

耐酸合金の研究(第2報)

耐鹽酸ニッケル合金及鐵合金の探究

(日本鐵鋼協會第17回講演大會講演 昭和十二年四月)

遠藤彦造*

板垣彰*

AN INVESTIGATION OF ACID-RESISTING ALLOYS (SECOND REPORT).
ON THE STUDY OF THE RESEARCH FOR ACID-RESISTING ALLOYS OF
NICKEL-BASE AND IRON-BASE ALLOYS AGAINST HYDROCHLORIC
ACID OF VARIOUS CONCENTRATIONS.*Hikoza Endo and Akira Itagaki*

SYNOPSIS:— From the results of the former experiment carried out by one of the writers, about 40 kinds of acid-resisting alloys such as nickel-base and iron base alloys were chosen and were studied to compare their resistivities against hydrochloric acid under following conditions; in 20 percent and 10 percent boiling condition, in 30 percent and 10 percent solutions both at room temperature. According to these experiments, the resistivities of Nemif C1, Nemicle C and Necomicle alloys are comparable with that of the Hastelloy A in 30 percent solution at room temperature and also in 20 percent boiling solution. The former alloys have, moreover, superior qualities than the latter, that they resist against the solution which contains an oxidizing agent for instance ferric chloride or others and they can also be easily cast and forged. The resistivity of Nemif CCL is also better than that of the Hastelloy A in 10 percent boiling solution and its qualities are similar to that of the latter. Nemicle, Nemicle C and Necomicle alloys are not only attacked by dilute hydrochloric acid such as 10 percent solution, but also by sulphuric and nitric acids, ferric chloride and mercuric chloride solutions, while the Hastelloy A is attacked by these solutions. The resistivity of Nemicle F is also comparable with that of the Hastelloy A and its cost is half of the latter and can be more easily cast and forged and many kinds of modified alloys of this Nemicle F are also studied in acids, ferric chloride and mercuric chloride solutions. These nickel-base alloys as well as the iron-base alloys were newly prepared by the writers, the resistivities of the latter are not so good as those of the former, but they are merely comparable with that of pure electrolytic nickel in the experimental condition, and those alloys in general can easily be cast and forged. The appearance of the specimens of Nemicle, Nemicle C, Nemicle F, Necomicle, F1, F8 as well as those of famous alloys such as Hastelloy A, Nichrome, 18-8 chromium-nickel stainless steel, Duriron, Electrolytic iron and nickel attacked after 70 days by 10 percent hydrochloric, sulphuric and nitric acids are respectively shown in photographs.

I. 緒言

近時耐酸合金の研究各所に行はれ、其發明せられた合金數に至つては、實に枚舉に遑ないぐらいである¹⁾。著者の一人は先に市販に於ける各種耐酸合金の耐酸度を比較研究して今後の探究の一手段とした。最も優秀と認めら

れるものを掲げて見ると耐硝酸合金としては常輝鋼(18-8)耐硫酸合金としては Duriron 耐鹽酸合金としては Hastelloy A 等がある。しかし工業上有用であるとせらるゝものに至つては、第一に經濟的問題に重點を置かなくてはならない。且其上に耐酸性の強い事と同時に鍛鍊鑄造加工及び熔接等の作業の容易であつて、出來れば機械的性質のよいと言ふ様な條件を具備せられる事が望ま

* 東北帝大金屬材研究所

しい 従て 本研究を行ふに當ては現今耐鹽酸度の最も大とせられて居る Hastelloy A と耐鹽酸度を比較し且 Hastelloy A より安價で鍛鍊 鑄造 其他の機械加工等の容易な合金を見出さんとする目的をもつて研究を行つた 鹽酸が硫酸に比して其侵蝕作用の激しい理由に就いては充分に説明し得ないが著者等の考によれば硫酸根イオンに比して鹽素イオンの貫通力が大で多くの皮膜を破壊し或電流密度に於て陽極部で電荷を失ひ鹽化物を作る 又一般に多くの金屬の鹽化物が硫酸鹽に比して水に對する溶解度が一層大で水に不溶の鹽基性鹽を作る傾向が遙に小さいためである 茲に耐鹽酸合金として Hastelloy A を擧げたのは前述の如く著者等の一人が先に研究せる結果比較的濃厚な鹽酸に對して強い事及び高温で他のものに比較して遙によかつたからである 然るに茲に注意しなければならない事は比較的稀薄な鹽酸に對しては Hastelloy A が餘りよいものではなく且つ食鹽水に入れても赤錆を部分的に發生する 更に好ましからぬ事は鹽酸に少しでも酸化剤が入れば Hastelloy A は急激に侵蝕せられる事である 例へば鹽化第二鐵の水溶液によつて侵蝕せられる 隨つて濃厚鹽酸を處理する用器に使用したとして始めはよくとも 溶液の濃度が稀薄となり溶液中に鹽化第二鐵を生成する様な場合には侵蝕は愈々激しくなるので使用に耐えなくなる 更に又完全な鑄物も製作し難く鍛鍊も決して容易とは言はれなく同時に高價である事も缺點の一つに數へられる 仍て是等の缺點を除くと同時に前述の趣旨にかなふ様な合金を探究せんとして各種の鐵及び非鐵合金に就て製作して試験を行つた 目的は前述の如く各種の濃度の鹽酸及び鹽化第二鐵溶液に耐えるものを得んとしたのであるが同時に硫酸と硝酸に就ても比較試験を行つた 仍て研究材料を其材質的の見地から次の如く大別した 即ち (1) N 系 (ニッケルを基としたもの) (2) F 系 (鐵を基としたもの) (3) C 系 (銅を基としたもの) (4) NC 系 (ニッケルと銅合金を基としたもの) 以下順次 N 系 F 系 NC 系 C 系の順に記述する事とするが第 2 報に於ては一先づ N 系と F 系のもののみ就て記述する。

