

# 吳工業試験場報告

No. 19

19

March, 1977

## 目次

### 一報 文一

- |   |                                 |    |
|---|---------------------------------|----|
| 1. 金型製造時におけるCE値が特性に及ぼす影響                  | 原 信彦, 世良時夫, 橋本幸則, 中村和清<br>西川浩成  | 1  |
| 2. X線弾性定数に及ぼす溶接組織の影響                      | 清田政信, 畑 徳立, 野地英治, 西川浩成          | 6  |
| 3. 炭素鋼の摩耗特性の一実験                           | 畑 徳立, 清田政信                      | 9  |
| 4. 水溶性焼入剤に関する研究(第1報)                      | 新田 明, 土取 功, 横山宏樹, 森田健次<br>加城正義  | 14 |
| 5. やすりの塗布剤が焼入冷却水のpHに及ぼす影響                 | 鈴木 寛, 土取 功, 田谷征雄, 加城正義          | 18 |
| 6. ゼオライトによる排煙脱硫技術の実用化に関する研究(その3)          | 好満芳邦, 山岸康男, 永富 精, 高崎宗利          | 22 |
| 7. 電着塗装廢水のCOD物質の除去について                    | 丸下清志, 関 守雄, 森田健次, 上本正行<br>小野田裕昭 | 28 |
| 8. UF透過液の湿式酸化について                         | 関 守雄, 丸下清志, 森田健次                | 36 |
| 9. イオン交換膜によるシンケート浴回収水洗水処理実験(その2)          | 酒井隆司, 清水達磨, 田谷征雄, 梶岡 秀<br>水原 博  | 40 |
| 10. 電気亜鉛めっき工場スラッジからのめっき液再生について            | 梶岡 秀, 田谷征雄, 清水達磨, 酒井隆司          | 45 |
| 11. レジノイドオフセット磁石の性能比較試験について               | 金本正, 藤本宗之, 清水加津子, 高崎宗利          | 49 |
| 12. 合成樹脂含浸による瓦素地の改良                       | 藤本宗之, 浜岡英男, 大原 博                | 55 |
| 13. プラスチックパイプの補強に関する研究                    | 東正十郎, 清田政信                      | 59 |
| 14. 冷間圧延鋼の成分分離と有効利用について(その1)              | 関 守雄, 東正十郎                      | 62 |
| 15. 溶液乾固法による鉄鋼のけい光X線分析<br>(その1ブリケットの作成)   | 志和 尚, 蔵本範雄                      | 64 |
| 16. 原子吸光法によるアルカリ塩類の干渉について<br>(その1アンチモン測定) | 渡部英雄                            | 69 |
| 17. 試作した炭車回転試験機の性能について                    | 片岡 豊, 兼広二郎                      | 72 |
| 18. 環境条件によるプラスチック成形品の寸法変化について             | 大下 巖, 検堀和生, 永山博夫                | 80 |
| 19. 三次元座標測定機の精度評価について                     | 中塩武之, 検堀和生, 永山博夫                | 86 |
| 20. 高マンガン鋼の被削性について                        | 南良良治, 吉池啓佑, 平田敏明, 松本千恵人         | 89 |
| 21. レーザ精密測定システムによる工作機械の総合精度検査<br>抄 録      | 山崎隆志, 佐野 功                      | 94 |

広島県立吳工業試験場

### 兵工業試験場報告 (No. 19)

#### 金型鋼造に関する研究 (第 2 報)

##### 金型鋼造鋼鉄における C 量値が諸性質に及ぼす影響

原 昭彦, 世良時夫, 橋本幸則, 中村和清, 西川浩成

金型鋼造鋼鉄の C 量値を, C または Si を変えて調整し, 熱処理, 機械的性質および顕微鏡組織について実験した結果, C 量値および熱処理温度が, かたさにおよぼす影響は C 量値が低い場合は大きかった。引張強さは  $60 \frac{\text{kg}}{\text{cm}^2}$  と高い値を示すものもあつたが, C 量が多くなると低下する傾向を示した。また顕微鏡組織は冷加速度が大い場合黒鉛形状はテンパーカーボンとなり小さい場合は CE 値が高くなるより型黒鉛となる, 基地は CE 値が高くなると共にフェライトの量が増加した。

兵工業試験場報告 (No. 19) p. 1~5

#### 炭素鋼の摩耗特性の一実験

煙 徳宣, 蒲田政信

機械部品に用いられる金属材料のなかには耐摩耗性を考えないで使われている場合が多いが, これらの摩耗についてのデータは少ない。したがって, 本実験は比較的かたさの低い炭素鋼を試料とし, 西原式摩耗機で, ころがり摩耗とスベリをともなうころがり摩耗について実験を行った結果, ころがり摩耗においてはほとんど摩耗しないが, スベリをともなうころがり摩耗では摩耗量が多く, かたさの増加及び運動量が確認された。

兵工業試験場報告 (No. 19) p. 9~13

#### 溶接残留応力の X 線測定 (第 2 報) X 線弾性定数に及ぼす溶接組織の影響

蒲田政信, 畑 徳宣, 野地英治, 西川浩成

X 線応力測定法を溶接残留応力測定に適用するためには, 他の方法で求めた目視的な応力値との対応性が必要であるが, 溶着金属部における場合は対応しないといわれている。一般的な板厚アーク溶接及びサブアーク溶接の溶着金属の X 線弾性測定と歪ゲージによる応力測定を行い, X 線の弾性定数について検討した結果, 溶着金属の X 線弾性定数は X 線応力測定法標準値に使用されているものより若干高めの値を用すれば歪ゲージの値と一致することを得た。

兵工業試験場報告 (No. 19) p. 6~8

#### 水溶性焼入剤に関する研究 (第 1 報)

新田 明, 土取 功, 横山空樹, 森田健次, 加藤正義

油公害の防止, 消防法規制の対策として最近, 水溶性焼入剤の需要が増加している。そこで各都府市の 7 都府の水溶性焼入剤について濃度 5~80 番, 使用温度 20~60°C の条件において各冷却曲線を求めて比較検討を行ったところ冷却時間を変化させる要因には濃度, 液温, 液速がある。液速が 2.6% 以上になると焼入液密度 0.87~0.41 に収束し焼入剤の差が減少した。平均冷却速度を変化させる要因には濃度, 液速があるが液温の影響は無視できる。また, 水溶性焼入剤を使用した鋼材の焼入実験ではかたさのパラツキが大きさい。

兵工業試験場報告 (No. 19) p. 14~17

やすりの塗布剤が焼入冷却水の pH に及ぼす影響

工業用やすり生産工場の排水が pH 規制値を越えていることは、やすりの焼入都市部に開始がわかった。  
やすりの焼入都市部の配合量をどのように変えても焼入冷却水の pH は、強いアルカリ側に移行し、pH は低下しないことがわかった。

今後の課題として、他の塗布剤への転換が考えられ、当面の対策として、pH 調整装置の導入で解決する必要がある。pH 調整装置については、本場の指導で排水量に応じて排水処理装置を設置して操業している。

呉工業試験場報告 (No. 19) p. 18~21

大気汚染・悪臭防除技術の研究 (第 4 報)  
ゼオライトによる排煙脱硫技術の実用化に関する研究 (その 3)

好漢芳邦, 山崎康男, 永富 精, 高崎宗利

天然産ゼオライトの吸着特性については、本報告 No. 18 及び No. 14 に二ツ井産ゼオライトを対象とした基礎資料を載せているが、今回更に板倉産及び石見産のものを加えて、X 線回折特性等の比較検討ならびに亜硫酸ガスを対象とした静及動的吸着性能に関する基礎的検討を行ったのち、ミニ吹着機を用いた造粒効果試験と中規模装置による重油燃焼排ガスの処理実験を行った。その結果、ゼオライトが吸温 (90 ~ 150°C) 高濃度のガスの処理に有効であること等、その他プラント設計の際の条件となる資料を得て、実用化の目途を立てることが出来た。

呉工業試験場報告 (No. 19) p. 22~27

電着塗装工場の排水処理 (I)  
COD 物質の除去について

丸下清志, 関 守健, 森田健次, 上本正行, 小野田裕昭

電着塗装工場における COD 対策のため工程別排水の性状と内閣負荷量の調査を行い、その汚濁発生源と見られる UF 透過液の処理を目的として二、三実験を行った。工場で現在運転中の排水処理装置の処理方式では、懸液・化成排水の COD 除去率は 70 ~ 80 % であるが電着水・洗水・別働排水の除去率は低い。UF 透過液に強化第二鉄を添加懸持して凝沈処理した際を、節電式プラスチック敷水ろ床を用いてグルコース酸に比し生物酸化は困難な点は見られるが、処理条件によっては COD 除去率 80 % と可成り良好な処理効果が得られた。

呉工業試験場報告 (No. 19) p. 28~35

電着塗装工場の排水処理 (II)  
UF 透過液の湿式酸化について

関 守健, 丸下清志, 森田健次

電着塗装工程に排出する UF 透過液は少量でも COD 値が 15000 ppm と高く、この濃度処理に湿式酸化法を試みた。即ち機枠式オートクレーブに試料液を入れ酸素、窒素を圧入し 300°C に加熱して有機物質を酸化分解する。要因として加熱温度、空気圧、硫酸添加、加熱電圧を各 2 水準と 2 型直交表にわりつけて実験を行い、求めた COD 除去率をもって決定、指定を行った。

湿式酸化処理における条件として COD- $\alpha$  値で評価すると、COD 除去率は 30°C > 250°C > 150°C > 100°C > 80°C の順に高くなる傾向があった。また湿式再酸化により酸化分解率を 70 % から 80 % 以上に高めることができた。

呉工業試験場報告 (No. 19) p. 36~39

電めっき工場排水のクロロゾドシステムに関する研究 (第3報)  
イオン交換膜によるジンケート浴回収水洗処理実験 (その2)

酒井機司, 清水道彦, 田谷征雄, 梶岡 秀, 木原 博

前報に基づき中間プラントを作成し、ナトリウムを透過、亜鉛の補助浴液上への電析によりジンケート第1回収水洗水のクロロゾド化、有機物回収を試みた。その結果炭酸ナトリウムの蓄積、水酸化亜鉛の発生により亜鉛を金属として回収することは問題が生じた。ついで補助浴液を用いず水酸化亜鉛の形で回収再利用することを検討した。発生した水酸化亜鉛は微粒子状であり、水酸化亜鉛より溶解したジンケート浴は充分使用に耐えうる。この方法により回収水洗水中の亜鉛を200 ppm以下に保ち、ナトリウムも数mg/lに保つことができる。副産材料としては、フェライトが適当である。

興工業試験場報告 (No. 19) p. 40~44

レジノイド磁石の研究 (第1報)  
レジノイドオフセット磁石の性能比較試験について

金本 正, 藤本宗之, 清水加津子, 高崎宗利  
オフセット磁石の需要は近年急速に伸び、広島県も有数の生産県であり、メーカーも先進、後発と各社の技術差が磁石の品質に表われているのが現状である。興外有名人メーカーとの格差も懸念されていた。現在これらとを比較するデータは皆無に等しく、これを説明するため、興内外14社の27号 オフセット(180×6×22.23mm)A, 96 Pを指定し市販品を収集し、JISに規格された寸法(外径、内径、厚さ、偏肉、面よれ)結合度、平直度、回転試験、耐油性、被塗クロロス光硬化材の印刷性、回転試験に及ぼす影響等について試験した。結果としてはメーカー別による品質差が確認できた。異内品と興外品の品質差は認められず、有名人メーカー品は下層生産等による低品位が認められた。

興工業試験場報告 (No. 19) p. 49~54

めっき工場排水処理スラッジについて (その6)  
電氣重鉛めっき工場スラッジからのめっき液再生について

梶岡 秀, 田谷征雄, 清水道彦, 酒井機司

現在、処理が明確で問題となっていないめっきスラッジ(主にジンケート浴重鉛めっきスラッジ)を対象として、NaOH蒸によるZnの回収とハルセルメストによりめっき液としての再使用について検討した。その結果—(1)NaOH液によるZn抽出はNaOH濃度の影響が大きい。(2)スラッジ中のZn溶解性はZnOに比べ悪い。1回抽出ではZn 18g/g以上とならず、多回及び半連続抽出が必要がある。(3)スラッジの2回抽出液から調整しためっき液のハルセルメストの外観、均一電着性も良好であったが不純物のため電解電圧が上昇した。一が得られた。これを工場で実施するには技術上の問題とともに設備、コスト、抽液物の処理など問題が残る。さらに検討する必要がある。

興工業試験場報告 (No. 19) p. 45~48

粘土瓦の研究 (第1報)  
合成樹脂含浸による瓦葺地の改良

藤本宗之, 梶岡秀男, 木原 博

粘土瓦の軽量化ならびに耐摩性の増進は業界の将来を左右する大きな課題である。この一解決策として合成樹脂含浸強化による方法の可否を検討した結果、次の事項を知見した。

- (1) 強度が増進し従来の肉厚より薄くし、軽量化ならびに耐摩性の向上が期待できる。
- (2) 焼成温度の低減が可能で、燃料の節減、製品収量の向上をはかり得る。
- (3) 低品位の原土も使用可能となる。

興工業試験場報告 (No. 19) p. 55~59



具工業試験場報告 (No. 19)

プラスチックの成形と物性に関する研究 (第8報)  
プラスチックパイプの補強に関する研究

東 正十郎, 藤田政信

牲畜の糞尿の竹代用を主目的として各種プラスチックパイプの補強強度について実験を行った結果、市販の筋入PVCパイプは筋部では強度が高いが胴間の曲げ強度が低く、特許申請中の螺旋構造に補強したFRPP (ガラス繊維 30%補強ポリプロピレン)パイプの強度はかなり高いことが認められた。

具工業試験場報告 (No. 19) p. 69~71

金属分析法に関する研究 (第2報)  
溶液乾固法による鉄鋼のげい光X線分析 (その1) プリケットの作製

花和 尚, 成本範道

げい光X線による鉄鋼定量分析の場合には種々の制約がある。それでそれらの欠点の比較的少ない溶液乾固法、即ち試料を酸で溶解し、乾固近くまで加熱し添加剤を混合してアルミリングを用いてプリケットを作製する方法のプリケット試料作製につき、添加剤、溶解酸等のX線測定に及ぼす影響を調べ、げい光X線測定に適したプリケットを得た。このプリケットは、標準試料を合成出来る利点もあり、酸水率が低く強靱なものであった。又、合成標準試料は、ニッケル20%, クロム30%でも検量線は直線となること、ならびにステンレス鋼等の高合金試料ではこれらは0.1%以下でも分析が可能となること等を知見した。

具工業試験場報告 (No. 19) p. 64~68

産業廃棄物の有効利用に関する研究 (第6報)  
冷間圧成廃油の成分分離と有効利用について (その1)

関 守雄, 東 正十郎

製鋼所における冷間圧延時に使用される極圧潤滑剤は、樹脂を主体とし、使用されたものは黒色粘濁にして、水分、鉱油および摩耗粉を含有して排出されている。

現在、工場内の静置槽にて多量の水分は分離され、上層の油分を多く含む廃油は、焼却処分されているに過ぎず、この廃油の有効利用、クローズ化を目的として実験を行った。廃油の分析結果、樹脂50~55%を含む樹脂は極圧状態にて使用されても、化学的変化がほとんど認められず、精製による再利用が可能である。

廃油の含有成分は遠心分離処理を行えば、水分、鉱油、樹脂に分離が可能である。

具工業試験場報告 (No. 19) p. 62~68

金属分析法に関する研究 (第3報)  
原子吸光法によるアルカリ塩類の干渉について (その1) アンチモン測定

塚部英雄

原子吸光法により空気流量を一定とし、アセチレン流量及びバーナーの先端と光源の中心との距離を変え、アンチモン含量におけるアルカリ塩類の干渉について検討した。アルカリ塩類の干渉機構は説明出来なかつたが、干渉を受けない測定条件をみいだした。

具工業試験場報告 (No. 19) p. 69~71

自動車に関する研究 (第5報)  
試作した自動車回転試験機の性能について

片岡 豊, 兼広 二郎

自動車の精度が運転時間とともに劣化することによく経験されることである。よって自動車回転試験機はこうした動的精度の劣化を研究するために試作したものであるが、つぎのような結果を得た。(1)自動車軸の取付けは軸の平行度を怠らすために注意を払うこと。(2)自動車振動・騒音はかみあみい程度数が重要な要因となる。(3)本機は長時間運転が可能であって、JISの中級程度の半軸車を対象に測定すれば、実験可能である。(4)本機の動剛性は次用装置の動剛性に比べて10~15 dB高い値を示すが、(3)の条件ならばまず問題はない。

呉工業試験場報告 (No. 19) p. 72~79

三次元座標測定機の精度評価について

中畑武之, 楳垣和生, 永山博夫

金型などの複曲面形状部品を効率よく、かつ迅速に計測する測定機として最近、三次元座標測定機が使用されるようになってきた。しかしながら構造、あるいは機械的にその精度評価は十分な検討がなされていない。そこで測定精度に影響をおよぼす要因について分散分析法により、その評価を試みた。その結果、測定値のバラツキの要因として、測定圧の影響がもっとも大きく、その他、測定者の取扱い、および温度など外的要因が測定値のバラツキに影響をおよぼす要因となっていることが明らかとなった。

呉工業試験場報告 (No. 19) p. 86~88

環境条件によるプラスチックの寸法変化について

大下 巖, 楳垣和生, 永山博夫

プラスチック成形品の射出後の変化を調べるために試料を各種の環境条件下においてその寸法変化量を経時的に測定した。その結果、(1)成形品の寸法変化に關与する条件としては熱と荷重の併重の併合効果が最も大きくその変化量も数100  $\mu\text{m}$  におよぶものもある。(2)成形後の初期の段階では車輪に取組するだけでなく変化が逆転する場合もある。(3)水中浸漬効果は非常に大きい。(4)熱処理時間の長短が後の変化におよぼす影響は少ない。(5)金属インサートによる寸法の抑制効果は大きい。

呉工業試験場報告 (No. 19) p. 80~85

切削材の硬削性に関する研究  
高マンガン鋼の硬削性について

南良良治, 吉地啓治, 平田敏明, 松本千恵人

高マンガン鋼に対する小径穴あけ実験を行い、次のような結論を得た。

1. 工具寿命については最も入手しやすいSKH-9種、標準ねじれ角、先端角120°のドリルで最も良い結果が得られた。なお切削速度は4~6mm前後が適している。
2. 加工硬化現象はチゼル部、マージン部に強く表われる。これはこの二つの部分での工具損耗がはげしい事実とも一致する。
3. 高マンガン鋼の穴あけ加工を行う時、最も重要なことは工具剛性、脆性剛性の確保である。

呉工業試験場報告 (No. 19) p. 89~93

レーザ精密測定システムによる工作機械の組合精度検査

山崎謙志, 牧野 功

最近工作機械の精度検査用に注目されているレーザ干渉計を使用して, マシニングセンターの精度検査を行った結果, 従来の測定法にくらべて, 動的な状態を精度良く測定できること, 熱線を要せず多数点の測定が可能で電算機に直結することによりデータ処理を迅速に行うことができること, また短時間で測定できるので工作機械の熱影響による測定値の誤差が少ないことなどが明らかになった。なお工作機械の振動, 測定装置の零点変動による測定値のばらつきが問題になったが, 繰返し測定による測定値の統計処理や反射鏡, 干渉計取付治具を改良することにより解決できる。

## 金型鑄造に関する研究 (第2報)

金型鑄造鑄鉄におけるCE値が諸性質に及ぼす影響。

原 信彦, 世良時夫  
橋本幸則, 中村和清  
西川浩成

### 1. 緒 言

金型鑄造法は、省資源、低公害などの長所を有し、また機械的性質にもすぐれた点があるが、日用品および機械鑄物の一部で採用されている程度で一般には余り普及していない。その原因の一つとして冷却速度の違いから異なった材質となり、機械鑄物の製作にはまだ問題が残されているためと思われる。

筆者らは前報<sup>1)</sup>において過共晶の鋳鉄溶湯を、1方向から凝固させ、冷却速度のちがいが機械的性質に大きく影響することを知った。

本報においては、亜共晶から過共晶までの成分について次のように行なった。即ち、炭素当量(以後CE値と言う)を目標値4.0, 4.3, 4.6とし、CまたはSiを変えて調整し、試験片作製用金型に鋳込み、湯回り、熱処理(軟化焼鈍)、機械的性質および顕微鏡組織について試験したので報告する。

### 2. 試料と実験方法

溶解材料は、鋳物用鉄JIS3種1号B、および溶接構造用圧延鋼材2種を使用し、添加材としてFe-Si 2号とFe-Mn 2号を用いた。

溶解は高周波炉を用いて行い、溶湯成分は表1に示

表1 試験片の化学成分

CE 値	化 学 成 分 (%)	
	C	Si
4.0	3.47	1.47
4.2	3.30	2.73
4.6	3.27	3.85
3.9	3.25	1.97
4.3	3.58	2.06
4.6	3.88	2.16

すようにCを3.3%とはぼ一定にし、Siを変化させたものと、Si 2.1%でCを変化させてCE値を4.0~4.6まで変化させた。

金型は、引張試験片作製用(試験片平行部φ10, φ14mm)と巾30mm高さ100mmで、肉厚を4, 8, 16, 32mmの試験片が同時に鋳込めるようにした金型の2種類を使用した。なお以後前者を1形、後者を2形金型と言う。1形金型を図1に示す。

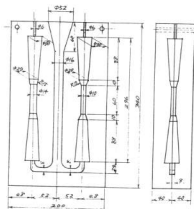


図1 試験片用金型

塗型は、基礎塗型にリン酸塩系のもを、作業塗型にはススを用いた。また金型の予熱温度は110~120℃とした。

湯回り試験には、2形金型を使用し、CE4.2の成分のもので溶解温度1,480~1,500℃とし、鋳込温度を1,170℃から20℃おきに1,250℃までの各温度で鋳込み、その湯回り高さを観察した。

\* 昭和51年度日本鋳物協会中国四国支部鋳造研究発表会で発表。この結果を参考にして熱処理および引張試験片の製

作は形状を考慮して溶解温度1,480～1,500℃、鋳込温度1,310～1,320℃とした。

なおいずれの試験片も鋳込速度は2.0～2.5秒で、湯口が凝固すると同時(約25秒)に型を開き試験片を取出した。

熱処理は、2形金型の試験片を使用し、熱処理温度を750、850、950℃と変え次の方法で行なった。

試験片を焼鈍箱に入れ、鉄グライで充てんし、所定の温度より50℃低めにあらかじめ加熱した電気炉に入れて、中心部が所定の温度に達するまで徐々に昇温し20分間保持後空冷した。

熱処理の程度は顕微鏡観察と、かたさ(ビッカース、荷重20kg)で判定した。かたさの測定位置は試験片横断面の表面付近(2mm)と中心付近(13mm)である。

引張試験は、黒皮のままで行い、熱処理温度は950

℃とし、前記と同じ方法で熱処理を行った。

また引張試験片のかたさ測定および顕微鏡観察は、引張試験後、試験片の平行部横断面の表面から2～3mm付近である。

衝撃試験は、引張試験片の湯口下部から2本採取し、引張試験片と同様、950℃で熱処理後機械加工を行い、ノッチなしの10×10×55mmの試験片を作製し、シャルピー衝撃試験機(5kg-m)を用いて衝撃値を求めた。

### 3. 実験結果

#### 3.1 湯回り試験

湯回り試験の結果を写真1に示す。鋳込温度1,170℃ではいずれの試験片(肉厚4, 8, 16, 32mm)も湯回り不良となり、なかでも4mmは湯回り0であったが、1,190℃では4mmと8mm、1,210℃は4mmのみが湯回

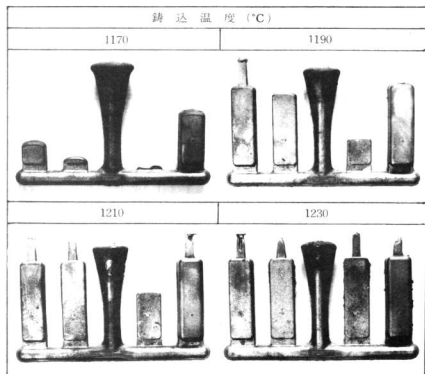


写真1 湯回り試験

り不良となり、鋳込温度 1,230°C および 1,250°C ではないずれの試験片も完全に溶湯は回った。

### 3.2 CE値および熱処理とかたさの関係

Cを一定とし、Siを変化させた場合の内厚16mmのもののかたさおよび熱処理温度とかたさの関係を図2に示す。

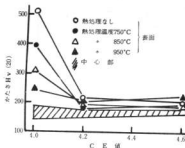


図2 CE値および熱処理温度とかたさの関係  
(内厚16mm, Si変化の場合)

CE 4.0の表面付近のかたさは、熱処理なしの場合 Hv 500 前後であったが、熱処理をした場合熱処理温度が高くなると共にかたさは低下し、熱処理温度がかたさにおよぼす影響は大きかったが CE 4.2 および 4.6 の表面付近はいずれも Hv 200 前後であった。

中心付近のかたさは、いずれも Hv 170 前後で熱処理温度および CE 値がかたさにおよぼす影響は認められなかった。

また内厚 8mm の場合は、表面付近の熱処理なしのかたさは 16mm のものより高い値を示したが、その他はほぼ同じ傾向を示した。

なお顕微鏡観察の結果 CE 4.0 の熱処理温度 750°C および 850°C には、かなりのセメントイトが認められたので、引張試験片および衝撃試験片の熱処理温度は 950°C とした。

### 3.3 CE値と引張強さおよびかたさの関係

Cを一定としSiを変化させた場合のCE値と引張強さおよびかたさの関係を図3に、Siを一定としCを変えた場合を図4に示す。

Si変化の場合、引張強さはCE値が変化しても大きな差はなく、 $\phi 10\text{mm}$ は58~60kg/mm<sup>2</sup>、 $\phi 14\text{mm}$ は40~45kg/mm<sup>2</sup>の値を示し、冷却速度の大きい $\phi 10\text{mm}$ のものが15kg/mm<sup>2</sup>程度高い値を示した。

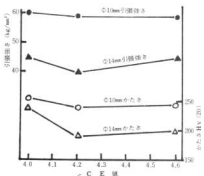


図3 CE値と引張強さおよびかたさの関係  
(Siを変化させた場合)

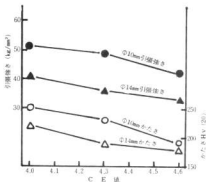


図4 CE値と引張強さおよびかたさの関係  
(Cを変化させた場合)

C変化の場合は $\phi 10\text{mm}$ 、 $\phi 14\text{mm}$ 共にCE値が高くなると引張強さは低下し、C量が引張強さに影響することを示した。

またかたさは、いずれのものも引張強さとよく一致し傾向も同様であった。

### 3.4 CE値と顕微鏡組織の関係

Cを一定としSiを変化させた場合のCE値と顕微鏡組織の関係を写真2に示す。

$\phi 10\text{mm}$ のものは、冷却速度が早いので熱処理前は白鉄となっていたため、黒鉛形状はテンパーカーボンとなり、基地はCE値が高くなると共にパーライト地からフェライト地に変化する。

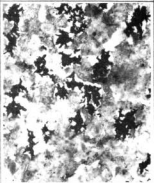
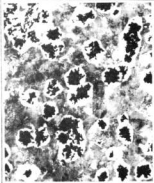
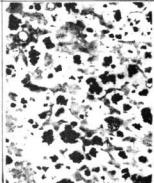
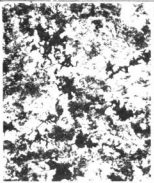
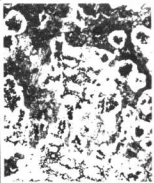
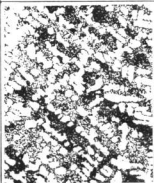
試料	C E 値		
	4.0	4.2	4.6
$\Phi 10$ mm			
$\Phi 14$ mm			

写真2 CE値と顕微鏡組織の関係 (Si変化の場合)

φ14mmは、CE値が高くなると共に黒鉛形状はテンパーカーボンから、テンパーカーボン+D形黒鉛、D形黒鉛と変化し、基底はパーライト地からフェライト地となった。

またSi一定でCを変化させた場合もほぼ同様な傾向であった。

### 3.5 CE値と衝撃値の関係

CE値と衝撃値の関係を図5に示す。

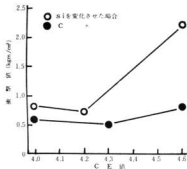


図5 CE値と衝撃値の関係

衝撃値はC変化の場合0.6kgm/cm<sup>2</sup>前後で、CE値が変化しても大差はないが、Si変化の場合はCE値4.0,4.2

は0.75kgm/cm<sup>2</sup>前後であるのに対し、CE4.6は2.18kgm/cm<sup>2</sup>と高い値を示した。このことについては今後追求してゆく考えである。

## 4. 結 言

- 1) 湯回り試験の結果は、比較的低い鈍込温度でも良好な湯回りを示した。
- 2) CE値および熱処理温度がかたきにおよぼす影響は、CE4.0の表面付近では熱処理温度がかたきにおよぼす影響は大きかったが、CE4.6およびいずれの中心付近もその影響は、ほとんど認められなかった。
- 3) 引張強さはSi変化の場合CE値が変化しても大差はなかったが、C変化の場合はCE値が高くなると共に強さは低下した。
- 4) 顕微鏡組織はφ10mmとφ14mmとではかなりの差があり、冷却速度が大きく影響した。  
またCE値が高くなると共にフェライトの量は増加した。
- 5) CE値と衝撃値の関係は、いずれの場合も0.6~0.7kgm/cm<sup>2</sup>前後であったが、Si変化のCE4.6の場合は例外であった。

## 文 献

- 1) 原, 近藤: 本報告No.17(1974)



## 溶接残留応力の X 線の測定 (第2報)

(X線弾性定数に及ぼす溶接組織の影響)

蒲田 政信, 畑 徳 宣  
野 地 英 治, 西 川 浩 成

## 1. 緒 言

前報<sup>1)</sup>において  $\sin^2\psi$ 線図のバラツキからくる誤差に溶接組織がどのように影響するか、バラツキを整理するためのパラメータも含めて若干の検討をした。

X線応力測定法を溶接残留応力測定に適用するにあたっては、他の方法で求めた目視的な応力値との対応性の点からも考察する必要がある。X線応力測定を溶接残留応力測定に適用した報告によると<sup>2)</sup>母材部ではほぼ一致した値を得ているが、溶着金属部ではX線応力測定値とゲージ法による測定値が一致せずX線応力測定値がいずれの場合も低い値を得ている。これらの対応しない理由として板厚方向の残留応力分布の問題等が考えられるが、溶着金属はデンドライト組織であり、弾性的にも異方性をもつと考えられる。

そこで前述のように他の測定法とX線応力測定法の対応性をはかるためには、X線応力測定法の基礎式からもわかるようにX線の弾性定数を溶着金属について検討してみる必要がある。

本実験は、溶接法としては一般的な被覆アーク溶接、サブマージアーク溶接の溶着金属のX線応力測定と、ゲージによる応力測定を行ない、X線の弾性定数について検討したものである。

## 2. 試料と実験方法

## 2.1 試 料

表1は実験に供した試料の材質と溶接法で、曲げ負

表1 実験試料

試験片記号	試験片採取方向	材 質	溶 接 法
SM58P	溶接ビードに平行	SM58	被覆アーク溶接
SM58T	溶接ビードに直角	SM58	被覆アーク溶接
SPV36P	溶接ビードに平行	SPV36	サブマージアーク溶接
SPV36T	溶接ビードに直角	SPV36	サブマージアーク溶接

荷用試験片(幅30mm, 長さ125mm, 厚さ4mm)に溶接材より切出したものである。

SM58は板厚20mmで、溶接棒にD5816(棒径4mm)を用い溶接条件は溶接電流170A, 溶接速度30<sup>cm</sup>/min, 予熱100℃で表面の溶接が終わったのち裏ハツリを行い、表面の溶接を行なった。

SPV36は板厚25mmで内面溶接を被覆アーク溶接で行ない外面溶接をサブマージアーク溶接したもので、溶接条件は内面が溶接棒にD5016(棒径6mm)を用い溶接電流310A, 溶接速度30<sup>cm</sup>/minで、外面は溶接ワイヤにY-CM(ワイヤ径48mm), フラックスにYP15(20×200メッシュ)を用い溶接電流800A, 電圧35V, 溶接速度38<sup>cm</sup>/minである。

溶着金属の弾性異方性もみるために試料は試験片の長手方向を溶接ビードに平行と直角にとり、ボンド部分が試験片の中心になるように採取した。

試験片はフライスにより仕上げたのち、加工層の影響をとりぬくため、測定面をエメリ紙研磨と電解研磨により約100μ表面を除去して実験に供した。

## 2.2 実験方法

X線の弾性定数は等方性を仮定した弾性論より一軸応力状態で次式が成立する<sup>3)</sup>

$$\epsilon\psi = \frac{1+\nu}{E} \alpha_1 \sin^2\psi - \frac{\nu}{E} \alpha_1 \dots\dots\dots (1)$$

またBraggの条件より

$$\epsilon = \frac{dd}{d_0} = -\cot\theta_0 d\theta \dots\dots\dots (2)$$

(1)(2)より

$$2\theta\psi = -2\tan\theta_0 \left[ \frac{1+\nu}{E} \alpha_1 \sin^2\psi - \frac{\nu}{E} \alpha_1 \right] + 2\theta_0 \dots\dots (3)$$

(3)を偏微分すると

$$\frac{1+\nu}{E} = -\frac{1}{2} \cot\theta_0 \frac{\partial^2(2\theta\psi)}{\partial\alpha_1 \partial(\sin^2\psi)} = -\frac{1}{2} \cot\theta_0 \frac{\partial M}{\partial\alpha_1} \dots\dots (4)$$

$$-\frac{\nu}{E} = -\frac{1}{2} \cot \theta_0 \frac{\partial(2\theta_{p=0})}{\partial \alpha_1} \dots\dots\dots (5)$$

(4)(5)よりX線の弾性定数が求まる。

ここで $\alpha_1$ は外的な負荷応力で $\theta_0$ は無ひずみ状態での回折角である。本実験では $\theta_0 = 78.2^\circ$ を使用した。

X線弾力測定は平行ビームカウンタ法で行ないその測定条件を表2に示す。

表2 測定条件

X線弾力測定装置	ストレンフレックスMSF
特性 X線	$Cu K\alpha$
回折面	(211)
管電圧	30KV
管電流	8mA
X線照射面積	$4 \times 10 \text{ mm}^2$
スリット発散角	$0.68^\circ$
検出器	シンチレーションカウンタ
フィルター	バナジウム
検出器走査速度	$4 \text{ deg/min}$
時定数	4 sec
記録紙速度	$80 \text{ mm/min}$
X線入射角	$0^\circ, 15^\circ, 30^\circ, 45^\circ$
ピーク位置決定法	半幅幅法

X線弾性定数の測定に用いる曲げ応力負荷装置は前報<sup>4)</sup>に使用したものと同様のものを使用し、負荷応力の測定はX線弾力測定面の裏面に溶接ビードに直角な試料(58T, 36T)はボンド部に、2枚ストレンゲージをはりつけ、溶接ビードに平行な試料(58P, 36P)は溶着金属と母材にそれぞれ1枚ずつストレンゲージをはりつけて2枚の平均値で測定した。

曲げ負荷応力は、0, 5, 10, 15, 20  $\text{kg/mm}^2$ の5点とし、各負荷応力で溶着金属のX線弾力測定を行ない、 $\sin^2\psi$ 線図の直線の傾きと $\psi=0$ のときの $2\theta$ の値から弾性定数 $(1+\nu)/E$ と $\nu/E$ を求めた。

実験は5段階の負荷応力をくりかえして2回行なった。

### 3. 実験結果と考察

$\alpha_1$  (負荷応力)に対するM (各負荷応力での $\sin^2\psi$ 線図の傾き)と $2\theta_{p=0}$  ( $\sin^2\psi$ 線図の $\psi=0$ における回折角)の関係の1例をSPV36Pの試料について図1に示す。

外的負荷応力0  $\text{kg/mm}^2$ のとき全試料について圧縮残留応力が存在していたので外的負荷応力はすべて引張応力とした。これらの線図から(4), (5)式にもとづき計

算したX線の弾性定数を表3と図2に示す。

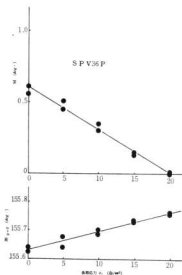


図1  $M-\alpha_1, 2\theta_{p=0}-\alpha_1$ 線図

表3 X線弾性定数

試料記号	$\frac{1+\nu}{E} (\times 10^{-5} \text{ mm}^2/\text{kg})$	$\frac{\nu}{E} (\times 10^{-5} \text{ mm}^2/\text{kg})$
SM 58P	$5.17 \pm 0.54$	$1.16 \pm 0.24$
SM 58T	$5.48 \pm 0.96$	$1.18 \pm 0.28$
SPV36P	$5.55 \pm 0.48$	$1.19 \pm 0.18$
SPV36T	$5.52 \pm 0.32$	$1.22 \pm 0.08$

