

耐 酸 鋼 の 探 究

(日本鐵網協會 第7回講演大會講演)

多 賀 谷 正 義

RESEARCH IN ACID-RESISTING ALLOY STEELS.

Masayoshi Tagaya

SYNOPSIS. To obtain some alloy steels which can resist to the action of nonoxidizing acids such as HCl and H_2SO_4 , several special elements were added to the 0.2% C steel. Cu , Ni , Mo and W were selected as the adding elements, because these elements increase the resistance of steel to the above mentioned acids and comparatively cheap. These elements were added to the 0.2% C steel individually or combined 2,3 or 4 together. The weight decreases in 10% HCl , H_2SO_4 , conc. HCl (at room temperature respectively) and 30% H_2SO_4 (at 80°C) were determined concerning about 170 specimens.

The results obtained are summarized as follows.

In the case of 10% acid solutions; 1. When the elements are added individually, Cu , Mo and W give a remarkable rise of acid-resistance in their small addition and nearly no effect more than 1% addition, while the rise of acid-resistance by Ni is very gradual and the effect of 10% Ni is equal to that of 0.25% Cu , 2. In the combination of 2 adding elements many excellent alloys were found in $Fe-Cu-Ni$ system but no promising alloys in $Fe-Cu-Mo$, $Fe-Cu-W$, $Fe-Ni-Mo$, $Fe-Ni-W$ and $Fe-Mo-W$ system, only the steels containing appreciate amount of Cu or Ni and small quantity of Mo or W are resistant to HCl , 3. In the combination of 3 adding elements the alloys of $Fe-Cu-Ni$ system become more resistant to HCl by the addition of small amount of Mo or W but not to H_2SO_4 . 4. Finally the auther recommend the following alloy steels as most resistant materials, low C steel containing 3-5% Cu , 10-15% Ni , 0.5% Mo and W respectively for dil. or medium conc. HCl and that containing 5% Cu , 15% Ni and 2-3 % Mo for dil. or medium conc. H_2SO_4 .

In the case of conc. HCl and hot 30% H_2SO_4 a very low C steel was used as the ground material, the alloy steel containing 30% Ni , 5% Cu , Mo and W respectively is most resistant to conc. HCl and that containing 30% Ni , 5% Cu and 3% Mo to hot 30% H_2SO_4 .

Moreover these acid resisting alloy steels were compared with monel metal, nichrome and 18-8 $Cr-Ni$ steel by immersing them in acids of various conc. for 30 days and proved their superiority to the latters.

緒 言

現今耐酸の目的に使用されてゐるクロム鋼は硝酸に對して充分抵抗を有するが、硫酸鹽酸等に對しては劇しく浸される。ステーブライトの様な $Ni-Cr$ 鋼は後者の酸にも或程度耐へ得ると雖も未だ完全なものでない。非鐵合金であるモネルメタル、青銅、ニクロム等現今この目的に對し最良の材料とされてゐるが其の耐酸度は未だ完全なも

のでない、加ふるに以上の諸材料は何れも高價で、其の用途も極めて限られた方面の外、使用されない状況にある。

依つて著者は廉價で優秀な耐酸合金を探究する目的で鐵殊に低炭素鋼を主體とした所謂耐酸合金鋼に就いて研究することとした。上述の様に硝酸の如き酸化性の酸に對してはクロム鋼を以つて殆んど完全に抵抗し得るから今これを措き、酸化能

の無い硫酸、鹽酸に耐へ得る如き合金鋼を求めることとし、0.2% C の炭素鋼に對し Cu, Ni, Mo, W 等の單一元素を加へ常溫に於て10%の鹽酸、硫酸中に 24hrs 浸し其の減量と成分との關係を求め、次にこれ等の元素を二つ宛組合せた合金鋼、即ち Cu-Ni, Cu-Mo, Cu-W, Mo-W, 其の他の組合せを添加したものに就いて同様の實驗を行ひ、更に其の内から優秀なものを選び、第3の元素を加へて其の影響を驗し、この程度の弱酸に對し最も有效な成分を決定し、尚ほ約1ヶ月間 10% 酸液中に浸し、この合金鋼と從來の耐酸合金とを比較した。

次に以上の結果を基礎とし、最も強烈な酸として濃鹽酸(常溫)、30% 硫酸(80°-90°C)を用ひて各種の成分の合金鋼の耐酸度を調べて得た優秀な合金鋼と從來の耐酸合金とを長期間に亘つて比較試験を行つた。尚ほ腐蝕試験と同時に各試料の顯微鏡組織を観察した。

第1部 稍稀薄なる酸に耐ふべき鋼の探究

I. 試料

0.2% C の比較的純粋な鋼を作るため電解鐵と0.8% C のスエーデン鋼を配合した、之に加ふべき特種元素の材料としては Merck 製電解銅、Mond Nickel、金屬モリブデン、金屬タングステンを使用した。之等の分析表は次の如くである。

一試料の重量 20gr となる様之等の原料を配合し、タンマシ爐に熔融し最後に脱酸劑として 60mg

のフェロシリコン (75% Si) を加へ充分混和した後、徑 10mm の圓筒金型に鑄入し、其の表面を研磨機にて仕上げ、00 のエメリーペーパーを以つて研き腐蝕試験に供した。

II. 單一元素の影響

單一元素の影響に就いては、遠藤博士の¹⁾研究がある。著者は同博士の研究を基礎とし添加に依つて鋼の耐酸度を増加すべき元素にして而も容易に得易き元素として Cu, Ni, Mo, W を選び、再びこれ等元素の影響を確めることとした。

常溫に於て 10% HCl 及び H₂SO₄ に 24hrs 浸した後の減量は第 1~4 表及び第 1, 2 圖に示す如くである。

第 1 表 18°C, 24hrs

成分 番號	成分				組織
	C	Cu	10% HCl	10% H ₂ SO ₄	
C ₀	0.2	0	0.413	1.020	F+P
C _{2.5}	"	25	0.094	0.055	"
C ₅	"	50	0.076	0.043	"
C _{7.5}	"	75	0.070	0.038	"
C ₁	"	1.00	0.060	0.039	"
C _{1.5}	"	1.50	0.063	0.043	"
C ₂	"	2.00	0.067	0.043	"
C ₃	"	3.00	0.048	0.127	"
C ₅	"	5.00	0.043	0.275	"
C ₈	"	8.00	0.038	0.352	"

第 2 表 18°C, 24hrs

成分 番號	成分				組織
	C	Ni	10% HCl	10% H ₂ SO ₄	
N ₂	0.2	2.0	0.274	0.650	F+P
N ₅	"	5.0	0.164	0.238	F+P(S)
N ₈	"	8.0	0.104	0.092	F+S
N ₁₀	"	10.0	0.086	0.062	M
N ₁₂	"	12.0	0.080	0.062	M
N ₁₅	"	15.0	0.072	0.062	M

	C	Fe	Si	S	P	Cu	Ni	Mn
電解鐵(日本電解製鐵)	—	—	—	0.006	0.0373	—	—	—
スエーデン鋼	0.81	—	0.18	0.011	0.020	—	—	0.57
Mond Nickel	0.12	0.52	0.21	0.02	—	0.16	Rest	—
モリブデン	0.155	0.134	—	0.006	0.0585	—	—	—
タングステン	0.0599	0.532	—	痕跡	0.0970	—	—	—

¹⁾ 遠藤彦造著 鐵鋼の腐蝕と防蝕の研究 p. 200

第 3 表 18°C, 24hrs

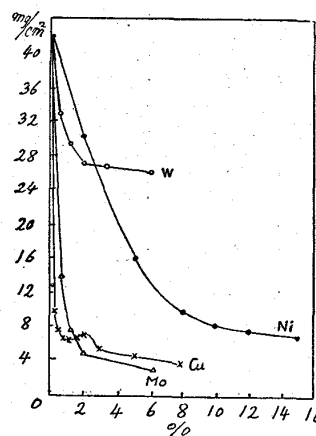
成分 番號	C	Mo	10% HCl	10% H ₂ SO ₄	組織
M ₅	0.2	.5	0.140	0.283	F+P
M ₁	"	1.0	0.069	0.300	F+P
M ₂	"	2.0	0.052	0.315	F+P
M ₃	"	3.0	0.049	0.323	F+S
M ₆	"	6.0	0.036	0.510	F+T

第 4 表 18°C, 24hrs

成分 番號	C	W	10% HCl	10% H ₂ SO ₄	組織
W ₅	0.2	.5	0.335	0.422	P+F
W ₁	"	1.0	0.292	0.412	P+F
W ₂	"	2.0	0.275	0.391	P+F
W ₃	"	3.0	0.268	0.359	P+F
W ₆	"	6.0	0.262	0.430	S+F