II. 試料の調製並に試験方法

試料としての材料は次の如きものを使用した 即ち Ni, Cu は何れも電解金屬 Fe はフローデン鐵 Cr, Mn, Si,

Al は何れも市販の金屬状のもの Mo, W は何れも市販の粉末状のものを使用した Ta は $Ta=69.12\% C=0.13\%$ のフェロタンタルである 上記の如き材料に依り 第 1 表の如き配合をなし此を高周波誘導電氣爐にて 500gr~2,000gr づゝ熔解し此を 2cm 角の金型に鑄込み注入口のヒケの部分を取り試料により多少鍛鍊温度を異にするが約 950°~1,100°C 位の温度に加熱して鍛鍊し更に此を同温度位に加熱して壓延機に依り 直径を 8mm の丸棒になし試料中の歪を去るため此を真空爐で 850°C 位の温度に約 30 分間保つて焼鈍し試料となした 更に それ等を削盤で直径 5mm 長さ 4cm の丸棒状試片となし その表面は研磨紙の 0000 番に至る迄丁寧に磨いた 試料の表面の油を取るため アルกอฮอล์ エーテルで洗つて秤量した 尙鍛鍊不可能の試料にあつては此を直径 8mm の丸棒に砂型で鑄物し 此を上記の如き寸法に研磨器と研磨紙で仕上げた 試料の直径には 1/100 mm の僅少の差のあるのを認めたから各試料毎に マイクロメーターにて直径を測定し計算して全表面積を一つ一つ求めた 酸の浸漬期間は比較的耐酸性の合金であるから常温では長期間を選んだ 沸騰點では Mo 合金を除いて何れも耐酸性がないので 5 時間とした。

III. ニッケルを基とした Nemicle 合金の各種と Necomicle 合金の耐酸度比較

耐鹽酸度比較試験の實驗には先づ (1) 20% 鹽酸の沸騰點 (111°~113°) 腐蝕試験と (2) 10% と 30% の鹽酸中で常温腐蝕試験の 2 方法を行つた 沸騰點試験は常温試験と比較し作用状況を異にする 即ち温度の上昇は一般に化學反應の速度を促進する 之は温度が上昇すると共に鐵及びニッケル等の金屬に對する水及び酸素の親和力を増大し水の粘性を減ずるので溶解作用を促進する傾向となる 一方水及び酸中の酸素其他の瓦斯の溶解度は減少するので此點は溶解作用を減退せしめる傾向となる 従つて或温度で極大點を形成すべきである 此點を決定する研究は行はなかつたが一般には沸騰點温度に於ても大氣と容器とが流通してゐる場合には酸素が溶解に使用し盡されずとも少量の酸素は常に外部より供給され完全に除去する事は出來ない 温度上昇が著しく水素過電壓を低下せしめ復極作用を促進する作用が大と考へられるので溶解作用は常温に於ける場合に比して極めて激烈である事は容易に首肯出来る 又溶解状況も當然異なるのでこの試験法を先づ始めに行

1) 遠藤, 耐酸耐蝕金屬及合金 (内田老鶴園發行)

2) 遠藤, 金澤, 金屬の研究, 12 (1935), 280.

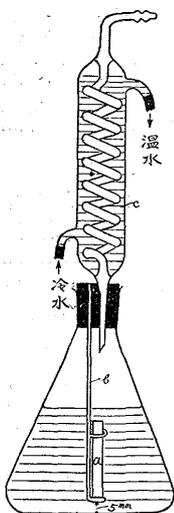
第1表 (N系試料配合表) *印は鍛錬不能

記号	名 稱	Ni	Cr	Fe	Mo	W	Ta	Cu	Mn	Si	Al
NI	Nemicle F	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
NII	Nemicle FWS	50-70	10-15	10-20	10-20	1-8	0.5	—	0.5-2	0.1-1	—
*NIII	Nemicle TA	50-70	10-30	6	10-20	—	12	—	—	—	—
NIV	Hastelloy C	49	15	10	20	2.5	—	—	1.5	2	—
*NV	Nemiw TA	50-70	—	—	10-20	10-20	20	—	—	—	—
NVI	Nemicle C	40-60	20-40	10	5-20	0.1-1.0	—	1-5	—	—	—
NVII	Nemicle C	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
NVIII	Nemicle TAC	50-60	10-30	7	10-40	0.1-1.0	7	1	—	—	—
NIX	Nemicle TACF	50-60	10-30	5.5	15-50	0.1-1.0	3.5	1	—	—	—
NX	Nemicle TASM	60-70	10-30	5.5	5-15	0.5	3.5	—	2	2	—
NXI	Newtafcl CMS	60-70	10-30	5.5	—	1-10	3.5	3	2	1	—
NXII	Nemicle CF	60-70	15-35	1	5-20	0.1-1.0	0.5	7	0.5-2.0	0.1-1.0	—
NXIII	Hastelloy A	60	—	20	20	—	—	—	2	—	—
*NXIV	Hastelloy D	85	—	—	—	—	—	3	—	10	2
NXV	New F	60	—	20	—	20	—	—	2	—	—
MA I	Nemicle	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
MA 7	Necomicle	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Ni-Cr	Nichrome	63	15	21	—	—	—	—	1	—	—
N K	Nemif CL 1	50-70	—	—	—	—	—	—	—	—	—
N L	Nemif CL 2	50-70	—	—	—	—	—	—	—	—	—
N M	Nemif C 1	50-70	—	—	—	—	—	—	—	—	—
N P	Nemif C 2	50-70	—	—	—	—	—	—	—	—	—
N Q	Nemif C CL	50-70	—	—	—	—	—	—	—	—	—
MOI	Nemiw C	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
MOII	Nemicle	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

つた。

(1) 20%鹽酸沸騰點腐蝕比較試験 鹽酸の濃度は 20% HCl のものであつて其液量は 1,000cc 入三角フラスコに 700cc とした 全部の耐鹽酸度比較試験に使用した酸は皆同時に作製したものであるから濃度に依る誤差はないもの

第1圖 沸騰點腐蝕試験装置



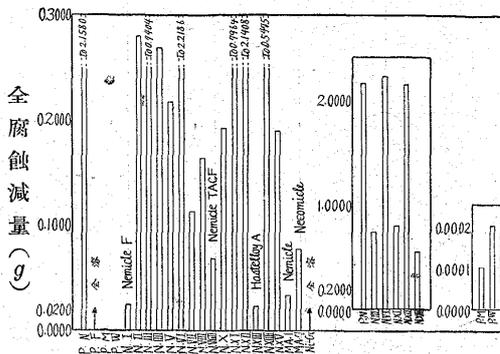
- a 試料
b 試料硝子支持棒
c 冷却器

と見做す事が出来る 次に鹽酸の沸騰に依る酸の發散を防ぐため第1圖の如く冷却器を取り付け絶えず水を通して蒸發する水分と鹽酸蒸氣を冷却降下するにした しかし多少の濃度の變化あるを免れない1回の試験には電氣ヒーターの上に液の入つた三角フラスコ8個を2列に並べて加熱し 液の沸騰するに至つて手早くフラスコのゴム栓を取つて ピンセットでフラスコの底より 5mm 上に支持せられる硝子支持棒に試料を挿入した 尙電氣ヒーターの部分に依つて 温度の上昇に遲速の差異ある 例へば兩端に置かれたものは上昇が遅れるので三角フラスコの周圍を石綿の板で圍み成る可く同時に沸騰する様にした。試料を沸騰した液