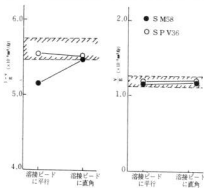


図2 X線弾性定数

表3の弾性定数のバラツキは $M-\alpha_1$ ,  $2\theta_{000}-\alpha_1$  線図の傾きを最小二乗法により求めたときの直線の傾きのバラツキより求めたもので信頼限界を90%としたものである。

また図2の斜線でかこまれた部分は格子ひずみの回折面依存性に関する共同研究<sup>5)</sup>で得られた $\alpha$ 線のX線弾性定数のバラツキである。

SPV36のサブマージーク溶接溶着金属について溶接ビードに平行方向と直角方向の弾性定数の異方性は認められないが、SM58の被覆アーク溶接溶着金属は溶接ビードに平行方向と直角方向では平行方向の $1+\nu/E$ の値が低いことは注目される。これらの結果によるとSM50Pをのぞいて共同研究のバラツキ内に入っているかいずれにしても共同研究の平均値よりも低い。

測定試料が少ないので断定できないが、X線応力測定に使用される $K(-E/2(1+\nu) \times \pi/180 \times \cot \theta_0)$ の値は大きくしなくてはならないことを示唆している。

表3から計算したヤング率Eとポアソン比 $\nu$ の値を表4に示す。表4の値は我々が機械的弾性定数としている $E=2.1 \times 10^4 \text{ kg/mm}^2$ ,  $\nu=0.28$ の値とはかなり異

なる。これはX線応力測定が特定結晶格子面(本実験では[211])のX線回折で測定した格子ひずみをもって被測定物の巨視的応力を測定しているためにおこるものである。

#### 4. 結 言

溶着金属の残留応力測定におけるX線応力測定と他の測定法との対応性を得るため、X線応力測定法の基礎式の弾性定数の検討を行なった結果次のことがあきらかになった。

1. 溶着金属のX線弾性定数はX線応力測定法標準に使用されているものより若干高めの値を使用した方がストレインゲージの値と一致するようである。
2. 溶接ビードに平行方向と直角方向の弾性定数の異方性はSM58被覆アーク溶接材において著しく今後検討の必要がある。

測定点数の少ないところから十分な観察が得られないところであるが、今後ボンド部分の測定等を行ない、資料の充実をはかり溶接残留応力の測定を確実なものにしていきたい。

終りにのぞみ試料の提供をしていただいた中国工業翰林課長に厚くお礼申し上げます。

#### 文 献

- 1) 4) 浦田, 林, 平 ; 本報告, No.17(1974)30
- 2) 永井 ; 溶接学会誌 45(1976)51
- 3) 日本材料学会 ; X線応力測定法, 妻賢堂版 93
- 5) X線材料強度部門委員会応力測定と弾性分科会 ; 材料 20(1971)1257

表4 弾性定数

試料記号	E (kg/mm <sup>2</sup> )	$\nu$
SM 58P	$2.5 \times 10^4$	0.29
SM 58T	$2.3 \times 10^4$	0.27
SPV 36P	$2.3 \times 10^4$	0.27
SPV 36T	$2.3 \times 10^4$	0.28

## 炭素鋼の摩耗特性の一実験

畑 徳 宣, 蒲 田 政 信

### 1. 緒 言

機械の性能が向上するに連れ、金属間の摩擦に起因する摩耗を少なくすることはますます重要なこととなってきている。スベリをとまなうところが摩耗現象は実際の機械部品に数多くみられ、これらの摩耗に関する報告は古くから多くあるけれども耐摩耗についての研究が多く、我々の身近にある素材料についての基礎的データの集積はあまり行なわれていないようである。

本実験はかたさがビッカース 200 程度の比較的かたさの低い領域の炭素鋼を中心として、ところが摩耗とスベリをとまなうところが摩耗について行なったもので試験片の組合せは、とりあえず技術指導上重要と思われるもののみで行ない、今後の一連の研究の基礎資料とすることとし、組織、かたさの影響について若干の検討を行なったので報告する。

### 2. 実験方法と試料

実験に使用した摩耗試験機は西原式摩耗試験機で試

験片は直径 30mm、幅 8mm、孔直径 16mm である。ところが摩耗試験での試料の回転数は毎分 800 回転で、試験片に負荷するヘルツ応力は  $60 \frac{\text{kg}}{\text{cm}^2}$  とした。スベリをとまなうところが摩耗試験（以下スベリ摩耗試験と呼ぶことにする）でのヘルツ応力は  $43 \frac{\text{kg}}{\text{cm}^2}$  とし、上方試験片の回転数は毎分 727 回転、下方試験片の回転数は毎分 800 回転とした。この時のスベリ率は 9.09% である。

ところが摩耗試験は、40,000 回転、60,000 回転、80,000 回転、300,000 回転、600,000 回転、スベリ摩耗試験は、5,000 回転、10,000 回転、15,000 回転、20,000 回転毎に重量の変化および直径の変化を測定した。試験前後には試験片をベンゼンおよび無水アルコールで洗濯したのち重量変化と直径変化を測定した。

表 1 は本実験に使用した試料の試験片記号及び内容で試験片の組合せを表 2 に示す。上方試験片には S45C を用い、下方試験片は S25C、S45C、SK5、SCM21、PCD60 を用いた。S45C で A 試験片は熱間圧延のまま、かたさは Hv30kg で 200 程度、N 試験片は焼入れ焼

表1 試験片の内容

上 方 試 験 片				下 方 試 験 片			
試験片記号	材 質	履 歴	かたさ(Hv)	試験片記号	材 質	履 歴	かたさ(Hv)
H 1	S 45C	焼入焼もどし	340	P 1	PCD60	鋳造のまま	180
H 2				P 2			
H 3				H 5			
H 4				H 6	S 45C	焼入焼もどし	340
A 1	M 1	SCM21	浸炭焼入れ	820			
A 2	M 2						
A 3	25 A 1						
A 4	25 A 2				S 25C	熱間圧延のまま	145
N 1	25 A 3						
N 2	25 N 1	S 25C	調 質	180			
N 3	25 N 2						
N 4	S 45C	焼入焼もどし	200	K 1	SK5	焼なまし	190
N 5				K 3			
N 6				A 5			
N 7				N 9	焼入焼もどし	200	

表2 試験片の組合せ

試験条件	ころがり	すべり
組	F1-H1	F2-H2
	K1-N6	K3-N7
	M1-A2	M2-A3
	H5-H3	H6-H4
	25A2-N2	A5-N3
合		N9-N8
		25N1-N1
		25N2-A1
		25A1-N4
せ		25A3-A4

戻しを行ない、かたさを200程度、H試験片は焼入れ焼戻しを行ない、かたさを340程度にしたものである。

A試験片中A4は脱炭素の影響を知る目的で表面層を約0.3mm故意に脱炭させて試験を行なった。

S25Cで25A試験片は熱間圧延のままでかたさは約145、25N試験片は調質を行なったものでかたさは180程度である。SK5のK試験片は焼なましを行ない、かたさは190程度である。FCD60のF試験片は鋳造のままでかたさは180程度、SCM21のM試験片は浸炭焼入れをしたものでかたさは820程度である。

試験後表面の観察を行なうとともに表面のかたさを測定し、試料を切断して横断面のかたさ分布の測定(Hv100 $\mu$ )を行なった。また顕微鏡により表面近傍の流動層の観察もあわせて行なった。

### 3. 実験結果と考察

#### 3.1 ころがり摩耗試験

図1はころがり摩耗試験の結果で試験片の回転数と摩耗量の関係を示したもので、左側は下方試験片について右側は上方試験片の結果である。

A2とM1の組合せにおける試験は、A2が試験開始後初期の段階から顕著な摩耗を起し、表面はむしられたようになっていてスベリ摩耗と同じような状態を示しており、試験後のかたさ測定においても約Hv180上昇して流動層も観察された。一方M1は摩耗はほとんど発生せず表面は黒かっ色の酸化膜でおおわれていた。

H1とF1の組合せにおける試験は両試験片とも厚い黒色の酸化膜でおおわれており、とくにF1ではそれがところどころはげていて梨地状を呈していた。酸化膜の生成によりH1では重量が増加し、F1では生成した酸化膜の脱落により300,000回転から600,000回転

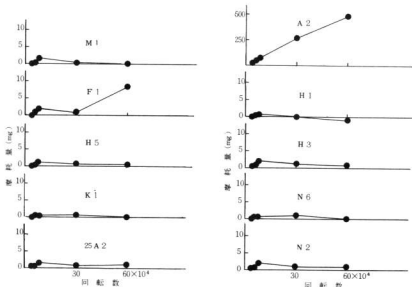


図1 コロガリ摩耗試験における回転数と摩耗量の関係

にかけて重量が減少したものと思われる。F1ではいくぶんかたきの増加が認められたが、H1ではほとんど認められなかった。

H5とH3の組合せによる試験では表面はなめらかで光沢があり、酸化膜がごく薄く発生しているのが認められる程度であった。N6とK1、N2と25A2の組

表3 ころがり摩耗によるかたきの変化

試験片記号	試験前のかたき (Ib)	試験後のかたき (Ib)
M1	823	782
25A2	145	227
A2	200	383
N2	199	236
N6	205	245
H1	337	357
H3	341	322
K1	181	224
F1	174	230
H5	331	306

合せによる試験でも表面はなめらかで光沢があった。しかしN2とN6には帯状にかつ色の酸化膜が一部生成しているのが認められた。表3は試験前後の表面かたきの変化を示したものであるが、流動層の認められたA2を除いてかたきの上昇は顕著でなく、ヘルプ応力 $60 \frac{\text{kg}}{\text{cm}^2}$ では繰返し圧縮による加工硬化はそれほどではないと思われる。

### 3.2 スペリをとまなうころがり摩耗試験

図2はスペリ摩耗試験結果を示したものである。図中上側の左は同処理上方試験片に対する下方試験片の摩耗を示したもので、下側の図は各材質の上方試験片に対する各種下方試験片の摩耗で、上側の図と同様に對にプロットされている。摩耗量は5,000回転後の試験片重量を基準として所定回転数試験後の減少量を表わした。摩耗は試験開始後1,500~2,000回転くらいから摩耗粉の落下が認められた。

処理材の上方試験片の摩耗は相手材である下方試験片が変わってもほぼ一様な摩耗を示しているが、相手材すなわち下方試験片は回転数が増加するにつれ摩耗量の差が大きくなっている。上方試験片のかたきの上昇

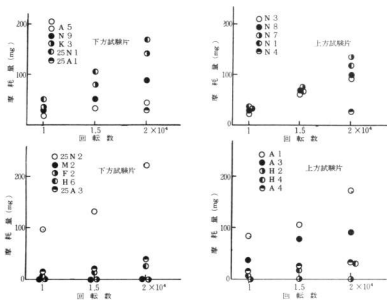


図2 スペリ摩耗試験における回転数と摩耗量の関係

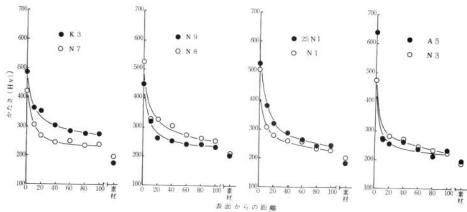
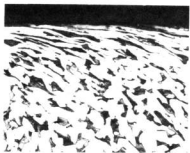
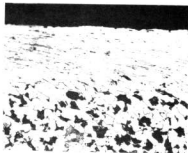


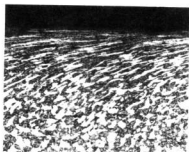
図3 試験後のかたさ分布



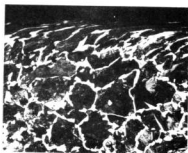
25A3



A4



25N1



A1

写真1 スペリ摩耗試験で観察された流動層 (×200)

は相手材が変わってもほぼ同じくらいで約100程度であるが、下方試験片はA5<N9<K3<25N1の順に試験前のかたさがほぼ同一であったにもかかわらずかたさの上昇がみられた。

これらのかたさ分布を図3に示す。

試験片の表面はいずれもむしられたようになっており黒かっ色の酸化膜の生成が認められた。

N4と25A1の組合せによる試験は20,000回転まで連続して行なったもので、摩耗量が他のものにくらべ少ないのは表面が黒かっ色の酸化膜でおおわれて酸化膜の潤滑作用で摩耗量が少なかったものと思われる。

A1と25N2の組合せによる試験では図の上側のN材と同様な傾向を示していた。

A4と25A3、H4とH6の組合せの試験はほぼ同程度の摩耗であるが、試験後の表面を観察してみると差が生じている。A4と25A3の表面は黒かっ色の酸化膜で厚くおおわれており、これが摩耗の少なかった原因と思われる。

またA4は脱炭させているため変形が大きき、試験片にバリを生じていた。これに対しH4とH6は表面にうすく酸化膜を生じただけであった。

A3とM2の組合せによる試験はころがり摩耗と同様な状況を示してA3の表面はむしりとられており、酸化膜も生成していた。M2は表面にうすく酸化膜が生じていたがころがり摩耗ほどではなかった。

H2とF2の組合せによる試験は表面はなめらかで光沢があった。これはF2の黒鉛が潤滑材の役目をはたし摩耗が少なかったため<sup>1)</sup>と思われる。

写真1は試験片横断面の流動層と組織の例を示したものである。

流動層はスベリ摩耗試験において認められたが、その深さは50 $\mu$ ~100 $\mu$ であった。ころがり摩耗におけるA2の流動層は10 $\mu$ 程度であった。

摩耗速度が1m/sec以上になると流動層は30~50 $\mu$ に達し、その程度も著しく組織的变化を起こすといわれている<sup>2)</sup>

本実験では摩耗速度が約1.1m/secであったが、スベリをとまなうころがり摩耗のため、組織的变化は観察されなかった。

### 3.3 摩耗量と直径の変化

図4はスベリ摩耗について摩耗量を横軸に直径の変化から計算した摩耗量を縦軸に示したものである。

直径の測定には三次元座標測定機を用い、7点の直径を測定して最高値と最低値を除き5点の平均を直径

とした。

直径の変化から計算した摩耗量と実際の摩耗量との間により相関が得られた。

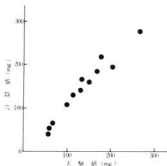


図4 実験による摩耗量と計算による摩耗量の関係

## 4. 結 言

炭素鋼のピッカースかたさが200程度の領域を中心とした、ころがり摩耗試験およびスベリ摩耗試験によって得られた結果を要約すると次のようになる。

1) ころがり摩耗による摩耗量はごくわずかであり、表面はなめらかで光沢があり、硬化層も流動層も認められない。一方スベリ摩耗では摩耗量は多く、表面はむしられたようになっており、厚い酸化膜でおおわれているものもあった。かたさの増加は約Hv100以上で流動層も50~100 $\mu$ 観察された。

2) 浸炭処理を入ったM材(SM21)はころがり、スベリ摩耗試験においてほとんど摩耗せず相手材のみ摩耗した。

またF材(FCD60)は相手材の摩耗もごくわずかで、遊離黒鉛の潤滑作用により耐摩耗性が良好であった。

3) 直径の変化から計算した摩耗量と実験から得た摩耗量との間により相関が得られた。

終りに本実験を行なうにあたり試料の提供をいただいた帝人製機株式会社岩国工場に心から御礼申し上げます。

## 文 献

- 1) 吉岡 他2名：鉄と鋼 第54年(1969)4, 241
- 2) 矢畑 他1名：日本金属学会誌 40(1976)3, 306



## 水溶性焼入剤に関する研究 (第1報)\*

新田 明, 土取 功  
横山 宏樹, 森田 健次  
加城 正義

## 1. まえがき

広島県内には熱処理業者が14社あり、年間約35トンの焼入油を消費する。このため油の流出による公害問題発生の原因となっている。また焼入油は引火点が1種1号で180℃、2号で170℃と低く危険物第3類に属し、2,000以上保有の場合は、特定消防施設の対象となり、特に各市町村で別個にもうけられた条例によりさらに1割とか2割に厳しく制限されている。このほか焼入作業のさいに発生する煙とか煤による作業環境の悪化が考えられる。このような状況下で最近、焼入油に代る水溶性焼入剤が各油のメーカーから市販され始めているようである。水溶性焼入剤の使用上での利点を要約すると

- (1) 油公害の防止
- (2) 消防法規制の根本的対策
- (3) 作業環境の改善
- (4) 濃度と温度の管理により適当な冷却性能(油と水の中間)を選定可能
- (5) 油より冷却性能が大きいため熱処理材料のグレートダウンが可能

以上のような特徴があり、最近関東、関西地区を中心として需要が増加しつつある。ところが水溶性焼入剤に関する文献とかカタログを調査しても十分なデータがなく、かつ統一した条件での各種水溶性焼入剤の性能を評価したデータは皆無に等しいのが現状である。

そこで筆者らは国産品、輸入品を合わせて7銘柄の水溶性焼入剤について濃度5%~30%、使用温度20~60℃の条件において各冷却曲線を求めて比較検討を行なった。また濃度20%とした鋼材の焼入実験など、水溶性焼入剤の冷却性能を主体に研究したので、これを第1報として報告する。

## 2. 試料と実験方法

水溶性焼入剤の一般的な性状は粘糊性の透明又は半

透明液体であり、個々の試料について記述すると次のようである。

- (1)試料E 褐色透明液、(輸入品)
- (2)試料K 重合アルコール系、白黄色半透明液(国産品)
- (3)試料P 高分子量多価アルコール、硫酸塩および水、無色透明液、(国産品)
- (4)試料S ポリアミド誘導体、黄色液、(国産品)
- (5)試料SE 黄色透明液、(国産品)
- (6)試料T アニオン系ポリソープ、微褐色透明液(国産品)
- (7)試料U ポリアルキレングリコール、淡黄色液、(輸入品)

前記7銘柄の水溶性焼入剤について濃度5、10、15、20、25、30%の6水準、温度20、30、40、50、60℃の5水準での各条件における冷却曲線を求めるため熱処理油冷却能試験方法JIS K2526に準じた試験を行なったが、試料(焼入剤)は300mlを採用した。流速の影響を調べる実験では、写真1のような装置を試作した。

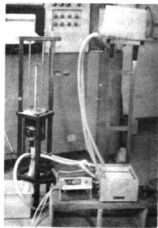


写真1 冷却能測定装置

\* 熱処理技術協会「熱処理」Vol.17 No.2(1977)に投稿

これは一定水圧を得るために高所にタンクを配置し、被冷却試験部の銀棒(10φ×30)へは112個のノズル(1.5φ)を通過した水溶性焼入剤が噴射する構造になっている。

テストピースによる焼入試験はS35C, SCM3(24φ×110L)各3本を3.2kW電気マッフル炉で870℃に加熱後、10ℓ(濃度20%)の水溶性焼入剤(27~41℃)中に1本ずつ投入し、ゆるやかに攪拌して冷却を行なった。その後テストピースの中央部を切断して断面のかたき分布を求めるためロックウエルかたき計で測定した。団体焼入の試験を行なうためSK5(10φ×45L)各25本を3.2kW電気マッフル炉で820℃(10mm)に加熱後、10ℓ(濃度20%)の水溶性焼入剤(27~31℃)に25本全部を同時に金網のカゴに入れて投入し、ゆるやかに攪拌しながら冷却を行なった。その後2個のVブロックにのせ、電気マイクロで最大ひずみを検出した。そして表面のかたきを各5点、ロックウエルかたき計で測定した。

### 3. 実験結果と考察

図1は各種市販の水溶性焼入剤の液温を30℃に一定

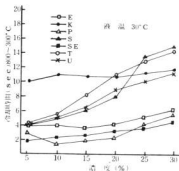


図1 水溶性焼入剤の濃度と冷却時間

にした場合の冷却時間(800~300℃)に与える濃度の影響を示したものである。E, P, SEの3種は高濃度においても冷却時間を長くすることが不可能で5~6秒が限度である。S, T, Uは濃度を増すに従って冷却時間を長くすることが可能で4~12秒以上と濃度によって冷却時間を変化させることができる。Kは5~30%の広範囲にわたり10~12秒と長く、かつ安定した冷却時間を保持している。

図2は水溶性焼入剤の濃度を20%に一定にした場合の冷却時間に与える液温の影響を示したものである。

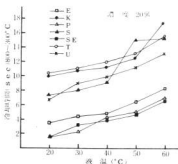


図2 水溶性焼入剤の液温と冷却時間

各種焼入剤は液温の上昇に従って冷却時間が長くなっている。この事実は水溶性焼入剤を使用した熱処理作業では液温管理が重要なことを示す。

水溶性焼入剤の冷却曲線より400~150℃までの温度と冷却時間の比 $\frac{1}{\Delta T}$ を平均冷却速度とすると、その平均冷却速度の違いほど焼割れ、焼ひずみが少ないと考えられる。そこで図3は水溶性焼入剤の液温を30℃に一定の場合、平均冷却速度に与える濃度の影響を示

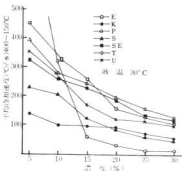


図3 水溶性焼入剤の濃度と平均冷却速度

したものである。全体的には各焼入剤は高濃度になるほど平均冷却速度は小さくなっているが、Tは高濃度になると特に急激に低下して15%濃度で60 $\frac{1}{°C}$ と小さく、高濃度での使用が有利なことを示唆している。Kは140~55 $\frac{1}{°C}$ と濃度の影響が少なく低濃度におい

て特に勝れている。

図4は水溶性焼入剤の濃度を20%一定の場合、平均冷却速度に与える液温の影響を示したものである。

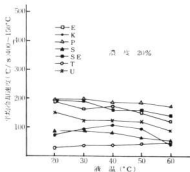


図4 水溶性焼入剤の液温と平均冷却速度

液温が上昇するとわずかに平均冷却速度が低下する焼入剤が多いが、Tは反対にわずかに上昇している。しかし総体的には液温の影響は少なく、焼ひずみの対策として液温を高くするのはあまり有効でない。

図5は水溶性焼入剤の液温、濃度(30°C, 20%)一定の場合、焼入強度度(H値)に与える流速の影響を示したもので、参考のため、他の文献から油、水のH値も同時に記入してみた。油は図のように流速を

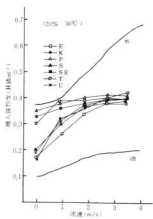


図5 水溶性焼入剤の流速と焼入強度度

3~4 m/sと大きくしてもH値0.2程度であり、水は0 m/sでH値0.37から4 m/sで0.7と大きく変化する。水溶性焼入剤K, S, T, Uは流速0 m/sの時はH値0.2以下と油を強く攪拌した状態のH値にはほぼ等しい。E, P, SEは流速0 m/sの時はH値0.3~0.35と静止の水よりもややH値が低い。しかし各種水溶性焼入剤は、流速を2.6 m/s以上にするるとH値が0.37~0.41に収束して、各種焼入剤の差が減少し、静止の水程度のH値が期待できる。

図6は水溶性焼入剤の液温、濃度(30°C, 20%)一定の場合、平均冷却速度に与える流速の影響を示したものである。Tは1 m/sを過ぎると急激に平均冷却速度を増すので良好でない。比較的良好な焼入剤としてE, K, S, Uなどが考えられる。

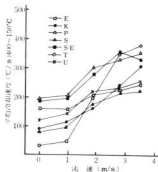


図6 水溶性焼入剤の流速と冷却速度

表1 焼入断面かたき分布とばらつき

焼入剤	焼入温度 (°C)	位置				
		表面部	表面から 2mm	表面から 5mm	表面から 10mm	中心部
S30C	SE	20.74	24.03	21.32	26.92	19.87
	S	15.52	26.54	19.94	17.48	18.13
	T	13.02	12.55	14.02	13.92	13.53
	E	40.92	26.72	24.74	22.43	16.71
	P	36.43	28.75	24.72	20.24	22.61
	U	31.22	13.02	16.47	14.52	17.70
SCM5	K	24.03	26.02	18.14	17.52	16.12
	SE	40.22	31.22	36.72	46.43	47.43
	S	46.22	36.22	31.02	46.71	47.22
	T	40.02	36.92	31.22	46.72	47.11
	E	46.22	37.02	46.34	46.92	46.92
	U	46.22	34.02	46.48	46.35	46.22

表1は水溶性焼入剤の熱処理試験の結果であり、焼入断面のかたき分布を求めた表である。この表を図示するとUカーブが求まるようになっており、左側の最初の数値は同位置でのかたき平均値(H<sub>EC</sub>)であり、土

の後にある数値は95%信頼限界の値で、この値の小さいほどバラツキが小さいことを示す。S35Cの焼入試験においてK, S, T, Uはかたさが抑制されており、またこの焼入剤は冷却時間の長いグループであることを考え合せると、冷却時間とかたさの相関がある程度考えられるが、SCM3のような質量効果の小さい鋼種ではかたさに差があまり認められない。S35Cの特に表面部においてかたさのバラツキは大きくK, S, Pに目立っていた。SCM3の方は比較的にかたさのバラツキが少ないようである。

図7は各種水溶性焼入剤の焼入の実験結果であり、液温、濃度(30°C, 20%)攪拌状態一定の場合のSK5の焼入かたさと冷却時間(鋸棒による)の関係をプロットしたものである。冷却時間の短いE, P, SEは

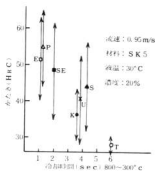


図7 SK5の焼入かたさと冷却時間

HRC50程度と高いかたさを示しており、冷却時間の長いK, S, Uは、HRC40前後のかたさを示し、特にTは冷却時間も6秒と長くかたさもHRC30以下である。図に示した矢印の範囲は95%信頼限界を示しており、E, P, SE, Uは±10.2~12.7と大きなバラツキを示しており、Kでも±6.8である。Tは±2.2と小さいが、これは焼入が不完全なため今回のバラツキの小さいのは参考にはならないと考えられる。

図8は水溶性焼入剤の液温、濃度(30°C, 20%)攪拌状態一定の場合のSK5の焼入ひずみと平均冷却速度の関係をプロットしたもので、高い相関が認められ、Pは4/25本が焼割れを起こしていた。

#### 4. 結 言

本研究により次のことがわかった。

(1) 水溶性焼入剤の冷却時間を変化させる要因には濃度、液温、流速が考えられ、濃度の影響が大きい銘柄

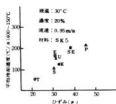


図8 焼入ひずみと平均冷却速度

はS, T, U、液温の影響が大きい銘柄はK, S, Uであり、流速の影響が大きい銘柄はK, S, T, Uであるが流速を2.6m/s以上になると焼入強度(H値)0.37~0.41に収束し、各種水溶性焼入剤の差が減少する。

(2) 水溶性焼入剤の平均冷却速度を変化させる要因として濃度、流速が考えられ温度の影響が大きい銘柄はK, Tであり、液温の影響は各銘柄とも少ない。

(3) 冷却性能を向上するため流速を大きくすると、平均冷却速度が増し焼割れ、焼ひずみの原因となる。この対策としてタイムクエンチの採用が考えられ、特にP, SEはその必要がある。

(4) 各種水溶性焼入剤を使用した焼入れでは、かたさのバラツキが大きい。

以上の研究結果より、現状の製品では焼入油にくらべて表面かたさ、焼入ひずみあるいは焼割れなど、熱処理安定性の面では劣るが焼入強度は大きい。また筆者らは公害性の検討について継続して調査しているが、水溶性焼入剤はCOD、pHが一般に高いものが多く、そのため使用不能の水溶性焼入剤を処分する場合、河川への投棄は許されず、安易に焼入油から水溶性焼入剤への転換は新たな公害問題を発生する恐れがある。そこで水溶性焼入剤のCOD、pH等の問題が技術的、経済的に解決した時点においては、水、水溶性焼入剤油は混合するものでなく、鋼種、質量、形状、焼入ひずみの許容量などに応じて適材適所で使用するべきである。したがって現状での水溶性焼入剤を採用する場合、個々の水溶性焼入剤の特性を十分知ったうえで使用する必要がある。

#### 文 献

- 1) 山西、仲矢：熱処理15巻6号(1975)
- 2) 信枝、源茂：熱処理15巻4号(1975)
- 3) 田村：鋼の焼入冷却剤の冷却能に関する研究(1958)

## やすりの塗布剤が焼入冷却水のpHに及ぼす影響

鈴木 寛, 土取 功  
田谷 征雄, 加城 正義

## 1. 緒 言

やすり工場の排水実態調査で、排水基準のうちpHが公共水域への規制値5.8~8.6を越え、公害の対象として問題になっている。

この原因としては、やすりの焼入れ時に目と目の間に鉛加熱での鉛の附着防止や表面酸化防止と、微量の附着鉛を爆散させるため、あるいは均一冷却させるための塗布剤にあると考えられる。塗布剤は、みそ、食塩、硝酸カリウム、骨粉など混練したもので、これを焼入れ前に塗布乾燥して焼入れに使用される。

これらの塗布剤の各成分の配合割合を変えることによってpH値を下げて、公害対策に対応させることができるかどうかを検討したので報告する。

## 2. 試料および実験方法

塗布剤の原料として、現在使用されている表1に示すような成分原料を使用した。

みそは原料の大豆を蒸煮し、塩とこうじを混ぜて仕込み、発酵させた一般調味用の粒みそである。主成分

表1 やすりの焼入用塗布剤の組成

現場での名称	物 質 名
み そ	みそ(一般調味用)
硝 石	硝酸カリウム(KNO <sub>3</sub> )
塩	塩化ナトリウム(NaCl)
骨 粉	骨灰(Ca(PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · nH <sub>2</sub> O, 炭素分)

は、水分のほか、塩、灰分、炭水化物、還元糖などがある。

現場で硝石といわれる硝酸カリウムは、肥料、黒色火薬、花火、熱処理剤、寒剤などに用いられ、融点は333℃で、これ以上加熱すると酸素を放出して亜硝酸カリウムを、750℃以上では過酸化カリウムを、ついで酸化カリウムを生じることが知られている。

骨粉といわれるものは、骨を蒸焼きにした骨灰のこ

とでX線回折では、主成分としてCa<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · nH<sub>2</sub>Oで、800℃に焼成したのも、同じく冷却して常温時に空気中の水分を吸収して安定なCa<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · nH<sub>2</sub>Oの物質に同定された。

実験方法として、塗布剤が焼入れに際して加熱されるので各成分別に加熱した試料と加熱しない試料の水溶液のpHをガラス電極式pH計で測定し、つぎに原料の配合量を変えた塗布剤の加熱前後のpH値を同様に測定した。加熱温度は、やすりの焼入温度800℃で10分間ルツボに装入して、電気炉で加熱した。

## 3. 実験結果と考察

## (1) 塗布剤の各成分および配合量を変えたpH値の变化

塗布剤の各成分そのものを水溶液(水は純水を使用しpH値5.8)としてpHを測定した。ついで、やすりの焼入温度800℃に加熱し、同様に水溶液としてpHを測定した結果が表2である。

塗布剤組成中の脱脂剤(GO A1-R2)は、塗布前に使用し、乾燥後に成分がわずかに残留しているので、検討項目にあげ、このpH値から強アルカリであることがわかった。

表2 塗布剤の各組成がpHに及ぼす影響

塗 布 剤 組 成	加熱前(pH値)		加熱後(pH値)
	1%濃度	1%濃度	1%濃度
脱脂剤(GO A1-R2)	11.7	11.0	10.3
み そ	5.0	5.2	10.2
硝酸カリウム	5.6	5.8	10.2
塩化ナトリウム	5.8	5.9	8.5
骨 炭 末	9.1	8.9	10.1

塗布剤の各成分および脱脂剤とも試料の濃度差によるpH値の影響はない。塗布剤の各成分そのものを水溶液とした場合、硝酸カリウムは、



のよ  
を示  
Na  
のよ  
こ  
なり  
ルカ  
硝  
る  
る。  
21  
加熱  
化物  
冷却  
K<sub>2</sub>  
  
No  
1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
1  
  
11.  
は、  
べで  
品  
ムと  
した  
加熱  
くな  
上昇  
に  
チ  
定中  
重量  
入

のようにカリウムイオンと硝酸イオンが共存して中性を示し、また塩化ナトリウムも、



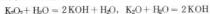
のように中性を示す。

これらの試料を800℃に加熱すれば、pH値は高くなり、とくに硝酸カリウムおよびみそは、著るしくアルカリ側に変化する。

硝酸カリウムは、加熱に際して融点の333℃を越えると次式のように酸素を放って亜硝酸カリウムを生じる。



加熱温度が上昇すると、さらに分解して過酸化化物や酸化物となり、これらの過酸化カリウムなどは、焼入れ冷却水により分解して



となって、アルカリ側に移行することが推定できる。

みそについては、各成分のうち塩化ナトリウムや灰分がかなり多く、他の成分と複雑な反応を起してアルカリ性となり、酸素を示す組成は酸化または燃焼してpHが高くなるのではないかとと思われるが、この原因については明確でない。

塗布剤の重量配合割合を変えた水溶液試料の加工前後のpH値の変化を表3に示した。水溶液試料1～6の配合は、みそを主体として、硝酸カリウムと塩化ナトリウムの配合を変えたものである。

試料1と2は、硝酸カリウムなしの配合であるが、pH値は上昇している。また、試料3～6の硝酸カリウムと塩化ナトリウムの配合割合が変わっているにもかかわらず、加熱前のpH5から加熱試料は、pH11～

表3 配合を変えた塗布剤のpH値

No.	配 合 割 合					加熱前のpH値 (水溶液濃度1%)	加熱試料のpH値 (水溶液濃度0.1%)
	みそ	硝 カ リ ウ ム	酸 ナ トリ ウ ム	塩 化 ナ トリ ウ ム	骨 炭 末		
1	10	0		8	3	7.3	10.6
2	10	0		8	0	5.0	9.5
3	10	1		7	0	5.0	11.0
4	10	2		6	0	5.0	11.1
5	10	3		5	0	5.0	11.2
6	0	4		4	0	5.0	11.2
7	0	0		13	5	8.4	10.4
8	0	2		11	5	8.6	10.9
9	0	4		9	5	8.6	11.0
10	0	6		7	5	8.6	11.0

11.2とアルカリ側に大きく変化している。この上昇度は、硝酸カリウムを配合していない試料1と2にくらべてやや大きい。

試料7～10の配合は、骨炭を一定にし、硝酸カリウムと塩化ナトリウムを変化させ、みそはまったく使用しない場合で、この結果をみても配合量に関係なく、加熱前のpH8.6から加熱試料の水溶液は、pH11と高くなっている。しかしみそ主体の配合よりもpH値の上昇度はやや低い。

#### (2) 実作業での焼入排水のpH値

チェンソー用やすり2本に、表4のようにみそを一定にし、硝酸カリウムと塩化ナトリウムおよび骨炭の重量割合を変えた塗布剤を作って塗布し、鉛バスで焼入れた。焼入水は、100mlの純水(pH5.8)を使用し

た。

表4 配合を変えたチェンソー用塗布剤と焼入水のpH値

No.	みそ	硝 カ リ ウ ム	酸 ナ トリ ウ ム	塩 化 ナ トリ ウ ム	骨 炭 末	pH
1	10	0		0	0	10.2
2	10	0		8	0	10.4
3	10	3		5	0	11.2
4	10	3		5	3	11.2

試料1～4の塗布剤を使用した焼入水のpHは、いずれも規制値を越え、とくに現在、現場で採用されている試料3と4の配合は、pH11.2ともっとも高くなっている。硝酸カリウムと塩化ナトリウムを除いた試料1の塗布剤

と硝酸カルウムを除いた試料2の塗布剤のpH値の差は、ほとんどでない。

硝酸カルウムの配合の有無および塩化ナトリウム、骨灰の配合量によるやすりの焼入れ表面状態について調査した。これについては、明確な判定はできなかったが、鉛の付着や嵌込み、焼むらならびに刃先の色などについては、従来の塗布剤による焼入品にくらべて、その差はほとんどなかった。

### (3) 焼入排水のpH測定値と中和滴定値

やすり工場における公共水域へのpH規制値は、5.6

～8.6であるが、現場の焼入れ排水のpH値を確認するため、鉄工、組、両刃やすりを焼入れしている工場1社、鉄工と組やすり工場1社、両刃やすりのみの工場2社および鉄工やすりだけを焼入れしている工場1社の現場実測を行った。

塗布剤の配合は、各工場で多少特徴があるが、みそ、塩化ナトリウムおよび硝酸カルウムの配合は、表5のように、おおむね4:2:1の割合になっている。

焼入水の循環式とオーバーフロー式でのpH値の差は、わずかに認められるが、いずれも規制値を越えてい

表5 焼入排水のpHおよび中和滴定値

No	鉦の種類	塗 布 剤				水の種類	焼入槽の大きさ および排水方式	pH	中和滴定量 (ml) (1%NHCl)
		みそ	塩化ナトリウム	硝酸カルウム	骨灰末				
1	鉄工、 組、両刃	10 kg	5 kg	3	(みそ+硝石+塩)=5 5:1	水道水	2.5×0.64×0.6 m 循環式	10.8	12.5
2	鉄工、組	4	2	1	0	水道水	1.5×0.6×1 m オーバーフロー式	9.8	1.7
3	両刃	4	2	1	0	水道水	1×1.5×0.8 m 循環式	10.7	97.8
4	両刃	4	2	1	若干	水道水	1×1×1 m 循環式	10.6	3.9
5	鉄工	1次	2	1	4	地下水 (pH6.5)	1×1×0.7 m オーバーフロー式	6.8	—
		2次	10	—	—				

