

社 外 研 究 発 表

— 昭 和 45 年 度 —

1. 講 演 の 部

- a : 標 題
 b : 発 表 担 当 者 名
 (○印は演壇発表者)
 c : 発 表 主 催 会 名
 d : 発 表 場 所, 会 場 名
 e : 発 表 年 月 日
 f : 講 演 要 旨

a : 臭素の化学と工業
 b : ○井 沢 正 一
 c : 日本化学会中国四国支部 第52回常会
 d : 広島大学理学部
 e : 昭和45年 1月24日
 f : 臭素の工業的製造法を述べ、その化学的性質、工業的利用、需給などについて総説した。

a : 貫流ボイラーについて
 b : ○野 下 典 彦
 c : 火力発電技術協会 中国支部
 d : 広島商工会議所
 e : 昭和45年1月30日
 f : 東洋曹達においてすでに3缶採用されている石川島播磨一スルザー型貫流ボイラーの、選定された経過と、現在までのすぐれた運転実績をもとにして、自然循環型ボイラーと比較しての特長を述べる。

まず稼動状況について、3プラントの累積稼動年数11年間の平均でみると、年間停止回数3.1回、停止時間466時間となり、このうちには年間1回の定期検査のための停止時間402時間を含み、さらに負荷側の都合等で計画的に停止したものを除くと、事故による停止は年平均0.6回、10時間となり極めて安定しているといえる。

このことは、よく配慮され安定した特性をもつ、ボイラ本体構造、補材類、制御装置を選定していることと、自然循環ボイラーのように厚肉の部材をもたないことによ

りボイラの急熱急冷が可能となり、短時間のうちに停止から全負荷まで回復できることが大きな特長となっている。

また貫流ボイラーであるために、給水管理には細心の注意を要し、とくに給水中の10ppb程度の微量の鉄分が給水調整弁、絞り弁、節炭器管内のオリフィス部等、圧力降下を生じるヶ所に折出して、ボイラ全体の圧力損失の増加をきたしたが、薬注方法の変更、絞り弁システムの形状変更等、種々の対策を講じている。

a : 低発泡体の技術動向
 b : ○石 川 春 美
 c : 高分子分析研究会
 d : 東京大学理学部
 e : 昭和45年3月7日
 f : 低発泡体の加工技術は、成形加工する前の、材料調整の段階（加工以前の問題）から十分に検討されねばならない。

1. プラスチック材料に適した発泡剤、発泡助剤の選定（融点と分解温度 etc）
 2. 発泡剤・発泡助剤などの、ブレンド方式とその効果（分散効率 etc）
 3. 湿潤剤の選定とその効用（ミクロ的効用）
 4. 低発泡成形品設計・デザインの、加工技術との関係（成形品外観と物性と成形サイクル etc）
 5. 成形機の性能に適合せる製品選定のポイント
 6. 二次加工技術について
 7. 素材と塗装の関係（型温コントロール etc）
- 成形加工の段階になると、次の諸問題が Technical Point となる。

- (i) 成形条件と発泡挙動
- (ii) 温度、圧力、時間との関係
- (iii) スクリュー回転と保圧、調整圧、背圧との相関関係
- (iv) 成形品の肉厚と発泡倍率との関係
- (v) 見掛け比重と温度の関係

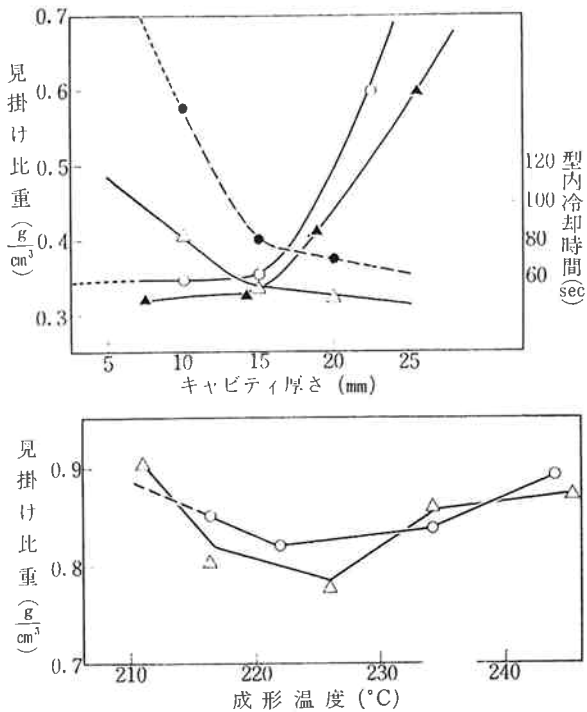


図1 肉厚と温度と見掛け比重(発泡倍率)との相関図

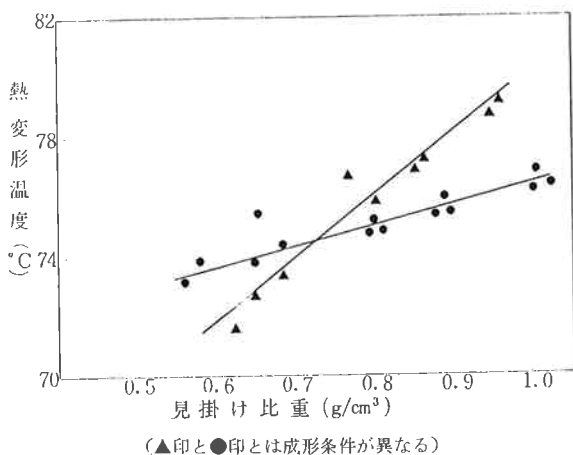


図2 温度と見掛け比重の関係

低発泡専用機の開発動向と、その技術的評価

- a) 国内に於ける開発状況と技術動向
- b) 海外に於ける " "