に浸漬して5時間沸騰點に保ち溶解せしめ 初め試料を浸漬した順序に順次手早く取出し ビーカー中の水に浸し齒刷毛をもつて水洗し後アルコールに浸して水分を除去し デシケーター中に入れ乾燥して其減量を測定した。茲に注意すべき事は沸騰を盛にした時と ゆるやかにした時と腐蝕度の違ふ事で沸騰を盛にした時は ゆるやかにした時より腐蝕の度大で 之は液の攪拌作用即ち粘性 酸素の擴散等が關係するためである 従つて或る可く同一の條件で沸騰する様に加熱器に通す電流のアンペアを常に9アンペア位に保つて沸騰せしめた 沸騰點の實驗の數値は毎時每平方糎に付腐蝕減量を出したが此値の大なる試料にありてはミリグラムの數値 減量の少なき試料にありては 1/10mg の桁數で是等同一試料の3本の試料の平均値を取つた 試料に依つては酸の濃度等に良く注意して實驗を行ふと 3本の試料で行つた實驗數値が大體に於て一致して間に合ふ事があるが酸の濃度の差異とか或は試料の部分的に多少の差異あるものでは 10 本或はそれ以上の試験を行ふたものもある 20% HCl に對する沸騰點腐蝕比較試験の結果を掲ぐれば第2表と第2圖の如くである Hastelloy A, Nemicle F, Nemicle 等の腐蝕後の試料表面は浸漬前の如き著しき光澤はないが尙光澤を有し 膚色は良好であつ

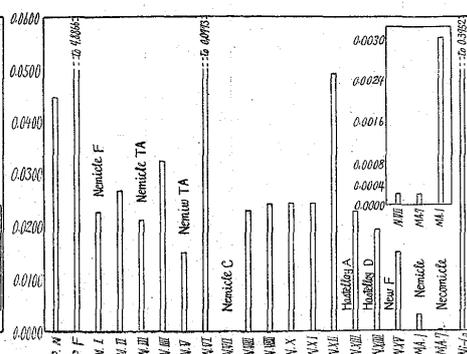
第 2 圖

20% HCl 沸騰點試驗 (5 時間浸漬)



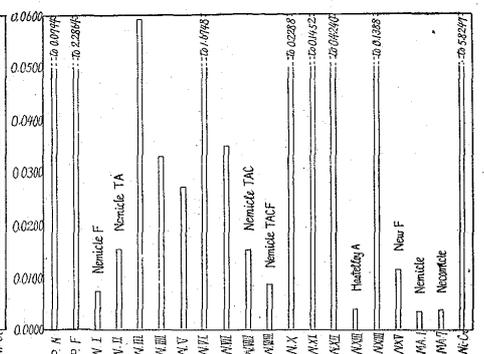
第 3 圖

10% HCl (368 時間浸漬)



第 4 圖

30% HCl (373 時間浸漬)



第 2 表 20% 鹽酸 (沸騰點耐鹽酸度比較試驗表)

記 號	名 稱	浸漬後 5 時間 の全腐蝕減量 (瓦) 平均値	毎時每平方 釐の腐蝕減量 (瓦) 5 時間に 付 平均値	順位
P N	Electrolytic Nickel	2.1580	6.544×10^{-2}	19
P F	Flodin Iron	全 溶	全 溶	21
P M	Pure Molybden	0.0001	1.000×10^{-5}	1
P W	Pure Tungsten	0.0002	1.500×10^{-5}	2
NI	Nemicle F	0.0241	7.200×10^{-4}	4
NIH	Nemicle FWS	0.2797	8.370×10^{-3}	14
NIII	Nemicle TA	0.7404	2.221×10^{-2}	16
NIV	Hastelloy C	0.2694	8.050×10^{-3}	13
NV	Nemiw TA	0.2177	6.510×10^{-3}	12
NVI	Nemicle C	2.2186	6.644×10^{-2}	20
NVII	Nemicle C	0.1127	3.370×10^{-3}	8
NVIII	Nemicle TAC	0.1629	4.870×10^{-3}	9
NIX	Nemicle TACF	0.0682	2.040×10^{-3}	6
NX	Nemicle TASM	0.1919	5.780×10^{-3}	11
NXI	Newtacle CMS	0.7964	2.382×10^{-2}	17
NXII	Nemicle CF	2.1408	6.407×10^{-2}	18
NXIII	Hastelloy A	0.0225	6.700×10^{-4}	3
NXIV	Hastelloy D	0.5475	1.641×10^{-2}	15
NXV	New F	0.1887	5.660×10^{-3}	10
MA 1	Nemicle	0.0329	9.900×10^{-4}	5
MA 7	Nemicle	0.0768	2.290×10^{-3}	7
Ni-Cr	Nichrome	全 溶	全 溶	21

違ふ事があつたので Hastelloy A に比して少しく悪いものとよいものがあつた 大體に於て之に匹敵するものである 顯微鏡寫眞組織 No.1 では a は Hastelloy A より良き結果で腐蝕後の試料表面も尙光りがあるが b に示したものは Hastelloy A より少しく悪しく腐蝕後の試料表面も前者より光澤がない 兩者は明かに差異あるを認められ b には部分的に炭化物と其他の夾雜物が多く含有されて居るので良くない結果を示したものと考へられる 純金屬モリブデンとタングステンに比して是等の耐酸合金は腐蝕減量が 10 倍も多く未だ充分なものとは思へない Mo 合金は優秀であるが後報に譲る 寫眞 No.17 は試験後の試片を示したものである。

(2) 常温腐蝕比較試験 鹽酸の濃度は 10%, 30% の 2 種の鹽酸に就き行つた 試験の結果優秀な試料は更に 15% HCl, 20% HCl に就いて行つて見た 液量は 400cc 入の廣口瓶に 350cc の液を入れたもので著者等の常に使用するものと同様である 但し 30% HCl にはコルクの栓を蓋ふて鹽化水素の發散を防いだ 浸漬時間は浸漬後 3 時間 浸漬後 8 時間 浸漬後更に 15 日間即ち浸漬後 368 時間の 3 通りに就き行つて見たが 3 時間 8 時間の浸漬時間

た W を含む試料にあつては試料の表面に緻密な黒色の皮膜密着し殊に W を多く含む New F に於て最も著しきを認めた Nemicle F の試料は部分に依り組織が少しく

第 5 圖

20% HCl.
(369 時間浸漬)

第 6 圖

20% H₂SO₄.
(368 時間浸漬)

