

呉工業試験場報告

No. 8

Mar. 1962

目次

— 報 文 —

- | | | |
|--------------------|---------------------------|----|
| 1. 大下 策 | ヤスリに関する研究 (第9報) | 1 |
| 2. 石田 節 | ヤスリの目立用タガネの耐久度について | 4 |
| 3. 石田 節・阪口正子 | 小物部品の液態浸炭について (第1、2報) | 13 |
| 4. 表前文夫・織川豊裕・石田 節 | 炭素鋼の二、三の熱処理実験 | 21 |
| 5. 加嶋正義・石田 節 | 高炭素高クロム鋼の熱処理 | 25 |
| 6. 池田哲郎・石田 節・表前文夫 | チェンソーの調査について | 27 |
| 7. 石田 節・表前文夫 | 木製用刃物の使用ならびに製作状況の調査について | 33 |
| 8. 片山義孝・国岡崇之・嵯 一雄 | 鉚鉄アーク溶接棒の試作研究 | 37 |
| 9. 嵯 一雄・国岡崇之・片山義孝 | ウェットシユ・プライマーの溶接に及ぼす影響について | 41 |
| 10. 内藤隆也・中村和清 | 合成砂の表面安定性及びほす添加物の影響 | 45 |
| 11. 村山伸一・榎本幸則 | 合成砂に関する一実験 | 48 |
| 12. 内藤隆也・原 信彦 | 水ガラスと油の併用砂に関する実験 | 51 |
| 13. 下勝秋夫・清水源麿 | メッキに関する研究 (第5報) | 57 |
| 14. 下勝秋夫 | 防錆剤に関する研究 (第14報) | 63 |
| 15. 東正十郎 | パルプ製造に関する研究 (第14報) | 68 |
| 16. 東正十郎・中本 博・河本史郎 | 松脂油化工に関する研究 (第12、13、14報) | 72 |
| 17. 東正十郎・小林桂子 | サイズ剤に関する研究 (第1報) | 82 |
| 18. 東正十郎・塚本範雄・中本 博 | 石油化学副産品化成の研究 (第1報) | 86 |
| 19. 中本 博・東正十郎 | リグニンの利用研究 (第2報) | 91 |
| — ノート — | | |
| 1. 下勝秋夫・清水源麿 | 亜鉛メッキの耐食性について | 94 |
| 2. 塚本範雄・高崎宗利・東正十郎 | 鉄鋼圧延廃油について | 98 |

広島県立呉工業試験場

(呉市公署通り6丁目)

ヤスリに関する研究(第9報)

ヤスリ切削性能試験機の改良について

機 械 科 大 下 巖

1. ま え が き

当試験場に於ては昭和27年、任々木式ヤスリ切削性能試験機を設置し、ヤスリ製造技術向上への一助として来たが、何分10年前の試作1号機でもあり、試験法の進歩に伴い、いろいろ、不備、不合理な点が見出されて来たので、切削試験の合理化、効率化のため、研究を続け、特にヤスリの切削性能に重大な影響を与える切削力の測定装置に大なる改良を加え、この度、一応完成したので、試験機として必要な特性を調べ、その大略を報告する。尚、ヤスリ試験機の詳細については「広島県立工業試験場報告」No.3(1953)を参照されたい。

2. 改良の概略

2.1 切削力測定装置の改良

従来、切削力の測定は、切削行程を糸で運動したグラフ上に、測定筋、及びブルドン管によってペン書きし、この記録されたダイヤグラム(Fig.1)の平均高さをプランメーター、計算尺によって算定し切削力としていたが、非常に計算が繁雑であり、又機構上の欠陥、即ちブルドン管の振動追従性、感度、慣性、及びテストピースの横移動等、切削力測定に際して、誤差の入り込む余地がかなりあった。ためにこれをストレインゲージによる電気的検出を採用し、メーターによる直読機構としたものである。

これはストレインゲージをブリッジに組んで検出部とし、出力を増市、弁別メーターを振らすもので、各回路に加える電圧を制御する事によって極めて容易に感度を変え得るものであり、ヤスリの切削力の如く大きな範囲で振動する力の測定に対しては非常に有利であると思われる。Fig.2に切削力測定装置ブロックダイヤグラムを示す。

Fは試験ヤスリであり、動力によって水平方向に往復する、テストピースTは切削時に直圧力重錘Wによって切削面に直角に押しつけられ、ヤスリの移動によって、ヤスリの運動方向と同じ方向の力を受ける。これがヤスリの切削力であって、この生じた切削力はEを支点としてBに働く、Bはストレインゲージブリッジで切

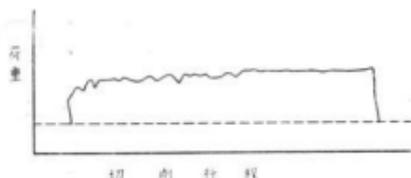


Fig. 1 ブルドン管による切削力線図

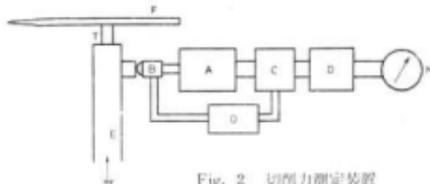


Fig. 2 切削力測定装置

力の電気的変換装置であり、Bに働いた切削力はそれに比例した電流に変えられ、その電流は真空管増市器Aによって増市される。これは1L4型真空管を3段に使用し、最初の2段はペントードに、最後を三極管に用いた。増市入力は次の交流位相弁別回路Cに導くため、降圧型変圧器を通し、整流器4ケをリング状に接続したリング変調器からさらにコンデンサー、及び抵抗結合による積分回路Dを通してメーターMに接続してある。このメーターの振れ、即ち指示値は免振器O、増市器、及び積分回路の調整によって、テストピースに加る切削力そのものを示すようにしてある。又切削試験中のテストピースの減少による切削力の補正は増市器利得の微調整により行う。尚、免振回路は1L4型真空管1本による1500 Cycleの反結合回路である。Fig.3は全体の回路図である。(電源部省略)

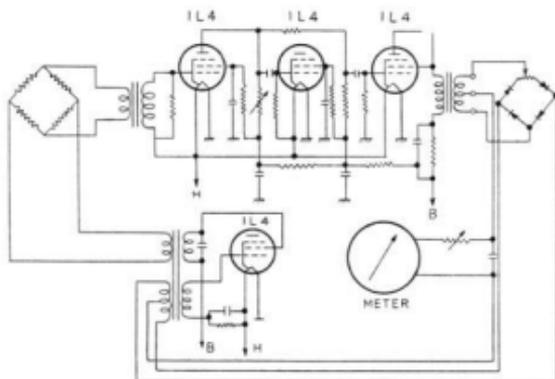


Fig. 3 電気回路図

2.2 切削時間の短縮

切削試験の能率化のため従来の切削条件と変らない範囲内で切削時間の短縮をはかった。これはブリーの径を変え、1分間25往復としたもので、又Vブリーを採用し、スリップ等による、切削速度の不揃を除き条件の均一化をはかった。

2.3 テストピースの改良

従来のテストピースは $10\phi \times 50$, SK 2, HRC 41であったため、切味良好なヤスリでは所定回数(1万回切削)のうちに何度もテストピースを取り換えねばならず、又その都度、ヤスリ取付部をも取離さねばならず、切削条件に違いが出来、切味にも影響して来るので $10\phi \times 100\text{mm}$ のテストピースを採用し、テストピース素材も1ロットから採る様にした。尚、材質及び硬度は従来通りである。

2.4 マグネットの強化、及びマグネット用電気接点の改良

引戻用マグネット強化のため200mAコイルに巻き変え、又マグネット用スイッチは従来の回転式円板スイッチから、マイクロスイッチに変え、接点部分をコンパクトにし動作の確実をはかった。

3. 切削試験機としての性能

改良点について、ヤスリ切削性能試験機としての必要な特性を次の様な実験によって調べた。

3.1 切削力測定に於る感度及び精度

ストレインゲージによる切削力測定感度及び精度を

調べるために、あらかじめ免振器、増巾器及び積分回路の調整をし、次の方法で測定した。

Fig. 4 に示すように、テストピースの先端に針金を付け、これに滑車を介して重錘受けをぶら下げ、その下端に1kgの重錘を20kgまで、順次追加して行った時のメーターの振れを読んだ。Fig. 5 に示すのがその結果である。

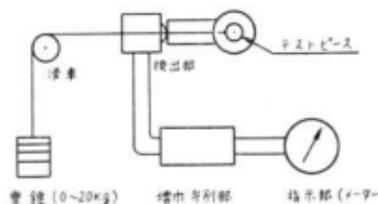


Fig. 4 精度、感度、検定法

荷重が13kg以上になると、荷重-メーター指示値の直線性が乱れてくるが、これは使用ゲージへのオーバーロードと思われ、実際の切削試験に於ける切削力の大きさは、各種サイズの油目、細目、中目、荒目を通じて、大体0.5 から8kgの範囲内にあり、使用上殆んど問題はないと思われる。

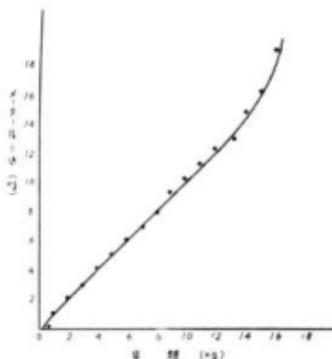


Fig. 5 荷重—メーター指示値

3.2 テストピースの移動

切削試験時に於けるテストピースの横移動は切削条件不均一の原因となり、切削力、及び切削量に大きな影響を与える。従来のブルドン管式記録に於いては、油洩れ、摩耗によるガタ等により、當時、2～5%の横移動があり切削力測定に於いて、ある程度の誤差はよぎなくされていた。電氣的測定に於けるテストピースの横移動をFig. 6に示すような方法によって測定した。

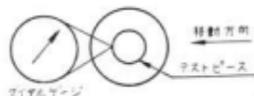


Fig. 6 テストピース横移動測定法

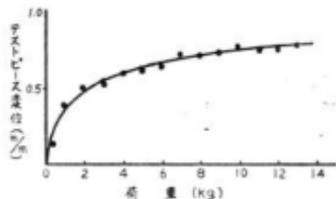


Fig. 7 変位—荷重線図

Fig. 7に示すのがその結果である。これによると荷重10kgの場合のテストピースの横動は約0.75%であり、荷重検出部の剛性は測定切削力に対して充分でありテストピースの横移動による誤差は殆んど無視出来るものと思われる。

4. む す び

改良したヤスリ切削性能試験機によって、切削試験を行った結果、試験時間にして、約30%の短縮をみ、試験結果についての信頼度も従来法に比してはるかに高かった。(別紙詳細報告)しかし、500回ごとの自動停止装置、特定数によるテストピース摩耗の自動修正回路、増中部特性の改良等、今後改良すべき点もいろいろあり、さらに研究を続けて行きたいと思う。

参 考 文 献

- 佐々木外1名 鋸の切削性能について
日本機械学会誌 50巻 第342号
- 新興通信工業株式会社編
金属細麻抵抗線計
- 茂木；電磁装置とその設計
- 丹羽；特殊回路とその応用

ヤスリの目立用タガネの耐久度について

石 田 節

(昭和36年度日本金属学会中国四国支部にて発表)

Ⅰ ま え が き

最近の工作機械の進歩にもない、機械工業界においてヤスリの使用される範囲は徐々にせまくなっているようにみゆげられ、したがってヤスリの生産価格の低下ならびに品質の向上に対しまじめに考えていかねばならない現況となっているように思われる。ヤスリの生産価格を低下させ、品質を向上させるにはいろいろと考えられる部門があるが、その一つとしてヤスリの目立用タガネの耐久力を向上させるということが考えられる。目立用タガネの耐久力を向上させると目立作業の能率を向上させるとともに二級品の数が少くなり、また深いヤスリ目の打込が可能となり目の形状もよくなりヤスリの生産価格の低下ならびに品質の向上に相当役立つものと思われる。

仁方地区ではヤスリの目立用タガネ材として高速度鋼系統の材料がおもに使用されているが、各工場では高速度鋼の基礎的な熱処理法を熟知しないで使用しているため、高速度鋼製タガネとして充分な能力を発揮させていない現況であるので筆者はさきにヤスリの目立用タガネ(高速度鋼製)の火造および熱処理などについて基礎的な取扱方について述べたが、今回はこれら基礎的な取扱いかに注意して種々に熱処理したタガネを生産工場にお願いして実用試験を行なってみた。ヤスリの目立用タガネといっても組ヤスリのように浅い目を打ち込む場合と両刃、鉄工ヤスリ、特に大きな鉄工ヤスリの荒目など深い目を打ち込む場合とはそれぞれタガネに要求される条件も異なり、各種のヤスリについての条件を求めめるのは大変であるので、その代表的なものとして両刃および鉄工ヤスリについてタガネの耐久度を調査した。

Ⅱ 両刃ヤスリについての実用試験

高速度鋼製タガネの製作工程としては普通火造一焼ナマシ一表面の黒皮取り一焼入一焼モドシという工程であるが、工場では火造一焼入、または火造一焼ナマシ(企取焼ナマシ程度の簡単な焼ナマシ)一焼入一焼モドシという省略された工程が多く使用されているので(ⅰ)火造

後焼ナマシを省略して焼入、焼モドシ処理をしたもの(ⅱ)火造後企取焼ナマシを行なったのちに焼入および焼モドシ処理をしたもの(ⅲ)火造後完全焼ナマシ、黒皮取りしたのちに焼入および焼モドシ処理をしたもの3種について耐久度試験を行なった。また高速度鋼はその名の示すごとく高速切削をする場合の刃物として考えられた材料であるので非常にもろくこのような衝撃作業に使用するには問題があるのではないかと考えられたので、高速度鋼よりも耐衝撃性のよい特殊工具鋼、第3種および第4種のタガネについても実用試験を行なってみた。

1. 実験条件

(ⅰ) タガネの材質

高速度鋼第2種 (SKH 2)

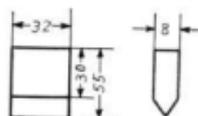
C 0.75 Cr 3.88 W 18.08 V 0.63

特殊工具鋼第3種 (SKS 3)

C 0.88 Cr 0.83 W 0.73 Mn 0.86

特殊工具鋼第4種 (SKS 4)

C 0.50 Cr 0.83 W 0.46 Mn 0.75



第1図 タガネの形状

(ⅱ) 火造加工

工場にて第1図のごとき火造を行なう。

(ⅲ) 焼ナマシ作業

電気マッフル炉を使用し裸焼ナマシ

(ⅳ) 焼入作業

加熱にはソルトバスを使用し高速度鋼製タガネはソルトバスの上部で800~900°Cで予熱後本加熱して油冷、特殊工具鋼製タガネは加熱後水冷200~250°C附近より割れを防ぐために油冷を行なった。

(5) 焼モドシ作業

高速度鋼製タガネはソルトバス、特殊工具鋼製タガネは油浴加熱を行なう。

(6) 実験に使用したタガネの製作工程

高速度鋼製タガネ

- i 火造—焼入—焼モドシ
- ii 火造—全取焼ナマシー—焼入—焼モドシ
- iii 火造—正式焼ナマシー—表面研削—
焼入—焼モドシ

特殊工具鋼製タガネ

- 火造—正式焼ナマシー—表面研削—
焼入—焼モドシ

(7) 実験方法

前項のように熱処理したタガネを使用して工場で4ヶ月ヤスリの目立てを行ないその耐久度を調査した。耐久度は目立が可能であった本数すなわちヤスリの両面の目を目立てしたものを1本としこれを基礎として定めた。しかしこの目立本数は目立作業、タガネの形状、ヤスリ鋼の球状化焼ナマシなどの差異によって各工場とも

相当の異なりがあるものと思われるので、比較の意味で従来の工場で使用しているタガネの目立本数の平均約10本を耐久度1.0とした。また耐久度の第1回、第2回のあらわしかたは熱処理の終了したタガネをといて目立てにかかりつぎのどぎにかかるまでの耐久度を第1回とし、つぎのを第2回としている。すなわち第1回—第2回の間にはタガネのどぎという工程のみで熱処理は最初に行なったままの状態である。耐久度の回数は第2、第3回のももさらに多い回数のももあるが、この回数でタガネが使用不能になったのではなく工場の都合で以後の実験をしなかったためである。なお、この工場に実際に使用しているタガネ（工場で熱処理したもの）の耐久度は0.5~1.3くらいで非常にばらつきがみうけられた。

2. 実験結果

(1) 高速度鋼製タガネ

i 火造—焼入—焼モドシ工程のタガネ

上記工程で熱処理したタガネの実用試験結果は第1表に示すとおりである。

第 1 表

試料番号	焼 入		焼 モ ド シ			焼モドシカタサ Re 刃先より2~3mmの所	耐 久 度		
	温度°C	保持時間分	温度°C	保持時間分	回数		第1回	第2回	第3回
1	1300	1.5	610	15	1	61 ~ 62	1.2	1.7	
2	"	"	"	"	2	"	1.0	1.5	
3	"	"	570	"	1	"	1.1	1.7	
4	"	"	"	"	2	"	0.9	1.3	
5	"	"	520	"	1	57 ~ 58	1.3	0.5	0.9
6	"	"	"	"	2	60 ~ 61	0.3	0.2	0.6
7	1270	"	610	"	1	"	0.2	0.6	0.9
8	"	"	"	"	2	59 ~ 60	0.2	0.4	0.6
9	"	"	570	"	1	60 ~ 61	0.6	1.1	
10	"	"	"	"	2	"	0.6	0.9	
11	"	"	520	"	1	57 ~ 58	0.7	1.0	
12	"	"	"	"	2	"	0.7	1.0	
13	1230	"	610	"	1	60 ~ 61	0.2	0.6	
14	"	"	"	"	2	55 ~ 56	0.2	0.4	0.2
15	"	"	570	"	1	60 ~ 61	1.0	1.2	1.5
16	"	"	"	"	2	59 ~ 60	0.9	1.2	
17	"	"	520	"	2	55 ~ 56	0.9	1.2	

各タガネの顕微鏡組織をみたところ焼ナマシを省略したためタガネにより先端部が火造時の過熱のため溶解して網状組織になったもの、浸炭したもの、または脱炭したものの、良好な組織をもっているものなど、種々の組織がみうけられた。耐久度に異常なばらつきが見られるのはこれら組織的な差異が大きく影響したものと想像される。このため熱処理の差異が耐久度におよぼす影響は明

確には知れないが高温での焼入の方がよいように思われるのでつぎの実験は焼入温度を1300°C、1270°Cの2種類とした。

ii 火造—歪取焼ナマシ (約800°Cで1時間加熱後炉冷)—焼入—焼モドシ、工程のタガネ

前記工程で熱処理したタガネの実用試験結果は第2表のとおりである。

第 2 表

試料番号	焼 入		焼 モ ド シ			焼モドシカタサ Re 刃先より 2~3mmの所	耐 久 度		
	温度°C	保持時間分	温度°C	保持時間分	回数		第1回	第2回	第3回
1	1300	1.5	600	10	1	61 ~ 62	1.0	0.6	
2	"	"	"	"	2	"	1.1	1.1	0.8
3	"	"	"	20	1	60 ~ 61	1.3	1.5	1.3
4	"	"	570	10	1	62 ~ 63	0.6	0.8	0.7
5	"	"	"	"	2	"	1.0	1.1	1.3
6	"	"	"	20	1	"	1.5	1.3	1.8
7	"	"	540	10	1	"	0.8	0.7	1.0
8	"	"	"	"	2	"	0.6	1.1	1.3
9	"	"	"	20	1	61 ~ 62	1.6	1.2	1.1
10	1270	"	600	10	1	60 ~ 61	1.0	0.9	0.7
11	"	"	"	"	2	"	1.2	1.3	1.0
12	"	"	"	20	1	"	1.3	1.4	1.3
13	"	"	570	10	1	62 ~ 63	0.8	0.8	
14	"	"	"	"	2	63 ~ 64	1.0	0.9	1.4
15	"	"	"	20	1	62 ~ 63	1.2	1.0	1.4
16	"	"	540	10	1	61 ~ 62	0.7		
17	"	"	"	"	2	60 ~ 61	1.4	1.6	
18	"	"	"	20	1	"	1.8		

各タガネの顕微鏡組織は歪取焼ナマシを行なったためか、火造時の過熱による網状組織はよくなっていないが、浸炭および脱炭組織は拡散および酸化のため前回の焼ナマシを焼いたものよりもいくぶん改善されている。このため耐久度も前回ほどのばらつきはなくなっている。焼入温度および焼モドシ温度の差異が耐久度におよぼす影響はこの実験でも明確でないが、焼モドシ時間は10分よりも10分を2回か20分1回の方がよいように思われた。

以上の結果によりつぎの実験は、正式な焼ナマシをしたもの、火造によって生じた浸炭、脱炭、などの異常組

織をけずり取りその後1300°Cで焼入、焼モドシ時間をずこしながらしてみた。

iii 火造—正式焼ナマシ (860~880°C 4時間、600°Cまで4時間冷却以後炉冷)—表面の異常組織研削—焼入—焼モドシ、工程のタガネ

上記工程で熱処理したタガネの実用試験結果は第3表のとおりである。

各タガネの顕微鏡組織は、表面の異常組織を相当研削したので、前回の実験よりも少なくなっているが、部分的には残っていたので表面の研削は充分行なわなければ

第 3 表

試料番号	焼 入		焼 モ ド シ			焼モドシカタサ Re 刃先より 2~3mmの所	耐 久 度		
	温度°C	保持時間分	温度°C	保持時間分	回数		第1回	第2回	第3回
1	1300	1.75	600	20	1	61 ~ 62	2.0	2.0	1.8
2	"	"	"	"	"	"	0.3	1.0	1.0
3	"	"	"	15	2	"	1.5	1.3	1.5
4	"	"	"	"	"	"	2.0	2.0	2.0
5	"	"	"	30	1	"	1.1	1.5	1.4
6	"	"	"	"	"	"	1.5	1.6	1.6
7	"	"	570	20	1	62 ~ 63	1.4	1.3	1.6
8	"	"	"	15	2	"	1.5	2.0	1.8
9	"	"	"	"	"	"	1.3	1.6	1.6
10	"	"	"	30	1	"	1.5	1.7	1.6
11	"	"	"	"	"	"	1.6	1.5	1.7

ならない。正式な焼ナマンを行っても異常組織を完全に回復させることはできないから火造作業の時、異常組織の生じないように注意しなければならない。火造作業時の注意事項は当場研究報告「ヤスリの目立用タガネの熱処理」に述べてある。耐久度については前回の実験よりもさらにばらつきは少なくなって、耐久度も上昇している。試料2の耐久度が悪かったのは火造時に生じたタガネの先端の異常組織のためである。

(2) 特殊工具鋼製タガネ

前項の高速度鋼製タガネの実験でタガネのカタサはRe60以上が必要のように思われた。SKS 3, SKS 4 を油焼入するとタガネとして必要なカタサまででないの

で水焼入法を採用した。水焼入のみを行なうと鋭角をもっているタガネの形では先端のみが特に急冷されて焼割れを生じるおそれがあるので、タガネを焼入してマルテン化の始まる 200°C 附近まで冷却し、たまたちに油の中に入れて冷却し焼割れを防止した。特殊工具鋼の焼入法は高速度鋼の油冷のみの場合よりすこし熟練が必要となる。

実験に使用したタガネの火造は工場にお願いし、火造後の熱処理は当試験場で行った。焼ナマンは 780~800°C で2時間加熱し 800°C から 600°C まで約4時間かけて冷却した。

第4表に実用試験の結果を示す。同表によると、焼入

第 4 表

試料番号	材 質	焼 入		焼 モ ド シ		焼モドシカタサ Re 刃先より 2~3mmの所	耐 久 度	
		温度°C	時間分	温度°C	時間分		第1回	第2回
1	SKS 3	800	2	焼モドシ	なし	63	0.1	0.05
2	"	"	"	100	30	62	1.0	1.1
3	"	"	"	130	15	61.5	1.2	1.3
4	"	"	"	150	"	"	"	"
5	SKS 4	820	"	焼モドシ	なし	"	1.0	0.05
6	"	"	"	100	30	60	0.5	0.6
7	"	"	"	130	15	60	1.3	1.0
8	"	"	"	150	"	59.5	"	"

のままもしくは100°C程度の焼モドシでは刃先がたたく目立作業中に欠けて実際に使用に耐える耐久力はないが、130°C～150°Cで焼もどすと、カタサはいくぶん低下するが耐久度はよくなることが知れた。この値は現在各工場で使用している高速度鋼製タガネの耐久度とはほぼ同じであるが完全な熱処理したものにくらべて耐久度は劣っている。

3. 考 察

(i) 高速度鋼製タガネ

ⅰ タガネの製作工程では、火造—完全焼ナマシン—表面の黒皮取り—焼入—焼モドシ、工程のタガネの耐久度は現在工場で使用しているタガネ（熱処理工程の不完全なもの）の約1.5～2倍となり各タガネの耐久度のむらも少なくてよい。

ⅱ 焼入温度は高い方が耐久度はよいようである。

ⅲ 焼モドシは570～600°Cで20～30分の方が耐久度はよいようである。

ⅳ 火造時に生じた高速度鋼の異常組織は完全焼ナマシンを行っても回復することはできないから、できるだけ異常組織を生じさせないように火造温度を厳守すること。また焼入前にタガネの表面の異常組織は充分取り去らねばならない。

ⅴ 焼入、焼モドシ処理をした高速度鋼製タガネを成形研磨するとき、もし刃先の温度が200～400°Cになってもカタサは低下しないからタガネとして使用できる。

(ii) 特殊工具鋼製タガネ

ⅰ SKS 3およびSKS 4の鋼種の差は耐久度に対しあまり影響を示していない。

ⅱ 焼入温度は800～820°C、焼モドシは130～150°Cで15分間処理したタガネの耐久度は現在工場で使用している高速度鋼製タガネ（熱処理工程は不完全なもの）の耐久度と同等以上で、しかもばらつきは少ない。

ⅲ これらの鋼種のタガネを熱処理するには水冷を使用せねばならないので、このとき割れを生じさせないようにするには相当の熟練を必要とする。

ⅳ 特殊工具鋼製タガネを研磨するとき刃先の温度が

300°C以上になるとカタサが低下してタガネとして使用できなくなるので、この点を充分注意する必要がある。

II 鉄工ヤスリについての実用試験

一般に鉄工ヤスリの目は両刃ヤスリの目に比較して深く大きいので鉄工ヤスリの目立は両刃ヤスリの目立より強力な目立機を使用しタガネを強力に打込まなければならない。

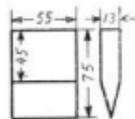
このため鉄工ヤスリ用目立タガネは両刃ヤスリ用タガネよりさらに大きく強靱なものを要求されるので、前実験で求めた両刃ヤスリ用タガネの熱処理法といさか差異を生ずるのではないかと考えられるので、鉄工ヤスリ用タガネについても前項と同じような実用試験を行なった。

1. タガネの材料

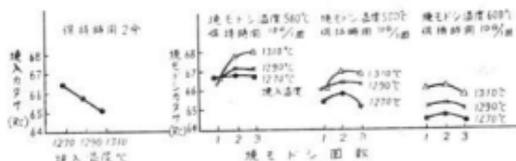
両刃ヤスリ用タガネの実用試験では高速度鋼第2種を使用した。鉄工ヤスリ用タガネは形状が両刃ヤスリ用にくらべて大きく、刃先の研磨のとき刃先の温度が上昇する可能性が多いので刃先温度が上昇してもカタサの低下しない焼モドシ抵抗性の大きいつぎに示すような成分の高速度鋼第3種をタガネ材料として使用した。

C	Cr	W	V	Co
0.91	4.13	17.57	1.17	4.95

この材料の焼入、焼モドシについてはさきに筆者が実験しているが、この報告書より焼入、焼モドシカタサの関係を表すと第3図のとおりである。前記材料を火造および完全焼ナマシンしたものに対しソルトバスを使用して種々熱処理し、つぎのような実用試験を行なった。



第2図 タガネの形状



第3図 熱処理条件とカタサの関係

2. 実験結果

(1) 第1回実験

この実験では大造、完全焼ナマシを行なった黒皮をもったままの鉄工ヤスリ用タガネを両刃ヤスリ用タガネを熱処理したと同様に予熱を 1250~1300°C のソルトバスの上部で行なったのち、所定の温度のソルトバスに2分間保持して油冷を行なった。各タガネの焼入条件は第5表のとおりである。

第 5 表

焼入温度 °C	タガネの番号											
1300	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1290												
1275	13	14	15									

×印のタガネは焼入作業によって刃先に割れが入り、実験には使用できなかった。これはタガネの表面に黒皮をもっていたためか、または両刃ヤスリ用ではこの程度の子熱でよかったが、鉄工ヤスリ用タガネは両刃ヤ

スリ用に比較して大きいので予熱が充分でなかったためか、焼入温度が高すぎたためではないかと考えられる。

つぎに使用可能と思われるタガネを第6表のような条件で焼モドシを30分行なった。

第 6 表

焼モドシ温度 °C	焼入温度 °C		
	1300	1290	1275
550	1		13
570	3	11	14
590	4		15

前記のように熱処理したタガネを使用して 10°ヤスリ中目の上目を打ちタガネの耐久度を調査した結果を第7表に示す。耐久度のあらわし方は両刃ヤスリの場合と同様に行なった。この結果では焼入温度は 1275°C、焼モドシ温度550°Cのものがよいように思われる。

(2) 第2回実験

第 7 表

タガネの番号	°C		耐久度						
	焼入温度	焼モドシ温度	第1回	第2回	第3回	第4回	第5回	第6回	第7回
1	1300	550	1回の使用で刃先が小さく折れ、以後実験不能						
3	〃	570	〃						
4	〃	590	〃						
11	1290	570	0.3	0.4	0.5	0.5	0.4		
13	1275	550	2.2	2.6	1.7	1.6	1.5	1.4	1.3
14	〃	570	1.0	1.0	1.0	1.2	1.0		
15	〃	590	0.8	0.9	0.8	0.6	0.8		

第1回実験では黒皮をつけたままタガネを小さい両刃ヤスリ用タガネの熱処理の場合と同様にソルトバスの上部で予備加熱をしたためか焼入作業時にタガネの刃先に焼割れを生じたので、今回は焼ナマシ後のタガネの表面の黒皮を充分研削してとりのぞき、タガネの刃先をさちんと鋭角に仕上げコークス研にて約 800~900°C に充分予熱を行なって 1260~1300°C のソルトバス中に入れ、その温度に2分間保持して油焼入を行なった。各タガネの焼入条件は第8表に示すとおりである。

×印のタガネは焼入作業時に刃先に割れを生じて実用試験には使用できなかった。しかし3のタガネは刃先に

0.2~0.3mmの割れを生じていたので、注意して研削しこの割れをとりのぞいて実験に使用した。1300°C 以上焼入温度ではほとんどのタガネに焼割れを生じているの

第 8 表

焼入温度 °C	タガネの番号											
1260	1	2	3	4								
1290	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14		
1300	15	16	17	18								
1320	19	20										

で(両刃ヤスリ用タガネではタガネが小さいためか焼割れは生じなかった)鉄工ヤスリ用タガネはタガネが大きいので高温でやきを入れるのはまずいと思われる。また1260~1280°Cでもごくすこし焼割れの入ったものがあるが、これはタガネの刃先を鋭角に仕上げたことが原因したのではないかと思われる。

つぎに使用可能と思われるタガネを第9表のような条件で焼モドシを30分行った。

第 9 表

焼入温度°C	1260	1280	1300
焼モドシ温度°C			
5 5 0	1, 3	5, 6, 7	16,
5 8 0	2,	8, 9, 13	
6 1 0	4,	10, 11, 14	

前記のように熱処理したタガネを使用し耐久度を調査した。

実験の対象のヤスリの種類は同一のものをすべきであるが、実験を工場の実生産をかねて行なったので実験結果は第10表のとおり種々のヤスリについての耐久度をだした。

同表より便宜上 10°ヤスリ、中目、上目の耐久度を見るに熱処理条件によりその耐久度には差はみうけられないが、焼入温度は1260°C、焼モドシ温度は550°Cのごとく低めの方が耐久度はややよいように思われる。

③ 第3回実験

第1回、第2回の実験結果より今回の実験では、火造、完全焼ナマシ後のタガネの黒皮を十分に研削してのぞき、前回の実験のごとくタガネの刃先を鋭角とせず、約1mmの丸みを刃先につけ、予備加熱は800~900°Cまで充分に行ない、焼割れを防止するため焼入温度は低めとした。今回は種々注意したため焼入作業後刃先に割れを生じたタガネは皆無であった。各タガネの熱処理条件を第11表に示す。焼入温度保持時間2分、焼モドシ温度保持時間30分とした。

第 10 表

タガネの番号	焼入温度 °C	焼モドシ温度 °C	耐 久 度
1	1260	550	10°平, 中目, 上目 10°半丸, 平面下 10°平, 中目, 上目 3.2, 2.4, 2.2 3.0, 3.5, 3.6 2.0, 2.3, 1.0, 1.5, 2.2, 2.0, 1.5, 1.0, 1.3
3	"	"	10°半丸, 平面, 上目 12°平, 細目, 上目 2.2, 1.7, 1.8 1.3, 1.3, 1.3, 1.0, 1.2, 1.4, 1.2, 1.4, 1.3, 1.3
2	"	580	10°平, 中目, 上目 2.3, 1.5, 1.5, 2.3, 2.1, 2.6, 1.6
4	"	610	10°平, 細目, 下目 10°半丸, 荒目, 下目, 平 10°半丸, 荒目, 下目, 平 1.8, 1.7 3.5, 3.5, 3.0 2.5, 2.5, 3.0, 2.0
5	1280	550	10°平, 中目, 上目 12°角, 下目 1.2, 1.1, 1.5, 1.8, 2.0, 2.0 1.0, 1.1, 1.2, 1.2, 1.1
6	"	"	10°平, 中目, 下目 2.2, 2.3, 1.9, 3.5, 3.0
7	"	"	10°半丸, 平面, 中目, 下目 10°半丸, 平面, 中目, 上目 3.7, 3.5, 4.1, 3.9, 5.0 2.9, 2.3, 2.8, 2.1
8	"	580	10°平, 中目, 上目 1.1, 1.5, 2.0, 1.7, 2.7, 2.2, 2.2, 2.7
9	"	"	14°平, 油目, 下目 10°平, 中目, 下目 8°平, 荒目, 下目 1.1, 1.5, 1.4 3.0, 2.7 4.5, 1.4, 3.8, 4.0
13	"	"	8°平, 細目, 上目 4.5, 1.3, 0.5, 0.8
10	"	610	10°平, 中目, 上目 1.4, 2.1, 3.3, 1.2
11	"	"	12°平, 細目, 下目 1.6, 2.0, 1.5
14	"	"	10°平, 中目, 上目 1.0, 0.9, 1.3, 1.9, 2.6
16	1300	580	10°平, 中目, 下目 2.0, 2.3, 1.5

第 11 表

焼入温度°C	1260	1245
焼モドシ温度°C		
5 5 0	1, 2, 3, 4, 5	13
5 8 0	6, 7, 8, 9	14
6 1 0	10, 11, 12	15

