アルミナ質油脂研磨材の研究

山口 悟 郎・田 辺 漠

(東京大学工学部)

Research on Fatty Abrasive of Alumina

By Goro YAMAGUCHI and Hiroshi TANABE

(Faculty of Engineering, University of Tokyo)

緒 言

油脂研磨材のうち、精仕上用としては青棒とマチレス、粗仕上または下地用としてはトリポリとグロースがその大部分を占めていて、アルミナ質のものは余り普及されていない。この理由はアルミナ質のものが性能、価格ともに中途はんばであるためで、この点が解決されればもっと実用化されるものと考ええる。つまり精仕上用として青棒は硬質金属、軟質金属両方に対して優秀な性能をもっているが高価である。マチレスは軟質金属に対してのみ性能が優秀であるが低廉である。アルミナ質のものは精仕上用とする場合、バイヤー法アルミナを原料とすれば研磨力は両者の中間に位するが、仕上力をそれらに匹敵させるためには相当研究の余地がある。また、価格は両者の中間である。アルミナ質のものを粗仕上用または下地用とすれば、性能は極めて優秀であるが、従来のトリポリ、グロースに比べて価格に大きな差があるので、バイヤー法アルミナを使用することは不可能で、他の安価なアルミナ源を使用しなければ実用化を期することができない。このような状況においてアルミナ質油脂研磨材を中途はんばな存在から能率よいものとするための資料を得る目的でこの実験を行った。

造で充填度小さく、硬度が小さい上に結晶発達も不十分であるため研磨力も小さい。したがって α -アルミナの形で油脂研磨材に応用される。しかし、 α -アルミナにおいてもその結晶の発達程度が研磨力を大きく左右し、製造方法により研磨力の異なったものが得られる。これらの概略の性質を把握するため、種々のアルミナ源を異なった条件で焼成して製造したアルミナの結晶度、研磨力を試験した。酸、アルカリに対する溶解度は、粉末試料 0.5g を 90~95°C で 2 N の硫酸と苛性ソーダ 100 cc と 30 分間攪拌して反応させ、溶解した量の百分率で示した。研磨力は微粉末をオレイン酸をもってペイスト状とし、約 0.4 g の粉末で約 8 cm² の NF 粗度が 50~70 の真鍮 (Brs.), ニッケル (Ni), ステンレス鋼 (St) の面を手研磨した場合、粗度が NF 13 以下となったものを上, 10~15 のものを中, 20 以上のものを下とした。吸湿量は気温, 10~15°C, 湿度約 60% の室内に 1 週間放置した時の吸湿量百分率である。これらの結果を第 1 表に示す。この結果で明かなように γ -アルミナは研磨力が小さく反応性が大きい。 α -アルミナは結晶度がよく反応性が小さいとともに研磨力大きく、焼成温度を高くすることにより、この傾向を増大させることができる。ダイアスポアは脱水によりただちに α -アルミナとなるため比較的低温でこの傾向を与えることができる。

I. アルミナの焼成度と研磨力

アルミナは、 γ -アルミナの形ではスピネル類似の構

Table 1 Reactivity and abrasive power of calcined alumina

Raw material	Calcining condition (°C) 1 h	Result of X-ray analysis	Solubility by 1 N. H ₂ SO ₄ (%)	Solubility by 1 N. NaOH (%)	Humidity absorption (%)**	Abrasive Power to.++		
						Brs.	Ni	St
diaspore	raw	diaspore	0.34	1.57	0.00	H	M	M
	500	α	1.54	4.55	1.87	H	M	H
	620	α	0.43	2.41	1.05	H	H	H
	810	α	0.35	0.51	0.29	H	H	H
	1000	α	0.33	0.47	0.15	H	H	H
aluminium hydroxide	610	γ	12.51	18.35	14.31	H	L	L
	800	γ	9.30	15.96	7.71	H	L	L
	1000	$\gamma + \alpha$	2.44	3.54	1.05	H	L	M
	1200	α	0.37	1.31	0.22	H	H	H
	1400	α	0.18	0.34	0.00	H	H	H

