少く精錬によつて耐蝕性が増加したいとを示した。

尙茲で注意すべき點は再熔解のものは點蝕されるが再

Table 6. Chemical Properties of Re-melted and Refined Monels.

Material	Weight loss by Corrosion mg/cm ² /hr	
	5% H ₂ SO ₄	5% HNO ₃
Re-melted (Ingot A)	0.018	0.170
Refined (Ingot C)	0.018	0.104

Fig. 4 Specimens corroded by 5% HNO₃ (Left Remelted, Right Refined)

生したものは點蝕性がないことである。試験片を 5% 硝酸に浸すと Fig. 4 に示す様に再生したものは依然として輝いてゐるが再熔解のものは點々として赤錆を生じた。赤錆が発生する原因は Fe が多量に含まれてゐることに在ることは容易に考へられるが、C 及び Si を痕跡にすれば Fe の影響が消失する點は可鍛性に關する實驗に於て經驗したところと軌を一にするもので興味ある現象と考へる。

これを要するに再生モネルはその成分から見ても、その性質から見ても新しい地金に比べて少しも遜色がない。C, Si が極めて低く、可鍛性及び耐蝕性が甚だ良好であると云ふ點は再生モネルの方が優れてゐる様にも考へられる。尙本精錬によれば C 及び Si を必要なだけ幾らでも下げられるから、わざわざ高價な B モネル又は K モネルを購入する要はなく、安價な C モネルに加水精錬を施し C 及び Si を低下せしめ、然る後所要の Mn 又は Al を添加すれば足りる。

モネルメタルの再生に要する費用は電氣の料金によつて違つて來るが噸當り 300 圓も見て置けば充分である。斯様な安價な費用で、簡単に、確實に、且つ全然 Ni の勞費なしに再生出来るのであるから、我國の様な Ni の資源に乏しいところでは極力スクラップの回收を計りこれに再生を施し、Ni 消費の節約に努力すべきものと信ずる。

加水精錬の本質的内容並にその應用に就ては述べるべき事項が多いが本題と直接關係がないから觸れないことにする。

終りに臨み本報告の發表を許可された日本製鋼所並に指導鞭撻を賜つた顧問水谷叔彦氏、改良部長黒川慶次郎氏に厚く感謝の意を表はすと共に多大の援助を與へられた熔鋼工場關係職員特に湊勝宣氏に深く感謝する次第である。

純 Al の 電 溶 壓 に 就 て* (第 2 報)

五十嵐 勇** 小 玉 清 一**

Isamu Igarashi, Kiyoyiti Kodama: On the Single Potential of Pure Aluminium. (II). In the present investigation on the single potential measurement the direct reading method with the aid of vacuum tube Ux-54, which has very small grid current, has been used in order to overcome the difficulties met in the Poggendorff compensation method, which gives hardly accurate results owing to serious polarisation. Thus the authors obtained constant values, $E_h \div 1.22V$ for 99.99% Al, $E_h \div 0.81V$ for 99.8% Al, in 1N KCl solution at 25°. The local elements on the specimen have marked effect on its electrode potential, immediately after placed into solution. By bubbling O₂ through the KCl solution, the potential curve of 99.99% Al temporarily declined and then immediately elevated. The experimental results indicated that the change in potential by gas bubbling into solution is not due to formation of gas-metal electrode, and the surface condition of the sample has considerable effect on its potential; the smoother the surface of the sample, more basic it is than sample with rough surface.