上記条件のタガネを使用して工場で実生産をかかわり耐久度を調査した。その結果を第12表に示す。

実験のヤスリの種類が多様である、同表より耐久度を比較するのはあまり感心しないが、だいたいにおいて焼入温度1260°C、焼モドシ温度550~580°Cのものが耐久度はよいようにみうけられる。

(4) 考 察

i 鉄工ヤスリ用タガネは両刃ヤスリ用タガネにく

第 12 表

タガネの番号	焼入温度 °C	焼モドシ温度 °C	耐 久 度		
1	1260	550	8 ^号 平, 単目(深目) 0.6, 0.7, 1.0, 1.0	8 ^号 平, 細目, 上目 1.4, 1.0	8 ^号 平丸, 平, 荒目, 上目 3.1, 2.1
2	"	"	8 ^号 平丸, 平面, 中目, 下目 2.7, 3.4, 3.5, 1.8, 2.2, 2.5		8 ^号 平丸, 平, 中目, 上目 2.8, 2.6, 2.4, 1.7
3	"	"	10 ^号 平, 中目, 上目 4.2, 4.7, 2.2, 2.8, 2.5, 1.4, 4.6, 3.2		8 ^号 平, 細目, 下目 4.1, 3.9, 0.8, 1.7, 1.5, 1.3
4	"	"	8 ^号 平, 荒目, 下目 1.7, 2.6, 2.0, 2.2		8 ^号 平, 荒目, 上目 1.9, 1.2, 1.5, 1.8, 2.0, 1.5, 2.0
5	"	"	8 ^号 平, 荒目, 上目 2.0, 2.8, 2.2, 2.5		
6	"	580	8 ^号 平丸, 平面, 荒目, 下目 2.8, 2.0		8 ^号 平丸, 平面, 荒目, 上目 1.1, 1.2, 1.2, 1.0
7	"	"	10 ^号 平, 中目, 下目 2.5, 2.2, 3.0, 2.4, 1.7, 2.2, 2.0		
8	"	"	10 ^号 平, 荒目, 下目 2.7, 3.5		10 ^号 平, 荒目, 上目 1.6, 2.8, 1.7
9	"	"	6 ^号 平, 中目, 下目 2.0, 2.2, 2.5, 2.5		6 ^号 平, 中目, 上目 2.1, 2.2, 2.0, 1.7, 1.4
10	"	610	10 ^号 平, 中目, 下目 1.8, 2.0, 1.5, 1.0, 2.0		10 ^号 平, 中目, 上目 1.5, 2.5, 1.6, 0.7, 0.8, 1.0
11	"	"	6 ^号 平, 中目, 下目 2.0, 2.0, 2.0, 2.0, 2.0		6 ^号 平, 中目, 上目 1.5, 1.0, 1.5, 2.5, 2.5, 2.2, 1.8
12	"	"	10 ^号 平, 中目, 下目 2.4, 3.0, 1.5, 2.0, 2.2		10 ^号 平, 中目, 上目 1.5, 0.7, 2.0, 0.6, 1.6, 2.0, 1.6
13	1245	550	10 ^号 平, 中目, 上目 0.8, 1.0, 2.7, 2.5, 2.5	14 ^号 平, 油目, 下目 1.8, 1.8, 1.3, 1.5	12 ^号 平, 細目, 下目 1.8, 1.9, 1.8
14	"	580	10 ^号 平丸, 平面, 荒目, 下目 3.2, 3.0, 3.2, 1.4, 1.6		
15	"	610	10 ^号 平, 中目, 下目 1.8, 2.0		10 ^号 平, 中目, 上目 1.8, 2.0

らべて大きいので、焼入前の 800~900°C の予備加熱を充分行ない、火通および焼ナマシ時の異常組織を含む黒皮を充分とりさり、タガネの刃先は鋭角にするより 1mm くらいの丸みをつけて先止するとタガネに焼割れを生ずるおそれが多くなる。

ii 焼入温度を1300°C以上にするるとタガネの形状よりして焼割れを生ずるおそれがある。

iii 鉄工ヤスリ用タガネの熱処理としては1260~1280°Cの焼入温度で焼モドシ温度は550°C前後が耐久度が

よいと思われる。

IV あとがき

本実験はヤスリ生産工程中重要な部門の一つである。ヤスリの目立作業に使用する目立用タガネの耐久力を向上させる目的で、両刃ヤスリ用、鉄工ヤスリ用タガネに種々な製作工程ならびに熱処理を行ない、これらのタガネを生産工場の協力を得て実際に目立て作業に使用してその耐久度におよぼす種々の原因を調査した。その結果

まつぎに述べる。

1. 高速度鋼製タガネ

(1) タガネの製作工程

タガネの製作工程としては火造—焼ナマシ—表面黒皮の削除—焼入—焼モドシの工程を行なった場合が耐久度をもっともよい。

(2) タガネの火造

火造時に生じたタガネの刃先の溶解、酸化、脱炭および浸炭などの異常組織は焼ナマシにより回復できないので火造作業は特に入念に行なうこと。このような異常組織があるとタガネの耐久力は低下するとともに焼入時に焼割れを生ずるおそれがある。

(3) タガネの焼ナマシ

火造時の加工歪を焼ナマシにより完全に除去してないと焼割れの原因となる。また焼入作業前に火造ならびに焼ナマシによって生じたタガネの黒皮は充分にとりのぞき、特に鉄工ヤスリ用タガネの刃先は1mmくらいの丸味をもって先止めすると焼割れが生じにくくなる。

(4) タガネの焼入

タガネの焼入加熱前の予備加熱作業は鉄工ヤスリ用タガネのように形状が大きくなる程、ゆくりと温度をあげ充分子熱を行なわないと焼割れの原因となる。焼入温度としては、両刃ヤスリ用タガネのように小さなものは1300°C附近の高温焼入をしても刃先に焼割れを生じないで耐久度もよいが、鉄工ヤスリ用タガネは1300°C附近の高温では焼割れを生じやすいので1260°C前後の焼入温度がよいように思われる。

(5) タガネの焼モドシ

高速度鋼製タガネに焼モドシ処理を行なわないとタガネを研磨するとき刃先の温度が300~400°Cになると刃先のかたさがひくくなるし、またタガネの衝撃値をあげるためにタガネには必ず焼モドシ処理を行なわなければならない。焼モドシの温度は両刃ヤスリ用タガネの

ように焼入温度が高い場合は600°C前後でもよいが、鉄工ヤスリ用タガネは焼入温度が低めなので焼モドシ温度は560°C前後が耐久度はよいようであった。焼モドシの時間は30分以上がよく高速度鋼第3種以上の材料では2回以上焼モドシをくりかえすのがよい。この実験結果によると完全に熱処理をしたタガネの耐久度は、従来工場で使用しているタガネの耐久度にくらべて2~3倍となった。

2. 特殊工具鋼タガネ

高速度鋼よりも耐衝撃値のよい特殊工具鋼第3種および第4種のタガネについて実用試験を行なった。その結果、焼入温度800~820°C、焼モドシ温度130~150°Cで処理したタガネの耐久度は、現在工場で使用している高速度鋼製タガネ（製作工程不完全なもの）とほぼ同等でばらつきはあまりなかった。しかし、これらのタガネの焼入は200°C附近まで水冷したのちだちに油冷しなれば焼割れの入るおそれがあり、その熱処理にはある程度の熟練を必要とする。またこれら特殊工具鋼製タガネを成形研磨する場合、刃先の温度が200°C以上に加熱されるとカタサが低下してタガネとして使用できなくなるので、タガネの成形研磨には刃先の温度が高くないようところがければならない。これらの理由から特殊工具鋼製タガネよりも高速度鋼製タガネの使用の方がよいと思われる。

以上のように高速度鋼製ならびに特殊工具鋼製タガネを使用して、両刃ヤスリおよび鉄工ヤスリについてその耐久力に影響する種々の因子を調査したが、本研究結果により、各工場で日立用タガネの製作に対し参考となる点があれば筆者の幸とするところである。

終りにのぞみ本研究の実用試験に関して生産上多大の支障を意とせず協力をおされなかった愛万製作株式会社ならびに山陽炉工作所に対し深くお礼申し上げます。

小物部品の液態浸炭について (第1報)

石 田 節
坂 口 正 子

(広島県総合技術委員会にて発表)

【 ま え が き 】

鉄鋼製品では表面カタサを高くして品物の耐摩耗性を望むとともに内部の強靱性を要求するような作業が非常に多い。このような要求をみたす一方法として低炭素鋼材の表面に炭素を投入させる浸炭法が一般に採用されている。この浸炭法には (i) 固態浸炭法 (ii) 気態浸炭法 (iii) 液態浸炭法があり、一般に多く使用されているのは木炭に炭酸バリウムおよび炭酸ソーダなどを加えた固態浸炭法である。気態浸炭法は装置ならびに作業管理の関係上中小工場では、ほとんど採用されていない。液態浸炭法は NaCN を主剤としこれに BaCl₂ または Na₂CO₃ などを加え鉄製容器の中に入れ 800~950°C の温度で液状にしこの中に浸炭したい部品を浸漬して浸炭する法で中小工場においても簡単に採用できる方法である。液態浸炭法は従来一般に使用されている固態浸炭法にくらべてつぎのような利点がある。

- (1) 浸炭効果にむらがなく強力でである。
- (2) 迅速で均一な加熱により歪が小さい。
- (3) 作業温度が正確に保たれる。
- (4) 温度により浸炭処理 (800~950°C) を窒化処理 (500~600°C) に区別することができる。
- (5) 処理品の表面は清潔である。
- (6) ごく小さな部品が均一多量に処理できる。
- (7) 処理の操作が品物によっては非常に経済的である。

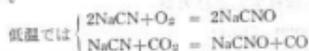
しかし、一方欠点としては浸炭剤を鉄製容器中に溶解して使用するため、液の蒸発のため、消耗ならびに浸炭力の老化を生じため、長時間を要する浸炭作業または大部品の浸炭には問題を生ずることがある。また機が NaCN などの劇薬を主剤とするため浸炭剤の保管に注意を要する。

以上の点を総合して考えると液態浸炭法は小物部品に特に有利であるように思われるので小物部品に対して浸炭を行ない、温度および時間ならびに部品の大きさや浸

炭効果との関係調べてみた。

【 液態浸炭の理論 】

NaCN を主剤とした液態浸炭剤では NaCN が大気中の酸素または水分などと反応し、その際に生ずる発生機の二酸化炭素 (CO) および窒素 (N) により、前者は 750°C 以上で浸炭を、後者は 500~750°C で窒化作用を行なう。その作用の機構はつぎのごとくいわれている¹⁾。



鋼材を浸炭処理するとき高温では青酸塩 (NaCNO) はつぎのように分解して CO または N を生成する。



比較的低温の場合すなわち窒化を主体とするときは、



以上のごとき機構であるといわれているので、浸炭作業と窒化作業とは明確に区別することができる。

【 液態浸炭剤 】

現在使用されている液態浸炭剤は、NaCN を主剤として浸炭性、促進力、耐久性を向上させるため BaCl₂ 液の流動性を増加させるため Na₂CO₃ などが加えられていて、このほか CaCN₂, CaCl₂, KCl, MgCl₂, C₂ などが各液態浸炭剤のメーカーによりいろいろ加えられていて、液態浸炭剤の組成はいずれも NaCN を主体として各メーカーとも大同小異であるので、この実験では A 社の液態浸炭剤 (使用温度 800~950°C) を使用した。

【 実験方法 】

液態浸炭を行なう場合、浸炭時間および温度の浸炭の深さに対する影響については、一般には定量的に考えられるが特に小物部品の場合にはすこし変わってくると思われるので、5mmφ, 3mmφ, 0.65mmφ, 0.3mmφ の丸材および 13.5° の頂角をもつ楔型部品について実験を行

なった。実験に使用した材質は 5mmφ 以外のものは炭素量0.1%以下のもの、5mmφ のものは0.08% C, 0.29% Si, 0.42% Mn, 0.014% P, 0.019% S のものを使用した。浸炭の方法は前記の液態浸炭剤を黒鉛ルツボ中に溶解しその中に各試料を第1表のごとき条件で浸炭後空冷しその浸炭深さを顕微鏡にて測定した。また 13.5°の鋭角をもつ部品のみを780°Cにて1分間加熱後水冷して焼入カタサを測定した。

第 1 表

試 料	処理温度 °C	処理時間 分
5 mm φ	800, 850, 900	30, 60, 90, 120
3 mm φ	900	15, 30, 60, 90
0.65mmφ	800, 850, 900	5, 10, 15
0.3 mmφ	900	0.5, 1, 2, 3
頂角13.5°の楔型	900	30, 60, 90, 120

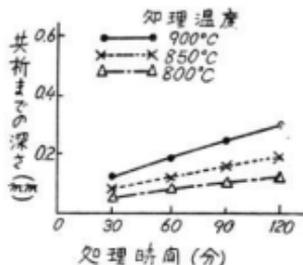
V 実験結果および考察

1. 5mmφの試料

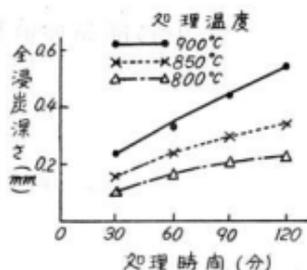
前記実験条件で浸炭を行なった試料の断面を顕微鏡で検査し、全浸炭深さと共析(0.8Cくらいの炭素量)までの深さを測定した。浸炭の状況は試料の外表面から中に向って均一に入っている。

第1図は全浸炭深さ、第2図は共析までの深さを示す。両図より900°Cがもっとも浸炭深さおよび共析までの深さは深く、硬化層を確実に0.3mmくらいにするためには900°Cで2時間が必要となるが、全表面から均一に浸炭するので900°Cで1時間もすれば0.2mmくらいの硬化層をえられ表面硬化の目的は達せられると考えられる。

第 1 図



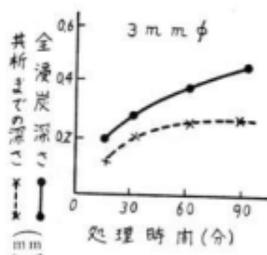
第 2 図



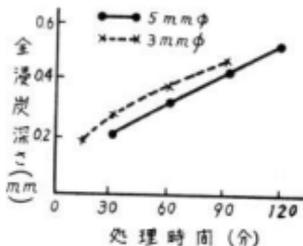
2. 3mmφの試料

第3図は3mmφの試料を900°Cで浸炭した場合の浸炭深さおよび共析までの深さを示す。同図によると0.2mm くらい硬化層は30分くらいでえられることがしれる。第4図は900°Cで処理した5mmφと3mmφの全浸炭深さの比較でこれによると試料が小さいほうが同一温度および時間では深く浸炭されることがしれる。

第 3 図



第 4 図

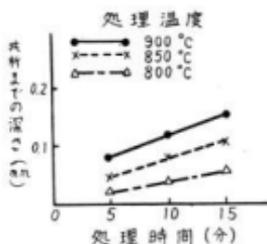


3. 0.65mmφの試料

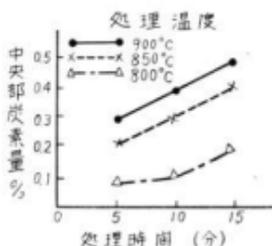
第5図は0.65mmφの試料の900°C、850°Cで5～15分間浸炭した場合の共析までの深さを示してある。この場合850°C以上の処理温度では試料の中央部の炭素量が多くなっているため全浸炭深さをあらわすことができないので試料の中心部の炭素量を検出しこれを第6図に示した。

同図によると0.65mmφの試料では900°Cで15分間浸炭すればいちおう中心まで焼が入ることが想像できる。

第5図



第6図



4. 0.3mmの試料

0.3mmの試料を900°Cで0.5、1、2、3分間浸炭した結果を第2表に示す。

0.3mmφの試料では試料が小さく破り取り出して空冷しても試料の表面に焼が入り共析までの深さが測定しにくかったので中央部の炭素量を示した。この表から0.5分以上の処理時間で試料の表面は硬化することがしれるとともに試料の径が小さくなるほど浸炭はらくに行なわれるように思われる。

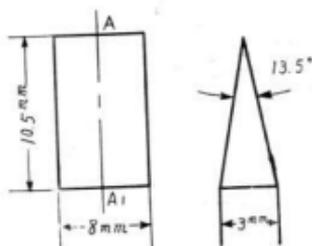
第2表

処理時間	中心部の炭素量
0.5	0.35 ~ 0.4
1	0.55 ~ 0.6
2	共析以上
3	"

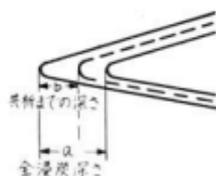
5. 13.5°の頂角をもつ楔型の試料

前項までは丸材について実験を行なったが本項では第7図に示すような頂角13.5°の楔型(三角形)断面をもつ試料について実験を行なった。

第7図



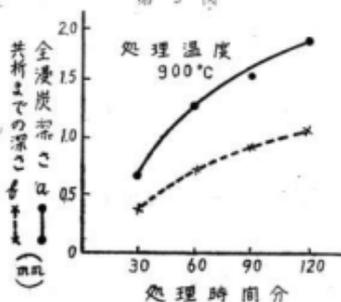
第8図



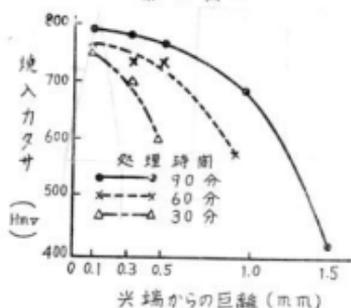
この試料を900°Cで、30、60、90、120分間液態浸炭をおこないA-A'断面にて浸炭状況を調査し、浸炭深さは第8図のごとく測定し、その浸炭深さと時間の関係を第9図に示す。同図によりしれるように尖端部は試料の両面から浸炭されるため尖端からの深さは丸材に比し相当大きくなっている。

つぎにこれら30、60、90分間浸炭した試料をソルトバスにて780°Cに1分間加熱保持後10°Cの水中に焼入れし、その時のカタサを第10図に示す。

第 9 図



第 10 図



同図の先端からの距離とは試料の先端を通る中心線の先端から測定した寸法でカタサは浸炭時間が長い程先端部のカタサは高く、内部にゆくにしたがってカタサは低下している。

Ⅱ あとがき

液態浸炭作業は、浸炭剤を溶解する関係上容器および加熱法などが問題となるが小物に対しては非常に有利であると思われるので、特に小物の試料に対して液態浸炭実験を行ないその状況を調べてみた。この実験では浸炭にいちばん有効な温度は 900°C であったが、浸炭温度をさらに高くすることは浸炭効果をいっそうたかめると考えられるが、処理温度が高くなると試料の組織があらくなることも浸炭剤の老化が激しくなるので小物部品では 900°C までの温度が適当であると思われる。また浸炭の深さと時間の関係は試料の大きさによりこととなり試料が小さい程その効果は大となっている。つぎに浸炭の均一性では、固態浸炭法ではときに表面からの浸炭状況が不均一の場合が見受けられるのが、液態浸炭の場合は表面より内部に向かって均一に浸炭している。表面の侵入カタサはマイクロピカースカタサで 750°C 以上には短時間の処理でなると推察できる。

この実験の結果により特に小物部品の浸炭には液態浸炭法が有利であることがしれた。

参考文献

- 1) J. DRUCHER & HENGLEIN; Z. Phys. Chem. 437(1931)

小物部品の液態浸炭について (第2報)

石 田 節
阪 口 正 子

I ま え が き

鉄鋼部品の表面カタサを上げさせるには工業的にいろいろな方法が採用されていてその方法の一つに浸炭硬化法がある。この処理の一つである液態浸炭法について筆者らは、さきに市販の液態浸炭剤を使用して小物部品について、2, 3 実験を行ない、小物部品の浸炭処理には液態浸炭法が、中小工場においては作業士ならびに効果の点から有利であることを示した¹⁾。今回は當場でいろいろ組成のことになった液態浸炭剤を製作し、これらの浸炭剤を使用して前回と同様な実験を行ない、浸炭剤の浸炭効果の強弱、老化の状況および作業性について調査し、市販の液態浸炭剤と比較した。

II 液態浸炭剤の組成および作業性

液態浸炭剤の組成は普通 NaCN (シアン化ナトリウム) を主剤としてこれに浸炭効果の強化、および老化防止ならびに浸炭剤に流動性を加えるため、NaCl, BaCl₂, KCl, CaCl₂, BaCO₃, Na₂CO₃, CaC₂, CaCN₂などを添加している。小川氏の研究では Ba 塩の添加は浸炭性を特に促進すると発表されている²⁾。この実験で配合した浸炭剤は第 1 表に示すように 10~50% の NaCN に浸炭力を促進させるため 20~50% の BaCl₂ (塩化バリウム) および 30~50% の BaCO₃ (炭酸バリウム) を加え浸炭剤の使用時の流動性をよくするため 20~30% の NaCl (食塩) および 20~30% の Na₂CO₃ (炭酸ナトリウム) を配合したものをを使用した。これら浸炭剤のうち A 剤を前回の実験と同様に市販の黒鉛ルツボ (粘土ルツボ) で溶解したところ、浸炭剤中の NaCN が粘土ルツボの Al₂O₃+SiO₂ を侵食し黒鉛ルツボの消耗がはげしく実験に使用できない状態であった。前回の市販浸炭剤では NaCN のパーセントが A 剤より少ないので使用できたものと思われる。このため今回の実験は 900°C で 4 時間程内面を浸炭した軟鉄製ルツボを使用した。このルツボ中に前記浸炭剤を溶解して 900°C における液の粘度および作業性をみたところ A および B 剤は作業温度で液の粘性悪くまた熔を相当生じ品物を入れるとわき上る傾向があ

り作業上や、困難を感じた。C, D, E, F 剤の液の粘性はよく作業性もよいように思われた。市販の液態浸炭剤はちょうど A, B 剤と C 剤の中間位の粘性および作業性をもっているように感じられた。

第 1 表

液 浸 炭 剤	組 成			%	
	NaCN	BaCl ₂	BaCO ₃	NaCl	Na ₂ CO ₃
A	50	—	50	—	—
B	50	50	—	—	—
C	50	—	30	20	—
D	40	20	—	20	20
E	25	25	—	25	25
F	10	30	—	30	30

III 実験方法

1. 実験試料

- (1) 5mmφ × 10mm 材
C Si Mn P S
0.08 0.29 0.42 0.014 0.019
- (2) 0.65mmφ × 20mm 材
C
0.01以下

2. 浸炭時間および温度

第 2 表

試 料	処理温度 °C	処理時間 →
5mmφ	900	30, 60, 90, 120
0.65mmφ	900	5, 10, 15

試料の処理は 5mmφ の材料では最初 4 個の試料を同時に浸炭浴中に浸漬し 30 分経過ごとに 1 個取り出して、処理時間 30, 60, 90, 120 分の試料を処理した。0.65mmφ の試料も 3 個を同時に浸漬し 5 分ごとに 1 個あて取り出

し、5、10、15分の処理とした。

3. 浸炭剤の容器

前実験では市販の汎用ルツボを使用したが高熱の浸炭剤では問題があったので、あらかじめ900°Cで4時間内面を浸炭した軟鉄製のルツボを使用した。

4. 浸炭剤の量

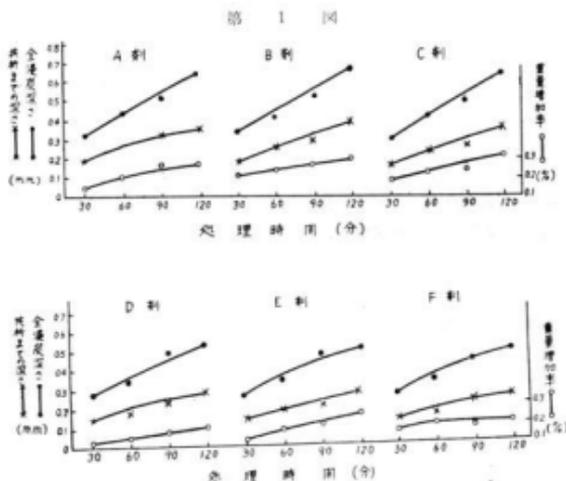
各浸炭剤の重量は160gを使用これを前記軟鉄製ルツボに一度に溶解して使用した。

IV 実験結果および考察

1. 各液態浸炭剤の浸炭深さについて

前項の条件で浸炭処理した部品を長さの方向の中央で切断しその断面の組織を顕微鏡で観察し全浸炭深さ（表面から炭素量が素材の炭素量と同様になるところまでの寸法）および共析までの深さ（表面から炭素量が約0.8%までの深さ）を測定した。

第1図は5mmφの試料のA、B、C、D、E、Fの各液態浸炭剤による各試料の全浸炭深さ、共析までの深さならびに重量増加率を示したものである。



重量の増加率は浸炭処理前の重量で浸炭後の重量増加量（浸炭処理により試料の中に浸入した炭素量）を除いた値である。

同図より処理時間がながくなるにつれて全浸炭深さおよび共析までの深さは増して、共析までの深さは全浸炭深さの約半であることが加れる。また重量増加率と浸炭の深さとはほぼ比例しているが一部ややことなっているところが見受けられるのは、試料の表面の浸炭した炭素量の濃度および浸炭の浅深が影響しているのではないかと考えられる。

また浸炭剤中のNaCN含有量が少なくなるにつれて浸炭深さも浅くなっていることが加れる。

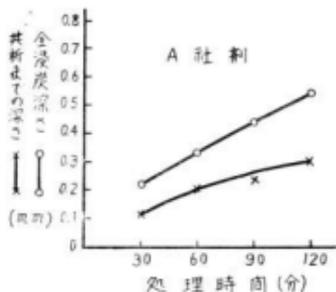
しかし同じNaCN50%含有のA剤、B剤、C剤を比較すると浸炭深さは同じで浸炭促進剤、BaCl₂、BaCO₃などの差異は明確に知れないが作業性からいうと前節で

述べたごとくA、B剤は二元系のソルトのため作業温度における液の粘度が高くガスを発生しそのガスが燃焼し作業性はあまり感心できない。それに反しC剤は三元系ソルトでソルトの溶解点も低下したため前二者の浸炭剤に比して作業性がかなりよい。D、E、F剤はNaCNの量が少なくなるにつれて浸炭力は弱い液の流動性はC剤よりもさらによくなっている。

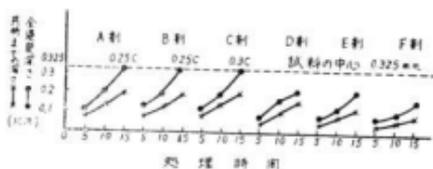
第2図は前回の実験でA社の液態浸炭剤を使用して5mmφの試料を今回と同一の条件で浸炭した結果であり、この浸炭状況と第1図の結果とを比較すると、その浸炭効力はD剤の効力に近いが作業性はD剤の方が良好であった。

つぎに0.65mmφの試料をA、B、C、D、E、F浸炭剤で処理し、その浸炭の深さを顕微鏡で観察し、その結果を第3図に示す。

第 2 図



第 3 図

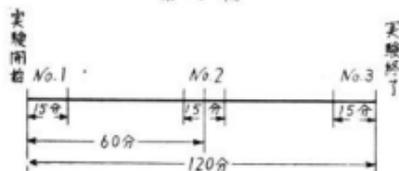


浸炭深さは処理時間が長くなるにつれて深くなっていくこと、および浸炭剤中のNaCNの含有%が少なくなるにつれて浸炭の深さは浅くなっていくことは5mmφの場合と同様である。またA、B、C剤で15分処理したものは試料の中心(表面より0.325mmのところ)まで浸炭しているのだからこれらは中心の炭素含有量を示した。

2. 浸炭剤の老化度について

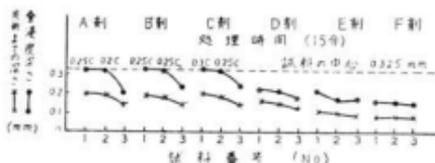
液体浸炭剤を浸炭温度の850~950°Cに長時間保つと主成分のNaCNが高発して浸炭剤の浸炭力が減少する。この老化現象をみるためA、B、C、D、E、F浸炭剤についてつぎのような実験を行なった。実験方法は前記実験と同時にしない試料は0.63mmのものを使用しその浸炭方法は第4図のようにした。

第 4 図



同図に示すように新しい160gの浸炭剤を溶解し液温が900°CになってNo.1の試料を15分間浸漬しつぎに約52分のちにNo.2の試料を15分間浸漬し、つぎに始めから約1時間45分のちに試料を15分間浸漬し各試料の浸炭深さを調査したところ第5図に示すような結果が得られた。

第 5 図



同図より各剤とも浸炭剤の溶解時間が長くなる程すなわちNo.1、No.2、No.3の順に浸炭深さは減少して、浸炭剤が老化していることが知れる。またNaCNを50%含有しているA、B、C剤はD、E、F剤にくらべて浸炭の深さはNo.1、No.2、No.3とも大であるが同一浸炭剤処理のNo.1、No.2、No.3の老化の割合は多くなっている。以上の結果により液態浸炭作業を連続的に行なう場合にはNaCN含有パーセントをD、E、F剤のように低くして液の浸炭力の老化の割合の少ないものを使用した方が部品処理の均一性が得られると思われる。

またこれら液の老化は液中のNaCNの蒸散によるものであるから老化した液に適量のNaCNを単独に添加することにより回復できる。

V あとがき

NaCN(シアン化ナトリウム)を主成分としてこれに作業時における液の流動性をよくし、浸炭効力の増加、および老化防止の目的で、BaCl₂、BaCO₃、NaCl、Na₂CO₃をいろいろの割合で添加した液態浸炭剤を6種類製作し、これら液態浸炭剤の作業性、浸炭効果および老化度を調査研究した結果つぎのことが知れた。

(1) 作業性について

本実験に使用した液態浸炭剤のうちA、B剤は浸炭作業温度で流動性が悪く、発泡が多くて、作業はややおとるがC、D、E、F剤の作業性は実作業に対して問題はないように思われた。

(2) 浸炭効果について

浸炭効果は浸炭剤中のNaCNパーセントの多い浸炭剤程よかった。

(3) 老化度について

浸炭効果の老化度はNaCN含有パーセントの多い方が老化の割合は大きく、NaCN含有パーセントが少なくなるにつれて老化度の割合は低下している。

以上の結果を前回の実験に使用したA社の液態浸炭剤とくらべると作業性についてはA、B剤とC剤の間で浸炭効果はD剤のそれには劣っている。

今後各工場にて液態浸炭作業をされる時本実験の結果

が作業上いくらか参考になれば筆者らの幸とするところである。

参 考 文 献

- 1) 石田, 阪口: 「小物部品の液態浸炭について」
第1報
- 2) 小川喜代一: 鋼の化学熱処理

炭素鋼の二、三の熱処理実験

表 前 文 夫
細 川 泰 裕
石 田 節

I ま え が き

炭素鋼はその炭素含有量により、熱処理温度すなわち焼入、焼モドシ温度が異なることもにそのかたくなる様子がいろいろと異なってくる。すなわち炭素含有量の少ない低炭素鋼はかたく焼を入れにくく、炭素含有量が増すにつれてかたく焼が入りやすくなる。しかし0.8~1.4% Cでは焼入カタサにはあまり差が認められない。

またオーステナイトに加熱したのちの冷却のはやさによってかたくなったりならなかったりする。このように炭素鋼はその炭素含有量および冷却はやさにより熱処理法が異なるので、低、中、高炭素鋼について2、3の実験を行なってみた。

II 低炭素鋼の焼入実験

低炭素鋼は炭素含有量が少ないので試料の大きさおよび冷却のはやさにより成る程度かたくなるので、冷却液を種々変えて焼入し、焼入後のカタサの変化を調査した。

1. 炭素量と冷却はやさの差による焼入カタサ

(1) 実験試料

試料番号	炭素含有量 %	試料の大きさ mm
1	0.1	3 × 2 × 30
2	0.3	10 × 10 φ
3	0.55	5 × 5 × 25

(2) 実験結果

第 1 表

炭素含有量 %	焼入温度 °C	焼入液 18°C	カタサ
0.1	900	焼入油	HV 149
"	"	水	" 223
"	"	10%食塩水	" 330
"	"	10%苛性ソーダ液	" 346

0.3	850	焼入油	RB	86
"	"	水	RC	40
"	"	10%食塩水	"	46
"	"	10%苛性ソーダ液	"	48
0.55	820	焼入油	"	43
"	"	水	"	51
"	"	10%食塩水	"	53
"	"	10%苛性ソーダ液	"	55

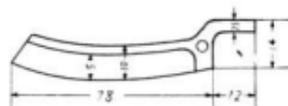
参考：18°Cの水の冷却はやさを1とした場合の各液の表記温度における冷却はやさ

冷却液	720~550°C	200°C
焼入油	0.30	0.055
水	1	1
10%食塩・水	1.96	0.98
10%苛性ソーダ液	2.06	1.36

2. SK7の小刀の熱処理

実験に使用した品物は女厨具用小刀で材料の炭素含有量は0.6%で水焼入したのでは実用するのにカタサがやや低いので今予こしカタサを上げるために冷却液を食塩水および苛性ソーダ液を使用し焼入温度をやや高めにした実験を行なった。

(1) 試料



(2) 実験結果

第 2 表

焼入温度	焼 入 液 18°C	加熱範囲	力 タ サ Hv		組 織
			双光より0.4mm	双光より0.5mm	
780	水	全	696	552	M
"	10 % 食 塩 水	"	716	660	"
"	10 % 苛 性 ソーダ液	"	716	696	"
※ 800	水	部 分	716	610	"
"	10 % 食 塩 水	"	728	716	"
"	10 % 苛 性 ソーダ液	"	736	716	"
850	水	"	718	716	やや荒れ気味
"	10 % 食 塩 水	"	716	720	"
"	10 % 苛 性 ソーダ液	"	716	724	"

注 (i) 加熱範囲の全は試料全部をソルトバス中に加熱、部分は小刀の刃部を約 3mm ソルトバスに浸漬して加熱したもの

(ii) 切断試験は※印のみをのぞき他は折断した。

※印は双光部のみ折れ内厚部は曲った。

(iii) 組織中Mはマルテンサイト

3. 考 察

以上の実験より、焼の入りにくい低炭素鋼でも焼入温度ならびに冷却液を変えることによりその焼入カタサをある程度上昇させることができる。しかし試料の大きさが大きくなると冷却速さがおそくなるので硬化しにくくなる。このことは低炭素鋼の焼入の場合もっとも注意しなければならないことがらである。

■ 中炭素鋼の恒温変態処理

炭素鋼の熱処理は一般に変態点以上の温度に加熱したのち急冷してかたくし、さらに焼モドシ処理を行なって靱性をあたえたのちに使用するのが普通であるが最近、鋼を変態点以上の温度に加熱したのち、200~500°C ぐらいの温度に保ってある温度に急冷してこの温度に一定時間保持する恒温変態処理という焼処理が行なわれていて、この処理を行なうと、普通の焼モドシ処理したものよりも伸び、絞り、衝撃値などが大で靱性に富む材料が得られるとともに脱炭素および焼歪の生ずることがないといわれている。これは鋼が変態点以上の温度でオーステナイトになっている組織を恒温変態処理のために針状のベイナイト組織に変態させるためであるといわれている。この処理の要点は高温でオーステナイトにな

