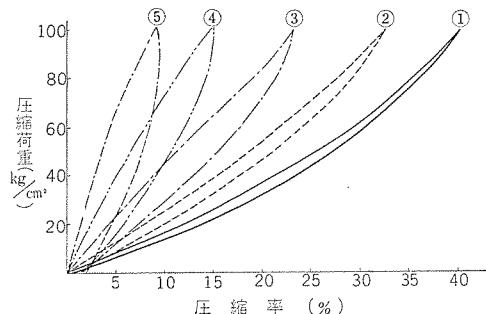


	(NR)	(NBR)	(SBR)	(CR)	(IIR)
R	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
亜鉛華	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
硫黄	2.5	1.5	2.0	—	2.0
DM	1.0	1.0	3.0	—	—
TT	—	—	—	—	1.0
ステアリン酸	1.0	—	1.5	0.5	3.0
カ(般)性マグ	—	—	—	4.0	—
NA-22	—	—	—	0.5	—
老防C	1.0	—	—	—	—

加硫:  $158^{\circ}\text{C} \times 20\text{ min}$   
試料:  $12.7 \times 645\text{ mm}^2 (1/2'' \times 1\text{ in}^2)$

図 3.1 各種ゴムの圧縮荷重曲線

Fig. 3.1 Compression-stress hysteresis curves of the various kinds of rubber.



	①	②	③	④	⑤
NR	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
亜鉛華	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
硫黄	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
DM	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
ステアリン酸	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
老防C	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
カーボン(MAF)	0	20.0	40.0	60.0	80.0

加硫:  $158^{\circ}\text{C} \times 20\text{ min}$   
試料:  $12.7 \times 645\text{ mm}^2 (1/2'' \times 1\text{ in}^2)$

図 3.2 NR の圧縮荷重曲線

Fig. 3.2 Compression-stress hysteresis of the compounding NR

表 3.1 低温におけるヤングスモジュラス (CR)  
(ASTM D 797)

温 度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	ヤングスモジュラス ( $\text{kg}/\text{cm}^2$ )
+ 23.9	52.5
+ 6	61.6
- 10	101.5
- 20	105
- 30	115.5
- 40	119
- 50	241
- 60	560

また、加硫ゴムに一定の荷重をかけると最初は弾性変形をして一応留まるが、放置によりわずかながら徐々に変形してゆき、いわゆるクリープを示すが、これも一種の塑性変形であって加硫不足のゴム、充テン剤の多いもの、合成ゴムなどにみられる。ゴム状弾性体は低温になると弾性を失い凍結が進行し固化する。この場合凍結による樹脂化のため、モジュラスがいちじるしく増大し、変形によりゼイ化し易くなる。その一例を表 3.1 に示した<sup>(2)</sup>。一方高温の場合は二次結合の脱離、応力緩和、クリープ、さらに大変形において

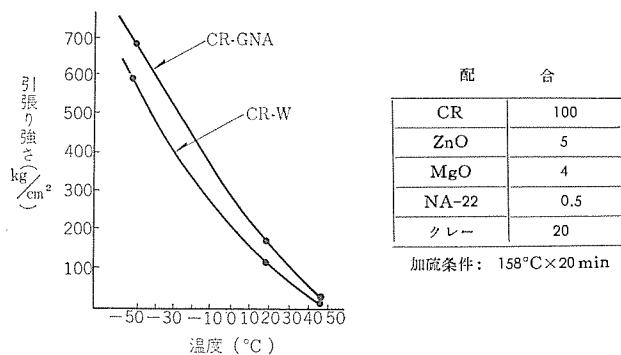
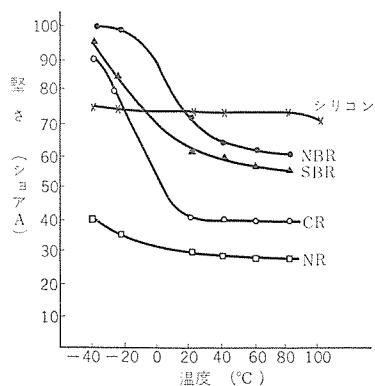


図 3.3 引張り強さと温度の関係  
Fig. 3.3 Relation between tensile strength and temperatures.



	NR	NBR	SBR	CR	シリコン
原 料 ゴ ム	100	100	100	100	KE670
ス テ ア リ ン 酸	1	—	0.5	—	—
亜 鉛 華	5	5	5	5	—
硫 黄	2.5	1.5	2	—	—
促進 剤 DM	1	1	3	—	—
老 防 C	1	—	—	—	—
酸 化 マ グ ネ シ ュ ム	—	—	—	4	—
RF カーボン	—	50	40	—	—

図 3.4 硬さの温度特性  
Fig. 3.4 Temperature-hardness curves.

ては結晶化不能となり、著しい強さの低下となってあらわれる。高温時に長期放置した場合にはこのような物理的因子による性能低下のほかに、化学崩壊がゴム分子中におこりいわゆる熱老化現象を示す。これらのゴム強度と温度の関係の一例を図 3.3 に示した。この場合 CR (GNA および W) について  $-50^{\circ}\text{C}$  と  $+46^{\circ}\text{C}$  において常温のそれと比較した結果、低温  $-50^{\circ}\text{C}$  においては  $20^{\circ}\text{C}$  の場合より強度が 5~6 倍、 $+46^{\circ}\text{C}$  の場合で約 5 分の 1 に低下している。また、堅さと温度の関係については図 3.4 に示したが、低温特性のすぐれているシリコンゴム、NR はいずれも高温度においても差が少なく、極性の大きな CR、NR などは変化が大きいことがわかる。さらにゴムの圧縮セットはパッキン、防振ゴムなどに使用する場合、その回復性を推定するために必要な特性である。一般に NR の場合  $70^{\circ}\text{C}$ 、22 時間、合成ゴムの場合  $100^{\circ}\text{C}$ 、70 時間、とくにシリコンゴムのような耐熱性材料は  $177^{\circ}\text{C}$ 、22 時間一定の変位すなわち 25% 圧縮を行なって試験することが定められておる<sup>(3)</sup>。これに基づく各種ゴムの圧縮セットを図 3.5 に示した。充テン剤 (カーボンブラック) を混入した場合の影響については、NR、IIR の場合はゴム含有量の多い場合がすぐれており、NBR、CR、SBR は逆の傾向を示している。しかし実際には配合剤の割合、加硫条件により必ずしもこのようなるとは限らない。

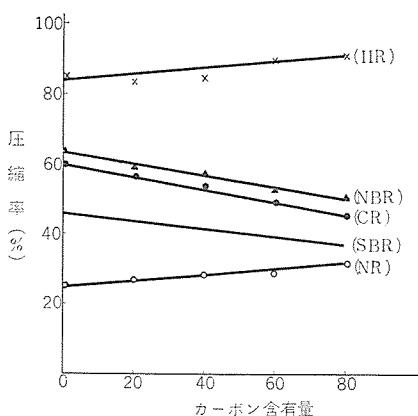


図 3.5 カーボン 配合各種 ゴム の圧縮 セット  
 Fig. 3.5 Compression set of C-compounding various kinds of rubber.

が、大体の傾向はわかる。

### 3.2 接着性

接着に関する文献、試験法、特許などは非常に多く発表されている<sup>(4)</sup>。これらのなかでとくにゴム関係で電気機器に使用されているものは、金属、布などの接着が多い。金属との接着破壊には接着剤層内部で生ずる凝集破壊、接着剤と被接着体の界面での接着破壊のほかに被接着体のゴム自身の凝集破壊を考慮しなければならない。接着破壊における金属表面の影響する問題について考えると表面層の性状たとえば酸化皮膜などや、それによる表面の自由エネルギーの問題、表面の粗度、熱膨張係数の差、表面への第3物質たとえば水、油脂などの吸着などが考えられる。もちろん分子間力に基因する接着剤の凝集力については接着剤の選択が必要であり、これらの本質的性能を理解することは大切である。金属とゴムの接着法はいろいろ考えられておりエボナイト法、環化ゴム法、しんちゅう メッキ法、ゴムの含塩素誘導体法、フェノール法、イソシアネート法などがあり、その使用選択をするわけであるが、これらのほかに金属、接着剤相互の関連においてゴム自体の選択すなわちゴムの種類、配合法、作業法（処理法）が非常に影響をあた

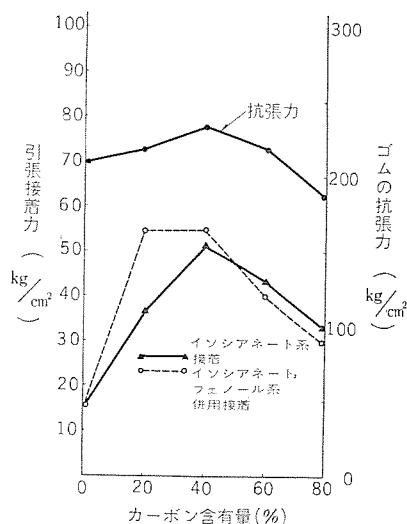


図 3.6 NR と金属 (SS-41 鋼)  
の接着力

えることが考えられる。これについて被接着体としてのゴムを変えた場合の接着力として NR の場合の例を表3.2に詳細を示した。その他のゴムについては省略したが大体同じ傾向といえる。そしてこれらの接着力を図3.6～図3.8に示したが、この結果からわかるように、被接着体のゴム自身の破壊と被接着体ゴムあるいは金属と接着剤との間のいわゆる接着破壊について、どの個所で破壊したかについてはさらによく考察検討する必要があるということがわかる。すなわちカーボン含有量 20～60% のほうが、カーボンを含有していない場合より接着強度の高いのはゴム自体の補強効果の大きいことが作用しているのではないかと思われ、

表 3.2 NR と金属の接着

接着剤: イソシアネート(デスマジュールR), フェノール(ケミロック203下塗)

接着剤	(イ) イソシアネート系		(ロ) イソシアネート フェノール系	
	接着力 (kg/cm <sup>2</sup> )	破壊状況	接着力 (kg/cm <sup>2</sup> )	破壊状況
ゴム試料				
基礎配合				
NR: 100				
S: 2.5	11.3	RC	20.2	R10+RC90
ZnO: 5	14.8	"	11.7	R 5+RC95
老C: 1	24.9	"	15.2	R 2+RC98
ステアリン酸: 1				
DM: 1				
基礎配合+				
FEF	44.3	RC	50.9	R 5+RC95
カーボン	41.2	"	49.7	"
20%	39.6	"	33.4	R10+RC90
	40.2	R 3+RC95	58.0	R80+RC20
	20.2	"	60.6	R80+RC20
	34.2	"	70.7	R70+RC30
基礎配合+				
FEF	56.3	R 5+RC95	52.8	R60+RC40
カーボン	71.1	"	59.5	"
40%	56.7	"	54.4	"
	40.8	R20+RC80	56.3	"
	51.7	"	52.8	R80+RC20
	34.2	R50+RC50	49.0	"
基礎配合+				
FEF	53.6	R70+RC30	29.9	R80+RC20
カーボン	54.0	R50+RC50	33.4	R95+RC15
60%	46.6	R60+RC40	38.1	R90+RC10
	33.0	R90+RC10	44.3	R85+RC15
	48.6	R60+RC40	40.4	R80+RC20
	37.4	R97+RC 3	44.7	R80+RC20
基礎配合+				
FEF	31.1	R60+RC40	25.2	R90+RC10
カーボン	32.6	R90+RC10	27.6	R95+RC 5
80%	35.0	R90+RC10	37.3	R80+RC20

注：試験方法 ASTM D429

記号 R: ゴム破壊

### C:接着剤のみの破壊

RC: ゴムと接着剤破壊

#### MC: 接着剤と金属との接着破壊

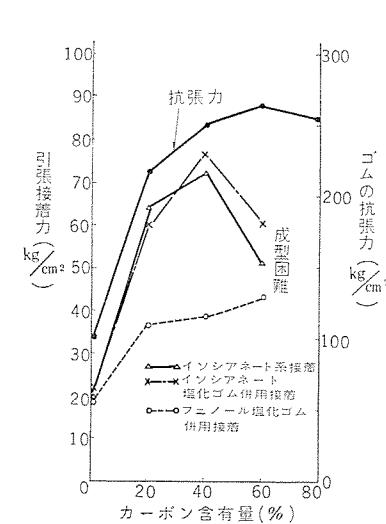


図 3.7 CR (WRT) と金属 (SS-41 鋼)  
の接着力  
Fig. 3.7 Adhesive strength of  
metal and CR.

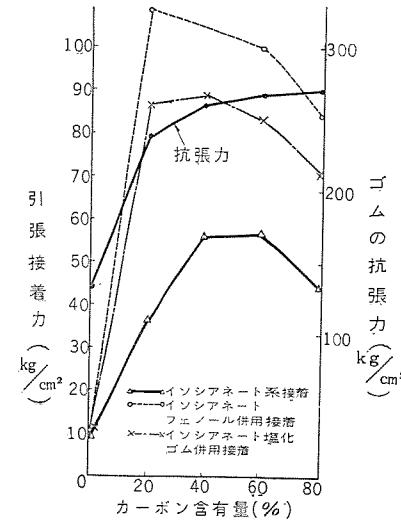


図 3.8 NBR (Hycar 1041) と  
金属 (SS-41 鋼) の接着力  
Fig. 3.8 Adhesive strength of  
metal and NBR.

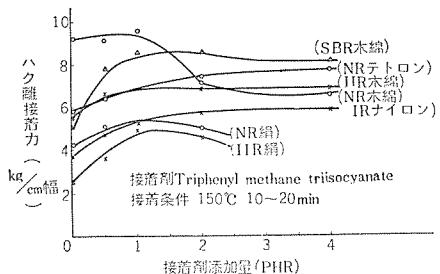


図 3.9 各種ゴムと繊維の接着力  
Fig. 3.9 Adhesive peeling strength of various kinds of rubber and fiber.

またゴム自体の抗張力と接着強度は同じような傾向になったのは充てん剤の作用とも考えられる。さらにこのような接着力を防振支持体として使用する場合はまた別の角度からの防振特性などを考慮しなければならないことは当然である。

ゴムと繊維の接着は化学結合か、機械的投げよう(錨)力が主であるかということは問題の多いところである。Wake ら<sup>(5)</sup>は繊維をいろいろと処理し、ニトロ化、アセチル化などを行なって同じ構造の布としてゴムと接着した結果の接着力はそう変化していないことから機械的接着が主であると考えた。この考えによると繊維の毛羽ということが、からみ合いのもとになると思われる。Lyon ら<sup>(6)</sup>は接着強度と毛羽の数は次式のようになることを示した。

$$F = Ae^{n \cdot B}$$

$F$ =接着力  $n$ =ゴムに埋没した毛羽数,  $A, B$ =定数

しかし反面レジルシン、フォルマン系、イソシアナート系の接着剤が繊維にたいして化学結合力でもって強固な接着が得られることなどにより、タイヤ関係の繊維とゴムの接着には多く使用されている。図3.9に繊維とゴムの接着例を示した。繊維の種類、ゴムの種類、配合差、接着剤の添加量など多くの変化要因があるので、これらの接着強度は複雑であることがわかる。

### 3.3 ゴムの電気特性

ゴムの電気特性は電線などに使用するときはとくに重要な問題として多くの研究がなされており、ゴムの種類はもちろんのこと

表 3.3 各種加硫ゴムの電気特性 (25°C)

ゴムの種類	NR	SBR	NBR	CR	IIR	Silicon系	Hypalon系	Thiokol系
誘電率 $\epsilon$ (60c/s)	3~4	3~4	3~10	7~10	2.5 ~3.0	3~4	5~6	7~9
誘電正接 $\tan \delta \%$ (60c/s)	0.3 ~0.9	0.5 ~1.0	0.3~3	1.7~4	0.3 ~0.4	0.4 ~1.0	2~4	0.6 ~0.9
絶縁抵抗 $\Omega \text{ cm}$	$10^{14}$ ~ $10^{15}$	$10^{14}$ ~ $10^{15}$	$10^9$ ~ $10^{12}$	$10^8$ ~ $10^{12}$	$10^{15}$ ~ $10^{17}$	$10^{14}$ ~ $10^{15}$	$10^{12}$ ~ $10^{14}$	$10^7$ ~ $10^9$
破壊電圧 $\text{kV/mm}$	25	30	20	16	25	25	24	12

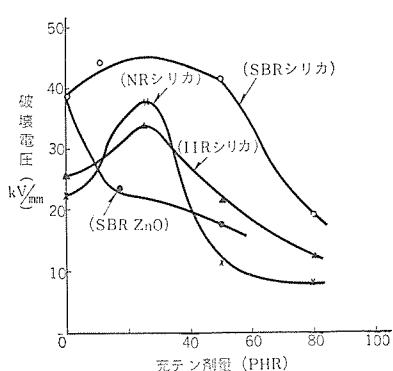


図 3.10 ゴムの破壊電圧  
Fig. 3.10 Breakdown voltage of compounding rubber.

