

Fig. 4. Comparison of solubility products at 1200°C.

Y : N = 1 : 1 の勾配にそつているので、鉄中においても YN の形で析出していることが推定できる。図中においても Y : N = 1 : 1 の直線を引いた。供試材中の微量成分は Fe-Hf 系合金の場合と同じく無視した。Fe-Y 2 元状態図としては RAUSCH¹¹⁾ の提出したものがあつたが、オーステナイトでのイットトウムの固溶限は 1% 以下とされているだけで不明確である。したがつて、ここでも Hf の場合のごとくみかけの溶解度積 K' として Fig. 2 の各屈曲点に相当する Y% と N% の積を求める。

$\log K' = \log [Y\%] \times [N\%]$ と $1/T$ の関係を Fig. 3 に Hf のものと同時に示した。図に引いた直線から

$$\log K' = -17,600/T + 10.69$$

となる。

Fig. 4 は上で求めた HfN および YN のみかけの溶解度積より 1200°C における溶解度積を他の元素と比較したものである。各窒化物がそれぞれの直線の上側で生じることの意味しているが、これより Hf および Y の窒化物析出傾向はほぼ同程度であり、Al, Nb などよりやや弱い程度であることがわかる。

5. 結 言

Fe-Hf 系合金について 1100~1200°C で、また Fe-Y 系合金については 1028~1123°C で窒素吸収実験を行なつた。その結果、

(1) 鉄中で析出している窒化物は Hf の場合 HfN であることを確認した。また Y の場合は YN であろうと考えられる。

(2) HfN および YN の見かけの溶解度積として、それぞれつぎの式を得た。

$$\log K'_{\text{HfN}} = -13,500/T + 8.02$$

$$\log K'_{\text{YN}} = -17,600/T + 10.69$$

(3) 見かけの溶解度積から窒化物生成傾向を比較してみると、本実験温度範囲では Hf および Y はほぼ同程度の窒化物生成傾向を有しており、これは Al, Nb よりやや弱いといえる。

文 献

- 1) L. S. DARKEN, et al. : Trans. Met. Soc., Amer.

Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 191 (1951), p. 1174

2) 成田: 日化誌, 75 (1954), p. 1041

3) R. W. FOUNTAIN, et al. : Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 224 (1962), p. 599

4) R. P. SMITH: *ibid.*, 224 (1962), p. 190

5) 盛, 他: 鉄と鋼, 51 (1965) p. 2031

6) 成田: 日化誌, 77 (1956), p. 1536

7) 成田: *ibid.*, 78 (1957), p. 704

8) R. W. FOUNTAIN, et al. : Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 212 (1958), p. 737

9) G. L. HUMPHREY : J. Amer. Chem. Soc., 75 (1953), p. 2806

10) 瀬川, 他: 鉄と鋼, 51 (1965), p. 1992

11) J. J. RAUSCH, et al. : Trans. Amer. Soc. Metals, 53 (1961), p. 137

(221) エポキシ樹脂による鋼板の接着

トピー工業 工博○若松茂雄

Cementing of Steel Sheets with Epoxy Resin.

Dr. Shigeo WAKAMATSU.

1. 緒 言

当社ではかねてから合成樹脂系の接着剤による鉄鋼、とくに薄鋼板対薄鋼板の接着に関する試験を行なつていゝる。接着剤としては鉄鋼の接着に適しているといわれているエポキシ系樹脂、シアノアクリレート樹脂、フェノール系樹脂および不飽和ポリエステル系樹脂¹⁾²⁾を使用した。これらの試験結果は逐次報告する予定であるが、本報では第 1 報としてエポキシ樹脂による結果を報告する。

2. 使用材料

2.1 試験片

市販の炭素鋼ミガキ鋼板 (SPM-B) で、厚さ 0.8 mm, 1 mm および 1.6 mm のもの 3 種を使用した。これらを、それぞれ 150×30 mm および 150×40 mm の短冊形に切り出して試験片とした。

