針布線の錫鍍金と電解研磨⁽¹⁾

(昭和24年3月22日受理)

山 本 光⁽²⁾
今 西 正 一⁽³⁾

緒 言

過去の廢棄針布を統計的に考えるとこれらは基布中又はゼラチン糊の部分に於ける脱針に依るものである。ゼラチンの吸濕性に依るのか、基布自身の平衡水分に依るのか、毛細管腐蝕に依つて錆るのか、何れにしても疲労現象と相俟つて脱針するに至るものと想像される。従て昔の「ピーク」の如く錆に対して抵抗力の大なるものは壽命が大で有る事は考えられる。

吾人は更に針布線機が疲労に対して更に強くしかも腐蝕に対する抵抗力を大とするならば其の壽命は非常に永くなると思う。

未來に於て高電圧を利用して梳棉作用を行つてゐる時に於ては此の事を考えるのも無駄ではなからう。

I 針布と疲労現象

針布は使用中は絶えず弾性的変形を受けている斯る條件の下では其の材料の強さは静的試験に依る破壊強度とは非常に異つてくる。即ち材料に荷重を掛けたり取去つたりすると其の破壊強度よりは著しく低い應力で壊れるものである。今梳棉中に於ける針布の各々の針の最大應力を $\sigma_{\max}$ 、最小應力を $\sigma_{\min}$ とすると應力範囲は

$$S = \sigma_{\max} - \sigma_{\min}$$

其の平均應力は

$$\sigma_m = \frac{1}{2}(\sigma_{\max} + \sigma_{\min})$$

したがつて一般に変化する應力のサイクルは

$$\sigma_{\max} = \sigma_m + \frac{S}{2} \quad \sigma_{\min} = \sigma_m - \frac{S}{2}$$

となる。併し使用状態に於て針が何サイクルで変

化するか、 $\sigma_{\max}$ $\sigma_{\min}$ の價は其の時々状態に依つて異なる爲一定の数字で表はす事は不可能である。

針て起る應力は一般に基布の柔軟度及び其の組成、針の形状(側磨の程度も非常に大きくZ角部分に於ける丸み、半径の大小に依る應力集中程度等)により其の價が相当に変わるものである。

基布の柔軟度を考慮せざる時は歪と應力の關係は弾性力学的に求められるが、基布の柔軟及其の組成により力学的固定点が移動するが、その適当な計算方法が今考えられないから正確な式を求める事は出来ぬ。

應力と撓の近似的算式としては東京工大の石川章一氏は

$$\delta/S = \frac{3EI}{A^3F} \left\{ \delta_s \cos\left(\frac{x}{2} - x\right) + bccosx - bc(x+i+\phi) \right\}$$

と提唱されているが、これは長さAなる真直なる片持梁としての撓みを求め、此れに δ/S となる形状率を使用して眞の價に近づけようとされている。

針布の弾性即ち針頭に荷を受けた場合針頭の位置が変化し其の変位が梳棉作用の最も大きい要素である以上、側磨の形状も亦無視すべからざる大なる要素と考えられる。即ち側磨の大小によつてかなり撓み量が異なつたのである。(勿論Z角の所の丸味半径にも影響するが) 眞直な棒と考えるのと平等強さの棒と考えるのとでは其の撓み量も蓄積し得る歪エネルギー量も相当異なる。何れにせよ針の破壊は錆ない場合には疲労により錆た時には腐蝕疲労に依り破壊するものであるから吾人は疲労に対してより強く、しかも腐蝕に対してより良い材料を使用する事が賢明なりと言はね

(1) Tingilding or electric grinding of card wire.

(2) H. YAWAMOTO, 東亞針布株式会社工場長

(3) S. IMANISHI, 同研究課長

ばならぬ。

而して疲労及腐蝕に対しては非常に多くの要素に支配されて複雑である。実験に依れば鉄鋼材に対しては $(6\sim 10)\times 10^6$ サイクル程度で十分正確に疲労限界が定められるのであるから針布を数ヶ月使用して基布の所から折れなければ実地的な使用条件では疲労に対して破壊しないと言える。従つて我々が現在使用している線材と其の形状に於ては疲労に依る破壊は起らない。(焼が硬過ぎたり亦は傷の爲に應力集中をして壊れるのとは別に考えられたい)即ち針布の脱針は腐蝕疲労で有る、此所に於て防錆と壽命とが密接なる意義を有するに至るのである。

其れでは不銹鋼を使用すればと思われるが加工の難易と其の市場に於ける線材の生産性と経済的事情に依り今よりはより良い針布線材に急に移行する事は困難である。勿論疲労限界の高く耐蝕性耐磨耗性の大きな、しかも安價なる線材の研究に着手しているが急に変更する事は困難である。

