

抄

録

6) 鍛錬及び熱処理並に各種仕上法

カドミウム鍍金 (H. Marston, Metal Industry, Oct., 1934)

Cd 鍍金の特徴は (a) 防錆性に富み、(b) 応用容易、(c) 防錆の目的には極少量を鍍金すれば可、(d) 鍍金の色澤は良好で酸化に堪へるところにある。Zn 鍍金との比較の一例を挙げると (1) 食鹽水の噴霧試験に於て Zn は 180 時で破れるが Cd は 300 時を経ても錆を認めず、(2) 露天試験に於ては Zn の約 4 倍の生命を有する。小物の鍍金即ちボルト、ナット、座金、齒車、齒車カバー、電車、汽車、バス、クレーン、ポンプ等の制禦機、穿孔機、抵抗、スターターの鍍金に用ひられる。

鍍金液は次の 2 種ある。

1) 鹽化カドミウム	5oz	2) カドミウム青化加里	12oz
青化ナトリウム	7"	苛性ソーダ	1"
苛性ソーダ	3/4"	糊 精	3/4"
糊 精	3/4"	水	1gall.
水	1gall.		

電圧 6 ボルト、電流密度 12 amp/ft^2 。槽は鍍製にて温度は室温とする。鍍金液は時々分析して正確に保持せねばならないが外に過大電流の場合液面に黒い被ひが出来易いが之は cyanide が高くなつた爲である故に炭酸カドミウムを加へて下げる。此時 anode corrosion を続けるに充分な free cyanide は残して置かねばならぬ。餘り金屬 Cd の量が多いと結晶性の鍍金が出来且分布が悪くなる。苛性ソーダと糊精は良好な鍍金を得るに重要である。

鍍金液の試験法 (1) 金屬 Cd 量の試験としては 50cc のメデュアリンドシリンダー (1"×7") に液を 20cc 取り之に 10cc の硫化ナトリウム液 (比重 1.037 = 5° ポーメ = 7.4° TW) を加へ、水を加へて 50cc とし震盪後 12~24 時間放置する時は硫化 Cd は底に沈降す。前記の寸法のシリンダーを使用すると沈澱の深さの 2cc が槽の液中にある金屬 Cd の 1oz に當る。精密なる方法としては沈澱を濾過乾燥後秤量す。沈澱量 $g \times 6.22 = \text{金屬 Cd oz/gall.}$

(2) free cyanide 量の試験、液を 10cc 取り之を蒸溜水にて 200cc に薄め、沃化加里液 (10%) の 5cc を加ふ。次に硝酸銀液 (8.5%) をビュレットにて振盪し、弱い黄色の混濁の見え初まる迄加ふ。硝酸銀液の容量 $\text{cc} \times \frac{1}{10} = \text{free cyanide oz/gall.}$ (Y)

Bullard-Dunn のスケール除去法 (C. G. Fink & T. H. Wilber, The Iron Age, Oct., 1934) 鋼の表面のスケールを除去する方法は従来機械的或は化學的に實施して居る。本文は電化學的新方法の紹介で特に磨いて防錆鍍金を施すものに應用して興味あるものと思ふ。

其方法は品物を陰極として低い PH 値の酸電解液に漬ける。液には鉛或は錫のイオンの存在する事が必要で之等の金屬が清浄にされた品物の表面に薄く鍍金されるのである。陰極電流密度は前記の金屬即ち Pb 或は Sn の鍍金の場合より極めて大きい。激しく發生する水素がスケールを剝落し其後に鍍金膜が出来る。之等の金屬膜は高い水素過電圧を有する故に電流に對する抵抗を増し自動的に未だスケールの取れぬ部に電流は集中される。金屬膜の爲に結晶間物質を酸に侵される憂はなく従て往々酸洗後に起る脆弱性の心配はな

い。之が本法の特徴である。品物の孔の底、齒車の齒等良くスケールが除去される。電流密度の關係で金屬膜は厚くなる憂はなく除去も簡單である。

次に電解液としては H_2SO_4 47.5%、 HCl 10.3%、 NaCl 22.5% の水溶液を使用する。鹽化物を含む事は鉛陽極を侵し適當の鉛量に保つて役立つ。液温は 150~180° F。陰極電流密度は約 75 amp/ft^2 。所要時間は自動車の bumper で 3~5 分の例あり。Pb の代りに Sn を用ひると表面の瑕を見易くするが Sn は H_2SO_4 に容易に溶ける故之を電極とする時は HCl の要はない。

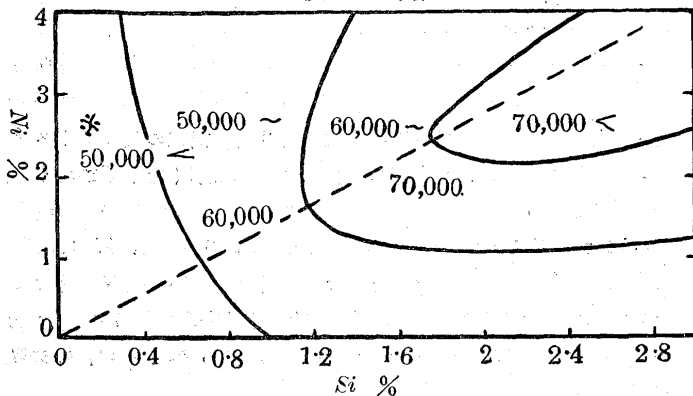
本法實施上の故障は次に述べる鐵イオンである。鐵イオンは作業の進行と共に増加するが、然る時は作用は遅くなると共に必要な保護金屬膜の出来るのが困難になる。膜が迅速に出来ぬと部分腐蝕を來す。實際の場合鐵の濃度が $1 \sim 3 \text{ oz/gal}$ ($75 \sim 225 \text{ g/l}$) となつた時は液の一部か全部を取換へねばならぬ。電解液の生命を長くし作業を安定する研究の結果其の原因は電解液中に鐵が第二鐵イオンとして存在するが爲で之を第一鐵イオンとしておくならば其量が飽和度に達しても作業能率を害する事はない。鉛の極を使用すると表面の鉛の過酸化物が媒介剤として働き第一鐵の酸化を助ける。之を解決するには (a) 第二鐵を可及的迅速に還元する、(b) 鐵の第二鐵に酸化される事を防止するの 2 方法がある。其實行方法として (a) SO_2 ガスを用ひる事を試みたが之は經濟的に成立せず、(b) 電解液を陰極液と陽極液とに多孔性のもので分離する。然し之も實際問題として成立せず、(c) 珪素鐵電極の使用。之で充分目的を達し得た。Duriron として知られて居る珪素鐵合金鑄物の電極を使用する時は電解液中の鐵は殆ど第一鐵の状態に保たれる。之に依て時々液を取換へる必要も解消し連續作業が完全に行はれる。唯水の蒸發消失と酸が硫酸第一鐵として費される故に補充を要する。硫酸第一鐵は濃くなつても能率には差支なく且之を除去するには温度を下げれば結晶して來る。此珪素鐵電極を使用する際の保護鍍金膜を作る金屬としては錫が適當で、錫極の面積は全陽極の 1~2% にてよい。

