- 伝熱論 (高橋安人訳) p. 293
- (13) 原, 日本油化学会誌投稿中
- (14) D.F.Othmer, Anal. Chem. **20**, 763 (1948)
- (15) D. T. C. Gillespie, I. E. C., Anal. Ed., **18**, 575 (1946)
- (16) C.A.Jones, E.M., and A.P.Colburn, I.E.C., **35**, 666 (1943)
- (17) D.F.Othmer, E.H.TenEyck and S.Tolin, I.E.C., **43**, 1607 (1951)
- (18) E. H. TenEyck and D. F. Othmer, Petroleum Refinery, **32**, No. 9, 229; No. 10, 151 (1953)
- (19) J.H.Perry, Chemical Engineer's Handbook, p. 165 (1950)
- (20) V. A. Kalichevsky & K. A. Kobe, Petroleum Refining with Chemicals, p. 51
- (21) Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, **14**, p. 611
- (22) 戸田盛和, 液体構造論 p. 192 (昭24)
- (23) L.H.Thomas, J.Chem. Soc., 3411 (1949)
- (24) L.Riedel, Chem. Ind. Technik, **24**, 6 (1952)
- (25) Bosh, 工業伝熱論 (高橋安人訳)
- (26) 原, 油化学, 投稿中

黒心可鍛鑄鉄の酸による発生期水素の拡散について†

美 馬 善 文*

Studies on Action of Acid Solution upon Black Heart Malleable Cast Iron and on Diffusion of Hydrogen Through the Metal.

Yoshifumi MIMA*

An apparatus has been devised so as to be able to measure quantitatively the rate of hydrogen diffusion through black heart malleable cast iron sheet (3mm thickness).

Operation of the apparatus was as follows:

A sheet of the metal was clamped between a stout glass cylinder with a polished flange at the bottom and a strong glass saucer with a substantial flange, the upper surface of which was grounded.

The base of the saucer was connected with a manometer which served as gastight sealing. The metal sheet (specimen) was exposed to the attack of acid on one side. Through the metal sheet the diffused hydrogen was absorbed in the vacuum of the saucer, and the accumulated hydrogen was measured by the manometer.

The area exposed to acid of the specimen of 9 cm in diameter was 36.30 cm², and its chemical compositions was C 2.81%, Si 0.95%, Mn 0.38%, and S 0.08.

The acids used were 1 N solution of HCl and 1 N~3 N of H₂SO₄, and the temperature was 10°~30°C.

The result is as follows:

The time required for saturating the specimens of metal with diffused hydrogen varies depending on the structure and temper carbons.

(1) It is 1,620~10,080 min. for the specimens of lamellar pearlite containing small temper carbons of up to 0.025mm in diameter.

(2) It is 420~1,080 min. for the specimens of bull's eye structure and containing the same small temper carbons as the above.

† 「黒心可鍛鑄鉄の溶融亜鉛メッキに関する研究」 (第1報)

* 大阪府立大学工業短期大学部 (寝屋川市泰) Osaka Prefectural Univ. Junior College of Eng.

(3) It is 70~300 min. for the specimens of ferrite structure containing small temper carbons of 0.025 mm and up to 0.05 mm in diameter.

(4) It is 1~45 min. for the specimens of ferrite structure containing large temper carbons of 0.075 mm and 0.10 mm.

1. 緒 言

黒心可鍛铸铁の溶融亜鉛メッキの前処理として行なう酸洗は黒心可鍛铸铁の機械的強度、亜鉛メッキの組織、付着量、表面性などにいちじるしい影響を与える。これらの影響は、酸洗する場合、発生期水素が素地中に拡散・吸蔵されることに基づく。酸洗の影響を検討するにはまずこの基礎的現象を究明する必要がある。

従来铸铁の酸洗に対しては C.A.Edwards¹⁾ その他多くの学者によって詳細な研究が行なわれたが、黒心可鍛铸铁に対してはこの種の基礎的な研究報文に接しなかった。

