

呉工業試験場報告

No.10

May 1965

目 次

一報 文一

| | | |
|----------------------------------|------------------------|-----|
| 1. 齒盤による表面アラサの転写について | 大下 嶽, 中庭武之 | 1 |
| 2. プラスチック用ヤスリについて (その1) | 大下 嶽, 東正十郎, 高崎宗利, 中庭武之 | 6 |
| 3. 高炭素鋼のオーステナイト化におよぼす素材組織の影響 | 加場正義, 石田 節, 横山宏樹 | 9 |
| 4. 高炭素鋼のオーステナイト化の速さにおよぼす素材炭化物の影響 | 加場正義, 石田 節, 横山宏樹 | 13 |
| 5. 高炭素鋼のジョミニー曲線について | 加場正義 | 18 |
| 6. 圧延比の異なるヤスリ鋼の接ナマシについて | 石田 節, 刈山信行 | 21 |
| 7. 電気炉による手鍛針の連続浸炭法 | 池田哲郎, 石田 節, 横山宏樹 | 25 |
| 8. 手鍛針の改良浸炭法について (その1) | 池田哲郎, 石田 節, 横山宏樹 | 33 |
| 9. 金属検鏡試料の表面あらさ特性 | 加場正義, 倉員尚子 | 37 |
| 10. 低品位珪砂の利用について | 内藤達也, 橋本幸則, 中村和清 | 40 |
| 11. 硅酸ソーダのモル比とガス型砂の性質との関係 | 内藤達也, 原 信彦, 西川浩成, 丸下清志 | 46 |
| 12. 中子砂のめざしについて | 内藤達也, 原 信彦, 西川浩成 | 49 |
| 13. 球状黒鉛鉄の耐食性に及ぼす合金元素の影響 | 石谷凡夫, 世良時夫 | 53 |
| 14. 浸漬亜鉛メッキのクロメート処理 | 下勝秋夫, 清水達磨 | 59 |
| 15. プラスチックへのメッキ | 下勝秋夫, 清水達磨 | 64 |
| 16. ヤスリの防錆包装 | 清水達磨, 萩本範雄, 下勝秋夫 | 76 |
| 17. ヤスリの防錆包装比較試験 | 清水達磨, 萩本範雄, 下勝秋夫 | 84 |
| 18. 製糖工場の競洗液に関する一実験 | 萩本範雄, 清水達磨, 下勝秋夫 | 90 |
| 19. 粗トリリ酸ケーキの精製 (その1, その2) | 東正十郎, 関 守雄 | 95 |
| 20. 樹皮を原料とするバニリンの製造 (その1, その2) | 東正十郎 | 106 |
| 21. 楊樹皮等の酸化に関する研究 | 東正十郎・国田加津子 | 112 |
| 22. パラクレゾールの合成に関する研究 | 東正十郎, 国田加津子 | 119 |
| 23. ポリカーボネート樹脂の流動性に関する研究 | 高崎宗利, 関 守雄, 東正十郎 | 122 |

一ノート一

| | | |
|--------------------|------------|-----|
| 1. 鋼材の大きさと焼入力タサの関係 | 石田 節, 加場正義 | 125 |
|--------------------|------------|-----|

表面アラサ測定法に関する研究（第2報）

樹脂による表面アラサの転写について

大 下 塩 武 嶽
中 垣 武 之

I 緒 言

圧延用ローラー、大型シリンダー、船用推進輪等大型部品の表面アラサは、被測定物が大きすぎるため、測定機によって直接測定する事は困難であり、標準片との比較によって、おおまかに判定をしているのが現状である。しかしながら、アラサ測定の必要度は高く、今回は、大物部品のアラサ測定法の一つとして、転写による測定を試みた。これは、測定しようとする部分のレプリカをとり、間接的に、このアラサを測定して、転写係数を乗じて被測定物のアラサを推定するものである。しかし、この場合、転写する材料及び転写面の形状によって、転写の忠実度や転写係数が異ってくるので、それについてあらかじめ知っておくことが必要である。

II 試料および実験方法

1 樹脂

転写材料として、粘土、石膏、セルローズ、硬蠟、セラチン、ウッドメタル、樹脂等いろいろ考えられるが、粘土、硬蠟、ウッドメタルについては100-S以下のアラサ転写は無理のようである。石膏は転写操作が簡単であるが、もろいため、転写面を割離する際こわれやすい。セルローズも、比較的忠実に写しとるが、溶剤揮発

性のため収縮が大きい。セラチンのレプリカは極めて忠実にアラサを転写するが膜が弱いという欠点がある。加熱処理して膜を硬化し、更にAL蒸着したものは注意して取扱えば非常に有効であるが実用的でない。これに比べて、樹脂による転写面は強く、安定であり、触針法によるアラサ測定に充分耐え得る。

形取用樹脂は種類が多く、その特性もいろいろあるが、表面アラサを転写する際、最も重要なことは、転写の忠実性、簡易性である。即ち、変化率（収縮率、膨脹率）、重合速度、常温硬化性等が第一条件になり、樹脂としての一般的な性質は、ある面では犠牲にされてもかまわない。

一般に樹脂が重合する場合、最初は樹脂が金属面に垂直に収縮し、その間、樹脂面は、全面の凹凸に厳密に一致し続ける。しかし、重合がある程度進むと、金属面が樹脂面の形を支配できなくなる。これが転写の忠実度を悪くする原因となるわけで、その反応性は樹脂によって非常に異なるので、アラサ転写の場合、樹脂の選択が大切である。

アラサ転写に適していると思われる樹脂を次にあげる。

表1 樹脂の性質

| 性質 | 樹脂 | ポリエチル | エボキシ | フェノール | メラミン | シリコン |
|----------|----------------|--------|----------|-------|------|------|
| 硬化の際の副生物 | なし | なし | あり | あり | あり | あり |
| 成形圧力 | 極低→中 | 強低→高 | 極低→中 | 中→高 | 低→高 | 良 |
| 機械的性質 | 良 | 良 | 良 | 良 | 高価 | 高価 |
| 欠点 | 収縮率大 | 形離れが悪い | | | 耐アーチ | 耐熱 |
| 利点 | 低粘度 液性で使用可能 | 収縮率小 | 全般的に性質良好 | | | |

表1の樹脂のうちで、転写の忠実度に影響する収縮率の最も小さいのはエポキシ樹脂であるが、これは接着力が大きく、そのため形態離が悪く、剥離時間が長くなれば離形剤を樹脂が浸透し剥離不能となる。これに対しポリエチル樹脂は離形剤を適当に選べば、比較的簡単に剥離できる。又転写に際し圧力は必要でなく、無圧でも成型できる、又常温硬化性で、液状で使用できるので、表面アラサの谷の部分にも容易に流れ込み、その形状を忠実に写し取るので転写材料としては最も適していると思われる。しかし硬化時の収縮が、硬化剤の配合率によって、かなり異なるので、配合率と収縮率の関係をあらかじめ知っておくことが必要である。

2 触媒、促進剤

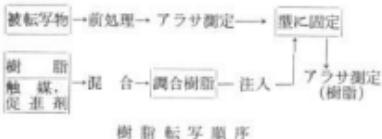
各樹脂メーカーで、自社樹脂に適した触媒、および促進剤を売り出しているので、それを使用すればよい。但し表面アラサの谷の部分にも容易に流れ込み、その形状を忠実に写し取るので転写材料としては最も適していると思われる。しかし硬化時の収縮が、硬化剤の配合率によって、かなり異なるので、配合率と収縮率の関係をあらかじめ知っておくことが必要である。

3 異形剤

離形剤として考えられるものに、シリコン油、流動パラフィン、グリセリン等があるが、離形膜が薄くて強く、樹脂と化合しにくいことが望ましい。本実験に使用した離形剤は、離形シリコンである。しかし鈎肌のような逆勾配のあるものについては、グリセリンが比較的形離が良いようである。

4 実験方法

転写操作は次の通りである。



4-1 被転写面は、アセトン又は四塩化炭素で、油、ゴミをよく取り除き離形剤を極く薄く塗る。(厚く塗ると凹凸の谷の部分に離形剤が流れ込み、樹脂の追従を防げる)、又少な過ぎると離形効果が悪くなる。

樹脂、触媒、促進剤は混して、ゴミを取り除き、充分に混合、溶解せしめる。混合不充分の時は樹脂が不均一に硬化して、歪の原因となり転写性が著しく悪くなる。

4-2 調合した樹脂は、できるだけ混合時の微細気泡を取り除いてから、瓶の間に沿わせて、静かに注入する。

調合した樹脂は一度減圧してやると、脱泡が完全で、早く溶存し得る。又、型はセロテープ等で、一時的に被転写面に固定する。樹脂は普通一時間以内で硬化するので、はみ出た樹脂はナイフで取除きアセトン、ベンジン等で拭き消める。

4-3 樹脂注入後、5~6時間放置する。剥離の時期が早過ぎると、即ち、原液を流し込んで、3~4時間以内に剥離すると、その後の樹脂の変形が大きくなるので、注意が必要である。

4-4 完全に乾いた状態では、金属表面と樹脂面は、離形剤の膜を破って、密着していることが多いので、転写面を傷つけずに分離することは、かなり難しい。この場合、図1のように、厚さ3mm程度のガラス板を樹脂の上にのせて、硬化させ、完全に硬化したならば、角にナイフを入れ、ガラスを挟ませると比較的容易に剥離できる。

アラサ転写で、問題となるのは、剥離が必ず、金属面と樹脂面の境界でおこなわれなければならないことである。そのためには、離形剤の適切な使用と、ガラスになんらかの処理をして、ガラスの樹脂に対する密着力を、転写面のそれより強くしておくことが必要である。処理の方法にはいろいろあるが、こまかい梨地面にするのが最も簡単で、効果的である。ポリエチル樹脂に対する梨地面の密着力は磨いたガラス面の3倍以上である。又ポリエチル樹脂は空気接觸面の乾燥が不良で、べとつくのでこれを防ぐためにも、ガラスのカバーは有効である。

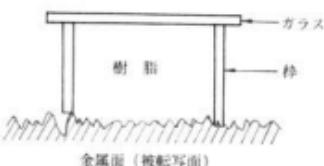


図1 樹脂の形取法

■ 実験結果及び考察

写真1~4、および図2~9は前記の方法によって、表面アラサを転写し、その忠実度を調べたものである。アラサ測定法はJISに従い、被転写面(金属面)アラサ、樹脂転写面アラサとも、1-S以下のものはT.O式顕微干涉計、1-S以上のものは、小坂触針式表面検査機(SD-5型)、および小坂触針電気式表面検査機(SE-4型)によった。測定箇所は金属面、樹脂面とも、 1cm^2 あたり5箇所、測定値は、あらかじめ誤差を認めて最多値をとった。

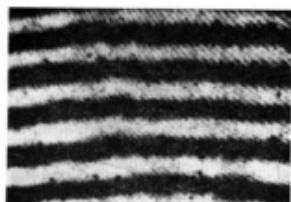


写真1 ラップ仕上面 (0.2-S)

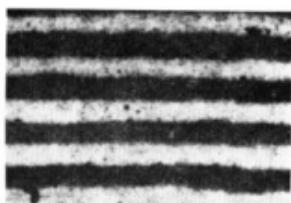


写真2 1を転写したもの

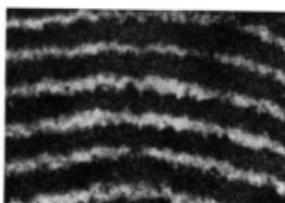


写真3 ペーパー仕上面 (0.7-S)

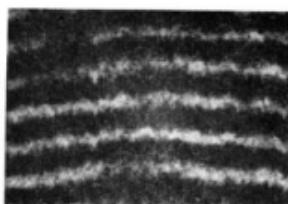


写真4 3を転写したもの

写真1は、ラップ仕面上によって0.2-Sに仕上げられたテストピース、写真2は、これを、ポリエスチル樹脂によって転写したものである。転写された樹脂の干渉縞は平行であり、凹凸は殆んど写し取られていず、忠実度の悪いことを表わしている。写真4は、ペーパー仕面上に

よって0.7-Sに仕上げた金属面（写真3）を転写したものであり、これはかなりよく写し取っていると思われるが、転写係数を見出すことは困難である。これよりして、1-S以下の非常に小さな凹凸は、難形剤又は、樹脂自体の特性によって転写不可能ではないかと思われる。又、転写できたとしてもその信頼性は非常に低い。

図2～9は、それぞれ加工法ごとに、5段階の表面アラサを持ったテストピースを作り、3度転写を繰返し、各段階ごとのアラサ転写の忠実性を調べたものである。変化率+は膨張、-は収縮を表わす。又、変化は縱方向のみである。

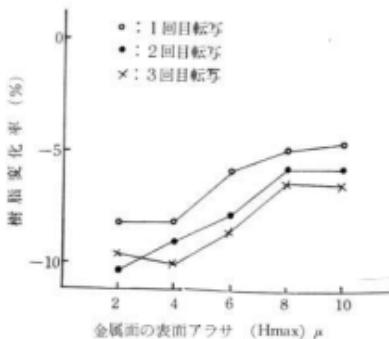


図2 冷間圧延材転写の忠実度

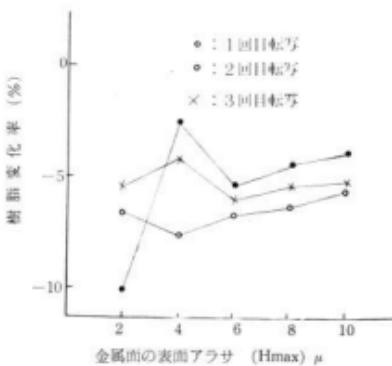


図3 研削面転写の忠実度

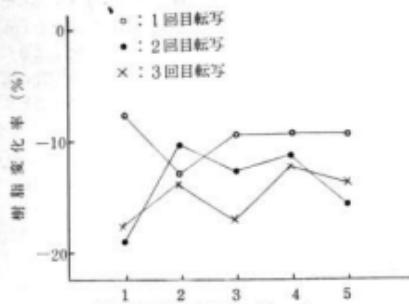


図4 ペーパー仕上面転写の忠実度

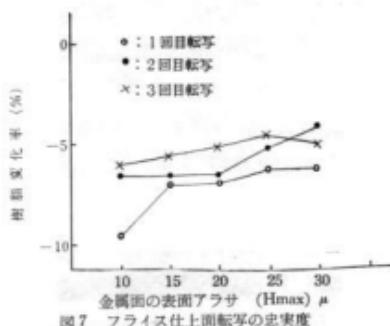


図7 フライス仕上面転写の忠実度

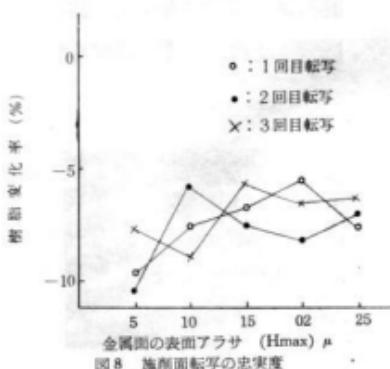


図8 施剤面転写の忠実度

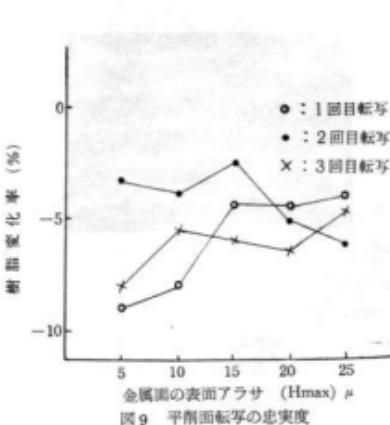


図9 平削面転写の忠実度

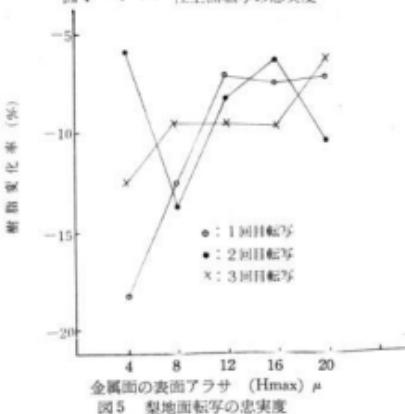


図5 菓地面転写の忠実度

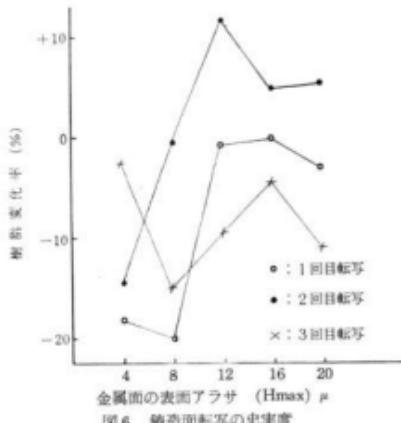


図6 調整面転写の忠実度

実験に於て、転写忠実度の最も良いのは、冷間圧延材の転写である（収縮率6～8%）。これは、樹脂自体の収縮率5%を考慮にいれると、その変化率は、5%以内であることになり、極めて正確に写し取っていることを示している。これを光波干渉計によって、樹脂がもとの金属表面の溝の断面形状を、どの程度表現しているかみると、溝の角度が5～10%増大していることがわかる。これは、転写樹脂の山の部分の収縮が大きく、横方向の収縮が小さいとみるべきであろう。

研削面、施削面、フライス削り面等の機械加工面では、アラサの小さい時は、変化率のバラッキが大きいが、いずれも10-S以上では変化率が一定値に近づいてくる（6～10%）、鉄机面転写の忠実度は極めて悪く、実際のアラサより大きくなっているところもある。これは多孔質であるために孔に入り込んだ樹脂が不規則にかけるものと思われる。

一般に、アラサが大きくなると、転写の忠実度は良くなる。又機械加工面、塑性加工面、手仕上面とも転写すると、低く表わることがわかる。この原因として、

- (1) 樹脂自身の収縮による。
- (2) 異形剤が谷の部分にたまり、樹脂が完全に流れこまない。

(3) 樹脂自身の表面張力のため、微小スキマに入りこまない。

(4) 脱離の際、微小部分がかける。

が考えられるが(1)については、使用樹脂の性質、(2)、(3)、(4)については、適当な転写操作によって除き得るものである。

IV 結 論

以上、樹脂による表面アラサの転写について、簡単に述べたが、結論として次のことが云える。

1. 樹脂による表面アラサの転写は可能である。但し1-S以下のものについては、転写による測定は困難である。
2. アラサ転写用樹脂としては、注塑用ポリエチル樹脂が適当である。
3. 転写係数として塑性加工面では5～10%，切削加工面では5～15%の収縮率をみなければならない。

終りに、本実験に当り、御指導、助言を賜わった中嶋塗料二宮技師、淀川製鋼沖川技師、当場東科長に謝意を表します。

ヤスリに関する研究(第11報)

プラスチック用ヤスリについて(その1)

大 下 巖
東 正十郎
高 畠 宗利
中 塩 武之

I 緒 言

プラスチックの各方面への用途の拡大するにしたがって、成型加工後の各種切削加工の必要度が増してきた。プラスチックの切削加工上の問題点、機械加工法あるいは切断法、硬質ビニルの切削機構等については概要が少なくないが、バリ取り用ヤスリに関する研究は見当らない。低速切削の場合、発生する熱の考慮はほとんど問題とはならず、むしろバイト切削の場合に大切な切削角とか逃げ角、ナバエ角等がヤスリにおいては重要であろう。

表1 供試ヤスリの刃先形状 単位 mm

| 項目 | 切削角 | 逃げ角 | 目の深さ | 上目ピッチ | 下目ピッチ | 上目ナバエ角 | 下目ナバエ角 |
|--------------------|--------|--------|-------|-------|-------|--------|--------|
| ヤスリの種類 | | | | | | | |
| プラスチックヤスリ 250mm | 8°43' | 36°18' | 0.403 | 0.292 | 1.125 | 68°44' | 62°10' |
| 鉄工用300mm荒目 | 10°06' | 40°15' | 0.602 | 1.251 | 1.525 | 71°16' | 47°10' |
| タ 中目 | 9°14' | 39°27' | 0.497 | 1.009 | 1.207 | 65°23' | 47°40' |
| タ 細目 | 7°12' | 40°10' | 0.315 | 0.605 | 0.751 | 66°25' | 46°35' |
| タ 油目 | 10°05' | 37°24' | 0.211 | 0.412 | 0.445 | 64°15' | 45°50' |

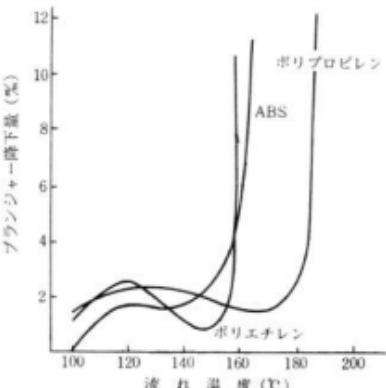


図1 供試樹脂の流れ温度

示す。

2. プラスチックの試験片

ポリエチレン、ポリプロピレン、ABSを手動射出成形機により $10^{\circ} \times 50\text{mm}$ に成型、試験片として使用ノズル、 $1.5^{\circ} \times 3\text{mm}$

射出圧力、 $50 \sim 70\text{kg/cm}^2$

金型温度、 $80 \sim 90^{\circ}\text{C}$

成型温度(シリンダー部)

P E 190°C

P P 210°C

A B S 200°C

高化式フローテスター(ノズル $1^{\circ} \times 1\text{mm}$ 、押出圧 100kg/cm^2)による供試材の流れ温度($^{\circ}\text{C}$) 図1

3. 試験方法

佐々木式細試験機(第1報、第2報に詳細報告)により1,000回ごとの切粉量を測定、1万回切削、又並び角

はヤスリの試験機取付角を変えることによって ±9° 増減した。

■ 実験結果および考察

1. 並び角を増減した場合の切味の変化

図2～4はプラスチック用ヤスリによって切削を行ない、並び角を変えた場合の切味の変化を示したものである。ポリエチレンでは並び角を大きくした方が切味がよく、ポリプロピレン、ABSでは並び角を小さくした方がよく切れる。

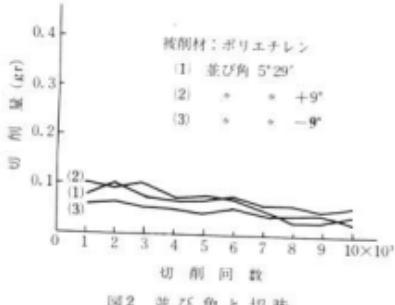


図2 並び角と切味

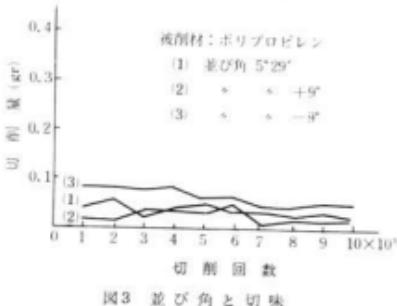


図3 並び角と切味

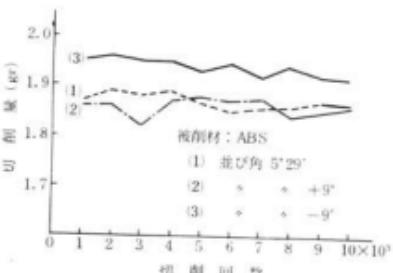


図4 並び角と切味

2. プラスチックの切削性の比較

図5はプラスチック用ヤスリによって、ポリエチレン、ポリプロピレン、ABSの切削性の比較を行なったものである。ABSは比較的よく切れるが、ポリエチレン、ポリプロピレンのごときポリオレフィン系のプラスチックは目つまりが著しく、切粉は静電気を帯びヤスリにまつわりつく。また、切粉形状は、すべてバウダーラー状であり、カールしたものはほとんどない。このことは切削が流れで行なわれているのではなく、剪断で行なわれているとみるべきであろう。

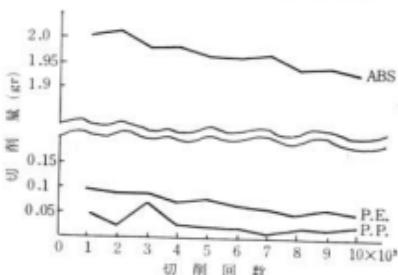


図5 プラスチックの切削性

3. プラスチック用ヤスリと鉄工ヤスリの切削性の比較

図6～8はプラスチック用ヤスリ、鉄工ヤスリ300型平荒目、中目、細目、油目について、それぞれ切削試験を行なったものである。鉄工用荒目、中目はいずれの樹脂についてもプラスチック用ヤスリよりよく切れ、ことにプラスチック用ヤスリではほとんど切削不可能なポリエチレン、ポリプロピレン等も切削可能である。細目、油目はABSが少し切れるだけで、プラスチック用ヤスリより落ちる。これよりして、ピッチの大きい方がプラスチック切削に適しているように思われる。ただしこの場合、必然的に切削面は荒れる。

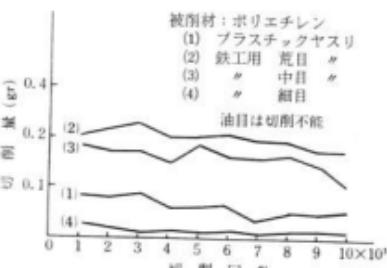


図6 各ヤスリの切削性

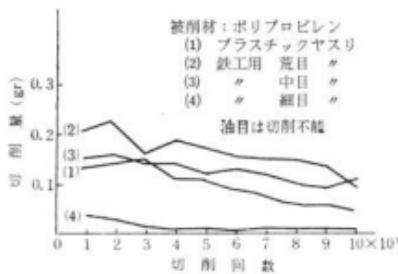


図7 各ヤスリの切削性

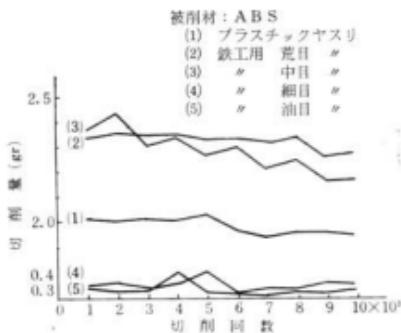


図8 各ヤスリの切削性

IV 結 言

以上、ヤスリの並び角度を増減した場合の切味の変化、およびプラスチック用ヤスリとして市販されているものと、鉄工ヤスリによるプラスチックの切削試験を試みたが、結論として次のことがいえる。

- 現在、プラスチック用として市販されているものより鉄工ヤスリ荒目、中目のごとく、ピッチの大きいものの方が切削面の荒れを度外視すれば、プラスチックの切削に適しているようである。
- プラスチックは種類によってその切削性が著しく異なり、ポリエチレン、ポリプロピレンのようなポリオレフィン系の粘性が大で、静電気を帯びやすいものは、目詰まりが著しく、これらに対しては別の角度から刃先形状等の考慮が払われねばならないと思われる。
- プラスチック切削では並び角度が切味に大きく影響することを認めた。本実験では3種のプラスチックについてのみ試験を行なったが、数少ない実験結果から

はプラスチック用としての最適並び角度を見出すことは困難であった。今後他のプラスチック材料、および各種刃先形状のヤスリについて、試験を行ない最適条件を探求いたしたい。

参 考 文 献

- 小林：プラスチックス 9, 155 (1958)
- 小林・齊藤： タ 9, 41~48 (1958)
- 同 上： タ 10, 28~39 (1959)
- 小林： タ 7, 18~25 (1957)
- 脇・大下： 本報告 No.7 (1960) 64
- 大下： タ No.8 (1962) 1

ヤスリの熱処理に関する研究（第14報）

高炭素鋼のオーステナイト化における 素材組織の影響*

加 場 正 義
石 田 節
横 山 宏 樹

I 緒 言

ヤスリなど耐摩耗工具とてもっともすぐれた切削性を得たせるには、適切な熱処理条件が重要である。ヤスリの熱処理では過共析鋼を A_{c1} 変態点直上の温度より焼入れし、球状化した炭化物をある程残留させ、硬度および耐摩耗性能を向上させる保持時間と焼入れ温度を選定することが重要である。一般に耐摩耗工具としては素材球状化炭化物の大きさを $1 \sim 2 \mu$ の程とし、オーステナイト基地の炭素量を約 0.8% になるよう加熱して、焼入れ後の残存炭化物をできるだけ残留させた時が最もすぐれているといわれている。^{1)~2)} これには素材炭化物の径を $1.5 \sim 2 \mu$ に調整する必要があり、球状化焼なましの実験については当室で別に研究をおこなっている。³⁾

本県特産金属製品であるヤスリもこれらの理想的な熱処理をおこなわなければならない。しかし炭化物の形状、大きさによる素材の焼入れには変態点および変態時間に変化があることは容易に考えられるから、この傾向をまず把握しておくことは重要である。これらの変態点はほかに加熱速度、冷却速度などによって変化する。従来からこれらに関連した素材組織の異なる共析炭素鋼についてのオーステナイト化現象やオーステナイト化の過程の研究^{4)~5)} などがあり、炭化物の分布状態や大きさがオーステナイト化の速度に大きく影響する1つの因子であり、球状化セメントタイトのオーステナイト化の方法と層状バーライトのオーステナイト化の方法は異なるなどといわれている。またマルテンサイト変態はオーステナイト地の炭素濃度により変化することはよく知られているが、炭化物に対してはあまり影響しないと指摘されている。⁶⁾

したがってヤスリ材である高炭素鋼も素材組織の性質による熱処理条件は当然異なり、熱処理歪みや硬さにおよぼすところが大きいがこれらの明確なデーターが見当らずこの必要を感じた。

本実験はこれらの条件を求めるため前処理によって炭化物の形状ならびに大きさの異なる試料についてオーステナイト化開始温度 (A_{c1})、 A_{c1} 化終了温度 (A_{c1f}) を熱膨張計によって測定した。変態点の決定法には磁気的検出器などによる方法などあるが、⁷⁾ 本実験では変態点の遷移の傾向としての比較値の決定であるから絶対的な値ではない。また小試験片によるオーステナイト化の加熱温度および加熱時間と急冷後の硬さの変化を求め、さらに組織差による全膨張の差についても検討した。

II 試料および実験方法

試料は表1に示すような化学成分で、JIS規格のSKS8に相当する直角 6 mmに熱間圧延した材料を表2のよう

表1 素材の化学分析値 (Wt%)

| C | Si | Mn | P | S | Cr | Ni | Cu |
|------|------|------|-------|-------|------|------|------|
| 1.25 | 0.16 | 0.26 | 0.011 | 0.011 | 0.27 | 0.07 | 0.14 |

な前処理をおこなって4種類製作し、その顕微鏡組織を写真1から写真4に示す。試料 S+C の球状化法としてはもっとも径の小さい炭化物の均一分布とするため予備実験で $800 \sim 950^{\circ}\text{C}$ から水冷し、すべて変態点以下の 700°C に再加熱し徐冷した組織のうち 950°C 焼入れ試料がもっとも炭化物が小さく均一に分布しておりその径は $1.5 \sim 2.5 \mu$ であることがわかった。しかし急速に際して試料に被割れの欠陥を生ずるので、 900°C 加熱を採用し球状化の径が $1 \sim 3.5 \mu$ の隕粒の分布を呈した写真1のような組織の試料 S+C として用いた。

焼入試験は $4.7 \phi \times 45$ に仕上げて試験片寸法とし、これらの試料を $750 \sim 1000^{\circ}\text{C}$ のソルトバス中に一定時間浸漬後水冷をおこなった。

熱膨張試験片は $5 \phi \times 80\text{mm}$ に仕上げて、図1のよう

* 1965年2月 日本国語学会中国四国講演大会に発表

表2 試料の前処理、組織およびカタサ

| 試料記号 | 前処理 | 組織 | カタサ (HRC) |
|------|---|------------------|--------------|
| S.C | 900°C(20min.)→W.Q→700°C(3hr)→F.C | 球状炭化物+フェライト | 21 |
| C.P | 950°C(20min.)→F.C | 網状炭化物+粗バーライト | 23 |
| H.R | 760°C(1hr)→F.C→780°C(20min.)→W.Q →600°C(1hr)→A.C | 板球状炭化物+焼もどしソルバイト | 38 |
| R | 1100°C Hot Rolling→A.C | 網状炭化物+微細バーライト | 32 |

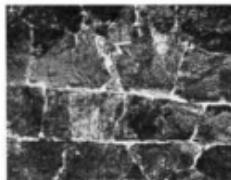
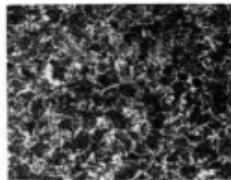
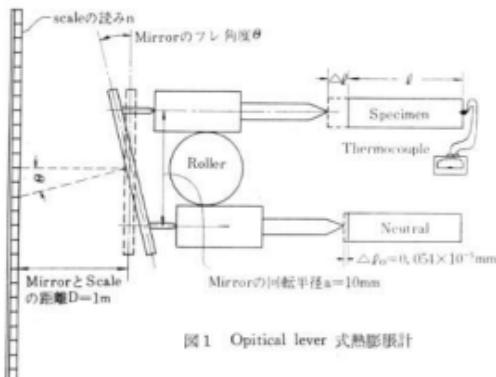
写真1. 試料S.C, 球状炭化物
+フェライト, ×400写真2. 試料C.P, 網状炭化物
+粗バーライト, ×400写真3. 試料H.R, 板球状炭化物
+焼もどしソルバイト, ×400写真4. 試料R, 網状炭化物
+微細バーライト, ×400

図1 Optitical lever 式熱膨脹計

な原理による光テコ式熱膨脹計により微細な伸びを鏡のフレームに従って拡大し読み取るものである。標準棒としては常温から1000°Cまで線膨脹係数 0.054×10^{-5} の石英棒を使用し、加熱は真空 (10^{-3} mmHg) 中でおこない電流を6 Aに一定し、838°Cからすべて空冷した。また加熱時の200~800°Cでの全膨脹 Δl をつぎの式によって計算した。 $\Delta l = a\pi/2D + \Delta l_0$, $\Delta l_0 = l/(5.4 \times 10^{-7}t)$, a はミラーの回転半径で10mm, D はミラーとスケールの距離で1 mに調節し、試料の伸びと石英ニュートラルの伸びの差を観測するので各温度における石英棒の膨脹 5.4×10^{-7} を加算補正した。

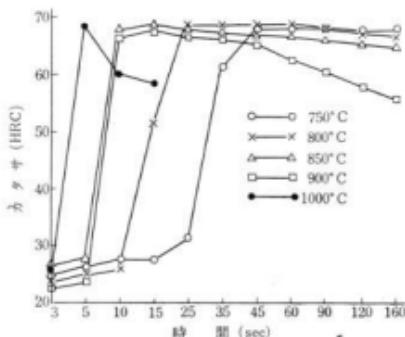


図2 球状化試料の各温度と浸漬時間によるカタサの変化

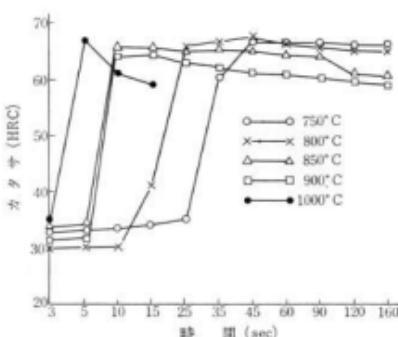


図3 粗パーライト試料の各温度と浸漬時間によるカタサの変化

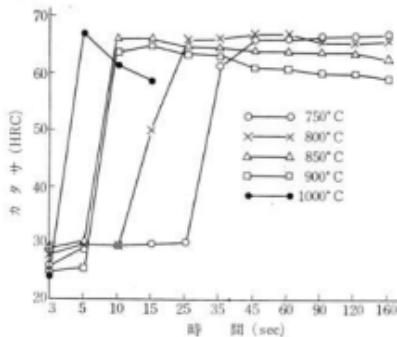


図4 焼入焼もどし試料の各温度と浸漬時間によるカタサの変化

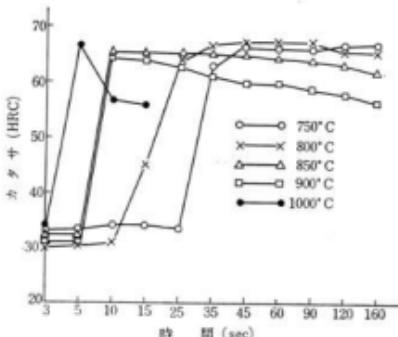


図5 熱間圧延試料の各温度と浸漬時間によるカタサの変化

■ 実験結果および考察

1. 硬さ変化

おのおのが加熱温度における保持時間と急冷後の硬さ変化の関係を素材組織別に図2から図5に示す。これらの結果からは加熱温度750°Cでは約45Sec附近で、800°Cでは25Sec, 850°C, 900°Cでは10Sec, 1000°Cでは5Sec附近で各試料ともオーステナイト化し急冷により試料は硬化することが知られる。また各試料とも高温加熱では浸漬時間とともに順次硬さは低下しており、試料S・Cは850°C以下の加熱温度では保持時間によるカタサの減少度が少なく焼入感度性は安定しているようにうかがわれる。

試料H・Rは前処理加熱で炭化物が固溶されたのち焼もどしにより微細に析出しており、さらに加熱され大部分の炭化物が固溶されて焼入れ性も増大し硬さも多少増

加の傾向を示しているようである。素材カタサから試料S・CおよびC・Pはオーステナイト化しない保持時間ではわずかの硬化を示し、試料はH・R, Rは逆に焼もどし現象を呈し軟化を現わしている。なお焼入実験における加熱時間と硬度の関係は組織差によるオーステナイト化の速さの判定をすることは困難であった。

2. Ac_1 , Ac_{1f} 変態点および Δt の値

異なる試料4種類について光テコ式読取熱膨脹計で Ac_1 化温度および Ac_{1f} 変態温度の測定した結果を表2に示す。加熱速度は各試料とも $34^{\circ}\text{C}/60\text{sec}$ とみなしてよく、 Ac_1 化は試料H・Rが最も早くついで試料R, S・C, C・Pの順に早く変態し、 Ac_{1f} 温度もこれに準じて終了しており、試料R, S・Cの差はほとんどないことがわかる。写真1~4に示す素材組織から試料H・Rは調質組織であり、試料Rは用熱からなり冷却が早く微細パーライト組織であることから、炭化物が小さい程 Ac_1

表2 素材組織による A_{C1} , A_{C1f} 変態点の変化

| 試料 | A_{C1} (°C) | A_{C1f} (°C) | 平均加熱速度 (H.V.A = °C/60Sec) |
|-----|------------------|-------------------|------------------------------|
| S・C | 752 | 769 | 34.2 |
| C・P | 763 | 790 | 33.8 |
| H・R | 748 | 773 | 33.9 |
| R | 751 | 767 | 34.1 |

化の早い傾向にある。すなわち、炭化物の球状化として試料S・C, H・Rのうち、微細に分布した炭化物の試料H・Rの A_{C1} 化が早く、バーライト型としての試料C・P, Rではバーライトラメラおよび網状炭化物の小さいRが著しく A_{C1} 化が早く、 A_{C1f} 湿度もこれに準じている。試料H・R, Rの A_{C1} 化の速さは試料H・Rが早くその差はわずかである。

各温度における全膨脹 ΔL は図6に示すように各温度において試料H・Rの伸びが大きく試料C・Pがもっとも小さくなっている。これはやはり炭化物の直径と大きな巾を持つ網状炭化物の影響と思われる。すなわち、伸びに対して試料C・Pの網状炭化物は抵抗的に働くことが考えられる。また各試料とも温度上昇とともに大きくなり 700°C からの膨脹はオーステナイト変態による収縮に

よりやや低下を示している。各温度までの平均線膨脹係数を算出した結果は低温側での値は小さく算出された。これは試料温度が炉内温度より遅れていることを示しており約 600°C 附近から一般的な線膨脹係数 α の値を示した。1例として、常温からつぎの各温度までの線膨脹係数、 $\alpha = \Delta L/L(t^2 - t)$ によって算出した試料S・Cの線膨脹係数の値はつぎのようになる。 $618^{\circ}\text{C} : 12.68$, $718^{\circ}\text{C} : 13.02$, $818^{\circ}\text{C} : 12.89$ 。また試料C・Pでは $618^{\circ}\text{C} : 9.92$, $718^{\circ}\text{C} : 12.43$, $818^{\circ}\text{C} : 12.41$ となる。

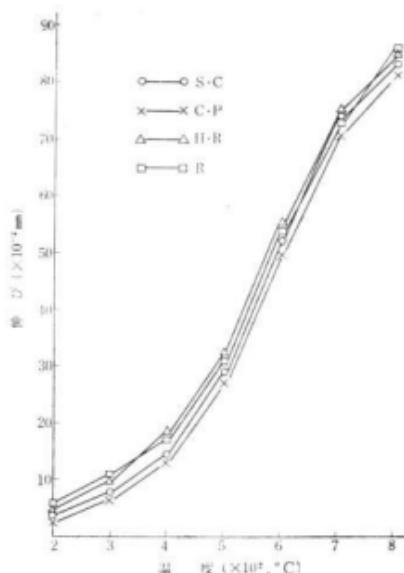
IV 総括

高炭素鋼の素材組織の異なる試料について焼入れ実験ならびに熱膨脹計によって各変態点など調査した結果つぎのことわかった。

- (1) 異なる素材組織を各温度でオーステナイト急冷後のカタサ変化からは調質試料がカタサが幾分高いがその差はわずかである。 850°C 以上の加熱温度での保持時間10Sec以後は順次硬さが著しく低下し、球状化組織の試料は加熱温度、保持時間に対してカタサの減少率が少なく、安定している。素材組織別による A_{C1} 化の速さの傾向は焼入カタサ実験では明確に判定し難いことがわかった。
 - (2) 热膨脹計による A_{C1} 化および A_{C1f} は調質した試料が最も早く、極く粗いバーライト組織が最も速い。
 - (3) 各温度における全膨脹は素材組織により変化し、調質試料が大きくついで圧延材、球状化組織、粗バーライト組織の順に伸びる傾向がある。
- おわりに本実験を行うにあたり貴重なご助言をいただいた広島大学精密工学科教授武井英雄先生ならびに本実験をおこなうにあたり、指導をいただいた同学科の大森助教授に厚くお礼を申上げます。

文 献

- 1) 結城: 金属材料, Vol.2, No.1 (1962), 50
- 2) 山中, 西村: 大阪総合科学研究所報告 (1962), 68
- 3) 石田, 菊山: 本報告 No. 10 (1965), 「ヤスリの熱処理に関する研究 (第17報)」
- 4) 美馬, 堀: 金属学会誌 24, (1960), 805
- 5) 大和久, 赤堀: 金属学会誌 26, (1960), 518, 25, (1960), 515
- 6) 国本, 小高: 金属学会誌 9, (1952), 684
- 7) W.O. Binder: Metal Progress 66 (1954), 166

図6 各温度における全膨脹 (ΔL)

ヤスリの熱処理に関する研究(第15報)

高炭素鋼のオーステナイト化の速度におよぼす
素材炭化物の影響*

加 場 正 義
石 田 節
横 山 宏 樹

I 緒 言

第14報でヤスリの素材であるJIS規格のSKS8に相当する材料について素材の炭化物の大きさや分布状態による A_{C1} 変態点の速度について光テコ式熱膨脹計によってその結果を報告した。素材の炭化物の形状により A_{C1} 変態に速度があり、焼入れ実験では最高のカタサを得るには焼入温度範囲内の低温側で加热保持することが必要であり、また素材の炭化物を球状化処理した試料は加熱温度に対してかなり安定していることがわかった。

さらに本報告では佐藤式熱膨脹自記装置および電子顕微鏡組織から、なおこれらの傾向を確認し、ヤスリ材の素材組織による熱処理の指針を得、さらに素材の遊離炭化物の分布状態や焼入れ後の残留炭化物の関係などの検討をおこなった。

素材組織の異なるオーステナイト化の変化は共析鋼、亜共析鋼などの全炭素量の相異によるオーステナイト化では変化がなく組織差による変化があることについて指

摘りされているが、前14報での高炭素鋼では炭化物の形状による変化があり熱処理条件の選定には充分な注意を要することがわかった。さらに耐摩耗工具としては素材炭化物の形状分布と焼入後の残留炭化物の形状など知る必要がある。ヤスリの製作では各メーカーで球状化処理のうち焼入れするのが普通であり、前14報の素材組合はか工業的な球状化なまし法による素材組織として760°Cで炉冷し炭化物がセミ球状化分布をした組織についても比較した。

II 試料および実験方法

本実験に用いた試料は第14報と同試材でその化学成分

表1

| C | Si | Mn | P | S | Cr | Ni | Cv |
|------|------|------|-------|-------|------|------|------|
| 1.25 | 0.16 | 0.26 | 0.011 | 0.011 | 0.27 | 0.07 | 0.14 |

を表1に示す。素材の前処理方法組織およびカタサを表2に示す。試験片寸法としては5φ×70mmに仕上げた。これらの素材の電子顕微鏡組織は写真1～写真5に示す通

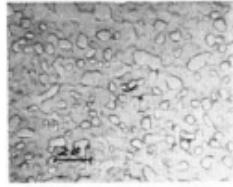
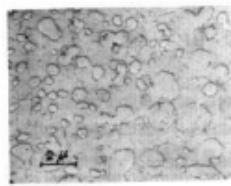
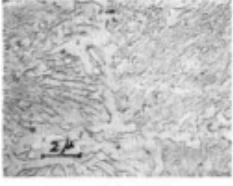
表2 試片の前処理、組織ならびにカタサ

| 記号 | 前処理 | 組織 | カタサ(HRC) |
|-------|--|------------------|----------|
| S.C | 900°C(20min)→W.Q→700°C(3hr)→F.C | 完全球状化炭化物+フェライト | 21 |
| C.P | 950°C(20min)→F.C | 網状炭化物+粗バーライト | 23 |
| S.S.C | 760°C(1hr)→F.C | 不完全球状化炭化物+フェライト | 22 |
| H.R | 760°C(1hr)→F.C→780°C(20min) →W.Q→600°C(1hr)→A.C | 球状化炭化物+焼もどしソルバイト | 38 |
| R | 1100°C Hot Rolling→A.C | 網状炭化物+微細バーライト | 32 |

り炭化物直径の大きさや層状炭化物の間隔にも大きな変化がみられ、球状化炭化物の試料ではすべて混粒である。これらの試片について佐藤式熱膨脹自記装置により A_{C1} 、 A_{C1f} およびMn点、加热速度ならびに変態時間

を測定した。測定方法は1mm方眼紙に膨脹、収縮を記録させて加熱時の試料温度を横軸に2mmおきに読んだ。²⁾除加熱の方法としては試料を設置後常温から加熱条件を

* 1965年2月日本金属学会中国四国講演大会に発表

写真1 S・C($\times 4000$)写真2 C・P($\times 4000$)写真3 S・S・C($\times 4000$)写真4 H・R($\times 4000$)写真5 R($\times 4000$)

一定にするため終始炉電流を7Aに一定し、急速加熱法としては炉内温度850°Cに保持した炉内に試料を挿入し温度が再び上昇し始めで炉電流7Aに一定して加熱した。冷却はオーステナイト化終了後試料温度838°C(Ac₁f変態点後、約5min保持となる)からすべて攪拌水中に急冷してマルティサイト変態に伴う膨張位置を記録させた。

実験結果および考察

1. 膨脹試験

常温からの除加熱および冷却における膨脹曲線の1例は図1に示すように各試料とも α -Fe \rightarrow γ -Feの変化による収縮およびマルテンサイト変態に伴う膨脹が明確に記録されている。

つぎに各試料について3回実験を行い、求めた曲線から測定した各変態点の平均値を表3に示す。これらの表

からはオーステナイト化開始温度Ac₁、オーステナイト化終了温度Ac_{1f}および変態時間はすべて試料H・Rが最も速くついで試料S・C、S・S・C、R、C・Pとなるが、試料S・C、S・S・C、Rの差はわづかである。この傾向はやはり素材の径の大きい球状化物あるいはバーライトのラメラの厚さに影響されているようである試料H・RはAc₁、Ac_{1f}、Ms点とも低温に現われたAc₁化の終了時間がとくに短いことなど第14報の結果と一致する。これは網状炭化物の山およびバーライトラメラの厚さの相異による炭素のオーステナイトへの拡散速度がオーステナイト成長速度に大きく影響していると推定してよいだろう。^{3), 4)}

Ms点は球状炭化物の径、バーライトラメラ厚さにはあまり影響されず試料Rのようにとくに低いことからオーステナイト地の炭素固溶量が増加しMs点が低下したとおもわれる。すなわち、球状炭化物と網状バーライト組織ではMs点に差の生ずるのは、前者は炭化物の形が

表3 除加熱による各試料の変態点および加熱速度の測定値

| 試料 | Ac ₁ 化温度(°C) | Ac _{1f} 温度(°C) | 平均加熱速度(°C/60sec) | オーステナイト変態時間(sec) | Ms点(°C) |
|-------|-------------------------|-------------------------|------------------|------------------|---------|
| S・C | 738 | 761 | 30.0 | 242 | 249 |
| C・P | 742 | 771 | 29.7 | 292 | 242 |
| S・S・C | 739 | 755 | 31.1 | 308 | 236 |
| H・R | 732 | 758 | 31.2 | 128 | 232 |
| R | 741 | 768 | 29.5 | 368 | 207 |

表4 急速加熱による変態点および変態時間

| 試料 | Ac ₁ 化温度(°C) | Ac _{1f} 温度(°C) | オーステナイト変態時間(sec) |
|-------|-------------------------|-------------------------|------------------|
| S・C | 796 | 826 | 172 |
| C・P | 798 | 831 | 182 |
| S・S・C | 791 | 818 | 145 |
| H・R | 784 | 814 | 128 |
| R | 795 | 818 | 162 |

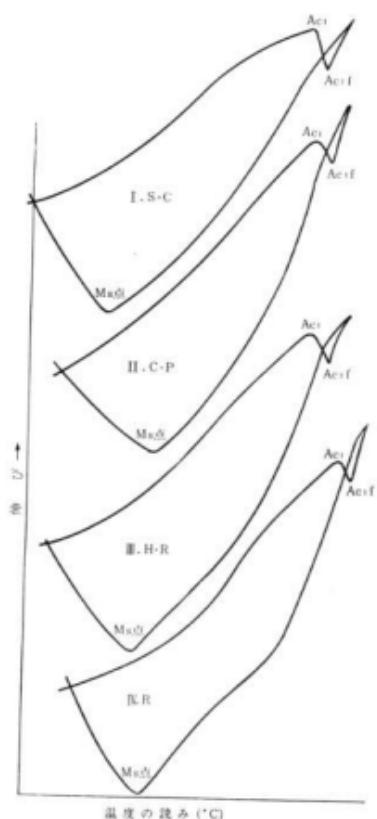


図1 各試料における温度と膨張収縮曲線

球状で存在し、後者における板状炭化物にくらべて単位体積当たりの表面積が小であるために、加熱温度における炭化物の溶解速度がおそく、したがってオーステナイト地の固溶炭素量が少く、Ms点が高く現われるものと考えられる。

850°Cに保った炉中に試料を挿入して加熱速度を早くした場合の測定値を表4に示す。各変態点とも常温からの加熱と同様な傾向を示し Ac_1 , Ac_{1f} はともに、加熱速度が早くなるため約50°C高温側に現われている。急速加熱については古くから多くの研究^{5), 6), 7)}があり急速に加熱することにより加熱速度が拡散速度より大きいことから Ac_1 , Ac_{1f} とも上昇すると考えてよいだろう。

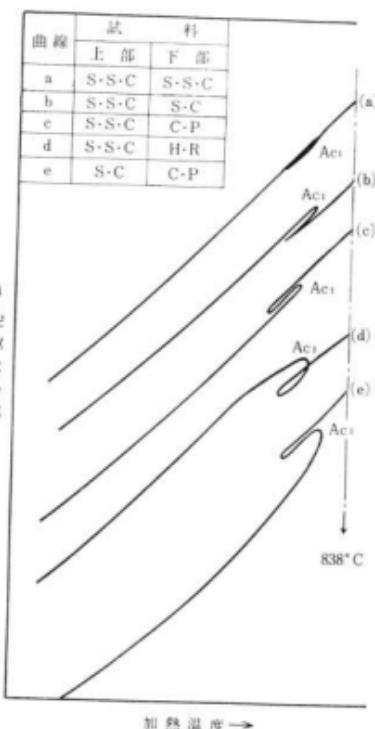


図2 異なる上・下試料の加熱時における変態速度曲線

異なる素材組試料を同時に設置して得た加熱曲線が図2で表3の Ac_1 变態の遅延を確認したものである。記録装置における膨張の場合上部試料が下向垂直ベクトルを画き、下部試料は右向き直角ベクトルとなり両者合成して画かれたものが加熱曲線となり、試料が収縮する場合にはまったく逆向きベクトルを画く。このことからこれらの加熱曲線上の Ac_1 点における反曲点が下向きの場合下部試料、上向きの場合上部試料の Ac_1 化が早いことを指示している。曲線(a)は記録装置の正確さをみたもので上部、下部試料とも試料S-S-Cで収縮膨張のベクトル差はない、ほとんど一直線になり同時に変態していることがわかる。曲線(b)は Ac_1 が下向きとなり、下部試料S-Cの Ac_1 化が試料S-S-Cよりもや早く始ったことを示し、(c)は Ac_1 が上向きとなり試料C-PよりS-S-Cが早く変態をしている。同様に曲線(d), (e)はH-R, S-Cの Ac_1 化が早くその差はわづか大きいこ

とを示して表3の結果とよく一致している。

2. 電子顕微鏡写真

焼入れ後の残留炭化物または炭化物の大きさ、分布状態を写真6～13にレプリカ法によった電子顕微鏡組織を倍率4000倍で示した。写真6～9は除加熱した試料を838°Cから水冷した組織で、素材炭化物の量にくらべて相当量溶解しているのがわかる。各試料とも $\gamma + Fe_3C$ の共存領域からの焼入れではあるが、 Ac_1 化終了後約5min

の保持であるから相当量の炭化物が溶解しており残留炭化物は微細に均一分布しているのが現型的であるがやや溶け込み過ぎであることがわかる。

球状炭化物組織のオーステナイト化はフェライトとセメンタイト境界附近からオーステナイト成長が進行し、バーライト組織ではバーライトコロニーの境界からおこなわれている。³⁾したがって試料C・PとS・CまたはS・S・Cでは Ac_1 化開始温度は、当然試料C・Pは溶

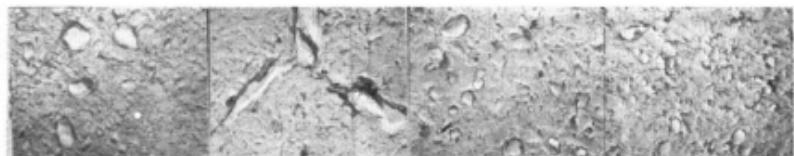


写真6 S.C. 除加熱
(×4000)

写真7 C.P. 除加熱
(×4000)

写真8 S.S.C. 除加熱
(×4000)

写真9 H.R. 除加熱
(×4000)

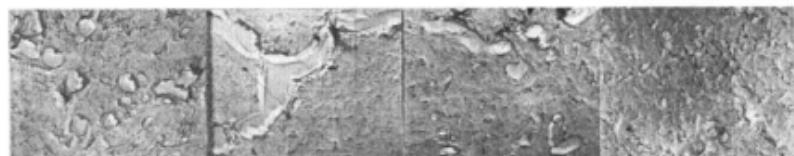


写真10 S.C. 急加熱
(×4000)

写真11 C.P. 急加熱
(×4000)

写真12 S.S.C. 急加熱
(×4000)

写真13 H.R. 急加熱
(×4000)

解に際して単位体積当りの表面積が大きく、早いことが推論されるが、しかし本実験ではこの Ac_1 化がもっとも遅い。また試料C・Pの変態時間も著しく長い。これは写真2、写真7から著しく巾の大きい網状炭化物の溶解時間がかかるものとおもわれる。すなわち、試料C・Pにおけるバーライト部のオーステナイト反応は早いがなお大きい網状セメンタイトがある程度溶解して Ac_{1f} 変態点に達すると考えられる。写真10～13は急速加熱した焼入れ試料の組織で残留炭化物は除加熱にくらべ溶解が十分でなく大きい。しかし Ac_1 化の早いほど残留炭化物の大きさが小さいことがわかる。写真9、13のように試料H・Rの残留炭化物の形状、分布は残留した球状炭化物が均一していることで理想的であるといえる。

炭化物の球状型として試料S・C、S・S・C、H・R、バーライト型として試料C・P、Rについて、主に Ac_1 化の遅速について研究したが、総じて、球状化型では他の小さい試料H・Rが、またバーライトラメラーの小さい試料Rの Ac_1 化が早い。球状化型の試料S・CとS・S・Cはほとんどその差は認められないなどの傾向を示した。

IV 総 括

高炭素鋼の Ac_1 化開始温度および終了温度は、主に球状炭化物の径、バーライトラメラーの厚さ、網状炭化物の巾によって影響され、球状炭化物の形態の小さい程 Ac_1 化は早く、極く除冷された粗バーライト組織ではオーステナイト粒界に集積された網状炭化物に影響されてもっとも Ac_1 化がおそくなる。

- (1) 急速加熱した場合も除加熱と同様の遅速を示し、 Ac_1 、 Ac_{1f} 変態点はいずれも約50°C高張側に移動する。
- (2) Ms 点の変化としては炭化物の形状大きさによる影響はみられず、圧延鋼材、調質した素材のようにオーステナイトへの炭素固溶量が増大すると Ms 点が著しく低下する。

- (3) 焼入れ後の残留炭化物の形状分布は焼入れ前の炭化物の形状にしたがって溶解量が変化する。

おわりに本実験を行なうにあたり試料の提供をいただいた山陽鉄製作所に厚くお礼を申上げます。

文 献

- 1) 大和久, 飯島: 日本国金属学会誌, 18, (1957), 207.
- 2) ASM Metals Hand Book:(1948), 173.
- 3) 岡本, 小高: 日本国金属学会誌, 9, (1952), 684.
- 4) D. J. Blikweld and R.C. Hess: Metal Progress, 70(1956), 178.
- 5) 井口: 早大工学研究会報1(1952), 3
- 6) 加賀: 本報告 No.9(1963), 28
- 7) 作井: 金属, Vol.30, No.2(1960), 16
- 8) B.Zakharav : Heat treatment of Metals, 32.