(Received June 26, 1939)

I. 緒 言

曩に第 1 報に於て、ポグENDORFF 氏對償法に依るアルミニウムの電溶壓測定結果に就て述べたが、かかる測定法は從來よく使用されてゐるものであるが、測定中金

屬及び標準電極間に流れる電流に依つて金屬の表面狀況を變化し從つて溶液中に於ける金屬面上の微細なる變化或は腐蝕の進行狀況に於ける眞の電溶壓を測定する事は出来ない。アルミニウムの如き金屬ではかかる影響極めて大であつて、その測定値の甚だ區々であるのもこれが重なる因子の一と考へられる。殊に金屬の溶液に浸漬直後に於ける電溶壓の測定に至つては殆んど不可能である。そこで筆者等は本報に於て、グリッド電流の極めて小

** 住友金屬工業株式會社仲銅所。

* 本研究は昭和 13 年 10 月 29 日名古屋市に於て開催された本學會第 4 回講演大會で發表したものである。

(1) 五十嵐, 小玉, 住友金屬工業研究報告, 4 (1939), 399.

なる真空管 UX-54 を用いた真空管電位計を用ひ、検流計の振れより直讀する連續測定法に依り不純物、送入瓦斯及び電極表面狀況の影響に依る微少な變化に就て第1報と同様に實驗を行つた結果を報告する。

II. 真空管電位計

真空管電位計の回路は次の Fig. 1 に示す如く2個の UX-54 を bridge circuit として用ひた。その測定法は、 S_1, S_2 は石英の高絶縁性スイッチにて、 S_1 を I 側に入れ抵抗 R_1, R_2, R_3 を調節して検流計を零位に保たしめその平衡點を求める、次に S_1 を II 側に、 S_2 を III 側に入

Fig. 1. Apparatus for Measuring Potential using Vacuum Tubes.

れポテンシオメーター P にて既知電位を真空管のグリッドに變へその際變化する検流計の振れと既知電位との關係を求める。次に S_2 を EX 側に入れその際の検流計の振れより直ちに EX の起電力を知る方法である。この測定法に依つては測定中電流を EX 回路に流す事なく EX なる起電力の微細なる變化を鋭敏に、連續的に測定記録する事が出来るものである。

III. 實驗結果

1. 水素氣中、水素、酸素送入瓦斯中に於ける測定

本實驗に使用した試料、酸素除去裝置は第1報記載のものと全く同一のものであつて、圖中の測定値も特別の記載なき限り Al|NKCl|KCl 飽和液|0.1 NKCl, Hg_2Cl_2 |Hg 25° の起電力をその儘使用することとする。

第1報の如きポテンシオメーターに依る測定結果では 99.99% Al は電溶壓の變化及びその平衡値も大差ないが、99.8% Al 以下の純度のものでは、非常に區々にして毎回の測定値は一定しない、99.8% Al に於ては 0.3~0.4V の差異を生ずる。この際の數十分後の電溶壓の平衡値は浸漬直後の測定値に依つて決定され、浸漬直後に電流の影響を蒙つた電極は、眞の電溶壓を示す事が出来ない。次の Fig. 2 は感度 100mm/V の真空管電位計に

依る。測定結果を示せるもので、試料が水素氣中に於て溶液に浸漬直後より測定し始め、次にこれに水素瓦斯を送入し、次に水素瓦斯の送入を中止し酸素を送入した時の電溶壓の時間的經過を示せるものである。これに依れば 99.99% Al は電溶壓は上昇下降を繰り返しながら上昇を續け、その毎回の測定値は何れも -1.55V に於て一致する。99.8% Al, 99.5% Al は浸漬直後上昇し極大に達し再び低下し -1.15V に於て、何れも毎回の測定値は一致する。Al-Fe (1%), Al-Fe (5%) 合金では一致せない。99.99% Al は他の試料に比し特異の狀況を呈するが他のものは何れも極大を示し再び低下し一定値に達す

Fig. 2. Change of Potential with Time in NKCl Solution (H_2 Atmosphere), and in the Solution with H_2 or O_2 being Bubbled through.