っている組織を急冷してすみやかに恒温浴の温度とすることでこのためには試料は小さい程よいといわれている。

1. 実験条件

(i) 試料の化学組成

C	Si	Mn	P	S
0.87	0.33	0.37	0.01	0.01

(ii) 試料の大きさ 45φ×100(mm)

(iii) 熱処理条件 試料を 800°C のソルトバス中に 1.5 分間浸漬したのちたたちに 200°, 300°, 400°, 500°C の恒温浴中に浸漬し 0.5, 1, 5, 20, 40, 60 分間恒温変態をさせたのちたたちに水冷し、試料のカタサを調査した。

2. 実験結果

実験結果は第 3 表のごとくであり、保持温度が低いと変態に時間を要するため、保持時間がながい場合にはカタサの低下は少ないが温度が高くなるにつれ、カタサの低下はいちちるしい。試料 1 の組織は球状化炭ナマシ組織（地はフェライトでその中に白い小粒のセメンタイトあり）試料 8 の組織はマルテンサイトの地に黒いベイナイトがあり、試料 9 の組織はマルテンサイト地に針状のベイナイトが析出、試料 12 の組織はトルースタイトである。

3. 考 察

以上のような恒温変態処理はオーステナイトを急冷して恒温浴の温度にたたくしななければならぬので、試料は小さく実験的には行なえる処理であり実際現場的な作業では現想的には行ないにくい処理であるが、現場作業でもこのような処理を行なうと機械的性質のよい材

料が得られるので最近は相当採用されている。

第 3 表

試料番号	加熱温度 °C	恒温浴の温度 °C	恒温浴中の保持時間	カタサHV
1	素 材 の ま ま			161
2	800°Cより水焼入のもの			775
3	800	200	1	696
4	"	"	5	688
5	"	"	20	677
6	"	"	40	601
7	"	"	60	565
8	"	300	0.5	712
9	"	"	5	533
10	"	"	10	502
11	"	"	40	497
12	"	400	1	335
13	"	"	5	329
14	"	"	20	326
15	"	500	1	258
16	"	"	5	"

IV 高炭素鋼の焼入および焼モシカタサ

この実験では鋼製材およびヤスリ材の高炭素鋼を焼入および焼モシそのカタサの変化を調査した。

1. 実験条件

(1) 実験試料

鋼製材	C	Si	Mn	
	1.1	0.18	0.45	
	球状化焼ナマシ組織			
ヤスリ材	C	Si	Mn	Cr
	1.37	0.18	0.24	0.45
	網状組織			

(2) 試料の大きさ

鋼 製 材 0.75×12.5×18(mm)

ヤ ス リ 材 3×10×10(mm)

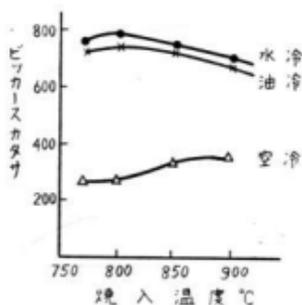
(3) 熱処理条件 ソルトバスにて焼入温度に加熱したのち水、油、空冷を行ないそののち油浴にて焼モシを行なう。

2. 実験結果

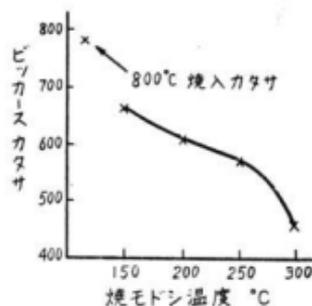
鋼製の焼入温度および各種焼入液と焼入カタサの関係を第1図に 800°C で水焼入したものの焼モシ温度と

カタサの関係を第2図に示す。

第 1 図

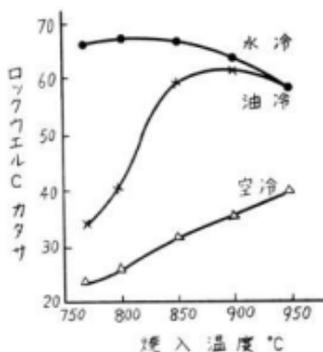


第 2 図



同様にヤスリ材についての関係を第3、4図に示す。

第 3 図



高炭素高クロム鋼の熱処理

加 場 正 義
石 田 正 節

I ま え が き

本実験は13クロム不銹鋼のスラップを電気炉で溶解して製作した。鈷鋼品の熱処理によるカタサの変化ならびに焼入、焼モシ温度を調査する目的で行なったものである。

II 実験条件

1. 供試材

再溶解した鈷鋼品の化学組成はつぎのようなものである。

C	Cr	Si	Mn	P	S
1.50	11.04	0.28	0.31	0.05	0.028

この化学組成は JIS 規格の SKD1 (C1.80~2.40, Cr12.00~15.00), および SKD11 (C1.40~1.60, Cr 11.00~13.00, Mn0.80~1.20) のダイス鋼の組成に類似している。試料の大きさは 14×10×7mm である。

2. 熱処理

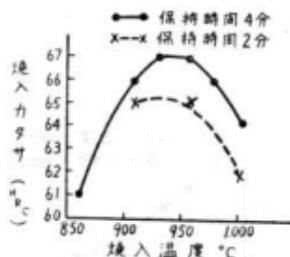
焼入の加熱はソルトバスを使用し、焼入温度はダイス鋼の熱処理範囲を中心とした 850°C ~ 1000°C の区間とし焼入保持時間は 2 分および 4 分間とした。焼モシには 150°C および 200°C は油浴を使用し、250°, 300°, 400°, 500°C は低温用のソルトバスを使用した。また、実験試料の数が少なかつたので、焼モシは 1 個の試料を低温より高温度に段階的に焼モシ、各焼モシ温度によるカタサを測定した。試料の焼入は油中に投入した。

III 実験結果

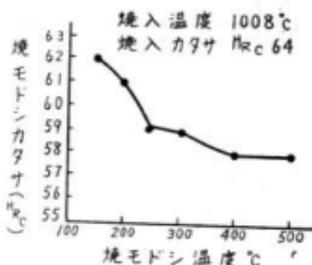
実験の結果はつぎのごとくである。焼入および焼モシ温度とカタサの関係をグラフにすると第 1 図より第 6 図のようになる。

第 1 図の焼入温度とカタサの関係からこの鋼材の焼入温度は 930°~960°C の間の温度で焼入されると最高のカタサが得られることが知れる。また焼入保持時間は 4 分間が適当で 2 分間保持はすくじたりないと思われる。一般に高炭素高クロム鋼の焼入加熱保持時間は複炭化物のオーステナイトに固溶する時間が多くかかるの

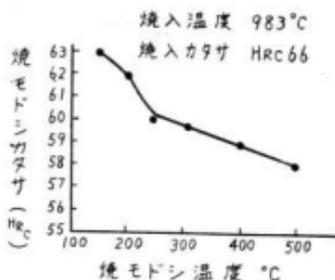
第 1 図



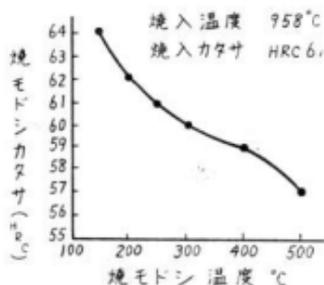
第 2 図



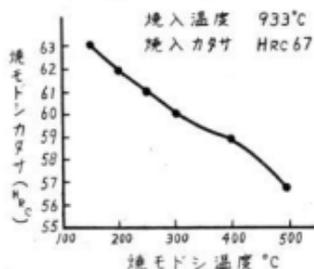
第 3 図



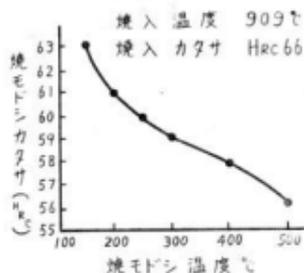
第 4 図



第 5 図



第 6 図



で、ながめに加熱しなければならぬ。

この種の鋼は焼モドシによるカタサの抵抗が強く第 2 図～第 6 図に示すごとく焼モドシ温度 300°C までモドシしても HRC の 60 以上のカタサを示している。また、500°C でモドシをおこなってもカタサは HRC 56 以上を示すことが知れた。

Ⅳ あとがき

本実験は 13Cr 不銹鋼のスクラップを電気炉で再溶解して製作した高炭素高クロム鋼の適切な焼入量度、保持時間、焼モドシによるカタサの変化を調査し、焼入温度としては 930°～960°C の範囲がよく、焼入保持時間は 4 分間位とし、焼モドシによって HRC 60 以上を必要とする場合は焼モドシ温度 300°C 以下とし、500 で焼モドシでもカタサは HRC 56 位であることが知れた。

以上の結果よりして本鋼材は非常に耐磨耗性がよく、また温度の上昇する場所においても耐磨耗性の低下しない材料である。ただ鉤鋼であるので熱処理(焼入)をする以前に一度 850°～900°C で焼なましを行ないその後焼入作業に入るのがよいと思われる。さもないと製品にワレおよび歪を生ずる恐れがある。

終にのぞみ試料の提供された三豊製作所興工場大宮義用氏に深くお礼申し上げます。

チェーンソーの調査について

池田 哲郎
石田 節夫
表前 文夫

(広島県総合技術委員会にて発表)

1 緒言

チェーンソーマシンは人力木挽を動力化したもので、人力に比べ30~40倍の効率を上げる性能をもつものであるが、この機械の優秀はチェーンソーの切味および耐久力にかかっている。

チェーンソーはカッタ、ドライブリンク、タイストラップ、リベットから構成されている。この中で切削に最も重大な影響のあるものはカッタである。カッタの切味をよくするためには、刃先の形状および切削速度が大切であることはいうまでもないが、材質およびカタサが重要な因子としてあげられている。しかしチェーンソーは他の木工刃物と同様に、使用条件がかくこであるため、カタサが硬いばかりでなく、相当な粘さが必要であり、又使用中切味が悪くなったとき、ヤスリで目立ができる事も要求されているため、カタサには或る程度制限があり、切味耐久力はやや悪くなる。この改善方法としては、刃物自体に特殊な表面処理を行う事も考えられている。また材料の選定については、消耗工具でもあるゆえ、価格が低廉であることが望ましく、そのうえ熱処理が容易で変形が少いこと、なども考慮する必要がある。

次にドライブリンク、タイストラップ、リベットはチェーンソーの中で駆動装置として働くもので、使用中にうける各種外力に耐え得る充分なつよさと耐磨耗性が必要であって、これらは適当な材料及び熱処理の選定にかかっており、特に耐久力を増すため、耐磨耗性の向上も大

切て、対策として摩擦面を表面硬化することが考えられている。その他木材を切削するために、チェーンソー全体として耐食性を有していることも望ましく、製作にあたって検討しなければならぬ点が多い。

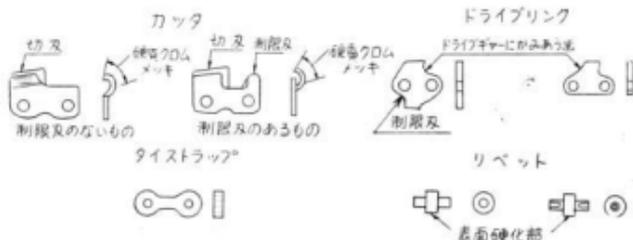
従来、国内で使用されているチェーンソーは外国製品がその殆んどを占めていたが、国内においても製作しようという声が出て、最近では二、三の国産チェーンソーが市場に出始めている。

チェーンソーの製作作業は、国内中小企業の作業に相当であるように思われ、又県下においても、これの製作を計画している工場も見受けられるので、本調査ではチェーンソーを製作するにあたって必要な各部品の材質、熱処理法、およびカタサ等について、外国および国内産の数種のチェーンソーにわたり調査を行なった。

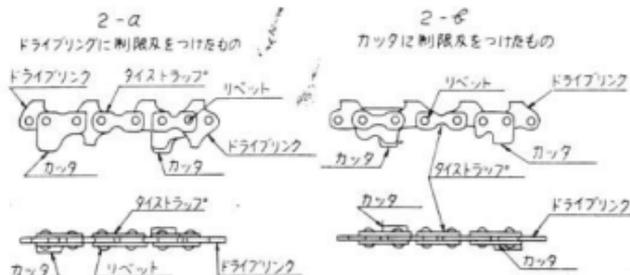
1 調査

調査をおこなったチェーンソーはチップーチェーンとクロスカットの2種類についてであり、第1図はチップーチェーンの各部品毎の形状、第2図はその組立図をしめした。第1図で示す通りカッタには刃の喰込みを一定に制限するため制限刃がついているものといないものの2種類がある。制限刃のついていないものは、それをドライブリンクにつけてある。第2図のAに示したものがこれの組立てた状態である。又同図に示すようなカッタには左向及び右向のものが交互についている。

第 1 図



第 2 図



クロスカットの各部件の形状は第3図に示す。この中でカッタとドライブリンクとを兼用しているものがある。

第4図はその組立図でこれもカッタに左向と右向があ

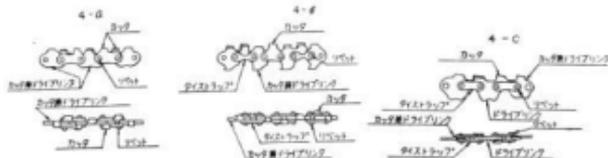
り交互に組立ててある。

なお調査を行なった各メーカー並びにそのチェーンの種類を第1表に示す。

第 3 図



第 4 図



第 1 表

メーカー名	チェーンの種類			
A 社 (国内)	12C (2-a)	小 (4-b)	大 (4-c)	
B 社 (国内)	11AC (2-b)	12C (2-b)		
C 社 (国内)	クロスカット (4-a)			
マッカラー (外国)	チッパーチェーン (2-a)			
オレゴン (外国)	9C (2-b)	12C (2-b)	21C (2-b)	11AC (2-b)
D 社 (国内)	リベットのみ			

註 () 内の番号は、第2図および第4図に示した組立図の番号を示す。

■ 調査結果

チェンソーの材質、カタサおよび顕微鏡組織等を調査した結果はつぎに示す通りである。カッタおよびリベットはマイクロピカースカタサ試験機により荷重 500g で、又ドライブリンク、タイストラップはロックウエルカタサ試験機により荷重 150kg (Cスケール) でカタサを測定した。ただしクロスカットのなかでカッタとドラ

イブリンクを兼用しているものはマイクロピカースカタサ試験機で測定した。又材質はオレゴン製品を除き火花試験法によった。

1. カッタ

(1) チッパー用カッタ

チッパー用カッタの調査結果は第2表に示すとおりである。表中の形状は第2図及び第3図に示した組立図の番号を示す。

第 2 表

試料	形状	材質	カタサ Hv 荷重 500g	硬質クロム メッキ 厚さ mm	組 織
A社 12C	2-a	SK5~SK6	610~630	0.001 以下	球状セメントイトは小さく一様に分布している。焼入焼モドシが適当と見られる。
"	"	"	560~600	"	同 上
B社 11A C	2-b	SK6	500~510	0.015~0.02	少し粗い。焼入温度が高過ぎる。
"	"	"	"	"	同 上
B社 12C	"	"	510~540	0.01~0.015	同 上
"	"	"	"	"	粗い針状セメントイト、焼入温度が高過ぎる。
マッカー	2-a	"	490~500	0.02	球状セメントイト見当らず、焼入温度が高い。
オレゴン9C	2-b	SAE 8655 8660	500~520	0.01	球状セメントイト小さく一様に分布、焼入焼モドシ適当。
オレゴン12C	"	"	500~510	0.015	やや粗い、焼入温度が高過ぎ。
"	"	"	510~520	0.018~0.02	同 上
オレゴン21C	"	"	520~530	0.007	同 上
"	"	"	540~560	0.006~0.008	球状セメントイト一様に分布。
オレゴン11A C	"	"	500~530	0.010~0.019	同 上

(2) クロスカット用カッタ

クロスカット用カッタの調査結果は第3表に示すとおりである。

2. ドライブリンク

ドライブリンクの材質、カタサ、組織などは第4表に示す。

3. タイストラップ

タイストラップの材質、カタサ、組織などは第5表に示す。

4. リベット

リベットのカタサ、硬化深度、材質、組織などは第6表に示すとおりである。リベットは第1図に示したとおり、チェンソーを組立てる時、鉋削できるよう両端は硬化せずに中央の摩擦面のみを硬化している。硬化方法には、表に示すとおり浸炭焼入したもの

と、高周波焼入したものとがあり、浸炭焼入のものは低炭素鋼を使用し、非硬化部に浸炭防止の銅メッキを施している。つぎに高周波焼入のものには中炭素鋼を使用している。

5. チェンソーの耐食被覆

チェンソーは水分を含んだ木材を切断するものであるから、防錆を考慮する必要がある。この対策としてチッパーチェーンでは、カッタに先沢または硬質クロムメッキ後、またドライブリンク・タイストラップは焼入焼モドシ後青藍色の酸化物被覆をしている。クロスカットのほうは、前記と同様の着色被覆 (A社小) ニッケルメッキしたもの (A社大) 焼入焼モドシのままのもの (C社) となっている。

第 3 表

試料	形状	材質	カタサ Hv (荷重500g)	組	織
A社小	4-b	SK5~SK6	380~400	万物としてカタサが不足。焼モドシすぎている。	
"	"	"	450~470	万物としてカタサが不足。焼モドシすぎている。	
"	"	"	410~430	同	上
"	"	"	420~450	一部焼入不十分、焼入温度が不十分。	
A社大	4-c	"	520~540	球状セメントイト多く一様に分布。熱処理良好。	
"	"	"	500~530	同	上
"	"	"	500~520	同	上
"	"	"	500~530	同	上
C社	4-a	SK6	590~600	粗い、焼入温度高過ぎ、焼モドシ不足。	
"	"	"	590~620	表面に脱炭層あり、焼入温度高く焼モドシ不足。	
"	"	"	600~620	熱処理良好。	
"	"	"	600~630	同	上
"	"	"	460~490	焼モドシ温度がすぎている。	
"	"	"	600~610	少し粗い、焼入温度が高い。	
"	"	"	590~620	少し粗い、焼入温度高く刃付の時再焼モドシされている。	

第 4 表

試料	形状	材質	カタサ (Rc)	組	織
A社12C	2-a	SK5~SK6	50~51	球状セメントイトほぼ均一に分布	
"	"	"	49	同	上
B社11AC	2-b	SK6	50~51	球状セメントイト小さく少ない。焼入温度が少し高い。	
"	"	"	"	同	上
B社12C	"	"	50	球状セメントイトごくわずか、少し粗い、焼入温度が高い。	
"	"	"	"	同	上
A社大	4-c	"	48	球状セメントイト多く均一に分布	
"	"	"	49~50	同	上
マッカラー	2-a	"	50~51	粗い、焼入温度が高過ぎる。	
オレゴン 9C	2-b	SAE又は 8655 8660	51	少し焼モドシ不足	
" 12C	"	"	52	同	上
"	"	"	50~51	同	上
オレゴン 21C	"	"	49	球状セメントイト少し大きくほぼ均一に分布	
"	"	"	50~51	少し粗い。焼入温度が少し高い。	

第 5 表

試 料	形 状	材 質	カ タ サ (Rc)	組 織	
				組	織
A社 12C	2 - a	SK 5 ~ 6	49 ~ 50	球状セメントイト	ほぼ均一に分布。
"	"	"	47 ~ 48	球状セメントイト	但し焼モドシ過ぎている。
A社クロス カット 小	4 - b	"	44	表面が脱炭している。	焼モドシ過ぎている。
"	"	"	40	焼モドシ過ぎている。	
A社クロス カット 大	4 - c	"	49	球状セメントイト	均一分布, 多い, 熱処理良好。
"	"	"	50 ~ 51	同	上
B社 11AC	2 - b	SK 6	50	球状セメントイト	小さく少ない, 焼入温度が少し高い。
"	"	"	51 ~ 52	同	上
A社 12C	"	"	50	同	上
"	"	"	"	球状セメントイト	殆んど見当らず, 焼入温度が高過ぎる。
マッカラー	2 - a	"	51 ~ 52	球状セメントイト	ほぼ均一に分布, 焼入温度が少し低い。
オレゴン9C	2 - b	SAE ⁸⁶⁵⁵ 又は ⁸⁶⁶⁰	52 ~ 53	焼 モ ド シ 不 足。	
オレゴン12C	"	"	50 ~ 51	球状セメントイト	ほぼ均一に分布, 熱処理は大体良好。
"	"	"	"	同	上
" 21C	"	"	51	同	上
"	"	"	51 ~ 52	同	上 但し焼モドシは少し不足。

第 6 表

試 料	材質C%	カ タ サ		硬化深度 (註) mm	組 織		備 考
		非硬化部	硬化部		非 硬 化 部	硬 化 部	
A 社	0.2~0.25	380~420	750~760	0.2~0.22	マルテンサイト	やや粗い マルテンサイト	高温短時間浸炭後直ちに焼入したものである。
B 社	0.1~0.15	200~220	730~780	0.22~0.25	フェライト+ マルテンサイト	針状の粗い マルテンサイト	同 上 又非硬化部も多少浸炭した態がある。
C 社	0.1	220~240	800~810	0.3~0.4	フェライト+ マルテンサイト	同 上	高温短時間で浸炭後直ちに焼入したものである。
D 社	0.6~0.7	170~180	170~180	—	フェライト+ 球状セメントイト	フェライト+ 球状セメントイト	浸炭硬化を行っていない。
マッカラー 小	0.5~0.6	300~320	730~7500	0.17~0.22	パーライト+ フェライト	細い マルテンサイト	高周波焼入したものである。
オレゴン大	0.1~0.15	210~230	770~790	0.18~0.21	フェライト+ マルテンサイト	少し粗い マルテンサイト	浸炭後直ちに焼入したものである。
オレゴン中	0.5~0.6	310~320	740~760	0.35~0.40	パーライト+ フェライト	細い マルテンサイト	高周波焼入したものである。

註 硬化深度は all martensite になっている処までの深さである。

IV 結 言

チェーンソーを材質的見地から調査した結果、製作にあたっては、つぎに示すような考慮が望ましいと考えられる。

(1) 材 質

i カッタ、ドライブリンク、タイストラップ；国産品および SK5~SK6 を、米国品は SEA8655 または 8660 に相当する材料が使用されている。使用カタサに制限があるゆえ、同じカタサでも耐摩耗性の良い材料が適当で、Ni, Cr の入った SK55、または SK4, 5, 6 が適当と思われる。

ii リベット； リベットはチェーン刃部品中もっとも強い外力をうけ疲労しやすいものであるから、表面硬化していない部分もかなりの強度が必要であると考えられる。ただし鋼線のでき得る程度のカタサおよび粘着が必要である。高周波焼入ができれば、0.5~0.6% C の中炭素鋼を調質して使用するの望ましい。浸炭焼入する場合には、S15CKまたはSCM21, 22, 23及び SNC21, 22などを用うればよい。ただし合金鋼を使用する場合、過剰浸炭にならぬよう注意しなければならない。

(2) 熱 処 理

i カッタ、ドライブリンク、タイストラップ；均一な焼入焼戻しができるような熱処理法を改善すべきである。熱処理温度、時間が不適当で、カタサおよび組織が不均一または不良のものが多くあったが、品物が全部小物であるからソルトバスまたは回転炉などで行えば容易に良好な製品ができるものと思われる。

ii リベット； 耐摩耗性を良くするため、硬化部の組織を微細にまた硬化深度を 0.2~0.25mm くらいにする必要がある。浸炭焼入を行う場合には、温度を低めに時間を少し長めにすればよい。

(3) カッタの表面硬化

カッタの刃部にクロムメッキをしたものがあつたが、これはクロムによって耐摩耗性およびカタサを向上し、表面の摩擦抵抗を軽減して、刃物の耐久力を増そうとしたもので、一般に刃物には硬質クロムを行なったほうがよいといわれているが、どの程度まで影響があるかは一度試験する必要がある。また使用中ヤスリで目立を行うとき、メッキ層が剥離はしないかという心配もあり硬質クロムメッキについては今後研究すべき点が多い。

(4) 防 錆 対 策

たんに防錆のみでなく商品としての美観のうえからコスト高にならぬ限り、表面をできるだけ強固美麗な着色被覆で被うことが望ましい。

(5) そ の 他

カッタを砥石で刃付する場合、焼入、焼戻し後強く研削したため、刃先のカタサが低下していると思われるものがあつた。焼戻し温度は大体 400°C 前後と考えられるゆえ、研削にあたってはこれ以上の温度にならぬよう注意すべきである。

チェーンソーの製作にあたり上記の諸点に注意すれば、米国品に比べ遜色のない製品が国内に於ても製作することができるとと思われる。

終りに本調査にあたり試料の提供を受けた大和興業株式会社に対し深く感謝いたします。

木履用刃物の使用ならびに製作状況の調査について

石 田 節 夫
表 前 文 夫

(広島県総合技術委員会にて発表)

【 ま え が き 】

県下松永地区においては古くから木履製作業が非常に盛んであり、国内でも有数の生産地となっている。これら木履製作工場の生産作業中もっとも中心となっているのは切削作業であって、この作業の能率が木履の製造価格に大きく作用している。この作業の能率を大きく左右する一つとしては木工刃物の耐久力および切れ味が考えられ各業者にとってももっとも問題となっているところである。一般に刃物の切れ味および耐久力を富ませるには、まず刃物材料の適切な選定、その材料に対する適切な熱処理法の採用であり、つぎに使用に際しては刃物の成形および研磨法、使用条件(切削速度、送り速度、切込量)が適当でなければならない。

最後に使用機械の精度および能力が適当なことなどである。これら必要な条件が各木履製作工場および木履刃物製作工場でのどのように留意されているかをしらべ、今後木履用刃物の耐久力および切れ味を向上させる研究の基礎となる調査を行なった。

【 調 査 】

1. 木履製作状況 (A 木履製作工場)

ii 枕より製品までの工程

- 工 程
- a 自動めが入れ天削り機
- b 糸 子 機
- c 七 分 機

(1) 木履用材主要樹種

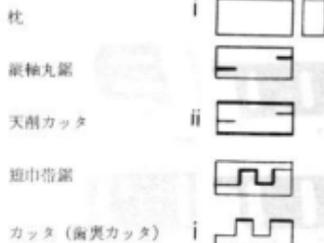
- シ ナ 北海道産 刃物の切れが良い
マ ツ 広島県産 節に注意
ドロヤナギ (コットン) カナダ産 繊維が粗いため切れが悪い
ヤマギリ (サワグルミ) 東北北陸産 同上 (使用量は少ない)

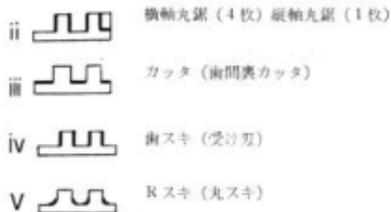
(2) 貯 水 期 間

工場の条件により不定であるが、一般的にいうと多少塩分があっても多少づつ水のかわる場所がよく、木村中の樹液と外部の水分とを置換するためにその浸水期間は一年以上が普通だといわれている。

(3) 製造工程および各工程の刃物の形状

- i 原本より枕(一足どりの本取り形状をさす)までの工程
- | 工 程 | 使 用 刃 物 |
|--------|--------------|
| a 玉切り | 径復調あるいはチエンソー |
| b 大削り | 送付率付帯鋸 |
| c 小削り | テーブル、バンドソー |
| d 抜き直し | 横挽丸鋸 |
| e 巾ぎり | 縦挽丸鋸 |





d 丸 目 機

イ 自動丸目機



カッタ



丸スキ



円盤鉋



紙軸カッタ



ドリル前孔 (S字型)

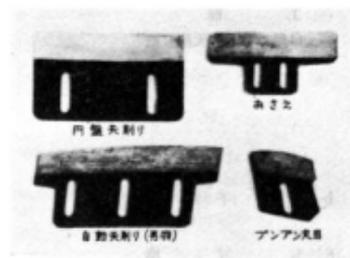
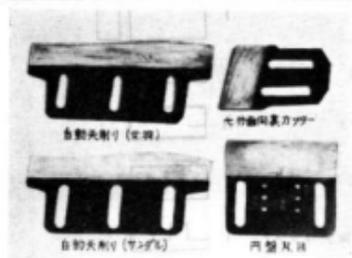
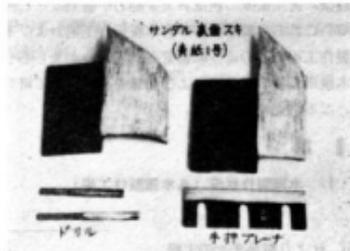
鑽 孔 (三明型)

ロ 円盤丸目機

ハ プンポン丸目機

e 孔 開 け 機

(4) 木履用双物の実例



(5) 使用双物の材質

本履製作工場で使用されている双物の材質は双物のメーカーによって一定していないが炭素工具鋼（白紙黄紙系）または特殊工具鋼（青紙系）が多く使用されている。ときには高速度鋼系の双物もあり、これらはほとんど付双双物が多い。工場の話ではこれら材質のうちどの材質の双物が使用上有利であるかは双物の形状および作業法により確定的な答はでていないとのことであった。また同一材質およびメーカーの双物でも切れおよび耐久力に相当差があるようで今後双物に対する研究の余地は相当あるものと思われた。双物は他府県のメーカーのものが多いが松永市内のメーカーのものも一部使用されている現状である。

2. 木用双物製作状況 (B 双物製作工場)

(1) 双物に使用する主な鋼種

i 双物材料

炭素工具鋼（白紙黄紙系）炭素量0.7~1.5

特殊工具鋼（青紙系）炭素量0.8~1.4, クロム量0.2~1.0, タングステン量0.5~4

高速度鋼 炭素量0.7~0.85, クロム量3.5~4.5, タングステン量17~20,

バナジウム量0.8~1.5, コバルト量4~16

ii 付双用合金材料

炭素量の少ない軟鉄

(2) 双物の製作工程

i 付双双物

a 材料取

b 大造作業

c 焼き作業

イ 鍛 接

合金を1000~1150°C に双物材を900~1000°C くらいに加熱内材の間に細砂、銅酸などに少量の鉄粉を混ぜたものをさみ廻りしながら接着する。仕上げ温度はだいたい750°Cくらいで、鍛接後炭酸ガスなどに入れて徐冷する。

ロ ろう 接

ろう接はあらかじめ合金と双物材を目的の形に成形し、接着面にすき間のないようにし、両材の間に溶剤（細砂、銅酸など）とろう材（鉄、銅、真鍮、銀ろうなど）とをさみ、ろうの溶融点の直上に加熱し加圧接着する。この場合焼入を同時に行なうことが多い。

d 焼なまし作業

e 機械加工

f 焼入作業

コークスがまたはフルトバス（塩浴）にて加熱し焼入を行なう。

g 焼モドシ作業

油浴かまたはコークスの上にて適量に加熱して焼モドシを行なう。

h 研削作業

ii 付双をしない双物

双物全体に双物鋼を使用するので前記付双双物の工程表より接着作業をのぞいた工程となる。

3. 使用双物の科学的調査

本履業者より、現在使用中の双物の提供を受けその材質、カタサならびに顕微鏡組織を調査した。

双物の名称	材 質	カタサ Rc	組 織	考 察	
下駄用天削り双(横削)	特殊工具鋼 1.1~1.3c	51	荒い針状マルテンサイト	焼入れ温度高過ぎ双物として不可	
〃 (縦削) 1	炭素工具鋼 1.1~1.2c	62 (Hmv757)	網状セメントタイトは切断球状化的	熱処理良なるも球状化焼ナマンヤ悪い	
〃 (縦削) 2	〃	63 (Hmv779)	〃	〃	
下駄用歯 スキ双	特殊工具鋼 1.1~1.3c	59~61	針状マルテンサイト	焼入温度高過ぎ	不可
養歯下駄用甲板鉋双 1	炭素工具鋼 1.1~1.2c	66	残留セメントタイトあまりない	焼入温度やや高く、カタサも高い	可
〃 2	〃	66~67	球状セメントタイト残留する	熱処理良なるもカタサ高し	良
下駄用S字型ドリル	特殊工具鋼 1.1~1.3c	41~42	針状マルテンサイト	焼入温度高過ぎ	不可

孔明ドリル	1	炭素工具鋼 1.0~1.1c	59 (Hmv677)	残留セメントタイト なく組織変れる	焼入温度やや高し	可
"	2	"	60 (Hmv716)	"	"	"
R スキ	1	高速度鋼 2種	50~52	不完全焼入組織	焼入温度低い	不可
"	2	"	"	"	"	"
歯翼カッター	1	特殊工具鋼 1.1~1.3c	64~65	残留セメントタイト ほとんどなし	焼入温度やや高し	可
手押天削り	1	"	"	"	"	"
16 ^号 木工用手押 プレナー	1	高速度鋼 2~3種	63~59	一部に不完全焼入 組織あり	刃物が長きたり刃物の一端によるに従 い、焼入温度が低くなっている	不可
10 ^号 "	2	特殊工具鋼 1.0~1.2c	63 734 60 Hmv 696 54 580	1mmの間に焼モ ドシ種2, 3発生 している	熱処理はよいが成形研磨時に刃物を焼 モドしている	不可
5 ^号 "	3	高速度鋼 2~3種	40~50	不完全焼入組織	焼入温度になっていない	不可

注：1. 材質の判定は火花試験法にて行なう。

2. 炭素工具鋼は白紙、黄紙系、特殊工具鋼は青紙系の刃物を示す。

3. カタサRcはロックウエルカタサ、Hmvはマイクロピッカースカタサを示す。

この調査の結果、木工用刃物としてつぎのような問題点が見受けられた。

- (1) 一般にいって各鋼種に対して適当な熱処理が行なわれていないようである。たとえば炭素工具鋼（白紙系）、特殊工具鋼（青紙系）の材料を使用した刃物は、一般に焼入温度が高く、球状焼鈍が行なわれていないようであり、これに反し高速度鋼系の刃物は焼入温度が一般に低く焼モドシ処理が行なわれていない。
- (2) 刃物のカタサは使用目的により異なるが、この種の木工刃物では Rc55~62 くらいの範囲がよい。しかしなかには Rc65 以上というカタサの刃物があり、これは刃物に靱性および耐摩耗性を与える焼モドシ処理が行なわれていないようである。
- (3) 刃物の熱処理の工程が完了し最後の平面研磨時または使用中の刃先の研磨時に強研磨を行なったため研磨熱により刃物全体または刃先が焼モドシされ木工刃物としては使用出来なくなったものも見受けられた。

■ あ と が き

本履用刃物の使用状況、製作状況および刃物の調査を行なった結果、本履用刃物の耐久力および切味を低下させている原因としてつぎのようなことが知れた。

- (1) 使用目的に適応した材質の選定をしなければならない。たとえば木工用刃物は金属切削用刃物のように切

削剤（冷却剤）が使用できないので、作業中刃物の温度が高くなっても切削力の低くならないような材質（特殊工具鋼、高速度鋼、硬質合金等）の使用または硬質クロム鍍金などを考えること。

- (2) 刃物の熱処理がその使用材料に適ってないものが見受けられたので材質に適応した熱処理を行なうこと。たとえば炭素工具鋼製の刃物は一般に焼入温度が高く針状の荒いマルテンサイトとなっているので焼入温度はこの場合低くしなければならない。
- (3) 刃物のカタサはその刃物の使用条件により高低を考慮すること。
- (4) 刃物の使用目的に適応した成形研磨を行なうこと。たとえば刃先角度の選定、刃面の仕上げ程度、刃物の研磨には冷却剤を使用して刃先が焼モドされないように心がけるなどの注意が必要である。
- (5) 使用条件（切削速度、送り速度、切込量等）の再検討。
- (6) 木工機械ならびに刃物研磨機の精度をあげ能力に応じた作業を行なうこと。