ヤスリの熱処理に関する研究(第16報)

高炭素鋼のショミニーライン曲線について

加 場 正 義

I. 緒 言

鋼の焼入において製品の表面からどの程度の硬化層の深さが得られるかは鋼の焼入性によって表示されていることはよく知られている。すなわち、鋼種によって焼入カタサは独自のカタサを持ち、焼入れや調質によって均一な所定の金属組織状態になるか、また硬化深度が深いか浅いかということはその鋼のオーステナイトの変態速度によるものであり、これが鋼の焼入能力。すなわち焼入性を支配するものである。

鋼の焼入性を検討するためには熱処理した鋼材の断面の硬度分布によるU曲線の検討や、JominyおよびBoegeholdが開発した丸棒試験片の一端冷却法による硬化曲線の調査を一般におこなっている。その他焼入性における冷却条件、鋼の化学成分、結晶粒度および寸法形状による質量効果などの影響も一般に重要である。しかし鋼を熱処理する場合その都度これらの条件を調べるのは非常に手数がかかり、可能な限り図表を用いて実験の簡素化が試みられるのが工業的でありこれらに関する多くの提案や測定結果が得られている。^{(1)～(13)} これらの焼入硬度に関する硬度分布や冷却状況を示す曲線、換算図表など総称したもののが焼入特性曲線であり、もっとも代表的なものがショミニーライン曲線である。

本実験ではヤスリ鋼の基礎研究の1つとして試作した特殊ショミニーライン試験装置の性能調査、素材の遊離炭化物の大きさや分布状態が焼入性にどんな影響を示すかなどを調査したものである。

II. 試料および実験

試験片としてはJIS規格SKS8に相当するヤスリ材でその化学成分を表1に示し、前処理として本報告「ヤスリの熱処理に関する研究 第14報 表2」の(1)試料S.C(微細球状化物)、(2)試料C.P(粗バーライト状化物)および「ヤスリの熱処理に関する研究第15報」の(3)試料S.S.C(セミ球状化物)の3種類を使用した。試片の寸法は圧延素材寸法関係から図1のような特殊寸法にした。したがって試験装置

表1 試験片の化学分析成分 (Wt%)

| C | Si | Mn | P | S | Cr | V | Cu | Ni |
|------|------|------|-------|-------|------|------|------|------|
| 1.21 | 0.14 | 0.29 | 0.012 | 0.010 | 0.30 | 0.05 | 0.11 | 0.07 |

はASTM Specification A255—48T.14⁽¹⁴⁾～⁽¹⁶⁾による特殊試験棒のショミニーライン焼入装置により製作しこの装置の概略を図2に示す。

試験方法はJIS G0561(1956)で定められているつぎの方法⁽¹⁷⁾に準じておこなった。すなわち焼入温度800°Cに40 minで昇温し、20 min保持し4 sec間で装置に設置し冷却水でただちに冷却した。冷却後は試片全長にわたり0.4mmの厚さだけ180°対面を研磨し平行面を

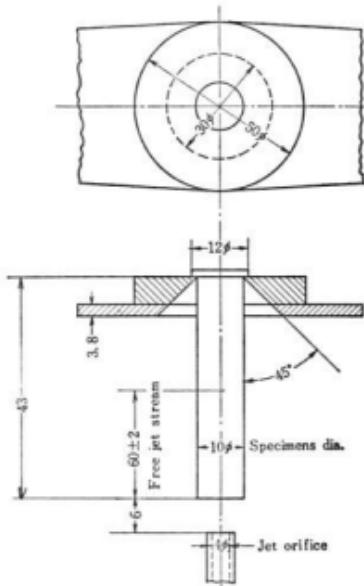


図1 試験棒および保持装置の寸法

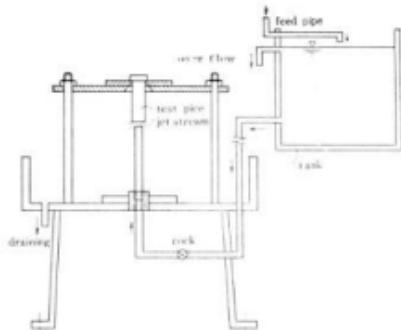


図2 ジョミニー試験装置の概要

作り、研磨熱による組織変化の検出を5% Nitalで確認し、焼入端から5mm間隔にロックウェルCカタサ計で測定した。カタサが急激に変化する部分はこれよりせまい2mm間隔で測定し硬化分布をあきらかにし、さらに検鏡によって焼入性に関する組織変化を調査した。

III. 結果および考察

各試験片における水冷端からのカタサ変化を図3に示す。また硬化深さすなわち焼入れ端から100%1次トルースサイトになるまでの距離および冷却端から3.5mmのところのカタサを表したものを見表2に示す。これらの結果

表2 硬化深さおよびカタサ表示

| 試料 | 硬化深さ(mm) | 冷却端から3.5mmにおける表示 |
|-------|----------|-----------------------------|
| C.P | 4.3 | J3.5mm=H ₁ C52.8 |
| S.C | 3.6 | J3.5mm=H ₁ C50.8 |
| S.S.C | 3.7 | J3.5mm=H ₁ C51.6 |

果から試料C.Pが硬化深さが大きく試料S.C., S.S.C.とはほとんど差がない。

高炭素工具鋼について焼入性におよぼす素材の遊離炭化物の分布形状の影響については、素材遊離炭化物の粒度が小さく密に分布している場合、再加熱時のオーステナイト結晶粒の成長は防止されて、ついで冷却時にバーライト変態の核となり変態を助長して硬化深度が浅くなつたものと思われる¹⁸⁾。また冷却に際して残留球状化炭化物の周囲のオーステナイトからの析出によって炭素濃度が容易に減少し急激に低濃度となり、この周囲のオーステナイトの上臨界冷却速度はオーステナイト結晶粒のそれよりはるかに大きいことがこれらの現象に大きく影響されているように考えられる。これらのこととは本報告

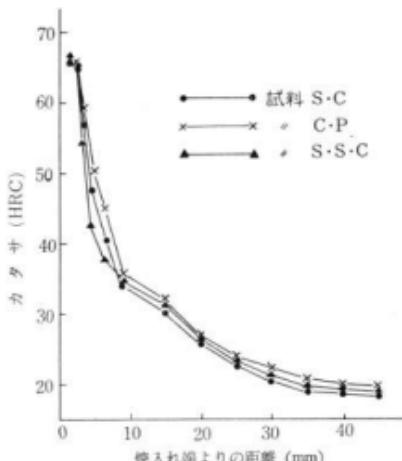


図3 ジョミニー曲線

「ヤスリの熱処理に関する研究第14報」の写真1~2からバーライト変態の核発生速度が試料S.C.が大で試料C.P.は小さいことがよく観察される。

冷却後の最高カタサはいずれも約1.5mm附近でカタサ H₁C66 を示し以後急激に低下しているのが目立つ。これは冷却端からの熱伝導により次第に冷却された温度勾配が生じるのが一般に望ましいが、本実験では標準試験片径25φに対して本試験片は10φであり、実験室温5°Cなどの条件における静止空気冷却速度による冷却効果によるものと考えられる。これはつぎのような報告^{19), 20)}によても推察される。すなわち、ジョミニー試験では試験片長さの100mmを700mmにしても、また水温を変化させても、噴水口の径を大きくしても、噴水自由高さを25~500mmに変えて、噴水口と試験端面間の距離を小さくしても大きくしてもジョミニー試験には著しい影響はないとい報告されている。

なお、本実験は試験装置の性能について研究を主眼にしたため試験片が少數であり、これらの試料についてさらに焼入性の関係を確認し、加熱速度および焼入温度などの影響も引続いて明らかにする予定である。

IV. 総 括

特殊ジョミニー試験装置を製作し、1.21%C鋼の素材組織を変化させて、ジョミニー試験を行った結果はつぎの通りである。

(1) 烧入性と素材の遊離炭化物の関係としては球状炭化物の素材は焼入性がわるく、あらいバーライト組織は焼入性がよい。

(2) 試験片の冷却端からの急激なカタサ低下は静止空気の冷却効果などにより標準試験棒による一端冷却曲線とはわざか異なる。

おわりに試験装置の製作に協力いただいた機械科南良研究員にお礼申上げる。

文 献

- 1) 日本工業標準調査会：機械構造用炭素鋼と構造用合金鋼
- 2) 日本工業標準調査会：工具鋼（解説付）
- 3) 日本鉄鋼協会：鋼の熱処理(1957), 36
- 4) 金属熱処理便覧：(1961), 94
- 5) 津谷：日本金属学会誌22(1958), 497
- 6) 黒田：熱処理 Vol. 1, No. 3 (1961), 165, vol. 1 No.4 (1961), 212, Vol. 1, No. 5 (1961), 285.
- 7) L. F. Eklom : Metal Progress 48 (1948), 673.
- 8) E. H. Bucknall and W. Steven : Metal Progress, 57 (1949), 492.
- 9) W. W. Austin : Metal Progress, 66 (1954), 174.
- 10) J. W. W. Sullivar : Metal Progress, 64 (1953), 91.
- 11) 大和久：金属, Vol. 28, No. 8 (1958), 601, Vol. 28, No. 9 (1958), 704.
- 12) 隆水：金属材料 Vol. 1, No. 1 (1965), 117, Vol. 5, No. 2 (1965), 111.
- 13) 石田, 加場：本報告ノート No. 10 (1965)
- 14) ASTM STANDARDS : Requirement for Specific Purposes (1952), 571.
- 15) METALS HANDBOOK : (1948), 489.
- 16) SAE HANDBOOK : (1965), 141.
- 17) 日本規格協会：J I S 鉄鋼ハンドブック (1963), 131.
- 18) 鷹沢：日本金属学会誌 Vol. 18, No.7 (1954), 443.
- 19) 田中：熱処理 5月セミナー(1963), 3.
- 20) 三橋：鉄と鋼 Vol. 38, No. 9 (1952), 693.

ヤスリの熱処理に関する研究 (第17報)

圧延比の異なるヤスリ鋼の焼ナマシについて

石田 荘山 信行

I 緒言

切削工具としてヤスリに要求される性能の主なるものとしては切れ味とその耐久力である。このうち切れ味は主としてヤスリの目の形状に影響され、その耐久力は素材中の炭化物の形状大きさおよび分布状態に影響される。切削工具の耐久力を向上させるには特に素材中の炭化物を微細に均一分布させることが第一条件であるため、ヤスリ製造工場においても圧延された素材に対し球状化焼ナマシ法を採用している。この球状化焼ナマシの研究については本報告でも従来多くの研究がおこなわれており⁽¹⁾、業者に対する技術指導の資料としているが、組ヤスリ、両刃ヤスリ、鉄工ヤスリなどヤスリの大きさがことなる場合その球状化焼ナマシ方法が各工場で色々とことなり、一般にいつて比較的圧延比の大きい組ヤスリのような小さい素材では比較的低温度で、圧延比の小さい鉄工ヤスリのように大きい素材では比較的高温度で行なわれているようである。このことは圧延比の大きな素材と圧延比の小さな素材では、その素材組織がことなるため球状化焼ナマシの条件がことなってくるものと考えられるので、本研究では圧延比のことなる素材すなわち圧延後の組織のことなる、大小のヤスリ素材に対し球状化焼ナマシ条件について研究をおこなつた。

II 実験方法

1. 試料

ヤスリ素材はインゴットを一般に圧延加工して組ヤスリ用、両刃ヤスリ用および鉄工ヤスリ用などと種々な断面形状のものが製作されているので本研究では、長さ800mm、頭部径230mm、底部径190mmのインゴットを圧延して圧延比すなわち素材断面積のことなる150mm丸ヤスリ(H_RC31)、300mm、丸ヤスリ(H_RC33)、250mm平ヤスリ(H_RC33)、300mm平ヤスリ(H_RC36)について実験をおこなった。実験に使用した試料の形状は表1にしめすようなもので、これら試料の化学組成は表2にしめす。

表1 試料の形状

| 試料記号 | 試料の呼称 | 試料の大きさ (mm) | 断面積比 |
|------|------------|----------------|------|
| A | 150mm 丸ヤスリ | 6 φ × 15 | 1 |
| B | 300mm 丸ヤスリ | 12.5 φ × 15 | 4.4 |
| C | 250mm 平ヤスリ | 6.5 × 25 × 15 | 5.8 |
| D | 300mm 平ヤスリ | 7.5 × 30 × 15 | 8 |

表2 試料の化学成分(%)

| 試料記号 | C | Si | Mn | P | S | Cr |
|------|------|------|------|-------|-------|------|
| A | 1.25 | 0.16 | 0.26 | 0.011 | 0.011 | 0.27 |
| B | 1.21 | 0.14 | 0.29 | 0.012 | 0.010 | 0.30 |
| C | 1.24 | 0.15 | 0.30 | 0.016 | 0.018 | 0.31 |
| D | 1.29 | 0.12 | 0.28 | 0.013 | 0.014 | 0.45 |

表1より150mm丸ヤスリは300mm平ヤスリにくらべて断面積が約4倍であるからそれだけ圧延加工はよく行なわれている。また表2によりこれらの試料はJIS, SKS 8に近似した鋼種である。

2. 実験方法

製造工場では素材のAc₁点以上の温度で種々な方法によつて球状化焼ナマシをおこなっているが、本実験では素材の圧延の差による組織差が球状化焼ナマシの条件にどのように影響するかを研究することが主目的のため一応前記4種類の試料にたいし、表3にしめすような温度ならびに保持時間により等温球状化焼ナマシをおこなつた。ただし300mm平ヤスリのみは700°Cで1時間および2時間の焼ナマシ実験を加えた。

表3 球状化焼ナマシ条件

| | | |
|--------|-----|--------------------|
| 温度(°C) | 700 | 725, 750, 775, 800 |
| 時間(hr) | 4.8 | 1, 2, 4 |

焼ナマシ炉は3.2KW箱型電気炉を使用し、炉を焼ナマシ指定温度にたもち、裸のままの試料を炉中に装入し試料が炉温と等しくなってから指定の時間保持したのち炉冷した。

焼ナマシ後の試料については、焼ナマシカタサおよび球状化組織の状況について調査した。

実験結果および考察

1. 焼ナマシカタサ

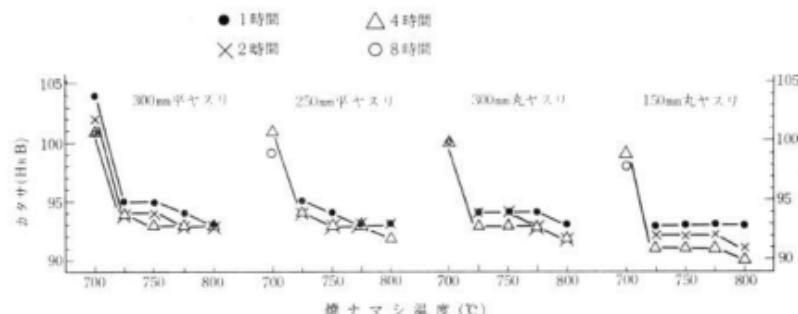


図 1 焼ナマシとカタサと温度の関係

化は低温度でおこなわれているが、圧延比の小さい 300 mm 平ヤスリ材の軟化はやや高温度側にうつっていることが知られる。のことから一般に圧延のよくきいている素材は軟化しやすいことがいえ、焼ナマシ温度も低目でよいことが推察できる。またヤスリ製造工場で使用されている焼ナマシカタサとしては一般に粗ヤスリおよび両刃ヤスリなど比較的小さいヤスリでは約 HvB94~97, 鉄工ヤスリなどの大きいヤスリでは約 HvB90~93 位が使用されているので、焼ナマシカタサのみからいえば 150 mm 丸材では焼ナマシ温度は 725°C 以上で保持時間 1 時間以上がよく、300 mm 丸材では 725°C 以上で 2 時間以上、250 mm 平材では 750°C 以上で 2 時間以上、300 mm 平材では 775°C 以上で 2 時間以上がよいと思われる。

2. 焼ナマシ組織

ヤスリのような工具鋼の球状化焼ナマシとしては炭化物はできるだけ小さく、しかも均一分布しているものが多いといわれているが、本実験では広範囲な温度および時間で球状化焼ナマシを行なったため、球状化焼ナマシ組織に種々なものを作りたので、これら組織のタイプを大別して図 2 に示す代表的な組織の型をきめ、実際の組織をこの型により判定した。図 2 において A 型組織は圧延材の組織で B, C, D, E, F 型組織は完全球状化に近い組織を示す。ヤスリの製造工場で一般に使用されている球状化組織は D 型のものが非常に多く見受けられ、小さい形状のヤスリでは E 型のものが見受けられる。

圧延された 150 mm 丸ヤスリ、300 mm 丸ヤスリ、250 mm 平ヤスリ、300 mm 平ヤスリ素材を表 3 のような条件で焼ナマシをおこない各試料のカタサを測定した結果図 1 に示すような値が求められた。

同図によると圧延比の大きい 150 mm 丸ヤスリ材の軟

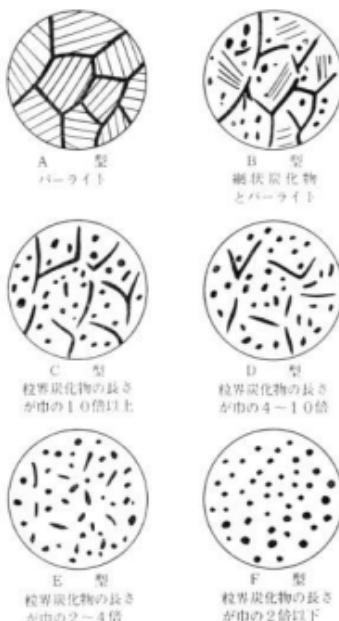


図 2 球状化焼ナマシ組織のタイプ

球状化焼ナマシした試料の組織を検鏡し前記タイプにより判定し、表4のような結果を得た。同表の温度は焼ナマシ温度、時間は保持時間を示す。

表4 球状化焼ナマシ組織

| 温度 (°C) | 時間 | 150mm 丸ヤスリ | 300mm 丸ヤスリ | 250mm 平ヤスリ | 300mm 平ヤスリ |
|------------|----|---------------|---------------|---------------|---------------|
| 700 | 4 | A | A | A | A |
| | 8 | D | A | A | A |
| 725 | 1 | E | C | C | C |
| | 2 | E | C | C | C |
| | 4 | E | C | C | C |
| 750 | 1 | E | C | C | C |
| | 2 | E | D | D | C |
| | 4 | F | E | D | D |
| 775 | 1 | E | D | D | C |
| | 2 | E | D | D | D |
| | 4 | F | E | E | D |
| 800 | 1 | F | D | D | D |
| | 2 | F | E | E | E |
| | 4 | F | E | E | E |

図表によると圧延比の大きい150mm 丸ヤスリ材は725°C 1時間すでにE型となり球状化は非常に容易に

行なわれている。300mm 丸ヤスリ、250mm 平ヤスリ、300mm 平ヤスリ材と圧延比が小さくなるにつれて球状化は高溫側に移向し、圧延比の小さい300mm 平ヤスリ材では800°C 2時間以上でE型となっている。焼ナマシ温度が700°C では各試料共球状化は進行していない。これら試料の代表的な組織は写真1に示すようなもので、同写真中最上段の組織は焼ナマシ前すなわち圧延材の組織を示し、白い網状組織は初折炭化物地ではペーライト組織である。下二段の組織は球状化焼ナマシ組織を示し、白い粒は炭化物地ではフェライト組織である。炭化物粒の比較的大きい粒は初折炭化物の球状化したもので他の非常に小さい白又は黒い粒はペーライト中の炭化物が球状化したものである。

圧延材の組織は圧延比の大きな150mm 丸ヤスリ素材が最も網状組織は小さく、圧延比の小さくなるにつれて、その網状組織および炭化物の巾も大きくなっている。また焼ナマシ組織の球状化の状況は素材組織の小さい程すなわち圧延比の大きい程容易に行なわれることが知られる。しかし球状化して同じようなE型の組織になっている150mm 丸ヤスリ材でも焼ナマシ温度の高い800°C の初折炭化物粒は750°C の炭化物粒の大きさにくらべてやや大きくなっている。このことは他の試料の球状化にもいえることで、焼ナマシ温度が高くなると球状化した

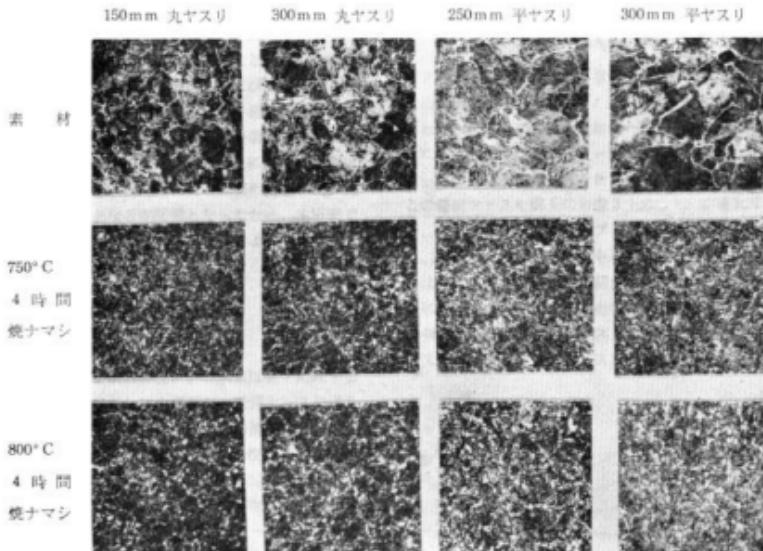


写真1 試料の顕微鏡組織 (×400)

炭化物粒の大きさは大きくなる傾向になる。ただし鋼状炭化物の切断による球状化は温度が高い程よくおこなわれていることが知れる。

なお図1と表4により焼ナマシカタサと組織の関係を見ると焼ナマシカタサが H_nB93 以下の場合素材の組織は球状化組織に近い E 型になっているものが多いので、製造工場でも焼ナマシ材のカタサを測定してその球状化の進行状況を推察することができる。

IV 結 言

圧延比のことなるヤスリ素材の球状化焼ナマシの条件および球状化組織について研究した結果つぎのことが知れた。

1. 圧延比の大きいヤスリ素材ほど圧延加工により組織は小さく、炭化物も小さく切斷されている。
2. 圧延比の大きいヤスリ素材ほど、球状化焼ナマシ温度は A_{c1} 点附近の低い温度でよく、加熱時間も少くてすみ、球状化した炭化物は微細である。
3. 同一圧延材でも A_{c1} 点附近の低温度で球状化したものと、これより高温度で球状化したものとは、高温度のほうが初折炭化物の切斷はよくおこなわれているが、炭化物粒の大きさはやや大きくなり、焼ナマシカタサは低下する。
4. 焼ナマシ材のカタサは焼ナマシ組織の球状化状態

と密接な関係があり、焼ナマシカタサを測定することにより組織の球状化状況を或程度推察することができる。

本研究によりヤスリの耐久力を向上させる素材の球状化焼ナマシ法ならびに球状化の組織の良否にたいして、圧延材の組織が非常に影響することが知れ、圧延材の組織が微細なほど球状化組織はよくなるので、経済的に許される範囲内で現在使用されているインゴットより大型のものを採用し、圧延比を更に大きくし、圧延加工により炭化物の切斷、組織の微細化をはかることが考えられる。しかし、圧延比を大きくしても圧延材の最高加熱温度、圧延温度、圧延終了温度などが不適当であると圧延後の組織は粗大になることがあるのでこの点圧延工場としては特に注意し、組織の微細化した素材をヤスリ製造工場に供給されるよう望み、製造工場では本報告を参考にされ、入荷した圧延材の組織（カタサにより或程度推察できる）を充分管理し、圧延材に適応した球状化焼ナマシ法について研究されるよう望みます。

終りにのぞみ、素材の分析に協力された当場の上田研究員に深く感謝します。

文 献

- 1) 佐久間・内藤・池田・久村、本報告

No. 6 (1958) 7 ~24

手縫針の研究（第17報）

電気炉による手縫針の連続浸炭法

池田 哲郎
石田 節樹
横山 宏樹

I 緒言

県内に生産されている手縫針は鋼線材を使用しているごく一部の工場をのぞくと、ほとんどが軟鋼線材に浸炭した浸炭針である。この浸炭による製造法としては古くから木炭を燃料としたルツボ炉が使用されていて、その作業は非衛生的かつ作業の管理が非常に困難なため均一な製品を多量に生産するのに相当問題点がある。しかし最近の工業技術の急速な発展とともに、設備の近代化、作業の合理化および管理性の向上を目的としてルツボ炉による作業を電気炉を使用する作業に変更しようとする考えが業界内外に見受けられるようになった。

手縫針のように非常に小さくまた多量生産を要求される場合の電気炉として考えられるのは連続固体浸炭炉で、最近非常に進歩しているガス浸炭炉は針の場合問題点があるように思われる。以上のようなことから、当場で行った手縫針の浸炭研究^{[1][2]}および指導をもとにして数年前万国製鉄株式会社において手縫針業界で始めて連続固体浸炭炉が設置された。その後前記会社において種々現場研究を重ね手縫針の品質向上に努力され今日に至っている。しかし最近更に針の品質の向上、均一化および生産性の向上など問題となつたため、本研究では前記連続浸炭炉における浸炭の状況および浸炭剤などの影響について調査を行なった。

II 実験方法

1 浸炭炉について

実験に使用した連続固体浸炭炉の構造は図1に示すようなもので発熱体はエレマを使用し、浸炭ケースの通りは断続ブッシャー方式を採用し、炉内の温度は3本の熱電対T₁、T₂、T₃により管理した。一般にT₁部の指示温度は830°C～880°C（品物の温度はこれより低い）、T₂部の指示温度は920°C～950°C（品物の温度はこれとほぼ同様）、T₃部の指示温度は700°C～750°C（品物の温度はこれよりも高く800°C～850°C位）である。浸炭ケースは炭化珪素と粘土を焼成したものを使用し、浸

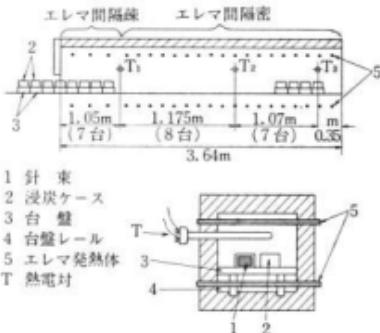


図1 トンネル型連続浸炭炉

炭ケースに手縫針を入れる状況は図2に示すようにまず針の表面に油塗し約100メッシュの木炭粉に重曹（NaHCO₃）を重量比で2～3%加えた浸炭剤を針の表面に均一にまぶしつけこれを紙テープで90mmの束として浸炭ケースの中に入れケースと針束の間に木炭粉をうめた。この浸炭ケースを図1の台盤3上にうつぶせに2ヶ置き、これを炉内に頭次にブッシャーで送り浸炭を行なった。台盤は8～10分毎に送られ、針の大きさにより移動速度は加減されるが普通3時間から3時間半で電気炉の出口に到達する。炉内にある台盤は合計22ヶで浸炭ケースは44ヶである。浸炭用ケースとしては金属製と浸炭性ガスの放出を防ぐためケースを密封して作業すれば各針

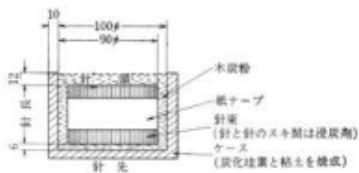


図2 浸炭ケースの断面

を均一にしかも高炭素に浸炭することができるが、ほとんどの製針工場では浸炭焼入で針にある程度の韧性とカタサをあたえ焼もどしなしで製品にしているため浸炭誤差量は0.35~0.5%泣を目指しており、又ケースを金属製にして密封すると作業能率が非常に低下するという理由で気密性のあまりよくない非金属製ケースを使用されているので本実験では非金属製ケースを使用し実際に工場で行なわれている生産方式を採用し、針の浸炭について調査した。

2 実験試料

実験に使用した針はアメリカ二寸一分、大七、メリ寸二、メリ寸二半の4種類である。

3 浸炭剤

一般に使用されている浸炭剤は木炭に促進剤として炭酸バリウム ($BaCO_3$) および炭酸ナトリウム ($NaCO_3$) を添加したものであるが、製針工場で古くから用いられている浸炭剤は乾燥した木炭粉1升(約860g)に約4.5匁(17g)の重曹(重量比で2%)を添加したものであるから、本実験では浸炭剤はなら炭の100メッシュのペルリ下の粉炭をよく乾燥して、これに重曹を重量比で4.4%, 2.4%, 2.8%添加し充分攪拌した3種類のものを使用した。

4 手縫針試験

浸炭作業の終了したケースを空冷し、針束の適当な位

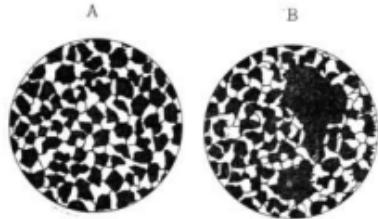


図3 手縫針の浸炭タイプ

置より針を採取し、この針の浸炭組織より浸炭量を判定し、又図3に示すような浸炭組織のタイプについて調査を行った。同図中Aは標準浸炭組織でBは異常浸炭組織を示す。

■ 浸炭実験および考察

1 メリ寸二の実験

(1) 材料の大きさ

$0.64\phi \times 36.4\text{mm}$

(2) 浸炭剤

促進剤として重曹を重量比で2.0%

(3) 試料の採取

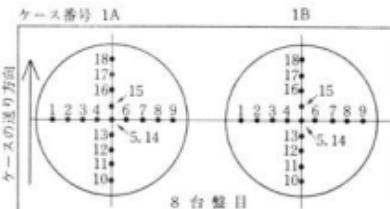


図4 針の採取位置

作業初期のケースは浸炭作用に不安感があるので、最初から8台盤目、14台盤目、20台盤目、26台盤目のケースをおのおの2ヶ取りだしケースの番号はそれぞれ1A, 1B; 2A, 2B; 3A, 3B; 4A, 4B; としこれらのケース内の図4に示す1, 5, 9, 10, 18, の5ヶ所よりおのおの2本の針を採取した。なお4A, 4B; からは1~18の18ヶ所よりおのおの2本採取した。

(4) 浸炭条件

台盤の送り速さは8分4秒毎に1台盤を送り、各ケースの浸炭時間は2時間57分である。表1に各ケースの浸炭温度を示す。

表1 各ケースの浸炭温度(メリ寸二)

| 台番数 | ケースNo. | 測温位置 | 浸炭温度°C |
|-------|--------|----------------------------------|------------|
| 8台盤目 | 1 A | T ₁ | 880 |
| | 1 B | T ₂ T ₃ | 913 703 |
| 14台盤目 | 2 A | T ₁ | 888 |
| | 2 B | T ₂ T ₃ | 913 713 |
| 20台盤目 | 3 A | T ₁ | 883 |
| | 3 B | T ₂ T ₃ | 913 733 |
| 26台盤目 | 4 A | T ₁ | 883 |
| | 4 B | T ₂ T ₃ | 923 733 |

(5) 針の浸炭状況

まずケース内の位置の差による浸炭状況を調査するため4A, 4Bのケースの1~18の位置での浸炭量を調べ、その結果を図5に示した。同図の軸は針の浸炭量を示し、横軸は針を採取した位置を示す。1~9までは○印、10~18までは×印で示した。このような浸炭作業の場合は、ケースの周辺部が中央部より早く加熱されるので周辺部の方がやや浸炭量は多くなる傾向を現すものと予想されるが、同図によると針の浸炭量は位置に関係なくバラツキが非常に多い。次に各ケース間の浸炭量の差異を調べるために各ケースの1, 5, 9, 10, 18の位置

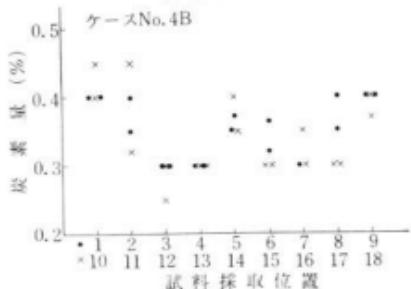
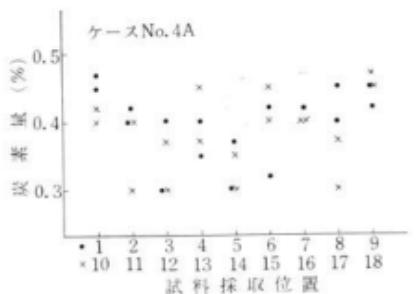


図5 浸炭量と針のケース内の位置の関係(メリ寸二)

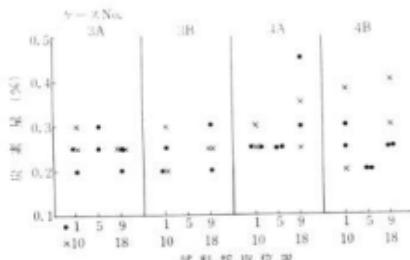
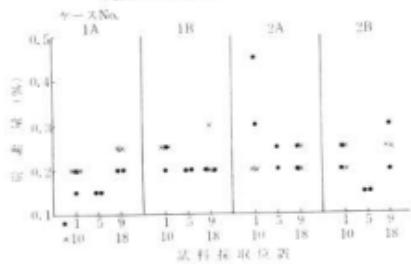


図6 浸炭量と針の各ケース間の位置の関係(メリ寸二)

での浸炭量をしらべ、その結果を図6に示した。

同図によると中央部5の位置の浸炭量がやや低目であることは知れるが、ケース内の浸炭量のバラツキも同様に各ケース間のバラツキも相当見受けられる。これらの浸炭量のバラツキは浸炭ケースが気密でないことと密封されていないため浸炭性のガスがケース外に放出されることが大きな原因になっているようと考えらる。検討した132本の針の浸炭量の分布は表2に示すとおりで、全体的にみて0.35~0.45%の探索量に浸炭されている。又

表2 浸炭量の分布(メリ寸二)

| 浸炭量 % | 本数 | 分布 % |
|---------|----|------|
| 0.35未満 | 32 | 24 |
| 0.35以上 | 38 | 29 |
| 0.4未満 | 62 | 47 |
| 0.4以上まで | | |

浸炭のタイプとしては表3に示すようにAタイプのものがほとんどであった。

表3 浸炭組織のタイプ(メリ寸二)

| 組織のタイプ | 本数 | 分布 % |
|--------|-----|------|
| A | 123 | 93 |
| B | 9 | 7 |

2 大七の実験

(1) 試料の大きさ

$0.84\phi \times 51.5\text{mm}$

(2) 浸炭剤

前実験と同様重曹2.0%のものを使用した。

(3) 試料の採取

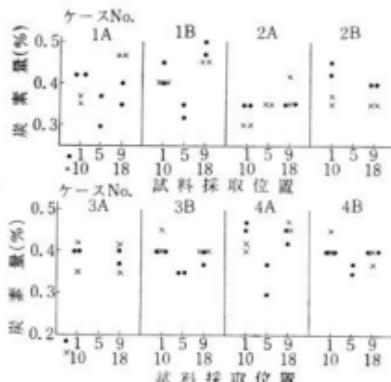
採取したケースは最初から6台盤、12台盤目、18台盤目、24台盤目のものを各2ヶとりだし、ケースの番号はそれぞれ1A、1B；2A、2B；3A、3B；4A、4B；としこれらのケースよりの針の採取位置は前回と同様にした。

(4) 浸炭条件

台盤の送りは針の径がすこし大きくなつたので9分毎に1台盤を送り、浸炭時間は3時間18分である。各ケースの浸炭温度は表4に示す。

(5) 針の浸炭状況

前実験と同様に浸炭量とケース内の位置との関係は図7に、又各ケース間の浸炭量の状況は図8にしめし



ケースNo. 4B

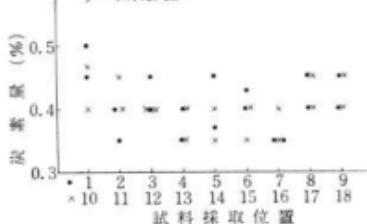
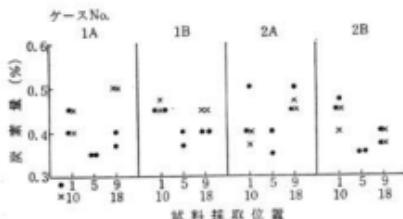


図7 浸炭量と針のケース内の位置の関係(大七)



ケースNo. 3A, 3B, 4A, 4B

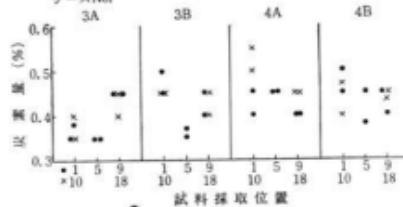


図8 受炭量と針の各ケース間の位置の関係(大七)

表4 各ケースの浸炭温度(大七)

| 台番数 | ケースNo. | 測温位置 | 浸炭温度°C |
|-------|------------|----------------------------------|------------|
| 6台盤目 | 1 A 1 B | T ₁ T ₂ | 831 949 |
| 12台盤目 | 2 A 2 B | T ₁ T ₂ | 834 944 |
| 18台盤目 | 3 A 3 B | T ₁ T ₂ | 837 947 |
| 24台盤目 | 4 A 4 B | T ₁ T ₂ | 840 948 |

た。前回と同様浸炭量のバラツキはケース内およびケース間に相当あるように思われる。ケースの中央附近はやや浸炭量が低いように見受けられる。検査した132本の針の浸炭量分布を表5に示す。

表5 浸炭量の分布(大七)

| 浸炭量% | 本数 | 分布% |
|-----------------|-----|-----|
| 0.35以上 0.4未満 | 30 | 23 |
| 0.4以上 0.5まで | 101 | 76 |
| 0.51以上 | 1 | 1 |

前回と同様0.35~0.45%の炭素量に浸炭されている。又浸炭組織のタイプとしては表6に示すように、Bタイプの異常浸炭組織がほとんどで、これは原材料の影響と思われる。

表6 浸炭組織のタイプ(大七)

| 組織タイプ | 本数 | 分布% |
|-------|-----|-----|
| A | 25 | 19 |
| B | 107 | 81 |

3 アメリカニ一字一分の実験

- (1) 試料の大きさ
1.149×63.7mm
- (2) 浸炭剤
前実験と同様重曹2.0%のもの
- (3) 試料の採取
採取したケースは最初から7台盤目、13台盤目、19台盤目、25台盤目のものを各2ヶ取り出しケース番号をそれぞれ1A・1B; 2A・2B; 3A・3B; 4A・4B; としこれらのケースよりの針の採取位置は前回と

同様にした。

(4) 浸炭条件

台盤の送り速さは針の径が更に太くなったので9分16秒毎に1台盤送り、各ケースの浸炭時間は3時間24分

表7 各ケースの浸炭温度(アメリカニ寸一分)

| 台番数 | ケースNo. | 測温位置 | 浸炭温度°C |
|-------|--------|----------------|--------|
| 7台盤目 | 1 A | T ₁ | 878 |
| | 1 B | T ₂ | 938 |
| | | T ₃ | 713 |
| 13台盤目 | 2 A | T ₁ | 873 |
| | 2 B | T ₂ | 941 |
| | | T ₃ | 713 |
| 19台盤目 | 3 A | T ₁ | 868 |
| | 3 B | T ₂ | 943 |
| | | T ₃ | 705 |
| 25台盤目 | 4 A | T ₁ | 863 |
| | 4 B | T ₂ | 943 |
| | | T ₃ | 785 |

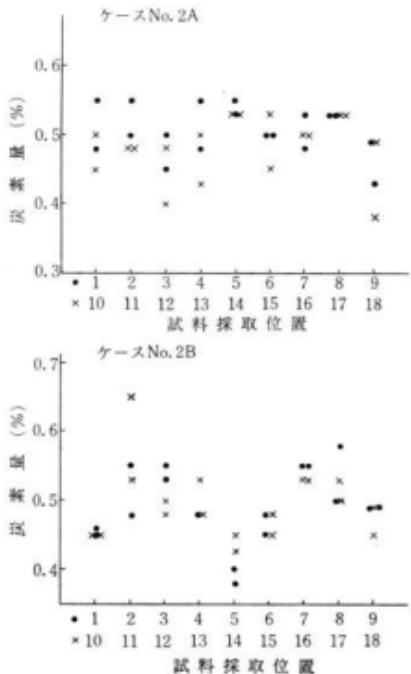


図9 針の周辺部の浸炭量とケース内の位置の関係(アメリカニ寸一分)

である。各ケースの浸炭温度は表7にしめす。

(5) 針の浸炭状況

この実験では針径が大きいわりには前2回の実験にくらべ浸炭時間がながくなつたため針の周辺部と中心部の浸炭量に相当の差がみうけられたので周辺部と中心部とにわけておののの浸炭量について調査した。

針の周辺部および中心部の浸炭量とケース内の位置の関係は図9、図10に示し、周辺部および中心部の浸炭量と各ケース間の位置の関係は図11、図12に示した。

図9および図11より同一ケース内および各ケース間での針の周辺部の浸炭量には相当のバラッキが見受けられるが、図10：図12にしめしてある針の中央部の浸炭量は同一ケース内および各ケースによるバラッキは周辺部の場合のように大きくはない。検鏡した針の浸炭量分布は表8に示すとおりで針の周辺部の炭素量は0.4～0.5%，中心部で0.2～0.3%となっている。又浸炭組織のタイプとしては表9に示すように標準組織と異常組織が50%づつとなっていた。

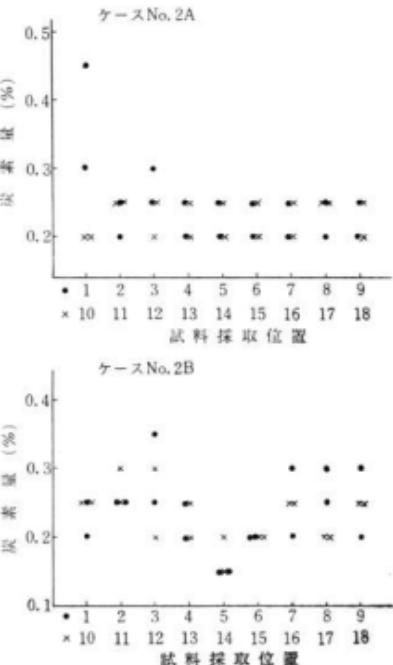


図10 針の中心部の浸炭量とケース内の位置の関係(アメリカニ寸一分)

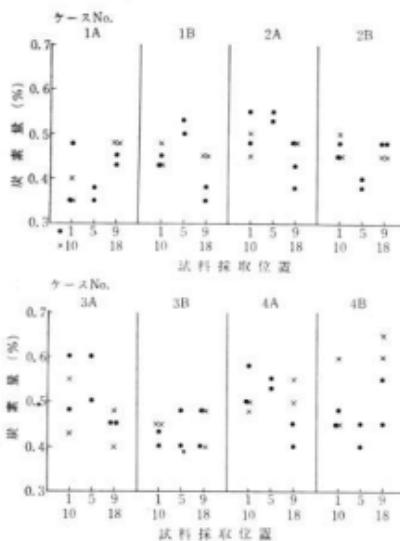


図11 針の周辺部の浸炭量とケース内の位置の関係(アメリカ二寸一分)

表8 浸炭量の分布(アメリカ二寸一分)

| 場所 | 浸炭量 % | 本数 | 分布 % |
|-----|------------|-----|------|
| 周辺部 | 0.35~0.4未満 | 8 | 6 |
| | 0.4~0.5 | 87 | 66 |
| | 0.51以上 | 37 | 28 |
| 中心部 | 0.2未満 | 6 | 5 |
| | 0.2~0.3未満 | 105 | 80 |
| | 0.3~0.4まで | 19 | 14 |
| | 0.41以上 | 2 | 1 |

表9 浸炭組織のタイプ(アメリカ二寸一分)

| 組織タイプ | 本数 | 分布 % |
|-------|----|------|
| A | 66 | 50 |
| B | 66 | 50 |

4 メリオ一半の実験

前項までの実験では製針工場で一般に使用されている2.0%重曹添加の浸炭剤を用い、ケース内およびケース間の浸炭ムラならびに針径による表面の難易について調査し、各針の浸炭量に相当の差異があることが知られたので、この浸炭量の差異がおきる原因と考えられる針えの

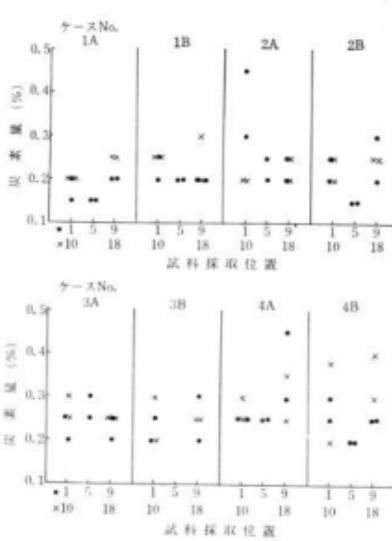


図12 針の中心部の浸炭量と各ケース間の位置の関係(アメリカ二寸一分)

塗油状態、浸炭剤の附着状、浸炭剤の添加量および浸炭促進剤の添加量などについて検討してみた。

(1) 試料の大きさ

0.64φ×34.8mm

(2) 浸炭剤

木炭粉に重曹を重量比で2.0%, 2.4%, 2.8%添加した3種類の浸炭剤を使用した。

(3) 試料の採取法

試料は図13に示すようにケース内の外周部aより5本、中間部bより10本、中心部cより5本の針を採取し、その浸炭状況を調査した。

(4) 浸炭条件

台盤の送り速さは8分/1台、浸炭時間は2時間56分とし、浸炭温度は熱電対T₁を875°C~890°C、T₂を925°C~930°C、T₃を720°C~733°Cとした。

図13 針の採取位置
浸炭剤としては2.0%, 2.4%, 2.8%重曹添加の3種類の浸炭剤を使用し、針えの塗油状態、浸炭剤の附着状態を良・不良としたもの、浸炭剤の量を普通のものとやや少量のものとして表10に示



す18条件について実験を行った。

(5) 針の浸炭状況

前項の条件で浸炭した針の顯微鏡組織により浸炭量を調査した結果を表10に示した。浸炭量はa・b・c各位置での最大値、最小値および平均値1を求めた。平均値2は一つのケース内の平均値(20試料)、平均値3は

同一浸炭剤についての平均値(120試料)を示したものである。

(a) 浸炭剤の配合による影響

浸炭促進剤として重曹の配合を2.0%、2.4%、2.8%とした浸炭剤の浸炭状況は表10の平均値3に示すように平均値としては重曹を多く添加した方が針の浸炭量は増

表10 針の浸炭状況(メリ寸一)

| ルツボ NO | 送り頭位 | 浸の 炭配 剤合 | 塗油 状態 | 附 炭 状 態 | 浸 炭 剤 の 量 | 浸 炭 量 C% | | | | | | |
|-----------|------|----------------|----------|------------------|-----------------------|-------------------|---------|-------------|------------------|------------------|------------------|--|
| | | | | | | 採取位置 | 最大 値 | 最 小 値 | 平 均 値 1 | 平 均 値 2 | 平 均 値 3 | |
| 1 | 15 | 2.0% | 不良 | 不良 | やや少量 | a | 0.73 | 0.35 | 0.45 | 0.38 | 0.37 | |
| | | | | | | b | 0.40 | 0.30 | 0.35 | | | |
| | | | | | | c | 0.40 | 0.35 | 0.36 | | | |
| 2 | 4 | | タ | タ | 普通 | a | 0.45 | 0.35 | 0.41 | 0.39 | | |
| | | | | | | b | 0.50 | 0.30 | 0.39 | | | |
| | | | | | | c | 0.40 | 0.30 | 0.35 | | | |
| 3 | 13 | | 良 | 不良 | やや少量 | a | 0.45 | 0.30 | 0.37 | 0.32 | | |
| | | | | | | b | 0.40 | 0.20 | 0.30 | | | |
| | | | | | | c | 0.43 | 0.30 | 0.33 | | | |
| 4 | 9 | 重 曹 | タ | タ | 普通 | a | 0.55 | 0.35 | 0.41 | 0.39 | 0.42 | |
| | | | | | | b | 0.50 | 0.30 | 0.40 | | | |
| | | | | | | c | 0.40 | 0.30 | 0.34 | | | |
| 5 | 14 | | 良 | 良 | やや少量 | a | 0.50 | 0.35 | 0.44 | 0.36 | | |
| | | | | | | b | 0.50 | 0.27 | 0.34 | | | |
| | | | | | | c | 0.30 | 0.30 | 0.30 | | | |
| 6 | 2 | | タ | タ | 普通 | a | 0.50 | 0.35 | 0.40 | 0.37 | | |
| | | | | | | b | 0.40 | 0.30 | 0.38 | | | |
| | | | | | | c | 0.35 | 0.30 | 0.31 | | | |
| 7 | 3 | 2.4% | 不良 | 不良 | やや少量 | a | 0.50 | 0.40 | 0.45 | 0.36 | 0.42 | |
| | | | | | | b | 0.40 | 0.25 | 0.33 | | | |
| | | | | | | c | 0.40 | 0.30 | 0.33 | | | |
| 8 | 12 | | タ | タ | 普通 | a | 0.70 | 0.50 | 0.56 | 0.47 | | |
| | | | | | | b | 0.55 | 0.30 | 0.40 | | | |
| | | | | | | c | 0.60 | 0.50 | 0.52 | | | |
| 9 | 2 | | 良 | 不良 | やや少量 | a | 0.45 | 0.30 | 0.38 | 0.39 | | |
| | | | | | | b | 0.60 | 0.25 | 0.37 | | | |
| | | | | | | c | 0.47 | 0.41 | 0.45 | | | |
| 10 | 16 | 重 曹 | タ | タ | 普通 | a | 0.55 | 0.45 | 0.51 | 0.44 | 0.56 | |
| | | | | | | b | 0.70 | 0.30 | 0.43 | | | |
| | | | | | | c | 0.50 | 0.35 | 0.40 | | | |
| 11 | 6 | | 良 | 良 | やや少量 | a | 0.43 | 0.32 | 0.37 | 0.36 | | |
| | | | | | | b | 0.40 | 0.30 | 0.35 | | | |
| | | | | | | c | 0.37 | 0.35 | 0.36 | | | |
| 12 | 10 | | タ | タ | 普通 | a | 0.72 | 0.50 | 0.60 | 0.47 | | |
| | | | | | | b | 0.50 | 0.35 | 0.44 | | | |
| | | | | | | c | 0.45 | 0.37 | 0.40 | | | |
| 13 | 7 | 2.8% | 不良 | 不良 | やや少量 | a | 0.80 | 0.50 | 0.62 | 0.50 | 0.56 | |
| | | | | | | b | 0.52 | 0.32 | 0.45 | | | |
| | | | | | | c | 0.50 | 0.35 | 0.48 | | | |
| 14 | 18 | | タ | タ | 普通 | a | 0.80 | 0.65 | 0.74 | 0.66 | | |
| | | | | | | b | 0.75 | 0.40 | 0.62 | | | |
| | | | | | | c | 0.72 | 0.50 | 0.63 | | | |
| 15 | 17 | | 良 | 不良 | やや少量 | a | 0.70 | 0.40 | 0.53 | 0.53 | | |
| | | | | | | b | 0.75 | 0.45 | 0.56 | | | |
| | | | | | | c | 0.55 | 0.40 | 0.48 | | | |
| 16 | 5 | 重 曹 | タ | タ | 普通 | a | 0.80 | 0.45 | 0.64 | 0.63 | 0.56 | |
| | | | | | | b | 0.80 | 0.40 | 0.62 | | | |
| | | | | | | c | 0.70 | 0.50 | 0.58 | | | |
| 17 | 11 | | 良 | 良 | やや少量 | a | 0.60 | 0.50 | 0.54 | 0.54 | | |
| | | | | | | b | 0.65 | 0.45 | 0.56 | | | |
| | | | | | | c | 0.50 | 0.50 | 0.50 | | | |
| 18 | 1 | | タ | タ | 普通 | a | 0.58 | 0.50 | 0.53 | 0.48 | | |
| | | | | | | b | 0.65 | 0.45 | 0.53 | | | |
| | | | | | | c | 0.45 | 0.35 | 0.38 | | | |

加している。しかし2.0%の浸炭剤による針の浸炭量は0.30~0.45°C、2.4%の浸炭剤による針の浸炭量は0.3~0.55°C、2.8%の浸炭剤による針の浸炭量は0.40~0.75°Cとなつていて重曹を多く添加した浸炭剤では同一ケース内の各針の浸炭量の差は大きくなっている。この原因の一つとして次のことが考えられる。浸炭温度920°Cで浸炭量0.3%Cと平衡する浸炭ガス中のCOガス濃度は約83%であるが、0.5%Cでは約89%、0.7%Cでは約93%となり³⁾。高炭素量の浸炭の場合は浸炭ガス中のCOガス濃度が高くななければならぬ。しかし本実験では浸炭ケースが完全に密閉されていないので、促進剤の量が多くなるほどケース内の場所による浸炭ガス濃度に不同がおこり、その結果浸炭量の差が大きくなつたものと考えられる。

(b) 浸炭剤の量の影響

ケースの中に入れる浸炭剤の量を一般生産に使用されている普通量にした場合とやや少な目にした場合について針の浸炭量を見ると、表10の平均値²⁾で知られるように浸炭剤の量の少なめの場合浸炭量の平均値は全体的にみてやや少なくなつていて。

(c) ケース内の位置による影響

表10の平均値²⁾のa・b・cの値でわかるようにケースの中心部Cの浸炭量がやや少なくなつていて、これは中心部の加熱が外周部よりおくれるためと考えられる。

(d) 蜡油および附炭状態の影響

針に均一に浸炭剤を附着させるため針の表面へ塗油するが、この塗油状態および針に浸炭剤が付いた状態、すなわち附炭状態の影響は強いていえば塗油および附炭状態が共によい状態の場合針の浸炭量のバラツキは少ないようである。しかし浸炭作用は浸炭ガスによって行なわれる所以、塗油および附炭状態が大きく針の浸炭状況に影響するとは考えられない。

(e) 浸炭組織のタイプ

浸炭組織のタイプは表11に示すように標準浸炭組織が70%以上であった。

表11 浸炭組織のタイプ(メリヤー半)

| 組織タイプ | 本数 | 分布% |
|-------|-----|-----|
| A | 273 | 76 |
| B | 87 | 24 |

IV 総 言

手鍛針用浸炭炉は古くから木炭加熱による(ルツボ炉)が一般に使用されているが、設備の近代化、作業の合理化、および生産性の向上などを目的として設置された電

気抵抗式連続固体浸炭炉を使い実際に工場で生産されている手鍛針の浸炭状況について種々調査をすると共に、浸炭剤の配合、ケース内の針の位置、塗油および附炭状態が針の浸炭状況におよぼす影響について調べた結果は次のとおりである。

(1) 連続固体浸炭炉を使用して生産されている手鍛針の浸炭量はメリヤー(0.6φ)で0.35~0.45°C、大七(0.84φ)で0.35~0.45°C、アメリカニーチー(1.14φ)の外周部で0.4~0.5°C、中心部で0.2~0.3°C位で各針の浸炭量に相当の差異があるようと思われる。

(2) 同一ケース内でも浸炭量のバラツキが相当見受けられるがケース内での位置による影響は少ないようで強いていえば中央部の浸炭量がやや低くなっている。

(3) 同一条件で浸炭してもケース毎の浸炭量のバラツキが相当見受けられる。

(4) 浸炭促進剤(重曹)の量が2.0%の場合メリヤー一半の針では0.3~0.45°C、2.4%で0.30~0.55°C、2.8%で0.40~0.75°Cと浸炭しており促進剤の量が多い程浸炭量は多くなる傾向があるが、浸炭量のバラツキは促進剤の量が多い程大きくなっている。

(5) ケース内に入る浸炭剤の量をやや少なくすると浸炭量も幾分低くなる。

(6) 針の塗油状態および附炭状態の良否が浸炭量のバラツキにおよぼす影響は強いていえば塗油および附炭状態の良いものがバラツキがやや少ないようである。

(7) 浸炭組織のタイプに異常浸炭組織のものが相当見受けられたがこれは原材料による影響であろう。

一般的の製針工場では手鍛針を浸炭後油焼だけである程度制御をもたらせる方法を探っているので浸炭量は0.35~0.45%位を目標としているが、実際としては本実験結果に示すとおりかなりのバラツキがあり、生産された針の韌性、カタサにムラのあるものが市場に出ているようである。

しかしこの程度のムラは従来あまり問題にならなかつたものと思われるが、鋼線の手鍛針と比較した場合浸炭による手鍛針は品質的に相当の問題があり改善しなければならない点が多い。

終りにのぞみ本研究を行なうにあたり協力をおしまれなかつた万国製針株式会社高橋敏雄・山田正晴の両氏に對し深くお礼申し上げます。

文 献

- 佐久間、久村：本報告、No.1 (1951)
- 佐久間、久村：本報告、No.2 (1952), 15
- 河上、最新金属学大系第6巻金属の熱処理(誠文堂新光社、((1940)), 121

手縫針の研究（第18報）

手縫針の改良浸炭法について（その1）

池田哲郎
石田田郎
横山宏樹

緒言

現在製造されている手縫針は0.6~0.8%Cの高炭素鋼線により製造されるものと、0.1%前後の軟鋼線を混ぜて製造されるものとにわけられる。高炭素鋼線の組織はフェライト地に小さな球状セメントタイトが均一に分布しており、成形後焼入焼モドシすることにより適当な韧性とカタサをもった良質でしかも均質な製品ができる。世界的な製針国であるイギリス、ドイツの製品はほとんど高炭素鋼線を使用している。近年わが国でも当場における、鋼線による手縫針の研究をもとに本邦の一部メーカーで高炭素鋼線による手縫針の製造が始められ、品質も先進国の製品とほとんど同等なものが出来ている。しかし他の物価にくらべ手縫針の価格は安く、また高炭素鋼線の材料費は軟鋼線にくらべるといちじるしく高価（2~3倍）で生産物価も高くつくことから、大部分の業者はなお軟鋼線を用いている。一般に軟鋼線による製造方法は0.4%C前後に浸炭した針を焼入したまで適当な韧性を出そうとするもので、高炭素鋼線による針にくらべると浸炭量のムラも加わって、見劣りがするのはやむをえない。当場では以前から手縫針の浸炭改良については数多くの研究^{1,2)}、指導を行なってきたが、このたび安価な軟鋼線を用い、浸炭炭素量を増し、浸炭量をそろえ焼入焼モドシして高炭素鋼線に近い品質の手縫針の製造法を開発するとともに、従来浸炭炉として製作費は安いが操業がむつかしい木炭炉を電気炉にかえ、浸炭作業を容易にまた能率的にする研究を立案した。浸炭量を増す方法としては、浸炭促進作用が強力で持続性がある促進剤を使用する。浸炭温度、保持時間を変えるなど種々の対策が考えられるが、たまたま、以前より木炭炉で営業用（仕立職人用）の浸炭量の多い手縫針を製造する工場を見学する機会を得たので、同工場の好意により、まず木炭炉による浸炭（浸炭炭素量の多い）状況を行なった。

前報³⁾にも述べたとおり、手縫針の浸炭は固態浸炭法によるものであるが、浸炭、焼入操作上種々の制約があ

るので、普通行なわれている固体浸炭操作をそのまま採用することはできない。

実験方法

実験方法は現在工場で行っている作業標準により木炭炉で浸炭を行い、浸炭したままの針の浸炭量、組織を検鏡により、浸炭温度を熱電対温度計で測定した。

また手縫針の浸炭ケースは密封ができないので³⁾、密封度による差異を見るため図1に示す位置に現用浸炭ケースおよび普通固態浸炭に使用される軟鋼線の浸炭ケースに粘土でメバリをしたものも同時に炉中に入れ浸炭し、その状態も調べた。次にこれらの結果をもとにして電気炉で浸炭した針の浸炭状態を調べた。

実験結果

1 浸炭用木炭炉

木炭炉は家庭にある木炭コンロを大きくしたものと考えてきしきれない。すなわち図1に示すとおり、レンガ（内側は耐火レンガ）と耐火モルタル（目地用）を用い灰に火格子（耐火レンガ）を設け下方から自然通風により燃焼用空気を送り、木炭、浸炭用ケース（普通上部下部に3コずつ、計6コ）、木炭とつみかね加熱するというきわめて簡単な構造である。

