

## 7. くくり

結果をまとめれば、次のようになる。

i) セタンオイルの酸化誘導期間は、反應溫度と次のような關係式で結ばれている。

$$\log I = \frac{35.08}{4.58T} - 18.303$$

速度論的にみれば、この間に約 35kcal の活性化エネルギーを必要とする反應が進行している事になる。

ii) セタンオイルの酸素吸収速度は、近似的に次式よりもとめられる。

$$V^{1/2} = kt$$

従つて、實驗的反應次數は 0.5 で、複雑な連鎖機構を暗示する。速度定数の溫度變化の一般式は

$$\log k = 14.723 - \frac{29.30}{4.58T}$$

であつて、反應の活性化エネルギーは約 29.3kcal である。

iii) 化學分析結果をも考え合せれば、i) 及び ii) の活性化エネルギーは、それぞれ過酸化物の生成及び分解のそれと考へてよさそうである。

iv) 従つて、セタンオイルの酸化反應は、過酸化物及びアルデヒドの生成をもつて始まる複雑な連鎖機構をもつている。

この研究は文部省科學研究費によつて行われた。

## 文 献

- 1) Kaufman, H. P., Fette u. Seifen., **46**, 513 (1939).
- 2) Kreulen, D.J.W., J. Inst. Pet. Tech.,

- 27, 275 (1941).
- 3) Ramsay, J. W., Ind. Eng. Chem., **24**, 539 (1932).
- 4) Walters, F. L., Ind. Eng. Chem., **41**, 1732 (1949).
- 5) Balsbaugh, J. C., Ind. Eng. Chem., **33**, 1321 (1941); *ibid.*, **31**, 318 (1939).
- 6) Dornte, R. W., Ind. Eng. Chem., **28**, 26, 863, 1342 (1936).
- 7) Wagner, R. H., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **19**, 976 (1947).
- 8) Powers, P. O., Ind. Eng. Chem., **41**, 304 (1949).
- 9) Rice, F. O., Ind. Eng. Chem., **25**, 259 (1934).
- 10) Marek, L. F., Ind. Eng. Chem., **23**, 878 (1931).
- 11) Zuidema, H. H., Chem. Rev., **38**, 197 (1946).
- 12) D. nison, G. H., Ind. Eng. Chem., **41**, 934 (1949).
- 13) Harris, F. J., Proc. Roy. Soc (London), **A 163**, 1 (1938).
- 14) Dickey, F. H., Ind. Eng. Chem., **41**, 1673 (1949).
- 15) George, P., Proc. Roy. Soc. (London), **A 185**, 288 (1946).
- 16) Medvedev, S. S., Acta Physicochim. U. S. S. R., **9**, 395 (1938).

## 耐寒性グリースに関する研究(第1報). スクアラン及び パラフィン系輕油に對する各種金屬石鹼の増稠効力

山口文之助・飯島健介

Studies on Cold Temperature Greases. I. Metallic Soaps for Thickening Squalane.

By Bunnosuke Yamaguchi and Kensuke Iijima.

ABSTRACT : With the aim to prepare an excellent sort of antifreezing grease by the

use of squalane for base oil, investigations on the thickening agents and the stabilizers (syneresis-inhibitors) to be added to squalane were carried out. The present report concerns the study on the thickening powers of various metallic soaps for squalane. Of the metallic soaps of stearic acid tested, merely Co-stearate, Ni-stearate, Al-stearate and Mg-stearate were found almost completely soluble in squalane. Al-laurate and Al-myristate were found also colloiddally soluble. The comparison of the thickening powers of these squalane-soluble soaps were made by the determination of their "thickening power indices" which indicated Good-vee's thixotropic coefficient of each solution of 1 % soap in squalane. The relations of the thickening power of a soap with temperature and concentration were experimentally elucidated.