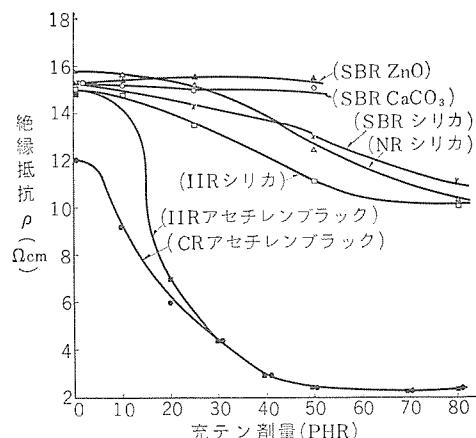


図 3.11 各種ゴムの充てん剤量と絶縁抵抗の関係  
Fig. 3.11 Relation between electrical resistivity and various kinds of filler compounding rubber.

配合法、加硫度などによって特性が非常に変化するのは当然である。表3.3に各種ゴムの電気特性の大略を示した。配合剤によって特性が変化する例として、図3.10、図3.11に充てん剤を変化させたときの絶縁抵抗、破壊電圧について示した。すなわち実際に電気特性を必要とする処にゴム材料を使用する場合はこれらの変化を十分に検討する必要がある。

またこれらの温度特性はもちろん問題であり、絶縁抵抗は一般的な有機絶縁材料と同じように  $\exp\left(\frac{E}{RT}\right)$  で変化する。その他の特性変化についても多くの研究が発表されているので省略する。さらにゴムが劣化した場合の電気特性はたとえば図3.12、表3.4に絶縁抵抗の空気中熱劣化による変化の一例を示したが、少くとも

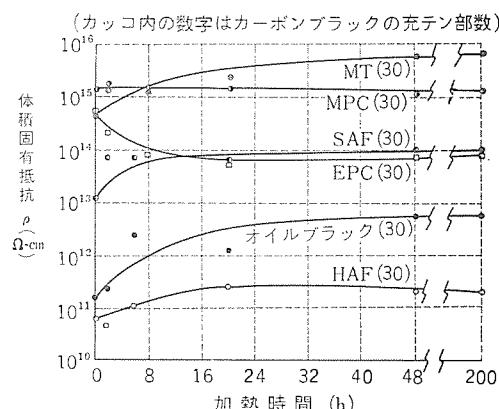


図 3.12 IIR 加熱劣化による体積固有抵抗の変化 (160°C)  
Fig. 3.12 Change of  $\rho$  at heat aging damage (160°C) (IIR).

表 3.4 CR の加熱による抵抗の変化

充てん剤配合量 (%)	体積固有抵抗 ( $\Omega \text{ cm}$ ) (25°C)	
	原 品	150°C×30h 劣化後
(a) アセチレンブラック	0	$1.4 \times 10^{11}$
	20	$5.06 \times 10^9$
	40	$9.3 \times 10^4$
	60	$6.27 \times 10^2$
N T カーボン	20	$4.61 \times 10^{10}$
	40	$3.18 \times 10^{10}$
	60	$3.75 \times 10^{10}$
	80	$5.74 \times 10^{10}$
	100	$9.13 \times 10^{10}$
M A F カーボン	20	$2.40 \times 10^{10}$
	40	$4.62 \times 10^9$
	60	$4.84 \times 10^3$
	80	$9.39 \times 10^2$

(a) CR W 100 部、亜鉛華 5 部、カ(般)性マグネシウム 4 部、促進剤 0.3 部、ステアリン酸 0.5 部、158°C、20 分加硫

もキ裂などの発生がない限り、すなわち硬化いどの劣化現象であればほとんど影響はみられない。絶縁材料として使用されているゴムも逆にカーボンブラック、グラファイト、銀、アルミなどの金属粉末の混和により半導電性材料として使用できることはよく知られており、配合する導体粒子の形、量などにより数  $\mu\text{m}$  以下の導電ゴムが製作できることがわかっている<sup>(7)</sup>。図 3.11においてもアセチレンブラックの配合が抵抗を低下させることがみられる。

### 3.4 老化性

ゴム材料の最大の欠陥はほかの物質にくらべて劣化し易いことである。ゴム被覆電線、クリーナホース、ガスケット、パッキン、防振ゴムなどわれわれが電気機器に使用しているゴム製品が時々硬化ヒビ割れ、あるいは軟化したり、強度の低下などをもたらすことに遭遇する。この加硫ゴムの老化の要因としてはオゾン、酸素、熱、光とともに紫外線、カビなどがあり、これらが単独で作用することはまれで、ほとんどがいくつか組合わさって作用している。これらのこととは古くから研究されており、Cole ら<sup>(8)</sup>のゴムの赤外線分析の結果によれば、劣化によってOH基およびCO基ができており、二重結合部は徐々に飽和されているようだ、酸化反応が酸素の存在下で最も強く作用しているといっている。

またオゾンのゴムに及ぼす影響についてはNeutonに引きつづきCrabtreeおよびKemp<sup>(9)</sup>による研究がある。これらはいずれもオゾンによる影響をみる場合に必ずゴムを伸長して作用させている。Kelly ら<sup>(10)</sup>はゴムにいろいろの伸長を与えて光にさらしたとき、初めの数週間は伸長の少ないものが早く劣化し、その後は逆になると報告している。そして注意すべきことは、もっとも早く劣化する点は最高伸長のところではなく、途中に最高劣化点のあることである。図 3.13は大陽光線に比較的近い状態で人工促進老化(サンシャイン、ウエザーメータ)を行なったクリーナ用ゴム部品に、30%の伸長を与えて216時間劣化したものである。つぎに熱作用として、ゴムが熱の影響をうけるときもやはり酸素の作用が大きいのであるが、熱のみでも促進されることはNeal ら<sup>(11)</sup>が窒素気流中で121°C、72時間加熱し、その引張り

用として、ゴムが熱の影響をうけるときもやはり酸素の作用が大きいのであるが、熱のみでも促進されることはNeal ら<sup>(11)</sup>が窒素気流中で121°C、72時間加熱し、その引張り

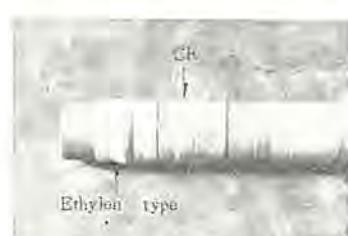


図 3.13 30% 伸張時の光劣化  
(216 h 照射後)

Fig. 3.13 Light aging at 30% elongations. (after 216 h radiations)

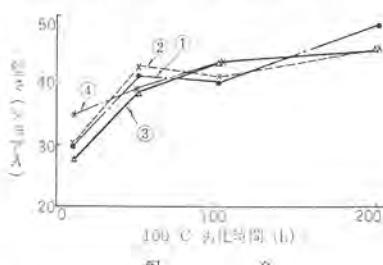


図 3.14 CR の加熱劣化による  
堅さの変化

Fig. 3.14 Change of hardness with aging time for CR.

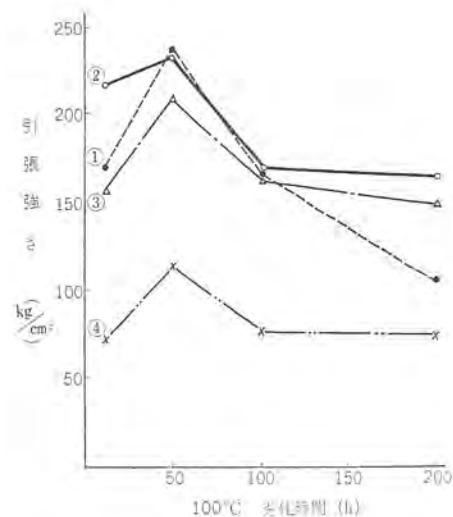


図 3.15 CR の加熱劣化による引張り強さの変化  
Fig. 3.15 Tensile strength v.s. various aging time curves for CR.

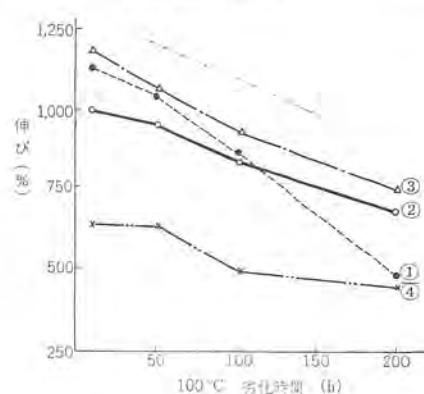


図 3.16 CR の加熱劣化による伸びの変化  
Fig. 3.16 Change of elongation with aging time for CR.

強さが半分に低下したことを認めており、熱と酸素が最も作用されるのは加熱老化試験法であって、Geer法あるいはBierer Danis法は促進老化法としてよく用いられる。図3.14~3.16にGeer法によって最適加硫状態のCRの劣化と機械強度の関係を示した。CRの場合100°Cの加熱劣化において堅さが50時間近くで大部

表 3.5 ゴムの耐薬品性

ゴム種類 製品	N R	S B R	I I R	C R	N B R	多硫化ゴム	シリコングム	ハイゴム
塩 酸	(40%) 60°C ○	×	(10%) 50°C ○	(20%) 65°C ○	(15%) 70°C ○	—	(10%) (40%)	(40%) 50°C ○ 70°C △
硫酸	(50%) 40°C ○	(30%) 40°C ○	(50%) 80°C ○	(20%) 90°C ○	(40%) 70°C ○	—	—	50°C △
硝 酸	(10%) RT ▲	(10%) RT ×	(45%) 40°C ▲	(10%) RT ×	(30%) RT ×	—	(10%) RT △	(70%) RT ○
水素ソーダ	70°C ○	(50%) 40°C ○	(50%) 60°C ○	90°C ○	(50%) 70°C ○	—	△	○
炭酸ソーダ	○	○	○	○	○	—	—	—
アンモニヤ水	40°C ○	65°C ○	65°C ○	65°C ○	38°C ○	70°C ○	○	RT □
三 チ ル	○	○	○	○	○	○	○	○
アルコール	○	○	○	○	○	○	○	○
アセトシン	RT ○	△	30°C ○	RT ▲	RT ×	RT ○	○	△
メチル	40°C ▲	40°C ▲	—	×	(25%) RT ○	—	—	—
エチルケトン	—	—	—	—	(100%) RT ×	—	—	—
酢酸アミル	RT △	RT ▲	70°C ○	RT ×	RT ×	—	—	×
酢酸エチル	×	×	×	×	×	○	×	×
メチル	×	×	—	30°C ▲	—	—	—	—
クロライド	×	×	—	—	—	—	—	—
ガソリン	×	×	—	△	○	○	×	×
トルエン	×	×	—	—	×	○	×	×
ベンゼン	×	×	—	—	—	○	—	×
四塩化炭素	×	—	—	—	—	○	—	—
二硫化炭素	×	—	—	—	—	—	—	—
ミネラルオイル	×	—	—	—	—	○	—	—
動植物油	—	—	—	—	—	○	—	—

注: 表中の○はほとんど変化のないもの、△はあるてい度侵されるもの、×ははなはだしく侵されるものを示す。  
また RT は室温、( ) 内は濃度を示す

表 3.6 ゴムと耐トランス油 (JIS C 2320-1号)

ゴム種類	浸セキ時間 (25°C)				浸セキ時間 (80°C)			
	47 h	96 h	400 h	720 h	24 h	73 h	400 h	720 h
NBR(高アクリル) (HK60-38)	-0.1	+0.5	+0.5	+0.2	-0.5	-0.4	-0.3	-0.2
NBR(中高アクリル) (HK60-42)	+0.2	+0.3	+0.8	+0.9	-0.4	-1.2	-1.4	-1.3
CR (#1704)	+34.0	+36.1	+41.7	+44.0	+19.0	+20	+20.5	+20.3
シリコンゴム (DC 181)	+14.3	+16.4	+21.4	+17.3	+28.0	+23.2	+32.0	+26.2

注：数字は重量増加率を示す。

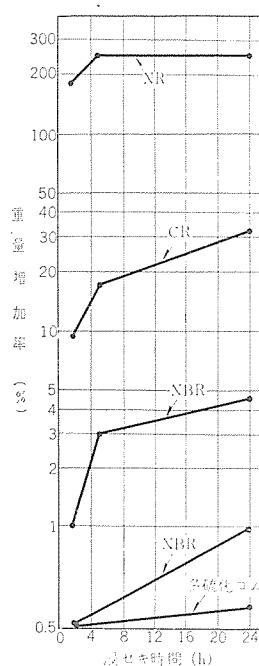


図 3.17 各種ゴムの耐溶剤性 (ゴム揮発油)

Fig. 3.17 Solvent resistance of various kinds of rubber (gasoline).

に対するゴムの大体の傾向を示した。

さらにゴム揮発油に対しては NR や CR では全く使用が困難であることを図 3.17 に示し、耐油性のすぐれている NBR も溶

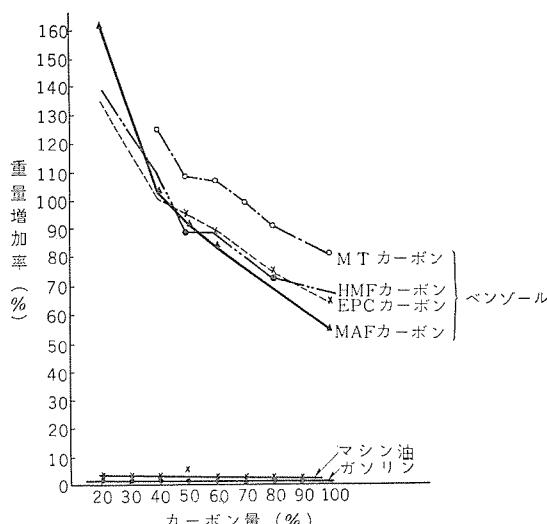


図 3.18 カーボン配合 NBR の耐油性 (NBR(ハイカ-1041) 24h 浸セキ後の値)

Fig. 3.18 Oil proof properties of the C-compounding NBR.