る。

刃の形状が大きい鉄工やすりの焼入れ塗布剤は、硝酸カルウムと塩化ナトリウムおよび骨灰を粉体状の塗布剤として使用しているNo.5の工場のpH値は6.8を示し、規制内にあることがわかった。なおNo.5の工場の1次とあるのは予熱後に、2次は焼入前に塗布することを意味している。

つぎに、表5のNo.1～No.4の工場の焼入排水の中和滴定を試料500 mlを用い、1% N塩酸でpH7にいたる滴下量とpHの関係を、対数グラフで図1に示した。

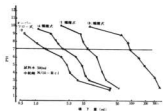


図1 やすりの焼入排水と中和滴定量の関係

図1の①～③は、焼入槽が循環式であり、工場により中和滴定量は、かなり大きな差がある。

中和滴定値は、一般にアルカリ性を示す物質、例えば、水酸化カルウム、炭酸ソーダあるいはカルシウム系などで変化することが知られている。

測定工場No.3の滴定量が異常に大きいのは、焼入水を取替えることなく、完全循環方式をとっており、単純な水酸化カルシウムでのアルカリを示すほか、複雑な反応によるカルシウム系物質の蓄積にあるのではないかと考えられる。

## 4. 結 言

工業用やすりの生産工場のpHに関する排水基準が規制値を越えていることは、やすりの焼入れ塗布剤に原因があることがわかった。

やすりの焼入れ品質や焼入れ性は、pHの高低や中和滴定値による影響は受けなが、公害発生源として改善されなければならない。

そこで、やすりの焼入れ塗布剤の配合量を変えることによって、焼入冷却水のpHが基準内に入るかどうか

を実験した。

この結果、塗布剤の成分単体を焼入温度 800℃ 加熱した試料の水溶液は、実験的にも現場的にも、中性から強いアルカリ側に移行し、また、これらの塗布剤成分原料を各種の配合量に変えても pH 値は低下しないことがわかった。

従って、今後の課題として、他の塗布剤への転換が考えられ、また、当面の対策としては、pH調整装置を設備することにより解決する必要がある。pH調整装置の設置については、その後本場の指導で排水量に応じて排水処理装置を設置して作業している。



## 大気汚染・悪臭防除技術の研究（第4報）

ゼオライトによる排煙脱硫技術の実用化  
に関する研究（その3）好満芳邦, 山縣康男  
永富精, 高崎宗利

## 1. 結 言

本研究に着手して以来6年余の歳月が流れているが、現在の工業界には当時の影はすでに薄く、長期的不況下において、企業戦略のニーズも大きく変わっている。当時目新しい仕事として排ガス脱硫の大型研究が各所でその途についていたが、現在では一歩先んじて脱硫技術が着々と確立されつつあり、一方において分析技術の進歩とあいまって統々と有害物質等が規制される可能性の濃い、いわば、一歩深みに入った時代が到来していると言えよう。標記のテーマはそうした意味において、立ち遅れの感をまねがれないが、亜硫酸ガスだけでなく、各種有害ガスを吸着してくれるゼオライト（天然品）<sup>1,2</sup> に関して、一例として脱硫性能に足を踏み入れ、その結果若干の知見を得て一応の基礎的検討を終了したので、推論をまじえつつ報告する。

## 2. 試料と実験方法

## 2.1 試料

実験に使用した試料は、① 山形県米沢市板谷の板谷鉱山産ゼオライト及び② 鳥根県大田市五十猛町の鳥根石見鉱山産ゼオライトと、本研究の第1報で用いた③ 秋田県山本郡二ツ井町切石産の二ツ井ゼオライトの3種類である。

## 2.2 実験方法

## 2.2.1 X線分析による検討

和名を沸石と称するゼオライトは、含水アルミノ珪酸塩に属する鉱物で、結晶構造の違いによって分類されているが、天然産のものとして34種報告されており種類が多い。板谷・石見産ゼオライトの鉱物種を明らかにするためのX線回折分析並びに、同一条件での蛍光X線分析によって3種類のゼオライトについて検討を行った。

## 2.2.2 静的吸着容量に関する検討

天然産ゼオライトは日本各地で産出されているが<sup>3</sup> 筆者らが使用した3種のゼオライトが県内において容易に入手可能ということから代表的なものとして選び、三者間の差異、ロット差、並びに吸着向上性付与等について図1に示す試作装置を用いて比較検討を行った。なお、試料ガスは100% SO<sub>2</sub> ボンベを用い、計測は重量増およびシリンジ目盛の併用による。(主に重量増)

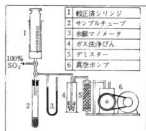


図1 静的吸着実験装置の概要

## 2.2.3 動的吸着能に関する検討

図2に示す装置により、ゼオライトを中心に活性炭、

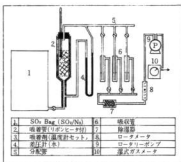
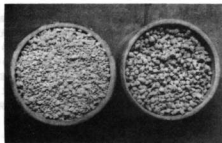


図2 動的吸着実験装置の概要

シリカゲル等の一般的なものも含めて、流速、ガス温度（吸着層温度）を要因にとり段階的に水準をとって比較検討を行った。酸素をシャットアウトしていることから計測は便利なヨウ素法を採用して、連続的に行った。

## 2.2.4 造粒による吸着性向上の検討

粉砕ゼオライト4kgにサンエクスP501（リグニンスルホン酸として55.2%）100gを加えて十分混和分散させたのち少量ずつ水を加えながら練り、粘土細工と同じ要領で写真1に示すように大略6mmの造粒を行った後、天日乾燥にて2日間乾燥後、電気炉に入れ徐々に昇温させ、上限600℃で3時間保持したのち放冷し試料とした。この時3者のうちニツ井産についてはサンエクスを50%以上加えないと造粒不可能だったので試料の対象から除外した。焼成後の試料および生の板谷産品について、図3に示すミニ吸着筒（内径210mm、容量10ℓ）に充填し窯業用焼成炉の煙道排ガスについて処理効果を検討した。



未処理品 造粒品  
写真1 試料の形状（板谷産）

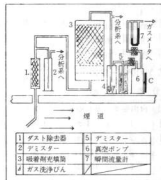


図3 ミニ吸着実験装置の概要

## 2.2.5 中規模脱硫実験

100kgオーダーの処理実験による実装置へのアプローチを目的として、写真2に示すような水冷ジャケット付き吸着塔（充填容量0.5m<sup>3</sup>）を試作し、重油専焼金属加熱炉にセットして、除じんと脱硫を並行して行う中小企業向けのばい煙処理実験を行った。計測には、CO<sub>2</sub>連続分析計、オルザットガス分析計、ピトー管式流速計並びにJIS-K0103によるSO<sub>x</sub>及びSO<sub>2</sub>の分析方法を採用した。燃料はB重油を用いたが、分析の結果、比重：0.9071、イオウ分：1.96%であった。なお、再生は2.2.4で用いた窯業用焼成炉で300～400℃に加熱して行った。（既設の設備を使用したので不十分と考えられる。）

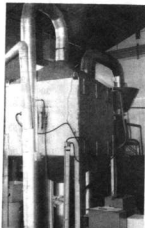


写真2 中規模実験装置

## 3. 実験結果と考察

### 3.1 ゼオライトの種類

実験に用いた試料、板谷ゼオライトと石見ゼオライトについてのX線回折分析の結果を図4、表1に示す。表1から、板谷ゼオライトは、相対強度(L/I<sub>0</sub>)の順位が若干異なるが、標準物質のモルデン沸石（ASTMカード№6-0239）の回折線と良く一致する。石見ゼオライトもモルデン沸石に近い回折線を示すが、また、斜ブチロール沸石（ASTMカード№13-0304）にも近似する。しかし、この斜ブチロール沸石は、結晶が板状に成長しているモルデン沸石のことで、斜は光学的に斜消光を示すことからの命名であって、鉱物種はモルデ

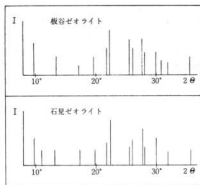


図4 X線回折線の強度

表1 X線回折分析結果

板谷ゼオライト		石見ゼオライト		モルデン沸石	
d(Å)	L/L <sub>1</sub>	d(Å)	L/L <sub>1</sub>	d(Å)	L/L <sub>1</sub>
9.07	70	9.06 8.04	60 30	9.10	90
6.61	40	6.71	30	6.61	90
5.16	20	5.11	30		
4.52	40	4.47	30	4.53	80
4.08	60	4.08	50		
3.99	100	3.97	100	4.00	90
3.48	80	3.48	40	3.48	100
3.41	60	3.42	60	3.39	90
3.22	80	3.22	80	3.22	100
3.175	50	3.175	40		
2.983	50	2.974	60		
2.899	30			2.896	60
		2.801	30		
2.522	40	2.515	30	2.522	50

ン沸石 ( $\text{Na}_2(\text{Al}_2\text{Si}_8\text{O}_{24}) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) と考えてよいものである。なお、表1ではモルデン沸石の強度が弱い回折線を省いているが、板谷・石見両ゼオライトが明瞭な回折線を示さないため、この意味から両ゼオライトの結晶性は良好でないといえる。

モルデン沸石中の  $\text{Na}_2$  を置換して  $\text{K}_2$ ,  $\text{Ca}$  が一般的に含まれるので、三種類のゼオライトについて同一条件による蛍光X線分析を行った。その結果、Si と Al を除き K, Ca, Fe, Ti 等は明確で、他に Mn, Zn, Sr 及び Zr 等を含むものがある。板谷産とニツ井産のゼオライトは類似しており、試料(ロット差)によって板谷産で鉄分の多い場合がある。石見ゼオライトは他

と比較して定性的に約2倍のCaと約4倍のTiを含み、Feの含有量も多い。

### 3.2 静的吸着容量に関する結果と考察

4種類の吸着剤の比較を表2に示す。本実験において、実用的でない100%  $\text{SO}_2$  を用いた理由は、濃度の微妙なずれが大きな要因として影響することにある<sup>10</sup>。天然産ゼオライトは活性炭に比しみかけ容積が約1/3と小さいことを加味しても劣る。ただし、造粒品は未処理のものが5.9と低いものであることから造粒の効果

表2 各種吸着剤の静的吸着容量

物質名	単位吸着量 $\text{SO}_2$ ml/g at 0°C 1 atm
板谷産ゼオライト	5.9 ~ 17.1
造粒品(板谷ゼオライト)	21.3 (但し5.9相当品)
石見産ゼオライト	14.2 ~ 20.3
ニツ井産ゼオライト	13.0 ~ 22.0
試薬一級活性炭(粒状)	199.8
粉碎品(活性炭)	179.3

が期待出来る。また、3種類の天然品についてその結果に幅があるのはロット差によるもので、これの二元配置による分散分析を行ったところ、表3に示すように95%の水準で、ロット差、種別とも有意とならなかった。しかし、同一時期に入手したのについて、産地別と水分量別の2要因について同様に検定したところ、表4のように99.5%水準でいずれも差が有意と検定された。

これらの結果から、ロット差に関する情報が不足し

表3 単位吸着容量に関するロット差と産地別ゼオライトの差の検定結果

B-A	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	A: ロット差
B <sub>1</sub>	20.29	14.37	A <sub>1</sub> : 昭和48年入手 A <sub>2</sub> : 昭和50年入手
B <sub>2</sub>	5.91	16.82	B: 産出別
B <sub>3</sub>	21.97	13.30	B <sub>1</sub> : 石見 B <sub>2</sub> : 板谷 B <sub>3</sub> : ニツ井

変換式  $Y=10^4(X-12.20)$

### 分散分析表

要因	自由度φ	平方和S	分散V	分散比F
A間	1	1.99	1.99	0.036
B間	2	50.86	25.43	0.458
e	2	111.17	55.58	
計	5	164.02		

$F(1.2, 0.05)=18.51$ ,  $F(2.2, 0.05)=19.00$

ているため総合的にみて産地別の差異については表4の結果にもかかわらず結論を保留せざるを得ない。水分含有の問題では平衡水分の割合(環境湿度)にもよるが、絶乾に比し3~4割の減少が認められる。活性炭においては、表面活性(酸化力も含む)と同時に水分の果たす役割が大きいが、この点で表面活性が劣るとともに吸着容量に差異を生じていると推論できる。(吸着の機構が若干異なる。)新規に入手した時点での最良品である板谷産ゼオライトを以下の実験に用いることとした。

表4 産地別ゼオライトと含有水分の吸着能への影響に関する検定結果

$B^*$	$A^*$	$A_1$	$A_2$
$B_1$		9.76	14.22
		9.71	14.53
$B_2$		10.51	16.52
		10.81	17.12
$B_3$		8.78	13.72
		8.74	13.01

変換式  $Y=10^3(X-12.20)$

#### 分散分析表

要因	自由度 $\phi$	平方和 S	分散 V	分散比 F
A 間	1	79.10	79.10	304.23***
B 間	2	14.66	7.33	28.19***
交互作用	2	0.57	0.28	1.08
e	6	1.53	0.26	
計	11	95.86		

### 3.3 動的吸着能に関する結果と考察

等速、等濃度における吸着層温度に対する依存性、各温度、各濃度におけるガス通過速度への依存性ならびに90℃における吸着剤の性能比較について、図5、6、7に結果を示したが、濃度、温度ならびに通過速度が複雑にからみながら吸着現象に影響を及ぼしていることが認められるが、本実験の範囲内において、通過速度の上昇に伴い、吸着効率の向上が認められた外は、大体予想通りであった。本実験で採用した通過速度は低速域である。(装置上速度を上げられないため。)したがって、これはINおよびOUT側の圧力バランスによるか層内濃度分布の移行によると考えられるが、適用可能範囲内で極大点を示す固有の速度が存在することを意味している。同時にそれが多くの因子によって影響を受けることも認められた。次に90℃における比較結果より、中温あるいは高温において半

量の活性炭に対し顕著な差のないことを認めた。本項には記載していないが、試みに行った常温(38℃)における実験では活性炭は完璧なまでにその性能を誇示した。(図7に対比すれば、70 ml 積算負荷の時点で処理効率98.1%を示した。)これから、活性炭は温度因子に敏感に作用し、ゼオライトは鈍いことが相対的に認められるため、高温高濃度域での利用メリットが出ると思われる。

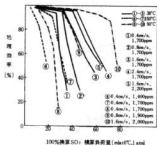


図5 温度、濃度、通過速度 — 効率曲線

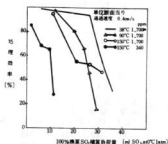


図6 吸着層温度 — 効率曲線

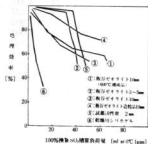


図7 各種吸着剤の性能(吸着率)比較

### 3.4 造粒による吸着性向上に関する結果と考察

吸着性能に影響する因子は多く、実験結果について断定することはもちろん、単純に推定することも、実験条件により差異はあるが、多くの場合若干の危険を伴っている。したがって、ある限定された条件について、その差異が有意であるとしか言えない場合が多い。図8に未処理品および造粒品に関する結果を示すが、板谷産のものがその効果において顕著な増加を示しており、造粒焼成処理は性能の向上に役立っているが、これは構造を粗化、立体化させることで表面積（有効

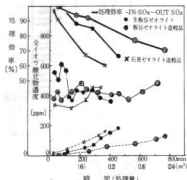


図8 造粒効果の比較実験結果

表5 中規模脱硫実験結果（板谷産ゼオライトによる吸着脱硫）

試料	時間 (分)	入口 温度 (°C)	出口 温度 (°C)	通風 速度 (cm/s)	処理量 (m³)	差圧 (mmH <sub>2</sub> O)	全イオウ化合物			亜硫酸ガス			CO <sub>2</sub> (%)
							IN (ppm)	OUT (ppm)	効率 (%)	IN (ppm)	OUT (ppm)	効率 (%)	
未 処 理	40	100	40	21	248	27	140	13	90.7	35	4	88.6	3.1
	80	105	40	23	530	51	140	14	90.0	41	9	78.0	2.8
	140	110	40	21	890	55	180	31	82.8	36	11	69.4	2.8
	220	115	45	22	1,450	56	150	51	66.0	39	18	53.8	3.0
150 kg	340	125	55	23	2,317	56	120	47	60.8	31	23	25.8	2.5
	30	100	40	29	132	23	310	25	91.9	68	11	83.8	3.7
	160	110	50	17	900	170	300	33	89.0	62	11	82.2	3.4
未 処 理	200	120	50	16	1,090	181	260	84	67.7	67	22	67.2	5.6
	250	135	50	7	1,293	190	340	35	89.7	68	13	80.9	3.3
	340	140	60	6	1,378	192	240	22	90.8	47	11	76.6	4.5
	26	80	40	27	222	21	130	28	78.5	39	21	46.2	3.2
再 生 (350°C)	59	100	40	27	500	52	190	63	66.8	32	28	12.5	2.8
	147	124	50	28	1,252	68	200	110	45.0	40	28	30.0	3.4
	211	135	60	30	1,789	79	200	120	40.0	38	31	18.4	3.4
150 kg	27	90	40	23	201	88	220	6	97.3	36	0.4	98.9	3.1
	41	90	40	23	298	96	180	4	97.8	38	0.7	98.2	3.3
	140	110	50	26	1,047	115	200	43	78.5	33	20	39.4	2.7
	179	110	50	24	1,343	124	170	67	60.6	50	27	46.0	3.2
焼 成 品	204	120	50	22	1,516	125	150	79	47.3	45	28	37.8	2.9

面積)を増加させるため外的要因の導入ではない。この効果の欠点は天然品のもつ鉱石としての物理的特性を消失させることである。

### 3.5 中規模脱硫実験結果と考察

筆者らの主眼は、実の処、ここに集中し、長時間をこの実験に費した。中型プラントの試作設計段階も含めて、諸々の問題をかかえながら実験に入ったが、多くの要因を整理しきれないはがゆきを禁じえなかった。したがって、本実験は結果的に中規模実験に移行する際の問題点の整理検討（スケールアップポイントの把握）にとどまった。それらの結果の一部を表5に示す。使用したバーナーの機能不足や、設計段階の資料不足等によるプラント自体のマッチングおよびバランスの不調和等、多くの原因を挙げることになるが、入口負荷が低過ぎるため実用上の資料とはなり得ない。しかし、それらから得た情報は大変貴重であった。推論をまじえてそれらを列記する。

#### 1) プレダスターは不可欠

これは小規模施設については充填層により同時に炉過集じんを行えないかといった考えを完全に否定した。処理対象ガスに混在するダストは装置管理面に大きな弊害をもたらす。

#### 2) 水冷は適当でない。

第1報<sup>1)</sup> 2報<sup>2)</sup>で述べられている吸着理論（吸着熱）か

ら採用したものが、結果(総合的に観た)は適当でなかった。その理由はすでに述べたので省略する。

3) 層通過速度は 数フィート～最大 10フィート、 $L/V$ 比が1前後の設定が高効率高寿命が得られる。

4) 再生は加熱により容易に行える。高効率を要求する場合は層内を高温のキャリアガスが流動する形式とし、回収した高濃度ガスの組成は上記諸条件により決まり、 $SO_2$ の形で回収が比較的容易なので $SO_2$ 源としての利用も考えられる。(吸着を高温で行い、脱着時不活性ガスを循環で用い、水洗により予め $SO_3$ を除く必要がある。)

#### 4. 結 言

吸着操作は古くからあるが、ミクロ的には大変複雑であり、膨大な実験データの上に立つまでは何一つとして断定出来ないとも言えるだろう。

公害防止設備の設置検討に当たって、与えられる情報はたいへいの場合、単純かつ一面的なものでしかなく、我々は経験的なカンでそれを比較検討している場合が非常に多いと思うが、そうした意味からもこの天然ゼオライトの利用研究の一環としての吸着に関する検討は、ようやく中規模実験を行うための、不満足な面もあるが、ポイントだけはおさえたかなと言える程度であろう。今後の検討は、実用化の適否、つまり、

本研究が実用化されるための諸問題の整理とコスト計算、さらに総合的技術評価を下すための検討になるが、脱硫技術に関する限りその見通しは明るいとは言えない。しかし、今後、局所的な影響から広域的な影響へと進展するだろう、各種の有害ガスの処理に立ち入る際、一挙に実用化に向かう可能性が十分あり、筆者らの研究がそれを早めるであろうと確信している。

最後にあたり、本研究の中規模プラントの加工に際してご便宜いただいた岡賀谷接所 社長 岡賀谷頼人氏、本研究の推進に当り多大な助言と励ましをいただいた当場次長 東正十郎氏、ならびに重油等の分析をお願いした 当場研究員 関 守雄氏に深く感謝の意を表します。

#### 文 献

- 1) 好調, 永富: 興工試報告 No13 (1971), 140
- 2) 好調, 山縣, 永富: 興工試報告 No14 (1971), 59
- 3) ゼオライトとその利用編集委員会編:  
ゼオライトとその利用 技報堂(1967)
- 4) 漢: セラミックス 10 (1975), 941
- 5) Harris & Brindley: Amer. Mineral., 39  
(1954), 819
- 6) C. L. マンテル: 吸着および吸着剤 技報堂  
(1969) 1～39

## 電着塗装工場の排水処理 (1)

## COD物質の除去について

丸下 清志, 関 守雄, 森田 健次  
上本 正行, 小野田裕昭

## 1. 緒 言

昭和49年に施行された瀬戸内海環境保全臨時措置法に基づく上乗せ排水基準によれば、排水中の有機性物質を規制する項目を従来 BOD基準が適用されていた地域についても CODに変更された。

広島県公害防止条例によると、第3種水域で最大排水量 50 ton 以上 500 ton 未満の金属製品製造業に対して、BOD160(120)であった基準を COD30(20)に上乗せて、51年10月31日を期限として達成することを義務づけた。

COD規制に対処するに当たり、筆者らに相談を寄せられた企業に対し各工程排水の負荷量と性状を調査したのでその結果と、併せてCOD物質発生量が多く、プロセス改善の必要性を認めた電着塗装工程についてUF透過液に関する二、三の処理実験を行った結果を次に報告する。

## 2. 調査結果

対象企業は、板金プレス・機械工作・溶接・塗装の各工程からなり、自動車小物部品を製作する従業員 210名の中企業である。操業系統の概要を図1に示す。



図1 操業系統の概要

広島県におけるCOD規制は瀬戸内海流入水域の上乗せ排水基準設定目前に届出た水量を固定した濃度規制であり、届出水量を工場別に示したのが表1である。

表1 工場別届出水量

届出総水量	97 m <sup>3</sup> /日
機械工場	2
板金・組立工場	71
塗装工場	24

\* 黒石鉄工株式会社

塗装工場では用水を冷却水として使用する他の工場とは異なり、プレス成形品に対して皮膜化成処理を行い、電着塗装（下塗り）を施しているため水質汚濁防止法に定められた特定施設に該当し、排水はPH、SS、BOD、油分、重金属成分について規制をうけ未処理では放流できないので、凝集沈澱装置を設置し処理後放流している。

表2に凝集処理前後における水質分析の結果を示す。

表2 塗装工場排水の性状

	原水	処理水
PH	7.2	8.0
COD (ppm)	28	54
BOD (ppm)	40	75
油分 (ppm)	110	5以下
SS (ppm)	40	5以下
Pb (ppm)	0.24	0.80
Cd (ppm)	<0.04	<0.04
全Cr (ppm)	<0.05	<0.05
溶Fe (ppm)	1.2	1.7
溶Mn (ppm)	<0.3	<0.3
Cu (ppm)	<0.5	<0.5
Ni (ppm)	<0.1	<0.1
Zn (ppm)	0.35	0.16

排水は原水においても現行基準値を満足するものであるが、CODについては上乗せ排水基準値を上回る数値であり、あらたに対策が必要であることがわかった。なお冷却水として使用されている他工場排水には、生活用水が混入し、COD 5~25程度に汚染されており稀釈水として期待できない。

塗装工場工程と排水のCOD分析結果を図2に示す。COD除去はジャーテスターを使用、500mlピーカーに各工程排水を採取、5%塩化第2鉄溶液2ml添加、2%水酸化カルシウム溶液でPHを12に調整、攪拌は120

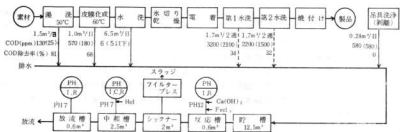


図2 電着塗装工程とCOD濃度

rpm・5 min, 40 rpm・10 min, 処理液を5Aろ紙でろ過してえらろ液を分析してCOD除去率を求めた。

化成処理はリン酸鉄系で排水に重金属の含有される可能性は少なく、PH調整値12はリン酸根の除去には適当である反面、重金属を含有する電着水・剝離排水には高すぎるが、排水処理装置の運転基準に規定されているのでそれに従った。コロイド状油脂・界面活性剤に起因する濁洗排水・化成排水のCOD除去率は約70～80%であるが、水溶性合成樹脂に起因する電着水洗水・剝離排水はそれぞれ33%・0%と低く処理効果は少ない。

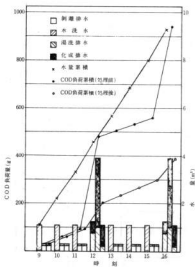


図3 各工程排水の水量と予測によるCODの変化

塗装工場における放流水中のCOD負荷量は図2から予測すると(平常時排水源390%, 電着水洗水440%)830%と算定できる。上乗せ排水基準によれば実質的にCOD負荷量を480%に制限されるため、350%即ち42%を削減する必要がある。

図3は隔週に1度の割合で排水する電着水洗水を除いた平常時排水源である塗装工程排水の流量と、図2をもとに算定したCOD負荷量の経時変化を示す。

平常時排水総量は約9.3%であり流量は1.2 $\text{m}^3/\text{hr}$ とほぼ一定であるが、COD濃度は塗装ラインの休止する昼休み、終業直後にピークがある。排水処理装置は現在操業中に運転されるため排水は均質化される。調査時の採水試料の分析結果では表2のように処理水のCODが原水のCODより高い結果となった。しかし1日分の水量を均質化すると原水COD94ppm、薬剤溶解水0.5～1 $\text{m}^3$ を考慮すると処理水CODは38ppm程度となる。塗装工程届出水量24%のうち現在クーリングタワー設置により節水されている塗料温度調整用熱交換機冷却水11～13%を放流槽に導水すれば、平常時排水は現状で上乗せ排水規制値30(20)は達成できる。

電着水洗水は隔週1度の割合でCOD約2700ppmの排水が3.4 $\text{m}^3$ 排出され、現在の薬集処理ではCOD除去率33%と低く処理後負荷量は6.4 $\text{kg}$ となる。これは届出水量24 $\text{m}^3$ に対する負荷量0.48 $\text{kg}$ と平常時排水処理後負荷量0.39 $\text{kg}$ の差0.09 $\text{kg}$ の約70倍もあり、少量ずつ平常時排水に混入させても全量排出するには70日を要し電着槽塗料に影響を与え実行できない。

対象工場のCOD対策として電着塗装系のCOD物質発生量が多くプロセス改善により負荷量を削減する必要がわかった。



### 3. 電着塗装系のCOD対策

電着塗装とは電着用の水性化成樹脂塗料を用いて電極体である被塗物を陽極とし、これと陰極との間に電流を通じて被塗物の表面上に塗料を電着させる塗装法である。従って電着を続けると浴塗料の濃度が変化するため、PH・固形分・アミン濃度・電導度等の浴管理が厳しく要求される塗装法である。

図4に電着塗装系配置図を示す。UF装置は半透膜

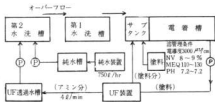


図4. 電着塗装系配置図

により前処理工程から被塗物に随伴し浴塗料に蓄積した、雑イオン・経時によって増加する水分・アミン・低分子量樹脂等を除去する目的で設置されており、UF透過液にはこれらのものが含まれている。UF透過液は第2水洗水として再使用され、電着水洗水は循環方式であり平常時は排水されないが浴塗料管理上、隔週1度の割合で全量更新する必要があり高濃度COD物質発生源となる。

電着水洗水の更新を延期した場合、経日によって変化する浴塗料の性状変化を図5に、UF透過液・電着水洗水について調べた結果を図6に示す。

図5によると浴塗料はアミン補給が必要なのは2週間までであり、その後補給の必要はなく増加するアミンによってアミン濃度130に達し、浴塗料管理上電着水洗水の更新は7週間以上延期できないことがわかる。

図6によれば、電導度・アミン濃度・固形分・CODの値は経日につれて増加しており、UF透過液と電着第1水洗水を比較するとアミン濃度はUF透過液が大

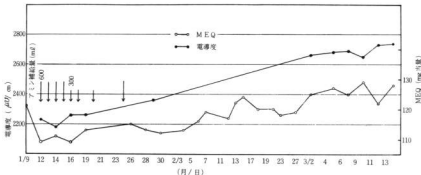


図5. 電着補塗料の経日変化

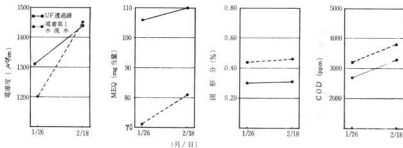


図6. UF透過液・電着第1水洗水の経日変化

大きく固形分は電着第1水洗水が大きい。このことから電着水洗水の全量更新を改めUF透過液排出に変えれば、塗料の回収と浴管理の点からもアミン濃度抑制効果が大きくなることが期待できる。

本来UF装置を設備した図4のような2段水洗方式では、UF透過液の一部を系外に排出し浴管理すべきものであり、図5、図6の結果からUF透過液の日間

排出量は約70ℓ程度と算定できる。

#### 4 UF透過液からCOD物質の除去

##### 4.1 電着塗料とUF透過液

図7は電着塗料をタングステン管球を使用したX線蛍光分析により記録したものである。

記録から電着塗料の顔料にはMn・Pb・Fe・Cr・

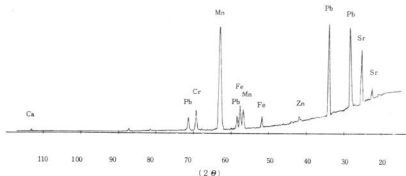


図7 電着塗料のX線蛍光分析

Zn等の金属成分を含有していることがわかる。しかしこれらの金属成分についてUF透過液の分析を行った結果、1ppmを感えるものはなかった。

UF透過液はCOD濃度は高いがCOD物質が何であるかは不明である。表3は塗料会社から入手した槽内塗料(固形分85%)の標準成分でありこれより、マレイン化樹脂と有機アミンによるものと推定されるが、

表3 電着塗料の標準成分

不揮発成分	
顔料	1.33
特殊マレイン化樹脂	7.17
揮発成分	
有機アミン	0.87
添加剤	0.06
純水	90.57
合計	100.00

上記成分表は槽内塗料(固形分85%)の場合である。

COD物質を除去しなければ平常時排水に排出できないことは電着水洗水の場合と同じである。

##### 4.2 凝集沈澱による処理

UF透過液においてCOD物質であるマレイン化樹脂

は本来疎水性であるため、アンモニアやアミン等のアルカリ成分を配合してカルボキシル基に親水基を導入し水溶化したものである。従って酸性成分や電解液等で水溶性を失わせれば樹脂を水系から分離できる。

酸性成分として硫酸を使用しPH調整したUF透過液に、ポリ塩化アルミニウム溶液(PAC)と塩化第2鉄溶液(FC)を添加し、凝集沈澱させた処理実験の結果を表4に示す。

UF透過液に硫酸を添加すると白色のコロイド粒子(ろ紙6種をパスする)が析出して色調が黄茶色から白色に変化し、PHが7.3では30cm以上ある透視度はPH4付近から1cm以下に低下する。

PH4に調整したUF透過液にFC600~1000ppm、PAC200~600ppmを添加するとFC、PACいずれにおいても添加量の少ないほどフロクは大きいが凝集不十分であり、添加量の推移により凝集処理水の透視度はよくなりCOD、樹脂分の除去率は向上する。FCの場合800ppmにおいて透視度30cm以上、COD除去率61%、樹脂分除去率74%となりスラッジの状態は締りが良く板状になり手で把んで取り除けるほど固液分離が容易であるが、それ以降では変化は認められずスラッジは暗くなる。PACの場合400ppmにおいて

表4 UF透過液の凝集沈澱処理結果

UF透過液			処理条件		試料水 500ml, 攪拌 120rpm, 5min・50rpm, 10min, 液温 25℃						
凝集剤			凝集状況		処理水(原水)の性状						
PAC (ppm)	FC (ppm)	フロック状態	SV (ml/100)	スラッジ状態	PH	透視度 (cm)	COD <sub>Mn</sub> (ppm)	COD <sub>Cr</sub> (ppm)	SS(樹脂分) (ppm)	色調	注
					7.3	30以上	2800	16000	5000(4900)	黄茶色	
					6.0	22				黄味灰色	
					5.0	1				白色	
					4.0	1以下				白色	
	600	E		粘る	2.8	1	1200	7400		黄味灰色	
	700	C	3	板状	2.7	2	1100	7500	3700(3500)	#	
	800	A	5	板状	2.6	8	1100	7600	3800(3600)	#	
	900	B	10	分散しない	2.4	30以上	1100	6900	4100(3800)	#	
	1000	B	20	分散しない	2.4	30以上	1100	7800	3900(3600)	#	
		E		分散する		1.5				#	
200	800	E	10	#	3.7	3.5	1300	7600	3000(2700)	#	2. SVは30min後に測定した。 3. SS(樹脂分) SSは処理水から分離したスラッジであり、樹脂分はSSを800℃で加熱した減量で求めたものである。但し、UF透過液・電着第1水洗水の数値は全蒸発残留物とそれを加熱して求めたものである。 4. 分析方法はJIS K0102による。
	400	C	20	#	3.7	30以上	1100	7500	3200(2800)	#	
	500	D	30	#	3.7	30以上	1100	7500	3500(3000)	#	
	600	D	45	#	3.7	30以上	1100	7100	3700(3100)	#	
	800	E	25	#	6.9	1以下				#	
	800	E	30	#	6.0	1以下				#	
	800	E	15	#	5.0	1以下	1800	12000	1900(1700)	黄味灰色	
	800	B	40	#	10.0	30以上	2100	12000	4000(2900)	黄茶色	
400		E	50	#	7.0	15	1900	10000	2900(2700)	黄味灰色	
400		E	80	#	6.0	22	2200	9500	3100(2900)	#	
400		D	65	#	5.0	30以上	1200	8500	3200(3000)	黄味灰色	
400		B	60	分散する	9.9	30以上	2200	12000	4500(3800)	黄茶色	
電着第1水洗水											
	800	B	40	分散しない	2.6	30以上	930	8500	7300(6900)	黄味灰色	
	800	B	40	分散する	9.9	30以上	2300	18000	5400(4400)	黄茶色	

透視度30cm以上, COD除去率61%・樹脂分除去率57%となりスラッジの状態は粘りが悪くかき混ぜると分散する。それ以降では変化は小さく600ppmにおいて樹脂分除去率が63%とわずかに向上するだけである。

UF透過液にFC 800ppm・PAC400ppmを添加した場合についてPHの影響をみるとPH 5, 6においてFC・PACいずれの凝沈処理水もPH 4以下に調整した場合に比べて性状が低下する。(水酸化カルシウム溶液でPH 7, 10に調整した場合も同様である。)

UF透過液の凝沈処理では総合的にみるとPH 4以下に調整FC 800ppmを添加した場合が最も良いが、凝沈処理水のCODは1100より低下しない。

表4の下欄に参考として電着水洗水に対し凝集沈澱処理を行った結果を示す。

凝沈処理水をPH 4以下に調整FC 800ppm添加した場合には透視度30以上, COD除去率78%・樹脂

分除去率92%となり, UF透過液に比べると除去率はよいが凝沈処理水のCODは930とまだまだかなり高い。



図8 濃縮実験装置

#### 4.3 濃縮による処理

図8に示す実験装置によりUF透過液とFC凝沈水(PH 4以下に調整FC 800ppm添加による凝沈処理水)の蒸発を行い, 濃縮率により残留液と留出液

のPH・CODの変化を調べた結果を表5に示す。

表5 濃縮によるUF透過液およびFC凝沈水のPH・COD変化

濃縮率 (%)	UF透過液		留 出 液		FC凝沈水		留 出 液	
	PH	COD (ppm)	PH	COD (ppm)	PH	COD (ppm)	PH	COD (ppm)
0	7.3	2800			2.6	1100		
20	6.3	2400	10.0	4600	2.4	520	4.4	3600
50	5.9	3600	10.3	2200	2.3	420	3.8	2000
100			10.6	1100			3.4	1000

表5よりCOD 2800 ppmのUF透過液を100%濃縮した場合留出液のCODは1100 ppmとなり、揮発成分は留出液に移行し不揮発成分は残存するためUF透過液のCOD負荷率は揮発成分39%・不揮発成分61%となる。また留出液はUF透過液のPH 7.3からアミン特有の臭気の強い揮発成分の蒸発によって10.3と変化しておりアミンの存在が推定できる。

COD 1100 ppmのFC凝沈水を100%濃縮した場合留出液のCODは1000 ppmとなり、FC凝沈水のCOD物質は、ほぼ揮発成分と考えられ残存する不揮発成分はCODでは酸化されないので、凝集沈澱処理ではUF透過液をCOD 1000~1100 ppmまでの低下が限界であるとえられる。