従つて各針布会社も今の線材にて其の加工処理を変える事に依つて亦は錫鍍金或は電解研磨等の表面処理に依つて出来るだけ腐蝕を少くし最後は材質の変更に進まれるものと思われるのである。

我々は針布製作後梱包して数年後の開罐に際して錆て居らず、製作当時の如き美しき光沢を保持せしめんとするには梱包を科学的、物理的に完全なるものにすれば解決する事と思われる。

針が疲労に依つて破壊する時には基布の真中或は上面に至る間に其の部分の外周で一番應力が大となるから破壊は此の部分から起る。先づ周囲の点に亀裂を生じ其れが中心に向つて漸次進行する。表面仕上状態が悪くて孔溝等有る場合には應力が集中する爲に亀裂は此の應力の最も高い所に起る。此れを中心として次第に拡がつて破壊する。此の様な特殊な破壊機構に依るのであつて決して結晶性に依るのではない。

疲労に依つて結晶内に幾分の滑りを起す外には全然変化しない。

而して此れに腐蝕作用が伴う事に依つて著しく促進されるのである。針布は使用中に於ては尖端は絶えず棉と作用するから錆ないが一番應力の大きな部分は基布中に有つて、しかも其の平衡水分

の存在ゼラチン糊の吸濕性、時には毛細管腐蝕等を惹起するから著しく悪条件中にある。

其れで現在針布線の防錆として考えらる鍍金法と今一つ表面の分子を非常に小さくする高度の研磨とこの両者に就て検討して見よう。針布線の鍍金として考えられる事はクローム、カドミウム、亜鉛、ニッケル、半田錫、銅鍍金等であるが其の内技術的、経済的に考察して採用されるものはカドミウム、半田、錫鍍金であらう。前記金属は自己の薄膜により鋼材の錆に対しては相当強度に防ぐ事が出来るが、残念乍ら技術的に完全なるものが出来ず線材の表面は「ザラ」付きが激しくなり点々として密着せざる部分が出来て、此の部分より尙一層其の触媒の爲に錆を促進する事があり又膜厚くなる時は線材が非常に細きものなれば其の鍍金層の金属がカドミウム錫等であれば其の脆さが大きく作用して甚だしく折れ易くなる。

殊に最も吾人の遺憾とする所は世界各國の針布が滑かな光輝ある針布線を使用して居るに不拘ず邦國製の針布のみが陳腐なる鍍金技術に依らずば防錆出来ざる様では一步も二歩も後退した事を海外に披露し技術の稚拙さを笑われるのではなからうか。

Ⅱ 使用中に於ける針布の針の 弾性と鍍金の關係

使用中に於ては針は絶えず弾性的変形をうける其の歪に依つて表面に生成する鍍金被膜を破り局部的に集中せる内力と電氣化学的作用とに依つて局部的腐蝕の素因を作り溝蝕を惹起する。而してこれに依つて生成する凹所は更に内力が集中して遂に此の箇所より破壊して脱針するに至るのである。

此れを試験する爲に錫、亜鉛、錫、カドミウム、磷酸鉄被膜等の処置を施せる針布に一日数十回の弾性的変形をさせ3% NaCl 溶液中にて腐蝕試験を行うと亜鉛(クロム酸処理したもの)鉛、錫、カドミウム磷酸鉄被膜の順であつた。

今針布線製造の見地より考えれば電氣鍍金は時間が非常に永くかゝり結局浸漬法に依るのが有利

であるが、総て一樣の厚さに密着せしめる事は非常に至難である。

Ⅱ 電 解 研 磨

鍍金が以上の理由を以て遠慮するとすれば今一つは研磨である。我社は創業以來研磨に付ては非常に苦心をしたのであるが、機械的の研磨法として一應は成功の域に達したが大なる設備と比較的コストが高く付く爲中止せり。元來針布線の如き細い物は機械的の研磨は非常に難かしいが最近電氣的の研磨法が提唱され夙に之れを採用し、初期の内は光沢も悪く取扱いも不慣れの爲、予期通りの物も出来ない爲種々苦心の結果漸く針布線に適合せる総ての條件も解決し爰に針布線に対する電解研磨法完成せり。

膚の滑かさ青みがかつた艶、今迄の伸線に対する附屬雜工作の省略等其の利益大なるものがあり膚の滑かな事即ち表面を機械的に研磨して緻細になしたと同様尙其れ以上の好結果が得られる。

表面が粗いと腐蝕され易くなる事は不銹鋼も研磨しなければ銹性を示さない事からも明らかである。一般に粗なる面には水分は凝縮し易く、したがつて平滑なる面に比して粗雑なる面には腐蝕が起り易い。其の表面に傷とか小孔の存在する部分には水分が永く保留し金属の研磨する事は腐蝕に対して重要な事である。而して伸線された儘では其の表面に條溝や傷が無数に存在して腐蝕され易い。したがつて電解研磨をなして鏡面光沢を呈せ