(1950年4月8日受理)

1. 緒 言

本研究は甚だ低い流動點(約 $-60^{\circ}\text{C}$ )と優れた粘度特性<sup>(1)</sup>とをもつことが知られている高沸點の飽和炭化水素スクアランを基油に用いて、之に適當な増稠劑及び安定劑を添加することによつて超耐寒性のグリースを調製せんとする企である。從來耐寒性グリースとして市販されている何れの製品に於ても $-40^{\circ}\text{C}$ 以下の溫度にて満足に使用し得るものを未だ見ないが、著者はスクアランを基油としたグリースを造る場合の増稠劑並びに安定劑等に関する研究の結果、少くとも $-50^{\circ}\text{C}$ 以下に至る迄満足な働きを演じ得る様な優れた耐寒性をもち、而も滴點が充分高く( $80^{\circ}\text{C}$ 以上)、且又離漿性の全く無い安定なグリースを調製するを得た。本報告(第1報)はそれらの研究の中の増稠劑に関する部分であるが、續いて第2報に離漿性及びその防止に関する研究結果を又第3報に於てはそれらの研究に基いて試製したスクアラン・グリースの低温稠度特性、耐寒性及び滴點等についての測定結果を報告する。

2. 各種金屬石鹼の溶解性

グリースはそれが含有する増稠劑の量の異なるもの

第1表

スクアラン及び D.T.E. 輕油の粘度特性

油	溫度( $^{\circ}\text{C}$ )	粘度(ポアーズ)
スクアラン	8	0.652
	30	0.215
	50	0.102
D.T.E. 輕油	7	1.659
	25	0.521
	50	0.157

第2表

各種金屬石鹼のスクアラン及び D.T.E. 輕油に對する溶解性(石鹼添加量 1%)

金 屬 石 鹼	溶 解 状 態
ステアリン酸コヴァルト (Co-St)	完溶, バラ色, 半透明
// ニッケル(Ni-St)	完溶, 青色, 半透明
// アルミニウム(Al-St)	完溶, 白色, 半透明
// マグネシウム(Mg-St)	完溶, 白色, 半透明
ラウリン酸アルミニウム (Al-La)	完溶, 白色, 半透明
ミリスチン酸アルミニウム (Al-My)	完溶, 白色, 半透明
ステアリン酸カドミウム	} 一部不溶にして析出物あり
// カルシウム	
// 鉛	
// 水銀	

程硬質となる故、耐寒性グリース調製の目的には少量にて充分なる増稠効力を呈し得る増稠劑を選ぶことが重要である。通常グリースに最も廣く用ひられる増稠劑は曹達石鹼及び石灰石鹼であるが、前者はスクアランの如き低粘度の炭化水素油に對しては、之を少量添加しても安定なグリース状が得られないため不適當であり、又後者は増稠劑として用いる場合に微量の水分の添加を必要とし、水分の存在は耐寒性を當然害ねるから、これも吾々の目的には添はない。著者等は先づ各種金屬の飽和石鹼(主にステアリン酸石鹼)に就きそれらを第1表に示す如き粘度特性のスクアラン及び輕質のパラフィン系油(D.T.E. 輕油)に1%加熱溶解せしめ、冷却後に於ける溶解状態を検したるに、第2表に見る如く、完全或はそれに近い溶解性を示すものはステアリン酸のコヴァルト石鹼、ニッケル石鹼、アルミニウム石鹼、マグネシウム石鹼、ラウリン酸及び

ミスチン酸のアルミニウム石鹼であることを認めた故、之等の石鹼のみを選んでスクアラン及び D.T.E. 輕油に對する増稠効力の比較試験を行つた。試験に使用したコヴァルト石鹼、ニッケル石鹼、アルミニウム石鹼等は Whitmore 及び Lauro の複分解法<sup>(2)</sup>によつて製出した。