### 5. 循環式プラスチック散水ろ床による処理

UF透過液の凝集沈澱処理では揮発成分に起因するCODは除去できないことがわかった。そこで凝沈処理水のCODをさらに引き下げることが目的として散水ろ

表6 試料の性状

	FC凝沈水	グルコース溶液
PH	7.0	6.6
色調	黄味灰色	黒色透明
透視度 (cm)	30以上	30以上
COD (ppm)	1200	1100
COD-Cr (ppm)	7000	1800
BOD (ppm)	900	1000
全Cr (ppm)	<1	—
全Fe (ppm)	2.5	—
Mn (ppm)	<1	—
Pb (ppm)	<1	—
Zn (ppm)	<1	—

床による処理実験を行った。

#### 5.1 試料と実験装置

COD 3000 ppmのUF透過液を50ℓのポリバケツに採りPH 4に調整、FC 800 ppmを添加モータースターラで攪拌した凝沈処理水と共に、比較のためグルコース溶液を作製し試料とした。試料の性状を表6に示す。処理条件でPH 7・処理流量が5ℓになるよう調整した試料に、尿素・リン酸1カリウムをBOD:N:P=100:5:1の割合で添加した。

実験装置を図9に示す。ろ床は積水化学製ろ床材から切り取った十字断面、長さ1.8mのろ床材を内径47mmφ、長さ2mのポリカーボネート製の円筒に挿入したものである。

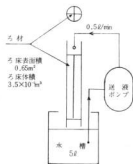


図9 実験装置

#### 5.2 実験結果と考察

5.2.1 COD除去率とろ床生物被膜重量の経日変化  
グルコース溶液 1000 ppmで生物被膜の着床を行ったろ床に、COD 120 ppmのFC凝沈水を23 hr 散水させた場合のCOD除去率とろ床被膜重量の経日変化を図

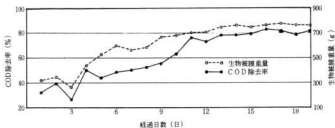


図10 生物被膜重量とCOD除去率の経日変化

10に示す。

被膜重量の増加に伴ってCOD除去率が向上していることがわかる。COD除去率が75%に対するのに10日の日数を要し、15日経過後80%前後の除去率で終了した。

### 5.2.2 散水ろ床とストリッピングによるCODの変化

FC凝沈水はCOD物質が揮発成分に起因するため、ろ床に循環散水させるストリッピング（放散）によってCODが低下することが考えられる。そこで生物被膜を着床させたろ床とさせないろ床について、CODの経時による変化を調べた結果を図11に示す。

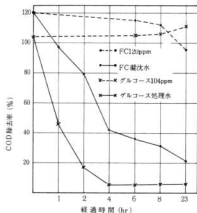


図11 散水ろ床とストリッピングの比較

図11より、グルコース溶液ではCOD物質が揮発成分だけであるため放散により濃縮され散水23hr後（気温・水温28～32℃）CODが104から110ppmに上昇するが、FC凝沈水では水分と共にCOD物質の一部も放散120から95ppmまで低下している。しかし生

物被膜を着床したろ床に散水した場合、FC凝沈水は23時間後CODが21ppmまで低下しておりグルコース溶液の4時間後5ppmに比べると低下の割合は小さいが、放散だけの95ppmよりさらに低下しておりCOD物質が生物学的にも処理されていることがわかる。

### 5.2.3 COD負荷量と除去率の変化

グルコース溶液とUF凝沈水についてCOD負荷量を変化させた除去率の経時変化を図12に示す。

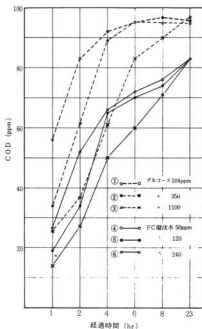


図12 負荷量変化による処理結果

グルコースのCOD濃度を104・350・1100 ppmに変化させた試料が①②③であり、FC凝沈水を58・120・240 ppmに変化させた試料が④⑤⑥である。CODでは①と③、BODでは①と⑥、COD-Crでは②と④および⑤と⑥の負荷量がほぼ同じである。

負荷量で比較するといずれの場合もFC凝沈水はグルコース溶液に比べて除去率が低く、生物化学的酸化による処理の困難さがわかる。

試料①②④⑤では大部分のCODの除去は4~6時間までに完了、以後23時間までの除去率の伸びは小さい。

試料③⑥ではCODの除去に8~23時間必要であることがわかる。なお③の試料について処理実験を継続すると40日間で生物被膜重量が1.9kgに達し、ろ床が閉塞散水が困難となった。このことから、安定した処理状態を継続するには試料③⑥の負荷量が限度と推定される。

23時間処理後の試料①および③の性状を表7に示す。

表7 処理水の性状

	FC凝沈水	グルコース溶液
PH	6.8	7.9
色調	黄味灰色	無色透明
透視度 (cm)	30以上	30以上
SS (ppm)	5以下	5以下
COD (ppm)	21	6
COD 除去率(%)	83	94
COD-Cr (ppm)	110	9
COD-Cr 除去率(%)	84	95
BOD (ppm)	28	5.5
BOD 除去率(%)	69	94

FC凝沈水の処理水はBOD除去率69%と低く、薬品性臭気を感じさせるがCOD除去率83%に達した。

## 6. 結 言

瀬戸内海環境保全臨時措置法による上乘せ排水基準達成のため、対象企業塗装工場について調査を行い対策を検討した。

1. 調査工場の不定期排水(湯洗・化成・剥離工程)は、時間的にCOD濃度の変動はあるがレシーブタンクを新設平均化を図れば、既設排水処理装置により基準値の達成が可能である。

2. 平常時排水に不定期排出される電着水洗水を加えては基準値をこえる。UF装置による閉回路システムによれば電着水洗水の排出をなくせるが、浴塗料のアミン濃度・電導度は0.4mg当量/日・11 $\mu$ U/cm/日上昇するため、浴管理上UF透過液(約70 $\ell$ /日)の排出は不可避である。

3. UF透過液の処理法として、物理化学的な処理ではCOD物質を完全に除去できない。硫酸酸性(PH4以下)塩化第2鉄800ppm添加した場合の除去率は61%であった。

4. 塩化第2鉄凝沈水はグルコース溶液と比べて生物酸化の困難な点が見られるが、処理条件として自然通風・COD負荷量0.17 $\frac{mg}{m^3 \cdot 日}$ ・処理水量2.9 $\frac{m^3}{m^3 \cdot 日}$ による、循環式プラスチック散水ろ床によればCOD除去率83%に達した。

## 文 献

- 1) 平井他 ; 工業用水 No.169 1972, p29
- 2) 丸下他 ; 興工業試験場報告 Vol.15, 1975, p1
- 3) 日本工業用水協会編 ; 水処理実験法

## 電着塗装工場の排水処理(第2報)

## UF透過液の湿式酸化について

関 守 雄, 丸 下 清 志  
森 田 健 次

## 1. 緒 言

電着塗装における限外汚濁(Ultrafiltration略してUF)は、その閉回路システムより無公害検査<sup>1)</sup>の一つといわれている。しかしこの透過液は排出量は少量ながらCOD値が非常に高いため、公知の処理法<sup>2)</sup>では充分に処理しえない。そこでこの廃液処理について

湿式酸化法<sup>3,4)</sup>の実験を試みたので報告する。

## 2. 実 験 方 法

## 2.1 試 料

実験に使用したUF透過液は、N社特殊変性マリン酸樹脂系電着塗料を用いた工程より排出したもので、その性状を表1に示す。

表1 UF透過液の性状

色	臭 気	COD-Cr ppm	COD-Mn ppm	PH	アミン当量	導電率 $\mu\text{U/cm}$	塗料濃度 %
淡褐色	特有のアミン臭	15000	2900	6.8	108	1360	0.30

COD-Mn : JIS K 0102-13 100℃における過マンガン酸カリウムによる酸素消費量

COD-Cr : JIS K 0102-15 重クロム酸カリウムによる酸素消費量

## 2.2 実験条件および方法

UF透過液の湿式酸化実験には、電磁誘導機併式オートクレーブ(材質 SUS 32, 容積 500 ml, 使用温度 max. 400℃, 使用圧力 max. 500 ㎏)を使用, これに試料 150 ml を採り, 表 2 の割合による直交表<sup>2)</sup>型に従って順序ランダムに実験を行った。先ず高圧ポンペより酸

に電源を切り, 扇風機で液温 40℃ 以下まで強制冷却したのち, 試料液をとりだし COD, PH, 色度, 反応生成ガスについて分析を行った。なお設定空気圧の二水準に選んだ 28, 40 ㎏はそれぞれ理論空気量の 1.2, 1.7 倍に相当する。加熱時間については, 200℃ より 300℃ まで昇温するのに 80 Volt で 40 分, 100 Volt で 25 分を要した印加電圧と酸化槽(オートクレーブ)内の温度を図 1 に示す。

表 2 湿式酸化実験の条件と直交表割付け

因子 実験 No	温度℃ (T)	空気圧 ㎏ (A)	酸添加量 ml (H)	印加電圧 (V)
	1	2	4	7
1	280	28	0	80
2	280	28	0.2	100
3	280	40	0	100
4	280	40	0.2	80
5	300	28	0	100
6	300	28	0.2	80
7	300	40	0	80
8	300	40	0.2	100

素, 窒素をそれぞれ 21, 79 Vol% になるよう所定圧力まで圧入したのち所定印加電圧をかけ, 500~800rpm にて攪拌しながら加熱する。所定温度に達すると直ち

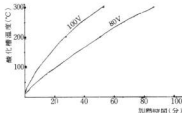


図 1 印加電圧と酸化槽温度の関係

## 3. 実験結果および考察

## 3.1 酸化液の性状

酸化処理液の色は重クロム酸カリウムの希薄溶液の

表3 湿式酸化液の分析結果

実験No	COD-Cr		COD-Mn		PH	色, $K_2Cr_2O_7$ 規定液として
	ppm	除去率(%)	ppm	除去率(%)		
1	4600	69	530	82	4.12	$N/10^3$
2	4900	67	1000	66	1.80	$2N/10^3$
3	6900	54	870	70	3.67	$3N/10^3$
4	4300	71	780	73	1.80	$N/10^4$
5	4800	68	550	81	4.00	$N/10^3$
6	3400	77	560	81	1.82	$N/10^4$
7	4700	69	360	88	3.75	$5N/10^4$
8	3700	75	690	76	1.80	$N/10^4$

黄色に近く比色管(100 ml)を用いて処理液を重クロム酸カリウムの規定液と対比してその呈色を表3に示した。酸化液の色度はCOD-Cr値が高い程濃い傾向が見られる。

PHについては硫酸添加実験液は1.8、無添加のものは3.67~4.12と何れも低くなり、湿式酸化により酸性物質が生成したことが推定される。

UP透過液湿式酸化による生成ガスには $CO_2$ のほか、 $H_2$ 、 $CO$ が検出された。表4に示したガス成分の分析結果は実験No 7におけるものである。

表4 UP透過液湿式酸化生成ガス (Vol%)

$H_2$	$O_2$	$CO_2$	$CO$	$N_2$
0.13	7.6	5.8	0.92	残り
ACカラム 2m 60°C $N_2$ キャリア		ACカラム 30°C $H_2$		

### 3.2 COD除去率の推定

湿式酸化法における酸化特性は分解率の点で優れているCOD-Crの値<sup>9</sup>で評価すべきと考えるが、一方処理の後の排水はCOD-Mnの値で規制されるので、両方法によるCODの測定を行った。表3に示したCOD-Cr、COD-Mn除去率について分散分析を行った。COD-Crについては温度、酸添加に10%水準で有意で、COD-Mnについては温度に1%、酸添加、印加電圧に5%水準で有意であり、空気圧については何れの場合も有意差は認められなかった。

### 3.3 COD除去率の推定

表5、6より要因効果について温度、濃硫酸添加、印加電圧を有意とみなし、各水準における母平均の95%信頼限界を図2に示した。COD-Crからの最適条件は( $T_2H_1V_1$ )、COD-Mnからの最適条件は( $T_2H_1V_1$ )となる。それぞれのCOD除去率および濃度について

表5 COD-Cr除去率分散分析表

要因	偏差平方和	自由度	不偏分散	$F_0$
温度(T)	98.0	1	98.0	6.61
空気圧(A)	18.0	1	18.0	1.21
濃硫酸添加(B)	112.5	1	112.5	7.59
印加電圧(V)	60.5	1	60.5	4.08
誤差	44.5	3	14.83	
計	333.5	7		

$$F(1.3; 0.05) = 10.1 \quad F(1.3; 0.10) = 5.54$$

表6 COD-Mn除去率分散分析表

要因	偏差平方和	自由度	不偏分散	$F_0$
温度(T)	153.1	1	153.1	38.0**
空気圧(A)	1.1	1	1.1	0.3
濃硫酸添加(B)	78.1	1	78.1	19.4**
印加電圧(V)	120.1	1	120.1	29.8**
誤差	12.1	3	4.0	
計	364.5	7		

$$F(1.3; 0.01) = 34.1 \quad F(1.3; 0.05) = 10.1$$

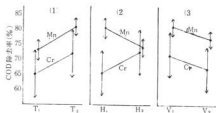


図2 各水準における母平均の95%信頼限界



の推定値は次のとおりである。

$$\hat{\mu}(T_2H_2V_1) = \text{COD-Cr除去率}(\%) = 78.8 \pm 7.8\%$$

$$\text{COD-Cr (ppm)} = 3180 \pm 1170(\text{ppm})$$

$$\hat{\mu}(T_2H_1V_1) = \text{COD-Mn除去率}(\%) = 88.5 \pm 3.6\%$$

$$\text{COD-Mn (ppm)} = 330 \pm 100(\text{ppm})$$

### 3.4 UF透過液の蒸留分別酸化

UF透過液を蒸留し、留出液(アミン分)と残留液(樹脂分)に分留し、各液を酸添加と無添加のものについて空気圧40 $\mu$ 、印加電圧80Vで300℃まで加熱し酸化分解実験を行った。結果を表7に示す。

表7 UF透過液の蒸留分別酸化

		PH	COD-Cr <sub>原</sub>	COD-Mn <sub>原</sub>
原液	UF透過液	6.8	15000	2400
	アミン分	10.3	12000	1600
分留液	樹脂分	7.2	16000	1700
	酸無添加	3.4	6000	620
アミン分処理液	酸添加	1.5	4100	770
	酸無添加	4.5	3000	140
樹脂分処理液	酸添加	1.8	2500	140

濃硫酸添加効果については、COD-Crではアミン分、樹脂分ともに分解促進は認められるが、アミン分の分解は樹脂分のそれより低い。これはアミン分の酸化に伴い生成する酸性成分が中和により分解が抑制されるためと考えられる。

表10 再酸化処理実験結果

実験番号	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>
COD-Cr ppm	3000	2900	1600	1600
COD-Cr 除去率	80	81	89	89
COD-Mn ppm	45	41		
COD-Mn 除去率	98	99		
酸化液 PH	4.10	1.70	1.70	1.20

を行ってCOD-Cr、COD-Mnの値を測定し除去率を求めて表10に示した。さらにCOD-Crの除去率より検定及び推定を行うと(表11、図3)再酸化処理における硫酸添加の効果は水準1%で有意となった。また酸の過剰添加による除去率の低下は一回酸化の場合と同様で、0.2 $\mu$ 添加した場合、一回酸化によるCOD除去率(Cr法)78.8 $\pm$ 7.8%を89.0 $\pm$ 4.1%に向上させることが出来た。

### 3.5 濃硫酸の添加効果

前述のごとくUF透過液の酸化における濃硫酸の添加は分解促進の効果が認められることより、さらに濃硫酸添加量を変えて酸化実験を行い表8の結果を得た。

表8 濃硫酸添加効果の確認実験

試料: 150 $\mu$ l	空気圧: 40 $\mu$	温度: 300℃	
印加電圧: 80V	攪拌速度: 500~800rpm		
濃硫酸添加	0(推定値)	0.2 $\mu$ l	0.5 $\mu$ l
COD-Cr	4310 $\pm$ 1170	3500, 3400	3800, 3700
COD-Mn	330 $\pm$ 100	560, 510	640, 620

この実験により0.5 $\mu$ lの添加は0.2 $\mu$ lの添加よりCOD-Cr、COD-Mnとも高い値となり、酸の過剰添加はCOD除去に効果があるとはいえない。

### 3.6 再酸化(2回酸化)実験

これまでの湿式酸化処理ではCOD値はまだ充分低下させないので、一度酸化処理した液を冷却してガス抜きを行ったのち、表9の条件でもう一度酸化処理

表9 再酸化処理実験条件

試料量: 150 $\mu$ l	空気圧: 40 $\mu$	温度: 300℃		
印加電圧: 80V	攪拌速度: 500~800rpm			
濃硫酸添加量( $\mu$ l)				
実験番号	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>
1回目	0	0	0.2	0.5
2回目	0	0.2	0	0

表11 再酸化実験分散分析表

	偏差平方和	自由度	不偏分散	F <sub>0</sub>
C	108.4	1	108.4	117.8***
e	5.5	6	0.92	
計	113.9	7		F(1,6;0.01)=13.7

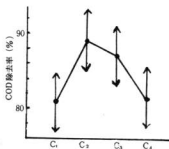


図3. 各水準における母平均の  
95%信頼限界

#### 4. 結 言

UF透過液について、500 ml容のオートクレーブを用いて湿式酸化処理を行い、次の結果を得た。

1. UF透過液の湿式酸化液は黄色を呈し、COD-

Cr値が低くなる程、また分解率が高くなる程、呈色はうすくなる。

2. 湿式酸化処理液は酸性化する。
3. 湿式酸化による反応生成ガスは、CO<sub>2</sub>の他にH<sub>2</sub>、COが含まれる。
4. UF透過液を形成するアミン分は、樹脂分に比し分解性が低い。
5. 湿式酸化処理における条件としてCOD-Cr値で評価すると300>280°、緩速加熱>急速加熱、硫酸酸性>中性であるが、COD-Mn値による評価では硫酸添加の効果は逆になる。
6. UF透過液は湿式再酸化(2回酸化)により酸化分解率を79%から89%に高めることができる。

#### 文 献

- 1) 宮崎竜平; 工業材料 Vol124, No6, 1976
- 2) 今井, 他; 金属表面技術 Vol18, No11, 1967, p25
- 3) 荻原, 河村; 公害 Vol6, No5, 1971, p19
- 4) 光松, 細村; 岐阜県工技センター報告 No7, 1975, p85
- 5) JIS K 0102-1974 解説 p55

# 電気めっき工場排水のクロードシステムに関する研究 (第3報)

イオン交換膜によるジネケート浴回収水洗水処理実験  
(その2)

酒井隆司, 清水達磨, 田谷征雄  
梶岡秀, 木原博

## 1. 緒言

電気めっき工場排水の公害対策の1つとしてのめっき後回収水洗水の処理循環再利用は、高濃度で処理するために、小規模な装置で処理でき、後の排水処理工程での負担が大きく軽減され、かつめっき成分が有価物として回収できる利点がある。この方法はめっき浴の種類によって大きく変わってくる。ここでは前報<sup>1)</sup>にひきつづき非シアン亜鉛めっきのイオン交換膜を用いた方法について検討した。

前報のデータに基づき中間プラントを作成し、連続運転等、実用化へのアプローチを行った。その結果、長時間運転による炭酸ソーダの蓄積、水酸化亜鉛の生成は、補助陰極法においても防止し難いと結論に達した。次いで生成した水酸化物の回収再利用について検討、知見を得たのでそれらの結果を報告する。

## 2. 装置および実験方法

### 2.1 装置

図1, 表1の装置を作成し実験に供した。透析能力は $1 \frac{A}{dm^2}$ 膜として、2.8当量/時間、めっき液に換算すると、水酸化ナトリウム100g/lのジネケート液約1l/時間に相当し、前報の約40倍である。

なお補助陰極は450×450のステンレス板に直径24

mmの穴121個をあけたもの(14.8dm<sup>2</sup>/枚)を用い、陽イオン交換膜としては旭硝子製のCMVを用いた。

ハルセル試験器は山本めっき試験器製、ポテンシオスタットは日亜計器製HPL-5Aを用いた。

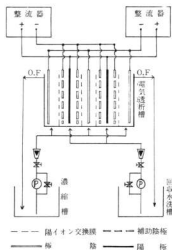


図1 補助陰極法装置

表1 補助陰極法電気透析装置仕様

		単位 mm
透析槽外形	490 × 490 × 188	
透析槽材料	PVC 厚さ 5, 10	
濃縮室	(420 × 440 × 16) × 2室, (420 × 440 × 28) × 1室	
希釈室	(420 × 440 × 38) × 2室	
イオン交換膜	(420 × 440) × 4枚 総有効面積 74 dm <sup>2</sup>	
陽極	(450 × 450) × 2枚 SUS 304	
陰極	(450 × 450) × 3枚 SUS 304	
補助陰極	(450 × 450) × 4枚 SUS 304 有孔	
整流器	2台 (シリコン50A-100V, セレン100A-15V)	

## 2.2 実験方法

### 2.2.1 陰極、補助陰極の電流密度の設定

連続運転をする前に、陰極、補助陰極の適正電流を求めておく必要がある。基礎データに基づいて表2の各電流で5時間電気透析を行い、60分毎に亜鉛、ナトリウム等の分析を行った。透析後、補助陰極上に析出した金属亜鉛の重量を測定し、比較検討を行った。供試液には、回収水洗水として水酸化ナトリウム15g/l、酸化亜鉛1.5g/l、光沢剤0.75g/l、濃縮液として水酸化ナトリウム15g/lの溶液を用い、液量はそれぞれ100lとした。回収水洗水は10l/分、濃縮液は7l/分で電気透析槽に流した。

亜鉛の測定は原子吸光度法、ナトリウムは蛍光光度法により、ともに日本ジャーナルアッシュ社 A-8500 で分析した。

表2 電流設定値 (単位 アンペア)

	陰極電流	補助陰極電流
No 1	40	40
No 2	30	30
No 3	20	20

表3 連続運転における供試液の組成

	亜鉛 (g/l)	全アルカリ (g/l)	炭酸ソーダ (g/l)
回収水洗水	1.1	19.3	6.2
濃縮液	0.0	20.0	0.0
めっき液 (0~42hr)	10.1	122	39.4
めっき液 (42~66hr)	13.8	126	35.9

わせて示す。めっき液を二種載せているのは42時間を境に添加しためっき液がわずかに異なるからである。液量は回収水洗水、濃縮液ともに200lである。サンプリングは2時間毎に行い、ナトリウム、亜鉛、めっき液添加量、全アルカリ等の測定、6時間毎に亜鉛析出量、SS等を測定した。ナトリウムの透析効率、亜鉛の電析効率を計算し検討を行った。運転は1日6時間とし、11日、計66時間行った。液流量、分析方法は2.2.1と同様である。

### 2.2.3 沈澱物によるジンケート液の調整

2.2.2の実験で生成したSSを乾燥して分析した。分析結果に基づき、濃水酸化ナトリウム溶液にSSを溶解し、光沢剤を加えてジンケート液(水酸化ナトリウム100g/l、亜鉛8.1g/l、光沢剤5g/l)を作成した。この過程で陽極から溶出した鉄等の不純物の浮遊除去

上記の実験結果により引き続いて、陰極電流85A、補助陰極電流20Aで透析実験を行った。これは上記の実験でナトリウムは陰極電流に対しほぼ100%の効率で透析されており、電流密度を上げることができるが、補助陰極電流密度を上げて亜鉛析出量は比例して増加しないという結果に基づき、処理速度を上げるために電流密度を変化させたものである。この実験においては、めっき液(亜鉛10.1g/l、全アルカリ122g/l、炭酸ソーダ39.4g/l)を回収水洗槽に0.9l/分の割合に加え、かつ同量の溶液を回収水洗槽から抜いた。これは被澱物による液の持ちこみ、持出しに対応させたものである。液量は各200lで透析槽に流す液量、透析時間、測定、分析項目、方法は前実験と同様である。

### 2.2.2 補助陰極法による連続運転

陰極電流85A、補助陰極電流20Aとし、陰極電流により処理できるめっき液(約0.8 $\mu$ l/hr)を定量注入ポンプで回収水洗槽に加え、回収水洗水中のナトリウムイオンが一定となるようにした。同時に同量の回収水洗水を定量注入ポンプで抜出した。開始時における回収水洗水は、実際めっき液を水で希釈したもので表3に、開始時の濃縮液の組成、及び添加めっき液の組成とあ

操作が必要であった。

ハルセルテストを行い、光沢、つきまわりを調べた。

### 2.2.4 陽極材料の選定

前実験で陽極が溶解し、生成したSS中に鉄等の水酸化物が含まれている。このためめっき液被浴の際不純物除去操作が必要となる。そこでより適正な陽極材料を選定するための実験を行った。

各種の金属、金属酸化物の電圧-電流曲線をポテンシオスタットを用いて記録した。次いでステンレス(SUS304)、フェライト(TDK製)、過酸化鉛電極(電気化学便覧に準じて作成)の3試料について、試料を陽極とし亜鉛190ppm、全アルカリ7.8g/l、炭酸ソーダ2.1g/lの組成をもつ溶液中で通電し、極の減量を測定した。電流密度は各1.0A/dm<sup>2</sup>、2.0A/dm<sup>2</sup>、4.0A/dm<sup>2</sup>である。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 陰極補助陰極の電流密度の設定

ナトリウムはいずれの場合も前報<sup>1)</sup>の実験結果と同様に陰極電流量に対し、ほぼ100%の電流効果で濃縮液に透析された。補助陰極電流量に対する補助陰極上に析出した金属亜鉛の電流効率及び重量を図2に示す。予想されたように電流の増大とともに析出亜鉛の増加、電流効率の低下がみられる。ここでは電流効率を重視して補助陰極電流20Aで検討した。補助陰極電流20A

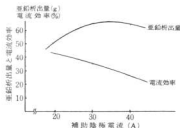


図2 各電流における亜鉛析出量と電流効率

の場合、亜鉛が10g/時の割合で処理されているがめっき液組成を考慮すると、同時にナトリウムイオンを、約3.1グラムイオン透析する必要がある。これは電流効率100%として陰極電流約83Aに相当する。

補助陰極電流20A、陰極電流85Aで実験した結果を表4に示す。運転時間は5時間、補助陰極電流に対す

表4 透析実験結果

	回収水洗水 Zn (ppm)	回収水洗水 Na (ppm)	濃縮水 Na (ppm)	亜鉛析出量 (g)
開始時	1390	11200	9520	0
終了時	1360	11100	11300	57.0

る亜鉛析出効率は46.8%、陰極電流に対するナトリウムの透析効率はほぼ100%であった。これらの実験において、液温がともに6~7℃上昇した。また亜鉛水酸化物の沈澱は生成しなかった。以上のことより連続運転は陰極85A、補助陰極20Aで行うこととした。

#### 3.2 補助陰極法における連続運転

結果を図3、図4に示す。写真1は補助陰極上に析出した亜鉛の状態である。回収水洗水はめっき液の注入とともに黄色に変化してくる。開始より15時間以後SSが生成し始め同時に亜鉛析出量の伸びが緩慢になっ

てきた。これは溶解性亜鉛が水酸化物として沈澱するために、溶解性亜鉛が減少し、亜鉛析出効率が下がったためと思われる。このことは回収水洗水の濃度を再調整した48時間以後のSSの増大、溶解性亜鉛の減少、亜鉛析出量の関係を検討しても明白である。

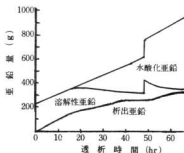


図3 回収水洗水のZnの組成の時間変化

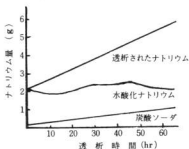


図4 回収水洗水のNaの組成の時間変化

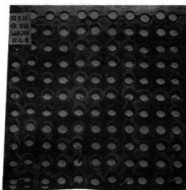


写真1 補助陰極の亜鉛析出状況

このSSはX線回折、定量分析により多量の水酸化亜鉛、陽極から溶出した微量の鉄、クロム、ニッケルの水酸化物とわかった。組成を表5に示す。

表5 沈着物の組成(乾量基準)

Zn(%)	Fe(%)	Ni(%)	Cr(%)
64.2	2.8	0.24	0.03

水酸化亜鉛発生の原因としては、炭酸ナトリウムの蓄積が考えられる。めっき液中の炭酸ナトリウム、及び空气中の二酸化炭素の回収水洗水への吸収等により、回収水洗水中の炭酸ナトリウムは増加してくる(開始時炭酸ナトリウム4.0g/l, 終了時21g/l)。一方全ナトリウム濃度はほぼ一定であるため、水酸化ナトリウム濃度は低下する。このため亜鉛酸イオンが不安定になり析出してきたものと思われる。そして一度核が生成するとSSの生成速度は加速的に増加するものと思われる。

補助陰極上への亜鉛析出量は、運転初期には連続添加した亜鉛量の110~130%が析出したが、40時間目頃には10~20%しか析出しなくなり、残りは水酸化亜鉛として沈着した。

以上のことから、亜鉛を金属として回収する初期の試みは充分達成されたとは言えない。金属亜鉛として回収するためには、亜鉛酸イオンを安定化させる必要があるが、そのために水酸化ナトリウム濃度を上げることは処理上好ましいことではなく、また補助陰極電流を上げ亜鉛酸イオンをより低濃度化し安定化させることも、電流効率、処理費の面で好ましいとはいえない。逆に水酸化亜鉛を積極的に生成させ、除去回収する方法を考える必要がある。発生した水酸化物は微粒子状で比較できなかったが、中和凝集時に生ずるフロック状水酸化物に比べ浮遊性は良いようである。なおナトリウムは70%以上の効率で透析でき、濃縮液の水酸化ナトリウム濃度は48g/lに達した。終了時の回収水洗水中の亜鉛イオンは140ppmであった。

### 3.3 SSからのジンケート浴の調製

結果を表6に示す。全城にわたって光沢があり、つきまわりもよい。めっき浴として充分使用できる。ただ問題となるのはSS中に鉄、クロム、ニッケルが含まれているため、濃アルカリに溶解後、浮遊除去という操作が必要となることである。不溶性陽極材料の選定が必要である。

表6 ハルセル試験における高電流端からの距離とめっき厚さ

距離(cm)	1	2	3	4	5	6	7	8	9
めっき厚(μ)	4.2	3.9	3.6	3.4	3.0	2.7	2.3	1.9	1.5

### 3.4 陽極材料選定

電流-電圧曲線を図5に示す。鉄、ニッケル、銅、鉛は表面が金属水酸化物によって被覆されて不適当である。またチタンは金属表面に絶縁性の皮膜を形成し、不適当であった。

ステンレス、フェライト、過酸化鉛の陽極溶解試験の結果を表7に示す。高電流密度において材料の溶出

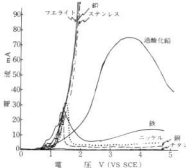


図5 各材料の電圧-電流曲線

表7 各電流における陽極溶出量 (mg/dm²・92hrs)

	1 A/dm²	2 A/dm²	4 A/dm²
ステンレス	1.8	46	7500
過酸化鉛	4.0	15	51
フェライト	0.6	3.0	2.4

量は連続運転で陽極に使用したステンレスに比べ、フェライト、過酸化鉛は極めて少ない。しかし過酸化鉛の場合、再利用時にめっき液に鉛が混入し悪影響を及ぼす恐れがあるため、陽極材料としてはフェライトが適当である。

## 5. 結 言

補助陰極法においてはナトリウムは容易に透析回収できたが、亜鉛を金属として回収するには問題が残った。

積極的に水酸化亜鉛を生じさせ、水酸化物として回

収する方法、即ち補助陰極を用いず、陽イオンを交換膜のみで透析し、生成した水酸化亜鉛のSSを沈降または浮遊によって回収する方法が有利と思われる。陽極材料としては、フェライト電極が良好であった。この方法によればSS除去装置を必要とするために機分設備費は高くなるが、得られる水酸化亜鉛はめっき薬品としても十分使用に耐え、また濃縮液の水酸化ナトリウムは48g/lまで濃縮されたが、最近開発された耐アル

カリ性イオン交換膜の採用で、より高濃度の水酸化ナトリウム溶液が得られ、めっき、排水処理薬品として、工程内再利用が大いに期待できるであろう。

#### 文 献

- 1) 酒井, 清水, 田谷, 梶岡, 木原 : 呉工試報告 No.18, 45, (1975)

産  
電気  
が多  
廃水  
て排  
再利  
クロ  
に苦  
そ  
主対  
ラッ  
めっ  
試料  
抽出  
その

2  
原  
のC  
kgを  
もの  
2.