第 7 圖

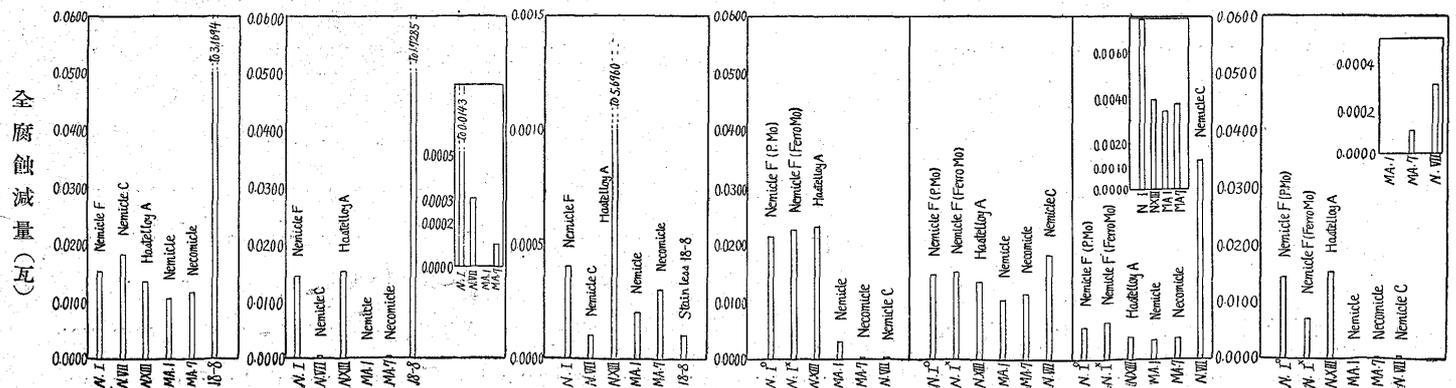
20% HNO₃.
(368 時間浸漬)

第 8 圖

10% HCl. 20% HCl. 30% HCl.
(368時間浸漬) (369時間浸漬) (373時間浸漬)

第 9 圖

20% H₂SO₄.
(368 時間浸漬)



第3表 10%, 30% 鹽酸(常溫耐鹽酸度比較試験表)

記號	名稱	浸漬後368時間の全腐蝕減量(瓦)		順位	浸漬後373時間の全腐蝕減量(瓦)		順位
		10% HCl	室溫(9°-19°)		30% HCl	室溫(7°-18°)	
P N	Electrolytic Nickel	0.0446	1.800×10 ⁻⁵	13	0.0794	3.100×10 ⁻⁵	12
P F	Flodin Iron	4.8866	1.981×10 ⁻³	17	2.2864	9.150×10 ⁻⁴	18
NI	Nemicle F	0.0226	9.000×10 ⁻⁶	6	0.0074	3.000×10 ⁻⁶	4
NII	Nemicle FWS	0.0267	1.000×10 ⁻⁵	11	0.0154	6.000×10 ⁻⁶	7
NIII	Nemicle TA	0.0211	8.000×10 ⁻⁶	5	0.0592	2.700×10 ⁻⁵	11
NIV	Hastelloy C	0.0323	1.300×10 ⁻⁵	12	0.0330	1.300×10 ⁻⁵	9
NV	Nemiw TA	0.0149	6.000×10 ⁻⁶	3	0.0273	1.000×10 ⁻⁵	8
NVI	Nemicle C	0.0773	3.100×10 ⁻⁵	15	1.6748	6.670×10 ⁻⁴	17
NVII	Nemicle C	0.0002	7.000×10 ⁻⁸	1	0.0350	1.400×10 ⁻⁵	10
NVIII	Nemicle TAC	0.0229	9.000×10 ⁻⁶	8	0.0152	6.000×10 ⁻⁶	6
NIX	Nemicle TACF	0.0242	9.000×10 ⁻⁶	9	0.0086	3.000×10 ⁻⁶	5
NX	Nemicle TASM	0.0243	9.000×10 ⁻⁶	10	0.2288	9.100×10 ⁻⁵	15
NXI	Newtaficle CMS	0.0242	9.000×10 ⁻⁶	9	0.1452	5.800×10 ⁻⁵	14
NXII	Nemicle CF	0.0491	1.900×10 ⁻⁵	14	0.4240	1.690×10 ⁻⁴	16
NXIII	Hastelloy A	0.0228	9.200×10 ⁻⁶	7	0.0039	1.300×10 ⁻⁶	3
NXIV	Hastelloy D	0.0193	7.000×10 ⁻⁶	4	0.1388	5.700×10 ⁻⁵	13
NXV	New F	0.0149	6.000×10 ⁻⁶	3	0.0113	4.000×10 ⁻⁶	8
MA 1	Nemicle	0.0030	1.000×10 ⁻⁶	2	0.0034	1.000×10 ⁻⁶	1
MA 7	Necomicle	0.0002	7.000×10 ⁻⁸	1	0.0037	1.000×10 ⁻⁶	2
Ni-Cr	Nichrome	0.3952	1.555×10 ⁻⁴	16	5.8247	2.339×10 ⁻³	19

では試料の全腐蝕減量は 2/10 mg~1mg で 1/10mg 感量の天秤に依る秤量の誤差の範囲にあつたり或は又試料の表面に皮膜が出来て重量の増加する場合があつたので耐鹽酸度比較試験には明瞭な結果が得られない 仍て10% HCl の場合には368と728時間 30%の場合には373時間後の浸漬時間の腐蝕減量に依り 耐鹽酸度を比較した 是等の時間は學問上意味のあるものでなく單に之位で比較し得たので採用したまでである 従つて第3表にも 368時間 373時間の腐蝕減量を掲ぐる事とした 尙試験の温度は室溫で

第4表 20% 鹽酸(常溫耐鹽酸度比較試験表)

記號	名稱	浸漬後369時間の全腐蝕減量(瓦)		順位
		20% HCl	室溫(13°-20°)	
NI	Nemicle F	0.0157	6.000×10 ⁻⁶	4
NVII	Nemicle C	0.0183	7.000×10 ⁻⁶	5
NXIII	Hastelloy A	0.0135	5.000×10 ⁻⁶	3
MA 1	Nemicle	0.0105	4.000×10 ⁻⁶	1
MA 7	Necomicle	0.0116	5.000×10 ⁻⁶	2
18-8	Stainless (18-8)	3.1694	1.286×10 ⁻³	6

第5表 20% 硫酸(常溫耐硫酸度比較試験表)

記號	名稱	浸漬後368時間の全腐蝕減量(瓦)		順位
		20% H ₂ SO ₄	室溫(17°-21°)	
NI	Nemicle F	0.0143	5.000×10 ⁻⁶	4
NVII	Nemicle C	0.0003	1.000×10 ⁻⁷	3
NXIII	Hastelloy A	0.0152	6.000×10 ⁻⁶	5
MA 1	Nemicle	0.0000	0.000	1
MA 7	Necomicle	0.0001	3.000×10 ⁻⁸	2
18-8	Stainless (18-8)	1.7285	7.010×10 ⁻⁴	6