2.2 接着剤

エポキシ接着剤は周知のようにビスフェノール A とエピクロロヒドリンの縮合生成物が代表的なものであるが、このものは屈曲や撓みに弱いので、この点を改良した、オレイン酸などの不飽和脂肪酸を 2 量化して得られる C₃₆ の 2 塩基酸を原料としたダイマー酸系、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールなどのポリオキシアルキレンのジグリシジルエーテルを主体としたポリアルキレンエーテル系、大豆油などの不飽和油脂や分子量 500~2000° の低分子量ポリブタジエンを過酢酸や過酸化水素でエポキシ化した鎖状脂肪族過酢酸型樹脂、脂環族オレフィンで過酢酸でエポキシ化した環状脂肪族エポキシ樹脂、カルダノールのようなアルキルフェノールのグリシジルエーテルを主体としたアルキルフェノール

ル系、などのいわゆる可撓性エポキシ樹脂も工業的に生産されている³⁾。

これらはいずれもそれぞれ長があつて適所に用いれば良好な成績が得られる。しかし、引張り強度が弱い、相溶性が乏しい、常温硬化し難いなどの難点があり、鉄鋼の接着には疑問がある。そこで本試験では最近国内 A 社で開発された、同じ可撓性樹脂でありながら前記のいずれとも異なつた側鎖型エポキシ樹脂“A”を使用した。

これはビスフェノール A の 2 コの水酸基に長い側鎖がつき、その末端に 1 コずつのエポキシ基を有するジエポキシサイドで、従来の可撓性エポキシ樹脂の特質を保持するほか、ビスフェノール A 型樹脂と混合使用して接着強度をさらに向上する利点があるといわれている³⁾。

そのほか、これに混合して用いる接着剤としてビスフェノール A 型の“B-1”および“B-2” (ともに外国製) を使用した。これらの一般的性状を Table 1 に示す。

またエポキシ接着剤と併用すると可撓性と弾性が増加するといわれているポリサルファイド接着剤 C-3 を変性剤として一部に使用した。

2.3 硬化剤

エポキシ接着剤は周知のようにアミン類などを硬化剤として加えて 3 次元構造とした硬化物を得るのであるが、この硬化剤には現在市販されているものだけでも数 10 種のものがある。これらのうち本試験では上記使用接着剤に適すると考えられるつぎのものを使用した。

ダイマー酸系ポリアミド (T. 235 S)

テトラエチレンペンタミン (TPA)

トリエチレンテトラミン (TTA)

2,4,6-トリジメチルアミノメチルフェノール (DMP-30)

3. 実験方法

3.1 接着方法

上記各種の接着剤および硬化剤を各種割合で配合し、40°C において 10 min 混合したのち、あらかじめ各種の方法で表面処理をした試験片の一端 10 mm の部分に塗布し、2 枚の試験片の塗布面を貼り合せ (オーバーラップ 10 mm)、締め具 20 g/cm² での荷重で締める。これを所定温度の空気浴中に入れ、所定時間加熱する。

3.2 接着強度測定方法

接着強度を測定するために引張り試験と曲げ試験を行なつた。これらは鉄鋼の場合に準じて行なつた。

a) 引張り試験: デニソン試験機 (2 t) を使用。引張り速度 10 mm/min.

b) 曲げ試験: 上記デニソン試験機に曲げ装置を付属せしめて行なつた。曲げ速度 10 mm/min.

なお、曲げ試験結果は従来試験片が剝離したさいの荷重 (kg) をもって表示するのが普通である。しかし、試験片の厚さが一定のときはこれでもよいが、本試験のように試験片の厚さが異なる場合は、試験片自体の曲げ剛さが異なるから、同じ程度の屈曲や撓みを与えるのに、試験片の厚さが大となればなるほど大きな荷重を必要とし、厚さの異なる試験片の間では曲げ強さの比較が困難になる。よつて本報では曲げ試験結果を試験片が剝離したときの曲げ角度 (°) をもって表示した。

Table 1. Properties of epoxy resins²⁾³⁾.

Kind of resins	Viscosity (25°C). Poises	Epoxy equivalent
A	30~40	330~360
B-1	100~150	175~210
B-2	3.8~9.0	225~290

Table 2. Effect of pretreatment.