aluminium acetate	800	γ	74.39	74.66	8.04	H	M	L
	1000	$\gamma + \alpha$	2.64	11.12	4.06	H	M	M
	1200	α	0.33	1.68	0.25	H	H	H
	1400	α	0.22	0.38	0.12	H	H	H
ammonium alum	1010	$\gamma + \alpha$	23.55	19.40	7.20	H	L	L
	1200	α	0.87	1.00	0.36	H	H	H
	1400	α	0.24	0.41	0.18	H	H	H
potassium* alum	1000	$\gamma + \alpha$	0.95	2.82	0.17	H	H	H
	1200	α	0.19	0.78	0.00	H	H	H
	1400	α	0.04	0.40	0.00	H	H	H

* after calcining washed by water

+ α α -Al₂O₃ γ γ -Al₂O₃

** 10~15°C, 60% humidity, for 1 week

++ Brs.....Brass Ni.....Nickel St.....Stainless-steel H.....High

M.....Middle L.....Low

II. 油脂研磨材の性能試験法

試験用バフは直径 15 cm, 厚さ 2.5 cm の金属仕上用バラバフで, 試験条件は廻転計により 2400 r.p.m. ワット計によりモーターへの入力を 1/8 HP にできうる限り保つよう努めた。バフに 0.3~0.4 g の油脂研磨材を附着させ, 粗度 NF 40~60 としたニッケル (Ni), ステンレス鋼 (St), 銅 (Cu), 真鍮 (Brs), アルミニウム (Al) の面を研磨し, 一定時間ごとに研磨方向, およびそれに直角の方向から NF 粗度を測定する。この方法で市販の赤棒 (酸化鉄油脂研磨材), 青棒 (酸化クロム油脂研磨材), マチレス (焼成ドロマイト質油脂研磨材), 白棒 (アルミナ質油脂研磨材) につきステンレス鋼に対する性能試験した結果を第 2 表に示す。

Table 2 Result of abrasive test

Name of abrasive	赤棒	青棒	マチレス	白棒
NF	Ferric oxide	Chromium oxide	Calcined dolomite	Alumina
Time(sec)				
2.5	*15, 16	11, 11	19, 20	14, 15
5	13, 14	11, 11	15, 17	13, 14
10	12, 13	11, 11	14, 14	12, 13
20	12, 12	11, 11	12, 12	11, 12
35	12, 12	10, 11	12, 12	11, 11
60	12, 12	10, 11	12, 12	10, 11

* left value is parallel direction ; right value is crossing direction

この結果に基づいて研磨力 P を次式により表示することとした。

$$P = \frac{25}{t_{NF12}}$$

ただし t_{NF12} には研磨により研磨方向の粗度が NF 12 になる時間を秒で表した値である。また研磨方向の粗度が NF 12 となった時, 直角方向の粗度もこれに等しいもの, NF 13~14 であるもの, NF 15 以上のものの 3 段階に分け, これをもって仕上力を A, B, C で表示することとした。第 3 表はこの表示方法をとった値である。以下試製アルミナ質油脂研磨材については, すべてこの方法により試験し, 性能をこの方式によって表示した。

Table 3. Abrasive power and finishing power

	赤棒 Ferrie oxide	青棒 Chromium oxide	マチレス Calcined dolomite	白棒 Alumina
Abrasive power	2.5	>10	1.25	2.5
Finishing power	B	A	A	B

III. バイヤー法アルミナによる油脂研磨材

バイヤー法による水酸化アルミニウムを単味で, または配合物を加えて一定温度に焼成し, ポットミルで 10 時間粉碎後, 適量の硬化脂肪酸と加温混和して油脂研磨材を製造した。この製品につき前述した試験法により試験した。製造条件と試験結果を第 4 表に示す。使用した脂肪酸は日本油脂製の水添による鯨油硬化脂肪酸で, 純白色の融点 56°C のものである。