以上の諸点に留意すれば本履用刃物の切味ならびに耐久力を改善することができると考えられる。幸に松永市内に本履用刃物を製作している工場が3, 4あるので、これら刃物製作者を技術的に指導育成し、ひいては県内の木工刃物製作技術を向上させるとともに本履製作者の刃物に対する知識をさらに向上させ、本履用刃物を改善する可能性はあるものと考えられる。

本調査にあたりいろいろ御便宜をいただいた県立木工指導所に対し深くお礼を申し上げます。

鑄鉄アーク溶接棒の試作研究

片 山 義 孝
 国 岡 孝 之
 脇 一 雄

1. 語 言

最近の溶接は、その技術が急速に進歩し、あらゆる工業界に利用されるようになってきた。

鑄鉄もその例にみれず、欠陥その他の補修作業に盛んに用いられている。

しかし、鑄鉄の溶接は、先天的にもつ溶接性の劣性のため、非常に困難なものとされている。

これらの難点を緩和するため、鑄鉄用アーク溶接棒は、各メーカーとも種々の研究を行ない、各種の溶接棒を市販し、かなりの成果をおさめているが、その殆んどが、ニッケル およびその合金を心臓としているため、補修場所が明瞭にわかるとともに、価格の点でも高価である欠点を有している。

この点に著しく鑄鉄を心臓とする優良な溶接棒を作製すべく、本研究を企画した。

2. 研究 内 容

鑄鉄のもつ溶接性の劣性としては、

- a) 溶着金属、母材二番部の硬化による加工の困難性。
- b) 溶接部に気孔、キレツが生じやすい。
- c) 鑄鉄は、強度、延性が乏しいため、内部応力による溶接部外にキレツを生じやすい。
- d) 溶接作業が困難である。

などがあげられるが、これらの悪条件を克服して、良好な溶接部を得るため、下記の基本的条件を提起して研究を進めた。

1) フラックス

(a) 溶接途中、溶着金属中のC, Si, Mnなどの元素が酸化消耗されるので、フラックスの中に、これらの元素を補足する。

後記する如く、鉄鋼心臓は市販のガス溶接棒を使用したため、元素含有量にかなりの問題があり、必然的にフラックスの研究に重点を置かなければならなくなってきた。

すなわち、C, Siが溶接中に酸化されやすく、スラッグとして多量に形成される傾向があるために、これらの酸化防止剤、脱酸剤を用いてアークを安定にするとともに、溶着金属の融点を下げ、気泡、スラッグの分離を促進せしめようと努力した。

また、脱酸剤をそのまま添加すると、水ガスの反応を起すので、表面処理(酸化被覆の形成)によって、反応を防止した。

(b) 溶着金属の黒鉛化の促進および、引張り強さ、伸びの増加対策。

黒鉛化を促進せしめる元素としては、Ni, Ti, Al, Si, Cu, Co などがあるが、これらの元素の添加実験により、黒鉛の析出状況を押し、白鉄化の防止に努めた。

(c) アークの安定および集中性、フラックスの完全反応、溶滴の移行状態の改良を目的とする二重被覆の研究。

フラックスは、その反応および流動性を考慮して、融点を下げたために、溶接中フラックスが心臓よりも先に融解する傾向が見られた。そのため、アークの安定、集中性を欠き、溶接作業に困難を来し、フラックス本来の動きを充分に果すことができない状態であったので、二重被覆の形成によってこれらの難点を補足した。

2) 心 臓

使用心臓は一般に市販されているガス溶接用の鉄鋼心臓(6m/mφ)を使用した。

その分析成分は次の通りである。

C	Si	Mn	P	S
3.55	3.40	0.50	0.242	0.059

3. フラックス配合比の研究

フラックスの配合成分を大別して、SiC, Fe-Ti, 脱酸

㊦) 溶接条件

溶接電流 A. C 200~240Amp. (棒径6%)

予 熱 行なわず

運 棒 ワイーピング法

㊧) 試験材

本実験に使用した鋼鉄試験材は、引工試験造材で作製したFC20で、その形状、寸法、および分析成分は次の通りである。

寸 法

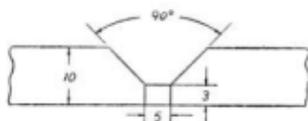


分析成分

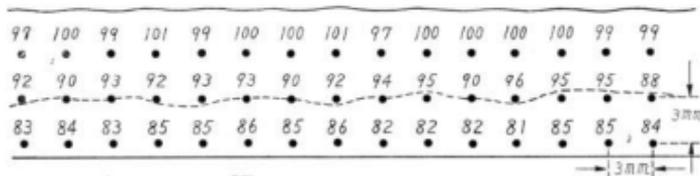
C	Si	Mn	P	S
3.64	2.35	0.45	0.131	0.048

㊨) 溶接施行法

㊨) 開先形状



硬 度 分 布 (HRb)

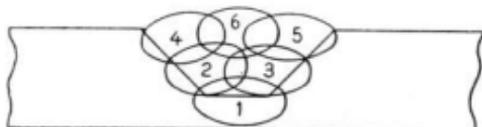


溶 接 部 縦 断 面

㊩) 運棒および内盛り方法

運棒はすべて、ワイピングを使用したが、この際鋼鉄の溶接に必要な小間切れ溶接は行なわず、ビードの始終が試験材の両端となるよう、連続溶接を行なった。

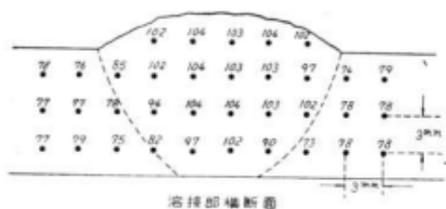
また、溶接層数は大体6層で、下図のような順序で行なった。



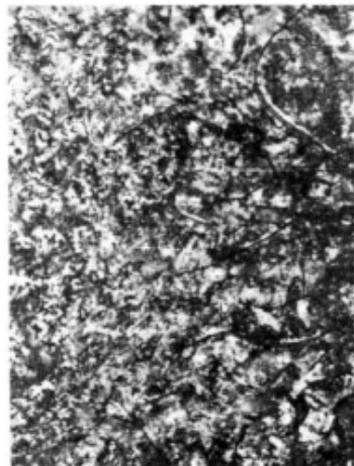
㊪) 溶着金属および二番部の性質

作業性および溶着性は、二重被覆によって極度に改良され、溶込みは良好であり、アンダーカット、オーバーラップは全然認められなかった。

下示する顕微鏡写真は、溶接境界部であるが、溶着金属はやや黒鉛が微細化しているが、全般を通じてセメントイトの析出は認められなかった。硬度分布は下図(溶接部断面)のようであり機械加工には、何等不自由は感じなかった。



溶着部横断面



溶着金属 ← → 母材

溶着金属の分析成分は次の通りである。

C	Si	Mn	P	S
3.48	4.84	0.47	0.207	0.024

5. 結 論

以上の実験、研究を総合すれば

- (1) 溶着金属境界部に白鉄硬化層がなく、溶着金属、母材間の組織が連続しているので、機械加工が良好である。
- (2) 溶着金属と母材が同質であるため、溶接修理による製造製品の商品価値をそこなわない。
- (3) 高度の予熱を必要としないので、経済的見地から有利である。
- (4) 心線は普通ガス溶接用鉄心線を使用し、被覆剤に改良を加えた溶接棒であるから、在来の溶接棒に比し、非常に低廉である。
- (5) 溶着金属の組織は良好であるが、組織が緻密であるために、硬度がやや高い。

などが挙げられるが、更に広範囲にわたる実用試験の結果、母材鋼鉄の成分や組織が一様でない場合、またよく管理の行届かない材料に対する溶接の場合、プロホールなどの欠陥を生じやすい。

それで、どのような材料に対しても良好な成果を挙げるためには、さらに各面にわたる検討が必要である。

今後の研究題目としては、鉄心線の改良を主眼とし、これに即応したフラックスの研究を併せて進めて行きたいと思う。

1.
最
脱ス
する。
の開
接とし
装面
れてい
本
一と、
溶接は
ライマ
劣の圧
2.
今
ナ影響
溶接部
α・β
いので
見るこ
①
②
③
3.
図に

成分
符号
A
B

ウオッシュ・プライマーの溶接に及ぼす影響について

協 一 雄
 国 岡 孝 雄
 片 山 義 孝

1. はじめに

最近造船用鋼材、構造物用鋼材に防蝕の目的で粗材に脱スケール処理を行い、ウオッシュ・プライマーを塗布するようになり、実際の溶接施行にあたってかかる鋼材の開先加工をした後溶接を行なう際必然的に塗装面の溶接ということが問題となり、ウオッシュ・プライマー塗装面の溶接に及ぼす影響についての研究が各方面でなされている。

本報告は系内某塗料メーカーのウオッシュ・プライマーと、この塗料に珪酸系の沈澱防止剤を加えたものとの溶接に及ぼす影響の比較、並びにこれ等ウオッシュ・プライマーを塗布した場合と塗布しない場合の溶接部の優劣の比較を行なったものである。

2. 試験方法

今までの種々のウオッシュ・プライマーの溶接に及ぼす影響についての文献によれば、機械的強度は一般に溶接部に気泡その他の欠陥が存在しない限り、ウオッシュ・プライマーの影響は見受けられないという報告が多いので、これ等の試験は省略し次の点について比較して見ることにした。

- ① 作業性及びビードの外観
- ② 溶着金属の衝撃値
- ③ 溶着金属の化学成分

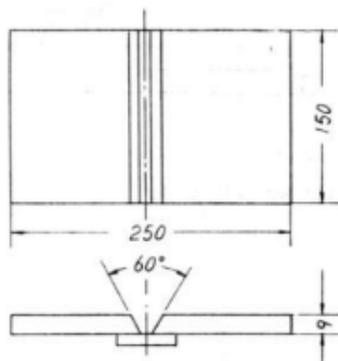
3. 供試材の製作

図に示す如き試験片を突合せ下向手溶接したものを供

試材とし比較試験を行なった。

この場合の溶接条件は次の通りである。
 溶接棒 JIS D4303 ライムチタニウム系
 棒 径 4mm

溶接試験片の形状寸法



溶接電流 140~180 A

通常ウオッシュ・プライマー塗装した鋼材を溶接する場合、溶接に先だって開先加工を行なうため溶接部にはウオッシュ・プライマーはついていないのであるが、実験ではウオッシュ・プライマーの影響を大にするため、表の如き成分のものを開先部も含めて塗布することにした。

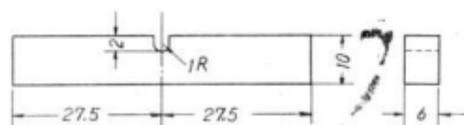
ウオッシュ・プライマーの化学成分

成分 符号	樹 脂			溶 劑						防 錆 劑				合 計	
	フチラー ル 樹 脂	特 殊 樹 脂	タノ ール	アル コ ール	特 殊 溶 剤	カー ボ ン ブ ラ ッ ク	黄 銅 黄	亜 鉛 黄	珪 酸 系 沈 澱 防 止 剤	計	35% 燐 酸	水	アル コ ール		計
A	7.5	3.0	10.0	60.0	8.0	0.5	5.5	5.5	—	100	4.5	3.0	17.5	25	125
B	7.5	3.0	10.0	58.0	8.0	0.5	5.5	5.5	2	100	4.5	3.0	17.5	25	125

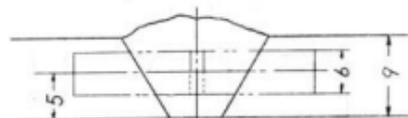
符号は夫々A, B, 又全然ウォッシュ・プライマーを塗布しないものをOとし各2枚づつ同一条件で溶接加工して供試材とした。

シャルピー衝撃試験片は図に示すが如き要領にて各供試材より5個づつ即ちA, B, O共10個づつの試験片を作成比較した。

シャルピー衝撃試験片寸法



シャルピー衝撃試験片採取位置



4. 試験結果

4-1 作業性及びビード外観

運轉操作及びアークの安定性共ウォッシュ・プライマーを塗布した場合と塗布しない場合との間に大した差異は感じられなかった。又塗布した場合の試料A及びBの間にも差は見られなかった。

ビード外観についても本実験の下向溶接の場合、ビードの波形状及び溶着金属表面の色ツキについては何ら差異は認められなかった。他の姿勢については試験を行っていないので何とも言えないが、この下向溶接試験の結果からおして大した差はないであろうと思われる。

次に溶接時の発生ガスであるが、ウォッシュ・プライマー塗布の場合、ウォッシュ・プライマーの化学成分からも分かるように樹脂系のものがかなりはいつているため、炭酸ガス、一酸化炭素の発生量は幾分多いのではないと思われる。息臭がかなり強い。又ウォッシュ・プライマー中にはPb, Zn系統のものもある程度はいつているため、ガスによる害も多分にあり、ウォッシュ・プライマーを塗布した鋼材の溶接時には換気に注意する必要があると思う。

4-2 衝撃試験

溶接試験片溶着金属のシャルピー衝撃試験結果は次表の通りである。

室温(15°C)における衝撃試験値 kg-m/cm²

供試材 符号	No.	衝撃試験値 (kg-m/cm ²)				
		1	2	3	4	5
A	1	15.4	17.1	16.3	16.4	16.9
	2	16.4	17.1	14.4	16.9	15.8
B	1	17.7	16.9	16.9	15.8	16.9
	2	16.9	17.7	17.7	17.1	17.7
O	1	16.4	18.1	17.3	17.5	17.1
	2	17.5	17.1	17.1	17.1	17.1

衝撃値の当然持っているかなりのバラツキのため表中の数値からは、はっきりした結論を得がたいので、この結果の数値を統計的に扱うことによって検討を加えることにする。

供試材は符号A, B, O共に2枚づつ作成し、すべて同一条件の下に溶接施行した試験片であるから、No.1, No.2の間には差異はないものとして次表に示す如き組数k=3のデータとし、組間の有意差について検定を行なうことにした。即ち溶接棒、試験材、溶接条件は同一のものであり、衝撃試験温度も同一であるから、この3組のデータ間には塗料の差異又は塗料の有無のみが変動要因であり、一元配置法によって検定を行な

塗料別	A	B	O
	15.4	17.7	16.4
	17.1	16.9	18.1
	16.3	16.9	17.3
	16.4	15.8	17.5
	16.9	16.9	17.1
	16.4	16.9	17.5
	17.1	17.7	17.1
	14.4	17.7	17.1
	16.9	17.1	17.1
	15.8	17.7	17.1
極和Ti	162.7	171.3	172.3
単位Ni	10	10	10

うことができる。

表より 全和 $T = \sum Ti = 506.3$
 全単位 $N = \sum Ni = 30$
 修正項 $CF = \frac{T^2}{N} = 8544.656$

	Ti	Ti ²	Ni	Ti ² /Ni
A	162.7	26471.29	10	2647.129
B	171.3	29343.69	10	2934.369
O	172.3	29687.29	10	2968.729
計				8550.227

	A ²	B ²	O ²
	237.16	313.29	268.96
	292.41	285.61	327.61
	265.69	285.61	299.29
	268.96	249.64	306.25
	285.61	285.61	292.41
	268.96	285.61	306.25
	292.41	313.29	292.41
	207.36	313.29	292.41
	285.61	292.41	292.41
	249.64	313.29	292.41
和	2653.81	2937.65	2970.41

全変動 $S_{Rj} = (\sum A^2 + \sum B^2 + \sum C^2) - CF = 17.214$
 各組相互のバラツキ即ち塗料別によるバラツキ、級間変動は

$$S_j = \sum (Ti^2/Ni) - CF = 5.571$$

各組内のバラツキ即ち同一組内の衝撃値のバラツキ、級内変動は

$$S_{R(j)} = S_{Rj} - S_j = 11.643$$

自由度 f は

全変動 S_{Rj} に対して $N-1 = 29$

級間変動 S_j に対して $k-1 = 2$

級内変動 $S_{R(j)}$ に対して $N-k = 27$

である。

要因	変動	f	不偏分散
級間	$S_j = 5.571$	2	$S_j/2 = 2.7855$
級内	$S_{R(j)} = 11.643$	27	$S_{R(j)}/27 = 0.4312$
全変動	$S_{Rj} = 17.214$	29	

$$F_0 = \frac{\text{級間不偏分散}}{\text{級内不偏分散}} = \frac{S_j/k-1}{S_{R(j)}/N-k} = 6.46$$

$$F \text{ 表より } F_{f_2}^{f_1}(\alpha) = F_{27}^{2;0.05} = 3.35 \\ = F_{27}^{2;0.01} = 5.49$$

$$\text{故に } F_0 > F_{f_2}^{f_1}(0.01)$$

従って供試材 A、B、O 間には 1% 以下の危険率で有意差ありと判定する。

次に今までのウオッシュ・プライマーを塗布した A の場合と、新しく珪酸系の沈澱防止剤の加わったウオッシュ・プライマーを塗布した B の場合との間の有意差を検定してみる。

	A	B	
Ti	162.7	171.3	T = 334
Ni	10	10	N = 20

$$CF = \frac{T^2}{N} = 5577.8$$

要因	変動	f	不偏分散
級間	$S_j = 3.698$	1	3.698
級内	$S_{R(j)} = 9.962$	18	0.5534
全変動	$S_{Rj} = 13.66$	19	

$$F_0 = 6.68$$

$$F \text{ 表より } F_{f_2}^{f_1}(\alpha) = F_{18}^{1;0.05} = 4.41 \\ = F_{18}^{1;0.01} = 8.29$$

$$\text{故に } F_0 > F_{f_2}^{f_1}(0.05)$$

従って供試材 A、B 間の場合には 5% 以下の危険率で有意差があると判定する。

同様の計算を行なって今までのウオッシュ・プライマーを塗布した場合と全然塗布しない場合即ち A と O との間の有意差及び沈澱防止剤を加えたウオッシュ・プライマーを塗布した場合と塗布しない場合即ち B と O との間の

の有意差について大々検討してみると、

(A, O) の場合
 $F_a = 9.92$

となり、AとOの間にも1%以下の危険率で有意差が認められる。

(B, O) の場合
 $F_a < 1$

となり、この2組のデータ間には明らかに有意差は認められない。

以上の検定結果をまとめてみると、Aの場合即ち今までのウォッシュ・プライマーを塗布した場合のみが、いくらからシャルピー衝撃値がおちていると言うことができ、沈澱防止剤を加えたBの場合はウォッシュ・プライマーを塗布しない場合と全く差は認められない。

次に試料A, B, O各々の衝撃値の平均値の信頼区間を求めてみる。

信頼度を95%とすると、

$$f = N - k = 27$$

$$t \text{ 表より } t(\alpha, f) = t(0.05, 27) = 2.052$$

$$\text{不偏分散 } s^2 = \frac{S_{(1)}(1)}{N - k} = 0.4312$$

故に試料Aの衝撃値の信頼区間は

$$\left\{ \bar{X}_1 - t(\alpha, N - k) \sqrt{\frac{s^2}{N}}, \right.$$

$$\left. \bar{X}_1 + t(\alpha, N - k) \sqrt{\frac{s^2}{N}} \right\}$$

(ここに \bar{X}_1 はデータの平均値)

$$= \left[16.27 - 2.052 \sqrt{\frac{0.4312}{10}}, \right.$$

$$\left. 16.27 + 2.052 \sqrt{\frac{0.4312}{10}} \right]$$

$$= (15.84, 16.70)$$

同様にして試料Bの場合は、

$$(16.70, 17.56)$$

Oの場合は、

$$(16.80, 17.66)$$

以上の信頼区間の計算からも明瞭なように今までのウォッシュ・プライマーを塗布したAの場合のみわずかにシャルピー衝撃値が低いと言えるようであるが、この程度の衝撃値の差では実用上何ら差つかない。実際にAウォッシュ・プライマーを使用しても溶接には何ら悪影響は認められないであろうと思われる。又今までのウォッシュ・プライマーに珪酸系の沈澱防止剤を加えたBの場合はウォッシュ・プライマーを塗布しない場合と比較して全く差がない。

4-3 溶着金属の化学成分

ウォッシュ・プライマーを塗布した場合と塗布しない場合の溶着金属の化学成分に変化が認められるかどうか、又今までのウォッシュ・プライマーを塗布したAの場合と沈澱防止剤の加わったウォッシュ・プライマーを塗布したBの場合の変化、又特にBの場合は珪酸系の沈澱防止剤が加わっているためにSi量に変化があるいはないかを検討するため、前記ライムチター手溶接棒を使用して溶接した溶着金属について化学成分の分析を行った。その結果は次表に示す通りである。

表からも明白なように、A, B, Oいずれの場合も溶着金属の化学成分の変化は非常にわずかであって測定誤差範囲の値であり、特にその間に差異は認められない。又Si量の変化も認められない。

溶着金属の化学成分

成分	C	Si	Mn	P	S
試料					
A	0.08	0.19	0.51	0.030	0.011
B	0.08	0.18	0.51	0.028	0.011
O	0.07	0.19	0.51	0.029	0.011

5. 結 言

以上ウォッシュ・プライマーに関する実験結果をまとめてみると次のような事が言える。

- (1) 今までの多くのウォッシュ・プライマーについての試験と同様手溶接の場合、ウォッシュ・プライマーを塗布した鋼材でもそのために特に作業性が悪くはならず、ビードの外観に変化を来したりするような事は無い。また溶接時の発生ガスについてはいくらか問題点が残る。
- (2) Aウォッシュ・プライマーと珪酸系の沈澱防止剤の加えられたBウォッシュ・プライマーとの間にも前項のことは言える。
- (3) 室温 (15°C) におけるシャルピー衝撃試験値は、Aウォッシュ・プライマーを塗布した場合わずかに低くなるようであるが、この程度の差は実用上問題になる程のものではなく、ウォッシュ・プライマーを塗布しない場合の溶接と殆んど差はないと言える。
- (4) 珪酸系の沈澱防止剤が加えられたBウォッシュ・プライマーの場合は今までのAウォッシュ・プライマーの場合よりもシャルピー衝撃値は良く、ウォッシュ・プライマーを塗布しない場合と全く差がない。
- (5) 溶着金属の化学成分の差異は測定誤差範囲を出ない程度のものであり、全く変化は認められない。

合成砂の表面安定性に及ぼす添加物の影響

内 藤 達 也
中 村 和 清

1. 概 言

鋳造作業における、管理の容易化、乾燥型の生型化によるコスト低減、鋳物品質の向上などのために、合成砂の採用は望ましいものであり、また事実、しだいに普及している。しかし、合成砂の欠点として、隅角部、シマ部等の多い鋳型は、水分の蒸発により、表面の砂粒子が、不安定になる傾向があり、型込めして、長時間経過後の注湯では、洗われ、飛ぶされ、すくわれ等の原因に

なる恐れがある。

一方、合成砂には、種々の目的で、各種の添加物が用いられる。本実験では、これらの添加物が、合成砂の安定性に及ぼす影響を、調べた結果について報告する。

2. 供 試 材 料

砂は山口県産のアヤラギ珪砂を使用した。
その粒度分布を第1表に示す。

第 1 表

メッシュ	20	28	35	48	65	100	150	200	270	Pan	粘土	計
%	—	—	0.2	1.0	23.0	68.6	6.2	1.0	0.2		0	100.2

珪結材は、豊順ベントナイト種高印を使用した。

添加物は、澱粉質と澱粉質以外の2種類に分類した。

澱粉質 { コンスターチ、デキストリン(黄色)
コンバインダー、モルガム、
α化コンスターチ

澱粉質以外 { 石灰粉、木粉、黒鉛、糖蜜、

ピッチ、オーゾン、ラミガム

試料は、珪砂にベントナイト7%、水分5%を添加したものを基準砂とし、添加物は、これに各1%を加えた。

混練は、実験室用砂ウスで15分間行なった。尚、α化コンスターチの場合は、あらかじめ、水分5%コンスターチ1%を加えた砂を200°Cで1hr加熱して、コンスターチをα化した後、この砂に所定のベントナイト、水を加えて試料とした。

3. 実験方法

試料砂を使って N. I. K 標準試験片 (50mmφ×50mm) を作製し、温度20°C、湿度90%の室で、3時間、6時間、24時間、48時間放置した。

所定時間経過後、トウ写板のヤスリ上に、試験片を、

その端面を擦してのせ、両端面について、各10回ずつ、ヤスリ上を往復させて、その際の剥落量の多少を以て、安定性の良否を示すものとした。また試料砂について、試験片作製時の通気度、圧縮強さ、硬度を測定した。試験片は、各3ヶの試料について行ない、平均値をとった。

4. 実験結果

実験結果は下記に示す通りである。

(1) 澱粉質添加物の影響

基準砂、ならびに基準砂に澱粉質添加物を配合したものの、各時間放置後の剥落量を第2表に示す。また第1回は、対数目盛でとった放置時間に対する、剥落量の関係を示したものである。

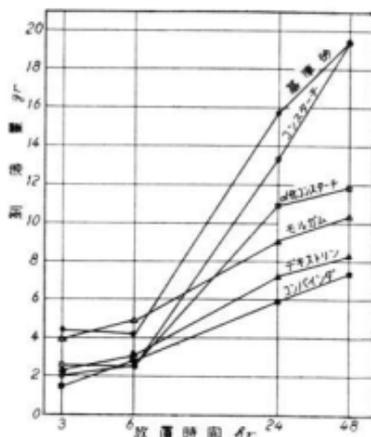
α澱粉(モルガム、コンバインダー)デキストリンは、いずれも剥落量の低減に効果がある。但し、モルガムは3時間、6時間では効果が認められなかった。手ざわりではデキストリンが最も安定であった。

コンスターチは、3時間、6時間で剥落量は少ないが、24時間、48時間では基準砂と大差がない。しかしこれをα化したものは、かなりの効果を示しており、古砂

第 2 表

添 加 物	別 落 量 g			
	放 置 時 間 hr.			
	3	6	24	48
基 準 砂	4.3	4.2	15.8	19.5
コ ン ス タ ー チ	1.9	2.5	13.4	19.6
デ キ ス ト リ ン	2.3	3.0	7.2	8.3
モ ル ガ ム	3.9	4.8	9.1	10.3
コ ン バ イ ン ダ ー	1.4	2.7	5.9	7.3
α 化 コ ン ス タ ー チ	2.5	2.5	10.9	11.8

第 1 図



を回収して使用する現場では有効である。α澱粉(α化コンスターチを含む)デキストリンでは、24時間を越えると、別落量の増加傾向は、著しく低下している。

これらの砂の、試験片作製直後の生型性質を示すと、第3表の通りである。

コンバインダーでは、圧縮強さが上昇し、デキストリンでは、逆に低下している。しかもこの両者とも、安定性に対しては、大きな効果があるのは興味深い。

(2) 澱粉質以外の添加物の影響

基準砂ならびに、基準砂に澱粉質以外の添加物を配合した場合の、各時間放置後の別落量を第4表に示す。また第2図は、第1図と同様の方法で別落量と放置時間の関係を示したものである。

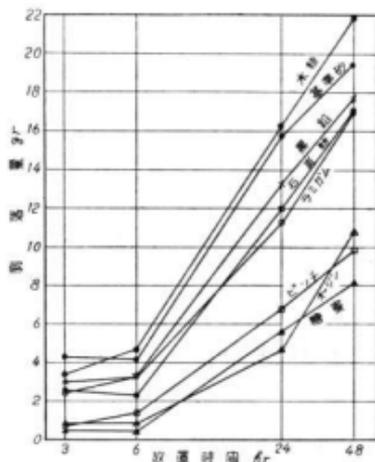
第 3 表

生型性質 添加物	通 気 度	圧 縮 強 さ	
		kg/cm ²	硬 度
基 準 砂	124	0.43	75
コ ン ス タ ー チ	122	0.45	76
デ キ ス ト リ ン	137	0.35	72
モ ル ガ ム	127	0.45	75
コ ン バ イ ン ダ ー	132	0.55	80
α 化 コ ン ス タ ー チ	120	0.45	80

第 4 表

添 加 物	別 落 量 g			
	放 置 時 間 hr.			
	3	6	24	48
基 準 砂	4.3	4.2	15.8	19.5
糖 蜜	0.5	0.5	5.7	8.2
石 炭 粉	2.6	2.3	12.0	17.1
木 炭 粉	3.4	4.7	16.4	21.9
黒 鉛	3.0	3.2	13.3	17.8
ビ ッ チ	0.8	1.4	6.8	9.9
オ ー ジ ン	0.9	0.9	4.7	10.8
ラ ミ ガ ム	2.5	3.3	11.3	17.0

第 2 図



糖蜜
らかな
但し
は、
ない
比べて
くない
す傾向
た場合
かと思
った。
といえ
ることが
これ
に示す

添加
糖
蜜
石
木
黒
ピ
オ
フ

糖蜜、オージン、ピッチが効果があり、他のものと明らかな差が認められる。

但し、オージンとピッチの場合、手でさわった感じでは、ザラツキが多く、あまり安定性があるとは感じられない。この3者の場合、 α 澱粉、デキストリンの場合に比べて、24時間以後の剥落量の増加傾向の低下が、著しくない。オージンでは、むしろ、最初の24時間よりも増す傾向が認められる。この点から、さらに長時間放置した場合は、澱粉質に比べて、劣る結果が出るのではないかと思われる。ラミガムは、あまり有効と認められなかった。石炭粉、黒鉛については、少なくとも悪影響はないといえる。木粉は、安定性に対しては、悪影響を与えることがわかる。

これらの砂の、試験片作製直後の生型性質は、第5表に示す通りである。

第 5 表

生型性質 添加物	通 気 度	圧縮強さ kg/cm ²	硬 度
基 準 砂	124	0.43	75
糖 蜜	132	0.37	75
石 炭 粉	117	0.42	80
木 粉	117	0.39	76
黒 鉛	117	0.43	80
ピ ッ チ	124	0.45	80
オ ー ジ ン	128	0.38	79
ラ ミ ガ ム	112	0.46	81

木粉を添加すると、圧縮強さが低下するのは当然として、安定性に対して効果の大きい糖蜜、オージン添加の場合も圧縮強さは低い。これは、この両者が乾燥により結合力を発揮する点から、うなづけることがらである。石炭粉、黒鉛、木粉を添加した場合、通気度の低下が認められる。

尚、以上の実験を通じて、ヤスリのマモウによる影響は認められなかった。

5. 総 括

合成砂に、種々の目的で配合する添加物が、鉤型表面における砂粒子の安定性に及ぼす影響について、実験した結果を要約すると次の通りである。

(1) 安定性は、試験片をトウ写板ヤスリの上で往復させて、剥離した砂の量の多少を以て示したが、その結果は手ざわりによる感じ、ならびに、現場における経験的事実と照し合せて妥当なものである。

(2) デキストリン、 α 澱粉、糖蜜、オージン、ピッチは安定性に及ぼす影響が顕著であった。 α 澱粉の内、モルガムは放置時間が短かい間は効果が認められなかった。またオージン、ピッチの場合、手ざわりでは、あまり安定性があるように見えない。

(3) コンスターチ (β 澱粉) は、長時間経過後は、効果が認められなかったが、これを α 化処理したものはかなり有効であった。従って、古砂を回収して使用する場合は、有効であると考ええる。

(4) 石炭粉、黒鉛は、安定性に悪影響はないようであるが、木粉は害がある。

合成砂に関する一実験

—主として撓縮み性について—

村 山 伸 一
橋 本 幸 剛

1. 概 言

NIK鉤物砂の試験法の一つとして、撓縮み性試験法が規定されている。この方法は、鉤物砂を通気度測定用円筒内で撓固めたときの高さの変化が、次式で与えられ、

$$h = b - \alpha s \log N$$

但し、 h ：砂の高さmm

b ：第一回目の撓固めの高さmm

αs ：この直線の方向係数

N ：撓固め回数

この方向係数の絶対値をもって撓縮み性としている。この値が小さいほど、その砂の撓縮み性は良好である。

鉤物砂の造型性が良ければ、造型作業は、スピードア

ップされる。また、鉤物の肌にも好影響がある。鉤物砂の造型性は、砂の流動性と結合性とに左右される。本実験でいう撓縮み性はこの流動性を示すものといえる。また、圧縮強さは、結合性を示すものといえる。

本実験では、山口県産の黒井珪砂を使用した合成砂のペントナイト、水分の量を広範囲に調整することにより、撓縮み性がどのように変わり、また圧縮強さその他の常温性質との関係はどのようであるかについて調べた結果について報告する。

2. 試料と実験方法

実験に使用した黒井珪砂の粒度分布は第1表に示す。

第 1 表

粒度メッシュ	28	35	48	65	100	150	200	270	篩下	粘土分	計
黒井砂%	1.0	8.4	10.8	30.4	41.8	4.0	1.0	0.3	—	—	97.7

粘結材としては、豊順糖高印のペントナイトを使用した。試料の配合は第2表と第3表に示す。第2表はペントナイト量を一定(7.5%)にし、水分量を変えた場合、第3表は水分量をほぼ一定(3.5~4.0%)にし、ペントナイト量を変えた場合である。

第2表 試料の配合

No.	1	2	3	4	5	6	7	8
珪砂%	100	100	100	100	100	100	100	100
ペントナイト%	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5
実測水分%	0.8	2.6	3.4	4.4	6.4	7.9	9.4	10.4
ペント ナイト/水分	9.38	2.88	2.20	1.70	1.27	0.95	0.80	0.72

第3表 試料の配合

No.	1	2	3
珪砂%	100	100	100
ペントナイト%	3.5	7.5	11.5
実測水分%	3.5	3.8	4.0
ペントナイト/水分	1.00	1.97	2.88

混砂方法は、黒井砂3kgをとり水を加え、試験用砂臼で30秒攪拌後、ペントナイトを添加して15分間攪練した。調整した試料は、密閉したビニール袋に入れ、一昼夜おいた後実験に供した。

撓縮み性の実験は、NIK撓縮み性試験法に従って、

NIK
高さ
固め
固め
100
縮み
高さ
定した

実
通
圧
密
撓

190
180
170
160
150
140
130
120
110
100
90
80

第1図
で最高を
している。
圧縮強
増してい
分量4%
が、4%
密度は水
認められ
以上のこ

NIK式搗固機（重錘2kg）で3回搗固めたとき、その高さが 50 ± 1 mmになるように試料の重量をはかり、搗固機で10回搗固め、各回毎の試験片高さの縮み量を搗固機鉢頂部にとりつけたマイヤルゲージで測定した。

10回搗固めた後の試験片の高さをはかり、その高さに縮み量を加算して、それぞれの搗固めたときの試験片の高さとした。この結果を(1)式に適用し搗固み性 α_N を決定した。