2 浸炭用ケース

図1に示す内製針業者の大半が使用しているもので、前回³⁾の浸炭もこの品を用いた。これはカーボランダム粉末と粘結剤とを焼成した（商品名カタロン）白色円筒状のもので、内、外径、深さは針の種類により異なるが、普通使用されるものは内径95mm、内深さ70mm、内厚10mmのものである。素焼のままでうわ葉はかけていない。軽くて耐火性はあるが高温（約900°C）で長時間木炭と接触させておくと表面から変質し、灰緑色のガラス状になり脆化する。なお同材質の蓋もついている。

3 浸炭作業

浸炭剤は100メッシュの木炭に2%のNaHCO₃（重曹）を加えたもので、試料として使用した手縫針は大七といい径0.84mm長さ52mmで地焼きにより直線化した

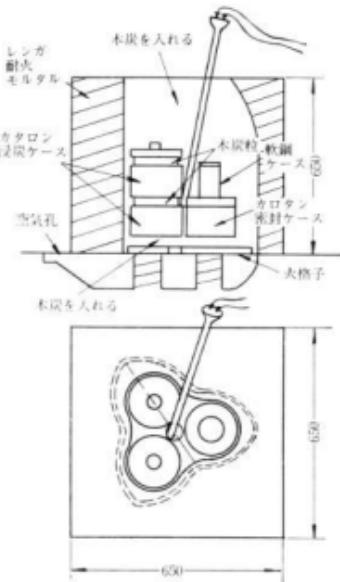


図1 木炭炉の構造ならびに浸炭ケース、熱電対の位置

のち、針の形状に成形加工したものである。浸炭ケースへの手縫針および浸炭筒の挿入方法は前報³⁾で述べたとおりであるが、今回の浸炭剤の重量は約30 g、針束の重量は1070 g でまた針束を固定するためその周辺につめた木炭粉の重量は140 gであった。

加熱方法は炉の底部で少量の木炭を燃焼させたのち、図1に示した位置に浸炭ケースを入れ、炉壁と浸炭ケースの間隙および浸炭ケースより炉頭まで木炭を入れ燃焼させる。浸炭ケース中最上段にあるものは蓋をするが、ケースと蓋との間には浸炭用の木炭粒があり密閉した状態ではない。これは蓋とケースが加熱中くっついてはなれにくくなるので木炭粒を間にはさむとのことである。また下段にあるケースはつみかねるだけで蓋はしない。この場合も上段のケースとの間には木炭粒がありケース間は密着していない。なお今回は測温のため図1に示すとおりC-A熱電対をケースの最下段の上部、炉の中央の位置でケースに接触させて挿入した。工場では通常は浸炭温度を内眼により測定している。浸炭ケースは外周辺で部分的に木炭片と接触しており、赤熱した木炭からの伝導、輻射および燃焼ガスの対流により加熱される。木炭は通風時青、黄、赤色の焰を出して燃焼しているが、保溫時の後半で空気口をしめ、炉の上部を薄鋼板

で蓋をすると青色の焰を出し不完全燃焼の状態である。温度保持および均一加熱のため適宜木炭を補充し、また木炭の間隔を加減している。(温度保持および適当な浸炭温度に加熱するにはかなりの経験がいることである)。最上段のケース中にはそれぞれ浸炭状態検査のため軟鋼線にくらられた針が入っており、保持の終わり近くで油焼して硬化状態により浸炭程度を測定する。硬化状態が良好であればケースを炉から出し、ケース内の温度が約800°Cになるまで空冷したのちケース内の針束の上部および側面にある木炭粒を除去し、針がかたまらぬようできるだけ垂直に油中に落し焼入する。焼入油は植物性油と動物性油を配合したもの(混合比は不明)を使っており、焼入前に約40°Cにあたためてある。1回の浸炭所要時間は普通2時間前後である。図2に炉内温

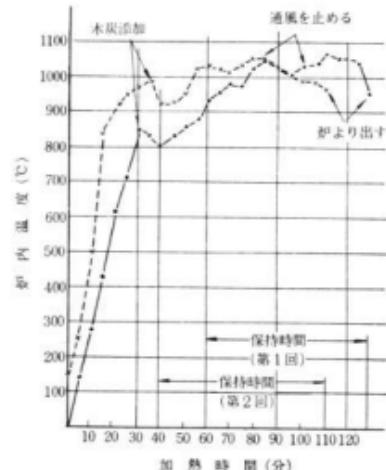


図2 木炭炉内温度、時間の関係

度、時間の関係を示す。炉内温度の上昇は早く、第1回目では30分間で850°C、第2回目では炉が予熱されているため900°Cにも達している。ケース内温度は図2に示されるものより多少低くまた浸炭温度になるまでの時間も長くかかっていると思われるが、炉中に浸炭ケースを挿入してから1回目は60分、2回目は40分間で浸炭保持に入っている。(浸炭保持開始時は作業者の指示による)。浸炭保持時間は70分間であるが図2に示すとおり、保持時間中の温度の変動ははげしく(ただしケース内の温度変化は図に示されるものよりゆるやかであろう)。木炭炉での操作がむつかしいことをよく示している。この測定によると、木炭炉ではやや速い昇温、短時間の浸炭を行なっているようである。外径が110mmもある浸炭

ケース中のものを短時間で均一に加熱することは困難と考えられるが、炉の内容積に対し挿入ケース量を少なくし、炉の熱容量を大きくしているから、均一加熱はさほど困難ではないとのことであった。作業能力は1日3回操業で18ケースの浸炭、焼入ができる。

4 浸炭状態

浸炭後徐冷した試料の横断面を検鏡して浸炭状態をしらべた。現用のカタロンケースおよびケースの気密度ならびに密封度の差による影響をみると挿入したカタロンケースおよび軟鋼製ケースに粘度で目盛りをしたものとの推定浸炭量は表1に示すとおりである。本調査ではカタロンケースの炉内位置およびケース内位置による浸炭量の差はわずかであった。針1本の浸炭状態は各種ケースともに浸炭ケースの底部に最も近い先端部の浸炭量が最も多く、胴部、耳部の順になっている。耳部はあまりかたくなると使用時に折れやすいので浸炭量が少ない方がよいとのことである。

表1 木炭炉による浸炭量

| 浸炭ケースの種類 | 推定浸炭量% | | |
|-------------------|----------|----------|----------|
| | 先端部 | 胴中央部 | 耳部 |
| 現用ケース | 1.0~1.15 | 0.6~0.75 | 0.35~0.4 |
| 現用ケース+同材質の蓋+粘土メバリ | 1.0~1.15 | 0.8 | 0.35~0.4 |
| 軟鋼ケース+軟鋼蓋+粘土メバリ | 1.1~1.2 | 0.85~1.0 | 0.85 |

木炭炉による手縫針の浸炭組織は試料怪が小さいため断面全体一樣に浸炭した状態になっており極端的な浸炭ムラはみられなかった。先端部はペーライト+網状セメントタイト、胴部、耳部ではペーライト+フェライト組織である。また胴部、耳部には外周辺にそれぞれ0.02mm、0.05~0.06mmのフェライト層がみられた。このフェライト層は浸炭した後脱炭したものと考えられる。一次焼入しか行なっていないので焼入した針の破面はあらい。ケースの密封については表1に示すとおり現用ケースでは密封しても効果は少ない。

5 電気炉による手縫針の浸炭

K工場の木炭炉による浸炭状態は胴中央部で0.6~0.75%とし般の手縫針にくらべよく浸炭しているので、手縫針、浸炭剤、ケースへの挿入方法は木炭炉の場合と同一にし加熱温度、保持時間を種々えて12kwバッチ型電気炉で浸炭を行なってみた。この場合炉の形状が異なっているため浸炭ケースはつみ重ねないで各ケースに同材質の蓋をした。ただし蓋とケースとの間に木炭粒をおき木炭炉の場合と同様にした。浸炭ケースは

炉温が800°Cになって挿入した。保持までの昇温時間は90分~120分で木炭炉にくらべると長くかかっている。加熱条件、浸炭結果は表2に示すとおりである。これによると電気炉では木炭炉にくらべ浸炭量が少なく、また、加熱温度が高くなり保持時間が長くなると浸炭量が減少している。また木炭炉の場合とちがって先端部の方

表2 電気炉での浸炭加熱条件と浸炭量

| 加熱条件 | 推定浸炭量 | | |
|---------|-------|----------|----------|
| 浸炭温度°C | 保持時間分 | 先端部 | 胴中央部 |
| 900 | 105 | 0.2~0.25 | 0.5~0.6 |
| 900 | 130 | 0.2 | 0.2~0.25 |
| 930 | 90 | 0.15~0.2 | 0.15~0.2 |
| 950 | 60 | 0.1~0.15 | 0.25~0.3 |
| 950 | 120 | 0.1~0.15 | 0.25~0.3 |
| 950 | 180 | 0.1~0.15 | 0.25~0.3 |
| 970~980 | 30 | | |
| 930 | 90 | 0.2 | 0.5 |

が胴部より浸炭量が少ない。横断面での浸炭状態は外周辺にフェライト、内部がペーライト+フェライトとなっている。このような浸炭状態は木炭炉の場合と同様浸炭後脱炭したものと考えられる。

Ⅳ 考 察

調査結果および電気炉による実験に示すとおり現在行なわれている手縫針の浸炭方法は固態浸炭の機械からみると不合理な点がみうけられる。すなわち、第1に浸炭ケースに通気性があるものを用いているということである。浸炭ケースに通気性があればケース内の浸炭雰囲気を高炭素側でもっていくことも困難となるばかりでなく、雰囲気を保つこともむつかしい。現用ケースでは木炭炉、浸炭炉いずれの場合にも周辺に脱炭層があるが軟鋼製のケースで浸炭した針だけ脱炭していないこと、カタロンケースでは密封しても軟鋼製ケースで浸炭した針の方が浸炭量が多いという事実がこれを証明している。つぎに浸炭剤の量が少なく、また促進剤としてNaHCO₃を使用していることである。浸炭剤の量は針束の重量1,070gであり、また針束を固定するためにその周辺に入れる木炭粒を加えても170gにすぎない。すなわち、浸炭剤の実質比重を約1.6として浸炭剤の容積は約20ccこれに対し針束の容積は約250ccである。固態浸炭では品物の周辺にかなりの浸炭剤をつめて行なうのが通常である。これは固態浸炭では浸炭ケース内にある浸炭剤により浸炭されるものであるから浸炭能力を持続させるためには浸炭剤はかなりの量を必要とするが、手縫針の浸炭では針束の容積の8%という少量の浸炭剤で浸炭しているのであるから浸炭能力を保持している期間は短いも

のと想像される。針束の周辺につめてある木炭粒は使うしのもので、これの浸炭能力は密封ケースの場合 900°C 浸炭ではわずか⁴⁾であって通気性のある現用ケースではこれよりもっと弱いものと思われる。

添進剤として添加されている NaHCO₃ は高溫で Na₂CO₃ に変る。藤氏は Na₂CO₃ 固態浸炭で 5% 添加されたものが最高の浸炭能力を示すが、その能力は浸炭作用の初期には強力でも時間が長くなると急速に劣化すること、900°C 以上では昇温になるに従い、効力は低下する⁵⁾ことを述べられている。手縫針の浸炭では NaHCO₃ は 2% という少量であり、高溫長時間の浸炭では急速に浸炭能力が劣化することが予想される。また現用のカタロンケースには SiO₂ や Al₂O₃ が混入しているものと推定すれば、これらが Na₂CO₃ と反応し、促進作用を低下する⁶⁾ことも考えられる。

以上あげたことから、木炭炉ならびに今回行なった電気炉による手縫針の浸炭機構はつぎのものではないかと推察される。すなわち浸炭ケース内の CO/CO₂% は浸炭初期では炉温の上昇とともに次第に多くなり、浸炭温度に保持中のある時期では最高の値を示し、浸炭反応は進行し針の表面炭素量も増加している。しかし温度保持期間中浸炭剤が消耗劣化していくに従い、CO/CO₂% は急速に低下していくだろう。同一温度で保持されている場合 CO % が少なくなれば平衡炭素量は当然少なくなり、表面で脱炭反応が進行し、遂に外周辺にフェライト相を生ずるまで脱炭していったものであろう。木炭炉では図 2 の加熱温度一時間の関係で示したとおり炉内に挿入した後浸炭温度保持までの時間は 40~60 分であり、また保持時間も短く高溫になった時間も少ない。(木炭炉では保持期間中温度の上下もある) ため脱炭があまり進行しないうちに浸炭作業をさせることができたが電気炉では昇温に長時間かかりまた高溫での保持時間もながかった。(電気炉では温度保持が容易で温度の上下が少ないので脱炭時間が長く浸炭量も少なくなったりまた外周辺に厚いフェライト層を生じたものと思われる。また木炭炉と対照に先端部の炭素量が少なかったのは電気炉では熱源がケースの底部に接しているので、底部に近い先端部の温度が他の部分より高溫であったためであろう。表 2 に示した電気炉での浸炭量が高溫・長時間のものほど少なくなっていることは以上の推定をうらづけしているものではあるまいか。結局現在の浸炭方法はきわめて不安定な状態で一步あやまれば硬化しにくい針が出来る可能性を多分にもっているということである。なお性質的に木炭炉と電気炉との炉内雰囲気の差異も考えられるが、木炭炉で試験した軟鋼製ケースの外面がかなり酸化していることから、たいしてちがいはないものと思われる。

Ⅳ 結 言

現在大多数の工場で行なわれている浸炭手縫針の炭素量を 0.6~0.8% にするとともに浸炭ムラをなくし高炭素鋼線と同等な針をつくること、および木炭炉を電気炉にかえ浸炭作業を容易にするための一端として調査ならびに実験を行なった結果はつぎのとおりである。

- (1) 通気性がある浸炭ケースを使用し浸炭剤の量が少なくまた浸炭剤に NaHCO₃ を使用して浸炭すると浸炭能力の持続時間が短くなり、高溫長時間の浸炭作業では浸炭後脱炭反応に移行する。
- (2) 現行の手縫針の浸炭は持続性の少ない浸炭剤を用いて浸炭能力が劣化しない間に浸炭作業を完了させるというきわめて不安定な操業を行なっている。
- (3) 現在使用している浸炭剤により電気炉で浸炭すると木炭炉ほど浸炭しない。これは昇温時間が長くかかるため脱炭量が多くなったからであろう。
- (4) 急速加熱、高溫、短時間の浸炭で浸炭ケースの径が 105mm のものでも炉の熱容量が挿入量に対して最も充分大きければ浸炭ムラは問題にならない。

また浸炭状態の改良にはつぎの事項が考えられる。

- (1) 浸炭ケースを気密なものにする。ただしこの場合ケースは軟鋼製のものを使用するとケース自体の重量がカタロンケースの重量 (980g) の 2~3 倍になるため作業がむつかしくなる心配がある(現在浸炭加熱前のケースの総重は 2,220g)。

- (2) 浸炭剤の浸炭能力を増し持続性のあるものとする。このため浸炭剤を多くしました促進剤はその作用が劣化しにくいものを選定する。これは浸炭ケースを現行のものとする場合には当然かえなければならないが、軟鋼製のケースが使用できれば現行のままでよい結果が出るかもしれない。

- (3) 結晶粒の粗大化防止、浸炭剤の劣化を少なくするため浸炭温度をできるだけ低くする。ただし浸炭ムラを生じない適当な保持時間・加熱方法を求める。

手縫針の浸炭方法を改善し品質を向上するため今後の結果を参考として適当な浸炭条件を求める実験を続行なう予定である。

なお本報告発表について協力を惜しまれなかつた川野製針社長ならびに久保さんに対し厚く御礼申し上げます。

文 献

- 1) 佐久間、久村: 本報告 No. 1 (1951)
- 2) 佐久間、久村: 本報告 No. 2 (1952), 15
- 3) 池田、石田、横山: 本報告 No. 10 (1964)
- 4) 藤: 日本国金属学会誌, 13 (1949), 9, 28
- 5) 藤: 日本国金属学会誌, 15 (1951), 416
- 6) 河上、藤: 日本国金属学会誌, 13 (1949), 5, 6

金属検鏡試料の表面あらさ特性

加 場 正 義
倉 員 尚 子

I 緒 言

一般に金属の金相試験における検鏡面は、グラインダーまたはヤスリによる荒削りをおこない、つがいエメリーペーパー紙の粒度番号順に研磨し最後にバフ仕上をして磨食する。またマクロ組織検査などの検鏡しない場合、すなわち溶接などの熱影響部や侵蝕深さの調査はグラインダー仕上または粒度の大きいエメリーペーパー紙だけの仕上でおこなうことがある。これらの各研磨表面について乾式エメリーペーパー紙および湿式エメリーペーパー紙のメッシュ番号による仕上程度などを変化させて研磨面のあらさがどのように変化するかを把握し、研磨作業の能率化の基礎研究としてあらさ測定機により各試片の表面あらさの特徴を調べたものである。

II 試料および実験方法

試料研磨面の寸法、カタサならびに組織を表1に示し、これらの試料を表2のように研磨した。この表中の炭素

工具鋼質の記号の()印は温式研磨装置による仕上げを示す。バフ研磨仕上げの際の研磨剤としては緑色酸化クローム粉 ($\text{Cr}_2\text{O}_3 = 152.0$) を使用し、温式研磨装置

表1 試料、研磨面寸法および組織

| 試 料 | 研磨面カタサ の寸法 H _n C | 組 機 | 備 考 |
|---------------|--------------------------------|------------------------|---------------------------|
| 炭素工具 鋼 同 上 | 8 × 30 42 | 網状セメント トナフエライト | JIS規格 SK1 に相当 |
| 炭入れ | 8 × 30 67 | マルテンサイト | 800°C 水焼入 0.5% C, 800° |
| 炭素 鋼 | 8 × 20 16 | フェライト+バ ーライト | 焼ナラシ |
| チル鉄物 | 8 × 25 48 | レダブライト+ | 0.96%Si3.43 %C |
| 木炭 鋼 | 15 × 17 — | 球状黒鉛 片状黒鉛+バー ライト | |

は丸本工業製で、温式研磨紙と水流による研磨である。研磨方法は新しいエメリーペーパー紙を用いストローク 150 mm としすべて研磨方向の直角方向にあらさを測定した。研

表2 アラサメーター、試料および仕上方法

| アラサメーター | 試料および記号 | 処理 | 仕上方法 | | | | |
|---------------|---|--------------------------|-----------------|-------------------|---------------------|------------------------|------------------|
| | | | 0 (320 メッシュ) | 02 (400 メッシュ) | 04 (600 メッシュ) | バフ | |
| 電気式アラサメーター | 炭素工具 鋼 1.21%C, SK 炭素工具鋼焼入材 1.21%C, SKQ | 熱間圧延のまま 800°C 水焼入れ | SKG — | SKO (SKO) — | KO2 (SKO2) — | SKO4 (SKO4) SKQ4 | SKB SKQB |
| 触針駆動方式アラサメーター | 炭素鋼 0.56%C, C チル鉄物 C C 木炭 F C | 820°C 焼ナラシ 鉄放し 鉄放し | — — — | CO CCO FCO | CO2 CCO2 FCO2 | CO4 CCO4 FCO4 | CB CCB FCB |

磨時間はわれわれが普通おこなっている方法と同ように、すなわち肉眼で前回エメリーペーパー紙のキズが消滅したところでつがいのエメリーペーパー紙に移って順次研磨した。電気式あらさ測定機のピックアップについている触針の先端曲率半径 5 μ, 触針圧力 0.4gr, 測定速度 2 mm/sec で拡大率を縦3,000倍、横100倍で拡大記録し、触針駆動方

式あらさ測定機はセンターカー率半径 5 μ のダイヤモンド、測定圧力 1 gr で縦横倍率をそれぞれ1,000, 20倍で各試料仕上面のあらさを拡大記録した。

III 実験結果および考察

電気式あらさ測定機での各試料の仕上げ面のあらさ曲

線を図1から図10に示す。図1から図5はヤスリ鋼素材の熱間圧延材で図1のグラインダー仕上げは最高あらさ 6μ ($6-S$) を示し平均あらさ $3-S$ で幾分のうねりを現わしている。このうねりはグラインダーによるか押付け圧力が平行でなかったものと考えられる。エメリーペーパーの粒度320メッシュ、400メッシュ、600メッシュ(以下エメリーオ、02、04番という)ではわづかのうねりを生じ、バフ仕上げでは著しく大きなうねりを示しているのがわかる。メッシュが小さいほど平行に押付けるのが困難であることによく一致している。図2では大きい砥粒または切削粉がくいこんで大きな凹部を一部示している。



図1 SK材、グラインダー研磨(SKG)



図2 SK材、Q番研磨 (SKO)

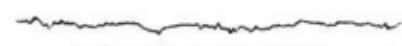


図3 SK材、02番研磨 (SKO2)



図4 SK材、04番研磨 (SKO4)



図5 SK材、バフ研磨 (SKB)



図6 SKQ材、04番研磨 (SKQ04)

図6ならびに図7は同材における熱間圧延のままを 800°C で水焼入れした試料に04番およびバフ仕上げした面のあらさ曲線で04番仕上げではうねりとキズがあるこ



図7 SKQ材、バフ研磨 (SKQB)

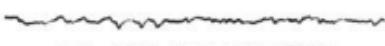


図8 SK材、湿式0番研磨 (SKO)



図9 SK材、湿式02番研磨 (SKO2)



図10 SK材、湿式04番研磨 (SKO4)

とを現わし、バフ仕上げではやはり大きいうねりを生じている。砥粒の大きいペーパーでは切削量が多く、バフなどはほとんど切削量がなく手みがきによる試料の平行保持が著しくうねりに関係することがわかり、バフ仕上げでは研磨方向を常に変える必要がある。

湿式エメリーペーパーによるSK熱間圧延材の研磨面のあらさ曲線を図8～図10に示す。乾式研磨の図2、図3、図4との比較では湿式研磨が凹凸ピッチが小さく、研磨抵抗が大きいこと、また切削粉は常に洗浄されているなどからエメリーオ4番においてもあらさが大きく、うねりがほとんどないなどの特徴を示し、湿式研磨は能率がよいことがわかる。

図11から図14は触針駆動方式あらさメーターによって $0.56\%C$ の各研磨面のあらさ曲線で各エメリーペーパーによる研磨とも著しい変化はなく、バフ仕上げではわづか 1μ のダレを生じており検鏡には影響はない。また炭素工具鋼にくらべて凹凸が小さいのは前者の炭化物などの存在によるものとおもわれる。

触針駆動方式あらさ計によるチル鉄物の各研磨面のあらさ曲線を図15～図18に示す。図15、16は他の試料との差はないようであるが、図17、18では約 $0.5\sim0.7\text{ mm}$ おきに著しい凹部がみられるが、これはのちの検鏡で黒鉛穴によく一致している。

同様に触針駆動式による木炭鉄のあらさ曲線を図19～図22に示す。チル鉄物のあらさ状況に傾向がやや等しくうねりはチル鉄物より少なく検鏡で黒鉛の抜け穴が

図11 C材, 0番研磨 (CO)

図12 C材, 02番研磨 (CO2)

図13 C材, 04番研磨 (CO4)

図14 C材, パフ研磨 (CB)

エメリー紙番号の04およびパフ研磨で現われている。組合的には素材カタサの硬い試料はうねりが著しく大きく、エメリー紙の0, 02番ではあらさの差は小さい。ま

図15 C C材, 0番研磨 (CCO)

図16 C C材, 02番研磨 (CCO2)

図17 C C材, 04番研磨 (CCO4)

図18 C C材, パフ研磨 (CCB)

た片状黒鉛や球状黒鉛などの組織ではエメリー紙04から凹部を現わしパフ研磨でさらに切粉やゴミなどが除かれて大きくなるなどの特徴がある。

図19 F C材, 0番研磨 (FCO)

図20 F C材, 02番研磨 (FCO2)

図21 F C材, 04番研磨 (FCO4)

図22 F C材, パフ研磨 (FCB)

鋼 (S55C規格相当) にくらべて凹凸ピッチが小さくまたパフ仕上でもあらさは荒い。

- (2) 焼入れなどした硬い試料はとくに最終仕上の600メッシュまたはパフ研磨でうねりが著しく現われる傾向がある。
- (3) エメリー紙の320メッシュ、400メッシュでの研磨によるあらさの差は温式、乾式ともほとんどない。
- (4) 鉄鉱など黒鉛組織がある試料では最終仕上げに従って大きい凹部が現われる。
- (5) 乾式および温式エメリー紙での研磨は温式研磨法が相当に能率がよい。

おわりにあらさ曲線の拡大記録をしていただいた精密測定室の中塩技師に厚くお礼を申上げます。

IV 結 言

エメリー紙およびパフ研磨仕上面による表面あらさ曲線を観測した結果つぎのような特性を得た。

- (1) 素材組織に炭化物などがある高炭素鋼などは炭素

鉄物砂に関する研究(第12報)

低品位珪砂の利用について

内藤達也
橋本幸則
中村和清

I 緒 言

鉄物砂資源開発の一として、或る珪砂(浜砂)の予備実験(粒度分布、粒形、化学成分、耐火度)をした結果、粒度分布、粒形には問題はないが、 SiO_2 が低く、不純物が多いため、耐火度も非常に低いことがわかった。

このような低品位珪砂を、鉄物砂として、使用するとの可否を検討するため、一般に使用されている黒井

珪砂と、比較しながら一連の実験を行なった。

その結果、鉄小物には十分使用できると認められたので、その概要を報告する。

II 供試材料

1. 実験に使用した供試珪砂と、黒井珪砂の、粒度分布を表1に示す。

表 1 粒 度 分 布

| メッシュ | 20 | 28 | 35 | 48 | 65 | 100 | 150 | 200 | 270 | フルイ下 | 粘土分 |
|------|----|-----|-----|-----|------|------|-----|-----|-----|------|-----|
| 供試珪砂 | — | — | 0.6 | 5.6 | 45.4 | 40.8 | 5.6 | 1.0 | 0.0 | 0.4 | 0.6 |
| 黒井珪砂 | — | 0.2 | 0.6 | 7.0 | 34.0 | 51.0 | 3.0 | 0.0 | 0.0 | 0.2 | 1.0 |

供試珪砂は65メッシュならびに100メッシュに集中しており、黒井珪砂に似ているが、幾分細粒寄りである。

2. 100メッシュのものの粒形を写真1に示す。

A F S の分類の押角形に属するもので、浜砂としては普通である。

3. 化学成分ならびに耐火度を表2に示す。

SiO_2 の値が非常に低く、鉄分が多い。また表記以外の成分、おそらく K_2O 、 Na_2O 等が10%程度あるものと思われる珪砂としては、きわめて低品位である。

化学成分と対応して、耐火度が黒井珪砂に比べて非常に低い。

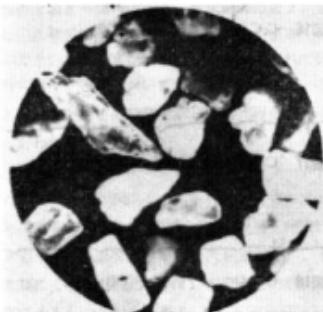


写真 1. 供試珪砂粒形 ($\times 40$)

表 2 化学成分ならびに耐火度

| 化学成分 | SiO_2 | Al_2O_3 | Fe_2O_3 | CaO | MgO | 灼減 | 耐火度 |
|------|----------------|-------------------------|-------------------------|--------------|--------------|------|--------|
| 供試珪砂 | 58.90 | 16.93 | 7.08 | 2.61 | 2.69 | 0.82 | S K 10 |
| 黒井珪砂 | 91.32 | 7.54 | 0.56 | — | 0.14 | 0.44 | S K 34 |

■ 実験結果

1. 破砕性

供試珪砂ならびに黒井珪砂について、その原砂および

950°で2時間加熱したものの、砂粒の破碎しやすさを調べるため試料4kgに水2%を加え、試験用サンドミルで5・15・30分の各所定時間混練し、その粒度分布の変化を調べた結果を表3・表4に示す。

表3 供 試 珪 砂

| メッシュ | | 35 | 48 | 65 | 100 | 150 | 200 | 270 | フルイ下 | 粒度指數 | |
|------------------------------|--------|-----|-----|------|------|------|-----|-----|------|--------|--------|
| 混 合 砂 時 間 min | 原 砂 | 0 | 0.4 | 6.4 | 44.0 | 42.2 | 5.2 | 0.6 | 0.0 | 0.4 | 110.68 |
| | | 5 | 0.4 | 5.4 | 43.2 | 42.6 | 6.4 | 1.0 | 0.0 | 0.6 | 113.80 |
| | | 15 | 0.4 | 4.6 | 38.2 | 46.2 | 7.6 | 1.4 | 0.0 | 1.0 | 119.27 |
| | | 30 | 0.2 | 4.2 | 36.4 | 45.4 | 8.2 | 1.8 | 0.0 | 2.4 | 128.16 |
| 加 熱 後 | 0 | 0.4 | 6.0 | 42.0 | 44.0 | 6.0 | 0.8 | 0.0 | 0.2 | 111.39 | |
| | 5 | 0.4 | 5.6 | 42.0 | 44.0 | 6.2 | 0.8 | 0.0 | 0.6 | 113.76 | |
| | 15 | 0.2 | 4.0 | 36.2 | 46.8 | 8.4 | 1.6 | 0.0 | 1.4 | 123.20 | |
| | 30 | 0.2 | 4.0 | 36.0 | 46.8 | 8.4 | 1.6 | 0.0 | 2.0 | 126.28 | |

表4 黒 井 珪 砂

| メッシュ | | 35 | 48 | 65 | 100 | 150 | 200 | 270 | フルイ下 | 粒度指數 | |
|------------------------------|--------|-----|------|------|------|------|-----|-----|------|--------|--------|
| 混 合 砂 時 間 min | 原 砂 | 0 | 2.2 | 10.6 | 41.0 | 43.4 | 2.4 | 0.2 | 0.0 | 0.4 | 105.89 |
| | | 5 | 1.6 | 10.2 | 39.6 | 43.6 | 3.0 | 0.4 | 0.0 | 0.6 | 108.48 |
| | | 15 | 2.2 | 11.2 | 41.0 | 40.4 | 3.0 | 0.4 | 0.0 | 1.0 | 108.86 |
| | | 30 | 1.0 | 6.4 | 36.6 | 46.0 | 5.2 | 1.2 | 0.0 | 2.2 | 110.22 |
| 加 熱 後 | 0 | 1.8 | 10.8 | 37.8 | 47.8 | 2.6 | 0.0 | 0.0 | 0.4 | 107.30 | |
| | 5 | 1.6 | 8.6 | 36.6 | 48.2 | 3.2 | 0.4 | 0.0 | 0.4 | 109.73 | |
| | 15 | 1.0 | 7.2 | 35.4 | 50.0 | 4.2 | 0.6 | 0.0 | 1.2 | 116.39 | |
| | 30 | 0.8 | 5.0 | 34.8 | 50.0 | 5.2 | 1.0 | 0.0 | 1.8 | 122.14 | |

原砂の粒度指數を100とした場合の、粒度指數の変化状況を表5に示す。

破碎性による粒度指數の増加は、原砂で供試珪砂は黒井珪砂に比べて大きいが、加熱した場合、供試珪砂は原砂の場合とほとんど変らず、黒井珪砂と同等になつてゐる。

2. 常温性質

湿潤試験は供試珪砂ならびに黒井珪砂について、豊順種高印ペントナイト8%，水分3，4，5，6，7%を添加し、実験用サンドミルで15分混練後、NIK法の50φ×50mmの試料を用いて行なった。

つきちみ性試験は湿潤試験と同一の砂を用いて、NIK法により行なった。

(1) 湿潤性質ならびにつきちみ性

通気度、圧縮強さを図1に、つきちみ性を図2に示す。

つきちみ性の値は、この試験の水分量の範囲では、供試珪砂の方が低くなっている。

すなわち、つきちみ性は供試珪砂の方がすぐれてゐる。

3. 高温性質

徐熱膨脹は、加熱速度3°/minで行ない、急熱膨脹は

表5 粒度指數

| | | 供試珪砂 | 黒井珪砂 |
|-------------------------|-------------|--------------------|----------------------------------|
| 混 合 時 間 min | 原 砂 | 0 5 15 30 | 100 102.8 107.8 115.7 |
| | 加 熱 後 | 0 5 15 30 | 100.6 102.8 111.3 114.1 |
| | | | 100 102.4 102.8 104.1 |
| | | | 101.3 103.6 109.9 115.4 |

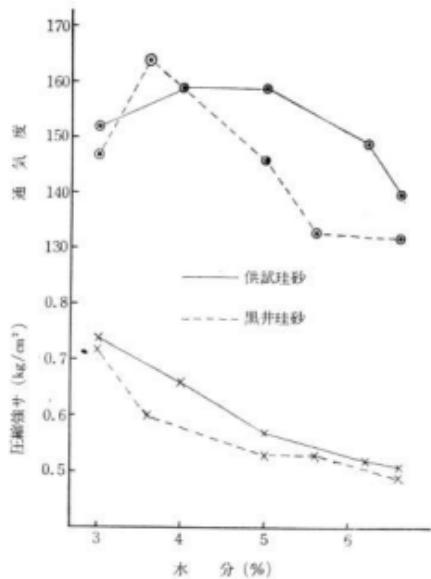


図1 通気度、圧縮強さ

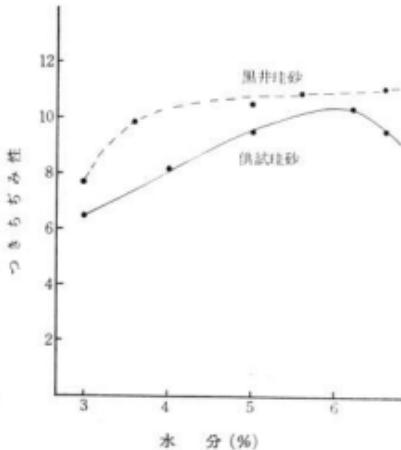


図2 つきぢらみ性

1,100°で行なった。

高温強度ならびに高温変形量は、東京衡機製高温鉄物砂試験機を使用し 500, 600, 700, 800, 900, 1000, 1,100°で行ない、配合はペントナイト 8%と添加水分 4.5%とした。

(1) 徐熱膨脹量

徐熱膨脹曲線を図 3 に示す。

供試珪砂の膨脹量はきわめて低く、普通の山砂よりも低い。これは化学成分からもうなづけるところであるが、この珪砂の大きな特徴である。

(2) 急熱膨脹量

1,100°における急熱膨脹曲線を図 4 に示す。

徐熱の場合と同様、供試珪砂の膨脹量は低くその速度もゆるやかである。

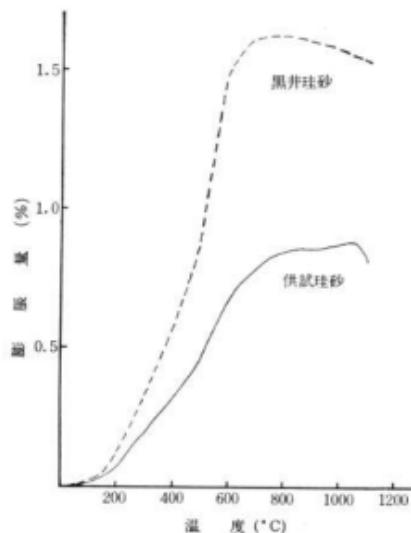


図3 徐熱膨脹曲線

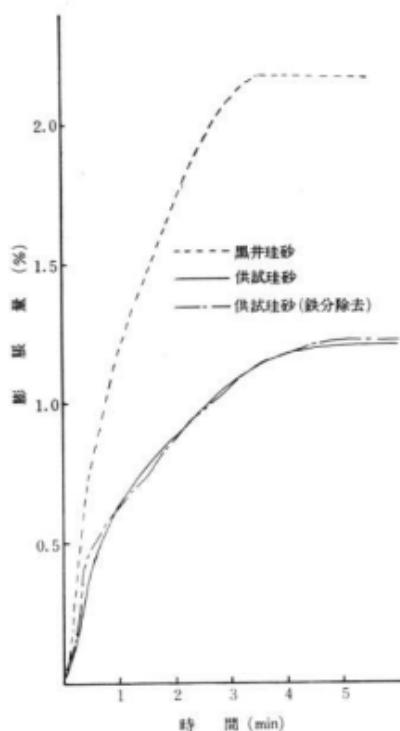


図4 急熱膨脹曲線

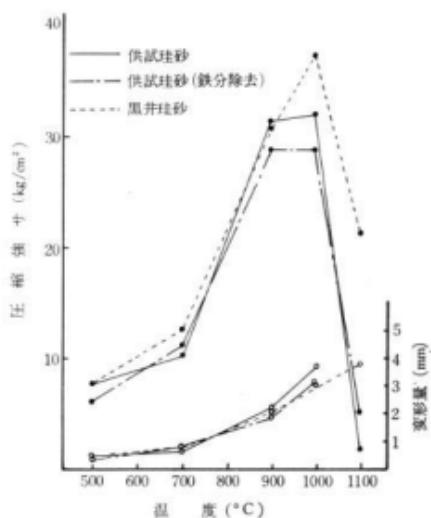


図5 高温強度ならびに高温変形量

また供試珪砂の鉄分を、マグネットで除いたものについても測定したが変化は認められなかった。

(3) 高温強度、高温変形量

高温強度、高温変形量を測定した結果を図5に示す。

強さは900°C以下では三者とも大差はないが、1000°Cにおいては、供試珪砂と黒井珪砂との間に差が認められ、1,100°Cで黒井珪砂はなお 20 kg/cm²を超える強さがあるのに対し、供試珪砂では著しく軟化している。

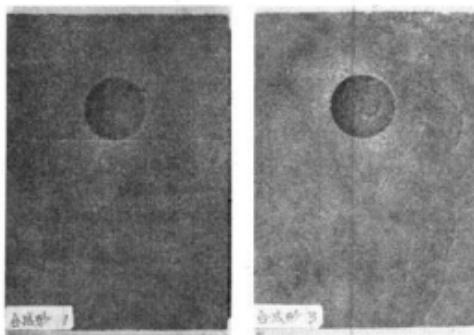
変形量も供試珪砂は 1,100°C では、クリープが甚だしく測定不能となる。

供試珪砂の鉄分除去の影響は明らかでない。

4. 鋼込成績

(1) 供試珪砂および黒井珪砂に、それぞれ豊順總高印ペントナイト 8%, 水分 4.5%を添加した合成砂

を用い、普通鉄鉢で $180 \times 250 \times 20\text{mm}$ の板状試験片（名工試型すぐわれ試験片）を鉄込んだ結果を写真2に示す。



供試珪砂 黒井珪砂

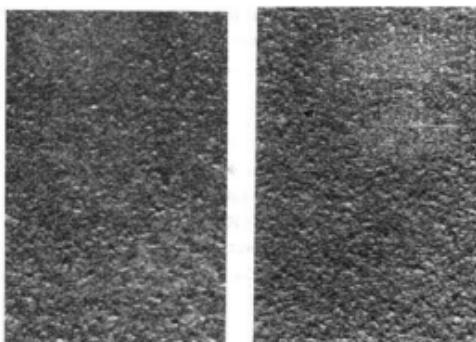
写真2 すぐわれ試験片

黒井珪砂はしほられ、ならびに凹部（砂型凸部）に、すぐわれを生じているが、供試珪砂では、せき前にわざかの、しほられを生じたのみで、ほとんど無きずに近い。

また供試珪砂では、鉄肌に接する砂が溶融の熱により焼結して、フィルムを形成し、鉄肌から容易に剥離した、これは山砂で小物を鉄造した場合と同様の状態である。

以上のことから、供試珪砂が低品位であることが、かえって長所となって現われたものといえる。

写真3は、すぐわれ試験片の中央部における、鉄肌を示すものである。



供試珪砂 黒井珪砂

写真3 鉄肌状況 ($\times 2.5$)

鉄肌は黒井珪砂に比べ供試珪砂は、やや落ちるようである。

(2) 図6に示す鉄物を(1)と同じ合成砂ならびに珪酸ソーダ5%、ピッチ1%を加えた、ガス型砂を用いて鉄造し、砂落ち、焼結等について調べた。

合成砂の場合、供試珪砂は、外面、溝部とも砂は、ほとんど落ちたが、黒井珪砂では特に溝部の砂落が悪く、外面にもかなり残っていた。

双方ともめだった欠陥は認められなかった。

ガス型の場合は、外面の砂落ちは供試珪砂が幾分良い程度であるが、供試珪砂の溝部では砂の焼結が見られた。しかし焼結は軽度で特に問題とするほどではなく、ガス型砂でも双方ともめだった欠陥はなかった。

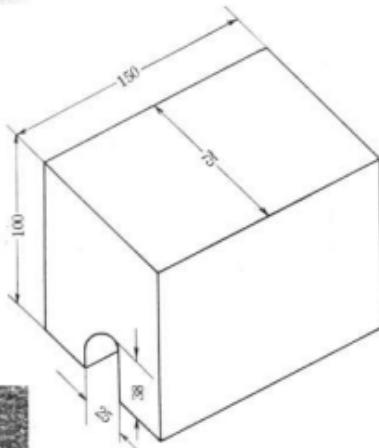


図6 烧付試験片

IV 結 言

低品位珪砂について黒井珪砂と比較しながら試験した結果をまとめると次のとおりである。

1. 供試珪砂の外觀は、黒っぽく、鉄分その他の不純物の多いことが一見してわかる。

化学分析の結果も SiO_2 が極めて低く Fe_2O_3 が多い。耐火度も極めて低く $\text{SK} 10$ である。

2. 粒度は黒井珪砂と似ているが、やや細粒寄りで浜砂としては普通であり、粒形も普通である。

3. 混砂による砂粒の破碎性は、黒井珪砂に比べ高いが、加熱による影響はあまり見られず、加熱後の破碎率は、黒井珪砂と同等である。

4. 湿態における通気度、強さともに供試珪砂が、黒井珪砂をやや上回る結果を得た。

5. つきちみ性は、供試珪砂がまさっている。

6. 热膨脹は供試珪砂が著しく低く、半砂程度である。供試珪砂から鉄分を、マグネットで除去しても影響は認められない。

7. 高温强度は両者とも 900~1,000° でピークとなるが、それ以上の温度では供試珪砂の軟化は、黒井珪砂に比べて非常に急速である。これは化学成分から見て当然

である。

8. 鉄込試験の結果供試珪砂は、すぐわれ系統の鍛きらずを生じにくく、砂落ちはよかった。しかし鍛飴は黒井珪砂に比べやや劣るようである。ガス型砂としても支障なく使用できた。

以上を総合すると、供試珪砂は極めて低品位の珪砂ではあるが、この試験で鉄込んだ程度の品物の鉄造には、十分使用でき。低品位であることが、むしろ長所となっている点も認められた。しかしきり返し使用ならびに、もう少し大きい製品への適用に対しては、慎重に検討することが必要である。

鉄物砂に関する研究(第13報)

珪酸ソーダのモル比とガス型砂の性質との関係

内藤達也
原信彦
西川浩成
丸下清志

I 緒言

ガス型砂の使用にあたり、現場で短所と感ぜられている主なものとして
 ①刷塗性が悪い。
 ②CO₂ガスが高価につく。
 ③冬期硬化速度が遅くなる。
 ④吸湿性が大きい。
 ⑤可使時間が比較的短かい。
 などがあげられる。

従来、一般に用いられている珪酸ソーダは、モル比、すなわち SiO₂/Na₂O₂ が 2.1~2.3 のものであるが、もとモル比の高い珪酸ソーダを用いると、上記の内、①~③についてはかなり改善されることが期待される。

この報告は、モル比約 2・3 のものと約 2・6 のものについて、下記の事項について比較検討したものである。

- 通ガス時間と圧縮強さの関係
- 放置による圧縮強さの変化
- 放置による表面安定性の変化
- 加熱後の圧縮強さ(残留強度)

II 実験方法および試料

試験片は、黒井珪砂に珪酸ソーダ 5% (重量比) を添加し実験用シンブソンミルで 5 分間混練した砂を用い、これを試験片つき固め機で 3 回つき固めて 50 mm φ × 50 mm (残留強度試験片のみは 28 mm φ × 50 mm) に成型し、CO₂ガスを圧力 1 kg/cm²で所定時間通じて硬化、作製した。

表面安定性の試験は、試験片を作製して所定時間経過後、筆写版やすりに端面を接して乗せ、10 回復させて減量を測定した。(1)

残留強度の測定は、28 mm φ × 50 mm の試験片を、所定温度に保持した炉中で 10 分間加熱後冷却した。

使用した珪酸ソーダは T 社製で表 1 に示すとおりのものである。

表 1 硅酸ソーダ

| 記号 | A | B | C |
|---------------------|---------------------|---------|-------|
| Na ₂ O % | 14.92 | 13.74 | 12.64 |
| SiO ₂ % | 33.35 | 30.64 | 31.73 |
| モル比 | 2.31 | 2.30 | 2.59 |
| 比重(Re) 20° | 53.5 | 50.2 | 49.8 |
| 備考 | 従来使用され同左の冬季使用しているもの | されているもの | 高モル比 |

B は表 1 の備考に記したように、冬季用として、A に水を加えて粘度を低めたものである。

使用した黒井珪砂の粒度分布は表 2 に示すとおりである。

表 2 黒井珪砂の粒度分布

| メッシュ | 28 | 35 | 48 | 65 | 100 | 150 | 200 | 270 | フル | 粘土分 |
|------|-----|-----|-----|------|------|-----|-----|-----|-----|-----|
| % | 0.2 | 0.6 | 7.0 | 34.0 | 51.0 | 3.0 | 0.0 | 0.0 | 0.2 | 1.0 |

III 実験結果

1 通ガス時間と圧縮強さ

通ガス時間と圧縮強さの関係を図 1 に示す。A, B, C はそれぞれ表 1 の同記号の珪酸ソーダを使用した試験片の記号である。

いずれの試験片も通ガス時間が長くなるにつれて強さは増しているが、モル比 2.59 の試験片 C はモル比 2.31 の試験片 A に比べて非常に短時間で硬化している。また A は通ガス時間を長くしても、圧縮強さは余り増加しない。試験片 B の硬化は A と C の中間にあり、通ガス時間を増すとともに、その圧縮強さは C に接近し、60 秒では同一の値を示している。

2 放置による圧縮強さの変化

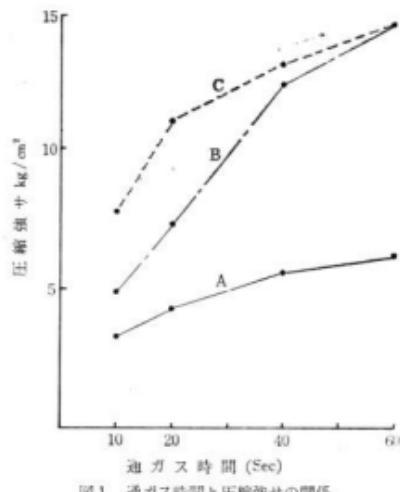


図1 通ガス時間と圧縮強さの関係

20秒ならびに、60秒通ガスした試験片を、室温で1～48時間放置した際の圧縮強さの変化の状況を図2に示す。

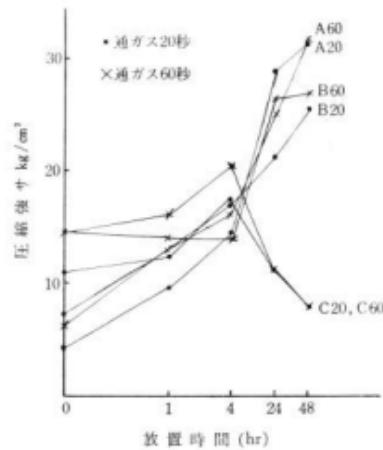


図2 放置による圧縮強さの変化

通ガス直後の強さの最も低いAは、放置によって強さが急上昇し、24hr以後はやや上昇率は鈍化するが48hrにおいては3種類の内最高の強さを示し、なお上昇傾向を保持している。BもAとほぼ似かよった傾向を示して

いる。Cの強さは4hrまでは上昇するが、24hrでは通ガス直後の強さ程度まで低下しており、なお引き下げる傾向を示す。通ガス直後においては、通ガス時間が長くなるにつれて、いずれの試験片も、その強さが増したが、48hr後にはその差はほとんど認められなくなっている。

3 放置による表面安定性の変化

AとCについて、放置による表面安定性の変化の状況を調べた結果は図3に示すとおりである。

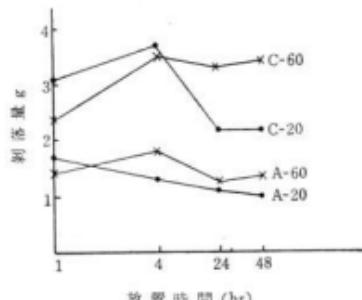


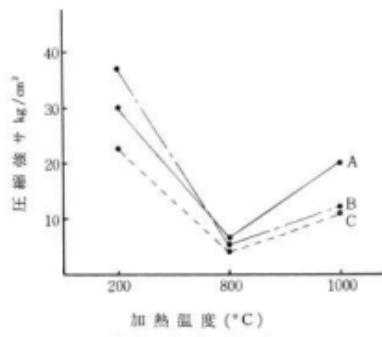
図3 放置による表面安定性の変化

剥落量は明らかにCがAよりも多い。これは表面安定性がCの方が劣っていることを示すものである。

放置時間と表面安定性との関係については明らかでない。また通ガス時間との関係も明らかではない。

4 加熱後の圧縮強さ(残留強度)

20秒通ガスした28mmφ×50mmの試験片を、200, 800, 1000°Cの各温度で10分間加熱したものについて残留強度を測定した結果は図4に示すとおりである。



CはA, Bに比べて、いずれの温度においても強さが低くなっている。

IV 考 察

モル比 2.5 の珪酸ソーダを使用した場合、モル比 2.31 を使用した場合に比べて著しく短時間で硬化することとは、ガス型のコストに大きい割合を占めている。CO₂ガスの消費量の節減と通ガス時間の短縮による労働生産性の向上とが可能であることを意味するもので、高モル比珪酸ソーダの大きな利点である。この実験の際の気温は 12°C であったが、より低温である嚴寒季において、その利点は一層顯著になるであろう。

またモル比 2.30 の珪酸ソーダに水を加えて粘度を低くし、比重を 2.59 のものと同程度にしたものと硬化状況が前二者の中間的になっていることは、冬季において水を添加することの有効であることを示すものであるが、同程度の比重の高モル比のものにはおほかないことが明らかである。

つぎに成形後放置された試験片の性質は、自然乾燥、吸湿等によってしだいに変化する。ここで注目されるのは C の圧縮強さが 4hr 以後において下降に転じていることである。また表面安定性も C は A に比べて劣っている。したがって、高モル比珪酸ソーダを使用するに当っては、ボロツキに注意し、要すれば塗装をしておくこと等の注意が必要である。

放置強度、ボロツキにおよぼす通ガス時間の影響については、この実験では明らかでないが、現場作業においては、注湯するのは、通ガス後かなりの時間を経過してからになるのが通常であるから、取扱いに差しつかえない程度の強さが得られれば良いという考え方のもとに、極力通ガス時間を短かくするよう、努めるべきであり、とくに硬化の速い高モル比珪酸ソーダを使用する場合は積

極的に通ガス時間を短かくする必要がある。

この実験で取上げた残留強度と、実際の型ばらしの難易とは、溶湯の侵入（めざし）がなければ、一応相関性があるものと考えられる。

図 4 で明らかなように、高モル比の C はいずれの程度でも残留強度が他に比べて小さく、高モル比珪酸ソーダはガス型の型ばらしの改善に有効であるといえる。

V 結 言

ガス型砂に用いる、珪酸ソーダのモル比とガス型砂の諸性質との関係について調べた結果はつぎのとおりである。

- 1) 高モル比のもの程、短時間の通ガスで硬化する。
- 2) 高モル比のものは、放置により強度低下を起しやすい。
- 3) 高モル比のものは表面安定性が劣り、ぼろつき易い。
- 4) 通ガス時間は放置による強度変化、表面安定性に明らかな影響を示さなかった。
- 5) 高モル比のものは残留強度が低く、現場における型ばらしの改善に効果があることが期待される。
- 6) 低モル比のものに水を添加して、比重を高モル比のものと同等にした場合は、幾分高モル比のものに似た性質を示すようになった。

高モル比珪酸ソーダの採用は、生産性の向上、コストの低減という点で有効であるが、使用に当っては、その特性を十分つかんで、特性に適合した作業方式を採るべきである。

- 1) 内藤、中村：本報告、No.8(1962), 45

鋳物の欠陥に関する研究 (第1報)

中子砂のめざしについて

内藤達也
原信成
西浩成
川

緒言

ガス型の崩壊性の不良はその大きな短所であるが、これを中子として用いたばかり、それに加えて溶湯の侵入すなわちめざしを生じやすく、はなはだしいときは中子砂の取出しが不可能となり、製品を不良にしてしまうこともある。

この実験では、実験Ⅰにおいて、ガス型のめざしに影響を及ぼす要因を、溶湯および砂の両面から調べ、次に実験Ⅱにおいて、配合を変えたガス型砂、ならびにガス型以外の中子砂についてめざしの発生状況を調べ、比較検討することとした。

試料および実験方法

1. 試料

鋼管の先に中子砂を図1に示す方法で込めつけ、所定の処理を行なったのち、乾燥したものを試料とした。

使用材料

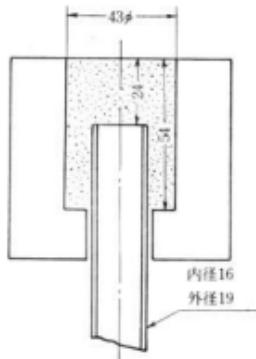


図1 試料の作製方法

表1に砂の粒度分布を、表2に珪酸ソーダの化学組成を示した。

表1 砂の粒度分布 (%)

| メッシュ | 28 | 35 | 48 | 65 | 100 | 150 | 200 | 270 | フルイ下 | 粘土分 |
|---------|-----|-----|-----|------|------|------|------|------|------|------|
| 黒井珪砂 | 0.2 | 0.6 | 7.0 | 34.0 | 51.0 | 3.0 | 0.0 | 0.0 | 0.2 | 1.0 |
| 風化珪砂 | 0.0 | 0.6 | 2.2 | 3.0 | 5.0 | 5.2 | 6.4 | 11.6 | 42.2 | 22.0 |
| カーボンサンド | 0.0 | 0.0 | 6.0 | 18.0 | 28.8 | 22.0 | 10.2 | 3.6 | 10.8 | — |

表2 硅酸ソーダの化学組成

| | SiO ₂ | Na ₂ O | Fe ₂ O ₃ | 有機物 | 1次水分 | 2次水分 | モル比 | ボーメ度(20°) |
|-------|------------------|-------------------|--------------------------------|------|------|------|------|-----------|
| 工業用1号 | 36.3 | 16.8 | 0.00008 | 1.58 | 27.0 | 18.3 | 2.16 | 58.4 |

他の使用材料

ベンガラ、アマニ油、モルガム

セメント、ペントナイト（豊頃富士）

2. 実験方法

6井るつぼで、1150°に保持したB C 3の溶湯に試料

を浸し、所定時間経過後、真空ポンプにより、100mm Hgで、鋼管を通じて所定時間排気し、溶湯を試料に侵入させたのち、排気を停止し、ただちに試料を溶湯から引きあげた。

冷却後の試料は、鋼管からはずして溶湯の侵入量（重

量增加)を測定し、また試料断面について溶湯の侵入状況を調べた。

100mmHgは溶湯(B.C.3)のヘッドに換算して約1050mmである。

なお各試料について、あらかじめ通気度と圧縮強さを測定しておいた。

■ 実験結果

1. 実験 I

(1) 試料砂の性質

表3 試料砂の性質

| 珪酸ソーダ(%) | 4 | | 7 | |
|-----------------------------|------|------|-----|-----|
| 通ガス時間(sec) | 20 | 60 | 20 | 60 |
| 湿態通気度 | 175 | 180 | 189 | 187 |
| 湿態圧縮強さ(kg/cm ²) | 2.4 | 4.2 | 1.1 | 2.6 |
| 乾態通気度 | 180 | 180 | 169 | 169 |
| 乾態圧縮強さ(kg/cm ²) | 31.2 | 43.7 | 134 | 130 |

備考 1. 珪酸ソーダは水10%を加えて使用

2. 通ガス圧力1kg/cm²

表5 実験結果

| 番号 | 珪酸ソーダ(%) | 通ガス時間(sec) | 排気前の浸漬時間(sec) | 排気時間(sec) | 溶湯侵入量(g) | 溶湯侵入深さ(mm) | | |
|----|----------|------------|---------------|-----------|----------|------------|-----|-----|
| | | | | | | 第1層 | 第2層 | 合計 |
| 1 | 4 | 20 | 5 | 5 | 63 | 2 | 4.5 | 6.5 |
| 2 | タ | タ | タ | 10 | 76 | 2.5 | 5.5 | 8 |
| 3 | タ | タ | 10 | 5 | 65 | 3 | 5 | 8 |
| 4 | タ | タ | タ | 10 | 91 | 2 | 6 | 8 |
| 5 | タ | 60 | 5 | 5 | 68 | 2 | 4 | 6 |
| 6 | タ | タ | タ | 10 | 75 | 2.5 | 4.5 | 7 |
| 7 | タ | タ | 10 | 5 | 74 | 2 | 5 | 7 |
| 8 | タ | タ | タ | 10 | 110 | 3.5 | 7.5 | 11 |
| 9 | 7 | 20 | 5 | 5 | 59 | 1 | 4 | 5 |
| 10 | タ | タ | タ | 10 | 71 | 3 | 4 | 7 |
| 11 | タ | タ | 10 | 5 | 72 | 1.5 | 4.5 | 6 |
| 12 | タ | タ | タ | 10 | 84 | 2 | 5 | 7 |
| 13 | タ | 60 | 5 | 5 | 61 | 1.5 | 3.5 | 5 |
| 14 | タ | タ | タ | 10 | 74 | 2.5 | 4.5 | 7 |
| 15 | タ | タ | 10 | 5 | 78 | 6 | 5 | 11 |
| 16 | タ | タ | タ | 10 | 82 | 3.5 | 5.5 | 9 |

表6 めざしについての分散分析表

| 要因 | S | φ | V | F ₀ | 判定 |
|----------------|-------|----|------|----------------|----|
| 排気前の浸漬時間 C | 742 | 1 | 742 | 43.8 | ※※ |
| 排気時間 D | 946 | 1 | 946 | 56.0 | ※※ |
| CとDの交互作用 C × D | 68 | 1 | 68 | 4.2 | |
| 誤差 e' | 202.8 | 12 | 16.9 | | |

(2) 実験 I の結果

実験計画法により実験した結果は次の通りである。

L₁₆ のわりつけ表を用いることとし、因子及び水準は表4に示すように選んだ。

実験結果は表5に示すとおりである。また、この結果を分散分析したものと表6に示す。

表4 因子と水準

| 記号 | 因子 | 第1水準 | 第2水準 |
|----|-----------------|------|------|
| A | 珪酸ソーダ(%) | 4 | 7 |
| B | 通ガス時間(sec) | 20 | 60 |
| C | 排気する前の浸漬時間(sec) | 5 | 20 |
| D | 排気時間(sec) | 5 | 10 |

主効果 C-D は危険率 1% で有意。

他の因子は有意差がない。

これらの結果を図2に示す。

(a) 排気前の浸漬時間、すなわち試料が加熱される時間が長いほど、また排気時間すなわち溶湯の圧力が

かかる時間が長いほど、めざしの量は多くなる。

(b) 珪酸ソーダ 4% のばい、7% のばいよりもめざしの量の平均値は幾分多いようであるが、(78g と 73g) 有意差があるとは認められなかった。また通ガス時間もめざしの程度に関連性が認められなかった。

(c) 各因子間の交互作用は認められない。

(d) 試料には、外周に侵入溶湯が比較的少ない層

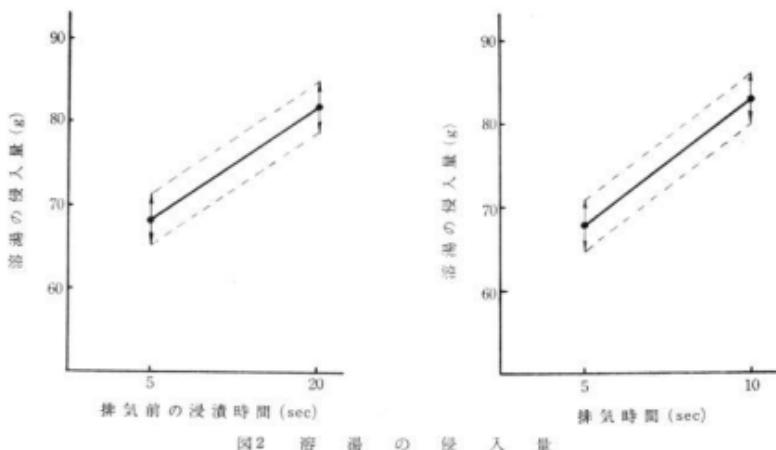


図2 溶湯の侵入量

(第1層)があり、その内側に侵入溶湯が密になってい
る第2層がある。(表5)

2. 実験 II

(1) 試料砂の配合ならびに性質

表7 試料砂の配合ならびに性質

| 配 合 | 番 号 | 湿 素 | | 乾 素 | | |
|-----------|-----|-------|-------------------------------|--------------|-------|-------------------------------|
| | | 通 気 度 | 圧縮強さ (kg/cm ²) | 乾燥温度 (°C) | 通 気 度 | 圧縮強さ (kg/cm ²) |
| (風化珪砂ソーダ) | 10 | 17 | 140 | 10.2 | 105 | 140 |
| (風化珪砂ソーダ) | 6 | 18 | — | — | — | 55.3 |
| (風化珪砂ソーダ) | 20 | 19 | 101 | 12.5 | 105 | 110 |
| (風化珪砂ソーダ) | 7 | 20 | — | — | — | 47.8 |
| (ベンガラ) | 2 | 21 | 207 | 8.6 | 105 | 214 |
| (ベンガラ) | 5 | 22 | — | — | — | 51.2 |
| (カーボンサンド) | 10 | 23 | 143 | 5.3 | 105 | 159 |
| (カーボンサンド) | 6 | 24 | — | — | — | 68.5 |
| (セメント) | 12 | 25 | — | — | 200 | 107 |
| (セメント) | 8 | 26 | — | — | — | 5.2 |
| (アマニ油) | 3 | 27 | — | — | — | — |
| (モルタル) | 2 | 28 | — | — | 200 | 207 |
| (モルタル) | 4 | — | — | — | — | 55.5 |
| (ペントナイト) | 8 | 29 | 149 | 0.59 | 105 | 193 |
| (ペントナイト) | 5 | 30 | — | — | — | 4.6 |

備考 ガス型の通ガス 30sec

(2) 実験IIの結果

この実験では、排気時間は5秒に一定とした。結果は表8に示すとおりである。

(a) 風化珪砂の添加は、めざしの減少に効果がある。

(b) ベンガラの添加は効果がなかった。

(c) カーボンサンドは風化珪砂とはほぼ同等の効果があった。第1層の崩壊性は風化珪砂に比べてすぐれて

いる。

(d) セメント砂はガス型砂と同程度であったが、2層にならない。合成砂のめざしは最もいちじるしかった。

(e) 油砂は浸漬中崩壊して完全な試料が得られなかつたが、溶湯の侵入状況は他の砂に比べて異なつてゐる。表8の侵入量は不完全な試料からの計算値である。なお、浸漬時間5秒のものには著しいペーニングを生

表8 実験結果

| 配 合 | 番 号 | 排 気 前 の 浸 漬 時 間 (sec) | 溶 液 侵 入 量 (g) | 溶 湯 侵 入 深 さ (mm) | | |
|---------------------|----------|---|------------------------------|---------------------------------|------------|------------|
| | | | | 第1層 | 第2層 | 合 計 |
| (風化珪砂ソーダ) 10 6 | 17 18 | 5 20 | 53 58 | 1.5 2 | 3.5 3.5 | 5 5.5 |
| (風化珪砂ソーダ) 20 7 | 19 20 | 5 20 | 45 52 | 1.5 2 | 2.5 3.5 | 4 5.5 |
| (珪酸ソーダ) 2 5 | 21 22 | 5 20 | 64 70 | 1 3 | 4 4 | 5 7 |
| (カルボンサンド) 10 6 | 23 24 | 5 20 | 55 61 | 2.5 3 | 2.5 2.5 | 5 5.5 |
| (セメント) 12 8 | 25 26 | 5 20 | 64 68 | — — | 3.5 3 | 3.5 3 |
| (アマルガム) 3 2 4 | 27 28 | 5 20 | (48) (89) | — — | 2.5 4.5 | 2.5 4.5 |
| (ペントナイト) 8 5 | 29 30 | 5 20 | 81 81 | 1.5 2 | 3.5 4 | 5 6 |

じていた。

(f) 実験の範囲では、どの砂もめざしを完全に防止することはできなかったが、砂を細粒化することにより、めざしを減少させることはできる。

(g) ガス型砂では、排気前の浸漬時間5秒と20秒とでは、20秒の方が浸入量が5~7g多くなっており、セメント砂でも同様に4g多くなっているが、合成砂では差を生じていない。これは粘結材の軟化温度と関連があるものと思われる。

IV 総 摘

ガス型砂、セメント砂、油砂ならびに合成砂のめざしについて実験した結果、1050 mm のヘッドを有する B.C.