第6表 20% 硝酸(常溫耐硝酸度比較試験表)

記號	名稱	浸漬後368時間の全腐蝕減量(瓦)		順位
		20% HNO ₃	室溫(10°-15°)	
NI	Nemicle F	0.0004	2.000×10 ⁻⁷	4
NVII	Nemicle C	0.0001	3.000×10 ⁻⁸	1
NXIII	Hastelloy A	5.6960	2.323×10 ⁻³	5
MA 1	Nemicle	0.0002	7.000×10 ⁻⁸	2
MA 7	Necomicle	0.0003	1.000×10 ⁻⁷	3
18-8	Stainless (18-8)	0.0001	3.000×10 ⁻⁸	1

行つた 常溫腐蝕比較試験の結果は第3表及び第3圖と第4圖の如くである 沸騰點比較腐蝕試験 常溫比較試験の結果 良好と認めた試料 Nemicle, Nemicle C, Nemicle F, Necomicle 及び Hastelloy A 等に就き更に 20% HCl に對する耐鹽酸度比較試験を行つた 第4表と第5圖は是等の結果を示したものである 尙此等の試料が硫酸 硝酸に付き如何なる耐酸度を有するやを検せんため 20% H₂SO₄, 20% HNO₃, に付き試験を行つて見た 其結果は第5表 第6表と第6~7圖の如くである 第2表の沸騰點試験から考察すると Hastelloy A に殆ど匹敵するのは Nemicle F (NI), で次は Nemicle (MA 1) であつたが又第3表の 10% HCl 常溫腐蝕試験から見ると Nemicle C (NVII), Necomicle (MA. 7) Nemicle (MA 1) New F (NXV), Hastelloy D (NXIV), Nemicle TA (NIII), Nemicle F (NI), Hastelloy A (NXIII) の順で Nemicle C と Necomicle とを比較すると前者は後者より材料費は安價であるが兩者共に3ヶ月間位は全腐蝕減量 0.0002gr の儘で殆ど浸漬前の光澤を保存し居るを認めた 然し是等合金は何れも皆 Nemicle F と比較する時は材料費に於ては幾分高價で鍛鍊等も餘り簡單ではない 又 Nemicle F は Hastelloy A より 10% HCl に對しては いくらか良好である 次に 30% HCl 常溫腐蝕試験の結果から考察すると Nemicle, Necomicle, Hast-

第 7 表 (常溫耐鹽酸、耐硫酸度比較試験表)

記 號	名 稱	浸漬後 368 時間の全腐蝕減量(瓦)		順 位	浸漬後 369 時間の全腐蝕減量(瓦)		順 位	浸漬後 373 時間の全腐蝕減量(瓦)		順 位	浸漬後 368 時間の全腐蝕減量(瓦)		順 位
		10% HCl (14°-16°)	毎時毎平方 糶の腐蝕減 量(瓦)		20% HCl (14°-16°)	毎時毎平方 糶の腐蝕減 量(瓦)		30% HCl (14°-16°)	毎時毎平方 糶の腐蝕減 量(瓦)		20% H ₂ SO ₄ (14°-16°)	毎時毎平方 糶の腐蝕減 量(瓦)	
NI°	Nemicle F	0.0215	8.000×10 ⁻⁶	3	0.0149	6.000×10 ⁻⁶	4	0.0057	2.000×10 ⁻⁶	3	0.0143	5.000×10 ⁻⁶	5
NI*	Nemicle F	0.0227	9.000×10 ⁻⁶	4	0.0154	6.000×10 ⁻⁶	5	0.0065	2.000×10 ⁻⁶	4	0.0069	2.800×10 ⁻⁶	4
NXIII	Hastelloy A	0.0232	9.000×10 ⁻⁶	5	0.0137	5.000×10 ⁻⁶	3	0.0033	1.000×10 ⁻⁶	1	0.0152	6.000×10 ⁻⁶	6
MA 1	Nemicle	0.0030	1.000×10 ⁻⁶	2	0.0105	4.000×10 ⁻⁶	1	0.0034	1.000×10 ⁻⁶	1	0.0000	0.000	1
MA 7	Necomicle	0.0002	7.000×10 ⁻⁸	1	0.0116	4.700×10 ⁻⁶	2	0.0037	1.000×10 ⁻⁶	2	0.0001	3.000×10 ⁻⁸	2
NVII	Nemicle C	0.0002	7.000×10 ⁻⁸	1	0.0183	7.000×10 ⁻⁶	6	0.0350	1.400×10 ⁻⁵	5	0.0003	1.000×10 ⁻⁷	3

○印 (pure-Mo 使用)、×印 (Ferro-Mo 使用)

elloy A, Nemicle F の順で 30% HCl に對する耐鹽酸度は Nemicle F は Nemicle, Necomicle, Hastelloy A の約 2 倍の腐蝕減量を示すが材料費は是等合金の約 1/2 位に當る。元來 Nemicle F は Nichrome を改良したもので脱酸を充分よくするために清淨劑を加へたものであるから鍛鍊の容易な事は言ふ迄もない。此を經濟的に多量に工業上製産し様とするならば廢物のニクロム線等を利用して製産する事が出来る。Nemicle と Necomicle 合金は鐵を含まないが Nemicle F は鐵を 10~30% を含有するから炭素含有量の少ないフェロモリブデン合金を使用すると工業的に安價に作る事が出来る。實際に Mo75% C0.14% のフェロモリブデンを使用して Nemicle F を作り耐鹽酸度及び参考として耐硫酸度を純モリブデンを使用して作った Nemicle F と比較試験を行つた結果を掲げて見ると第 7 表と第 8 圖と第 9 圖の如くである。顯微鏡寫眞 No. 1c はフェロモリブデンを使用して作った Nemicle F の顯微鏡組織である。又第 7 表の常溫腐蝕試験より考察するとフェロモリブデンを使用して作った Nemicle F (×印) は 10% HCl に對し純モリブデンを使用したもの(○印)と比較して少しく耐鹽酸度劣れるのみで 20% HCl 30% HCl に於ては大體同じ結果である。之は第 3 表より明かな如く Nemicle F は稀薄鹽酸に比較的弱いために其耐鹽酸度の差も割合に大きく現はれたものと考へられ