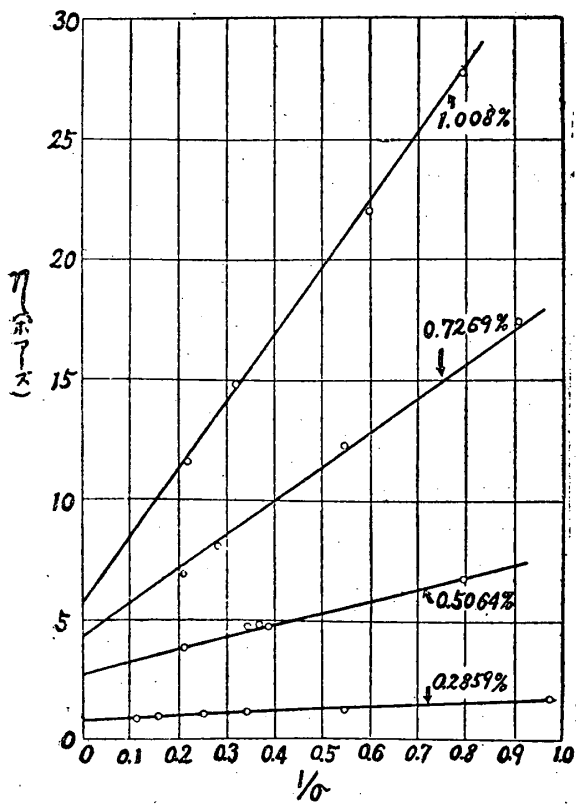
3. 増稠効力試験法

石鹼溶液は一般に著しい構造粘性の現象を呈し、その見掛粘度(稠度)は流動速度(shear rate)によつて著しく變化するが、その變化の割合は各種石鹼の場合に於て異なる故、油に對する各種石鹼の増稠効力の厳正なる比較の目的には個々の石鹼の一定濃度の油溶液について見掛粘度が流動速度によつて如何に變化するかの關係を究めることが必要であり、且又その關係が石鹼の濃度及び温度により如何なる影響を受けるかを比較検討することが必要である。著者等は斯る検討を目的とした測定を Mac Michael の粘度計を用ひて行つた。この粘度計に於ては流動速度を變化し得る範圍が  $1.0 \sim 10^{-1}$  秒<sup>-1</sup> (粘度計の回轉數で  $10 \sim 80$  R.P.M.) に過ぎないが、流動速度と見掛粘度との間の關

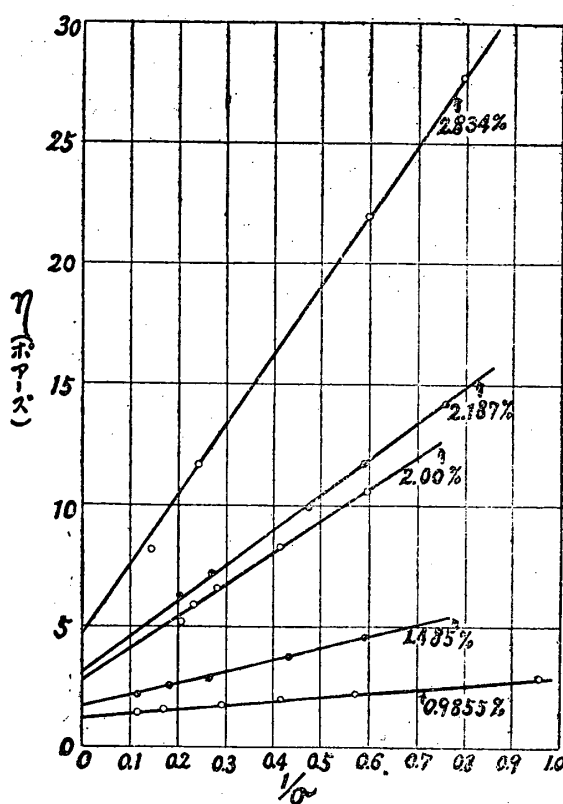
係を比較する實目的は之にて充分満される。金屬石鹼は何れの場合もそれをスクアラン或は D.T.E. 輕油に約  $150^{\circ}\text{C}$  に加熱して完全に溶和せしめ、冷却後一定温度に保つて上述の測定に供した。測定を行つた何れの濃度の石鹼油溶液の場合も、上記の流動速度範圍に於ては、見掛粘度 ( $\eta$ ) が、第1及び第2圖に見る如く流動速度 ( $\sigma$ ) の逆數に比例して増加し、その間に直線關係が成立する。即ち  $\eta$  と  $\sigma$  との間には Goodeve<sup>(3)</sup> の式

$$\eta = \eta_0 + \frac{\theta}{\sigma} \dots\dots\dots(1)$$

が成立する。式中の  $\theta$  は彼によつて搖變係數 (Thixotropic coefficient) と名付けられた恒數にして、その値は  $\eta - \frac{1}{\sigma}$  關係直線の傾角の正切によつて與えられる。又  $\eta_0$  はその直線の延長が圖の縦軸と交る點によつて與えられる恒數にして、 $\sigma = \infty$  の時の  $\eta$  の値を意味してゐる。一定温度、一定濃度の油溶液に於ける個々の石鹼の増稠効力は、その温度に於けるそれら溶液の  $\theta$  及び  $\eta_0$  の大きさによつて比較することが出来る。尙餘り大ならざる一定濃度 (1% 以下) の場合には、金屬石鹼の種類による  $\eta_0$  の差は、後に



