

B. 実験 4. 上述実験における 600° の焼鈍条件の差を明らかにするため、試料 4-M6, 6-M3 及び 7-M6 (Table 4) の三種類について夫々 750° 及び 900° 焼鈍にて 600°C のクリープ伸速度を求めた。Fig. 5 はその結果を示すもので、何れもこの温度では 750° 焼鈍より 900° 焼鈍がクリープ抵抗が大であることを示している。

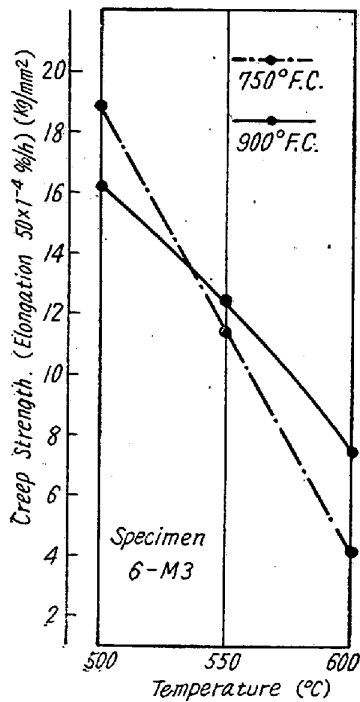


Fig. 4. Relationship between temperature and creep strength of the specimen 6-M3.

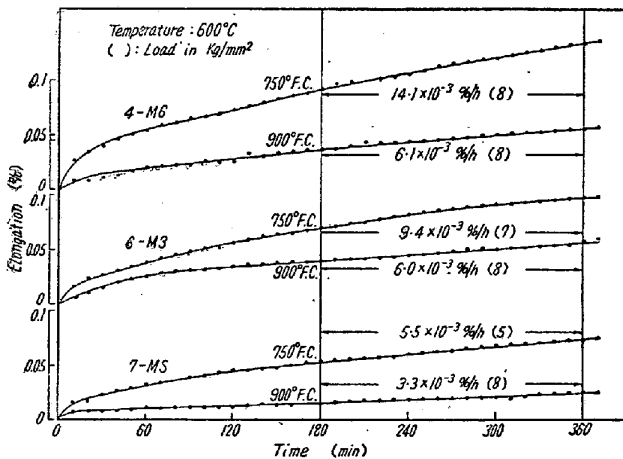


Fig. 5. Relationship the between elongation in creep and the annealing conditions at 600°C.

VI. 結果の要約

(1) 高温高圧溶接あるいは管寄等の溶接では軟鋼電極棒の品種を選ぶ事は重要条件であるが、低水素ライム型

被覆電極棒がクリープ強度が大である。450°C の試験では応力除去と溶接の値の比較は後者がクリープ抵抗が大きい。

(2) 1% Cr・1/2% Mo 鋼電極棒について 500°C のクリープ強度を測定したが、この温度に於いても焼鈍温度が高くなる程クリープ抵抗が減少する。

(3) 焼鈍条件を 750° 及び 900° の二種とし、3種類の 1 Cr・1/2 Mo 鋼電極棒を 600° にて試験したが何れも完全焼鈍が高いクリープ強度を示した。これは鋼管材に対する小島氏¹⁾の結果と一致する。

(4) 各溶着金属の顕微鏡組織・常温の機械的性質についても調べた。

(5) 尚 Cr・Mo 鋼溶着金属の 550°C 以上のクリープ強度に関しては更に長時間のクリープ試験を行って検討した上でなければ定量的な結論は得られないが、本研究は溶接部の焼鈍に対する考え方の一要素としての傾向を考究した。

1) 小島義正, 鉄と鋼, 29 年 (1943) 404 頁

(100) 純鉄の硫黄蒸気による腐蝕について

(On the Corrosion of Pure Iron in Sulphur Vapour)

Hiroshi Nakai, Lecturer, et alius.

早稲田大学教授 工博 塩 沢 正 一

” 講師 工〇中 井 弘

I. 緒 論

大部分の金属は酸素或いはその他の気相雰囲気、或いは液相中の酸化剤と反応する強い傾向を有しているが、同様に硫黄と反応する強い傾向のあることも工業的見地より見逃せない。特に近時硫黄の蒸溜、二硫化炭素製造など高温に於いて硫黄化合物をふくむ気相中に於いて金属を使用する機会が多く、硫黄ガスに耐える金属の研究はひろく行われている。

一般に化学反応の程度は温度上昇とともに著しく上昇するので、化学的腐蝕の問題は高温に於いて特に重要となる。従つて硫黄ガスによる金属の腐蝕も高温に於いて特に著しく、その反応速度は腐蝕生成物の層に左右されることが知られている。即ち腐蝕生成物中を拡散する元素或いはイオンの速度に左右されるわけである。著者等は純鉄に対する硫黄蒸気の腐蝕について基礎的な実験を行い、高温に於ける金属材料の硫黄ガスによる腐

蝕問題探究の緒とした:

II. 試料

試料として高純度の純鉄が入手出来なかつたのでアームコ鉄を使用した。その成分は次に示す如くである。

Table 1. Chemical composition of Armco iron used.