- a : 電磁流量計使用による水銀流量の管理
- b : ○友 森 恒 彦
- c : 西部地区電解ソーダ 技術懇話会
- d : 東洋曹達社 福祉会館
- e : 昭和45年 5月22日
- f : 水銀法食塩電解槽において、陰極となる水銀の流

動状態を、各循環系路について、把握することは電解槽の運転管理上、また電解槽を設計する場合の工学的データ取得の面から重要なことであるが、いままで水銀流量計測用計器に適当なものがなく、水銀流動に関しては経験的運用、あるいは定性的数値にたよるしか、方法がなかった。

「帝国電機製作所」にて水銀の電磁流量計が開発されたことを知り、これの実施試験の結果良好な成績を収めたので、電解槽の計装管理を目的に第四電解槽に水銀電磁流量計を設置した。

[効果]

1. 水銀ポンプの停止、水銀流量の下限界流量等の異状を知るために、電磁流量計に警報回路を組み込み監視することにより、電解槽の安定運転が可能になった。
2. 電解槽内を循環する水銀量は、径時的に変化する $Q(\text{l/min}) = I^{\text{KA}} / \text{Na}\% \times 10$ の関係が流量計設置により、最適にコントロール出来る。
3. 解汞塔内の苛性液が水銀ポンプに巻き込まれて、水銀と共に電解槽に入ると、つぎの弊害が生ずる。
 - ①塩水中への水銀溶解損失が増加する。
 - ②黒鉛の異状消耗が起り、原単位が低下する。
 - ③電流効率の低下が著しい。
 苛性の巻き込み量は、解汞塔ボトムの水銀液位と循環水銀流量の関数で表わせるゆえ、水銀流量のコントロールが必要で、これが可能になった。
4. 傾斜した電解槽の鉄底板面を水銀が流れる場合のマサツ係数、流速、流れ厚さ、等の工学的数値が測定出来、電解槽内および解汞塔内の水銀流動状態が掴める。

以上高電流密度の大型電解槽では、循環水銀量も、130 l/min~200 l/minとなり、水銀流量を管理した電解槽運転が、望まれる。

- a : ロール素練りによるクロロプレングムの分子量分布の変化
- b : 高 木 利 治
橋 本 勉
木 戸 士 龍
○川 崎 信 弘
- c : 第19回 高分子年次大会
- d : 東 京 農協ビル
- e : 昭和45年 5月23日

f : クロロプレンゴムをロールを用いて素練りを行ない、素練り時間の異なる試料について GPC によりおのおのの分子量分布曲線を求めた。各曲線を10ケのフラクションに分け、素練りによる各フラクションの時間変化を逐次反応速度式を用いて定量的に説明しようとした。この際に分子鎖はその中央で機械的に切断が生じ、その切断の機械的応力はゴムが狭いロール間隙を通過する時に受けるずり応力と仮定した。

用いたクロロプレンゴムは低温および高温で重合したメルカプタン変成物の二種類で、ムーニー粘度はおのおの76と50程度であった。ロールは8'×20'を用い、ロール温度 40~50°C, ロール間隙 1.4 mm, 回転数 15 rpm/17 rpm の条件下で、初期にゴムを300 g 投入し、GPC用試料を逐次数gずつ切り取った。GPC により分子量分布を算出する時にポリスチレンの検量線を利用した。

ポリマーの機械的切断の速度は経験的に $-dp(t)/dt = k[p(t) - p(\infty)]^n$ (pは平均重合度) で与えられているが、実際には高分子量物が優先的に切断することが知られている。演者らは機械的分子鎖切断は鎖の中央で生じると仮定し、つぎの速度式を考えた。

$$d\Phi_i/dt = k_{i-1}\Phi_{i-1} - k_i\Phi_i \quad (1)$$

ここで Φ_i は i 番目の部分の重量分率であり、分子量は $M_{w,i} = 2M_{w,i+1}$ の関係があるとした。切断はロール間隙通過中にずり応力が分子鎖にかかった時に耐えきれなくなって生ずるものであり、このずり応力 T が切断の速度定数を決めるものとし、粘度の指数則を仮定するとつぎのような関係が成り立つ。

$$\tau_i = KM_{w,i} \cdot \dot{\gamma} \propto k_i \quad (2)$$

ここで $k_i = k$ とおけば、 k_i は

$$k_i = (1/2)^{(i-1)\alpha} k \quad (3)$$

となる。

以上の考え方で分子量分布の変化を追跡した結果、適当な k と α の値を与えれば、定量的に分子量分布の変化を予想することができ、ゴムの加工管理が容易になるであろうと結論された。