第1圖 Co-St の各種濃度のスクアラン溶液に於ける  $\eta - \sigma$  關係 ( $8^{\circ}\text{C}$ )



第2圖 Al-St の各種濃度のスクアラン溶液に於ける  $\eta - \sigma$  關係 ( $8^{\circ}\text{C}$ )

示す如く(第5表参照),  $\theta$  の差に於ける程著しくな  
いばかりでなく,  $\eta_{\infty}$  の變化は常に  $\theta$  の變化と同じ  
方向を取るから, 實際には  $\theta$  のみの比較によつて増  
稠効力の判定が充分可能である.

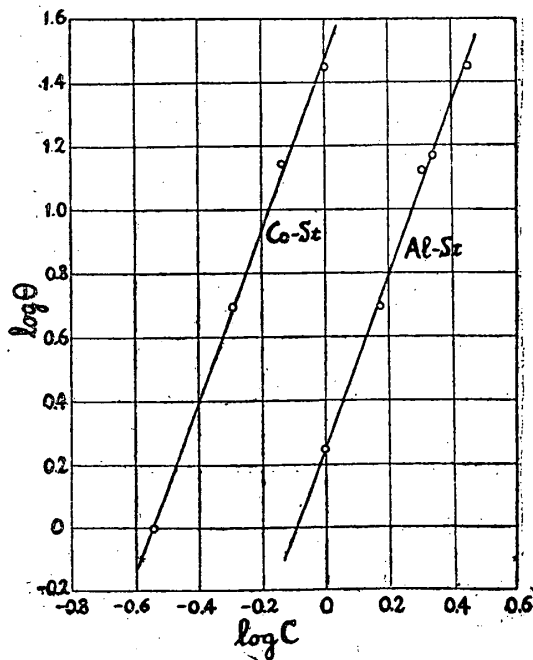
4.  $\theta$  の濃度による變化及び同一濃度に  
於ける各種石鹼の増稠効力の比較

第1圖及び第2圖は夫々ステアリン酸コヴァルト  
(以下 Co-St と記す) 及びステアリン酸アルミニウ  
ム(以下 Al-St と記す) をスクアランに溶解した各  
種濃度の膠狀液について 8°C にて測定した  $\eta - \frac{1}{C}$  間の  
關係直線を示す. 今これらの各直線から兩種石鹼の場  
合の各濃度に於ける  $\theta$  及び  $\eta_{\infty}$  の値 (C.G.S. 單位)  
を求めると第3表の如くなる.

第3表

ステアリン酸アルミニウム及びステアリン酸  
コヴァルト石鹼のスクアラン溶液に於ける濃  
度と  $\theta$  及び  $\eta_{\infty}$  との關係, (8°C)

ステアリン酸アルミニウム (Al-St)			ステアリン酸コヴァルト (Co-St)		
濃度(%)	$\theta$	$\eta_{\infty}$ (ポアーズ)	濃度(%)	$\theta$	$\eta_{\infty}$ (ポアーズ)
2.834	28.8	4.80	1.008	27.9	5.73
2.187	14.7	3.20	0.7269	13.9	4.35
2.000	13.2	2.84	0.5064	4.93	2.80
1.485	4.92	1.74	0.2859	0.96	1.20
0.9855	1.77	1.24			



第3圖 濃度(%) と  $\theta$  の關係

表の結果から  $\log C$  と  $\log \theta$  との間の關係を求め  
ると, Al-St の場合も Co-St の場合も, 第3圖に  
示す如く, 直線關係が得られ, 而もその兩直線は全く  
平行であることが認められる. 尙斯る關係は Al-St,  
Co-St 以外の石鹼の場合にも恐らく成立するものと推  
定される. 而してその關係は

$$\theta = KC^n \dots\dots\dots(5)$$

なる式によつて表示される. 但し  $n$  は石鹼の種類に  
關係をもたぬ恒數, 又  $K$  は石鹼種類によつて變る恒  
數であり, その値は  $C = 1\%$  の場合の  $\theta$  の値を表  
示する故, 著者等は之を「増稠度指數」と命名した.  
第3圖の關係から決定した Al-St 及び Co-St の場  
合の  $n$  及び  $K$  の値を第4表に記載した.

