

- れる. A (a) 溶液の冷却
- (b) 溶液の蒸發
- B 濃硫酸の添加

以上の 2 つの方法に就いて理論的に考察したので報告する.

廢硫酸の回收及回收設備.

酸循環方式の理論的考察.

他の洗淨方式に就いて.

以上は時間があれば詳細に報告する豫定である.

(89) 乾式鍍錫に於けるフラックスの研究

東洋鋼板 K.K. 下松工場

工 矢 野 巖
工 O 柳 父 修

I. 緒 言

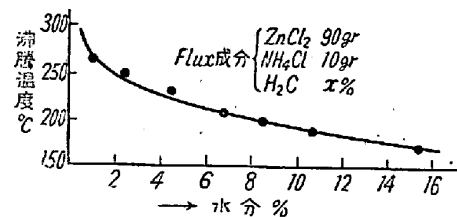
鐵力板製造最終課程の浸漬鍍錫に於けるフラックスの作用は錫面に浮いて錫の酸化を防止し被鍍錫原板の水分を完全に脱水すると共に原板表面の水酸化鐵, 酸化鐵を除去清淨にし且つ板面に於ける錫の表面張力を減少せしめて錫と鐵のウェッチング作用を助長せしめる. 従つて酸洗後鍍錫する迄板を水タンクの中に入れておく時水酸化鐵, 雜銹を又空中に露出して酸化鐵を生じた板は鍍錫しても全然錫が附かぬか錫剥となる. 之に對してはフラックスの活性度を増す事により良好な鍍錫が得られると思われし, 又錫剥も錫量を適量に絞る鍍錫ロールの材質不良 (Ni+Cr 0.2% 以上), 鍍錫ロールと板の密着不良による機械の場合, 原板の材質で Cu が特に表面に多い (0.4% 以上) 場合を除けばフラックスを最も錫のウェッチング作用の大きい状態に管理すれば除去し得ると思われし. 又フラックスが板に巻込んでその部分が鍍錫状態が悪くその量多いのは肉眼で認められ少いのは顯微鏡で 200 倍で認められるものや鍍錫層に掩われて認め得ない場合もある. かゝる缺陷をフラックス焼と云う. 之に對してはフラックスの粘度や熔點に關係あると思われしので之の調査を行つた. 更にフラックス温度と鐵と錫の合金 FeSn₂ の合金錫量の關係について調査した.

II. 調査結果及び考察

1) フラックスの沸騰點と水分%との關係

錫剥フラックス焼に最も關係深いフラックスの沸騰状態はフラックス中の水分量並びに挿入原板に附着せる水分量により規定される. 之が連続作業では板に附着せる

水分量により規定される. フラックス中に含有される水分量と沸騰點は一定の關係 (第 1 圖) にあるのでフラックスの沸騰點を測定する事によりフラックス中に含有される水分の量即ちその時運轉中の板に附着せる水分の量を管理出来る. この圖よりフラックス温度を 180°C 乃至 200°C に保つ事は水分を 13% 乃至 8% の間に保持する事になる.



第 1 圖 Flux の沸騰點と水分%との關係

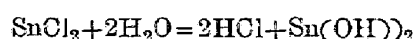
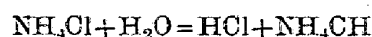
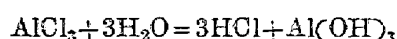
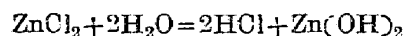
2) フラックス温度と活性度の關係

現在使用中の ZnCl₂ 90%+NH₄Cl 10% の組成のフラックスを使用して鐵板の溶解量を以つて活性度を表わした. 鐵板は冷壓板でエメリー 03 迄研磨, 電解脱脂して用いフラックス量は ZnCl₂ 45gr, NH₄Cl 5gr 計 50gr とし温度は 180°C, 220°C, 240°C で測定した夫々の温度保持は絶えず水を上より滴下せしめて蒸發水分量とマッチさせた. 各温度のフラックスへの鐵板の浸漬時間は 10 分とした. 之の關係グラフは (第 2 圖 a) に示す. 之の試験並びに以下活性度測定に使用された冷壓原板の分析値 (%) は次の通り

C	Si	Mn	P	S	Cu
0.06	0.014	0.35	0.019	0.029	0.21

3) ZnCl₂ に AlCl₃, HCl, NH₄Cl, SnCl₂, NaCl を添加劑として加えた場合の活性度の變化

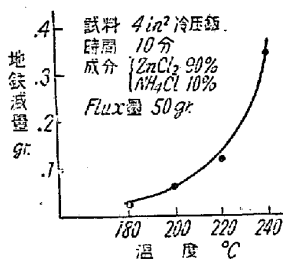
從來乾式鍍錫のフラックスとして價格, 衛生上, 使用上の便宜等より ZnCl₂ が主として用いられ之に NH₄Cl を 10% 添加していたが之と比較して AlCl₃, HCl, SnCl₂, NaCl を添加劑として加えて鐵板の減量を測定した (第 2 圖 b) この場合 ZnCl₂ と添加劑の合計は 50 gr 但し HCl は濃鹽酸の容量%で他は重量%である. 試料は冷壓板, 温度は 200°C, 時間は 10 分間とする. この圖より AlCl₃ が NH₄Cl, SnCl₂ に較べ活性度が高い理由は次の如く考えられる.