d : 大阪 科学技術センター

e : 昭和45年6月5日

f : EVA—ロジン—パラフィンワックス3元系 Hot Melt 接着剤の接着特性をEVAの酢ビ含量, MI, パラフィンワックスの結晶化温度をパラメーターとして実験的に調べたものである。この系の接着特性はパラフィンワックスの結晶化温度と EVA 結晶化温度の相対的関連性が重要であり、また EVA の MI が低い領域では EVA 含量に、よって規制され、また MI の高い領域では EVA とロジンとの相乗作用が現われることがわかった。

a : エチレン—酢ビ共重合体の Hot Melt 接着剤への応用研究 第3報

b : 小坂 勇次郎

植村 勝

俵口 照海

○藤木 時男

c : 日本接着協会 他 第8回接着研究発表会

d : 大阪 科学技術センター

e : 昭和45年6月5日

f : EVA—ロジン—パラフィンワックス3元系 Hot Melt 接着剤の熱分解挙動と接着強さとの関係を調べたものである。Hot Melt 接着剤は長時間高温熔融状態におかれる場合が多く、熱分解や熱劣化にもとずく接着剤の変質によって接着特性が著しく影響を受ける。本研究では上記3元系接着剤についてロジン、ワックスの熱分解挙動をベース EVA のそれと合せて観察し、それぞれの熱履歴の接着剤の接着特性に及ぼす影響について研究した。

a : 一塩基飽和酸水溶液中における Fe—Cr 合金の腐食について

b : 〇崎山 和孝

吉田 直喜

室本 但

藤田 邦昭

c : 日本金属学会 第II総合分科会

d : 日刊工業新聞社

e : 昭和45年6月6日

f : 1. 緒言 : 有機化学工場においては、製造工程中に大なり小なり有機酸が発生するため装置材料の選定に

a : エチレン—酢ビ共重合体の Hot Melt 接着剤への応用研究 第2報

b : 小坂 勇次郎

植村 勝

〇俵口 照海

藤木 時男

c : 日本接着協会 他 第8回接着研究発表会

際して大きい影響をおよぼすことは十分に予知できることである。本報告は一連の系統的研究の初めとして一塩基飽和酸、辛酸、酢酸、プロピオン酸および酪酸など炭素数の異なる4種類の水溶液中における Fe—Cr 合金の腐食挙動について調べたものである。

2. 試料および実験方法：試料の Fe—Cr 合金は電解 Fe および Cr を用い真空溶解し、圧延した後切り出し 900°C で3時間焼鈍、つぎに空冷した。実験にはエメリー紙で04まで研磨して供した。試験液は特級試薬を用いて1規定液に調製した。液温は25, 50および75°Cの三通りである。分極測定はポテンショスタットを使用し、200 mV/min の速度で電位を上昇、つぎに下降して行なった。

3. 結果ならびに考察：①分極曲線について：①Cr 量の影響：Cr 量が増すにつれて低電位から不働態化し、臨界電流密度は次第に減少する。30% Cr—Fe 合金になると陽極にすればただちに不働態化して活性溶解を示さなくなる。不働態後さらに電位を上昇すると、酸素発生電位に達する前に Cr が Cr⁶⁺ イオンとして溶出するから電流が流れるが、Cr 量が多いほどこの電流は大きい。電位下降時は、不働態化電位よりも卑な電位から活性化するかあるいはまったく活性化することなく水素発生曲線に移行する。また炭素数の多いプロピオン酸においては活性化前に小さい負電流が認められる。②温度の影響：温度が高くなるに従って臨界電流密度ならびに Cr⁶⁺ イオンの溶解電流は大きくなる。そして辛酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸の順に、アルキル基が大きくなるほど温度は次第に影響しなくなる。③酸の相異による影響：酸のアルキル基が大きくなるにつれて、活性溶解が起り難くなる Cr 量は少なくなる。この理由としては、炭素数が増加するため pH 値が上昇すること、また電気伝導度が低下すること、あるいは、RCOO⁻ イオンが金属へ化学吸着するため拡散障害作用を生ずることなどが考えられる。

2) 浸漬腐食試験：分極曲線の測定に続いて浸漬試験を行ない、Fe—Cr 合金の腐食挙動をさらに追究した。

①腐食速度と浸漬時間の関係：低 Cr 合金の侵食度は時間にほとんど関係なくほぼ一定であるが、13% Cr 以上になると時間の増加とともに侵食度は次第に減少する。温度が75°Cでもこの傾向は変わらない。そして低 Cr 合金ほど温度による侵食度の変化は大きい。②腐食速度におよぼす Cr 量の影響：辛酸以外の溶液では Cr 量が増すにつれて侵食度は減少し、とくに13%Cr以上になると顕著であり、タンマンの作用減が成立する。③高Cr—Fe 合金の分極曲線および腐食速度におよぼす熱処理の効果

について：硫酸および濃厚カセイソーダならびにマレイン酸溶液などの一連の研究において高 Cr—Fe 合金は500°C 付近で長時間加熱すると陽極溶解が非常に抑制されることはすでに認められている。一塩基飽和酸でも同様であるかどうか知ることは興味あるので75°CのINギ酸溶液中において処理時間を変えて分極曲線を求めた。これによると熱処理時間が長くなるほど活性溶解は減少し、250時間という長時間ではとくに著しい。さらに電位を上げると再び電流が増し+250 mV(Eh) 付近に第2のピークが現われる。このピークは処理時間に比例して大きくなるがこれにも限度があり250時間においては逆に小さくなる。