第4表

Al-St 及び Co-St のスクアランに  
對する増稠効力 (8°C)

	Al-St	Co-St
$K$	1.85	29.5
$n$	2.74	2.74

表の  $K$  の比較によつて明かな如く, Al-St の増稠  
効力は Co-St のそれに著しく劣る. 實際に Co-St は  
スクアランに 5% 溶和すれば半固狀のグリースが得  
られるが, 同量の Al-St をスクアランに溶和したも  
のは未だ甚だ軟質流動性である.

前述の如く  $K$  は  $C = 1\%$  の時の  $\theta$  を示すもの  
故, 一つの石鹼の或る油に對する  $K$  の値は, その石  
鹼をその油に 1% 溶和した膠狀液について測定され  
る  $\eta - \frac{1}{C}$  關係直線の傾度の正切によつて與えられる. 第  
5表は斯くの如き方法によつて 7°C 及び 20°C で決定  
された D.T.E. 輕油に對する各種石鹼の増稠度指數  
( $K$ ) 並びにそれら測定に於て同時に決定された 1%  
油溶液の  $\eta_{\infty}$  の値を示す.

表の結果から明かな如く, 試験に供した各種石鹼の  
中, 増稠効力の最大なのは Co-St にして, Ni-St が  
之に次ぎ, アルミニウム石鹼はそれらに較べて増稠効  
力が著しく劣る. Boner<sup>(4)</sup> は各種金屬石鹼グリース  
の稠度を A.S.T.M. ベネトロメーター法によつて測  
定し, それらの石鹼の増稠効力の順位に於て上述の結  
果とは多くの點で一致しない結果を與えているが, こ  
れは既に Kadmer<sup>(5)</sup> が指摘している様に, ベネトロ  
メーター法が各種の金屬石鹼の増稠効力の正しい比較  
の目的には不適當である事に基因するものであらう.

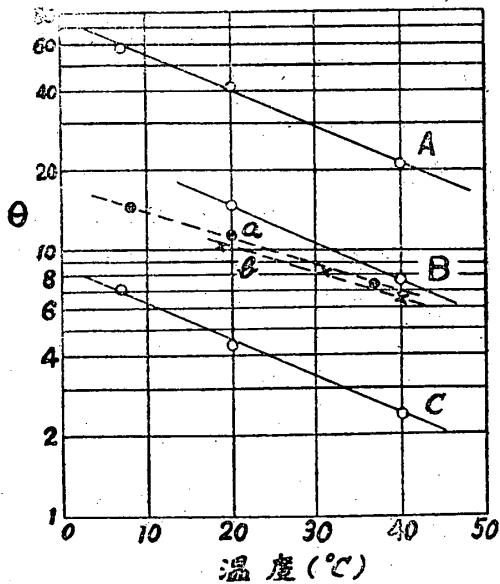
第5表

各種金属石鹼の D.T.E. 軽油に対する増稠度指数並びに 1% 油溶液の  $\eta_{\infty}$

石 鹼	7°C		20°C	
	$\theta = K$	$\eta_{\infty}$ (ポアーズ)	$\theta = K$	$\eta_{\infty}$ (ポアーズ)
ステアリン酸コヴァルト	58.0	13.7	41.8	7.10
// ニッケル	—	—	14.8	2.66
ラウリン酸アルミニウム	7.20	5.15	4.40	2.15
ミリスチン酸アルミニウム	1.22	2.75	—	—
ステアリン酸アルミニウム	0.50	2.25	—	—
// マグネシウム	7.00	2.80	—	—