保護金屬膜の除去は機械的でもよいが NaOH 9%、 Na_3PO_4 30% の電解液を使用して電化學的法に依ると容易に且残す所なく取れる。殊に直接 Ni 鍍金する場合には此法を用う。勿論品物を陽極とする。然し此膜は除く必要のない場合は反て錆止めとなる故に其儘として置く方が色々の場合よい結果となる。 (Y)

7) 鐵及鋼の性質

Ni を含む鑄鐵 (G. Olson, The Iron Age, Oct., 1934) 鑄鐵に Ni を加へる事は第 1 に切削性を良くする。通常 1~2% を加へ時としては 3% 以上を添加する事もある。結果として硬度は上昇するも反て切削性は良くなる。第 2 に抗力を増大する。之は結晶粒を小さくする事にも原因するが、graphite への影響も大なるもので従て含有 Si 量と關聯し Ni-Si 抗力の關係は圖に示す様に變化する。第 3 に Ni の添加に依り鑄鐵の耐磨耗性は増加す。Ni 4~5% を含み更に Cr 1~2% を含有するものが roll, crusher 等激しい磨耗の場所に使用される。元來耐磨耗性は切削性及硬度に重大關係するもので磨耗に對する條件として、a) 一次黒鉛の良く分布せる事、b)

抗張力と Ni, Si の關係
(全炭素 2.75%)



* 單位は lb/in²

必要量の結合炭素を含み地を pearlite 或は sorbite とする事、c) 遊離炭化物及燐化物の存在せぬ事。之等の條件に合致する時は良好なる耐摩耗性を發揮する。鑄鐵に Ni を加へる事は鑄物に硬度の均一性が得られる。此場合 Ni の作用は炭化物を軟化し地を硬化する。Ni を増すと地は躍進的に硬化し組織は pearlite から sorbite に變化し、比重と硬度とが増し耐摩耗性に益々好條件となる。更に此地鐵に硬い安定した炭化物の存在は必要で、此目的から Cr の或量が Ni と共に添加され耐摩耗性を増加する。切削性の良い而も磨耗に強いものとして次の如き成分の鑄鐵が推奨される。

Total C	3.20~3.30%
Combined C	0.50~0.60%
* Si	1.60~2.00%
Mn	0.60~0.70%
P	0.30%以下
S	0.10%以下
Ni	1.00~1.25%
Cr	0.25~0.35%

Ni 0.68%, Cr 0.22% の鑄鐵のシリンダーは硬度に於て普通鑄鐵よりブリネル硬度で 26 大であつたが、其磨耗は僅かに 68% に過ぎなかつた。

耐摩耗性も重大であるが機關部品としての鑄鐵は高温に曝され且内力を受ける機会がある故熱に依る破壊の事も考慮に入れねばならない。之を防止する爲にも前述の様な Ni 及 Cr を含む特殊鑄鐵に依り其目的を達し得た。(Y.)

Cr, Mo, W を含む鑄鐵 (G. Olsen, The Iron Age, Oct., 1934) Cr の影響。Cr を加へると少量でも炭化物を作り硬度は増加するが抗力を與へんとする事は注意を要す。抗張力、曲げ抗力は 0.5% 以下で充分である。Cr を加へると層狀のパーライトを作り勝である故に磨耗に對して望ましいが抗力と靱性を與へる爲には Ni と結合して加へる事が安全で時に Mo 或は Cu 等も用ひられる。熱に曝露されると膨脹に依る破壊所謂 growth を起すが此 growth の原因としては澤山の事が考へられるが顯微鏡でも分析でも明確に得ない。要するに 3 つの原因即ち結晶粒の粗大、大なるグラファイト、含有する瓦斯が考へられる。結晶粒の改善及グラファイトの微細化は Cr を加へて出来るが、含有する瓦斯の問題は解決されぬ。瓦斯としては澤山あるが其内 O₂ が Fe, Si, Mn 等と結合して居るのであらうと考察される。

耐熱鑄鐵とする爲に Cr を加へるのに 2 つの型がある、即ち Cr 0.5~3.0% の低いものと Cr 15% 以上の高いものであつて、要するにフリー、グラファイトの生成を防ぐに充分な Cr が望ましいが、そうすると鑄物は脆くなる故に Cu, Mo, Ni の添加を必要とする。1,400°F 以下の溫度には低 Cr 型でよいが、夫以上の溫度で冷却加

熱を繰返すものには、15% を加ふべきである。抗力に及ぼす Cr の影響としては 0.5% 迄は強めるが、夫以上は反つて弱く且脆いものにする。然し 13% を越えると再び強くなる。3~9% の間は何の利益もない。經驗上 15% 附近が良い。良い耐熱性を與ふるには C は出来るだけ低いものとする。1,400~1,800°F の溫度に耐へるものとしては C 2.5% 以下を適當とする。著者は Cr 8.3%, 13.6% 及鼠銑、白銑の 4 種の耐熱度の試験 (1,800°F) で Cr 13.6% のものが最も良い結果を示した。

