Table 2 Influence of Additional Elements on the Cementation of Boron.
Cemented at $900^{\circ}\text{--}15\text{A}/\text{dm}^2$ for 2hrs.

No.	Elements (%)	Weight Increase (mg/dm^2)	Current Efficiency (%)	Expansion Change (mm)	Case Depth (mm)	Surface Hardness (V.H.5kg)	Center Hardness (V.H.5kg)
1	Ni 3.03	8.7	21.6	0.027	0.14	1160	144
2	Mn 3.15	6.9	17.1	0.030	0.11	850	124
3	Cr 2.88	5.9	14.7	0.032	0.12	945	102
4	W 2.95	4.6	11.4	0.027	0.10	1200	150
5	Mo 3.05	4.1	10.2	0.020	0.07	1000	229
6	V 2.90	2.1	5.3	0.017	0.05	200	87
7	Si 2.90	8.2	20.3	0.035	0.12	1210	198
8	Ti 3.16	6.0	14.8	0.030	0.10	1240	181
9	Al 2.86	4.9	12.2	0.027	0.13	850	136
10	Cu 3.00	6.3	15.5	0.027	0.12	1115	220
11	C 1.20	7.6	18.8	0.015	0.11	1350	325
12	Armco iron	8.6	21.3	0.030	0.13	1100	100

Photo. 1 Cemented on Armco Iron at 900° for 2hrs.

VI. 總 括

以上の實驗結果を總括すれば次の如くである。

(1) 鋳並びに鋼材試料を陰極として熔融硼砂中にて電解を行ひその表面に硼素を析出滲入せしめ鐵鋼に對する硼素の擴散、すなはち硼素化を研究した。

(2) その結果、擴散は初め電流密度に比例するがある一定値以上に達すればこの影響を受けない。また擴散は 800° 以下から相當に進行し 900° 以上においては温度と共に急激に増大する。

(3) 鐵に對する硼素の移動性はかなり大きく Al, Si のそれと同程度である。例へば 0.15% C 鋼を $10\text{A}/\text{dm}^2$ にて 900° , 2hr 處理した時、滲入の深さは約 0.1mm 程度であり、その表面硬度は著しく高くビツカース硬度の約 1200 を示した。

(4) W, Mo, V などの添加元素(約 3%)は鐵に對する硼素の擴散を阻害する。また C, Ti, Si, W などは硼化層の硬化に有効である。

合金電着の研究 (第1報)

河 上 益 夫* 染 野 檀*

Masuo Kawakami and Mayumi Someno : On the Electrodeposition of Alloys.

Fe-Ni alloys were obtained by electrolysis from a solution containing sulphates of both metals and ammonium sulphate. The pH value was controlled with acetic acid. We investigated the relations between compositions of solutions, temperatures, current densities or electrolysis duration and compositions of electrodeposited alloys.

(Received January, 15 1949)

I. 緒 言

電着合金の結晶構造については多くの研究が行はれ熔製合金が固溶體ならばこれと同じ組成の電着合金はやはり同様の固溶體を呈するのが一般であるとされている。岩瀬、那須兩氏の Fe-Ni 合金の電着層について X 線分析を行

ひ異常の結果を示された。元素 Fe と Ni は互に結晶型を異にし、その熔製合金は 0~25% Ni は體心立方の α 固溶體、33~100% Ni は面心立方の γ 固溶體でその中間は α 及び γ の兩固溶體の混合物である。しかるに岩瀬、那須兩氏の研究によれば電着合金においては α 及び γ 兩固溶體の共存範圍が 14~58% Ni の範圍に擴まつてゐる。その理由として Fe, Ni 兩 ion の放電電着は各 ion に特有の位置をえらんで行はれ熔製合金の状態圖には全く無關係で

* 東京工業大學

(I) 岩瀬慶三, 邦文通信, 金屬の研究, 10(1933), 26.