剤としてベンゾールに接するとはなはだしく膨潤し使用に耐えない。しかしこれらも充てん剤を多量に配合することにより、図 3.18 に示したように膨潤度は下降するが、ゴム弾性が低下し本来の特性を発揮することは困難である。また表 3.6 にトランス油に対する NBR, CR などの長期浸せき結果を示したが、これらの使用については十分の検討を行なうことが必要であるとともにさらに耐油、耐溶剤性のあるゴム材料の出現が望まれる。

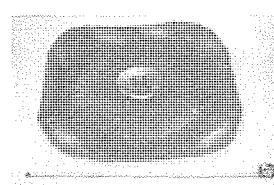
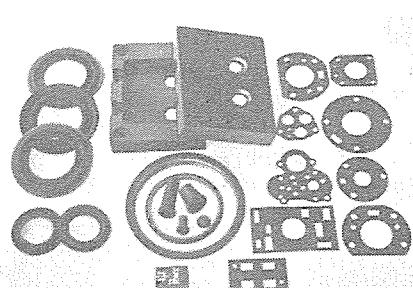
#### 4. 応用

最近のプラスティックの進出によりゴム材料は大部これらに置き換わっているけれども、古くから電線被覆として電気機器に大量に使用されているのを始めとし各方面に種々の形で利用されている。そこでこれらゴム材料の応用個所、問題点などについて以下に報告する。

##### 4.1 重電機関係

ゴム材料が重電機器にどのように使用されているかについてみてみると、まず変圧器関係として耐油、耐候性のガスケット類ではコルク粒と NBR を主体としたコレクレン<sup>(13)</sup>とシリコンゴムがあり、これらは配合すなわち粒度、分散度などが圧縮性、耐油性と関係があることは当然である。また絶縁油の劣化防止のための窒素封入の膨張収縮を行わせる封入袋や、同じ目的のコンサベータ用のエアセルなどはその弾性を利用してしたもので、図 4.1 に封入袋の一例を示した。また最近は耐振動性、耐候性、絶縁性を兼ねたゴムモールド変成器の使用が盛んになってきた。ゴムとしては IIR、シリコンなどが用いられており、電気特性の関係などについては多くの研究がなされている。さらに発電機、シャ断器、避雷器関係にも数多くのパッキン、緩衝ゴムなどが使用されているが、いずれも形状の問題のみでゴムの特性の項で記載したようなゴムの機械的物理的性質をよく知って使用すればよい。

また電車モータ関係ではトラクションモータなどで耐熱性、絶縁性を主としたシリコンゴムガラステープを始め、制御系統のゴム膜板、オイルシール、各種パッキン、防振ゴムが使用されている。図 4.2 に電車モータ用ゴム部品の一例を示した。また昇降機関係としてエレベータ用タイル、エスカレータ手すり、その駆動從動用ローラがあり、とくに手すりに関しては使用中の連続応力にたいして老化、摩耗、心材とのハク離などがないように特殊処理による接着技術が必要で、さらに美的色彩感覚も考えなければならない。図 4.3 にエ

図 4.1 変圧器用ゴム袋  
Fig. 4.1 Conservator bag for transformers.図 4.2 電車モータ用ゴム部品の一例  
Fig. 4.2 Example of rubber goods for use with traction motors.

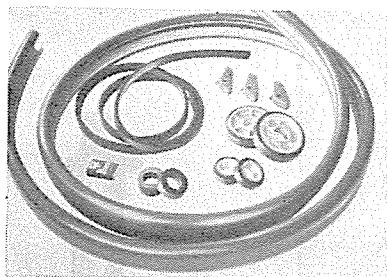


図 4.3 エスカレータ用ゴム製品  
Fig. 4.3 Rubber goods for use with escalators.

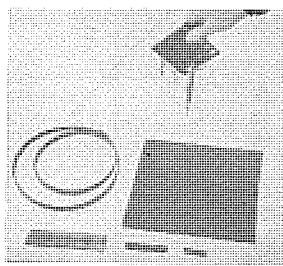


図 4.4 OP ゴム磁石  
Fig. 4.4 OP rubber magnet.

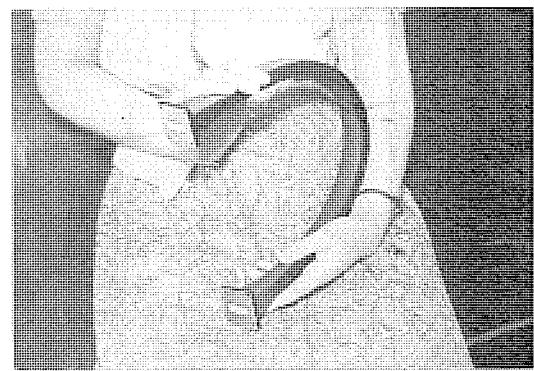


図 4.5 10,000 Mc 可トウ導波管  
Fig. 4.5 10,000 Mc band flexible waveguide.

スカレータ用ゴム製品を示した。

#### 4.2 家庭用電気品

一般家庭用電気品の需要は膨大なものであり、それに使用するゴム材料の量も相当なものである。しかしいずれも使用個所としてはパッキン、ガスケット、防振ゴム、ホースなどと比較的小さい形で使用されるものが多い。そして必要とする特性としても耐老化性を中心とした一般機械特性があれば十分であるというものが多い。

しかしこれらのほかに、たとえば冷蔵庫のドア用パッキンとして単に構造的に気密にするばかりではなく、これらを磁化させてゴム磁石として密閉させるというような場合がある。図4.4にO.P.ゴム磁石の一例を示したが、当社独特のOP磁石を使用した可トウ性の大きいこのゴム磁石は厚さ5mmでもって50gも吸引することができる優秀な特性をもっており、さらにいろいろな形状にも製作することができ、ほかの用途にも使用できるものである<sup>(14)</sup>。また冷媒として使用するフレオン類に耐えるようなゴム材料というようなものも必要であり、さらにクリーナ用ホース類においては、高低温度における耐屈曲性はプラスティックよりすぐれているので現在も使用されているが、さらに低温度でも可トウ性、弾性のあるものの出現が望まれる。

また可トウ性導電体としての導電ゴムの抵抗体、発熱体としての使用も考えられているが、ゴム自体の老化性が問題であり、劣化しにくいような弾性体の研究が進めばさらに応用される個所が増加するものと思われる。

#### 4.3 電子機器関係

電子機器関係としてもゴム材料は各種パッキン、防振ゴムがその使用の主たるものである。しかし特殊なものとしてはマイクロ波伝送の導波管に可トウ性を与えることはいろいろな意味で便利である。そこでゴム被覆を行なって気密性とする方法が考えられ、図4.5のように金属との接着性、寸度安定性を考えて可トウ導波管が製作されている。

さらに移動自由なパラボラ式アンテナとしてゴム袋を使用したパラボルーン、あるいはレーダームとして一般に使用されるプラスティック形式の代わりに、ゴム繊維の組合せで作られるゴム布を用いて電波透過性、耐候性を考えて非常に大型な通信用レーダのドームが製作され、これらは運搬組立てが簡単であるので今後の使用ということにたいし大いに期待される。さらに電波吸収材としてのゴムスponジの使用、プラスティック形レーダームなどにたいする表面へのゴム塗料の使用などがこれらの応用として考えられる。

#### 4.4 その他

電気機器に主として使用されるゴム材料はパッキン、ガスケット類と防振ゴムが多く、そのほか電線ケーブル、モールド用、ホース類などであることがわかる。そしてパッキン、ガスケットの場合は継目部の

問題として一般に締め合せ継ぎ目にたいして次式が適用される。

$$\frac{n P_g}{f} \geq P \left( f/g \cdot (1 + nF/f \cdot t/l \cdot E_b/E_g) + \frac{1}{2} \right) = kP \quad (\text{kg/cm}^2)$$

$n$ =ボルトの数  $P_g$ =ボルト1本あたりの締付け力 (kg)

$f$ =ガスケット面積 ( $\text{cm}^2$ )  $P$ =内部圧力 ( $\text{kg/cm}^2$ )

$g=P$  の作用する内部面積 ( $\text{cm}^2$ )  $F$ =ボルト1本の断面積 ( $\text{cm}^2$ )

$t,l$ =ガスケットの有効長さ、厚さ (cm)

$E_b, E_g$ =ボルト、ガスケットの弾性係数 ( $\text{kg/cm}^2$ )

普通  $E_b/E_g$  は10~20位で、 $k$ は2~12ていどで計算するとよい。その他いろいろな形状の場合、材料の選定法について多くの報告がある<sup>(15)</sup>。

また防振ゴムでは機器からの振動を防ぐ振動支持、あるいは防音支持、衝撃支持用があり、前者は大体金属とゴムを接着させたいわゆる圧縮形、セン断形、複合形などがあり、後者としてはゴムのみで成形された加硫ゴム形製品が多い。ゴムの弾性変形が非常に大きく可逆的であり、内部摩擦が大きいことは振動の吸収にはよいわけで、ゴムのバネ定数を小さくすることによって伝達率は小さくなる。そこでこれに適したゴムの配合、金属面への接着などが問題となってくる。図4.6に電気機器に使用されている防振ゴムの一例を示した。

ゴムテープ類はビニルテープなどに絶縁テープとしての使用は置き換えられてきたが、いずれも基材が変わったとみるべきで、接着を保たせる粘着剤としてはゴムの使用は多く、ビニルのほかにポリエチレン、マイラーなどにも粘着剤として使用されている。さらにシリコンゴムを用いたH種絶縁用のシリコンゴムガラステープがあり、ダイヤテープの名称で使用されている。もちろんガラスコロスに適用したものもあり、いずれも加硫状態を変えておくことができ、自己融着性テープとすることもできる。このダイヤテープの破壊電圧、絶縁抵抗、および加熱劣化による特性変化を図4.7~4.9に示したようにH種用変圧器、モータなどに対して十分に使用できることがわかる。図4.10にダイヤテープの一例を示した。

また高電圧発生装置としてのバン・デ・グラーフに使用する絶縁

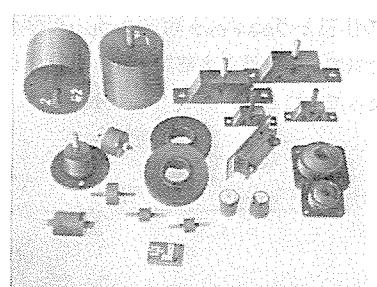


図 4.6 電気機器用防振ゴムの例  
Fig. 4.6 Example of rubber vibration isolator.

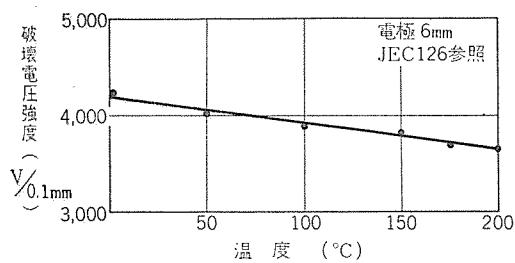


図 4.7 ダイヤテープの破壊電圧-温度特性  
Fig. 4.7 Break down voltage-temperatures curve of Dia tape.

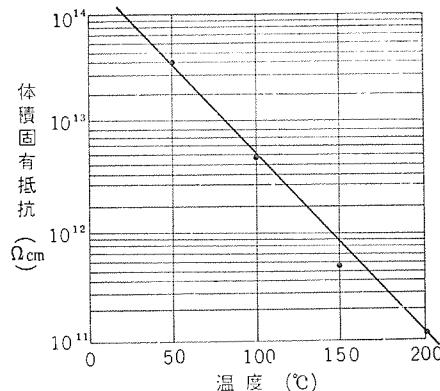


図 4.8 ダイヤテープの絶縁抵抗-温度特性  
Fig. 4.8 Temperature curve of Dia tape.

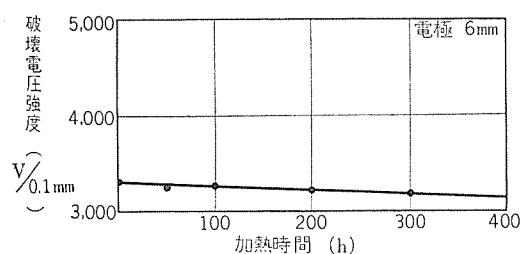


図 4.9 破壊電圧の加熱劣化特性  
Fig. 4.9 Break down voltage with the heat agings. (275°C at air)



図 4.10 ダイヤテープ  
Fig. 4.10 Dia tape (Silicon rub. glass tape)

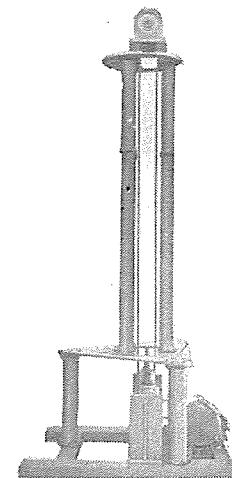


図 4.11  
パン・デ・グラーフ  
用絶縁ベルト  
Fig. 4.11  
Insulation belt for Van de Graaff.

ベルトは、通常電荷をコロナ放電などでこのベルトに与え、さらに上部高圧電極でこれを取り出せば電極の電気容量  $C$ 、電極に集まつた電気量  $Q$  とすれば、電圧  $V = Q/C$  でいくらでも上昇するはずであるが、しかし実際は放電、ベルトの絶縁強度などの関係である点以上は上昇しない。また電流はベルトの速度に関係してくるので、高速度で回転してしかも電界をできるだけ均等にするためのフープに接触することなく、かつ絶縁抵抗の良好で耐コロナ性のベルトが必要となる。もちろんパン・デ・グラーフを加速器として電子、イオンなどを取り出す場合にはその他の問題もあるけれども、これらに適合したゴム系のベルトを使用した場合、電圧として 3~4 MV、電子、イオンとして 3 MeV は十分取り出せるものである<sup>(16)</sup>。このゴムベルトの一例を図 4.11 に示した。なおこれらのほかに電気機器といくぶん異なるが、ロケットなどにどう載した電装品の回収に気密性ゴム袋を使用するというような応用がいろいろ行なわれている。

## 5. むすび

電気機器に使用するゴム材料として電気特性をとくに重要視するところの応用個所はそれほど多くなく、かえって機械的特性を必要とするパッキン、防振ゴムなどの使用個所は多い。というのは弾性を利用すべき個所が機械的に多いということであるが、電気特性の良好なゴム材料もいるわけでその使用量は相当多い。さらに最近は各種新合成ゴムの出現とプラスティック類とのブレンドなども考えられ、今までの配合法による特性と大部異なった性質をもったものができるようになってきており、合成ゴムの分野におい

ても種類が漸次とうたされてゆくのではないかと思える。この報告では現在使用されている電気機器用ゴム材料を主として取り上げたが、さらにこれ以上の特性すなわち電気的、機械的、接着性、老化性などのすぐれた材料があらわれて電気機器全体の特性がますます向上するように望んでいる。(昭 37-12-13 受付)

## 参考文献

- (1) Modern Plastics Encyclopedia, (1949).
- (2) J. F. Hagman: Neoprene Report, BL-319.
- (3) ASTM, D-395 (1961).
- (4) 接着理論と応用 (1959).
- (5) Braff, Wake: Trans. Inst. Rub. Ind. 25, 190 (1949).
- (6) Lyon: Tex. Res. J. 21, 654 (1950).  
Wake: I. E. C. 43, 439 (1951).
- (7) ゴム工業便覧, (1959).
- (8) J. O. Cole, J. E. Field: I. E. C. 39, 177 (1947).
- (9) J. Crabtree, A. R. Kemp: I. E. C. 38, 278 (1946).
- (10) Kelly, Taylor: I. E. C. 21, 1183 (1923).
- (11) Neal: Du Pon't Rep. No. 39.
- (12) ゴム工業便覧, (1959).
- (13) 三菱電機カタログ L-30279.
- (14) 同上 L-30992.
- (15) J. J. Whaler: Product Eng., Oct. 3 (1960).
- (16) 今村、滝口: 「三菱電機」36, 46 (昭 37).