3の溶湯に対しては、どの試料も完全にめざしを防止することはできなかった。

ガス型砂で実験した結果は、溶湯圧力のかかる時間が長いほど、溶湯に浸漬される時間が長いほど、めざしは多くなり、砂の粒度が細かいほど、めざしは少なかった。

珪酸ソーダの量の影響は明らかではなかった。

セメント砂のめざしはガス型砂と同等、合成砂はガス型砂よりはなはだしかった。

油砂は中途で一部崩壊して完全な試料を得られなかつた。

この実験のように高い溶湯圧力が作用する場合のめざしの防止については、砂のみでなく、塗型の面からも研究する必要がある。

合金鉄に関する研究(第1報)

球状黒鉛鉄の耐食性に及ぼす合金元素の影響

石 谷 凡 夫 *
世 良 時 夫

緒 言

球状黒鉛鉄は、強度の点では普通鉄に比べて格段にすぐれた性質を示すが耐食性、耐摩耗性の点では、今のところ一致した結論は得られていない。

筆者らは球状黒鉛鉄の耐食性の向上についての指針を得るために、比較的少量の合金元素を添加して、耐食性におよぼす影響を調べたので、以下にその結果を報告する。

試料および実験方法

1 試料

試料は鉄鉱25%、赤鉄25%、鋼屑50%を配合して、高周波誘導炉(15kg)で溶解し、黒鉛粉および木炭粉で加熱した。溶解後、各合金元素¹⁾(Si, Al, Cr, Cu, Ni)を添加し、1530°Cで出湯し、KC削4%で脱硫をかねて球状化処理を行ない、Fe-Si 0.4%で接種した。また球状黒鉛鉄と普通鉄(F C25)を比較試料として使用した。試料の分析結果を表1に示す。

表1 試 料 化 学 分 析

| 番号 | 試料名 | T, C | Si | Mn | P | S | Al | Cr | Cu | Ni |
|----|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 1 | Si-1 | 2.45 | 5.69 | 0.48 | 0.05 | 0.02 | | | | |
| 2 | Si-2 | 2.07 | 8.14 | 0.43 | 0.05 | 0.03 | | | | |
| 3 | Al-1 | 2.27 | 2.94 | 0.09 | 0.04 | 0.01 | 3.12 | | | |
| 4 | Al-2 | 2.11 | 3.08 | 0.06 | 0.04 | 0.01 | 7.80 | | | |
| 5 | Cr-1 | 2.56 | 3.26 | 0.21 | 0.05 | 0.02 | | 0.66 | | |
| 6 | Cr-2 | 2.80 | 3.14 | 0.46 | 0.05 | 0.02 | | 2.34 | | |
| 7 | Cu-1 | 2.36 | 3.55 | 0.29 | 0.05 | 0.01 | | | 1.34 | |
| 8 | Cu-2 | 2.80 | 3.39 | 0.20 | 0.05 | 0.02 | | | 3.95 | |
| 9 | Ni | 2.41 | 3.13 | 0.27 | 0.05 | 0.01 | | | | 2.46 |
| 10 | D | 2.70 | 3.18 | 0.18 | 0.06 | 0.01 | | | | |
| 11 | F | 3.24 | 1.54 | 0.4 | 0.08 | 0.07 | | | | |

試料は34Φ×200mmを野間山砂に縦溝込みし、下端より20mmを除いた残りから28.0Φの厚み3.9mmの円板を取り、中心に5.0Φの穴をあけて試験片とした。試験片の表面は平面研削砥石で、同一の腐食液に浸ける試験片を同時に加工し、表面あらさ10μ程度に仕上げた。試料の顯微鏡組織は写真1に示すとおりである。

2 実験方法²⁾

実験は常温で行ない、ビーカーに300ccの腐食液を入れて、試験片をビニール糸で吊り、その上端が液面下15mmになるよう垂直に浸漬した。腐食液は表2のものを使用した。

表2 腐食液および濃度

| 腐食液名 | 濃度 wt% | |
|--------------------------------|--------|------------------|
| H ₂ SO ₄ | 5, 10 | 1 試験片に 300 cc 使用 |
| HCl | 5, 10 | |
| HNO ₃ | 5, 10 | |
| NaCl | 10 | |
| NaOH | 20 | |

試験片はベンゼン、アルコールで表面を清浄にして、化学天秤で秤量した。浸漬時間は予備実験や文献³⁾によ

* 広島地方発明技術センター

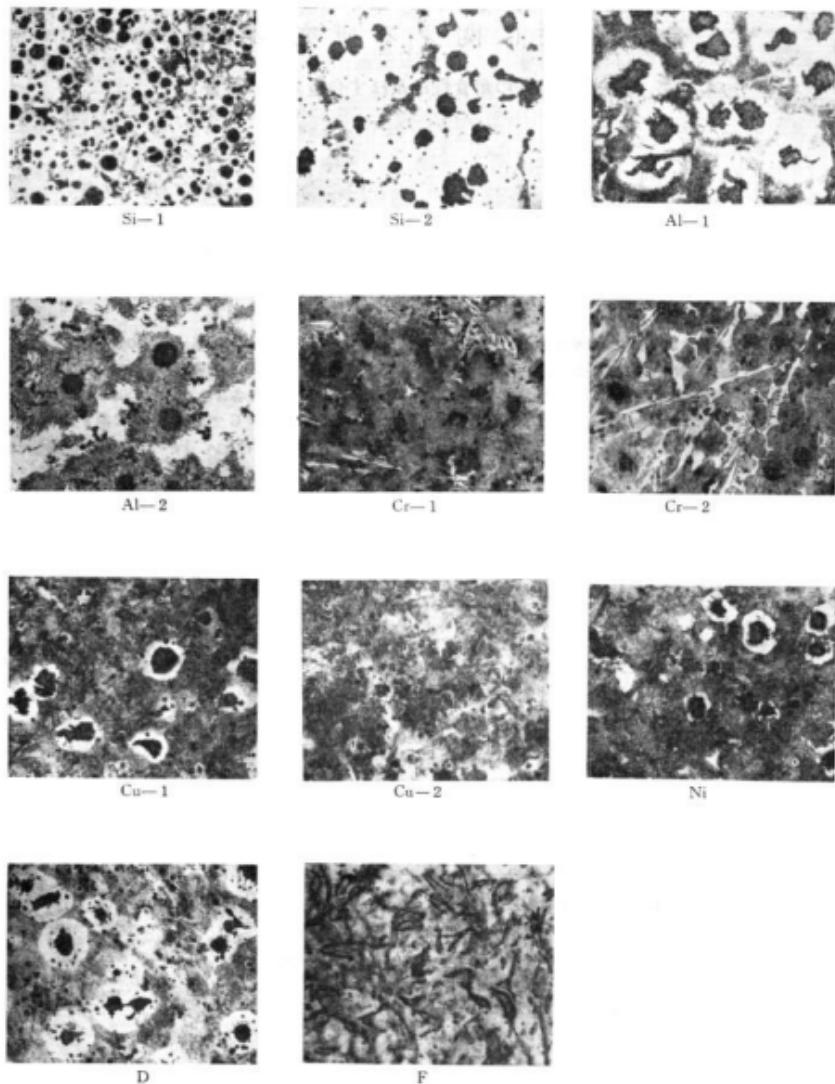


写真 1 試料の顯微鏡組織 $\times 100$ 5%硝酸アルコール溶液

り決定した。所定時間経過後、試験片を腐食液により手早く上げて、はけでこすりながら水洗し（粉類腐食液に対しては、炭酸ソーダ 5% 水溶液に 5 分浸漬後）アルコールで脱水してから熱風乾燥を行ない、30 分間デンケータ内で冷却したのち秤量した。耐食性を腐食減量で判定することは、各試料の比重に差があるので合理的でない。したがってこの実験では F.N. Speller⁴⁾ が名付けた平均侵食度（単位表面積当たりの腐食減量/密度）を用いることとし、0.75gr/cm² 以上減量した場合は補正係数で補正して眞の侵食度を算出することとした。

■ 実験結果

1. 酸類による腐食

H_2SO_4 による腐食状態は全般に海綿状の黒鉛化腐食となり、この実験中最も侵食が著しかった。試料中 Si-1 は面もきれいで仕上面がわざかではあるが残存している。Cr-2 は腐食面が放射状に白帯をおびたのがみら

れ、F は腐食面も異なり粉をふいたような状態で表面は容易に削られてしまう。他の試料については腐食面の色は少しづつ異なってもほとんど見分けがつかない状態である。

HCl による腐食は H_2SO_4 よりも軽く Si-1, Cr-1, Ni, D 等の腐食面は点食となり Cu-1, Cu-2 は少し光沢も残っている。Cr-2 の 10wt%、また F は H_2SO_4 同様の状態となっている。Al-1, Al-2 は海綿状の黒鉛化腐食となっている。

HNO_3 による腐食状態は Si-1, Si-2 は白色をおびている。Al-1, Al-2 は表面が黒く海綿状の黒鉛化腐食となっている。Cr-1, Cr-2, Cu-1, Cu-2, F 等は共に角の侵食が大きくなり粉をふいたようになつており表面は容易に削られてしまう。その他はなめらかな侵食となっている。各腐食液による侵食度は図 1～6 に示すとおりである。

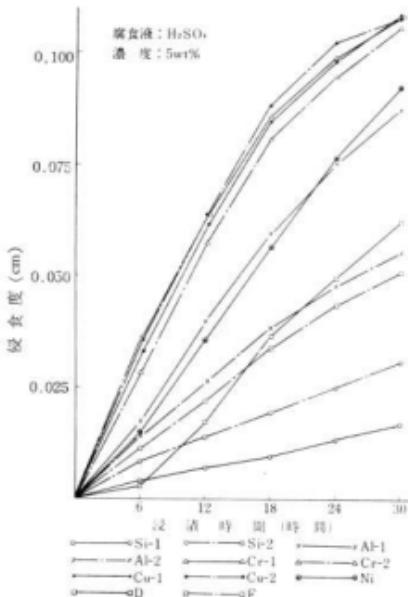


図 1 浸漬時間と侵食度の関係

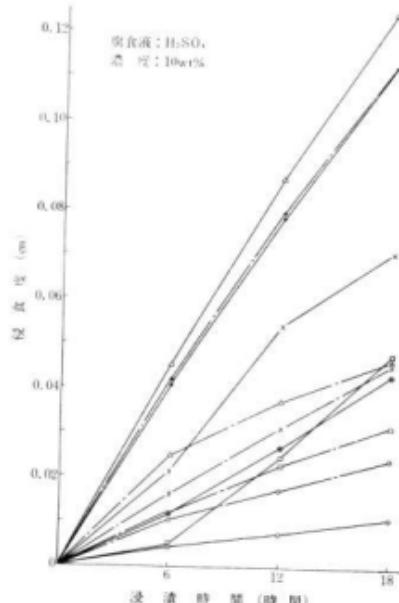


図 2 浸漬時間と侵食度の関係

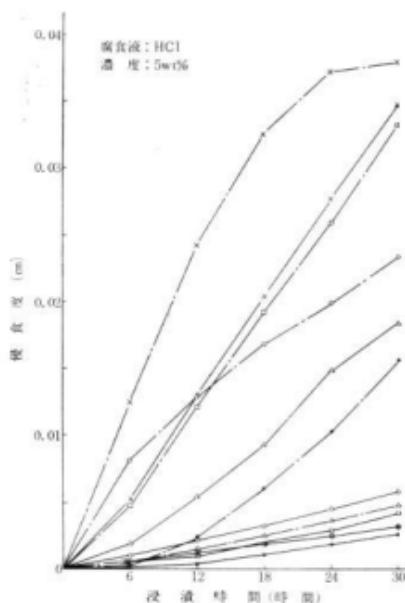


図3 浸漬時間と侵食度の関係

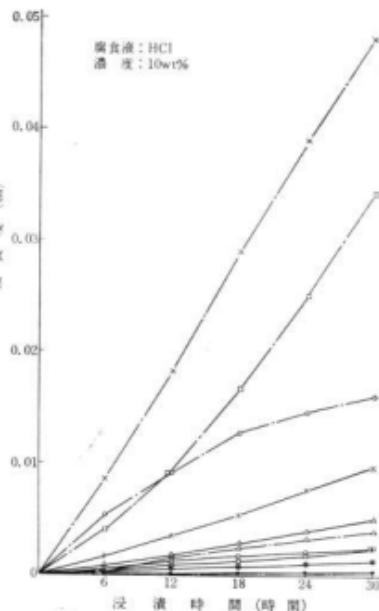


図4 浸漬時間と侵食度の関係

以上の結果より添加元素による比較を行なう。

Si 添加: Si の添加は H_2SO_4 に対する耐食性に明白な効果を示している。HCl に対しては D 自体、侵食度が低く、Si 添加は逆効果となっている。 HNO_3 に対しては D よりすぐれているが、大きな差はない。

Al 添加: H_2SO_4 に対しては Al-2 は D と同程度ではあるが Al-1 はかえって侵食度が大きくなっている。HCl に対しては、 H_2SO_4 の場合以上に逆効果を示している。 HNO_3 に対してはやや効果が見られる。

Cr 添加: Cr を含む鉄は酸には弱いとされていて、この実験でも Cr は全般的に効果がなく、むしろ逆効果となっている。

Cu 添加: Cu を含む鉄は酸には弱いとされていて、Cu-1, Cu-2 の差はなく、Cr-1 と同程度であり改善は望まれない。HCl に対しては濃度 10wt% では明白な効果が認められるが、5wt% ではなんとも言えない。 HNO_3 に対しては濃度 5wt% では効果がないが、10wt% では 2 時間以後急に侵食の差行が鈍くなっているのがめだつ。

Ni 添加: H_2SO_4 に対しては効果がない。HCl に対しては、わずかではあるが効果がある。 HNO_3 に対しては H_2SO_4 の場合と同様効果はない。

2 NaCl による腐食

NaCl に浸漬した場合の腐食状態は全般に赤さび程度で侵食度は小さく、浸漬した下の部分が多くさびを生じて光沢がなくなっているのが見られる。結果は図 7 に示すとおりである。

Cu 添加のものを除いては、おおむね侵食度が低くなっている。特に Al 添加のものがよく、Ni 添加もよい。

3 NaOH による腐食

NaOH 水溶液による腐食の進行はきわめて緩慢で表面の光沢がなくなっている程度である。実験結果は図 8 に示すとおりである。

NaOH による侵食はどの試験片もきわめて軽微でその差をうんぬんすることはむつかしいが、一応いえることは合金元素の添加はほとんど逆効果になっており、わざわざして Al-2 のみが侵食度が低くなっている。また Si 添加のものが侵食度が高いことがめだつ。

4 普通鉄の耐食性

参考として普通鉄 1 試料を同時に試験した結果では、HCl の場合は、球状黒鉛鉄に比べて著しく侵食されるが、その他の場合は、大差がない。

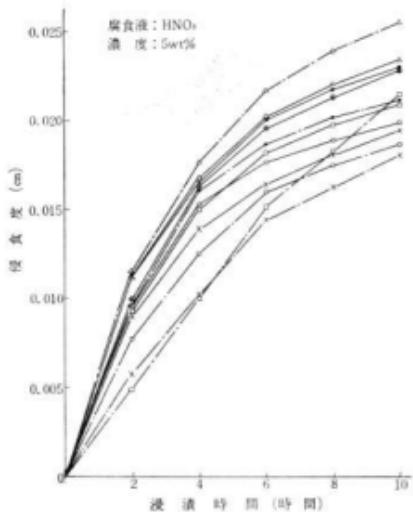


図5 浸漬時間と浸食度の関係

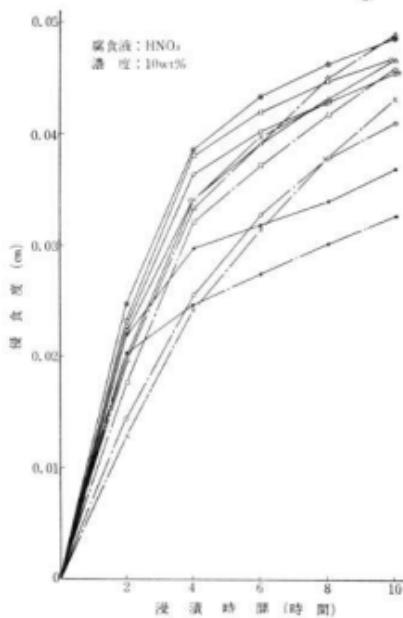


図6 浸漬時間と浸食度の関係

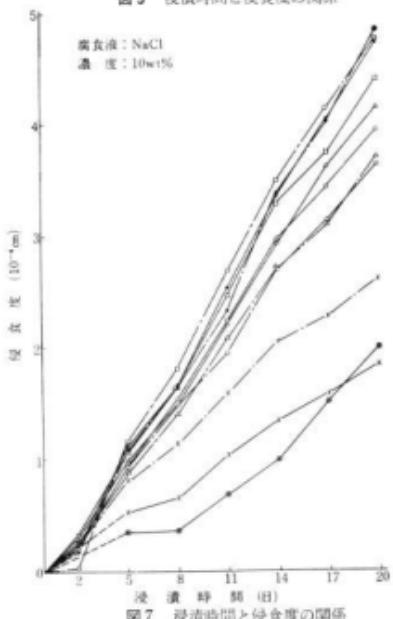


図7 浸漬時間と吸食度の関係

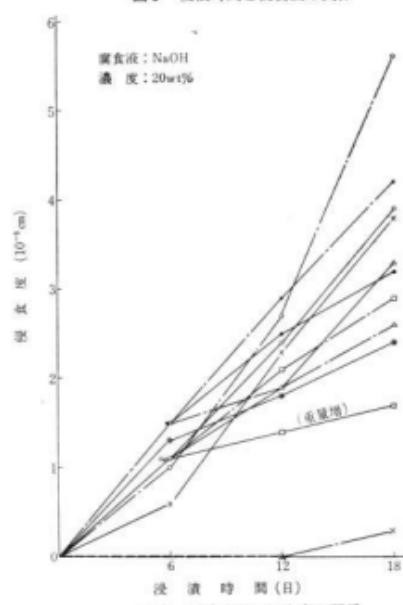


図8 浸漬時間と吸食度の関係

IV 総 括

球状黒鉛鉄の耐食性に及ぼす合金元素の影響に関する実験の結果をまとめるところである。

酸類に対する耐食性の点で Si 添加は特に H_2SO_4 に対して明白な効果がある。Al, Cr の添加は効果が認められないばかりでなく、逆効果を示す場合が多い。Cu の添加は HCl , HNO_3 に対しては有効であるが、 H_2SO_4 に対しては、かえって逆効果を示す。Ni の添加は HCl に対して効果がある。

$NaCl$ に対しては Al, Ni の添加が有効である。

$NaOH$ による侵食は總体的に僅少であり結論づけることはむつかしいが、合金元素の添加による改善は、あまり望めないようである。なお、普通鉄も、 HCl の場合を除いては、球状黒鉛鉄と大きな差は認められな

かった。

以上を総合すると、球状黒鉛鉄の耐食性に及ぼす合金元素の影響は甚だ複雑で、添加がかえって逆効果になる場合もあるので、環境に応じて合金元素の種類や量を選択することがたいせつである。

今回の実験試料作製ならびに化学分析に御協力いただいた諸氏に対して深く感謝の意を表わします。

文 献

- 1) 田島, 中尾: 鉄物34(1962)4別冊26
田島, 中尾: 鉄物35(1963)10別冊27
- 2) 山本 : 耐食試験226
- 3) 岡林 : 鉄物34(1962)213
- 4) 山本 : 耐食試験85

メツキに関する研究（第7報）

溶融亜鉛メツキのクロメート処理

下 滕 秋 夫
清 水 達 磨

緒 言

亜鉛メツキはそのままの状態では変色しやすく、高湿度の空気中では白色斑点を生じやすい等の欠点をもっている。クロメート処理は亜鉛メツキ後の処理方法で、これによって耐食性を倍加し、かつ光沢あるメツキ面とすることが可能で、近年電気亜鉛メツキの後処理として欠くことのできない工程となっている。

このように電気亜鉛メツキは、製品の美化と防食を目的としているのに対し、亜鉛メツキの他の方法として工業的利用価値の大きい溶融メツキ法は、鉄鋼製品を変化に富んだ輝煌の装飾からまもることを第一の目的としており、外観の美感は二義的なものとされている。このため従来は亜鉛付着量、均一性などを重点として亜鉛皮膜の改善を計ってきたが、特に野外暴露品にはクロメート処理も必須のものと認識されだしてきている。

溶融法による鉛メツキは、亜鉛の純度も低く、かつ皮膜は不均一であるためクロメート処理は至難のこととされていたが、比較的低濃度組成のクロメート浴により有効的皮膜の生成も可能であることがわかった。

本研究は、亜鉛中の錫含有量が最低2.5%の溶融亜鉛メツキ板に対するクロメート処理の効果を耐食性を中心として検討したので、以下その概要について報告する。

実験方法

1. 試料

供試した試料は#35, #31, #28の3種類で、いずれも亜鉛鍍鉄板製造工場にて製作されて時日のあまり経過していないものを用いた。

これら各試料の亜鉛付着量をJIS H 0401(3・2

表1 試片の亜鉛付着量(g/m²)

| | #35 | #31 | #28 |
|------|-----|-----|-----|
| No.1 | 252 | 273 | 289 |
| No.2 | 323 | 354 | 290 |
| No.3 | 215 | 225 | 297 |
| 平均 | 263 | 286 | 292 |

・3P)により測定した結果は表1の通りで、表中の試料番号を図1に示す。

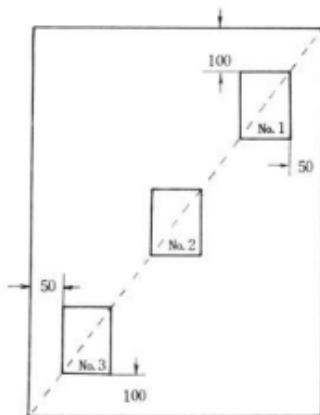


図1 亜鉛付着量測定用試験片のとり方

2. クロメート処理

各番手の試料を50×50mmに裁断し、これをオルソ珪酸ソーダ30g/l、非イオン性活性剤少量(40°C、5分浸漬)による脱脂をしてクロメート処理をした。クロメート処理は表2の5種類の基本浴を選択し、各組成の主成分量を任意に調整して供試した。また処理条件としての液温、浸漬時間は各浴について次の通り一定とした。

クロメート処理後の工程は原則として次の通り行なったが、クロム析出量、耐食性的各試験では中和、湯洗いの工程を省略して試験を行なつたものもある。ここで中和処理には5%炭酸ソーダを使用した。

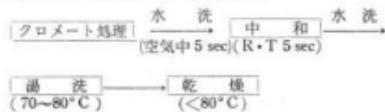


表2 クロメート処理条件

| | 組成 | 処理条件 | |
|---|--|-----------|------------|
| A | CrO ₃ | 2.5~25g/l | 70°C 10sec |
| B | CrO ₃ | 3~15g/l | 40°C 20sec |
| | H ₂ SO ₄ | 0.03cc/l | 70°C 10sec |
| C | K ₂ Cr ₂ O ₇ | 2~20g/l | 70°C 30sec |
| D | K ₂ Cr ₂ O ₇ | 2~20g/l | 40°C 30sec |
| | H ₂ SO ₄ | 0.03cc/l | |
| E | Na ₂ Cr ₂ O ₇ | 10~80g/l | R.T 10sec |
| | CrO ₃ | 10 g | |
| | H ₂ SO ₄ | 10 g | |

3. 光沢度

上記5種類のクロメート処理液について、これらの主成分添加量を各組成毎に任意にかえて処理したときの光沢度を光電色計（東芝）によって測定した。光沢度（%）は標準片を70%としてそれに対する比較値を求めた。測定値は表裏二面の平均値で表示した。

4. クロム析出量

5種類のクロメート処理液の主成分ならびに添加剤を一定量とした表3の組成で析出クロム量（全Cr）を測定した。この際析出クロムが中和処理、湯洗いにより溶出する量をも併せて測定した。

測定は分光光度計（島津QR-50）によりJIS, K0101に準じて行なった。

表3 クロメート処理条件

| | 組成 | 処理条件 | |
|---|--|----------|------------|
| A | CrO ₃ | 15g/l | 70°C 10sec |
| B | CrO ₃ | 15g/l | 70°C 10sec |
| | H ₂ SO ₄ | 0.03cc/l | |
| C | K ₂ Cr ₂ O ₇ | 20g/l | 70°C 30sec |
| D | K ₂ Cr ₂ O ₇ | 20g/l | 40°C 30sec |
| | H ₂ SO ₄ | 0.03cc/l | |
| E | Na ₂ Cr ₂ O ₇ | 50g/l | R.T 10sec |
| | CrO ₃ | 10 g | |
| | H ₂ SO ₄ | 10 g | |

a : クロメート一水洗一乾燥

b : クロメート一水洗一中和一水洗一乾燥

c : クロメート一水洗一中和一水洗一湯洗一乾燥

5. 耐食性

表3にみられるクロメート処理浴の各主成分を低、中、高濃度の3段階に分類し、さらに末中和、中和処理、湯洗の工程変動（クロム析出量試験のa, b, c）による場合の耐食性を塩水噴霧試験によって行なった。噴霧条件を表4に示す。

表4 塩水噴霧条件

| 濃度 (%) | 温度 (°C) | 風速 比重 | PH | 露水 (cc/80cm ²) | ノズル圧 Hr | 試片傾斜 (kg/cm ²) | 角度 (度) |
|-----------|------------|----------|------|-------------------------------|------------|-------------------------------|-----------|
| 5 | 35~36 | 1.0328 | 6.92 | 0.90~1.30 | 1.0 | 30 | |

■ 実験結果および考察

1. クロメート処理による亜鉛減量と光沢度

クロメート処理によって防食皮膜が生成される状態は、処理液組成により著しく異なるものである。この皮膜生成反応は、各種添加剤によって金属亜鉛の不働態化が除去されると同時に、クロム酸ならびにクロム酸塩の還元が行なわれ、表面にクロミウム・クロメート（Cr₂O₃・CrO₃・H₂O）を生成する。

このように亜鉛表面に生成される皮膜は、亜鉛とクロム酸との直接反応によって生ずるものではなく、不働態除去の段階で発生される発生機の水素によって還元される現象であるため、亜鉛減量とクロム析出量との間には何等かの相関関係の存在することも考えられる。

いま5種類のクロメート処理浴で、その主成分量をかえた場合の亜鉛減量、光沢度を表5～表9に示す。

表5 A浴の亜鉛減量と光沢度

(70°C 10sec)

| CrO ₃ (g/l) | Zn減量(g/m ²) | | | 光沢度(%) | | |
|---------------------------|-------------------------|------|------|--------|-----|-----|
| | #35 | #31 | #28 | #35 | #31 | #28 |
| 2.5 | 0.52 | 0.52 | 0.48 | 58 | 49 | 60 |
| 5.0 | 0.64 | 0.52 | 0.60 | 43 | 54 | 57 |
| 7.5 | 0.68 | 0.64 | 0.40 | 42 | 49 | 59 |
| 10.0 | 0.48 | 0.60 | 0.48 | 35 | 41 | 65 |
| 12.5 | 0.52 | 0.56 | 0.40 | 39 | 47 | 58 |
| 15.0 | 0.68 | 0.48 | 0.56 | 44 | 43 | 60 |
| 17.5 | 0.60 | 0.60 | 0.46 | 35 | 41 | 58 |
| 20.0 | 0.44 | 0.64 | 0.52 | 35 | 38 | 56 |
| 22.5 | 0.52 | 0.64 | 0.71 | 44 | 49 | 56 |
| 25.0 | 0.70 | 0.68 | 0.51 | 36 | 52 | 63 |

なおこの試験はクロメート処理後に中和、溝洗いを行なったものである。

表6 B浴の亜鉛減量と光沢度
(H_2SO_4 0.03cc/l)

| CrO_3 (g/l) | Zn 減量 (g/m ²) | | | 光沢度 (%) | | |
|-----------------------|---------------------------|------|------|---------|------|------|
| | # 35 | # 31 | # 28 | # 35 | # 31 | # 28 |
| 40 °C 20 sec | 3 | 0.20 | 0.29 | 0.26 | 61 | 54 |
| | 6 | 0.96 | 0.88 | 0.76 | 49 | 56 |
| | 9 | 1.04 | 0.90 | 0.88 | 42 | 46 |
| | 12 | 1.52 | 1.32 | 1.32 | 43 | 39 |
| | 15 | 1.72 | 1.80 | 1.68 | 36 | 42 |
| 70 °C 10 sec | 3 | 0.48 | 0.36 | 0.32 | 57 | 45 |
| | 6 | 1.20 | 0.96 | 0.92 | 45 | 43 |
| | 9 | 1.56 | 1.12 | 1.44 | 39 | 43 |
| | 12 | 1.88 | 1.72 | 1.50 | 42 | 35 |
| | 15 | 2.12 | 2.36 | 2.40 | 33 | 22 |

表7 C浴の亜鉛減量と光沢度
(70°C 30sec)

| $K_2Cr_2O_7$ (g/l) | Zn 減量 (g/m ²) | | | 光沢度 | | |
|-----------------------|---------------------------|------|------|------|------|------|
| | # 35 | # 31 | # 28 | # 35 | # 31 | # 28 |
| 2 | 0.48 | 0.32 | 0.32 | 44 | 67 | 67 |
| 5 | 0.48 | 0.20 | 0.28 | 47 | 61 | 66 |
| 8 | 0.44 | 0.16 | 0.28 | 53 | 64 | 65 |
| 11 | 0.36 | 0.24 | 0.32 | 41 | 65 | 67 |
| 14 | 0.32 | 0.20 | 0.24 | 48 | 61 | 62 |
| 17 | 0.36 | 0.16 | 0.24 | 46 | 66 | 65 |
| 20 | 0.40 | 0.24 | 0.20 | 48 | 57 | 62 |

表8 D浴の亜鉛減量と光沢度
(H_2SO_4 0.03cc/l, 40°C 30sec)

| $K_2Cr_2O_7$ (g/l) | Zn 減量 (g/m ²) | | | 光沢度 | | |
|-----------------------|---------------------------|------|------|------|------|------|
| | # 35 | # 31 | # 28 | # 35 | # 31 | # 28 |
| 2 | 0.52 | 1.00 | 0.56 | 60 | 55 | 75 |
| 5 | 0.72 | 0.76 | 0.76 | 55 | 56 | 75 |
| 8 | 0.56 | 1.08 | 0.80 | 57 | 61 | 82 |
| 11 | 0.46 | 0.52 | 0.60 | 56 | 61 | 74 |
| 14 | 0.72 | 0.50 | 0.48 | 51 | 60 | 77 |
| 17 | 0.68 | 0.50 | 0.56 | 52 | 60 | 74 |
| 20 | 0.60 | 0.48 | 0.56 | 53 | 62 | 84 |

表9 E浴の亜鉛減量と光沢度 (CrO_3 10g/l, H_2SO_4 10g/l, R-T 10sec)

| $Na_2Cr_2O_7$ (g/l) | Zn 減量 (g/m ²) | | | 光沢度 | | |
|------------------------|---------------------------|------|------|------|------|------|
| | # 35 | # 31 | # 28 | # 35 | # 31 | # 28 |
| 10 | 2.00 | 1.96 | 1.88 | 19 | 24 | 30 |
| 20 | 2.36 | 2.24 | 1.92 | 17 | 27 | 37 |
| 30 | 2.60 | 2.60 | 1.72 | 9 | 14 | 21 |
| 40 | 2.56 | 2.92 | 1.92 | 12 | 21 | 28 |
| 50 | 3.52 | 3.12 | 3.16 | 12 | 17 | 21 |
| 60 | 4.76 | 4.92 | 4.68 | 9 | 18 | 25 |
| 70 | 5.52 | 5.32 | 5.56 | 10 | 22 | 26 |
| 80 | 7.40 | 7.40 | 6.76 | 12 | 20 | 23 |

(1) CrO_3 浴

クロム酸そのものは強酸化性のものであるが、これの単独溶液では濃度をいくら変化させても金属表面の不働態化は除去できないはずで、研磨溶解作用も期待できなない。

表5より亜鉛減量、光沢度のいずれも相当のバラツキがみられるが、 CrO_3 単独の場合には25g/lまではその濃度の影響はなく、両者共低位な値を示した。

(2) CrO_3 , H_2SO_4 浴

H_2SO_4 添加により不働態化の作用は減少するため、亜鉛減量も増加した。さらにこの際は濃度の影響が顕著にあらわれ、濃度大となるほど減量も増大した。

処理条件については、温度の影響が浸漬時間に先行し、70°C 10secの方が40°C 20secのものよりもやや減量も大きくなった。光沢度は良好結果をうることができなかった。

(3) $K_2Cr_2O_7$ 浴

この場合は浸漬時間を30secとしたが、 CrO_3 浴10sec 浸漬のものよりも減量は甚少で、クロム酸単独浴と同様にクロム酸塩単独のものも溶解作用は顕著でなく、各種処理浴中最低の値となった。なお濃度の影響もみられなかった。

光沢度については、 CrO_3 単独のものよりも良好結果を得た。これは浸漬時間の長いことによって生じたものと推察され、亜鉛付着量の大なるもの程光沢は良好であった。

(4) $K_2Cr_2O_7$, H_2SO_4 浴

ここでも H_2SO_4 添加の影響がみられ、亜鉛減量は単独のものよりも多くなっている。濃度については、 H_2SO_4 添加量0.03cc/lの場合には減量の差はみられないかった。

光沢は各種処理浴中最高峰のものとなり、ここでも亜鉛

付着量の多いもの程光沢度は良好で、特に #28 の試料ではすべて標準値以上の値となつた。

(S) $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, CrO_3 , H_2SO_4 混

CrO_3 , H_2SO_4 を共存し、しかも 5 種類のうちで最も高濃度のものであるため、低温 (R. T.)、短時間 (10sec) 处理であるにもかかわらず鉈鉱減量は極端に大となった。さらに H_2SO_4 添加量も大であるため、 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 濃度の影響が顕著にあらわれた。

光沢度は5種類中最低値を示し、皮膜の着色度も最大であった。

2. 各尺寸输出量

クロメート処理によって生成される皮膜中には、3価のものと6価のクロムが存在し、これが中和処理によって溶出されることは周知の事実である。またクロム層中に存在する6価クロムの含有比もかなり大で、これは可溶性であるため熱湯により容易に溶出するものと考えられる。

いまクロメート処理によって生成された有色皮膜と、中和処理、掲洗い処理後に存在するクロム量を5種類の浴組成についてみたものが表10である。

これによると全般的にクロム酸およびクロム重酸が低濃度であるため、析出クロム量は僅少であるが、中和・湯洗いにより相当量のクロム溶出があることが判明する。また $K_2Cr_2O_7$ 、 CrO_3 の単独浴の場合も鉛減量は小さかったが、同時にクロム析出量も少なかった。亜鉛減量の最も大きかったE浴はクロム析出量も多く、耐食的にも有効であろうことがうかがえる。これに次いで析出量の大きなものとしてはD浴があげられる。

表10 Cr析出量 (Cr^{6+} , Cr^{3+})

| 溶組成 | 工 能 | a | b | c |
|------------------------------------|-------------------|---------------|--------------|--------------|
| CrO_3 | 15g/l | 5.01γ | 2.76γ | 1.62γ |
| H_2SO_4 | 0.03cc/l | 8.64γ | 3.20γ | 1.40γ |
| $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ | 20g/l | 2.86γ | 2.04γ | 1.16γ |
| H_2SO_4 | 0.03cc/l | 9.60γ | 2.92γ | 2.16γ |
| $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ | 50g/l | | | |
| H_2SO_4 | 10g/l | 11.40γ | 5.80γ | 4.08γ |
| CrO_3 | 10g/l | | | |

3. 耐久性

クロメート皮膜の耐食性は素材の表面状態、メッキ液の状態によっても異なるが、化成処理液の組成と処理条件に大きく左右される。この試験では5種類の処理液について、主成分を低、中、高濃度の3段階に分類し、これに末中和、中和処理、過塩素酸イオンによる耐食性にあ

たえる影響をみたものである。

その結果を表11～表15に示す。なお各表中の a, b, c は前記クロム析出量の試験と同様にそれぞれ未中和、中和、湯洗いをあらわし、0～10の数字は発サビの程度をあらわしたもので、発サビ度の大きさを粗大数字とし、

この結果より、処理工程と耐食性の関係では中和処理をしないものが最も良好であり、湯洗いを行なったものが最も悪い傾向となった。これは処理工程数が増加する程析出クロムの溶出が大となるためで、高濃度の耐食性を望む場合には中和、湯洗いの工程は省略すべきである。

またクロム酸、クロム酸塩単独のものよりも、これらに硫酸添加を行なったものは亜鉛減量、析出クロム量共に大となつたが、耐食性についても硫酸添加の影響があらわれた。

表11 A群の薬食箇

表12 日露の審査権

表13 C液の露合度

表 14 D 沸の腐食度

| 時 間 (Hr) | $K_2Cr_2O_7$ (H_2SO_4 0.03cc/l) | | | | | | | | |
|-------------|------------------------------------|----|----|--------|----|----|--------|----|----|
| | 5 g/l | | | 15 g/l | | | 25 g/l | | |
| | a | b | c | a | b | c | a | b | c |
| 20 | 3 | 4 | 4 | 1 | 3 | 3 | 1 | 3 | 2 |
| 42 | 7 | 8 | 8 | 6 | 7 | 7 | 6 | 7 | 7 |
| 66 | 10 | 10 | 10 | 9 | 10 | 10 | 8 | 9 | 10 |
| 90 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 | 10 |

表 15 E 沸の腐食度

| 時 間 (Hr) | $Na_2Cr_2O_7$ (CrO_3 10g/l, H_2SO_4 10g/l) | | | | | | | | |
|-------------|---|---|----|--------|----|----|--------|----|----|
| | 10 g/l | | | 30 g/l | | | 50 g/l | | |
| | a | b | c | a | b | c | a | b | c |
| 20 | 0 | 3 | 4 | 0 | 2 | 4 | 0 | 2 | 2 |
| 42 | 2 | 4 | 5 | 1 | 3 | 5 | 1 | 3 | 4 |
| 66 | 4 | 7 | 9 | 3 | 5 | 8 | 2 | 8 | 8 |
| 90 | 5 | 9 | 10 | 4 | 10 | 10 | 3 | 10 | 10 |

各組成浴中で最も耐食性の優れていたのはE浴であるが、この浴は析出クロム量、亜鉛減量共に最大値となっ

たもので、この亜鉛減量、クロム析出量と耐食性にはたがいに密接な関係の存在することがうかがえる。

IV 結 言

比較的低濃度浴を使用して溶融亜鉛メッキのクロメート処理に関する試験を行なった結果を要約すると次の通りである。

1. クロム酸またはクロム酸塩单独のものは亜鉛減量、クロム析出量共少ないが、これに硫酸を添加したものは減量ならびに析出量と耐食性を増大させる。

2. 光沢度は亜鉛付着量の大なる程良好で、供試した5種類の浴組成において最も高光沢を示したもののはD浴である。

3. 亜鉛減量の大なる浴組成によるものは概してクロム析出量も多くなる。

4. 析出クロムは中和処理ならびに湯洗いの各工程において相当量溶出し、耐食性低下の原因となっている。

5. クロメート処理による亜鉛減量とクロム析出量、耐食性の三者間にはたがいに密接な関係があり、耐食性の良好なものは亜鉛減量、クロム析出量も大である。

終りにあたりこの試験を進めるに際して終始御熱心に協力をしていただいた近畿大学工学部工業化学科尾辻泰博君に深謝し、試料の提供を賜った徳川製鋼所員工場に對して御礼申し上げる。

無電解メッキに関する研究（第3報）

プラスチックへのメッキ

下 勝 秋 夫
清 水 達 磨

I 緒 言

プラスチック表面に金属のメッキを行なうことはプラスチックの欠点である紫外線に弱いことや耐候性、耐熱性、機械的性質、耐食性的改善をし、さらに吸水度の減少、電導性の賦与等を目的としている。

プラスチックにメッキをするためには、まずこれに十分な電導性をあたえなければならず、この電導性を得る最も有効な方法としてはニッケルまたは銅による化学メッキ（無電解メッキ）があげられる。

化学ニッケルメッキは金属素地に対するメッキ法としてすでに工業化されているものもあるが、しかし一般に処理温度が高く、かつ電気抵抗が銅に比較して大であるため熱可塑性樹脂には向きである。故に筆者らはプラスチックに対する化学メッキ法として常温処理の可能な銅被覆を行うことが有効と考え、化学銅メッキについて研究を行なった。

プラスチックに対するメッキでは如何にして銅を付着させるかということが最大の問題であるが、これについてABS樹脂を使用して前処理、メッキ条件について研究をし、また析出速度、均一性、密着性および安定性等について検討を加えたので、これらのことについて報告する。

II 実験方法

1 試 料

プラスチックの中には、その性質を利用して今日工業用材料として利用されている種類のものは相当あり、中でも最近急激な需要の伸びを示しているのはABS樹脂である。この樹脂はアクリロニトリル(A)、ブタジエン(B)、ステレン(S)の3種のモノマーの重合体で、その成分は製造各社により異なるが大体アクリロニトリル25~30%、ブタジエン25~30%、ステレン40~50%から構成されている。

ABS樹脂はこれから新しい工業材料として自動車部

分品、電気部品など各分野においてその特性が發揮されるものと考えられるので、試料としてはこのABS樹脂を選択した。

試験片： $20 \times 25 \times 3$ [mm] 表面積：12.7cm²

$20 \times 25 \times 0.6$ [mm] タイプ：10cm²

直径71mmの円板を1/4に切断したもの。

厚さ3mm 15cm²

この3種類の試料について液体ホーニング処理によつて粗化したものと未粗化のものに2分して供試した。

2 表面粗化

供試したABS樹脂の液体ホーニングによる表面粗化度をみるために、未粗化品、エメリーペーパー、サンドペーパーとのアラサ比較をしたものが、写真1である。

装置：小坂式アラサ計（触針法）

倍率：1,000（縦）×20（横）；ダイヤ針（No.1～No.7）

500×20 ；鋼鉄針（No.8, No.9）

No.1, No.7；未粗化試料 （横）

No.2 ；#400エメリーペーパー （横）

No.3 ；#300液体ホーニング （横）

No.4 ； タイプ （横）

No.5 ； 3号サンドペーパー （横）

No.6 ； タイプ （縦）

No.8 ； 5号サンドペーパー （横）

No.9 ； AA-40サンドペーパー （横）

3 脱脂

脱脂液：トップメタレートDBS*

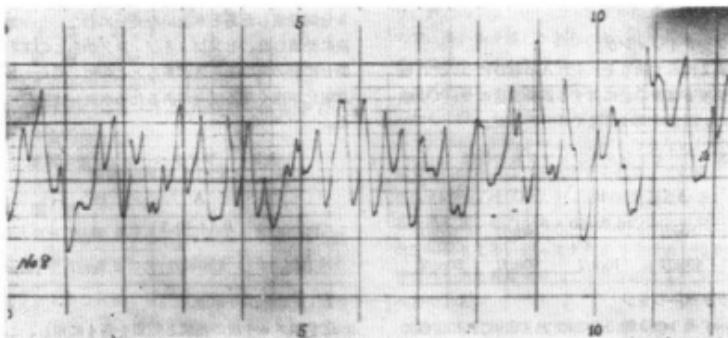
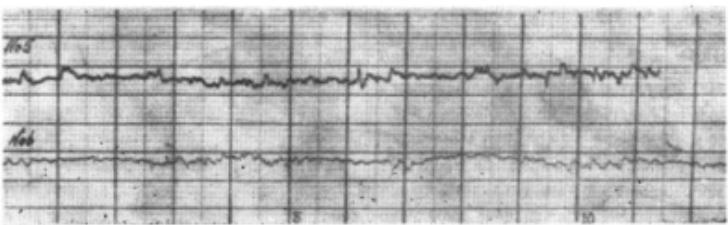
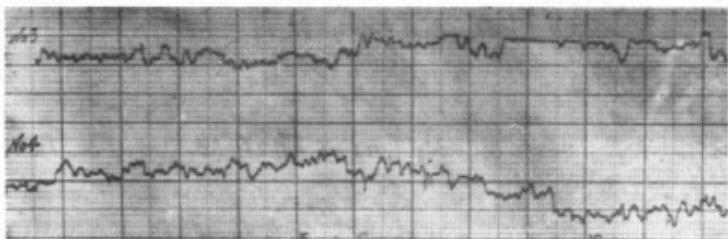
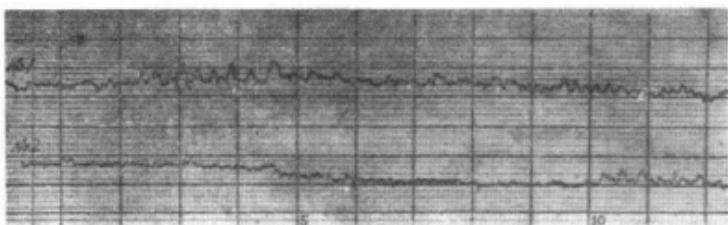
DBS中性洗剤を1:30（純水）に希釈しこれに試験片を浸漬し脱脂を行なった。常温で5分。

4 化学的エッチング

化学的エッチング液は表1に示すA～Jの10種類の組成によりその親水性能、メッキのツキマツリ、密着力などをについて検討した。浸漬時間は未粗化ABS樹脂は常温で20分。液体ホーニング処理を行なった樹脂は10分間

* 奥野製薬工業KK；大阪市東区道修町3の23

写真1 表面アラサ



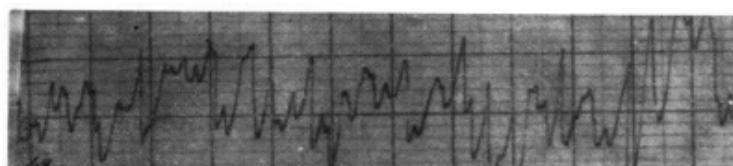
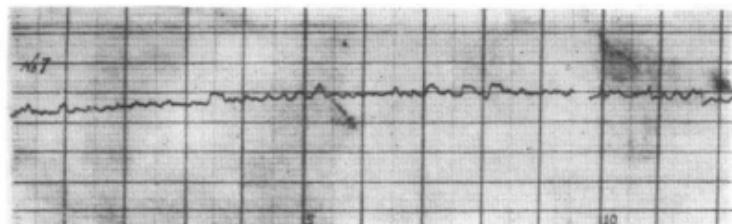


表1 化学的エッティング液組成および種類

| | A | B | C | D | E | F | G | H | I | J |
|--|---------|-------|--------|---------|----------|----------|---------|-----|-------|--------------|
| CrO ₃ | 75g/l | | 60g/l | | | 50g/l | | | 75g | |
| K ₂ Cr ₂ O ₇ | | 15g | | | | | | | | 60~80 g/l |
| Na ₂ Cr ₂ O ₇ | | | | 15g/l | | | | | | |
| HF | | | | | 3.5% vol | 3.5% vol | 10% vol | | | |
| NH ₄ F | | | | | 10g/l | | | | | |
| H ₂ SO ₄ | 250cc/l | 100cc | 200g/l | 100cc/l | | | 10% vol | 1 容 | 250cc | 400~600 cc/l |
| H ₃ PO ₄ | | | | | | | | | | 100~250 cc/l |
| H ₂ O | | 50cc | | | | | | | 270cc | |

浸漬を標準とした。

5 センシティティング

組成は表2に示す通りそれぞれAからDについて。塩化第一鉄濃度と塩酸の量に対する銅析出量について実験を行なった。浸漬時間は常温で3分とした。

表2 センシティティング液の種類

| | A | B | C | D |
|-------------------|--------|-------------|--------|--------|
| SrCl ₂ | 10g/l | 16.7~20 g/l | 90g/l | 100g/l |
| HCl | 40cc/l | 10cc/l | 90cc/l | 50cc/l |

6 アクチベーション

表3に示す通りの3種のものについて、これに常温で

3分間浸漬したあと水洗いを充分に行ない化学銅メッキ液に浸漬した。センシティティングからこの工程に入る場合に前の液の汲み込があるとこの液の寿命が短くなり老化が速くなる傾向があるため水洗いは充分に行なった。

表3 アクチベーション液の種類

| | A | B | C |
|-------------------|--------------|---------|---------|
| PdCl ₂ | 0.14~0.2 g/l | 0.25g/l | 0.3g/l |
| HCl | 4.67cc/l | 2.5cc/l | pH=5.0~ |

7 化学銅メッキ液

化学銅メッキ液の組成と種類を表4に示し、この7種

類の組成の液に常温で15分浸漬したものを標準とした。

実験は化学銅メッキ液の安定性、老化試験、濃度変化による析出量、ツキマワリなどの問題について検討をし、さらにプラスチックに対する析出速度を析出銅重量

により求めた。また温度ならびに pH、浸漬時間と析出量との関係を求め、これらのツキマワリ、外観、フレ、密着力などの点について吟味した。

表4 化学銅メッキ液の種類

| | A | B | C | D | E | F | G |
|---|--------|---------|-----------|------------|------------|--------|----------------------|
| CuSO ₄ | 30g/l | 29g/l | 35g/l | 25~35g/l | 25~35g/l | 125g/l | 60g/l ^{a)} |
| NaOH | 50g/l | 40g/l | 50g/l | 40~50g/l | 40~50g/l | 132g/l | 27g/l ^{b)} |
| Na ₂ CO ₃ | | | | | 25~35g/l | | 12g/l ^{b)} |
| NaHCO ₃ | 30g/l | 0~25g/l | | | | | |
| KNaC ₄ H ₄ O ₆ | 100g/l | 140 | 170g/l | 100~170g/l | 100~170g/l | 225g/l | 200g/l ^{c)} |
| HCHO | 30cc/l | 166g/l | 上の容量の2/3容 | 左に同じ | 左に同じ | 31 | 70cc/l ^{a)} |

注 A, Bは1浴、C, D, E, Fは2浴、Gは2浴、a液：硫酸銅、ホルマリン、b液：水酸化ナトリウム、ロッショル塩、炭酸ナトリウム、さらに水でa:b:水=1:1:1を混合種浴する。

8 電気銅メッキ

電気銅メッキは、析出銅の溶解を抑制するため硫酸銅濃度の第一段めっきと普通浴の二段法に分けて行なった。

第一段めっき浴組成は、

硫酸銅 100g/l

硫酸 25g/l

電流密度；0.2A/50cm²~0.2A/60cm²

時間；20分

としてめっきを行なった。

また第二段の電気銅メッキは、試料をここで一応完成品とするために光沢剤を添加して行なった。

組成 硫酸銅 200g/l

硫酸 45g/l

光沢剤(UBAC#1*) 1cc/l

電流密度は 1.2A/50cm²~1.2A/60cm² で温度32°Cで20分のめっきを行なった。

■ 実験結果および考察

1 表面粗化

未粗化AB5樹脂はアラサ試験の結果より分るように表面アラサは数μ以下であり、比較的凹凸も単純である

* 荘原インフィルコKK：東京都大田区羽田旭町11番地の1

ため密着力も弱い。

次に400エメリーペーパーによるものは未粗化のものより凹凸は複雑になっているが粗化の度合はかえって小さくなっている。また3号研磨紙も同じく数μでこれも密着力は弱かった。5号研磨紙、AA-40研磨紙はあまりにも凹凸が大きくなり（測定は信率を500倍にして測定した）、これは化学めっきまたは電気めっきを相当多く行なってもこの凹凸を消すことは不可能と判断され、かりに研磨により平滑化可能であるとしても実用上無意味である。

次にサンドペーパーによる場合は研磨に方向性があり、表面のアラサの凹凸の角度が鋭く劍状になっているので、薄い銅皮膜しかえられない化学銅めっきでは作業性的点で不合理を生ずる。

これに対して液体ホーニングによって梨地処理を行なったものは、その表面に方向性がなくかつ粗化度合も均一で、単純な凹凸面および劍状とならないため粗化処理法としては最適な方法と考えられる。この液体ホーニングによる加工はプラスチックの利用用途を考えて粗化するため粒度、圧力を考えて行なわないと実用上支障をきたす結果となる。従って光沢ある平滑面を得る場合には密着力はある程度無視しても化学的エッチングのみにすべきである。

次に未粗化樹脂と液体ホーニング処理をした樹脂に化

学鋼メッキをしたもの表面アラサを写真2に示す。写真の試料番号66, 63, 102, 119の4種類は同一種類の未粗化A B S樹脂であり、22, 42は液体ホーニング（#300エメリー）処理したものである。またグラフの下に記しているCuはその樹脂に析出した銅量であることを示す。