著者は本研究において、黒心可鍛铸铁製円板の片面を酸処理し発生期水素を拡散せしめ、他面からこれを真空中に放出せしめる方法によって、発生期水素の拡散透過の現象について検討した。

2. 実験方法

2-1 試 料

黒心可鍛铸铁円板試料はこの実験のために旭可鍛株式会社 に依頼して製作されたもので、白鉄時の化学組成は C 2.81%, Si 0.95%, Mn 0.38%, S 0.08%, 第2段黒鉛化を施したフェライト型黒心可鍛铸铁であった。これら一群の試料の大キサは直径 9 cm, 厚サ 5 mm の円板状のもので、実験に当ってこれらの表面性および厚サを一定にするため両面から機械切削により 1 mm あて削り落し表面のアラサを▽▽▽2 S, 厚サを 3 mm とした。一部の試料は片面を黒皮のまま残し他面を機械仕上して厚サを 3 mm とした。

これらの試料はすべて肉眼および 7 倍の拡大鏡を用いて表面を検査し、キズまたは巣のあるものを除いた。

2-2 実験装置

実験装置の断面図を第1図に示した。

A (酸槽) は 5 mm 厚のガラス製円筒 (内径 65 mm) で、底部には厚サ 15 mm, 幅 33 mm のフランジが突き出している。フランジの試料と接触する部分は研磨して平面とした。B (ガスだめ) は肉厚ガラス製のロート状のもので、上部 (内径 65 mm) にはフランジ (厚サ 15 mm, 幅 33 mm) が突き出ている。このフランジの上表面は A のフランジの下面と相対するようになっていて、試料を取付けたとき気密になるように研磨して平面とした。B の底部 (D) にマンオメーター (M) を取付けるた

めスリ合せを施し、真空用グリースを用いて気密にした。マンオメーターは肉厚の内径 2 mm のガラス管で作成し、中央上部にコック (I) を取付けて、この上部と真空ポンプが連結されるようになっている。マンオメーターは水銀柱の指差 205 mm まで測定できる。ガスだめ (B) およびマンオメーターのガスだめの部分の総容積は 64 cc であり、水銀柱の指差 1 mm のときこの中には標準状態で 0.084 cc のガスが存在することになる。試料と酸との接する面積、および真空中の放出面積はともに 33.18 cm² であるから、試料 1 cm² 当たりのガス放出量は 0.0025 cc に相当することになる。

肉眼および拡大鏡で検査して選出したキズまたは巣のない試料をエーテルを用いて油を十分除いた。B のフランジのスリ合わせ面に真空グリースを塗布して試料 (C) を密着させ、さらに試料の外周とフランジとの間は真空用シールドワックス (大阪科学資材製) を用いて完全に気密とした。A および B のフランジで試料をはさんだときに生ずる間ゲキ部は試料と同一の厚サの金属製ワッシャー (F) で埋めて、クランプ (H) で締めつけたときこれらのフランジが壊れないようにした。試料と A のフランジの間には肉厚のゴム製ワッシャー (G) を置いて酸液が漏れないようにした。実験中の温度調節のため空気恒温槽を用いた。この大キサは高さ 810 mm, 横 1135 mm, 奥行き 710 mm, 壁の厚サ 70 mm, 断熱のためモミガラを封入した。この空気恒温槽の中に 4 組の装置が入れられ、電熱で自動制御方式で恒温が保たれるようにした。槽の底部の 2 カ所に小型のプロペラーを取付けて空気カクハンを行ない槽内の温度分布を均一になるように

A: 酸 槽	G: ゴム製ワッシャー
B: ガスだめ	H: クランプ (4 組)
C: 試 料	M: マノメーター
D: マノメーター取付部	I: コック
F: 金属製ワッシャー	(真空装置に接続する)

第1図 装置の断面図

した。温度調節は $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ 程度であった。マノメーターの水銀柱の読みは槽の前面に取付けた二重ガラスの扉 (820mm $\times$ 520mm) を透して、槽の内部に取付けた螢光燈により容易に読みとれるようにした。