C %	Si %	Mn %	P %	S %
0.03	0.01	0.09	0.005	0.004

試料は 30×15×4.5 mm の板状に作製し、表面はすべてエメリー紙 II-0 番まで研磨した。

III. 実験方法

硫黄蒸気による金属の腐蝕試験方法としては村上、長崎両氏の方法があるが、種々の困難が予想されるため次図の如き方法で行つた。

試料は磁性ポートにのせてエレマ炉内に挿入した石英管内に装入する。硫黄蒸気発生装置には耐熱ガラス製レ

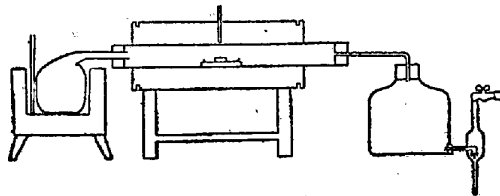


Fig. 1

トルトを用い、これに蒸溜硫黄を装入し電気炉で加熱する。レトルト部は約 550°C に保つたが、石英管の温度の方が高いため、硫黄蒸気は体積の膨脹をおこし、石英管内の摩擦、排気管の細いことなどあいまつて流れ難くなるので、水流ポンプを使用した。また蒸気の逆流に対する安全装置としてガラス瓶を備えた。

実験に際しては、装置内の亜硫酸ガスが駆逐され完全な硫黄蒸気の流れが得られるのを待つて、石英管内の端部に置いた試料をのせたポートを炉内の中央部に導く如く操作する。所要の試験を終れば逆の操作を行い試料を出す。

硫化度の測定方法は、試料の断面をとり顕微鏡的に硫化層の厚さを求める方法によつた。

更に上記とは別の装置により硫黄蒸気圧と硫化度との関係をも求めた。

IV. 実験結果

硫化層の厚さと硫化時間との関係は Fig. 2 の如くに

示される。硫化層の厚さに最初すみやかに増加し、時間の経過とともにその増加の割合は減少する。この曲線は拋物線に近く、硫化層の厚さと時間との間には拋物線法則が成立する。硫化層の厚さと加熱温度との関係は各温度に固有の拡散恒数を求めて得られる。これを図示すると Fig. 3 の如くなる。更に拡散恒数の対数と温度の逆数とが直線関係であることから、次の如き実験式が得られた。

$$\log D = -3225 \cdot 1/T + 0.06266$$

なお村上、長崎両氏の指摘せる如く、アームコ鉄及び FeS₂ の分解温度附近で何の変化も認められなかつた。

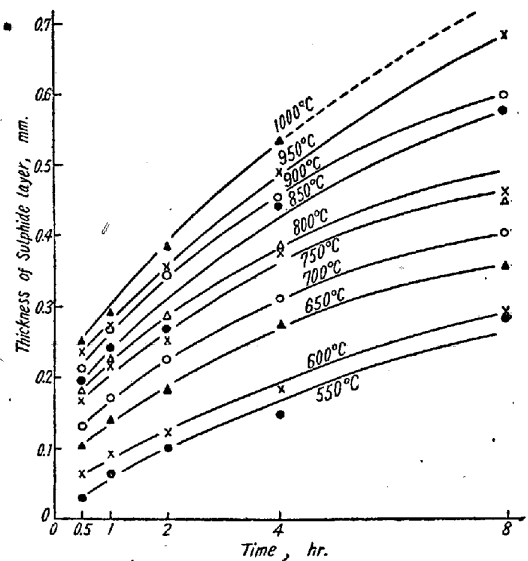


Fig. 2

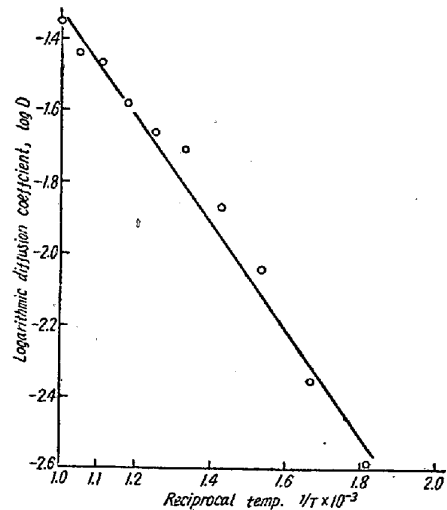


Fig. 3

V. 硫化層の検鏡

試料表面に生じた硫化層の外観は大体灰黒色の金属光沢を有している。試料の中 750°C 以下の低温で処理し

たものは極めて層がうすく硫化層の検鏡には適しなかつた。硫化層は村上、長崎両氏の報告の如く内外 2 層に分れているが、外層部は結晶粒の緻密の部分と粗なる部分とに分けることも出来る。特に、950°C 以上の高温で腐蝕したもののの中に硫化鉄の大きな結晶が認められた。

