は Bi 陽極のデータは載っていないがこれも上に述べたような傾向は見られるがその外に週期的溶解などの面白い現象も現れる。これらは本報の範囲外なので詳細は省略する。兎もあれ、以上のように陽極の溶解があり、被膜分極を起すから Sn-Bi 合金は食鹽水電解の陽極材料として

は不適當であらう。

終りにこれらの研究を援助された鈴木幸子嬢並びに研究費を援助された學術振興會第 5 小 (腐蝕防止) 委員會に深く感謝する。

磷酸鹽防銹劑の殘渣及び廢液の利用

遠 藤 彦 造* 二 瓶 一 郎*

Hikozō Endō and Ichirō Nihei : Protective and Art Film of Iron and Steel by means of Oxalate with Small Amount of Phosphate. The research was carried out to utilize the aqueous solution and precipitation of hydrophosphate (containing Zn, Mn and Fe), which decreased the activity of film-formation. And it was found that the precipitation containing phosphate is possible to be used again as rust preventitive by the addition of a hot solution of 2~3 percent of oxalic acid in finely powdered state. The film thus formed is applied as a basis for a coating of paint or other materials.

(Received April 23, 1949)

Ⅰ. 緒 言

鐵鋼防被膜として磷酸鹽被膜の耐蝕性の優秀なことは既に知られている。この磷酸鹽防銹劑⁽¹⁾被膜處理後、活性の度著しく減衰すると廢棄せられていたので、磷酸節減の一助として、廢棄せられた廢液並びに殘渣の復活利用を企てた。先に鐵鋼防銹用として、磷酸鹽被覆劑⁽²⁾のあることに気づきこれを利用して修酸を主として更に添加劑によつて防銹力を添えるべき方法を考究した。先ず修酸單獨による殘渣の復活性について、次いで添加劑の影響について實驗した次第を述べる。

Ⅱ. 試 料

先に特許を得た修酸鹽被膜處理は修酸第二鐵飽和溶液に補助劑として修酸または磷酸、若しくは兩者を混合したものを少量添加して酸性を與えた處理液中に鐵または鐵合金の試料を浸漬煮沸して目的物の表面に修酸第一鐵及び修酸第二鐵の混合被膜を形成させるものである。本法においては修酸第二鐵よりも比較的入手容易な修酸を使用しこれにフェルバの殘渣、廢液を添加して修酸第二鐵の代用となすことを企てた。

即ちフェルバ法⁽²⁾において磷酸鹽被覆處理を繰り返して行ふ時は處理液中の有効全磷酸量は漸次減少し終に形成された被膜の防銹力が著しく減退し、この状態に至ると處理液は廢棄されるがこの廢棄された處理液中の沈澱物即ち殘渣とその溶液即ち廢液とを利用することを企てた。殘渣の組成%中に含まれる亞鉛、滿俺、及び鐵の量によつて異

なるが、殘渣は主として磷酸鐵、磷酸滿俺、磷酸亞鉛から成る。廢液は濃縮して 15% 乃至 20% の濃度とした。本實驗に供せる試料は工業的に使用後廢棄され長く放置されていたもので堅い固形の板状をなし濃緑乃至黒色をなしている。これを粉碎し微粉末として用いた。修酸は工業用のものを用いた。試片は 0.1~0.3 C の低炭素鋼を用い大いさ 40×25×2mm とした。これをエメリーペーパーで 0 番號にまで仕上げ清淨にし脱脂して用いた。

Ⅲ. 實 驗 結 果

(1) 修酸 2, 3, 5% 及び 8% (常温における飽和濃度) を含むる水溶液を造り、殘渣はそれぞれ水溶液 1L に對し 2g を添加、加熱し處理液とした。殘渣は難溶性であるので處理液を 98° に煮沸しつつ 1/2~1 時間保持してから浸漬處理を行なつた。この處理液 200 cc に對して試片を 1 枚宛被膜處理を行なつた結果、水素の發生が止まるまでに要する時間は 98° において次の如くである。