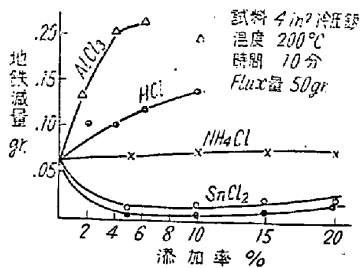
より ZnCl₂ 1gr 當りの HCl 量 537mg AlCl₃ は 820

mg, NH_4Cl は 680mg, SnCl_2 は 386mg で活性度は各鹽化物が加水分解して生ずる HCl 濃度に比例する。

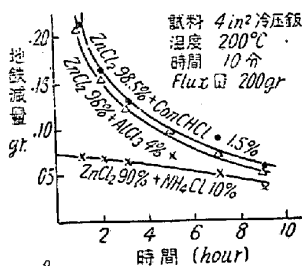
4) AlCl_3 , HCl を添加した場合の活性度の壽命試験
以上の如く Al_2Cl_3 , HCl は活性度が非常に高いが 200°C の高温に長時間保持する場合は揮發損失が大きくてすぐ活性度が下るのではないかとと思われるので 200°C に連続保持して 1 時間毎に前記試料で減量測定を行つた (第 2 圖 c) この結果より活性度は相當低下するけれど 7 時間の間は従来のフラックスより活性である事が判る。



第 2 圖 (a) Flux 温度と活性度の關係



第 2 圖 (b) ZnCl_2 に AlCl_3 , HCl , NH_4Cl , SnCl_2 , NaCl を添加した場合の活性度の變化



第 2 圖 (c) ZnCl_2 に AlCl_3 , HCl , NH_4Cl を添加した場合の活性度の壽命

5) 各種フラックスで酸蝕, 乾キが取れる迄の時間測定を酸洗後水タンク内に入れてある時に發生する綠銹空中に露出して乾いて出來た酸化鐵が現場で使用中のフラックス, 之と同一組成で未使用のもの, 並びに現場フラックスに AlCl_3 1 乃至 2% 添加のもの, 濃鹽酸添加のフラックスで除去される迄の時間(秒)を測定した. 温度は 200°C で測定した. 之を第 1 表に示す.

第 1 表

フラックスの種類	綠銹	3分乾キ	5分乾キ	15分乾キ
現場フラックス I	1	1	3	20
〃 〃 II	1	1	3	15
〃 〃 III	2	2	4	10
〃 〃 IV	2	1	2	5
ZnCl_2 90% + NH_4Cl 10%	1	1	1	5
ZnCl_2 95% + 1% AlCl_3	1	1	1	5
現場 II + 1% AlCl_3	1	1	2	6
〃 〃 + 2% AlCl_3	1	1	1	5
現場 I + 2% HCl (vol%)	1	1	3	15
〃 〃 + 4% HCl (vol%)	1	1	2	12

之より現場フラックスは相當活性度が落ちてゐるのがあるが AlCl_3 2% 添加で活性度が元に回復する。

6) フラックス温度と錫剥との關係

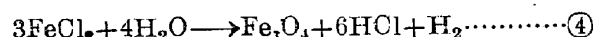
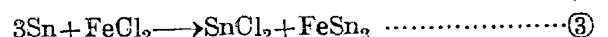
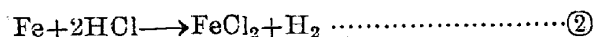
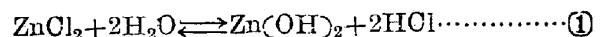
錫剥には緒言に記した様に色々の原因が有るけれども試験當時は冷壓鉄は熱壓鉄に比して鉄の表面が水で均一且十分にウエットしてゐない爲フラックス温度が 220°C 乃至 240°C で非常に錫剥が多かつた. 第 2 表に 1 つのインゴットから冷間壓延された試料でフラックス温度 180°C 乃至 200°C で夫々 100 枚中の錫剥程度毎の枚数を記録した. 錫剥程度を①②③の三段階とし, ①は程んど錫剥無きもの, ②は少し剥げたもの, ③は相當剥けたものである. 一例

第 2 表

サイズ	錫温度 °C	油温度 °C	フラックス温度 °C	錫剥程度 (枚)		
				①	②	③
冷壓鉄 107lbs/ B.B. × 市	330	236	240	30	54	16
	327	235	220	47	44	1
			~224	35	59	6
			200			
328	234	180	68	31	1	
冷壓鉄 107lbs/ B.B. × 市	320	237	230	33	55	12
			~245	45	42	13
			210			
			~220			
315	234	187	80	20	0	
		~196				