# 技術解説

## 製造工業におけるオペレーションズ・リサーチ

服 部 寛\*

### 1. オペレーションズ・リサーチ (OR) の起源と産業界への導入

オペレーションズ・リサーチとは、企業経営に関する問題を自然科学を研究する態度と方法で分析し、意志決定のための定量的基礎として実施責任者に提供することであると一応考えておいて大過ないであろう。大過ないなどと言葉をこするのはオペレーションズ・リサーチの定義として誰もが認めているものがまだ作られていないからであり、このこと自体がオペレーションズ・リサーチの特長を物語るものもある。すなわちオペレーションズ・リサーチの活動範囲はきわめて広くかつそれはさらに拡大される可能性が大きいこと、ならびにオペレーションズ・リサーチが応用科学としての体系を備えるにはまだ不安定な状態にあってこれからその形を構成してゆく途上にあるために、千差万別の見方が生れてくるからである。

オペレーションズ・リサーチが科学として認識されたのは、第2次大戦中のことであり、事実オペレーションという言葉は軍の作戦、すなわち軍事行動の組織的な遂行という意味で用いられたものである。1941年イギリスではドイツ空軍の空襲に対する防衛策として新形レーダーを用いることとなったが、もっとも効果的なレーダー網の配置方法を決めるという問題に直面したイギリス陸軍参謀本部はレーダーの開発を担当した科学者達にその協力を要請した。科学者達はこの問題を軍の作戦上の問題としてではなく、科学上の問題としてこれと取り組み、その分析技術と方法論を駆使して当時イギリスが直面していた防衛上の事態にもっとも適したレーダー網の配置方法を設定した。このようにいちじるしい成果をあげた結果、軍は作戦上の問題あるいは兵器のもっとも効率の高い使用法を研究させるために科学者のチームを編成し、研究の結果に基いて戦略戦術の改善を軍に勧告させるようにした。アメリカにおいても軍の作戦上の問題を分析するに当たって科学的方法を組織的積極的に取り入れようとするこのやり方の効果の大きさにいち早く着目し、戦争中ずっとオペレーションズ・リサーチ・チームを活用した。第2次大戦終後も軍事上不可欠のものとしてその活動が続けられている。

さて戦時中軍のオペレーションズ・リサーチに従事した多くの人々は、それぞれ戦前の職場に復帰したが、彼らは数学・物理学・化学・生物学などの自然学者あるいは経済学者・心理学者であり、また産業界からインダストリアル・エンジニアも多数参加していた。これらの人々が本来の職場に戻ったとき、戦時中の特殊な体験をそのまま活かすことができるのではないかという希望を抱くことはごく自然な成行である。オペレーションズ・リサーチは作戦上の問題を軍事上の問題としてではなく科学の問題として研究しあつじるしい成果をあげることができた。まったく同様に産業界においても企業経営の問題を科学上の問題として分析するならば、軍において収め得たのと同様な成果を産業界においてもあげができるのではないかというのがこれらの人々の希望であった。

このようにして産業界に導入されたオペレーションズ・リサーチは各

方面に発展しつつあるのと同時にその性格もまた変わりつつある。わが国においては、昭和25、6年ごろから一部の人々の間でオペレーションズ・リサーチという言葉が話題に上るようになり最初は大学、官庁、研究団体などの研究者達に限られていたが間もなく一般の企業に従事している人々の間でも盛んにオペレーションズ・リサーチが語られるようになった。昭和28年日本科学技術連盟は第1回OR教育コースを開催したが、今日このコースは回を重ねて第15回に及んでいる。その後日本規格協会、日本生産性本部などの団体が各種の講習会を開催し、また日本OR学会、OR実務協会、関西OR協会などオペレーションズ・リサーチを表看板に掲げた諸団体も生まれている。したがってオペレーションズ・リサーチという言葉はかなり一般に普及していると考えることができるが、そのことと各企業においてオペレーションズ・リサーチがどういう形で融けこんでいるかということとは別問題であり、たとえば関西OR協会が過去3回にわたって実施したOR国内視察の報告書などを参照すれば、わが国の代表的企業においてオペレーションズ・リサーチがいかなる地位を占めているかがかなりよくわかる。

### 2. オペレーションズ・リサーチの手法

オペレーションズ・リサーチの特長は軍事上の問題あるいは企業経営上の問題を科学の問題としてこれに接するというところにあるのであって、特定の手法を用いて問題を解くものではない。しかし科学の問題として取り扱う関係上必然的に科学の共通の言語である数学がしばしば用いられることもまた事実である。すなわち自然学者がよく用いるところの現象を抽象化して数学的モデルを作りそのモデルの上で現象の基本的構造を論ずるという方法である。その結果いくつかの有名なOR手法なるものが発表されているがその名称だけを列挙すれば次のとおりである。

#### モデルによる分類

在庫模型 配分模型 待合せ模型

取換模型 競争模型

#### 数学的方針による分類

##### 数学的計画法

線型計画法・2次計画法 動的計画法

待合せ理論 ゲームの理論 情報理論 植物理論

エンジニアリング・エコノミイ モンテカルロ法 シミュレーション

順序付け(スケジューリング)の問題

ネット・ワーク・フローの理論およびPERT

その他

確率論・統計的方法・記号論理

#### 応用面における分類

需要予測 販売・広告 経営計画

生産・在庫システムの設計と管理

設備投資などの経済計算 設備保全 資材の管理

輸送運搬交通問題 資金計画 人事管理 人員計画

# 技術解説

## 3. 製造工業におけるオペレーションズ・リサーチの一例

製造工業の製造部門における オペレーションズ・リサーチ の一例として、受注生産工場の仕掛品管理の問題について考える。受注生産の場合は、顧客から特定の機器についての引合せがあれば、見積設計に基づいて製品価格、納期などを見積り、商談の結果受注が確定すれば客先と製品の仕様について詳細打ち合わせの上、契約が結ばれ、受注通知書が販売部門から製造部門に対して発行される。受注通知を受けた製造部門では工事命令書発行という形でいよいよ製品製作工事に着手する。すなわち設計・原材料部品の手配・部品製作・組立・試験・荷造・発送というような順序を経て、注文の品物が客先に届けられることになる。

さて原材料・部品が所定の経路を経て加工されながら工場内を流れているのであるが、受注生産工場ではところどころ流れの停滞が生ずるのが普通である。この停滞は主として受注工事量の変動・受注機種構成の変化による工事内容の変動により生ずるもので、それをできるだけ少なくするために部品の標準化・倉庫常備品の設定・貯蔵製品・部分製品制度の採用などという手段を用いて流れの円滑化を計っている。しかし一定の製品を一定量製作しているのではないかぎり停滞が生ずるのは当然であって、決して工場の運営が円滑を欠いているためではない。

とはいいうものの、受注オーダーがただ1件しかない場合は別として、設計部門でも資材部門でも工場現場でも、何百件という客先オーダーが輻輳してくると、ほんのちょっとした手配の食違い、あるいは事故の突発などにより異常な停滞が生じ、それがまた混乱の原因となって工事の統制が乱れるという危険が受注生産工場には潜在的に存在することも否定できない。工事が停滞すればするほどそこに運転資金が寝ることになるが、一方客先オーダーの輻輳を少しでも緩和するために工場というパイプの径を太くすれば、それは固定資産の増加となって別の面から資金を圧迫することになる。だからといってできるだけ少ない機械設備で仕事をやりながら、仕掛もできるだけ低く抑えるということは望むべくもないことである。作業者と設備は絶対に遊ばせるなという方針の下では、工事繁忙の時期には必ず納期厳守の鉄則がくずれ、仕掛品の山の中でみすみす好条件の引合も残念ながら辞退せざるを得ないという現象が起こるであろうし、逆に短納期絶対主義に固執するほんの少し受注が減っただけで、機械設備と作業者のアイドルに頭を痛めることとなる。したがって受注量およびその工事内容と工場能力とをどのあたりでバランスさせるべきかということは受注生産工場の宿命ともいいうべき問題である。

### 3.1 受注生産工場における仕掛品管理問題とシミュレーション

上に述べた仕掛品管理の問題は、工場全体の運営の効率に関連する問題でありながら、営業部門、経理部門、工場現場それぞれの立場によって見方も異れば目標も異なるのが普通であって、たとえば営業部門では納期、経理部門では製造原価と資金の回転効率、工場現場では工場管理の難易という具合に焦点の合わせ方が若干異なっている。したがって工場全体として何がどうなればよいのかといふいわゆる目的が判然しない典型的な首脳型の問題である。さらにその目的を仮に「ある受注状況の下で新規の設備投

資を行なうことなく平均仕掛在庫をできるかぎり少なくすること」と限定することができたとしても、いくつかの具体策たとえば

- (1) ネック 工程のみ昼夜2交替とする
- (2) 外注の利用度を高める。
- (3) 工程問題運搬の方法を改善する。
- (4) 日程計画の方法を変更する。
- (5) 作業の優先度の定め方を変更する。

などを立案し、これら改善案の効果を評価しようとすると、観念的には仕掛が多くなるだろうとか、少しは減るかも知れないといふことはいえたとしても、適確にそれをつかむことははなはだ困難で、結局やってみなければわからないということになり兼ねない。

このように多くの複雑な要素と関連した仕掛品管理問題に対する一つの接近方法として、最近盛んに研究されているのがジョブ・ショップ・シミュレーションである。シミュレーションを行なう場合、取扱おうとしている現象のモデル化がまず行なわれなければならないので、受注生産工場における仕掛品管理の問題に関連してわれわれが究明したいと考えている現象のおもなものを、もう少し具体的に列挙してみると次のようなものがある。

#### 3.1.1 仕掛高に影響を及ぼす要因

##### (1) 工場能力(静的)

ある一定の負荷がかかった場合、仕掛高の大きさを左右するのはまず第1に工場能力である。これは待合せ理論におけるサービス・ステーションのサービス率に相当するものであるが、いくつかの設備群あるいはシリーズに、あるいはパラレルに並んだシステム全体のサービス率である。したがってこれを単一の尺度で表現することは今のところ困難で結局

- ・ 設備別あるいは機械グループ 別機械台数
- ・ " 作業者数
- ・ " 積働時間
- ・ 加工外注の利用度
- ・ 機械故障率
- ・ 作業者欠勤率

などを個々の要因と考える。すなわち

- ・ 旧設備を高能率機械に更新した場合
- ・ 加工ラインの分割あるいは合併を行なった場合
- ・ 機械台数を増減させた場合
- ・ 作業者数あるいは職務級別人員構成が変化した場合
- ・ 加工外注利用に関する方針を変更した場合

……等々の仕掛品に対する影響を評価することが、シミュレーションの一つの目的である。ただしここにいいう工場能力は静的な能力であって、つまり受注生産工場というネットワークの構成とおののパイプの太さを規定しているに過ぎない。真の意味での(動的な)工場能力は次に述べる負荷およびコントロール・ルールとの関連において初めて規定されるものと考えられる。

##### (2) 負荷(受注負荷量と負荷の内容構成)

受注量の増減による負荷量の変化に対しては工場能力(静的)の総体的な増強あるいは受注の促進という形で、また受注機種構成の変化による負荷の内容の変化に対しては、各作業の工程経路を考えて生産構造すなわち設備群、機械グループあるいは作

業者 グループ の編成かえという形で、常に体質の改善を考えていなければならないのが受注生産工場であるが、この場合も上記諸変動の仕掛品に及ぼす影響を評価することがわれわれの第 2 の目的である。

### (3) コントロール・ルール

#### (a) スケジューリング・ルール

簡単のため スケジューリング・ルール とは「オーダ の納期が定っている場合、その納期から逆算して各工程の着手予定日を定めること」あるいは「オーダ の納期が定っておらず第 1 工程の着手予定日が定っている場合、第 1 工程着手予定日から起算して各工程の着手予定日および最終工程の完工予定日を定めること」であるとする。このことを全体の工程数を  $n$  として式で書けば(納期の定っている場合)

第  $i$  工程の着手予定日

$$= \text{納期} - \sum_{k=1}^n (\text{第 } k \text{ 工程の平均停滯時間} + \text{標準時間})$$

(第 1 工程の着手予定日の定っている場合)

第  $i$  工程の完工予定日 = 第 1 工程の着手予定日

$$+ \sum_{k=1}^i (\text{第 } k \text{ 工程の平均停滯時間} + \text{標準時間})$$

である。したがって スケジューリング を行なう場合いかにして職場ごとの平均停滯時間を把握するかということが基本的に重要な問題となるのであるが、その平均停滯時間は次に述べる ディスペッチャリング・ルール の選定いかんによって変ってくるのが普通である。

#### (b) ディスペッチャリング・ルール

ある機械 グループ で一つの作業が終ったとき、その機械 グループ で加工するために待合せ中であった仕事のなかから一つを選んで、今あいた機械にかけるのであるが、待合せ中の仕事のなかからどの仕事を選ぶか、その選び方が ディスペッチャリング・ルール であるが、これには色々の種類のものが考えられる。たとえば

- ・先着先順
- ・納期余裕時間最小値順
- ・未着手作業 1 件当たり納期余裕時間最小値順
- ・作業時間最小値順
- ・作業時間最大値順
- ・未着手作業時間合計最小値順
- ・未着手作業時間合計最大値順
- ・未着手作業工程数最小値順
- ・未着手作業工程数最大値順
- ・着工日順
- ・納期順
- ・無作為選択 ……等々

ここに列挙したのはほんの一例であってこの他にも ディスペッチャリング・ルール は種々考えられる。すなわち

- ・計上コストの大きさによって ウエイト を付ける。
- ・契約額の大きさによって ウエイト を付ける。
- ・関連工事の進度を考慮に入れる。
- ・部品の先天的な優先度を考える。
- ・段取換えの要否を考慮する。
- ・当該作業の次の工程の幅轍状況を考慮に入れる。

などすれば別の ディスペッチャリング・ルール が考えられ、さらにそれらの組み合わせということになれば数限りない。

さて今述べた スケジューリング・ルール と ディスペッチャリング・ルール とを両者の関連においていかに定めるか、換言すればそれらの仕掛け品に対する影響を評価することが シミュレーション の第 3 の目的である。

### 3.1.2 評価尺度

われわれが当面しているのは仕掛け品管理の問題であるから、仕掛け品金利はもちろん中心の話題ではあるけれども、工場能力・負荷および コントロール・ルール の変化によって機械や作業者の稼働率、工事の納期遅延などももちろん影響を受ける。しかしそれらをまとめて影響の度合を一つの尺度で表わすことは非常に困難であって、現状では次に述べる項目を ウエイト の大きさに差を付けることはあっても一応は全部総合的に眺めて判断するのが最も妥当と考えられる。

#### (1) 機械 グループ 別平均停滯時間

#### (2) " 平均仕掛け件数

#### (3) " 平均仕掛け品金利

#### (4) " 機械稼働率

#### (5) " 入着件数、作業完了件数

#### (6) 作業者 グループ 別作業者稼働率

#### (7) オーダ の完工日と納期の関係

### 3.1.3 問題の整理 (シミュレーション の目的)

前述の問題を整理して諸要因の関係を図示すると次のようになる。

この図からも明らかなようにわれわれの取扱おうとしている問題は非常に多くの要因が互に関連し単に算術的な方法では対策手段の有効性を評価することが困難である。したがってやってみなければ判らないということになりかねないのが実情であるが、大きな工場をそのまま実験的に動かすことは時間的にも経済的にも不可能である。そこでそれに代わる手段として大型電子計算機を用いて模擬実験を行なってみよう、すなわち シミュレーション を実施しようということになる。その目的をもう一度整理した形で述べれば次のとおりである。