Mo の影響、Mo は鋼に加へる場合強く硬くする目的に使用される、而も靱性に當む。鑄鐵に添加する事は極最近の事である、其影響を列擧すれば Mo を加へると、1) 抗力を 20~40%、2) 曲げ抗力 25~40%、3) 疲勞抗力約 25%、4) 衝擊値 50~100%、5) 硬度はブリネル 10~50、6) 磨耗に對する抵抗力等を増加する。特記すべきは抗力と切削性の増加であり、組織の方から記述すれば 1) グラファイトを小さく丸くし均一に分布させる、2) フェライトに溶けて強さを増す、3) 更に複合炭化物の生成に依り之が均齊に分布し強さを増す大きい因となる。耐摩耗性に就ては前述の結晶粒を小にし均齊にする事よりも想起し得る。Mo を加へると chill の深さ及硬度は増し且白、鼠銑の區劃線を餘りに顯著にしない。ブリネル 600 位のものを得る程度に於て若し耐摩耗性を要する時は Mo-Cr を、又衝擊値を重大視する場合は Mo-Ni を添加元素として推奨する。

W の影響。W の少量は緻密の組織を與へ抗張力、曲げ抗力共に増加せしめる。熔解工場、ダイカスティング工場、硝子工場等に於て使用する鑄鐵は普通のものでは耐へない。殊に Al のカスティングに於て甚だしく其原因の一つは熔融 Al の作用に依るものと想像せられる。之は熔融 Al の分子が高温で鐵の結晶に衝突し A₁ から A₂ の状態に變化させられ爲に鐵が分解される。Cr 1~3%, Cu 2%, W 0.25~1% のものが上記の工場に於ける故障を減少せしめるであらう。(Y)

鑄鐵に及ぼす鋼の影響 (E. Sohnchen u. E. Piwowarsky: Giesserei, Okt., 1934) 文獻によれば Cu は鑄鐵の中に 4% 迄入る、又 Cu は炭化物の分解に働くと信ぜられてゐる、然し抗張力に及ぼす影響は未だ確たる説がない。或人々は抗張力を増加すると主張し或る人は抗張力及び屈曲力を減退せしむるといつてゐる、硬度が増加することは多くの研究者の等しく認むるところである、Hurst は 3% Cu まで抗張力に變化がないがそれ以上銅が入ると組織の上で金屬鋼が粒狀に表はれる故に銅は 3% まで鐵中に溶解してゐるといつてゐる。著者は下表の如き坩堝で熔解した試料を用ひて鋼の影響を研べた。

	C	G. C	Si	Mn	P	S	Cu
1	3.06	2.32	2.26	0.72	0.077	0.026	0.56
2	3.04	2.28	2.60	"	"	"	0.91
3	2.96	2.70	2.14	"	"	"	1.57
4	3.04	2.24	2.28	"	"	"	1.92

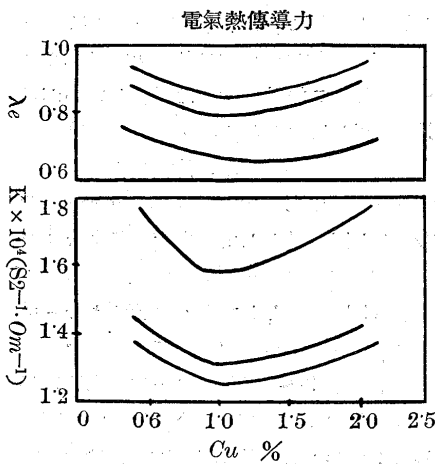
試料は砂型と金型に 30mm 直徑の棒狀に鑄込んだ、一部は基地がフェライトになるまで焼鈍して用ひた。

上表を見るとき銅は何等グラファイトの量に影響を及ぼしてゐない、顯微鏡的にも同様な結果を得た。

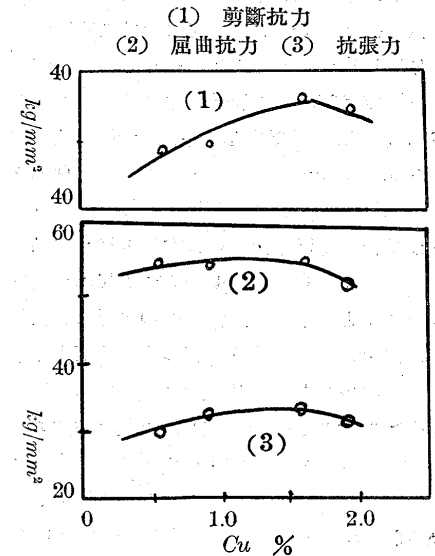
砂型に鑄込んだものは黒鉛が普通の薄片狀のもので金型に鑄込んだものは共晶狀であつた、フェライトの基地になるまで加熱したものは Cu の分離を観察することが出来た、0.56% Cu のものは非常に僅であつたがそれ以上のものは明らかに見られた。この分離銅は

焼鈍しないものにもあるかも知れないが検鏡によつて明らかにすることは頗る困難であつた。

併し物理的諸性質の研究によれば Cu の分離に歸すべき現象を認



めることが出来る、故に Cu が 4% まで固溶するといふ考へは誤りであると言はなければならぬ。抗張力、屈曲抗力、及び剪斷抗力は左圖の如く Cu 1.5% まで増加を示し夫れ以上からは降下するこの抗張力の増加は小さい Cu の分離の結果であらふ、それ以上 Cu が多くなると Cu の分離多くなり従てこれらの凝集を起し粒状が粗大になつて再び抗力の降下をきたす。