2-3 実験方法

キズおよび巣のない試料について酸処理前さらに真空による選別を行なった。試料を前記 (2-2) のようにして取付けた後、真空装置によって 10^{-3}mm (ガイスラー管による) 程度に真空にして 1hr 放置して、このうち 10^{-1}mm 程度に真空が保たれるものを選び出し、酸処理実験に供した。これら真空試験に合格した試料を装置に取付けて、蒸留水 100 cc を A に入れて 24hr 放置し水銀柱の指差が 2mm (以下 2mmHg と略称する) 以下のときは、水を取り出し所要の温度とした 100cc の酸液と入れ替えて水素ガスの拡散透過の実験を行なった。

3. 実験結果および考察

3-1 水素ガスが透過するまでの時間 (min)

試料の上面と酸とが反応して生ずる発生期水素が試料中に拡散して下面から真空中に放出されるまでの時間 (min) を測定した (以下この値を α と称する)。この実験装置では水銀柱の指差を正確に読みとり得る最小値は 0.5mmHg であった。したがって α の値は 0.5mmHg を示すまでの時間 (min) とした。

塩酸の濃度 1N, 2N, 3N, 温度 10°C , 硫酸の濃度 1N, 2N, 3N, 温度 10°C , 20°C , 30°C に区分して実験した結果を第 1 表に示した。

α の値は試料中に水素が飽和されるまでの時間であって、この値が素材の水素ゼイ性またはメッキ時に水素ガスの放出によるメッキ組織に及ぼす影響などに対して最

も重要な値であると思われる。

同一条件で製作されたこれら一群の黒心可鍛鑄鉄の試料に対して酸の種類、酸の濃度、温度によって α の値にある一定の影響を示すものと予想したが、第 1 表のように全く予想に反した結果となった。このことはこれらの影響より遥かにいちじるしく影響する因子が存在するものであることがわかる。

しかしながら第 1 表において 10°C における塩酸と硫酸との値はかなりの開きを示し、塩酸は水素ガスを透過させ難いことがうかがわれる。また片面黒皮で残したものと、両面とも切削したものとは比較して第 1 表からはなんらの相違もうかがうことはできない。

これより考察を進めるに当って一応酸の濃度および温度の影響は本実験の範囲内では無視できるものと仮定して、他の重要な因子を探究することにした。

3-2 α 値と試料の組織との関係

試料が酸に接してからガスが透過放出されるまでの時間 (α min) に最も影響を与える因子を探究するため、まず試料の組織について検討した。

3-2-1 パーライト組織

α の最大値 10080min を示した試料 No. 1 の組織は、多量の層状パーライトおよび球状セメンタイトを残していた。これを写真 1 に示した。析出した黒鉛粒は小さくこれらの直径はほとんど 0.025 mm のものおよびそれ以下であった。この試料は 1N HCl 10°C の処理で 7 日間全く水素ガスの透過が見られなかったため実験を打切った。したがって α の値は 10080min よりさらに大きなものである。また試料 No. 30 は 1N HNO₃ 10°C の処理で No. 1 試料と同様 7 日間全く水素ガスの透過を見なかった。この試料の組織もまた多量の層状パーライトを残し

第 1 表 水素ガス透過放出開始までの時間 (min)
(α 値)

HCl				H ₂ SO ₄						HNO ₃					
濃度	試番	料号	10℃	試番	料号	10℃	試番	料号	20℃	試番	料号	30℃	試番	料号	10℃
1 N	No. 1		>10,000	No. 9		44	No. 16		60	No. 19		127.5	No. 30		<10,080
	No. 2	▲	758	No. 10	▲	56				No. 20		4			
	No. 3		324	No. 11		130				No. 21		3			
2 N	No. 4	▲	81	No. 12		270	No. 28		2.5	No. 22		175			
				No. 29	▲	142	No. 17		420	No. 23		125			
				No. 31		43				No. 24		1.3			
3 N	No. 5	▲	102	No. 13		110	No. 18	>	285	No. 25		70			
	No. 6		45	No. 14	▲	137	No. 27	>	1,620	No. 26		2			
	No. 7		90	No. 15		217									
	No. 8		1,080												