個別生産工場において、工場能力または工場運営方式の改善案たとえば

#### ・設備機械台数の増減

#### ・作業者数の増減

#### ・就業時間の変更 (時間外作業・交替制など)

#### ・外注利用度の変更

#### ・スケジューリング・ルール の変更

#### ・ディスペッチャリング・ルール の変更

などを行なった場合、あるいは外部条件の変化たとえば

#### ・受注量の変化

#### ・受注機種構成の変化

などがあった場合

#### ・機械 グループ 別平均停滯時間、平均仕掛け件数、平均仕掛け品金利、機械稼働率

#### ・作業班別作業者稼働率、時間外作業時間

#### ・受注 オーダ の納期に対する遅速

などにいかなる影響が及ぶかを模擬実験を通して適確に把握し、仕掛け品管理を行なうための有効適切な手を打つよりどころとな

# 技術解説

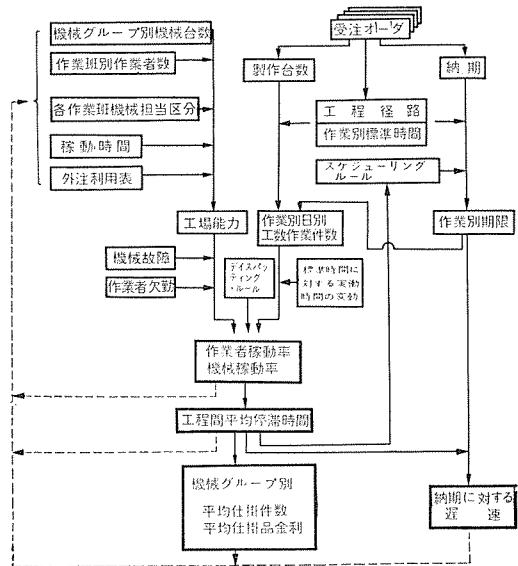


図 3.1 仕掛品管理問題における諸要因の関連

る リポート を作成 することを目的と  
する。

## 3.2 個別生産工場シミュレータ

前記の目的を達成するための シミュ  
レーション を大形電子計算機 を用いて  
行なう場合の 総括的な ブロックダイヤ  
グラム を示せば図 3.2 および図 3.3 のと  
おりである。ただしここでは記述を  
簡単にするため、受注生産工場の一  
部分を構成する機械工場 を対象とし  
たものにつき述べる。

なおここに示したのは 1 例であつ  
てこの種の プログラム は各種のものが  
作られている。次に IBM704 のため  
に作られた プログラム を 704-7090  
Compatibility II を用いて IBM7090  
で シミュレーション を行なった結果の 1  
部を例示する。

この シミュレーション は次の条件で行  
なったものである。

- ・機械 グループ 数 9
- ・作業者 グループ 数 3

図 3.2 General block diagram

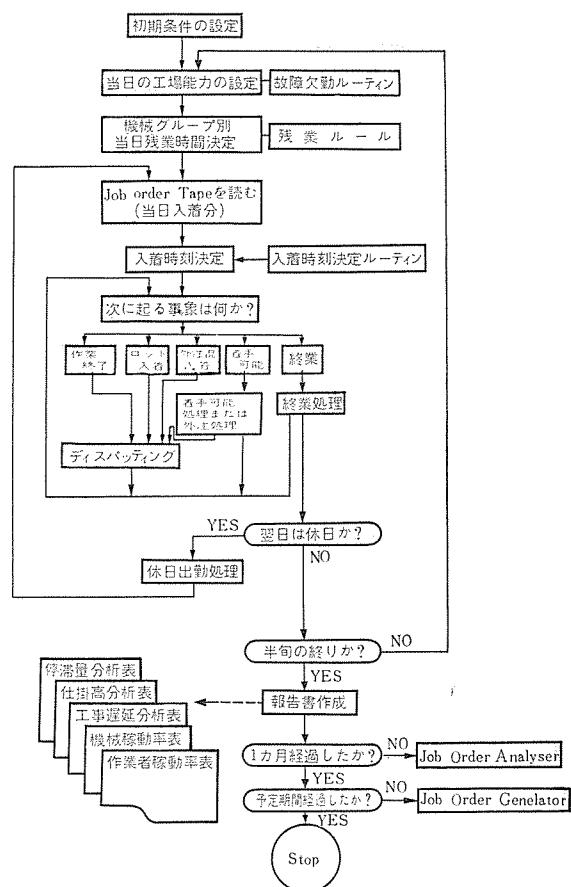


図 3.3 Simulator block diagram

### ・担当区分

・稼働時間 7.5 時間/日

・1 日当たり オーダ 発令件数

10 件/日

・初期条件 (シミュレーション 開始時点における工場負荷 オーダ 件数) 50 件

・報告書の作成 1 期 5 日で 40 期間くり返す (計 200 日)

・上記以外に オーダ・テーブ 作成に必要な工程経路、作業時間、

材料費などの データ を インプット する。

この シミュレーション では 7 種類の報告書が毎期作成されるが、

そのおもなものを表 3.1 および表 3.2 に示す。

さてこの種の シミュレーション に大形電子計算機が威力を発揮する

表 3.1 報告書の例 (1)

ANALYSIS OF QUEUES																
MACH GROUP	PERIOD 15				THIS PERIOD											
	ARRIV. H NO	ARRIV. M NO	ARRIV. L NO	ARRIV. T NO	DEPART. H NO	DEPART. M NO	DEPART. L NO	DEPART. T NO	Q-TIME. H DAYS	Q-TIME. M DAYS	Q-TIME. L DAYS	AVER Q. H NO	AVER Q. M NO	AVER Q. L NO	AVER Q. T NO	
1	4	3	7		4	1	5		.144	.040	.123	.0	.4	.4	.8	
2	2	19	29	50	2	19	35	56	.165	.130	.263	.2	1.4	4.7	6.2	
3		1		1		1	9	10		.147	5.244	4.735	.0	.1	8.8	8.9
4	2	2	2	4								.0	1.3	.7	2.0	
5	1	14	26	41	2	10	19	31	.111	.129	.117	.121	.0	1.3	2.1	3.5
6		22	27	49		24	29	53		.134	.153	.144	.0	1.5	2.2	3.7
7		11	14	25		11	12	23		.161	.325	.247	.0	1.4	3.2	4.6
8		1	2	3		1		1		1.363	1.363	.0	.3	1.1	1.4	
9								1		5.462	5.462	.0	.9	.0	.9	
	3	74	103	180	4	71	105	180	.138	.229	.468	.466	.2	8.6	23.2	32.0

## 技術解説

表 3.2 報告書の例 (2)

EARLY OR LATE	TABULATION OF COMPLETIONS												YEAR TO DATE												
	PERIOD 15				THIS PERIOD				ALL ORDERS				ON TIME RELEASED				LATE RELEASED				ALL ORDERS				
	H	M	L	T	H	M	L	T	H	M	L	T	H	M	L	T	H	M	L	T	H	M	L	T	
E31+UP																									
E26-30																									
E21-25																									
E16-20																									
E11-15	3	2	5						3	2	5		9	23	47							9	38	47	
E 6-10	1	2	3						1	2	3		14	23	37							14	23	37	
E 5	1	15	16						1	15	16		2	17	77	98						2	19	77	98
E 4	4	11	15						4	11	15		64	182	246							64	162	246	
E 3	7	4	11						7	4	11		3	161	52	216						3	161	52	216
E 2	3	2	5						3	2	5		7	23	20	50						7	23	20	50
E 1														3	2	5						3	2	5	
0														2	2	4						2	2	4	
L 1														3	4	7						3	4	7	
L 2														2	2							2	2		
L 3														1	1							1	1		
L 4																									
L 5																									
L 6-10																									
L11-15																									
L16-20																									
L21-25																									
L26-30																									
L31+UP																									

ことは事実であるが、場合によっては電子計算機必ずしも万能ではなくとくに人間のパターン認識能力を活用したシミュレーションを計画する方が実際的である場合も多い。この点シミュレーションを実施する場合十分検討しなければならない。

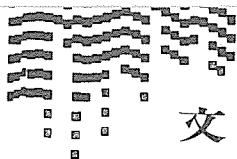
#### 4. む す び

製造工業におけるオペレーションズ・リサーチの一例として、仕掛品管理のためのシミュレーションについてその概略を述べたが、これはオペレーションズ・リサーチの一側面についてわずかに触れただけに過ぎない。すなわち仕掛品管理という一つの首脳型の問題に対して、

条件を整理することによって目的を明確にしシミュレーションのテクニックを用いて有効な対策を立てるのによりどころとなる資料を提供するという活動の筋道を述べることによって、オペレーションズ・リサーチを説明しようとしたのであるが、OR活動そのものは取り上げられた問題によって、それに接する態度もまた手段も異なってくるのが普通であって、したがっていくつかの事例を述べることによりその全貌を説明することは困難である。換言すれば新らしい問題に直面して新らしい接近方法を開発してゆくのがオペレーションズ・リサーチであるといふこともできるであろう。

#### 最 近 に お け る 社 外 寄 稿 一 覧

年月日	寄稿先	題名	執筆者	所属場所
37- 9-14	照明学会	電気 ルミネセンス 板による「未来の家」展示	小堀富次雄	本社
37- 9-19	電気学会誌時報	半導体装置への放射効果	加藤又彦	伊丹
37- 9-19	電気学会誌時報	SCR 使用の高電圧 パルスインバータ	加藤又彦	伊丹
37- 9-20	OHM	固体素子(ホール効果)トランジスタ	竹田俊幸・川畠隆夫	研究所
37- 9-24	国際照明委員会	Lighting in School and Office	小堀富次雄	本社
37- 9-27	日本電気協会	照明の経済性	小堀富次雄	本社
37- 9-29	応用物理	電界放射陰極の特性	岡田武夫・青木伸一	研究所
37-10- 3	照明学会	高効率、緑白色けい光 ランプとその応用	小堀富次雄	本社
37-10- 5	日本大学理工学部	螢光灯および螢光水銀灯の経済初光束に関する研究	小堀富次雄	本社
37-10-10	照明学会北陸支部	最近の生産照明と新光源の応用	小堀富次雄	本社
37-10-15	日刊工業新聞社	半導体整流器とその応用	加藤又彦	伊丹
37-10-16	兵器と技術	ロケット追尾レーダ	樋本俊弥	無線機
37-10-17	OHM	意外に多い多重事故への対策はどうか	三上一郎	神戸
37-10-18	制御工学ハンドブック	高速風洞及び船形試験水槽用電機品	武田英夫	長崎
37-10-19	工業化学雑誌	芳香族ポリイミドの示差熱分析	西崎俊一郎・不可三晃	研究所
37-10-20	エレクトロニクスダイジェスト	電子機器の配線について	松田寧	無線機
37-10-25	火力発電	396 MVA タービン発電機	志岐守哉	長崎
37-10-26	鉄道電化協会	最近の電気車両の傾向と問題点	待鳥正	伊丹
37-10-27	応用物理	レニウムモールド 形陰極	秦卓也・小板橋正康	研究所



## 文献抄訳

### 固体の音響式流量計

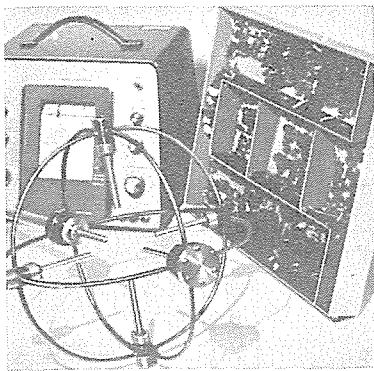
Technology in Progress: Solid-State Acoustic Flowmeter (Westinghouse Engineer, Vol. 22, No. 4-5, July~Sept, 1962, P. 128)

幾組かの音響変換器間の音の伝達時間を測ることによって水面下の流水の速度と方向とを決定する新しい流量計が開発された。(すなわち流れに逆らって伝わる場合よりも流れに沿って伝わる場合の方が音の伝達時間が短くなることを利用したものである。)この変換器を測定カンに取り付けて海底に沈め、桟橋につなぎあるいは水面からつり下げて使用することができる。測定カンと電源および記録装置の間はケーブルで接続されるようになっている。

この流量計には可動部分がなく完全にトランジスタ化され、数分の1ノットの流速まで測定することができる。これを在来の機械式の流量計たとえばプロペラ駆動形あるいは回転翼形に比べるとずっと信頼性が高い。

音響式流量計自身はアメリカ海軍の依託によりWestinghouse社のResearch LaboratoriesとOrdnance Divisionとが開発したもので、河川の流跡図作成や港湾の海流図作成などにとくに重宝だと思われる。このように流れを正しく把握すれば激しい土砂の堆積を防いだり河川のコースを調節したりすることが可能になる。あるいはまた港や海浜位置の最適な決定などにもこの装置は当然有用である。

この流量計の原理自体は船の航行速度測定や配管内の液体の流量測定にも応用できるものである。 (研究所 明石克寛訳)



前面に見える球状配列の変換器はこの音響式流量計に用いる測定カンの一つでこれによれば3次元的な流れの速度と方向とを同時に検出することができる。その背後にあるのは記録装置と電源部である。

音響式流量計の外観

### 人工衛星ランデブーのための誘導と結合の技術

C.I. Denton, R.M. Sando, and A.T. Monheit: Space Rendezvous Guidance and Docking Techniques (Westinghouse Engineer, Vol. 22, No. 4-5, July-Sept, 1962, P. 98-102)

人工衛星のランデブーは小さなロケット推力で最大の効果をあげ

る手段として研究されているもので種々の利用方法が考えられる。たとえば月へ人間を送りこむには地球軌道上で二つの衛星をランデブーさせる。一つは燃料タンクで他は人間の乗った月カプセルである。後者は前者により燃料をつめ軌道から月へ発射される。また月軌道でこれを行なわせるのも有効である。主衛星を月軌道にのせておき人間を月に着陸させる。任務が終ったら再び主衛星にランデブーさせる。

Westinghouse Air Arm Divisionは今回ランデブーのための衛星搭載用誘導レーダ系を受注した。これは過去2年間にわたって方式研究を行なった結果を採用したものである。設計に当たっては次の3点を基礎としている。

1. 目標衛星はそれ自身レーダまたは光学センサを持ち、適當な運動(簡単な回転運動でいい)を行ない、結合機構の一部を有する。
2. ランデブーは自動的に行なわれなければならない。人間を送る前に何回も給油することも考えられるからである。
3. ランデブーに際し移動する荷物の重量は一応50,000ポンドとした。

追跡衛星の打上げ時間、方向の決定や中間コースの誘導は地上で行なわれる。打上げは目標衛星の軌道面がほぼ打上げ基地と一致した時に行なわれる。打上げ基地の緯度が目標衛星の軌道の傾斜角より高いと同一面の打上げはできなくなり軌道面を修正しなければならなくなる。これには相当な燃料を必要とする。同一軌道面で打上げる場合でもランデブーの可能性を考えると打上げ時間はさらに制約を受ける。この可能性は追跡衛星の能力により変わるが通常軌道アーケの2~3度におさえなければならない。この範囲を“launch window”とよぶが“launch window”は追跡衛星を目標衛星より一度低い軌道にのせておき適當な位相で高度を移動さすようにすれば大きくとれるようになる。

終端コースの誘導は地上から行なうのは不适当で追跡衛星と目標衛星間のお互いの探知と計算で行なわなければならない。誘導センサで距離、近接速度、方位角を測定しこれをもとに一定スラストのエンジンをon-off制御して近接させる。一例として距離70マイル、近接速度1,000フィート/秒で終端コース誘導をはじめ、距離500フィート、近接速度10フィート/秒にもってくる計算を行なっている。このために特殊なトランスポンダを開発し重量と消費電力を軽減をはかった。

距離が500フィートに近づくと結合誘導操作をはじめる。両衛星の方向を追跡衛星の指令に基づいて合せ、近接速度をさらにおしていく。距離と角度の補正は小さな姿勢制御用ジェットを用いて行なう。距離が5~10フィートになると給合機構を発動させる。この機構の作動順序は次のとおりである。

1. 両衛星をならべる。
2. 近接距離で衛星を結合する。
3. 最初の接触における結合エネルギーを吸収する。
4. はねかえりのエネルギーを吸収する。
5. 両衛星を密着させる。
6. 使命に必要な機構を接合する。

結合には側面同志をあわせるside-to-side結合と長軸方向にあわせるend-to-end結合がありそれぞれ長短をもっている。結合

の方向には種々考えられるがここでは結合用のチューブを膨張させて目標衛星内にさしこみ爆発性ボルトでとめる方法、チューブの先にマグネットをつけて結合させる方法を紹介している。