4. 結論：以上、分極曲線測定ならびに浸漬試験から、Cr 添加量によってまた酸の炭素数の相違によって腐食がどのように変化するか、あるいは高 Cr—Fe 合金が490°Cの熱処理でどう腐食を変えるかを理解できた。

a：ポリエチレンのメルトフローレートに及ぼす高次構造の影響

b：○江村 徳昭

藤木 時男

c：第8回高分子材料自由討論会

d：群馬県中条町 四万温泉

e：昭和45年6月26日

f：メルトインデックスはポリエチレンなどの熱可塑性樹脂の Characterization に広範囲に用いられているが、熔融ポリマーの押出速度は押出時間とともに変化することが多く、現象的にはかなり複雑である。ここでは高圧法ポリエチレンのメルトインデックスについて検討し、長鎖分岐に基因すると考えられるポリエチレンの超構造がメルトインデクサーのようなキャピラリーレオメーターの押出速度に著るしく影響することを見出した。すなわち、

(1) 長鎖分岐の多い高圧法ポリエチレンを混練した場合、その一次構造は変化しないが、メルトインデックスは大きくなる。他方長鎖分岐の少ないポリエチレンは混練してもメルトインデックスはあまり変化しない。このような現象は長鎖分岐に起因するポリエチレンの超構造の変化によるものと考えられる。

(2) このような超構造は熔融ポリマーを混練すると消滅し、長時間加熱するかまたは溶剤に溶解し再沈すると再生され、超構造には可逆性があることかメルトインデックスの測定より確認された。

(3) このような超構造はメルトインデックスのみならず Barus effect, フィルムの光学的性質あるいは環境応力亀裂 (ESCR) などに著しく影響することがわかった。

-
- a : エチレン-酢酸ビニル共重合体の物性と接着
 b : ○藤 木 時 男
 c : 日本接着協会 近畿化学工業会ビニル部会
 日本化学会
 d : 大阪 科学技術センター e : 昭和45年 7月28日
 d : 東京 家の光会館 e : 昭和45年 8月13日
 f : エチレン-酢酸ビニル共重合体 (EVA) の構造と物性および EVA の Hot Melt 接着剤への応用に関する最近の研究成果を Review したものである。詳細はプラスチック接着講習会テキスト参照されたい。

-
- a : 合成木材について
 b : ○石 川 春 美
 c : 京都大学 木材研
 d : 京都大学 木材研
 e : 昭和45年 8月 4日
 f : 1. 合成木材=木材に代替する低発泡プラスチック
 2. 合成木材 (低発泡体) の開発経過
 3. 天熱木材と合成木材 (低発泡体) との物性比較
 4. 木材に代替し得る発泡体の試験測定法
 5. 木材と低発泡 ABS の強度, 比重比較
 6. 合成木材の将来とその解決すべき課題
 7. 低発泡 ABS の特性
 7-1 肉厚成形品
 7-2 内部歪の分散
 7-3 機械的強度
 7-4 寸法精度
 7-5 音響, 断熱, 保温効果
 7-6 木材に近づく物性
 7-7 軽量化と耐衝撃性
 7-8 専用機, 専用金型の開発動向
 7-9 加工性の改善と量産対策
 8. 合成木材製品化の具体例と問題点
 9. 図および表 (略)

- a : ポリエチレンの改質
 b : ○植 村 勝
 c : 日刊工業新聞社
 d : 大阪 日刊工業新聞社
 e : 昭和45年 8月24日
 f : ポリオレフィンの改質と加工と題する講習会において「ポリエチレンの改質」について講演した。
 高密度ポリエチレン低密度ポリチレンの改質につき、全般的に解説した。

改質を概観するにあたって、ポリエチレンそのものの特徴を示し、その中でも最近のトピックにつき詳述した。すなわち

- ①流れの問題とメルトフラクチャー
 - ②長鎖分岐と機械的性質および光学的性質
 - ③ポリエチレン改質の方向
- である。特に LCB の問題はチューブラ PE と、オートクレーブ PE との比較において、PE の混練が物性にどう影響するか 2~3 の現象を論述した。

一方、改質の問題としては、

- ①外部改質—: 添加剤, ポリマーブレンド
 - ②内部改質—: 架橋, 発泡, グラフト等
 - ③エチレン共重合体—: EVA, EEA アイオノマー等を
- を概述し、特にエチレン共重合体の代表格である。EVA について、物性上ポリエチレンとかなり異なる点を強調し詳細にのべた。とくに、酢酸ビニル含量が物性を支配する最大の要因であること VAC 含量 (短鎖分岐数を考慮し) と種々物性により相関のあることなど。

-
- a : ガラスマイクロバルーンの将来への応用
 b : ○佐々木 正 明
 c : 三井物産(株) FRP商社会
 d : 東京 三井物産別館
 e : 昭和45年 9月17日
 f : 当社が、米国の Emerson & Cuming 社から、ガラスマイクロバルーンの製造について技術導入したのを機会に、国内での販売および用途開発のため、Emerson 社の資料および文献からのデータをもとにして簡単に紹介した。