5.  $\theta$  の温度による変化

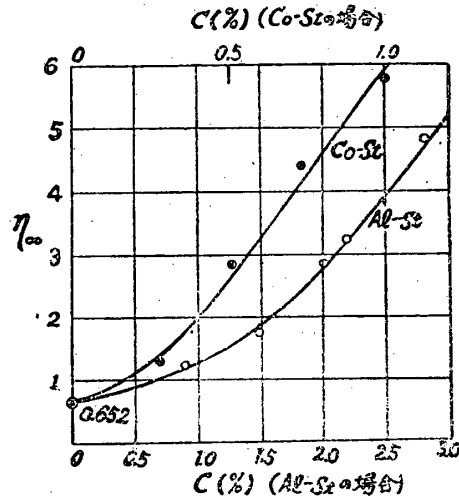
$\theta$  は温度の上昇に随つて減少する。第4圖の實線にて示した3つの関係 A, B, C は夫々 Co-St, Ni-St 及び Al-St を D.T.E. 軽油に 1% 添加した各膠状液の  $\theta$  の温度による変化の関係を示した。 $\theta$  の測定は 7°, 20° 及び 40°C の3つの温度で行はれているが、少くともこの温度範囲に於ては、 $\log \theta$  と絶対温度 (T) との間に直線関係が、何れの石鹼の場



- A : Co-St の D. T. E. 油溶液 (1%)
- B : Ni-St // //
- C : Al-La // //
- a : Al-St のスクアラン溶液 (2.187%)
- b : Co-St // // (0.7743%)

第4圖 温度と  $\theta$  の関係

合も、略成立し、而もそれらの直線は互に平行であることが認められる。基油にスクアランを用いた場合の實驗に於ても亦全く同様な関係が認められた。但しこの場合の各関係直線は傾度に於て上の場合と異つてゐる。第4圖に破線にて示した直線 a 及び b は 8°C に於て略同一の  $\theta$  を與える様な各濃度の Al-St のスクアラン溶液 (2.189%) 及び Co-St のスクアラン溶液 (0.7743%) について  $\theta$  及び  $\eta_{\infty}$  を各種の温度で測定した實驗結果 (第6表) から求めた  $\log \theta - T$  関係であるが、その兩直線は殆ど一致に近い位置にあ



第5圖 濃度 (%) と  $\eta_{\infty}$  の関係

第6表

Al-St のスクアラン溶液 (2.187%) 及び Co-St のスクアラン溶液の各温度に於ける  $\theta$  及び  $\eta_{\infty}$

Al-St (2.187%)			Co-St (0.7743%)		
温度 (°C)	$\theta$	$\eta_{\infty}$ (ポアーズ)	温度 (°C)	$\theta$	$\eta_{\infty}$ (ポアーズ)
8	14.7	3.20	18.7	10.3	1.62
20	11.7	2.31	31.0	8.20	1.18
37	7.35	1.82	40.0	6.41	0.95

ること並びにそれら直線の傾度は直線 A, B, C 等のそれに較べて明かに小であることが認められる。

以上の如き T- $\theta$  間の関係は

$$\log \theta = k - mT \dots\dots\dots(3)$$

によつて表示することが出来る。

$$\text{従つて } \frac{1}{\theta} \frac{d\theta}{dT} = -m \dots\dots\dots(4)$$

である。(3) 式に於ける k は石鹼の種類に關係して變化する恒數であり、又 m は基油にのみ關係し、石鹼の種類には關係をもたない恒數である。計算によれ

ば, D.T.E. 輕油に對する  $m$  の値は 0.382, スクアランに對する値は 0.257 である.

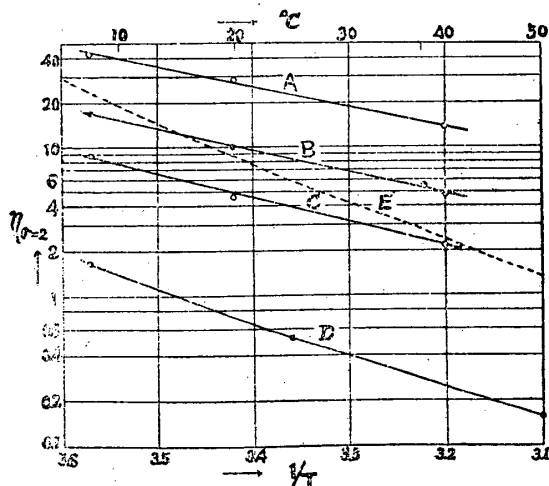
6.  $\eta_{\infty}$  の濃度による變化

石鹼の濃度が増せば,  $\theta$  と共に  $\eta_{\infty}$  も亦増大する. 第5圖の2つの曲線は第3表の結果からもとめた Co-St と Al-St との場合の濃度と  $\eta_{\infty}$  の關係である. Co-St と Al-St とは増調効力を著しく異なる故, 1% 以下の低濃度でもその兩者の  $\theta$  の値には大きな差があるが, 之に較べて  $\eta_{\infty}$  の差は上圖によつて明かな如く低濃度に於ては甚だ小さい.