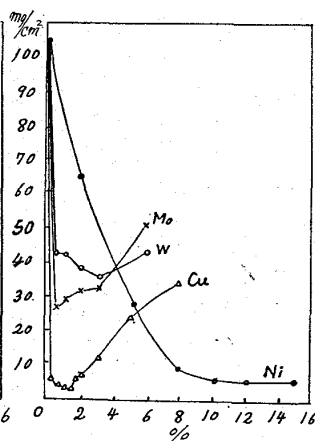
第 1 圖

單一元素
10% HCl 18°C, 24hrs



第 2 圖

單一元素
10% H₂SO₄ 18°C, 24hrs



Cu の影響 少量の添加に依つて急に耐酸度を増すもので、4 元素中最も影響が大きい殊に硫酸に對しては僅に 0.25% 加ふることに依り減量は 1/20 に減じて居る。それ以上銅の量を増加しても餘り影響無く、1% 以上は却つて耐酸度を減ずる。

鹽酸に對しても 1% 以上は餘り効果が無い。其の顯微鏡組織は C₀ (寫眞 No. 1) より C₆ (寫眞 No. 8) まで總て同一の組織で F (フェライト)+P (パーライト) で Cu 含有量の多いものでも銅の析出を認めなかつた。

Mo の影響 Cu 同様少量の添加に依つて耐酸度を増す、鹽酸に對しては Cu と殆んど同程度の影

響を與へ硫酸の場合は Cu に劣つてゐる、又 1% 以上量を増すと共に次第に耐酸度を減ずる。試料の顯微鏡組織は No. 2-5 に示す様に Mo. 0.5% を加へたものは C₀ (No. 1) に比して緻密で一樣な組織を有して居る、Mo 1% のものは、C₀ の分布が更に細くなり所々にフェライトが存在してゐる、Mo 3% になるとソルバイトとフェライトが判然と分れ、其の一方が可成腐蝕され易い。この組織と耐酸度との關係は硫酸の場合はよく一致してゐるが、鹽酸の場合は無關係の様に見える。

W の影響 Mo と全く同様の關係を有する。然し其の影響の程度は Mo に比して小さい、顯微鏡組織に就いても全々同様である。

Ni の影響 以上の諸元素の如く少量の添加に依つて劃段的の影響を與へること無く徐々に耐酸度を増加して行く、10% 附近から曲線の傾きが急に變るのは顯微鏡組織がこの附近からマルテンサイトに變る (寫眞 No. 6, 7) こと、よく一致して居る。

以上諸元素は何れも鋼に添加して其の耐酸度を増すことを確め得たから、次に之等の元素を 2 種宛組合せて其の影響を調べることにした。

III. Cu-Ni の影響

Cu 0.25, 1.0, 3.0, 5.0% を含むものに夫々 Ni 2, 5, 10, 15% を加へた。腐蝕試験の結果は第 5 表及び第 3, 4 圖に示す。何れの銅含有量の試料に於ても Ni の増量と共に徐々に耐酸度を増して来る、然し Ni を單獨に加へた場合に比べて其の影響の程度は極めて小さい、鹽酸に對しては C₀ N₁₀ が最も減量少く僅に 0.0010gr である硫酸の場合は C₁, N₂, C₃, N₂ に見る如く Ni 少量のものは却つて減量を増す様な傾きがある、然しそれ

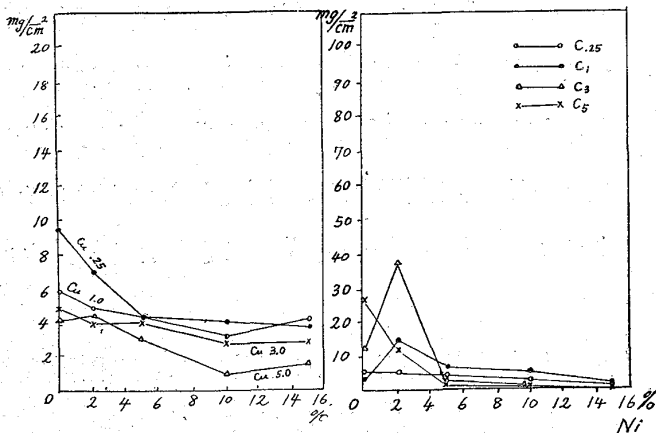
第 5 表 18.5°C, 24hrs

成分 番號	C	Cu	Ni	10% HCl gr/cm ²	10% H ₂ SO ₄ gr/cm ²	組織
	%	%	%			
C _{2.5} N ₂	0.2	0.25	2.0	0.068	0.056	F+M
C _{2.5} N ₅	"	"	5.0	0.043	0.055	F+M
C _{2.5} N ₁₀	"	"	10.0	0.040	0.018	M
C _{2.5} N ₁₅	"	"	15.0	0.037	0.009	M
C ₁ N ₂	"	1.0	2.0	0.050	0.0152	F+M
C ₁ N ₅	"	"	5.0	0.044	0.070	M
C ₁ N ₁₀	"	"	10.0	0.031	0.059	M
C ₁ N ₁₅	"	"	15.0	0.042	0.006	M
C ₃ N ₂	"	3.0	2.0	0.040	0.0396	F+M
C ₃ N ₅	"	"	5.0	0.043	0.030	M
C ₃ N ₁₀	"	"	10.0	0.032	0.019	M
C ₃ N ₁₅	"	"	15.0	0.024	0.004	M
C ₅ N ₂	"	5.0	2.0	0.048	0.0135	F+M
C ₅ N ₅	"	"	5.0	0.031	0.023	M
C ₅ N ₁₀	"	"	10.0	0.010	0.007	M
C ₅ H ₁₅	"	"	15.0	0.014	0.000	M

第 3 圖

Cu-Ni

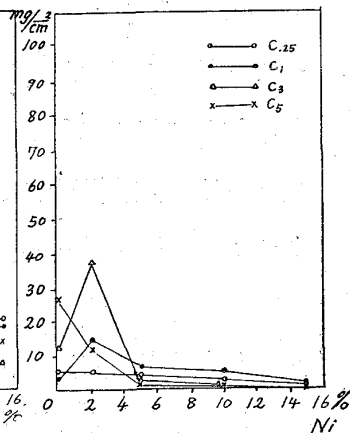
10% HCl 18.5°C, 24hrs



第 4 圖

Cu-Ni

10% H₂SO₄ 18.5°C, 24hrs



以上 Ni を増すと共に耐酸度を増加し Ni 15% になると何れの銅含有量のものも急に減量が少くなる、C₅N₁₅ の如きは減量を認め得なかつた、硫酸の場合 Cu を單獨に添加する時は 1% 以上は耐酸度を減するが、これに Ni を配すると 1% 以上 Cu を増すことに依つても耐酸度は増して行く。

この組合せの試料の顯微鏡組織は第 5 表の如く大部分マルテンサイト状であるが銅含有量多きものは Ni の量少くてもマルテンサイト状の組織を表はすもので、寫眞 No. 6 と 8、No. 7 と 9 は其の例を示してゐる、No. 7 は Ni 10% で No. 9 は

Ni 5% であるが Cu を 1% 含むため同様マルテンサイトとなつてゐる。これ Cu を 1% 以上増しても硫酸に對して耐酸度を増す事實とよく一致してゐる。

IV. Cu-Mo の影響

Cu 0.25, 1.0, 5.0% のものに Mo を夫々 0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 6.0% 宛加へた。試験の結果は第 6 表及び第 5, 6 圖に示す。

第 6 表

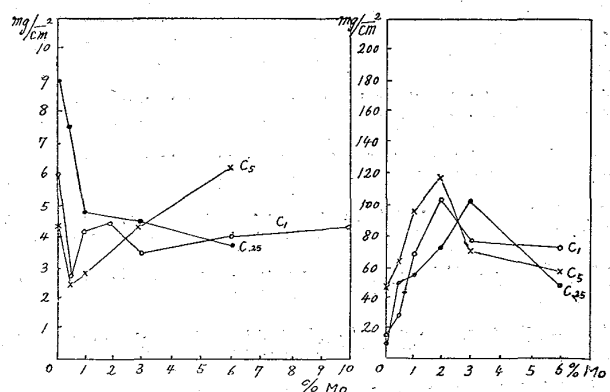
24hrs

成分 番號	C	Cu	Mo	10% HCl 21.5°C gr/cm ²	10% H ₂ SO ₄ 24.5°C gr/cm ²	組織
C _{2.5}	0.2	25	0	—	0.102	F+P
C _{2.5} M ₅	"	"	5	0.075	0.508	F+P
C _{2.5} M ₁	"	"	1.0	0.048	0.550	F+P
C _{2.5} M ₂	"	"	2.0	—	0.705	F+S
C _{2.5} M ₃	"	"	3.0	0.045	1.010	F+S
C _{2.5} M ₆	"	"	6.0	0.038	0.488	F+S
C ₁	"	1.0	0	—	0.115	F+P
C ₁ M ₅	"	"	5	0.027	0.269	F+P
C ₁ M ₁	"	"	1.0	0.042	0.713	S
C ₁ M ₂	"	"	2.0	0.046	1.053	S
C ₁ M ₃	"	"	3.0	0.034	0.780	S+F
C ₁ M ₆	"	"	6.0	0.040	0.721	S+F
C ₁ M ₁₀	"	"	10.0	0.044	—	S+F
C ₅	"	5.0	0	—	0.462	F+P
C ₅ M ₅	"	"	5	0.024	0.665	F+P
C ₅ M ₁	"	"	1.0	0.030	0.975	F+P
C ₅ M ₂	"	"	2.0	—	1.190	S
C ₅ M ₃	"	"	3.0	0.046	0.763	S+F
C ₅ M ₆	"	"	6.0	0.062	0.575	S+F