倍率 1000×20, 左端の小部分

1000×100; その他の大部分

この結果から化学鋼メッキで被覆しても析出銅量が微量であるため素地のアラサが大きく影響していることがわかる。

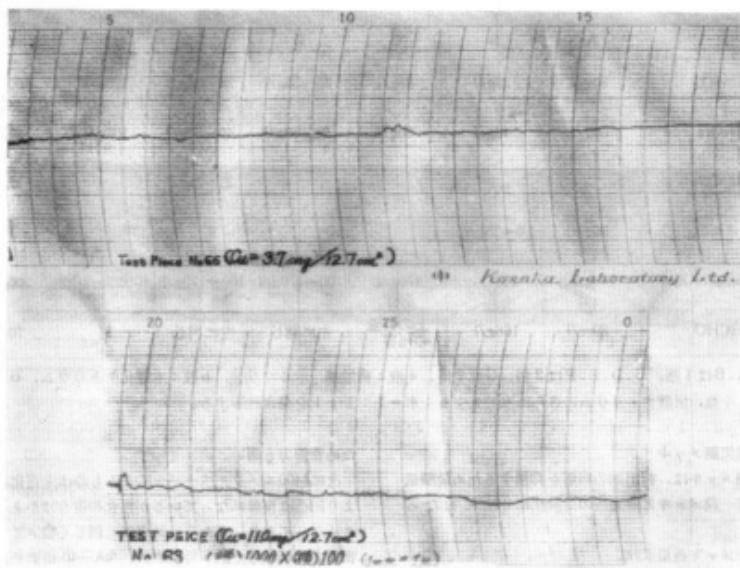


写真2 化学鋼メッキ試料の表面アラサ（その一）

2. 化学鋼メッキ液の選択

実験方法の表4に示した7種類の液組成のものについて、これに各15分浸漬し析出量を求めた。またこのメ

キ液の安定性についても検討を行なった。この結果を表5に示す。

表5 化学鋼メッキ液の析出量と安定性

| 種類 | 析出重量 mg | pH | 安定性 |
|----|---------|------|------------------|
| A | 0.8 | 12.5 | 調製後 1時間30分ですでに分解 |
| B | 2.6 | 11.6 | 1 × 40 分 |
| C | 10.6 | 12.2 | 2時間で 分解 |
| D | 2.8 | 12.2 | 2 分 |
| E | 3.6 | 12.3 | 2 分 |
| F | 2.6 | 11.9 | 数時間 |
| G | 12.8 | 12.2 | 一日夜置いても外観変化認められず |

注：安定性は12.7cm²1枚処理後分解し銅が浮上するまでの時間とした。

メッキ液各量100ccで試薬は上皿天秤を用いた。

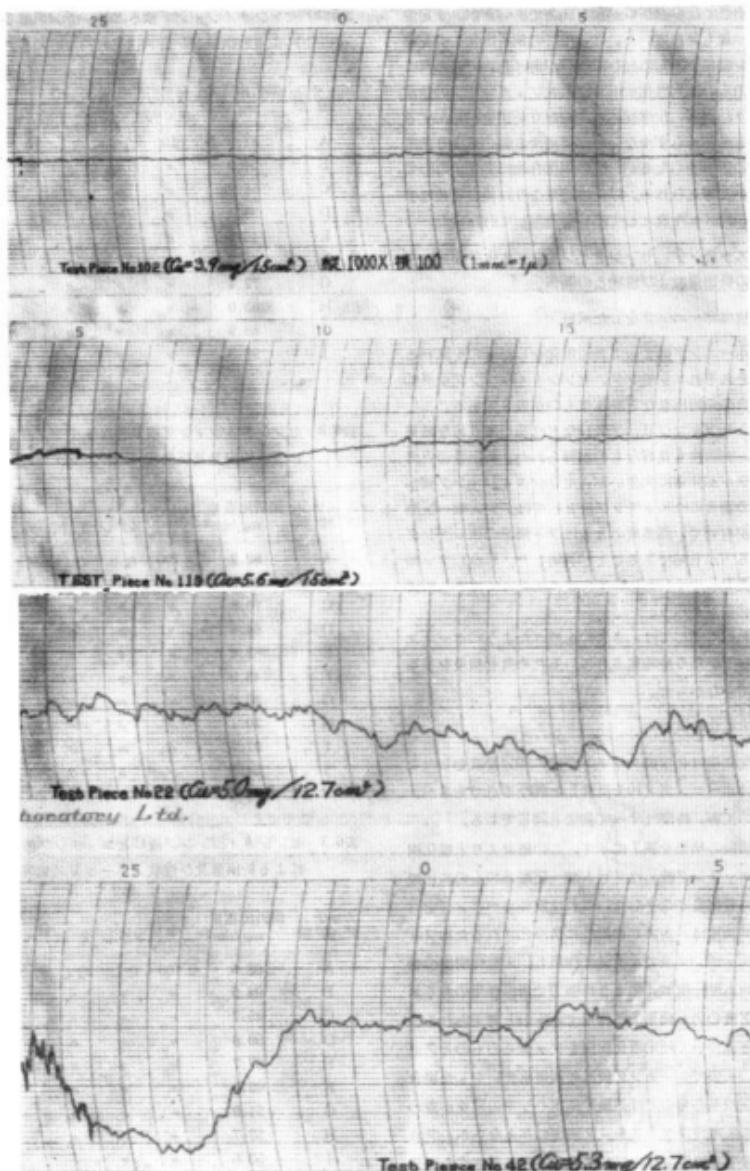


写真2 化学銅メッキ試料の表面アラサ（その二）

鋼析出量ではCおよびGが最も顯著であったが、安定性ではGが最も優れていた。よってこの鋼析出量、安定性的両者を満足するものとしてはGがあげられる。これに対し他のものは水酸化ナトリウム、フルマリンの量が比較的多いため、化学反応が速くなり析出量が増加するはずにもかかわらず少ないので折出する鋼の量より遊離する鋼の方が多くなるか、他の鋼化合物に変化するのではないかと考えられる。以上の結果より以後の実験はすべて化学鋼メッキ液としてはGを使用して行なった。

3. エッティング、センシティジングと化学鋼メッキの析出量および性状との関係

(1) 液体ホーニングをした試料

液体ホーニングによって表面粗化をしたものと試料として、それぞれエッティング、センシティジングを異にした場合の鋼析出量などをみたものが表6である。

これよりツキマワリ、フクレなどは絶じて良好な結果となり、密着性も良好なものが得られた。析出量の点ではバラフキが非常に大きいが、センシティジング液が低濃度の場合にはエッティング液としてはクロム酸一硫酸の混酸が有効で、高濃度のときはフッ酸系のエッティング液による方が有効であることが判明した。しかしフッ酸は分解蒸発しやすいため、実作業にあたってはさらに研究する必要があろう。

表面光沢に関しては、さきにも述べたようにホーニングによってかなり梨地化されているため良好結果をうることができなかった。

(2) 末粗化の試料

末粗化樹脂は化学的エッティング液に20分浸漬をしたことが液体ホーニング(10分浸漬)と異なる点であるが、その他の工程、時間はすべて前者と同じである。

この実験の結果を表7に示す。この結果より末粗化樹脂ではエッティング液Eはクロム酸一硫酸系のものに比較して逆に析出量が低下した。これは液体ホーニングを行なった試験片は、表面が機械的に清浄化されるためフッ酸系のエッティング液でも有効に作用し、末粗化樹脂の場合はクロム酸一硫酸系のように強力で清浄作用のあるエッティング液の方が効果的に作用するものと考えられる。このことについては末粗化樹脂をフッ酸系のものとクロム酸系のものでエッティング液に浸漬後水洗いをした場合に、フッ酸系のものでは試験片に水ハジキの現象が表われ完全に親水性をプラスチック表面に与えないが、クロム酸系のものは完全に水ヌレの現象となり親水性をプラスチック表面に与えたことからでも言える。

表6.1 センシティジング液Aとエッティング液各種による析出量及び性状(ホーニング処理)

| エッティング種類 | 鋼析出重量 mg/dm ² | 性状 | | | |
|----------|-----------------------------|------------|-----|----|-----|
| | | ツキマ ワリ% | フクレ | 光沢 | 外観 |
| A | 81.8 | 100 | なし | なし | 暗銅色 |
| B | 51.9 | タ | タ | タ | 銅色 |
| C | 51.9 | タ | タ | タ | タ |
| D | 39.4 | タ | タ | タ | タ |
| E | 46.5 | タ | タ | タ | タ |
| F | 66.2 | タ | タ | タ | タ |
| G | 72.4 | タ | タ | タ | タ |
| H | 63.0 | タ | タ | タ | タ |
| I | 88.9 | タ | タ | タ | タ |
| J | 99.3 | タ | タ | タ | タ |

表6.2 センシティジング液Bとエッティング液各種による析出量及び性状(ホーニング処理)

| エッティング種類 | 鋼析出重量 mg/dm ² | 性状 | | | |
|----------|-----------------------------|------------|-----|----|--------|
| | | ツキマ ワリ% | フクレ | 光沢 | 外観 |
| A | 92.2 | 100 | なし | なし | 銅色 |
| B | 40.9 | タ | タ | タ | タ |
| C | 70.8 | タ | タ | タ | やや暗い銅色 |
| D | 64.6 | タ | タ | タ | 銅色 |
| E | 83.4 | タ | タ | タ | タ |
| F | 43.3 | タ | タ | タ | タ |
| G | 86.6 | タ | タ | タ | タ |
| H | 70.1 | タ | タ | タ | 暗銅色 |
| I | 97.7 | タ | タ | タ | 銅色 |
| J | 54.3 | タ | タ | タ | 暗銅色 |

表6.3 センシティジング液Cとエッティング液各種による析出量及び性状(ホーニング処理)

| エッティング種類 | 鋼析出重量 mg/dm ² | 性状 | | | |
|----------|-----------------------------|------------|-----|----|-----|
| | | ツキマ ワリ% | フクレ | 光沢 | 外観 |
| A | 68.5 | 100 | なし | なし | 暗銅色 |
| B | 94.5 | タ | タ | タ | 銅色 |
| C | 45.7 | タ | タ | タ | タ |
| D | 59.8 | タ | タ | タ | タ |
| E | 97.7 | タ | タ | タ | タ |
| F | 65.3 | タ | タ | タ | タ |
| G | 51.9 | タ | タ | タ | タ |
| H | 52.7 | タ | タ | タ | タ |
| I | 53.6 | タ | タ | タ | タ |
| J | 55.2 | タ | タ | タ | タ |

表7.4 センシティティング液Dとエッティング液各種による析出量および性状(ホーニング処理)

| エッティング 液種類 | 鋼析出重量 mg/dm ² | 性状 | | | |
|---------------|-----------------------------|------------|-----|----|----|
| | | フキマ ワリ% | フクレ | 光沢 | 外観 |
| A | 33.9 | 100 | なし | なし | 鋼色 |
| B | 30.7 | 〃 | タ | タ | タ |
| C | 25.2 | 〃 | タ | タ | タ |
| D | 59.1 | 〃 | タ | タ | タ |
| E | 91.3 | 〃 | タ | タ | タ |
| F | 48.1 | 〃 | タ | タ | タ |
| G | 41.8 | 95 | タ | タ | タ |
| H | 75.6 | 80 | タ | タ | タ |
| I | 60.7 | 100 | タ | タ | タ |
| J | 55.2 | 80 | タ | タ | タ |

表7.1 センシティティング液Aとエッティング液各種による析出量および性状(未粗化)

| エッティング 液種類 | 鋼析出 重量 mg/dm ² | 性状 | | | |
|---------------|---------------------------------|------------|----|----|-----|
| | | フキマ ワリ% | 光沢 | 外観 | フクレ |
| B | 51.9 | 100 | あり | 鋼色 | なし |
| E | 29.1 | 80 | タ | タ | タ |
| G | 29.9 | 〃 | タ | タ | タ |

表7.2 センシティティング液Cとエッティング液各種による析出量および性状(未粗化)

| エッティング 液種類 | 鋼析出 重量 mg/dm ² | 性状 | | | |
|---------------|---------------------------------|------------|----|----|-----|
| | | フキマ ワリ% | 光沢 | 外観 | フクレ |
| A | 68.5 | 100 | あり | 鋼色 | なし |
| B | 56.7 | タ | タ | タ | タ |
| D | 34.7 | 90 | タ | タ | タ |
| E | 35.4 | タ | タ | タ | タ |

表7.3 センシティティング液Dとエッティング液各種による析出量および性状(未粗化)

| エッティング 液種類 | 鋼析出 重量 mg/dm ² | 性状 | | | |
|---------------|---------------------------------|------------|----|----|--|
| | | フキマ ワリ% | 光沢 | 外観 | フクレ |
| A | 45.6 | 100 | あり | 鋼色 | 1.0-0.52* |
| B | 45.6 | タ | タ | タ | なし |
| C | 38.6 | タ | タ | タ | タ |
| D | 48.8 | タ | タ | タ | タ |
| E | 44.1 | 85 | タ | タ | 1.0-0.56, 0.52, 0.51 |
| F | 33.1 | 90 | タ | タ | (1.0-0.56, 0.52, 0.51, 0.51, 0.51, 0.51, 0.51, 0.51, 0.51, 0.51) |
| G | 57.5 | タ | タ | タ | なし |
| H | 55.9 | 100 | タ | タ | タ |
| I | 52.8 | 90 | タ | タ | タ |
| J | 65.4 | 100 | タ | タ | タ |

* フクレの直証をDで示し、D=0.5mm/2の2はフクレの数。なお以下Dは省略し、たゞ0.5%と示す。

4. 化学銅メッキ液の温度と析出速度および性状との関係

本実験は化学銅メッキの中でも重要な点であるので、ここでは主として未粗化樹脂に対して行なった。化学銅メッキは20°Cで浸漬時間を15分とし、試験片2枚でこの平均をとつて析出量とした。

図1より化学銅メッキ析出速度は温度上昇とともに増加する。

また表8より温度が上昇するにつれてメッキの欠点であるフクレを生じる度合が増加し、その大きさも大となる。

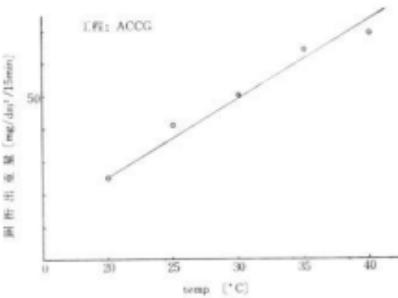


図1 温度に対する析出速度

表8 化学銅メッキの温度に対する析出銅の性状

| 温度 °C | フキマ ワリ% | 外観 | フクレ (直徑mm/箇数) | |
|----------|------------|-------------------|-----------------------------------|---------------------------|
| | | | 光沢・暗 闇色 | 光沢・や や闇色 |
| 20 | 100 | 光沢・暗 闇色 | なし | |
| 25 | タ | 光沢・や や闇色 | | タ |
| 30 | タ | 手光沢・ 銅色に近 い | 0-0.56 なし | 0-0.52 他に8 |
| | | f | 0-0.52 | 他に12 |
| | | b | 0-0.51 | |
| | | f | 0-0.51 | 他に29 |
| | | b | 0-0.510 | 他に70-80 |
| 35 | タ | 光沢なし | 0-0.52 1-5, 1-5, 1-5 0-0.51 | 0-0.54 他に45 他に70-80 |
| | | f | 1-5, 1-5, 1-5 0-0.54 | 他に31 |
| | | b | 4-2, 1-5, 1-5 1-5, 1-5, 1-5 | 他に60-70 |
| 40 | タ | 銅色 | 0-0.52 1-5, 1-5, 1-5 0-0.51 | 0-0.54 他に70-80 |
| | | f | 1-5, 1-5, 1-5 0-0.54 | 他に31 |
| | | b | 4-2, 1-5, 1-5 1-5, 1-5, 1-5 | 他に60-70 |
| | | f | 1-5, 1-5, 1-5 0-0.54 | 他に70-80 |
| | | b | 3-1, 3-1, 3-1 0-0.56 | 他に70-80 |

* f : 表面, b : 裏面。

5. 化学銅メッキ液のpHと析出速度および性状との関係

この実験も未粗化ABS樹脂に対するフクレができるか否かを重点として実験を行なった。予備実験としてpH10.0より13.2までの範囲内で行なったが、その結果はpH11.0までは全然化学銅メッキが析出しなかった。

故に本実験では pH11.5 より 13.0 までとし、浸漬時間は 15 分として行なった。

この結果は表 9、図 2 の通りで、pH が高くなるにつれ析出量も増加することがわかった。pH 11.5 では A B S 剥離の周辺部に黄緑色の薄膜で部分的に鋼が析出していった。この現象は化学銅メッキを行なう際の初期にみられるもので、正常液の場合はこれが黒緑色と並んでして鋼が付着していく。

性状では、外観は pH12.0 から 12.5 までは殆んど変化ではなく銅赤色であるがやや暗色光沢のあるものであった。これに反し pH13.0 の試験片は純銅色の鮮明なものであった。反面フクレについては pH 値が低いものは生じないが、pH12.5 より発生を見ている。これも pH が高くなるにしたがいフクレの直径、數も増大している。

次に化学銅メッキ液の析出する限界としては老化試験でも述べるが pH11.7 位まではメッキのツキマワリはうすく、概して pH11.8 以上位で大体ツキマワリも良好となるものと考えられる。以上のことより化学銅メッキ液の pH はこれの管理がいかに大切であるかということと、安定性の点においても、あまり高くすることは合理的でないことがわかった。すなわち安定性では pH13.0 のメッキ液は 15 時間経過ですでに分解していたが、あとのものは外観には変化はなかった。

表 9 化学銅メッキの pH による析出鋼の性状

| pH | ツキマワリ% | 外観 | フクレ |
|------|--------|---------------|---|
| 11.5 | 2 | 黄緑色で部分的に鋼析出する | なし |
| 12.0 | 100 | 光沢・暗銅色 | タ |
| 12.5 | タ | 半光沢・銅色 | なし |
| 13.0 | タ | 純銅色の光沢ある金属色 | 微量 4 他に 5 他に 21 他に 50~60 他に 40~45 他に 30~35 |

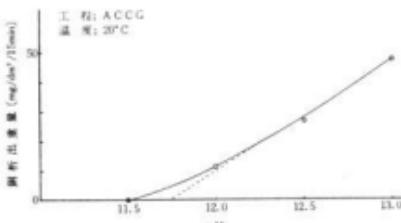


図 2 pH 变化に対する析出速度

6. 化学銅メッキ液の濃度と析出量との関係

予備実験として比較的濃度変化の小さいものについて試験をしたが結果にあまり差を認めなかつたので、本実験では試薬の各組成比はええず水の量を 0 から 2 容まで変化させて検討した。この結果を表 10、図 3 に示す。

表 10 化学銅メッキ液濃度による析出鋼の性状

| 加える水量 [容] | ツキマワリ% | 外観 | フクレ |
|--------------|--------|-------|-----|
| 0 | 100 | 光沢・銅色 | なし |
| 0.5 | タ | タ | タ |
| 1.0 | タ | タ | タ |
| 1.5 | タ | タ | タ |
| 2.0 | タ | タ | タ |

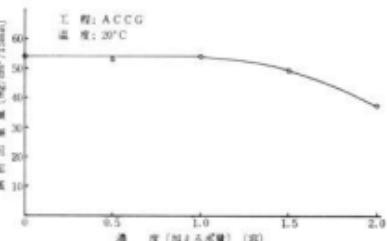


図 3 濃度変化による析出重量

これより濃度が濃い（水が 0 容）場合と、比較的濃度（水が 1 容）のときとでは析出量に差はなく 1.5 容より低下を示し始めた。

以上のことより、この化学銅メッキを合理的にするには濃度は高くしても無駄で a 液 : b 液 : 水 = 1 : 1 : 1 で充分であることがわかった。

7. 化学銅メッキの老化試験

試験は表面積 10cm² の試料を同一液（液量 90cc）に順次 30 秒まで浸漬して（浸漬時間は各 15 分）、ツキマワリにムラを生じたところで pH を測定し、これを水酸化ナトリウム水溶液で補正するようにした。

実験に際し、メッキ液は常に若干の分解を行なっているので、この自然分解を極力避けるために 1 枚の試料を 15 分浸漬し、次の試験片を浸漬するまでの間の最低操作間隔を 15 秒とした。結果は図 4 の通りである。

この結果最初にツキマワリが悪くなったところは 12 段目であり、この時の pH が 11.7 に低下していたのでこれを 12.0 に補正した。以後これと同様の操作で次のように補正した。

2 回目補正、16 段処理後 pH11.3 を 12.0 とする。

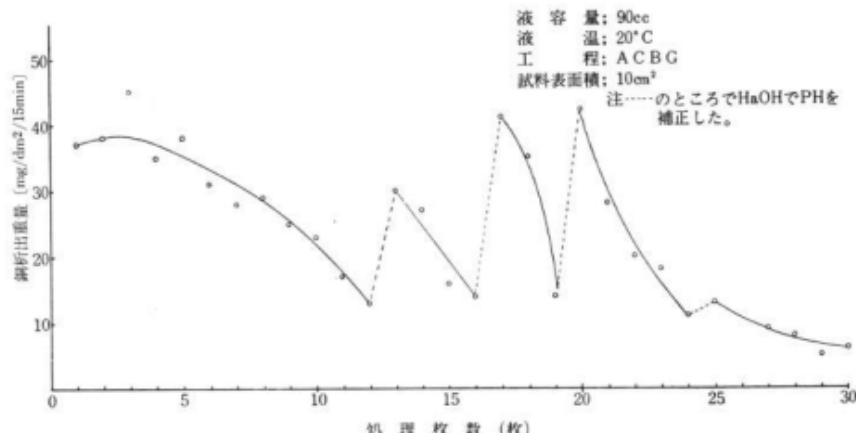


図4 化学銅メッキ液の老化試験

3回目補正、19枚処理後pH11.7を12.2とする。

4回目補正、24枚処理後pH11.7を12.4とする。

メッキ液はpHが11.7に低下するとツキマワリにムラを生じてくるが、これをpH12以上にすればまたメッキの析出量が増加する。よってG波の安定性、ツキマワリ、などを考慮して、好適pH値は12~12.5くらいと考えられる。また一度pHを補正したメッキ液は以後の老化現象は速くなり3~4枚くらいの処理能力しか保有せず寿命の短い不安定なものとなり、4回目補正においては殆んど性能回復は不能の状態となった。

B. 化学銅メッキの時間による析出量および性状

この実験は未粗化樹脂と液体ホーニング処理したものとの2種類の試料を次の各時間毎に同時に2枚浸漬して銅析出量を求めた。(温度20°C, pH12.1)。

試験片を5, 15, 25, 35, 45分の5段階に分けて浸漬

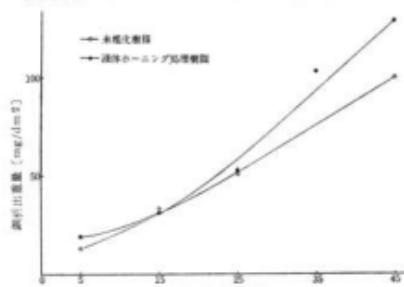


図5 時間によるメッキ析出量

液 容 量: 90cc

液 温: 20°C

工 程: A C B G

試料表面積: 10cm²

注-----のところでNaOHでpHを補正した。

表11.1 未粗化樹脂・時間によるメッキ性状

| 時間分 | ツキマワリ% | 光沢 | 外観 | フ ク レ |
|-----|--------|------|--------------|-------|
| 5 | 100 | あり | 暗銅色 | なし |
| 15 | 〃 | 〃 | 銅色 | なし |
| | | | 盛少 2 | |
| | b | | 盛少 10 | |
| 25 | 〃 | 半光沢 | 〃 | なし |
| | f | | 0.1/1 | |
| | b | | なし | |
| | f | | 0.5/2 他20~30 | |
| | b | | 散少 20~30 | |
| 45 | 〃 | 光沢なし | 〃 | なし |
| | f | | 0.5/3 | |
| | b | | | |

表11.2 ホーニング処理樹脂・時間によるメッキ性状

| 時間分 | ツキマワリ% | 光沢 | 外観 | フ ク レ |
|-----|--------|----|------|-------|
| 5 | 95 | なし | 黒緑灰色 | なし |
| 15 | 100 | 〃 | 銅色 | 〃 |
| 25 | 〃 | 〃 | 〃 | 〃 |
| 35 | 〃 | 〃 | 〃 | 〃 |
| | 〃 | 〃 | 〃 | 〃 |

しその增量よりメッキ析出量を求めた。工程はA C C Gの順である。この結果を表11.図5に示す。

この結果より未粗化樹脂では速いものは15分よりフクレを検出しているが、液体ホーニングを行なったものは全工程中フクレは検出されなかった。

光沢は液体ホーニングしたものはすべて光沢はないが、未粗化樹脂では素地が平滑面のため15分位までは良好光沢を呈しているが析出量の増大とともに光沢も低下した。

次に鋼析出量は未粗化樹脂、粗化樹脂とも浸漬時間が増加するにしたがい增量する。また液体ホーニング処理した方が未粗化のものより析出量はやや増加しているが、これは粗化のために表面積が必然的に増大したためと考えられる。

9 電気銅メッキの電着性

実験は前記8の試験片を試料として、これに電気銅メッキを行ない、ツキマワリを主体に観察した。

この結果、未粗化樹脂は5分の化学銅メッキでも電気銅メッキはツキマワリも良好であり、化学銅メッキによつて銅の析出していたところはすべて電着した。これに対して液体ホーニング処理を行なったものは5分間浸漬の試料には電着することができず、化学銅メッキされたものが溶出した。この原因是粗化したものはそれだけ電気接点となる面積が減少となるため接触不良を生じたものと考えられる。しかし浸漬時間が15分以上の試料からはすべてツキマワリの良好な電気メッキをうることができた。

10 メッキ試験

(1) 剥離試験

化学銅メッキされた試験片を任意に10枚づつ、未粗化樹脂、液体ホーニング処理したものについてそれだけ1mm巾の格子を刃物で素地まで切込み、その上にセロテープをはりこれを直角方向に引きはがし化学銅が剥離するか否かを調べた。

この結果、未粗化樹脂の2種類については化学銅銅析出量が少なくとも1枚も剥離したものはみられなかった。また未粗化樹脂は1枚のみ剥離したものがあったが、これはメッキ面にフクレの生じたものであり、総体的にこの種の試験では密着性は良好であった。

(2) 対温度変化試験

本実験は電気銅メッキを行なった試験片（未粗化樹脂、液体ホーニング処理樹脂）について行なったもので液温の違う2つの水中に一定時間浸漬を交互に繰り返し、膨脹、収縮によるメッキの密着度及び剥離を調べた。

試験液温には一定の検査基準はないが、この実験は90-30-90-30-90-30-90-30(°C)と90と30°Cを1サイクルとして4回繰り返した。浸漬時間は各30分である。この結果を表12に示す。

これより化学銅メッキが短時間の場合はすべてクラック、フクレ（又は剥離）が生じたが、概して長時間のものには欠陥を生じなかつた。中でも45分化学銅メッキを

表12.1 未粗化樹脂・対温度変化

| 化学銅メッキ時間 | 試験結果 |
|----------|------------------------------|
| 5(分) | クラック、フクレ、剥離 クラック、フクレが一部あり |
| 15 | クラック、フクレ クラック、フクレが全面あり |
| 25 | クラック、フクレ クラック、フクレ一部あり |
| 45 | 良好 好 |

表12.2 ホーニング処理樹脂・対温度変化

| 化学銅メッキ時間 | 試験結果 |
|----------|-----------|
| 5 | — |
| 15 | クラック 好 |
| 25 | 良好 好 |
| 35 | 良好 好 |
| 45 | 良好 好 |

行なったものは、粗化、未粗化を問わずすべて結果は良好であった。このことより対温度変化試験ではメッキされた銅の膜厚による影響が非常に大きいものと考えられる。

IV 結 言

以上の実験により、今まで詳報されていなかったAB S樹脂に対するメッキの表面粗度、鋼析出速度、均一析出性、密着性などの問題について探求すると同時に、化学銅メッキ液の水素イオン濃度、温度、安定性について明らかにすることが出来た。その結果を要約すれば、

1. 被メッキ材としてのプラスチックの表面は、液体ホーニングにより梨地粗化したものが化学的エッチングのものより密着性において優れている。液体ホーニング処理によらない未粗化樹脂は、化学銅メッキ液に長時間浸漬するとフクレが生ずるため、その浸漬限度を20分までとしなければならない。

2. 化学的エッチング液では既知のクロム酸系、フッ素系のものに良好結果がえられたが、作業性の点よりリッパ醇のもののが問題があろう。

3. センシティティング液は処理回数を重ねるにしたがって白濁していくが、この現象が老化や能力にあたえる影響は顯著ではない。

またアクチベーションの液温が鋼析出速度に及ぼす影響も認められない。

4. 前処理工程では水洗いに留意して行なう必要がある。特にセンシティティング処理後の水洗いは、入念すぎると表面の第一錫イオンの流出をまねき、不

完全であるとアクチベーション液の老化を促進するため、いざれも銅メッキのツキマワリ不良の原因となる。

5 化学銅メッキの析出速度は液温の上昇に比例して速くなり、フクレの発生も液温の上昇にしたがって多くなる。

6 化学銅メッキ液の濃度は、必要以上に高くすることは無意味である。また pH はこれが大となるほど銅の析出量は増加し、色調も鮮明なものとなるが、フクレの発生度と液の安定性は逆に悪くなってくる。液の老化は pH11.7 以下に低下した場合に極度の均一性不良現象がみられるが、これを12.0~12.5 に上昇させると能力の回復が可能である。メッキ液の pH 管理は最も大切なことであり、適切 pH 値は 12.0~12.5 にある。

7 化学銅メッキ液の浸漬時間は梨地加工を行なったものには長時間浸漬をしてもフクレは発生しなかったが、未粗化のものは25分以上の浸漬は禁物である。しかし、光沢に関しては未粗化のものがはるかにすぐれており、15分以内のものは特に良好であった。また未粗化樹脂に対する最適液温は 20~30°C である。

8 析出銅の密着性については、セロテープ剥離試験によるものはすべて良好結果をえたが、温度変化の激しい環境に接するものは、35~45分以上の化学銅メッキを行なう必要がある。

終りにあたり本研究を通して終始御熱心に協力をしていただいた近畿大学工学部工業化学科、河内紀照君に感謝の意を表する。

防錆剤に関する研究(第16報)

ヤスリの防錆包装材料

清 水 達 磨
蔵 本 範 雄
下 勝 秋 夫

[緒 言]

ヤスリは製造されてから使用者の手にわたるまでに往々にして発送し返品されることがある。発送原因としては、硫酸浴による電解研磨後の中和処理の不完全、乾燥、包装時の取扱いの不注意、不適当な個装材及び防錆剤の使用、輸送、保管時の不注意等が挙げられる。

ここでは、個装材料自体の腐食性と防錆剤について検討し、併せて冷間圧延鋼板を用いて腐食試験を行い、3の結果を得たので報告する。

[実験方法]

1. 個装材料

現在、呉市仁方町でヤスリの個装用として用いられている材料は、クラフト紙、ハトロン紙及びタイプ原紙にパラフィン加工したロー引紙等である。表1はこれらの性状及び大きな腐食因子と考える Cl^- 、 SO_4^{2-} 、及び pH 値等の測定結果である。次に実験方法を記す。

表 1 供試個装材料の性状

| 記号 | 個装材 | 坪量 g/m ² | 厚さ mm | 抽出液の pH | | 抽出液の 比電導度 $\mu\Omega$ | 塩素イオン $\text{Cl}^- \text{mg/g}$ | 硫酸イオン $\text{SO}_4^{2-} \text{mg/g}$ |
|----|-------------------|------------------------|----------|--------------|------------|-----------------------------|------------------------------------|---|
| | | | | 抽出温度 15°C | 抽出温度 煮沸 | | | |
| A | クラフト紙 T社 | 70.4 | 10.0 | 6.41 | 5.98 | 78.3 | 1.78 | — |
| B | クラフト紙 D社 | 69.3 | 9.6 | 5.01 | 4.49 | 1.246 | 2.42 | 1.16 |
| C | クラフト紙(A) O社 | 70.4 | 8.7 | 5.27 | 4.59 | 29.4 | 0.05 | 0.26 |
| D | ハトロン紙 O社 | 33.8 | 6.4 | 5.07 | 4.40 | 63.0 | — | 0.47 |
| E | クラフト紙 O社 | 50.9 | 7.8 | 5.47 | 4.63 | 36.1 | 0.10 | 0.60 |
| F | パラフィン紙 (グラシン紙) | 36.7 | 5.3 | 5.87 | 5.71 | 35.5 | 0.87 | — |
| G | ポリエチレンフィルム | 87.6 | 10.0 | — | — | — | — | — |

2. 防錆剤

ヤスリの防錆に用いられている油を表2に示す。これらは米軍規格で P-7 ~ P-10 に相当するものであるがこのほか一部では植物油あるいは速乾性のクリヤー

ラッカーや如きものも使用されている。表2の粘度測定は改良型オストワルド動粘度計を用い温度は 50°C で行った。

表2 供試防錆油とその粘度

| 記号 | 商 品 名 | 粘度(C.S) 50°C |
|----|---------------------|-----------------|
| 1 | DN オイルコート 7 | 53.2 |
| 2 | DN オイルコート S | 7.4 |
| 3 | DN エバコート S | 3.8 |
| 4 | メタレックス DSK | 2.3 |
| 5 | メタレックス SD | 20.9 |
| 6 | メタレックス DSH | 2.7 |
| 7 | バキューム ND 32 | 5.7 |
| 8 | ホートン Rust Veto A 2 | 1.4 |
| 9 | ホートン Rust Veto 266 | 2.5 |
| 10 | ホートン Rust Veto M.P. | |
| 11 | メタレックス SP 15 | 5.2 |
| 12 | 現 用 | 8.0 |

3. 試験片

JIS Z 2912 (サビ発生度測定方法)に準じ、冷間圧延鋼板 (JIS G 3310, 1種、厚さ1 mm)を60×80cm²に切り、研磨紙で#150～#220～#240の順に片面のみを研磨後、温ケロシンで刷毛洗し、さらに温メタノールで2回洗浄後、デシケーターに保存し、試験に供した。

4. 腐食試験

試験器はタブイ式恒温恒湿試験器を用い、温度40±0.5°C、相対湿度90±2%。試験時間は塗油したもののは96時間、非塗油では48時間連続で行った。

デシケーターから取出した試験片をすみやかに塗油し(又は非塗油のままで)、図1に示す如く3枚を1組として個装材とサンドイッチ状にし、ガラス棒の上に水平におき試験器に入れた。個装材の大きさは80×100cm²とし試験片より大きくした。

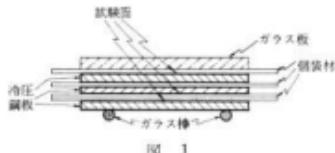


図 1

試験後の評価方法は問題点の一つであるが、ここではJIS-Z 2912による基盤目試験、試験面全体を対象とした視覚判定、写真による比較などを行った。

実験結果と考察

1. 個装材の影響

個装材の影響はヤスリの場合、塗油された状態で実験されるべきであるが、ここでは個装材自体の腐食性を知るために、非塗油の場合とオイルコート7を塗油した二つの実験をした。

供試した個装材は表1にみられる如く7種類のものを使用したが、腐食に大きな影響を与えると考えられる塩素イオンは0.05～2.42mg/gと大きな差をもっており、PH値は抽出温度15°CではPH 5以下のものはないが、煮沸の場合はやや低い値を示した。

1) 非塗油の場合

表3及び写真1は非塗油で個装材の比較を行った結果を示す。坪量が大きく、厚さも他よりやや厚いA、Bのクラフト紙が発錆が著しい。これらは塩素イオンの量も他に比べて大きい値を示している。高橋¹⁾は鉄鋼に接触した包装材料の腐食性因子としては、遊離塩素イオン及び水素イオンが特に大きな影響力をもち、前者の許容限は材料1g当り約0.2mg、後者はPHで約6としており、錆発生度との間にはともに一次的関係が腐食の初期の段階において成立するといわれている。

クラフト紙A、Bの塩素イオン量は1.78mg/g、2.42mg/gと共にこの限度を越えている。クラフト紙Cは塩素イオン量が0.05mg/gと最低値を示し、PHは5.27と他と同程度の値を示しながら大きな発錆をみた。これは坪量が大きいと共に塩素イオン量、PH以外の因子が加わったものと思われる。

D、E、F、Gの各供試材料はわざわざに発錆した。写真1にみられるようにA、B、Cと比較すると著しい差があり、特にポリエチレンフィルムは良好な結果を得た。

基盤目試験の結果によれば、最も不良のものがBで100、Aの87～96ついでCの76～94である。AとCとの差はあまり認められないが写真では相当の差があることがわかる。同様に写真1ではほとんど発錆箇所が不明のD以下の試験片にも6～46というような高い錆発生度がでるのは基盤目試験方法の特徴と思われる。この方法によれば錆の大小、多少にかかわらず、錆の存在する基盤目数を読むことにより比較しようとするからである。したがって基盤目試験のみによる判定、比較は不適当と思われる。

以上のように、非塗油の場合は、個装材の種類により大きな差が認められる。又同一個装材においても試験片の位置で錆発生度が異なる。すなわち、上に置かれた一枚は較して発錆が少なく、下の二枚は発錆大という傾向を示した。これは、上の個装材が一枚であり下の場合、

二枚の個装材であることと、個装材と試験鋼板との接触圧の相違によるものと考えられる。このことは、個装材が高湿のため中央部より放射状にしわができる、そのしわ

の凸部と接触して密着良好となった面が発錆している点と関係しているようである。この傾向は以後に述べる実験結果にもはっきり現われている。

表 3 個 装 材 の 影 韶 (非塗油)

温度 $40 \pm 0.5^{\circ}\text{C}$ R.H. $90 \pm 2\%$ 試験時間 48hrs.

| 試 験 片 | | | 試 験 結 果 | | |
|------------|---------------|------|--------------------------|------|------------------|
| 個装材 記 号 | 供 試 個 装 材 | 試料番号 | J I S Z 2912に よる落盤目試験 | 目視判定 | 備 考 |
| A | クラフト紙 T 社 | 10 | 96 | E | 全面的に多発、紙のしわ模様に発錆 |
| | | 11 | 92 | E | △ △ |
| | | 12 | 87 | E | △ △ |
| B | クラフト紙 D 社 | 13 | 100 | E | 全面的に多発、紙のしわ模様に多発 |
| | | 14 | 100 | E | △ △ |
| | | 15 | 100 | E | △ △ |
| C | クラフト紙 (A) O 社 | 16 | 94 | D | 小さな錆が全面的に多発 |
| | | 17 | 89 | D | △ |
| | | 18 | 76 | D | △ |
| D | ハトロン紙 O 社 | 19 | 20 | B | 小さい錆がわずかに発生 |
| | | 20 | 28 | B | △ |
| | | 21 | 26 | B | △ |
| E | クラフト紙 O 社 | 22 | 7 | B | 小さい点さびがわずかに発生 |
| | | 23 | 41 | C | △ |
| | | 24 | 37 | B | △ |
| F | グラシン紙 O 社 | 25 | 46 | C | 小さい点さびが全面的に発生 |
| | | 26 | 27 | B | 小さい点さびが散発 |
| | | 27 | 28 | B | △ |
| G | ポリエチレンフィルム | 28 | 20 | B | わずかに発錆 |
| | | 29 | 6 | B | △ |
| | | 30 | 32 | B | △ |

(註) 目 視 判 定

- A : 全く発錆せず
- B : 極く僅かに発錆
- C : 僅かに発錆
- D : 発錆多し
- E : 著しく発錆

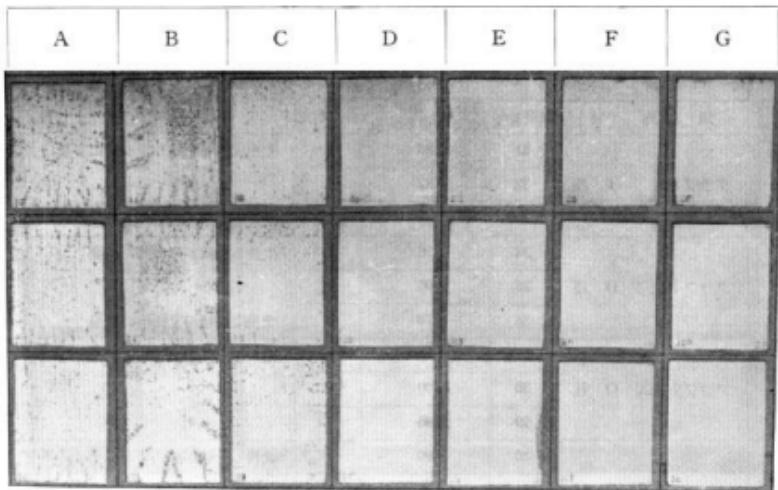


写真 1 個装材の影響(非塗油)

2) 塗油の場合

ヤスリの包装は塗油後、クラフト紙、ハトロン紙、グラシン紙等で個装しているのが現状である。この試験は実状に即して塗油後先の試験と同様に図1の如くサンドイッチ状に個装材と鋼板を重ね、96時間の試験後に取り出して各鋼板の比較をした。ここに用いた防錆油のオイルコート7は仁方町の一ヤスリ工場で使用されているもので、やや粘度が高く、乾燥の遅い油である。結果を表4及び写真2に示す。

非塗油の試験結果と比較して、A-E間には大差がなくなった。特に写真2に見られる如く、厚い個装材のA、B、Cにおいては油の吸収がよいため、供試鋼板に乾燥部分がみられ、発錆もやや大であるが、この5者の中には大差はない。Fのグラシン紙は表4にみられる如く発錆状況が明らかに前5者と異なる。前5者は単純な点状の赤錆又はそれの成長したものであるが、グラシン紙においては電池腐食による孔食がみられる。写真2のFにみられるように試験面の周辺部に黒くぼけた汚れが下地及びセリ一状となつた油膜面にあり、その中央に金属光沢を有する小孔がある。これはグラシン紙が薄いため試

験面に密着しやすく、かつ非吸油性のため油膜がほぼ完全に形成されるため空気、水分等が充分供給されず局部的に腐食したものと考えられる。又この際腐食が周辺部に集中して発生したことは、中央部よりも明らかに酸素量が大であったことに起因しているようである。Dのハトロン紙は厚さの違いによる繊維構造が入ったものであるが、発錆状況がこの筋目にそっている。これは試験鋼板と個装材の接触度合の関係と思われる。

以上の如く塗油した状態で個装材を比較した場合、紙質材を用いたものはいずれも防錆油の効果はなく発錆をみた。特にD、E、Fにおいては試験時間の差異もあるが、非塗油の場合より悪い結果を得た。最良の結果は非塗油の場合と同様にポリエチレンフィルムである。このように非吸水性で吸油性も小さく腐食性因子を含まない材料は金属製品の個装材として最も適していると考えられるが、高価な点、防錆油によってフィルムにしづが生じる等の欠点がある。

塗油の場合も、試験片の位置によって発錆状況が異なる。これは前述の如く接触度合の差によるものと考えられる。

表 4 個装材の影響 (塗油)
温度 $40 \pm 0.5^{\circ}\text{C}$, R.H. $90 \pm 2\%$, 試験時間 96hrs

| 試験片 | | | 試験結果 | | |
|-------|--------------|------|--------------------|------|------------------------------------|
| 個装材記号 | 個装材 | 試料番号 | TIS Z 2912による基盤目試験 | 目視判定 | 備考 |
| A | クラフト紙 T 社 | 31 | 86 | E | やや成長した跡が全面的に多発 |
| | | 32 | 52 | E | △ |
| | | 33 | 14 | D | 生長した跡が周辺に多発 |
| B | クラフト紙 D 社 | 34 | 96 | E | 生長した跡が全面的に多発 |
| | | 35 | 96 | E | △ |
| | | 36 | 70 | E | 成長した跡が全面的に散発 |
| C | クラフト紙(A) O 社 | 37 | 91 | E | 成長した跡が全面的に多発 |
| | | 38 | 100 | E | △ |
| | | 39 | 85 | E | △ |
| D | ハトロン紙 O 社 | 40 | 90 | E | 成長した跡が紙のすじにそって多発 |
| | | 41 | 82 | E | △ |
| | | 42 | 19 | D | 全面的に散発 |
| E | クラフト紙 O 社 | 43 | 84 | E | 成長した跡が中央部に多発 |
| | | 44 | 78 | E | △ |
| | | 45 | 39 | E | 成長した跡がかたよって多発 |
| F | グラシン紙 | 46 | 27 | D | 周辺に孔食状の点錆、この辺際は黒く汚れ、油膜はセリー状となりほぼ完全 |
| | | 47 | 32 | D | 全面的に赤錆とはっきり判るもの多し |
| | | 48 | 43 | D | |
| G | ポリエチレンフィルム | 49 | 0 | A | 油膜完全、ポリエチレンにしわあり |
| | | 50 | 0 | A | △ |
| | | 51 | 0 | A | △ |

2. 防錆剤の比較

表 2 にみられる如く国産品 8 種類と輸入品 4 種類の防錆油を用い前記試験と同様に腐食試験を行った結果を表 5 および写真 3 に示す。ここに使用した個装材は A クラフト紙 (T 社製) である。

個装材と鋼板が接触した状態で防錆油を試験した結果、多少の差はあるがいずれも発錆した。個装材を使用せず、鋼板のみで比較試験を行った場合、360hrs におい

てもほとんど発錆しないが、クラフト紙のごとく腐食性物質を含みかつ吸油性の材料が接触した場合、防錆能を著しく低下すると考えられる。

また、粘度の高いもの、乾燥の遅い油は、包装の際に個装材に吸収されるとともに、鋼板との接触度合を良好にし、発錆を促進する傾向がみられる。

この実験においても、試験片の上下位置が防錆油の差以上の影響を与えていた。

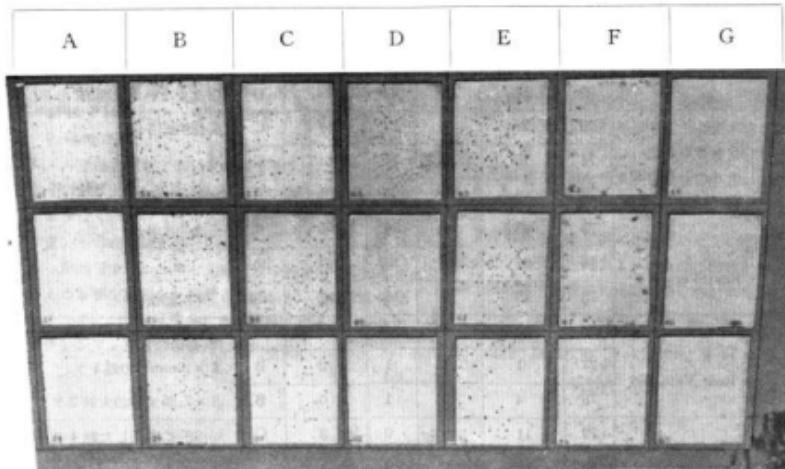


写真 2 個装材の影響(塗油)

表 5 供試防錆油の比較(Aクラフト紙 T社製)

温度 $40 \pm 0.5^{\circ}\text{C}$, R.H90±2% 試験時間 96hrs

| 試験片 | | 試験結果 | | | | | |
|-------------------|------|-----------------|----|----|------|------------------------|--|
| 供試防錆油 | 試料番号 | JIS Z 2912による判定 | | | 目視判定 | 備考 | |
| | | A | B | C | | | |
| 1 オイルコート 7 | 52 | 60 | 32 | 39 | D | 全面的に点錆が発生している | |
| | 53 | 36 | 18 | 20 | D | 周辺部にややかたよる | |
| | 54 | 2 | 1 | 4 | B | 周辺にわずかにみられる | |
| 2 オイルコート S | 55 | 91 | 22 | 41 | D | 全面的に赤錆発生、糸状傾向し | |
| | 56 | 75 | 39 | 65 | D | タ | |
| | 57 | 5 | 0 | 8 | C | 周辺に少し | |
| 3 エバコート S | 58 | 5 | 1 | 12 | C | 油の末乾部に集中的に発錆する(油のたれ残り) | |
| | 59 | 11 | 5 | 15 | C | 上述の傾向 | |
| | 60 | 6 | 0 | 1 | B | | |
| 4 メタレックス D S K | 61 | 94 | 22 | 78 | E | 全面的に多発 | |
| | 62 | 100 | 50 | 77 | E | タ | |
| | 63 | 34 | 0 | 4 | C | 小さい点錆が全面的 | |
| 5 メタレックス S D | 64 | 75 | 21 | 65 | D | 全面的に散発 | |
| | 65 | 79 | 15 | 58 | D | タ | |
| | 66 | 32 | 4 | 12 | C | 全面的に散発するが数が少ない | |

| | | | | | | | | |
|----|---------------------------------|----|----|----|----|-----|---|------------------------------|
| 6 | メタレックス D S H | 67 | 98 | 31 | 79 | 237 | E | 全面的に多発 |
| | | 68 | 99 | 71 | 72 | 148 | E | タ |
| | | 69 | 51 | 8 | 34 | 84 | D | 数は少ないが全面的 |
| 7 | バキューム ND32 | 70 | 28 | 6 | 27 | 57 | C | 局部的に多発 |
| | | 71 | 13 | 0 | 11 | 61 | C | タ |
| | | 72 | 8 | 0 | 6 | 31 | B | 端部に多発 |
| 8 | ホートン Rust Veto A 2 | 73 | 83 | 26 | 56 | 109 | E | 全面的に多発 |
| | | 74 | 87 | 35 | 53 | 97 | E | タ |
| | | 75 | 45 | 7 | 16 | 51 | C | タに散発 |
| 9 | ホートン Rust Veto 266 | 76 | 50 | 10 | 26 | 61 | C | 全面的に散発 |
| | | 77 | 1 | 1 | 1 | 2 | B | 4 × 10mm ² の錆 1 ケ |
| | | 78 | 4 | 3 | 1 | 0 | B | 2 × 7.25 × 10 の大錆 2 ケ |
| 10 | ホートン Rust Veto M P (Rust) | 79 | 11 | 6 | 0 | 3 | C | 局部的に成長した錆 4 × 4 |
| | | 80 | 17 | 7 | 3 | 4 | C | タ |
| | | 81 | 4 | 10 | 2 | 6 | C | タ |
| 11 | S P 15 | 82 | 58 | 33 | 31 | 80 | E | 局部的に多発 |
| | | 83 | 42 | 27 | 15 | 123 | E | タ |
| | | 84 | 15 | 6 | 12 | 96 | C | タ 散発 |
| 12 | 現用 | 85 | 42 | 21 | 22 | 46 | E | 局部的に多発 |
| | | 86 | 50 | 17 | 35 | 52 | E | タ |
| | | 87 | 7 | 2 | 3 | 12 | B | 周辺に散発 |

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|----|----|----|
| | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | |

写真 3 供試防錆油の比較

IV 結 言

以上の実験の結果を要約すると次の通りである。

1. 貝市仁方町でヤスリの個装に用いられている紙材は PH 5 以上、Cl⁻ は材料 1 g 当り、0.05~2.42mg である。
2. 非塗油の状態で個装材の腐食性を比較した場合、その差は大きい。ポリエチレンフィルムが最も発錆が少なく、紙材では坪量が大きく、Cl⁻ 量の特に大きいものが発錆が著しい。
3. 塗油（オイルコート 7）状態で個装材が発錆に与える影響を比較した結果、紙材においてはその差は少なく、いずれも発錆した。吸油性が小さいポリエチレンフィルムのみ発錆しなかった。
4. 各種防錆油を、個装材（A クラフト紙 T 社）と冷間圧延鋼板が接触する状態で比較試験した結果、いずれも発錆した。
5. 防錆油の使用にあたっては、塗油したもの乾燥、特に個装材の選択に留意する必要がある。個装材としては、ポリエチレン、ポリプロピレンフィルムの如く腐食性物質を含まざる吸油性の小さいものが望ましい。

終りに当り、本実験にご援助いただいた壹万軒製作株式会社、山下隆之氏および種々のご助言を与えたられた産業工業試験所高橋教司技官に深く感謝する。

文 献

- 1) 高橋 防錆技術 Vol 10 No. 9 14

防錆剤に関する研究(第17報)

ヤスリの防錆包装比較試験

清 水 達 売
藏 本 範 雄
下 勝 秋 夫

I 緒 言

ヤスリの防錆包装方法を検討するため、5時両刃ヤスリを用い、個装材、防錆油の比較及びヤスリに対するリン酸塩処理法、活性化防錆紙の使用等について恒温恒湿試験器で促進試験を行ない、2、3の結果を得たので報告する。

II 実験方法

1. 供試材

(1) 試験片

4時又は5時両刃ヤスリを次のように調整して用いた。

アルカリ加熱脱脂→水洗→5%硫酸浸漬→水洗→5%青化ソーダ中和→水洗→湯洗→メタノール浸漬→乾燥

(2) 個装材及び内装材

個装材は表1に示すもので、クラフト紙は、印刷後袋され実際に商品の個装として用いられているものと、未だ附されていない二者を用いた。

内装材は5時両刃ヤスリ1打入りの厚紙製の箱である。又二重包装用紙は表1のD.Gに示す。

表1 供試個装材

| 記号 | 個装材 | 坪量 g/m ² | 厚さ mm | 抽出液のpH 抽出温度 15°C | 塩素イオン量 mg/供試材1g |
|----|------------|------------------------|----------|---------------------|--------------------|
| A | クラフト紙 T社 | 70.4 | 10.0 | 6.41 | 1.78 |
| B | クラフト紙 D社 | 63.3 | 9.6 | 5.01 | 2.42 |
| C | クラフト紙 O社 | 70.4 | 8.7 | 5.27 | — |
| D | グラシン紙 | 36.7 | 5.3 | 5.07 | 0.87 |
| E | 活性化防錆紙 | — | — | — | — |
| F | ポリエチレンフィルム | — | 3.1 | — | — |
| G | ハトロン紙 O社 | 33.8 | 6.4 | 4.40 | 0.47 |

(3) 防錆油

表2に示すものを用いた。

表2 供試防錆油

| 記号 | 防錆油 | 粘度 C.S.50°C | 記号 | 防錆油 | 粘度 C.S.50°C |
|----|-------------|-------------|----|--------------------|-------------|
| 1 | メタレックス SD | 20.9 | 5 | ホートン Rust Veto 266 | 2.5 |
| 2 | メタレックス DSH | 2.7 | 6 | ホートン Rust Veto A 2 | 1.4 |
| 3 | メタレックス DSK | 2.3 | 7 | バキューム ND32 | 5.7 |
| 4 | メタレックス SP15 | 5.2 | 8 | オイルコート 7 | 53.2 |

(4) リン酸塩処理剤

表3に示す処理剤を用い、さらに一部のヤスリには油又は、仕上剤として日本パーカーライジングKKのバ

ーコラック7(アスファルト系一耐油性なし、浸漬型、自然乾燥)を塗布した。

表3 リン酸塩処理

| 処理剤 | 処理条件 | 被膜重量 g/m ² | 強化処理 | 備考 |
|---------------|------------|--------------------------|--|-------|
| グランダーS D社 | 50~55°C 5分 | 9.76 | $\text{CrO}_3 0.5\text{g/l}$ $\text{H}_3\text{PO}_4 0.5\text{g/l}$ 70°C 1分間 | 塗装下地用 |
| Dipsol 150 T社 | 55~60°C 5分 | 8.61 | Dipsol 110 5ml/l | |
| Dipsol 180 T社 | 85°C 7分 | 10.86 | Dipsol 110 5ml/l | 塗装下地用 |

2. 魔食試験

上記試験片を各処理、包装毎に2~3本を用い、同一系統毎に7個の紙箱に納めタバコ式恒温恒湿試験器で行った。

試験条件 温度 $40 \pm 0.5^\circ\text{C}$

相対湿度 $90 \pm 2\%$

試験時間 15日間

■ 実験結果と考察

結果の判定は、錆の大きさをA、B、Cの3段階に分けその数を読んだものと、目視判定の二つで行った。対象面はヤスリの両面とし、コミは除外した。

1. 防錆油の比較

個装材にT社製のクラフト紙を用いた防錆油の比較試験結果を表4に示す。いずれも発錆をみた。バキュームND32は最も少なかったが、黄緑色の変色がみられる。つづいてホートンA2、メタレックスSDである。他のものは同程度であった。又一部のヤスリには油焼けがみられる。

発錆箇所は、ほとんどが、コミ近くのシノギでありついで他のシノギ、先端、コバでありヤスリの面で発錆しているのは二、三しかみられない。このことは、コミ近くのシノギが包蔵状態、両刃ヤスリの形状からみて最も個装材と強く接触していることに起因すると思われる。

2. 個装材の比較

表5に示す如く、クラフト紙における糊の影響は認められなかった。

二重包裝法は仁方町の一部の業者が鉄鋼ヤスリに実施

中の方法であるが、この実験では普通のクラフト紙袋による包装と同等か、それ以下という結果を得た。これは個装材の枚数が増したため、ヤスリと個装材の接触が一枚のときよりもさらに良好となつたためと思われる。

気化性防錆紙を用いた場合、油漬、非油漬にかわらず、いずれも良好な結果を得た。ただ非油漬の場合に一部のヤスリはコミに発錆をみた。

ポリエチレンフィルムで包装した2本の供試ヤスリのうち1本にコミ近くで僅小な点錆を1つ認めたのみであった。

以上の如く、個装材に紙質材を用いたものは、一重包装、二重包装かわらず不良である。気化性防錆紙がもっともよく、ついでポリエチレンフィルムがよい。

3. リン酸塩処理剤、その他の検討

ヤスリの防錆という面のみを考えて、三種類のリン酸塩処理剤について実験を行い表6の結果を得た。リン酸塩処理のみでは、一般にいわれているように防錆効果は期待できない。これに強化処理を行っても同様で全面的に微小な点錆が生じ、強化処理の効果に大きなものは期待できない。リン酸塩処理及び強化処理後油漬したもの、油漬の効果が大きく、特にP180においてはほとんど発錆をみなかつた。強化処理後、仕上剤を塗布したものはP180においては全然発錆せず、他においてもわずかに一、二個の微小な点錆を認めたのみである。

モリコートM88は二硫化モリブデンを主材とする潤滑剤(乾燥膜)である。二硫化モリブデン粉末のコートにより切削性能の向上をみたとの文献¹⁾もあり、この防錆面を検討したが、その効果は認められなかつた。

表 4 防錆油の比較

| 供試防錆油 | ヤ番 スリ号 | A, B, Cによる判定 | | | 目視 判定 | 備 考 |
|----------------------------|-----------|--------------|--------|----------|----------|--|
| | | A | B | C | | |
| 1 メタレックス SD | 1 | 1 0 | 2 0 | 3 0 | △ ○ | シノギ中央部に局部分別に発錆 |
| | 2 | 0 0 | 0 0 | 0 8 | ○ △ | 先のシノギに生ず コミ近くのシノギに生ず |
| | 3 | 2 0 | 1 0 | 0 3 | △ ○ | |
| | | | | | | |
| 2 メタレックス DSH | 1 | 7 1 | 2 1 | 3 2 | × | 9 × 5 mm シノギに生ず |
| | 2 | 1 7 | 6 5 | 4 4 | × | シノギに発錆著しい いずれもシノギに生ず |
| | 3 | 2 0 | 2 1 | 5 0 | × | 6 × 3, 4 × 8 mm の錆 4 × 10 mm の錆 |
| | | | | | | |
| 3 メタレックス DSK | 1 | 3 0 | 3 1 | 5 1 | × | 4 × 2, 2 × 5 mm シノギに生ず |
| | 2 | 1 0 | 3 1 | 4 4 | △ ○ | いずれもシノギに生ず シノギに発錆 |
| | 3 | 3 0 | 5 1 | 3 4 | × | シノギに発錆 |
| | | | | | | 3 × 8 mm の錆 |
| 4 メタレックス SP 15 | 1 | 0 4 | 2 2 | 3 2 | △ × | |
| | 2 | 1 3 | 2 2 | 1 7 | △ △ | 1, 2, 3 ともシノギに多発 |
| | 3 | 0 4 | 0 6 | 3 3 | ○ × | |
| | | | | | | 8 × 3, 2 × 5 mm |
| 5 ホートン Rust Veto 266 | 1 | 0 2 | 2 3 | 0 7 | ○ × | シノギに大きくなく発錆 |
| | 2 | 0 2 | 0 2 | 0 1 | ○ × | シノギに大きくなく発錆, 6 × 14, 4 × 6 mm |
| | 3 | 8 5 | 1 1 | 1 0 | × | シノギに大きくなく発錆, 13 × 13, 2 × 7 mm |
| | | | | | | シノギに大きくなく発錆, 8 × 15, 9 × 14 mm |
| 6 ホートン Rust Veto A 2 | 1 | 0 2 | 1 5 | 1 5 | ○ △ | |
| | 2 | 2 0 | 1 0 | 5 8 | △ ○ | 1, 2, 3 ともシノギにわずかに発錆 |
| | 3 | 2 0 | 3 0 | 5 0 | △ ○ | |
| | | | | | | |
| 7 バキューム ND32 | 1 | 0 0 | 0 0 | 0 0 | ○ ○ | 発錆はないが油による黄緑色の被膜を生じる |
| | 2 | 2 0 | 0 0 | 0 0 | △ ○ | 黄緑色の被膜を生ず, 3 × 3 mm の錆 |
| | | | | | | |
| | | | | | | |
| 8 オイルコート 7 | 1 | 2 0 | 2 0 | 6 2 | × | 7 × 6 mm シノギに発錆 |
| | 2 | 5 1 | 5 0 | 11 4 | × | シノギに発錆 |
| | 3 | 0 0 | 0 4 | 16 19 | ○ △ | 3 × 7 mm シノギに多し 4 × 7 mm シノギに生ず コバに散在す |
| | | | | | | |