第 8 表

記 號	名 稱	Mn	Cu	Si	V
NI	Nemicle F (1)	1	—	—	—
NI C	Nemicle F (2)	1	1	—	—
NI Cu	Nemicle F (3)	—	1	—	—
NI S	Nemicle F (4)	1	—	1	—
NI Si	Nemicle F (5)	—	—	1	—
NI CS	Nemicle F (6)	1	1	1	—
NI V	Nemicle F (7)	1	—	—	1
NICSV	Nemicle F (8)	1	1	1	1

何れも鍛鍊可能 V は Ferro-V (Fe 57.67%, V 41.75%, Si 0.46%, C 0.12%) を使用

る。次に耐硫酸度は純モリブデンを使用したものと比較し良好の結果を現はす。之は分析した結果と顯微鏡組織に依り Ni, Cr, Mo, C の成分の多少の差と結晶粒の大小の差異から耐酸度に差異を生じたものであらう。之を要するにフェロモリブデンを使用しても純モリブデンを使用したものと大體同じ位の耐鹽酸度の Nemicle F を作り得る。Nemicle F は Hastelloy A と比較し耐硫酸度大きく耐硝酸度に就ては著しく大である事を参考として附言する。又 Nemicle C は 10% 以下の稀薄な鹽酸に著しく強く耐硫酸度、耐硝酸度も著しく大で數ヶ月浸漬して置いても其光澤すら失はないのである。

顯微鏡寫眞 No. 1a は Nemicle F 合金の組織 Ia は Hastelloy A より良好な部分 No. 1b の方は少しく劣つた試片からとつたものである。No. 1c はフェロモリブデンを使用して作ったもので結晶粒が幾分粗大である。寫眞 No. 2 は Nemicle C No. 3 は Nemicle, No. 4 は Necomicle 合金の組織を示したものである。寫眞 No. 18 は試験後の試片を示したものである。

IV. Nemicle F 合金の耐鹽酸性に及すマンガ 銅 珪素 及びバナチウムの影響

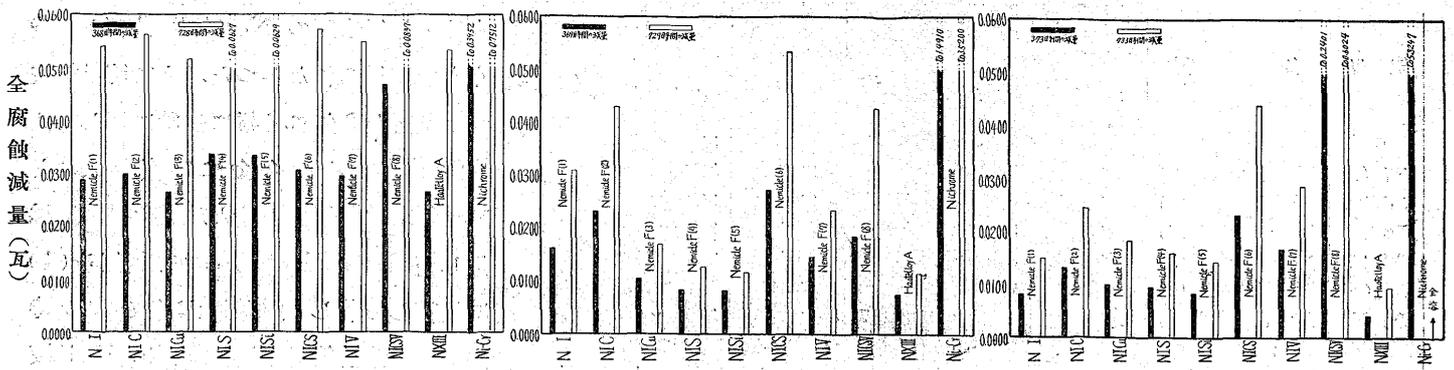
(1) 常溫 10, 20, 30% 鹽酸 10, 20% の硫酸及び硝酸による各種 Nemicle F 合金の腐蝕比較試験

前項に於て知れる如く Nemicle F 合金は耐鹽酸合金として安價で極めて有效なもので 20% の常溫及び沸騰鹽酸と 30% 鹽酸に對し Hastelloy A に匹敵し得るが概して幾分劣る傾向がある。仍て之を價格と加工性を變へずに耐鹽酸性を幾分でも改良して Hastelloy A と同等にまで上昇せしめんとして著者等は Nemicle F 合金 (以下 Nemicle F (1) とす) に Mn, Cu, Si, 及び V を各 1% 又は兩者を共同に 2% 添加した合金に就て試験した。即ち鹽酸に就て 10%, 20% 及び 30% の溶液中に 10% 鹽酸に浸漬

第10圖 10% HCl 浸漬

第11圖 20% HCl 浸漬

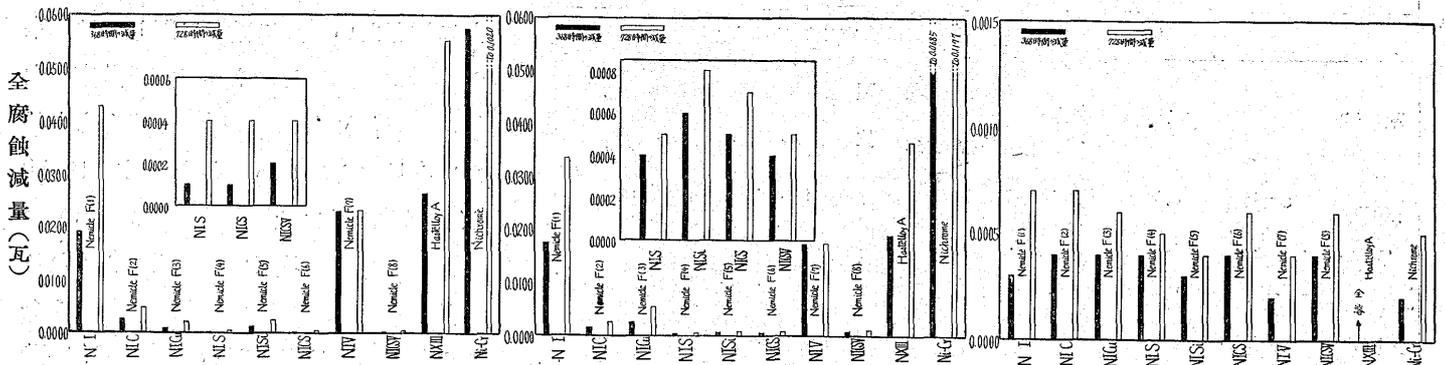
第12圖 30% HCl 浸漬



第13圖 10% H₂SO₄ 浸漬

第14圖 20% H₂SO₄ 浸漬

第15圖 10% HNO₃ 浸漬



第9表 10% 鹽酸(常溫耐鹽酸度比較試驗表)