▲印は片面に黒皮を残した試料、他は両面切削したもの、>印はこの時間で実験を打切つたもの

(a) $\times 600(\times \frac{1}{2})$ (b) $\times 165(\times \frac{1}{2})$ 写真1 α の最大値を示した試料の組織 $\times 600(\times \frac{1}{2})$

写真2 試料 No.2 の組織

て試料 No. 1 の組織と同類のものであった。また $2N$ H_2SO_4 $20^\circ C$ にて 1620min の値を得た試料 No. 27 もまた多くの層状パーライト組織を残し、析出黒鉛粒は小さく No. 1 および No. 30 の組織と同類のものであった。

3—2—2 Bull's eye 組織

試料 No. 2 ($\alpha=758$), No. 8 ($\alpha=749$) および No. 17 ($\alpha=420$) はそれぞれ Bull's eye 組織で、やはり層状パーライトが残されたものであった。No. 2 試料の組織を写真2に示した。これらの組織において析出していた黒鉛粒の直径は大部分は 0.025 mm およびそれ以下であったが、一部は 0.05 mm 程度のものが見出された。

3—2—3 フェライト組織

試料 No. 25 ($\alpha=70$), No. 19 ($\alpha=127$) および No. 22 ($\alpha=175$) などの組織はフェライト地であった。これらの組織において析出していた黒鉛粒の直径は 0.025 mm , 0.05 mm のものが大部分を占め、一部に 0.075 mm 程度のものが見出された。

3—2—4 フェライト地に粗大な黒鉛粒が析出している組織

試料 No. 20 ($\alpha=4$), No. 21 ($\alpha=3$) および No. 26 ($\alpha=2$) などの組織はフェライト地に粗大な黒鉛粒が析出していた。黒鉛粒の直径は大部分が 0.05 mm , 0.075 mm であったが 0.1 mm 程度のものが見出された。

3—3 α 値と黒鉛粒との関係

これらの試料を 0-4 エメリー紙で研摩して、7 倍の拡大鏡（精光器機製 Eye Gauge）で約 45° の斜光線をあてて検査したところ、径大の黒鉛粒のあるものは黒鉛を失い空洞となっていることがわかった。これらが空洞であることは、金属顕微鏡を用いてまず研摩面にピントを合わせ、つぎに空洞

の底部にピントを合わせることによって確認できた。

径大の黒鉛粒でも、星形に四方に足を放出しているような黒鉛粒は、黒鉛で満たされていることがわかった。これに反し多くの球状（不整形ではあるが）のものは黒鉛を失い空洞になっていることを認めた。これは研摩中に黒鉛が失われたものか、あるいは焼ナマシ中に脱炭されたものか明らかでない。

これら空洞となった黒鉛の分布状態をスンプ法にてセルロイドの薄板に写しとり、これを印画紙上に14倍（ $\times \frac{1}{4}$ ）に拡大したものを写真3に示した。

試料の断面を 0-4 エメリー紙で研摩し、研摩面に現われた空洞の数を直径別に読みとり、空洞の総面積を求める。これは前記のように研摩面に斜光線をあて、約 7 倍の拡大鏡を用いて容易に求めることができた。この空洞の総面積と、これらが存在した試料断面の面積との百分率を有孔度（ $P\%$ ）とした。この P の値と α の値との関係を求めた。