通気度、圧縮強さはNIK法により、密度はNIK法標準試験片より算出した。

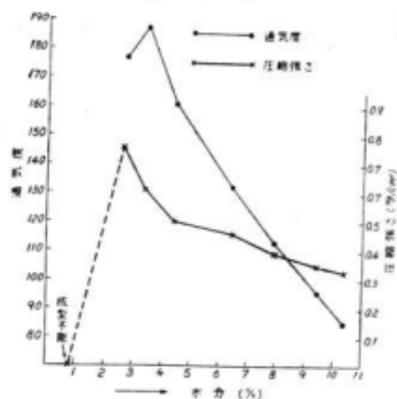
3. 実験結果と考察

第2表の試料の場合、水分が通気度、圧縮強さ、密度、搗固み性に及ぼす影響について第4表と第1図、第2図に示す。

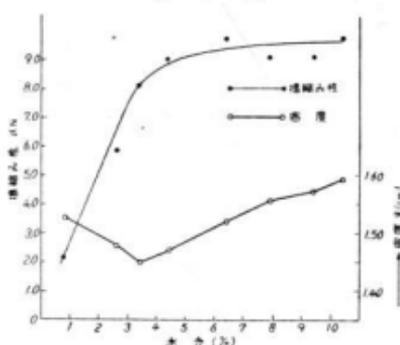
第 4 表

実測水分%	0.8	2.6	3.4	4.4	6.4	7.9	9.4	10.4
通気度	—	177	187	161	132	113	96	85
圧縮強さ kg/cm ²	—	0.76	0.61	0.50	0.46	0.39	0.35	0.33
密度	1.529	1.478	1.449	1.469	1.519	1.555	1.571	1.591
搗固み性 α_N	2.2	5.9	8.1	9.0	9.7	9.1	9.1	9.7

第 1 図



第 2 図



第1図に示された結果によると通気度は、水分3.4%で最高を示し、水分量がこれより増しても減っても低下している。

圧縮強さは、水分2.6%までは水分量が減るに従って増している。又第2図により、搗固み性 α_N の値は、水分量4%以上では、水分量によりあまり影響を受けないが、4%以下では急激に小さくなっている。

密度は水分3.4%で最低を示し、通気度との関連性が認められる。

以上のことから、搗固み性は水を少なくするほど

向上しているが、圧縮強さ、通気度にはピークがあり、搗固み性が急激に良くなる水分量の範囲では両者とも急激に低下することがわかる。

水分をほぼ一定にして、ベントナイトを変化させた場合の結果は、第5表、第3図、第4図に示す。

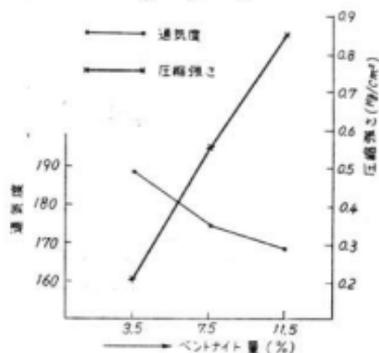
圧縮強さは、ベントナイト量が増せば直線的に増加し、通気度、搗固み性 α_N はベントナイト量を増すと共に低下している。

密度は、ベントナイトの量にあまり影響されない。第3図、第4図の結果ではベントナイトの量の減少に伴

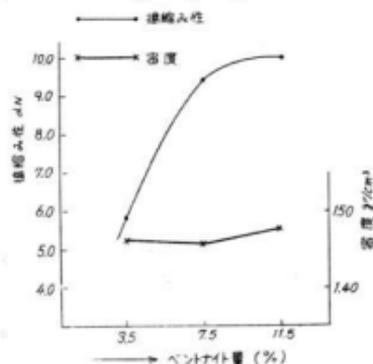
第 5 表

ベントナイト%	3.5	7.5	11.5
実測水分%	3.5	3.8	4.0
通気度	189	175	165
圧縮強さ kg/cm ²	0.20	0.55	0.85
密度 g/cm ³	1.463	1.458	1.479
換縮み性 α_s	5.8	9.4	10.0

第 3 図



第 4 図



て換縮み性は向上しているが、圧縮強さの低下が甚だしいことがわかる。砂の換縮み性からは、ベントナイトの量は少ないことが望ましい。しかし、換縮み性のみを考慮して、低水分、低ベントナイト量にする場合は、圧縮強さの低下をきたすのでおのずから限度がある。

4. 総 括

鈍物砂の水分、粘土分の量が換縮み性その他の基本的性質に及ぼす影響について実験した。

本実験の結果では、黒井珠砂を用いた合成砂の換縮み性は、ベントナイト 7.5% の場合、水分 4% 以下で、また水分 3.5~4.0% の場合、ベントナイト 7.5% 以下で急激に向上している。この結果より見ると、換縮み性の点では、合成砂のベントナイト、水分の量は一般に用いられているよりも少なくすることが望ましい。しかし換縮み性が著しく良好になる条件では、圧縮強さ、通気度が不良となる。

今回は、換縮み性と実際の造型性との関連の調査および鈍込み試験は行なわなかったが、造型性のみについて言っても、換縮み性の、それが良好になる範囲での圧縮強さ即ち砂の結合性との背反関係から、極端に換縮み性を良くすることは実情に合わないことが十分うかがえた。しかし、他の条件が適当な範囲では、換縮み性が良いに越したことはなく、適当な二次粘結材あるいは添加材を使用することによりこの点があるていど解決されることが期待される。

文 献

- 1) 鹿島次郎：鈍物35 (1960), 32, 10

水ガラスと油の併用砂に関する実験

内 藤 達 也
原 信 彦

1. 緒 言

水ガラスを結合材とする、いわゆる、ガス型砂が広く用いられているのは、硬化がはやく、造型が高能率であることのほか、多くの長所を持っているからであるが、しかし、なおいくつかの欠点もある。鑄込後の崩壊性の良くないこともその一つである。

一方、油砂は、崩壊性は非常に良いが、生型強度があまりにも弱く、常温硬化性のものも用いられているが、硬化には若干の時間を要するし、高値でもある。

水ガラスと油という相容れないものの併用には疑問もあるが、また長短相補な可能性も考えられるので、筆者らは併用砂について、その諸性質を調べ実用性について検討したので、その結果を報告する。

2. 試料ならびに実験方法

砂は黒片珠砂を用いた。水ガラスはトクセット、油は桐油を用いた。

砂に水ガラスおよび油を、単味あるいは併用で所定量配合し、乳鉢で3分間混練したものを試料砂とし、これを用いて所定の形状寸法に成型し、炭酸ガスを圧力1 kg/cm²で20秒通ガスしたものを試験片とした。但し、油単味のものには通ガスはしない。

実験方法の概要は次の通りである。

(1) 生型強度試験

試験片はNIK標準試験片(50mmφ×50mm)とし、通ガス後、90秒放置した後、圧縮強さを測定した。但し、油単味のものについては測定できない。

(2) 乾燥強度試験

試験片は(1)と同様のものを用い、これを180°Cで1時間乾燥し、デシケータ中で冷却したものについて圧縮強さを測定した。

(3) 吸湿性試験

デシケータに、水分8%を含む山砂を入れ、軽くつき固めた上に伊紙を敷き、その上に(1)、(2)と同様の試験片をその端面に接して置き、所定時間後の吸湿による重量増加を測定した。

試験は生型、乾燥型について行なった。

(4) 高温における発生ガス圧試験

試験は、東京衝機製高温鉤物砂試験機に、ガス圧測定装置を取付けて行なった。

試験片は、あらかじめニッケル管(内径28mm、長さ290mm)内に砂を入れて、つき固め(高さ50mm)、そのまま(但し、水ガラス使用のものには通ガス後)1000°Cに保持した砂に装入し、発生するガス圧力を、10秒ごとに水柱高さ(mm)を以て読みとった。

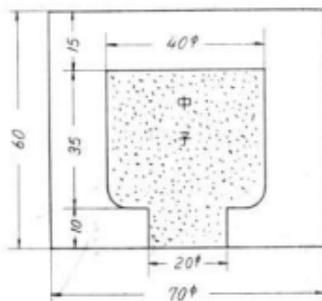
本方式によれば、管の一端は開放されているので、ガスは試験片を通して逸出するのであり、従って、ガス圧は試験片の通気度により、大きく影響を受けることとなる。

(5) 崩壊性試験

本試験は、鉤状で第1図に示す鉤物を鉤込み、所定の配合で作製した中子の崩壊性を調べる方法を採用した。

崩壊性は、鉤物をハンマーでたたいて、中子砂が完全に出てしまうまでの打撃数で以て比較した。しかし、一部、崩壊性が不良のもので、たたいただけでは出ない場合があった。

第 1 図



3. 実験結果

(1) 生型強度試験

水ガラスと油の量による、生型圧縮強さの変化の状況を第2図に示す。

水ガラス単味の場合、強さは水ガラス2%の時最高で、水ガラスの量が増すにつれて低下している。これは、実験を冬季(5~11°C)に行なったため、水ガラスの粘性が高く、炭酸ガスとの反応性が悪いため水ガラスの量が増すと、未反応の水ガラスが多量に存在することとなり、このような結果を生じたのであろう。

しかし、水ガラス2%の場合は、表面砂粒子の安定性が悪く、ザラツキが多く、油を併用しても改善されない。

油を添加すると強さは低下し、油の量が増すに従っておおむね低下も甚しくなっている。

(2) 乾燥強度試験

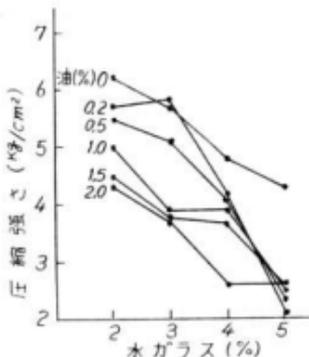
水ガラスならびに油の量と乾燥圧縮強さとの関係は第3図に示す通りである。

水ガラス、油の場合とも、単味の場合その量が増すにつれて強さは増している。油単味で0.5%以下の場合には、成型不能のため試験できなかった。

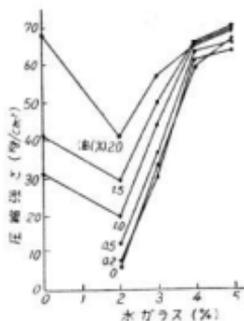
水ガラスの一定量に対しては、油を併用すると強さが増しており、水ガラスの量が少ない場合ほど、その現象は著しい。しかし、油の個から見れば、水ガラスの2%併用により強さは著しく低下している。これは、油砂において、水の存在が強さの低下を招くのと同一理由に基づくものであろう。

水ガラスの併用量を増すと、したいに強さが増すのは、水ガラスによる強さが出てくるためで、これは強さが増すと同時に、水ガラス単味の場合に近接してくることによって明らかである。

第 2 図



第 3 図



表面安定性は、水ガラス単味2%の場合は生型の場合と同様不良であるが、油を1%以上加えると改善される。

水ガラスに油を1%以上併用すると、変形性が大きくなる。

(3) 吸湿性試験

1, 2, 3昼夜吸湿させたときの生型の吸湿量を第1表に、(2)の場合と同様に乾燥したものの吸湿量を第2表に示す。

生型の場合、水ガラスの量が増すに伴い、吸湿性は増している。油を併用すると、3昼夜では幾分吸湿量の減少があるが、全般的にあまり効果は認められない。一定の水ガラス量に対して、油の併用量が変化しても吸湿量に影響はない。

乾燥した場合については、油単味では吸湿量はきわめて少ない。

水ガラス単味では、1昼夜後では水ガラスの量による差はないが、2昼夜以後では、生型と同様 水ガラスの量が増すに伴い吸湿量は増している。油を併用すると、水ガラス単味に比べて吸湿量は増大している。しかし一定量の水ガラスに対して、油の併用量の吸湿量への影響は明らかでない。

いずれにしても、水ガラスと油の併用は水ガラスの吸湿改善にもならず、油に対しては吸湿性の悪化を招く結果となることがわかった。

(4) 高温における発生ガス圧試験

第4図、第5図に水ガラスおよび油の各配合量について、時間に対する発生ガス圧の変化の状況を示す。

また第6~9図は、水ガラスと油を併用した場合について示したものである。

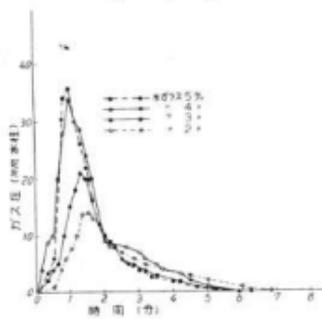
第1表 生 型 吸 湿 量

配 水ガラス (%)	合 油 (%)	吸 湿 量 (%)			配 水ガラス (%)	合 油 (%)	吸 湿 量 (%)		
		1 昼 後	2 昼 後	3 昼 後			1 昼 後	2 昼 後	3 昼 後
2	0	0.70	0.80	1.28	0	1.0	試 験 不 能		
3	〃	0.70	0.84	1.33	〃	1.5			
4	〃	0.80	1.10	1.46	〃	2.0			
5	〃	0.84	1.26	1.68	〃				
2	0.2	0.61	0.80	1.00	3	0.2	0.62	0.82	1.09
〃	0.5	0.63	0.81	0.99	〃	0.5	0.64	0.84	1.20
〃	1.0	0.60	0.82	0.91	〃	1.0	0.63	0.85	1.11
〃	1.5	0.61	0.81	1.03	〃	1.5	0.63	0.84	0.99
〃	2.0	0.61	0.81	1.06	〃	2.0	0.64	0.84	1.01
4	0.2	0.86	1.00	1.15	5	0.2	0.88	1.14	1.39
〃	0.5	0.78	1.08	1.08	〃	0.5	0.90	1.12	1.41
〃	1.0	0.79	0.98	1.13	〃	1.0	0.87	1.14	1.38
〃	1.5	0.77	0.99	1.10	〃	1.5	0.92	1.13	1.30
〃	2.0	0.76	1.00	1.10	〃	2.0	0.91	1.10	1.30

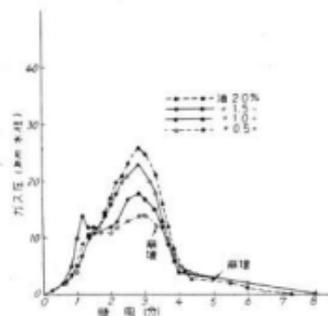
第2表 乾 燥 吸 湿 量

配 水ガラス (%)	合 油 (%)	吸 湿 量 (%)			配 水ガラス (%)	合 油 (%)	吸 湿 量 (%)		
		1 昼 後	2 昼 後	3 昼 後			1 昼 後	2 昼 後	3 昼 後
2	0	0.86	1.08	1.22	0	1.0	0.24	0.21	0.21
3	〃	0.86	1.22	1.43	〃	1.5	0.28	0.21	0.28
4	〃	0.86	1.30	1.58	〃	2.0	0.28	0.28	0.28
5	〃	0.86	1.36	1.64	〃				
2	0.2	0.86	1.15	1.43	3	0.2	1.07	1.15	1.71
〃	0.5	0.89	1.21	1.49	〃	0.5	1.10	1.30	1.71
〃	1.0	0.92	1.28	1.56	〃	1.0	1.14	1.50	1.72
〃	1.5	0.99	1.31	1.58	〃	1.5	1.14	1.50	1.74
〃	2.0	1.07	1.36	1.64	〃	2.0	1.15	1.49	1.77
4	0.2	1.15	1.72	2.01	5	0.2	1.14	1.75	2.03
〃	0.5	1.18	1.71	1.98	〃	0.5	1.15	1.70	2.00
〃	1.0	1.21	1.71	1.86	〃	1.0	1.17	1.70	1.99
〃	1.5	1.21	1.69	1.86	〃	1.5	1.20	1.69	1.97
〃	2.0	1.22	1.65	1.85	〃	2.0	1.25	1.66	1.74

第 4 図



第 5 図



単味の場合は、水ガラス、油とも、その量が増すほど最高圧力は高くなっている。油では、ピークに達する時間が、その量に関係なく2分50秒に一定している。

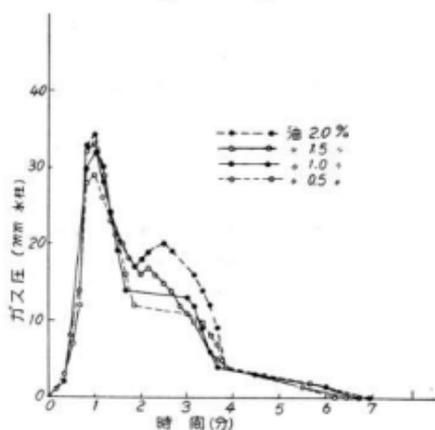
水ガラスは、全般に油よりもピークに達する時間が短かく、且つ量が多くなるほど短時間でピークに達するようになる。

併用の場合は、先ず、第1のピークが現われ、油の量が少なきときはピークからの下降線に肩が出る位であるが、量が多くなると第2のピークが顕著になる。第1のピークは、水ガラスの特徴を現わしているが、併用した油の量が増すにつれて、その高さが高くなる。

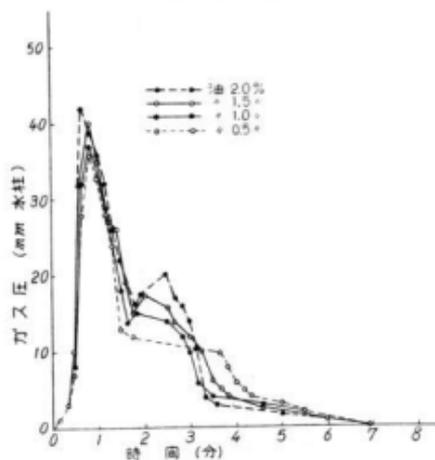
第2のピークは、主として油によるものと考えられるが、油単味のものに比べるとピークは著しくない。

発生ガスと、噴物の吹かれとの関連性は、ガス圧のみでうんぬんすることはできないが、少なくとも油と水ガ

第 6 図



第 7 図



ラスを併用するときは、吹かれの発生に十分注意を払うことが必要なのは明らかである。

(5) 崩壊性試験

崩壊性試験の結果を第3表に示す。水ガラス単味では、配合量の多少にかかわらず打撃だけでは砂が落ちなかった。油単味の場合は2回の打撃で完全に落ちてしま

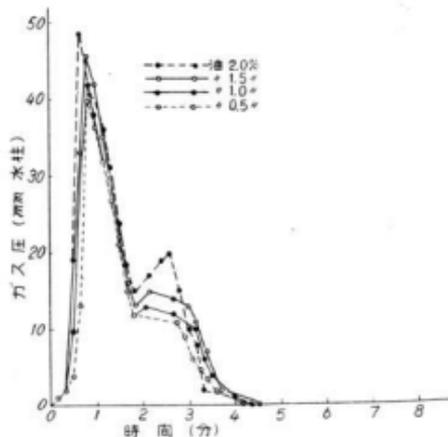
50
40
30
20
10
0

4
3
2
1
0

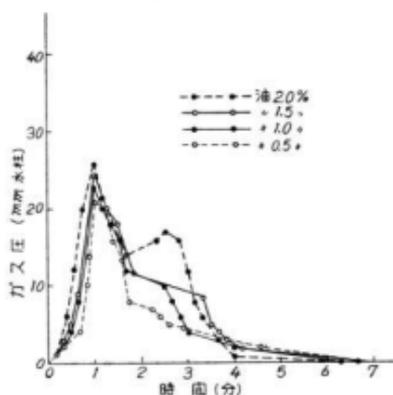
3.
水ガラス
されない
られ、油
なお、
った。

4. 3

第 8 図



第 9 図



う。

水ガラス4%以上では、油を併用しても崩壊性は改善されない。水ガラス2%、3%では油併用の効果が認められ、油の量が多くなるほど崩壊性は良好となる。

なお、この試験に当って、吹かれの欠陥は見られなかった。

4. 実用性に対する考察

水ガラスと油とを併用する場合、実用上最も問題になる点は、鉤込み時の発生ガスによる吹かれの危険であり、さらに吸湿性も考慮しなければならない。

従って、それぞれの使用量を極力少なくする必要がある。水ガラスを主たる結合材とする場合、油の併用によって最も期待される効果は崩壊性の改良であるが、水ガラス3%に対して油0.5%の併用により、崩壊性はかなり改善される。

生型強度も十分あり、ガス圧はやや高くなるが、水ガラス単味4%に比べてピークは低値にあるので、実用性は十分あると考える。

崩壊性の一層の改善を望む場合は、油を1.0%とするように、この場合、生型強度の低下が大きくなりガス圧も高くなるので、乾燥して用いる方が安全であろう。

油を主たる結合材とするときの水ガラスの併用は、速硬性を第一の目的とするのであるが、水ガラス1%では通ガスの際、砂が吹き飛ばされて作業ができない。従って、最低2%程度は必要である。

油1.0~2.0%に水ガラス2%を併用した場合、崩壊性はほとんど害されることはない。ただ、乾燥時の強さがかなり低下すると、鉤込み時の発生ガス圧の変化に水ガラスの特徴が現われて、吹かれの危険が増すのが欠点である。

第 3 表 崩 壊 性

配 合		崩 壊 性	
水ガラス (%)	油 (%)	打撃数	備 考
2	0		打撃では出ない
3	"		"
4	"		"
5	"		"
0	1.0	2	
"	1.5	2	
"	2.0	2	
2	0.2	23	
"	0.5	16	
"	1.0	4	
"	1.5	3	
"	2.0	3	

3	0.2	28	
"	0.5	23	
"	1.0	19	
"	1.5	19	
"	2.0	10	
4	0.2		打撃では出ない
"	0.5		"
"	1.0		"
"	1.5		"
"	2.0		"
5	0.2		打撃では出ない
"	0.5		"
"	1.0		"
"	1.5		"
"	2.0		"

5. 総 括

水ガラスと桐油とを併用して両者の長所を生かし得る

かどうかを調べる実験を行ない、実用性について検討を試みた。

- (1) 水ガラスに油を併用すると、通ガス後の圧縮強さは低下する。油に水ガラス2%を併用し、通ガスすると十分な圧縮強さを得られる。
 - (2) 油に水ガラスを併用すると、乾燥圧縮強さは低下し、水ガラスの量を増すに従って水ガラスの強さが出るため再び上昇する。水ガラスに油を併用すると、乾燥圧縮強さは増加する。
 - (3) 吸湿性に関しては、併用によって油単味に比べ、吸湿性は著しく害され、水ガラス単味に比べ、吸湿性は改善されない。
 - (4) 高温における発生ガス圧変化は、併用により単味の場合が複合された傾向を示す。
 - (5) 耐水性は、水ガラス3%以下では、油の併用により良好となるが、4%以上では効果が認められない。油に対し水ガラスを2%加えても耐水性はほとんど害されない。
- 実用性については、最終的には現場試験によらなければならないが、

- ① 水ガラス3%、油0.5~1.0%
- ② 油1.5~2.0%、水ガラス2%の配合のものは、十分実用性があるものと考えられる。

メッキに関する研究(第5報)

アルミニウム及びその合金上へのクロムメッキについて

下 勝 秋 夫
清 水 達 磨

1. 緒 言

アルミニウム及びその合金上にクロムメッキをする目的は、他の金属上に行なうのと同様の目的であるが、裝飾や防食を目的とするより工業用としてメッキすることが重要視されている。たとえば摺動面における耐摩耗性の向上、摩擦係数の減少及びプラスチック、ゴム等の成形時の離型性の改良と製品の仕上りを良くすることなどが目的となっている。これらのクロムメッキが十分な働きを示すためには素地との密着性のすぐれた電着物を得る必要がある。

一般にアルミニウムに対して通常の方法でこれに直接メッキをした場合、次のような理由で密着性のよい電着物を得ることは困難とされている。すなわち、アルミニウムの表面は化学的に安定な薄い酸化膜でおおわれており、これは除去しても容易に再生し、又アルミニウム自体がメッキ液に侵されやすいこと等があげられている。この障害を除くためにアルミニウム上へのメッキは特別な前処理が必要とされている。すなわち亜鉛、ニッケル、マンガン等の重金属の置換被膜、陽極酸化膜及び湿潤行英被膜等の中間層を形成してメッキを行なう工程である。又これらの処理法は置換層あるいは電着物の密着性を良好にするための粗面処理を兼ねているものが多いが、さらに置換処理前に別の工程を設けて、密着性を悪くする成分の除去と同時に化学的にアルミニウム表面に微細な凹凸を形成する方法がとられている。

亜鉛の中間層を形成する亜鉛置換法はジンケート法とも呼ばれ広く行なわれている。この工程は、アルミニウムの脱脂と化学的粗面処理(エッチング)後、第3表に示すとき液に30~60秒間浸漬し、酸化膜の除去及びエッチングと同時に置換反応により亜鉛層を形成する方法である。亜鉛は緻密で密着性の良好なものが薄く一様に析出することが要求されるが、合金成分、前処理、置換液の組成及び温度により大きく左右されることが知られている。

筆者らは亜鉛置換法をメッキの前処理として工業用アルミニウム及び鋳造用合金上に密着性のすぐれたクロムメッキを得る目的で、従来から行なわれている方法について、亜鉛析出量、置換液中におけるアルミニウムと亜鉛の電位差の測定、顕微鏡による亜鉛析出状況の観察、クロムメッキの密着性試験等に関する基礎的実験を行い次の結果を得た。

2. 供試材料及び実験方法

1) 試 料

工業用アルミニウム(以下アルミとす)は圧延板(3%)より30%×50%に切出したものをそのまま使用した。鋳造用アルミニウム合金(以下鋳造用合金とす)は本県のゴム工場で金型に使用されている再生地金を用い、4%×30%×40%の鋳造板、および直径20%の丸棒に鋳造し長さ40%に切断したものをを用いた。鋳造用合金の成分を下記に示す。

Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn	Al
1.98%	2.59	4.74	0.19	0.12	2.42	残部

2) 前処理液及び亜鉛置換液

第1表は供試前処理液を示し、これを第2表の如く種々に組合わせて前処理を行なった。第2表中のP2は鋳造用アルミに対する前処理の標準とされているものであり、P5はSiを多く含む鋳造用合金に対する標準である。P7はある種の合金以外、両者に広く用いられる。

第3表は供試置換液を示す。ここにI液は最初に提案されたものであり、II液は塩化第一鉄、ロッセル塩を添加し析出層の性質を改良したものである。さらにIII液は主成分の濃度を低くしすくい出しによる液損失を少なくすると共に水洗性をよくしたものと云われる。

3) 前処理液の影響

第 1 表 供 試 前 処 理 液

記 号	略 称	組 成	液 温	時 間
A	アルカリ脱脂	Na ₂ CO ₃ 30g/l Na ₃ PO ₄ 30g/l	70°C	1分
B	熱 硫 酸	H ₂ SO ₄ 250g/l	80°C	5分
C	稀 硝 酸	HNO ₃ : H ₂ O = 1 : 1 (Vol.)	20°C	10秒
D	混 酸	HNO ₃ : HF = 3 : 1	20°C	5秒
E	クロムピックル液	CrO ₃ 35g/l H ₂ SO ₄ 175g/l	80°C	5分
F	化学研磨液	H ₃ PO ₄ 80部 HNO ₃ 20部 CH ₃ COOH 10部	80°C	15秒
G	亜鉛置換液 I	略	25°C	20秒

第 2 表 前処理の組合せ

記 号	組 合 せ	備 考
P 0	A	
P 1	A, B	
P 2	A, B, C	一回浸漬法
P 3	A, E	
P 4	A, E, C	
P 5	A, D	
P 6	A, D, C	
P 7	P2, G, C (5秒)	二重置換法
P 8	A, F	

第 3 表 供 試 亜 鉛 置 換 法

置換液	NaOHg/l	ZnOg/l	ロッシン エル塩	FeCl ₂ · 6H ₂ O	NaNO ₃	温 度
I	520	100				25°C
II	520	100	10	1		25~ 26°C
III	120	20	50	2	1	23°C

i) アルミ 前処理液を第2表の如く種々に組合わせ電位差及び析出量に与える影響をしらべた。尚、ここで使用した置換液はI液である。

(電位差の測定) 自動平衡式電位差計(横河電機製)を用い、試料を⊖に電解亜鉛を⊕に接続し、浸漬直後から10秒おきに60秒迄測定した。

(析出量) 亜鉛置換後にそれを秤量しておき、稀硝酸(1:1 vol.)に浸漬し亜鉛を溶解後再び秤量して求めた。

ii) 鋳造用合金 アルミと同様の方法で電位のみ測定した。

4) 置換液の影響

i) アルミ 置換液I, II, IIIについて、次の如く3種類の前処理を選び、各前処理における置換液別の亜鉛析出量を求めた。前処理を次に示す。

(a) 1回浸漬法 第2表のP2

(b) 2回浸漬法 上記後、1回目置換(20秒一定とす)→水洗→2回目置換

(c) 2重置換法 第2表P7 1回目置換(20秒一定とす)

ii) 鋳造用合金 置換液I, IIについて、前処理法として次の3種類を選び、アルミと同様に行なった。すなわち脱脂→水洗→混酸→水洗の工程後に次の処理を行なった。

- (a') 1回浸漬法 置換。
 (b') 2回浸漬法 1回目置換(20秒一定とす)→水洗→2回目置換。
 (c') 2重置換法 1回目置換(20秒一定とす)→水洗→稀硝酸(5秒)→2回目置換。

5) 析出状況の観察

4) の前処理(a'), (b')と同様の方法で得た試料を光学顕微鏡($\times 600$)で観察した。

6) クロムメッキの密着性試験

i) アルミ 5) の顕微鏡観察後の試料にクロムメッキを行い鋼球押し込み法(ロックウエル硬度計を使用)で試験した。尚、顕微鏡観察面及び密着性試験面の基底は酢化クロムを使用しバフ研磨した。

(メッキ条件)

CrO₃ 250g/l 液温 50°+2°C
 H₂SO₄/CrO₃ 1/20 Dk 40A/dm²

試料をメッキ液に入れ20~30秒間放置後、通電した。

ii) 鈎造用合金 次の前処理後上記条件でクロムメッキを行なった。亜鉛置換は45秒である。

- (a) 1回浸漬法 第2表P5 置換液 I
 (b) " " P5 " II
 (c) 2重置換法 第2表P5後 置換(2回目置換液と同液で20秒一定とす)→稀硝酸(5秒)→水洗→2回目置換 I 液
 (d) 2重置換法 上記と同様、ただし置換液 II
 (e) 2重 " 上記と同様 " II 後に鋼ストライクを3分行った。

ここに用いた鋼ストライクは次の条件のものである。

CuCN 40g/l 液温 50°~60°C
 NaCN 50 " Dk 2 A/dm²
 Na₂CO₃ 30 "
 ロッセル塩 60 "

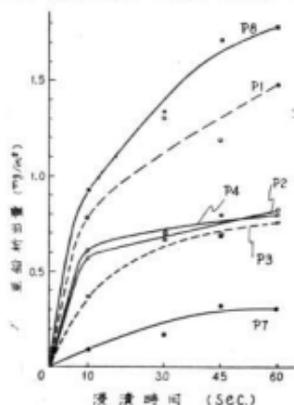
3. 実験結果とその考察

1) 前処理の影響

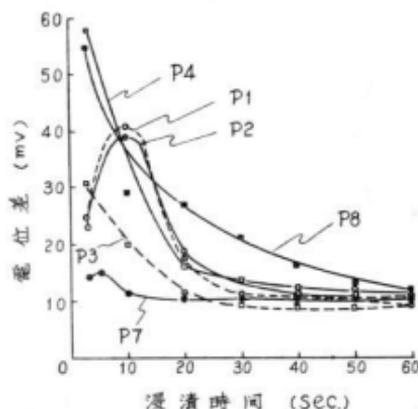
i) アルミ 第1図及び第2図は析出量及び電位差を与える前処理の影響を示す。二重置換法(P7)をのぞき他は初期において著しく析出し以後は徐々の析出をする。

析出量が最も大きいのは、脱亜、化研の工程によるもの(P8)である。この素地は化研のために結晶が肉眼によって見ることができた。析出物は金属亜鉛の色沢を呈し、粗雑で、試料全面にわたり微細なアルミ素地が認められた。このものの電位差は初期において高く、20、30、40秒においても他に比べ著しく高く、60秒以上で安

第1図 前処理の影響(析出量)工業用アルミニウム



第2図 前処理の影響(電位差)工業用アルミニウム



定するようである。

脱亜(A)後の酸処理液(B, C, D, E)中において硫酸(B)を用いた工程(P1, P2, P7)によるものは析出量に大きい差がある。P1処理以後稀硝酸(C)に浸漬したP2, さらに二重置換法P7において析出量が著しく減少した。電位差は第2図P1, P2, P7にみられる如く、P7が析出量(第1図)と同様最低を示している。又図中においてP1, P2にはわずかな差があるが、これが析出量の差を示しているとは思われぬ。析

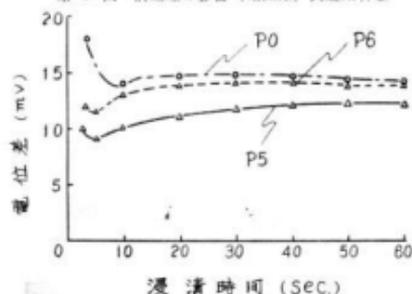
出物はP1以外で45秒以上浸漬すれば良好と思われた。

酸処理液にクロムピクル液を使用した場合 (P3, P4)、稀硝酸浸漬により析出量、電位差ともに大となったが45秒以上の浸漬で良好な被膜を得た。

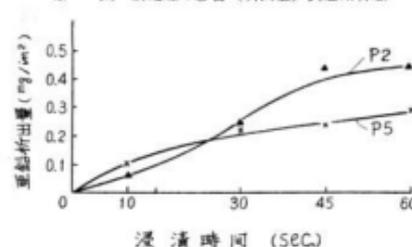
電位差は金属成分だけでなくアルミニウムの表面状態にも大きい影響を受ける。電位差と析出物との関係は、電位差が大きければ置換反応は急激に行なわれるため、析出物は粗く、析出量は大きくなる。低くければ反応はゆるくなり、緻密で薄い析出物を得るとされている。本実験においてもは従上記の傾向を示しているが、電位差のみで置換層の良否を判定することは困難と思われる。

ii) 鋳造用合金 第3図は電位差の測定結果を示す。脱脂によるエッチングのみ(P0)では亜鉛は粗となり、黒色を呈していた。脱脂、脱脂処理後に稀硝酸浸漬(P6)を行なえば、稀硝酸浸漬を行なわなかったものより析出物は大きくなり、亜鉛の色調は黒味をおびた。P5は電位差、析出量とも低い値を示している。第4図はP5とP2の析出量の差を示す。

第3図 前処理の影響 (電位差) 鋳造用合金



第4図 前処理の影響 (析出量) 鋳造用合金



2) 置換液の影響

i) アルミ 1回浸漬では第5図の如く置換液の差は

ほとんどなく、60秒で $0.7 \sim 0.8 \text{ mg/in}^2$ である。いずれも最初の10秒間で急激に析出しその後は未析出部に徐々に析出すると考えられる。

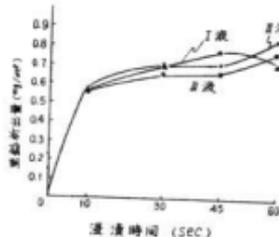
2回浸漬法では、第6図の如く主成分の濃度が低い Na_2NO_3 を含むII液の析出量が $0.5 \sim 0.6 \text{ mg/in}^2$ とI, II液に比べ少ない。

二重置換法では第7図にみられる如く各液とも著しく析出量の低下をみた。浸漬後60秒でI液は 0.3 mg/in^2 、II液は 0.2 mg/in^2 、III液では 0.1 mg/in^2 と全析出量に対する3液の差が大きくあらわれている。