時として撰譯の餘裕のない場合に共存するために共存範囲が狭まると説明された。このような現象は甚だ奇異のものであつて著者等はこの點を更に確めたいと思つて研究を進めた。従來 Fe-Ni 合金の電着に關する研究⁽²⁾は他にもあるがこの實驗では先づ基礎事項として電解液の組成、電流密度及び温度の三つの因子によつて電着物のニッケルと鐵の析出率を求めてみる必要があつた。本報告はこれらの基礎實驗についての結果のみを記載した。

II. 實驗及び考察

本實驗の概要を次に記載しよう。500cc の Beaker を電解槽としこれに電解液 200cc を入れ恒温槽内に保つた。陽極は厚さ 0.5mm、面積 10cm² の白金極 2 枚から成りこれを對立させその丁度中間に陰極を置いた。陰極は純銅板製の厚さ 0.5mm 面積 4cm² のもの 1 枚であるが兩面が使はれるから陰極の電着面積は 8cm² である。

電解液は數多くの豫備實驗の結果硫酸ニッケルアンモン $\text{NiSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、硫酸鐵アンモン $\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 及び醋酸を用いることにした。醋酸は 0.5 normal の濃度のものを用い電解液の pH 値を 3.2~3.4 に保つた。これによつて Fe 塩の加水分解を阻止し $\text{Fe}(\text{OH})_3$ の沈澱生成を防いだ。Ni 塩と Fe 塩の濃度は兩者の總和が 2 normal になるように調整し兩者の比を次のように變えた。

Table 1 Ratio of Ni and Fe Salts.

Ni	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Fe	100	90	80	70	60	50	40	30	20	10	0

電流密度は cm² につき 0.04~0.18Amp にえらんだが大體電着量を 0.02g 當量以下に保つため全電氣量を 1 回につき 400~1800 Faraday とし Table 2 の様に電解時間の長短に應じて調節した。

電解温度は 20°, 30° 及び 50° としたが 20° の場合は電着が思はしく行はれないのでその結果を省略した。試料の分析は普通の化學分析によつたが陽極は銅板を用いたので電着合金を溶解する時に銅がとけこみ分析が相當煩雜を極めた。それには先づ試料を濃硝酸で溶解するがその際銅が餘りとけこまぬように注意する。これを硫酸々性とし煮沸して硝酸根を完全に除去して CuSO_4 、 NiSO_4 、 FeSO_4 としこれに H_2S を通じて

Table 2 Current Density and Electrolysing Time.

Current density (Amp/cm ²)	0.04	0.06	0.08	0.10	0.12	0.14	0.16	0.18
Time (min)	90	60	30	20	15	10	5	5

銅を Cu_2S として沈澱させ亜鉛 amalgam により鐵塩を第一鐵塩に變じ KMnO_4 液で定量する。次に鐵を酒石酸とアンモニアで複酒石酸塩 $\text{Fe}_2(\text{NH}_4)_6(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_6$ に變ずる醋酸で弱酸性となし沸點近く迄加熱しこれに Dimethyl glyoxim 1% 溶液を加へ Ni Dimethyl glyoxim $2[(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{NOHNO}]_2$ Ni とし Ni を定量する。

この種の研究においては電着合金の組成が實驗時間中に變化せず常に一定であることが必須條件である。一般に電解液の容量は限られているから電着の進行に伴ひ液の組成が變化する。

また電着合金は最初は銅陰極上に析出し次で析出した Ni-Fe 合金上に析出して行くのであるから陰極過電壓は電着し初めてから時間の経過に伴ひ變化する。また陰極附近においては兩金屬 ion がそれぞれ異なつた割合で濃度を減少しこゝにも過電壓の原因を生ずる。以上の諸原因で電着合金の組成は變化する可能性が多分にあるから本實驗を遂

Fig. 1

Fig. 2

Fig. 3

(2) S. Glasstone, Trans. Faraday Soc., 19 (1924), 574; S. Glasstone & T. E. Symes, ibid., 24 (1928), 370; E. Stout & J. Carol, Trans. Am. Electrochem. Soc., 58 (1930), 357; F. Marschak, D. Stepanow & C. Beijakowa, Z. Elektrochem., 40 (1934), 341.