試  
A  
B  
C  
D

## めっき工場排水処理スラッジについて (その6)

電気亜鉛めっき工場スラッジからのめっき液再生について

梶 岡 秀, 田 谷 征 雄  
清 水 達 磨, 酒 井 隆 司

### 1. 緒 言

産業廃棄物処理問題の一つにめっきスラッジがある。電気亜鉛めっきは、他のめっきに比べ被覆物に黒皮品が多く、加工工程もクロメート工程が加わり多工程で、廃水に鉄—亜鉛、クロム—亜鉛と安価な金属が混合して排出するため、工程内対策による各金属の分別回収再利用、スラッジの分別化がむずかしく、鉄、亜鉛、クロムの混合スラッジとして多量に排出し、その対策に苦慮している。

そこで、県下に多いジンケート浴亜鉛めっき工場を主対象とし、水酸化ナトリウム水溶液を用い、混合スラッジ中の亜鉛をジンケートとして抽出し、その液をめっき液として回収再利用することを検討した。実験試料は実働工場のスラッジを収集し、抽出条件を求め、抽出液からめっき液を調整し、ハルセル試験を行い、その可能性について検討した。

### 2. 試料と実験方法

#### 2.1 試料の調整

県下のジンケート浴使用のA、B社、シアン浴使用のC、D社の合計4社の脱水直後の生スラッジ30~40kgを収集し、室内にて紙上で約1ヶ月乾燥し、粉末としたもの約5kgを広口ビンに入れ風乾スラッジとして用いた。

#### 2.2 水酸化ナトリウム溶液に対する亜鉛の溶解性

JIS 1級品のZnO 25gをとり、NaOH 50~400g/l溶液 200mlを加え、室温で30分間振盪、1夜放置後、濾過し、濾液の一定量を取り、キレート滴定でZn (g/l)を求めた。

#### 2.3 スラッジから亜鉛の抽出実験

生スラッジは絶乾物として、抽剤1 l当たり100g、風乾物は、そのまま1 l当たり100gの割合で、所定量を200~300 mlビーカーにとり、一定時間攪拌後、適心分離または静置後、上澄液をNo.5e のろ紙あるいはガラスフィルターG-25を用いて濾過した。

抽出液中のZnは、硫酸処理後、アンモニア水で中和、鉄分をFe(OH)<sub>3</sub>として分離後、キレート滴定した。Cr、Feは原子吸光装置(日本ジャーレルアッシュA 8500)を使用し定量した。

#### 2.4 めっき液の調整及びハルセルテスト

ジンケート浴使用のA社の風乾スラッジ各100gを2回同じNaOH 150g/lの抽剤で抽出した液を希釈し、不足するNaOHを補給してめっき原液として使用した。ハルセルテスト条件は、攪拌せずに、30℃、2A、5分、試験片表面は防護した。めっき厚き測定は、電解式膜厚測定器(中央製作所製)によった。

### 3. 実験結果と考察

#### 3.1 スラッジの化学成分

供試スラッジの分析結果を表1に、4社の概要を表2

表1 供試スラッジの化学成分例

試料	生スラッジ水分	風乾物水分	灼熱減量	酸不溶分	Zn	Cr	Fe	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	CN	N-ヘキサン抽出物
A社	73.70	14.41	23.86	2.48	18.24	4.68	7.90	0.31	3.49	—	3.2
			27.30	2.90	21.31	5.41	9.23	0.15	4.08	—	3.7
B社	83.92	21.15	25.72	8.67	10.72	3.15	19.59	0.17	1.32	—	3.7
			31.16	11.00	13.60	3.99	24.85	0.21	1.67	—	4.7
C社	80.62	14.28	32.16	4.88	21.12	3.32	7.90	0.29	2.14	0.29	11.7
			36.72	5.05	24.64	3.87	9.22	0.34	2.50	0.34	13.6
D社	81.64	13.30	25.42	5.44	18.89	3.60	11.37	0.44	2.86	0.15	10.6
			35.90	6.27	22.08	4.21	13.12	0.51	3.30	0.17	12.2

註) 数値上段は風乾物を100多とし、下段は、絶乾物を100多としたもの。



表2 試料収集工場の概要

工場	加工内容	排水量(m <sup>3</sup> /日)	スラッジ発生量(t/月)	含水率(%)
A社	Zn専業, ジンケート浴(26バレル), ボルトナット類	35	2.5	82
B社	ジンケート浴(10バレル), ボルトナット, 他にアルマイト, 黒染, Niめっき加工	100	1.5	85
C社	Zn専業, シアン浴(20バレル, 吊掛), 自動車部品, 建築金物	80	7.5	75~80
D社	シアン浴(10バレル), 自動車, 建築金物, 工業用クロムめっき	100	6.3	80~85

に示す。

水分は, 生スラッジで74~84%, 風乾物で13~21%と風乾によっても充分乾燥することを示している。抽出対象のZnは, B社を除き, 絶乾物で20%以上と多い。Feは約10%, Crは約5%, 硫酸根, 塩素分も相当含まれている。シアン浴2社は, 鉄錯塩として沈殿するためか, 1,700~3,400ppmとCN<sup>-</sup>含量が大きい。N-ヘキサン抽出物質も意外と多く, 3~14%を示した。排水中の油分が凝集沈殿で除去されるためである。

### 3.2 NaOH溶液によるZnの抽出条件

NaOH濃度の影響をZnOとA社風乾スラッジについて実験した結果を図1に示す。ZnOの場合, NaOH 50g/lではZn 2.37g/l, 150g/lではZn 20g/lと小さいが, NaOH 200g/lではZn 33.8g/lでジンケート浴標準組成のZn 7~10g/l, NaOH 100~120g/lよりもZn濃度が高く抽出液がめっき液補給用に使用できることを示した。

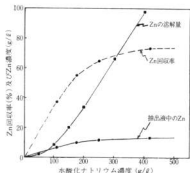


図1 NaOH水溶液に対するZnの溶解性及びA社スラッジのZn抽出に及ぼすNaOH濃度の影響

しかし, A社スラッジ抽出液は, NaOH 200g/lでZn 11g/lと低く, NaOH 400g/lにおいてもZn 13~14g/lと低く, そのままめっき液に再利用することはできないので何らかの方法でZn濃度を高める必要がある。スラッジ中のZnの溶解量がZnOに比べ著しく低い原因は, スラッジの粒度以外に, 亜鉛がZn(OH)<sub>2</sub>, ZnCO<sub>3</sub>, ZnO以外の溶解性の悪い形態となっていることが推察される。

各図における回収率は, 抽出液と抽残物に完全に分離できると仮定したもので, 実際は固液分離装置の性能で回収率は変化する。

抽出液中のCr濃度はNaOH濃度とともに高くなり, NaOH 200g/lでは117mg/l, 300g/lでは792mg/lと急増した。この点からもNaOH濃度が極度に高いことは好ましくない。

抽出温度, 攪拌時間の影響を図2, 図3に示す。いずれもZn抽出促進効果は小さい。

表3は, NaOH 100g/lの抽剤を用い, スラッジ量を100g/lから200g/lへと変えた実験結果を示す。スラッジ量の増加がZn濃度を高める効果はほとんどなく, 逆に回収率が著しく低下した。さらに不利なことは,

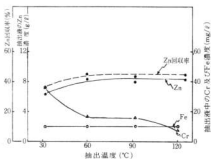


図2 抽出温度の影響

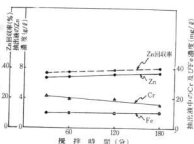


図3 亜鉛抽出量に及ぼす攪拌時間の影響

表3 風乾スラッジ量の影響 (NaOH 100 g/L)

NaOH溶液 1 L 当りの試料 (g)	抽出液中の Zn 濃度 (g/L)	Zn 回収率 (%)
100	6.26	34.3
150	6.76	24.7
200	6.81	18.8

抽残物に付着した抽出液は完全に分離できないので、スラッジ量が多いほど実質回収率は低下する。

表4は、B、C、D社の風乾スラッジを室温で30分間攪拌、抽出した結果を示す。NaOH 200 g/LでC社はZn 17.7 g/L、D社は15.3 g/LとA社の約2倍の濃度に抽出できたが、Cr、Fe、CNの混入量も極めて大きくめっき液として再利用はむずかしいと考えられる。

表4 抽出液の分析値

試料	NaOH濃度 (g/L)	Zn (mg/L)	Cr (mg/L)	Fe (mg/L)	CN <sup>-</sup> (mg/L)
B社	100	2.1	6.4	17	—
	150	3.4	8.0	24	—
	200	4.3	9.6	43	—
C社	100	13.1	20	3890	261
	150	15.5	53	4120	276
	200	17.7	91	4390	950
D社	100	10.7	25	687	125
	150	13.6	56	847	121
	200	15.3	99	916	114

### 3.3 抽出液のZn濃度及び回収率の向上について

上述のように抽出条件をかえてもNaOH溶液による一回抽出ではZn濃度が低いので、めっき液に再利用することはむずかしい。

回収率及びZn濃度を上げるため多回抽出及び半連

続抽出法が考えられる。

図4は、同じスラッジをそれぞれ新しい抽剤で3回抽出したもので、累積回収率は80%近くに達した。

表5は、それぞれ新しいスラッジを同じ抽剤で2回抽出した結果で、Zn濃度は1回抽出のほぼ2倍となり効果が認められた。

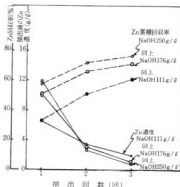


図4 亜鉛抽出量に及ぼす攪拌時間の影響

表5 同じ抽出液で2回抽出した場合のZn濃度

NaOH濃度	1回目	2回目
150 g/L	9.0 g/L	17.7 g/L
200 g/L	10.5 g/L	23.3 g/L

### 3.4 生スラッジからZnの抽出

A社風乾スラッジは長期の乾燥期間中にZnが難溶性になったとも考えられるので、脱水直後の生スラッジ(水分80.7%、乾物中のZn 21.4%)を用い抽出実験を行ったが、Zn濃度、回収率とも風乾スラッジと大差なかった。

生スラッジは、高含水率、泥状のため取扱い、作業性が悪く、NaOH溶液との混合、抽出液と抽残物の固液分離も不良で、冷凍脱水、風乾などで予じめ十分乾燥する必要がある。

### 3.5 めっき液の調製とハルセルテスト

A社風乾スラッジを同じNaOH溶液で2回抽出し、希釈してめっき液を調製した。

抽出液		めっき原液	
Zn	14.4 g/L	Zn	8 g/L
NaOH	123.7 #	NaOH	110 #
Cr	51.2 mg/L	Cr	28.4 mg/L
Fe	9.4 #	Fe	5.2 #

めっき原液に硫化ナトリウム、ハイドロサルファイトを添加し、活性炭伊過した。各段階でハルセルテストを行った。原液からは一部無光沢の平滑面が得られた。これに光沢剤を添加すると良好な光沢めっきが得られた。

活性炭処理により、高D<sub>8</sub>部に黒いコゲを生じたが、光沢剤の添加で解消した。均一電着性は、T<sub>1-6</sub>で60~61%の値を示し良好であった。

問題は、ハルセルテストで通電開始後2~3分で初期電圧2.2Vが4.3Vに上昇し、急急に電流が下がり、陽極面のガス発生が激しくなる点で、めっき液精製方法を検討が必要なることを示している。

#### 4. 結 言

ジンケート浴並鉛めっき工場の混合スラッジから水酸化ナトリウムを用いて亜鉛を抽出し、めっき液として再利用することの可否を検討し、次の結果を得た。

(1) NaOH溶液によるZnの抽出は、NaOH濃度の

影響が大きく、液温、攪拌時間の影響は小さい。

(2) NaOH溶液に対するスラッジ中のZnの溶解性はZnOに比べ非常に悪く、1回抽出ではZn濃度13g/l以上にならず、多回抽出、半連続抽出法によりZn濃度及び回収率をあげる必要がある。

(3) 生スラッジからの抽出は困難で、十分に風乾あるいは強制乾燥し、粉砕して抽出するとよい。

(4) ジンケート浴工場排水スラッジの2回抽出液から調製しためっき液のハルセルテストの外観、均一電着性も良好であったが、不純物のため電解電圧が上昇した。めっき液精製方法を検討する必要がある。

この実験では、めっき液として回収再利用が可能であったが、実際にめっき工場で実施するには、技術上の問題とともに設備、コスト、抽残物の処理、処分の問題が残る。今後の検討が必要である。

11  
る。  
需要  
%の  
電着  
現場  
使用  
る  
当然  
ので  
は安  
設立  
どの  
る  
れて  
が注  
と  
る  
後  
お  
メ  
一  
と

# レジノイド砥石の研究 (第1報)

## レジノイドオフセット砥石の性能比較試験について

金 本 正, 藤 本 宗 之  
清 水 加 津 子, 高 崎 宗 利

### 1. 緒 言

広島県内における砥石の生産は全国比の30%を占める。その中でレジノイド系砥石は時代の機軸により、需要は急速に伸び、ビトリファイド系を凌駕し、約60%の比率である。レジ系の中でもオフセット砥石は、電動、空圧工具、(ジスクグラインダー)により作業現場における操作性が重宝され、あらゆる鉄工現場で使用され、作業性アップの基となっている。

研削工具の高速化に伴い、作業の安全性が要求され、当然砥石も高速回転に耐え、かつ研削性にすぐれたものでなくてはならない。とくにオフセット砥石業界では安全性に対処するため自主規制の方向で安全協会を設立し、規準以上の砥石には安全ラベルを貼付するなどの品質保証制度の確立を図っている。

砥石の品質については、JISにより項目別に規定されているが、性能等については規準はなく、使用側が比較判定で優劣を決定しているのが現状である。

とくに県内オフセット業界は、先進メーカーとされる数社と、ヤスリ企業からの転換メーカーに分けられ、後者は歴史も新しく技術的にも後進であり、品質面においても両者間の格差、また、県内メーカーと県外先進メーカーとの品質差を懸念していた。この試験で各メーカーの品質性能を把握し、要因を今後の研究の指針としたい。

### 2. 試料と試験方法

#### 2.1 試料

レジノイド系でもっとも需要の多い27号オフセット



(mm)				
D	U	H	J	K
180	6	22.23	68	42

図1 オフセット砥石の寸法

形(180×6×22.23mm)A. 36. P (A: アルミナ砥粒, 36: 粒度, P: 結合度)を指定し、市販品を収集した。県内8社(A~H)、県外6社(1~6)(ナゴヤエラス, レジゴン, 高速, ノリタケ, レジストン, 三井)とし、1社10枚を試料とした。

#### 2.2 試験方法

JIS R 6240 (研削といしの試験方法)による項目別の試験

- (1) 重量: とくに規定はないが、製品のばらつきを把握するため。
- (2) 外径: 試料の直角に交わる任意の直径2箇所をノギスで測定し、平均値を小数点以下1けたに丸めた。
- (3) 厚さ: 試料の外縁5~10mmの内側を直交4箇所を測定、平均値を小数点以下2けたに丸めた。
- (4) 側肉: オフセット砥石では規定はないが、成形精度をみるため、厚さ測定で4箇所の最大値と最小値の差を側肉値とした。
- (5) 穴径: 試料の直交の任意の内径2箇所を測定、平均値を小数点以下1けたに丸めた。
- (6) 面ぶれ: 試料を軸にとりつけ、外周から5mm内側の位置に軸と平行にダイヤルゲージを固定し、試料を自由に回転させダイヤルゲージの読みの最大値と最小値の差を求める。
- (7) 結合度: 試料の外周より25mmの内側部分4箇所を大越式結合度試験機(荷重80kg)を用いてビットくい込み深さを測定し、平均値から結合度を求めた。
- (8) 平衡度: 試料を静的平衡台の軸にとりつけ、静かに回し停止するまで放置し、試料の外周部の最上位を不平衡の位置とし、そこに重さがつりあい平衡状態になるようおもりを装着し、その重さをグラム単位とし、整数に丸める。
- (9) 回転試験: 試料を回転破壊試験機(日研式デジタル式,  $\approx 25000$ rpm)に装着し、破壊するまで回転させ、その回転数を周速に換算し、周速とする。

00 研削試験: JIS (案) による研削条件を備えた

研削性能試験機を試作して用いた。(写真1)



写真1 研削試験機

使用機械	周速 3800 m/min 電動グラインダー
研削条件	工作物の材質 SS41
	工作物の寸法 幅 10mm 長さ 200mm
	研削荷重 5 kg
	研削時間 15分
	研削角度 20°~30°
	送り速度 4 mm/min

研削性能

砥石摩耗量  $W$  (g/h)

研削量  $M$  (g/h)

研削比  $G = \frac{M}{W}$

作業量  $pf = \frac{M^2}{W} = GM$  (g/h)

⑩ 補強クロス、充填材の研削性および回転強度におよぼす影響：試料全形を電気炉で 500℃まで 12時間以上かけて灰化させて、砥粒、クロス、充填材を篩分けしたのち、クロスの枚数、番手を知り、充填材は X線回折法によって定性を行った。その結果にもとづいて研削性、回転破壊の関連を調べた。

### 3. 結果と考察

各項目別試験結果は表 1 に示す。

3.1 重量：表に示す平均値でもメーカー別に 33g の重量差があるが、厚さとの関係は表されていない。ばらつきが大きいメーカーが二社あった。砥材の秤量に重量秤使用とマス計量のところがあり、後者の方がばらつきが大きい。図 2 に砥石の重量分布を示す。

3.2 外径：大体規格内におさまっているが、金型の磨耗でばりが出ているものがある。

3.3 厚さ偏肉：成形時の精度が影響し、砥粒の均一充填(ならし)。プレスの加圧、焼成時の金型押え等

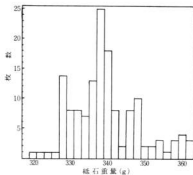


図2 砥石重量ヒストグラム

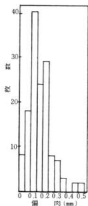


図3 偏肉ヒストグラム

による作業精度に起因する。またメーカーによっては砥石の表裏にガラスマットを貼ったり、同心円状に溝をつけたものがあり、測定に多少の誤差が生じやすい。(図 3)

3.4 穴径：これは中心部に装填成形するプッシュ(プリキ製)の精度が関係し、DとFは過大なものが多かった。プッシュ購入の受入検査を厳密にし、規格外のは使わない。また成形時にプッシュを正しく装填し、ゆがめないよう注意する。

3.5 面ふれ：これは、プッシュの精度や、厚さ偏肉、外周平面度との関連により起こり、外周部および平面の精度がよくても、穴まわりプッシュの精度がわるいと軸に正確にとりつけできない。穴まわりに成形ばり

表1 オフセット紙石試験項目、試験結果

項目	1社 試験数	A	B	C	D	E	F	G	H	I	2	3	4	5	6	備 考	
重 量 (g)	10	$\bar{x}$	334.9	353.0	337.0	344.9	335.2	325.5	335.6	349.5	325.4	331.1	340.4	328.6	333.3	338.9	
		$\sigma$	4.6	1.6	1.0	1.1	1.3	2.5	2.5	2.5	3.1	2.9	3.1	4.0	2.1	2.2	2.3
外 径 (mm)	10	$\bar{x}$	180.2	180.3	180.4	180.3	180.4	180.2	180.6	180.5	180.4	180.7	180.6	180.3	180.3	180.3	JIS180 ±1mm
		$\sigma$	6.25	6.20	6.27	6.30	6.05	6.06	6.32	6.21	6.05	6.15	6.79 <sup>(50)</sup>	5.99	6.34 <sup>(2)</sup>	6.16	JIS 6.5 ~ 6.8mm 全はずれた枚数を ( ) に記す
厚 さ	10	$\bar{x}$	0.06	0.09	0.08	0.06	0.07	0.05	0.09	0.08	0.06	0.09	0.27	0.06	0.15	0.11	
		幅内	0.14	0.17	0.23	0.11	0.08	0.18	0.17	0.11	0.11	0.14	0.12	0.09	0.21	0.15	
穴 径 (mm)	10	$\bar{x}$	22.4	22.5	22.2	22.5	22.4	22.7 <sup>(7)</sup>	22.6	22.4	22.5	22.5	22.3	22.4	22.4	22.4	( ) は22.7mmを はずれた枚数
		$\sigma$	0.52	0.47	0.28	0.44	0.22	0.28	0.32	0.21	0.22	0.46	0.34	0.50	0.37	0.33	( ) は0.50mm 以上の範囲が 出た枚数
面 ぶ れ (mm)	10	$\bar{x}$	0.20 <sup>(3)</sup>	0.20 <sup>(10)</sup>	0.11	0.27 <sup>(12)</sup>	0.10	0.10	0.11	0.09	0.11	0.21 <sup>(13)</sup>	0.46 <sup>(17)</sup>	0.16 <sup>(15)</sup>	0.16 <sup>(12)</sup>	0.43 <sup>(17)</sup>	
		$\sigma$	0.30	0.37	0.33	0.29	0.36	0.39	0.36	0.32	0.32 <sup>(5)</sup>	0.41 <sup>(6)</sup>	0.37	0.45	0.33	0.45	1と2はSとQの 表示のといしを 試料とした
結 合 度 (mm)	4	$\bar{x}$	0.03	0.02	0.02	0.02	0.05	0.03	0.03	0.02	0.04	0.03	0.02	0.01	0.02	0.02	
		$\sigma$	0.03	0.02	0.02	0.02	0.05	0.03	0.03	0.02	0.04	0.03	0.02	0.01	0.02	0.02	
平 衡 度	10	3以上	0	0	1	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0	0	
		3以下	0	0	1	2	0	5	0	0	1	0	0	0	0	1	
研 削 性 能	3	2以下	2	7	4	0	3	3	3	2	4	5	3	5	10	5	
		1以下	8	3	4	7	6	1	6	1	6	5	7	5	0	4	
回 転 試 験	3	0	0	0	0	1	1	0	1	2	0	0	0	0	0	0	
		研削量 <sup>(g)</sup>	852	1036	880	832	874	840	920	884	812	848	865	784	960	925	
摩 耗 量	3	研削比 <sup>(%)</sup>	8.0	3.1	3.1	4.3	4.6	3.7	3.6	6.1	6.9	1.9	3.0	3.0	4.8	4.0	
		作業率 <sup>(%)</sup>	6500	3200	2700	3800	4000	3100	3300	5400	5600	1600	2600	2400	4300	3700	
回 転 試 験	3	max	8700	8400	7900	7900	3200	7800	8100	9800	8900	9100	8200	8300	8600	8000	
		min	8700	8100	7600	7800	8700	7500	7700	9600	8800	9000	8100	8700	8500	7700	

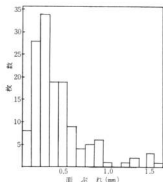


図4 砥石の面ふれヒストグラフ

がはみ出しているものもあった。(図4)

3.6 結合度：\*36で結合度Pの範囲はビットくい込み深さ0.30mm～0.40mmであるが、メーカーによっては0の範囲、すなわち軟らかいものまでPと表示している。(図5)

3.7 平衡度：規格は3以下であるが、製造にあたっては2以下におさえるべきである。アンバランスであることは、組織にひらがあることであり、成型時の充填(ならし)に起因し、回転バランスも悪くなり、高速回転では破壊の原因につながる。(図6)

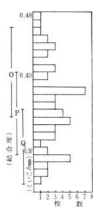


図5 結合度

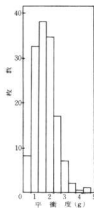


図6 平衡度

3.8 回転試験：JISでは破壊周速度が8600m/min以上でなければならないが、約半数が不合格である。メ

ーカーによる差が大きく、技術差が歴然としている。(図7)

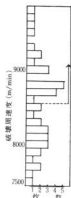


図7 破壊周速度

3.9 研削試験：結合度と研削量との間には相関性はないが、砥石摩耗量と結合度との間には関係がある。研削量からはBが特別に良いが、砥石摩耗量も大きく研削比としてはよくない。Aや1がすぐれた砥石と云える。図8、9、10、11に結合度と研削量、砥石摩耗量、研削比および作業率の関係を示す。

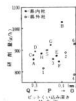


図8 結合度と研削量の関係

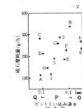


図9 結合度と砥石摩耗量の関係

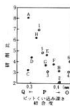


図10 結合度と研削比の関係

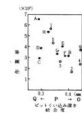


図11 結合度と作業率の関係

3.10 ガラスクロスと回転強度および研削性能の関係  
 :電気研で灰化した試料から、クロスを分別し重量をはかる。砥石にはふつう2枚のクロスが使われているが、同一のクロスか、細目と荒目を組み合わせたもの、3枚のものなどあり、それらの合計をクロス重量とした。クロス重量と回転破壊周速度の関連性は図12に示すとおりで $r=0.78$ でかなり相関性はつよい。

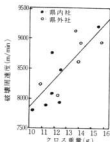


図12 クロス重量と破壊周速度の関係

回帰直線の上から推測できることは、クロス重量13~14g以上のものでないと、回転強度8600 $\text{m}/\text{min}$ 以上は出にくいこと。(例外として11.8gの軽いクロスで8750 $\text{m}/\text{min}$ を出しているケースが1件あった。)

県内でクロス of 樹脂浸透を自社で処理加工している4社のうち、3社は回帰直線より下にあり、処理方法を検討する必要がある。

図13、図14にクロス重量と研削量、砥石摩耗量との関係を示す。クロス重量と研削量は、クロス重量が増すと研削量が増る傾向がみられるが直線的な関係はない。

(クロス重量と研削量の相関係数 $r=0.24$ )

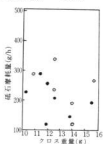
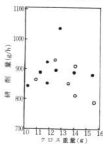


図13 クロス重量と研削量  
の関係

図14 クロス重量と砥石  
摩耗量の関係

### 3.11 無機質フィラーが研削性能に及ぼす影響:

灰化した試料のうち、100メッシュ以下のフィラーを秤量し、それをX線回折で同定し表2に示す。表3にフィラーと研削比の比較を示す。

無機質フィラーは、水晶石、酸化第二鉄、 $\alpha$ アルミナの三種類が検出できた。フィラーの種類別に砥石を分けると比較的水晶石だけのものが好結果が出たが、これだけでは断定できない。

表2 フィラーの量および種類

	A	B	C	D	E	F	G
100メッシュ以下のフィラー	7 (g)	12	8	10	1	8	14
フィラーの種類	クリオライト	クリオライト $\text{Fe}_2\text{O}_3$	クリオライト	クリオライト	$\alpha$ -アルミナ	クリオライト $\text{Fe}_2\text{O}_3$	クリオライト
	H	I	J	K	L	M	N
100メッシュ以下のフィラー	8	10	5	6	5	11	17
フィラーの種類	クリオライト $\text{Fe}_2\text{O}_3$	クリオライト	$\alpha$ -アルミナ	$\alpha$ -アルミナ	$\alpha$ -アルミナ	クリオライト $\text{Fe}_2\text{O}_3$	クリオライト $\text{Fe}_2\text{O}_3$

表3 フィラーの種類と研削比

	研削量	砥石摩耗量	研削比
クリオライト(全)	894 (g)	209 (g)	4.8
クリオライト 酸化第二鉄	917	225	4.3
$\alpha$ -アルミナ	843	292	3.2
クリオライトのみ	871	194	5.2

## 4. 結 言

以上、オフセット砥石を比較するため、JISに規定する諸試験を行ったが、メーカー別による品質差はかなり確認できた。砥石の寿命は研削性能であり、これを判定するための研削試験からも、各々、砥石の特徴



が比較できた。回転試験では、JISに規定する8600  
 $\text{m/min}$  に達しないものが約半数あり、この回転試験の  
 規定の厳しさを感じた。

しかし、当初懸念した県内産品と県外先進メーカー  
 との品質差は認められず、遜色ないことがわかった。

県外有名メーカー品は、名がよく知られている砥石

であるが数社を除き、意外に低品位であった。原因を  
 推測すれば、下請会社に製造させて、メーカーのブラン  
 ドで市販されているものと思われる。

今回の試験で得た資料を再度確認し、今後の指導の  
 指針にしたい。

こ  
 める  
 いど  
 ハブ  
 にも  
 れて  
 ージ  
 一部  
 用で  
 る。  
 すぎ  
 でき  
 議会  
 てい  
 粘  
 kgあ  
 軽層  
 薄く  
 るか  
 らな  
 一  
 面が  
 る。  
 出さ  
 減  
 る。  
 (1)  
 げる  
 素地  
 (2)  
 じる  
 こ  
 げ強  
 に示

## 粘土瓦の研究 (第1報)

合成樹脂含浸による瓦素地の改良

藤本宗之, 浜岡英男, 木原 博

### 1. 緒 言

ここ数年間の住宅着工状況を見ると、プレハブの占める比率は昭和47年に10%を越して以来、年1%程度の割合で着実に増加を続けている。これらのプレハブ住宅では、日本式建築の外観に対する要望が多いにもかかわらず、そのまま瓦を使用できるよう設計されていないために、屋根材の形状を瓦の畳の波のイメージに合わせることで現状をしのいでいるにすぎない。一部では瓦ぶき屋根の要望に応じて、セメント瓦を使用できるプレハブ住宅もわずかながら作られ始めている。現在のままで粘土瓦をプレハブに使用するには重すぎるため、この点を改善して、プレハブ住宅に使用できる粘土瓦とするための条件が、中小企業近代化審議会技術開発部会粘土かわら分科会において指摘されている<sup>1)</sup>。

粘土瓦の軽量化については、現在坪あたり150~200kgある重量を5%に減らす必要があるといわれている。軽量化のために提案されている方法としては、肉厚を薄くする、多孔体にしてかさ比重を下げる、などであるが実用化にこぎつけるまでには、解決しなければならない多くの問題を抱えている。

一方耐寒性については、原料、焼成などいろいろな面から研究が進められ、数多くの成果が発表されている<sup>2,3)</sup>。しかしすべてに利用できる決定的な方法は見出されていない。

凍害対策を大きく二分するとつぎのように考えられる。

(1) 焼き締めをよくすることによって、吸水率を下げると同時に凍結による水の膨張に耐えられる強固な素地をつくる。

(2) 素地の開気孔をプラスチックなどの他の材料で封じることにより吸水しないようにする。

このうち(2)の方法では吸水率を下げると同時に、曲げ強度を大幅に上げることが可能であることが実験的に示されている<sup>4,5)</sup>。しかしこれらの方法は実用化する

には樹脂の価格など経済的な面で難点がある。そこで筆者らはまずプラスチック強化による効果を確認した後、経済的にも実施可能と思われる樹脂の部分的含浸法を試みた。

### 2. 試料と実験方法

#### 2.1 試料

##### 2.1.1 瓦

LPGガスを燃料としてシャトル窯で焼成したいぶし瓦を使用した。瓦は曲げ試験と凍害試験には全形のまま使用し、含浸率、重合率その他の試験には瓦を5cm角に切断し、切断面をエポキシ樹脂で封じたものを使用した。

##### 2.1.2 含浸用溶液

###### (a) モノマー

メタクリル酸メチル(MMA)：三菱レイヨン物製工業用17kg缶入り、重合防止剤としてヒドロキノン50ppmを含む。

スチレン(St)：三井東洋化学物製工業用15kg缶入り、重合防止剤としてターシャリブチルカテコールを含む。

###### (b) プレポリマー

MMA, Stともモノマーに0.05%の過酸化ベンゾイルを溶解したのち95℃に加熱し、所定時間攪拌して、一定重合度となったところで急冷し反応を止め、粘度が10CP(25℃)となるよう調整した。

他の薬品のうちシランカップリング剤としてアーマタクリルオキシプロピルトリメトキシシラン(信越化学物製商品名KBM503)を使用した。

なお本文中に出てくる化学物質名とその略名は、上記のはかつぎのとおり、ジビニルベンゼン(DVB)、シランカップリング剤(SC)、アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)、過酸化ベンゾイル(BPO)である。

#### 2.2 実験方法

##### 2.2.1 含浸

モノマーまたはプレポリマーに所定量の重合開始剤を溶解したのち、この中に試料の瓦を所定時間浸漬し

含浸を行った。減圧および加圧法では瓦を浸漬したのち、減圧法のばあいは鉄製耐圧容器に入れ、真空ポンプで5mmHgまで吸引した。加圧法のばあいは、エアコンプレッサーにより所定圧力まで加圧した。

なお含浸率はつぎの式で算出した。

モノマー（プレポリマー）含浸率（wt%）

$$= \frac{\text{含浸後試料重量} - \text{含浸前試料重量}}{\text{含浸前試料重量}} \times 100$$

## 2.2.2 重合

モノマーのばあいは、含浸した瓦をポリエチレンシートで密封し85℃の水浴中に3時間浸漬して重合した。プレポリマーのばあいは、含浸した瓦をそのまま乾燥器に入れ、所定温度に20時間保持して重合した。

含浸したモノマーまたはプレポリマーからポリマーへ重合した割合はつぎの式により算出した。

$$\text{重合率 (wt\%)} = \frac{\text{重合後試料重量} - \text{含浸前試料重量}}{\text{含浸後試料重量} - \text{含浸前試料重量}} \times 100$$

またポリマーが瓦中に含まれる割合は次式による。

ポリマー含浸率（wt%）

$$= \frac{\text{重合後試料重量} - \text{含浸前試料重量}}{\text{含浸前試料重量}} \times 100$$

## 2.2.3 飽和係数の測定

飽和係数は減圧法により求めた。飽和係数の算出は次式による。

$$\text{飽和係数} = \frac{24 \text{ 時間吸水重量} - \text{乾燥重量}}{5 \text{ mmHg } 30 \text{ 分後, 常圧 } 30 \text{ 分吸水重量} - \text{乾燥重量}}$$

## 2.2.4 凍害試験

凍害試験はJIS A 5208-1974により、凍結融解のサイクルは冷凍機中16時間、水中8時間とした。

## 3. 実験結果および考察

### 3.1 含浸用瓦

実験に使用した瓦の性状を表1に示す。樹脂含浸による補強を前提としているので、焼成は不足気味となっており、瓦表面の銀灰色は非常によいが、曲げ強度は低い。

表1 含浸用瓦の性状

曲げ破壊荷重 (kg)	吸水率 (%)	飽和係数	凍害試験 (回)
90~110	14~16	> 0.96	3~5

### 3.2 MMAによる強化

#### 3.2.1 モノマーの含浸・重合

重合開始剤としてAIBN0.5%添加したモノマーは、浸漬初期には急速に瓦に吸収される。吸収の速度は時間の経過と共に緩慢となるが、約30分後には減圧または加圧により含浸させたものに近い含浸率となり、モノマーのばあいは減圧・加圧などの方法をとらなくても、常圧で充分含浸することがわかった。表2にモノマーを含浸した瓦の性状を示す。また図1に示すように、樹脂強化した瓦は凍害試験の操作中、凍結融解のくり返しによって徐々に吸水率が上昇してゆく。とくに部分含浸したものではそのカーブが急で、ポリマー含浸率2~3%のものだと10回前後の凍結融解のくり返しにより、瓦表面にひび割れを生じた。

表2 MMAモノマー強化した瓦の性状

ポリマー含浸率 (%)	吸水率 (%)	凍害試験 (回)	曲げ破壊荷重 (kg)	
			重合後	凍害試験50回後
14.5	< 1	> 50	580	560
2.1	4.8	10	140	—

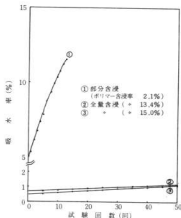


図1 MMA含浸瓦の凍害試験と吸水率の関係

#### 3.2.2 プレポリマーの含浸・重合

吸水率15%前後、厚さ16mmの瓦に表面から2~3mmの厚さで含浸層を作り、吸水を遮断するためには、ポリマーの含浸率を3~5%とすればよい。このていどの含浸率とするための浸漬時間は、10CPのプレポリ

マーで常圧のばあい約30分、2 型の加圧で約10分、減圧法では両者の中間でいどであった。重合率は加圧法によるものが最も高く、吸水率は最低のものができたが、加圧を高くすると重合反応中に樹脂の一部が瓦表面に滲み出て硬化し、いふしの持つ特色を損なう。図2に重合開始剤としてBPOを使用したばあい、その添加量が重合率に及ぼす影響を反応温度別に示した。他の文献<sup>4)</sup>に見られるような少量の開始剤では重合率が低く、5~7%の添加率にしてはじめて80~90%にすることができた。

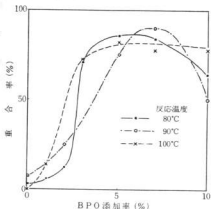


図2 MMAの重合率に及ぼすBPOの影響

### 3.3 Stによる強化

#### 3.3.1 モノマーの含浸・重合

重合開始剤としてBPOを使用した。MMAのばあいと同じように、瓦をモノマーに浸漬して30分後には含浸率14~15%となり、減圧・加圧による含浸はとくに必要ないことがわかった。部分含浸ではMMAのばあいと同様にモノマーが瓦の表面に留まらないで中心部まで浸透してしまい、表面部の気孔のみを封じることができず、吸水率は数%となって、目標の1%以下とすることはできなかった。

#### 3.3.2 プレポリマーの含浸・重合

プレポリマーのばあい含浸の速度はその粘度と時間によって決定され、MMAと同様の結果であった。重合速度はMMAに比べ緩やかと思われ、<sup>4)</sup>硬化に長時間を要し、その間蒸散ロスがあるため重合率はMMAより低く、部分含浸ではさらに低くなる。BPOの添加率と重合率の関係を反応温度ごとに調べた結果を図3

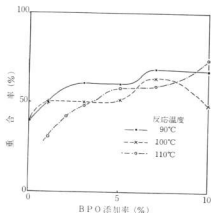


図3 Stの重合率に及ぼすBPOの影響

に示した。他の実験例<sup>4)</sup>と異なり70~80°Cでは20時間後もなお反応が完全でなく、破面に強いスチレン臭が残る。各重合温度で加熱したものをさらに高い温度で再加熱したがやはりスチレン臭は残った。この原因としては加熱により未含浸気孔へスチレンが蒸散した、などが考えられるが明らかでない。

写真1は左から順に含浸しないテストピース、部分含浸したもの、ほぼ完全に含浸し重合した瓦の破面を示したものである。含浸層がよくわかるようテストピースを水中に入れて吸水状態で撮影した。白い部分が含浸層である。表3に部分含浸した瓦の性状を示す。

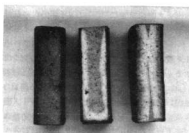


写真1 合成樹脂を含浸した瓦の破面 (×0.6)

表3 St部分含浸瓦の性状

ポリマー含浸率 (%)	曲げ破壊荷重 (kg)	吸水率 (%)	飽和係数
7.6	380	0.3	0.07

### 3.4 St-MMAの含浸・重合

Stの重合速度が遅いのを補うため、MMAを等量混合してプレポリマーを作り使用した。結果は図4のとおりBPO7%以上で重合率80%前後となり、St単独のばあいより約10%上昇した。

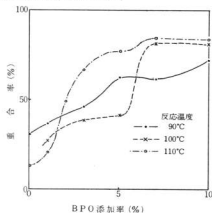


図4 St-MMAの重合率に及ぼすBPOの影響

## 4. 結 言

プレハブ住宅用軽量瓦の開発は粘土瓦業界の将来を左右する重要な課題であり、耐寒性向上もまた重要である。県内の粘土瓦製造工場ではこのような問題に加

えて、良質原土の不足という問題を抱えている。これらの問題解決の一方法として、合成樹脂強化が有効と思われるので実験を行った結果次のような見通しが得られた。

(1) 合成樹脂含浸により強度が上がるので、その分だけ瓦を薄くして軽量にすることができる。

(2) 焼成温度を低くすることができるので、燃料消費量を減らすことができる。また焼成歪が生じないから歩留が向上する。

(3) 低級な原土でも使用可能となる。

以上のような長所がある反面つぎのような問題点も考えられる。

(4) 部分的に強化するばあいでも樹脂を使うことにより生産コストは10%以上高くなる。

(5) スチレンは安価であるが臭気が強く、悪臭物質として法律で規制されるようになれば、除害設備が必要となる。

## 文 献

- 1) 中小企業近代化審議会技術開発部会粘土かわら分科会、粘土かわら製造業における技術開発のあり方に関する報告、(1976)
- 2) Helmut Schneider: Ziegelind. 8, 227 (1962)
- 3) 太田 稔:窯協, 72, 1 (1964)
- 4) 平野 徹ら:北工試報告, №209, 1 (1973)
- 5) 田中 稔:日本屋根経済新聞, №102 (51.6.28)

埋  
され  
のの  
って  
海苔  
(30  
目し  
異な  
のを  
壁補  
品(1  
度、  
にそ

2.