修酸の濃度	2%	3%	5%	8%
處 理 時 間	10分程度	15分程度	20分程度	
水素の發生	3~5分	5~8分	5~8分	約25分

處理時間が長くなると共に粗鬆が目立つて多くなる。

本處理法による被膜形成の過程を考えて見ると、殘渣はその含有する鐵にて修酸より修酸第二鐵を形成し、一部はそれ自體にて磷酸鹽被膜を形成することとなる。これに廢液を少量添加する時は廢液の一部はその含有する磷酸にて處理液に酸性を附與し、その一部は磷酸鹽被膜の形成を助けるのに役立つ。斯くして修酸水溶液にフェルバ殘渣を添加した處理液を煮沸して鐵片を浸漬する時は、鐵の表面は酸のため一部溶解されて清淨となり、處理液が修酸鐵を

* 東北大學金屬材料研究所

(1) 遠藤、關口、特許第 98580 號 (1932)

(2) 遠藤、特許第 103071 號 (1935) ;

遠藤、特許第 113521 號 (1935)

以つて飽和せられた状態に近づくに従い鐵の表面に灰青色の磷酸鹽被膜と黄緑色の美麗な修酸鐵との混合被膜を形成する。それから浸漬時間が長くなるに従い修酸第二鐵の被膜は厚さを増すと同時にその表面は修酸第一鐵に還元せられ水に不溶性の被層を形造ることとなる。この過程の結果として、鐵の表面に修酸第一鐵及び第二鐵と磷酸鹽の被膜を形成するに至るのである。この被膜は修酸鹽を含むために粗鬆が附着している。従つて磷酸鹽被膜の如く粗鬆の層が附着しないように、且つ緻密度と密着性とを有するよう改善する必要がある、かく改善されれば更に利用の道が擴大するものである。以上の性質から推察されるように防錆効果は磷酸鹽被膜に比すればくつと劣る。

(2) 修酸による残滓の復活の可能性を述べたが、防錆力が未だ弱いので補強する方法として、酸化劑としての亞硫酸曹達と微量の二酸化滿俺を添加してその影響を調べて見た。先の結果から修酸の濃度を 2%, 3% の 2 種とし修酸溶液 1L に對し残滓 2g を加え更に亞硫酸曹達を修酸の 1/5~1/20 を、二酸化滿俺を修酸量の 1/40 を時どき添加し處理液とした。處理液は液温を 98° とし略々 1 時間保持した後被膜處理をした。先と同様に處理液 200 cc に對し鐵片を 1 枚宛浸漬した。その結果、亞硫酸曹達を修酸量の 1/20 を入れるとその影響が現われる。

亞硫酸曹達の添加は被膜の緻密度を大ならしめ被膜層を幾分良好ならしめた。その添加範圍は修酸量の 1/15~1/5 の間が適當であるように思ふ。

修酸による場合と前述の酸化劑の添加とを組み合わせると實用的價值を有するものを擧げて見ると次の如くである。

(a) 廢液、殘滓、修酸 (b) 廢液、殘滓、修酸、亞硫酸曹達と微量の二酸化滿俺、なお後處理としてザボンエナメル、タール、流動パラフィン等を塗布することがよい。(b) の場合は特許⁽³⁾として登録されてゐる。

IV. 結 論

本處理法により得られる被膜は修酸鹽被膜と少量の磷酸鹽被膜から成るもので處理液の調製並びに處理が容易且つ簡便で實用に適し得る。即ち處理液の液温を 98° とし略々 1/2 時間煮沸保持し 15~30 分間浸漬すると充分な被膜が得られる。次に本處理によつて得られる被膜は美麗なる青色を呈し、目的の素地に密着し又塗料の下地として良好なる特長を有するが、修酸鹽被膜の通性の如く、防錆効果は不充分であるので有機塗料仕上げをなさねばならぬことを必要とする。しかし修酸によつて殘滓、廢液を復活させる可能性を見出だした。

(3) 遠藤、特許第 173590 號 (1946 年)