Pretreatment	Tensile strength (kg/cm ²)	Bending strength (°)
Wash with xylene	118	33
Polish with emery paper	113	48
Dip in Na ₂ SiO ₃ sol. (10%) at 60°C for 10 min.	105	50
Dip in H ₃ PO ₄ 1+methanol 1 sol. at 60°C for 10 min.	110	72

4. 試験結果および考察

4.1 表面処理の影響

ステンレス鋼あるいは炭素鋼でも本試験で使用したミガキ鋼板のように表面金属光沢を有する材料では、接着剤による接着にさいし単に有機溶剤で接着面を脱脂するだけで十分であるといわれている。しかし、一方では各種の前処理の方法が発表され、その効果が報告されている²⁾。よつて最も一般的な数種の前処理の方法によつて表面処理を行ない、その結果を比較した。これを Table 2 に示す。なお、接着条件はつぎのごとくである。

a) 試験片: 0.8 mm の鋼板を用い、接着後 80°C で 2 hr 加熱。

b) 接着剤配合比: A 50 部, B-150 部, T. 235 S 70 部を混合。

Table 2 に見るように前処理を行なつたものは、単にキシロールで洗浄脱脂したものに対し、曲げ強さは大になるが、引張り強さが小になる傾向が認められる。しかし、本接着法を実際に利用する場合、前処理の手数を省くことができれば、コスト的にも工程の上でも有利である。よつて、曲げ強さの改善は接着剤および硬化剤の種類、配合比を変えることによつて実現する方針をとり、本試験では前処理を行なわないこととした。

4.2 板厚および接着面積の影響

本試験で行なつたような、単純重ねつぎの接着方法では、軸力が作用すると接合部に偏差ひずみが生ずるだけでなく、曲げモーメントを生じ、接着端に大きな応力集中が起きる。このため板厚が薄いほど引張り強さが小となり、重ね部分のある程度以上長くしてもそれほど強さを増さないといわれている。

この点を確認するために行なつた実験の結果を Table 3 に示す。なお、板厚 0.8 mm, 1 mm および 1.6 mm, 巾各 30 mm, さらに板厚 1.6 mm, 巾 40 mm の試験片を使用した以外、実験条件は 4.1 と同じである。

本試験においては Table 3 に見るように、引張り強さは板厚が厚くなると大となる傾向が認められる。重ね長さは 10~20 mm の間では、ほとんど差は認められない。曲げ強さは板厚の影響ははつきりしないが、重ね長

Table 3. Effect of thickness and over lap length of test pieces.

Test piece (mm)			Tensile strength (kg/cm ²)	Bending strength (°)
Thickness	Width	Over lap length		
0.8	30	10	118	33
		20	120	57
1.0	30	10	138	31
		20	137	54
1.6	30	10	157	33
		20	150	56
	40	10	158	30
		20	150	54

Table 4. Effect of thickness of test piece.

Adhesives and hardner	Ratio	Thick-ness (mm)	Tensile strength (kg/cm ²)	Bending strength (°)
A	50	0.8	122	19
B-1	50	1	140	20
DMP-30	70	1		
A	50	0.8	100	8
B-1	50	1	159	11
TPA	10	1		
A	25	0.8	140	5
B-1	75	1	160	3
TPA	10	1		
A	100	0.8	95	35
TPA	10	1	111	30

Table 5. Effect of temperature and heating time.

Temperature (°C)	Heating time (hr)	Tensile strength (kg/cm ²)	Bending strength (°)
40	48	146	35
80	1	117	18
	2	157	33
	3	150	30
	4	147	30
100	0.5	128	21
	1	173	23
	2	175	25
	3	190	9

きが長くなると明らかに大となることが認められる。

これらの条件の影響は接着剤および硬化剤の種類と配合比によって異なってくる事が予想される。Table 4 に 2~3 の異なる配合について板厚の影響を調べた結果を示す。重ね長さはいずれも 10 mm である。

Table 3 および Table 4 から接着剤および硬化剤の種類、配合比によって程度の差はあるが、板厚の厚い方が引張り強さが大となることが確認される。曲げ強さに

Table 6. Blending ratio of adhesives and hardness.

Test No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
A	100	75	50	25	—	75	50	25	—	50	25	—
B-1	—	25	50	75	100	—	—	—	—	50	75	100
B-2	—	—	—	—	—	25	50	75	100	—	—	—
C-3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	50	50	50
TTA	—	—	—	—	—	—	—	—	—	9	9	9
T 235 S	60	65	70	75	80	58	60	63	65	—	—	—

Table 7. Results of cementing tests.