本

ま

と

さ

I

I

2.2

50

試料

金具

各試料

た。5

3.1

# プラスチックの成形と物性に関する研究 (第8報)

## プラスチックパイプの補強に関する研究

東 正十郎, 蒲田 政信

### 1. 結 言

塩化ビニールパイプは水道管をはじめ容器等に多用され、過去の生産の王座をポリエチレンにゆづったものの、安く使い易い特長から、なお大きな市場もっている。これに特殊加工<sup>1)~3)</sup>を施したパイプが牡蠣殻若葉補用として市販されている。筆者らはFRPP(30%ガラス繊維強化ポリプロピレン)<sup>4)</sup>の物性に着目し、前記加工法が一定間隔毎に隔壁を持った方法と異なる別のパイプ補強法を用いて成形し強度の高いものを得てPAT.を申請したが、それに先立ち既述の隔壁補強のPVCと天然竹及びFRPPの未補強品、補強品(PAT.の形状とは大いに異なる)等について曲げ強度、圧縮強度値等を求め、若干の知見を得たので以下にその結果を報告する。

### 2. 試料と実験方法

#### 2.1 実験試料

本実験に用いた試料は次の各材である。

- 孟宗竹 (外径58mm, 肉厚6.2mm)
- 塩化ビニール管 外径60.0mm, 肉厚4.8mm  
その他各種径, 肉厚
- 強化ビニール管 PAT. 1~3法による強化品  
外径47.8mm, 肉厚3.2mm  
M社製
- FRPP (V7000) (外径59.2mm, 肉厚4.8mm)
- FRPP補強パイプ

#### 2.2 実験方法

50TON万能材料試験機を用いて曲げ強度試験は各試料を支点間距離500mm, 上部押金具半径22mm, 支点金具半径25mmで曲げ試験を行った。圧縮強度試験は各試料を長さ100mmに切断し圧縮荷重を径方向にかけた。ラムスピードは各試験とも40mm/minで行った。

### 3. 実験結果とその考察

#### 3.1 各種プラスチックパイプの曲げ強度試験

先の試料について曲げ強度試験を行い表1の結果を得た。天然竹が新品の時には高い強度を与えていることが判る。PVCに200mm間隔で平面の節部を挿入した竹代用補強PVCは曲げ試験ではわずかに100kg以下の強度しか得られなく、汎用PVCはガラス繊維強化FRPPよりすぐれていた。天然竹の曲げ強さに驚くと共に、市販の竹代用PVCパイプが意外な程低い値しか示さなかったこと及びPVCがFRPPより1.6倍もの強度を持っていることは注目し値しよう。PCも期待した程の強度を示さなかった。

表1 竹, プラスチックパイプの曲げ強度

試料	項目	曲げ強さ (kg)	外径 (mm)	肉厚 (mm)	節間隔 (mm)
孟宗竹		475	58.0	6.2	340
節入補強PVC(M社)		85	47.8	3.2	200
汎用PVC		288	60.0	4.8	—
V7000 FRPP		175	59.2	4.8	—
PC		218	50.0	3.8	—

#### 3.2 各種プラスチックパイプの圧縮強度試験

次に竹及び竹代用PVCパイプの節部の強さを知るため、節部を中心に100mmに切断し、上部全面に圧縮荷重をかけた結果を表2に示す。

表2の如く、竹の新品は1000kgに近い値を、節入PVCの節部はその $\frac{1}{2}$ 、エンジニアリングプラスチックであるPCは僅か200kg程度と低い値でヒビ割れた。M社製節入PVCパイプの曲げ強度試験値が僅か100kgに足らぬ強度ながら節部は強かった。実用的な面から考えると曲げ強度は、牡蠣殻代用に用いるには不足し、特に耐破性に乏しいことが知られた。

表2 竹, プラスチックパイプの圧縮強度

試料	項目	最大荷重 (kg)
孟宗竹	節部	865
節入PVCパイプ	節部	452
PC	パイプ	218

一般に竹は2年、長くて3年しか海上で強度がもたず、その資源の枯渇から竹に変わる、少なくとも竹の値段の5倍以内の代用品の開発が強く望まれている。

### 3.3 補強プラスチックパイプの試作とそれらの強度

既述の如くエンジニアリングパイプ(PC)やM社開発のV7000等の曲げ強度、圧縮強度試験の結果パイプそのままでは竹の代用になり得るパイプが得られないところから種々の補強工作进行了。即ちパイプ内に節状の物(3mm厚さ)を挿入したMAパイプの圧縮強度が竹の $\frac{1}{2}$ に達しているが長尺になると曲げ強度が異常に低いところから内部全体に一樣に補強板を挿入すれば両強度も向上すると考えられる。表3は補強板で補強加工し強度試験を行った結果である。なお参考までにPAT申請中のパイプ構造を図1、図2、図3に示す。

表3 各種補強パイプの圧縮強度

項目	補強形状	最大荷重 (kg)
試料		
孟宗竹		142
MA-PVC (節入)		460
MA-PVC (節なし)		40
汎用PVC		260
FRPP		150
FRPP		205
FRPP		320

※ 孟宗竹は購入後約7ヶ月経過したものである。  
 ※※ ⑤は本研究が試作開発したもので竹材補強材の形状もPAT申請(特許権申請中)の形状である。

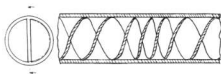


図1 特殊形状補強パイプ (A)

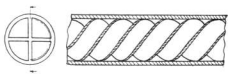


図2 特殊形状補強パイプ (B)

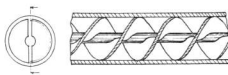


図3 特殊形状補強パイプ (C)

MA社製PVCパイプは節部で強く、節間でははなはだしく低い値を示した。汎用PVCに比し、FRPPは同じ径、肉厚であったにもかかわらず十字あるいはS(特殊形状)補強をなしたものは、より高い値を示した。表中矢印は負荷方向を示すものである。S補強をなしたものの一例では、十字の $\vee$ 方向の圧縮強度値より1.5倍近い強度を示した。これは任意の補強強度を増減できる構造になっているため、320kg以上の強度のものも製作可能である点に意義がある。

耐候性試験としてウェザーメーターによる1.75年相当の劣化テストを行った結果、FRPP未補強品、補強品とも強度の低下は全く見られなかった。ただしFRPPは火焰表面処理をし、ウレタン黒色ペイントを施したのについて行った。

### 3.4 PVCパイプの肉厚と直径が強度に及ぼす影響

PVCパイプの各種径、肉厚品につき曲げ強度を求めた結果は図4に示す如く一般品の外径と内径の比は大概1.18の範囲で、曲げ強度とほぼ直線関係が認められるがB点のものは肉厚が同じでも直径がAで48.0mm、Bで42.2mmと小さくなっているため外径と内径の比が1.21と高くなっても曲げ強さは大きくならない。

同一肉厚なら直径が大なる程、曲げ強度も向上することが認められた。

3.5 変形補強による断面二次モーメントの計算  
 真円パイプでは樹脂コストが竹材の10倍近くつくことからレジン節約の所要を節約する目的で断面形状を半円にした時と半円にリブをつけ補強した時の断面二次モーメント、断面係数を求め、真円パイプのそれと比較してみた。図5は計算したパイプの断面形状である。

図式による計算結果は表4のごとく断面二次モー

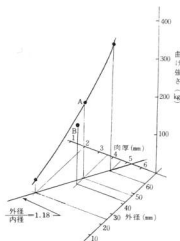


図4 直径比と曲げ強さ

図5の半円(2)では $h$ を5mmに増加したにもかかわらず円筒(1)の21%しかなく、半円(3)の中心部に5mmを備えたものでやっと円筒(1)の90%を示した。

円筒が半円や半円を補強したものより高い断面二次モーメントを具備し、強度がより大であることが明らかになるとともに半円にリブを補強したものは樹脂の節減にならなかった。

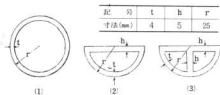


図5 変形断面図

表4 断面二次モーメント計算結果

試料	項目	断面二次モーメント $\text{cm}^4$	断面係数 $\text{cm}^3$
円筒		$15.4 \times 10^4$	$6.16 \times 10^3$
半割中空円筒		$3.37 \times 10^4$	$2.14 \times 10^3$
リブ付半割中空円筒		$13.9 \times 10^4$	$9.29 \times 10^3$

#### 4. 結 言

牡蛎の養殖筏の竹代用を主目的としてプラスチック各種パイプの補強強度を測定した結果を次にまとめる。

1) 市販の節入PVCパイプは、節部では強度が大で、竹の新品の節部の約程度の圧縮強度をもつが、曲げ強度試験では $\frac{1}{2}$ に満たず、耐疲性が悪い。

2) 竹の強度は経時劣化が著しい。

3) FRPPの曲げ強度は、ガラス繊維(30%)で補強されているため、汎用PVCより低かったが200kg近い曲げ強さを有し、PCはPVCとFRPPの間であった。

4) 十字あるいは特許申請中の構造で、FRPPパイプを補強したものは、かなり高い圧縮強度を示し、特に後者が優れていた。

5) FRPPパイプのウレタン黒色塗装品の耐候性は良好であった。

6) パイプ径と肉厚との関係は、供試品については直線関係を有し、同一肉厚の場合は径の大なるものがより高い値を示した。

7) 樹脂節減の目的でパイプ断面の形状を半円、リブ付半円とし断面二次モーメントの計算を行い、円筒断面のものと比較したが円筒断面の断面二次モーメントに近い値のリブ付半円では樹脂の節減にならなかった。

8) 目下特許申請中の構造では、かなり高い強度を有し、充分竹代用や強度を要するパイプに応用可能である。

終りに当り、本実験のため試料を提供下さった丸八化成機、三井石油化学工業㈱、当地のチヨウ一様に対し厚く感謝するとともに特許申請のため、回転子制御系等に関し協力された、当場機械部大下、中塩商研究員の協力に謝意を表します。

#### 文 献

- 1) 実用新案公報 昭和45-3389
- 2) 特許公報 昭和46-17594
- 3) 特許公報 昭和39-29202
- 4) 三井石油化学：FRPPカタログ 5P



## 産業廃棄物の有効利用に関する研究 (第6報)

冷間圧延廃油の成分分離と有効利用について (その1)

関 守 雄, 東 正十郎

## 1. 結 言

製鋼所において冷間圧延鉄板を製造する際に使用される圧延油としては、鉱物油とバーム油、牛脂あるいは豚脂等に防錆剤、乳化剤等を添加したものが使用されている。これらが圧延時の極圧状態を経て冷却水等を含む含油排水として排出される。この含油排水は油水分離槽で油層と水層に分離され、水層は水処理施設を経て放流され、油層の廃油は利用されることなく単に焼却処理されているのが現状である。

筆者らは、この廃油の成分分離と有効利用を図るため実験をし、若干の知見を得たので次に報告する。

## 2. 試料と実験方法

## 2.1 実験試料

黒色含水パター状の圧延廃油および使用前の鉱物油(スピンドル油)と豚脂を製鋼所より入手し実験に供した。

## 2.2 実験方法

圧延油の基油であるスピンドル油および豚脂の性状と圧延廃油の性状を分析し、次いで遠心分離法およびフィルタープレス-白土処理法による油分の回収実験を行った。

## 3. 実験結果と考察

## 3.1 使用前スピンドル油および豚脂の性状

冷間圧延油の基油であるスピンドル油および豚脂の性状は、表1および表2に示すごとくである。

豚脂の酸価が高いのは遊離脂肪酸の添加、不ケン化物2%は、防錆剤、乳化剤等の添加剤によると考えられる。

## 3.2 廃油の性状

冷間圧延により生ずる含油排水は、静置槽で水分の大部分は分離され、既報<sup>1)2)</sup>のプロセスで凝集加工処理を行っているが、上層の廃油は焼却処分されている。この廃油の性状は、表3に示すごとく、水分が約30

表1 豚脂の性状

酸 価 (mgKOH/g)		15.2
不 鹼 化 物 (%)		2.0
鹼 化 物 組 成 (%)	C <sub>14</sub>	1.2
	C <sub>16</sub>	23.2
	C <sub>16F1</sub>	6.4
	C <sub>18</sub>	15.1
	C <sub>18F1</sub>	47.8
	C <sub>18F2</sub>	5.8
(%)	C <sub>20F1</sub>	0.5

\* DEGS 25%, Chromosorb W

表2 150\*スピンドル油の性状

比 重 (15/4℃)	0.9311
動 粘 度 (50℃, cSt)	16.6
灰 分 (%)	0.00

表3 廃油の分析結果

水 分 (%)	27	乳白色不均一分散		
固 形 分 (%)	4	ベンゼン稀釈, 遠心分離		
金 属 元 素	Fe, Ni, Zn, Ti, Cu, Pb (蛍光X線分析)			
油 分 (ノルマル ヘキサン 抽出) (%)	70	比 重 (15/4℃)	0.9228	
		流 動 点 (℃)	16.0	
		灰 分 (%)	0.75	
		動 粘 度 (50℃, cSt)	28.8	
		鹼 化 物 脂 肪 酸 組 成 (%)	C <sub>14</sub>	1.5
			C <sub>16</sub>	23.1
	C <sub>16F1</sub>		8.8	
	C <sub>18</sub>		12.9	
	(%)	C <sub>18F1</sub>	44.6	
		C <sub>18F2</sub>	8.7	
(%)	C <sub>20F1</sub>	0.4		
(%)	不 鹼 化 物 (%)	41		

%含まれ、この値は、油分の流動点よりして、冬期は多くなり、夏期は少なくなるという季節変動を示すと考えられる。廃油中固形の溶剤不溶解分は、写真1

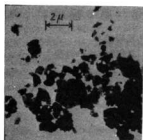


写真1 摩耗鉄粉

に見られるように $\mu$ 単位の微細な黒色物で、磁石に感応し、その蛍光X線分析(理学電機製ガイガーフレックスSX)結果より鉄以外の元素の検出は微小であることから、圧延時極圧状態で生成した摩耗鉄粉である。

$\eta$ -ヘキサン抽出による油分中の灰分は、圧延時の極圧状態で豚脂と鉄板との反応で生成した鉄石ケンと考えられる。また油分中の不ケン化物(スピンドル油)と、可ケン物(豚脂)の比は、4:3で、圧延後、廃油中の豚脂脂肪酸組成は、表1と比べて殆ど差がないことより、極圧状態で鉄石ケン生成を除いては、化学的变化が殆ど認められず、分離精製による再利用あるいは他への活用が期待し得ると考えられる。

### 3.3 廃油の遠心分離法による成分の分離

試料を80℃に加熱して4,000rpmで5分間遠心分離させ、ついで再度温めて5分間、最後に同様の操作を繰り返して20分間の遠心分離を行った。遠心分離の結果は図1に示すように、処理回数が増すごとに成分の分離が進行した。このことは、遠心力の大きい工業用遠心分離機を使用した場合、より容易に成分分離が出

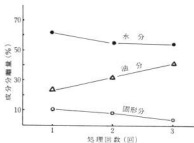


図1 廃油の遠心分離による分離効果

来ることを示すものである。

### 3.4 フィルタープレス-白土処理による成分分離

試料を70℃に加熱し、基材にNo.5A濾紙2枚を重ねて手動フィルタープレスで、圧過すると容易に固形分が、分離別されると共に、圧過された油・水分は簡単に重力分離し、上層の油分に理論量より少過剰の5%硫酸溶液を加え、湯浴中で1時間加熱攪拌し、鉄石ケン分を酸分解する。次いで温湯で洗浄、脱水する。この脱鉄した油分に、130℃、4時間乾燥活性化化した白土を油に5%に加え、120℃で20分間煮しく攪拌後、白土を除去する。

得られた油分は表2の油分と比べ、灰分が0.03%と除去され、脂肪酸組成等の性状は殆ど変化がなかった。

この事は、フィルタープレス-硫酸洗浄-白土処理という一般の油脂精製法<sup>3,4)</sup>により容易に冷間圧延過程で混入した、摩耗鉄粉、鉄石ケンおよび水分が除去され、油分を回収することができることを示すものである。しかしこの油分は、スピンドル油と豚脂の混合物であるので、再使用の可能性、更に両者の分離等について検討するつもりである。

## 4. 結 言

鉄鋼の冷間圧延工程よりの圧延廃油は、現在焼却処分がなされている。そこで有効用途開発のため若干の実験を行った結果、次の結論を得た。

- 1) 圧延廃油は、油水分離後約30%の水分の他、その極圧状態より生成した、摩耗鉄粉、鉄石ケンを含んでいる。
- 2) 圧延廃油は、遠心分離あるいはフィルタープレス処理後、酸洗浄、白土処理により、水分、摩耗鉄粉、鉄石ケン分を除去することが出来る。
- 3) 使用前後の豚脂分には、その脂肪酸組成に変化は認められず、再利用等が可能である。

終りに、本実験のため試料の提供を戴いた徳富川製鋼所呉工場に感謝の意を表します。

## 文 献

- 1) 藤本, 他: 呉工試報告 No.11 (1967) 141
- 2) 藤本, 丸下, 東: 呉工試報告 No.13 (1971) 145
- 3) 浅原昭三, 他: 油脂化学工業 日刊工業
- 4) 麦島, 草野: 油脂・ロウ 日刊工業

# 金属分析法に関する研究 (第2報)

## 溶液乾固法による鉄鋼の蛍光X線分析

(その1 プリケットの作製)

応 和 尚, 蔵 本 範 雄

### 1. 結 言

蛍光X線分析法による鉄鋼分析は、通常は塊状の試料より一定形状のブロックに切り出し、測定面をベルトサーフェーサー等で平滑にしてX線強度の測定を行う。

しかし公設試験、研究機関の日常分析においては、このような試料の得られないことが多い。そのような場合には、切削試料をプレスする方法、真空高周波炉を用いて再溶融して一定形状にする方法<sup>1)2)</sup>あるいは化学的に処理する溶液法、<sup>3)</sup>紙法、溶液乾固法等が考えられる。この場合、プレス法では鋼材のように硬い試料では、一定平面の試料を作製することは困難であり、再溶融法では高価な装置を必要とする。又溶液法はマトリックスを軽減したり、目的の微量成分を濃縮したりする利点はあるが、感度が落ち、軽元素測定が困難で、低角度で測定する元素はバックグラウンドが高くなる等の欠点もある。なお、化学的に処理する方法は非鉄金属(銅合金<sup>4)5)6)</sup> アルミニウム合金<sup>7)</sup>では比較的多数報告されているが、鉄鋼<sup>8)9)</sup>に関する報告は少ない。

表1 ステンレス鋼の化学成分(%)

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Cu
0.06	1.06	1.73	0.023	0.025	11.28	18.78	2.44	0.08

### 2.2 装置

使用した蛍光X線分析装置および測定条件は表2のとおりである。粉砕は吉田製作所製のシェーキングミルを、アルミリングは5mm×40mmφを使用した。

### 2.3 プリケット作製法

試料1gを200mlビーカーに秤りとり時計皿で覆い、塩酸(1+1)30mlで加熱溶解した(ステンレス鋼等、溶解しにくい試料では過酸化水素水(30%)5mlを徐々

ここで本実験では、溶液乾固法、すなわち、試料を酸で溶解し、乾固近くまで加熱して大部分の酸を揮散させ、残留酸の中和、固型物の増量、マトリックスの軽減等の目的で炭酸バリウムを添加して良くまぜあわせ、電気恒温乾燥器で110℃で2時間以上乾燥後、ステアリン酸を加えてシェーキングミルで微粉砕し、アルミリングを用いてプレス(20t/100ml)して、プリケットを作製する方法を試みた。

そして、ステンレス鋼を試料として用い、プリケット作製につき、種々検討の結果、蛍光X線測定に適したプリケットが得られた。また、標準試料として用いる合成試料プリケットで実験の結果、ニッケルは20%、クロムは30%でも検量線は直線となることを知見したので報告する。

### 2. 実験方法ならびに結果と考察

#### 2.1 試料および試薬

試料は主として表1のステンレス鋼を使用し、合成試料は電解鉄(粉末)、ニッケル地金(99.9%)、金属クロム(99%)を使用した。また、試薬はすべて市販の特級試薬を用いた。

表2 装置および測定条件

けい光X線分析装置	理学電機社製, KG-X型
X線管球	フィリップス社製, W, Cr
電圧, 電流	50KV, 40mA
分光結晶	LiF, EDDT, Ge
分析線	各元素共 K $\alpha$ 線(n=1)
検出器	SC, FPC
投高分析	ベースライン80, チャンネル巾240
計数時間	40秒
計測器の倍率	Ni, Cr, Feは×8, 他は×1

に加えて溶解する)。そして、砂浴上で10ml以下となるまで濃縮し、水浴上にうつつてガラス棒でかきまぜながら乾固した。これに炭酸バリウム5gを加えてかきまぜよくすりつぶした後、過酸化水素水(3%)3~5mlを加えてよく練り合せ、時計皿上に取り出して電気定温乾燥器に入れ110℃で2時間以上乾燥する。放冷後ステアリン酸1gを加えて粉砕器に入れ微粉砕し、アルミリングを用いてプレス(20t/100cm<sup>2</sup>)してブリケットを作製した。

#### 2.4 実験：炭酸バリウム量の影響

乾固時に残留する塩酸等を中和し、また増量、マトリックスの軽減等の目的で種々の酸化物、水酸化物、炭酸塩等を添加実験した。カルシウム塩、マグネシウム塩は潮解性があるので、バリウム塩とストロンチウム塩が適当と思われる。また炭酸塩はCO<sub>2</sub>ガスが発生するため生成物が発泡状となり、乾燥が早く、粉砕が容易であり、バリウム塩はマトリックスを軽減することが知られているため、以後の実験では炭酸バリウムを使用することにした。

2.3の分析操作により乾固した試料に炭酸バリウム3.5, 4.0, 4.5, 5.0, 5.5, 6.0gを添加して、ブリケットを作製し、ニッケル、クロムのX線強度を測定した。炭酸バリウム5gのカウント数を基準(100)にして、その他のカウント数の比(百分率)は、図1のとおりである。

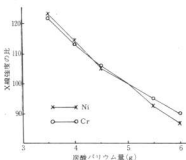


図1 炭酸バリウム量とX線強度

#### 2.5 実験：残留塩酸の影響

乾固時に残留する塩酸量の影響を調べるため、ステンレス鋼を6個の200mlビーカーに秤り、2.3により処理して、水浴上で同程度に乾固し、塩酸を0, 0.2, 0.5, 0.75, 1.00, 2.00 ml添加し、炭酸バリウム5gを添加して、以下2.3に従ってブリケットを作製し、

ニッケル、クロムのX線強度を測定した結果は図2に示すとおりである。残留塩酸1.0ml以上の時は、急激にX線強度比が減少することが理解せられる。

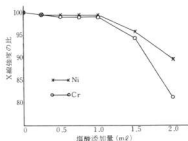


図2 残留塩酸の影響

#### 2.6 実験：ステアリン酸添加量の影響

吸水率が低く、丈夫で保存ができ、X線強度の上がるブリケットを作製するため、110℃で乾燥後の試料にステアリン酸を添加した。ステアリン酸0.8g添加量を100とした時のX線強度比を図3に示す。ステアリン酸添加量を増すことにより、シェーキングミルのボールに付着する試料を逐次軽減することができた。

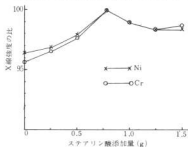


図3 ステアリン酸添加量の影響

#### 2.7 実験：吸水率の測定

作製したブリケットを長期間にわたり、変化なく保存するため、吸水率の測定をした。ステンレス鋼を5個のビーカーに秤り、2.3によって処理し、炭酸バリウムをそれぞれ1, 2, 3, 4, 5g添加し、110℃で乾燥後室内に放置して吸水率の測定を行った結果を図4に示す。

図より、試料1gに対して炭酸バリウム量は少なくとも3gが必要で、添加量大なるほど吸水率が小さなることが理解できた。

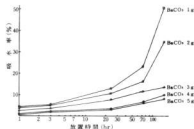


図4 炭酸バリウム量と吸水率

そこで炭酸バリウム5g添加の試料について、次の実験を試みた。

- ① 乾燥後たちちに粉砕・プレスする。
  - ② ステアリン酸1.0gを加えて粉砕・プレスする。
- ①および②によって得られた試料を室内に放置して吸水率の測定を行った結果を図5に示す。

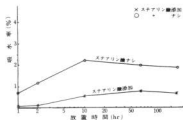


図5 ブリケット作成後の吸水率

図よりステアリン酸を添加することにより吸水率が約半に減少することが理解できた。なお、添加しない試料では測定面がふくらみを帯びたり、くずれたりして保存不能であった。

## 2.8 実験：試料の溶解法の影響

(実験方法)

溶解法A：試料1gを200mlビーカーに秤りとり、過塩素酸カリウム1gを加えて、硝酸20mlと塩酸10mlで加熱溶解し砂浴上で乾固する。放冷後、塩酸5mlを加えて溶解し、砂浴上で乾固近くまで濃縮した。

溶解法B：試料1gを200mlビーカーに秤りとり、塩酸(1+1)30mlと硝酸5mlを加えて加熱溶解し、砂浴上で乾固する。つぎに塩酸5mlを加えて溶解し、砂浴上で乾固近くまで濃縮した。

溶解法C：試料1gを200mlビーカーに秤りとり、塩酸(1+1)30mlを加えて加熱溶解し、砂浴上でガ

ラス棒でかきまぜながら、かるく乾固した。

溶解法D：試料1gを200mlビーカーに秤りとり、塩酸(1+1)30mlと過酸化水素水(30%)5mlを徐々に加えて加熱溶解し、砂浴上でかるく乾固した。

溶解法E：D法と同じように溶解し、最後に水浴上で乾固した。なお、D法、E法ともステンレス鋼等、塩酸に溶解し難い試料では、過酸化水素水(30%)5mlを徐々に加えて溶解するが、この時、過酸化水素水を過剰に加えて鉄を完全に酸化させると乾固が難しくなるため、鉄を2価の状態、もしくは2価と3価の混合状態にすることが望ましい。

(溶解法の比較)

ステンレス鋼を試料溶解法A、B、C、D、E法により、6試料ずつ処理して乾固し、炭酸バリウム5gを添加してガラス棒でかきまぜ、純水を約3~5ml(E法は過酸化水素水3%、3~5ml)を加えて練り合わせる。今まで使用していた時計皿に取り出し、電気定温乾燥器に入れて110℃で2時間以上乾燥させ、放冷後ステアリン酸1.0gを添加する。シェーキングミルで微粉砕し、アルミリングを使用してプレスし、ブリケットを作製した。

そして各溶解法における6試料の各元素の平均値、標準偏差、変動係数を求め、95%信頼限界における区間推定を行った。

(結果と考察)

結果を表3に示す。

A法は硫黄も同時に分析する目的で、硫黄の重量分析法<sup>13)</sup>に従って処理した。この方法では鉄が完全に酸化されるため、水浴上では完全に乾固することができず、残留酸を一定に保つことは困難である。そして変動係数も他法に比べて大きく、硫黄についても有意は認められなかった。

B法は王水で処理したものであるが、この方法はA法と同じく残留酸を一定に保つことが困難である。表3ではE法と同程度の結果が得られているが、これは筆者が何回も同種の実験をくりかえしているうちに到達したものであり、常に一定の残留酸に保つことは困難である。

C法は塩酸だけで溶解するため、鉄が2価の状態であるため、乾固した時、乾固物が結晶性で、砂浴上でも一定の状態に乾固することができる。乾固に要する時間も早く、炭素鋼、鋳鉄では30~40分、ステンレス鋼でも一時間以内で乾固することができる。しかしながらこの方法は変動係数が一番大きい。これは炭酸

表 3 各種溶解による実験結果

	元 素 (含有量 %)	Si (1.06)	Mn (1.73)	P (0.023)	S (0.025)	Ni (11.28)	Cr (18.78)	Mo (2.44)	Cu (0.08)	Fe ( )
A 法	X線強度 X カウント	3267	49702	4969	8977	109267	48032	288610	28441	284782
	標準偏差	112.8	953.4	113.4	190.7	1273	889.0	4784	367.0	4552
	変動係数	3.45	1.92	2.28	2.12	1.15	1.80	1.66	1.28	1.60
	区間推定 ( $\alpha=0.05$ )	57.7	488	58.0	97.6	652	455	2448	188	2329
B 法	X線強度 X カウント	3304	54140	4733	8625	116465	52730	303537	29292	302578
	標準偏差	117.4	328.0	83.8	181.0	762.0	379.5	1593	221.0	1984
	変動係数	3.55	0.61	1.77	2.10	0.65	0.73	0.52	0.75	0.66
	区間推定 ( $\alpha=0.05$ )	60.1	168	42.9	92.6	390	194	815	113	1015
C 法	X線強度 X カウント	4419	62512	4861	9430	136926	60870	313802	31397	346506
	標準偏差	270.0	1988	99.7	242.0	3028	2174	1502	385.0	8610
	変動係数	6.11	3.18	2.05	2.55	2.29	3.57	0.48	1.23	2.42
	区間推定 ( $\alpha=0.05$ )	138	1017	51.0	124	1550	1113	769	197	4406
D 法	X線強度 X カウント	4263	58880	5070	9052	128946	56635	312731	30638	330879
	標準偏差	190.0	1663	76.0	157.5	1924	1510	1983	292.5	7134
	変動係数	4.46	2.82	1.50	1.74	1.52	2.67	0.63	0.95	2.16
	区間推定 ( $\alpha=0.05$ )	97.2	851	38.9	80.6	985	773	1014	150	3650
E 法	X線強度 X カウント	3748	56624	5064	8814	122438	54914	307814	29924	317348
	標準偏差	122.0	385.0	88.3	163.5	329.0	275.7	1715	192.8	2613
	変動係数	3.26	0.68	1.74	1.86	0.27	0.50	0.55	0.64	0.82
	区間推定 ( $\alpha=0.05$ )	62.4	197	45.2	83.7	168.4	141.0	877	98.7	1337

但し, Ni, Cr, Fe は計測器の倍率は  $\times 8$

バリウムを添加して練り合わせる時と乾燥時に鉄が酸化されるが、酸化が一定とならないため、大きくばらつくものと思われる。

D法は化学的処理の段階では、鉄は2倍+3倍の状態であり、乾燥時に完全に酸化されないため、得られたブリケットの色が同じ試料でも、あるものは茶褐色、あるものは緑褐色と一定にならない。

E法は残留塩酸を一定にするため水浴上で乾固し、鉄等を酸化する目的で、過酸化水素水(3%) 3~5 ml で練り合わせた。乾固に要する時間は1時間位である。

この処理法は水浴上で乾固するため個人差が、日間変動とも少なく、ばなつきも小さい。従ってE法が最適な処理法と思われる。

#### 2.9 実験：合成試料によるニッケルの検量線

電解鉄とニッケル地金により、ピーカー内で合成試料を濃製し、2.3によりブリケットを作製し、Ni K $\alpha$ のX線強度を測定し、図6の結果を得た。

図より完全な直線を描いていることが理解できた。

#### 2.10 実験：合成試料によるクロムの検量線

電解鉄と金属クロムによりピーカー内で合成試料を

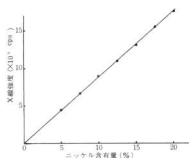


図6 合成試料によるニッケルの検量線

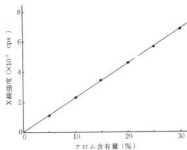


図7 合成試料によるクロムの検量線

作製し、Cr, K $\alpha$ のX線強度を測定し、図7の結果を得た。

これも直線を描くことが理解せられた。

### 3. 結 言

一定形状の得られない試料の分析、市販の標準試料の得られない試料の分析、そして微量試料で各元素の分析を蛍光X線分析する目的で、溶液乾固法のブリケット試料作製に種々検討の結果、X線測定に適したブリケットが得られた。この方法では適宜標準試料をビーカー内で合成でき、吸水性が低く、室内に数ヶ月放置しても変化なく、2 m位の高さから落下させても破損しない強靱なブリケットが得られた。またステンレス鋼等の高合金試料では試料0.1 g以下でも分析が可能である。おわりに本研究に対して、御協力をいただいた当場の好尚芳邦研究員に謝意を表します。

### 文 献

- 1) X線分析の進歩 (1972) 99 サイエンスプレス
- 2) 新田, 押田: 分析機器 11, No.11 (1973) 712
- 3) 岩崎, 根岸: 分化 21 (1972) 596
- 4) 安田ほか: 京都市工業試験場報告 No.4 (1976) 273
- 5) 内田, 高橋, 根岸: 神工試報告 No.40 (1974) 17
- 6) 内田, 高橋, 根岸: // No.46 (1974) 15
- 7) 推尾: 分析機器 12 No.3 (1974) 17
- 8) 松村, 諸岡ほか: 鉄と鋼 8 (1972) 1159
- 9) A. D. Ambrose ほか: Met. Metal Forming 39 (1972) 332
- 10) 日本学術振興会製鋼第19委員会編: 鉄鋼化学分析全書 4 日刊工業 (1963), 233

## 金属分析法の研究(第3報)

原子吸光法によるアルカリ塩類の干渉について

(その1 アンチモン測定)

渡部 英雄

### 1. 緒言

原子吸光分析法は鉄鋼、非鉄、公害関係、医学、その他ケイ酸塩などの微量金属の測定に適用されている。とくに10年前ごろから公害問題の激増により、水質、大気中の重金属元素を迅速に精度よく分析することが必要となり、原子吸光分析法は急速に進歩した。

原子吸光分析法は測定が簡単で、干渉作用も比較的少ないと言われていたが、その方面の研究が行われ、いくつかの妨害や干渉作用があることが判明した。たとえばクロム測定時のリン酸の影響<sup>1)</sup>のように酸による干渉、ニッケル測定時の塩化ナトリウムの分子吸収による干渉<sup>2)</sup>、クロムに対する鉄の干渉<sup>3)</sup>などの共存元素による干渉がある。

今回鉄鉱石、ケイ酸塩などの分析の際、試料の分解にアルカリ溶融法を適用すると、大量のアルカリ塩類が共存する状態で原子吸光測定を行うため、アルカリ塩類の干渉があると予想されるので、アンチモンの原子吸光分析による各種アルカリ塩類の影響を検討した。アルカリ塩類はおもに塩化物を選び、アセチレン流量及びバーナーの先端と光束の中心との距離(以下B-Hと略記)を変えて測定した結果、アルカリ塩類の干渉機構ははっきりとは解明できなかったが、比較的干渉の少ない測定方法が得られたので報告する。

### 2. 実験方法

#### 2.1 装置

日本ジャーレルアッシュ社製AA-1型を使用し、バーナーは水冷式魚尾型バーナー(スリットの長さ10cm)を使用した。回析格子はブレイズ波長3,000Åとし、ホーカソードランプはウェスティングハウス社製のものをを使用した。

#### 2.2 試薬

アンチモン標準溶液: 金属アンチモン(99.99%) 0.1

gを濃硫酸25mlで加熱溶解し、冷却後(1+6)硫酸で1,000mlとし、100ppm溶液を調整した。使用に際しては、この原液を適当に希釈した。測定時の硫酸濃度は $2 \times 10^{-1} M$ とした。

なお干渉現象を測定するために使用した試薬は、全て特級試薬を用い、純水に溶解して適量とって測定した。

#### 2.3 試験方法

アンチモンとして15ppmになるように25mlメスフラスコにとり、これにアルカリ塩類を添加し、純水で標線まで希釈する。空気流量は7.0l/minで一定とし、アセチレン流量及びB-Hを変え、その干渉現象を測定した。電流値は10mA、波長は2175Åで測定し、硫酸及び各塩類の分子吸収は全て補正した。

### 3. 実験結果と考察

各種アルカリ塩化物の濃度が0.1Mになるように添加し、アセチレン流量及びB-Hを変えてその干渉現象を測定した。その結果を図1~4に示す。アンチモンの酸濃度が低くなると加水分解するので、硫酸濃度が $2 \times 10^{-1} M$ となるように添加しているから硫酸のバックグラウンドがあり、干渉現象はあまり鮮明でないが、図1~4より次のような結果を得た。

アンチモン単独の場合では、アセチレン流量が多くなれば吸光度は高くなる。但しアセチレン流量2.0l/min B-H 5mmの位置ではフレームの先端と光束がかさなり、ベースラインが安定しないので測定できなかった。

アセチレン流量0.65l/minでは塩類を添加することによりB-Hがどの位置でも負の干渉を示し、その程度も塩化セシウム>塩化ルビジウム>塩化カリウム>塩化ナトリウム>塩化リチウムとなる。

アセチレン流量1.0l/minではB-Hがどの位置でも干渉はない。その他の流量では干渉はあるが一定の傾向は示さない。



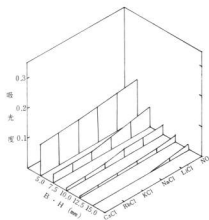


図1 アルカリ塩類の影響  
Sb 15ppm, アセチレン流量 0.65  $\ell$ /min

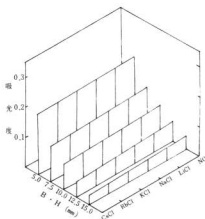


図2 アルカリ塩類の影響  
Sb 15ppm, アセチレン流量 1.0  $\ell$ /min

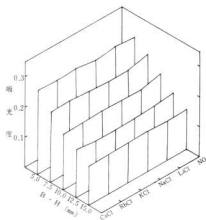


図3 アルカリ塩類の影響  
Sb 15ppm, アセチレン流量 1.5  $\ell$ /min

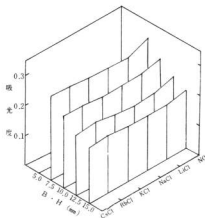


図4 アルカリ塩類の影響  
Sb 15ppm, アセチレン流量 2.0  $\ell$ /min

アセチレン流量 0.65  $\ell$ /min でいちじるしく負の干渉を示すのは、各塩類を添加することにより、フレーム中でアンチモン原子の一部が、酸化アンチモンになるためであろう。

次に比較的干渉の大きさに塩化セシウムの添加量、アセチレン流量及び B-H を変えて干渉現象を測定した。

アセチレン流量 0.65  $\ell$ /min の結果を図 5 に示す。図 5 より次のような結果を得た。塩類の添加濃度が多くなれば干渉も大きくなる。なお参考として硫酸 (0.5M)、塩化セシウム (0.2M)、硫酸 (0.5M) + 塩化セシウム (0.2M) の分子吸収を図 6 に示す。図 6 よりアンチモン測定時の分子吸収はかなりあるので、分子吸収の補