次に磨耗試験をした Cu は前述の如く 1.5% まで抗張力を高める、又 P. Kotschke u. E. Piwowarsky は Cu 0.5% まで酸化がへるといつてある故に少くとも 0.5% までは鑄鐵の磨耗は減少することが期待される、回轉式磨耗機で重量の減量は四つの試料とも 0.049/2,000^m で殆ど同値であつた、しかし Cu のない鑄鐵は 0.079/2,000^m で前者が優秀なることを示した、平滑式磨耗機で出来るだけ多くの磨耗損失を與へ速かに同様な試験結果をえんがために鋼鐵板上で磨滅試験をしたところ、Cu は 0.5% 以上あるとき更らに良結果を得ることを明らかにした。滑剤を用いたときは黒鉛組織が大きいとき餘計磨滅するが滑剤のないときは小さいとき磨滅が大きい。

膨脹抗力は O. Bauer が Cu を 0.55% 加へて 23% まで改善したことを報告してゐる著者も改善することを認める、Cu は又 A_1 點を降下させる、之は鑄鐵の熱處理に關係することが大である。

磁性に就ても研究した、頑磁力 (Br) 及び残留磁氣 (Hc) は共に Cu の増加と共に増大する、従つて相乘積 ($Br \times Hc$) も又増大し永久磁石を優秀にす、なほこの相乘積は焼入又は Si を少くするが Si の一部を Cr で置換すれば増加す、焼鈍すると低下する。

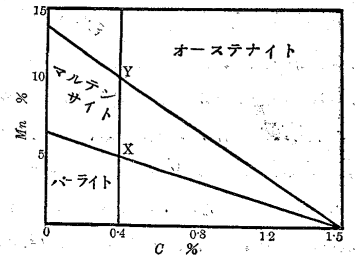
電氣及び熱の傳導率は Cu によつて下降す、しかし Cu が 1% を越すと再び上昇する、この最初の下降は Cu の固溶してゐることによるもので Cu が分離する量が多くなると再び上昇する、故に焼鈍すると傳導率は高上する。

次に耐蝕性を試験した、Cu は 0.4% までの含有で空氣中で凡そ 20~25% 耐蝕性を増大するといはれてゐる、著者はそれ以上 2% まで加へて試験したが最早耐蝕性に變りはなかつた、水、海水、硝酸

等にも同様であつた、醋酸にはひどく侵されるが、Cu の増加は抗力を増すことを明にした。Cu は他元素例へば Ni, Cr 等と合金鐵をつくるとき優秀なる耐蝕性を附與するものとして知られてゐる。

之れを要するに Cu は 0.5~2% で抗張力、磨耗抗力、及び膨脹抗力を大にする、物理的性質に於て Cu はせいぜい 0.5~1% しか鐵中に固溶しない。頑磁力、残留磁氣を高める、熱及び電氣傳導率は 1% まで低くなるがそれ以上銅が増すと再び高くなる耐蝕性は醋酸に對しては効果を示すが他のものには量の影響はあまりない。(鈴木)

特殊鋼に就て [N. L. Deuble, Heat treat, Forging, 20 (1934), 326] Mn 鋼 Mn は各種の鋼に混入して居るが其の含量 1% 以上でなければ合金鋼と考へられない。Mn は固溶體となるが C が存在すると炭化物 Mn_3C を作る。Ac₂ 以上では此等の炭化物は固溶體となり急冷するときを常溫に持ち來たされる。Mn は其の 1% を加へる毎に變態點約 50°F 降下する。又 Ac と Ar との開きも Mn を加へる程大となる。例へば 1% Mn の Mn 鋼を加熱すると Ac₁ は炭素鋼のそれよりも約 50°F 降下し冷却の際は Ar₁ は炭素鋼のそれよりも約 70°F 降下する。0.40% C の炭素鋼に Mn を 4.5% まで加へ徐々に冷却すると組織はパーライト又はソルバイトである。(圖 X 點)。



4.5~10% Mn の間は徐々に冷却してもマルテンサイトであつて非常に硬く且つ脆く利用の途が無い。(圖 X-Y)。Mn 10% 以上では Hadfield マンガン鋼として知られて居るオーステナイト鋼になる。此の鋼は水焼入したとき非常に靱軟であるが常溫加工すると直ぐ硬化する。それ故鑄造するか注意して鍛造するかしなければならない。此の鋼は磨滅され易い處に用ひて有効である。

標準 S. A. E. Mn 鋼は 0.90~1.20% の Mn を含んで居つて炭素鋼より多少物理的性質がよい。然し此の鋼は Mn 1.60~1.90% のものよりも焼が充分入らない。Mn 1.60~1.90% の鋼は S. A. E. 3.100 のものに對等する物理的性質を持つて居る。Mn 含有量を 2% 以上に増しても其の物理的性質はよくなる。

Mn 鋼は一般に組織が粗雑で脆い爲め組織の細い衝擊値の大なるものを作るのに焼入溫度範圍狭く又熱處理の際特別の注意を拂はなければならぬ。若し滲炭するならば滲炭作業に於て粗粒を生ずるから二重の焼入をしなければならぬ。

Ni 鋼 Ni は α 鐵及び γ 鐵と固溶體を作り且つ鐵の存在に於ては炭化物を作らない。Ni 1% を加へる毎に Ac₁ が約 30°F Ar₁ が約 40°F 降下する。此の降下程度は Ni 含有量が増す程増大し遂に Ar₁ が常溫以下に降下する。Ni 鋼の状態圖は Mn 鋼に能く類似して居る。0.4% C の Ni 鋼は Ni 8% までパーライト、Ni 8~22% までマルテンサイト、Ni 22% 以上はオーステナイトである。パーライト Ni 鋼は 0.40~5.25% Ni の範圍が標準で此の種の鋼は弾性限、抗張力、衝擊値共に大で其の大きさは Ni 含有量に比例す。

Cr-Ni 鋼は 0.45~1.75% Cr, 1.00~4.50% Ni の範圍である。Cr 含有量が増すと硬度が増し而も深くまで硬くなる。而して Ni が含まれて居る故衝擊値等は減じない。若し硬度が第一要求ならば S. A. E. 3,200 の如く Cr の含有量を Ni の夫に比して大とすればよい。又靱性、耐衝擊性が最大要求ならば S. A. E. 3,300 が最もよ