第 5 圖

Cu-Mo

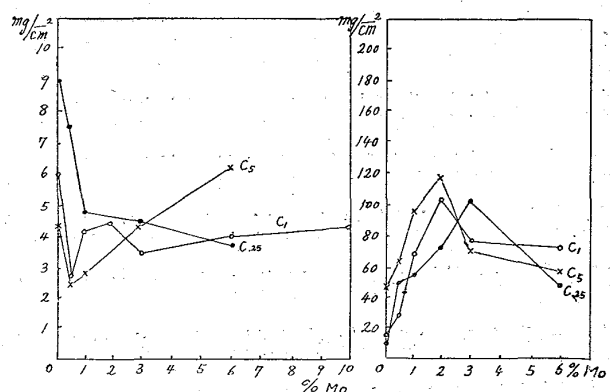
10% HCl 21.5°C, 24hrs



第 6 圖

Cu-Mo

10% H₂SO₄ 24.5°C, 24hrs



鹽酸に對しては Cu の量少きものは Mo を單一加へた場合と同じ、傾向を有してゐるが Cu 1%

及び5%の試料に於ては少量の Mo は急に耐酸性を増すが其れ以上添加量を増加すると共に耐酸性を減ずる、この Cu を相当含むものは少量の Mo に依つて急に耐酸性となることは注目すべきである。硫酸に對しては鹽酸とは全く反對に Mo を添加すると共に甚だしく腐蝕され易く、Mo 2~3% 附近を最大として再び耐酸性を増してくる。この最大値は Mo を含まざる試料の數倍乃至 10 倍である。この現象は兩元素を別々に加へた場合とは全くかけ離れた面白い事實である。試料の顯微鏡組織寫眞は No.10-15 は Cu 1% に次第に Mo 加へたもので、Mo の添加と共に緻密な組織となり C₁M₂ に於て一樣なソルバイトとなつてゐる、更に Mo が増すとフェライトが出て来る、而して最も緻密なソルバイト組織のものが硫酸に對して最も蝕腐され易いことを示してゐる。然し鹽酸の場合にはそうでない。組織と耐酸度の關係は尙ほ研究の餘地がある様である。

V. Cu-W の影響

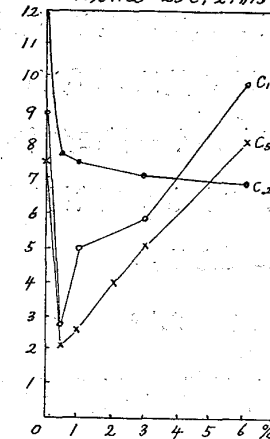
第7表及び第7、8圖に示す通りで、Cu-Mo の場合と全く同傾向を有してゐる、即ち鹽酸に對し

第7表 24hrs

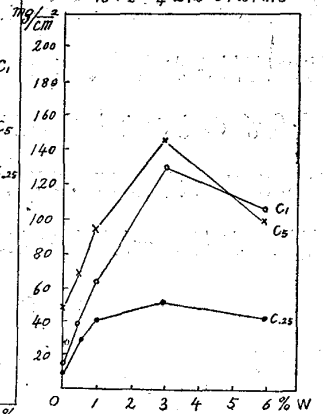
成分 番號	C	Cu	W	10% HCl 23°C, 24hrs.		組 織
				10% H ₂ SO ₄ 24.5°C	組 織	
	%	%	%	gr/cm ²	gr/cm ²	
C _{2.5}	0.2	.25	0	.0120	.0102	F+P
C _{2.5} W ₅	"	.25	.5	.0078	.0325	"
C _{2.5} W ₁	"	"	1.0	.0076	.0413	"
C _{2.5} W ₃	"	"	3.0	.0070	.0497	"
C _{2.5} W ₆	"	"	6.0	.0069	.0406	F+S
C ₁	"	1.0	0	.0090	.0115	F×P
C ₁ W ₅	"	"	.5	.0027	.0393	"
C ₁ W ₁	"	"	1.0	.0049	.0616	"
C ₁ W ₃	"	"	3.0	.0059	.1300	S
C ₁ W ₆	"	"	6.0	.0099	.1060	S+F
C ₅	"	5.0	0	.0074	.0462	F+P
C ₅ W ₅	"	"	.5	.0021	.0714	F+P
C ₅ W ₁	"	"	1.0	.0027	.0931	F×P
C ₅ W ₂	"	"	2.0	.0039	—	S
C ₅ W ₃	"	"	3.0	.0050	.1466	S
C ₅ W ₆	"	"	6.2	.0081	.1005	S

ては Cu 含有量多いものは W の少量の添加に依つて耐酸度を増す。又硫酸に對しては W を加へると共に甚だしく腐蝕され易くなり W 3% 附近を最高として再び耐酸性を帯びて来る、又 Cu の量多いもの程 W の悪影響が甚だしい様である。顯微鏡組織も Cu-Mo の場合と同様であるが W の添加に依る組織の變化が Mo よりも影響が少い。

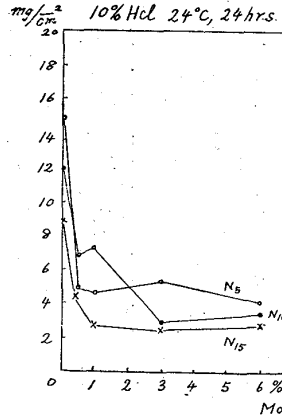
第7圖 Cu-W
10% HCl 23°C, 24hrs.



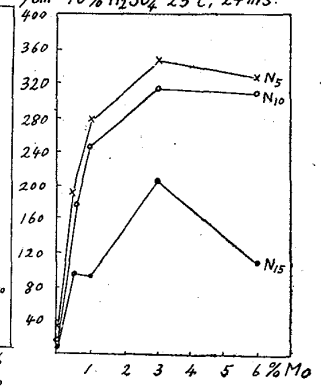
第8圖 Cu-W
10% H₂SO₄ 24.5°C, 24hrs



第9圖 Ni-Mo
10% HCl 24°C, 24hrs.



第10圖 Ni-Mo
10% H₂SO₄ 25°C, 24hrs.



VI. Ni-Mo の影響

Ni 5, 10, 15% のものに夫々 Mo 0.5, 1.0, 3.0, 6.0% 宛加へた。試験の結果は第8表及び第9, 10圖に示す、鹽酸の場合には甚だ良好で少量の添加により耐酸度を増し、1% 以上は殆んど影響が無い。然るに硫酸に對しては Mo の添加と共に甚だしく侵され易くなり、Mo 3% 附近に於て最大値に達

し Ni のみを含む試料に比し實に 10 倍乃至 30 倍にも及び再び下降の傾向を示す。以上 2 種の元素組合して添加した場合其の鹽酸及び硫酸に對する作用が全然異つてゐることを述べたが特にこの組合せに於ては其の差異が著しく全く反對の傾向を帯びてゐる。顯微鏡組織は何れの試料もマルテンサイトで寫眞 No. 16 は添加量最も少い Ni 5%、Mo 5% の試料で M (マルテンサイト) の組織を有する。尙ほ Mo 3% 以上のものでは M の外に極少量の F (フェライト) が現れてゐて其の周邊が特に腐蝕され易い、この F の量は Mo 3% の方、Mo 6% のものより少いが細かく一様に分布せられてゐる (寫眞 No. 17)、これもこの試料が特に腐蝕され易い一原因の様に見える。

第 8 表 24hrs

成分 番號	C	Ni	Mo	10% HCl 24°C		組織
				10% HCl 24°C	10% H ₂ SO ₄ 25°C	
N ₅	0.2	5.0	0	0.149	0.375	M
N ₅ M ₅	"	"	5	0.052	1.906	M
N ₅ M ₁	"	"	1.0	0.049	2.800	M
N ₅ M ₃	"	"	3.0	0.057	3.535	M + F
N ₅ M ₆	"	"	6.0	0.041	3.320	M + F
N ₁₀	"	10.0	0	0.121	0.081	M
N ₁₀ M ₅	"	"	5	0.067	1.745	M
N ₁₀ M ₁	"	"	1.0	0.072	2.460	M
N ₁₀ M ₃	"	"	3.0	0.029	3.145	M + F
N ₁₀ M ₆	"	"	6.0	0.034	3.081	M + F
N ₁₅	"	15.0	0	0.089	0.076	M
N ₁₅ M ₅	"	"	5	0.046	0.950	M
N ₁₅ M ₁	"	"	1.0	0.028	0.894	M
N ₁₅ M ₃	"	"	3.0	0.028	2.120	M + F
N ₁₅ M ₆	"	"	6.0	0.032	1.136	M + F