目視判定

ABCによる判定

○・発錆せず ○・極く僅かに発錆

A : 1 個の発錆面積が 1 mm² 以上のもの

△・僅かに発錆 ×・著しく発錆

B : × 0.5~1 mm² ×C : × 0.5 mm² 以下

〔注〕個装材はT社製クラフト紙の個装袋を用いた。(表6も同じ)

表 5 個装材の比較

| 個装材 | ヤ番 スリ号 | A, B, Cによる判定 | | | 目視 判定 | 備 考 | |
|---------|-----------|--------------|--------------------|-------------------|--------------------|--------|--|
| | | A | B + C | | | | |
| 糊付 | Aクラフト紙 T社 | 1 | 4 1 | 14 2 | — | × | 先端及びシノギに多し 3 × 7 mm シノギに発結 10 × 5 mm 先端に発結 |
| | | 2 | 2 0 | 5 2 | — | × | |
| | | 3 | 1 0 | 10 11 | — | △ | |
| | | 4 | 2 4 | 0 5 | — | × | 23 × 15mm コミ近くのシノギに発結 |
| | | 5 | 1 2 | 0 4 | 2 — | × | 22 × 16mm 17 × 15, 11 × 9 mm コミ近くのシノギに発結 |
| 個装袋 | Bクラフト紙 D社 | 1 | 1 3 | 0 4 | 2 — | × | 15 × 15, 10 × 15mm コミ近くに発結 7 × 12, 11 × 7 mm 先端のシノギ |
| | | 2 | 2 | — | — | × | |
| | | 3 | 3 2 | 4 — | — | × | |
| | Cクラフト紙 O社 | 1 | 2 2 | 11 19 | — | × | 30 × 10mm シノギに多し |
| | | 2 | 4 4 | 10 21 | — | × | シノギに多し シノギに多し |
| 非のり付個装材 | Aクラフト紙 T社 | 1 | 4 3 | 3 2 | 6 8 | × | シノギに多し シノギに多し |
| | | 2 | 4 0 | 7 4 | 17 3 | × | シノギに多し シノギに多し |
| | | 3 | 5 3 | 14 4 | 4 12 | × | 3 × 13, 2 × 6 mm シノギに多し |
| | Bクラフト紙 D社 | 1 | 7 5 | 5 2 | 8 10 | × | シノギに多し シノギに多し |
| | | 2 | 4 4 | 2 2 | 8 11 | × | 6 × 15, 2 × 9 mm シノギに多し 3 × 14mm シノギに多し |
| | | 3 | 3 0 | 2 0 | 3 2 | ○ | 8 × 8 mm シノギに多し シノギに生ず |
| | Cクラフト紙 O社 | 1 | 1 3 | 5 3 | 13 16 | × | シノギに発結 シノギに発結 |
| | | 2 | 6 1 | 6 9 | 11 15 | × | シノギに発結 シノギに発結 |
| | | 3 | 2 2 | 1 2 | 7 3 | △ | シノギに発結 シノギに発結 |
| | D グラシン紙 | 1 | 1 1 | 0 0 | 4 0 | × | 5 × 15mm コミ近く |
| 二重包装法 | Aクラフト紙 T社 | 2 | 3 12 | 2 12 | 6 — | × | 8 × 11mm 3 × 8, 5 × 8, 4 × 13mm |
| | D グラシン紙 | 1 | 6 0 | 7 0 | 12 12 | × | 29 × 7, 4 × 6, 6 × 6 mm |
| | Bクラフト紙 D社 | 2 | 8 2 | 4 0 | 15 6 | × | 23 × 6, 15 × 8 mm |
| | D グラシン紙 | 1 | 14 4 | 10 3 | 21 7 | × | 3 × 12mm |
| | Cクラフト紙 O社 | 2 | 13 2 | 7 7 | 24 5 | × | 2 × 31, 6 × 3 mm 2 × 4 mm |
| 工場包装品 | Gハトロン紙 O社 | 1 | 1 0 | 2 1 | 0 8 | ○ | 5 × 5 mm 3 × 4, 3 × 7 mm |
| | ↓ | 2 | 6 3 | 5 1 | 14 12 | × | |
| | Aクラフト紙 T社 | 3 | 0 0 | 2 0 | 14 15 | △ | |
| | D グラシン紙 | — | 11 | 11 | 15 | × | |
| | B クラフト紙 | — | — | — | — | × | |
| 気 | A クラフト紙 | — | 11 14 9 6 | 11 6 — — | 26 24 — — | × | ほぼ全面的に発結 |
| | | 1 | 0 0 | 0 0 | 0 0 | ○ | 但しコミに発結。A 1, B 1 |
| | | 2 | 0 0 | 0 0 | 0 0 | ○ | 油がないため汚れたように見える コミに発結。A 4, B 4 |

| | | | | | | | |
|----------------------------|-----------|---|---|---|---|---|----------|
| 化 性 防 錆 紙 | のり付せず | 1 | 0 | 0 | 0 | ○ | |
| | オイルコート7塗油 | 2 | 0 | 0 | 0 | ○ | |
| ボン リフ エイ チル レム | のり付 | 1 | 0 | 0 | 0 | ○ | |
| | オイルコート7塗油 | 2 | 0 | 0 | 0 | ○ | |
| オイルコート7塗油 | 1 | 0 | 0 | 1 | ○ | | 但しコミに危険す |
| | 2 | 0 | 0 | 0 | ○ | | |

表 6 リン酸塩処理、その他

| 防錆処理 | ヤ番 スリ号 | A, B, Cによる判定 | | | 目視 判定 | 備 考 | | |
|--------------|-----------|--------------|---|---|----------|---|--------------------------------------|--|
| | | A | B | C | | | | |
| | | | | | | | | |
| リン酸塩処理のみ | S 50 | 1 | — | — | × | 中央部 12×2 , 5×13 mm, 全面的に微小な筋が無数に生ず。 | | |
| | | 2 | — | — | × | | | |
| | P 150 | 1 | — | — | × | 先端 4×12 mm, 全面的に点錆 | | |
| | | 2 | — | — | × | | | |
| | P 180 | 1 | — | — | × | 全面的に点錆 | | |
| | | 2 | — | — | × | | | |
| リン酸塩処理後強化処理 | S 50 | 1 | 1 | 0 | — | × | 7×15 mm, 全面的に点錆 | |
| | | 2 | 2 | 2 | — | × | 強化処理を行わないものに比べ少ない | |
| | P 150 | 1 | 0 | 0 | — | × | 6×12 mm 全面的に点錆 | |
| | | 2 | 0 | 0 | — | × | | |
| | P 180 | 1 | 0 | 0 | — | × | 全面的に点錆 | |
| | | 2 | 0 | 0 | — | × | | |
| リン酸オイルコート7塗油 | S 50 | 1 | 0 | 0 | 0 | ○ | 4×9 mm 局部的にコミ近くに一つ発錆 | |
| | | 2 | 1 | 0 | 0 | × | | |
| | P 150 | 1 | 1 | 2 | 2 | △ | 5×4 mm コミ近くに生ず | |
| | | 0 | 2 | 5 | — | ○ | 3×6 mm コミ近くに生ず | |
| | P 180 | 2 | 0 | 2 | 2 | × | 3×10 mm コミ近くに生ず | |
| | | 1 | 0 | 0 | 0 | ○ | | |
| | | 0 | 0 | 0 | — | ○ | | |
| | | 2 | 0 | 0 | 3 | ○ | コミ近くに生ず | |
| 強化処理後塗油 | S 50 | 1 | 0 | 0 | 0 | ○ | 1×6 mm コミ近く | |
| | | 2 | 1 | 0 | 0 | △ | | |
| | P 150 | 0 | 0 | 0 | 0 | ○ | 1×10 , 1×5 mm コミ近く | |
| | | 0 | 2 | 7 | — | ○ | 1×6 mm コミ近く | |
| | P 180 | 2 | 0 | 0 | 0 | ○ | | |
| | | 1 | 0 | 0 | 0 | ○ | | |
| | | 0 | 0 | 0 | 0 | ○ | | |
| | | 2 | 0 | 0 | 0 | ○ | | |

| | | | | | | | | |
|----------------------|-------------------|---|---|---|---|---|------------------|--|
| 強化 処理 後仕上 糊 | S 50 | 1 | 0 | 0 | 0 | ○ | | |
| | | 0 | 0 | 1 | 0 | ○ | | |
| | | 2 | 0 | 0 | 0 | ○ | | |
| | P 150 | 1 | 0 | 0 | 2 | ○ | | |
| | | 0 | 0 | 0 | 1 | ○ | | |
| | | 2 | 0 | 0 | 0 | ○ | | |
| モリM コト 188 | P 180 | 1 | 0 | 0 | 0 | ○ | | |
| | | 0 | 0 | 0 | 0 | ○ | | |
| | 焼付乾燥 100°C 30分 | 2 | 0 | 0 | 0 | ○ | | |
| | | 0 | 0 | 0 | 0 | ○ | | |
| 常温乾燥 | | 1 | — | — | — | × | 2 × 12, 5 × 7 mm | |
| | | 2 | — | — | — | × | 6 × 2 mm | |
| 焼付乾燥 100°C 30分 | | 1 | — | — | — | × | 3 × 7 mm | |
| | | 2 | — | — | — | × | 6 × 6 mm | |

IV 結 言

以上の結果を要約すると次のようである。

(1) 防錆油と同様に個装材の選択を重要視すべきである。

(2) 個装材としては酸化性防錆紙、ポリエチレンフィルムが良く、クラフト紙、ハトロン紙、グラシン紙等の紙質材は好ましくない。

(3) クラフト紙袋における間の影響は認められない。又、グラシン紙、ハトロン紙による二重包装法は効果がなく、かえって悪影響がみられる。

(4) クラフト紙を用いて、防錆油の比較をした場合、発錆箇所はいずれも個装材と接触良好なコミ近くのシノ

ギ、先端、コバ等であった。したがってやむえず紙質材を個装材とするときは、個装材が接触する状態において防錆力の優れた油を用いることが大切である。

(5) リン酸塩処理のみのもの、及びその後強化処理を行ったものは、防錆力が期待できないが、これに塗油あるいは仕上糊を塗布したものは相当の効果が期待しうる。

終りにあたり、本実験に多大の御助力を与えられた壹万紳製作株式会社に対し深くお礼を申し上げる。

文 献

- 1) 金属 Dec. ('58), 951

化学的公害に関する研究(第1報)

製線工場の酸洗液に関する一実験

藏
清
下
本
水
勝
範
達
秋
雄
磨
夫

【緒 言】

広島県下には中小製線工場が数工場あり、造られた線材を県内に散在する製針、製鉄等の工場に供給している。

線材の製造工程は、製鉄会社より購入した製線原材料を、まず加温硫酸浴中に浸漬する酸洗工程にかけ、原線の表面に付着しているスケール、サビ等を除去する。スケール除去されたものは、水洗して酸を除き、これを加熱石灰水に浸漬して、中和を行なっている。

このようにして、脱スケールを終えたものは、幾段もの巻引き工程を経て、適当な太さとしている。

その中小製線工場にては、酸洗用硫酸液の補充と廃棄に基準もなく、ほとんど無管理状況なので、硫酸の不必要的使用量と廃棄を抑制することを目的として、次のような基礎的な実験を試みたので、その結果を報告する。

【実験方法】

供試材として、硫酸による酸食試験、ならびに、インヒビター（酸食抑制剤）添加実験では、比較実験のため、市販の磨耗鋼板を、#400まで研磨して、供試した。

また製線原材のスケール除去速度に関する実験では、製線原材を使用した。

これらの供試材は、あらかじめ、エーテル、アルコールにて洗浄脱脂し、その後、乾燥を行ない、酸浸漬実験を試みた。

酸浸漬後の後処理としては、まず水洗脱酸し、その後 5% Na_2CO_3 (常温) にて中和し、水洗しながら、刷毛にて表面に付着したスマットを除去した。このものはさらにもう一度 5% Na_2CO_3 にて中和して、水洗浹、アルコール、エーテル洗浹を行なった。

【実験並にその結果の考察】

1. 硫酸による軟鋼板の酸食試験

線材の脱スケールには、設備が比較的簡単で、かつ素品も低コストであるため、通常硫酸を使用する。この硫酸の濃度は、被酸洗い材に対し、必要最低限に保持することが望ましく、温度も 50~70°C に加熱して、作業を行なっている。また液中に溶出する鉄塩が、酸洗い能力を減退させることも周知のことである。

よって、この硫酸浴の濃度、温度、鉄塩が脱スケール

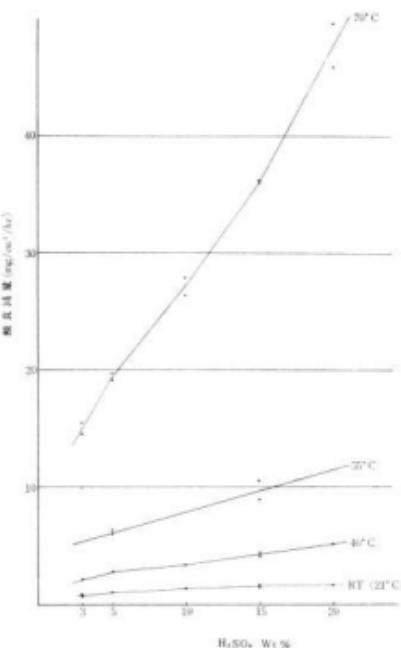


図1 酸濃度の影響

処理にあたえる影響について、軟鋼板を使用して検討した。

実験は、試験片の表面積対液量比が大なるほど、試験精度が大となるため、磨き軟鋼板の表面積を 20cm^2 、硫酸液量を 500ml として、この比液量を $25\text{ml}/\text{cm}^2$ とした。

(1) 硫酸濃度の影響

液温をR.T., 40, 55, 70°Cの4段階としたときの酸濃度の影響をみたものを、図1に示す。

これより硫酸濃度20%までは、濃度が大なるほど、硫酸の軟鋼に対する作用は、大きくなるが、その影響は、低温の場合は、僅少で、特に高温の場合に、僅かな濃度変化によつても、大となることが、明らかである。このように硫酸浴の場合には、濃度よりも、温度の影響が極めて大であることが、うかがえる。

(2) 温度の影響

硫酸濃度を、5%ならびに15%として、これに対する温度の影響を調べたものを、図2に示す。

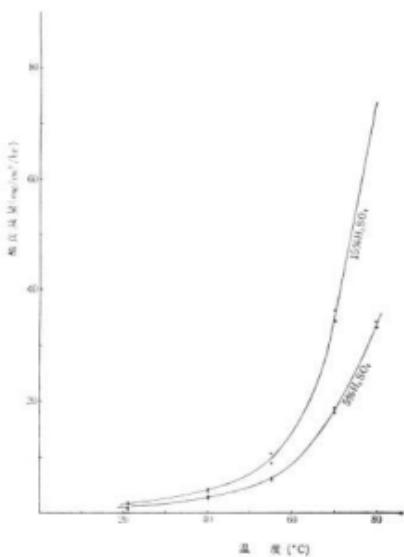


図2 温度の影響

結果は、図1と同様に、硫酸の軟鋼に対する作用は、硫酸濃度の影響以上に、温度の影響が大であることが知れる。特に温度が 60°C 以上になると、急激に酸食減量が増加し、 70°C となると、 40°C の場合の7~9倍の酸食減量となっている。

(3) 鉄濃度の影響

ピッキングを長く続けると、液中の鉄含量は次第に増加し、酸強度は低下する。工場においては、酸洗用硫酸の濃度低下に対し、新硫酸を補充して、濃度を一定に保っているが、それでも鉄濃度の増加により、酸食減量は変化する。したがって酸濃度を一定にし、鉄濃度（硫酸第一鉄使用）の影響を調べた。結果は、図3に示す。（硫酸浴温度 $\cdots 70^\circ\text{C}$ ）

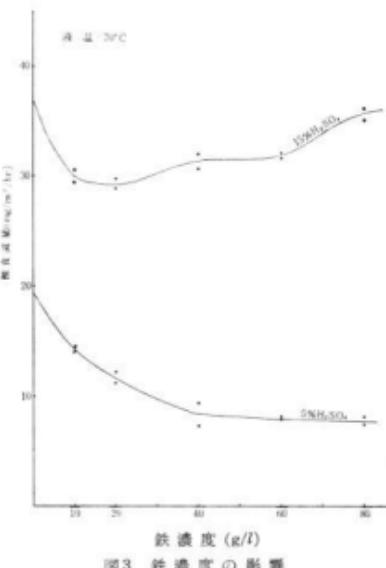


図3 鉄濃度の影響

図より、酸食減量は、鉄塩濃度の増大とともに、初めは減少したが、ある程度の鉄塩濃度より、一定、または多少増す傾向を示したが、これは鉄塩が飽和して、硫酸第一鉄の結晶を折出したためと思われる¹⁾。

2. インヒビター（酸食抑制剤）の添加実験

酸洗い作業は、さびまたはスケールがちょうど落ちたという理想的なところで止めることができるものではなく、またスケール自体も均一皮膜となっていることは稀で、原材料の多くのものは、部分的に鉄地を露出しているものがある。前実験でわかるように、鉄面に対する硫酸の作用が顯著であるため、下地の鉄を非常に多く溶かし、さらに鉄の溶解を均一に行なわないで、下地面を荒らし、ピットを生じたりする。ゆえに鉄はむろんのこと、硫酸消費量も必要以上に大となる。この対策として、硫酸浴にインヒビターを加えることによって、これらのことことが相当抑制できるものと考え、前記酸食試験に市

販インヒビターの一定量(0.05vol%)を加えて、次のような実験を試みた。

なお、インヒビターの作用により、下地鉄面に対する作用が低下するものと考え、軟鋼表面積を100cm²とし、液量は500mlとした。

したがって、比液量は5ml/cm²である。

(1) 硫酸濃度の影響

液温70°Cにおけるインヒビター添加の影響をみたものを、図4に示す。

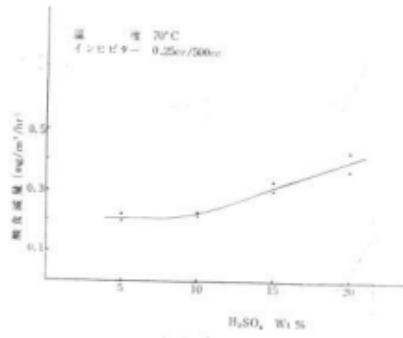


図4 硫酸濃度の影響

硫酸濃度が増大するにつれて、抑制効果が減少するためか、酸食減量も多くなかった。このことは、インヒビターの添加濃度を増すことによって、ある程度解決できるものと考えられるが、高温硫酸浴によりピッキング作業を行なう際の汎用濃度とされている約10%の場合には、この程度の添加濃度で十分効果はあるものと考える。ちなみに、図1のインヒビター無添加の場合と比較すれば、軟鋼に対する酸食減量は、3%以下というよう

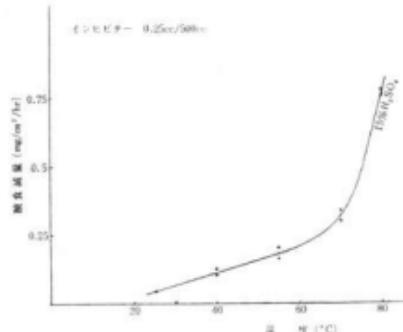


図5 温度の影響

にきわめて極少である。

(2) 温度の影響

硫酸濃度を15%とし、これにインヒビターを添加して、温度の影響をみたものが、図5である。

図に示されるように、温度が大なるにしたがって、酸食減量も増大し、特に70°C以上になると、急激に多くなっているが、これは高温によって、インヒビターが分解または抑制効果を減退させるような物質を生成するためと考えられる。しかし、インヒビター無添加の図2の結果と比較すれば、70°Cにおける酸食減量は、3%以下となり、やはり相当の抑制効果があらわれている。

(3) 鉄濃度の影響

硫酸濃度を15%とし、これに対して、鉄塩添加濃度をかえた場合の抑制効果をみたものが、図6である。

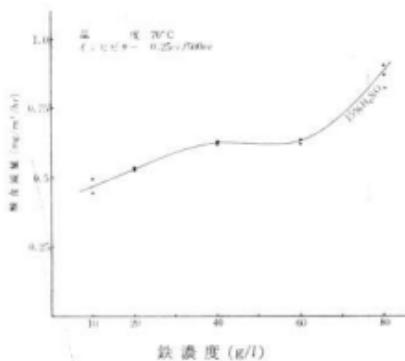


図6 鉄濃度の影響

図においてみられるように、鉄濃度増大とともに酸食減量も少しづつ増大する。特に60g/l以上の酸食抑制の効果は少なくなっている。この鉄塩濃度が一定量以上になった場合に抑制効果が減退する傾向については、酒井ら²⁾もいっているごとく、インヒビター添加量を大きくしても、解決しないものと考えられる。しかし、ここでも、インヒビター無添加の、図3と比較すれば、インヒビターの酸食抑制作用が、大なることが知られる。

以上のとおり、インヒビターを添加することにより、軟鋼に対する酸食抑制作用は、非常に大きくなることが知られる。

3. 製錠原材のスケール除去速度に関する試験

製錠原材を実際に試験片として、脱スケールに対する酸洗条件、すなわち、スケールの除去速度について、硫酸液单独の場合と、インヒビター添加の場合との两者を比較しながら、次のような実験を試みた。

供試線材スケール表面積を 20cm^2 とし、液量を 500ml とした。したがって、比液量は $25\text{ml}/\text{cm}^2$ である。また、スケール剥離の所用時間は、目測によって行なった。なおインヒビター添加量は、軟鋼板による試験の場合と同様に、 $0.05\text{vol}\%$ とした。

(1) 硫酸濃度の影響

硫酸浴温度を 70°C とし、これにインヒビターを添加したものと、無添加の場合の濃度と脱スケールの関係を求めたものが、図7である。

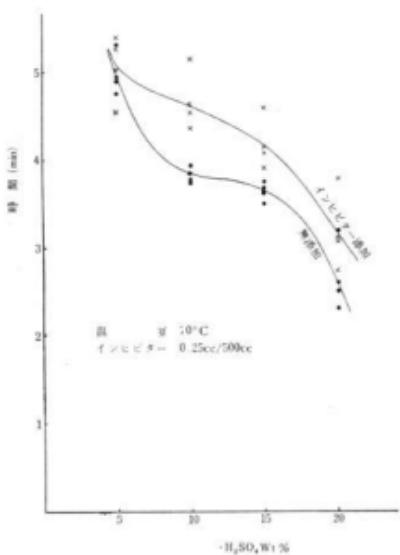


図7 濃度およびインヒビターの影響

図より、硫酸濃度が大となるにしたがって、スケール除去速度が速くなることが認められる。またインヒビターを添加したものが、無添加の場合より、スケール除去時間が多少大となることが知られる。したがって、インヒビター添加によって、酸食能力がやや低下するが、併とんど問題にならないものと思われる。

(2) 硫酸温度の影響

硫酸濃度を、15%としインヒビター無添加のときと、添加した場合の温度が、スケール除去速度におよぶ影響をみたものが図8である。

図より、明らかのごとく、硫酸浴温度が上昇するにしたがって、スケール剥離時間が短縮されることがわかる。特に 40°C 以下の場合には、スケール剥離に非常に

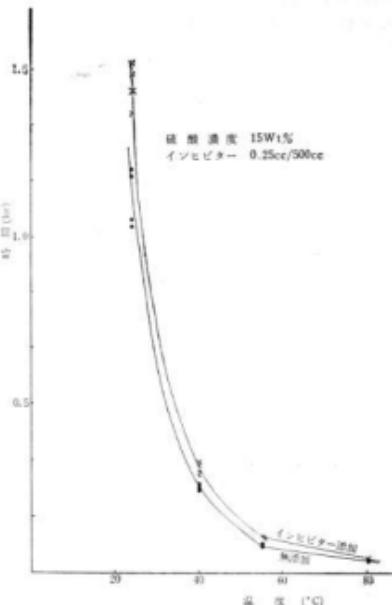


図8 温度およびインヒビターの影響

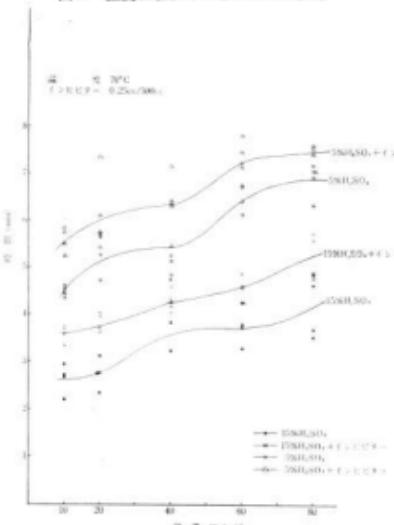


図9 鉄濃度およびインヒビターの影響

長時間かかることが知られる。インヒビターを添加した、硫酸浴が、添加しないものよりスケール除去時間が多少大なることも、濃度の場合と同様である。

(3) 鉄濃度の影響

硫酸濃度を、それぞれ5%, 15%としたときと、これにインヒビターを添加した場合の、鉄濃度が、スケール除去速度におよぼす影響をみたものが、図9である。

図に示すように、5%, 15%の両者とも、鉄濃度が増大するにつれて、スケール除去時間は大となった。このことを、前記の軟鋼板を使用して行なった試験結果と比較すると、5%の場合は同一傾向となつたが、15%のときは、全く逆の現象となってあらわれた。これは、鋼板とスケールとの差によって生じたものと考えられ、鉄濃度の増加により硫酸のスケールに対する作用が緩慢となると同時に、不均一を来すものと考えられる。

また、この場合も、インヒビター添加により、ややスケール除去時間が大なるのも、前の場合と同様である。

なお、本実験において、結果にかなりのバラツキのあるのは、繊維試験片にさびの深さ、スケールの厚さが、異なるものがあったためと考えられる。

IV 結 言

製錬工場における、酸洗液に関する実験の結果を要約すると

1. 硫酸濃度は大となるほど、ピックリングは少時間ですむが、あまり高濃度の時は経済的に不利である

とともに、下地軟鋼に対するインヒビターの抑制効果も減少する。また高濃度浴であるほど、廃棄所要経費も大となるため、硫酸濃度としては5~10%が適当と考えられる。

2. 硫酸濃度は、高温ほどピックリングは少時間で終了する。しかし、必要以上に高温過ぎるとインヒビターの添加効果も減少し、鉄素地の余分の溶解を進める事になるため、60~70°Cが適当かと考える。

3. 浴槽中の鉄濃度が大となると、スケール剥離が不均一になり、またインヒビターの添加効果も減少して、鉄素地を余分に溶解する。したがって、鉄濃度50~70 g/lで、新液に変えることが、妥当かと考えられる。

県内製錬業者のなかには、インヒビター無添加の浴で作業をしておられる業者も多いようである。インヒビター使用により、下地鉄面の酸食減量が少なるはむろんのこと、酸使用量も非常に軽減され、ひいては硫酸排棄の場合に、廃水処理の費用も軽減されて、水質保全にも役立つことになる。終りにあたり、これの末添の方は、ぜひ使用されるようお願いしたい。

なお、本実験を遂行するに当たり、試料の提供を得た、山陽製錬K.K.に感謝する。

文 献

- 1) 鍍金技術便覧編　鍍金技術便覧272
- 2) 福井、川野、永江、電気化学 Vol 30 3 (1962) 186

石油化学副生品化成の研究（第4報）

粗トリル酸ケーキの精製（その1）

東 関 正十郎
守 雄

I 諸 言

近年 P-Xylene の S D法による空気酸化から得られるテレフタル酸を原料としたポリエステル合成繊維テトロンの生産は急激な発展をみているが、これが生産石油化学工場（近辺では岩国三井石油化学及び松山丸善石油両工場）に於て酢酸溶剤の回収時、回収塔底に沈積陥出されるトリル酸 rich residue（以下これをケーキと略記する）の量は両工場で月間100～150kgを越えている。

C. H. Bowder はキシロール酸化時生成する種々の中間体には幾平衡が成立し、ある時点からは反応中抗酸化剤生成により酸素を吸収しなくなると、それが平衡破壊の為の興味ある patent¹⁾ を出しているが、現在の S D法に於ては触媒として Co-naphthenate etc. を用いても居り Bowder の言う幾平衡の考えを及ぼす必要はない。即ち三井石油化学製造部に依ればこの粗ケーキを何らかの方法で精製白色化すれば充分酸化反応系列に戻し得ることである。又先の Bowder は粗テレフタル酸（純度77%）の精製法として沸点附近でアルコール洗浄を行うと高度の精製が得られ、アルコールによって除去した不純物は反応容器に戻し、再び酸化に用いている。その他種々のベンゼン、カルボン酸が混合している時には C 数6～10の一価アルコールを用い、110～225°Cでエステル化するとテレフタル酸が最もエステル化されないからよく分離され、ジメチルホルムアミドはイソフタル酸を比較的よく溶かしテレフタル酸を溶かさない²⁾からこの性質を利用して分離できる。

筆者³⁾らはこの粗トリル酸ケーキの精製法として苛性ソーダ溶解、汎解、酸分解、活性炭脱色法及び苛性ソーダ不溶解分中のコバルトの分離等について報告しているが石油化学工場に因るための精製法としては商品費用上不利である。

粗トリル酸ケーキを冷温水成は硫酸処理等の如き安価で簡単な工程に依って精製する可能性を検討する為の基礎的実験を試み若干の結果を得たので次に報告する。

II 試料および実験方法

1 供試粗トリル酸ケーキ

三井石油化学工業 KK、岩国、大竹工場製造部から恵与を得た表1に示す次のケーキを使用した。

表1 粗トリル酸ケーキの分析

| 外観 | 融點 ¹⁾ | 灰分 | 水不溶解分 ²⁾ |
|--------------|------------------|-----|---------------------|
| 茶褐色 脆性、塊状 | 345 | 13% | 40% |

(注) 1) 試料をビリジンに溶解後、0.1N苛性カリ溶液で滴定した。

2) 粉碎物を30倍水にて20°Cで放置後1G—3グラスフィルターで汎過、乾燥した。

試料ケーキは部位に依りその成分に可成りのバラツキが認められる様であった。

2 冷温水硫酸液処理法

冷温水成は硫酸処理の諸実験に於ては試料ケーキを乳鉢で粉碎（約10 mesh程度）したものを用いた。溶液で煮沸等の処理をなした後、急速にヌッチャで不溶解分を汎別し105°Cで2時間程度乾燥した。又汎液はいづれも室温（15°C前後）に冷却後析出する結晶を汎別、乾燥し秤量した。

熱硫酸反復処理の如きの場合、ナフテネットの分解に依ると考えられる茶褐色樹脂状物が河面に浮遊し熱汎過時不溶解物に附着する。吸引を強くした場合には汎液の方に移り結晶に附着したり液上に僅かに浮遊することもある。

3 水処理不溶解分のエタノール処理法

不溶解分の20倍量のエチルアルコールを用い常温に5～6時間浸漬攪拌後汎過しエチルアルコール不溶解分（A.V.向上）を求めてその成分分析を行った。

4 酸価測定法

残渣、結晶物の酸価測定は試料を粉碎後エタノールに懸濁し、フェノールフタレンを指示薬として N/10苛性カリ溶液にて滴定した。ビリジンに溶解しカリ溶液によ

る滴定値と相違を認めなかつたので以下の酸価はすべて此の方法に依つた。

実験結果および考察

ケーキには若干量の酢酸が附着している様である⁴⁾。即ちケーキの内部、外皮では幾分の差がある様であるが平均5%前後の酢酸分が存在すると考えられている。この酢酸が以下の水、硫酸処理等の場合にもかなり成分の溶解性に影響を及ぼす様である。

1 ケーキの冷、温水による処理

水処理は粗トリル酸(ケーキ)中に若干残存している酢酸分を除去する目的で行った。酢酸が存在すると苛性ソーダ処理する場合に苛性ソーダの損失を生ずるためにある。ケーキの主成分であるP-トリル酸、テレフタル酸の水に対する溶解度は極めて僅かである〔PTA: 0.03 g (1-26)₁₀₀, TFA: 0.01 g〕。そのため水と混含、或は水洗しても溶解分は極く微量であろうと考えてケーキに対し水を10倍、20倍、30倍と変えて比較した。

それぞれ2時間加熱還流し、20°C恒温にて一昼夜放置後1G-3グラスフィルターで汎過、乾燥した。冷水処理の場合は加熱をしていない。

それらの実験結果を表2に示す。表面中汎液の酸度(A.D.)は各汎液を一定量としその内ビットで一定量をとり滴定、比較した。

表2 冷水(×30)及び10~30倍温湯処理(冷却後汎過)による不溶解分とその酸価(試料: 5.0gr)

| 処理水量 | 不溶解分(%) | 酸価 | 汎液の酸度 |
|-------|--------------|-----|-------|
| 冷水×30 | 40(ash 0.8%) | 441 | 137 |
| 温水×10 | 43 | 443 | 114 |
| ×20 | 38 | 450 | 133 |
| ×30 | 34 | 455 | 142 |

酸価に於て440~455、不溶解分は35~43%と水量、温度による差を認めなかつた。幾分でも酸価が水量の増加に従い向上したのは低酸価物である酢酸やトリル酸が溶出し、テレフタル酸がrichになったものと考えられるがその差は僅少である。汎液酸度から見ても水量が多い程汎液中に溶出した成分が多くなることがわかる。

冷水処理汎液の蒸発乾燥物の収率、酸価等は表3に示す如く、原料の60%近いものが汎液に移行していることを示し酸価は著しく低く高い灰分量を与えた。

表3 冷水処理汎液乾燥分

| 取量/ケーキ | 酸価 | 灰分 |
|--------|-----|-----|
| 58% | 143 | 19% |

表2に示した如く30倍冷水処理した場合不溶物は40%であったが汎液乾燥分収率は58%であり計98%の物質収支で処理工程中の損失は2%であったことになる。

いづれにしても単なる水処理のみでは不溶解分の灰分は少なくなるが色も悪く、又汎液から析出する結晶も不純で精製効果が余り期待できない。

2 溶剤による精製

(1) 冷エタノールによる水不溶解物の精製

III-1に於て得た冷水不溶解分のエタノールによる精製を予備的に行った。その実験工程と生成物の性状等を図1に示す。

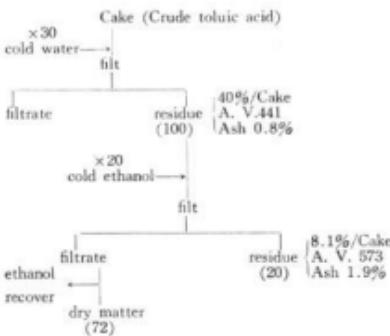


図1 冷水(×30)不溶解分のエタノール処理工程図

冷水不溶解分をアルコール処理することによってアルコール不溶解分の酸価を441から573に著しく向上することができた。

ケーキ中に存在すると考えられる主要成分の酸価は次の通りである。

P-トリル酸 A.V. 412

テレフタル酸 A.V. 675

エタノール精製によって対原料8.1%収率で得られた結晶は酸価573の点から見てもテレフタル酸がrichになっていることが推察される。

(2) エーテル、アルコール等による反復抽出精製

筆者は冷エタノールの一回処理によって分別精製の可能性の高いことを認めたのでエタノールを初めエーテ

表4 ケーキ(C.T.A.)の溶剤反復抽出(試料: 10gr)

| 溶媒 | 抽出器 | 残渣(%) | 酸価 | 灰分(%) |
|-------|--------|-------|-----|-------|
| エーテル | ソックスレー | 47.6 | 226 | 27.9 |
| エタノール | コットレル | 21.6 | 396 | 28.7 |
| 酢酸 | 〃 | 5.0 | 606 | — |
| 水 | 〃 | 24.8 | 477 | 0.8 |

ル、酢酸等の溶剤でコットレル或はソックスレー抽出器によってケーキを12時間反復抽出する実験を試みた。この結果を表4に示す。

表2に示した温水一回処理の結果と比較すると本表の水反復処理の残渣量が10%以上も減少し酸価も幾分良好であった。

エタノール、エーテル抽出のものは水抽出の残渣に比較して灰分が非常に多いことからケーキ中の灰分成分は非水溶媒には難溶性であることがうかがえる。表4に於て最も興味あり注目すべき結果は水酢酸を用いた場合である。残渣は僅かに5%でその酸価は600以上である。図1、表4の両結果から原料をエタノールで処理する前に水処理を行いその不溶物についてアルコール精製することが得策であろうかと考えられる。

3 硫酸による精製

テレフタル酸やトリル酸の如き芳香族カルボン酸が硫酸の濃厚溶液に溶解することが知られている。筆者はこの点に注目して硫酸によるケーキの精製を試みた。即ちケーキをその10倍量の硫酸溶液に入れ30分煮沸混流した後熱湯過した。ケーキに対して硫酸添加量が液波、結晶物の収率及び酸価に及ぼす影響並びに硫酸液を同一試料に対し反復使用の場合、又同一硫酸液をもって多数の試料を処理する場合の諸現象について実験を重ねた。

(1) 硫酸添加量の影響

ケーキを硫酸水溶液と煮沸混流、熱湯過し、不溶部分と熱湯液を冷却して得られる再結晶物(Crystal)を乾燥、秤量した。

硫酸添加量(Cakeに対し0~200%)の増加と共に不

表5 硫酸添加量の影響(試料10gr×10水溶液)

| Conc H ₂ SO ₄ Add/Cake wt% | insolu. | | Crystal | | |
|---|-----------|-------|-----------|-------|---------|
| | yield (%) | A. V. | yield (%) | A. V. | colour |
| 0 | 15 | — | 27 | 407 | bad |
| 20 | 25 | 415 | 38 | 418 | ↑ brown |
| 75 | 28 | 428 | 32 | 489 | yellow |
| 100 | 35 | 440 | 25 | 486 | |
| 150 | 40 | 434 | 34 | 485 | ↓ white |
| 200 | 46 | 440 | 23 | 480 | good |

表6 同一試料に対する硫酸反復処理

| 処理番号 | insolu./cake % | crystal | | | |
|------|-------------------|-----------------|------------------|-------|----------|
| | | yield/cake % | total/yield % | A. V. | colour |
| I | 38.9 | 54.0 | — | 477 | good |
| II | 23.1 | 11.9 | 65.9 | 487 | ↑ white |
| III | 16.0 | 7.3 | 73.2 | 439 | |
| IV | 13.9 | 2.6 | 75.8 | 458 | ↓ yellow |
| V | 12.6 | 1.6 | 77.4 | 467 | bad |

表7 硫酸液向流処理

| 処理 回数 | insolu. | | | crystal | | |
|----------|-----------|-------|---------|-----------|-------|---------|
| | yield (%) | A. V. | Ash (%) | yield (%) | A. V. | Ash (%) |
| 1 | 41.3 | 459 | 0.4 | 56.3 | 486 | 2.8 |
| 2 | 43.0 | 445 | 0.8 | 56.4 | 476 | 5.3 |
| 3 | 46.8 | 444 | 1.1 | 50.7 | 469 | 5.4 |
| 4 | 31.4 | 445 | 1.3 | 69.0 | 460 | 5.6 |
| 5 | 31.0 | 448 | 1.4 | 61.5 | 446 | 8.1 |
| * 6 | 38.2 | 447 | 1.6 | 66.2 | 456 | 7.2 |

* 第6回目処理の際には最初の酸度と同程度になるように硫酸を添加した。

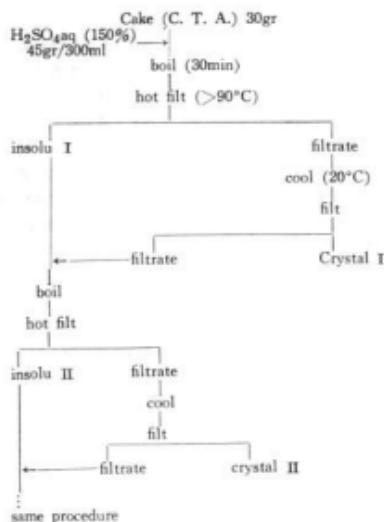


図 2 同一試料に対する硫酸液反復処理工程

表 9 硫酸以外の酸による処理

| 酸 | insolu. | | | crystal | | | |
|------------------------------------|-----------|-------|---------|-----------|-------|---------|-------------|
| | yield (%) | A. V. | Ash (%) | yield (%) | A. V. | Ash (%) | Ash 中の Co % |
| HNO ₃ | 24 | 469 | 0.2 | 36 | 456 | 0.9 | 14.4 |
| HCl | 25 | 467 | 0.1 | 36 | 473 | 0.8 | 11.4 |
| AcH | 0.9 | 497 | 1.3 | 43 | 424 | 1.0 | 10.7 |
| H ₃ PO ₄ | 20 | 471 | 1.1 | 42 | 496 | 5.8 | 2.9 |
| AcH+H ₂ SO ₄ | 16 | 464 | 1.1 | 41 | 464 | 1.1 | — |

表 10 第2回目処理(第1回目沪液を用いて更に C.T.A. 10gr を処理)

| 酸 | insolu. | | crystal | | |
|--------------------------------|-----------|---------|-----------|-------|---------|
| | yield (%) | Ash (%) | yield (%) | A. V. | Ash (%) |
| HNO ₃ | 23 | 0.5 | 55 | 439 | 2.1 |
| HCl | 28 | 0.1 | 54 | 453 | 1.8 |
| AcH | 0.9 | — | 59 | 403 | 1.1 |
| H ₃ PO ₄ | 27 | 5.4 | 63 | 471 | 5.1 |

表 11 第3回目処理(第2回目沪液を用いて更に C.T.A. 10gr を処理)

| 酸 | insolu. | | crystal | |
|------------------|-----------|-----------|---------|---------|
| | yield (%) | yield (%) | A. V. | Ash (%) |
| HNO ₃ | 24 | 54 | 440 | 3.0 |
| HCl | 22 | 51 | 461 | 1.6 |
| AcH | 0.6 | 46 | 408 | 0.6 |

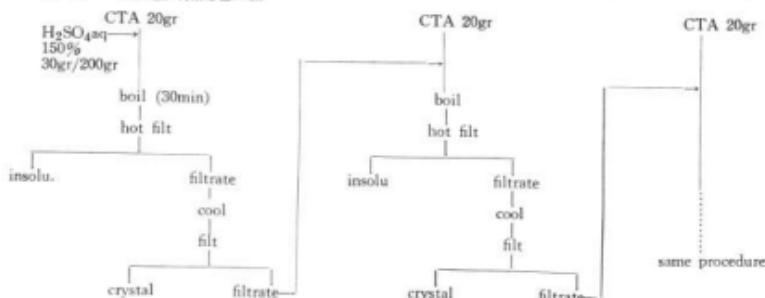
溶解分が増し、酸価は若干向上する傾向を認めた。又沪液冷却時析出物の量は逆に減少し色調は良軒となり酸価は向上した。それらの結果は表 5 に示す通りである。

硫酸添加量にも限度がある 150% 以上の添加はかえって不溶解分を増し熱沪液からの結晶析出物収率も低下し不利である。灰分はいずれも 0.5~0.9% でかなり精製されている。析出結晶物の色調が硫酸添加量の増加と共に純白に近づく。この点から結晶析出物を硫酸で最後に精製するという工程が考えられる。

(2) 同一試料に対する硫酸反復処理ケーキ 30gr を 45gr /300ml 硫酸溶液 (150%) で処理し、不溶解分を 5 回反復処理し析出結晶収率 77.4% を結果を得た。表 5 より酸価は 440~490 であり、色調は後段程少し不良となった。ここで行った処理の操作工程を図 2 に又結果を表 6 に示す。

5 回処理を行い各回に沪液から析出する結晶の合計は表 6 に示す如く対原料ケーキの 77.4% で反復処理によってかなり析出物の収率を向上せしめることができた。しかし収率、酸価、色調等の点から反復処理回数は 3 回位が適当であろう。不溶解分 V の灰分は 0.3% であったが色は黒褐色である。

図 3 硫酸液向流処理工程



(3) 硫酸液向流処理

ケー20grを30gr/200ml 硫酸液（对ケー150%）溶液で処理し、同じ伊波をもって各回新ケー20grづつを反復処理した。同一硫酸溶液による処理回数の増すにつれ不溶解分が若干増加し、析出結晶物が減少。その色調が濃厚化する傾向があるけれども本処理の可能性がうかがえる。

本処理の操作工程図は図3に又結果を表7に示す。

処理回数が多くなると熱時伊波過の際、褐色油状物が伊波の方へ移行し析出結晶物に褐色部ができる。第5回処理の結晶の白色部と褐色部の性質を測定し比較すると表8のようであった。

表8 処理回数5回目結晶物の褐色部と白色部の比較

| crystal | A. V. | Ash (%) |
|------------|-------|---------|
| white part | 464 | 8.1 |
| brown part | 425 | 1.4 |

第5回目処理伊波に新しい硫酸を少し添加することにより次回の結晶物の酸価は若干增加了。劣化硫酸液の再生に本硫酸補充が考えられる。

この硫酸液向流処理の可能性から考察すると原料に対し150%重量の硫酸液を使用しても4~5回の処理に再使用できるため結果的には一原料に対し30%重量程度の硫酸の使用量で精製が可能となり目的とする結晶物の収率も先の硫酸反復処理を併せて行うことで原料当り60~70%程度の収率が期待され得るであろう。

(4) 硫酸以外の酸による処理

硫酸以外の酸として硝酸、塩酸、冰酢酸、りん酸そして水酢酸-硫酸(1:1)を使用して実験した。条件は各酸10grを水で100mlに稀釀、CTA 10grを加えて30分間煮沸還流後熱時伊波過、その後の処理は前記と同様である。その結果を表9に示す。

酢酸を除き硫酸の場合と著しい差は認められなかつた。参考のために1回処理に用い結晶を伊波別した伊波をもって更に別に新しい原料を2回、3回と処理した結果を表10、表11に掲げる。

これらの結果から硝酸、塩酸、酢酸、りん酸も硫酸と同様に向流処理が可能であることがうかがわれるが硫酸の場合に比し顯著な特色はない。ただ酢酸の場合不溶解分析が1%以下という他の酸と異った動向を示したが析出結晶物の酸価も低く安価な薬剤によるケー2の精製を目的とする本実験の範囲を逸脱する様である。

IV 結 言

以上石油化学工場に於けるテレフタル酸製造時副生する粗トリル酸ケー2の精製法に関して、各種の溶剤、酸類を用いての諸実験を行った結果次の結論を得た。

1. 温水処理熱時伊波のみでは多量の不溶解物を生じ熱伊波からの結晶物量も少く色調も不良であった。硫酸処理の前処理としては一考の余地があろう。

2. 水処理不溶解物のエタノール抽出残分は酸価357で成分分離に効果がある。エーテル、エチルアルコール、酢酸等の反復抽出のみでは残渣の灰分量が多く精製の効果は認められない。

3. ケー2に対する硫酸添加量、液比は処理結果に大きく影響する。対原料50~150%の硫酸を使用し液比は10以下が望ましい様である。

4. 同一硫酸液による同一試料の反復処理(3回位)とその廃酸に若干量の硫酸を補給しながら新原料を次々と向流的に処理する工程が可能であろう。

5. 硫酸の反復使用の析出結晶(製品)の精製にアルコール、酸(塩酸、硫酸)処理を行う等の研究が更に必要だと考えられる。

大量実験(試料1kg)に於ては恐らく本実験の結果とは異なり(熱伊波過時冷却の心配が少ない等の点から)析

出結晶物の収量増加が期待される。

本実験を遂行するに当たり試料の提供を得、種々の御教示を与えた三井石油化学工業KK岩国、大竹工場の山形、間瀬丙氏並びに実験に協力された近畿大学卒論学生長坂保朗君に深謝致します。

文 献

- 1) C. H. Bowder, C. H. Henderson, R. Robinson, B. P. 623, 836(1949) Chem. Age. 6(1953)
- 2) 水谷久一：ナイロンとテトロン（産業図書）295
- 3) 東, 関: 本報告No. 9 (1963) 59
- 4) 東, 蔵本, 中本: 本報告No. 8 (1962) 87

石油化学副生品化成の研究（第5報）

粗トリル酸ケーキの精製（その2）

東 関 正十郎
守 雄

緒 言

テトロンの生産は毎年12%程度、需要が増大し、40年度は6,500T/gが予想されている。このテトロン主原料であるテレフタル酸は、三井、丸善石油（株）に於てはSD法により、P-キシレンより一段空気酸化法により高収率で合成されているが、この合成最終工程に於て本研究第1報¹⁾で述べた如く、P-トリル酸を主とするケーキ状物質が廃出され、その量も最近では200t/m近くに達し、三井石油化学工業（株）に於ては、廃棄場の関係で強制燃焼させてコーカス化している現状である。そこで筆者らは、ケーキ状物質—粗トリル酸（C.T.A.）の精製及び酸化について実験し、若干の結果を得たので次に報告する。

II 精 製 実 験

1. 試 料

三井石油化学工業KKより恵与されたケーキ状物質（C.T.A.）を粉碎し、10メッシュ通過部分を実験試料とした。

2. 冷温水、硫酸、塩酸及びアルカリ処理による精製

(1) 冷水処理及び温水処理

本実験は試料中に少量含まれる酢酸等の揮発性酸及び灰分の除去を目的として試みた。即ち、試料50gに水250mlを加え、1時間還流攪拌後、直ちにヌッチャで吸引沪別し。不溶解分は冷水20mlで洗浄後乾燥、沪液は一夜放置し、放冷により析出する結晶を沪別し冷水20mlで洗浄、乾燥した。

(2) 硫酸処理

第4報に見る如く、硫酸処理に於ては相当の効果があるようなので引き続き下記の方法で精製を行なった。

試料：100g 水：対試料5倍

硫酸（98%）：対試料0, 25, 50, 100%

反応時間：1, 2時間

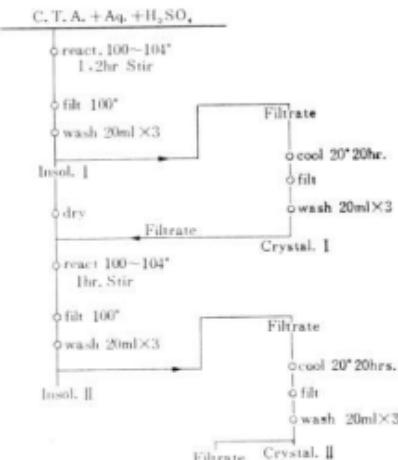


図1 硫酸精製工程図

(3) 塩酸処理

硫酸処理による結晶は、SD法では酸化が進行しない程度の硫酸根が残存（洗浄改善の方法も考えられるか）するので硫酸の代りに塩酸を用いて図1に示した工程と同一の精製実験を行なった。

(4) アルカリ処理

上記(2), (3)では直接酸性状態で処理したが、有機酸を苛性ソーダで溶解し、塩酸酸性にして精製する事を試みた。即ち試料50gを水250ml、苛性ソーダ10gを溶かした溶液中に溶解し、1時間還流加熱攪拌後直ちに沪過し、不溶解分を沪別した液を一夜放置後塩酸酸性にして結晶を得た。

3. 実験結果と考察

(1) 冷水、温水処理

表1 冷水、温水処理

| 処理 | | 収率 % | 灰分 % | 酸価 mgKOH/g |
|----|---------|------|------|------------|
| 冷水 | Insol | 54 | 3.44 | 433 |
| | Crystal | 0 | — | — |
| 温水 | Insol | 25 | 2.73 | 424 |
| | Crystal | 23 | 1.24 | 462 |

不溶解分、結晶共刺激臭がない事より低級有機酸であるギ酸、酢酸は除去されたと考えられるが、これら有機酸の存在の為に、冷、温時の変化や収率の低下が起ると考えられる。

(2) 硫酸処理

表2の結果を因子A(硫酸量、0, 25, 50, 100%),因子B(反応時間、1, 2時間)、信頼度95%として二元配置法で解析し、図2～8の様な結果を得た。

表2 硫酸処理

| 実 験 N o | 硫 酸 量 % | 反応 I | | | | | | 反応 II | | | | | | 結品 收率 I + II % | |
|------------------|------------------|----------------|---------|-------------------|-------------|--------------------|---|---------|-------------------|-------------|---------------------|------|--|-------------------------|--|
| | | 反応 時間 hr | 結晶 I | | | 不溶 解分 I % | 色 | 結晶 II | | | 不溶 解分 II % | | | | |
| | | | 収率 % | 酸 価 mgKOH/g | 灰 分 % | | | 収率 % | 酸 価 mgKOH/g | 灰 分 % | | | | | |
| 7 | 0 | 1 | 29.2 | 336 | 1.64 | 19.5 | 白 | 10.1 | 365 | 0.27 | 8.1 | 39.3 | | | |
| 2 | 25 | 1 | 24.5 | 409 | 2.63 | 42.8 | 白 | 13.6 | 409 | 0.95 | 26.2 | 38.1 | | | |
| 5 | 50 | 1 | 21.2 | 418 | 1.60 | 46.0 | 白 | 12.5 | 426 | 0.91 | 32.6 | 33.7 | | | |
| 1 | 100 | 1 | 20.1 | 437 | 1.65 | 51.4 | 白 | 11.5 | 422 | 0.68 | 38.2 | 31.6 | | | |
| 4 | 0 | 2 | 30.4 | 343 | 1.63 | 18.9 | 白 | 9.8 | 365 | 0.37 | 7.7 | 40.2 | | | |
| 3 | 25 | 2 | 25.8 | 405 | 1.58 | 40.0 | 白 | 12.9 | 414 | 0.83 | 23.3 | 38.7 | | | |
| 6 | 50 | 2 | 21.7 | 415 | 2.00 | 43.8 | 白 | 10.3 | 418 | 0.58 | 31.3 | 32.0 | | | |
| 8 | 100 | 2 | 19.8 | 444 | 1.24 | 52.3 | 白 | 10.6 | 420 | 0.75 | 40.4 | 30.4 | | | |

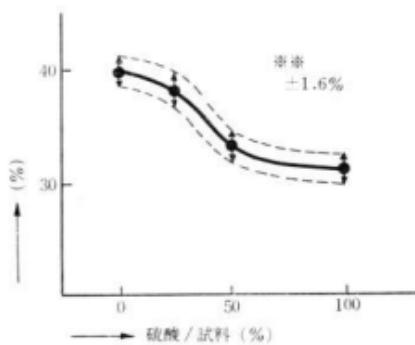


図2 結晶 I + II 収率

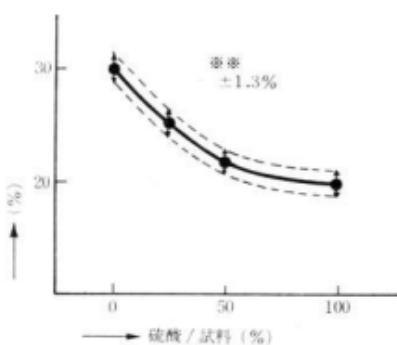
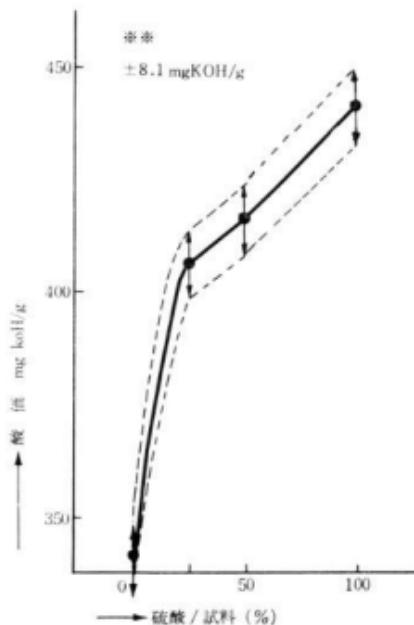
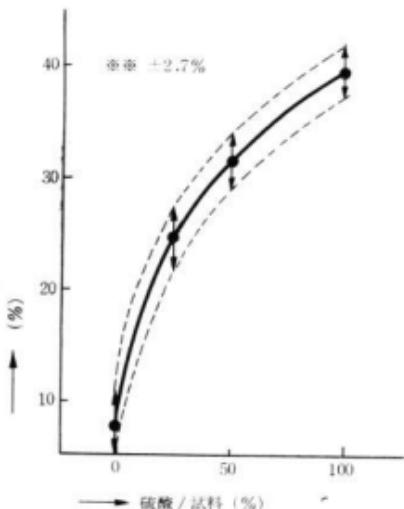
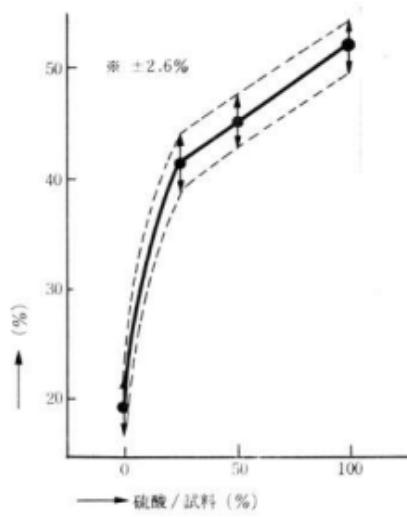
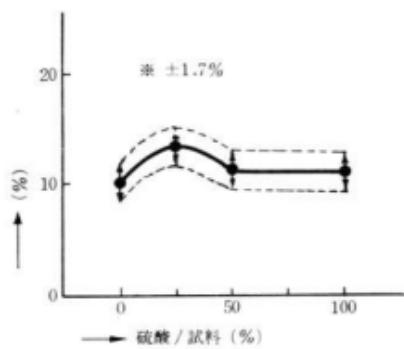
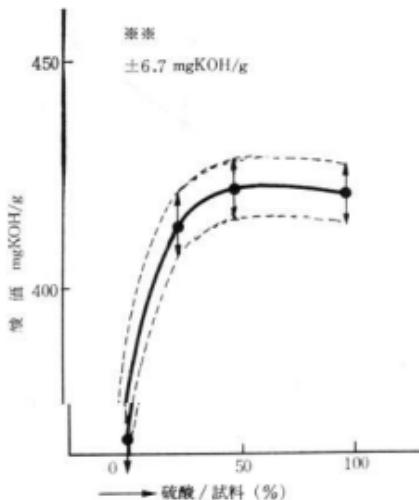