以上の如く総合的に置換液の種類による影響は比較的小さいといえる。

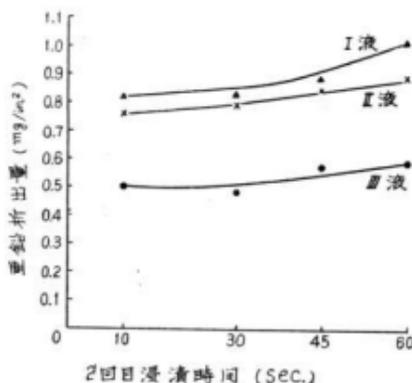
第5図 置換液の影響 その1

1回浸漬法 工業用アルミニウム

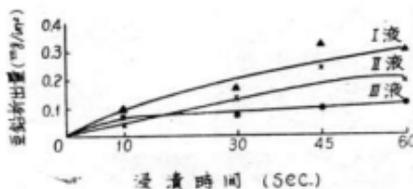


第6図 置換液の影響 その2

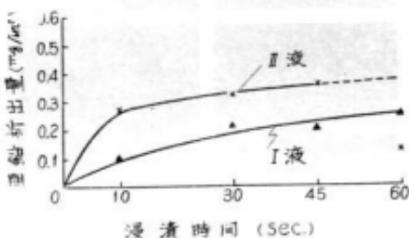
2回浸漬法 工業用アルミニウム



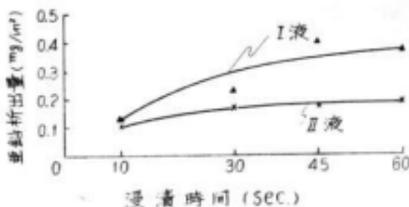
第7図 置換液の影響 その3
2重置換法 工業用アルミニウム



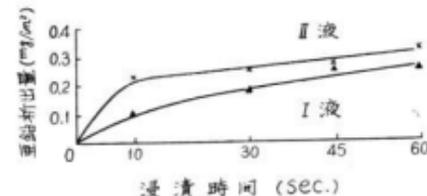
第8図 置換液の影響 その4
1回浸漬法 鋳造用合金



第9図 置換液の影響 その5
2回浸漬法 鋳造用合金



第10図 置換液の影響 その6
2重浸漬法



ii) 鋳造用合金 試験結果を第8, 9, 10図に示す。
I液 (a') 及び (b') では、置換液により大きい差があるが、二重置換法では大差がない。

3) 亜鉛の析出状況とクロムメッキの密着性

i) アルミ 写真1は亜鉛の析出状況の、又写真2はアルミ素地の顕微鏡写真 ($\times 600$) である。
IおよびII液では両液の被覆力に差は認められず浸漬時間が10秒では不十分であるが、30秒以上であればアルミ素地は析出亜鉛で完全におおわれている。写真中にみられる白いムラはアルミの素地である。

III液では、10, 30秒で亜鉛の非析出面がみられ完全な亜鉛層を得ることが出来ず45秒においても微細な非析出面がみられる。これは主成分ZnO, NaOHの濃度が低い為、被覆力が劣るものと考えられる。

これらにクロムメッキを行なったものは乳白色であるがパフ研磨により容易に光沢面を得ることが出来た。

密着性はIII液 (a) の10秒は明らかに悪いが、他は著しい差はなかった。鋼球押込み法では判定がわずかに必要を認めた。

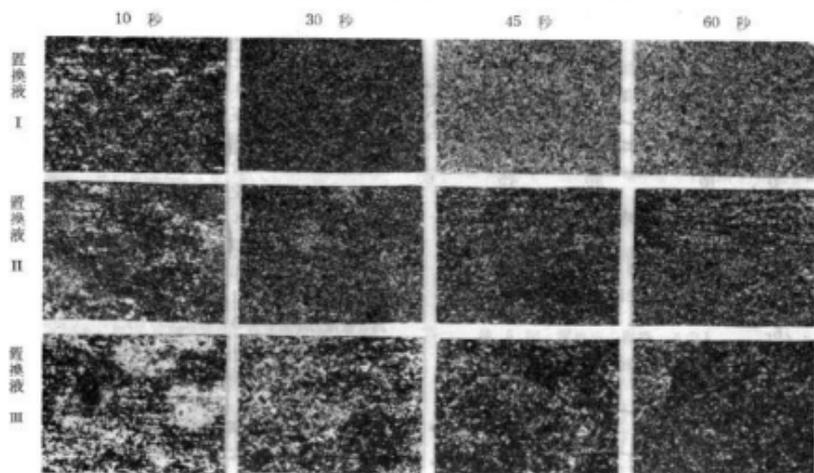
ii) 鋳造用合金 鋼ストライクを行なった (c) は密着性が悪く、クロムメッキのピンホールが径目と共に黒色化した。これは下地鋼の影響と思われる。

4. 結 言

亜鉛置換法を前処理とするアルミニウム上のクロムメッキについて行った基礎的実験より次の結果を得た。

工業用アルミニウム

- (1) 前処理はアルカリ脱脂→熱硫酸→稀硝酸の工程、又は熱硫酸の代りにクロム酸によるピッキング液を用いる工程において1回浸漬法で良好な亜鉛層を得ることが出来る。
- (2) 二重置換法によれば亜鉛析出量を著しく減少させることが出来る。
- (3) 電位差の測定のみで亜鉛層の良否を判定することはむずかしいと思われる。
- (4) 置換液3種を比較した場合、1回浸漬法では析出量には大差がないが、被覆速度においてIII液が劣る。
I, II液は30秒以上、低濃度のIII液では60秒以上の浸漬が望ましい。
- (5) クロムメッキは乳白色を呈しているが、パフ研磨により容易に光沢を得ることが出来る。又クロムメッキの密着性は亜鉛の析出状況が著しく悪かったIII液による10秒1回浸漬以外は良好のように思える。
鋳造用アルミニウム合金
- (1) 前処理はアルカリ脱脂→硫酸浸漬による工程で良い

写真 1 亜鉛の析出面 $\times 600$ (1回浸漬法)写真 2 アルミニウム素地面 $\times 600$ 

羽布研磨

アルカリ脱脂

酸浸漬(硫酸、硝酸)

結果が得られた。

- (2) 置換液の差による析出量の判定はむずかしい。
- (3) 亜鉛置換後、銅ストライクを行うことは密着性に悪影響を与えらると思われる。
- (4) 鋼球押し込み法によるクロムメッキの密着性の判定はむずかしく、他の方法で再試験する必要がある。

参 考 文 献

- 鍍金技術便覧 P502
電気鍍金研究会 文献抄録 1957.8 P161

防 錆 剤 に 関 す る 研 究 (第14報)

無機質腐食抑制剤について

下 勝 秋 夫

1. 緒 言

腐食が金属製品の精度と機能を害してその製品に致命的損害を与えることは既に多くの事例によっても明らかであり、美観と価値の低減によってこむごむ被害は極めて大きいものがある。

今日における防食技術の重点は金属特に鉄製品の輸送保管中における品質の低下をなくすることを中心として展開しているが、工作工程中又は部品となる鉄製品の防食も見逃すことのできない問題である。このため腐食性環境を適当に処理することにより環境のもつ腐食性を軽減することも防食技術の一部門であり、この目的のために用いられる腐食抑制剤の果す役割も大きいものがある。

腐食抑制剤は腐食性の液体に溶存することによって金属体の腐食を防止する能力をもつ添加剤であるが、これには無機質なものと同有機質なものがあり、前者は主として中性溶液に有効であるため中性抑制剤ともいわれており、その抑制機構は金属表面の不動態化作用を主体とするものである。

最近工業用水として上水道が使用される機会が多く、その環境において表面処理を施さない鉄材を直接使用する事例もまた多いので、筆者は各種無機質薬品によって水道水中に存在する鉄の腐食抑制作用の比較を試みたので、その結果について次に報告する。

2. 実験方法

使用薬品は表1、図1、図2の如く水酸化物、クロム酸塩、亜硝酸塩、リン酸塩、タングステン酸塩、モリブデン酸塩、安息香酸塩の7種類とし、実験は次の4項目に分けて行なった。

1) 浸 漬 法

ビーカーに水道水を100mlとり、これに各種腐食抑制剤の所要量を添加し試験片を1枚毎これに浸漬して室温で120時間放置した。試験片は50×20×0.5mmの軟鉄板(C=0.06%)で、試料調整は次の順序により行なっ

た。

ブラッシュ洗浄(中性洗剤使用)→水洗→5%塩酸浸漬→水洗→95%エタノール浸漬→乾燥→秤量。

又120時間の浸漬後にこれを取りだし次の順序に従って後処理をした。

すなわちブラッシュ洗浄→水洗→95%エタノール浸漬→乾燥→秤量。

腐食抑制剤の濃度は 10^{-1} ~ 10^{-5} モルの範囲内において選択的に使用した。すなわち亜硝酸ソーダ、タングステン酸ソーダ、カルボン、重クロム酸ソーダはそれぞれ 10^{-2} ~ 10^{-5} モルとし、苛性ソーダは 10^{-1} ~ 10^{-5} 、安息香酸アンモンは 10^{-2} ~ 10^{-5} モルとした。

2) 自然電位

上記各種抑制剤を 10^{-2} 、 10^{-4} モル濃度添加した水道水中において、甘汞電極を照合して電極電位の経時変化を測定した。

ここに使用した試料はC=0.08%、Si=0.29%、Mn=0.42%、P=0.014%、S=0.019%の軟鉄で、電位差計は横河電機製の自動平衡式電位差計である。又試料と電極はビニール製支持具に固定して溶液中に入るようにした。

3) DIANODIC法

NaNO_2 、 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 、 $(\text{NaPO}_3)_6$ 、 Na_2WO_4 、 Na_2MoO_4 を適当に各30ppmずつ併用したものと、 NaNO_2 に対して Na_2WO_4 、 Na_2MoO_4 、 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ をそれぞれ30ppm、100ppm、300ppm、500ppm、800ppmに区分して添加併用した場合の電極電位の経時変化を測定した。測定方法は上記自然電位の測定法に準じて行なったものである。

4) Caイオン存在下の $(\text{NaPO}_3)_6$ の防食効果

蒸留水中に $(\text{NaPO}_3)_6$ を入れて 10^{-2} モル溶液とし、これにCaイオンを種々の濃度で添加して軟鉄板(C=0.06%)をこれに入れ、室温で120時間放置後の重量変化の測定と表面状況の観察を行なった。ここに行なった試験片の調整は先の浸漬法の場合と同様である。又

溶解 Ca は CaCl_2 を使用して Ca 濃度を 50~300ppm の範囲内で変化させた。

3. 実験結果と考察

1) 浸漬法

試験に用いた各腐食抑制剤はいずれも陽極的に作用するものであるため、比較的低濃度で抑制効果を見わ

ずものとの判断のもとに 10^{-4} ~ 10^{-5} モルの範囲で添加してみた。

重量変化の測定によって腐食度を決定する方法は量的表示法の基本となるものであり、ここでは重量減少によって表示した。この重量変化と外観検査の結果を第 1 表に示す。

NaNO_2 , $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, Na_2WO_4 は 10^{-3} モル以上の添

Tab. 1

抑制剤	種類	NaNO_2			$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$			Na_2WO_4			BLANK	
		添加量 (モル)	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}	10^{-3}	10^{-4}		10^{-5}
試験片	減少量 (mg/dm ² /day)	0	2.61	2.80	0	2.22	2.22	0	1.95	1.95	2.41	
	外観	赤色点サビが 2ヶ所に発生	全面腐食 (黄褐色)	全面腐食 (黄褐色)	極少部にサビ発生	部分腐食 (黒褐色)	全面腐食 (黄褐色)	淡黒色のサビが数個発生	全面腐食 (黄褐色)	全面腐食 (黄褐色)	全面腐食 (黄褐色)	全面腐食 (黄褐色)

$(\text{NaPO}_3)_6$			NaOH						$\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{NH}_4$			
10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}	
2.32	2.06	2.11	0.02	0.4	1.99	1.92	2.01	0	2.13	1.8	2.13	
全面腐食 (厚膜状サビ)	全面腐食 (黄褐色)	全面腐食 (黄褐色)	変化なし	極少部にサビ発生	全面腐食 (黄褐色)	全面腐食 (黄褐色)	全面腐食 (黄褐色)	変化なし	全面腐食 (黄褐色)	全面腐食 (黄褐色)	全面腐食 (黄褐色)	

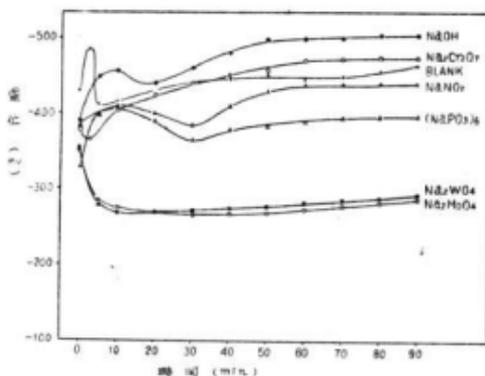
加濃度であれば短期間の防食は可能であることがうかがえる。又非酸化性の NaOH , $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{NH}_4$ も 10^{-1} ~ 10^{-2} モル以上の濃度として使用すれば短期間であれば有効のようである。 $(\text{NaPO}_3)_6$ のみは特異な結果となり 10^{-3} モルでもかなりの腐食がみられ、更に高濃度の添加を要するものか、Ca イオンの共存をえなければ防食効果のないことが感知される。

2) 自然電位

電位が時間の経過と共に如何に変化するかを観察することは金属の腐食性を判断することに役立つ、その腐食傾向を知ることができる。

水道水中に各種抑制剤を 10^{-4} , 10^{-5} モル添加した溶液についての電極電位は第 1 図、

Fig.1 10^{-4} モル濃度



第2図の通りである。この測定に際し短時間の電位の不規則なバラツキが一部にみられたが、これは腐食生成物又は分極等に起因するものとみられ、極く短時間の変化は枠内に表示していない。

一般的な傾向からみて電位が時間的に貴となる過程は保護皮膜の形成が進行して腐食が抑制される状況を示し、卑となる過程は皮膜の破壊によって腐食状況の悪化を示すものと判断される。

第1図において Na_2WO_4 、 Na_2MoO_4 はいずれも他のものに比較して高電位ではあるが、傾向として卑に移行しているため防食効果は期待されない。しかし第2図の NaNO_2 、 Na_2WO_4 は経時的に貴となっているため 10^{-3} モル添加溶液では抑制作用を示しているものと思える。 $(\text{NaPO}_3)_6$ は非常に低電位ではあるが電位上昇の傾向がみられるため、抑制作用もある程度は存在するものと推察され特異な現象を示した。

3) DIANODIC法

適当な2種類の抑制剤を併用することは、単独使用の場合に発生しがちな局部腐食を有効に防止して防食効果が向上する¹⁾とされており、極めて有利な方法として廣く実用される傾向にある。

NaNO_2 30ppm に対して $(\text{NaPO}_3)_6$ 、 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 、 Na_2WO_4 、 Na_2MoO_4 をそれぞれ 30ppm 水道水中に併用添加した場合の電位の時間的変化をみると第3図の通りである。図において各併用抑制剤共その電位はわずかながら貴の方向に移行しているようであり抑制作用の存在することを示している。特に第2図において卑な

Fig.3 DIANODIC法 (30ppm)

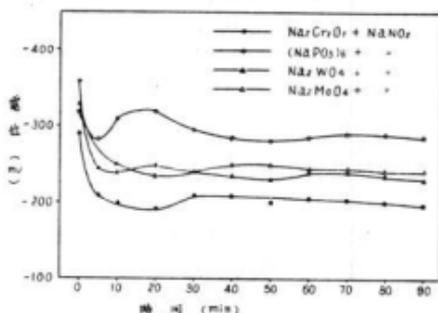
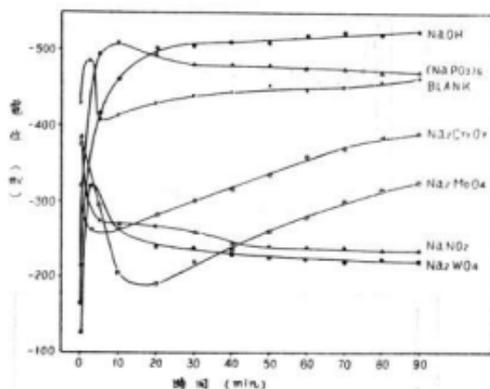


Fig.2 10^{-3} モル濃度



電位傾向にあった $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 、 Na_2MoO_4 はいずれも NaNO_2 との併用により高電位となり、抑制作用の状況を示していることより DIANODIC 法の有用なことが知れる。

ここに $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 、 Na_2WO_4 、 Na_2MoO_4 は NaNO_2 と併用することによって -250mV 以上の定常電位を得たので、この三者の濃度差による電位変化を検討してみた。この3種類の抑制剤を NaNO_2 と併用しその濃度をそれぞれ $30\sim 800\text{ppm}$ の範囲内で変化させて電位の測定を行なった結果を第4図、第5図、第6図に示す。 NaNO_2 も各抑制剤の添加量とそれぞれ等量使用したものである。

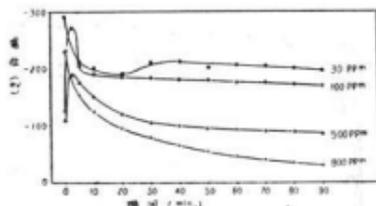
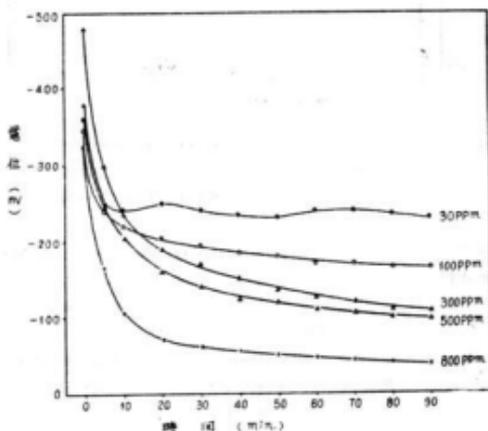
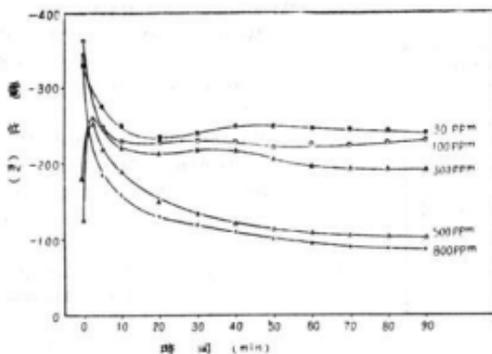
図によって判明する如く高濃度となるに従って貴電位となりその電位傾度も増加する傾向にある。

第4図の 500ppm、及び第5図の 500ppm、第6図の 500ppm、800ppm では試料のビニール製支持具との接触部にわずかなサビが発生したが、第4図並に第5図の 800ppm 併用添加のものには全然異常が認められなかった。

従って DIANODIC 法において $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{NaNO}_2$ 及び $\text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{NaNO}_2$ を採用する場合、各 800ppm 以上の濃度として水道水に併用添加すれば相当の防食効果を期待することが出来るものと考えられる。

4) Ca イオン存在下の $(\text{NaPO}_3)_6$ の防食効果

上記各試験はいずれも水道水中に各種腐食抑制剤を添加した場合の防食効果を検討したものであるが、 $(\text{NaPO}_3)_6$ は水質により防食性が著しく左

Fig.4 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{NaNO}_2$ Fig.5 $\text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{NaNO}_2$ Fig.6 $\text{Na}_2\text{MoO}_4 + \text{NaNO}_2$ 

右される²⁾とされている。すなわち $(\text{NaPO}_3)_n$ は水中のCaイオン溶存量の少ない軟水では抑制効果を見出すことができず、ある程度のCaイオンと併用することによって有効である。

よってこのことを確認するため蒸留水中に CaCl_2 を使用してCaを添加し120時間放置後の重量変化と表面状況を見ると第2表の通りである。ここに使用した $(\text{NaPO}_3)_n$ の濃度は 10^{-2} モルである。これより $(\text{NaPO}_3)_n$ を 10^{-2} モル濃度として添加するときCaが130ppm以上存在する場合には相当の防食性が得ることが判明した。

4. 結 言

以上水道水中にある鉄の防食を目的として各種腐食抑制剤を添加したときの効果と、Caイオン溶存水に対する $(\text{NaPO}_3)_n$ の影響について行なった実験結果を要約すると次の通りとなる。

1. いずれの抑制剤もこれを単独使用する場合には、その添加によって得られる防食効果は120時間程度の浸漬では濃度に比例するものではなく、ある一定量の添加で有効となり、それ以下では濃度差に関係なく一律に無効で、一定量以上の添加によっても極端な防食性の向上は望めないようである。
2. 無機質腐食抑制剤を単独で水道水中に添加して用いる場合には、 NaNO_2 、 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 、 Na_2WO_4 の如き酸化性抑制剤では 10^{-2} モル以上で、 NaOH 、 $\text{CaH}_2\text{CO}_3\text{NH}_4$ のような非酸化性抑制剤では $10^{-3} \sim 10^{-2}$ モル以上の濃度とすることによって比較的短期間の防食であれば可能と考えられる。
3. 無機質抑制剤はその作用が陽極的なものであれば、2種類のを併用することによってこれを単独使用するとき以上の防食効果を期待することができる。
4. このDIANODIC法においては、抑制剤の添加濃度が大きくなる程防食効果は顕著となり、 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 及び Na_2WO_4 をそれぞれ NaNO_2 と併用する場合に

Tab. 2 (NaPO₃)₆を10⁻³モル添加した蒸留水中のCaイオンの影響

Ca (ppm)	0	50	100	130	160	200	300
pH	6.35	5.89	5.40	5.06	5.02	4.97	4.88
減少量 (mg/dm ² /day)	2.48	1.00	2.01	0.22	0.30	0.60	0.40
外 観	全面腐食 (赤サビ)	全面腐食 (黄褐色 サビ)	部分腐食 (黄褐色 サビ)	灰色膜	灰色膜	灰色膜	灰色膜

はこれらを各 800ppm 以上の添加濃度とすることによってすぐれた効果を得ることができた。

5. (NaPO₃)₆ は Ca イオンの溶解量の少ない水に対しては防食効果はなく、ある程度の Ca イオンと併用することによって有効となる。10⁻³ 濃度の (NaPO₃)₆ 添加水では Ca が 130ppm 以上存在する場合にその効果が認められた。

終りにあたりこの実験を行なうに際して絶大な協力を賜った近畿大学工学部工業化学科創倉英行君に感謝するものである。

引用文献

- 1) 日本学振会 金属防食技術便覧 p. 335
- 2) * * * * * p. 334

バルブ製造に関する研究(第14報)

木綿蒸解への活性剤の応用について(其の二)

東 正 十 郎

1. 緒 言

筆者は先に¹⁾木綿蒸解時に界面活性剤の添加が蒸解を均一化し脱脂効果を良くすることを報告したが、近時各種の界面活性剤がバルブ蒸解精製工程に於いて可成り用いられている現況よりして、再び木綿蒸解を対象にして蒸解条件、界面活性剤の添加率、その種類、及び漂白液への活性剤の添加効果等に就き検討を行ない2~3の知見を得たのでその結果を次に報告する。

2. 実験方法

1) 実験試料木綿……ボンベイ(バンジャップ)を主としビルマ(B.C.F)を若干含む木綿を実験に供した。その分析値の一部を第1表に示す。

Tab. 1 供試木綿の成分

成 分	灰 分	水溶性分	ALBN抽出物
%	0.95	1.94	0.44

前回¹⁾に用いた原綿に比しアルコール、ベンゾール抽出率が低いものであった。

2) 蒸解及び漂白

蒸解には前回同様1.5ℓ/容鉄製オートクレーブを用い、一定温度に1時間で上昇せしめ最高温度が100°Cの場合は100°Cになって空気抜を行ない、100°C以上の場合は110°Cになって約90秒間ガス抜を行なった。

蒸解終了後は30分間そのまま放置した後、内容物から蒸解液を分離し、水洗は大体蒸解綿を4宛に分け、各回とも水2ℓで200cc宛10回アスピレーターで吸引・洗滌を行なった。

尚、蒸解液量は原綿(絶乾100gr, 風乾107gr)の10倍量の1ℓを用いた。

漂白には有効塩素0.202%を含む次亜塩素酸カルシウム液を蒸解綿(25gr)の20倍量500cc用い、20°Cで

時々攪拌しながら3時間処理し、水洗(2ℓ)後熟湯(250cc)中に浸漬後吸引脱水し乾燥を行なった。

(3) 分析方法……蒸解綿、漂白精製綿の分析試験はJ.P.M.²⁾記載方法に依り行なった。

3. 実験結果とその考察

1) 苛性ソーダ使用量と活性剤添加効果の検討

前報に於いてNaOHは対原綿5~7.5%位が適当であることを報告したが、加圧釜を持たぬ中小工場に於いては比較的低温の100°C前後で蒸解する機会が多い為、NaOH使用量が過大の傾向にある。NaOH使用量を対原綿6~9%に変化し、100°Cで3時間蒸解した場合及び6% NaOH蒸解液に活性剤としてノイゲンHC 0.25%を添加した時の蒸解綿の性質に及ぼす影響を検討した結果を第2表に示す。

第2表より明らかな如く、ノイゲンHCの極少量添加は蒸解綿の成分間には余り相異が認められないが、脱脂の良否を判別するに重要な試験である沈降速度試験結果に於いては、活性剤の添加が非常に効果的であることが知られる。

即ちNo. 201の活性剤無添加蒸解綿は15分浸漬しても沈降しないが、No. 202の活性剤添加蒸解綿は2分余りで沈降する。ALBN %の差は殆んど認められないにも拘わらずこの大きな沈降速度の差異は少量の活性剤の添加が脱脂の均一化に大層効果を挙げ得たことを示している。

次にNaOHの添加量の増すにつれ成分%差は余り変わらないが沈降速度が大になり「浸れ」が良くなることが明瞭であるが、反面吸水量は逆に僅かながら不良になる傾向が認められる様である。

2) 蒸解温度の影響

前報に於いては蒸解温度の影響を検討しなかったが最近広島市の工場では加圧蒸煮が行なわれ良い成績を挙げているので、蒸解最高温度100~130°C間に於いて温度影響を試験し第3表に示す結果を得た。いずれも~max. Temp 1hr. 最高温度保持3hrsで蒸解を行なった。

Tab 2

蒸 解 No.	蒸 解 条 件			蒸 解 総				
	NaOH	活 性 剤	max Temp×hrs.	ash	AL BN	水 溶 物	沈降速度	吸 水 量
201	6 gr	—	100° C × 3	0.37%	0.27%	0.31%	2'26"	113.5gr
202	"	ノイゲン HC 0.25cc	"	0.35	0.26	0.35	>15'	101.0
205	7	—	"	0.36	0.14	0.29	17%.6	109.0
207	8	—	"	0.33	0.13	0.28	14%.4	106.6
208	9	—	"	0.33	0.19	0.26	8%.9	111.4

Tab 3

蒸 解 No.	蒸 解 条 件		収 率	蒸 解 総				
	max. Temp	NaOH/ノイゲンHC		ash	AL BN	水 溶 物	沈降速度	吸 水 量
100	100° C	6gr/0.5cc	95.6%	0.37%	0.19%	0.25%	7'58"	125.6gr
101	110	"	94.5	0.29	0.18	0.38	2'09"	125.0
102	120	"	94.0	0.32	0.20	0.29	1'11"	127.9
103	130	"	93.9	0.33	0.19	0.28	7%.5	109.3

第3表に掲げる様に蒸解総の分析値には余り温度差の影響が現われていないが、沈降速度は蒸解温度の高いもの程著しく良好になっている。これは繊維細胞内部迄よく蒸解脱脂が行われていることを示すものであろう。

但し、沈降速度とAL BN 抽出量との間には関係が認められず0.19前後の一定のAL BN 抽出量であった。

蒸解面の回転率を上げる為にも蒸解温度を 120~130° C で短時間行なうことが特長だと考えられる。

3) 活性剤の選択

蒸解工程に一般に用いられる蒸解助剤としての界面活性剤は蒸解液中で安定なアニオン系及び非イオン系の活性剤が応用されている。(2) が筆者も本実験に於いて両系の各種活性剤 (Tab 4) を一定量原綿に対し添加しその蒸解助剤としての蒸解の均一化、樹脂分散溶出の効果を比較検討した。

その結果は第5表に示す如く、アニオン系ではモノゲンが最も沈降速度小で効果的であった。又非イオン活性剤 (ノイゲン型) の中には HC が蒸解総の分析値及び

Tab 4

系	品 名	成 分 化 学 名	純 度 %
非 イ オ ン	ノイゲン HC	ポリ・エチレングライコール・オレイルエーテル	30
	" P	ポリ・エチレングライコール・ラウリルエーテル	"
	" SS	ポリ・エチレングライコール・アルキルアリルエーテル	"
ア ニ オ ン	テイボール 515	特殊アルキルアリルスルホン酸ソーダ	30
	ネオロート	ヒマシ油特殊硫酸化油	35
	モノゲン	高級アルコール硫酸エステルソーダ	65

Tab. 5

No.	添【加 活 性 劑		蒸 解 縮				
	活 性 劑 名	添 加 %	ash	AL BN	水 溶 性	沈 降 速 度	吸 水 量
107	—	—	0.20%	0.22%	—	—	—
109	ノイゲン HC	0.5	0.15	0.14	0.20%	4°.0	80.3
112	" P	"	0.20	0.11	—	193°.0	112.8
113	" SS	"	0.18	0.13	0.22	28°.3	97.4
115	テイボール 515	"	0.18	0.14	0.17	176°.0	106.5
116	ネオコート	"	0.17	0.18	0.21	92°.3	99.9
121	モノゲン	"	0.18	0.23	0.26	11°.3	106.3

沈降速度の点からも最も良いことが認められた。

4) 漂白液への活性剤添加の効果

SP漂白のアルカリ処理時に、KPではClO₂処理にポリエチレンニルフェノールエーテルが多く実用されている²⁾。

蒸解木綿の漂白精製時に次亜塩素酸カルシウムの稀釈溶液に微量の非イオン活性剤(ノイゲン型)を添加しその効果を試験した結果は第6表に示す様に、沈降速度に良い影響を与え白色度も向上した。

201-1~3の結果からノイゲンPよりもHCが幾分優れている様である。又201系と202系の差は蒸解時にノイゲンHCを用いたものを用いないものとの差で蒸解及び漂白の両工程に極少のノイゲンHCを共に用いた201系の精製縮が沈降速度大で良い結果を与えた。

4. 結 論

1) 印度綿からの脱脂綿製造に際し、蒸解工程に於いてはNaOHは対原綿6~8%が適當の量である。

2) 蒸解温度は120°C前後が収率、成分試験結果からも良い様に認められる。

3) 蒸解液への界面活性剤は非イオン系特にノイゲンHCの0.2~0.5%添加が効果的である。

4) 蒸解縮の漂白時にもノイゲンHCの微量添加が精製縮の沈降時間を減少せしめるのに役立つ。

5) 原綿の蒸解、漂白の両工程に極少量の非イオン系界面活性剤の添加は精製脱脂綿の品質向上の為に有効である。

終りに当り本試験の為に試料を提供され、多大の協力

Tab. 6

実 験 番 号	漂 白		漂 白 精 製 縮			
	漂 白 剤	活 性 剤	ash	水 溶 性	沈 降 速 度	吸 水 量
201-1	—	—	0.14%	0.15%	5°.5	112.gr
201-2	"	ノイゲンP 0.2cc	0.11	0.14	4.5	116.3
201-3	"	ノイゲンHC 0.2cc	0.10	0.18	3.1	104.3
202-1	"	—	0.11	0.15	28.4	107.4
202-2	"	ノイゲンHC 0.2cc	0.11	—	9.2	113.0

まなされた大山裕葉K K大山敏雄氏に深謝致します。

参考文献

- 1) 東、蔵本：引工試研究報告 No.7 47 (1960)
- 2) 化学工場 6 No.3 22 (1962)
- 3) 第7改正日本薬局方脱脂糖試験法
J P VII第一解説書 C-898 (広川書店)

水量

0.3

2.8

7.4

5.5

9.9

5.3

に於い

葉から

イゲン

加が精

オン系

有効で

の協力

量

-gr

.3

.3

.4

.0

松脂油・化工の研究(第12報)

トール油からの魚網防腐剤の試製

東 正 十 郎

1 概 言

近時ナイロン、ビニロン、サラン等の合成繊維が漁網に広く応用され、木綿製漁網のウエイトがさがって来ては居るが、今尚木綿漁網は全漁網の約30%以上を占めている。¹⁾

これが防腐に就いてはタール系、タンニン系の防腐剤の他に、最近ナフテン酸銅系のもが市販されているが、後者の防腐性は良好ではあるが高価であり、幾分長期防腐効果に不満がある。

筆者らは銅系の防腐剤が船舶塗料等にも多く用いられ、その海中浮遊バクテリア、プランクトン等微生物に対する防腐性が期待されるので安価なバルブ工業用生油のトール油を vehicle としてトール油銅石鹸化による漁網防腐剤の試製を行い、若干の結果を得たので次に報告する。

2 実験方法

1) Vehicle Base. として用いたトール油及びトール脂肪酸の代表組成は第1表の如きものである。

Tab. 1. 原料トール油等の組成

	樹脂酸	脂肪酸	不飽和物
トール油	40.4%	49.1	10.5
トール脂肪酸	26.4	61.1	11.5

2) クマロン樹脂……富士鉄²⁾(近畿タール製品KK)常温軟質。

3) トール銅石鹸調製法

(A) CuOとの反応条件

トール油100grに対し、CuO 7.5grを配合し所定最高温度(70~180°C)到達1hr. const. 2hrs.

(B) Cu(OH)₂との反応条件

トール油或はトール脂肪酸 240gr, Cu(OH)₂ 19.2grとを配合し~110°C 1hr, 110°C const 3hrsで反応せしめた。

4) 防腐性試験方法

タコ糸木綿糸を原糸として用い、各調製配合した防腐剤液に30分間浸漬後付後一昼夜放置し、附着量は原糸に対する重量増加より測定しドブ(近くの下水汚泥)浸漬前後の強度はパネ秤りによるkg/cm² 目盛の数値(三本の平均値)の大小により比較検討を行った。

3 試験結果とその考察

1) トール油とCuOとの反応

トール油にCuOを前記条件にて作業温度を170°C及び180°C 2hrs 反応せしめて得られた帯緑色生成油をミネラルターベンチンにて溶剤比70%に稀釈したものと、市販の防腐剤(ナフテン酸銅にクマロン樹脂を配合し白灯油にて稀釈)との木綿糸に対する防腐効果を比較し第2表に示す結果を得た。

Tab. 2.