Table 4 Properties of fatty abrasive from alumina of Bayer's process

Addition	Calcining Condition		Fatty acid (%)	Abrasive and finishing power				
	(°C)	(h)		Ni	St	Cu	Brs	Al
—	1000	0.5	26	0.7B	0.7C	4.1B	2.5B	0.7C
—	1000	3	26	0.7B	0.7C	6.2C	3.6B	5C
5% Na ₂ CO ₃	1000	3	26	0.4B	2C	5C	2.5C	2C
5% Talc	1000	3	26	0.7B	1.7B	8C	5B	7C
—	1100	0.5	26	6B	5B	10B	10B	>10C

—	1100	3	25
5% Na ₂ CO ₃	1100	3	23
5% Talc	1100	3	23
—	1250	0.5	22
—	1250	1.5	22
5% Na ₂ CO ₃	1250	1.5	22
5% Talc	1250	1.5	22
—	1400	1	20
5% Na ₂ CO ₃	1400	1	20
5% Talc	1400	1	20

10B	10B	>10A	>10A	>10A
1B	1.25B	5A	2.5B	5C
4B	10C	>10C	>10C	>10C
10B	10A	>10B	>10B	>10C
10B	10B	>10A	>10A	>10C
2.2A	3B	10B	5A	5C
5B	10B	10C	>10C	10C
10C	>10B	>10C	>10B	>10C
10C	2.5B	>10B	10B	5C
>10B	>10B	>10C	>10C	>10C

この結果で明かなように、アルカリを添加することは α -アルミナの発達を阻害すると考えられ、好ましくない。滑石の添加は研磨力をやや増加するが仕上力を悪くするので、これも好ましくない。したがって精仕上用としてはなるべく純粋なアルミナ源を使用することが適当と考えられる。焼成温度は 1000°C では α -アルミナの発達が十分でなく、1400°C では結晶が発達しすぎて仕上力がやや低下する結果を示し、1100~1250°C が適当である。この範囲で銅、真鍮などの軟質金属用にはやや低温がよい。アルミニウムに対してはいずれも仕上力が不十分で、これには配合油脂の影響が極めて大きいと考えられ、今後の問題としたい。

IV. ボーキサイトを原料とする油脂研磨材

バイヤー法アルミナのような純アルミナを原料とするアルミナ質油脂研磨材は精仕上用としては引合うが、粗仕上または下地研磨用としてはもっと安価なアルミナ原料によらなければならない。この見地からボーキサイトをそのまま原料とする方法を検討した。使

用したボーキサイトはビンタン産のもので成分を第5表に、熱天秤試験、熱分析結果を第1図に示す。550°C 附近の吸熱脱水は粘土礦物および二次生成したペーサイトの脱水と考えられる。

Table 5 Chemical composition of bauxite

Ig. loss (%)	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	MgO (%)
30.5	4.6	52.9	10.1	1.3	0.3

Fig.1 Thermal analysis and balance test of bauxite

このボーキサイトの加熱変化状態をX線分析により試験した結果を第6表に示す。

Table 6 Result of X-ray analysis of calcined bauxite

Calcined temp. (°C) for 1 h.	Colour	Result of X-ray analysis (Crystal form and crystalline grade)
raw	redish brown	gibbsite only
600	redish brown	almost amorphous
800	redish brown	γ -Al ₂ O ₃ , α -Fe ₂ O ₃ very low grade
1000	light brown	α -Al ₂ O ₃ , α -Fe ₂ O ₃ low grade
1200	light brown	α -Al ₂ O ₃ (somewhat solid solution of Fe ₂ O ₃), α -Fe ₂ O ₃ , medium grade
1300	very light brown	α -Al ₂ O ₃ - α -Fe ₂ O ₃ (solid solution, $a=5.19$ kX, $\alpha=54^\circ 50'$) high grade