外 國 論 文 紹 介

鐵滓調節の應用と鹽基性平爐鐵滓の研究 [T. Fairley, J. Iron & Steel Inst., 155 (1947), 161] 鹽基性平爐の鐵滓調節はここ數年來長足の進歩を遂げたが、その方法としては次の四項目に分けられる。(1) 鐵滓の化學分析、(2) 鐵滓パンケーキの肉眼的検査、(3) 粉末鐵滓の色、(4) 顯微鏡検査。これ等の諸點につき簡単に報告し、次にこの方法を實施し好成績をあげている Park Gate 鐵鋼株式會社の實際操業記録を基にして具體的な解説を加えている。中でも鐵滓を分析し、爾後の CaO 量を迅速に計算する方法。凡ての添加物を製鍊初期に行つているが、これ等はより充分な洗滌がおり、良質鋼を作る根本原理であると強調している點が注目される。同工場における熔解時、出鋼時の 250 ケの分析結果に基いて統計的計算を行い、CaO, Fe, P₂O₅, SiO₂ 含有量の分布状態を求め、次に鹽基度を示す $\text{CaO} - 1.18\text{P}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$, $\text{CaO}/\text{SiO}_2 + 0.634\text{P}_2\text{O}_5$, $\text{CaO}/\text{SiO}_2 + \text{P}_2\text{O}_5$ の三方法をとりあげ、各表現による鹽基度の分散状態を調査して色々検討している。又上述鹽基度の間の相關關係を求め、鐵滓の鹽基度が增加する程直線關係からずれると述べている。(大谷正康)

鋼中のアルミニウムの比色定量 [Stephen E. Wiber-Lewis G. Basslett, Anal. Chim., 21 (1949), 609]

鋼中の Al の定量を迅速で正確な方法が必要となつて來た。又これに関する多くの文獻もみられ色々な方法が行われている。アルミノン、アリザリン S、ヘマトキシリン等を用いる方法がある。以下記述するオキシンの用いる方法は簡單であり微量の Al を正確に比色定量する方法である。先ず Fe と Al の分離を電解により分離するこの分離

法の原理は A. T. Etheridge⁽¹⁾ によるものであり、この定量法は先ず Zr, Mo, V, Mn, Sb, Co, Cu, Fe, Ni, Zn, Ti, U 等を弱酸性溶液より水銀の陰極を用いて電解分離する。定量的に溶液中に残るものは Al, Zr, V, Ti, U であり Zr, U は普通の鋼には稀にしか入つていない。Ti, V は稀酸々性にてクペロンにて除く。次に操作を略記す。試料を HNO₃ と HClO₄ にて溶解し HClO₄ の白煙となし冷却して稀釋し水銀陰極を用いて Fe の無くる迄電解す。電解を終りたる溶液に醋酸の緩衝溶液を加え pH を 6.0±1.0 とし醋酸オキシニンにて Al 鹽が生成する迄加えオキシンの Al 鹽をクロロホルムにて抽出して適當な比色計か分光光度計にて比色す。

以上の場合の抽出の pH が 4.9~9.8 の間で抽出は完全と思われる。これ等の結果はオキシニンによる Al の定量の研究において pH 4.2~9.8 にて Al は完全に沈澱すると報告された結果と相當よく一致する。(Gotō, H, Sci. Repts. Tôhoku Imp. Univ. 1st. Ser., 24 (1938), 418) 抽出せられた試薬の量は高い pH に對し急速に増す。これは高い空實驗値に起因する。pH 5.0~7.0 の間では空實驗値は相當に一定である。従つてこの範圍がこの方法の最適の範圍として選擇さるべきである。以上の方法にて鋼中の酸可溶性 Al (0.001~0.039% Al) と酸不溶性 Al (0.000~0.0016% Al) の定量を行つている。酸可溶 Al は試料 2g を混酸 (H₂O 10cc, HNO₃ 10cc, 72% HClO₄ 20Cc) にて加熱溶解し HClO₄ の白煙となし上記方法にて Al を比色定量す。酸不溶性 Al の場合は酸不溶殘滓を KHSO₄ 0.5g にて熔融物を水に溶解し 1N H₂SO₄ 溶液となし電解し上記の如くして比色す。標準鋼 (0.25~1.0% Al), Al, 低 Al 鋼 (0.01~0.08% Al) とも定量し良好結果を得ている。(渡邊四郎)