VII. Ni-W の影響

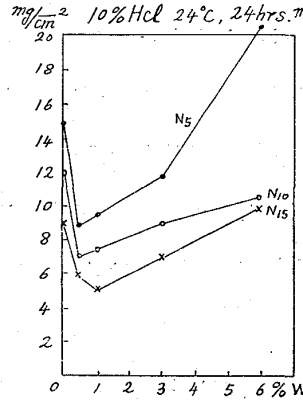
第 9 表及び第 11、12 圖に其の結果を示す、大體に於て Ni-Mo の場合と同一である。鹽酸に對しては 1% 以上 W を加へると腐蝕され易くなる點が Mo の場合と少し異なる。この組合せの試料の顯微鏡組織は何れも一様なマルテンサイトである。

第 9 表

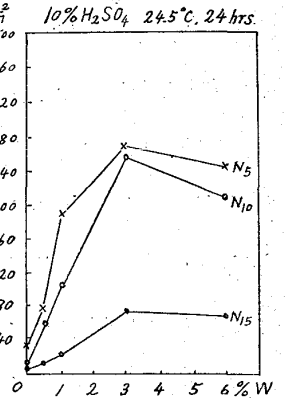
24hrs

成分 番號	C	Ni	W	10% HCl 24°C		組織
				10% HCl 24°C	10% H ₂ SO ₄ 24.5°C	
N ₅	0.2	5.0	0	0.149	0.375	F + P(S)
N ₅ W ₅	"	"	5	0.089	0.794	M
N ₅ W ₁	"	"	1.0	0.095	1.975	"
N ₅ W ₃	"	"	3.0	0.119	2.660	"
N ₅ W ₆	"	"	6.0	0.205	2.440	"
N ₁₀	"	10.0	0	0.121	0.081	"
N ₁₀ W ₅	"	"	5	0.070	0.558	"
N ₁₀ W ₁	"	"	1.0	0.079	1.082	"
N ₁₀ W ₃	"	"	3.0	0.091	2.560	"
N ₁₀ W ₆	"	"	6.0	0.103	2.035	"
N ₁₅	"	15.0	0	0.089	0.076	"
N ₁₅ W ₅	"	"	5	0.061	0.133	"
N ₁₅ W ₁	"	"	1.0	0.057	0.264	"
N ₁₅ W ₃	"	"	3.0	0.070	0.784	"
N ₁₅ W ₆	"	"	6.0	0.107	0.701	"

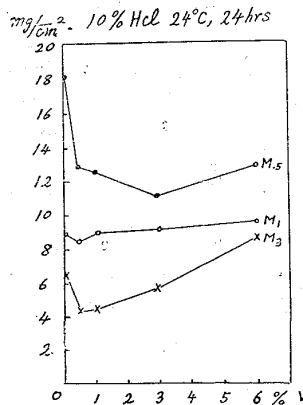
第 11 圖 Ni-W



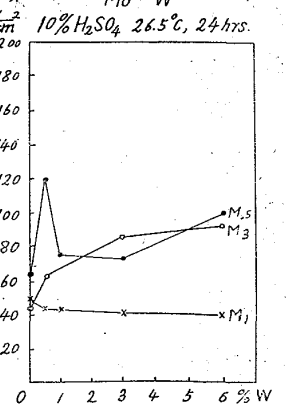
第 12 圖 Ni-W



第 13 圖 Mo-W



第 14 圖 Mo-W



VIII. Mo-W の影響

Mo 0.5、1.0、3.0% のものに夫々 W 0.5、1.0、3.0、6.0% 宛添加した。第 10 表及び第 13、14 圖は腐蝕試験の結果を示す。鹽酸に對しては Mo 0.5% の場合、W を加ふると共に耐酸性を増すが Mo

第 10 表 24hrs

成分 番號	C	Mo	W	10% HCl 24°C	10% H ₂ SO ₄ 26.5°C	組 織
	%	%	%	gr/cm ²	gr/cm ²	
M ₅	0.2	0.5	0	.0182	.0615	F+P
M ₅ W ₅	"	"	0.5	.0131	.1210	F+P
M ₅ W ₁	"	"	1.0	.0128	.0767	F+S
M ₅ W ₃	"	"	3.0	.0112	.0734	F+S
M ₅ W ₆	"	"	6.0	.0129	.0960	F+P
M ₁	"	1.0	0	.0089	.0481	F+P
M ₁ W ₅	"	"	0.5	.0086	.0445	F+S
M ₁ W ₁	"	"	1.0	.0088	.0440	F+S
M ₁ W ₃	"	"	3.0	.0087	.0405	F+S
M ₁ W ₆	"	"	6.0	.0097	.0407	F+S
M ₃	"	3.0	0	.0063	.0421	F+S
M ₃ W ₅	"	"	0.5	.0043	.0625	F+S
M ₃ W ₁	"	"	1.0	.0045	.0635	F+S
M ₃ W ₃	"	"	3.0	.0059	.0854	F+S
M ₃ W ₆	"	"	6.0	.0086	.0936	F+S

1% では殆んど影響無く、Mo 3% の場合は最初少しく耐酸性を帯びるが以後 Mo の増量と共に腐蝕減量を増す。又硫酸に対しては Mo 1% までは W の影響が餘り現はれないが Mo 3% の試料では W の添加と共に漸次耐酸性を減じて行く。次に顕微鏡組織は Mo を単一加へた試料と同様に W の添加は Mo の増量と同一の結果を齎すものである。寫眞 No.17 は No.4 に W 0.5% 加へたものでパーライトの組織が更に細くなつてソルバイト状となつてゐる。No. 18 は Mo 1%、W 3% を加へたもので、No. 5 (Mo 3%) と類似の組織を有する。

IX. 2 種元素の諸組合せの比較

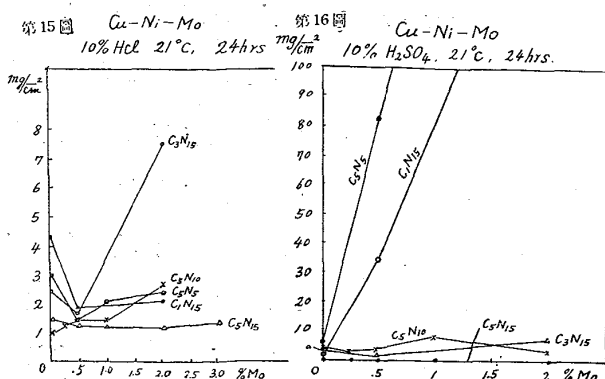
第 3 章より第 8 章まで色々の組合せに於ける腐蝕試験の結果を通覧するに Cu-Ni の組合せが他の組合せに比べて鹽酸に対しても硫酸についても飛び離れて優秀であることを示してゐる。本研究の範囲内では兩元素の内何れの量を増しても多少共に良性質を帯びてくる、然るに Cu 及び Ni に對し Mo 或は W を配したものは僅に鹽酸に對して Mo 或は W を少量加へたものが耐酸性を有す

る位で、其の他の場合は此等元素の添加は甚だしく有害であると云ふ結果に到達してゐる。Mo-W の組合せは稍異つた傾向を有し W の添加の影響が餘り現はれない、又鹽酸と硫酸とは単一元素を添加した場合は其の腐蝕作用は略平行してゐる、即ち一元素の添加と共に鹽酸に對して耐酸性を増すものは硫酸に對しても同様であるが 2 種以上元素を組合せた場合、或種の組合せ (Cu-Mo、Cu-W、Ni-Mo、Ni-W 等) では鹽酸と硫酸とは其の趣きを異にし時には全く反對の傾向を有する場合もある。

以上の諸組合せの腐蝕試験に於て鹽酸に耐へべき材料は Ni-Cu の組合せ或は Ni 或は Cu を含むものに少量の Mo 或は W を配したる合金に求むべく、硫酸に耐ふべきものは Ni-Cu の組合せに於て求め得られることを知り得る。依つて次に Ni-Cu を組合せて添加したるものに Mo を加へたる場合の影響を試験した。

X. Cu-Ni-Mo の影響

Cu-Ni の腐蝕試験の結果に従ひ鹽酸及び硫酸何れに對しても最も優秀なものとして C₁N₁₅、C₅N₅、C₃N₁₅、C₅N₁₀、C₅N₁₅ を擇び夫々に Mo を添加し前同様腐蝕試験を行つた。其の結果は第 11 表及び第 15、16 圖に示す通りである。先づ鹽酸に對しては Cu 或は Ni の量少き試料では少量