Test No.	Tensile strength (kg/cm ²)	Bending strength (°)
1	100	±19
2	120	±23
3	138	±18
4	160	±16
5	121	±15
6	165	±13
7	184	±11
8	142	±14
9	135	±13
10	133	±15
11	146	±18
12	125	±25

ついてはついに一定の傾向が認められなかつた。

4.3 接着時の加熱温度および時間の影響

本試験に使用した接着剤および硬化剤の場合、接着にさいし常温から 100°C の範囲で加熱するのが適当とされている。最適の加熱温度と時間を調べるため 1.6 mm × 30 mm のテストピースを用い、3.1 の方法によつて実験を行なつた。接着剤と硬化剤の配合割合は 4.1 と同じである。この結果を Table 5 に示す。

なお、Table 5 に使用した以外の接着剤および硬化剤の種々な配合割合についても実験を行なつたが、いずれも Table 5 と同様な結果が得られた。

Table 5 その他の実験結果から引張り強さ、曲げ強さとも比較的成績の良好な 80°C、2 hr の条件を採用することとした。

4.4 接着剤、硬化剤各種配合割合の比較

本試験に使用したエポキシ接着剤の最も接着強度の大となる条件を求めるために、A を主剤としこれに B-1、B-2 あるいは C-3 を配合し、硬化剤としては TTA および T235 S を使用接着試験を行なつた。接着条件はつぎのごとくである。この結果を Table 7 に示す。

a) 試験片: 1 mm の鋼板。

b) 接着方法: 3.1 と同じ、ただし接着後 80°C で 2 hr 加熱。

c) 接着剤、硬化剤の配合比: Table 6 に示す。

Table 7 には各 10 回ずつの測定値の平均とバラツキの範囲を示した。硬化剤として T235 S のみを使用したときの接着剤 A、B-1、および B-2 単味の接着力の比較では、A は B 系統に対し引張り強さに劣り、曲げ強さに勝る傾向が認められる。A に対する配合剤としては B-1 よりも B-2 が明らかにすぐれている。特に Test No. 6, 7 の配合が引張り、曲げとも良好な成績を得ている。

硬化剤については、Table 4 および Table 7 の結果からみて、TPA, DMP-30, TTA などは T235S よりも劣るように思われる。また C-3 は若干曲げ強さを向上させる傾向は認められるが、目立った効果は見られなかった。

5. 結 言

エポキシ接着剤による鋼板対鋼板の接着に関する試験を行ない以上の結果を得たが、本試験に用いた以外にも数多くのエポキシ系の接着剤があり、この結果をもつて全般を論ずることはできない。しかし、一般にいわれているエポキシ系接着剤の欠点、すなわち、接着に時間を要すること、接着強度のパラッキの大きいこと、曲げ強さの小さいことなど、本試験においても明らかに認めることができた。さらによりよいエポキシ接着剤の開発と同時に、接着方法その他接着条件を検討する必要があると考えられる。

文 献

- 1) K. M. KARLRUHE: Verer Deutscher Ingenieure, 101 (1959) 1, p. 1
- 2) 接着技術便覧, (1963), p. 175(日刊工業新聞社版)
- 3) 西村: ニューマテリアル, (1965) 12, p. 10

(223) 固液共存温度付近における銑鉄中の球状黒鉛の晶出について

(銑鉄の凝固過程に関する研究—I)

東京大学, 生産技術研究所

工博 雀部 高雄・○大蔵 明光

On the Formation of Spheroidal Graphite in the Pig Iron at the Neighboring Temperatures of Solid-Liquid Coexisting Ranges of Iron Carbon Phase-Equilibrium Diagram.

(Study on solidification process of pig iron—I)

Dr. Takao SASABE and Akimitsu OKURA.