その内容は、つぎのとおりである。

1. マイクロバルーンの歴史的由来。
 2. ガラスマイクロバルーンの製造法。
 3. ガラスマイクロバルーンの性質。
- ガラスマイクロバルーンには、一般用グレード (IG 101), 電気用プレート (R, SI, VT), 海洋開発

用グレード (FT 102, FTD 202)があり、これらの特長としては、

- 1) 軽量中空球である。
 - 2) 不燃性で融点が高い。
 - 3) 熱伝導が小さい。
 - 4) 誘電率、誘電正接が小さい。
 - 5) 無色、無毒、不活性でガスを発生しない。
- 等があげられる。

4. 複合材の各種性質

プラスチックの充填材として、マイクロバルーンを使用した場合の特長は、

- 1) 軽量化。
 - 2) 多量に混合できる。
 - 3) 重量当りの機械的強度大。
 - 4) 耐燃性の向上。
 - 5) 機械加工性の向上。
- 等が、他の無機充填材に比較して、すぐれている。

5. 用途

マイクロバルーンの用途については、わが国では、研究段階であるため米国での用途は、

- 1) 合成木材。
- 2) 治工具関係。
- 3) 電気部品。
- 4) 浮力材および海洋開発用機材。
- 5) 航空機材。
- 6) 接着剤。
- 7) 塗料およびハイビルドコーティング。
- 8) 軽量セラミックス。
- 9) 軽量人造大理石。
- 10) 各種コア材料。
- 11) ハニカム構造用充填材。
- 12) 高温用断熱材料。
- 13) 軽量耐水性漁業材料。
- 14) コーキング材料。
- 15) プラスター。

6. 将来の方向

マイクロバルーンは、シェアーに弱いので、従来の加工法では、限定されるため新しい加工法の開発が望まれる。またバルーン自体も強度的に強いものおよび粒径の大きなものや小さなものの開発が望まれる。

a : タービン制御油圧システムの故障および応急対策

b : ○石 崎 良 輔

c : 火力発電技術協会中国支部

d : 岩国市農協ビル

e : 昭和44年 9月26日

f :

1. 事故発生の日時

昭和44年 7月15日13時06分

No.8号タービン発電機 23 MW 負荷運転中13時06分

トリップと同時に ANN「危急停止」「制御油圧低」が表示した。

2. 事故の状況

第1発電所系統図(第1図:略)に示すごとく9, 10, 11Bプラントおよび3T運転, 36 kg/cm²系の制御は9Tの脊圧制御により, 7 kg/cm²系の制御は10Tの抽気脊圧制御により, 0.7 kg/cm²系の制御は3Tの脊圧制御により, 電力の調整は8Tにより行い順調なる運転を継続中のところ, 8Tトリップした。

トリップにより電力バランスとしては第2電解工場を, インタロックに入れていたのでバランスしたが, 蒸気バランスとしては8Tトリップにより, 36 kg/cm²系の圧力上昇, 9Tの脊圧制御により10Bの蒸発量減少と, 9B蒸気再熱器ラインの自動大気放出弁よりの大気放出によりバランスした。8号タービン発電機の振動, 伸びおよび伸び差, 偏心, 各軸受温度ともに異常なく, トリップと同時に補助油ポンプ(AOP)自動起動した。

点検結果, 油タンク内のオイルエダクタノズル前の「ネジ込みニップル」がはずれていたため主油ポンプの吐出圧力低下により, 危急停止したものと判明(制御油圧低下により, AOPは自動起動するも, 間に合わなかったものと推定)。

3. 応急対策

「ニップル」のはずれ防止処置としてまず「シールテープ」を巻いて「ネジ」込み, 第2図(略)のごとく, エルボに65Lを溶接し, そこから長ボルトフランジに引張りを入れて締め付けた。

4. トリップ後の原因の究明

再起動前(ターニング中)のAOPの状態が電流155A(通常113A), 制御油圧10.5 atg(通常13.5 atg)であったので制御油圧系に原因があるものと推定, したがってタービン前部マンホールを開放して, 内部点検したが異常は認められなかった。

このためタービンの再起動を試み, 規定回転数まで

上昇したが、振動その他異状なかったが、制御油圧、軸受油圧ともに正常時より低く、この状態で AOP を停止すると制御油圧が「10~10.5 atg」まで低下して、AOP が自動起動するので、油タンク内の制御油圧系に異状があるものと判断し、タービンを停止して油タンクの油の抜き取り修理工程を組んだ。

制御油圧	13.2 atg	(通常 15.6 atg)
軸受油圧	0.79 atg	(通常 0.84 atg)