酸処理後の試料を一定の場所において切断し、この断面を研摩して P を求めた。

α の値の大きい試料は P の値が小さく、 P は α の値に相関するきわめて有意な値であることがわかった。

特に 3—2—3 の一群の試料については $\alpha P^2 = K$, $K =$ 約 2500 のような関係があった。また 3—2—4 の一群の

(a) 層状パーライトを残した組織

試料 No. 1
 $1N$ HCl $10^\circ C$ にて
 $\alpha=10080\text{ min}$

(b) フェライト組織

試料 No. 22
 $2N$ H_2SO_4 $30^\circ C$ にて
 $\alpha=175\text{ min}$

(c) フェライト組織

試料 No. 25
 $3N$ H_2SO_4 $30^\circ C$
 $\alpha=70\text{ min}$

(d) フェライト組織

試料 No. 28
 $2N$ H_2SO_4 $20^\circ C$
 $\alpha=2.5\text{ min}$

写真3 空洞となった黒鉛の分布状態をスンプ法にて14倍（ $\times \frac{1}{4}$ ）に拡大したもの

試料，すなわち径大の黒鉛粒が析出しているものの地における結晶粒間の境界線は非常に粗大であった。このような試料においてはPの値も大きい α の値は異状に小さくなっている。また黒鉛粒が一線上に連続して析出している試料においてはP=4程度であっても α の値は異状に小さくなっている。

3—4 硫酸処理における透過ガスの放出状態

試料を硫酸処理した場合，ガスが透過放出されるまでの時間(α min)を測定した後，長時間ガス透過放出(以下単に放出という)の状態を調べた。このグラフにおいてx軸に時間(hr)，y軸にマンメーター水銀柱の指差(mmHg)をとり，3—2—1~4の4種類の組織について関係曲線を求めたところそれぞれ第2図に示すような特徴ある曲線となった。

3—4—1 層状パーライトを残している組織

試料 No.27 3N H₂SO₄ 30°Cに処理し，27hrにいたってもガス透過しなかった。試料 No. 27 の hr-mmHg 関係曲線はすべてx軸上にある。

3—4—2 Bull's eye 組織

ガス放出までの時間(α min)をx軸上にとり(以下この部分を α とよぶ)。つぎにガスが放出し始めてからのhr-mmHgの関係線を β とする。ガス放出量(mmHg)はhrに比例し β は直線となる。 β の勾配

$$\left(\frac{\text{mmHg}}{\text{hr}} = \tan \theta \right) \text{ を検討したところ } \tan \theta \text{ の}$$

値は試料 No.17 において0.07であった。 $\alpha=420$ minであった。

3—4—3 フェライト地の黒鉛粒が粗大でない組織

hr-mmHg 関係線は上記の3—4—2の場合と類似であった。しかし β の勾配($\tan \theta$)の値は1.4~4.1であった。

- ① 層状パーライトを残し 黒鉛粒小
② Bull's eye 黒鉛粒小
③ フェライト地 黒鉛粒中
④ フェライト地 黒鉛粒大
⑤ " " "

第2図 各組織によって異なる水素ガス透過の模式的曲線(硫酸の場合)

組 織	勾 配 tan θ	α min	酸
①フェライト地(d) 粗大黒鉛	114.	2.5	2N H ₂ SO ₄ 20°C
②フェライト地(e)	4.1	70.0	3N H ₂ SO ₄ 30°C
③ " "	2.0	127.5	1N H ₂ SO ₄ 30°C
④ " "	1.4	175.0	2N H ₂ SO ₄ 30°C
⑤Bull's eye (b)	0.07	420.0	2N H ₂ SO ₄ 20°C
⑥パーライト(a)		>1620.0	3N H ₂ SO ₄ 20°C

第3図 硫酸処理における水素ガス透過状態

またガス放出までの時間 α min と $\tan \theta$ の積 $\alpha \tan \theta = K$ (K の値は約268)のような関係が成立した。

これらの関係を第3図に示した。

3—4—4 フェライト地で黒鉛粒粗大な組織

ガス放出までの時間 α min をx軸上にとり，その後のガス放出曲線は2本の勾配の異なった直線となった。初期の直線を α' とし，後期の直線を β とする。 β の勾配 $\tan \theta$ の値は80~150であった。

直線 α' の存在することはこの組織の試料にのみ現われた特異な現象であった。このことはこれらの試料の地の結晶粒間境界線が粗大となっているために，試料中に水素ガスが飽和する前に Boundary を通して一部の水素がガス状となって放出されることを意味しているものと思われる。したがって，水素が飽和するまでの時間(min)は β を延長してx軸と交わる点を求めて真の α の値とするのが妥当と思われる。