第 11 表 24hrs

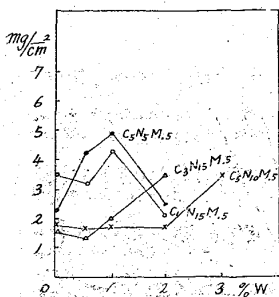
成分 番號	成分				10% HCl	10% H ₂ SO ₄	組織
	C	Cu	Ni	Mo	21°C	21°C	
	%	%	%	%	gr/cm ²	gr/cm ²	
C ₅ N ₅ M ₅	0.2	5.0	5.0	0.5	00152	0837	M
C ₅ N ₅ M ₁	"	5.0	"	1.0	00202	1370	"
C ₅ N ₅ M ₂	"	"	"	2.0	00236	2265	"
C ₅ H ₁₀ M _{2.5}	"	"	10.0	0.25	00143	0063	"
C ₅ N ₁₀ M ₅	"	"	"	0.5	00149	00264	"
C ₅ N ₁₀ M ₁	"	"	"	1.0	00149	00806	"
C ₅ N ₁₀ M ₂	"	"	"	2.0	00257	00380	"
C ₅ N ₁₅ M _{2.5}	"	"	15.0	0.25	00140	00018	"
C ₅ N ₁₅ M ₅	"	"	"	0.5	00141	00020	"
C ₅ N ₁₅ M ₁	"	"	"	1.0	00155	00029	"
C ₅ N ₁₅ M ₂	"	"	"	2.0	00103	00002	"
C ₅ N ₁₅ M ₃	"	"	"	3.0	00160	00021	"
C ₃ N ₁₅ M ₅	"	3.0	"	0.5	00181	00040	"
C ₃ N ₁₅ M ₂	"	"	"	2.0	00746	00790	"
C ₁ N ₁₅ M ₅	"	1.0	"	0.5	00190	0359	"
C ₁ N ₁₅ M ₂	"	"	"	2.0	00209	3090	"

の Mo の添加に依つて夫々の二元の組合せに見る如く耐酸度を増し、それ以上の添加は餘り効果が無い、然し Ni、Cu 共に稍多い C₅N₁₀、C₅N₁₅

の場合は Mo の影響は認められない。次に硫酸に對しても Ni 或は Cu 何れか一方の少い試料に Mo を加へた場合は Ni-Mo 或は Cu-Mo の二元の組合せに於けると同様甚だしく耐酸度を減ずる、然し Ni 及び Cu を共に相當量含むに從つて Mo 添加に依る悪影響は小さくなり腐蝕量最大の點も Mo 1% 附近に移動してゐる。C₅N₁₅ の試料に於ては Mo の影響は極めて小さく殆んど認め得ない位である、斯くの如く硫酸に對しては Mo の添加は一般に腐蝕減量を増す傾向がある。

XI. Cu-Ni-Mo-W の影響

第 17 圖 Cu-Ni-Mo-W
10% HCl, 26°C, 24hrs



上述の如く W も Mo 同様 Cu-W、Ni-W の組合せに於てその少量は鹽酸に對して耐酸度を増すものであるから Cu-Ni-Mo の組合せに更に W を加へて鹽酸中で腐蝕試

驗を行つた。その結果は第 12 表及び第 17 圖に示す如くである。矢張少量の添加に依つて僅かに耐酸度を増すがそれ以上の量は不必要である。

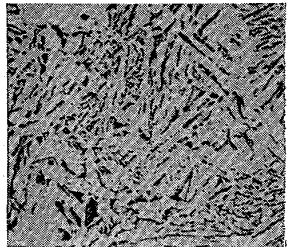
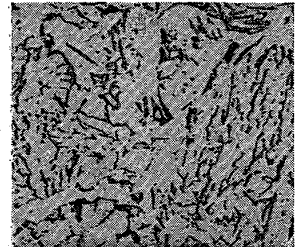
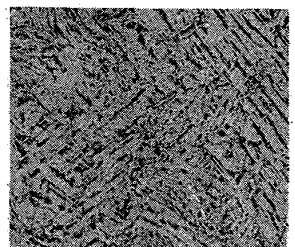
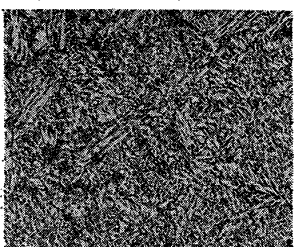
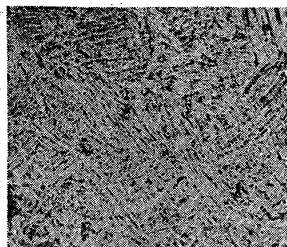
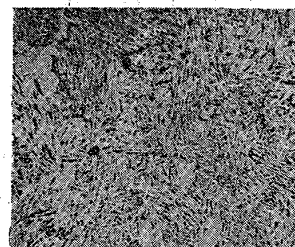

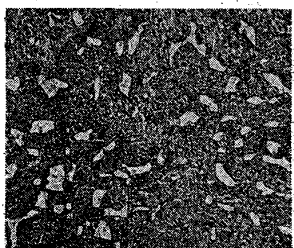
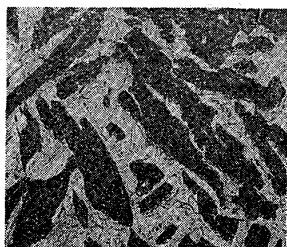
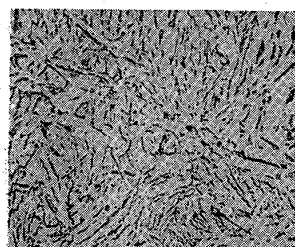
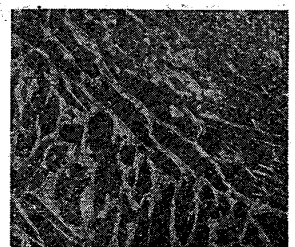

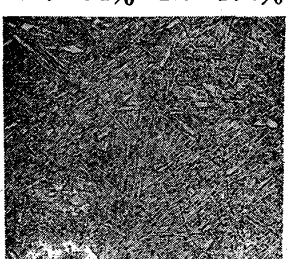
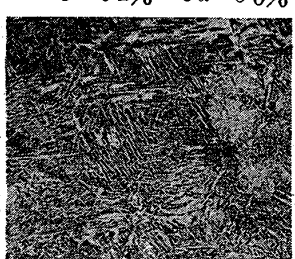
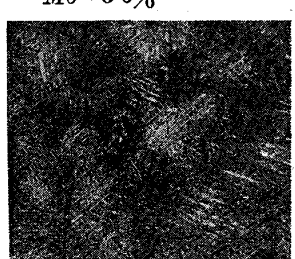
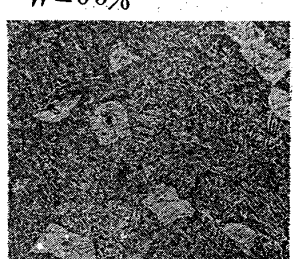
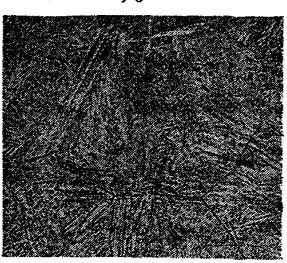
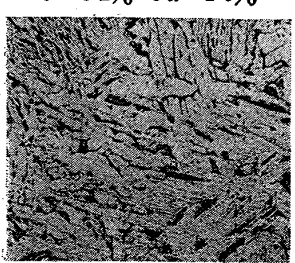
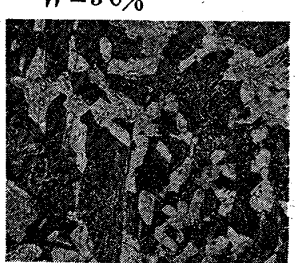
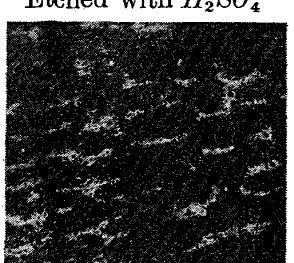
第 12 表 26°C, 24hrs

成分 番號	成分						組織
	C	Cu	Ni	Mo	W	10% HCl	
	%	%	%	%	%	gr/cm ²	
C ₅ N ₅ M ₅	0.2	5.0	5.0	0.5	0	0023	M
C ₅ N ₅ M ₅ W _{0.5}	"	"	"	"	0.5	0043	"
C ₅ N ₅ M ₅ W ₁	"	"	"	"	1.0	0050	"
C ₅ N ₅ M ₅ W ₂	"	"	"	"	2.0	0026	"
C ₁ N ₁₅ M ₅	"	1.0	15.0	"	0	0034	"
C ₁ N ₁₅ M ₅ W _{0.5}	"	"	"	"	0.5	0033	"
C ₁ N ₁₅ M ₅ W ₁	"	"	"	"	1.0	0047	"
C ₁ N ₁₅ M ₅ W ₂	"	"	"	"	2.0	0021	"
C ₃ N ₁₅ M ₅	"	3.0	"	"	0	0018	"
C ₃ N ₁₅ M ₅ W _{0.5}	"	"	"	"	0.5	0016	"
C ₃ N ₁₅ M ₅ W ₁	"	"	"	"	1.0	0019	"
C ₃ N ₁₅ M ₅ W ₂	"	"	"	"	2.0	0034	"
C ₅ N ₁₀ M ₅	"	5.0	10.0	"	0	0019	"
C ₅ N ₁₀ M ₅ W _{0.5}	"	"	"	"	0.5	0017	"
C ₅ N ₁₀ M ₅ W ₁	"	"	"	"	1.0	0017	"
C ₅ N ₁₀ M ₅ W ₂	"	"	"	"	2.0	0018	"
C ₅ N ₁₀ M ₅ W ₃	"	"	"	"	3.0	0037	"

