

Fig. 2. Results of total immersion test in 5% CH_3COOH saturated with H_2S .

これらの blister の内部でみられる sulfide corrosion cracks は一般に試験片の表面から約 1.5~2mm 程度までの深さに生じている。なおこの割れは硫化物系介在物の多い部分に比較的多数発生し、また割れと介在物が連らなっている例も数多く観察された。

(2) 各種元素の影響および熱処理の影響

Table 1 の No. 6~11 の試料の焼準ままおよび焼入れ焼戻しを施した 2 種の状態のものについて、各種元素添加の影響ならびに熱処理の影響を調べるために同様の試験を行なった。Fig. 2 に腐食量を測定した結果を示す。すなわち熱処理状態のいかにかわらず、Mn-Cu 系 (No. 7) が最も腐食量が多く、ついで Mn-Zr 系 (No. 11) が良結果を示し、Mn-P 系 (No. 6) は最も腐食量が多かった。また一般に、Mn-P 系 (No. 6) および Mn-Cu 系 (No. 7) 以外の他の鋼種においては、焼準ままの状態よりも調質後の状態のものの方が耐食性は良くなっているのがわかる。

つぎにこれらの鋼の表面に形成した blister の数にも、添加元素の種類による相違が認められた。すなわち Mn-Ni 系 (No. 8) および Mn-Cr 系 (No. 9) ではその数が非常に少なく (No. 9 は焼準ままの状態では全く認められなかった)、Mn-Zr 系 (No. 11) および Mn-Cu 系 (No. 7) ではやや多く、Mn-Mo 系 (No. 10) および Mn-P 系 (No. 6) では非常に多く観察された。しかし blister の発生数におよぼす熱処理の影響は明瞭ではなかった。

なお以上の結果において、腐食減量と blister の発生数との間には特に関連性は認められないようである。ただ Mn-Mo 系 (No. 10) および Mn-P 系 (No. 6) については、腐食減量と blister の数はともに他よりも多かつた。

IV. 結 言

H_2S 飽和 5% CH_3COOH による鋼の腐食挙動を観察するため、種々なる鋼について実験室的浸漬試験を行なった。

(1) 数種の現用鋼についての試験の結果、調質を施した低炭素 Mn 鋼の耐食性は良く、またこれに Ni, Cr および Mo の少量を加えた低合金鋼はさらに耐食性が良く、かつ sulfide-corrosion cracking に対しても感受性は少なかった。一方 13% Cr 鋼は sulfide-corrosion crack は全く生じなかつたが、この腐食媒剤中で腐食量は多かつた。

(2) 低炭素 Mn 鋼をベースとして、これに単独に P, Ni, Cr, Mo, Cu および Zr などの元素を添加し、その影響を調べた。その結果、耐食性については Cu および Zr の添加が好結果を示し、また sulfide-corrosion cracking に対しては Ni および Cr がその感受性を小さくした。一方、P および Mo はその感受性を増す。なおこの試験において、焼入れ焼戻しを施したものは焼準ままの状態のものに比べて一般に耐食性は良いが、sulfide-corrosion cracking に対する感受性は改善されない。

62/795.3:667.633.266:620.191.36
669.146.9-415:669.686.5

(178) ブリキ塗装時のアイホール発生について P. 647~649

八幡製鉄所技術研究所

工博 豊島 清三・工博 瀬川 清

○朝野秀次郎・兼近 勝則

Occurrence of Eye-Holes in Lacquering on Tinsplate.

Dr. Seizo TESHIMA, Dr. Kiyoshi SEGAWA, Hidejiro ASANO and Katunori KANECHIKA.

I. 緒 言

蒸メッキブリキの使用量が増大するとともに、ブリキにラッカーを塗布して用いることが多くなつてきた。しかし、ラッカー塗布する上で大きな問題になるのがアイホール発生である。そこでアイホールの発生しやすいラッカーを用い、ブリキ製造上アイホール発生に関係ある要因を検討した。取り上げた因子は、塗油量、油の種類、酸化錫量、ラッカー種類、温度などであり、また時効によるアイホール性の変化も調べた。つぎにアイホールの発生原因について赤外線分析などを行ない反応速度論的検討を加えた。

II. 実験方法および結果

(1) 試験方法

試験ラッカーにはフェノリック系試験用ラッカー (N 社製) 1 容に対し 2 容のブタノール混合溶液を用い、これに浸漬塗布後、210°C で 10 分間焼付ける。判定法はアイホール部分面積に対する割合を以つて表わすことにした。