い。Ni-Mo 鋼は耐衝撃性が甚だ大で硬度も單なる Ni 鋼よりも多少高い。

Ni 鋼は組織細く従て焼入温度の範囲も廣いので滲炭の場合でも結晶粒が成長し過ぎるといふ事がない。故に Ni 鋼の滲炭は一回の焼入で充分である。但し Ni 鋼は C 鋼や Mn 鋼の如く急速に滲炭しない。Ni 鋼は變態點が低い爲め焼入温度が低くてよいので焼入した際熱歪を生じない。

Cr 鋼 Cr は α 鐵及び γ 鐵と固溶體を作るが C との親和力が Fe との夫よりも大なので C が存在すると炭化物を作る。一般に Cr を含むと Ar₁, Ar₂ が上昇するが或組織の Cr 鋼は其の加熱温度が高ければ著しく變態點が低下する。例へば

最高加熱温度 (°F)	1,535	1,875	2,280
Ar ₁ (°F)	1,320	1,265	1,180

而して變態點の著しく降下したものは大なる硬度を有す。故に加熱温度が高い程變態點が低下する故臨界冷却速度 (硬度の急に増加する處の冷却速度) が遅くてよい譯である。

Cr 含有量が増すと弾性限、抗張力を増し焼も深くまで入り硬度も増すが衝撃値は低い。

Cr 鋼は Ni 鋼の如く焼入温度の範囲が大でない。滲炭硬化すると膚は非常に硬くなるが滲炭作業の際結晶粒が生長し其の爲め強靱なるコアを得る爲めに二重の焼入をしなければならぬ。

標準 S. A. E. 鋼では Cr 含有量 0.45~1.75% であつて此の範囲では耐衝撃性、靱性を犠牲にする事なしに硬度を増加す。若し更に硬度の高いものを求める時は其の炭素量を増せばよい。

1% C, 1.25% Cr の Cr 鋼はボールベアリングに廣く用ひられる。

Cr 鋼に其の組織を緻密にする爲めに V を加へると焼入温度の範囲が廣くなり衝撃値も増す。Mo も Cr 鋼に加へると其の靱性、耐衝撃性を増す。

Mo 鋼 Mo 鋼を造る際 Mo はモリブデン酸カルジウム又はフェロモリブデンとして加へる。Mo は Fe と固溶體を作り又 Cr と同様炭化物を作る。

Mo 鋼の場合も Cr の鋼の場合の如く焼入温度が高い程變態點が低下する。Mo を加へると靱性を失ふ事なしに硬度、抗張力、衝撃値を増す。一般に Mo 鋼の焼入温度は Mo を含まないものと同じであり焼入温度は高いのが普通である。

S. A. E. 鋼では Mo 含有量 0.15~0.30% である。値段の関係上少量加へるのであるが銻鋼に入れても酸化損失少く硬度を非常に増すと言はれて居る。

Mo 単味で加へられる場合は少く、Cr-Mo 鋼又は Cr-Ni-Mo 鋼として多く用ひられる。

V 鋼 V は強力な脱酸劑であつてフェロバナヂウムとして銻鋼中に入れる。

強い脱酸劑であるが又一方 C, N との親和力大である。V は變態點には影響を與へないが Cr-V 鋼の場合は多少上昇する。V は總ての割合で鐵と固溶體を作り其の液相線と固相線とは極小點を有する。V 單味の鋼では其の含有量 0.7% までは抗張力を増すが其れ以上では如何に焼入焼戻をするも抗張力を減ずる。V は Segregation を妨げ組織を緻密にする故、V 鋼の焼入温度範囲は大で従て滲炭鋼に適する譯である。

V 單味で加へられる場合は Mo 鋼と同様に少く最近僅か高圧容器に用ひられるだけで一般には Cr 鋼に加へて Cr-V 鋼として用ひ

る。S. A. E. 鋼 6,100 も Cr-V 鋼である。

W 鋼 W はフェロタングステンとして加へる。W 鋼の變態點は鋼中の W 及び C の量に依て變るのみならず加熱温度に依ても變化する。此の點 Cr 鋼と類似して居る。C が存在すると Fe と W との複炭化物を作る、此の複炭化物については種々の議論がある。1% 位までは W を加へても大して機械的性質は變化しないが 1% 以上になると靱性は減ずるが硬度は大となる。

W 鋼では C 及び W の量、加熱温度、冷却速度に依て

1. パーライト、ソルバイトを生ず。
2. 炭化物が α 鐵に溶解し固溶體として存在す、即ちマルテンサイトを生ず。
3. 炭化物が γ 鐵に溶解し固溶體として存在す、即ちオーステナイトを生ず。

標準 S. A. E. 高速度鋼は W を 12~18% 含んで居る。W の量が此れ位で C の量が大概 0.60% 位ならば上述の 2 の組織で抗張力大であるが靱性が少である。此の種の W 鋼の特徴は適當に焼入すると高温に於て非常に硬く従て優秀なる工具鋼として用ひられる。又此の種の W 鋼は質が緻密で焼入温度も高い。

W 1.75%, Cr 0.75% を含んだものは磁石鋼として用ひられる。磁石鋼ではオーステナイト又は地鐵を少しも含まない質の緻密なマルテンサイトが理想的である。

Si 鋼 Si は殆ど各種の鹽基性鋼に脱酸の目的でフェロシリコンとして加へる。Si は鋼の變態點に影響を與へ Si 含有量が増す程 Ar₂, Ar₁ が上昇し 1.50% Si では Ar₂ が消失し 4.0~5.0% Si では Ar₁ が消失する。Ar₂ は Si を増すと降下する。低炭素の Si 鋼では Si を 1% 加える毎に Ar₁ は約 50°F 上昇するが其の含有量 5% に到ると矢張消失する。