これらの結果からわかるように、ボーキサイト中の水酸化アルミニウム（ジブサイト）は純水酸化アルミニウムと大体同様な熱変化をするが、やや異なる点は $\gamma \rightarrow \alpha$ の変化はいくらか低温でおこり始めること、しかし単結晶の発達程度は相当低いことなどである。ボーキサイト中の酸化鉄は原礦中にはほとんどアモーフラスで存在するようであるが、加熱によって α -Fe₂O₃ となる。1200°C 加熱においては α -Al₂O₃ にわずかな固溶していることが認められるが、1300°C 加熱では明かな固溶体を形成し $a=5.19$ kX, $\alpha=54^\circ 50'$ と格子が相当膨張する。

このような焼成ボーキサイトをポットミルで10時間粉砕後、適量の硬化脂肪酸と加温混和して油脂研磨材を製造した。この製品の製造条件と試験結果を第7表に示す。

第7表の結果のように、ボーキサイト焼成物は1000°C 焼成でも軟質金属に対しては相当の研磨力がある。これはX線分析によって1000°C 焼成物が α -Al₂O₃ になっていることと一致する。さらに高温焼成のものは焼結度が進んでいるので、X線分析の結果にみられるように単結晶の結晶度は悪いが研磨力は大きい。しかし、焼結性のため仕上力は純アルミナ製品に比べ数等

Table 7 Properties of fatty abrasive from bauxite

Calcining Condition		Fatty acid (%)	Abrasive and finishing power				
(°C)	(h)		Ni	St	Cu	Brs	Al
1000	3	25	2.5C	2.5B	>10C	>10C	>10C
1100	3	25	10B	10B	>10C	>10C	>10C
1200	2	22	10C	10B	>10C	>10C	>10C
1250	1.5	20	>10C	10B	>10C	>10C	>10C
1350	1	20	>10C	>10C	>10C	>10C	>10C

劣っている。したがって精仕上用としては最適とはいえないが、粗仕上または下地研磨用としては極めて優秀な性能をもっているといえることができる。

V. アルミ残灰を原料とする油脂研磨材

ボーキサイトの外に安価なアルミナ源としては再生アルミニウムの残渣であるアルミ残灰がある。アルミ

残灰の成分は全く一定しないものであるが、 γ -アルミナ、 γ -スピネル¹⁾、 α -アルミナ、窒化アルミニウム、金属アルミニウム、その他不純物などからなる。その性状については一部既報した²⁾。

本研究に使用したアルミ残灰は既報の試料の No.4 ~No.6 であり、第8表に標準酸化物としての分析値を示す。

Table 8 Analytical value of aluminous ash as normal oxide

No.	Ig. loss (%)	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	CaO (%)	MgO (%)	Cu (%)	Total (%)	N (%)	Cl (%)
4	0.18	9.07	82.08	3.80	0.80	6.19	0.53	102.65	0.56	—
5	5.16	4.83	83.01	1.52	1.67	7.87	0.31	104.37	4.42	2.28
6	4.12	10.43	97.71	3.42	1.50	3.39	0.15	120.76	1.23	1.4

この値の N の量および合計の 100% 超過量から AlN および Al を換算して近似成分の推定値を求め

ると第9表のようになる。同時に X 線分析結果を示す。

Table 9 Approximate constituent of aluminous ash and result of X-ray analysis

No.	Ig. loss (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Al (%)	AlN (%)	SiO ₂ (%)	CaO (%)	MgO (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	Cu (%)
4	0.18	77.32	2.52	1.65	9.07	0.80	6.19	3.80	0.53
5	5.16	64.53	1.44	12.67	4.83	1.67	7.87	1.52	0.31
6	4.12	51.10	22.30	3.61	10.43	1.50	3.39	3.42	0.15

No. Result of X-ray analysis

- 4 almost γ -spinel ($a=7.95\sim 8.03$ kX, mixture), little α -Al₂O₃
 5 γ -spinel ($a=7.95\sim 8.04$ kX, mixture), AlN, little α -Al₂O₃
 6 metallic Al, γ -spinel ($a=7.93$ kX), little α -Al₂O₃