3—5 塩酸処理の場合ガス透過放出状態

塩酸処理によって得た試料の数が少ないため，結論を出すことは困難であるが，得られた実験結果はすべて同様な傾向を示したので一応の考察を試みた。これらの関係を第4図に示した。

3—5—1 層状パーライトを残す組織

hr-mmHg 関係線は硫酸の場合と同様であるが，試料 No.1 によって得られた $\alpha=10080$ のような大きな値から考えると，このような組織は塩酸処理において水素ガス浸透に対して非常に大きな抵抗があることがわかった。

3—5—2 Bull's eye 組織

ガス放出曲線は α ， α' および β の3直線から成立っている。硫酸処理の場合と非常に異なっている点はつぎの2点である。ガス放出曲線の一部 α' は硫酸の場合においては

組 織	α min	酸
①フェライト(d)	45	3N HCl 10°C
② " (e)	90	"
③Bull's eye(b)	1080	"
④パーライト(a)	>10080	1N HCl 10°C

第4図 塩酸処理の水素ガス透過状態

直線 α に包含されうる性質のものであるが、塩酸の場合においては α' は直線 β の一部を成すものと考えられる。 β の勾配 ($\tan \theta$) の値は α' の勾配 ($\tan \theta$) の値に比較して非常に小さい。これらのことは塩酸で長時間処理する場合、 Cl' の酸化作用によって発生期水素の浸透が妨げられることに起因するものと思われる。

3—5—3 フェライト地の黒鉛粒が粗大でない組織

ガス放出曲線は上記 3—5—2 の場合と全く類似のものであった。 α は短かく、 β はやや勾配が大きくなっているが、 α' は勾配も長サもほとんど同一であった。

3—5—4 フェライト地で黒鉛粒粗大な組織

この場合のガス放出曲線を前記 3—5—2 および 3—5—3 と比較して非常に異なった状態を示している。この放出曲線はむしろ硫酸の場合の 3—4—4 と類似している。このことは試料の地における結晶粒間境界線が粗大であるため Cl' の酸化作用の効果は消失し、硫酸の場合と同様な傾向を示したものと思われる。したがってこのような組織のものにおいては α' は α に包含されるものと思われる。すなわち酸処理が開始されて試料中に水素ガスが飽和される前に Boundary を通してガスの放出が始まるものと思われる。

3—6 酸の濃度および温度の影響

黒心可鍛鑄鉄においては白鉄時に同一化学組成で同様な組織を持っている一群の試料でも、その後の長時間にわたる複雑な熱処理中に加熱冷却速度の相異、温度分布その他気圈などの状態が一定になり難く、熱処理後の各試料の地の組織および黒鉛粒の析出状態が非常に異なってくる。

したがって酸の濃度および温度の影響は同一の試料について実験を行なうべきであることがわかった。しかし同一試料について酸処理を繰り返すことにより素材中に残る水素ガスのために水素ガスの透過放出するまでの時間 α min は求め難くなる。しかしフェライト地の試料について硫酸処理を行なう場合には 3—4—3 に述べたように $\alpha \tan \theta = 268$ の関係がある故に硫酸の濃度または温度を変えて長時間ガスを透過せしめ β の勾配 $\tan \theta$ の変化を求めれば α の近似値を知ることができるものと考えられる。またフェライト地に粗大な黒鉛粒の析出したものにおいては β と x 軸の交点を求めこれより試料中に水素ガスが飽和されるまでの時間 α を求めることができるものと考えられる。

3—6—1 酸の濃度の影響

上記の方法によって同一試料について酸の濃度変化の影響を実験した。用いた試料はフェライト地に粗大な黒鉛粒を析出する (P は約 8%) のものであった。温度 30°C において硫酸の濃度を 1N, 2N および 2.3N について β の勾配を求めた。その結果 $\tan \theta$ は 80.25, 180.6 お