行するに先立つて電着組成が一定に保たれるべき條件の限度を知る必要があつた。

この目的のために Ni 塩と Fe 塩の等 mol 混合液を用い温度 40°, 電流密度 10Amp/dm² の條件のもとに 60 分に亘つて電着を行い各 5 分毎の電着物を分析した結果 Fig. 1 の

結果が得られた。この場合陰極總面積は 8 cm^2 であつたから60分で約 0.03 g 當量が電着する。しかるに溶液は約 0.4 g 當量を含有するからこの程度の電着量では大體電着物の組成が一定で時間による變化はないとみなされる。なお新しい液では最初の15分位は電着組成が變化するから注意すべきである。

次に前記の條件で多數の實驗を行つたがそのうちから代表的の結果 Fig. 2 及び Fig. 3 に示した。Fig. 2 は 30° 又 Fig. 3 は 50° における結果である。電解液における Ni^{++}

と Fe^{++} の割合と電着物における Ni と Fe の割合とが等しければ兩圖において破線で示されるべきである。兩圖の結果より次のことが結論される。すなはち

III. 結 論

- (1) 一般に Ni より Fe の方が電着し易い。
- (2) 電流密度が大きければ Ni の電着率が増す。
- (3) 電流密度の減少に伴ひ Ni の電着率も著しく低下する。
- (4) 温度が高い方が Ni の電着率がよい。

鐵及び鐵合金の熱處理應力に關する 研究(第6報) 滲炭, 脱炭の場合

佐 野 忠 雄*

Tadao Sano : Residual Stress Restored in Carburized and Decarburized Steels Slowly Cooled and Quenched (6th report). On Residual Stress Measurement.

Some residual stress versus depth curves of heat treated steels are smooth while the others show minimum points. the occurrence of the minimum point in the curve is attributed to the unequal temperature of the Ar_1 , Ar' or Ar'' transformation in the specimen when its dimensions is large, or when its composition is not uniform by decarburization or carburization. The minimum point moves toward the center or surface of the specimen according to the carbon concentration or the treatment. These facts are shown in this report.

(Received November, 11, 1949)

I. 緒 言

前報告⁽¹⁾は主として試料内の應力分布曲線が單純な場合についてであつた。この際には試料の外表に最大應力を殘留するのでこれ等の事實を基として各種の事項について考察を行つた。本報は應力曲線に谷を生ずる場合に關するものであつて、試料は滲炭や脱炭を行つたものである。從來發表されている各種文獻⁽²⁾の殘留應力の結果にはその曲線に山や谷を生じ複雑なものであるが、著者の場合よりはるかに大なる試料についてであり、従つてその焼入能によつては試料の内外に組織の差を生じていることも考へられるに拘らず、それには觸れていない。これを見逃したのでは細かい考察は下し難い。Bühler⁽³⁾等の行つた直徑 50 mm の 0.3% 炭素鋼の試料ではその質量効果より考へて内外組織の異なることは明瞭であり、又著者も先の報告⁽¹⁾に於て組織

と應力の關係を求めた際またま 0.6% C, 3% Ni, 0.3% C をそれぞれ 950° に2時間加熱し 100° の水に焼入したところ Fig. 1 に示す如く殘留應力曲線に谷を生ずる結果を得た。これら試料の焼入後の顯微鏡組織をみるに、 0.6% C の場合には試料外表は“ソルバイト+フェライト”の組織を示し、内部に入るに従つて順次ソルバイト組織は減少し、中心部

Fig. 1 Residual Stress and Structure of Steels Quenched in Water at 100° from 950° .

* 京都大學理學部金相學研究室

(1) 著者, (第1報)本誌, 11(1947), 9號14; (第2報), 13(1949), No. 1, 17; (第3報), 13(1949), No. 1, 22; (第4報), 13(1949), No. 3, 19; (第5報), 13(1949), No. 6, 28.

(2) Bühler, Arch. Eisenhüttenwes., 6(1932), 283; 413; 7(1933)315; 359; 川口, 本誌, 8(1944), 578; 9(1945), 20; 菅野, 鐵と鋼, 30(1944), 19; 52.

(3) Bühler, Arch. Eisenhüttenwes., 6(1932), 413.