この結果より 200°C 以下で急激に錫剥がなくなる事が判る。

この考察としてフラックスの化學反應は次の如く考えられる。



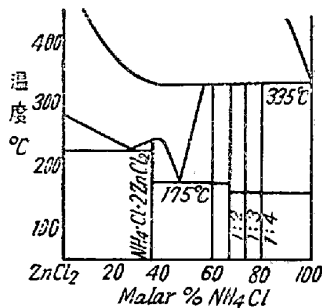
即ち鉄に水が附着せぬ所は HCl の生成なき爲鉄面が化

學的に清淨にされないし又水素による還元作用，界面に於ける水の爆發的蒸發力による機械的清淨作用もなき爲錫の表面張力大で錫割を生ずると思われる。従つて①の化學反應で平衡状態迄は鋳に附着せる水分量とフラックスの活性度は比例關係にあると云える。

7) フラックス温度とフラックス燒の關係

之はフラックスが機械的に鋳に巻込んで生ずる缺陷故フラックスの粘度を下げ鋳面を充分水でウェットして鋳上のフラックスの表面張力を減少せしめる事により相當少くなつた。即ち日常作業のパトロール検査でフラックス温度 200°C 以上でフラックス燒發生率 6~7% であつたのが 200°C 以下に下げて 2~3% に減少した。

8) ZnCl₂ と NH₄Cl の共晶點組成のフラックスとフラックス燒との關係



第 3 圖 ZnCl₂ と NH₄Cl の状態圖

(第 3 圖) より 10%NH₄Cl 添加では熔融點 250°C でフラックスの沸點以上であるが 40mol%NH₄Cl 添加では共晶點で 175°C の融點でフラックスの沸點以下で熔融状態にあるのでフラックス燒が少なくなるのではないかと期待して試験したがかえつて粘度が高くなつて缺陷の發生率を高めた。

9) フラックス温度と合金錫量との關係

合金錫量はフラックス温度，錫温度，鍍錫速度に關係する同一冷壓鋳による此等の關係に關する試験結果は

錫温度 °C	300	320	340
合金錫量 lbs/B.B.	0.232	0.209	0.181
フラックス温度 °C	180	200	220
合金錫量 lbs/B.B.	0.218	0.204	0.200
鍍錫速度 m/min	5	9	12.3
合金錫量 lbs/B.B.	0.217	0.209	0.200

之より錫温度は高い程明かに合金錫量は少くなり，フラックス温度は高い程，鍍錫速度は早い程少くなる傾向にある。

(90) Hot Dipped ブリキ鋳の合金層に及ぼすメッキ條件の影響

東洋鋼鋳 K.K. 下松工場 工 吉 崎 鴻 造
 // 工 〇 有 賀 慶 司
 // 工 安 藤 卓 雄

I. 緒 言

Hot Dipped ブリキ板の表面錫層と地鐵との間には，厚さ約 10⁻⁴mm のオーダーの FeSn₂ より成る合金層が存在する。此の合金層は針狀の結晶群と之より細い粒狀の結晶群とから成り，固く脆いので，深絞り等の加工を行うブリキ鋳には薄い方が良く，又合金する錫を減らして錫を節約する點からも薄い方が望ましい。又針狀と粒狀の結晶群は“mottle pattern”と云われる黒色と灰白色の模様を作り，此の模様は渦巻狀，波浪狀，小波狀，霞狀等色々の形をして，ある時には之等の模様が表面錫を道して外觀を損ねる事があつたり，表面錫の附着状態と關係があつたり，興味ある問題を常に提供して居る。

本實驗は今日我國で行われている Hot dipped ブリキ鋳の作業方式に於いて合金層を減らす要素をはつきりさせる事を第一の目的とし，併せて，その合金層模様の状態に就いて系統的な知見を得ようとして行われたものである。

II. 實 験 要 領

實際操業を考慮に入れ，又合金層量測定の便の爲に實驗用のメッキ機を作つて實驗を行つた。此のメッキ機は鋳の裝入部に裝入ローラー組，パーム油層に三組のメッキロール更に之等のロールに滑石のブラッシを持つた Roger & Player 式のもので，之等の作動は別々に行いメッキ速度の調節を可能にし且つ厚みの均一な錫メッキを可能にして電解脱錫を容易にした。試料は 90% の冷間壓延，630°C 焼鈍後輕度の表面矯正冷間壓延を経たもので 20×14cm² の大いさのもの 5 枚をメッキしその各々から試片を採つた。化學組成は C=0.05%，Si=0.02%，Mn=0.030%，P=0.020%，S=0.018%，Ca=0.21% である。試片は 5% H₂SO₄ の 75°C の溶液中 2 分間酸洗した。フラックスは ZnCl₂ と NH₄Cl を 9:1 に混合したものを用い，合金層量の測定は 6.67cm² の試片を 10%NaOH の 90°C 溶液中で電解し重量差を以てした。錫は 99.97% のペナン錫を用いた。

III. 實 験 結 果