VI. 結 論

アームコ鉄を硫黄蒸気中で腐蝕せしめて次の如き結論を得た。

- (1) 硫化層の厚さと硫化時間との間には Pilling & Bedworth による拋物線法則が成立する。
- (2) 拡散恒数と反応温度との間には Dushmann & Langmuir による指数函数法則が大体適用される。
- (3) 硫化層の結晶粒子は高温ほど大きくなるが、特に 950°C 以上でその傾向が著しい。

(101) 硫酸滓中のタリウム及びカドミウムについて

(Study on Thallium and Cadmium in Pyrite Cinders.)

Takahiro Morimune Dr. Eng. Lecturer, at alii.

富山大学教授 工博○森 棟 隆 弘
前不二越鋳業技師 工 佐 藤 恒 義
富山大学助手 工 平 沢 良 介
古河農機株式会社 工 広 羽 忠 夫

I. 緒 言

硫酸滓中には鉄分が高く、Cu 及び Co が存在することは広く知られ、その利用も吾国で次第に實際化しつつあるが、その稀有元素及び少量含有せられている有価元素について研究が発表されていない。

著者は脱銅については各種の研究を行い、浮遊選鉱を用いる方法¹⁾、その組織²⁾、各種溶液に依る浸出³⁾、焙焼に依る変化⁴⁾、銅鋳物の定量方法⁵⁾、2, 3 の脱銅法の提案、各種の脱銅法⁷⁾、脱銅試験工場成績⁸⁾等により脱銅について諸研究を終り、又その脱銅鉄鋳を輸入鉄石と比較して⁹⁾、それが国産鉄鋳よりは良く、輸入鉄石の中位に位する事を報告した。

又之等の実験或いは分析を行いつつある間に数種の元素が認められ、又それが不明なものもあつたが、次第に闡明せられその研究を終つたものも又研究中のものもある。

本報告は之等の内 Tl 及び Cd についてのものであつて、何れも工学的に有用な金属及び化合物であつて、之等の回収研究は金属増産の面に於いて必要な事であるし、又脱銅廃液処理を有利にする。従つて硫酸滓の脱銅処理と相伴つて研究して行かざるべき事である。

又従来から塩化焙焼法では各種の元素が海外に於いては採取されている所もあるが、塩の入手等の関係で吾国では難かしいとも思えるので、著者の研究して来た硫酸を用いる方法を完成する為には何うしても之等稀有及び少量含まれる元素の研究を終らねばならない。

II. タリウムに関する研究

(1) 一般のタリウム抽出法

普通タリウム源となるものは鉛室泥で、これを中和し温水で抽出し、塩酸で沈澱するもの¹⁰⁾、硫酸処理し亜鉛で沈澱するもの¹¹⁾、硫酸化焙焼して稀酸で浸出し硫化水素処理せるもの等¹²⁾があり、又独乙のラーメン工場では Cu, Co を除いた液から Zn で Ni, Cd, Tl を沈澱させ之から硫酸タリウムを造つている¹³⁾。

之等の事から硫酸を用うる場合でも副産物として Tl が得られる事が明らかであり、又著者も針状結晶が廃液中に出る事があるのに永く判定する事が出来なかつた様な事もあつた。

(2) 分析法

定量分析法としてはチオ尿素過塩素酸法、ルーテオ塩法、チオナリド法、過マンガン酸カリ法、電気分析法等があり、之等の内チオ尿素法¹⁴⁾を使つた。

即ち中性又は酸性溶液に HClO₄ 及び尿素を加え Tl を難溶性の TlClO₄・4(NH₂)₂CS となして沈澱し、Ag, Hg, Pb, Fe, Mn, Ni, Co, Zn, Ba, Sr, Ca, As 等と定量的に分離する。又之に先立つて妨害元素である Cu をエーテルで除去したが、これに伴つて Ag, Pb, Zn は除かれた。この様にして沈澱したタリウムはヨード法で定量した。

(3) 硫酸滓中の Tl の分析結果

5 種の硫酸滓についてタリウムの定量を行つた結果は Table 1 の様なものであつて、採取試料も色々の量を取つたので、それを記載し、又数回の分析結果を示し、その平均を求めた。

即ち Table 1 の如く硫酸滓中の Tl は 0.006~0.015 % 含まれ、微量ではあるが之等は吾国の主要な硫化鉄鋳を原料とした硫酸滓であるから、他の殆んど総ての硫酸滓中に Tl が含まれる事が解る。