1. 緒 言

熔融金属の確定的な構造理論は確立されていないが、融点よりあまり高くない温度範囲における熔融金属の構造は、固体結晶に近い準結晶構造をもっていることが知られている²⁾。本研究においては、銑鉄の固液共存温度における熔融鉄の構造が、準結晶構造をもつものと想定し、銑鉄の固液間の相の変化を、固体結晶と準結晶構造との間の相の変態として考えた。この変態に関し、固液共存温度付近における銑鉄中の黒鉛の挙動を、鋼の A₁ 変態温度付近におけるセメントタイトの球状化の挙動にもとづいて類推した。黒鉛の形状変化は、A₁ 変態点付近の温度よりかなり高温で行なわれるから、セメントタイト球状化の場合より比較的短時間に変化が進行するものと考えられる。

銑鉄の組織に関する研究はきわめて数多く報告されているが、上記の類推にもとづく実験は見あたらない。著者らは上記の類推にもとづいて実験をすすめ、上記の類推が実験的事実と一致し、固液共存温度付近では、固体のままでも、あるいは

固液共存の状態から凝固した場合でも、いずれの場合でも黒鉛が球状化する傾向のあることを明らかにした。

2. 実験試料

電解鉄 300~400g を黒鉛ルツボに入れ高周波誘導式大気溶解炉にて溶解し、黒鉛で加炭し、フェロシリコン(78% Si) を添加し、径約 10mm, 長さ 100~120mm の砂型鑄込試料を作製した。試料成分を Table 1 に示した。E は過共晶組成であり、他は亜共晶組成である。

3. 実験方法および実験結果

固液共存温度付近における実験をすすめる装置として、固液共存の状態を保持しやすい水平式 Zone Melting 装置を使用した。試料はポートに入れて溶解した。Zone Melting では銑鉄が熔融すると湯がはげしく搅拌されるから、あらかじめ、はげしい搅拌をとまなわないタンマン炉で黒鉛球状化傾向の実験を行ない、両者の傾向が類似していることを確認した後に、Zone Melting 装置で黒鉛球状化傾向の実験をすすめた。

3.1 タンマン炉における試料棒の1端の1部溶解実験

亜共晶組織の試料 C の棒試料をタンマン炉中に立て下部先端部を約 40mm 溶解させ、固液共存状態になって、5分経過したものを凝固させた。凝固の試料各部の黒鉛組織を Photo. 1 に示した。(1) は溶解前の試料の組織、(2) は固液境界部、(3) および(4) はそれぞれ固液共存状態で溶解した部分の組織である。(4) は黒鉛の球状化がすすんでいる部分であり、(3) は擬球状化黒鉛を含む細かい組織になっている。試料の固液境界面から離れた上方の位置で明らかに溶解しなかつたと考えられる

Table 1. Analysis of pig iron.

Sample	A	B	C	D	E
C%	3.90	3.74	3.86	3.80	4.00
Si%	0.79	0.76	0.58	1.11	1.92
carbon equivalent	4.16	3.99	4.05	4.17	4.64

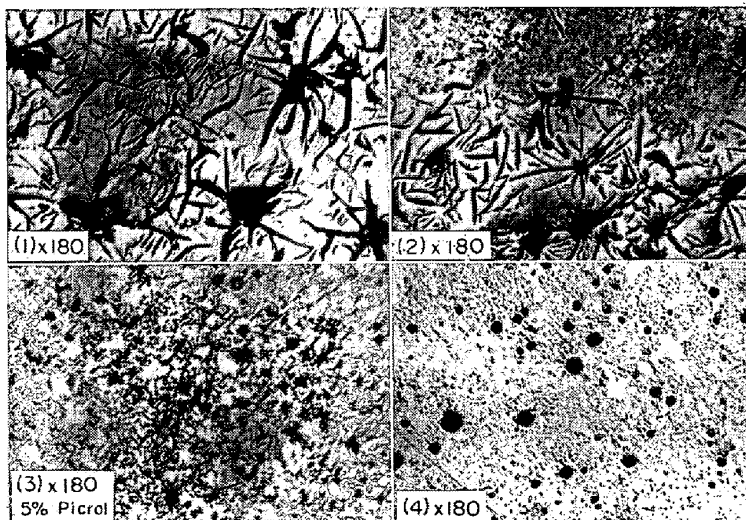


Photo. 1. Samples melted in the tanmann furnace. (1) Base sample (2) The boundary line of solid and melted part (3), (4) Melted part (2/3)