7. 一定の流動速度に於ける見掛粘度

$\eta_{\infty}$  も  $\theta$  と同様に温度が上昇すれば減少する(第6表参照). 従つて  $\sigma$  が一定の場合の見掛粘度  $\eta_{\sigma=\text{const}}$  の温度變化は, (1) 式から明かな如く,  $\eta_{\infty}$  と  $\theta$  との温度變化の併合によつて表はされる.  $\theta$  の温度變化は前述の如く(3)式によつて表示されるが,  $\eta_{\sigma=\text{const}}$  の温度變化には最早同じ關係が成立しない. 今一例として  $\sigma = 2 \text{ 秒}^{-1}$  の時の見掛粘度 ( $\eta_{\sigma=2}$ ) について, その温度變化を觀察すると, 第6圖及び第7圖に示す如く, 基油に D.T.E. 輕油を用ひた場合も又スクアランを用ひた場合も,  $7^{\circ}\text{--}40^{\circ}\text{C}$  の温度範圍に於ては  $\eta_{\sigma=2}$  と絶対温度 ( $T$ ) の逆數との間に略直線關係が認められ, 従つてこの温度範圍に於ては Andrade<sup>(6)</sup> の式

$$\eta_{\sigma=\text{const.}} = A e^{\frac{B}{T}} \dots\dots\dots (5)$$

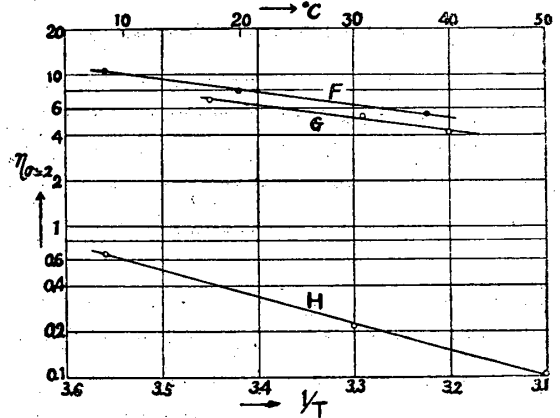


A : Co-St(1%), B : Ni-St(1%),  
 C : Al-La(1%), D : 基油(D.T.E. 輕油)  
 E : 粘度指數 100 の重質鑛油  
 第6圖 各種石鹼油溶液(基油は D.T.E. 輕油)の温度と  $\eta_{\sigma=2}$  との關係

が成立する.

第7圖の直線 F 及び G は何れも第6圖の直線 A, B 及び C に較べて明かに傾度が小さい. この事は凝固點以外に稠度特性の點から見ても耐寒性グリース調製用の基油として, スクアランが D.T.E. 輕油の如きパラフィン系鑛油に勝ることを示すものである.

尚以上の圖から明かな如く, 石鹼が添加された油の



F : Al-St 溶液 (2.187 %)  
 G : Co-St 溶液 (0.7743 %)  
 H : スクアラン

第7圖 Al-St 及び Co-St のスクアラン溶液に於ける温度と  $\eta_{\sigma=2}$  の關係

粘度は基油の粘度に較べて甚だ高いに拘わらず, 粘度の温度係数は同程度の粘度のパラフィン系鑛油に較べて著しく小さい. この事は第6圖に破線で示した直線 E (粘度指數 100 のパラフィン系重質鑛油の温度-粘度關係) と直線 B との傾度の比較によつて明瞭である. D.T.E. 輕油は約 100 の粘度指數をもつ鑛油であるが, 之に 1% の Ni-St を溶和した液が直線 B の温度-粘度關係を與えることは, その液が 100 以上の著しく大きい粘度指數をもつことを示すものであり金屬石鹼は油に對して強力な粘度指數向上劑の役割を演じるものなることが判る. 粘度指數向上劑として働くものは, 一般に甚だ長形の糸狀重合體であること<sup>(7)</sup>が知られているため, 上述の觀察から Al-St, Ni-St, Co-St 等の金屬石鹼は油中に於て甚だ長形のミセルを形成するものであらうことが推斷される.