記號	名稱	浸漬後 368 時間の全腐蝕減量(瓦)		順位	浸漬後 728 時間の全腐蝕減量(瓦)		順位
		10% HCl (20°-23°)	毎時每平方 厘の腐蝕減 量(瓦)		10% HCl (20°-23°)	毎時每平方 厘の腐蝕減 量(瓦)	
NI	Nemicle F (1)	0.0286	1.160 × 10 ⁻⁵	3	0.0540	1.110 × 10 ⁻⁵	3
NI C	Nemicle F (2)	0.0298	1.200 × 10 ⁻⁵	5	0.0562	1.150 × 10 ⁻⁵	5
NI Cu	Nemicle F (3)	0.0263	1.070 × 10 ⁻⁵	1	0.0515	1.060 × 10 ⁻⁵	1
NI S	Nemicle F (4)	0.0335	1.360 × 10 ⁻⁵	8	0.0627	1.290 × 10 ⁻⁵	7
NI Si	Nemicle F (5)	0.0332	1.340 × 10 ⁻⁵	7	0.0629	1.290 × 10 ⁻⁵	8
NI CS	Nemicle F (6)	0.0305	1.240 × 10 ⁻⁵	6	0.0571	1.180 × 10 ⁻⁵	6
NI V	Nemicle F (7)	0.0294	1.190 × 10 ⁻⁵	4	0.0548	1.130 × 10 ⁻⁵	4
NICSV	Nemicle F (8)	0.0467	1.800 × 10 ⁻⁵	9	0.0837	1.720 × 10 ⁻⁵	9
NXIII	Hastelloy A	0.0264	1.070 × 10 ⁻⁵	2	0.0532	1.090 × 10 ⁻⁵	2
Ni-Cr	Nichrome	0.3952	1.555 × 10 ⁻⁴	10	0.7512	1.547 × 10 ⁻⁴	10

第10表 20% 鹽酸(常溫耐鹽酸度比較試驗表)

記號	名稱	浸漬後 369 時間の全腐蝕減量(瓦)		順位	浸漬後 729 時間の全腐蝕減量(瓦)		順位
		20% HCl (20°-23°)	毎時每平方 厘の腐蝕減 量(瓦)		20% HCl (20°-23°)	毎時每平方 厘の腐蝕減 量(瓦)	
NI	Nemicle F (1)	0.0162	6.500 × 10 ⁻⁶	6	0.0309	6.500 × 10 ⁻⁶	6
NI C	Nemicle F (2)	0.0233	9.400 × 10 ⁻⁶	8	0.0429	8.800 × 10 ⁻⁶	8
NI Cu	Nemicle F (3)	0.0105	4.200 × 10 ⁻⁶	4	0.0170	3.500 × 10 ⁻⁶	4
NI S	Nemicle F (4)	0.0084	3.300 × 10 ⁻⁶	3	0.0126	2.600 × 10 ⁻⁶	3
NI Si	Nemicle F (5)	0.0082	3.300 × 10 ⁻⁶	2	0.0117	2.400 × 10 ⁻⁶	2
NI CS	Nemicle F (6)	0.0273	1.150 × 10 ⁻⁵	9	0.0533	1.090 × 10 ⁻⁵	9
NI V	Nemicle F (7)	0.0146	5.900 × 10 ⁻⁶	5	0.0234	4.800 × 10 ⁻⁶	5
NICSV	Nemicle F (8)	0.0185	7.400 × 10 ⁻⁶	7	0.0426	8.700 × 10 ⁻⁶	7
NXIII	Hastelloy A	0.0075	3.000 × 10 ⁻⁶	1	0.0116	2.400 × 10 ⁻⁶	1
Ni-Cr	Nichrome	1.4910	6.053 × 10 ⁻⁴	10	3.5200	7.231 × 10 ⁻⁴	10

し其減量を測定した その結果は第9表 ~第11表第10圖~第12圖の如くである 又10%と20%の硫酸に就ては第12表~第13表第13圖~第14圖に硝酸に就ては第14表~第15表第15圖 第16圖(2頁後)にその結果を纏めた。

是等の結果から知れる事は10%の鹽酸に對してはNemicle FのMnをCuで置換したNemicle F(2)がNemicle F(1)より耐鹽酸度が大きて Hastelloy A に比しても幾分なりともよい 但その差は1/10 mg 程度で實驗誤差以内で更に15日間浸漬時間を長くした所其差は大となつて銅を入れたものが明にNemicle F(1)及びHastelloy Aより僅ではあるが耐鹽酸度が改良される 次に20%の鹽酸に對してはNemicle F(1)のマンガンを珪素で置換したNemicle F(5)が(1)より耐鹽酸度大となるがHastelloy A に比較すると

しては368時間 728時間 20%鹽酸に對しては369時間 729時間 30%鹽酸に對しては373時間 733時間

未だ僅に小であるが更に浸漬期間を15日延長してみるとその差は次第に小となつて殆どHastelloy Aと同程度と

第 11 表 30% 鹽酸 (常溫耐鹽酸度比較試驗表)

記號	名稱	浸漬後 373 時間の全腐蝕減量(瓦)	毎時毎平方糎の腐蝕減量(瓦)	順位	浸漬後 733 時間の全腐蝕減量(瓦)	毎時毎平方糎の腐蝕減量(瓦)	順位
		30% HCl (20°-23°)			30% HCl (20°-23°)		
NI	Nemicle F (1)	0.0082	3.200 × 10 ⁻⁶	2	0.0150	3.000 × 10 ⁻⁶	3
NI C	Nemicle F (2)	0.0133	5.300 × 10 ⁻⁶	6	0.0245	5.000 × 10 ⁻⁶	6
NI Cu	Nemicle F (3)	0.0101	4.400 × 10 ⁻⁶	5	0.0183	3.700 × 10 ⁻⁶	5
NI S	Nemicle F (4)	0.0095	3.800 × 10 ⁻⁶	4	0.0160	3.300 × 10 ⁻⁶	4
NI Si	Nemicle F (5)	0.0084	3.300 × 10 ⁻⁶	3	0.0144	2.900 × 10 ⁻⁶	2
NI CS	Nemicle F (6)	0.0232	9.300 × 10 ⁻⁶	8	0.0438	8.900 × 10 ⁻⁶	8
NI V	Nemicle F (7)	0.0168	6.700 × 10 ⁻⁶	7	0.0286	5.800 × 10 ⁻⁶	7
NICSV	Nemicle F (8)	0.2401	9.620 × 10 ⁻⁵	9	0.6024	1.228 × 10 ⁻⁴	9
NXIII	Hastelloy A	0.0042	1.600 × 10 ⁻⁶	1	0.0095	1.900 × 10 ⁻⁶	1
Ni-Cr	Nichrome	5.8247	2.339 × 10 ⁻³	10	浸漬後 21 日間目に全溶		10