実験番号	防腐剤	浸漬 weeks		
		1	4	7
0 0	原 糸	2.9	0.3	0.0
0 1	トール油, CuO 170°C反応	3.0	2.7	2.3
0 2	トール油, CuO 180°C反応	3.5	3.0	2.5
0 3	T塗料製品	3.5	1.9	1.3

180°C 反応油の方が170°C 反応油よりも幾分優れた防腐性を示したが、これは第3表の両油の溶剤可溶物中Cu量³⁾の多少からも当然であろう。市販防腐剤に比しいずれも良い結果を得たことよりトール油とCuOの反応油が漁網防腐剤として応用の可能性があると考えられる。

次に再度此のトール油、CuO 反応油の防腐効果を試験した。第4表左欄に示す如く2週間浸漬強度試験値からすればナフテン酸銅(Cu量8.0%)単味のそれに比し可成り防腐効果が劣った結果を与えた。銅量の相違から

Tab. 3 溶剤可溶物質中 Cu 量

実験番号	0 1	0 2
反応温度 (C°) 2hrs	170	180
Cu (%)	1.78	2.42

もその防錆性に差があることが考えられる。

2) クマロン樹脂の配合

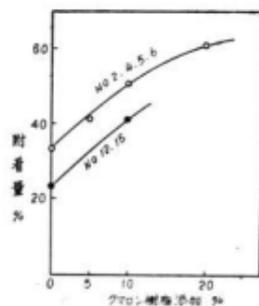
第4表No. 3のナフテン酸銅単体のものは幾分糸に硬直性を与えたが、トル油 CuO 反応油のNo. 1, 2はかえって軟質に過ぎる欠点があったので、それにクマロン樹脂を配合して改良を試みた。第4表No. 4~7及び第1図に見られる如く、クマロン樹脂の配合率の増加と共に糸への附着量が比例的に増加し、又防錆性も附着量に比例する。

Tab. 4.

防 腐 剤 配 合	No. 1	2	3	4	5	6	7
ナフテン酸 Cu T.O.CuO170°C 反応油	30		30				30
〃 〃 180°C 〃		30		30	30	30	
ミネラルター ベンチン	70	70	70	50	60	65	60
クマロン樹脂				20	10	5	10
附 着 量 (%)	38.8	33.2	31.5	56.0	65.0	24.0	85.1
2 週 間 浸 漬 後 度	3.3	2.9	4.3	3.9	2.9	3.1	3.5

然し本実験の附着量は余りにも過大である。ミネラルターベンチン或は灯油等の溶剤稀釈率を更に増大せし

Fig. 1



める必要があろう。

クマロン樹脂を10%配合した、No. 5の糸の柔軟性は可成り良好であった。

3) トール油及びトール脂肪酸と Cu(OH)₂ との反応

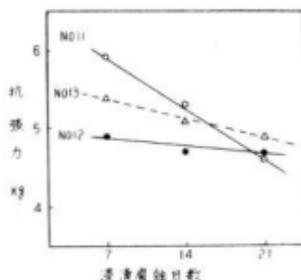
先の実験に於て銅量を増せば

トール油からも良い防錆剤が得られるのではないかと考え、Cu(OH)₂ と反応せしめてCu量を高めた。特に脂肪酸量に富むトール脂肪酸 (減圧分留油) との反応油は美しい緑色の生成油を得てその溶剤可溶物中の Cu 量は12.3%でCuO との反応品である前記のNo. 1~2のCu量に比し非常にCu量が増した。これら反応油とナフテン酸銅、クマロン樹脂配合油等との防錆効果及び附着量等の差を比較した結果は第5表及び第2図に示す如く可成り良い結果を与えた。

Tab. 5.

		No.					
配 合		00	11	12	13	14	15
T.O.—Cu	Soap		30			30	
T.A.—	〃			30			30
Naph.	Cu				30		
灯	油	70	70	70	70	60	60
クマロン	樹脂					10	10
附 着 量 (%)		—	29.3	23.0	30.5	39.6	42.9
浸 漬 強 度	1 week	3.1	5.9	4.9	5.4	5.7	5.0
	2 weeks	2.1	5.3	4.7	5.1	4.7	4.9
	3 〃	1.6	4.6	4.7	4.9	4.7	3.8

Fig. 2



数少ない実験の結果からではあるがトール脂肪酸と Cu(OH)₂ との反応油No. 12には長期の防錆効果が期待出来る様である。

4 結 言

クラブトバルブ工場の廃液から誕生するトール油の

Cu 石鹸化により安価な漁網防腐剤を試製し従来の高価なフアテン酸銅に可成り近い防腐効果を持つものを得た。Cu 石鹸化に就ては

- 1) CuO との反応油は作業温度を 180°C 位にて処理したものが良い。
 - 2) Cu(OH)₂ との反応はトール油よりもトール脂肪酸を Base に用いたものの方が良い結果を挙げた。
 - 3) 溶剤可溶物質中の Cu 量は明らかに CuO よりも Cu(OH)₂ とトール脂肪酸とを反応せしめたものが多く 12% に達した。
- トール油脂肪酸のナトリウム石鹸を Cu(OH)₂ にて復

分解する方法に就ても実験を行ない興味ある若干の結果を得たが、本報告には含めなかった。

終りに当り本実験の為に原油、試料の提供を戴いた中国塗料、中国油化の両社並びに実験に協力された戸田、三木両実習員に感謝致します。

参 考 文 献

- 1) 中国塗料発行パンフレット 漁網防腐剤の改良 (1959)
- 2) JIS—K—5631(1952)

松脂油化工に関する研究 (第13報)

クラフト、テレピン油のBF₃触媒による重合

中 本 博
東 正 十 郎

1. 緒 言

クラフトパルプ製造時レリーフガスより回収採取されるクラフトテレピン油は晒液等により脱臭脱酸後減圧蒸留精製され溶剤溶剤として広く用いられている。

筆者らはこれが更に有効な利用法としてこの α -Pinene 留分の CrO₃-Al₂O₃ 触媒による異性化反応から P-Cymene を中規模装置を用いて製造実験 (未発表) したが、テレフタル酸原料としての P-Cymene の重要性が石油化学工業の発展により無用となった為実験を中断した。

長沢、城代 は松脂テレピン油を ZnCl₂, BF₃ の酢酸或はエーテル Complex を用いて重合を行い天然合成ゴムタイヤ再生時の可塑軟化剤として応用している。

筆者らはクラフトテレピン油及びその留分第II, III及び Bottom Cut にBF₃ Ether complex を触媒として重合条件と収率との関係並びにそれら重合物の合成ゴム(SBR)用軟化剤としての可能性等に就き実験を行ない、可成り良好な結果を得たので次に報告する。

2. 実験方法

1) 供試テレピン油 Tパルプ工場副産クラフトテレピン油の晒液による脱臭 (未蒸留) 油及びその減圧蒸留各 Cut (第II, III, Bottom cut) を原料として用いた。それらの蒸留カーブを第1図に示す。

2) 触 媒

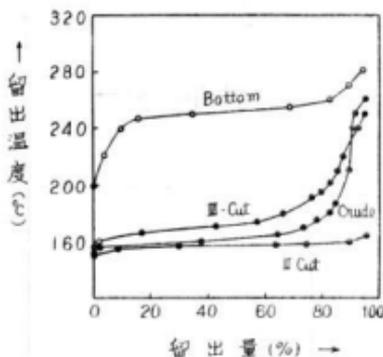
三ツツ化ホウ素のエーテル・コンプレックス ((C₂H₅)₂O·BF₃) BF₃ 含量47%のものを使用 (橋本化成工業(株)製品)

3) 重合反応操作法

攪拌器, 逆流冷却管, 温度計をつけた三ツツコルビンにテレピン油及び一定量触媒 (30分間に亘り滴下添加) を入れ加熱攪拌を行った。

反応終了後, 水洗により脱触媒し, 一定量のトルエンを加えて分離を良くして水分を除去した。次にトルエン

Fig. 1



を含む反応油を蒸留により先ずトルエンを回収後原料油の90%の留出点までの留分を未反応油として留分し, 蒸留残渣を反応油, 即ちテレピン油の重合物として得た。

3. 実験結果並に考察

1) テレピン油第二留分

テレピン油第二留分 (bp150~164°C α -Pinene を主成分とする。) について, 反応条件として反応温度80°C, 反応時間2時間で触媒量を油に対し 1.0~3.0%に変化して重合した結果を第2図に示す。

触媒量が3%のときに重合物の収率が最高を示した。

2) テレピン油第三留分

テレピン油第三留分 (bp156~250°C) に就ては反応温度120°C, 反応時間2時間で触媒量を油に対して 1.0~3.0%に変化して重合し第3図に示す結果を得た。

触媒量が2~3.0%のときに重合物の収率が最高であった。

またテレピン油の Bottom (bp200~280°C) について, テレピン油の第三留分と同一条件で反応させたとき

Fig. 2

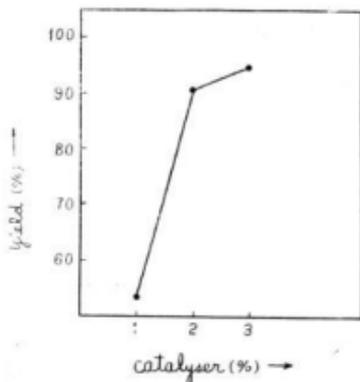
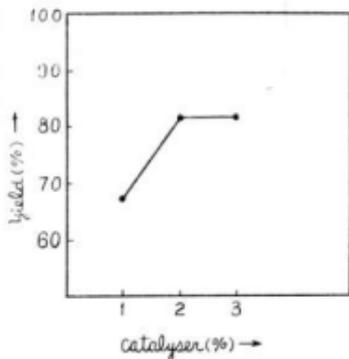


Fig. 3



の重合物の収率は70.4%であった。Bottom は重合反応性が第二留分より劣る様である。

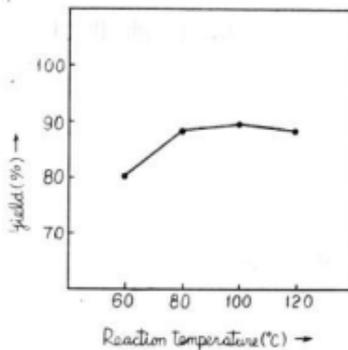
3) 粗製テレピン油 (脱臭剤)

クラフトテレピン油を晒液で脱臭脱硫処理し蒸留前の油を原料として BF_3 による重合条件を次に検討した。

3-1 温度による変化

テレピン油に対し2.0%の触媒を用い、反応時間3時間で反応温度 $60 \sim 120^\circ\text{C}$ に変化して得た重合物の収率と温度との関係を第4図に示す。収率は反応温度 100°C の時が最も高かったので反応温度は 100°C が最適と思われる。

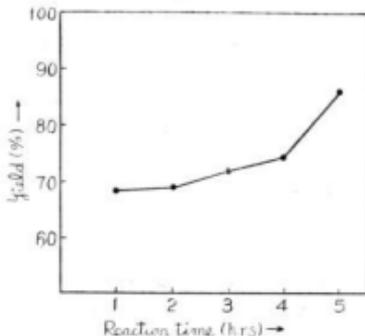
Fig. 4



3-2 時間の変化

テレピン油に対し1.0%の触媒を用い、反応温度 80°C で反応時間を1~5時間に变化して得た重合物の収率と反応時間との関係を第5図に示す。収率は反応時間が5時間の時が最高であった。

Fig. 5

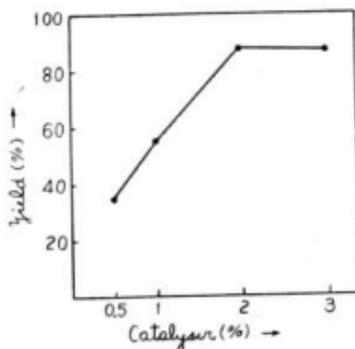


3-3 触媒量の変化

反応温度 80°C 、反応時間2時間で触媒量をテレピン油に対し0.5~3.0%に変化して重合した結果は第6図に示す。触媒量は2%で充分であろう。

以上の結果から粗製テレピン油の重合は BF_3 のエーテル・コンプレックス ($\text{BF}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$) を粗製テレピン油に対し2%、反応温度 100°C 、反応時間5時間の条件で行うのが最も収率が高いと推察した。

Fig. 6



4) 重合物、バインターを配合したゴムの物理試験
合成ゴム (S.B.R.) に第二留分、第三留分、Bottomより得た重合物、バインター及び Standard BB を第1表に示す配合比(3%)にて配合し、ロールがけを30, 40, 50分行ったゴムの物理試験結果を第2~4表に示す。

Tab. 1 配合比表

配合薬品	%
S.B.R. ameripol # 1502	100
ZnO	5
ステアリン酸	2
老化防止剤 (ノンフレックス D)	1
カーボンブラック (E.P.C)	50
軟化剤	3
Sulphur	2
促進剤 M	1
超促進剤 T.T.	0.3

市販の Pine tar 及び Processoil たる standard BB に比し大なる差を認めなかった。硬度 Elongation 共重合物は温色なく Cut 間の差では幾分 2Cut の重合物が良い傾向を示した。

Tab. 2 永久伸び試験結果 (%)

ロール時間	軟化剤	2 Cut	3 Cut	Bottom	Pine tar	St. BB
30 min.		8.75	8.75	—	9.35	7.50
40 "		7.50	8.75	6.25	6.63	7.50
50 "		—	7.50	6.25	5.00	6.87

Tab. 3 ムウニイ粘度試験結果

軟化剤	2 Cut	3 Cut	Bottom	Pine tar	St. BB
	60.5	60.0	65.0	62.0	63.0

摘要 ML1+4 (100°C ± 1°C)

Tab. 4 引張・抗張力試験結果

軟化剤	2 Cut	3 Cut	Bottom	Pine tar	St. BB
Time of rolling (min.)	30 40 50	30 40 50	30 40 50	30 40 50	30 40 50
Tensile strength (kg/cm ²)	291 321 296	267 307 300	281 290 287	223 266 243	308 291 259
Elongation (%)	766 727 580	808 688 605	775 640 593	733 648 537	693 585 484
Hardness (JIS)	58 60 64	59 63 64	60 64 65	56 60 64	61 65 67

Tab. 5 老 化 試 験 結 果

軟 化 剤	2 Cut			3 Cut			Bottom			Pine tar			St. BB		
	30	40	50	30	40	50	30	40	50	30	40	50	30	40	50
Time of rolling (min)	30	40	50	30	40	50	30	40	50	30	40	50	30	40	50
Tensile strength (kg/cm ²)	101.0	84.5	82.0	109.0	80.0	80.0	107.0	89.0	84.0	112.0	90.0	83.0	79.0	82.0	83.0
Elongation (%)	83.5	72.0	71.5	67.0	69.0	66.0	75.5	72.0	67.3	77.0	71.0	70.0	67.0	81.0	72.0

永久伸でも10%以下でありムニイ粘度も低く作業性が良い様であった。

以上の結果からクラフトテレピン油の BFa 重合物は合成ゴムの可塑軟化剤として充分使用出来ることが認められた。

4. 結 言

1) クラフトテレピン油の減圧分留油(第II, III Bottom)に BFa-Ether-complex を触媒に用い重合を行い、Bottom は幾分重合性が不良であるが、第II, III内Cut 分は80~120°C, 触媒2~3%添加, 2時間反応せしめ対原油80~90%の収率で重合物を得た。

2) クラフトテレピン油の脱硫酸処理未蒸留油に就て重合条件を検討し100°C, 触媒2%5時間の反応で対原油約90%の粘潤な重合油を取得した。

3) クラフトテレピン油の各Cut重合油と市販のゴム用可塑剤の1~2種を合成ゴム(SBR)に対し3%配合試験した結果, これらの重合油はゴム用軟化剤として良好な成績を示した。

参 考 文 献

- 1) Infesta, J. L., Vega, J.A. Chew. Abs. 46.10116(1952)
- 2) 長沢, 城代; 香料 6259(1961)

松脂油化工の研究(第14報)

クラフトテレピン油の脱硫精製について(その2)

東 正 十 郎
河 本 史 郎

1. 緒 言

筆者らは先に¹⁾クラフトテレピン油の次亜塩素酸カルシウム液による脱硫脱臭法に就き報告し、県内化学工場に於いてその方法による実生産が行なわれるに至って居る。

有機系硫黄化合物²⁾就中メルカプタン類やチオエーテル類を含むことによる不快臭を除く為水蒸気蒸留、曝気法、酸化剤、アルカリ又は吸収剤を使用する方法、³⁾紫外線照射法等による各種の方法が考えられている。

筆者らは空気吹込みによる低沸点硫黄化合物の除去効果と次亜塩素酸ソーダ液による脱硫精製に就き実験を行ない2~3の知見を得たので次に報告する。

2. 実験方法

1) 供試クラフトテレピン原油

前回と同じ工場より得た原油を行なった。前報原油のS分は0.489%であったが、今回のそれは1.31%と可成

りS分が高いものであった。

2) 空気 blow 方法

300ml 容丸底フラスコに原油 200ml を張り、内径 3 mm ガラス管よりアスピレーター減圧法により底部より通気した。

3) NaOCl 酸化法

マグネチックスターラーによる密閉攪拌下、blow 処理原油と等量の有効塩素5.0%含有 NaOCl_{aq}を添加、40°Cで一定時間酸化を行なった。

4) 硫黄定量法

前報と同様にポンプ法で試料油を燃焼し、臭素水酸化、クロム酸バリウム法による比色法により定量した。

3. 実験結果とその考察

1) 空気吹込処理

文献⁴⁾⁵⁾に依れば原油中に含まれる低沸点硫黄化合物の恒数は第1表に示す如く比較的低温化合物である。

Tab. 1.

	methyl mercaptan CH ₃ SH	methyl sulfide (CH ₃) ₂ S	methyl disulfide CH ₃ SCH ₃
Density (20°C)	0.87	0.845	1.057
Boiling pint (°C)	7.6	37.8	116~8

空気或は水蒸気を原油に blow することにより、これらを駆逐出来るのではないかと考へ此の実験を行なった。即ち、原油に3~4時間 60°C に於いて連続的に空気吹込を行なった。本処理前後の油に就き硫黄分を測定した結果を第2表に示す。

4hrs blow の硫黄分が 3hrs blow のそれよりも高かったが、いずれにしてもかなりの硫黄分が減少していることが判る。これにより後の酸化処理に於ける酸化剤の使用量を節減出来ると考えられる。

Tab. 2.

	crude oil	air blow	
		3hrs	4hrs
S %	1.31	0.39	0.88

2) テレピン第二留分(主留分)の NaOCl 処理

前報に於ては原油を直に曝気処理し、次に減圧蒸留に

かけて対原油 70~80% の α -ビネン rich の留分(製品)を得たが、本実験では上記 air blowing した原油を蒸留に附して主留分を Cut したのも NaOCl による脱臭酸化精製処理を行なう方法を試験してみた。

前報の方法と今回の方法を国示して比較せば第 1 図の様になる。

前報に於いて述べた如くクラフトレピン原油の前後留分に硫黄含有量が多く中留分(α -ビネン rich Part)には比較的硫黄分が少ない。主製品となる第 II 留分のみには酸化精製処理をし、前後の高硫黄含有部分の脱臭を考慮外に置くことが酸化剤の節約にもなると考え、前記 air blow 油を分留し、その第 II Cut に就いてのみ NaOCl 処理を行なった。

尚本実験に用いた air blow 処理油の各 Cut % は第 3 表に示す通りであった。

Tab. 3.

Cut	bp. range	I	II	III	IV	loss
		IP ~ 154°C	154 ~ 180°C	180 ~ 257°C	257 ~ Bottom	
Vol. %		2.7	80.0	11.0	5.5	0.8

主留第 2 留分の硫黄分を測定した結果は第 4 表の如く、いずれも 0.25% 前後の値を示し前報同様此の middle chief part の硫黄分は低いことを確認した。

Tab. 4.

S %	air blow		II Cut
	3hrs (A)		
	4hrs (B)		
			0.25
			0.26

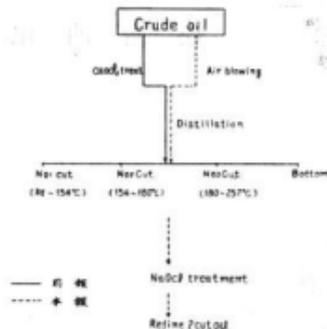
次に此の II Cut 油のそれぞれに就き NaOCl 酸化処理を行ない水洗、 Na_2SO_4 脱水したものの硫黄分を測定し第 5 表に示す結果を得た。

Tab. 5.

S %	分		NaOCl 処理後
	A		
	B		
			0.16
			0.15

第 4 表に示す如く NaOCl 処理精製油の硫黄分は 0.15% 前後で前報のそれよりも高い値を示したが、脱臭程度

Fig. 1



はかなり良好であった。

本実験の如く、原油を air blowing して低級硫黄分を予め除去し分留を行ない、その中留分に就いて酸化脱臭精製する方法は酸化剤使用量を節減し製品の精製度を向上せしめるに効果的と考えられる。

3) NaOCl 消費量

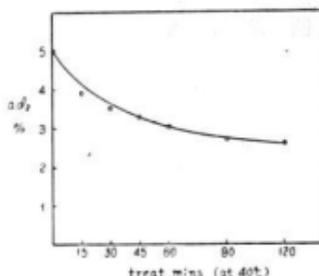
上記第 II 留分が NaOCl の有効塩素をどの程度消費するかを処理経過時間毎に試験した結果を第 5 表及び第 2 図に示す。

Tab. 6.

処理時間	残存 a.Cl_2	a.Cl_2 残存率
15 min.	3.87 %	77.5 %
30 "	3.48 "	69.6 "
45 "	3.29 "	65.8 "
60 "	3.03 "	60.6 "
90 "	2.74 "	54.9 "
120 "	2.58 "	51.6 "

start 時の NaOCl aq. の有効塩素は 5% であった。2 時間処理後尚残存有効塩素は 2.58% でその残存率は 50

Fig. 2



%以上であった。

90分処理後の有効塩素の低下率は著しく減少しているところから作業時間は本実験の範囲では1時間程度にし、Start時のNaOClの有効塩素量は3~4%位が適当かと考えられる。

4. 結 論

- 1) クラフトテレピン原油の蒸留、酸化精製作業に先立つ空気吹込工程は脱臭脱硫に効果的で原油の硫黄分を約1/2以下となすことが出来る。

- 2) 空気吹込を行なった原油を分留し、その第2留分(主留分)に就きNaOClによる酸化精製を行なうことにより酸化剤の使用量を可成り節約し得る。
- 3) 空気吹込、分留を行なった第2留分は2~3%の有効塩素を含有するNaOClを等量用い40°C前後の加温下に1時間程度酸化精製せば脱臭が殆んど完全となる。

筆者らは、更に空気吹込による低級硫化物の挙達の状況、晒液とNaOClとの脱硫効果の比較等に就いて本実験を継続し、次第にその結果を報告する予定である。

終りに当り本実験の為に試料の提供を得た中国油化学KKKに対し感謝致します。

参 考 文 献

- 1) 化工試研究報告: No.7.50(1960)
- 2) ワイザム・カルキン: 最新パルプ及び紙製造法 (山陽訳本) 179(1957)
- 3) J. N. Stephenson: Pulp of paper manufacture Vol. 1, 328 (1962)
- 4) 新化学辞典 (1952)
- 5) Hand Book of chemistry and physics 27th Edition (1944)

サイズ剤に関する研究(第1報)

トールロジンからのサイズ剤の試製

東 正 十 郎
小 林 桂 子

Tab. 2

ロジン名	U.S.A. Wood Rosin	スマトラ・ロジン	国産ガムロジン
融点(°C)	51.5	53.4	58.8

○原質 BKP 及び UBKP

○サイジング法

サイズ添加(5% aq.として)5分攪拌5分放置

バンド添加(5% aq.として) pH4.5 とする様添加

○抄紙 同一添加率のもの2枚を抄造

5分攪拌後直ちにシートマシンにて種抄紙

○脱水 手動プレスにて10分間水分60%

○乾燥 赤外線乾燥器にて約40°C

Cu-プレートより紙の離脱する迄乾燥

○熱処理 恒温乾燥機(100~105°C)にて10分間熱処理後一夜放置

○サイズ度測定 1枚より10片を取り、ステキヒト法⁴⁾にて測定し平均値をとる。

測定液温 20±2°C

○補正 紙片重量から補正す

3. 実験結果とその考察

1) ロジンのマレイン化

ロジン主成分であるアビエチン酸はカルボキシル基を一つしか持っていないが、これにマレイン酸、フマル酸の如き二塩基性酸を結合せしめると、二塩基酸の分子は二つのカルボキシル基をアビエチン酸分子に与え、反応基を増加し、この附加反応ロジンをを用いたサイズ効果が向上する⁵⁾。

然しロジンのマレイン酸最大添加量には限度があり、それを過ぎると、遊離のマレイン酸の存在することとなり、その酸化サイズ剤は著しくサイズ効果を低下する。国産ガムロジンの様な良質ロジンのマレイン酸最大添加量が約28~30%、トールロジンのそれは20~25%である。

1. 緒言

製紙サイズ用ロジンには主としてガムロジン、ワッドロジン等が用いられ、その殆んどを輸入に拠っている。最近クラフトパルプ製造時に得られるトール油より精製したロジンも、ロジンの品不足から利用されかけている¹⁾。

又ロジンの成分アビエチン酸に、マレイン酸、フマル酸の如き二塩基性有機酸を附加したマレイン化ロジンによる強化サイズ²⁾³⁾が近年製造利用されている。

筆者らは長年トール油の化成法に就き研究を続けて来たが、このトール油から精製されたトールロジンのマレイン化及びトールロジンリッチ分(トール油蒸留重質分)のサイズ剤への応用等に関し実験を行ない、安価な製紙用サイズの試製が出来たので、その若干の結果に就き次に報告する。

2. 実験方法

1) 供試トールロジン及びトールロジンリッチ分

(以下 III cut と略)

トール油を10mm/Hg 減圧蒸留して得た第3留分(III cut)とそれを静置後遠心分離して得たトールロジンをを用いた。それらの分析値を第1表に示す。

Tab. 1

	樹脂酸	脂肪酸	不飽和物
トールロジン	90.7%	8.7	0.6
III cut	61.5	29.5	9.1

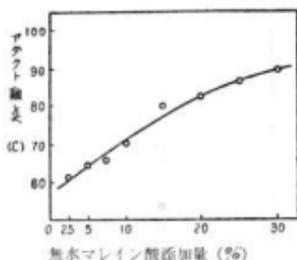
2) 供試ガムワッドロジン

第2表に示す各融点を有する3種の国産及び外国品を用いた。

3) サイジング法及びサイズ度試験法

市販サイズ品と T.O. Rosin 配合サイズとの比較

Fig. 1



筆者は前記 U.S.W. Rosin 100gr に対し、マレイン酸を 25~30gr と添加量を変え 200°C でマレイン化を行い、マレイン化ロジンの融点を樹木製量融点測定器で測り、第 3 表、第 1 図に示す結果を得た。

Tab. 3

マレイン化度 (%)	2.5	5.0	7.5	10	15	20	25	30
融点 (°C)	61.3	64.3	65.5	70.2	79.9	82.3	86.3	88.8

図表より明らかな如く、U.S.W. Rosin のマレイン酸最大添加量は 30% 以上であり、マレイン化度の増加と共に融点は向上した。

2) マレイン化度のサイズ度の及ぼす影響

比較的ロジン含量が低く非ロジン質（液体脂肪酸+重質テルペン分）を 40% 近く含む トール III cut をマレイン化し、ガムロジンと配合、遊離ロジンを 15% となる如く融化したもののサイズ効果を試験した結果は、第 4 表に示す如く、マレイン化度増加と共にサイズ度は上昇し、非ロジン質 = 13% のこの範囲ではサイズ度に余り影響がないようであった。一般にロジン分に対し非ロジン質 15% がサイズ剤としての限度だと云われているが、本実験では 15% 以内に於いてマレイン化度を高めることによりサイズ度の上昇が認められた。

Tab. 4

実験番号	配 合			マレイン化度 (%)	2% 添加遊離ロジン (%)	遊離ロジン (%)
	GR	III cut	マレイン酸			
105	200	100	9	3%	78.5	15%
106	〃	〃	15	5	80.1	〃
107	〃	〃	21	7	99.6	〃

3) トール III cut のサイズ剤への添加

前記非ロジン質を比較的多量に含む トール III cut のサイズロジン源としての代替限度を知る為 III cut 分の配合比を変化して、そのサイズ効果に及ぼす影響を試験した結果を第 5 表、第 6 表及び第 2 図に示す。

図表から明らかな如く、非ロジン質約 18% に相当する No. 113 及び 28% に当る No. 114 は明らかにサイズ度が著しく低下している。

非ロジン質の含有限度は 15% 程度の所にあることが確認された。

本実験ではマレイン化度 4% の一定値と比較したが、マレイン化度 10% で行なった別の実験値からも、サイズ度の向上は余り期待出来なかつた。

Tab. 5

配 合	実験番号			
	111	112	113	114
トールロジン	70	47	23	—
トール III cut	—	23	47	70
U. W. R.	30	30	30	30
マレイン化度	4%	4%	4%	4%

Tab. 6

実験 No.	添加量	サイズ度		
		0.5%	1.0%	2.0%
111		8.4	38.5	47.8
112		7.7	36.9	47.0
113		3.6	19.4	46.2
114		3.1	16.5	25.6
市販ベースト状サイズ		4.0	37.4	40.4

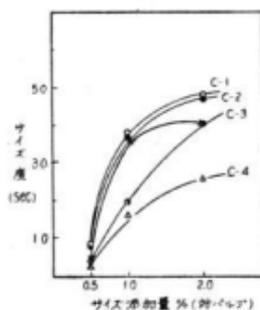
4) トールロジンの改質による効果

トールロジン中にはなお若干量の脂肪酸、特に不飽和物としての高沸点テルペン分を残留し、これがトールロジンをを用いたサイズ剤のサイズ効果を減少せしめるのではないかと考え、マレイン化の前にトールロジンを減圧下 230°C で 1 hr. 加熱処理し、不飽和物除去を行なってみた。

第 7 表配合表中 No. 119 はその加熱処理を行なったトールロジンをを用いたものである。

第 8 表及び第 3 図に示す如く、加熱処理を行なったものが、若干未処理のものよりサイズ度が良好の結果を得

Fig. 2



Tab. 7

配合	実験No.	118	119	120
U. W. R.		50	50	—
S. G. R.		—	—	100
T. R.		50	—	—
T. R. H. *		—	50	—

* 減圧230°C 1 hr.処理T.R.-マレイン化度共に10%

Tab. 8

実験No.	サイズ度		
	0.0%	1.0	2.0
1 1 8	16.0	32.7	50.1
1 1 9	20.0	35.5	51.1
1 2 0	22.3	47.3	58.4

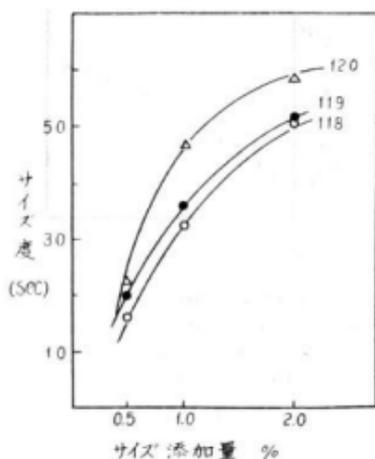
た。

5) 液体サイズ剤の試製

固形分30%前後の液体サイズが最近多く市販され、近景のバルブ製紙工場に於いて次第に多く用いられ始めている。

筆者らは18%マレイン化トルロジン50、スマトラロジン50のロジン配合は、KOH及びNaOHを一部用いて鹼化し、2種類のpHをもつ液体サイズ剤(Solid分32%)を試製し、そのサイズ度を試験し、第9表に示す結果を得た。遊離ロジンが幾分多いNo.122のものが幾分悪いサイズ度を示した。

Fig. 3



Tab. 9

実験番号	マレイン化度	5%液pH	サイズ度	
			0.5%添加	1.0 2.0
121	10%	11.6	24.6	42.7 47.0
122	e	10.4	26.1	39.5 44.7

6) マレイン化トルロジンを主体とした

サイズ剤の試製

大量試製実験として製品約1tを得る如く次の配合でサイズ剤を作った。

No. 131 (上級紙用)	18%マレイン化	
	トルロジン	133.4gr
	U.S. Wood Rosin	70.6gr
	トルロジン	420.0gr
	NaOH	100.0gr
	H ₂ O	360.0gr

No. 132 上記トルロジンの代りに国産の(下級紙用) Wood Rosinを用いた。

その結果は、市販同級サイズ剤に近似した値を得た。マレイン化トルロジンを以てしても、可成り良好なサイズ剤が出来ることを知った。

Tab. 10

実験番号	15倍液 pH	サ イ ズ 度			
		0.5% 添 加	0.75	1.0	2.0
131	10.4	32.2	48.3	55.3	58.5
132	10.0	34.3	41.0	50.4	51.0
市販 サイズ	—	24.6	44.6	47.4	59.2

1. 結 言

- 1) 米国产ウッドロジンをマレイン化し、約30%迄はマレイン酸の添加量に比例し、マレイン化ロジンの融点が上昇することを知った。
- 2) マレイン化度10%程度迄の実験に於いてはサイズ度はマレイン化度の増加に比例して良好となる。
- 3) 比較的ホロジンを多く含むトール第Ⅲ留分もその配合総ロジン中非ロジン分の含量が約15%程度内に於

いては余りサイズ度に悪影響を与えない様である。

- 4) トールロジンを減圧処理して、不純化物の一部を揮散減少せしめたものを用いたサイズ剤は、幾分未処理トールロジンのそれよりもサイズ効果がよくなる。
 - 5) 液体サイズ剤に於いては、遊離ロジン量は幾分ベーストサイズ剤に比し、減少せしめる方がサイズ効果が良い様である。
- 終りに当り本実験の為に試料を提供され、実験に協力された中国油化学工業KK及び実験の一部を担当した近畿大学夏期実習生の諸君に感謝致します。

参 考 文 献

- 1) 祖父江, 石田セルローズ・ハンドブック177 (1958)
- 2) Ibid 178
- 3) ワイザム・カルキ最新パルプ及び紙製造法(山陽訳本) 331 (1957)
- 4) JIS—P—8122 (1961)
- 5) 特許昭和28—3702

石油化学副産品化成の研究(第1報)

粗トリル酸の成分分離と酸化

東 正 十 部
 蔵 本 範 雄
 中 本 博

1. 緒 言

ポリエステル繊維テロンの主要原料であるテレフタル酸は石油化学工業の進歩によりP-キシレンのSD酸化法及びHenkel法等により逐年増産が進んでいる。

既にテロンの生産は昭和36年末で120T/Dの域に達し、200T/Dの需要量が見込まれている¹⁾。

SD法による空気酸化は酢酸を溶媒とし約180°Cで酢酸コバルト、マンガ及び臭化アンモン等を触媒としてテレフタル酸を高収率で取得しているが、尚若干の中間酸化生成物であるP-トリル酸等が混生し、石油化学工場に於いては酢酸回収工程から酢酸及びテレフタル酸触媒を含むP-トリル酸を主体としたケーキ状物が排出されている。

この量も前記生産高の上昇につれ、莫大に達し何かの化学的有効利用が熱心に考えられ研究もされつつあるが、筆者も此の粗トリル酸(以下ケーキ状物を crude Toluic acid, C. T. A と略記する)の化成法に着手し、予備的段階ではあるが、この C. T. A が貴重な芳香族化合物として有用な資源と考えられることを指摘すると共に、2, 3の実験の結果を得たので次に報告する。