(2) 時効とアイホール

塗油直後のブリキではアイホールは発生し難く、従来からアイホール研究の障害をなしていた。これは試験用ラッカーでも同様である。しかし綿実油塗油ブリキは塗油後、日数が経過するとともに漸次ラッカー塗油によるアイホール発生が起りやすくなることが判つた。

(3) 他のラッカーとの比較

実用ラッカー 10 種類と試験用ラッカーのアイホール性について比較実験を行なった所、フェノールエポキシラッカー 1 種を除いて他の実用ラッカーはアイホールが発生せず、アイホール発生したラッカーと試験用ラッカーとは時効に対しアイホール発生率が同様な傾向を示した。このことよりアイホールはラッカーの種類が最も大きく影響するものであり、試験に用いたフェノール系ラ

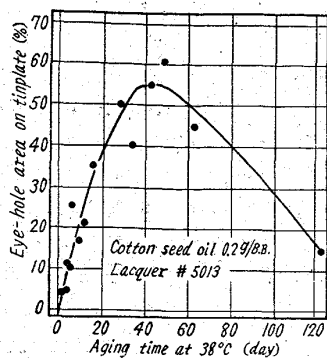


Fig. 1. Relation between eye-hole area % and aging time at 38°C.

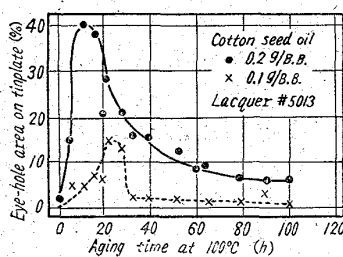


Fig. 2. Relation between eye-hole area % and aging time at 100°C.

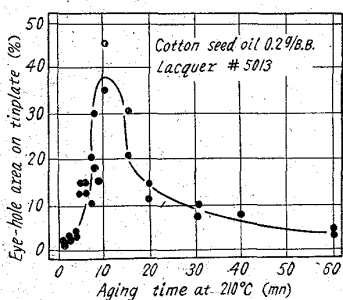


Fig. 3. Relation between eye-hole area % and aging time at 210°C.

行なつた場合および 38°C に保存した場合のアイホール発生率変化を実験したのが Fig. 1~3 である。この結果 210°C, 100°C 加熱時効ともに 38°C 恒温室保存ブリキ板と同様の傾向が認められる。すなわち製造直後より漸次アイホール発生が増大し、最も発生しやすい時期を過ぎるとアイホールは発生し難くなる。

つぎに加熱促進試験を製品ブリキについて時効各日時で行なつた。時効が進むにつれて 210°C 加熱促進試験でアイホールの最も発生するピークまでの時間は減少し、ピークが 0 時間が出る時、アイホール性が最も悪い状態にあることが判つた。

(7) アイホール発生原因

210°C および 100°C 加熱促進時効の実験結果は Fig. 1~3 に示すごとく、常時時効と類似の傾向を示しているの、おのおのの表面変化は同様の機構によるものと考えられる。そこでおのおの時効条件で最もアイホール

ッカーはアイホール試験用として使用出来ることが判つた。

(4) 塗油量および酸化錫量とアイホール

塗油量および酸化錫の量がアイホール発生とどのような関係があるか 38°C 恒温室にて時効し、時効との関係で求めた。この結果油付き量が多いほどアイホールは発生しやすい。酸化錫は初期には差があるが漸次その影響は減少する。

(5) 油種類による相違

綿実油と比較するため、種油、オリーブ油、椿油、D. O. S. (Di-octylsulfate) を塗油し、塗油量と時効の関係を試験した。この結果、種油、オリーブ油、椿油は綿実油と同様の傾向を示したが D. O. S. はほとんどアイホール発生がない。

(6) 加熱時効

38°C 恒温室に保存してもアイホールが発生するまで、10日以上要し、発生し難い場合には 80 日でも少ししか発生しない。これでは実用試験として不適当なので、加熱時効を

発生の激しい時、ブリキ板よりソックスレー抽出器を用い綿実油を抽出し赤外線吸収スペクトルを取つた結果、時効温度に関係なく同様の変質が認められた。原料油と比較解析の結果、

- エステル→カルボン酸の変化
- 第 1, 第 2, 第 3 アルコールおよびこれら OH 位置に 2 重結合のあるものの発生
- 末端ビニール基の発生
- Cyclohexene ring の発生

などが推定された。これらの変質も充分時効すると吸収が表われなくなる。これは樹脂化したためと思われる。また、時間に対するアイホール発生曲線は $A \xrightarrow{k_1} B \xrightarrow{k_2} C$ なる化学反応過程で中間生成物 B の出来る量を示す曲線と同一傾向である。