γ -spinel...imperfectspinel in low temp.¹⁾

この残灰を 1300°C に 1 時間焼成して X 線分析した結果は窒化アルミニウム、金属アルミニウムの廻折線は消滅し、いずれも α -アルミナの量が相当増加する。スピネルは試料 4 と 6 では完全スピネル (MgO·Al₂O₃, $a=8.06$ kX) が認められ、試料 5 では γ -スピネル ($a=8.00\sim 8.04$ kX) が認められた。また試料 4 と 6 ではムライトが少量認められた。

試料 6 は特に金属アルミニウムが多く自然性であり、常温で点火しても発火しないが、約 200°C に加熱してその一部に酸化剤を作用させて点火すると燃焼が次第に全体に伝播し、熱源なしで約 1200°C 程度の焼成を行うことができる。燃焼物を X 線分析した結果、 α -アルミナと γ -スピネル ($a=8.95$ kX) とからなり少量のムライトを認めるが窒化アルミニウムはほとんど認められない。この方法がアルミナ焼成物を得る

ための最も安価な方法と考えられる。

このような焼成アルミ残灰をボットミルで 10 時間粉碎後、適量の硬化脂肪酸と加温混和して油脂研磨材を製造した。この製品の製造条件と試験結果を第 10 表に示す。

これらの結果でわかるように、アルミ残灰は未焼成または 1000°C 以下の焼成でも軟質金属に対しては、ある程度の研磨力をもっている。1000°C 以上の焼成では硬質金属に対しても研磨力をもつようになる。試料 6 の燃焼物も同様の性能がある。これらのことは X 線分析結果ともよく一致している。しかし焼結性であるため仕上力は十分でなく、精仕上用としては適当とはいえないが、粗仕上用または下地研磨用としては十分である。

Table 10 Properties of fatty abrasive from aluminous ash

Aluminous ash No.	Calcining Condition		Fatty acid (%)	Abrasive and finishing power				
	(°C)	(h)		Ni	St	Cu	Brs	Al
4(raw)	—	—	20	5 C	5 C	>10C	>10C	>10C
4	600	2	20	5 C	0.5B	5 C	5 B	5 C
4	800	1.5	20	7 C	8 C	>10C	>10C	>10C
4	1000	1	20	7 C	8 C	>10C	>10C	>10C
4	1200	1	20	9 C	8 C	>10C	>10C	>10C
5(raw)	—	—	20	2.5B	3 C	5 B	10C	10C
5	800	2	20	10C	5 C	10C	10C	>10C
5	1000	1	20	10C	5 B	10C	10C	>10C
5	1200	1	20	10C	5 B	>10C	>10C	>10C
6	self combustion	—	20	10C	5 C	>10C	>10C	>10C

結 論

(1) 精仕上用としてはバイヤー法によるアルミナ単味を 1100~1250°C に焼成して微粉砕したものを原料とした油脂研磨材が良好で、アルカリを添加焼成したものは研磨力が劣り、滑石を添加焼成したものは仕上力が劣り、ともに良好でなかった。軟質金属用には比較的低温焼成のものがよく、硬質金属用には高温焼成のものが良好であった。酸化クロムを原料とする青棒に比較すると硬質金属に対してやや劣る点があるが、軟質金属に対しては優劣なく、価格の安い点を考慮に入れば適正な用途に対しては、これを使用することが有利と考えられる。

(2) 焼成ボーキサイトまたは焼成アルミ残灰を使用した油脂研磨材は研磨力では純アルミナに匹敵する

ものが得られるが、焼結性であるため仕上力が劣る。しかし、粗仕上用または下地研磨用としてはトリポリ以上の性能があり、価格もこれに対抗し得るので極めて有望である。

(3) アルミ残灰に金属アルミニウムを相当残存させると自然性となり、これを燃焼させることにより焼成効果をあげれば、焼成費がなくなるので特に有望である。

(4) ボーキサイト焼成に際して $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 系固溶体が認められたが、このような固溶体系研磨材は今後の問題である。

文 献

- 1) 山口悟郎, 窯協, 61 594 (1953)
- 2) 山口悟郎, 窯協, 55 42 (1947)

Gerhard Liebenthron 作

Keramische Zeitschrift 誌 1953 年 9 月号 475 頁より転載