(鎌倉製作所 三輪進訳)

## コヒーレントな光—科学の新天地

Research & Development: Coherent Light-A New Tool For Science (Westinghouse Engineer, Vol. 22, No. 4-5, July-Sept. 1962, P. 112)

1960年8月アメリカHughes社でT.H.Maimanらがレーザ(Light Amplification by Stimulated Emission of Radiationの略語)の発振に成功したのが、人類にとってその起源以来恩恵をこうむってきた電磁波である「光」をコヒーレントな波、单一の周波数で正弦波状に規則正しく変化する波、として得た最初であった。

原子や分子内の電子は量子論により説明されているようにとびとびのエネルギー状態しかとれない。

$$E_2 - E_1 = h\nu$$

$h$ ; プランクの定数

$\nu$ ; 電磁波の周波数

なる条件を満たす電磁波を当てると、電子は  $h\nu$  なるエネルギーを吸収して低いエネルギーレベル  $E_1$  から高いレベルへ上がるがまた逆に同じ確率で周波数  $\nu$  なる電磁波を放出して、レベル  $E_2$  から低いレベル  $E_1$  に下がることもできる。したがって  $E_2$  の電子が  $E_1$  の電子よりも数が多いければ、電磁波の増幅が可能になる。 $E_2$  電子が  $E_1$  電子よりも数が多い状態をポビュレーションの反転という。その方法には第3のレベルを使う基底状態動作と、第3および第4のレベルをも使う励起状態動作との二つの方法があり、後者の方が励起エネルギーが少なくてすむ利点がある。初めてレーザの発振に成功したのは図2のような3レベルのルビーランプにおいてであった。3旋状のラッシュランプから出る強い光によりルビーのクロームイオンの電子は第3のレベルを通じて  $E_2$  に集りポビュレーションの反転を起し、自然に  $E_1$  に落ちるとき出る光がルビー棒の両端の反射板の間を往復する間に誘導放出を起し遂に発振がビルドアップし片方の半透明反射板からルビー棒の軸方向に強力な光ビームが出

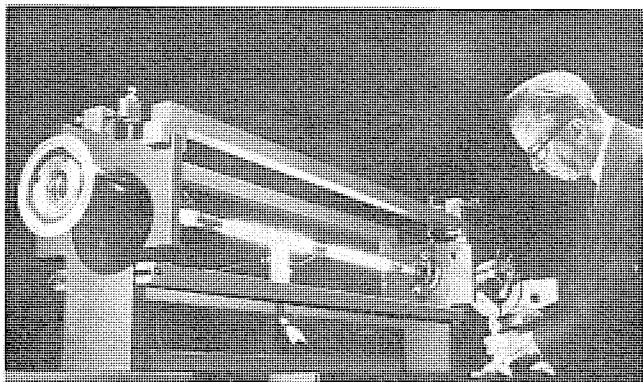


図1 軍事通信およびレンジングへのヘリウムネオングスレーザの応用研究

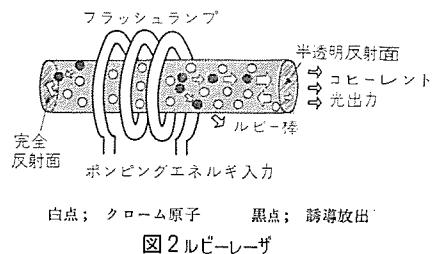


図2 ルビーレーザ

る。(誘導放出とは先に放出とのみ書いたような現象である。)

固体レーザの材料は鋭いケイ光を発し広い吸収帯を有する遷移金属、ランタニド、アクチニドのイオンを適当なホスト結晶にドープしたものが種々研究されている。液体レーザはまだ成功していないが、固体レーザと原理的には同じである。

ガスレーザは原子相互の衝突による励起、分子の解離による励起など固体レーザと異なる方法で励起している。

レーザ光は非常に小さなスポットに集光でき  $10^9 \text{ W/cm}^2$  という値(太陽光は地上で  $0.1 \text{ W/cm}^2$ )が得られており精密溶接などに用いられる。また直径  $2.5 \mu$  のレーザ光は月まで伝播してもわずか30kmしか広がらない。これは大きなチャネルキャパシティと相まって超多重宇宙通信に有用である。

レーザ材料、出力、周波数、効率など研究すべき問題は山積しているが、レーザは非常に多くの可能性を持っている。

(研究所 伊東克能訳)

## 96,000 Mcにおける最初のメーザ

Technology in Progress: First 96-kilomegacycle Maser. (Westinghouse Engineer, Vol. 22, No. 4-5, July-Sept. 1962, P. 128)

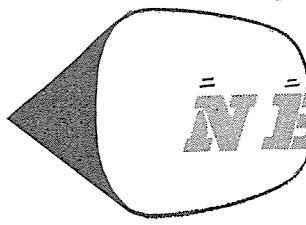
ポンピ周波数が、ただの 65 kMc でもって動作する 96 kMc メーザが、ウェスチングハウス社とライトパーション基地の空軍電子技術研究所との契約により開発された。これは、このような高い周波数で完成された最初のメーザ原理によるマイクロ波增幅である。また、低い周波数によるポンピングが、周波数比のはなはだ大きいところで成功した最初でもある。利得は約 10 dB が得られたが、雑音指数 2 dB 以下のところでさらに大きい利得が得られるものと期待されている。

新しいポンピングの技術は、信号周波数より低い周波数でのポンピ特性をもった反転(inversion)を得るために、五つのパラメトリックスピンドルエネルギー準位を使用している。その結果、ミリメートル波のメーザの動作周波数は、ポンピ源の周波数の制限を受けなくなった。従来の他のメーザは、低雑音の増幅を行なうために、動作周波数の2倍もの周波数でポンピしなければならないのが普通であったのに比べ、大きい進歩である。

この 96 kMc メーザは、絶対温度 2 度で動作し、鉄をドープした酸化チタン(ルータイル)を能動メーザ物質として使用している。

このメーザの用途としては、電波天文学、レーダ、宇宙通信などがある。

(無線機製作所 渡部 優訳)



# ニュース FLASH!

## ■ 三菱電機スカイリング広告塔ランダム点滅制御装置完成

今春1月13日開館した三菱電機スカイリング広告塔の点滅方式は、あらかじめ決められた順序どおりに、色と模様が変わるプログラム点滅と、次の時間に何色が点滅するかはまったくランダム(不規則)であるランダム点滅とをくり返すという新しい方式が採られている。

このたび無線機製作所で完成をみたランダム点滅制御装置「RANDOM GENERATOR」は、このランダム点滅を指令、制御するもので、ランダム信号源として、一般に考えられる乱数発生やホワイトノイズではなく、音声信号を用いている。広告塔の変化色は、赤青白黄の4色であるが、これらをランダムに点滅するのに、この装置では次のように行なう。すなわち、プログラム点滅の一周期が終った瞬間、音声信号をサンプリングし、高低二つの帯域フィルタを通して、高低二つの周波数成分をとりだす。これに対応して、独立に基準電圧を定め、それとの大小により、おのの二つ、すなわち合計四つに分類する。結局、音の状態は、この四つの状態のどれかに分類されることになる。四つの出力リレーがこれに対応しており、そのうち一つが動作する。一定時間、そのまま持続し、次のプログラム点滅に移ると、回路はリセットされる。

この装置は、音声信号源として用いるラジオ、レコードプレーヤ、マイクロホンとともに、スカイリングの6階に展示されており、出力リレーが屋上の電力用リレーに接続される。

高低二つの周波数に対応する基準電圧値は、おののの、独立に可変で、四つの状態の確率が等しくなるよう調整できるが、信号源として、どんな音声がでているかにより、おののの確率が左右される。四つに分類された音の状態は、次の色に対応している。

- (1) 高い周波数が強く、かつ低い周波数も強い……青
- (2) 高い周波数が強く、かつ低い周波数が弱い……黄

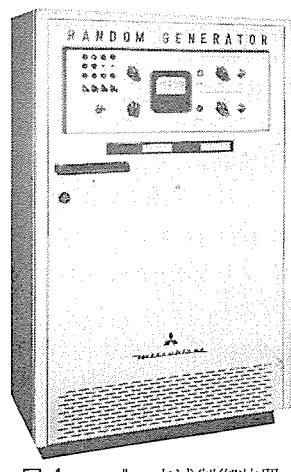


図1 ランダム点滅制御装置



図2 点灯中のスカイリング

(3) 高い周波数が弱く、かつ低い周波数が強い……赤

(4) 高い周波数が弱く、かつ低い周波数も弱い……白

以上のように、この装置は、動作原理は簡単で、装置自体も簡易であるが、雑音により誤動作しないよう考慮が払われ、昼間も来館者のため、室内モニタを点滅させる関係上、一種のオン・ライン装置とみなし、故障対策などについても、特別に考慮している。

使用電力500kWの広告塔をランダムに点滅することは、いまだ他に例を見ず、斯界の注目をあびているが、稼働状況は良好で、夜の銀座を美しく色どることに一役買っている。

## ■ 新しい高速度半導体スイッチ2種

### —低圧PNPNと光スイッチ—

すばらしく速く、使いやすい負性抵抗を目標として、2種類のスイッチングダイオードが完成された。その一つは、低圧PNPNとも呼ぶべきものであり、他は光スイッチダイオードである。

低圧PNPNとは、低いターンオン電圧をもったPNPN形の負性抵抗ダイオードである。トランジスタが誕生してから十余年間に、各種の負性抵抗装置が案出されてきている。その数多くの中から最後まで残るものは、きわめてスイッチング速度が速いか、または、その特性がきわめて優秀であるかの特長を持つものである。前者の例はエサキダイオードであり、後者にはPNPNスイッチがあげられる。エサキダイオードは、その速度の点では、スイッチング速度0.1nS以下ともいわれ、他の追従を許さない。しかし、その動作電圧電流域が小さいこと、2方向性であることなどは、使用に際して不便を感じることが多い。いっぽうPNPNスイッチは、その静特性がきわめて優秀であるものの、スイッチオンする電圧が、従来数十

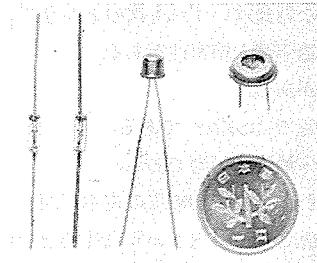


図 1

V 以上であることが、デジタル 素子としては非常な欠陥であった。低圧 PNPN は、そのベース領域の不純物分布や広さの設定に新しい工夫がなされた結果、低い ターンオン 電圧、すぐれた静特性、非常に速い スイッチング 速度を持たすことに成功したものである。現在 ターンオン 電圧  $V_0$  は、 $V_0=3\text{ V}$ ,  $8\text{ V}$ ,  $12\text{ V}$  の 3 品種があり、図 2 に  $V_0=3\text{ V}$  の素子の 静特性を示す。これらの スイッチング 速度は、負荷  $200\Omega$  に対して全 スイッチング 時間 (Delay+Rise+fall+recovery) は  $30\sim10\text{ nsec}$  ( $1\text{ nsec}=10^{-9}\text{ sec}$ ) である。もちろん、トリガ の方法・回路条件その他でこの値は変わるが、現在これにはほぼ匹敵する速度をもつのは、エピタクシャル プラナートランジスタ のある種のものである。通常の メサトランジスタ では、 $80\text{ nsec}$  くらいで、大部おそい。この素子の スイッチング 速度は、現在なお上昇を計りつつあり、全 スイッチング 時間数 ナノセカンド まではいくものと期待されている。実際の回路では、配線の長さなどから来る制約もあって、クロック 数百 Mc は限界であろう。したがって、この素子は、きわめて広範囲に使用しうるだけの性能をもっているわけである。また OFF 時には、ターンオン 電圧の 80% で数  $\mu\text{A}$  以下、ON 時には  $10\sim20\text{ mA}$  max の電流を流しうる。

この素子は、広く デジタル 論理回路に使用しうるであろう。たとえば、トランジスタフリップフロップ では、その速度を上げようとするとかなり複雑な回路になるが、この素子では、非常に簡単になる。また電子交換のようなものに広く使用されうるであろう。コンピュータ の メモリ 駆動回路に、その高速大電流をかわれて使用されている。ブロッキング 発振器や計数回路も簡易化が容易に行なうことができる。

光 スイッチ とは OFF 時  $200\text{ V}$ 、数  $\mu\text{A}$  以下の状態が、適当な光量の光 パルス により、ON 状態に移行し、残留電圧  $1\text{ V}$  以下で、 $10\sim20\text{ mA}$  の電流を流すものである。普通の フォトランジスタ や硫化 カドミウムセル と違い、一度 ON にすると、適当な方法で電流を一度 シャンクしないと OFF にならない。スイッチオン している時の

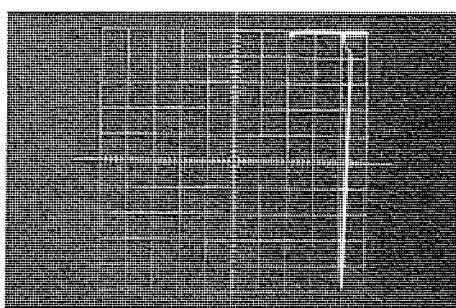


図 2

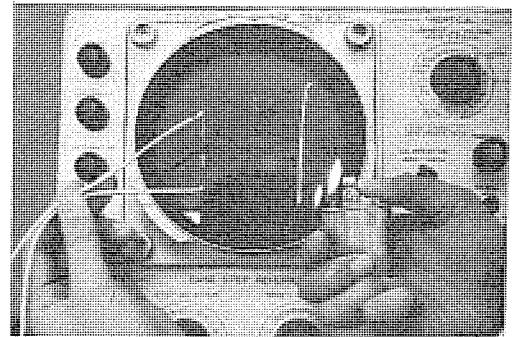


図 3

電流値は、必要ならば数 アンペア のものも製作可能である。光 パルス の計量的な特性については、まだ調査中のものも多少残っているが、光 パルス を与えてから ON になるまでの時間は、 $0.5\sim0.1\mu\text{sec}$  程度であり、マッチ や ライタ の火を数 センチ の位置に近づけるだけで オン する素子もできる。(図 3 参照)

この素子は、光 パルス と併用して、いろいろな機械の動作の自動制御に応用されよう。

#### ■ 自動車用 400 Mc 帯高利得アンテナ

このほど 400 Mc 帯車両無線用の垂直偏波水平面内無指向性高利得 アンテナ の 1 シリーズ が完成、写真はその一つを自動車に実装した状態である。従来の ホイップアンテナ の代わりにこの アンテナ を使用すれば通達距離を延ばすことができ、また通達距離が一定でよい場合には送受信機を従来のものに比べて簡単なものとすることができる利点がある。

この アンテナ の構造は、同軸 ケーブル を内蔵した約 3 分の 1 波長 の放射導体を垂直多段に積み重ね、そのつぎ目のところで同軸 ケーブル の内部導体と外部導体とを順次つなぎ換えてある。各放射導体は丈夫な プラスチック によって支持されるとともに プラスチックチューブ によって被覆され、さらにその表面は耐候性塗料によって保護されている。自動車の屋根、緩衝器などに垂直に取り付けて用いる。

電気性能は表のとおり、最大の特長は、広い周波数範囲にわたる



自動車の緩衝器に取り付けた 400 Mc 帯高利得 アンテナ

### アンテナの主要電気性能

項目	アンテナ	#1 (長さ 1.25 m)	#2 (長さ 0.7 m)
周波数		340.7 Mc および 363.0 Mc	340.7 Mc および 363.0 Mc
入力電圧定在波比 (50 Ω 同軸給電線に対して)		1.5 以下	1.5 以下
指向特性	垂直偏波無指向性	垂直偏波無指向性	
判得	半波長ダイポールアンテナに対して	3 dB	0.7 dB
	従来のホイップアンテナに対して	約 4 dB	約 2 dB