2. 粗トリル酸(C. T. A) ケーキ状物の分析

三井石油化学岩国工場及び丸善石油松山製油所に於いて混生する C. T. A を入手し、試薬に対する溶解性を試験した。

前記2工場の C. T. A は一般に第1表の様な組成であると伝えられている。

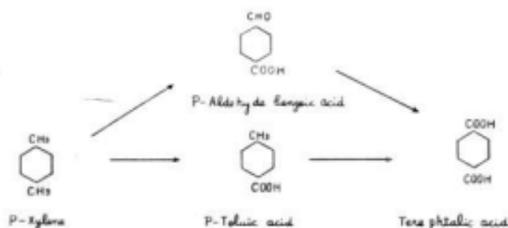
Tab. 1

	A	B
T. F. A	20~25%	10~30%
P. T. A	45~49%	50%
4 C B A	—	3%
Catalyser	7%	8%
H A C	1%	7%

即ちケーキには尚10~30%、平均15%以上のテレフタル酸(T. F. A)が残存し、下記の酸化工程からも明らか様に中間酸化生成物たるP-トリル酸や4 C B Aを含みコバルトを主体とした触媒及び溶剤として用いた酢酸をも含んでいる。工場に於いては、これが触媒毒の問題とか酸化防汚物質(抗酸化剤)を含むとかのことで酸化工程にリターンしていない。

文献²⁾³⁾の調査によるこれら主要成分の恒数溶解度は第2表の如くP-トリル酸が熱湯に若干溶解し、アルコールに易溶であること、又テレフタル酸が酢酸に難溶、P-トリル酸は易溶であることが判った。

工場排出物のケーキは非常に成分的にバラツキで居り試薬への溶解度を試験し



Tab. 2

Name	AV	mp (°C)	bp (°C)	Solubility		
				Water	Alcohol	Ether
テレフタル酸	675.45	—	>300Subl (375~380)	0.001c	Sl. S. h	in sol.
P-トリル酸	373.7	179.6	274—5	0.03c 1.26 ₁₀₀	V.S	V.S
P-アルデヒド安息香酸	412	256(CO ₂)	Subl(295)	微	微	可

Tab. 3

試験項目	NaOH in-olu.	hot HAc in-olu.	heat Shortage	Alcohol inolu.	ash
%	1.61	14.4	19.6	17.4	4.3
	1.89	11.0			7.3

Tab. 4

Section	1	2	3	4	5	6	7	8
pH	5.4	5.0	4.8	4.6	4.4	4.2	2.8	1.4
ppt (%) 積算	2.7	24.2	35.8	50.5	68.2	81.4	96.5	100
HAc in-olu. %	5.0	14.0	28.4	35.6	41.7	41.0	50.6	30.6

た結果も第3表に示す様に一定のものではなかったが、大体130°C迄の加熱減量から酢酸を20%前後(ケーキの外皮と内皮とは5%以上の差がある)酢酸及びアルコール不溶物を粗テレフタル酸とせば約15%程度、無機コ

バルト塩を5%前後含んで居ることが知られる。

本試験中NaOH不溶分は2%近かったが原料の均量以下のNaOHでは不溶分が増加することを認めた。

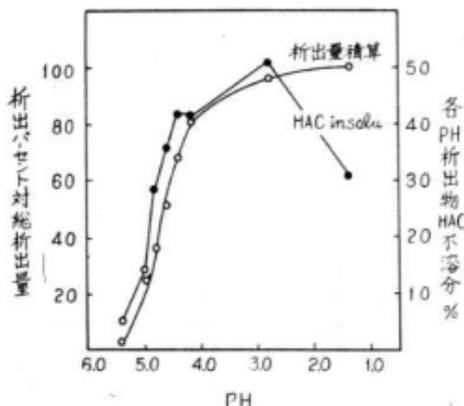
3. 実験結果とその考察

1) 粗トリル酸の部分中和分別

原料CTAを過剰のNaOH液に溶解し過剰濃褐色が液をH₂SO₄にて中和して行くとき各pH値で色測外観の異なる沈澱を得た。

TFA, P-TA等の酢酸の差を利用して大約の成分に部分中和法に依って分別出来ればと考え次の実験を行なった。即ち前記過剰NaOH溶解液を中和し各pH間に於いて沈澱して来る結晶を軽く水洗後その得率、及び酢酸不溶解分(TFAが酢酸に殆んど溶解せずP-TAは易溶)の多少を比較検討した結果は第4表及び第1図に示す如く、低pH値に於いて沈澱する結晶がTFAにrichの傾向にあることが認められたが、完全に分離することが容易ではない様であった。然し本方法に依ってTFA rich partを大きく区分出来る可能性の

Fig. 1

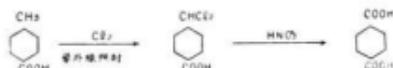


あることは興味あることであろう。

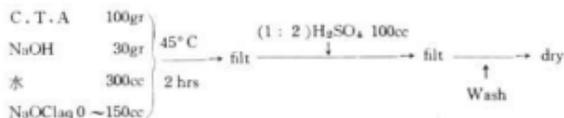
2) 粗トリル酸の無水クロム酸による酸化

P-TA の HNO₃ 酸化¹⁾³⁾による TFA の製造に就いては可成り以前より研究が企業化されているが、加圧法によるカトリル酸エステルを經由せねばならない。

筆者は次の工程順によるメチル基の塩素化後酸化を行なう方法を試験したが余り良い結果を得なかった。



次に KMnO₄ による酸化法⁴⁾も追試したが良い結果を与えなかった。CrO₃ による P-Xylol の直接酸化で 75.6% の精製品を得た Osenson⁷⁾の報告があるので、筆者は CTA に対し酢酸媒体中で CrO₃ 酸化を試験し多量の CrO₃ を用いて酸化した場合 50% 以上の HAc 不溶の白色結晶を得ることを認めた(第 5 表)ので下記配合の実験を行ない酸化が可成りうまく行くことを知った。



3) 粗トリル酸の次亜塩素酸ソーダ (NaOCl) による酸化

CrO₃ による酸化は高価につく欠点があるので、次に原料を NaOH に溶解し NaOClaq による酸化法を試験した。

Tab. 6

No.	NaOClaq *	Yield	AV
301	0cc	80.5	446.5
302	100cc	76.5	459.0
303	150cc	70.0	498.2

* available Cl₂ 8.72%

第 6 表に示す如く NaOClaq の使用量の増加と共に伊瀨乾燥取得白色結晶の酸価は上昇したが余り良い結果ではなかった。また本法に依れば結晶の色調が非常に淡色、

Tab. 5

	Blank	1	2	3
C. T. A	5gr	5gr	5gr	5gr
CrO ₃	—	1gr	3gr	5gr
HAc	—	15cc	15cc	15cc
H ₂ O	—	10cc	10cc	10cc
C·H ₂ SO ₄	—	2cc	2cc	2cc
hot HAc insolu.	0.6gr	1.8	2.1	3.2
同上 対原料	12.0	36.0	42.0	64.0

粗トリル酸 30gr

CrO ₃	10gr	} air blow ↓ 80°C 3hrs	→ filt	hot HAc Wash ↓	→ 13.5gr (対原料 45.0%)
HAc	10cc				
H ₂ SO ₄	5cc				
H ₂ O	150cc				
触媒*	1.0gr				

* ナフテン酸Co 0.5gr + KBr 0.5gr

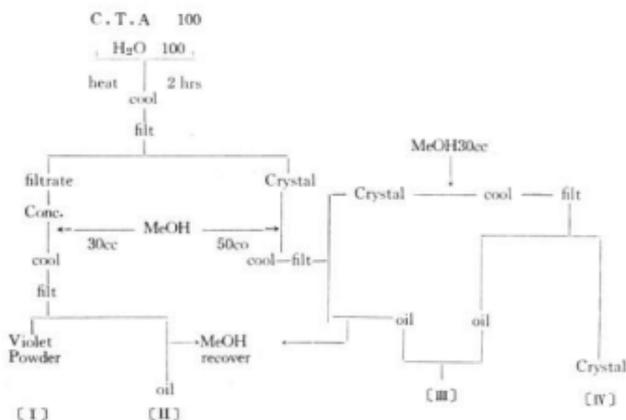
なものが得られた。

4) メタノールへの溶解度の差による分別

第 2 表に示した如く CTA ケーキ中の成分たる TFA と CTA はアルコールに対する溶解度に可成り大きな差があるので、メタノールに対する溶解度差からこれらの成分を分別しようと試み、下記の工程により試験を行ない第 7 表に示す結果を得た。2 回の試験結果からすれば

Tab. 7

No.	Yield (%)	
	1	2
I	9.5	7.0
II	20.5	25.5
III	37.0	40.0
IV	17.0	16.0
Sum	84.0	88.5



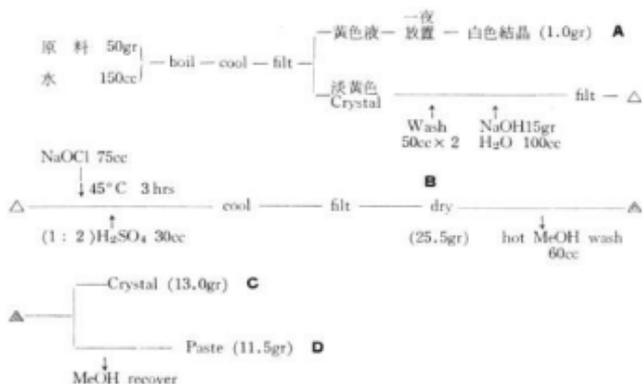
取得総量はいずれも90%以下で、酢酸分等による損失が考えられる。メタノール溶解洗濯を多段に行なえば可成り各成分に富んだ part に分割出来るのではないかと考えられる。

〔I〕の紫色粉末は Co 特有の色調を示し、〔II〕〔III〕の油状物は相当粘潤であった。

5) 粗トリル酸の NaOCl による酸化とメタノール洗濯

の効果

先に C T A の NaOCl による酸化を行ない幾分 T F A の rich 化に効果があったので、4) のメタノール分別の前にこの酸化工程を行ない容易に T F A 遊離化し得るものは酸化して T F A の取得量を上昇しようと考え下記の実験を行なった。



各工程で取得乾燥した結晶類をピリジンに溶解し N/100 酒精カリ液で酸価を測定し第8表の結果を得た。

結晶Cは酸価が最大であったが向 T F A の酸価675.45 に比して小であり、その T F A 含量は良好ではない様である。

Tab. 8

	A	B	C	D
AV	472.5	529.1	597.7	437.6

4. 結 言

テレフタル酸製造工程で石油化学工場より調生するトリル酸を主成分とするケーキの成分を別酸化等に就き実験を行ない次の結果を得た。

- 1) 粗トリル酸ケーキ中には酢酸不溶分 (TFA rich) を15%以上も含み、高価な触媒であるコバルトを可成り含有している。
- 2) ケーキを NaOH に溶解し酸による部分中和でpH差による取得物の相異を試験し、pH3附近で沈澱する部分の酢酸不溶物は150%であった。
- 3) CrO₃ による酢酸媒体中の酸化により酢酸不溶分量が増加し対原料 30%CrO₃ 使用の場合取得結晶の酢酸不溶分は45%に達した。
- 4) NaOCl による酸化程度は CrO₃ に比し弱いを得られる結晶の色調は著しく良好であった。

- 5) メタノールへの溶解度の差による成分の分離は可成り効果的であろうと考えられる。

終りに当り本実験の爲に研究試料を提供され、長期間に亘り実験に協力された京市高橋清寿氏らに感謝すると共に種々有益な教導を得た大阪市工研榎山工博、丸善石油松山製油所谷次長、広大村田教授らに感謝致します。

参 考 文 献

- 1) 化学工業 13 No.1 35 (1962)
- 2) 有機化学 Hand Book Table (有機合成化学協会) (1951)
- 3) Condensed Chemical Dictionary 4th Ed.
- 4) 井本 新合成編纂 117 (高分子化学会) 159
- 5) Du Pont, U.S. Pat. 2, 636, 899 (1953, 428)
- 6) C.F. Kaelsch; Org. Syntheses 26, 95
- 7) J.N. Ospenson; Acta. Chem. Scand. 3, 211 (1949)

リゲニンの利用研究(第2報)

亜硫酸パルプ廃液濃縮物の鈎型用粘結剤への応用

中 本 博
東 正 十 郎

1. 緒 言

近時水質保全法が法制化され従来河海に放流されていたSPパルプ廃液は醗酵濃縮或いは中和処理等が行なわれ自家燃料、粘結剤等に用いられている。SP廃液濃縮物は粘着性を有し鈎型用粘結剤¹⁾²⁾として可成り古くより用いられているが、その吸湿性³⁾に難点がある。吉原、尾崎²⁾らはSP廃液濃縮物の此の欠点を改良する為、親水基であるスルホン基を離脱して吸湿性を低下せしめる為に固形分100grに対しH₂SO₄8.3grを添加し吸湿性が低下し、焼成強度が向上することを認めてい

る。

筆者らは新たに濃縮市販を始めたK人絹工場より入手した「コルバース」を供試料として、珪砂、ペントナイト配合のベースサンドに添加成型し生型及び焼成強度を比較すると共にコルバースを若干化学処理したものに就いてもその効果の有無を試験した。

2. 実験方法

1) 珪砂

本実験に用いた珪砂は本邦産のヤマラギ珪砂でその粒度分布を第1表に示す。

Tab. 1 ヤマラギ珪砂の粒度分布

珪砂	メッシュ	20	28	48	65	100	150	200	270	パン	粒度分	計
ヤマラギ珪砂 (%)		0	0	0.5	19.7	72.8	5.2	1.4	0	0	0	99.6

Tab. 2 パルプ廃液の分析結果

項 目	比 重 (20°C)	Be' (16°C)	pH	全固形分 (%)	灰 (%)	分糖 (g/l)	分硫黄 (%)	タンニン (%)	リグニン (%)
粘 結 剤 コ ル バ ー ス	1.294	—	3.8	59.1	6.5	30.8	1.91	—	—
オ ー ジ ン 油	—	30	6.28	54.18	—	9.71	—	27.97	2.56

2) 粘結剤

粘結剤としてSP廃液濃縮物(コルバース)を使用し、比較試験のために同種の市販粘結剤(オージン油)を用いた。その分析を行なった結果を第2表に示す。

コルバースがオージン油に比し酸性度が著しく高い種である。未中和濃縮物と考えられる。また糖分もオージン油より多かった。

3) 混練組成

混練組成は次に示す第3表の割合で配合し実験室用シンプソソ製砂目を用い、15分間混練した。

(備考)

K……コルバース

O……オージン油

C……コルバース100%にCMC0.02%添加した粘結剤

P……コルバース100%にH₂PO₄4.5%添加した粘結剤

S……コルバース100%にH₂SO₄4.5%添加した粘結剤

4) 試験片の作製及び強度試験法

Tab. 3 混練組成

番号	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5	No. 6	No. 7	No. 8
成分								
珪砂	5000 g							
ベントナイト	250 "	250 "	250 "	250 "	250 "	250 "	250 "	250 "
水	250 "	242 "	231 "	217 "	231 "	231 "	231 "	231 "
バルブ液	0 "	18 "	44 "	88 "	44 "	44 "	44 "	44 "
バルブ液 / 珪砂	0 %	0.2 %	0.5 %	1.0 %	0.5 %	0.5 %	0.5 %	0.5 %
記号	K	K	K	K	C	P	S	O

Tab. 4 混練砂の実測水分

番号	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5	No. 6	No. 7	No. 8
水分 (%)	4.9	4.9	4.9	4.9	4.9	4.9	4.7	4.5

JIS-Z 2604 鋳物砂の強度試験法に依った。

3. 実験結果とその考察

1) 混練砂の水分

サルファイト液は混練砂の水分含有量に従って微細色々の粘結力を出し水分が高い程固くなり、又砂にアルカリ分が多いと効力を減退すると云われている⁴⁾。第3表の混練組成により混練したものの実測水分を常法 (105 ± 5°C, 1時間) により測定した結果は第4表に示す如く殆んど水分含有量一定であった。

2) コルバースの添加量の変化による生型強度の影響

第3表に示した混練組成によりコルバースの生型強度に及ぼす影響を調べるために、混練砂をポリエチレン袋に入れて1夜放置して、試験片を複製し放置時間毎の強度を試験した結果を第1図に示す。

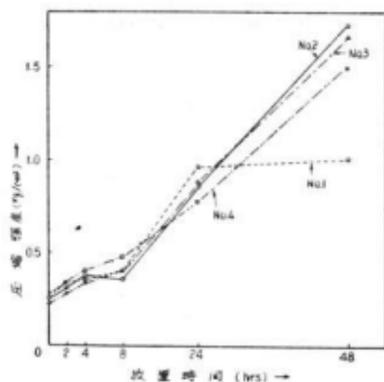
第1図は珪砂に対して粘結剤を加えないもの (No. 1) と粘結剤を 0.2% (No. 2) 0.5% (No. 3) 及び 1.0% (No. 4) の割合に添加したものの生型放置強度である。

強度は24時間以前の試験に於いては粘結剤を加えないものの方が高く、48時間後に於いては粘結剤を加えたものの方が無添加の時よりも何れも強度が高い。

またこの第1図に於いて判ることは添加量が 0.2% のときの強度は時間が経過するに従って増している。添加量が多い場合には8時間以前の時に強度が他の添加量のものより高くなっている。

いずれもコルバース無添加のものに比し生型強度の出なかった事はコルバースの酸性が強い為ベントナイトの粘結能を化学的に変化せしめた為ではないかと考えら

Fig. 1



れる。

3) コルバースを化工した場合の生型強度の影響

粘結剤としてのコルバースに化学的処理としてコルバースに対して 4.5% $H_2SO_4 \cdot H_3PO_4$ 及び 0.02% の CMC を加えた粘結剤を珪砂に対して 0.5% 添加したものの生型強度を試験した結果を第2図に示す。

なお CMC 添加のものを (C), H_2SO_4 添加を (S), H_3PO_4 添加を (P) とし、オーゾン油を珪砂に対して 0.5% 添加したものを (O), コルバース添加を (K) とした。

生型放置強度についてKと較べて見ると、放置時間が

0時間の時にはOのみがKより強度が低下しており、他のC、P、Sは僅かに強度が高い。同様に放置時間が24時間まではC、P、Sの強度が僅かながらKより高く、Oのみが僅かに低下している。

放置時間が8時間以上ではOがK、C、P、Sよりも強度が高くなっている。放置時間が48時間に於いてはKと比べCのみが強度が低下し、Oが最高を示している。

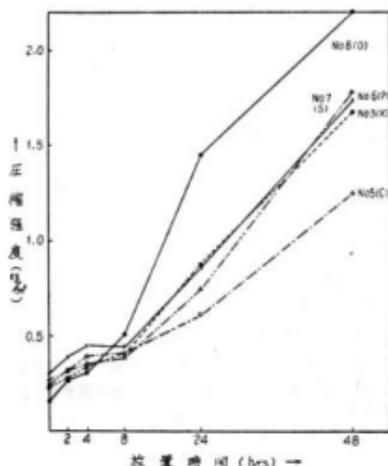
硫酸、硝酸処理の効果はコルバースを用いた本実験では認められずCMCの粘性もコルバースの粘性により分解しその効果が発現されなかったものと考えられる。

4) 焼成強度

粘結剤の添加量を変化したもの及び化学的処理したものについて試験片を作製し、100°C、200°Cに夫々1時間焼成した後デシケータ中で常温迄冷却して圧縮強度を測定した結果は第5表に示す。

焼成強度は何れも粘結剤無添加の場合よりも強度が低下したのは、コルバースの強い酸性が原因かと思われる。

Fig. 2



Tab. 5 焼成強度 (kg/cm²)

温度	番号	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5	No. 6	No. 7	No. 8
100°C		6.74	5.21	5.52	5.21	3.72	4.28	4.18	6.68
200°C		5.21	4.69	5.52	4.44	3.06	3.57	3.72	5.61

4. 結 言

- 1) S/P濃液濃縮物コルバースを5%ベントナイトを配合したアキラギ粒砂に対し0~1.0%と添加し生置放置強度を比較したがその添加効果も余りにも低かった。
- 2) コルバースとオーシン油の粘結剤としての性能は後者が遥かに優れていたが、これはそのpH値の差が大いに影響しているかと思われる。
- 3) 焼成強度もコルバースに於いては不良であった。またコルバースを硫酸、硝酸処理したものも良い結果を与えなかった。
- 4) コルバースの強い遊離酸を中和することによりベン

トナイトを溶解することに原因すると考えられる粘結性の低下を防止出来るのではないかと思う。これらの改良及び油性粘結剤との混合等に就いて引続き実験を行ない次第に報告する予定である。

終りに当り本実験の為協力を惜まれなかった当場製造科の諸兄及び落野実習員に感謝致します。

参 考 文 献

- 1) 八沢・上代; リグニンの化学 659 (1948)
- 2) 吉原・尾崎ら; 名工試報告 8 No. 2 51 (1969)
- 3) 鈎物便覧 320 (1961)
- 4) 沢住, 鈎物砂と鈎型材料 94 (1958)

亜鉛メッキの耐食性について

下 勝 秋 夫
清 水 達 磨

1. はじめに

亜鉛は化学的性質が卑な金属であるためこれをメッキした場合に鉄の酸化を防止する作用が大であり、又金属として比較的安価であるため防食用メッキとして古くから利用されているものである。

電気亜鉛メッキ法としては酸性浴とアルカリ浴に大別される。酸性浴はメッキ液の調整費が安価で且つ浴管理も簡単であり又電流効率の高い特徴をもっているが、反面均一性が悪いため凹部にメッキされ難いという欠点がある。これに比しアルカリ浴はメッキ液の調整費が高く維持費もやや高くなるが、鉄鋼類に対しては均一電着性が良好で卓抜した防食性と平滑な光沢面を得ることができ。

酸性浴による亜鉛メッキは本県東部地区で船舶用金具等に対するメッキ法として盛んに用いられているが、防食を目的として亜鉛メッキを施すのであればアルカリ浴を採用してこれにクロメート処理を施すべきものと考え、これら酸性浴、アルカリ浴によりメッキを行なったものの耐食性について比較試験を行なったので以下簡単に報告する。

2. 試験方法

1. メッキ工程

1) 酸性浴

脱脂(電解脱脂, 30g/l オルソ珪酸ソーダ+ノイゲン, 70°C, 陰極処理 0.5min.) — 水洗 — 酸洗(5%塩酸) — 水洗 — メッキ — 水洗 — 硝酸浸漬(1%, 5sec.) — 水洗 — 乾燥。

酸性浴メッキは普通、光沢と2種類の浴について行なった。

2) アルカリ浴

イ. クロメート処理を施さない場合

脱脂(電解脱脂, 30g/l オルソ珪酸ソーダ+ノイゲン, 70°C, 陰極処理0.5min.) — 水洗 — 酸洗(5%塩酸) — 水洗 — メッキ — 水洗 — 硝酸浸漬(1%, 5sec.) — 水洗 — 乾燥。

ロ. クロメート処理を施す場合

上記工程中硝酸浸漬後に水洗して、これを次の工程で処理した。

(中和処理品) クロメート処理 — 中和 — 水洗 — 乾燥。

(未中和処理品) クロメート処理 — 水洗 — 乾燥。

アルカリ浴によるメッキは上記の如く後処理としてクロメート処理をしたものと施さないものと及びこれを全然行なわないものの3種類について行なった。

2. メッキ条件

1) 酸性浴

(普通浴)

硫酸亜鉛	300g/l
塩化アンモン	19 "
硫酸アルミニウム	38 "
液温	25 ± 1.5°C
電流密度	5 A/dm ²
メッキ時間	3.5, 8, 12, 20分

(光沢浴)

硫酸亜鉛	360g/l
塩化アンモン	30 "
酢酸ソーダ	15 "
ブドウ糖	120 "
液温	25 ± 1.5°C
電流密度	3 A/dm ²
メッキ時間	3.5, 8, 12, 20分

2) アルカリ浴

a) メッキ浴組成及び条件

青化亜鉛	60g/l
青化ソーダ	50 "
苛性ソーダ	80 "
液温	25 ± 1.5°C, 電流密度 5 A/dm ²
メッキ時間	5.8, 12分

b) クロメート処理浴及び条件

クロム酸	250g/l
硫酸	20cc/l
硝酸	50 "
硝酸	2 "
常 温	10秒浸漬

c) 中和処理

6%炭酸ソーダ 40°C

3. 腐食試験

1) 塩水浸漬試験

塩水濃度 3%食塩水 (JIS1級 NaCl, 蒸留水)
 浸漬温度 室温
 浸漬時間 384時間 (3月2日～3月18日)
 試験片の形状 磨鉄板 (50×50×0.5mm) に亜鉛メッキ
 試験片の支持 300m(ピーカー中にビニール線で懸垂)

試験状況を写真1に示す。

写真 1



2) 塩水噴霧試験

使用塩水 20%食塩水 (JIS1級NaCl, 蒸留水)
 温度 $35 \pm 0.8^\circ\text{C} \sim 35 - 0.5^\circ\text{C}$
 採取溶液 塩水容量 1.06cc/H
 濃度 19.5%
 pH 7
 試験片の形状 磨鉄板 (50×100×0.5mm) に亜鉛メッキ
 試験片の支持 30°の傾斜でガラス棒に懸垂支持
 噴霧時間 84時間 (連続)

試験器を写真2に示す。

写真 2



3. 試験結果と考察

1) 塩水浸漬試験

酸性浴によるものを写真3に、アルカリ浴の場合を写真4に示す。

写真 3



写真 4



亜鉛メッキはメッキのままでも光沢を得ることはむずかしい。今日酸性浴に種々の有機光沢剤を添加して光沢メッキをうるものが試みられているが、高度の平滑作用と均一化は望めないため電着された被膜はアルカリ浴の光沢処理を施したものに比しかなり粗雑である。ここに用いた酸性光沢浴も普通浴にくらべてある程度の平滑化がなされた程度のもので良好な光沢は得られなかった。

酸性浴の場合は普通、光沢浴共に各試料に鉄地の露出がみられ、一部に赤サビを生じた。又メッキ面の光沢は試験前に比し相当低下した。普通浴に比し光沢浴の方が腐食度がやや大であったが、これはメッキの時の電流密度が小さかったため所要メッキ厚さが不足したものと考えられる。

アルカリ浴の場合はクロメート処理を施さないものは酸性浴によるものと同様に腐食度は大であった。

クロメート処理はクロム静電を利用して電着亜鉛表面にクロム酸クロムの被膜を生成し、光沢と耐食性を付与することを目的とするものであるが、その効果がこの試験により認められた。すなわち中和処理、未中和処理共

メッキ時間が5分のもののみは端部に一部点食がみられたが(写真4の5分のものにみられる黒色点)8分、12分のものには全然異常が認められず光沢の低下も殆んどない。写真中試料がかなり広範囲にわたり黒色にみえるのはクロメート処理による干渉色が見われたもので腐食には関係のないものである。

2) 塩水噴霧試験

酸性浴によるものを写真5に、又アルカリ浴によるものを写真6に示す。

写真 5

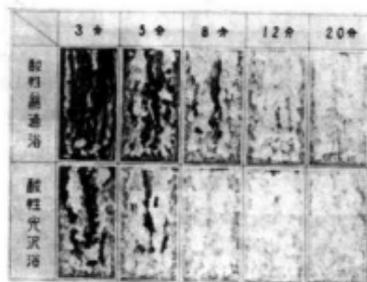
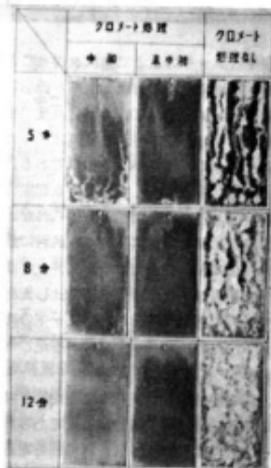


写真 6



酸性浴は全試料に白色腐食生成物が認められ、メッキ時間の短いものには赤サビが発生した。写真中濃黒色に

みえるものが赤サビを示すものである。この試験においては先の塩水浸漬のものとは逆に光沢浴の方が普通浴に比し低電流密度であるにもかかわらず腐食度がやや小となっているが、これは光沢浴にブドウ糖を添加したためのメッキ面の平滑性が影響したものと考えられる。

アルカリ浴でクロメート処理を行なわないものは塩水浸漬試験と同様に酸性浴と同一程度の悪い結果となった。

しかし、クロメート処理を施したものは、中和処理を行なったものの5分、8分の試料並に未中和処理の5分のものに白色腐食生成物がみられ、そのうち中和処理を施した5分のものには一部赤サビが認められるが、未中和処理8分の試料と各処理12分の試料には全然変化がない。又光沢も試験前のものに比較して殆んど変化していない。

なお写真6の中和、未中和処理の試料が黒くみられるのはクロメート処理による干渉色が見われたもので腐食には全然関係のないものである。

クロメート処理を施した亜鉛メッキは通常アルカリ中和を行ない白色美麗な光沢をうるものであるが、この際中和を行なわない未中和のものは中和処理を施したものに比較して耐食性が良好であろうとの予備をしていたがこの試験によって塩水浸漬の結果においてみられなかった両者の腐食度の差がかなりはっきりと現われた。

4. 結 び

以上の腐食試験において得られた結果を要約すると次の通りである。

1. 酸性浴によりメッキを行なう場合に普通組成のもので5 A/dm²、光沢組成で3 A/dm²のもの耐食性は、塩水浸漬の結果では普通浴、塩水噴霧では光沢浴の方が夫々やや良好であった。これより酸性浴によりメッキを行なう場合には、その製品を使用する環境が塩水に浸漬したり潮風に当たる場所であれば、メッキが充分厚くて平滑なものであることが必要となる。

しかし、如何に厚くメッキを施してもアルカリ浴でメッキを行ないクロメート処理をしたものに比較すると耐食性は極度に低下する。

2. アルカリ浴によりメッキを行なう場合に、クロメート処理を施さず稀硝酸浸漬のみで製品化することは耐食的には非常に危険なことである。

3. アルカリ浴によりメッキを行ないクロメート処理を施したものは酸性浴等と比較して非常に耐食性もあり、光沢も良好である。

4. アルカリ浴でクロメート処理を施すものは、中和

処理をしないものの方が中和処理品より耐食的には良好である。5 A/dm² でメッキを行なった場合には中和処理を行なうもので約10分以上、未中和のもので8分以上のメッキであれば耐食的には殆んど充分ではないかと考えられる。

以上の結果より本県東部地区において実施されている電気亜鉛メッキがアルカリ浴に移行して、これにクロメート処理を行なうことによって品質の向上がなされれば幸であり、これの早期実現を切望するものである。

鉄鋼圧延廃油について

森 本 範 雄
高 崎 宗 十
東 正 十 郎

I 概 言

鉄鋼の冷間圧延時にバーム脂を主体とした圧延油が用いられるが、長期使用中にロール潤滑油や水分、鉄分等が混入し劣化して来るため、黒色廃油は廃棄されるか、或いは比較的大きい圧延工場のそれは廃油再生等に売払われている。筆者らは当市Y製鋼工場に於いて廃棄処分されている前記冷間圧延廃油の化学的利用精製を目的として以下の予備的試験を行ない1~2の知見を得た。

II 廃油の成分分析結果

工場内の廃油ビッドの上層に浮いた廃油分をすくい取り試験試料とした。

試験方法としては各項目に就き次の方法で行なった。

1. 水 分

JIS-K-2275試験法によった。

2. ベンゾール不溶解分

試料をフラスコに採りベンゾールを加えて逆流冷却器を取り付け、1時間煮沸後、加温過し温ベンゾールで油分を取り去り最後にアルコールにて洗滌し乾燥して秤量した。

3. 可けん物

4. 不けん化物

3, 4は下記の工程に依って行なった。

第1図 分析工程図



分析結果を第1表に示す。

第1表

比 重	水分	灰分	灰分中	ベンゾ	ベンゾ	可けん	不けん	
1%°C	%	%	FeO ₂	ール可	ール不	物%	物%	
			%	溶分%	溶解分			
0.9285	1.5	1.6	50.8	96.8	1.6	18.1	52.4	35.0

上表に見られる如く廃油は僅少の水分含有すると共に灰分1.6%中の5%は鉄分であった。又ベンゾール可溶分は97%近かった。廃油の酸値が20近くあったことはバーム脂の分解による遊離脂肪酸のためかと考えられる。可けん物量は廃油の50%以上を占め取得した油分は常温にてペースト状で色調は淡褐色であった。そのもの中和値、屈折率は第2表に示す如く再度けん化分離物で206, 1.45で、文献¹⁾値に近く、バーム脂脂肪酸分と認められる。

不けん化物は褐色にてやや粘稠の油状で潤滑油分と考えられる。

第2表

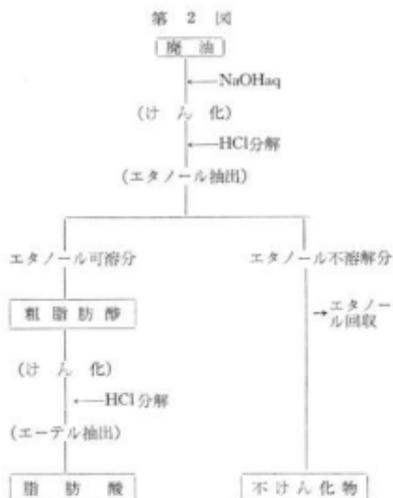
	不けん化物	1回精製 可けん物	2回精製 可けん物
酸 価 (中和値)	5.63	202	206
屈 折 率 n_D	1.5043 ²⁾	—	1.4496 ⁴⁾

III 廃油からの脂肪酸分離試験

以上の試験結果から供試廃油は少くともバーム脂脂肪酸が50%以上取得出来るはずである。

筆者らは廃油をNaOHに一度けん化したのち、脂肪酸分解しエチルアルコールによる溶剤抽出を行なう下記の工程で廃油中の脂肪酸分別の試験を行なった。

尚、別に廃油を直接常圧H₂SO₄分解した後、メチルアルコールによる脂肪酸の抽出試験を行なったが、約20%の収率であった。これは硫酸分解が充分でなかったた



めと認められる。

前記エチルアルコール抽出法による取得脂肪成分は約36%でその中和価は198であった。尚、アルコール抽出回数は3回行なった。

廃油分析値から約50%の脂肪成分が得られるはずである点から考えれば本実験の抽出分離能は $36\% \times 100 = 72\%$ であった。

IV 後 記

冷間圧縮廃油は貴重なバーム脂を約半量含みその劣化の程度も余り大きくなく溶剤抽出、或いは分留等の方法により容易にバーム脂肪醇を分離採取出来ることを知った。

筆者らは、より効率よき成分の分離精製法に就き更に実験を重ねたく考える。

終りに当り本実験試料の恵恩を得た長市Y製鋼KKに深謝する。

参 考 文 献

- 1) 中江; 石鹼製造化学 106 (1950)

昭和 37 年 3 月 26 日 印刷

昭和 37 年 3 月 30 日 発行

広島県呉工業試験場報告 No. 8

編集兼発行人

呉市公園通り 6 丁目 呉工試内 三宅 暢之

印刷所

広島市大洲町 1 丁目 中本印刷株式会社

印刷者

中本 庚子郎

発行所

呉市公園通り 6 丁目 広島県立呉工業試験場