一般に原料 A が中間生成物 B を経て C に行く時、

A の初濃度を a , t 時間後 A の変質量を x , 最終生成物 C の濃度を y とすると、

$$\begin{cases} -d(a-x)/dt = k_1(a-x) \\ dy/dt = k_2(x-y) \end{cases}$$

この連立微分方程式を初期条件 $t=0$ で $x=0$ を入れ解くと、

$$\begin{aligned} x &= a[1 - e^{-k_1 t}] \\ y &= a[1 + \{k_2/(k_1 - k_2)\}e^{-k_1 t} - \{k_1/(k_1 - k_2)\}e^{-k_2 t}] \\ \therefore x - y &= a\{k_1/(k_1 - k_2)\}\{e^{-k_2 t} - e^{-k_1 t}\} \end{aligned}$$

なる関係にある。

ここで k_1, k_2 なる反応速度定数を文献より求めると 100°C で $k_1 = 0.1 \text{ hour}^{-1}$ (脱水してアルデヒド発生反応) $k_2 = 0.03 \text{ hour}^{-1}$ (ポリ縮合反応) を得た。

これらの値を代入し $a=1$ として A, B, C の濃度を求めると、

$$\begin{aligned} \text{A の濃度} & 1 - x = e^{-0.1t} \\ \text{B の濃度} & x - y = 2(e^{-0.03t} - e^{-0.1t}) \\ \text{C の濃度} & y = 1 + e^{-0.1t} - 2e^{-0.03t} \end{aligned}$$

これをグラフに表わしたのが Fig. 4 である。これは 100°C で時効した Fig. 2 と同一傾向を示している。以上より綿実油塗油ブリキのアイホール現象は綿実油が重合過程に出来る中間生成物に原因することが判つた。

III. 結 言

1) 塗油ブリキは時効させるとアイホールが発生するようになる。塗油量が多いとアイホールは出やすくなる。

2) アイホール性を左右する最大要因はラッカーの種類である。

3) アイホール性は塗油した油の種類にも影響され D. O. S. では発生し難い。

4) 加熱促進したアイホール試験結果は常時貯蔵試験結果と相関性があり 30~38°C で貯蔵 10 日時効したものは、210°C で約 1 分間加熱促進した時に相当する。

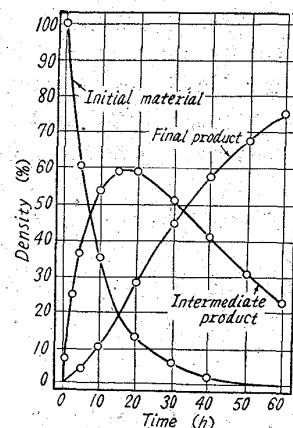


Fig. 4. Temporal change in the concentration of reaction products.

5) 製品ブリキについても実験室的な塗油ブリキと同様の結果を得た。アイホール発生しやすさは加熱促進試験で検出することが出来る。

6) アイホール発生原因は綿実油の重合過程で出来る中間不飽和生成物に原因する。

7) アイホールの改善には適当なラッカーの選択と使用までの貯蔵期間の管理が考えられる。

62.7.22 1:66/25

(179) 酸洗迅速化実験

(鋼の酸洗に関する研究—Ⅲ)

日新製鋼尼崎工場 P. 649~650

佐藤 剛・川田 清

大阪地区研究所 ○河端 利吉

Experiment on Acceleration of Pickling.

(Study on the acid pickling—Ⅲ)

Tsuyoshi SATO, Kiyoshi KAWATA and Rikichi KAWABATA.

I. 緒 言

鉄鋼の増産とともに酸洗処理される帯鋼などの量が漸次増加しているものと考えられるが、酸洗設備も連続式、バッチ式あるいは最近ルッナー方式が登場し、さらに超音波の酸洗えの応用がなされるなど酸洗能率化について種々考案がなされているようである。しかし硫酸を主剤とすることには変わりなく硫酸々洗法は依然として重要な地位を占めておりその改善迅速化が要求されている。著者らはこれら機械的設備の研究とともに、一方良好な酸洗面を得るための酸浴自体の研究をすでに報告¹⁾²⁾した。今回、酸洗浴面より見た迅速化について若干実験を行なったので報告する。