り電波の最大放射方向が水平を向いていて高利得が保たれることと、付加整合器を用いることなく送受 2 周波数共用ができるこことである。

### ■ 電車用電磁油圧ブレーキ装置

乗客輸送を使命とする電車においては、安全で確実なブレーキ装置を備えることが保安上、絶対的な条件であることはいうまでもない。

とくに、最近のように電車が高性能・高速化するにつれて、ブレーキ装置の占める重要度は実に大きく、信頼度とともに性能的にも、構造的にも一段の飛躍向上が望まれている。

幸い、当社は発電ブレーキを主体とする電空併用ブレーキ装置や油圧装置などの製作実績を数多く有しているが、今回、国鉄当局のご指導をえて試作した電磁油圧ブレーキ装置は、最新の電子工学と油圧技術を巧みに応用し、制御の速応性と装置の小形量化を図ったもので、もとより発電ブレーキとの併用も可能であり、ブレーキ装置のエボックとして今後の実用化へ一層の拍車をかけることになろう。

試作した装置は、ポジション方式とサーボ方式と称する 2 方式で、それぞれのブロック構成図を図 1, 2 に示してある。

すなわち、いずれの方式も ATC 指令あるいはブレーキ弁扱いにより発生したパターン電圧と油圧検出器の出力電圧を比較し、両者が常に一致するよう制御する方式で、油圧制御にポジション式圧力制御弁を用いたものをポジション方式、サーボ弁を用いたものをサーボ方式と呼んでいる。

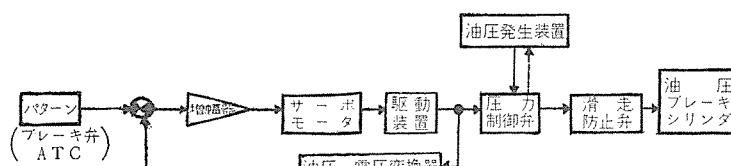


図 1 電磁油圧ブレーキ装置 ブロック構成図 (ポジション方式)

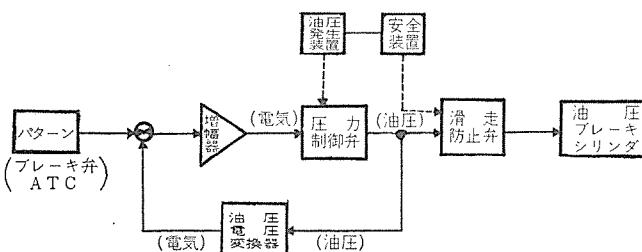


図 2 電磁油圧ブレーキ装置 ブロック構成図 (サーボ方式)

これらのおもな特長はいずれも次のとおりである。

- (1) 制御の速応性と精密性がある。
- (2) 安全性がある。
- (3) 小形軽量でコンパクトである。
- (4) 全電気・油圧式制御である。

このように、わが国でも初めての電車用油圧ブレーキ装置を試作試験し、制御精度 2% 以内という高性能を納め近く現車試験が予定されている。

### ■ 精密角度符号板十進表示装置

きわめて高い精度で回転角度を遠方伝達させる試みとして、近年急速に進歩したデジタル技術を導入し、回転角度の十進表示装置を研究試作完成した。

この装置はもっとも標準的に使用される形式として、300 度の回転角度を 1,000 の単位すなわち 0.1% の精度で十進表示するようにしてある。

特殊の交番十進符号板を透明なアクリル樹脂に写真焼付し、パターンの検出をマイクロランプおよびフォトトランジスタで光学的に行ない、その出力を増幅し、シミュット回路、フリップフロップ回路を通してレベルをそろえ、ダイオードマトリックス、AND、OR のトランジスタ論理回路により十進変換し、トランジスタスイッチを駆動して表示管に十進表示する。

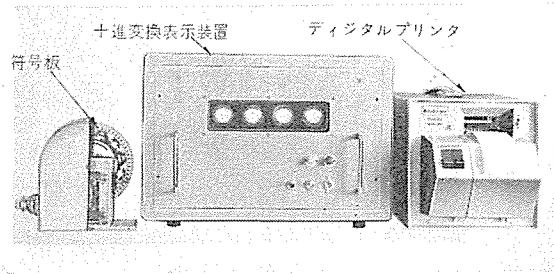
したがって検出は無接触であり、符号板回転時の速度が速くても、ブラシで接触する形のような損傷、摩耗の恐れがなく、またパルスを計数する方式のようなミスカウントによる誤差が入らず、途中の時間的経過は考慮の必要がなく、任意の希望の位置を十進表示し得る。

符号板パターンは独自の Unit Distance Code で Ambiguity の問題がなく、検出は一列だけでよい。また十進変換に必要なダイオード、トランジスタ論理要素の数が最小になるようパターンを選択してある。

電子回路は数字管駆動まですべてトランジスタ化され、電子管を使用していないので非常に小形にまとまっている。

300 度の回転角度が 0.1% の高精度で表示されるが、符号板の外径は 142 mm φ と小形である。

この装置の方式を用いれば、回転角精度を 0.01% あるいはそれ以上要求される場合でも、その要求に応じてビット数を増加させればよく、いかなる精度の要求にも応じうる。また定格回転角度に対する表示数を指定される



精密角度符号板十進表示装置

と、その数に合うよう パターン を選択すればよい。純電子的に表示動作を行なうから、一般に使われている アナログサーボ のような時間的遅れがない。表示管の表示数字を デジタルプリンタ で印字記録することもできる。またこの方式を拡張して純二進表示用に作成することも容易である。

このような形式の装置は計算機制御や データ 处理の A-D 変換器、レーダ などの回転体位置伝達、その他 ハカリ や種々の工業計測用に広く使用されることが期待される。

### ■ 大電流容量トランジスタの試作

トランジスタシリコン 制御整流素子は トランジスタ や ダイオード に続く新しい半導体素子として、最近の電子工業界において新たな応用分野を見出しそうとその用途が開かれている。トランジスタ の大きな特色の一つは、一般に半導体素子の主要な活躍分野として考えられている電子工業の分野ばかりでなく、重電機工業分野においても新しい用途が開拓されつつある。このような傾向に伴って、トランジスタ にはより大容量のものが要望されるようになり、各 メーカ の間でその実現にしのぎがけざされている状況にある。すなわち、ウエスチングハウス 社では、従来の 70A 級に続いて最近 150A 級（半波平均値）の新製品が発表されており、国内でもある メーカ で最近 200A の素子の試作が報ぜられている。このような情勢に対応して、当社においても CR100 形素子に続く新しい大容量素子の実現に研究を進めてきたが、最近 300A、500V という画期的な大容量素子の試作が完成した。

この新素子の最大の特長は、広面積の シリコン・ウェーファ を用い、実効接合面積を極力大きくとったことにある。すなわち、現在技術的に利用できる最大径の シリコン・ウェーファ を用い、しかも、製作法として従来の CR100 形素子と同様に、拡散と合金の併用法によっている。この方法は シリコン と電極との接着において、金拡散法によるものとちがって劣化のおそれが多い メッキ あるいは ハンダ を用いないから、安定な特性と長寿命が期待できる。しかし、その反面、平たんで均一な合金接合を必要とするから、技術的に困難点が多く、しかも、合金面積が増加するほどその困難性は累加する。今回の素子は、通常の整流素子をも含めて合金形接合として画期的な広面積のものであって、合金技術において困難視されていた面積の壁を破った点においても意義がある。

新素子の外装は写真に示すように磁器封止によったもので、キャップ形磁器を用いることにより ゲート 陰極取出し部分が簡素かつ確実なものに改善され、その上絶縁距離を増加させることができた。ベース は対辺距離 50 mm の六角形で、セラミック と フランジ との接着は従来どおり抵抗溶接によっている。導通時の順方向電流電圧特性は図 1 に示すものであって、広面積の特長を發揮してその抵抗はきわめて低く、損失少なく大電流に耐える。順方向阻止電圧  $V_{BO}$  ならびに、逆耐電圧は、広面積にもかかわらず、従来の CR100 とほとんど変わらない特性が得られた。とくに  $V_{BO}$  はその温度特性が通常の整流素子の逆耐電圧より悪く、ともすれば、低い温度で低下しやすい。いっぽう素子の電流容量を増大するためには、 $V_{BO}$  ができるだけ高い温度にまで保持されることが重要

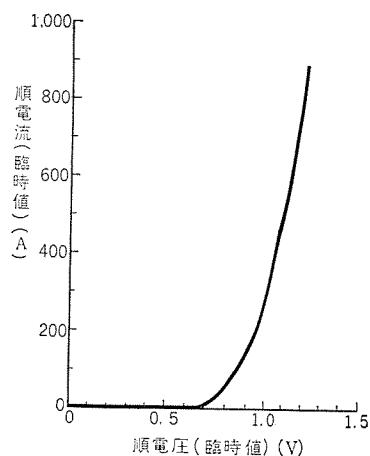


図 1 CR300 順特性

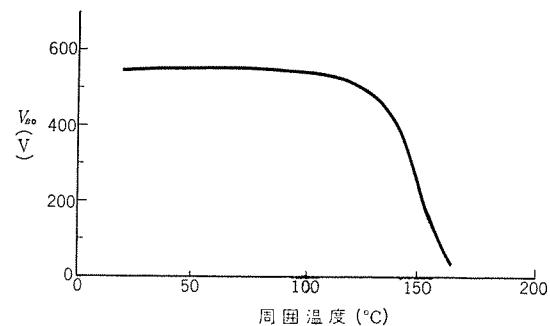


図 2 CR300  $V_{BO}$  の温度特性

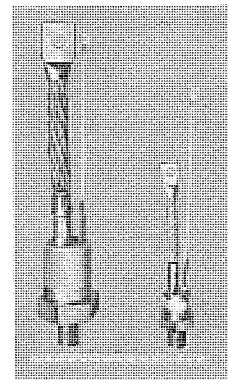
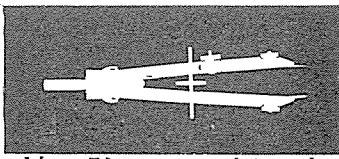


図 3 CR300 形素子 (左) 右は CR100A 形

な条件の一つになる。この温度特性の向上を一つの目標に取り上げて、研究を進めてきたのであるが、その結果 図 2 のようなきわめてすぐれた特性のものを得ることができるようになった。内部構造でとくに重要なことは ゲート の取り方である。陰極と ゲート とは同一平面内にあるから、電流容量を増大するためには、ゲートによって占められる部分の面積がなるべく少ないと望ましい。ゲート の面積をあまり削ると ターン・オン 特性が悪くなるから、その特性を阻害せず、しかも陰極面積ができるだけ大きくなるような構造が考えられている。ターン・オン 特性は、これ以外に、中間の ベース 層の厚み、不純物濃度などによっても影響を受けるが、これらの諸因子についても検討を行なった結果、新素子は電流容量が大であるにもかかわらず ターン・オン するための ゲート 入力を小にすことができた。



## 特許と新案

### 磁気消弧放電間隙装置

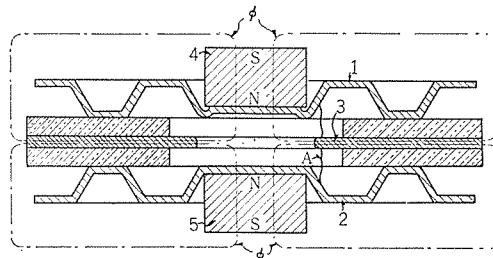
発明者 鎌田 隆好

避雷器の直列放電間隙などに用いられる放電間隙装置では、発生アーケーによる電極の局部加熱を防ぎ、続流シャンク特性を向上させるため、電極の間に発生したアーケーをこれと直角に交わる磁束によって駆動し消弧する、いわゆる磁気消弧が行なわれている。この発生アーケーの駆動力は発生アーケーと鎖交磁束とがつくる角度の正弦値に比例するから、効果的なアーケーの駆動を行なうには常に発生アーケーと磁束とが直角に鎖交する必要がある。

この発明は、電極(1)(2)の間に介在して発生アーケー(A)を分割し発生アーケー(A)に直角の方向に延びる中間電極(3)を磁性体とし、これを駆動磁束( $\phi$ )の通路として用いるようにしたもので、発生アーケー(A)と鎖交磁束( $\phi$ )とを常に直交状態に保って、アーケー(A)の駆動を効果的に行なうことができる。

永久磁石(4)(5)による駆動磁束( $\phi$ )は磁性体からなる中間電極(3)を流通し、発生アーケー(A)は紙面と直角方向に駆動される。

(特許第 287621 号) (竹中記)



### 赤外線気体分析装置

考案者 安東 滋・村西有三

この考案は高選択度の赤外線分析装置に関するもので、図1に示すように、同一赤外光源(1)からの赤外線を反射器(3)(8)および(12)によって(2)(7)(11)の三つの通路に分け、これらの三つの通路の赤外線を図2に示すような多数の扇形窓(16)(18)(20)を有する回転切換器(14)によって切り換えて、高選択度の赤外線気体分析を行なおうとするものである。すなわち、図2の回転切換器(14)の $\frac{2}{3}$ 回転の期間中は、窓(16)(18)によって第1の通路(2)と第2の通路(7)が共鳴形検知器(22)の共鳴周波数で切り換え、残りの $\frac{1}{3}$ 回転の期間中は窓(20)によって第3の通路(11)が上記共鳴周波数で断続される。補償気そう(4)試料気そう(5)干渉気そう(6)の第1の通路(2)を経て検知器(22)に投射される赤外線と、増感気そう(9)試料気そう(10)干渉気そう(6)の第2の通路(7)を経て検知器(22)に投射される赤外線の被検知気体の吸收赤外線波長帯域におけるエネルギーの差は、上記試料気そう(5)(10)中の試料気体の被検知気体の濃度によってのみ変わる。したがって上記第1の通路、第2の通路の赤外線束の切換周波数に共鳴

した検知器(22)中ではその中の被検知気体による赤外線吸収が交互に行なわれ、上記エネルギー差の大きさが音響出力の大きさとなり、これをマイクロホン(25)から電気的出力として取り出す。この出力を增幅器(26)を経てゲート回路(30)に導入する。赤外線吸収がまったくないか、あるいは定まった吸収しか行なわない気体を充てんした標準気そう(13)の第3の通路(11)を経た赤外線が検知器(22)にその共鳴周波数で断続されて投射され、標準となる大きさの音響出力がマイクロホン(25)から電気的出力として取り出されて、増幅器(26)を経てゲート回路(30)に導入される。ゲート回路(30)では、第1、第2通路の切り換えによる出力と、第3の通路の断続による出力とが、ランプ(28)光電管(29)などによる切換位相検出器(27)からの同期信号により切り換えられて、別々の出力回路(31)(32)に分離して取り出され、商導出回路(33)により上記両出力の商を取り出し、その大きさを指示回路(34)にて指示させる。赤外光源の変動、増幅器の増幅度の変動などによる影響は上記両出力に等しく影響するから、それらの商値は上記の影響を完全に補償した出力となる。このようにしてこの考案では3通路方式を適用しているため選択率がきわめて優秀であり、また直接指示回路で指示しているため、従来の光学クサビを使用するものに比べ構造がきわめて簡単となり、その上分析量の変化に対する測定値の応答速度を非常に速くすることができるなどの利点

を有している。

(実用新案登録第 567436 号) (葛野記)