Si は Fe と數種の化合物を作り其等を考慮に入れると状態圖は非常に複雑になる。

Si を加へると鋼の弾性限を増すので工業上 2% Si, 0.5% C の鋼はスプリングとして用ひられる。

Si 鋼は一般に組織が粗雑で脱炭し易いから鍛錬する際は熱し過ぎないやうに又高温に長い間保持し過ぎないやうに注意しなければならぬ。Si は電氣抵抗、磁氣感應度を増し残留磁氣、抗磁力及び履歴損失を減ずるので Si 鋼の最も大きな用途は dynamo sheet, 及び變壓器の core plate である。又 Si は鋼の變態點を上昇する爲め 0.50~4.0% Si の Si 鋼は耐熱鋼として用ひられる。

耐銻鋼 耐銻鋼の銻びない性質は色々の要素-Cr 含有量、C 含有量、熱處理、表面狀況一に依るのであるが第一に考へられる事は Fe と固溶體として存在する Cr の量である。C は Cr と容易に結合して鐵クロムの複炭化物を作り固溶體として存在する Cr の量を減じ従て此の固溶體に歸因する耐銻性が低下する。故に Cr, C の含有量に依て其の耐銻性は相當變化する譯である。

今日耐銻鋼と稱せられものは大體 11.0~14.0% Cr, 0.30% C のものである。此の種の耐銻鋼は焼入焼戻温度に充分注意し其の表面も又充分仕上げなければならぬ。焼入したものは大體ブリネル硬度 500 位ある。

11.0~14.0% Cr, C 0.12% 以下のものは所謂耐銻鐵の一種である。此の種のもは耐銻鋼の様には硬化しないが熱處理せずして耐銻鋼と同程度の耐銻性がある。Cr 14% 以上、C 0.12% 以下のものは前述の耐銻鐵よりも耐銻性を増すが硬度はより以上低下する。Cr 17.0~19.0%, C 0.12% 以下のものは殆んど熱處理の効果がない。Cr 含有

量が多くなれば多くなる程 HNO_3 に對する耐蝕性を増すが HCl に對する耐蝕性は減ずる。耐蝕鋼は電氣熔接、アセチレン熔接が出来るけれども自硬性を有する故又結晶粒が成長する故熱處理に依てそれを除かなければならない。

17.0~19.0% の耐蝕鐵に 8% 以上の Ni を加へると組織に變化を來たしオーステナイト組織になる。此の合金は非磁性體で又焼入しても硬化しない。唯だ低温加工すると抗張力、硬度等を増加す。此の $Cr-Ni$ 耐蝕鐵は普通の耐蝕鐵に比べて Ni を含有して居る故彈性限を減じ靱性、耐衝擊性を増す。又 Ni を含む故高温に於ける抗張力を増加す。 $Cr-Ni$ 耐蝕鐵も銲接出来而も銲接後熱處理を必要としない場合もある。

耐蝕鐵は酸化され難い故耐熱鋼としても利用の途がある。17.0~19.0% Cr の耐蝕鐵は 1,500°F 以下の常用に適し $Cr-Ni$ 耐蝕鐵は 1,650°F 以下の常用に適して居る。 $Cr-Ni$ 耐蝕鐵に數 % の Si を加へると一層酸化され難くなる。 Cr 22% 以上になると Ni , Si の有無に關せず 2,100°F まで使用出来る。高 $Ni-Cr$ 合金 (35% Ni , 15% Cr 及び 65% Ni , 15% Cr) はより以上の高温で使用出来此の種のものは上述の Cr 22% のものよりも常温に於て靱である。

(高塚)

9) 化學分析

W の容量分析に關する考察 [M. Leslie Holt, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 6, (1934), 476] 酸化還元法に依る W の容量分析は一般に満足なる結果を與へないと考へられて居るが, Dotreppe [Chimie & Industrie, Special No. 173-8 March, 1931] の提出した方法——タングステン酸アルカリを CO_2 瓦斯の雰囲気中にて Zn と conc. HCl にて還元し即ち WO_3 を W_4O_{11} に還元し次で鐵明礬にて酸化し生じた第一鐵イオンを $KMnO_4$ にて滴定する方法は著者に興味を與へたので此の研究を行つた。第 1 表は著者が Dotreppe の方法を忠實に遂行した實驗結果である。

第 1 表

試料	實驗回数	W の回収率の變動	回収率の平均
$K_2WO_4 + KCl$	17	65~94%	85%
K_2WO_4	6	74~94	84
Na_2WO_4	16	79~98	93

結果の悪いのは WO_3 の還元の困難なる事、及び $KMnO_4$ にて滴定する際終止點の明瞭ならざるによる事は明かである。此の終止點の明瞭ならざるのは滴定前溶液を稀釋した時に現はれる青黄色毛狀の H_2WO_4 の爲である。著者の研究に依ると少量の H_3PO_4 を加へデフェニールアミンスルホン酸を指示薬として $K_2Cr_2O_7$ にて滴定すると明瞭なる結果を與へる。即ち H_3PO_4 は H_2WO_4 の生成を妨げるのである。然し此の修正した方法にて實驗しても矢張還元が不十分な爲め第 2 表の如く結果が悪い。

第 2 表

試料	實驗回数	W の回収率の變動	回収率の平均
$K_2WO_4 + KCl$	12	71~97%	86%
K_2WO_4	6	88~98	93
Na_2WO_4	12	75~90	80

此の研究の結果 WO_3 を常に同一程度に還元する事が不可能なる故 W の容量分析は満足なる結果を與へないといふ事が分る。

(高塚)

Co 及び Ni の容量分析 [J. T. Dobbins and J. P. Sanders, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 6 (1934), 459] ピリジンとチオシアン酸イオンと數種の金屬イオン (Co , Cu , Cd , Mn , Ni , Zn) とが反

應して $M(Py)_4(CNS)_2$ なる一般式にて表はされる錯鹽を生ずる反應は Spacu が發表した定量分析の基本である。此の方法は此等の金屬が共存した場合の一つを定量する事不可能である。Spacu の方法は凡て重量分析であるが、著者等は此の反應の機構は又直接容量分析に役立つと考へ、又現在 Co , Ni の理想的な容量分析方法が無いので此の實驗に着手した。