ば傷はなくなり、耐蝕性が著しく増大する。今研磨したものといふと、せなものの耐蝕性を比較すると第1図の如し。

$C=0.50\%$ の鋼を電解研磨したものとバフ仕上げしたものとを測定液で電解液を形成せしめ其の起電力を測定して見ると、電位差は常に電解研磨した面が大体 $0.1V$ 前後電池の陽極となつた。今両極面の電離溶圧を電解の場合を P_1 としバフの場合を P_2 とすると Nernst の式から $20^\circ C$ に於ては

$$0.1 = 0.0582 / \log_{10} \frac{P_2}{P_1} \quad P_2/P_1 \approx 2800$$

となり耐蝕性に対する目安となる。

田島氏は不銹鋼に付いて電解研磨に於ては著しく耐蝕性の増大する事を電氣化学雜誌 14.41 (昭21) に示されている。

表面の光学的性質は機械研磨と電解研磨とを比較して見ると、反射能は平均約50%高く且反射能は機械的研磨されたものでは一定でなく大体15~50%の大きな開きがあり、同一表面でも5~7%の差が有り電解研磨面では1%内外である。又機械研磨では時間が経過すると反射能は少なくなるが電解研磨したものは減少しない。

即商品的價值に於ては著しく鍍金に優つている亦研磨に依つて得られるもう一つの利点は前にも少し述べたが表面の仕上程度が良くなるにつれて疲労限界は上昇する事である。0.49% 炭素鋼に於て電解研磨したものの疲労限界を100%とすると仕上程度によつて即ち機械研磨仕上89、粗仕上81となつた此の事實は針布の如く腐蝕疲労に依つて破壊する物には見のがす事の出来ない利点である。

以上に於て電解研磨と鍍金とに付いて考察したが勿論腐蝕に対しては短時日をもつて結論を下す事は出来ないが、たゞ針布線に錫鍍金をする時には表面の光沢及平滑さは電解研磨に劣る。此れは亦植針時には線のもつれとなり梳棉時には棉が引掛る亦鍍金は剝がれ易く側面研磨、針孔等の存在の爲に電氣化学的に腐蝕されて一度錆出すと鍍金のしないもの以上に早く錆るのではなからうか。

第 1 図

此の点に関してはクロム酸処理をせる亜鉛の方が理論的に良いかも知れぬ。鍍金が良いか電解研磨が良いかは数字的に表はせないが我々は電解研磨の表面処理を採用すると共に更に根本的に腐蝕に対して亦疲労に対して強い素材の使用を企図して

第 2 図

いる。此の素材の使用と電解腐蝕に依つて更に針布の寿命は永くなるであらう。

■ 含 銅 鋼

本誌第2巻第1号で含銅鋼の耐蝕性に少し触れたが新しき針布線材に少し関係が有るから此所でもう少し精しく研究データを出したい。

鉄と銅の二合金に対しては Cornelius, Kupfer im Stahl (1940) 亦は Buchholz u. Köster Stahl u. Eisen (1930), B150 S 867 等に詳しく書かれているのであるが、従来世界各国に於ては屑鋼を主要原料とする塩基性平炉製鋼法

が旺盛を極めた結果屑鋼中に亦切削屑中の銅が混入し一度鋼中に之が入ると取去る事は不可能で有る。

之等を繰返し使用すると益々鋼材中に濃縮される事は免れない。

Houdremont-Sonderstahlkunde S 477 に依るとドイツに於ては近來凡ての鋼材は 0.2%内外の銅を含むと言われる。(瑞典鋼は甚だ少い)我國では大冶の鋼材を使用したものは0.15~0.30%位含み昔の満洲昭和製鋼所あたりの物では0.01%位で其の量が不定である。

以前は銅は鋼に赤脆性を與える物として恐れられていたが、現在は銅鋼合金は殆んど調べ盡され恐るる必要無きのみならず却つて耐蝕性及機械的性質の改善を見るのである。

一般に製品に仕上る迄には高温加熱及加工を繰返す必要がある爲に鋼材や特殊鋼に於いては其の赤脆性の点から其の存在が極度に嫌はれたのであるが、0.8%内外銅を含む鋼は其の1/2以上に相当するニッケルを加えると赤脆性を抑制し強度耐蝕性が増加し又焼戻に依る析出硬化性を利用し得る等の事実より寧ろニッケル鋼中のニッケルの一部を銅に依つて置換せられるのではなからうか。

尙鋼中の銅の一定含有量に対して一定量の満俺亦はクロム等を加えると大氣及水の腐蝕に対する抵抗力が著しく大となると共に優良な機械的性質の物が得られる。即ち疲労亦是腐蝕疲労に対して非常に良い針布線材が斯くの如きものゝ中から得られるのである。

第2図はニッケル、銅の量のみを種々に変えた場合の腐蝕試験の一例である。