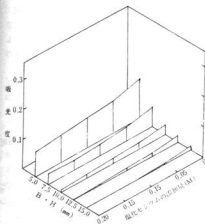


図5 塩化セシウムの影響  
Sb 15ppm, アセチレン流量 0.65 l/min

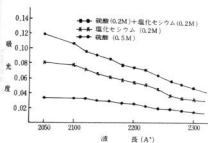


図6 硫酸及び塩化セシウムの分子吸収  
アセチレン流量 0.65 l/min

正はならず必要となる。その他の流量についてはほとんど干渉はない。

次に干渉の大きなアセチレン流量 0.65 l/min で、カリウム塩をとり、陰イオンの干渉について二、三の塩類の添加濃度及び B-H を変えて測定したが、硫酸の添加量が多いため、陰イオンの干渉はほとんど見られなかった。

#### 4. 結 言

実験結果を要約すると次のとおりである。

1. 共存塩を含まない場合のアンチモンの測定は、アセチレン流量の多いほど吸光度は高い。
2. アルカリ塩類共存下でのアンチモンの分析は、アセチレン流量 1.0 l/min、B-H が短い位置 (5 mm) で測定すれば吸光度も高く、アルカリ塩類の干渉もなく測定できる。

今回の研究でアルカリ塩類の共存下でも干渉のない測定条件が得られたので、今後鉄鉱石、ケイ酸塩の分析に原子吸光法の適応を行いたい。

終りに本研究に当り、有益な助言をいただいた工業技術院大阪工業技術試験所日色和夫博士、田中孝氏並びに川原昭宣氏に感謝します。

#### 文 献

- 1) 鈴木等：原子吸光分析の実験 南江堂 (1974) 84
- 2) 長谷川、保田：原子吸光分析 講談社 (1972) 88
- 3) 鈴木等：原子吸光分析の実験 南江堂 (1974) 83

# 歯車に関する研究(第5報)

## 試作した歯車回転試験機の性能について

片岡 豊, 兼広 二郎

### 1. 緒言

機械装置の中に利用される歯車は多種多様であるが、歯車の機能はつぎのように区分されよう。

第1は動力伝達用として、正確な回転比が取れること、大馬力のトルクが取れること、伝達効率が高いことである。第2は計測器などの入力信号として、軽負荷ではあるが角度伝達誤差の少ない加工精度、組立精度を必要とするものである。第3は第1、第2の中間的な存在として、工作機械、産業機械などに利用される強度と精度が要求されるものである。

本研究は歯車を長時間運転したときの歯車の静的精度と動的精度との関係を研究する前段として、歯車回転試験機を試作し、本機の種々の性能について検討したので報告する。

### 2. 試料と実験方法

#### 2.1 試料として使用した平歯車の諸元

モジュール2、圧力角20°、歯数40枚、ネジレ角0°、歯幅20mm、ピッチ円直径80mm、歯先円直径84mm、材質S45C、熱処理、浸炭後高周波焼入、かたさHRC60であって、JIS4級に歯車研削を行った。

#### 2.2 試作した歯車回転試験機の諸元

試作した本機では歯車の運転時間とともに歯面、ピッチ誤差などの歯車の静的精度劣化と騒音、振動などの動的精度劣化とを研究するため、一般に使用される鋳鉄製の歯車箱にはしていない。

歯車回転試験機の本体はH型钢200×100×96を使用し、締結部はすべてボルト・ナット結合(M10, M8およびM6を使用した)で、バネ座金を入れ、そのうえ振動伝播を防止するために硬質ゴムを挿入し、H型钢を3段階み上げた3階立てとした。

軸受は並級のボールベアリングを使用したもので、100~800RPMの中速回転で、負荷は比較的軽負荷の取立式負荷方式をとった。

なお、多様性を持たせるため、歯車の中心距離は可変できるようにした。

#### 2.3 実験方法

試作した歯車回転試験機は歯車を一定の条件のもとで長時間使用したときに、歯車が静的、動的に劣化して行く状態を研究の対象としたものである。

歯車回転試験機の駆動系統と外観をそれぞれ図1、写真1に示す。

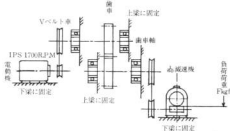


図1 歯車回転試験機の駆動系統図



写真1 歯車回転試験機の外観

静的な変形を検討するため、本機の上梁中央に静的な荷重として水平方向に  $50 \text{ kgf} \pm 5 \text{ kgf}$  を与えることによって、歯車の圧力角による水平方向分力と歯面分離の影響をダイヤルゲージによって測定した。

つぎに歯車軸の振れは軸の一定位置にダイヤルゲージを当てて軸を回転させて測定し、歯車軸間の平行度は上梁のH型鋼ウェブにおいてそれぞれの両端でノギスによって測定した。

振動の測定はH型鋼のフランジ面、ウェブ面の一定位置において振動計のピックアップを上下方向の測定部位に取付けて振動加速度、振動速度および振動変位をリオン製簡易加速度型振動計VM-02型で測定し、そのほか、 $\frac{1}{3}$ オクターブ分析器、高速レベルレコーダーも併用した。

また、歯車および歯車回転試験機より発生する音については主として歯車音を区別して測定したいために、暗騒音、歯車を付けないときおよび歯車を付けたときの音圧レベルなど、それぞれの条件においてマイクロホンの位置を変え、音圧レベル、 $\frac{1}{3}$ オクターブ分析をリオン製精密騒音計NA-51型および $\frac{1}{3}$ オクターブ分析器、高速レベルレコーダーによって測定した。

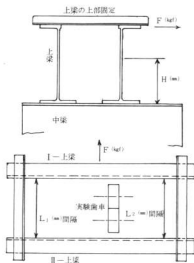


図2 歯車回転試験機の上梁に加えた荷重と変位測定位置

### 3. 実験結果および考察

#### 3.1 歯車回転試験機の上梁の静剛性

##### 3.1.1 上梁の水平方向への変形

歯車軸を取付ける上梁と水平方向の荷重を図2に示す。図2の荷重  $50 \text{ kgf}$  による水平方向の移動量と高さの関係を図3に示す。

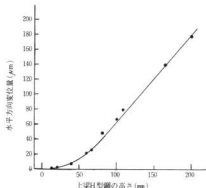


図3 上梁H型鋼に水平方向荷重を与えたときの水平方向変位量

上梁の水平方向の移動量はI梁、II梁とも一緒になって平行移動するので、図3に示すように上梁の上部では  $180 \mu\text{m}$  の移動量になっているが、この値が直接実験歯車に影響しているのではなく、歯車回転試験機上梁の水平方向に対する平行移動の静剛性である。よって、実験歯車に対しては表1に示すように、歯車軸を取付ける上梁の上面において測定したH型鋼の間隔が歯車運転負荷時に  $30 \mu\text{m}$  程度の値からすると、歯車軸の軸受がH型鋼の中間に固定されているので、歯面に作用する水平方向の移動（歯面分離をおこす）は  $10 \sim 15 \mu\text{m}$  と推定される。

表1 上梁の上面における水平方向変位

上面における位置	水平方向変位量 ( $\mu\text{m}$ )
$L_1$ 間隔	+20
$L_2$ 間隔	+24
無負荷時の $L_2$ 間隔	+30
負荷時の $L_2$ 間隔	+30 ~ 31

##### 3.1.2 歯車軸の回転振れ

歯車軸の回転振れ測定的位置を図4に示す。

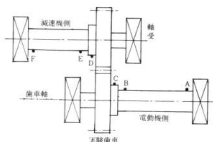


図4 歯車回転試験機の歯車軸振れの測定位置

表2 歯車軸の振れ

位置	振れの値 ( $\mu\text{m}$ )
A	20
B	20
C	30
D	29
E	20
F	12

また、回転振れの測定結果を表2に示す。

歯車軸の軸受に並級のボールベアリングを使用しているで、軸受の附近でも12~20 $\mu\text{m}$ もの振れが生じている。

歯車の附近では28~30 $\mu\text{m}$ になっているが、これは工作機械の精度検査でスピンドル穴の振れがテストバーを入れて300mmの位置で20~30 $\mu\text{m}$ の許容差があることからすれば、許容限度近くにはあるが実用上問題は無いと思われる。

### 3.1.3 歯車軸取付けの平行度

歯車軸取付けの平行度測定的位置と測定結果を図5に示す。

実験歯車を一定時間運転することに取りはずし、取り付けを行う関係で歯車軸の平行度はとくに重要な要素となる。歯幅を10mmにすれば、図5の値の $\times \frac{1}{5}$ になるので歯幅を10mmにすれば実用上問題は無いと思われる。

## 3.2 歯車回転試験機の動剛性

### 3.2.1 上梁の振動

歯車回転試験機の歯車軸の軸受けを締結している上梁の振動測定的位置を図6に示す。

その測定結果で垂直位置、水平位置の振動を図7、図8に示す。

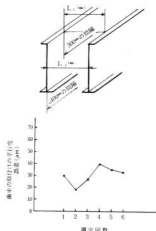


図5 上梁を取付けたときの上梁平行度が実験歯車(歯幅20mm)に与える平行誤差

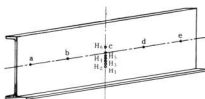


図6 歯車回転試験機の上梁の縦、横方向の振動測定位置

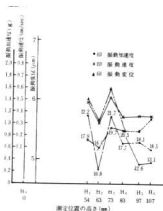


図7 歯車回転試験機の上梁縦方向の振動測定

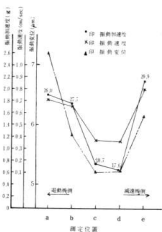


図8 歯車回転試験機の上梁横方向の振動測定

図7に示すように、上梁の中央で垂直位置における振動特性はほぼ安定しているが、とくに $H=83^{\text{mm}}$ 以上になると安定が著しい。このことは、H型鋼のフランジが振動のパネ定数を変えたためと思われる。

振動変位は片振幅であるが、この値は静的荷重による変位よりも小さく、負荷をかけたとき歯面に作用する力の水平方向分力が $40 \text{ kgf}$ 程度であったためと思われる。

また、振動加速度の各位置に示した数値は計算による各位置の固有振動数である。

図8に示すように上梁の水平方向における振動特性は梁の高端a、e点において振動値が大きくなっているが、これらは両端において支持剛性が弱くなっているためと思われる。

中間におけるそれぞれの値は垂直位置のそれとほぼ同じ値になっている。図中の数値は各位置の固有振動数を示す。

### 3.2.2 歯車回転試験機の各位置における振動

試作した歯車回転試験機の振動測定において振動ピックアップを上下方向に取付けた各位置を図9に示す。

また、K社の工作機械（汎用旋盤、心間距離 $800^{\text{mm}}$ ）と比較するため、旋盤のおおのの測定位置を図10

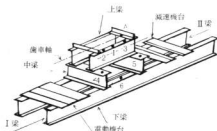


図9 歯車回転試験機の振動測定位置

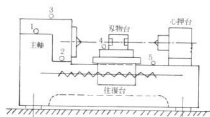


図10 汎用旋盤の振動測定位置

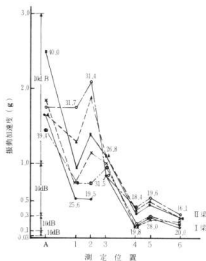


図11 歯車回転試験機の振動測定

に示す。

歯車回転試験機の振動測定による振動加速度を図11、振動速度を図12、振動変位を図13に示す。

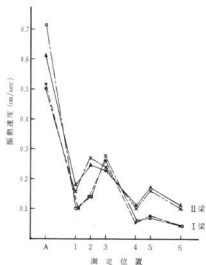


図12 歯車回転試験機の振動測定

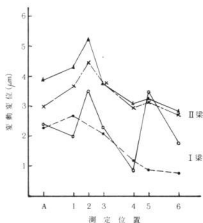


図13 歯車回転試験機の振動測定

また、旋盤の振動測定を図14に示す。

図11～図14の測定は歯車回転試験機、汎用旋盤の動的剛性の再現性を確認するために、くり返し測定をそれぞれについて行っている。

図11より、上梁の上部支持、上梁の振動加速度は中梁および下梁に比較して大きな力が作用していること

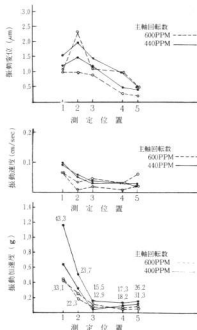


図14 汎用旋盤の振動測定

がわかる。

中梁、下梁になると防振ゴムを入れた影響によって、振動加速度は漸次低くなっており、防振ゴムの効果がでている。

図中に示した数値は計算による各位置の固有振動数である。

旋盤の振動加速度レベルと比較すると10～15dB高くなっているが、この程度の値であれば余程の歯車精度を要求しないかぎり、通常の研削歯車では実験対象の歯車として十分許容できるものである。

また、歯車の振動・騒音は歯車の回転数と歯数によって決まるかみあい周波数が重要な数値になる。

そこでかみあい周波数  $f_c = nZ/60$  (Hz) ( $n$ ＝歯車の毎分回転数、 $Z$ ＝歯数) と歯車を含めた歯車系の固有振動数  $f_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{KG}{M}}$  (歯車のカミアイにおいて1歯、2歯のカミアイが周期的に変化するし、ピッチ誤差、歯形誤差によっても変化する) の、 $K(n)$  はピッチ点におけるバネ定数であるが、時間とともに常にくり

返し変化する値である。この値は治具によって歯車の1歯および2歯に荷重をかけて変位を測定することにより求められる。Mはピッチ点にそれぞれの歯車の質量が集中したと考えられる合成質量  $M = M_1 M_2 / (M_1 + M_2)$  ( $M_1, M_2$  は歯車の質量、 $f_0$  は歯車系の固有振動数) とが一致した共振状態よりきけた  $f_2 < 0.8 f_0$ ,  $f_2 > 1.2 f_0$  で歯車の使用条件を決定すべきである<sup>2)</sup>と報告されているが、各位置の固有振動数は実用歯車のかみあい周波数  $f_2 = 436$  (Hz) よりはるかに低いと思われるので、実用上問題ないと思われる。

図12、図13の振動速度、振動変位は振動加速度、工作機械にでてくる通常の固有振動数からして図のような傾向になることは理解できるが、図14の旋盤と比較すると振動速度レベルで15~17dB、振動変位レベルで8~10dB大きくなっているが、振動加速度のところで説明したように実験歯車の範囲を限定すれば、問題はないと思われる。

### 3.3 歯車回転試験機からの音の発生状態

図15にそれぞれの運転状態における騒音の距離減衰を示す。ただし、歯車音のときは実験歯車の位置から

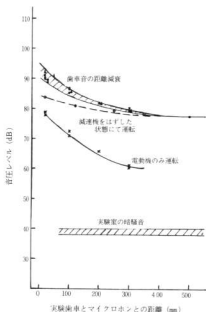


図15 各種実験条件による距離減衰

20, 50, 100<sup>mm</sup>などの位置にマイクロホンの先端を置き、減速機をはずしたときは電動機より従動歯車が回転するので軸受から作用するごく微少な負荷(実験上無負荷と考えてよい)によって運転されるので、実験歯車の位置から20, 120<sup>mm</sup>の位置にマイクロホンの先端を置き、また、電動機のみときは電動機の位置から20, 100<sup>mm</sup>の位置にマイクロホンの先端を置いて音圧レベルを測定している。

図15によって、実験歯車に負荷をかけたとき、無負荷のときでの音圧レベルははっきりと区別されるので、歯車音のみを測定するにはマイクロホンの位置を歯車から30~50<sup>mm</sup>に設置すれば歯車音を正確につかむことは可能である。

マイクロホンの位置を500<sup>mm</sup>以上にすると歯車以外の音が入って、区別しにくくなっている。

つぎに、 $\frac{1}{3}$ オクターブ分析から運転状態の違いによる周波数分析を図16、図17に示す。

無負荷のときのピークは歯車のかみあい周波数と大体一致した500Hzにある。

また、その他のピークは500Hzの倍数のところであり、これまで報告された<sup>2)</sup>結果からも歯車成分の音が支配的であることがわかる。

負荷をかけると、このピークは位相がずれて1000Hzにピークが表われるが、規則性のある位相のずれであ

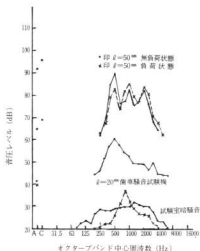


図16 歯車回転試験機の $\frac{1}{3}$ オクターブ分析



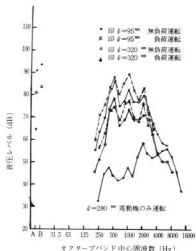


図17 歯車回転試験機の $\frac{1}{3}$ オクターブ分析

って実験中にも音の性質の変化していることをつかんでいる。

図16に歯車騒音試験機(M社製、JIS 0級の歯車でも測定可能)で音の測定をしたときの周波数分析であるが、機械の剛性も十分にあるので音圧レベルは低いが、周波数分析による音の性質は歯車音が大部分であることがわかる。

### 3.4 歯車回転試験機の振動

$\frac{1}{3}$ オクターブ分析による振動加速度、振動速度、振動変位をそれぞれ図18、図19、図20に示す。

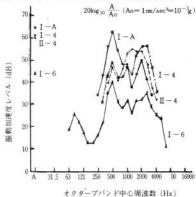


図18 歯車回転試験機の $\frac{1}{3}$ オクターブ分析

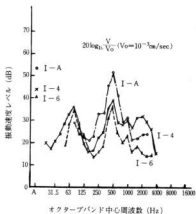


図19 歯車回転試験機の $\frac{1}{3}$ オクターブ分析

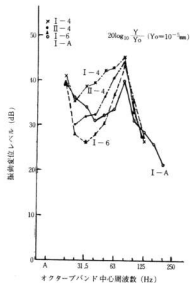


図20 歯車回転試験機の $\frac{1}{3}$ オクターブ分析

振動・騒音におけるこれら一連の周波数成分を比較すると位相のずれは規則性をもった関係で大略低周波から高周波へと重なり合っている。

このことは機素に力が作用して振動・音が発生した

とき  
わる  
は回  
相関

試  
動、  
がわ  
(1  
ゴム  
いる  
なら  
(2  
るか

とき、外力の状態によって振動の状態、音の性質も変わることははかならないが、とくに回転機素においては回転のかみあい周波数の倍数、約数にピークを生じ、相関性の強い関係が存在することがわかる。

#### 4. 結 言

試作した歯車回転試験機の静的、動的剛性および振動、騒音について諸性能を実験した結果、つぎのことがわかった。

(1) 歯車回転試験機の静的剛性はボルト結合、防振ゴムの挿入によって一般の工作機械よりも低くなっているが、実験歯車を3～6級程度にして比較的軽負荷ならば、歯車回転試験機として十分実用に役立つ。

(2) 歯車軸の取付けにはとくに注意を払う必要があるが、問題になる値ではない。

(3) 歯車回転試験機の動的剛性は振動測定値からみると一般の工作機械より10～15dB高くなっているが、使用条件を少しきびしくした状態で使用するときの歯車の劣化を検討することにすれば十分実用に役立つ。

(4) 歯車回転試験機の騒音は歯車と他との音の区別は十分にできるし、かみあい周波数も理論値と一致する。

(5) 歯車回転試験機の固有振動数は一般にいわれている工作機械の値とほぼ同じ値であるが、動的剛性面では少し低いので歯車の精度、使用条件を考慮して、限られた範囲の歯車を対象にする。

#### 参 考 文 献

- 1) 寺内：機械の研究，VOL. 24 (1972)，900
- 2) 小泉：応用機械工学，9 (1974)，79

## 環境条件によるプラスチック成形品の寸法変化について

大下 巖, 松垣和生, 永山博夫

### 1. 緒 言

プラスチックは成形加工後種々の環境条件のもとで、さまざまな影響を受け使用期間の延長にともなって劣化が進行するため、プラスチックが雑貨の用途から機構材料としての用途をひろげるにつれ、その寸法安定性が重要な課題となってきた。従来成形業者やユーザは使用条件に合わせて経験的にプラスチック成形品の寸法管理を図ってきたが、各種の劣化形態によるプラスチック成形品の寸法変化の把握をかんずく、機能に関する寸法変化の限界の判定は大きな関心の一つとなっている。また中小企業における現場の寸法計測は、まだ金属計測技術の範ちゅうを出ないものであり、プラスチック材料の特性に見合った計測技術の確立が望まれている。

環境条件による寸法変化の測定法に関連のある研究としては射出成形品の成形収縮率の研究、屋外ばく露によるマクロな寸法変化試験または紫外線劣化による寸法変化試験、高分子材料の耐久性に関する研究、Monstingerの寿命推定法等が提起されているが、これらはいずれも比較的単一な促進試験による経時変化の測定に偏ったり、また長期にわたる定期的な計測の実施が必要である。

筆者等は簡便に中小企業が現場で使用できる測定法として種々の環境条件に起因するプラスチック材料の寸法変化の違いに着目して各種環境条件の形態と寸法変化の関係を解明することによって実情に即したプラスチック成形品の寸法変化の測定を行い、寸法の永久変化に基づく変化予測可能性について検討した。

### 2. 予 備 実 験

環境条件による寸法変化の傾向を予知し環境因子設定の目安を得るために各種プラスチックを普通の熱履歴より苛酷な条件を設定して寸法変化量を測定した。予備実験に用いた試料の材質と成形条件は表1に示す

とおりである。試料の形状は外径 $\phi 25$ mm, 内径 $\phi 9$ mm, 高さ15mmの中空洞筒である。図1は試料を射出成形後

表1 試料の成形条件

材 質	金型温度 ( $^{\circ}$ C)	シリンダー温度 ( $^{\circ}$ C)				成形時間 (sec)
		ノズル	前 部	中 部	後 部	
A B S	50	200	220	220	200	10 15
ポリカーボネート	80	250	260	260	220	10 15
スチロール	45	180	190	200	180	10 13
ナイロン6	55	230	240	250	235	15 20
ポリオキシエチレン	50	180	200	200	180	10 13
ポリプロピレン	65	200	230	220	220	10 13
ポリエチレン	50	190	220	220	210	10 15

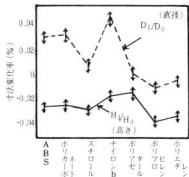


図1 各種プラスチックの熱履歴による寸法変化

24時間恒温恒湿室に放置し、100 $^{\circ}$ Cで2時間加熱した後3時間恒温恒湿室で空冷して高さ、直径方向の寸法変化を測定したものである。加熱前後の高さ方向の寸法比 $H_1/H_0$ 、直径方向の寸法比 $D_1/D_0$ で示している。これによると高さ方向にはいずれも収縮し、直径方向には膨張する傾向にある。

プラスチックの長期にわたる寸法変化の傾向をみるために試料を一定時間恒温恒湿槽で加熱または加湿した後室温20 $^{\circ}$ Cの恒温室で2時間放置した後経時的に

法変化の測定を行った。加熱、加湿の条件は表2のとおりである。加熱、加湿処理の時期は成形後24時間目

表2 環境因子と水準

因子	水準		
温度 H(°C)	60	80	100
湿度 (%)	50	70	100

でありその時の寸法を基準として後、1, 2, 3, 5, 10,

30, 60, 180, 270日ごとに測定した。なお温度履歴を与えない場合と比較するために同一試料を室内に保管したものと屋外に放置したものも併せて測定した。温度の影響を検討したものの一例を図2、湿度の影響を検討したものを図3に示す。ポリアセタールの場合、成形後50時間位までは急激に収縮し、それ以後の変化は比較的ゆるやかである。選んだ3水準の中で温度についての有意差は認められなかった。湿度についてはABSの収縮に特徴がみられた。

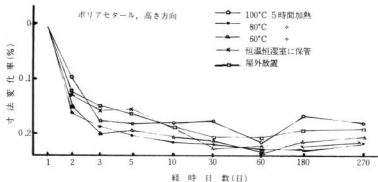


図2 温度履歴と寸法変化

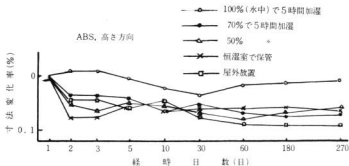


図3 湿度履歴と寸法変化

### 3. 試料と実験方法

#### 3.1 試料

予備実験の結果、数多いエンジニアリングプラスチックの中から実験の材質としてポリアセタール、ABS、

ポリカーボネート樹脂の3種類を選んだ。試料の形状はポリアセタール、ABS樹脂については測定結果の解析を容易にするために単純な形状に成形した。ポリカーボネート樹脂は電動工具のハウジングを選び単純化された形状の試料との対応を試みた。図4、5にと

り上げた試料の形状を示す。各試料の成形条件は表3に示すとおりである。使用した成形機はポリアセタール、ABS樹脂については株式会社製鋼所製V15-75形射出成形機、金型は1個取り4点スタンダードゲート方式

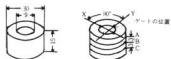


図4 試料の形状と測定位置

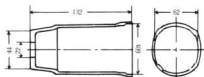


図5 電動工具ハウジング試料(ポリカーボネート)

表3 試料の成形条件

樹脂	成形温度(°C)	シリンダー温度(°C)	ノズル温度(°C)	射出速度(mm/s)	成形時間(sec)		
ポリカーボネート	50	175	190	175	155	10	13
A B S	50	185	180	140	140	10	13
ポリアセタール	50	270	260	280	290	10	20

を用いた。ポリカーボネート樹脂は株式会社製鋼所製N-140形射出成形機、金型は1個取り2点ダイレクトゲート方式である。表4に実験に供したプラスチック材料の諸物性を示す。試験片の作製は引張、曲げ、および衝

表4 実験に供したプラスチック材料の諸特性

項目	引張強さ (MPa)		引張伸び (%)		曲げ強さ (MPa)		曲げ伸び (%)	
	22°C	50°C	22°C	50°C	22°C	50°C	22°C	50°C
A B S	4.11	4.97	4.06	2.42	201	4.98	215	28.4
ポリカーボネート	8.12	8.90	6.52	5.08	280	9.78	290	17.8

撃試験片を同時に成形できる金型を使用して成形した。成形条件は実験試料と同一である。試験法は引張試験はJIS K 7133、曲げ試験はJIS K 7110に準拠した。表中の( )は22°Cにおける強さを基準としてその減少率を示したものである。

### 3.2 実験方法

この実験では寸法変化に影響を与えると思われる各種の要因の中から熱、力、光を強制劣化の要因としてとり上げ標準状態、屋外ばく露による寸法変化と対応させた。

標準状態：成形品の寸法変化の基準にするため試料

は射出成形後、温度 $20 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 、湿度 $58 \pm 3\%$ の恒温恒湿室内に保管した。

屋外ばく露：屋外ばく露試験のため試料を工業試験場4階屋上に放置した。ばく露の状態はJIS A 1410“プラスチック建築材料の屋外曝露試験方法”に準拠した。ばく露日数は5ヶ月である。

実験の組合せは熱と力に関するもの、光に関するものおよび一部に湿度を加えたものに分けて行った。それぞれの要因および水準は表5、6のとおりである。

表5 力-熱に関する因子と水準

因子	水準		
温度(°C)	20	70	90
力(kgf)	0	50	100
材質M	ポリアセタール	A B S	

表6 光に関する因子と水準

因子	水準	
光の当る方向Q	横方向	縦方向
材質M	ポリアセタール	A B S

特性値としては射出成形後24時間経過した時の測定値を0として変化した寸法を求めた。試料の数はそれぞれ3個ずつである。試料の加熱保持には柳田業井製作所製恒温恒湿槽(LH1形)を使用した。力については、試料を加重の状態におくために熱を加えないものについては重錘を用い、熱を伴う加重については鶴島津製作所製：恒温槽付オートグラフ(IS-500形)を使用してそれぞれ設定された熱-力条件を保持した。

使用した測定器および測定項目を表7に示す。高さ、直径、外形寸法の測定には測定点数の多いことおよび

表7 形状寸法の測定機と測定箇所

測定項目	測定機	測定場所
直径	三次元測定機	外側3段、直角方向、6箇所
高さ	φ	X-Y線上、4箇所
真円度	真円度測定機	外側3段、インサート金属の中央
外形寸法	三次元測定機	ハウジングの主要寸法、3箇所

定任装置の必要から三次元測定機の測定端子に電気マイクロメータ(測定圧 $10\text{gf}$ )を取り付けて測定した。真円度の測定には断面形状についての情報を得るために便利でまた試料の取り付けが容易な半径法真円度測定機を使用した。単一形状の試料の測定項目は直径、高さとし測定位置は図4に示すように直径方向にはA、

B, Cの3段の位置でそれぞれX, Y方向, 高さについてはゲートの位置に対応させて4箇所とした。真円度の測定位置は直径方向の測定位置と同じ3段について測定した。電動工具のハウジング試料の測定位置は図5に示す主要外形寸法およびインサート金属環の真円度である。測定期日は射出成形後24時間目を0として後1, 2, 5, 10, 20, 50日ごとに測定した。

#### 4. 実験結果および考察

図6~11はプラスチック成形品が射出成形後さまざまな環境条件に置かれた場合の寸法変化の一例を示したものである。これらによるといずれの場合も成形品の射出成形後2日目までに大きな変化を生じ, ある時期を過ぎると変化は緩かくなる。しかし一部には変化が進行し50日を過ぎても変化が続いたものもあった。同一の成形条件で成形された製品でもその製品の置かれる環境によってさまざまに変化し, その変化量も数

100  $\mu\text{m}$ におよぶものがあり一般に考えられる精密部品の精度の範ちゅうをはるかに上回るものであった。以下その特徴を列記する。

- (1) プラスチック成形品の寸法変化に関与する環境条件としては熱と力の併合効果が最も大きい。(図7)
- (2) 円筒中空試料については試料の軸と直角方向(直径方向)に膨脹し, 軸方向に収縮する傾向がある。変化の度合は試料ゲートの位置に大きく左右され, ゲート周辺およびウェルド部分とゲートから遠ざかった部分とでは変化に大きな違いを生ずる。これは成形品の分子鎖が一般に流れの方向, あるいは加工の方向によって方向性を持つことから成形品が昇温保持されることによって寸法も方向性をもって変化するものと思われる。
- (3) 初期における寸法変化の中には単純に膨脹するのみでなくある時期に変化の傾向が逆転するものもある。(図8)

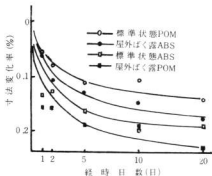


図6 標準状態と屋外ばく露による寸法変化

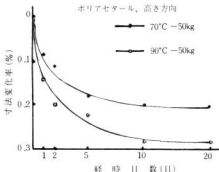


図7 熱と力による寸法変化

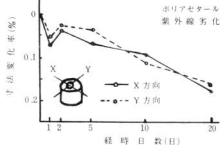


図8 寸法の変化の初期の挙動

- (4) 水中に浸漬した試料の高さ方向の変化は荷重を加えた場合でも加えない場合でも膨脹し, 吸湿による寸法変化の力は試料に加えられた荷重に抗して膨脹することを示した。(図9)

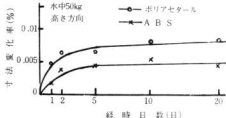


図9 水中荷重時の寸法変化

(5) 成形後一度加熱することによって成形品の内部応力が除去されるため寸法変化は小さくなるが、熱処理時間の長短が後の成形品の寸法変化におよぼす効果は、1, 2, 3時間の間に差異は認められなかった。

(図6, 10)

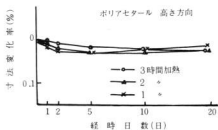


図10 熱処理の効果

(6) 紫外線に対してはポリアセタール, ABSとも変化を生ずるが特にABS樹脂は紫外線の作用によって照射面に微小な荒れを生じ、特にその部分が露出した時間の経過と共に大きくなる。

(7) 電動工具ハウジング試料はゲートから遠ざかる位置における変化が大きく、開口部は全体として狭まる傾向にあり、金属をインサートした部分の変化は少ない。(図11)

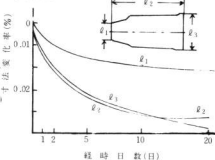


図11 ハウジング試料の寸法変化

(8) プラスチックにインサートされた金属環の真円度はそれを取りまくプラスチックの内厚に影響され、内厚不同部分の多いほど真円度は悪くなる。

各種の実験による特性値を解析して環境条件による寸法変化の関係を検討するために因子分析を行った。

以下にその一例を示す。

寸法変化に影響をおよぼす因子として

D: 種々の条件における試料の保持日数

T: 試料の保持温度

L: 円筒試料の軸方向への負荷量

H: 試料の保持湿度

を取り上げこれらの因子と試料の経時寸法変化 $\gamma$ との関係について、

$$\gamma = a + b_1 D + b_2 T + b_3 L + b_4 H$$

を仮定して重回帰分析を行った。

ポリアセタールにおいては湿度および負荷重に対し直角方向の寸法変化)

$$\gamma = -41.10 + 0.517 D + 0.09 T + 0.103 L + 0.581 H$$

ABSについて、径の変化(負荷重に対し直角方向の寸法変化)

$$\gamma = -45.224 + 5.6 D + 2.421 T + 2.388 L - 1.967 H$$

表8, 9に各々の分散分析を示す。これらの例についてみるとポリアセタールについては湿度および負荷重の経時寸法変化におよぼす影響が大きく回帰モデルの曲線のあてはめは実用性には乏しいもの、予測のための式としては充分使用できるものである。この解析は試験日数を20日まで、測定箇所一点について行ったものであるが、さらに実験の時間的要因を検討して、

プラスチックの寸法変化を迅速に起こさせることにより有効な試験法開発への手掛りになるものと考えられる。

表8 径の変化についての分散分析(ポリアセタール)

要因	変動	自由度	不偏分散	分散比	重相関係数
回帰	10772	4	2698	18.945**	0.739
残差	8958	61	146.8		
計	19725	65			

表9 径の変化についての分散分析(ABS)

要因	変動	自由度	不偏分散	分散比	重相関係数
回帰	1864300	4	466075	9.29**	0.61466
残差	3070300	61	50169		
計	4934600	65			

プラスチック成形品の寸法変化は高分子の構造安定化に伴う変化と各種環境条件による変化が混在しているので環境条件による変化を単独に取り出すことは現実には困難である。本実験でプラスチックは予め加熱することによって構造安定化に伴う変化の影響を軽減できることが判明したこと、および長期にわたる寸法変化の測定から変化の特徴は射出成形後初期の段階で

顕著に表われることの事実、即ち図6～9に示されるように構造安定化による変化は射出成形後100時間程度ではほぼ消滅すると考えられるため、その時期のプラスチックの寸法を規準としてプラスチック成形品の製作公差を決定すれば環境条件によるプラスチックの寸法変化を比較的顕著に把握でき得るのではないかとと思われる。

つぎに各種環境条件の中で局部的な変化が著しい場合、例えば紫外線劣化、あるいは部分的な荷重の存在によってその部分の寸法のみが変化している場合、全体的な寸法の変化として明確に現れないため各種試験法との併用が望まれる。

## 5. 結 言

プラスチック成形品に環境条件として熱、力、光を重点的に作用させてそれぞれの劣化形態による寸法変化の特徴を求めた。その結果変化の進行に伴う膨脹、収縮の変化率はいずれの場合も初期の段階に著しく、その範囲も数100 $\mu\text{m}$ および金属に比べはるかに大きく複雑なことが判明した。このようなことから今後、

(1) 成形加工業者に向けられ勝る製品公差の無用な厳

しさを解消し、その製品の機能に応じた妥当な製作公差を要求しなければならない。

(2) 加工後の寸法変化が環境条件によって大きく変化することが明らかになり成形品の調質、保管には充分留意しなければならない。また成形品の寸法検査の時期を明確化し検査条件のトラブルの解消を計り、その製品の特性を明らかにして寸法測定値の信頼性を高めなければならない。

(3) アニールの寸法安定化におよぼす効果は大きい。また吸湿しやすい材料はなるべく早い時期に吸湿することによって寸法安定化が図れる。

本研究結果の今後の展望として、プラスチック成形品がある環境条件下に置かれた時、その条件の下で、見掛けの弾性係数(寸法変化量で判定)が常温における係数の数%減になった時点での温度、荷重、または時間をもってそのプラスチック材料の寸法安定性の評価として使用限界を推定する現場的なプラスチック環境試験機の開発に発展する可能性も生じ、現在、熱、荷重、湿度を同時、または交互に作用させて寸法変化を予測する中小企業向け寿命試験機の試作を検討中である。



## 三次元座標測定機の精度評価について

中塩武之, 松垣和生, 永山博夫

## 1. 結 言

三次元座標測定機は、機械部品など立体的物体の輪郭をX, Y, Z座標で表わされる点の集合と考え、目的とする座標点間の距離を能率的、高精度に測ろうとするものである。これは在来の二次元測定機で立体を計測する方法に比べ格段に測定省力化がはかれ、今後この種の測定機は各分野に普及してくると思われる。しかし測定機としての歴史は比較的浅く、それだけに規格化された精度検査方法もない現状である。現在では各メーカーが自社の方法で行っているが、多くが二次元平面の組合せで行っており、三次元座標測定機の機能からみれば測定空間をブロックに分けて検査することが望ましいと思われる。

三次元座標測定機の測定精度に影響を及ぼす要因として、テーブル平面度、スケール精度、プローブの取付精度など機構部品の精度に加えて、測定者の取扱いの個人差および温度など環境条件などの外的な要因が考えられる。しかしメーカーが行っている精度検査は、これらの点についてあまり考慮されていないようである。筆者らはこれらの点に基づき、立体的な物体を試料とし、測定可能な空間の数箇所測定を試み、加えて温度環境、測定者をかえて同様な測定をくり返した。得られたデータは分散分析の手法を用いて統計的に処理し、三次元座標測定機の実使用状態で精度評価およびその誤差を生じせしめる主因について追求し、今後の同様な研究における指針を得ようとした。