図3 結晶 I 収率





注. 無害……危険率1%

無害……危険率5%

無害……信頼限界

図8 結晶IIの酸価

図2～8で示す如く反応時間による影響は有意差が認められなかった。結晶の色は、硫酸量50, 100%が良好で、25%はやや黄色、0%は黄褐色を呈して居り、硫酸量の増加とともに淡色化する。結晶中の灰分は硫酸量による影響より、むしろ洗浄操作によるバラツキと思われ、結晶IがIIより多いのは結晶に対する洗浄水の量が少ないので水量の増加により減少できると思う。硫酸量25, 50, 及び100%処理より得た結晶I, IIの合併物を三井石油化学に送付し試験願った結果では硫酸根が2.5～6.5%と処理硫酸量に比例して残存し、更に湿式法により灰分を定量した結果は硫酸根とほぼ同様の値を示し、SD法酸化の実験では硫酸根許容量が0.1%以下であるのに、本試料はいずれも2%を越えていた為、酸化不能との報告を得た。

(3) 塩酸処理

表4 灰分酸化

| 塩酸(35%)量/試料 % | 結晶I 收率 % | 灰分 % | 酸 価 mgKOH/g |
|------------------|----------------|---------|-------------------|
| 10 | 21.6 | 0.54 | 510 |
| 40 | 17.6 | 0.16 | 536 |
| 60 | 22.4 | 0.10 | 525 |
| 100 | 17.6 | 0.08 | 484 |

結晶Iの收率は硫酸法に劣るが、灰分は硫酸法に比較し約1/10に低下した。結晶はやや赤味を帯びている事より灰分に比例して硫酸処理と同様塩酸根が触媒中の金属塩化物(主として CoCl_2)残存していると考えられる。

(4) アルカリ処理

表5 アルカリ処理

| NaOH/試料 % | 結晶收率 % | 灰分 % | 酸 価 mgKOH/g |
|--------------|-----------|---------|-------------------|
| 20 | 96 | 6.58 | 404 |

苛性ソーダ量は第4報表1の濃度より計算すると完全中和量は対試料25%であるが、その75%の対試料20%のNaOHを用いた為、灰分の主成分であるコバルト分が分離せずそのまま残存したので灰分が多かったものと思う。結果は緑色を帯び收率96%と非常に高い事より灰分低下をさせるには、3-(3)より塩酸酸性時に硫酸を大過剰に用いれば灰分低下が考えられる。

■ 酸化実験

1. 試料

II-2より得た不溶解分及び結晶を使用したが、硫酸、塩酸処理の試料は対試料100%処理より得たものを用いた。

2. 過マンガン酸カリウム酸化及び硫酸酸化

(1) 過マンガニ酸カリウム酸化

試料5gを苛性ソーダ3g、水250ml中に溶解し水浴上で加温しながら5% KMnO_4 溶液が最早褪色しなくなる迄加え、過剰の KMnO_4 はアルコールで分解し、褐石を除去した後硫酸酸性とし析出する酸化生成物を沪別し、冷水20mlで洗浄し乾燥した。

(2) 硫酸酸化

III-2-(1)同様水250ml、苛性ソーダ3g中に試料5gを溶解し、酸素を120ml/minの割合で吹込み、液温60°で5時間反応させた後沈殿物を沪別し硫酸酸性として析出する結晶を沪過、洗浄し乾燥した。

3. 実験結果と考察

表6 KMnO_4 酸化及び硫酸酸化

| 試料 | KMnO_4 酸化生成物 | | 硫酸酸化生成物 | |
|-------|-----------------------|----------|------------|----------|
| | 取率% | 酸価 | 取率% | 酸価 |
| C.T.A | 70 | 637 | 76 | 491 |
| 冷水 | 不溶解分 | 70 | 641 | 84 |
| 温水 | 不溶解分 結晶 | 74 68 | 683 676 | 72 84 |
| 硫酸 | 不溶解分 結晶 | 70 68 | 615 647 | 70 60 |
| 塩酸 | 不溶解分 結晶 | 74 96 | 634 672 | 98 60 |
| アルカリ | 結晶 | 54 | 658 | 60 |

p-T.AはKMnO₄により定量的にT.F.Aに酸化されるといわれている^{2) 3) 4) 5) 6)}が試料中のp-キシレン分は殆どT.F.Aに酸化されたと考えられ、その酸化が理論値675.5に近づいたものと思う。C.T.AのKMnO₄酸化生成物の収率70%をp-T.AがT.F.Aに100%酸化されると仮定して計算すると、p-T.Aが64%含まれることになり、これは本研究第I報、表1¹⁾より見ても妥当な値でこれよりも試料中のp-キシレン分は定量的にT.F.Aに酸化されたと考えられる。これより考えると塩酸処理よりの結晶中には78.7%もp-T.Aが含まれることより塩酸精製が優れていることを示しているが、精製収率が低いため必ずしも最良とはいえない。むしろアルカリ処理よりのKMnO₄酸化生成物収率は低いが精製収率が高いことよりC.T.A中のp-T.A濃縮率は68%と最高を示すことより不完全中和(75%)によるアルカリ処理は興味がある。機素酸化生成物の酸価はT.F.A酸価には違ひが、混水、硫酸及び塩酸処理の不溶解分の方が結晶より酸価が高いことは注目すべきかと思う。両酸化生成物収率及び精製収率より考えると収率の点では冷水処理が最も高い値を示すことは興味ある問題である。

IV 純 論

- C.T.Aの水処理精製では約50%の収率で不溶解分と結晶を得たが、半量は水に溶解したことになり、これはケーキ中に残存する甘油および酢酸によるためと

考えられる。

- 硫酸処理では硫酸量50%以上では全結晶収率は一定値(約30%)に達するようであった。
- 塩酸処理によれば結晶灰分は0.1%程度と低く、酸価500前後で対試料20%の収率であったが、この反覆処理はC.T.A精製法として有利な方法ではないかと考えられる。
- 各処理による不溶解分、結晶を通マンガン酸カリウムおよび酸素で酸化した場合、前者はテレフタル酸の酸価に近い値を示す生成物を得たが収率が約70%と不良であったことはp-T.Aの濃縮化が不完全なためと考えられる。後者による酸化生成物の酸価は約500で酸化は充分でなかつたが、不溶解分を酸化したものが結晶のそれに比し高い酸価を示す生成物が得られた。

文 献

- 1) 日工業試験場報告 8, 86 (1962)
- 2) 秋吉、橋本、九大工学報、24, 75 (1951)
- 3) C. F. Kaelseh, Org. Syntheses 26, 95
- 4) 黄、本山、日本化学会近畿例会発表会 (1953)
- 5) Frey, Horowitz : L. Prakt. Chem.(2), 43, 115 (1891)
- 6) D.V.N. Hardy Tsoc. Chem. Ind 67, 426 (1948)

終りに当り、本実験にご指導下さった三井石油化学工業K.K.の方々および協力を頂いた近畿大学の卒論生、村井君、中国大薬の大谷氏に感謝の意を表します。

リグニンの利用研究(第4報)

樹皮を原料とするバニリンの製造

東 正十郎

I 緒 言

バルブ用材中樹皮(Bark)の占める割合は平均15%¹⁾で、バルブ工場、チップ工場において剥皮廃出される樹皮量は莫大な量に達する。

これら樹皮は乾燥後単なる燃料として利用されていけるに過ぎない。樹皮の化学組成は木材木質部のそれと可成り相違し、抽出物およびリグニンに富む。セルロース、ペントザンに乏しい。^{2) 3) 4)}

本研究者はこれらリグニン質に富む樹皮の化学的利用の一実験として赤松、椎樹皮の化学分析を行なうとともに樹皮から直接有機合成原料として注目されているバニリンの製造実験を行なった。

ニトロベンゼンに金属酸化物を用いてのリグニンの酸化によるバニリンの製造は Freudenberg⁵⁾等により始められ、Pearl, Lewis⁶⁾等は亜硫酸バルブ廃液、Leopold⁷⁾等は30種の木粉に就いて、また Kauanagh や Pepper⁸⁾はアスペン材木粉を原料とし、いずれもニトロベンゼン酸化を試みている。

金属酸化物添加アルカリ水溶液中のリグニンの酸化は Lautsch⁹⁾により系統的に行なわれ、Pearl¹⁰⁾、Beyer¹¹⁾等が引き続き酸化鋼を用いての詳細な実験を行なっている。我が国では鹿島¹²⁾等の酸化分解の報告が見られる。

以上の研究結果に見られるバニリンの対リグニン収率は5~12%程度であるが米国 Salvo Chem Corp. で塩基性リグニンスルホン酸カルシウムを原料としてのアルカリ酸化法でリグニンに対し12~14%のバニリン収率を得ている¹³⁾。木粉、バルブ廃液からのリグニン等を原料としてリグニン分をバニリンまで酸化する報告文は以上の如く数多いが、樹皮を直接原料とするバニリン製造の研究は見当らない。

本研究者は酸化鋼を触媒とする苛性ソーダ水溶液による樹皮粉末および樹皮リグニンの酸化を行なったが、バニリン収率において余り良い結果を得ることができなかつたが通マンガン酸カリ酸化では可成り良好な収率を得た。樹皮の化学組成分析およびバニリン試製実験の結果を次に報告する。

II 樹皮の化学組成

既述した如く樹皮の組成は木質部のそれと可成り相違している。Richter¹⁴⁾による米国産樹皮の組成を表1に示す。また広田等がシラカバ樹皮に就いて分析した結果は表2の如くであって一般木材組成中リグニン分が20~30%であるに比べ、明らかにリグニン分に富み、また還元糖アルカリ、アルコール等による抽出物も木質部のそれらに比較して2~5倍である。

表1

| 樹種 | 抽出物 % | | | | ペントザン % | リグニン % |
|---------------|---------|------|-----|------|---------|--------|
| | 灰分 % | エーテル | アル | 温水全量 | | |
| バルサム ファー | 3.111.3 | 6.8 | 7.3 | 25.2 | 8.8 | 41.0 |
| White バーク | 1.5 2.3 | 13.6 | 5.8 | 2.17 | 17.1 | 37.8 |
| 椎 | 8.3 1.2 | 13.2 | 4.0 | 18.2 | 13.7 | 37.0 |
| White メープル | 3.1 2.5 | 20.6 | 2.9 | 26.0 | 14.7 | 35.7 |

表2

| 組成分 | 内皮 % | 外皮 % |
|-------------|-------|-------|
| 灰 分 | 0.60 | 1.35 |
| 冷水抽出物 | 18.36 | 5.32 |
| 温水 | 18.46 | 28.36 |
| 1%NaOH | 35.10 | 22.62 |
| アルコール・ベンゾール | 4.97 | 35.04 |
| 全セルローズ | 54.15 | 41.12 |
| ペントザン | 28.14 | 5.59 |
| 還元糖生成量 | 22.56 | 6.18 |
| タンニン | 0.88 | 0.59 |

〔注〕上記法は一般の木材分析法に依るものだがセルロース、リグニンが過大となる傾向が有り、樹皮に対して新しい分析法を工夫しなければならない。組成の偏差は木材の場合よりもさらに著しいことに注意すべきである。

1. 供試樹皮

組成分析に用いた樹皮は樹令約20年の赤松樹皮および

中国チャップ工業KKより寄贈を受けた柏樹皮の二種類で、いずれも軽により粉末化し簡便を行ないメッシュ35~65#のものに就き分析を行なった。

2. 組成分析方法

木材標準分析法に依った¹⁵⁾。すなわち①ホロセルロースは Wise¹⁶⁾の酸性 NaClO₂による方法、②ペントザンは TAPPI-T 223m-43 記載の 12% HCl 蒸留ヨードメトリー法、③リグニンは 72% H₂SO₄ 漬漬法、④

表3

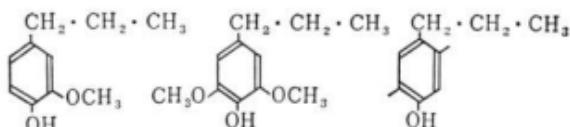
| 項目 | 樹種 | 赤松樹皮 (35~65#) | 赤松木質 (35~65#) | 柏樹皮 (35~65#) |
|-------------------------|---------------------|------------------|------------------|-----------------|
| 水 分 | | 10.88% | 9.79% | 11.2% |
| 灰 分 | | 1.39 | 0.37 | 7.61 |
| 抽出物 | アルコール(1:1) ベンゾール | 8.39 | 4.38 | 3.88 |
| 出 物 | 冷 水 | 7.88 | 1.34 | 2.20 |
| | 温 水 | 13.79 | 1.86 | 6.56 |
| 1% 命性ソーダ | | 43.30 | 13.23 | 28.18 |
| ペントザン | | 12.59 | — | 19.4 |
| Cross Bevan 全 Cellulose | | 59.44 | — | 46.7 |
| ホロセルロース | | 40.70 | 58.98 | 66.7 |
| リグニン | | 47.19 | 28.37 | 34.1 |
| 脱脂試料中メトキシル基 | | 3.80 | 4.29 | 4.42 |
| アルコール、ベンゾール 抽出物の酸値 | | 102.67 | 181.6 | — |

表3より明らかに赤松樹皮の抽出物は赤松木質部のそれに比して遙かに多量である。リグニンは特に樹皮に多く存在しリグニンの特性基であるメトキシル基がないことは注目すべきであろう。バニリンあるいはバニリン酸からのポリエステル系合成繊維の製造研究¹⁷⁾の結果ではメトキシル基が存在するため高分子の結晶性が悪く軟化点が低い欠点があるが赤松樹皮リグニンのメトキシル基が赤松木質部リグニンのそれに比し少な

いことは、バニリンの収率は不良化するけれども高分子原料としての芳香族酸生成には有利であろう。

3. 組成分析の結果とその考察

赤松および柏の樹皮に就き前記分析法によって組成を試験した結果を表3に示す。なお木質部との比較のため赤松木質部の分析値も併せ記入した。



(I) グワヤシルプロパン (II) シリンギルプロパン (III) P-ヒドロキシフェニルプロパン

表3のうち柏樹皮分析値を木質、樹皮の文献値と比較すると次の表4の如くなる。

表4に見られるように灰分が木質部に比し非常に多

い。フルフラール原料として期待されるペントザンは樹皮では幾分少なく、逆にリグニン分が35%前後で富んでいることが明らかである。

表 4

| | 灰 分 % | 冷 油 出 物 % | 温 油 出 物 % | 水 物 % | 1%NaOH 抽 出 物 % | アルコール ・ベンゾー ル 抽 出 物 % | ペントザン % | リグニン % |
|---------------|----------|-----------------|-----------------|----------|----------------------|--------------------------------|------------|-----------|
| 分 析 値 | 7.61 | 2.18 | 6.56 | — | 28.2 | 3.88 | 19.4 | 34.1 |
| 木 質 文 紙 値 19) | 0.58 | 1.76 | 2.86 | — | 16.71 | 1.61 | 23.29 | 22.62 |
| タ 20) | 0.2~1.0 | 0.6~3.0 | 1.5~3.6 | — | 15.7~19.8 | 0.6~3.8 | 21.3~26.2 | 18.3~24.2 |
| 樹 皮 文 紙 値 20) | 8.3 | — | 4.0 | — | — | — | 13.7 | 37.0 |
| タ | — | — | — | — | — | — | 14.2 | 41.8 |

次に72%硫酸法によるリグニン中のメトキシル基の定量結果は表5に示す如く、樹皮は赤松樹皮に比しメトキシル基が多く、前記樹皮リグニンの組成から考察されることと一致する。

表5

| 樹 種 | 硫酸 リグニン | |
|---------|------------------------------|----------------------------|
| | 対リグニン -OCH ₃ % | 対 絶 -OCH ₃ % |
| 赤 松 樹 皮 | 4.87 | 2.05 |
| 赤 松 木 質 | 5.29 | 1.49 |
| 樹 皮 | 11.2 | 3.97 |

バニリン製造原料としては赤松樹皮よりもメトキシル基の多い樹皮が有利であろうと考えられる。

以上の結果で注意すべきは木材樹皮のリグニンについては木材リグニンの知見がそのままそつくり適用できるわけではない。すなわち樹皮は風雨等自然の条件変化を直接受け、したがってある条件下でリグニンを化学変化させたと同じ状態に置かれているとも考えられることがある。最も顕著な例が木材リグニンと比較してリグニン含有量の変化、その重結合の程度、メトキシル基減少の度合であろう。

一般に針葉樹材にはリグニンが約28%、広葉樹材には約24%、樹皮中には針葉樹で15~50%、広葉樹で20~40%のリグニンが含有されている。メトキシル基はリグニンの持つ一つの特徴でこれの定量により間接的にリグニンの含有量を調べるが、このメトキシル基含有量は針葉樹材リグニンで14~16%、広葉樹材リグニンで19~21%であり、樹皮中のリグニンのメトキシル基含有量は針葉樹で4~8%、広葉樹で7~15%と減少していることになる。このことは実験結果についても云える。また硫酸法で得られるリグニンが諸種の薬品処理を受けているメトキシル基がそれなり、またこのリグニン中にフミン質その他の不純物が混入しておれば百分率が低下する懸念がある。

ある。

しかし木材針葉樹リグニンのメトキシル基百分率は16.8%、広葉樹20.5%であることから実験値が非常に低いことが云える。つまり針葉樹リグニンが一分子量に対してメトキシル基5個、広葉樹リグニンが6個持つのに対してブナ樹皮のリグニンは平均3.7個のメトキシル基を持つことになる。このことはブナ樹皮のリグニンを酸化してバニリンを生成する時、他の木材リグニンより副成分であるシーリングアルデヒドの生成量減少と4-ヒドロキシベンズアルデヒドの生成を意味している。

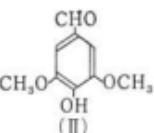
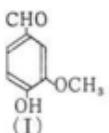
■ 樹皮からバニリンの製造

亜硫酸廃液にアルカリを加えて加热すればバニリンVanillinの生成することが1904年に発見され、その後多くの人々がこれについて研究を行なった。触媒に硫酸銅、クロム酸、ニトロベンゼン等を用い、空気を送りながら加圧下で弱い酸化を行なっている。これらは特許になっているものが多いが²¹⁾、バニリン生成量は3~25%と報告されている。副成分としてシーリングアルデヒドができる。前節において赤松および樹皮中にはリグニン分が木質部のそれよりかなり多く含有されていることを明らかにしたが筆者はこれら樹皮をアルカリ-酸化銅法を主とし他に2、3の酸化法で酸化しバニリンの製造を試みた。

一般にリグニンから最も收率よくバニリンを得る方法はニトロベンゼン酸化法^{22) 23) 24)}でアスペン木粉の場合リグニン基準15%、亜硫酸-バルブ廃液の場合リグニンに対し25%と、かなり高収率である。次にアルカリ性媒体中で酸化銅の如き温和な酸化剤を用いてリグニンを酸化する場合もリグニンからベンゼン核を有する酸化生成物が得られる。先のPearlは酸化銅を用いて收率22%を得²⁵⁾、また酸化銀で酸化すると收率28%で一挙にバニリン酸を得ている²⁶⁾。

一般にリグニンの酸化によってバニリン(I)以外にシーリングアルデヒド(II)やP-ヒドロキシベンズアルデヒ

下(III)等が得られる。



酸化鋼を用いた場合はヘムロックブタノールリグニンや亜硫酸バルブリグニン(SPL)からはバニリン以外の生成物が少ないとPearl^[25]は認めているが、アスペン材ソーダバルブ液リグニンからは逆にバニリンに対する約3倍量の(II)が生成したという。筆者はPearlの最近の文献^[27]中の諸法に就き、主として樹皮をリグニン原料として用い実験を行ない検討を加えた。

1. 供試リグニン含有原料

1) 松樹皮…先の組成分析用の試料よりもメッシュの大きい10~35#のものおよび分析用35~65#の両方を用いた。なお本樹皮からの72%硫酸不溶リグニン質も実験に供した。

2) 桧樹皮…1)と同様に種類のメッシュ分に就いて行った。

3) SPL-リグニン酸カルシウム……亜硫酸バルブ液濃縮物に水酸化カルシウム15g/150mlを加えてリグニンスルホン酸カルシウム塩としたものを供した。なおこの灰分は26.4%、水分は1.92%であった。

2. 実験方法

1) 酸化法

Pearlによる次の常圧酸化法を用いた。すなわち、300ccの三口フラスコに還流冷却器、水銀シールした攪拌機、温度計を取り付け、これに水20ccに水酸化ナトリウム10gを溶かしたものと水50ccに各々の酸化剤(①硫酸銅水和物、②過マンガン酸カリウム、③硝酸銀)12.5gを溶かした溶液を入れ攪拌しながら樹皮5gを徐々に加え、油浴中にて温度102~104°で10時間ないし16時間反応を行なった。冷却後暗褐色の内容物を沪過し、沈殿は水洗し沪液の全容量を読み、その一部に就きバニリン定量を行なった。

2) バニリン定量法

Pearlが新改良した2.4ジニトロフェニルヒドラジンによるオサゾン法を用いた。すなわち先の全容量からビペットで原液30ccを採取し稀硫酸で酸性にし等量のエーテルで10回抽出を行なった。この時、泡状のエマルジョン的なものが少しあるが、これはエーテル層に入れておいた。このエーテル層を3%重炭酸ナトリウム溶液で5回洗浄して酸性物質を除去次いで3%水酸化ナトリウム溶液で8~10回抽出を行なった。水酸化ナトリウム抽出物を塩酸で強酸性にし、2.4ジニトロフェニルヒドラジンの稀塩酸溶液を過剰に加え、さらに1時間加熱を続け、数時間放置し、橙色のバニリン-2.4ジニトロフェニルヒドラジンを重量既知のガラスフィルターで汎過、蒸留水で洗浄し、105°で乾燥し、これよりバニリンの収量を求めた。

以上のバニリン定量操作中の抽出工程を次の図1に示す。

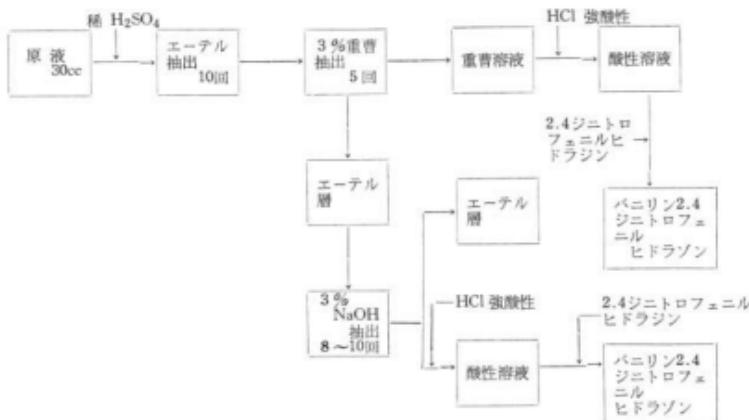


図 1

表 6

| No. | 原 料 (g) | 酸 化 剂 (g/cc) | 温 度 (°C) | 時 間 (hr) | NaOH (g/cc) | バ ニ リ ン 収 率 (%) |
|-----|---------------------------|-----------------|-------------|-------------|----------------|-----------------------|
| 1 | 赤 松 樹 皮 5.3295 | 12.5/50 | 102~104 | 16 | 10/20 | 3% NaOH 液 3% 重曹液 |
| 2 | 赤 松 樹 皮 5.0218 | 12.5/50 | 102~104 | 10 | 15/20 | — 1.43 3.33 |
| 3 | 赤 松 樹 皮 硫 酸 3.1759 | 12.5/50 | 102~103 | 16 | 10/20 | — 2.55 |
| 4 | 梅 樹 皮 10.0461 | 25/100 | 103~104 | 16 | 20/40 | — 2.9 |
| 5 | 梅 樹 皮 6.0751 | 12.5/50 | 103~104 | 10 | 30/40 | — 4.08 4.94 |
| 6 | 赤 松 樹 皮 5.1341 | 12.5/50 | 103~104 | 10 | 15/20 | 3% NaOH 液 0.5% 重曹液 |
| 7 | 赤 松 樹 皮 5.0662 | 12.5/50 | 103~104 | 10 | 10/20 | — 1.12 0.69 |
| 8 | リグニンスルホン酸 カルシウム 5.0000 | 12.5/50 | 103~104 | 16 | 10/20 | 3% NaOH 液 3% 重曹液 |

[注] バニリン収量(g)はバニリン 2,4ジニトロフェニルヒドラゾンの重量から計算する。バニリン収率(%)はリグニン含有物質中のリグニン存在量に対する百分率で示した。

3) 実験結果とその考察

赤松樹皮および梅樹皮を直接原料とした場合および赤松硫酸リグニン、S P 鹿液からのリグニンスルホン酸カルシウムを原料とした場合の結果を表 6 に示す。

表 6 の結果から考察すると全般的に既述の文献値に比し、かなり低い収率しかバニリンが得られなかった。加圧酸化法に比し常圧酸化法ではバニリンの収率の低下はまぬがれない所ではあるが、余りにも収率が低すぎる。空気あるいは酸素の送入、反応時間の延長、アルカリ濃度の増加等の工夫が必要であろう。

赤松樹皮と梅樹皮とのバニリン収率を比較すると、後者がかなり良好な結果を与えた。これは表 3 に示した如く梅樹皮リグニン中のメトキシル基が赤松樹皮のそれよりも多いこと等に起因するものと考えられる。

実験 No. 1 ~ 2 と No. 4 ~ 5 に見られるように、アルカリ濃度の増加は明らかにバニリン収率に好結果を与えた。

なお、Pearl の改良したバニリン定量操作中抽出工程において 3% 重炭酸ナトリウム溶液での抽出に 2,4ジニトロフェニルヒドラジンを添加すると、アルカリ抽出の場合とは幾分異なる褐色の沈殿を得たが、これは恐らく他のアルデヒド等の生成物によるものであろう。参考までにその沈殿物にバニリン同様の係数を乗じて算出した値を併記しておいた。かなり多量のバニリン以外のベンゼン核を持つ酸化生成物が樹皮の場合生成することが認められた。

次に過マンガン酸カリウムによる No. 6、硝酸銀による No. 7 の両実験結果を考察すると、酸化銅の結果に比

し、格別の収率向上は期待できなかったが幾分過マンガニ酸カリウムが好結果を与えた。また S P - 鹿液濃縮物から水酸化カルシウム溶液の過剰添加によって得たリグニンスルホン酸カルシウム(灰分 26.4%)を用い、硫酸銅-アルカリ溶液により酸化を行なった結果(No. 8)もバニリン収率は低く常圧酸化法ではともにバニリンの高収率は困難であることを認めた。しかしアルカリ濃度を増し酸化条件を改良すれば樹皮からもバニリンやその他の芳香族化生成物が得られることは明らかである。

参考までに純粋バニリンについて、重炭酸ナトリウム、水酸化ナトリウム抽出液からのオサゾンの生成を試験したが、その配比は大体 1 : 3 であった。したがってかなり 3% 重炭酸ナトリウム抽出液中にバニリンが逃避することが認められた。

IV 結 言

以上赤松、梅樹皮に就き、その化学組成の分析を行なうとともにそれら樹皮に就き硫酸銅-アルカリ溶液・常圧酸化によるバニリンの製造実験を行ない次の結論を得た。

1) 赤松樹皮中の硫酸法定量リグニン量は、47.2%で、木質部のそれ(28.4%)に比しかなり多いがリグニン中のメトキシル基の含有量は著しく低い(4.9%)。

2) 梅樹皮中の前記リグニン量は 34.1% で赤松樹皮に比べて少ないが、リグニンのメトキシル基量は逆に 11.2% と高い。

3) 赤松、梅樹皮とともに冷凍水、溶剤、1%、水酸化ナトリウム溶液等の抽出物質は木質部のそれらに比較して

非常に低分子量、水溶性物が多量である。またペントザン量は木質部よりもかなり少ない。

4) 赤松、剛樹皮を常圧で酸化鋼を触媒とし水酸化ナトリウム溶液により酸化した場合、バニリンの生成率は不良であった。木質部に比しメトキシル基の含量が樹皮リグニンでは少ないためと考えられる。しかし他のメトキシル基を持たぬアルデヒド等芳香族酸化分解物のかなりの生成は考えられ、高分子合成原料を得る目的からすれば、さらに研究を重ねる価値があろう。

5) 硫酸銅一水酸化ナトリウム溶液酸化法においては水酸化ナトリウムの濃度が大なる程バニリンの収率は向上する傾向が認められた。文献や工業化条件等に見られるように、酸化時に空気を送入するとか160°前後の高温加圧下で酸化する等の条件を選べば樹皮からも相当量のバニリンの収得は可能であろう。

なお、本実験は近畿大学工学部卒論学生幸城一函君の協力に負うところが多い。記して感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 右田：木材バルブ P35.
- 2) 稲又江、右田：セルロースハンドブック P38～39.
- 3) L. A. Richter : Ind. Eng. Chem., **33** 75 (1941)
- 4) 広田、高野、谷口、猪国：工化, **47** 922 (1944)
- 5) K. Freudenberg, W. Lautsch, K. Engler : Ber., **37** 167 (1940)
- 6) I. A. Pearl, H. F. Lewis : I. E. C., **36** 664 (1944)
- 7) B. Leopold : Acta. Chem. Scad., **6** 49 (1952)
- 8) K. R. Kar, J. M. Pepper : Can. J. Chem., **33** 24 (1955)
- 9) W. Lautsch, E. Plankenhorn, F. Klink : Angew. Chem., **53** 450 (1940)
- 10) I. A. Pearl : J. A. C. S., **64** 1429 (1942)
- 11) I. A. Pearl, D. L. Beyer : TAPPI **33** 544 (1950)
- 13) Chem. Eng. Oct., **3** 114 (1954)
- 14) C. A. Richter : Ind. Eng. Chem., **33** 75 (1941)
- 15) 右田：バルブおよび製紙工業実験法 P170～174、共立出版。
- 16) L. E. Wise : Ind. Eng. Anal. Edition **63** 17 (1945)
- 17) 清造：バニリンを原料とする合成繊維に関する研究、京都大学工学部高分子化学室
- 18) 野口研究所、木材化学研究協会、木材化学工業 P 193.
- 19) 西田：木材化学工業上巻 P92.
- 20) 2)と同じ、P38～39.
- 北海道林産技術普及協会、樹皮の利用。P35.
- 21) U. S. A. P. 2,752,394 (1956)
- 22) K. Freudenberg, W. Lautsch, S. K. Engler : Ber., **73** 167 (1940)
- 23) I. A. Pearl, H. F. Lewis : I. E. C., **36** 664 (1944)
- 24) K. R. , J. M. Pepper : Can. J. Chem., **33** 24 (1955)
- 25) I. A. Pearl : J. Am. Chem. Soc., **64** 1429 (1942)
- 26) I. A. Pearl : U. S. P. 2,431,419 (1949), 2,483,559 (1949), 2,602,089 (1952)
- H. F. Lewis, I. A. Pearl : U. S. P., 2,433,277 (1947)
- 27) I. A. Pearl : J. Am. Chem. Soc., **64** 1429 (1942)

リグニンの利用研究（第5報）

樹樹皮等の酸化に関する研究

東 正十郎
国 田 加津子

I 緒 言

樹皮は樹木の10~20%¹⁾を占めているが、その化学的利用は殆どなく、単に燃やしてしまうか投棄するぐらいの方法しかない。製材、合板、ハーフボード、パーキュルボード、紙パルプ等の工場で大量の樹皮がまとまって莫大な量に達している。

樹皮の化学組成は木材木質部とはかなり相違し、抽出物及びリグニンに富み、逆にセルロース、ペントザンに乏しい²⁾。特に樹樹皮にはリグニンが富んでいる。本研究は樹樹皮の化学分析を行なうと共に樹皮から直接にアルカリの存在下で各種の酸化剤を用いて酸化を行ない、その有機合成原料として注目されているバニリンの製造実験を試みた。

現在産業廃水による河川、海水の汚濁防止が問題となっているが、亜硫酸パルプ廃液は利用法が確立していないため、この中に含有されている有用成分は一部を除き殆んどそのまま河川や海中に廃棄されている。この廃液中には有機質が平均100~120g/lの割合に含まれている。その主成分はリグニンのスルホン酸塩で、亜硫酸パルプ廃液にアルカリを加えて加熱するとバニリンが生成することは、1904年Grafe⁴⁾によって発見されてから多くの研究者によりリグニンを含有する各種の物質を酸化することによりバニリンが生成することが確かめられている。そこでこの廃液の一利用法としてS P廃液にアルカリの存在下で酸化を行ないバニリンの収率向上を試みた。

最後に、リグニンは平均して15~20%のメトキシル基を含有している。従ってリグニンの酸化生成物としてはメトキシル基を有するバニリン等が得られるが、リグニンの分解生成物を有機化学原料として使用する場合にはしばしばメトキシル基を含まない分解生成物が要望される。

本実験はリグニンからメトキシル基を含まない分解生成物を得ることを目的⁵⁾として酸化剤を用いて樹樹皮ソーダリグニンを処理し得られたリグニンをアルカリの存在下で酸化鋼及び酸化第二水銀を行い、加圧下に於

いて酸化分解し、メトキシル基を含まない分解生成物を得た。以上の樹樹皮、同様化リグニン及びS P廃液、脱メトキシル基リグニン分の酸化実験の諸結果を次に報告する。

II 樹樹皮の化学組成

一般に樹樹皮の組成は木質部とはかなり相違している。Richter⁶⁾による米国産樹樹皮の組成を表1に示す。又同表には一部の樹木に就て木質部の代表成分をも併記した。

木材組成中のリグニンは20~30%であるが樹樹皮中のそれは35.7(カエデ)~41.0%(バルサムモミ)となっており、最高49.2%(シラカバ)での木材中のリグニンよりも平均10%前後含有量が多い。温水、アルカリ、アルコール等による抽出物に於いても木質部に比し2~5倍である。逆にセルロース含有量は木材よりも少なくなっている、25%(カエデ)~22%(シラカバ)となっている。又ペントザンもL木質部のそれに比し幾分少ない様である。

表1 樹樹皮分析文献値

| | 灰分 (%) | 抽出物 (%) | ペント ザン (%) | リグニ ン (%) |
|--------|------------|------------------------|------------------|-----------------|
| | エーテル テル | 酸アル コール 温水 全量 | (%) | (%) |
| 樹樹皮 | 8.3 | 1.2 | 13.2 4.0 | 37.0 |
| 木質部 | 0.580 | 0.43 | 1.30 2.865 | 17.23.29 22.62 |
| バルサムモミ | 3.1 | 11.3 | 6.8 7.3 | 25.2 8.8 41.0 |
| シラカバ | 1.5 | 2.3 | 13.6 5.8 | 21.7 17.1 37.8 |
| カエデ | 3.1 | 2.5 | 20.6 2.9 | 26.0 14.7 35.7 |

上記分析値は一般的の木材分析法に依るものであるが、この方法を樹樹皮の分析にそのまま応用すると、セルロース、リグニンが著しく過大となる傾向があると言われる⁸⁾。そのため樹樹皮に対しては新しい分析法を工夫せねば組成の偏差は木材の場合よりも更に著しくなるだろうと考えられる。

1. 供試樹樹皮

本研究に於いて組成分析に用いた樹樹皮は、呉市広町中國工業K.K.より寄贈を受けた樹樹皮で、幹により粉末

化し標準値により離分けを行ない、メッシュ35~65#及び65~100#のものに就き分析を行なった。

2. 組成分析法

水分、灰分、冷水抽出分、温水抽出分、アルカリ抽出分、アルコールベンゼン(1:2)抽出分、ホロセルロース、リグニンは木材標準分析法に依った^{9) 10)}。即ちホロセルロースはWise¹¹⁾の硝酸酸性 NaClO₄による方法、リグニンは72%H₂SO₄浸漬法、メトキシル基定量は温化水素酸分解により発生する沃化メチルを硝酸銀アルコール溶液に通じ生成する沃化銀の定量による方法を用いた。

3. 組成分析の結果とその考察

樹樹皮に就き、前記分析法によった組成の分析結果を表2に示した。又梅樹皮文献及び樹樹皮と比較のために梅木質部と実験値とその文献も併記した。

表2 樹樹皮成分

| 項目 | 樹樹皮 (35~65#)(%) | | 梅樹皮 文獻値 (%) | | 梅木質 部文獻 値(%) | 梅木質 部實驗 値(%) |
|-----------------|--------------------|-------|-------------------|-----|--------------------|--------------------|
| | 1回目 | 2回目 | 平均値 | (%) | | |
| 水分 | 8.28 | 8.41 | 8.35 | — | 8.00 | — |
| 灰分 | 5.58 | 5.81 | 5.69 | 8.3 | — | 0.58 |
| アルコールベンゼン(1:2) | 5.08 | 4.80 | 4.95 | — | 1.66 | 1.61 |
| 冷水 | 1.48 | 1.42 | 1.45 | — | — | 1.76 |
| 温水 | 7.41 | 6.97 | 7.19 | 4.0 | — | 2.86 |
| 1%苛性ソーダ | 24.77 | 26.16 | 25.47 | — | — | 16.71 |
| 金セルロース | 45.70 | — | 45.70 | — | — | 56.77 |
| α -セルロース | 28.83 | — | 28.83 | — | — | 41.53 |
| β -セルロース | 11.01 | — | 11.01 | — | — | 7.19 |
| γ -セルロース | 5.86 | — | 5.86 | — | — | 7.54 |
| ホロセルロース | 64.09 | 60.10 | 62.09 | — | — | — |
| リグニン | 40.05 | 40.55 | 40.30 | 37 | 33.29 | 22.62 |
| メトキシル基 (木粉) | 3.02 | 3.24 | 3.13 | — | 1.23 | 2.53 |

次にバニリンを合成して行く上に於いてメトキシル基の量を知ることが重要となり、そのために樹樹皮と梅木質部のメトキシル基の含有率を比較した実験結果を表3に示した。

表3 樹樹皮、同木質部メトキシル基量

| 樹種 | 項目 | 木粉(%) | | 脱脂試料 (%) | 硫酸リグニン (%) |
|------|-----|-------|------|-------------|---------------|
| | | 1回目 | 2回目 | | |
| 樹樹皮 | 1回目 | 3.02 | 3.47 | 7.99 | — |
| | 2回目 | 3.24 | 3.65 | 7.20 | — |
| | 平均値 | 3.13 | 3.55 | 7.60 | — |
| 梅木質部 | 1回目 | 1.22 | 4.05 | 7.55 | — |
| | 2回目 | 1.33 | 3.24 | 8.80 | — |
| | 平均値 | 1.28 | 3.65 | 8.16 | — |

(注) 木粉は絶乾試料から補正を行ない脱脂試料に於てはアルコール、ベンゼン抽出分から補正した。硫酸リグニンは絶乾試料から補正した値である。

リグニン中に含まれているメトキシル基量は多数の研究者により発表されているが、その文献値の数例を表4に示す。原料は梅木質部であるがこれは硫酸法によって得られたリグニン中のメトキシル基量を表わしたものである。

表4 リグニン中のメトキシル基文献値

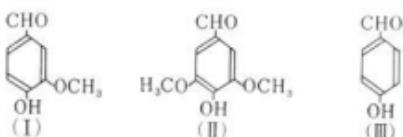
| 原 料 | メトキシル基(%) | 文 献 |
|------|-----------|----------------------------|
| 梅木質部 | 16.6 | Heuser ¹⁴⁾ |
| タ | 19.2 | Stoech ¹⁵⁾ |
| タ | 21.8 | Freudenberg ¹⁶⁾ |
| タ | 20.6 | Harris ¹⁷⁾ |
| タ | 20.9 | Schwalke ¹⁸⁾ |
| タ | 21.8 | Wedekind ¹⁹⁾ |

表2に於て明らかな如く、樹樹皮の抽出物に木質部の文献値等に比しかなり多かったが、冷水抽出物では木質部のそれと殆んど差異を認めなかった。アルコールベンゼン、温水、1%苛性ソーダ抽出物は樹樹皮の場合木質部のそれらに比較して相当大であった。全セルロース就中 α -セルロースの含量は木質部のそれらに比しかなり低く、逆により低分子量の β -セルロースの含有量は幾分多かった。又リグニンは木質部のそれに比して1.5~2.0倍の含量で樹樹皮が木質部よりも遥かに多い様である。そのメトキシル基の含有量も木質部リグニンより多量であることを認めたが、表3に示す如く、木粉、脱脂試料及び硫酸リグニンのそれぞれについてメトキシル基定量の結果から次の如き注目すべき事実、即ち木質部の脱脂試料に於てはメトキシル基量が木粉のそれに比し増大したが、樹樹皮のその値には差を認めず、硫酸リグニンでは両試料とも差異がなかった。このことはアルコールベンゼンによる脱脂工程を経ることによってメトキシル基の一部が離脱したこと、溶剤エーテル型のメトキシル基が離れやすいものを樹樹皮のリグニンに於ては含有して居るのではないかと考えられる。

■ 樹樹皮リグニン、樹樹皮糖化リグニン及び垂硫酸バルブ麻液の醸化によるバニリングの製造

垂硫酸バルブ麻液中のリグニンをニトロベンゼンと金屬酸化物を併用してリグニンを酸化しバニリンを製造する研究は Freudenberg²⁰⁾ 等によって始められた。Pearl, Lewis²¹⁾ 等は垂硫酸バルブ麻液、Leopold²²⁾ 等は30種の木粉に就いて、又 Kauanagh, Pepper²³⁾ はアスペン材の

木粉にニトロベンゼン酸化を認めている。特にニトロベンゼン酸化^{24) 25) 26)}に於ては、アスペン木粉の場合リグニンに対して15%，亜硫酸パルプ廃液の場合には25%とかなり高収率を得ている。酸化剤として酸化銅を使用した場合、ヘムロックバタノールリグニンや亜硫酸パルブリグニンからはバニリン以外の生成物は少くないとPearl²⁷⁾は言っているが、アスペン材ソーダパルプ廃液リグニンからは逆にバニリンに対して約3倍量のシリングアルデヒドが生成したと言う。一般にリグニンを酸化した場合に於ては、バニリン(I)以外にシリングアルデヒド(II)や、p-ヒドロキシベンツアルデヒド(III)等が得られる。



本節の研究では、前節で杉樹皮に於いてリグニンの含有量が木質と比較して多かった事を明らかにした。杉樹皮及び硫酸リグニンを原料として酸化銅、硫酸銅水和物、過マンガン酸カリウム、ニトロベンゼン等を触媒として空気、酸素を通じる等の方法を加え、常圧酸化法を試みた。亜硫酸パルプ廃液に就いては、Pearl 及び Lewis²⁸⁾の文献に就きニトロベンゼンによる酸化を試みた。いずれも反応時間、アルカリ量等を一定とし常圧酸化法によるバニリンの収率向上を試みた。

1. 供試リグニン含有原料

- (1) 杉樹皮：組成分析用メッシュ35～65#の粉末を用いた。
- (2) 杉樹皮粗化リグニン：杉樹皮を脱脂しこれを72%H₂SO₄に浸漬、3%H₂SO₄濃度で織維素分を粗化溶出させて得た硫酸リグニンを用いた。
- (3) 亜硫酸パルプ廃液：英國人絹製造業者硫酸パルプ廃液に当量の水を加えたものを用いた。パルプ及び製紙工業実験法P170～174記載法による分析結果を表5に示す。

表5 S P 廃液 分析 値

| 比 重 | 全固形物 | 灰 分 | リグニン | CaO |
|-------------|--------|---------|--------|---------|
| 1.158(20°C) | 356g/l | 74.3g/l | 103g/l | 42.6g/l |

(1) 酸 化 法

300mlの三口フラスコに還流冷却器、水銀シールした攪拌機、温度計を取り付け、これにNaOH20g/200ml液、触媒、酸化剤として酸化銅、空気、酸素、ニトロベンゼン、硫酸銅水和物、あるいは過マンガン酸カリウム等を加え、攪拌しながら試料10gを徐々に加え反応時間を5時間と一定に決め、酸化剤を種々変更して砂浴上、油浴中、湯浴中及び直火で98～110°の間で反応を行なった。冷却後褐色の内容物を伊通し沈殿は水洗し、伊液の全容量を測定してこの上層部を原液としてバニリン定量に供した。

(2) バニリン定量法

Pearlが改良した2,4ジニトロフェニルヒドラジンによるオゾン法に従った。即ち先の全伊液量からビペットで原液30mlを採取し、稀硫酸(1:1)で酸性にし、等量のエーテルで10回抽出を行なった。この時下層に褐色のエマルジョンの様なものがなかったが、かまわずエーテル層に入れておいた。このエーテル層を5%重炭酸ソーダで5回洗浄し、酸性物質を除去し、次いで3%苛性ソーダで8～10回抽出を行なった。苛性ソーダ抽出物を塩酸で酸性にし、1時間加熱し、この時に不純物があれば伊通し、2,4ジニトロフェニルヒドラジンの稀硫酸溶液を過剰に加え、更に1時間加熱を続け、数時間放冷し、褐色のバニリン2,4ジニトロフェニルヒドラジンを重量既知のグラスフィルター(IG4)で伊通し、蒸留水で洗浄し、105°で1時間30分乾燥し、これよりバニリンの収量を求めた。

3. 実験結果とその考察

杉樹皮及び硫酸リグニン、SP廃液を原料とした場合の酸化条件及びバニリンの収率結果を表6に示す。

(注)バニリン収量はバニリン2,4ジニトロフェニルヒドラジンの重量から計算し、その収率はリグニン含有物質中のリグニン分に対する%で示した。

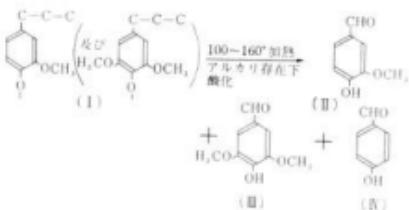
杉樹皮には、先の分析の結果約40%のリグニンが含まれているが、これをアルカリにより、リグニン(I)を遊離させ、各種酸化剤を用いて酸化を行ない、バニリン(II)及び副生分としてシリングアルデヒド(III)・p-ヒドロキシベンツアルデヒド(IV)を合成したが、その反応式は次頁の様に推定される。

反応温度、時間、及びアルカリ量を一定とし、各種酸化剤を使用し、常圧で、杉樹皮及び硫酸リグニンを原料として酸化した場合、バニリンの収率は、文献値3～25%であるのに対し低収率であった。一般に常圧酸化法に於いては、空気、酸素を送入すると収率は低下すると云われている様に³⁰⁾、No.2、3がNo.1に比較して収率が少し低下した。しかし加圧酸化法に於いては逆に収率

2. 実験方法

表 6

| No. | 原 料 (g) | NaOH g/A qml | 酸 化 剤 (g) | 温 度 (°C) | 時 間 (hrs) | バニリン収率 (%) |
|-----|-----------------|-----------------|----------------------|-------------|--------------|---------------|
| 1 | 梅樹皮(35~65#) 10 | 20/200 | 酸化銅 2.5 | 103 | 5 | 2.73 |
| 2 | 梅樹皮(35~65#) 10 | 20/200 | 酸化銅 2.5 空気 150l/5hrs | 98~100 | 5 | 2.14 |
| 3 | 梅樹皮(35~65#) 10 | 20/200 | 酸化銅 2.5 酸素 150l/5hrs | 101~102 | 5 | 2.32 |
| 4 | 梅樹皮(35~65#) 10 | 20/200 | ニトロベンゼン 10 | 103~105 | 5 | 1.31 |
| 5 | 梅樹皮(35~65#) 10 | 20/200 | 硫酸銅水和物 25 | 102 | 5 | 0.57 |
| 6 | 梅樹皮(65~100#) 10 | 15/150 | 過マンガン酸カリウム 25 | 97~98 | 5 | 0.82 |
| 7 | 梅樹皮(65~100#) 10 | 15/150 | 酸化銅 2.5 ニトロベンゼン 10 | 103~105 | 5 | 1.87 |
| 8 | 硫酸リグニン 5 | 20/200 | 酸化銅 2.5 | 103 | 5 | 2.44 |
| 9 | 硫酸リグニン 5 | 20/200 | 酸化銅 2.5 空気 160l/5hrs | 102 | 5 | 1.18 |
| 10 | 硫酸リグニン 5 | 20/200 | 酸化銅 2.5 酸素 150l/5hrs | 102 | 5 | 2.04 |
| 11 | S P廃液 75 | 18/18 | ニトロベンゼン 15 | 105 | 5 | 6.38 |
| 12 | S P廃液 70 | 18/18 | ニトロベンゼン 14.5 | 105~107 | 8 | 7.12 |
| 13 | S P廃液 70 | 18/18 | 酸化第二水銀 15 | 105~110 | 5 | 6.61 |



も出来る。その理由としては、廃液中には硫黄が少量であるが、存在するため反応中に次の如くなり、硫黄と苛性ソーダによりニトロベンゼンを還元することになりアニリンが生成する。



次に得られたアニリンは、ニトロベンゼンと反応してアゾベンゼンとなり、アゾキシベンゼンや P -アゾベンゼンスルホン酸ソーダ等が反応時間、温度、アルカリ濃度、ニトロベンゼンの量、廃液の性質等によりかなり生成するものと思われる。本実験に於いても反応後、冷却し、水蒸気蒸留を行ない得られたが、試料が少量のためにそれらを分離することは困難であった。バニリンを副生成物と考えて行なったものであるがかなり良い収率が得られた。又反応時間5時間より8時間の方が更に収率が向上した。

No.13はNo.11のニトロベンゼンの代りに酸化水銀を酸化剤とし、他は同一条件で酸化したが、この場合に就いても収率が良かった。この様に収率が向上したことに関しては、アルカリ濃度を増した所に原因があるものと推定した。以上各種の酸化方法を試みたが、梅樹皮からは加圧下で空気あるいは酸素の吸入、アルカリ濃度の増加等の工夫が必要であり、S P廃液からも加圧下でニトロベンゼンによりS P廃液を還元する工夫は非常に興味のある問題であろう。

IV 酸塩化物で処理したリグニンの酸化分解

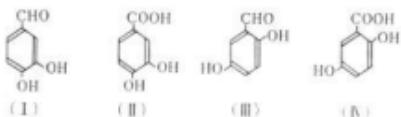
緒言で既述した如く、野口研究所ではリグニンからメトキシル基を含まない分解生成物を得る目的で酸塩化物

は増加すると言われている³¹⁾。No.4で弱い酸化剤としてニトロベンゼン酸化を試みたが低収率であった。No.7で強力な酸化剤の過マンガン酸カリウムを使用したが、結果は不良であった。しかしこの場合低温度において酸化を行なったためか、5%重曹液の洗浄液に2.4ジニトロフェニルヒドラジンを添加すると、他の場合と比して特にバニリン以外に多量の副生成物が沈殿していくが、これはウェラトルム酸、イソヘミビン酸、デヒドロジヴェラトルム酸等であろうと考えられる⁽³²⁾。

No.1とNo.8とを比較した場合、No.8の硫酸リグニンの方が同じ条件で酸化を行なったのに収率が悪くなっている。この理由としては、先にメトキシル基の定量を行なった時に脱脂試料ではアルコールベンゼン抽出によりメトキシル基の一部が除去されたものと推定したが、そのためか硫酸リグニンに於いてメトキシル基の量が少ないためにバニリンの収量が減少したものと考えられる。空気、酸素導入によるNo.2、No.3とNo.9、No.10の比較に於いて同様なことが云える。

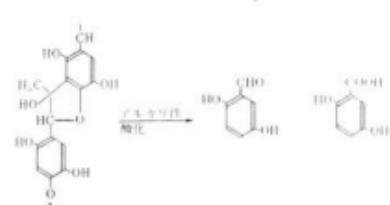
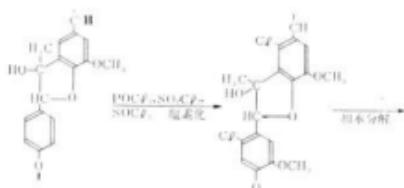
No.11、No.12はS P廃液をニトロベンゼンにより酸化を行なったものであるが、これは逆にニトロベンゼンによりS P廃液を還元してバニリンを副生成物とすること

(オキシ塩化リソノン、塩化スルフリル、塩化チオニル) を用いて樹及び杉材ソーダリグニンを処理し得られたリグニンを過マンガン酸カリウム、ニトロベンゼン、塩化水銀、酸化銅を用いて酸化分解し、メトキシル基を含まない分解生成物を得ている。これによると杉材ソーダリグニンからは、3,4 ジオキシベンツアルデヒド(I) 及びそのカルボン酸(II)、樹ソーダリグニンからは2,5ジオキシベンツアルデヒド(III) 及びそのカルボン酸(IV)等が得られると言われている。



White, Swartz, Hibbert³⁴⁾ Fotijew³⁵⁾ 及び前田³⁶⁾ 等によりリグニンの酸素化に於ける反応機構が研究されているが、それによると極素は、リグニンの芳香核のメトキシル基に対してオルト位又はパラ位に置換が行なわれて、次いでメトキシル基は加水分解して水酸基に変化するものと考えられる。杉材のリグニンの場合には下記の如き反応機構によるものと推定されている。

本実験に用いた樹樹皮のリグニンの構造が明らかにされていないために塩素化に於ける反応機構は想定出来ないが、上記の(III)及び(IV)が得られることは実験結果からも推定出来る。



1. 供試リグニン含有原料

樹樹皮粉(メッシュ 5~10#)を 5% NaOH により蒸解し廃液を pH 2 迄塩酸で酸性としソーダリグニンを得

た。それを酸塩化物を用いて処理し、得られたリグニンを酸化分解に供した。

2. 実験方法

(1) 酸塩化物によるソーダリグニンの処理

ソーダリグニンは次の方法で得た。樹樹皮 100g を用い 5%苛性ソーダ 300ml 添加し、オートクレーブ中で 165°, 5 atm, 5 hrs 蒸解した。蒸解後バルブと蒸解液とを沪別し、沪液は塩酸で pH 2 まで酸性にし、沈殿したリグニンは沪過、水洗、乾燥(110°, 2 hrs) して、21 g のソーダリグニンを得た。

次に酸塩化物としてオキシ塩化リソノンを上記乾燥リグニン(樹樹皮ソーダリグニン) 30g に対して 45m 加えて時々振とうしながら 2 時間、20°で反応させ得られた反応生成物を 500ml の氷水中に投入し、未反応オキシ塩化リソノンを分解させた。生成したリグニンは沪過、水洗後、乾燥(110°, 4 hrs) して、乾燥処理リグニン 25g を得た。沪液は図 1 に示す様に処理した。



図 1

(2) 酸塩化物で処理したリグニンの酸化分解

酸塩化物で処理した樹樹皮リグニン 10g を 1l オートクレーブ中に仕込み、6%NaOH 500ml に溶解し、酸化剤として酸化銅あるいは酸化水銀の 50g を添加し反応時間 4 時間で、温度 210~220°、圧力 18kg で酸化した。反応後内容物は放冷して取出し、酸化銅あるいは酸化水銀を沪別し、温水で充分洗浄後、この沪液に亜硫酸ガスを飽和させ、更に加温しながら亜硫酸ガスを通じ、生成する沈殿は沪別し、沪液は図 2 の様に処理した。



図 2

表 9 オキシ塩化リジンで処理した柏樹皮リグニンの酸化条件及び結果
(注) 収率は酸化試料(リグニン)の量から求めた

| | 酸化試料 (g) | 酸化銅 (g) | NaOH濃度 (%) | 液 量 (ml) | 圧 力 | 時 間 (hrs) | 生 成 物 (g) | 収 率 (%) |
|-----|-------------|-------------|---------------|-------------|-------|--------------|--------------|------------|
| 実験値 | 10 | 50 | 6 | 500 | 18kg | 4 | 1.32 | 13.2 |
| 文献値 | 15 | 75 | 6 | 500 | 35atm | 4 | 3.3 | 21.7 |
| | 酸化試料 (g) | 酸化水銀 (g) | NaOH濃度 (%) | 液 量 (ml) | 圧 力 | 時 間 (hrs) | 生 成 物 (g) | 収 率 (%) |
| 実験値 | 10 | 50 | 6 | 500 | 17kg | 4 | 1.42 | 14.2 |
| 文献値 | 20 | 200 | 10 | 500 | 常圧 | 10 | 7 | 35 |

表 10 酸化分解生成物中の各成分の割合
(注) 収率はリグニンに対するもの

| 各 成 分 の 割 合 | 酸 化 銅 | | 酸 化 水 銀 | |
|---------------------|-------|-------|---------|-------|
| | 実験値 | 文献値 | 実験値 | 文献値 |
| 酸性亜硫酸ソーダ可溶部(アルデヒド分) | 4.3% | 15.2% | 4.1% | 9.0% |
| 重碳酸ソーダ可溶部(カルボン酸) | 4.2 | 6.5 | 5.2 | 25.5 |
| アルカリ可溶部(フェノール性物質) | 3.5 | — | 3.1 | 0.5 |
| 中性物質 | 1.2 | — | 1.8 | — |
| 合 計 (全エーテル抽出物) | 13.2% | 21.7% | 14.2% | 35.0% |

3. 実験結果とその考察

表 7 に柏樹皮からソーダリグニンを得た反応条件及び文献値を示す。表 8 に於いては酸化物によるソーダリグニンの処理条件の結果及びその文献値を、表 9 で酸化物で処理したリグニンの酸化分解の条件とその結果及び文献値を示す。表 10 は酸化分解生成物中の各成分の割合の結果とその文献値を示す。以上示す文献値は全て同一文献³⁷⁾で、朽木質部に就いてのものである。

表 7 柏樹皮からソーダリグニンを得た条件及びその結果

| | 試 料 (g) | 5%苛性ソーダ濃度 → (ml) | 温 度 (°C) | 压 力 | 收 率 (g) (%) |
|-----|----------|---------------------|----------|------|----------------|
| 実験値 | 柏樹皮 100 | 300 | 165 | 5kg | 20.1 20.1 |
| 文献値 | 柏木質部 200 | 600 | ✓ | 5atm | 21.5 21.5 |

表 8 酸化物によるソーダリグニンの処理条件及びその結果

(注) 収率はソーダリグニンに対するもの

| | ソーダリ グニン (g) | 酸化物 (ml) | 反応時 間 (hrs) | 收 率 (g) | 收 率 (%) |
|-----|--------------------|-----------------|----------------|------------|------------|
| 実験値 | 柏樹皮 30 | オキシ塩化 リジン 45 | 20 | 2 | 25 83.33 |
| 文献値 | 柏木質部 30 | ✓ 60 | 20 | 1.5 | 26 86.66 |

バニリンからバニリン酸を得て合成纖維をつくる研究が種々試みられているが³⁸⁾、バニリンを原料とする单量体の軟化点は高いが、その重合体はいずれもメトキシル基の量が増加するに従って軟化点が低くなる傾向があると言わわれている。この原因はベンゼン核についているメトキシル基の立体障害によって結晶格子中の充填効果が妨げられるからで、高軟化点の集合体を得るためにメトキシル基を含まないオキシベンツルデヒド及びそのカルボン酸を作る必要がある。栗山等³⁹⁾はバニリンを原料として2-メトキシ-4-カルボキシフェノキシ酢酸のポリアミドを合成しているが、このポリアミドの軟化点はベンゼン核にメトキシル基のついた、いわゆるバニリン系統の原料では軟化点の低い欠点を有している。その様な欠点から本実験を試みたが、表9で見られる様に収率は文献値に比較してあまりよくない。しかしバニリンの合成よりかなりよい収率であった。