5. 結論

エダクタ接続部が油タンク内の配管作業困難な場所にあり、また、「ネジ」込み状態が正常でなかったため振動により「ネジ」込み部が廃耗してはずれたものと推定される。

今回は一応、応急対策として短時間に復旧せざるを得なかったが、事故の重大性を考える場合「ネジ」込み部の材質「メネジ」BC3「オネジ」SS41 の組み合わせ、および支持方法など、より一層検討の余地があるものと思われるので、メーカーと十分協議して恒久対策を考えたい。

a : 高温塩化水素ガス中における各種金属材料の腐食に関する研究 (第2報) 鉄—クロム合金について

b : ○藤田 邦 昭
尾上 英雄
崎山 和 孝

c : 日本金属学会

d : 尼崎市鉄鋼短期大学

e : 昭和45年10月13日

f : 目的 : 純塩化水素ガスおよびこれに酸素ガスを混合した5種類の雰囲気中における軟鋼の腐食試験の結果は、すでに第1報 (昭和44年度秋期大会講演概要集) で報告したとおり、混合ガス中での腐食速度は純ガス中より増大し、50%酸素の混合で最高となり、また試験時間によらず一定である。今回は、耐食性向上に有効な合金元素である Cr を 5, 7, 13 および 18% 添加した4種の Fe—Cr 合金について腐食試験を行ない、混合酸素量や、Cr 添加量の影響について調べた。

方法 : 実験方法と装置は、前報と同様である。

結果 : Fe—Cr 合金の高温腐食試験の結果を要約するとつぎのとおりである。

(1) 軟鋼において 50% HCl + 50% O₂ のところにあらわれた腐食速度のピークは、Fe—Cr 合金では、80% HCl + 20% O₂ 混合ガス中での 500°C 試験にだけ認められ

た。このピークは Cr 量の増加とともに、その大きさを減少する。

(2) Cr の増加は、400°C 以下の混合ガス中での耐食性を著しく向上する。

(3) 純塩化水素ガス中では、Cr の添加とともに腐食速度は増加し、18Cr 合金で軟鋼の2~3倍となり Cr の少量添加は、純塩化水素ガス中での耐食性を低下させる。

a : 塩化水素ガスおよび塩素ガス雰囲気におけるオーステナイト系ステンレス鋼の高温腐食について

b : ○藤田 邦 昭
尾上 英雄
川橋 博文
崎山 和 孝

c : 日本学術振興会97委員会 化学工学協会
石油学会 その他共催

d : 尼崎市鉄鋼短期大学

e : 昭和45年10月17日

f : 1. 緒言 : 塩化水素および塩素ガス中における Fe—Cr 合金の高温腐食試験の結果は、すでに前回の討論会において、前者では、腐食速度は試験時間の増加とともに徐々に減少し、かつ13~18% Cr の添加が耐食性を低下すること。そして一方、後者の塩素ガス中においては腐食速度は大きく、時間によらずほぼ一定であるが Cr の添加が耐食性の向上に非常に有効であることなどを報告した。今回、新たに市販の304, 316 および 347型などのオーステナイト系ステンレス鋼について腐食実験を行ない、さきに報告した Fe—Cr 合金の腐食挙動が Ni の同時添加によりどのように変化するかを調べた。さらに Mo がどのような影響をおよぼすかを知るために、溶製 17Cr—8Ni—Mo 系ステンレス鋼についての試験も併せて行なった。

2. 実験(1) 試料 : 実験に使用した試料は市販の NTK—304, 304L, 316, 316L および 347型の5種類のオーステナイト鋼で、試片の寸法は 30×15×2 mm である。この他 Mo を 2% まで添加した6種類の 17Cr—8Ni—Mo 系溶製鋼も使用した。試料はエメリー紙で#06まで研磨し、エーテルで脱脂洗滌したのち乾燥し実験に使用した。(2) 実験方法 : 前回の報告のときと同様であるので省略する。

3. 実験結果(1) 塩化水素ガス中における腐食について : オーステナイト系ステンレス鋼はいずれも 18Cr 合金よ

り小さな腐食速度となっているが、すでに述べたように18Cr合金は軟鋼より耐食性が低下しているの、軟鋼とはほぼ同程度の腐食速度となる。また温度の上昇とともに腐食速度は増大し、100°Cの上昇で約3倍となり、Fe—Cr合金の場合とはほぼ同様な傾向である。304と316型の耐食性の差はあまり認められない。Nbで安定化した347型は試験したオーステナイト鋼の中で最も優れた耐食性を有する。溶製ステンレス鋼の結果から、Moを添加しない試料と、2%添加した試料の腐食速度はほぼ同じ大きさであるが、Moの1%の添加で約1/2と腐食速度となり、少量のMoの添加は耐食性向上に有効であることが明らかになった。(2)塩素ガス中における腐食について：各鋼種ほとんど同程度の腐食速度であるが、塩化水素ガス中でのさきの結果と比較すると腐食速度は10~20倍と著しく増大し、とくに400°C以上になると腐食は急激にはげしくなる。18Cr合金とくらべ各鋼種の腐食速度はいずれも小さくなることからNiの同時添加は非常に有効である。溶製鋼の各温度における腐食速度は、Moの添加によらずほぼ一定でMoは塩素ガス中の耐食性に影響をおよぼさない。また試験時間が長くなると保護性皮膜が形成される。

4. 結論(1)オーステナイト鋼の塩化水素ガス中における腐食速度は18Cr鋼よりやや優れているが軟鋼と同程度であり、各鋼種による差はあまり認められない。また温度100°Cの上昇で約3倍の腐食速度となる。(2)塩化水素ガス中での1時間試験の腐食速度はMoの1%添加で最小となるが5時間では顕著でない。(3)塩素ガス中の腐食速度は塩化水素ガス中の10~20倍と非常に大きい。18Cr鋼とくらべ各鋼種の腐食速度はいずれも小さくNiの同時添加は塩素ガス中で耐食性向上に有効である。(4)Moの2%までの添加は17Cr—8Ni鋼の塩素ガス中における耐食性に影響をおよぼさない。