る。この一定値に達する時間は Al-Fe (5%) の如し純度の悪いものほど短時間である。次にこれに水素瓦斯をそのまゝを送入するに何れも上昇する。而して上昇して一定値に達せし際の上昇の割合は一般に純度の悪いものほど大である。次に水素送入を中止しこれに酸素を送入する時は何れも急に下降し再び上昇する。この上昇度は 99.99% Al の如く最も純度の良いものは最も大である。次の Fig. 3 は水素氣中に於ける感度 2500mm/V にての測定結果を示し Al-Fe (1%), Al-Fe (5%) 合金では電溶壓は急激なる變化を來し、従つてこれ等の毎回の測定値も一致しない事は上述の如くである。以上の結果より、浸漬直後電位が極大を示し再び低下するのは、 Al_3Fe に因する分極に依るものとおもはれる。

酸素送入時に於て 99.99% Al は直ちに Passive とな

り再び Active となつて水素氣中に於ける測定値にまで近づく、この結果は第 1 報と同様である。Kahlenberg⁽²⁾に依れば瓦斯送入に依り電溶壓が急激に変化するの

Fig. 3 Change of Potential in NKCl Solution (H_2 Atmosphere), measured with Vacuum Tube Potentiometer (Sensibility 2500/mm V)

gass metal electrode を形成する爲であるとされてゐるが、この事は本実験結果と矛盾する。感度 2500mm/V にて Passive の状態を観察するに 99.99% Al 及び 99.8% Al は Passive より急激に Active に戻るが、99.5% Al, Al-Fe 1%, Al-Fe (5%) は Passive の状態を持続し、その際の電溶壓は不規則急激に振動する。その変化は 99.5%

Fig. 4 Potential of Aluminium in N $AlCl_3$ Solution at 25° and 40°

Al は 0.1 V, Al-Fe (1%) は 0.008 V であつた。酸素を溶解せる大氣中の NKCl 溶液中に於ては、99.99% Al の電溶壓は振動せず一定であるが、他のものは振動しその変化は 99.8% Al は最も大で、Al-Fe (1%) は最も小であつた。次の Fig. 4 は 25°, 40° の $NaCl_3$ 溶液中に於ける測定結果を示せるもので、再び Active となつたものは亦 Passive を繰り返し温度の高い方はその変化が急激である。以上の結果等より、酸素送入に依り呈するか

る現象は Hedges⁽³⁾ 等の陽極皮膜週期現象と關聯を有するものと推察せらる。

(2) 電極表面状況の影響

Fig. 5 Effect of Surface Conditions on Electrode Potential.

電極表面状況は腐蝕とも密接なる關係を有し、アルミニウムでは表面酸化皮膜の影響のため表面の搔傷されたものは然らざるものより電溶壓は卑であるとされてゐる。本報では試料は酸化皮膜の影響を無視するため、平滑に研磨したもの、表面をワックスにて覆つたものを鋭利なる刃にて大きく剝傷したもの、又は一線に引搔いたものを使用し電溶壓を測定した結果は Fig. 5 の如く水素氣中では平滑なものが最も卑であり、表面の傷付いた電極は Fig. 2 に於ける如き最純ならざるアルミニウムの如き状況を呈してゐる。

IX. 結 言

1. 眞空管電位計に依りアルミニウムの電溶壓を測定した。電溶壓の時間的経過は第 1 報と本質的に差異を認めなかつたが、99.99% Al は上昇下降を繰り返しながら $E_h \approx -1.22$ V に於て毎回の測定値は一致し、99.8% Al 99.5% Al は始め上昇して極大を示し次第に下降して何れも $E_h \approx -0.82$ V に一致した。Al-Fe (1%) は Al-Fe (5%) は一致しない。

2. 水素氣中に於て電溶壓の一定値に達する迄の変化及び瓦斯送入時に於ける現象は局部電流と深き關係を有するものと考へらる。

3. 送入瓦斯に依り電溶壓の変化するは、Gas-metal Electrode を形成する爲とは考へられない。

4. 電極表面状況はその電溶壓に著しく影響を及ぼし酸化皮膜の影響なき場合、平滑なものは搔傷されたものより電溶壓は卑である。

(2) L. Kahlenberg, S. J. French, Trans. Amer. Electrochem. Soc., 52 (1927), 355.

(3) S. Hedges, Protective films on metals., (1937), 153.