表10の酸化分解生成物中の各成分の割合を見るとフェノール性物質が文献値に於いては殆んど得られていないに比し、実験値に於いてはアルデヒド留分及びカルボン酸等より少くないかかなり平均した値が得られたことは注目すべきであろう。

表9で示すように酸化銅と酸化水銀を用いて同じ条件で酸化分解したが酸化水銀の方がやや収率がよかった。酸化水銀の場合には反応終了後酸化水銀は完全に還元されおり、多量の水銀が回収され、更に酸化水銀を増すことにより収率は向上するものと推定される。

表8に見られるように、オキシ塩化リソの量を文献値より15ml少なくし、反応時間を30分多くして実験したが収率はあまり変わらなかった。

以上の事から梅樹皮を酸化する場合には、バニリンを得る事よりメトキシル基を含まないリグニンを得る方が収率がよく、又その方が好みらしい様に思われる。

V 結 言

以上、梅樹皮、同リグニン並びにS P廃液、脱メトキシル基剤であるオキシ塩化リソでの処理リグニン等を原料としアルカリ酸化を各種の触媒、酸化剤を用いて行なった諸実験の結果、次の結論を得た。

(1) 梅樹皮の溶剤、稀アルカリ抽出分は樹木質部のそれらに比し大であり、そのセルロース含量は低く、リグニン質に富む約40%前後であった。

(2) 梅樹皮のメトキシル基量は木質部のそれに比較して幾分大(約3%)であったが、溶剤により抽出除去され易い様である。

(3) 使用 S P廃液中のリグニン分は約 103g/l で濃アルカリ酸化によるバニリンの収率もかなり良好で、対リグニン分6~7%であった。

(4) 梅樹皮粉末及びその能酸リグニンに就き10%アルカリ溶液、酸化銅添加、常圧酸化の場合のバニリン収率は2%程度と、不良な結果を得た。又空気、酸素の吹込みの効果は常圧酸化法では認められなかった。

(5) ニトロベンゼン、硫酸銅水和物、過マンガン酸カリウムによる常圧酸化の諸結果も、1.0%程度のバニリン収率しか得られなかつた。これら酸化には加圧法を用い、上記(3)の如く濃アルカリ酸化を行なうのが適当ではないかと考えられる。

(6) オキシ塩化リソ処理梅樹皮ソーダリグニンの対原料ソーダリグニン収率は85%と高くそのアルカリ、酸化銅添加、酸化により、アルデヒド分及びカルボン酸分は4~5%、他に3.5%のフェノール性物質の生成を認めた。

文 献

- 1) 北海道林産技術普及協会：樹皮の利用 (1962.1)
- p. 1
- 2) 祖父江、右田：セルロースハンドブック、p. 38
- 3) 野口研究所、木材化学研究会：木材化学工業、p. 228
- 4) V. Grafe : Monatsch Chem., 25 987 (1904)
- 5) 大岩、鹿島：有機合成会誌 17 221, 741 (1959)
- 6) C. A. Richter : Ind. Eng. Chem., 33 75 (1941)
- 7) Anon : F. P. L. Report No. R166-5 (1947)
- 8) E. F. Kurth : Chemistry and Utilization of Bark North-Eastern Wood Utilization Council. Bull., No. 25, 19 (1948)
- 9) 右田：パルプ及び製紙工業実験法 (1946) p. 170 ~174
- 10) 祖父江、右田：セルロースハンドブック p. 573 ~578
- 11) L. E. Wise : Ind. Eng., Anal. Edition 63 17 (1945)
- 12) C. A. Richter : Ind. Eng. Chem., 33 75 (1941)

以下文献省略

謝 謝

本実験に全面的な協力を得た近畿大学卒論学生、中和興君に感謝します。

パラクレゾールの合成に関する研究

東 正十郎
国 田 加津子

I 緒 言

P-トルエンスルホン酸塩からアルカリ融解によるP-クレゾールの合成は Hartman^{1), 2)}が詳細に実験しているが、かなり多量の NaOH, KOH を必要とし、工業的な製法として応用するには原価的に不可である。

又古くは Wurtz³⁾, Engelhardt⁴⁾は P-トルエンスルホン酸を KOH と融解する方法を行なっているが、高価な KOH を大量に用いており実験的な興味しかない。

筆者らは県内の P-トルエンスルホン酸のメーカーから研究依託を受け、中小工場での生産化を目的として、アルカリ量を出来得る限り低下することを目標に合成実験を行ない、2, 3 の知見を得たので報告する。

II 実験試料及び実験方法

1 実験試料

試料は工場より送付された。表1に示す品質の P-トルエンスルホン酸を用いた。

表1 P-トルエンスルホン酸の品質

| | |
|-----|--------|
| 外観 | 白色結晶粉末 |
| 純分 | 95.67% |
| 遊離酸 | 0.048% |
| 水分 | 8.3% |

なお純分および遊離酸 (H_2SO_4) は次の試験方法に従った。

1) 純分…試料 1~2 g を素早く 300ml 三角フラスコに精粹し、蒸留水 50ml を加え溶解し、プロムクレゾールグリーンを指示薬として N/2 NaOH で青変まで滴定し、次式によって見かけ純度を求め、 H_2SO_4 含有%から補正を行なった。

$$\text{見かけ純分} (\%) = \frac{N/2NaOH(ml) \times 0.095108 \times f}{\text{Sample}(g)} \times 100$$

$$\text{補正純分} (\%) = \text{見かけ純分} (\%) - (H_2SO_4 \text{含有} \% \times 3.879)$$

$$f = N/2 \text{ NaOH の力値}$$

$$\text{但し } 3.879 = 2CH_3-\text{C}_6H_4-SO_3H \cdot H_2O / H_2SO_4$$

2) 遊離酸 (H_2SO_4) ……試料 10 g を秤量し少量の蒸留水に溶解後、少量の塩酸を添加、BaCl₂ 水溶液を加え、煮沸、汎過、水洗、灰化し次式により求めた。

$$\text{遊離酸} (\text{H}_2\text{SO}_4) \% = \frac{\text{灰分}(\text{g}) \times 0.4202}{\text{Sample}(\text{g})} \times 100$$

なおソーダ塩調製法は下記の方法に依った。

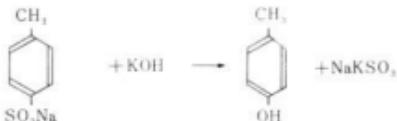
NaOH 40g を水 150ml に溶解した溶液中に、P-トルエンスルホン酸 172 g を投入、攪拌しつつ湯浴上で濃縮脱水し、P-トルエンスルホン酸ソーダ 178 g を得た (收率 91.7%)。

2 実験方法

ベンゼンスルホン酸ソーダのアルカリ融解と異なり、P-トルエンスルホン酸からクレゾールを合成するときには、カセイソーダだけでは不成功で、カセイカリか少なくともカセイソーダに 28% のカセイカリを混ぜる必要がある²⁾。Hartman¹⁾はカセイソーダに 28% のカセイカリを混入することによって P-トルエンスルホン酸ソーダ塩から P-クレゾールを、72% の收率で合成している。

筆者らは P-クレゾール合成に於いて、アルカリの量を減量して收量を良好なものにするために、Hartman の方法のうち、アルカリ量のファクターのみを変化させて、その收率を比較した。

P-クレゾールの合成は、理論的には



となる。

1) 実験装置

アルカリ融解用、直径 6.0cm、高さ 12.5cm、厚さ 2.8 mm の円筒状鋼製容器。高溫アルカリ保護用鉄製キャップをはめた水銀温度計、先を少しまげた鉄の攪拌棒を、図 1 のように容器と温度計を固定し、この容器内へアルカリおよび原料を入れる。

2) 実験操作

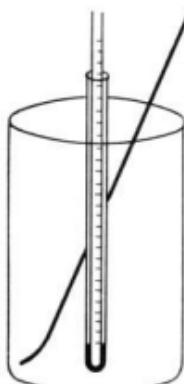


図1 融解装置

温度を次第に上げてアルカリを融解し、一度250°に加熱融解後、230°に戻し、P-トルエンスルホン酸（あるいはソーダ塩）8 gを入れ、温度を上げながら270°までに残りの試料22 gを加える（この間30分を要す）。次に330°に上げ（20分かかる）、10分間保持する。この融解物をステンレス板上に移し、水200mlに溶解し、30.6% H₂SO₄ 144ml 加え、水蒸気蒸留を行なった。留出物（約500ml）を20% NaCl 濃度となるように食塩を添加して析出させ、粗P-クレゾールを分離、脱水、エタノール洗浄後、エタノールを留去した。その粗精製のP-クレゾールの収量を測定した。

実験結果および考察

粗精製のP-クレゾールの収量を原料の量から換算して収率を求めた。それらの結果を表2、表3、表4、表5に示す。

表2 P-トルエンスルホン酸を用いた場合の収率

| No. | PTSの量 (g) | アルカリの量(g) | | | 収量 (g) | 収率 (%) |
|-----|--------------|-----------|-----|----|-----------|-----------|
| | | NaOH | KOH | 合計 | | |
| 1 | 30 | 50 | 20 | 70 | 11.27 | 60.0 |
| 2 | 30 | — | 70 | 70 | 10.10 | 53.7 |
| 3 | 25 | — | 70 | 70 | 10.68 | 67.6 |

但しPTS:P-トルエンスルホン酸

アルカリとしてNaOHのみを用いた場合、NaOHは非常に融解温度が高く、300°で少し融解はじめる程度で、230°では完全に固化して試料を添加することは不可能であった。又NaOHにKOHを加えることによって

表3 P-トルエンスルホン酸ソーダを用いた場合の収率

| No. | PTS-Na (g) | アルカリの量(g) | | | 収量 (g) | 収率 (%) |
|-----|---------------|-----------|-----|----|-----------|-----------|
| | | NaOH | KOH | 合計 | | |
| 4 | 30 | — | 70 | 70 | 15.56 | 93.0 |
| 5 | 25 | — | 70 | 70 | 12.32 | 95.5 |
| 6 | 30 | — | 56 | 56 | 15.20 | 91.0 |
| 7 | 30 | — | 42 | 42 | 15.14 | 90.7 |

但しPTS-Na:P-トルエンスルホン酸ソーダ

表4 P-トルエンスルホン酸ソーダを用いた場合の収率

| No. | PTS-Na (g) | アルカリの量(g) | | | 収量 (g) | 収率 (%) |
|-----|---------------|-----------|------|------|-----------|-----------|
| | | NaOH | KOH | 合計 | | |
| 8 | 30 | 50 | 20 | 70 | 6.48 | 38.0 |
| 9 | 30 | 55.5 | 22.2 | 77.7 | 7.7 | 46.1 |
| 10 | 30 | 55.5 | 22.2 | 77.7 | 6.0 | 36.0 |
| 11 | 30 | 42.5 | 17.0 | 59.5 | 6.29 | 37.7 |
| 12 | 30 | 37.5 | 15 | 52.5 | 8.60 | 51.5 |
| 13 | 30 | 25 | 10 | 35 | 1.10 | 6.6 |

表5 P-トルエンスルホン酸ソーダを用いた場合の収率

| No. | PTS-Na (g) | アルカリの量(g) | | | 収量 (g) | 収率 (%) |
|-----|---------------|-----------|-------|------|-----------|-----------|
| | | NaOH | KOH | 合計 | | |
| 14 | 30 | 29.75 | 29.75 | 59.5 | 11.26 | 67.5 |
| 15 | 25 | 30 | 30 | 60 | 11.24 | 87.3 |

融解温度は著しく低下し230°で試料を混入、攪拌することも容易であった。KOHのみでは100°では完全に融解し、230°で試料を加えての攪拌はスムーズに行き、反応が終了するまで攪拌は容易であった。融解時に於ける試料添加はKOHのみの場合温度上昇がスムーズに行かなかった。NaOH量がKOH量より多い場合は、反応終了後、容器外に取出した融解物は、鉄容器中の酸化鉄を含み茶褐色を帯びていたが、KOHのみを用いた場合は、融解物は緑黒色であった。融解物を水に溶解し、H₂SO₄で中和する際、Hartmanは余分のアルカリを中和する量を用いているが、筆者らは過剰のH₂SO₄を用いて酸性にした。

以上の実験結果から考察すると、試料の量は30gに換算した場合、使用アルカリ量の増加にはほぼ比例して収率も上昇した。P-トルエンスルホン酸30gを用いた場合、ソーダ塩の場合すでにP-トルエンスルホン酸をナトリウム塩にするためにNaOH 6.7gを必要しているので、スルホン酸の方方がソーダ塩からのものと同収率がそ

れ以上であると、スルホン酸を用いる方が経済的である。P-トルエンスルホン酸およびソーダ塩を同一条件で行なった場合、NaOH 50 g, KOH 20 g の条件では No. 1 と No. 8～10 のように、酸の方が 1.5 倍収率が良いが、No. 2 と No. 4 のように KOH のみ 70 g の条件では、逆にソーダ塩の方が 1.73 倍も収率が良い。ソーダ塩を用いた場合、アルカリが NaOH 50 g, KOH 20 g の条件を基準にして、アルカリの量を 85%, 75% と減少するにつれ、表 4 のように収率は減少したが、85%, 75% までは僅少で、50% に減少すると収率は非常に少なく 6.6% であった。75% 程度までの減少では収率に大差がないので、このときの総アルカリ量を同一にして NaOH と KOH の比率を 1 : 1 にした場合 No. 14 のように収率は 67.5% で、No. 11 の 5 : 2 に比べ、1.8 倍も収率が良い。KOH 量は増加したが総アルカリ量は減少し、なおかつ収率が良く、この方法はかなり有用な方法である。ソーダ塩を用い、アルカリとして KOH のみを用いた場合、KOH の量を減少していくと、表 3 のように、70 g から 42 g に減少しても収率に変化がなく、90～93% という高収率の結果を得、KOH 単味によるアルカリ反応が有利かと考えられた。

IV 結 論

以上、アルカリ使用量の減少を目的として、アルカリ

融解による P-クレゾールの合成の実験を行ない、次に記す若干の結論を得た。

1) P-トルエンスルホン酸そのものを用いてのアルカリ融解の方が、そのソーダ塩をスタートとする場合に比し有利の様である。

2) アルカリ量の節減は KOH 单味の場合、Hartman の実験所要値の 80～60% までは可能であろう。

3) NaOH 单味とか NaOH, KOH 混合時は、P-トルエンスルホン酸およびソーダ塩のいずれを原料とした場合も収率が不良の傾向を認めたが、KOH 量を rich にした場合はかなり良い収率を取ることが出来た。

文 献

- Hartman, W. W.; "Organic Synthesis" Col. vol. I, p169(1941)
- 実験有機化学講座 vol. 19 155～156
- Wurtz; Ann., 144, 122(1867)
- Engelhardt, Latschinov; Z. Chem., 618(1869)

本実験に試料の恵与を得、熱心な关心を寄せられた三榮化成工業 KK. 及び本実験の一部に協力を戴いた近畿大学学生落合、中の両君に深謝致します。

ポリカーボネート樹脂の流動性に関する研究（第1報）

高崎宗利
関守雄
東正十郎

緒言

昨年末当場にプラスチック開放試験室が設置されプラスチック材料等の試験、研究が可能となり、特に試験室は成形業者等に開放使用される制度で当場としても業界と密な関係が生じてきた。その試験機の一つである高化式フローテスターを使用し、それによる樹脂の流動性等の試験結果を以て実際の工業的加工の成型に適切な温度、圧力等の管理が行われているか、そして試験値と工業生産性とに相関的なものがあるか如何かを手始めに取り上げた。

試験材料としては特に粘性の高いポリカーボネート樹脂について流動性を試験し確かではあるが幾分の傾向を知ったのでその結果を次に報告する。

供試料及び実験方法

1 供試料

T社製ポリカーボネート（ホスゲン法）を用いた。その性状を表1に示す。

表1 供試料性状

| 試料 | 平均分子量 | 成型用途別 |
|----|-------------------|-------------------|
| L | 25,000 ± 2,000 | 射出、圧縮 成形用 |
| K | 31,000 ± 2,000 | 射出、圧縮 吹込、押出成形用 |
| C | 40,000 ± 2,000 | 押出、吹込 圧縮成形用 |

試験に当ってポリカーボネート樹脂が吸湿性であるため120°Cにて12~20時間乾燥したペレット状のものを用いた。

2 実験方法

測定器は島津製作所製高化式フローテスター¹⁾を使用しノズル寸法は1mm²×2mmのものを使用した。試

料ペレットは断面積 1cm² の予熱部に入れ10分間予熱し一定圧の下にノズルから流出する流量と時間を測定した。温度調節範囲は±0.5°C程度である。

実験結果とその考察

1 等速昇温試験による供試料の流出温度測定

前記装置にて1分間6°Cの等速昇温にて圧力 100kg/cm²をかけて供試料の流出温度を測定した。その結果を図1に示す。

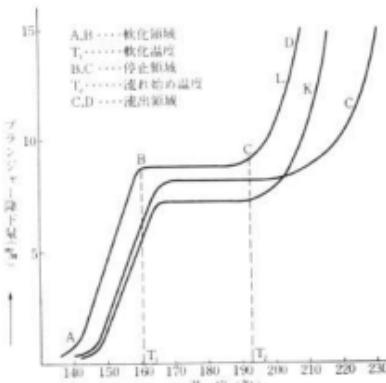


図1 昇温法による供試料の流出曲線

図1より試料Lは160°C、Kは200°C、Cは210°Cより流出し始め試料は各々の分子量の増加と共に約10°Cの差があることがわかった。

2 温度、圧力変化による樹脂の流出量

等速昇温試験にて供試料L、K、Cの流出温度結果より温度、圧力を230~315°C、30~400kg/cm²の範囲に定めて次の結果を得た。その結果を表2、表3、表4に示す。

表2 Lの流出量

| 温度 (°C) | 圧力 (kg/cm²) | 流出時間 (sec) | 流出量 (g) | 流速 (g/min) |
|------------|----------------|---------------|------------|---------------|
| 230 | 50 | 58.0 | 0.66 | 0.69 |
| | 100 | 32.5 | 1.32 | 2.44 |
| | 200 | 12.0 | 1.73 | 8.65 |
| 250 | 50 | 31.0 | 1.09 | 2.12 |
| | 100 | 12.5 | 1.62 | 7.74 |
| 270 | 40 | 21.5 | 1.07 | 2.99 |
| | 50 | 22.5 | 1.70 | 4.54 |
| 285 | 30 | 14.0 | 1.36 | 5.61 |
| | 50 | 9.0 | 1.67 | 11.12 |
| | 70 | 7.5 | 1.67 | 13.37 |
| 300 | 30 | 13.5 | 1.58 | 7.02 |
| | 50 | 7.5 | 1.41 | 11.28 |
| | 70 | 4.5 | 1.65 | 22.0 |
| 315 | 40 | 5.5 | 1.44 | 15.7 |
| | 50 | 4.5 | 1.64 | 21.9 |

表3 Kの流出量

| 温度 (°C) | 圧力 (kg/cm²) | 流出時間 (sec) | 流出量 (g) | 流速 (g/min) |
|------------|----------------|---------------|------------|---------------|
| 230 | 100 | 28.5 | 0.83 | 1.75 |
| | 200 | 13.0 | 1.08 | 4.98 |
| | 300 | 7.5 | 1.83 | 14.7 |
| 250 | 50 | 57.0 | 0.95 | 1.0 |
| | 100 | 28.5 | 1.52 | 3.2 |
| 270 | 40 | 54.5 | 1.04 | 1.2 |
| | 50 | 29.0 | 1.65 | 3.42 |
| | 100 | 11.0 | 1.55 | 8.45 |
| 285 | 50 | 25.0 | 1.79 | 4.3 |
| | 100 | 6.5 | 1.76 | 16.25 |
| 300 | 30 | 26.0 | 1.73 | 3.95 |
| | 50 | 13.5 | 1.64 | 7.29 |
| | 70 | 8.0 | 1.61 | 12.08 |
| 315 | 50 | 10.5 | 1.67 | 9.55 |
| | 70 | 6.5 | 0.25 | 2.31 |

1) 温度による流出量の変化

表2, 表3, 表4より温度による影響を図示すると図2のようになる。

表4 Cの流出量

| 温度 (°C) | 圧力 (kg/cm²) | 流出時間 (sec) | 流出量 (g) | 流速 (g/min) |
|------------|----------------|---------------|------------|---------------|
| 230 | 200 | 28.5 | 0.67 | 1.41 |
| | 400 | 22.5 | 1.71 | 4.56 |
| 250 | 50 | 58.0 | 0.28 | 0.29 |
| | 100 | 28.5 | 0.41 | 0.86 |
| 270 | 40 | 29.0 | 0.24 | 0.5 |
| | 50 | 29.0 | 0.37 | 0.77 |
| | 100 | 29.0 | 1.21 | 2.5 |
| 285 | 100 | 14.0 | 1.10 | 4.72 |
| | 200 | 3.5 | 1.64 | 28.6 |
| 300 | 30 | 29.0 | 0.56 | 1.16 |
| | 50 | 29.0 | 1.02 | 2.11 |
| | 70 | 26.0 | 1.71 | 3.95 |
| | 100 | 11.5 | 1.68 | 8.77 |
| 315 | 70 | 18.0 | 1.69 | 5.64 |
| | 100 | 11.5 | 1.63 | 8.5 |

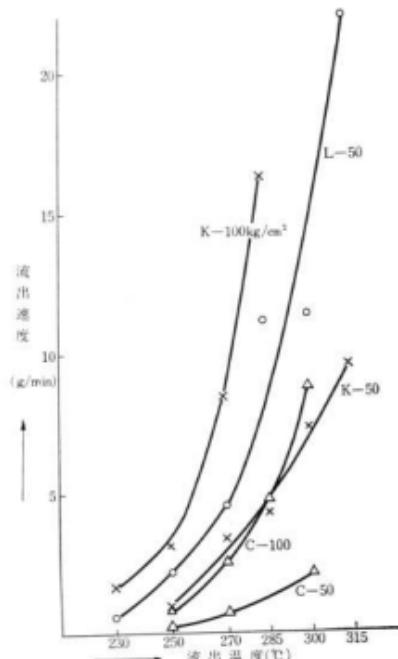


図2 温度変化による流出量

Lは 270°C 附近より流出量の増加が著しく急激に粘度が低下するがK、Cは分解温度 320°C 附近に於ても急激な粘度の低下はみられずCはKの倍の圧力(100kg/cm^2)時にと同程度の粘度に到達する。

Lの場合 270°C 附近にて急激な粘度の低下により流出量が増加するが、実際に射出成型する場合、キャビティの厚味を考慮して肉厚のものでは余り高温で成形するとヒケの問題が生じてくる。Lよりも強度を必要とする射出成型品の場合Kを用いるがKの流出温度が 10°C 程度よりも高いのでシリンダー温度も 10°C 程度高くして成形している。成形サイクル向上には樹脂の温度を低くした方が有利である。

Cにて押出成形する場合押出速度、肉厚によって温度が多少上下するが、ホッパー下部 160°C 、シリンダーハブ 260°C 、アダプター部 270°C 、ダイ部 230°C を各部指示温度計で管理している。実際には樹脂はその溶融熱等により各部指示温度より高くなると考えられ、間接温度ではなく直接樹脂の溶融温度を管理することが望ましい。これらの条件で成形され 310°C 附近を越えて樹脂の滞留時間が長いと一部分解を生じ、着色したり、成形品の機械的強度の低下を招く。又低温の場合はクラックを発生したりする。特に肉厚の大なる成型品に於ては低温の成形は無理である。

2) 圧力による流出量の変化

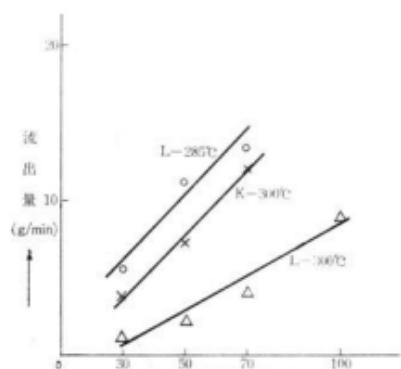


図3 圧力変化による流出量

圧力による影響を図示すると図3のようになる。

L、Kは圧力に対してある程度敏感であるが、Cは粘性大なるためか幾分鈍感である。圧力が余りにも高い条件で成形すると成型品にクレージング(細いクラック)が発生する。しかし圧力が低すぎると気泡が入り易くなったりする。

一般にポリカーボネート樹脂は半溶融の状態で非常に硬く圧力損失が大きくなるためシリンダー温度を高くして完全に溶融せしめ可能な限り低い射出圧力を損失なくキャビティに加える方が経済的にも成型品にも有利であるといわれているが本実験の結果からも、ポリカーボネートの温度に対する粘性の変化が圧力によるそれよりも大なるところからうなづける。

IV 結 論

1 ポリカーボネートは一般的に圧力よりも温度の影響を受け易いので温度を高くし圧力を下げて成形する方が経済的にも有利である。

2 Lは圧力が小さくても 270°C 附近で急激な粘度低下があるが余り温度を高くするとヒケの問題等があり、又圧力を上げすぎるとクラックを発生するのでLは 270°C 以下の温度にて射出圧を小さくして成形することが望ましい。

3 Kは射出成形に使用した場合 270°C 附近にて粘度が急激に低下するのでよりも圧力を1.5倍程度大きくして成形せばよい。

4 Cは分解温度(320°C)附近にても粘性が急下降せず又圧力の影響も少ない押出圧力を高くし温度も 300°C 前後の条件が適当であろう。

以上今回はホスケン法によるポリカーボネートの三品種についての流動性を比較試験したが、射出、押出と成形法によるはっきりとしたグレードのものであったため幾分実験条件の選び方に無理があった。次回からは各種の熱硬化、熱可塑性樹脂につき精密な試験を數多く行いプラスチック成形工場現場に於ける条件との対比を試み度く考えている。

終りに臨み本実験のため試料の恵与を得た呉市Cプラスチック工場の方々に深謝致します。

文 献

- 1) T. Arni : A Guide to the testing of Rheological Properties with Koka Flow tester (1958) Maruzen.

鋼材の大きさと焼入カタサの関係

石 田 節
加 場 正 義

I まえがき

機械および工具などを設計する場合、その品物の使用目的に応じた機械的性質およびその他の諸性質を満足させるために、設計者は使用する材料の選定や適当な熱処理の採用を行なわねばなりません。この場合に品物の強さおよびカタサなど設計の基礎的数値としては一般にJISに規定してある値を参考としていますが、実際にはJIS規定のS55CをJISに規定してある熱処理法を行なっても引張強さがJISの規定値の80kg/mm²以下、またSK1を規定通りの焼入れして焼入カタサがJIS規定値のH_{RC}63以下になることがしばしばあります。この原因解明について私たちのところに技術相談をよくもちこまれます。これらのことはJIS規定の目的が誤解されているために生ずることが多くJISの目的は鋼材を検査するための標準をしめしているので、JISに規定されている試験片の作成法、形状、熱処理法、試験法を行なった場合だけに適用する値であります。このようなことからJISの規定値を大きさの異なる種々な製品の機械設計の基礎的数値に使用することは設計上大きな誤りをおかすことになります。

一般に鋼材の諸性質は、その製鋼法、化学成分、鍛造、圧延、製品の形状大きさ、熱処理法などによって支配されます。これらのうち今回は問題がよく生じる同一鋼材を使用した場合の品物の大きさおよび冷却法の差異が焼入カタサ（他の機械的性質はこのカタサによりある程度は推察ができます）におよぼす影響について述べてみます。

II 質量効果

鋼材を焼入れて硬くする場合、寸法の小さいものは断面の中心まで一様のカタサになりますが、寸法が大きくなると断面カタサは一様にならないで品物の中心に行くほどカタサは低下します。たとえば、炭素鋼でSiやMn含有量の少ないものは水焼入れても10mm以上では中心まで硬くありません。JISでは構造用鋼の引張

強さ、降伏点などの機械的性質の規定値は直徑25mmの標準供試材を熱処理して、これから試験片を削り出し機械試験をした結果に適用することになっており、工具鋼や高速度鋼などのカタサの規定値は約15mm角または丸、長さ約20mmの試験片を熱処理したものについて適用することになっています。したがって規格に示してある引張強さやカタサの数値が素材径50mmや100mmのものにそのまま適用されると設計上大きな誤りをすることになります。このような鋼材の太さや肉厚などの変化によって焼きの入りかたが異なることを質量効果といい、炭素鋼のように焼きの入りかたが寸法により大きく左右されるものは質量効果が大きいといい、Ni、Cr、Mn、Mo、Siなどの特殊元素を適当量含有して鋼材が太くなても中心まで焼きが入るようになっている特殊鋼は質量効果が小さいといいます。

表1から表5まではJIS規格の機械構造鋼の質量効果を示したもので、それぞれの鋼材をJISに規定してある焼入焼モドシをした結果、その機械的性質がJIS規定値にほぼ適当する素材の直徑の限度が示してあり、特殊元素の添加されたSNCやSNCMのような合金鋼の直徑の限度は大きくなっていることが知れます。また水冷、油冷、空冷などの冷却速度のちがいにより、JIS規定値にほぼ適当する直徑も変化し冷却速度の速い水冷の場合の方が直徑の限度も大きくなっていることが知れます。この冷却速度は焼入液の種類および液のカクハシ度合によって変わります。たとえば、水冷で軽くカクハシさせた場合の冷却速度、すなわち急冷度を1とすると塩水、油、空気の急冷度Hは表6のようになり、その値はカクハシの度合が大きいほど大きくなっていることが知れます。

表1 機械構造用炭素鋼の質量効果（水冷による場合）

| 鋼種 | S30C | S35C | S40C | S45C | S50C | S55C |
|------|------|------|------|------|------|------|
| 直徑mm | 30 | 32 | 35 | 37 | 40 | 42 |

表 2 クロム鋼の質量効果

| 鋼種 | | S Cr 1 | S Cr 2 | S Cr 3 | S Cr 4 | S Cr 5 | S Cr 21 | S Cr 22 |
|-------|----|--------|--------|--------|--------|--------|---------|---------|
| 直徑 mm | 油冷 | 40 | 40 | 40 | 45 | 50 | 30 | 35 |
| 直徑 mm | 水冷 | 60 | 55 | 55 | — | — | 40 | 45 |

表 3 クロムモリブデン鋼の質量効果

| 鋼種 | | S CM1 | S CM2 | S CM3 | S CM4 | S CM5 | S CM21 | S CM22 | S CM23 |
|-------|----|-------|-------|-------|-------|-------|--------|--------|--------|
| 直徑 mm | 油冷 | 60 | 60 | 60 | 65 | 70 | 40 | 45 | 45 |
| 直徑 mm | 水冷 | 80 | 80 | 80 | — | — | — | — | — |

表 4 ニッケルクロム鋼の質量効果

| 鋼種 | | S NC 1 | S NC 2 | S NC 3 | S NC 21 | S NC 22 |
|-------|----|--------|--------|--------|---------|---------|
| 直徑 mm | 油冷 | 50 | 70 | 80 | 40 | 60 |
| 直徑 mm | 水冷 | — | — | — | 60 | — |

表 5 ニッケルクロムモリブデン鋼の質量効果

| 鋼種 | | S NCM1 | S NCM2 | S NCM5 | S NCM6 | S NCM7 | S NCM8 | S NCM9 | S NCM25 | S NCM26 |
|-------|----|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|---------|---------|
| 直徑 mm | 油冷 | 80 | 100 | 150 | 45 | 50 | 70 | 80 | 90 | 130 |
| 直徑 mm | 水冷 | — | — | 70 | — | — | — | — | 45 | 60 |

表 6 各種焼入方法の急冷度H

| カクハン度 | 塩水 | 水 | 油 | 空気 |
|-------|---------|---------|-----------|------|
| 静止 | 2.0 | 0.9~1.0 | 0.25~0.30 | 0.02 |
| 軽く | 2.0~2.2 | 1.0~1.1 | 0.30~0.35 | — |
| 中程度 | — | 1.2~1.3 | 0.35~0.40 | — |
| 良好 | — | 1.4~1.5 | 0.4~0.5 | — |
| 強く | — | 1.6~2.0 | 0.5~0.8 | — |
| 強烈 | 5.0 | 4.0 | 0.8~1.1 | 0.08 |

(ASM, Metals Handbook, 1948, P. 495)

■ 材料径と焼入れカタサの関係

前項でのべたように設計の基礎となるJISの機械的性質の規定値は、その材料の大きさおよび冷却方法によって相当変化しJISの規定値を満足させるには、その材料の大きさに限度があることが知れます。しかし、一般に機械部品を設計する場合にはJISの規定値を満足させる大きさ、すなわち機械構造用鋼で直径25mm 工具鋼で15mm角または丸、長さ20mmの試験片よりもずっと大きなものを熱処理することになります。このため機械設

計者としてはJIS規格鋼材の材料径が大きくなったり場合、材料の表面および中心の焼入カタサを知れば設計上非常に参考となることが多いので材料と焼入カタサの関係を求めてみます。

1. 材料径と焼入カタサの関係を求める方法

まずJISに定められている鋼の焼入性試験方法(一端焼入法)により鋼材の焼入曲線を求めます。すなわち鋼材より径25mm長さ100mmの試験片を作製し、この試験片をJISに規定してある焼入温度範囲の中央値に約20分加熱保持し、加熱した試験片を試片支持台に垂直に懸垂し、試験片の下端より 12 ± 1 mmの距離をおき内径 12 ± 1 mmの管の口より水を 65 ± 10 mmの自由高さに噴出させる噴水装置により冷却を行ない、冷却後焼入端より試験片の全長にわたってカタサを測定し、試験片の焼入端よりのカタサの変化を求めて一端焼入性曲線を求めます。図1はこのようにして求めたクロムモリブデン鋼4種(SCM4)の一端焼入性曲線の一例であります。

図2は水焼入(H=1.0)の場合図1に示す試験片の焼入端から種々の距離にはなれた位置の冷却速さと、種々な径の丸棒の表面および中心部の冷却速さとが同じように対応する関係を示したもので、図1および図2よりSCM4を水焼入れした場合の種々な径の表面ならびに

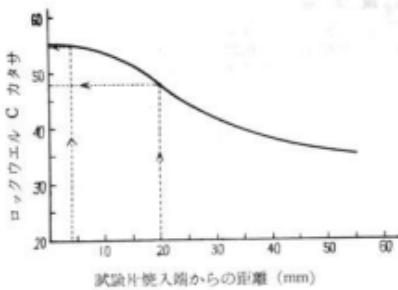


図1 SCM 4 の焼入性曲線

中心のカタサを求めることができます。

たとえば図2より直徑80mmの丸棒の表面ならびに中心の冷却速さに対応する試験片の焼入れ端からの距離4mmおよび20mmを求め、さらに図1より、この位置に対応するカタサ H_{RC}55 ならびに H_{RC}48 を求めますと、直徑80mmのSCM 4 を水焼入れで軽くカクハシ焼入れした場合の表面カタサは約 H_{RC}55 となり、中心のカタサは約 H_{RC}48 になることが推定できます。このようにして種々の直徑の表面カタサならびに中心のカタサを求めることができます。

2. 各種鋼材の材料径と焼入カタサの関係

前項の方法によってJISに規定されている工具鋼および機械構造用鋼の代表的な鋼種について水焼入れおよび油焼入れをした場合の素材の大きさ(直徑mm)と表面および中心カタサの関係を求め、その結果をまとめると図3から図18のようになります。

図の縦軸はロックウェルカタサ、横軸は材料径(mm)

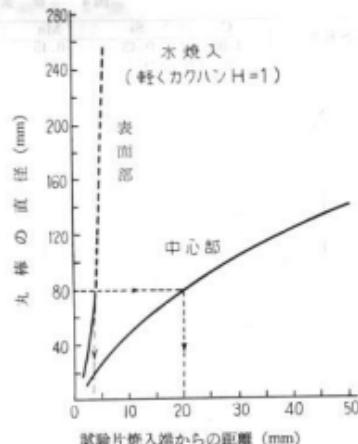


図2 丸棒の外周および中心の冷却速さが対応する試験片焼入端からの距離

を示し、表面の曲線は材料径と表面カタサの関係、中心の曲線は材料径と中心カタサの関係を示しています。水平の点線はその材料が不完全に焼入れられて50%マルテンサイト組織になった場合のカタサを示しています。また水冷H=1は水焼入れで軽くカクハシした場合、油冷H=0.5は油焼入れで良好にカクハシした場合、油冷H=0.35は油冷で軽くカクハシした場合の材料径とカタサの関係を示します。

たとえば、炭素工具鋼1種(SKI)の直徑60mmの丸棒を水焼入れして軽くカクハシした場合の表面および中

図3 炭素工具鋼1種

| SKI | C | Si | Mn | P | S | Cu | Ni | Cr |
|-----|-----------|------|-------------|-------|------------|------|------|----------|
| | 1.39 | 0.39 | 0.44 | 0.016 | 0.016 | 0.21 | 0.07 | 0.07 |
| 熱処理 | | | | | | | | |
| | 焼ナマシ(°C) | | 焼入温度(°C) | | 焼モドシ温度(°C) | | 用 | バイト、カミツリ |
| | 750, 2hr. | | 800, 30min. | | (150~200) | | 途 | ヤスリ |

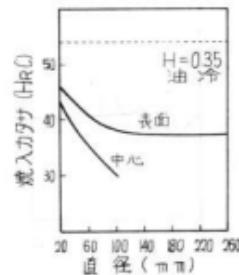
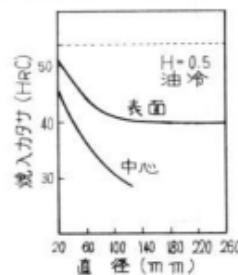
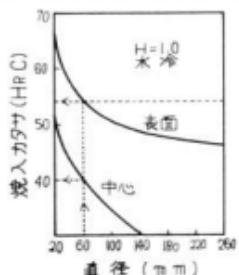


図4 炭素工具鋼2種

| SK3 | C 1.05 | Si 0.43 | Mn 0.45 | P 0.016 | S 0.019 | Cu 0.22 | Ni 0.09 | Cr 0.09 |
|-----|---|--|--|------------|-------------------|------------|------------|------------|
| 熱処理 | 焼ナシ ($^{\circ}\text{C}$) 750, 2hr. | 焼入温度 ($^{\circ}\text{C}$) 800, 30min. | 焼モドシ温度 ($^{\circ}\text{C}$) (150~200) | 用 途 | タップ、ネジ ダイス、タガネ | | | |

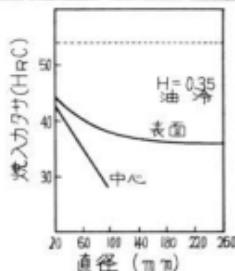
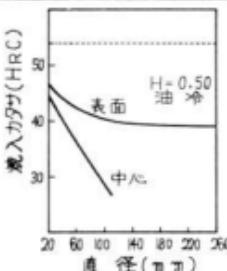
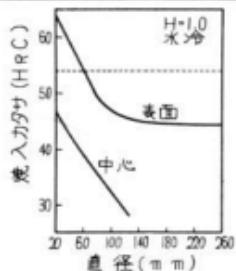


図5 炭素工具鋼5種

| SK5 | C 0.83 | Si 0.31 | Mn 0.37 | P 0.018 | S 0.022 | Cu 0.21 | Ni 0.07 | Cr 0.07 |
|-----|---|--|--|------------|------------------------|------------|------------|------------|
| 熱処理 | 焼ナシ ($^{\circ}\text{C}$) 750, 2hr. | 焼入温度 ($^{\circ}\text{C}$) 800, 30min. | 焼モドシ温度 ($^{\circ}\text{C}$) (150~200) | 用 途 | プレス型、ベン先 帶丸ノコ、大形セイソ | | | |

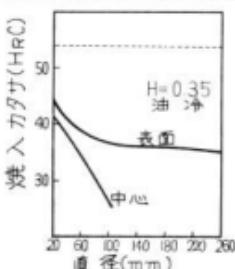
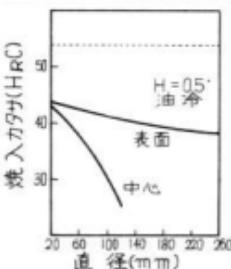
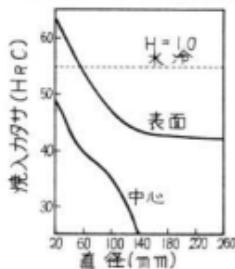


図6 炭素工具鋼6種

| SK7 | C 0.62 | Si 0.36 | Mn 0.41 | P 0.013 | S 0.021 | Cu 0.17 | Ni 0.07 | Cr 0.14 |
|-----|---|--|--|------------|---------------------|------------|------------|------------|
| 熱処理 | 焼ナシ温度 ($^{\circ}\text{C}$) 750, 2hr. | 焼入温度 ($^{\circ}\text{C}$) 800, 30min. | 焼モドシ温度 ($^{\circ}\text{C}$) (150~200) | 用 途 | 刻印、スナップ ナイフ、プレス型 | | | |

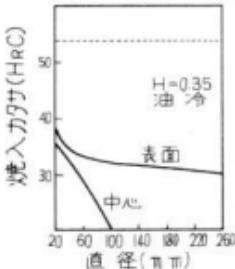
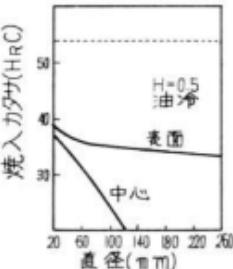
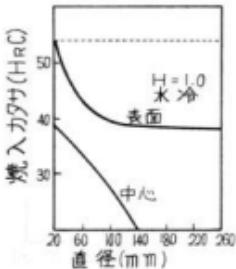


図7 合金工具鋼 S 2 種

| S KS 2 | C 1.02 | Si 0.19 | Mn 0.48 | P 0.025 | S 0.014 | Cr 0.81 | W 1.31 |
|--------|--------------------|------------|------------------|------------|--------------------------|------------|--------------------------|
| 熱処理 | 焼ナラシ温度 (°C) 900 | | 焼入温度 (°C) 850 | | 焼モドシ温度 (°C) (150~200) | | 用途 タップ、ドリル カッター、抜型 |

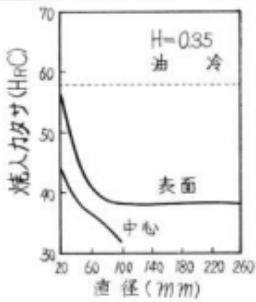
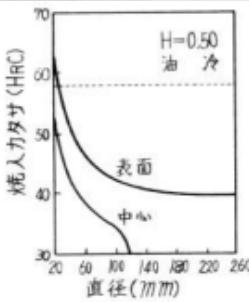
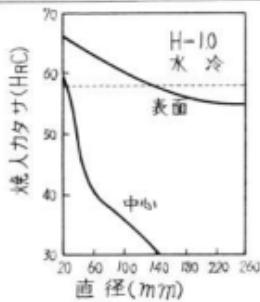


図8 合金工具鋼 S 3 種

| S KS 3 | C 0.90 | Si 0.21 | Mn 1.02 | P 0.017 | S 0.010 | Cr 0.94 | W 0.97 | Ni 0.15 |
|--------|--------------------------|------------|------------------|------------|--------------------------|------------|-------------------------|------------|
| 熱処理 | 焼ナラシ温度 (°C) (750~800) | | 焼入温度 (°C) 845 | | 焼モドシ温度 (°C) (150~200) | | 用途 ゲージ、タップ ダイス、抜型 | |

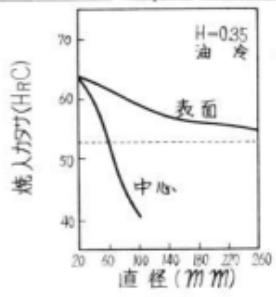
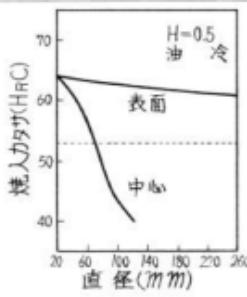
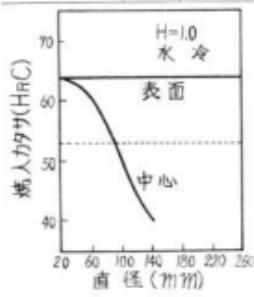


図9 合金工具鋼 S 31 種

| S KS 31 | C 0.96 | Si 0.31 | Mn 1.02 | P 0.0114 | S 0.013 | Cr 0.93 | W 1.12 | V 0.20 |
|---------|--------------------------|------------|------------------|-------------|--------------------------|------------|--------------|-----------|
| 熱処理 | 焼ナラシ温度 (°C) (750~800) | | 焼入温度 (°C) 800 | | 焼モドシ温度 (°C) (150~200) | | 用途 ゲージ、抜型 | |

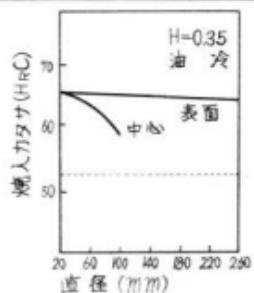
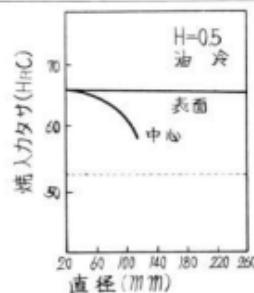
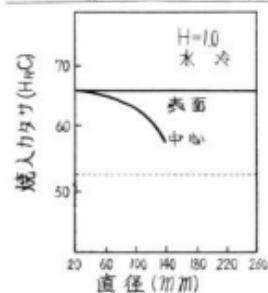


図10 合金工具鋼 S 43 種

| | | | | | | | | |
|--------|--------------------|------------|------------------|------------|--------------------------|-----------|--------|---------------|
| SKS 43 | C 1.00 | Si 0.20 | Mn 0.17 | P 0.006 | S 0.007 | V 0.15 | | |
| 熱処理 | 焼ナマシ温度 (°C) 780 | | 焼入温度 (°C) 780 | | 焼モドシ温度 (°C) (150~200) | | 用 途 | サク岩機のビス トン |

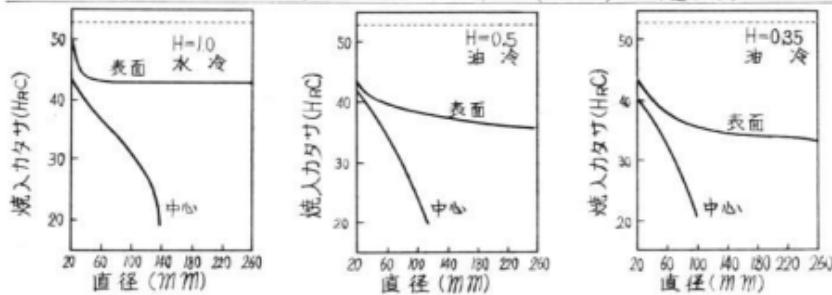


図11 合金工具鋼 S 51 種

| | | | | | | | | |
|--------|-----------------------------|------------|------------------|------------|-----------------------------|------------|------------|------------|
| SKS 51 | C 0.75 | Si 0.30 | Mn 0.55 | P 0.017 | S 0.013 | Ni 1.40 | Cr 0.45 | |
| 熱処理 | 焼ナマシ温度 (°C) (750~800 液冷) | | 焼入温度 (°C) 800 | | 焼モドシ温度 (°C) (400~500 空冷) | | 用 途 | 丸ノコ 帯ノコ |

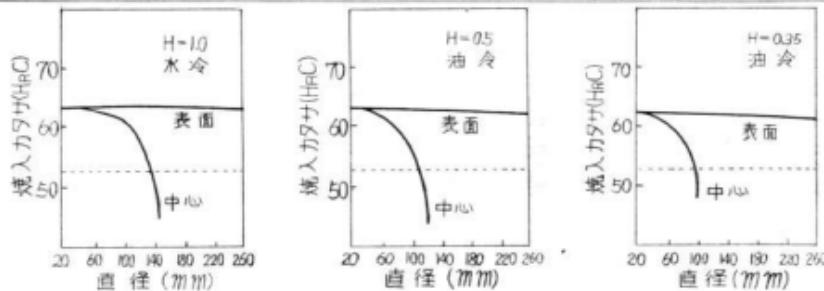


図12 合金工具鋼 D 12 種

| | | | | | | | | |
|--------|-----------------------------|-----------|------------------|------------|-----------------------------|------------|------------|-----------------|
| SKD 12 | C 1.02 | Si 0.4 | Mn 0.88 | P 0.018 | V 0.22 | Cr 5.04 | Mo 1.04 | Ni 0.23 |
| 熱処理 | 焼ナマシ温度 (°C) (850~900 液冷) | | 焼入温度 (°C) 980 | | 焼モドシ温度 (°C) (150~200 空冷) | | 用 途 | ネジ転造ローラー ゲージ |

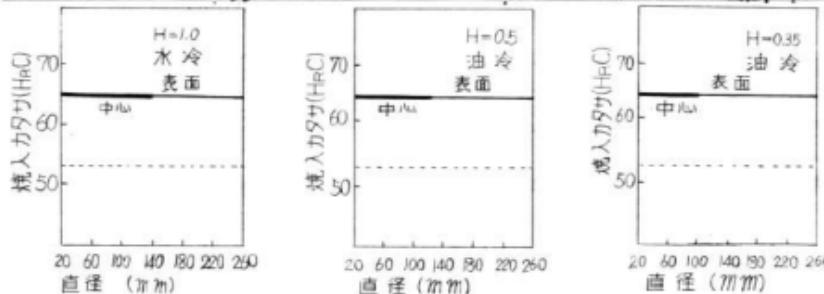


図13 合金工具鋼 T 4種

| S K T 4 | C | Si | Mn | P | S | Ni | Cr | Mo |
|---------|-------------|------|-----------|-------|-------|------|------|--------|
| | 0.52 | 0.27 | 0.71 | 0.015 | 0.009 | 0.60 | 0.80 | 0.25 |
| 熱処理 | 焼ナラン温度 (°C) | | 焼入温度 (°C) | | | — | 用 | ダイブロック |

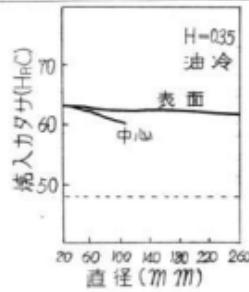
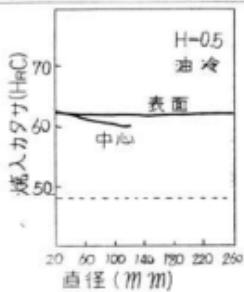
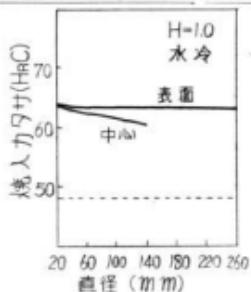


図14 合金工具鋼 T 5種

| S K T 5 | C | Si | Mn | P | S | Mo | Cr | V |
|---------|-------------|------|-----------|----------|----------|------|------|--------|
| | 0.51 | 0.32 | 0.85 | (0.030<) | (0.030<) | 0.35 | 0.35 | 0.12 |
| 熱処理 | 焼ナラシ温度 (°C) | | 焼入温度 (°C) | | | — | 用 | ダイブロック |

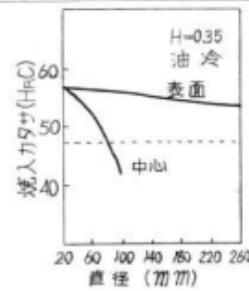
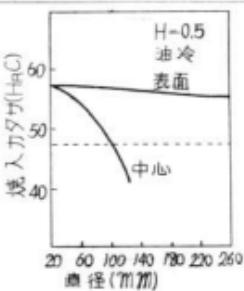
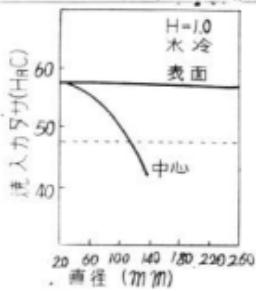


図15 クローム鋼 4種

| S C r 4 | C | Si | Mn | P | S | Cr | Ni | Cu |
|---------|-------------|------|-----------|-------|-----------|------|------|-------------------|
| | 0.40 | 0.25 | 0.84 | 0.021 | 0.010 | 1.06 | 0.13 | 0.16 |
| 熱処理 | 焼ナマシ温度 (°C) | | 焼入温度 (°C) | | 焼モドシ (°C) | | 用 | 軸類、アーム 途 弹力ボルト |

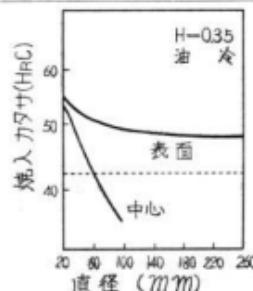
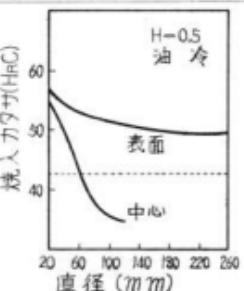
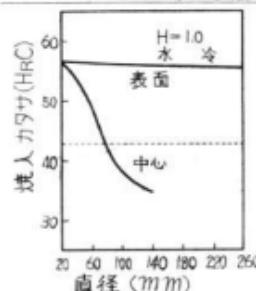


図16 ニッケルクローム鋼2種

| SNC2 | C | Si | Mn | P | S | Ni | Cr | Cu |
|------|-------------------------|------|-----------------|-------|----------------------------|------|--------------------------|------|
| | 0.31 | 0.27 | 0.49 | 0.016 | 0.021 | 2.71 | 0.79 | 0.24 |
| 熱処理 | 焼ナマシ温度(°C) (約820 炉冷) | | 焼入温度(°C) 815 | | 焼モドシ温度(°C) (550~650 空冷) | | 用 途 クランク軸 歯車、軸類 | |

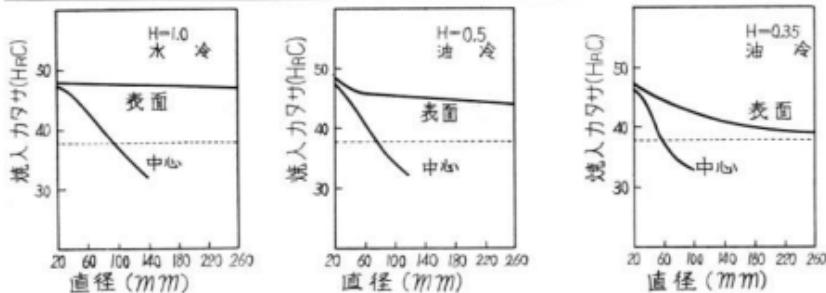


図17 クロームモリブデン鋼4種

| SCM4 | C | Si | Mn | P | Mo | Ni | Cr | Cu |
|------|-------------------------|------|-----------------|------|----------------------------|------|-----------------|------|
| | 0.42 | 0.28 | 0.77 | 0.02 | 0.21 | 0.11 | 1.04 | 0.17 |
| 熱処理 | 焼ナマシ温度(°C) (約830 炉冷) | | 焼入温度(°C) 845 | | 焼モドシ温度(°C) (580~680 空冷) | | 用 途 歯車、軸類 | |

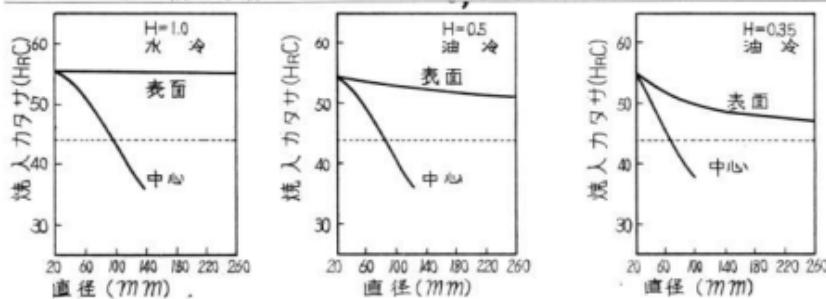
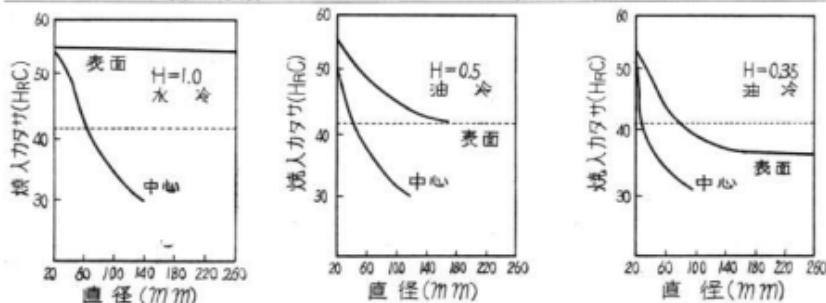


図18 ニッケルクロームモリブデン鋼6種

| SNCM6 | C | Si | Mn | P | Cu | Ni | Cr | Mo |
|-------|-------------------------|------|-----------------|-------|----------------------------|------|--------------|------|
| | 0.39 | 0.20 | 0.83 | 0.015 | 0.20 | 0.54 | 0.48 | 0.23 |
| 熱処理 | 焼ナマシ温度(°C) (約820 炉冷) | | 焼入温度(°C) 845 | | 焼モドシ温度(°C) (580~680 空冷) | | 用 途 軸類 | |



心のカタサを求めるには図3のH=1の図を使用するといい。すなわち横軸の60mmより表面のカタサHnC54、同様に中心カタサHnC40を求めることがあります。

これらの図表によりJIS規格に指定してある試験片より大きい材料を熱処理した場合の表面および中心カタサが推定できてさらに機械的性質も推定できますから設計時の材料および熱処理法の選定が適切に行なえることになります。

IV あとがき

一般に機械設計者が機械を設計をおこなう場合、使用する種々の鋼材の機械的性質の設計値としてJISに規定してある数値をそのまま使用していることが非常に多くみうけられます。本稿でのべたとおり鋼材の大きさおよび冷却条件により表面および中心部のカタサがJIS規

定値より相当異なってくることがわかり、鋼材の処理条件により鋼材の機械的性質はJIS規定値より相当異なることが想像できますので、種々な鋼材のJISの規定値をそのまま設計値として採用したり、実用上の数値として考へると設計上大きな誤りをおかすことになります。これらのことから機械設計者ならびに鋼材使用者は各種鋼材について焼入性、質量効果、焼きモドシ性能などに関する性能を十分に研究して使用目的に応じたもっとも有利な鋼材ならびに熱処理法の選定を行ない、鋼材の特性を生かして使用するよう心掛けねばなりません。

文 献

- 1) 日本工業標準調査会 JIS 機械構造用炭素鋼と構造用合金鋼 (解説付)
- 2) " JIS 工具鋼 (解説付)"

昭和40年3月26日印刷
昭和40年3月30日発行

広島県立工業試験場報告 No. 10

編集者 下 勝 秋 夫

発行者 三 宅 賴 之

広島県立工業試験場

印刷者 中 本 庚 子 郎

印刷所 中本総合印刷株式会社

広島市大洲町7丁目

発行所

広島県立工業試験場

県立公園通6丁目

電話 6438 (代表)