溶液 標準チオシアン酸アンモニウム溶液。約 0.1 N の溶液を作り標準硝酸銀溶液にて其の力價を定む。

標準硝酸銀溶液。約 0.1 N 溶液を作り標準鹽化ナトリウム溶液にて其の力價を定む。

指示薬。鐵明礬 10g を水 80cc, 6 N HNO_3 20cc の混合溶液に溶解す。

操作 試料 Co 0.05~0.1g を水 150cc に溶解し 250cc のメスフラスコに注加す。溶液をリトマスに對して中性になるまで HNO_3 にて中和す。ピリジン 3cc を加へ次で標準チオシアン酸アンモニウム溶液を過剰に注加す。然る時 Co は淡紅色の $Co(Py)_4(CNS)_2$ として沈澱す。此の沈澱は容易に沈降し、又濾過も容易である。溶液を標線まで稀釋し充分に混和す。溶液を乾燥濾紙にて濾過し初めの 5~6cc は棄てる。濾液 50cc をビーカーに注加し 100cc に稀釋し conc. HNO_3 1cc を加へ過剰の標準硝酸銀溶液を加へ、それに指示薬を 5cc 加へ常法の如く標準チオシアン酸アンモニウム溶液にて滴定す。此の際溶液中に存在する沈澱による誤差は考慮に及ばない。

計算は次式による

$$g = [(cc \text{ of } NH_4CNS \times N) - 5(cc \text{ of } AgNO_3 \times N)] 0.02947$$

此の方法の精密度を檢する爲め $CoSO_4$ の三つの溶液を作り其の 25cc づつを上記の容量法並に Brophy の電解法で實驗した。其の結果を第 1 表に示す。

第 1 表

溶液 1 g	溶液 2 g	溶液 3 g	溶液 1 g	溶液 2 g	溶液 3 g
0.1328	0.1059	0.1596	0.1326	0.1063	0.1593
0.1330	0.1062	0.1598	0.1330	0.1058	0.1594
0.1326	0.1057	0.1594	平均 0.1328	0.1059	0.1595
0.1329	0.1056	0.1595	電 解 法		
			平均 0.1329	0.1060	0.1596

同一の方法を Ni の定量に適用する事が出来るので第 2 表に此の容量法による實驗値と從來のデメチールグリオキシム法による實驗値とを比較した。

第 2 表

溶液 1 g	溶液 2 g	溶液 1 g	溶液 2 g
0.0128	0.0505	0.0127	0.0503
0.0125	0.0507	0.0126	0.0504
0.0126	0.0510	平均 0.0126	0.05065
0.0123	0.0510	デメチールグリオキシム法	
		平均 0.0125	0.0506

又此の容量分析法とデメチールグリオキシム法とを併用して同一

第 3 表

容量法		容量法	
Co	Ni	Co	Ni
添加	實驗値	添加	實驗値
g	g	g	g
0.0535	0.0532	0.0255	0.0254
	0.0536		0.0251
	0.0538		0.0258
	0.0539		0.0250
	0.0540		0.0248
平均	0.0537	平均	0.0252

溶液中の Co と Ni を定量する事が出来る。即ち Co , Ni を上述の錯鹽として沈澱せしめ、又 Ni はデメチールグリオキシムで定量し、其の差で Co を算出する。此の方法の精密度を檢する爲め $CoSO_4$, $NiSO_4$ の標準溶液の一定量づ

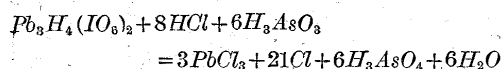
を混合しそれを二等分し、一つは上述の容量法により Ni, Co を定量し一つはデメチルグリオキシム法により Ni を定量し其の差より Co を算出した。其の結果を第 3 表に示す。

此の容量法は非常に迅速であり且つ Spacu の Ni 定量法の如く高價な装置を必要としない。(高塚)

鉛を過沃素酸鹽として定量する方法 [Hobart H. Willard and J. J. Thompson, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 6 (1934), 425] Pb は 0.025N HNO_3 溶液から $NaIO_4$ を加へて $Pb_3H_4(IO_6)_2$ として沈澱せしめて $Ni, Cu, Zn, Cd, Al, Ca, Mg$ から分離定量する事が出来る。其の沈澱は直接乾燥秤量する事も出来或は又沈澱も過剰の亜硫酸を含む conc. HCl に溶解しついで過剰の亜硫酸をクロロホルムを指示薬として標準沃素酸加里溶液にて滴定する事も出来る。

A. 重量法 試料を HNO_3 に溶解し蒸發乾涸す。これを 0.025N HNO_3 200cc に溶解し加熱し 100°C に於て $NaIO_4$ 2g を 50cc の水に溶解せるものを徐々に加へ Pb を $Pb_3H_4(IO_6)_2$ として沈澱せしめる。 Pb が微量なる場合には $NaIO_4$ 溶液 1cc を加へるも沈澱を生じない。かゝる場合は HNO_3 の濃度を 0.006N まで減ずる必要がある。然らざれば生ずる沈澱は理論的のものでない。 $NaIO_4$ を加へ終つたならば生じた鉛鹽の沈澱が過飽和になるを防ぐ爲め溶液を氷水にて冷却し其の冷溶液を 30 分攪拌す。次に沈澱をグーチ氏坩堝にて濾過し氷水にて洗滌し 110°C にて 2 時間乾燥す。其を $Pb_3H_4(IO_6)_2$ として秤量す。

B. 容量法 反應は次式にて表はさる。



生じた I_2 は過剰に存在する亜硫酸を酸化し尙ほ過剰の亜硫酸はクロロホルムを指示薬として沃素酸加里溶液にて滴定す。

操作としては $Pb_3H_4(IO_6)_2$ の沈澱を生ぜしめるまでは重量法と同一である。此の沈澱を底に圓形の濾紙をあてたグーチ氏坩堝にて濾過し完全に洗滌し 150cc の三角フラスコに移す。これに過剰の標準亜硫酸溶液を加へついで conc. HCl を徐々に冷溶液に加へ沈澱が全部溶解するまで充分攪拌する。次に溶液を 0.1 規定沃素酸加里溶液にて滴定し溶液の色が稍褐色になつたならばクロロホルムを指示薬として加へ滴定を續行完了す。