XII. 腐蝕と顯微鏡組織との關係

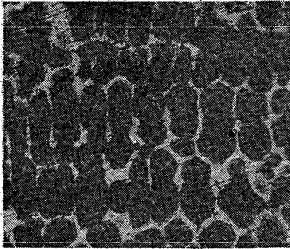
以上各種の組合せの合金の腐蝕試験に於てその都度この關係に就て述べた如く、兩者の間に必ずしも一定の關係が存在してゐない様であるが、この實驗に於て特に注目し値することは Cu 及び Ni に Mo 或は W を組合せた場合硫酸に依つて甚だしく腐蝕され易くなる事實である。今この現象と試料の顯微鏡組織との關係を考へて見ると、先づ Cu-Mo の組合せに於ては寫眞 No.11-15 に見る如く最も腐蝕され易い C₁M₂ はこの系の合金中最も緻密で一様なソルバイト組織を有する、又 Ni-Mo の組合せに於ても腐蝕量最大の N₅M₃ は最も微細なマルテンサイト組織でその中に少量のフェライトが極細かく散在してゐる(寫眞 No. 17)、その他の組合せに於ても同様である、即ちこの事實のみを以つてすれば一樣に分散した組織を有するために腐蝕され易いのであると考へられる。然し一方これ等の試料に對する鹽酸の作用を

(注意—記入倍率のものは 35mm×37mm なるを印刷の都合上 21.2×31.5mm に縮少せり以下同)

<p>No.1 Co C=0.2% ×100</p> 	<p>No.2 C₃ C=0.2% Cu=8.0%</p> 	<p>No.11 C₁M₅ ×100 C=0.2% Cu=1.0% Mo=0.5%</p> 	<p>No.12 C₁M₁ ×100 C=0.2% Cu=1.0% Mo=1.0%</p> 
<p>No.3 M₅ ×100 C=0.2% Mo=0.5%</p> 	<p>No.4 M₁ ×100 C=0.2% Mo=1.0%</p> 	<p>No.13 C₁M₂ ×100 C=0.2% Cu=1.0% Mo=2.0%</p> 	<p>No.14 C₁M₃ ×100 C=0.2% Cu=1.0% Mo=3.0%</p> 
<p>No.5 M₃ ×100 C=0.2% Mo=3.0%</p> 	<p>No.6 C₀N₂ ×100 C=0.2% Ni=2.0%</p> 	<p>No.15 C₁M₆ ×100 C=0.2% Cu=1.0% Mo=6.0%</p> 	<p>No.16 N₅M₅ ×100 C=0.2% Ni=5.0% Mo=0.5%</p> 
<p>No.7 C₀H₁₀ ×100 C=0.2% Ni=10.0%</p> 	<p>No.8 C₅N₂ ×100 C=0.2% Cu=5.0%</p> 	<p>No.17 N₅M₃ ×100 C=0.2% Ni=5.0% Mo=3.0%</p> 	<p>No.18 M₁W₅ ×100 C=0.2% Mo=1.0% W=0.5%</p> 
<p>No.9 C₁N₅ ×100 C=0.2% Cu=1.0% Ni=5.0%</p> 	<p>No.10 C₁ C=0.2% Cu=1.6%</p> 	<p>No.19 M₁W₃ ×100 C=0.2% Mo=1.0% W=3.0%</p> 	<p>No.20 C₁M₂ ×100 C=0.2% Mo=2.0% Etched with H₂SO₄</p> 

(×100 は ×67 とする)

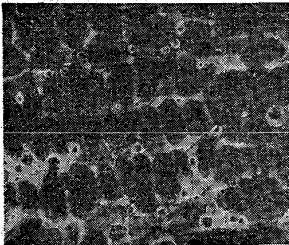
No.21 $\times 100$
 N_5M_3 $C=0.2\%$
 $Ni=5.0\%$ $Mo=3.0\%$
 Etched with H_2SO_4



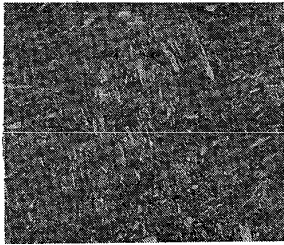
No.22 $\times 100$
 $C_5N_5M_2$ Etched with HCl
 $C=0.2\%$ $Cu=5.0\%$
 $Ni=5.0\%$ $Mo=2.0\%$



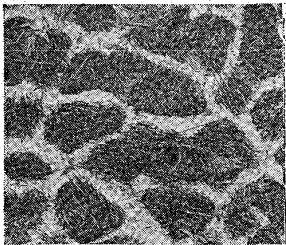
No.23 $C_5N_5M_2$ $\times 100$
 Etched with H_2SO_4



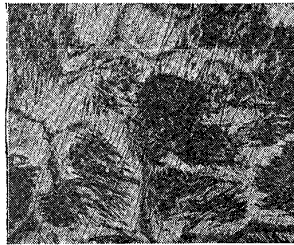
No.24 $C_5N_{10}M_5$ $\times 100$
 $C=0.2\%$ $Cu=5.0\%$
 $Ni=10.0\%$ $Mo=0.5\%$



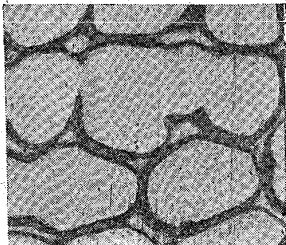
No.25 $C_5N_{15}M_3$ $\times 100$
 $C=0.2\%$ $Cu=5.0\%$
 $Ni=15.0\%$ $Mo=3.0\%$



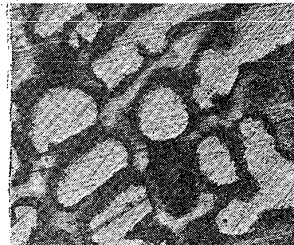
No.26 C_5H_2O $\times 100$
 $Cu=5.0\%$ $Ni=20.0\%$



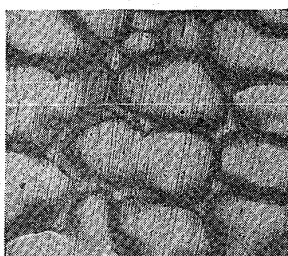
No.27 C_5N_{30} $\times 100$
 $Cu=5.0\%$ $Ni=3.0\%$



No.28 $C_5N_{30}M_5W_5$ $\times 100$
 $Cu=5.0\%$ $Ni=30.0\%$
 $Mo=5.0\%$ $W=5.0\%$



No.29 $C_5H_{30}M_3$ $\times 100$
 $Cu=5.0\%$ $Ni=30.0\%$
 $Mo=3.0\%$



見るに、この細かい組織を持つたものが腐蝕され易い傾向を少しも示してゐない、そこで之等の試料を實際に硫酸（作用を早めるため 30% とした）及び濃鹽酸を以つて顯微鏡下で腐蝕の有様を觀察した。その結果硫酸の場合は鹽酸と全然異つた組織を出現することを知つた、即ち鹽酸の場合は寫眞 No. 13 及び 17 に示す様にピクリン酸で腐蝕したものと同一組織を現はすが硫酸の場合は寫眞 No. 20 及び 21 の様に明かな樹晶が現れてくる。寫眞 No. 22、23 は $Cu-Ni-Mo$ の組合せに於て Mo の添加に依り非常に腐蝕され易くなつたものを鹽酸及び硫酸で腐蝕したものである。尙ほ硫酸に依る腐蝕量最大の試料よりも Mo 或は W の多いものも少ないものも樹晶が不鮮明であるか或は全く現れない。これに依つて見ると Mo 或は W の添加に依つて凝固の際の偏析が甚しくなつたため腐蝕され易くなつたものと考へられる、又鹽酸の場合には最高點が存在しないのはその作用が硫酸より遙に弱いためと思はれる。この場合にも矢張り相當粗い組織を持つた C_1M_5 の如き試料が最低點を示し緻密になるに従つて腐蝕量が増して行く傾向を有してゐる、然しこの組織の變化のみを以てこの現象の原因の總てであると早斷し得ないが、以上の實驗から緻密な一様に分散した組織は避けなければならぬ、寧ろ C_1M_5 の如く相當の粗さを持つた稍細かい組織を有するものが耐酸性を有することを知り得る。