5. 参考文献：

- 1) M. H. Brown, W. B. DeLong and J. R. Auld; *Ind. Eng. Chem.*, **39**, 839 (1947).
- 2) M. Farber; *J. Electrochem. Soc.*, **106**, No. 9, 751 (1959).
- 3) G. Heinemann, F. G. Garrison and P. A. Harber; *Ind. Eng. Chem.*, **38**, 497 (1946).
- 4) B. J. Downey, J. C. Bermel and P. J. Zimmer; *Corrosion-Nace.*, **25**, No. 12, 502 (1969).

a : ガラスマイクロバルーンについて

b : ○高須 哲三郎

c : 高分子市場研究所 化学工業調査会

d : 東京 油脂工業会館

e : 昭和45年10月23日

f : ガラスマイクロバルーンは、直径が10~250 μ の微小中空ガラス球で、新しいタイプの軽量充填材料として広く関心が持たれている。米国ではすでに商業生産されており、合成木材をはじめエレクトロニクス、航空機、海洋開発機械などの分野で使用されて評価をうけている。わが国ではまだ開発段階にあるものが多いが、近い将来に新たなアイディアにもとづく新しい複合材料の誕生が期待される。

わが社では、米国のエマーソン&カミング社からこのガラスマイクロバルーンの製造およびその応用に関する技術を独占的に導入し、国内の需要に応えるとともに、新しい材料の研究開発および製造販売を行なうことにした。

発表の内容は、ガラスマイクロバルーンのPRをも兼ねて、その

- (1) 製造法
- (2) 物性
- (3) 用途
- (4) 今後の動向

などについて、先に掲載された高須の『複合用新素材ガラス微小中空球』（“化学経済”，1970年，11月号，p. 56~60）の内容を敷衍するかたちで行なった。

a : 黒鉛電極物性値の経時変化について

b : ○藤井 康弘

c : 西部地区電解ソーダ技術懇話会

d : 三菱化成 黒崎工場

e : 昭和45年10月30日

f : 黒鉛電極を使用する水銀法食塩電解槽はDSA電極との対抗上、メーカーでの改良が重ねられて電流密度も80~100 A/dm²の操業が可能な現状にある。

高電流密度操業における黒鉛電極の欠点は、黒鉛の消耗が激しいために7~8ヶ月毎の電極交換作業に多くの人員を要すること、黒鉛の機械的強度上、加工（ガス抜空隙率）に制約されるために槽電圧が高く消費電力が大きいことにつきる。電解槽の操業効率向上には黒鉛電極の消耗を少なくすることにすべて起因する。

黒鉛電極の消耗原因を外部消耗と内部消耗の二つに区別して考え、今回は内部消耗の原因である、黒鉛の機械

的物性値（曲げ強さ、電気比抵抗、嵩比重）の劣化状況を通電量を基準に測定し黒鉛電極の改良について考察した。

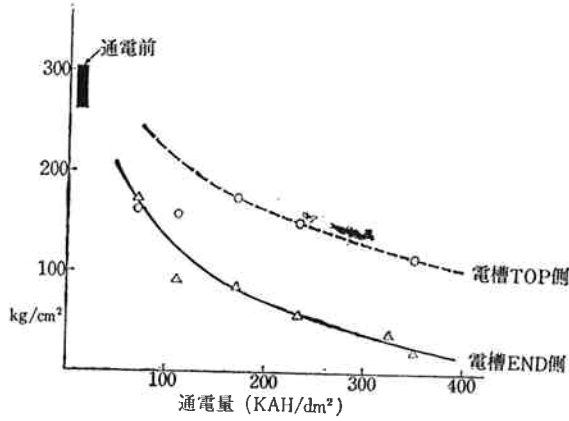


Fig. 1 曲げ強さ

条件

- DA : 76 A/dm²
- pH : 入口 4.0~4.5
出口 2.5
- SO₄²⁻ : 6~9 g/l
- 温度 : 入口 65~70°C
出口 80~85°C

Fig. 1 通電量と曲げ強さの関係は大体逆比例になり、通電量を増すにつれて劣化も激しくなる電解槽内の電極挿入位置によっても劣化状況が違うことから、電解槽の構造、黒鉛材質、加工形状について検討する必要がある。

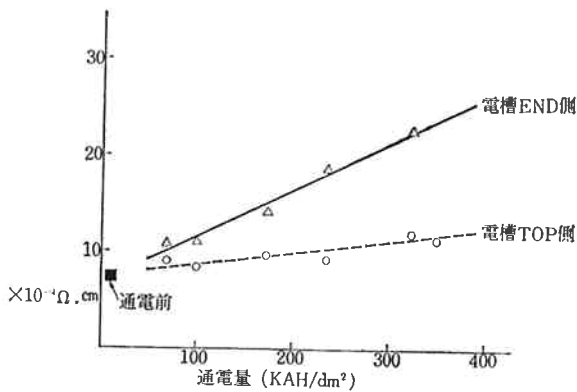


Fig. 2 電気比抵抗

Fig. 2 通電量と電気比抵抗増加の関係は正比例にある通常 7~8 x 10⁻⁴ Ω, cm の電気比抵抗が黒鉛材質の内部劣化により 2~4 倍に増加する。嵩比重も Fig. 3 に示すように、電気比抵抗と同じ劣化の傾向をとる。