次に Pb と他の金屬との分離は他の金屬も又弱酸性に於て不溶解性の過沃素酸鹽を生ずる故上述の如き酸の濃度なる事を必要とする。次表に Pb を他の金屬より $Pb_3H_4(IO_6)_2$ として分離した結果を示す(容量法による)。

鉛・採取量	鉛・實驗値	誤差	他の金屬・添加量
g	g	mg	g
0.6771	0.6778	+0.7	0.4 Ni
0.5643	0.5709	+6.6	0.26Cu*
0.5163	0.5160	-0.3	0.05Cu
0.5375	0.5374	-0.1	0.21Al
0.5161	0.5163	+0.2	0.22Zn
0.5944	0.5971	+2.7	0.37Cd*
0.5570	0.5575	+0.5	0.07Cd
0.5438	0.5440	+0.2	0.2 Ca
0.5567	0.5563	-0.4	0.2 Mg

* 再沈澱にて満足なる結果を得。

(高塚)

白色合金中の微量のアンチモンの定量 [C. W. Anderson, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 6 (1934) 456] 著者は Rowell の方法 [J. Soc. Chem. Ind., 25, 1181 (1906)] を修正した。30 目の篩を通した細粉試料約 1.5g を時計皿にて覆はれたる 300cc のビー

カーに入れ conc. HCl 15cc と臭素飽和鹽酸溶液(純臭素 12cc と conc. HCl 100cc を栓付硝子瓶に入れ充分振盪して作る) 5cc を加へる。然る時鐵は完全に溶解する。溶液中に遊離臭素の黄色が見えなくなつたならば其の都度臭素水を加へる。而して完全に溶解したならば溶液を蒸發して 10cc 以下となし無水亜硫酸書達 0.5g を加へついで conc. HCl 10cc を加へる。再び 10cc 以下に濃縮し不純物として存在する As を驅除する。conc. HCl 20cc と水 40cc を加へ SO_2 瓦斯を完全に追出す爲め空氣を溶液中に通じ乍ら 1 分間煮沸する。此の煮沸は 1 分以上の必要はない。著者は 0.5~0.75 分の煮沸にて好結果を得た。溶液に水 60cc を加へ 60°C に加熱しメチルオレンジを指示薬として標準臭素酸加里溶液(製法を下記す)にて常法の如く滴定す。補正值としてビュレットの最後の読みより 0.15cc を引く。 Cu の存在は此の方法に妨害を與へる。 Fe が存在した場合は H_3PO_4 (比重 1.37) 15~20cc を加へると第二鐵イオンは鉛イオンを形作り此が conc. HCl 溶液中にて還元劑 Na_2SO_3 に対して非常に安定なる故 Fe の 25~50% 位の存在は妨害しない。

標準 0.0125 規定臭素酸加里溶液

標準アンチモンの細粉 0.02~0.03g (臭素酸加里溶液 30~40cc に相當) を 50cc のエルレンマイヤーフラスコに入れ conc. H_2SO_4 4cc を加へ完全に溶解するまで小さな焔にて徐々に加熱し溶解したならば酸化を防ぐ爲め直ちに焔より取去る。冷却後 200cc のエルレンマイヤーフラスコに注加し水及び conc. HCl 20cc を加へて液量を 60~70cc とす。溶液を 70°C に加熱し指示薬メチルオレンジ 1 滴を加へ臭素酸加里溶液にて淡紅色の消えるまで滴定する。而して補正值としてビュレットの最後の読みより 0.25cc を引く。

(高塚)

鐵中のアンチモンの定量 [Clifford L. Barber, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 6 (1934), 443] 著者は種々の方法により鐵中の微量の Sb を定量したが何れも満足なる結果を與へるものなく次の方法を創案した。先づ下記の如く Sb の存否を定性す。細粉試料 1g を時計皿にて覆ひせる 250cc のビーカーに入れ conc. HCl 50cc を加へ徐々に煮沸す。此の際直ちに試料が酸に依て侵され細い泡を生じて分解するのが見えるならば Sb が存在する。又 10 分間煮沸しても侵される様子なく試料が一ヶ所に集合して居るやうならば Sb は存在しない。鐵中に 0.01% の Sb が存在すると上述の區別が明かに分る。

Sb の存在が明かとなつたならば細粉試料 2g を覆ひせる抽出フラスコに入れ conc. H_2SO_4 12cc を加へ石棉の hot plate 上にて加熱し完全に分解する。此の際 Pb は $PbSO_4$ として沈澱する。分解後時々攪拌し乍ら數分間徐々に煮沸する。冷却後注意して水 15cc を加へついで HCl 15cc を加へ 10 分間煮沸して As を驅除する。次に溶液を煮沸しつゝ水 50cc HCl 15cc を加へ尙ほ數分間煮沸す。フラスコを流水にて完全に冷却しブヒネル濾斗 No. 3 を用ひて吸引濾過す。2~3 回 H_2O_2 (1:10) にて洗滌す。濾液をビーカーに注加しそれに約 10°C に冷却せる水を加へて 400cc に稀釋す。それを約 15°C に於て 0.05N $KMnO_4$ 溶液にて滴定す。濾過滴定は出来るだけ敏速にしなければ尙ほ $PbSO_4$ が沈澱する恐れがある。空實驗の結果より滴定の際ビュレットの最後の読みより 0.20cc を差引く。

$KMnO_4$ 溶液使用量 (cc) \times $KMnO_4$ 溶液の規定度 $\times 3.04 = \%Sb$

[註] 上記の抽出フラスコとはエルレンマイヤー型の特別なもので高さ 16cm, 底徑 7cm のものである。かゝるフラスコを用ふる多量の試料を比較的少量の試薬にて處理する事が出来る。(高塚)