よび 248.4 のように変化した。すなわち $\tan \theta = 80N + 0.0027^{15.65N}$ のように変化した。

これらの結果を第 5 図に示した。

またフェライト地の $P = 4\%$ 程度の相似の組織を持つ 2 枚の試料 No. 19 および No. 23 について検討したところ、第 1 表のように、硫酸 30°C において 1N および 2N の相異によって α の値は 127.5 および 125 のようにほとんど変化が認められなかった。

これらの結果から考察すれば、粗大な黒鉛粒と粗大な Boundary を持つ素地においては、酸の濃度に非常な影響を受け、Boundary は長時間のガス透過によってますますガスを通しやすい状態になるものと考えられる。

3—6—2 温度の影響

フェライト地で黒鉛粒の析出は $P = 4 \sim 4.5\%$ の 3 枚の試料を用いて、2N 硫酸について温度 20°C および 30°C における $\tan \theta$ の変化を求めた。

この実験においては各試料ともガス透過の過程において温度を変更して曲線の勾配 $\tan \theta$ の変化を検討したものである。その結果は次のとおりであった。

	20°C の $\tan \theta$	30°C の $\tan \theta$	比
1.	1.75	2.34	1.4
2.	1.0	1.4	1.43
3.	1.4	2.0	1.33

また、フェライト地の黒鉛粒粗大なものにおいては、温度による影響はほとんど見られなかった。このことは Boundary の粗大なものにおいては水素ガスは非常に透過しやすく普通の素材が非常に高温にさらされたときと同様な状態となっているため 10°C くらいの変化ではその影響が現われなかったものと思われる。

4. 結 論

白鉄時の化学組成が C 2.81%, Si 0.95%, Mn 0.38%, S 0.08% の第 2 段黒鉛化を施したフェライト型黒心可鍛鑄鉄 3mm 厚の一群の試料について HCl, H_2SO_4 を用い温度 10~30°C, 濃度 1~3N にて酸処理し、主として酸洗時に発生する発生期水素によって飽和されるまでの時間 (α min) について測定した。その結果つぎの諸点を解明することができた。

(1) 白鉄時同一組成の

第 5 図 同一試料を用いた硫酸の濃度の影響
温度 30°C フェライト地黒鉛粗大

一群の試料でも、その後の長時間にわたる熱処理中に加熱冷却速度、気圏などの条件が一定に保ち難く、熱処理後の素地の組織、析出黒鉛などの状態が不同となり一定した一群の試料が得られなかった。

(2) これらの試料のうち層状パーライト組織を残し、小径の黒鉛粒が析出した素材は酸洗によって生ずる発生期水素の拡散浸透に対して非常な抵抗を持ち、 $\alpha=1620\sim10080$ min 以上であった。

(3) Bull's eye 組織で析出した黒鉛粒が小径の素材においては、 $\alpha=420\sim1080$ min であった。

(4) フェライト地で析出した黒鉛粒が小径の素材においては、 $\alpha=70\sim300$ min であった。

(5) フェライト地で黒鉛粒粗大なものにおいては、素

地の結晶粒間境界線 (Boundary) もまた粗であるため、水素ガスの透過はいちじるしく速やかで、 $\alpha=1\sim45$ min であった。また酸の濃度にいちじるしく影響をうけた。

(6) 一般に塩酸は硫酸より影響が少ない。

終りにのぞみ試料作成に協力された旭可鍛KKならびに実験遂行に協力された本学部松村孝、河田米栄の両君に感謝する。本研究の研究費の一部は文部省科学研究費の補助によるものである。

(本報は昭和33年11月21日、本協会・日本化学会共催研究発表大会にて発表のもの) (1959. 2. 10 受理)

文 献

(1) C.A. Edwards, J. Iron & Steel Inst, 110, 9(1924)

特 許

光 沢 銅 メ ッ キ 浴

米国特許 2,842,488

W. Strauss, A. Kirstahler, W. D. Willmund

出願者 Deutsche Hydrierwerke G.m.b.H.