## 2. 実験方法

本実験に用いた三次元座標測定機の仕様は次のとおりである。

構造型式	カンチレバータイプ
測定範囲	X軸 700 (mm)
	Y軸 500 (mm)
	Z軸 400 (mm)
最小読取値	0.001 (mm)
ワークテーブル	100 × 700 (mm)

付属装置 デジタル表示装置, ミニコンピュータ, タイプライター

測定は図1に示すごとくワークテーブル面の6箇所で行い、各々の空間において測定試料に基づきX, Y,

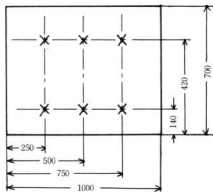


図1 ワークテーブル上の試料取付位置  
(×印は試料取付位置)

Z方向を測定した。なお測定試料は図2に示しており、X, Y方向は3段に加工された円柱試料を用い、Z方向には1辺120mmの小型定盤上に長さ異なる3種のグロックゲージを立てたものを用いた。円柱試料における測定部分は、測定プローブの接触点のバラッキを最小限にとどめるため5mm幅のリップ状とした。測定

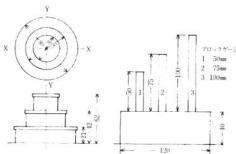


図2 測定試料

面は表面アラサ0.3S, 真円度 $2\mu\text{m}$ , 底面に対する直角度はリップ部の範囲で $2\mu\text{m}$ 程度となっている。Z方向の測定に用いた定盤も表面アラサ0.3S, 平面度, 平行度とも $2\mu\text{m}$ に仕上げてある。

測定プローブは直径 $10\text{mm}$ の球形プローブを使用し, 図2に示す円柱試料における各々の径のX, Y方向, さらにZ方向については試料をかえて3種のブロックゲージの高さを測定した。なお円柱試料の場合, 円周方向における測定位置のバラツキを防ぐべく常に取付方向を一定とした。

本実験は多くの誤差因子が加味されるため, 分散分析の手法を用い統計的に処理することにしたが, それに伴う因子, 水準を次の実験わりつけ表のごとく定めた。

測定温度	測定者	測定位置	繰返し
$T_1$	$P_1$	$R_1$	$r_1$
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$
$T_3$	$P_2$	$R_6$	$r_2$

測定温度は季節に伴う自然温度差を利用して, 夏( $T_1=30^\circ\text{C}$ )および冬( $T_3=15^\circ\text{C}$ )に加え, JISの標準温度の $20^\circ\text{C}$ ( $T_2$ )の恒温環境で行った。測定位置は図1に示すごとくワークテーブル上の6個所とした。(R<sub>1</sub>~R<sub>6</sub>)なお測定者2名(P<sub>1</sub>~P<sub>2</sub>)とし, 繰返しは2回( $r_1$ ~ $r_2$ )で行った。

このように立体試料に基づく精度評価は, それぞれ試料を取付けた位置での空間的な精度を追求することになり実際の使用状態に近い評価ができると考えられる。なお試料をワークテーブル面にならって取付けたことと試料の高さ寸法の不足から, Z方向についてはプローブの全ストロークを考慮した測定ができなかった。

### 3. 実験結果および考察

表1~表3に前述の実験わりつけ表に従って測定データを分散分析した例を示す。

測定温度(T)は繰返し誤差( $E_2$ )と交絡,  $E_2$ には温度と測定者に伴う個人差の交互作用(T×P),  $E_3$ には, さらに測定位置を加えた交互作用(T×P×R)と交絡している。

X, Y, Z各軸とも $E_2$ (T×P)および $E_3$ (T×P×R)が有意となっている。このことは同一測定者の場合でも, あるいは測定者がかかった場合のいずれにおいても測定値に再現性がないことを示している。これらの原因は主に測定任の変動に起因しているものと考えら

表1 X方向についての分散分析

要因	自由度 d.f.	偏差平方和 S.S.	不偏分散 m.S.	F 比
T( $E_1$ )	2	44.18	22.09	—
P	1	16.81	16.81	—
$E_2$ (T×P)	2	87.73	43.86	5.80**
R	5	198.26	39.65	5.24*
R×T	10	188.48	18.85	2.49
R×P	5	122.26	24.45	3.23
$E_3$ (T×P×R)	10	75.61	7.56	3.14**
$E_4$	36	86.82	2.41	—
計	71	820.10	—	—

表2 Y方向についての分散分析

要因	自由度 d.f.	偏差平方和 S.S.	不偏分散 m.S.	F 比
T( $E_1$ )	2	208.58	104.29	1.28
P	1	78.41	78.41	—
$E_2$ (T×P)	2	163.03	81.52	3.37*
R	5	43.83	8.77	—
R×T	10	261.58	26.20	1.08
R×P	5	143.58	28.70	1.19
$E_3$ (T×P×R)	10	242.44	24.20	2.61*
$E_4$	36	333.33	9.26	—
計	71	1474.78	—	—

表3 Z方向(50mmブロックゲージ)についての分散分析

要因	自由度 d.f.	偏差平方和 S.S.	不偏分散 m.S.	F 比
T( $E_1$ )	2	316.97	158.48	8.71
P	1	5.06	5.06	—
$E_2$ (T×P)	2	36.37	18.19	11.74**
R	5	33.75	6.75	4.35*
R×T	10	3.44	0.34	—
R×P	5	16.23	3.25	2.10
$E_3$ (T×P×R)	10	15.46	1.55	3.37**
$E_4$	36	16.65	0.46	—
計	71	443.93	—	—

れるが, 測定任については測定者間の個人差に加え, 個人の範囲においても測定位置により差が生ずることも考えられる。X軸では測定位置に関連した要因が有意となっているが, 位置による測定任の差とも考えられる。またX, Y軸の場合, 試料との接触点は球形プローブの側面となるため, 機構上の剛性面からみてプローブおよびZ軸アームのたわみを起しやすくさらに刻

測定圧は測定者が人意的に加えることになり、測定値のバラツキの原因をなしていると考えられる。

繰返しによるバラツキ ( $E_4$ ) は Z 軸が X Y に比較して小さい。これは Z 軸の場合、前述の X Y 軸に比較して、測定圧が測定機としてあらかじめ設定された測定圧が加わるようになっているため測定圧のバラツキが少ないこと、球形プローブの下端が試料と接触するため、剛性面から生ずるたわみが少ないことであると考えられる。

Z 軸については温度の影響が明らかに認められた。ちなみに温度の寄与率を考えると、ブロックゲージ 25mm で 59%、50mm で 71%、100mm で 93% となりバラツキの支配的な要因となっている。図 3 に例として 100mm ブロックゲージの場合を示している。各温度に対する値は、その誤差における値の平均値で示し矢印は 95% の信頼限界を示している。

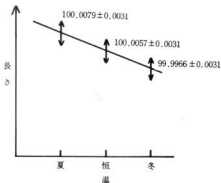


図3 温度と測定値との関係

#### 4. 結 言

今迄の実験結果を要約すると次のようになる。

1. X, Y 軸については、測定値の再現性が低く、バラツキが大きい。これは測定機本体の問題より測定者の取扱いに伴う測定圧の不安定さに起因していると思われる。

2. Z 軸は X Y 軸に比較してバラツキが小さい。これは再現性のよいことを意味し、測定圧が安定しているからと思われる。そのため温度に対する影響が明らかであり Z 軸のバラツキの主因となっている。

3. 本実験の範囲では、測定者の取扱いおよび温度など外的要因がバラツキを支配しているようである。

この実験結果より、三次元座標測定機のすべてを評価することはできない。測定圧についても、球形プローブによる点接触測定、加えてプローブアーム形状は細長いたわみが生じやすいと考えられ、測定圧の影響は他のプローブを使用する場合より大きいと推定できる。

なお試料の形状からみても、X Y 軸に用いたものは円柱であり、座標読取時のプローブの接触位置を決めるには細心の注意を要するもので、この種のセッティング誤差も無視できないものである。これらの相乗効果により特に X, Y 方向のバラツキが大きくなったものと思われるが、いうなれば、本実験は外的要因が入りやすい条件で行ったことになる。他のプローブを使用して測定試料を変えれば、また別の結果がでることは十分、予測されることである。X Y 軸についても、Z 軸と同様、温度の影響が含まれているはずであり、測定圧等の問題を除くよう配慮すれば明らかになるであろう。

おわりに本実験は、測定者が少数で行われたため、測定圧を含めた個人誤差の影響など明らかにすることができなかった。これらの点を反省し、今後この種の実験を企画する際の指針としたい。

## 難削材の被削性に関する研究

### 高マンガン鋼の被削性について

南良良治, 吉池啓祐, 平田敏明  
松本千恵人\*

#### 1. 結 言

高マンガン鋼は耐摩耗性, 特に耐衝撃摩耗にすぐれた特性を示すオーステナイト系鋼材であり, その特長を生かして多方面にわたって使用されている。

したがって機械加工を必要とする場合も多いがその被削性は非常に悪い。

今回高マンガン鋼の穴あけ加工に関する二, 三の実験を行う機会を得たのでその結果について報告する。

#### 2. 実験方法

被削材は板厚 9.0, 21.0, 30.0mm の高マンガン鋼熱延板であり, 直立ボール盤を使用して穴あけ加工を行った。

加工は貫通穴あけとしドリル寿命は穴あけ数×被削板厚として求めている。

切削動力計により切削抵抗を測定し, また切削温度, 加工変質層の観察も併せて行っている。

使用した主な機器は次のようなものである。

直立ボール盤	吉田鉄工所	YUD-600
ドリル研削盤	藤田製作所	05-DWA
切削動力計	佐藤工機	AST-BS
動歪測定器	共和電業	DM-3
直流増幅器	渡辺測器	WTR-111

なおドリル寿命の判定基準は完全寿命としいゆるるキー音その他は採用しなかった。

#### 3. 実験結果と考察

##### 3.1 特性

高マンガン鋼はオーステナイト系でありその特性はSUS材によくにているがその被削性は一段と悪い。

高マンガン鋼の一般的な特性の一部を図1~図3に示す。

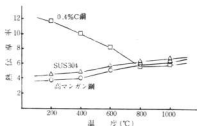


図1 熱伝導率

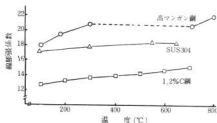


図2 各温度での線膨張係数

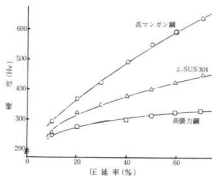


図3 冷間圧延による硬度の変化

\* 日新製鋼所興製鉄所 研究部

これらの図からもわかるように熱膨張係数が大きく、熱伝導率も低い。このような性質は穴あけ加工のように切削熱の排除のむつかしい作業時には当然、不利な条件として作用すると考えられるが実験の結果でも被削材板厚が増すにつれて穴あけ長さが減少することが認められた。これを図4に示す。

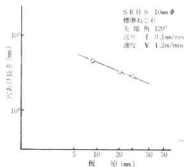


図4 板厚と穴あけ長さの関係

これは熱伝導率の低さと共に後述するように切削温度が約 400～500℃ と高速度鋼の耐熱限界点に近いことも大きな原因の一つであると思われる。

### 3.2 切削抵抗

高マンガン鋼の難削性の一因をなすものに切削抵抗、特にスラスト分力の大きくなことがあげられる。

図5～図9に切削抵抗に関する実験結果を示す。

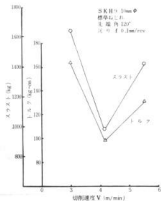


図5 切削速度と切削抵抗

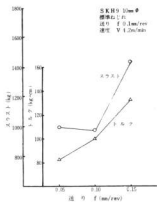


図6 送りと切削抵抗

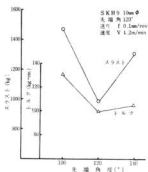


図7 先端角と切削抵抗

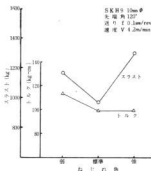


図8 切削抵抗とおしね角の関係

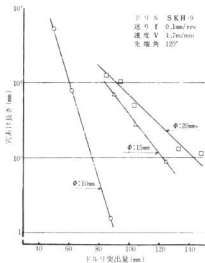


図9 ドリル突出量と工具寿命

図5は切削速度と抵抗の関係であるが図から明らかなように、トルク、スラスト共に4<sup>th</sup>mm附近に最低値がある。

低速側で切削抵抗が大きいのは加工硬化層の影響が強く現れたためと思われる。

図6に送りと切削抵抗の関係について示す。トルク分力は送りの増加に伴い大きくなっているがスラスト分力は0.1<sup>mm</sup>/rev附近まではあまり大きな変化を示さない。

この原因も前記した硬化層によるものと思われる。

図7に先端角と切削抵抗の関係を示す。ツイストドリルによる穴あけ加工を行うとき、各方面に対して大きな影響力を持っているのが先端角であり、それぞれの被削材に適した値が存在することが知られているがこの場合は120°前後で最低値を示している。

図8にねじれ角の影響を示す。トルク、スラスト共に標準ねじれ角で最も低い値を示している。

これは前記したドリル先端角についても同様にいえることであるが難削材の切削を行う時、通常問題となる点は被削材と工具の親和性、切削温度の高いこと及び工具剛性についてであるが、高マンガン鋼の穴あけ加工を行う時最も問題となる点は切削温度と工具剛性にあると思われる。

すなわち先端角を小さくすれば被削材に対する食

込みは良くなるがスラスト荷重の大部分を受けているチゼル部の強度が不足する結果となり、逆に先端角を大きく又はねじれ角を小さくするとチゼル部強度の面からは有利であっても切屑流れ等の点では不利になってくる。

従ってこれらの中間に最適条件が存在し、平凡な結論ではあるが標準ねじれ角のものが最も良い結果を示したものと考えられる。

工具剛性に関する実験結果の別例を図9に示す。

これはドリル突出し長さを変えて実験を行ったものであり、突出し長さが大きくなり工具ねじり剛性が低くなるにつれて急速にドリル寿命が短くなっている。

なお実際の切削時にはドリル剛性のみでなく、ボール盤の剛性等が加味された総合剛性ともいうべきものにドリル寿命が左右される点に注意する必要がある。

### 3.3 加工硬化性

図10に硬度分布の一例について示す。すでにふれたように高マンガン鋼は強い加工硬化性を示す鋼材であり、図には示さなかったが最高硬度はチゼル部先端にHv 741 (Load 4.9N)の値がみられた。

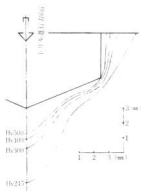


図10 硬度分布

これらの現象も高マンガン鋼の脆削性をうかがわせるに十分なものであろう。

### 3.4 切削温度

図11に切削温度の測定例を示す。この測定値は被削材裏側のチゼル部及びマージン部に相当する位置にあらかじめ熱電対をセットしておいて切削した時に得られたものであり、従って真の切削温度よりかなり低い値であると考えられるがバラツキも大きい。

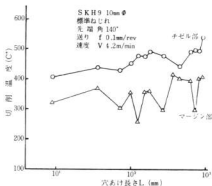


図 11 切削温度の変化

しかし、それでも穴あけ長さの伸長と共に急速に切削温度が上昇する傾向や、300～500℃をこえる高温度であることは十分明らかであろう。

このことは高速度鋼の硬度が600℃前後から急速に低下することを考え合せるとかなり過熱な条件下におかれているとしてよいと思われる。

そこで水溶性、不水溶性を含む3種類の切削油剤を使用した切削実験も行ったがいずれも切削不能であった。

この原因を切削油剤の本来もっている冷却作用によると考えれば260～500℃の温度範囲に予熱して加工すると良い結果が得られるとする佐久間らの報告<sup>1</sup>とも一致する。

図 12-a に工具材種による寿命の差を、図 12-b にねじれ角の相違による工具寿命に差について示す。

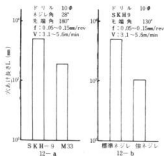


図 12 切削寿命

工具材種についてはSKH-9種、ねじれ角については標準ねじれ角が良い結果を示していることがわかる。なおこれらの図は切削速度について3水準、1回転当たり送り量3水準について行った実験結果の平均値について示したものである。

図 13 にドリル先端角と切削寿命の関係について示した。先端角 120°前後で良い結果を示していることがわかる。

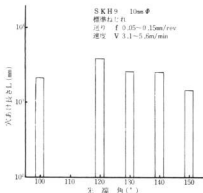


図 13 先端角と切削寿命の関係

#### 4. 結 言

高マンガン鋼を被削材として小径貫通穴あけ実験を行った結果次のような結論を得た。

1. 切削抵抗に関しては切削速度 4 m/min 前後で最低値を示している。また一回転当たり送り量が大きくなるにつれて切削分力も増大するがスラスト分力に関しては 0.1 mm<sup>3</sup>/rev まであまり大きな変化を示さなかった。
2. 工具寿命に関しては一般的なSKH-9種、標準ねじれ、先端角 120°のものが良い結果を示している。
3. 加工硬化範囲はチゼル部で最も深く、硬度も高い。測定された硬度はチゼル部先端で Hv 741 (Load 4.9N) であった。
4. 切削温度也非常に高く、寿命点直前のチゼル部で 530℃の値が測定されている。
5. 高マンガン鋼の穴あけ加工には工具剛性が重要でありドリル突出し長さが増すにつれて寿命は急速に短くなる。もちろんボール盤の機械剛性も無視することはできない。

なおこの研究は日新製鋼所製鉄所の多大な支援を得て行われたものであり、ここに同社研究部に対して厚くお礼申し上げます。

## 文 献

- 1) 佐久間, 他: 穴加工と穴加工用工具の設計  
大河出版



## レーザ精密測定システムによる工作機械の 総合精度検査

山崎隆志, 牧野功\*

### 1. 結 言

工作機械の静的精度の測定は、直定規、直角定規、テストバーなどの規準定規とダイヤルインジケータに代表される機械式(または機械-電気式)の検出器で行われている。しかしこうした在来の測定法は測定所要時間、測定精度、測定長さ等についてすでに限界に達していて、今後近い将来に要求されている高精度工作機械の精度検査には適合しかねる要因をいくつか持っている。

この点レーザ精密測定器は価格が安くはないという点を除けば現在ないし将来に予想される工作機械の精度測定に十分な精度、分解能、測定範囲をもった実用的な測定器として注目されている。

本実験においては、このレーザ精密測定器を使用してマシニングセンターを例にとり、レーザ精密測定が従来の精度検査法と対応できるかどうか、あるいはレーザ精密測定器による将来の工作機械の精度検査法のあるべき姿を考慮してレーザ精密測定器による測定上の問題点を検討した。

### 2. 実験方法

#### 2. 1 実験機器

工作機械: マシニングセンター(MILWAUK  
EE-MATIC, SERIES, Eb)  
カーネイアンドトレッカー東芝製  
主軸出力 5HP  
最大移動距離  
X軸 610mm  
Y軸 406mm  
Z軸 400mm

測定機器: レーザ精密測定システム  
横川ヒューレット・パッカート製  
レーザ光源 ヘリウム・ネオンガス

分解能  $\mu$ m表示: 0.1 $\mu$ m  
inch表示: 0.0001inch  
角度表示: 0.1秒  
最大測定速度: 300mm/秒  
ペンタプリズム 精度 90 $\pm$ 2秒  
ミニコンピュータ: 2100A(横川ヒューレット・  
パッカート製)  
記憶容量: 16KW  
ディスク: 5MW

#### 2.2 真直度測定

各平面の測定距離を表1に示す。

表1 各軸における真直度の測定距離(mm)

測定軸	測定距離
X-Y平面	$\delta Y(X)$ 370
X-Y	$\delta X(Y)$ 276
Y-Z	$\delta Z(Y)$ 256
Y-Z	$\delta Y(Z)$ 400
Z-X	$\delta X(Z)$ 400
Z-X	$\delta Z(X)$ 400



写真1 真直度測定状況

\* 北海道工業試験場 機械金属部 計測科



表4 各々平面における真直度,直角度(もどり)

面	軸	測定値							1軸公差	
		1	2	3	4	5	6	7		
X-Y	X	真直度 / 250	0.0012	0.0008	0.0012	0.0008	0.0008	0.0008	0.0008	0.0012
		σ (σ)	11.37	10.74	10.74	10.74	10.74	10.74	10.74	11.37
		標準偏差 ± 3	0.34	0.32	0.32	0.32	0.32	0.32	0.32	0.34
		直角度 / 270	0	0.0002	0	0.0002	0	0.0002	0	0.0002
Y	Y	真直度 / 270	0.0014	0.0014	0.0012	0.0012	0.0012	0.0012	0.0012	0.0014
		σ (σ)	15.71	15.71	14.94	14.94	14.94	14.94	14.94	15.71
		標準偏差 ± 3	0.47	0.47	0.44	0.44	0.44	0.44	0.44	0.47
		直角度 / 270	0	0.0002	0	0.0002	0	0.0002	0	0.0002
Y-Z	Y	真直度 / 250	0.0012	0.0012	0.0012	0.0012	0.0012	0.0012	0.0012	0.0012
		σ (σ)	10.74	10.74	10.74	10.74	10.74	10.74	10.74	10.74
		標準偏差 ± 3	0.32	0.32	0.32	0.32	0.32	0.32	0.32	0.32
		直角度 / 150	0	0.0002	0	0.0002	0	0.0002	0	0.0002
Z	Z	真直度 / 400	0.0008	0.0008	0.0008	0.0008	0.0008	0.0008	0.0008	0.0008
		σ (σ)	10.74	10.74	10.74	10.74	10.74	10.74	10.74	10.74
		標準偏差 ± 3	0.32	0.32	0.32	0.32	0.32	0.32	0.32	0.32
		直角度 / 450	0	0.0002	0	0.0002	0	0.0002	0	0.0002
Z-X	X	真直度 / 400	0.0008	0.0008	0.0008	0.0008	0.0008	0.0008	0.0008	0.0008
		σ (σ)	10.74	10.74	10.74	10.74	10.74	10.74	10.74	10.74
		標準偏差 ± 3	0.32	0.32	0.32	0.32	0.32	0.32	0.32	0.32
		直角度 / 450	0	0.0002	0	0.0002	0	0.0002	0	0.0002

\* 標準偏差 ± 3

示した。

各々の軸における座標原点から $\pm$ 方向の測定をゆき、原点方向の測定をもどりと表示した。

各軸は7回の繰返し測定を行っているため図では便宜上、実際の測定値を25 $\mu$ mずつずらして表示した。

真直度は7回の各々の測定について最小二乗法で求めた最適ではめ形状(ここでは回帰直線)からの $\pm$ 側と(-)側の最大偏差の和より求めたものである。後に直角度を求めるためレーザ光軸と回帰直線との角度 $\theta$ も求めた。

次に理想直線からの偏りの度合いとして回帰直線からの偏差より標準偏差を求めた。また7回の測定を総合した真直度,標準偏差および回帰直線のばらつきとして角度 $\theta$ の標準偏差を求めた。

これらの結果を見るとゆきともどりとで顕著な差は認められなかった。しかし今回の測定は測定値の読み目をコンピューターの時間分割により行っているため座標位置と完全に一致していないので,狂度の履歴としてのゆきともどりの差は調べられなかった。

各軸の真直度ではY軸が非常に小さくX軸,Z軸の順で大きな値を示した。今回測定した真直度を評価するため,MAS規格の許容差と比較してみるとX-Y平面,X軸0.0040/370(許容値0.0074/370)同じくY軸0.0019/370(0.01/500),Y-Z平面,Y軸0.0016/256(0.01/500)同じくZ軸0.0071/400(0.008/400),Z-X平面,Z軸0.0040/400(0.01/500)同じくX軸0.0035/400(0.01/500)であり,測定値は許容値の約15%~90%である。ここで規格で水準器を用いるものについては今回測定した測定長さに換算したものである。

次に真直度測定における測定値のばらつきをみるた

め各々の測定点における7回の測定値の平均に対する標準偏差を求めた。X-Y平面Y軸,Y-Z平面Y軸,Z-X平面X軸で0.26~0.38 $\mu$ mであり,これらの軸については再現性は良いと思われるが,Z-X平面Z軸は約0.5 $\mu$ m,X-Y平面X軸,Y-Z平面Z軸では約0.96~1.42 $\mu$ mであり,ばらつきの値としては大きな値となった。これらの標準偏差の $\pm 3$ 倍をとってみると,それぞれの軸の真直度と同程度ないし2倍の値となり,真直度の値そのものが測定値のばらつきの値をとってしまうことがありうることになる。

測定値のばらつきの原因として今回の測定では図11に示すように零点の変動があることである。これはマシニングセンターの油圧駆動系による振動の影響が大きいものと思われる。零点変動の大きさは測定軸によって異なっており,値の小さい軸(X-Y平面Y軸)で約1.0 $\mu$ m大きい軸(Y-Z平面Z軸)で2.6 $\mu$ mに達する。これら零点の変動の最大値は,各々の軸の真直度と同程度ないし $1/4$ を占め,真直度の小さい軸では,真直度として零点の変動量を測定してしまう結果となりうる。従って振動などによる零点変動がある場合には,真直度は偏差の最大値で評価するには不合理の場合も生じ,今回の測定のように多数回の測定を行う場合は標準偏差の $\pm 3$ 倍の値をとって真直度を評価する方がよいと思われる。

次に回帰直線のばらつきであるが,各軸のゆき,もどりについて標準偏差の $\pm 3$ 倍で求めてみた。各軸とも大きなばらつきはないが測定回数が増えるにつれて一方向にずれる傾向がみられた。

各軸の運動の形状をみるため,7回の測定値のそれぞれの回帰直線からの偏差の平均値を求めプロットしたものを図3,図4,図5に示す。X-Y平面はX軸,Y軸とも中高,Y-Z平面はY軸は多少凸凹がある程度であるが,Z軸は顕著な中高である。Z-X平面はZ軸,X軸とも中低であった。

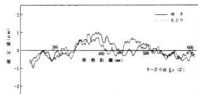


図3 真直度の平均化曲線

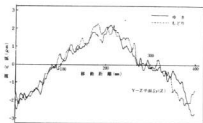


図4 真直度の平均化曲線

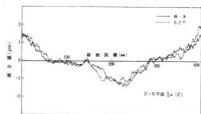


図5 真直度の平均化曲線

### 3.2 直角度

MAS規格による直角度の測定は直角定規の一辺に当たってテストインジケータの読みの最大差を求めるものであるから幾何学的な直角からの偏差と真直度としての偏差の和が合わさったものである。今回の測定は前述の真直度測定で求めた回歸直線の組合せから求めたので幾何学的な直角からの偏差のみを表している。

今回の測定は回歸直線のばらつきがあるため、ゆきともどりの各7回の回歸直線のうち直角度として最大となる組合せで求めた値を表3、表4の①、また回歸直線の傾きが測定回が増えるにしたがって、一方向にずれる傾向があるため時間的影響が最小となる組合せで求めた直角度を表3、表4の②に示す。

直角度の測定値としてはレーザ光軸に対する各々の回歸直線の傾き角 $\theta$ の和、 $d\theta$ を求め測定長さ当りの直角からの偏差すなわら(測定長さ) $\times \tan d\theta$ /(測定長さ)で表示した。

測定結果をみると、Z-X軸が最も大きく最大量で0.0187/400( $90^\circ+9.68$ 秒)で組合せのすべてにおいて直角より大であり、X-Y軸では最大値0.0084/370( $90^\circ+4.72$ 秒)で同じく組合せのすべてにおいて直角よ

り大であった。またY-Z軸では最大値0.0041/400( $90^\circ+2.13$ 秒)で直角より大であるが組合せによっては直角より小となる場合もあった。ばらつきとしては最大と最小の差が傾き角で4秒であり、ペンタプリズムの精度 $90^\circ\pm 2$ 秒からして大きなばらつきとは言えないと思われる。

ばらつきの原因としては工作機械の熱的影響、測定器の電氣的ドリフト、測定器取付用治具の振動などが考えられ、その結果として図6に示したような回歸直線の傾き角 $\theta$ の変動となって表れるものと思われる。また図6は横軸に1回の測定時間と同じ時間軸で表し

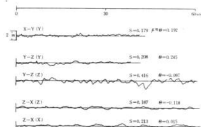


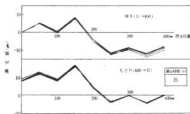
図6 真直度測定における零点の変動

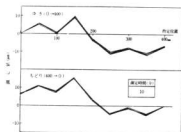
であるので、時間による零点の変動の傾き角として表示してある。以上のことから座標軸相互の直角度の測定は短時間でを行い、これらの影響を少なくする注意が必要と思われる。

### 3.3 位置決め精度

図7、図8に測定結果の代表例を、表5、表6に測定データを示す。

位置決め精度として全測定長さにおける(+)側最大値と(-)側最大値との差をとると、その値は7回の測定の平均値でY軸が最も悪く0.0208/400であった。また各

図7 Y軸における位置決め精度(200 $\mu\text{m}$ )

図8 Y軸における位置決め精度 (5000<sup>mm</sup>/min)表5 各軸における位置決め精度 (200<sup>mm</sup>/min)

軸	1	2	3	4	5	6	7	標準偏差 $\pm 3$
X	0.81	1.04	1.30	1.27	1.00	1.23	1.24	$\pm 0.45$
Z	0.75	1.12	1.24	1.22	1.04	1.12	1.14	$\pm 0.42$
Y	0.81	1.10	2.02	2.04	2.04	2.04	2.04	$\pm 1.74$
Z	0.75	1.10	2.04	2.04	2.04	2.04	2.04	$\pm 0.99$
Y	0.81	1.12	0.81	0.81	0.81	0.81	0.81	$\pm 0.66$
Z	0.75	1.12	0.81	0.81	0.81	0.81	0.81	$\pm 0.12$

表6 各軸における位置決め精度 (5000<sup>mm</sup>/min)

軸	1	2	3	4	5	6	7	標準偏差 $\pm 3$
X	0.81	1.04	1.30	1.27	1.00	1.23	1.24	$\pm 0.45$
Z	0.75	1.12	1.24	1.22	1.04	1.12	1.14	$\pm 0.42$
Y	0.81	1.10	2.02	2.04	2.04	2.04	2.04	$\pm 1.00$
Z	0.75	1.10	2.04	2.04	2.04	2.04	2.04	$\pm 0.54$
Y	0.81	1.12	0.81	0.81	0.81	0.81	0.81	$\pm 0.66$
Z	0.75	1.12	0.81	0.81	0.81	0.81	0.81	$\pm 0.12$

各の軸ではゆき、もどりおよび切削速度、早送りで大きな変化はなく、ばらつきとして標準偏差の $\pm 3$ 倍をとるとX軸が $\pm 0.0018/400$ で最大であった。

ばらつきの傾向としては測定回数が増えるに従って、漸進的に一方向に増加した。この傾向はY軸では少なかったが、Z軸では $0.0021/400$ 、X軸では $0.0043/500$ であった。また早送りより切削送りの場合の方が大きかった。

この7回の測定の各位置でのばらつきを見るため、各位置での標準偏差の $\pm 3$ 倍をとるとX軸の切削送りが $\pm 0.0041/500$ で最大であった。このばらつきの要因として、工作機械の熱的影響が大きいと考えられたが測定器取付治具による影響も考えられ、今測定では確かめられなかった。

#### 5.4 入力設定単位送り試験

設定単位を今測定では機械の最小単位 $1\mu\text{m}$ にとった。測定結果を図9、図10、図11に示す。

1単位ごとの指令に対する各軸の動作としてはX軸は1単位ではほとんど動かず、3単位の指令で $2\sim 3\mu\text{m}$ 動作する。またゆきの場合はオーバーランする

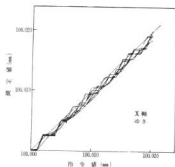


図9 入力設定単位送り試験

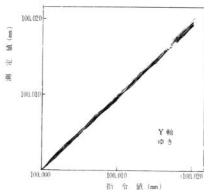


図10 入力設定単位送り試験

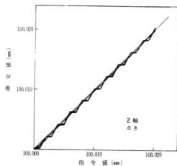


図11 入力設定単位送り試験

ことは少ないが、もどりの場合、 $1\mu\text{m}$ の指令で $2\mu\text{m}$ 動くこともありもどりすぎる傾向にあった。

Y軸は1単位ごとにほぼ良好な動きをした。

Z軸は2単位ごとに約 $2\mu\text{m}$ の動きをすることが多く、ゆきの場合オーバーランは少ないが、もどりの場合、もどり過ぎることが多かった。設定位置に対する誤差の最大値は $+1.4\sim-1.8\mu\text{m}$ であり、Y、Z、X軸の順に精度が悪くなった。

### 3.5 測定における総合的な考察

今回の測定値のばらつきは要因の1つとして測定システム系に零点に変動があることが挙げられる。このため恒温恒湿室に設置された防振定盤上に測定装置を設置し工作機械の熱や振動を受けない状態で零点の変動を測定した。その結果、真直度測定用システム（真直度用干渉計—マイクロ調整装置—反射鏡の組合せ）では、零点は時間とともに1方向に増加し、75分間で $0.6\mu\text{m}$ の変動があった。また長さ測定用システム（長さ用干渉計—キューブコーナ—の組合せ）では3時間の測定で波形的に変動し、その最大差は $1.9\mu\text{m}$ に達した。これらの原因については今回調べなかったが、測定時間が長い場合には測定値が変動することは十分考えられるので測定は短時間に行うのが良いと思われる。

測定値のばらつきの他の要因として、干渉計、反射鏡を取付ける治具の問題が考えられる。今回測定では工作機械の振動が大きいためアライメントが取れない場合も生じたので、防振用にOリングを組合せたものを取付治具に介した。またマイクロ調整装置もかなり重量のある反射鏡を取付けるには構造上弱いこともあり、これら取付治具の不安定さが、ばらつきに影響したことも充分考えられる。従って取付治具は十分な重みを使用するよう配慮すべきと思われる。

振動に関しては、工作機械は程度の差こそあれ振動しており逃げられない。今回の測定器のように電氣的に振動を取りのぞくように設計されていても不安定な状態となるので、多数回の測定により計数的に処理することが望まれる。

今回の測定では表示装置から直接ミニコンにオンラインさせて各々7回の測定値から平均値、標準偏差、回帰直線、最大値最小値の選択など処理を行っている。

このように計数処理が簡単に行える場合には測定値の評価としては、単に最大値をとるのではなく、標準偏差の $\pm 3$ 倍の値をとる方が妥当性があるように思われる。

この評価の方法は普通の分散形態では標準偏差の $\pm 3$ 倍の分散の中に入る確率が99.7%であることを基礎として測定は7回行うことを推奨しているNMTBAの考え方もある。

表7は今回測定した所要時間の概要であるが、取付治具など整備することによりアライメント調整時間をさらに短縮することが可能であり、従来の測定法による測定時間を非常に短縮することが出来る。

表7 レーザ測定器におけるアライメント調整時間および測定時間

	アライメント調整時間	測定時間(99.7%の計)
Y-Y (真直度)	60	35
Y-Z (真直度)	60	35
Z-X (真直度)	60	40
X軸(位置決め)	30	40
Y軸(真直度)	30	35
Z軸(真直度)	30	35
X軸(長さ測定)	0	100
Y軸(長さ測定)	0	100
Z軸(長さ測定)	0	100
計	270	520

## 4. 結 言

工作機械の精度測定にレーザ測定システムを適用し、測定を行った結果、利点および問題点として次のことが言える。

### 利 点

- (1) 切削速度や早送りなどで動作させているときの動的な状態を精度良く測定しうる。
- (2) 短時間に多数点のデータを検出可能で、データ処理を迅速に行える。
- (3) 測定技術の熟練を要せず、目視などによる測定者の誤差が生じない。
- (4) 短時間に測定できるので、工作機械の熱的影響などの測定値の誤差が少ない。

### 問題点

- (1) 工作機械の振動による測定値のばらつき、測定装置に零点変動を生ずることがあるので、これを考慮したデータ処理が必要になる。
- (2) 振動によるアライメント不能、測定装置のずれなども考えられるので、これを考慮した取付治具が必要である。

以上から、工作機械の総合的な精度測定には、迅速、高精度で、信頼性の高い測定が可能で今後の測定法として有効であると考えられる。

終りに、今回の実験は中小企業振興事業団の中小企

業技術指導員養成課程研修において工業技術院機械技術研究所で行ったものであり、実験期間中、暖かく御指導をいただいた機械部工作課長安井武司氏、技官能江義孝氏、技官大久保信之氏をはじめ課員のみなさまに深く感謝いたします。

#### 参 考 文 献

- 1) D.A.Harland 訳；安井 応用機械工学, 8(1974),
- 2) 工作機械工業会 MAS 150

昭和52年3月18日印刷

昭和52年3月28日発行

編集発行  
編集発行

広島県立呉工業試験場

〒737 呉市西中央3丁目6-21

TEL 呉局(0823) ☎ 643840

支場 〒720 福山市山手町砂畑

TEL 福山局(0849) ☎ 2732

印刷所 松広印刷株式会社

呉市東中央3丁目4-4

TEL ☎ 2175・☎ 0989