XIII. 長期間腐蝕試験

以上の實驗に於て 24 時間に於ける減量 0.025 gr/cm^2 以下のものは 1 ヶ月間に一様に溶解するものとして、その厚さの減少は $0.1mm$ 以下でこれに該當するものを挙げると鹽酸に對しては C_5N_{10} 、

C₅N₁₅、C₃N₁₅、C₅M₅、C₅W₅、C₃N₁₅M₅、C₁N₁₅及び C₅N₅ に Mo 0.5% 以上加へたもの、C₅N₁₀及び C₅N₁₅ に Mo を加へたもの、C₃N₁₅M₅ に 1% 以下、C₅N₁₀M₅ に 2% 以下の W を加へたもの等があり、硫酸に対しては C₂₅ 及び C₃ に Ni 10% 以上加へたもの、C₁N₁₅、C₅ に Ni 5% 以上加へたもの、C₅N₁₀、C₅N₁₅ 及び C₃N₁₅ に Mo 0.5% 以下を加へたもの、C₅N₁₅M₂、C₅N₁₅M₃ 等がある。之等のものは何れも短時間に於ける腐蝕減量が少いためその優劣が判然しないので、これを確めるためと、一方これと従來の耐酸材料とを比較するため1ヶ月間に亘つて腐蝕試験を行つた。試料は第13、及び14表に掲げた數個のものを上記のものより擇び、同時に青銅、モネルメタル 18-8 (Cr 18%, Ni 8%) 等の合金を同一方法で配合調製し比較試験に供した、その1ヶ月後に

於ける減量は表の如くである、鹽酸に對しては C₅N₁₀ よりもこれに 0.5% Mo を加へた C₅N₁₀M₅ が良好である、然し Mo 1% を加へた C₅N₁₀M₁ は再び悪くなつてゐる、又 C₅N₁₀M₅ は W を少量加へると稍少し改良される、尚ほこの試料の Ni を増し Cu を少くした C₃N₁₅M₅W₅ は更に優良である、これ等の結果は 24hrs に於ける試験と全くよく一致してゐる、これ等と同時に試験した青銅は C₅N₁₀M₅W₅ 或は C₃N₁₅M₅W₅ 等の約 5 倍、モネルメタルは略同程度、18-8 は約 10 倍の減量を與へてゐる。寫眞 No. 24 は C₅N₁₀M₅ の組織を示す。C₅N₁₀M₅W₅ も同じ組織を有する。一方硫酸に對しては C₅N₁₅ に Mo を加へると 24 時間の試験に於けると同様腐蝕量を増し、Mo 3% で再び始めと同程度になる、但しこの場合 Mo 2% 以下のものは表面に沈澱銅を生ずるが Mo 3% のものは1ヶ月後に於ても少しも光澤を失はない。次にこれを青銅、モネルメタルに比べると稍劣る様であるが 18-8 に比べて遙かに優れてゐる、寫眞 No. 25 は C₅N₁₅M₃ の顯微鏡組織である。

第 13 表 27°C(平均)、31日

成分 番號	成分					10% HCl gr/cm ²
	C	Cu	Ni	Mo	W	
C ₅ N ₁₀	0.2	5.0	10.0	—	—	0.528
C ₅ N ₁₀ M ₅	"	"	"	0.5	—	0.393
C ₅ N ₁₀ M ₁	"	"	"	1.0	—	0.518
C ₅ H ₁₀ M ₅ W ₅	"	"	"	0.5	0.5	0.367
C ₅ H ₁₅ M ₅ W ₅	"	3.0	15.0	0.5	0.5	0.324
青銅	Sn	88	—	—	—	1.550
モネルメタル	Cr	30	70	—	—	0.381
18-8	Cr	18	8	—	—	0.369

第 14 表 26°C(平均)、31日

成分 番號	成分					10% H ₂ SO ₄ gr/cm ²
	C	Cu	Ni	Mo	W	
C ₅ N ₁₅	0.2	5.0	15.0	—	—	0.240
C ₅ N ₁₅ M _{2.5}	"	"	"	2.5	—	0.377
C ₅ N ₁₅ M ₁	"	"	"	1.0	—	0.882
C ₅ N ₁₅ M ₂	"	"	"	2.0	—	0.477
C ₅ N ₁₅ M ₃	"	"	"	3.0	—	0.250
C ₅ N ₁₅ M ₅	"	"	"	5.0	—	0.765
青銅	Sn	88	—	—	—	0.126
モネルメタル	Cr	30	70	—	—	0.078
18-8	Cr	18	8	—	—	0.286

第 2 部、強酸に耐ふべきものゝ探究

I. 總 說

第 1 部の實驗の結果得られた、その成分は比較的簡單で耐酸度高い C₅N₁₅ (但し無炭素) を土臺とし、これに色々な成分を添加して腐蝕試験を行つた。試料は炭素を含まざるものを用ひ、電解鐵を主體として、これに上記の諸材料を用ひて夫々の元素を添加して調製した。腐蝕劑は鹽酸は比重 1.20 の濃鹽酸 (室溫) を硫酸は 80°—90°C の 20、30、40、50% を用ひて豫め 2、3 の試料に就いて腐蝕試験を行ひ、腐蝕力最大であつた 30% 硫酸

を擇んだ、腐蝕期間は矢張 24 時間とした。

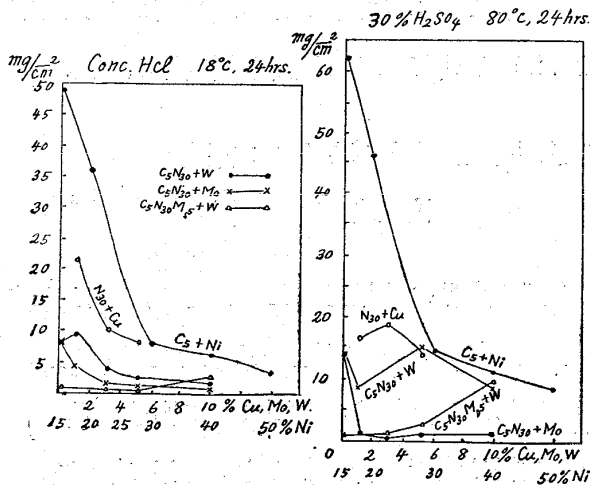
II. 各種元素の影響

上記の如く無炭素の C_5N_{15} を土臺とし、これに色々な元素を加へて見たのである、腐蝕試験の結果は第 15 表及び第 18、19 圖に示す。

成分 番號	第 15 表				24hrs		組織
	Cu	Ni	Mo	W	ConC. HCl 18°C	30% H ₂ SO ₄ 80°C	
					gr/cm ²	gr/cm ²	
C_5N_{15}	5.0	15.0			.0493	.0622	M
C_5N_{20}	"	20.0			.0364	.0458	M
C_5N_{30}	"	30.0			.0086	.0141	M+A
C_5N_{40}	"	40.0			.0060	.0128	M+A
C_5N_{50}	"	50.0			.0031	.0078	M+A
C_3N_{30}	3.0	30.0			.0100	.0197	M+A
C_1N_{30}	1.0	30.0			.0212	.0164	M+A
$C_5N_{30}M_1$	5.0	"	1.0		.0046	.0009	A
$C_5N_{30}M_3$	"	"	3.0		.0014	.0002	"
$C_5N_{30}M_5$	"	"	5.0		.0012	.0005	"
$C_5N_{30}M_{10}$	"	"	10.0		.0009	.0006	"
$C_5N_{30}W_1$	5.0	"		1.0	.0089	.0079	"
$C_5N_{30}W_3$	"	"		3.0	.0039	—	"
$C_5N_{30}W_5$	"	"		5.0	.0027	.0152	"
$C_5N_{30}W_{10}$	"	"		10.0	.0011	.0033	"
$C_5N_{30}M_5W_3$	5.0	"	5.0	3.0	.0008	.0011	"
$C_5N_{30}M_5W_5$	"	"	5.0	5.0	.0005	.0030	"
$C_5N_{30}M_5W_{10}$	"	"	"	10.0	.0021	.0096	"

第 18 圖

第 19 圖



Ni の影響 C_5N_{15} は 10% の酸では 24 時間位で殆んど減量が無い位であるが、この濃厚な酸の中では可成り劇しく溶解する、依つて Ni の量を更に増加して 20、30、40、50% として試験を行つて見ると表及圖に示す様に濃鹽酸、熱硫酸の何

れに對しても Ni 30%迄急に耐酸度を増すが、それ以上 Ni 添加の効果は少い、故にこの C_5N_{30} なる成分のものを基とし、これに他の元素を加へて見ることとした。顯微鏡組織に於ても No. 26、27 に見る様に C_5N_{20} は A+M であるが、 C_5N_{30} は A 組織(オーステナイト)を有する。

Cu の影響 Cu は 5% 以上添加することは鐵—銅の平衡状態圖より推して好ましからぬことであるからこれを措き Cu を 5% 以下に減じた場合の影響を試験した、それに依ると濃鹽酸の場合には Cu 1% まで減じても餘り變化が無い。然し熱硫酸では 1% より 5% まで Cu を増すと共に次第に溶解し難くなる。