8. 結論

$\theta$  の温度係數  $\frac{1}{\theta} \frac{d\theta}{dT}$  は (4) 式によつて同一基油の場合石鹼の種類に關係なく一定であるから, 一定温度に於て測定された増稠度指數  $K$  の値によつて比

較される各種石鹼の増稠効力の順位は、他の温度（少くとも  $40^{\circ}\text{C}$  以下の）その儘成立すべきである。それ故前述の結果から増稠効力は温度に関係なく Co-St が最大で、Ni-St がそれに次ぎ、その他の石鹼はそれに較べて増稠効力が相當劣ることが結論される。この事は一定の稠度のグリースの調製に Co-St を用ふれば、最少量の石鹼にて足りる事を示すものである。然し乍ら、Co-St 及び Ni-St は、後報（第3報）に記載の如く、別の點に於て夫々の缺點をもつため、少くとも單獨では著者等の希望してゐる様な満足な性状の耐寒性グリース調製用の増稠劑に適さない。尙何れの石鹼を使用して調製したスクアラン・グリースも、石鹼の添加量が相當大ならざる限り、離漿の現象を呈する。この現象並びにその防止法に關しては次報（第2報）に報告する。

増稠効力に關して更に今後検討を要すべき問題として、二つ以上の異種石鹼を増稠劑として併用の場合の効果の問題がある。著者等はスクアランに 2.394 % の Al-St を溶和した膠狀液（この液の  $21.5^{\circ}\text{C}$  に於ける  $\theta$  は 9.4）と 2.793 % の Ni-St を溶和した膠狀液（この液の  $19.5^{\circ}\text{C}$  に於ける  $\theta$  は 10.3）とを等量の割合に加熱混和した場合、混合液の  $21^{\circ}\text{C}$  に於

ける  $\theta$  は殆ど全く消失する程度に小なることを認めたる。同様な事は Al-St 溶液と Co-St 溶液の混合の場合にも觀察された。斯る現象の原因が奈邊にあるかの探究は、石鹼ミセルの構造に關聯した興味ある問題であると思惟される。

終りに臨み本研究は文部科學研究費の援助によつて行つたものであることを附記する。

### 文 献

- 1) 山口文之助・井戸文彦：航空研究所彙報，223 號（昭十八年三月），47頁。
- 2) F. Whitmore & M. Lauro：Ind. Eng. Chem. 22 (1930), 646.
- 3) F. Goodeve：Trans. Faraday Soc. 35 (1939), 342.
- 4) J. Boner：Ind. Eng. Chem. 29(1937), 58
- 5) H. Kadmer：Schmiermittel u. Maschinenschmierung (1940), 259.
- 6) C. Andrade：phil. Mag. 17(1934), 497；698.
- 7) C. Evans & W. Young：Ind. Eng. Chem. 39 (1947), 1676.

## 異方性珪素鋼鈹の研究(第II報)

五弓勇雄・阿部秀夫

### Study on the anisotropy of cold-rolled silicon-steel (2nd Report)

By Isao Gokyu and Hideo Abe

**ABSTRACT** : In this report, the orientation changes during recrystallization and "Sammelkristallisation" were considered from a crystallographic point of view. Growth rotation twins occur during annealing, and the texture becomes (110) [001]. We have observed clearly by etching figure method that the axes of rotation are [110] and [112]. We have considered from these experiments the mechanism of orientation changes during cold-rolling and annealing, and from these fundamental considerations, we have been able to obtain silicon-steel sheets that have good magnetic anisotropic property by a skin pass (reduction 2-5 %) rolling followed by low temperature annealing.

(1949年12月15日受理)

### I. 緒 論

著者等は第1報の研究の最後の考察に於て、冷間壓延中に於ける結晶方位變化、再結晶及び集合結晶に際

しての結晶方位變化に就て定性的な推論を記述したがもとより第1報の研究は X 線及び磁化回轉力計の如きマクロ的且定性的手段により實驗を行つたのであるから、更に細かい點に到つては殆ど理解出来ないの