II. 実験方法

1) 試料およびその調整

熱圧帯鋼に生成せる比較的薄い黒皮を除去することを目的とし、半連続式帯鋼圧延機で熱圧された厚み、1.3 mm、巾 105mm、の帯鋼で、C 0.07, Mn 0.33, Si tr., P 0.011, S 0.025, Cu 0.07 それぞれ%の材料を使用することにした。試片調整はコイルの一部を圧延方向直角に多数剪断し 20×105mm 小片とした。脱スケール試験面は全てコイル外側に統一し、後述の酸液と試験面の電位測定のため、シンナー脱脂後中央部 15×30mm 角面を残し、他は電気絶縁性の完全なビニール系焼付塗料で被覆した。

2) 酸洗時間測定方法

著者らは第 1 報¹⁾で酸洗時間を求める方法として、多数試片の時間差浸漬法を行なったが、矢野・筒井らは電位時間曲線による速度試験方法を報告³⁾⁴⁾しており、その電気化学的機構および結果について詳細に述べているので、本文では省略するが、要は酸洗過程中的鋼の電位はその黒皮の状況により刻々変化し剝離後の地金腐食電位は一定値を示すとし、浸漬時より一定電位に到達する時間をもつて所要時間としている。著者らはこの方法を検討したが、正確に時間を求めることが明らかとなつたので、本実験ではこの方法を採用することにした。

3) 実験装置

500ml ビーカーに酸浴を調整し試片を浸漬、これを一方の極とし、別の容器に飽和カロメル電極を置き両槽を酸液で連結し、両極間の電位を電子管自動平衡記録式柳本ガルバレコーダー GA-103 型を用いて測定した。

III. 実験結果と考察

1) 酸洗速度におよぼす硫酸濃度と温度の影響

Fig. 1 に示すごとく、50°C 以上で 10% H₂SO₄ の場合はほとんど酸洗速度に差が無かつた。前報告¹⁾で 65°C、7% H₂SO₄ 以上では速度にあまり差の無いことを報告したが、大体同様の結果を得た。しかし濃度の低い場合は温度影響がいちじるしく速度は低下する。また、矢野・筒井らは H₂SO₄ 20~25% において最小時間の点があると報告⁴⁾しているが、本実験においても認められた。30%、40%の実験では一定電位に達する前に Fe₂O₃ の薄膜片が分離析出し、それまでに若干時間を要することが速度をおそくすることを認めた。

2) 食塩並に硫酸第二鉄添加の効果

V. P. BARANNIK らは第二鉄塩 0.2% を含む 25~30

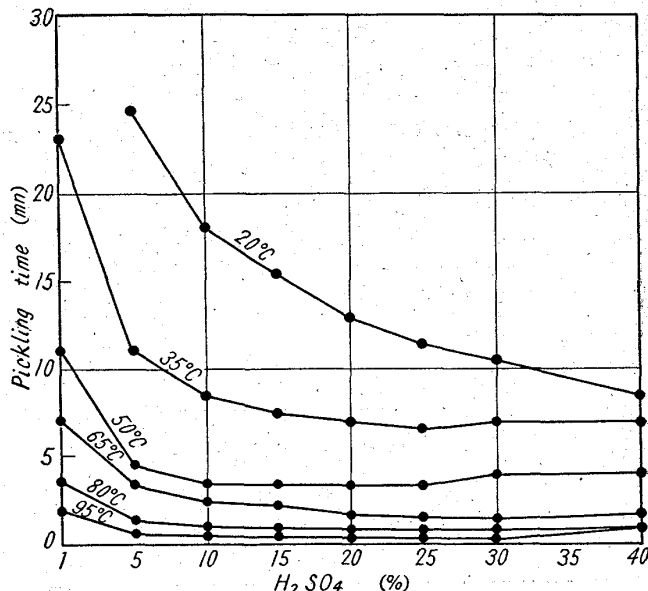


Fig. 1. Effect of acid concentration and temperature on the pickling time.

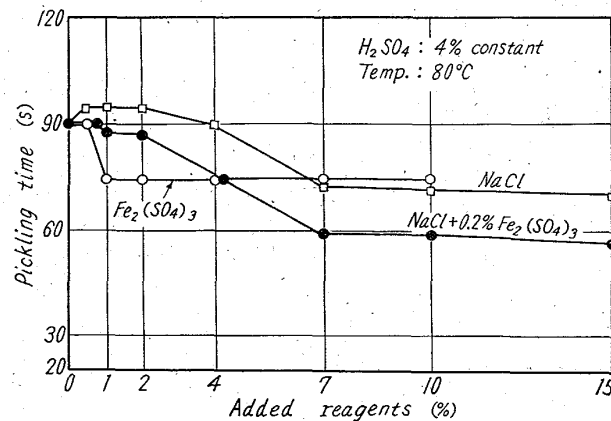


Fig. 2. Effect of NaCl and Fe₂(SO₄)₃ on the pickling time.