Mo の影響 前項に於て濃鹽酸に對して Cu を少くしても大きな影響は無いとは云へ矢張多少耐酸度も減ずる。又硫酸に對しては勿論 Cu の多いものの方が良好であるから、この C_5N_{30} に Mo を添加して見ることとする。この結果は濃鹽酸の場合には 3% 附近まで急に耐酸度を増し、それ以上は割合に影響が小さい、熱硫酸の方は 1% で既に可成り耐酸性を帯び、3% を最底として稍耐酸度を減ずる傾向がある。

W の影響 C_5N_{30} に W を添加した濃鹽酸中では 3% 附近まで急に耐酸度を増し、その先の變化は徐々である、一方硫酸中では多少不規則の結果を得たが餘り効果が無い様である。

Mo-W の影響 $C_5N_{30}M_5$ に W を色々に添加した、前項に於て熱硫酸に對し W の添加は好結果を與へなかつたがこの場合にも矢張り腐蝕減量を増す一方である。濃鹽酸中に於ては W 5% まで耐酸度を増すが、それ以上は減ずる傾きがある。

以上の結果を總合するに第 1 部に於けると同

様、24hrs の減量 0.0025gr、以下のものは濃鹽酸に對しては C_5N_{30} に 3% 以上 Mo を加へたもの、 $C_5N_{30}W_{10}$ 、 $C_5N_{30}M_5$ に 10% 以下の W を加へたもの等である。その内 $C_5N_{30}M_5W_5$ が最低點を示してゐる。又熱硫酸に對しては C_5N_{30} に 1% 以上の Mo を加へたもので、その内 $C_5N_{30}M$ が最も秀れてゐる。

III. 長期間腐蝕試験

以上の實驗に於て優秀な結果を示した合金數種とモネルメタル、ニクローム、18-8 等の耐酸合金とを稍長期間に亘つて比較試験を行つた。第 16 表は濃鹽酸中に 30 日間浸漬した後の減量で $C_5N_{30}M_5W_5$ は從來の耐酸合金に比して遙かに耐酸度が高いことを示してゐる。寫眞 No. 28 はこの合金の組織を示す。又第 17 表は 30%、80°C の硫酸中に 10 日間浸漬した結果で前項の 24hrs の試験と同様 C_5N_{30} に Mo を添加したものの内、 Mo 3% のものが最も良好であることを示してゐる。このものは從來の耐酸材料中最も秀れてゐるモネルメタルに比してその減量が約 1/3 である。

第 16 表 18°C、(平均)30 日

成分 番號	Cu	Ni	Mo	W	Con HCl
	%	%	%	%	gr/cm ₂
$C_5N_{30}M_5W_5$	5.0	30.0	5.0	5.0	.0051
モネルメタル	3.0	70			.0980
ニクローム	Cr	80			.1150
18-8	18	8			3hrs .1327

第 17 表 80°C、10 日

成分 番號	Cu	Ni	Mo	Cr	30% H ₂ SO ₄
	%	%	%		gr/cm ²
$C_5N_{30}M_1$	5.0	30.0	1.0		.0121
$C_5N_{30}M_3$	"	"	3.0		.0087
$C_5N_{30}M_5$	"	"	5.0		.0102
$C_5N_{30}M_{10}$	"	"	10.0		.0105
モネルメタル	30	70			.0261
ニクローム		80		20	.1683
18-8		8		18	3hrs .1975

18-8 の合金は劇しく溶解され僅か 3 時間で引き上げた。寫眞 No. 29 は $C_5N_{30}M_3$ の組織である。

總 括

鹽酸、硫酸の如き酸化能なき酸に耐ふべき合金鋼を探求するの目的を以て容易に得らるべき金屬元素にして鐵鋼に添加して之等の酸に對し抵抗を増さしむる傾向ある元素として Cu 、 Ni 、 Mo 、 W を擇び之等の元素を夫々單獨に、又は二つ宛、三つ宛或は四つ宛組合せて低炭素鋼に加へて、その影響を試験した。腐蝕液は先づ稍稀弱な場合として 10% 鹽酸、硫酸を用ひて一通り實驗を行ひ、その結果を基礎とし更に強烈な場合として濃鹽酸、30% の熱硫酸を用ひて之に耐ふべきものを探求した。本實驗の結果は次の如くである。

1) 10% の酸に對して試験結果は單獨に添加した場合 Cu の影響最も著しく、これに亞いで、 Mo 、 W 等も少量を加へることに依り耐酸度を増す、之等の元素は何れも略 1% 以下で充分效果を示し、それ以上の添加量では小さい。 Ni は 10% 以上加へて始めて微量の Cu と同程度の耐酸度を與へる。

2) 以上の 4 元素を二つ宛組合せて添加した場合は $Ni-Cu$ の組合せに於て非常に耐酸度の高いものが存在することを知つた。その内鹽酸に對しては Cu 5% に Ni 10% 以上加へたもの、10% 硫酸中では Cu 25~3% に Ni 10% 以上、 Cu 5% に Ni 5% 以上加へたものが優良であつた。

その他 $Cu-Mo$ 、 $Cu-W$ 、 $Ni-Mo$ 、 $Ni-W$ 等の組合せに於て 1% 以下の Mo 或は W は鹽酸に對して良好である、然しそれ以上は耐酸度を減する傾きがある、然し硫酸に對しては全く反對に、 Mo 或は W の添加と共に著しく溶け易くなり、その

添加量 2~3% を最高として再び多少耐酸度を増してくる。又 *Mo-W* の場合はこの現象は無い。

3) 斯くの如く組合せの種類に依つて単一元素の影響を加算した様な好結果を得る場合と全然豫想外の悪影響を及ぼす場合のあることを知つた。

4) これ等の腐蝕現象と試料の顯微鏡組織との關係を觀察し組織の變化がこの現象の一原因であることを説明した。

5) 2 元素宛の組合せに於て最も良かつた *Cu-Ni* の組合せに *Mo* を添加した所、鹽酸に對しては矢張少量の添加は好影響を與へ、色々の割合に *Cu*、*Ni* を含ませたものに *Mo* 5% 加へたものは何れも良好で、それ以上は効果が少い、硫酸に對しては *Cu* 約 3% 以上、*Ni* 約 10% 以上を含む試料では *Mo* の悪影響も餘り現はれない、寧ろ *Cu* 5%、*Ni* 15% のものに *Mo* を 2~3% 加へたものは然らざるものに比べて腐蝕減量は同程度であるが長期間後に於ても表面に銅を沈澱せしめない點に於て優れてゐる。

6) *Cu-Ni-Mo* を加へたものに更に *W* を加へて見ると *Cu* 並に *Ni* を相當量含む試料 (*Cu* 3%、*Ni* 15%、*Mo* 5% 或は *Cu* 5%、*Ni* 10%、*Mo* 5% 等) に 1% 以下の *W* を加へたものは更に良好である。

7) 本實驗に依つて得た優良な合金鋼と、青銅、モネルメタル、18-8 の *Cr-Ni* 鋼等とを 1 ヶ月間に亘つて比較試験を行つた結果、非常に良好でその減量はこれ等の在來の耐酸合金に比し數分の

1 乃至 1/10 位であつた。

次に濃鹽酸及び 30% の熱硫酸中での試験の結果は、

- 1) 試料は無炭素のものを用ひ 10% の酸に對して優良であつた *Cu* 5%、*Ni* 15% を土臺とし、これに *Ni* を増加した所 30% まで急に耐酸度を増すがこれ以上は効果が小さい。
- 2) 依つて *Cu* 5%、*Ni* 30% のものに *Mo* 或は *W* を添加して行くと *Mo* は鹽酸に對しては 3% 附近、硫酸では 1% 附近まで大いに好影響を與へ、それ以上は少い、又 *W* は鹽酸に對し 5% 附近まで、急にそれ以上は徐々に耐酸性を増す、然し硫酸に對しては効果が無い様である。
- 3) 次に *Cu* 5%、*Ni* 30%、*Mo* 5% のものに *W* を添加して見ると鹽酸では *W* 5% 附近に最低を示す。硫酸に對しては却つて好ましからぬ結果を示してゐる。
- 4) 以上の試験に於て濃鹽酸に對しては *Cu* 5%、*Ni* 30%、*Mo* 5%、*W* 5% を含むもの、熱硫酸に對しては *Cu* 5%、*Ni* 30%、*Mo* 3% の成分のものが最も減量が少なかつた。そこで之等とモネルメタル、ニクローム、18-8、*Cr-Ni* 鋼とを稍長時間に亘つて比較試験し、前者は之等在來の耐酸合金の何れよりも遙に優れてゐることを示した。

終りに臨み御懇切な御指導を賜つた井口教授に謹んで謝意を表し、又終始熱心に御助力下さつた谷口悟君に感謝する次第である。