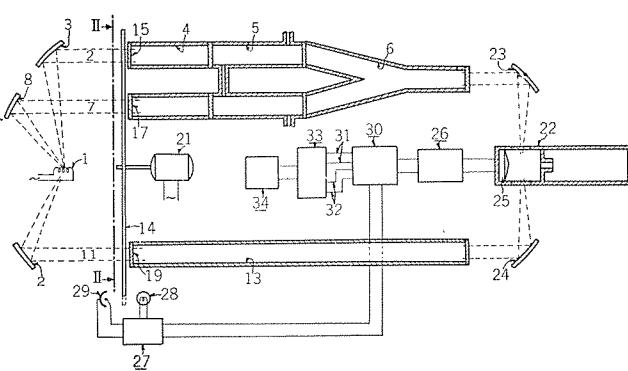


図 1

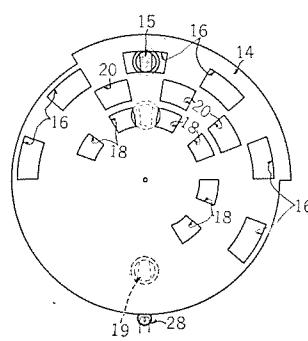


図 2

最近における社外講演一覧

年月日	主催または開催場所	演題	講演者	所属場所
37-11-11	電気関係学会関西支部連合大会	内部断路器付高圧空気シャ断器	潮 恒郎	伊丹
37-11-11	電気関係学会関西支部連合大会	36 kV 1,000 MVA 三相屋外用空気シャ断器	森岡 昭二	伊丹
37-11-11	電気関係学会関西支部連合大会	リクローザとその適用	林 幸平	伊丹
37-11-11	電気関係学会関西支部連合大会	避雷器汚損試験時のガイ管汚損状況に関する一考察	永井 信夫	伊丹
37-11-11	電気関係学会関西支部連合大会	保安用自停装置	北岡 隆	伊丹
37-11-11	電気関係学会関西支部連合大会	電気車滑走防止装置	白庄司 昭	伊丹
37-11-11	電気関係学会関西支部連合大会	特殊繊維絶縁材料	白井万次郎	伊丹
37-11-11	電気四学会関西支部	記号化 プログラムシステム MAMA	吉江 高明	研究所
37-11-11	電気四学会関西支部	2相 サーボモータの静止トルク 周波数特性	前川 善六	研究所
37-11-11	電気四学会関西支部	エキサイトロン 負荷運転中の励弧 アークの平均持続時間	池田 和郎	研究所
37-11-11	電気四学会関西支部	変圧発電機のヒートサイクル 時のコロナ特性	川上 剛	研究所
37-11-11	電気四学会関西支部	窒素中におけるコロナ放電の特異性	田畠 則一	研究所
37-11-11	電気四学会関西支部	固体絶縁物の気中沿面放電	川根 清	研究所
37-11-11	電気四学会関西支部	自動電圧調整器を有する同期発電機の同期化および制御トルク係数	林 重雄	研究所
37-11-11	電気四学会関西支部	負荷特性と過渡安定度	芝滝 寿宏	研究所
37-11-11	電気四学会関西支部	火力発電所計算機制御用コンパイラ	外山 守城	研究所
37-11-11	電気四学会関西支部	400 c/s サーボ 乘算器特性試験	荒木 忠夫	研究所
37-11-11	電気四学会関西支部	負荷ガス中のコロナ劣化	平林 庄司	研究所
37-11-11	電気四学会関西支部	真空スイッチの暗流に対する一考察	伊藤 利朗	研究所
37-11-11	電気四学会関西支部	真空スイッチの高電流傾斜に対するシャ断特性	大倉 敏幹	研究所
37-11-11	電気四学会関西支部	真空スイッチにおける陰極点の寿命とアーカ電圧	高見 紀二	研究所
37-11-11	電気四学会関西支部	SF <sub>6</sub> 並列アーカの高速コマ取撮影	宮本 紀男	研究所
37-11-11	電気四学会関西支部	低圧気中シャ断器の消弧現象	八代 稔穂	研究所
37-11-11	電気四学会関西支部	磁気変調器の動作解析	山崎 英藏	研究所
37-11-11	電気四学会関西支部	制御巻線に並列容量を挿入した磁気増幅器の伝達特性とその効果	赤松 昌彦	研究所
37-11-11	電気四学会関西支部	SCR 磁場プレス電源	今出 昭彦	研究所
37-11-12	日本電気技術者協会	高圧電動機の保護遮断器	三上 一郎	神戸
37-11-15~16	東京電力銀座支社	配電機技術説明会	永井 信夫	伊丹
37-11-15~16	東京電力銀座支社	変成器、ノーヒューズブレーカ 技術説明会	高野 直治	福山
37-11-16	電気四学会関西支部	電力用 Si 整流素子の非破壊試験	岡 久雄	研究所
37-11-17	早稲田大学	工場におけるIEとエンジニアリングエコノミ	高田 真藏	本社
37-11-17	通信学会	振幅比位相差可変形複素数励振用ハイブリッド回路	喜連川 隆・武市 吉博	研究所
37-11-17	通信学会	4GC, 6GC 共用 1/4 波長板	喜連川 隆・立川 清兵衛	研究所
37-11-17	通信学会	5GC 位相調整器用反射形無限移相器	喜連川 隆・中原昭次郎	研究所
37-11-18	通信学会	パラメトリック 増幅器の安定性	喜連川 隆・白幡 潔	研究所
37-11-18	通信学会	立上り可変 パルス発生器の試作およびそれによる強磁性薄膜記憶素子の試験	喜連川 隆・武富 大児・立山 茂	研究所
37-11-18	通信学会	列車用指向性埋込み形アンテナ	喜連川 隆・前田 良雄・蒲生 容仁	研究所
37-11-18	通信学会	広帯域 ストリップ 線路 T サーキュレータ	喜連川 隆・水沢 不雄	研究所
37-11-19	日刊工業新聞社	緩衝包装方法	喜連川 隆・中原昭次郎	研究所
37-11-19	通信学会	ダイオード・トランジスタ NOR-OR	喜連川 隆・紅林 秀都司	研究所
37-11-19	第5回自動制御連合	2容量プロセスにおける相互干渉の影響	堀 直昌	本社
37-11-19	通信学会	パラメトリック 増幅器のポンプ回路の改善	中塚正三郎・喜連川 隆	研究所
37-11-19	第5回自動制御連合	火力発電所計算機制御用コンパイラ	松原 要	研究所
37-11-19	真空協会	遠心力による排気理論	吉山 裕二	研究所
37-11-19	火力プラント懇談会	タービン発電機最近の問題	喜連川 隆・白幡 潔	研究所
37-11-19	火力プラント懇談会	火力プラント用データ処理装置	鳥取 浩	研究所

## 次号予定

三菱電機技報 Vol. 37 No. 4

- ベトナム共和国 ダニム 第一発電所向け 4×4,500 kVA 水車発電機
- 中国電力新徳山変電所納め配電盤
- 低圧屋外用空気切替器
- 最近の送電線保護装置
- トランジスタ化移動用 400 Mc/FM 無線装置
- 自動車用 400 Mc 帯高利得アンテナ
- 航空機用超短波無線装置
- 陰極無絶縁形 エキサイトロン
- 強磁性蒸着薄膜の試作
- 單アドレス 計算機における命令のひん度
- 大形焼結 ブロワ
- 油浸 プレスボード の耐コロナ性
- 固体試料分析用二重吸光質量分析器 (II)
- クロムステンレス 鋼羽根車のロウ付
- エナメル線の熱劣化 (2)
- 高温 プラズマ 発生用環状放電設備のその工学的諸問題

## 三菱電機技報編集委員会

委員長	小倉 弘毅
副委員長	宗村 平
常任委員	安藤 安二
〃	北川 和人
〃	小堀 富次
〃	高井 得一郎
〃	中野 光雄
〃	馬場 文文
〃	山田 栄一郎
委員	岩原 二郎
〃	大野 寛孝
〃	片岡 高示
〃	樋本 俊弥
〃	篠崎 善助
〃	堀真 幸
〃	前田 祐樹
〃	向井 德樹

(以上 50 音順)

昭和 38 年 3 月 22 日印刷 昭和 38 年 3 月 25 日発行  
「禁無断転載」定価 1 部 金 100 円 (送料別)

### 編集兼発行人

東京都千代田区丸の内 2 丁目 12 番地 小倉 弘毅

### 印刷所

東京都新宿区市谷加賀町 1 丁目 大日本印刷株式会社

### 印刷者

東京都新宿区市谷加賀町 1 丁目 高橋 武夫

### 発行所

三菱電機株式会社内 「三菱電機技報社」  
東京都千代田区丸の内 2 丁目 12 番地 (三菱電機ビル内)  
(電) 東京 (212) 大代表 6111

### 発売元

東京都千代田区神田錦町 3 の 1 株式会社オーム社書店  
電話 (291) 0915・0916 振替東京 20018

本社	営業所	研究所	製作所	工場	所在地
					東京都千代田区丸の内 2 丁目 12 番地 (三菱電機ビル内) (電) 東京 (212) 大代表 6111
東京商品営業所					東京都千代田区丸の内 2 丁目 12 番地 (三菱電機ビル 3 階) (電) 東京 (212) 大代表 6111
大阪営業所					大阪市北区堂島北町 8 番地 1 (電) 大阪 (312) 大代表 1231
大阪商品営業所					大阪市北区堂島北町 8 番地 1 (電) 大阪 (312) 大代表 1231
名古屋営業所					名古屋市中区広小路通り 2 の 4 (電) 本局 (23) 大代表 6231
〃 商品部					名古屋市中村区広井町 3 丁目 88 番地 (名古屋ビル内) (電) 名古屋 (56) 大代表 5311
福岡営業所					福岡市天神町 58 番地 (天神ビル内) (電) 福岡 (75) 代表 6231
札幌営業所					札幌市北二条西 4 丁目 1 番地 (北海道ビル内) (電) 札幌 (6) 大代表 9111
仙台営業所					仙台市大町 4 丁目 175 番地 (新仙台ビル内) (電) 仙台 (2) 代表 6101
富山営業所					富山市総曲輪 490 の 3 (明治生命館内) (電) 富山 (3) 代表 3151
広島営業所					広島市八丁堀 63 番地 (昭和ビル内) (電) 広島 (2) 4411~8
高松営業所					高松市寿町 1 丁目 4 番地 (第一生命ビル内) (電) 高松 (2) 代表 50214416 (直通)
小倉出張所					北九州市小倉区京町 10 丁目 281 番地 (電) 小倉 (52) 8234
静岡出張所					静岡市七間町 9 番地 10 (電) 静岡 (53) 代表 9186
岡山出張所					岡山市上石井 174 番地 (岡山会館 4 階) (電) 岡山 (4) 0331~2
長崎出張所					長崎市江戸町 30 (電) (2) 0293
金沢出張所					金沢市田丸町 55 番地 1 (電) 金沢 (3) 6213
研究所					尼崎市南清水字中野 80 番地 (電) 大阪 (481) 大代表 8021
商品研究所					鎌倉市大船 782 番地 (電) 大船 (6) 代表 3131
神戸製作所					神戸市兵庫区和田崎町 3 丁目 (電) 兵庫 (67) 代表 5041
伊丹製作所					尼崎市南清水字中野 80 番地 (電) 大阪 (481) 8021 伊丹局 代表 2481
長崎製作所					長崎市平戸小屋町 122 番地 (電) 長崎 (3) 代表 3101
名古屋製作所					名古屋市東区矢田町 18 丁目 1 番地 (電) 名古屋 (73) 代表 1531
福岡製作所					福岡市今宿青木 690 番地 (電) 福岡 (88) 代表 0431
福山製作所					福山市沖野上町 6 丁目 709 番地 (電) 福山 (2) 代表 2800
姫路製作所					姫路市千代田町 840 番地 (電) 姫路 (23) 大代表 1251
相模製作所					相模原市小山字久保 224 の 224 (電) 相模原 (7) 代表 3231~3241
静岡製作所					静岡市小鹿 110 番地 (電) 静岡 (3) 0141~0145
中津川製作所					中津川市駒場 928 番地 2 (電) 中津川 (2121~8
和歌山製作所					和歌山市岡町 91 番地 (電) 和歌山 (3) 代表 1275
大船製作所					鎌倉市大船 800 番地 (電) 大船 (6) 代表 2121
郡山製作所					郡山市字境橋町 1 番地 (電) 郡山 (2) 1220~1223
群馬製作所					群馬県新田郡尾島町大字岩松 800 番地 (電) 尾島 270 番太田 3981 番地
無線機製作所					尼崎市南清水字中野 80 番地 (電) 大阪 (481) 大代表 8021
北伊丹製作所					伊丹市大鹿字主ヶ池 1 番地 (電) 伊丹 大代表 5131
鎌倉製作所					鎌倉市上町屋 325 番地 (電) 大船 (6) 大代表 4141
京都製作所					京都府乙訓郡長岡町大字馬場小字園所 1 (電) 高槻 (5) 1607 神足 401
相模製作所					東京都世田谷区池尻町 437 (電) 東京 (414) 代表 8111
世田谷工場					東京都世田谷区池尻町 305 (電) 東京 (421) 4783
鎌倉製作所					札幌市北二条東 12 丁目 98 番地 (電) 札幌 (2) 3976



近年精密機械工業や電機工業の進歩とともに機器の小形化と品質の高度化は当社合金製品に対して高度の特性が要求され、その傾向は年々増えている。板の厚みにおいても板厚許容差は、 $1/100\text{ mm}$  台から  $1/1,000\text{ mm}$  台というシビヤな要求となってきており、高性能な圧延機が必要となり、西独 Sundwiger 社より購入し 37 年 3 月に設置した。なおこの圧延機を駆動する電機品はすべて当社製のものを供用している。

この圧延機は 18 本の中間ロールとバックロールでワークロールをささえているためにロールの直角方向および上下方向の逃げが非常に小さく、またハウジングの構造ががんじょうにできているので、機械的剛性が大きく板厚精度が良い。

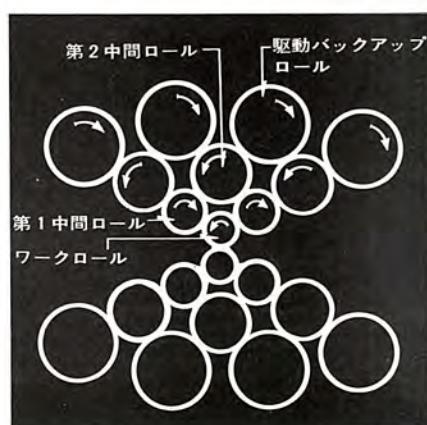
#### ■仕様

品名	ローナ式 20 段可逆冷間圧延機
発明者	Dr. W. Rohn
圧延機最大幅	200 mm
圧延機の厚さ	0.025~1.5 mm
コイルの最大単重	850 kg
リール直径	400 mm $\phi$
許容コイル外径	950 mm $\phi$
最大圧延速度	200 m/min
最大圧下圧力	35 t
巻取機による張力	40~3,500 kg
製品厚み精度	$\pm 0.003\text{ mm}$ ( $\pm 0.025\text{ mm}$ 厚さにおいて)
圧延油量	200 l/min
厚み計	Solex 製空気マイクロメータ 2 台 ( $1/1,000\text{ mm}$ 目盛)
圧下力計	抵抗線ヒズミ計

主圧延用電動機 直流 100 kW, 6 P  
形式 CS-KP, 回転数 600/1,200 rpm  
巻取用電動機  
高, 中張力用 65 kW  $\times 2$  台  
低張力用 18 kW  $\times 2$  台  
ロール  
(1) ワークロール 25 mm  $\phi$  2 本  
(2) 第 1 中間ロール 50.5 mm  $\phi$  4 本  
(3) 第 2 中間ロール 94, 95.5 mm  $\phi$  6 本  
(4) 駆動バックアップロール 164.9 mm  $\phi$  8 本

製造者 西独 Sundwiger Eisenhütte  
(機械関係)  
三菱電機株式会社(電気関係)

#### ●当社相模製作所に新設したローン式 20段可逆式冷間圧延機



20段圧延機ロール組立断面図



社会と企業を結ぶ PR 施設…  
三菱電機スカイリング