酸性銅メッキ浴より光沢銅を電着させる方法として、浴液に硬水、工業用銅塩およびスルホン酸系光沢剤を使う、この光沢剤はつぎの構造を有する carboxyl 基を持たない化合物 $0.01\sim20$ g/l を加えることにより epichlorohydrin と共に生ずる第4級アンモニウム塩と銅塩によって浴中に含まれる。

前記化合物の構造は

ここに R は低 alkylene, mono hydroxy lower alkylene, および phenyl のいずれかであり。G は水素, cyano, thiocyno および nitro のうちのいずれか、また R_1 および R_2 は lower alkyl, mono hydroxy lower alkyl, phenyl, cyclohexyl および morpholino または piperidino の中の窒素原子を含んでいる heterocyclic 基のうちのいずれかである。また硬水や工業用銅塩に含まれている不純物はこのスルホン酸系光沢剤の光沢作用に害を与えることを防ぐ。

(呂)

銅および真鍮の光沢剤

米国特許 2,838,448

1958年 6 月10日

D.R. France

アルカリ性シアン化メッキ液より光沢、延性ある銅および真鍮を析出させるための光沢剤としてつぎの割合のものを加える。光沢剤 1 gallon を作るには亜ヒ酸ナトリウム 2 oz, 硝酸ナトリウム 10~20 oz, 亜鉛ナトリウム 10 oz, methyl alcohol 16oz, formaldehyde 16oz, 界面活性剤 32 oz, tetrathylrhodamine 1~5 g に水を加え 1 gallon とする。

(呂)

物体の表面に酸化クロムのフィルムを形成する方法

特公昭34-1991, 昭34-4-9 (優先権主張1955-12-13, アメリカ) リッペー・オーウエンス・フォード・グラス・コムパニー

物体の表面を 425°C 以上の温度まで加熱し、前記加熱表面に酸化クロム化合物の溶液を噴霧することよりなる物体の表面に酸化クロムのフィルムを形成する方法。

(付記13)

(長坂)

鉄鋼の珪瑯被覆方法

特公昭34-1992, 昭34-4-9, 八幡製鉄株式会社

鉄鋼の表面に電気亜鉛メッキを施した後、リン酸亜鉛を主成分とするリン酸塩皮膜を付着せしめたものにホウロウ引きをすることを特徴とする鉄鋼のホウロウ被覆方法。

(長坂)

金属のような加熱可能な素材にポリエチレンを層設する方法

特公昭34-2433, 昭34-4-14, 日本容器工業株式会社
金属のような加熱可能な素材を 200°C 程度に加熱してその表面にポリエチレン粉末を溶射器を以て吹付け、その熔融状態において固化状態のままのポリエチレン膜または板を貼付け、しかる後冷却固化させることを特徴とする金属のような加熱可能な素材にポリエチレンを層設する方法。

(長坂)

物体形成用または被覆形成用配合物

特公昭34-2563, 昭34-4-17 (優先権主張1956-12-14 アメリカ), ユニオン・カーバイド・コーポレーション)

モリブデン、タングステン、タンタル、ニオブまたはバナジウムの $10\sim40$ 原子%と、ケイ素の $20\sim65$ 原子%とクロム、チタンまたはジルコニウムの $2\sim16$ 原子%とホウ素の $2\sim25$ 原子%とアルミニウムの $3\sim30$ 原子%とから成る。高温で高度の耐酸化性と高度の強さをもつ物体形成用配合物または高温で自療性と高度の耐酸化性をもつ被覆形成用配合物。(付記7)

(長坂)

放 電 焼 入 装 置

特公昭34-606, 昭34-2-12,

株式会社日本放電加工研究所

時間設定機構により制御される電磁石をスピンドルの先端に配置して被焼入物を保持し、該スピンドルの移動により動作するリミットスイッチによって電動機およびリアクトル制御巻線の電流を切換え、被焼入物に送りを与えると共に焼入電流を制御するようにした放電焼入装置

(上田)