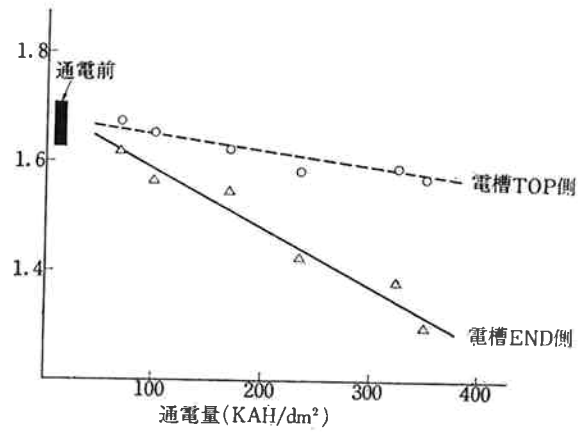


Fig. 3 嵩比重

以上黒鉛電極の内部消耗即ち物性値の劣化について、考察したが、通電量と逆比例関係にある、曲げ強さの劣化を如何に少なくするかにつきる。今後はメーカーともさらに緊密に検討を重ね黒鉛材質の改良に取り組んで行きたい。

- a : 成形工場の合理化機器と経済性
- b : ○西村 允
- c : 日本合成樹脂技術協会
- d : 中小企業会館
- e : 昭和45年11月6日
- f :

要旨 つぎの各項について説明した。

1. 成形工場の省力化システム
 - 1) 原料輸送システム
 - 2) 原料貯蔵システム
 - 3) 原料の着色, 配合, 回収および供給システム
 - 4) 集中監視, 管理システム
 - 5) 成形操作の能率化および自動化システム
 - 6) 成形条件の自動制御機器
 - 7) 二次加工における省力化機器
2. 合理化機器の応用
 - 2.1 経済性 (表-1 参照)
 - 2.2 省力化機器
 - 1) 粉粒体輸送供給装置
 - 2) ホップドライヤ
 - 3) 成形品自動取出装置 (工業用ロボット)
 - 4) スクラップの自動回収装置
 - 5) 粉粒体の自動計量供給装置
 - 2.3 成形能力および効率の向上に寄与する機器
 - 1) 射出成形, 中空成形の金型冷却装置

- 2) インフレーション成形の折経自動制御
- 3) フィルム・シートの自動厚み制御

- 1) 成形条件のコンピュータコントロール
- 2) 成形機の稼動状況記録計

2.4 集中管理

表1 合理化設備の経済性試算

合理化要素	計算基礎			1単位ごとの原価変動 円/製品 kg	経済性比較			備考
	設定例	変動単位	前提条件 原材料費 150 円/kg 着色 " 30 " スクラップ 50 "		合理化投資100千円と等価な値	成形工と人等価な値	金型価格100千円の変動と等価な値	
原料効率 α%	99	1 %	{(150+30)/0.99} -(150+30)=1.82	1.82	(A) 0.48 % (B) 0.21 %	2.8 %	1.1 %	α = $\frac{\text{使用原料} - \text{回収不能スクラップ}}{\text{使用原料}}$ = $\frac{\text{製品} + \text{回収スクラップ}}{\text{使用原料}}$
製品効率 β%	80	1 %	1/0.80=1.25 (製品1.00, スクラップ 0.25) (180×1.25) -(50×0.25+180) =32.50.....差損 32.50/20÷1.63	1.63	(A) 0.54 % (B) 0.23 %	3.1 %	1.2 %	β = $\frac{\text{使用原料} \times \alpha - \text{回収スクラップ}}{\text{使用原料} \times \alpha}$ = $\frac{\text{製品}}{\text{使用原料} \times \alpha}$
成形能力 ton/月	10	T/M 1	成形費を 1,200円/hrとすれば 1,200×500h/月/ 10 ton=60円/kg 60×1/10=6.0円/kg	6.00	(A) 150 kg (B) 60 kg	840 kg	330 kg	
金型価格 千円	100	千円	50万個で償却する 製品 100 g/個 と仮定 100千円/50万×100 g =2.0円/kg	2.00	(A) 44 千円 (B) 19 千円	250 千円	100 千円	
労務費 千円	1	人	1.3人/台×3直 ×50千円/月・人 =195千円/台 50千円/10 ton/月 =5.0円/kg	5.00	(A) 0.2 人 (B) 0.1 人	1 人	0.4 人	
合理化設備費 千円	100	千円	1年償却残存価値10% 金利10%, 税保険2% 補修費3%とすれば $\frac{100 \text{千円}(0.9+0.15)}{10 \text{ ton} \times 12}$ =0.88円/kg 3年償却 $\frac{100 \text{千円}(0.3+0.15)}{10 \text{ ton} \times 12}$ =0.38円/kg	1年償却(A) 0.88	千円 100	千円 570	千円 230	
				3年償却(B) 0.38	千円 100	千円 1,320	千円 530	