第 12 表 10% 硫酸 (常溫耐硫酸度比較試驗表)

記號	名稱	浸漬後 368 時間の全腐蝕減量(瓦)	毎時毎平方糎の腐蝕減量(瓦)	順位	浸漬後 728 時間の全腐蝕減量(瓦)	毎時毎平方糎の腐蝕減量(瓦)	順位
		10% H ₂ SO ₄ (20°-23°)			10% H ₂ SO ₄ (20°-23°)		
NI	Nemicle F (1)	0.0191	7.700 × 10 ⁻⁶	6	0.0427	8.770 × 10 ⁻⁶	6
NI C	Nemicle F (2)	0.0025	1.000 × 10 ⁻⁶	5	0.0047	9.600 × 10 ⁻⁷	4
NI Cu	Nemicle F (3)	0.0008	2.000 × 10 ⁻⁷	3	0.0020	3.900 × 10 ⁻⁷	2
NI S	Nemicle F (4)	0.0001	2.000 × 10 ⁻⁸	1	0.0004	1.600 × 10 ⁻⁷	1
NI Si	Nemicle F (5)	0.0012	4.000 × 10 ⁻⁷	4	0.0023	4.600 × 10 ⁻⁷	3
NI CS	Nemicle F (6)	0.0001	2.000 × 10 ⁻⁸	1	0.0004	1.600 × 10 ⁻⁷	1
NI V	Nemicle F (7)	0.0229	9.200 × 10 ⁻⁶	7	0.0232	4.750 × 10 ⁻⁶	5
NICSV	Nemicle F (8)	0.0002	5.000 × 10 ⁻⁸	2	0.0004	1.600 × 10 ⁻⁷	1
NXIII	Hastelloy A	0.0263	1.060 × 10 ⁻⁵	8	0.0553	1.133 × 10 ⁻⁵	7
Ni-Cr	Nichrome	0.0575	2.340 × 10 ⁻⁵	9	0.1020	2.087 × 10 ⁻⁵	8

第 13 表 20% 硫酸 (常溫耐硫酸度比較試驗表)

記號	名稱	浸漬後 368 時間の全腐蝕減量(瓦)	毎時毎平方糎の腐蝕減量(瓦)	順位	浸漬後 728 時間の全腐蝕減量(瓦)	毎時毎平方糎の腐蝕減量(瓦)	順位
		20% H ₂ SO ₄ (23°-23°)			20% H ₂ SO ₄ (20°-23°)		
NI	Nemicle F (1)	0.0175	7.100 × 10 ⁻⁶	7	0.0334	6.860 × 10 ⁻⁶	7
NI C	Nemicle F (2)	0.0015	6.000 × 10 ⁻⁷	4	0.0025	5.000 × 10 ⁻⁷	4
NI Cu	Nemicle F (3)	0.0025	1.000 × 10 ⁻⁶	5	0.0054	1.110 × 10 ⁻⁶	5
NI S	Nemicle F (4)	0.0004	1.000 × 10 ⁻⁷	1	0.0005	9.000 × 10 ⁻⁸	1
NI Si	Nemicle F (5)	0.0006	2.000 × 10 ⁻⁷	3	0.0008	1.600 × 10 ⁻⁷	3
NI CS	Nemicle F (6)	0.0005	1.000 × 10 ⁻⁷	2	0.0007	1.300 × 10 ⁻⁷	2
NI V	Nemicle F (7)	0.0173	7.000 × 10 ⁻⁶	6	0.0174	3.550 × 10 ⁻⁶	6
NICSV	Nemicle F (8)	0.0004	1.000 × 10 ⁻⁷	1	0.0005	9.000 × 10 ⁻⁸	1
NXIII	Hastelloy A	0.0188	7.600 × 10 ⁻⁶	8	0.0365	7.520 × 10 ⁻⁶	8
Ni-Cr	Nichrome	0.0685	2.780 × 10 ⁻⁵	9	0.1177	2.417 × 10 ⁻⁵	9

第 14 表 10% 硝酸 (常溫耐硝酸度比較試驗表)

記號	名稱	浸漬後 368 時間の全腐蝕減量(瓦)	毎時毎平方糎の腐蝕減量(瓦)	順位	浸漬後 728 時間の全腐蝕減量(瓦)	毎時毎平方糎の腐蝕減量(瓦)	順位
		10% HNO ₃ (20°-23°)			10% HNO ₃ (20°-23°)		
NI	Nemicle F (1)	0.0003	1.000 × 10 ⁻⁷	2	0.0007	1.300 × 10 ⁻⁷	4
NI C	Nemicle F (2)	0.0004	1.600 × 10 ⁻⁷	3	0.0007	1.300 × 10 ⁻⁷	4
NI Cu	Nemicle F (3)	0.0004	1.600 × 10 ⁻⁷	3	0.0006	1.200 × 10 ⁻⁷	3
NI S	Nemicle F (4)	0.0004	1.600 × 10 ⁻⁷	3	0.0005	9.000 × 10 ⁻⁸	2
NI Si	Nemicle F (5)	0.0003	1.000 × 10 ⁻⁷	2	0.0004	8.000 × 10 ⁻⁸	1
NI CS	Nemicle F (6)	0.0004	1.600 × 10 ⁻⁷	3	0.0006	1.200 × 10 ⁻⁷	3
NI V	Nemicle F (7)	0.0002	8.000 × 10 ⁻⁸	1	0.0004	8.000 × 10 ⁻⁸	1
NICSV	Nemicle F (8)	0.0004	1.600 × 10 ⁻⁷	3	0.0006	1.200 × 10 ⁻⁷	3
NXIII	Hastelloy A	浸漬後 12 日間目に全溶		4	—	—	5
Ni-Cr	Nichrome	0.0002	8.000 × 10 ⁻⁸	1	0.0005	9.000 × 10 ⁻⁸	2

なる 30% の濃厚鹽酸に對しては何れも改良し得ず原の Nemicle F (1) を凌ぐものは得られなかつた。次に第 12 表 ~ 13 表から知れる様に硫酸に對しては Nemicle F (1) 合金に珪素を入れた Nemicle F (4) と銅と珪素を同時に添加した Nemicle F (6) の両者が (1) に比較して著しく耐酸性が大で 368 時間では浸漬前後殆ど同様で更に 15 日浸漬期間を延長して始めて幾分の減量を見たに過ぎない 更に硝酸に對しては元來が Nichrome そのものも耐硝酸度が大であつて何れの Nemicle F 合金も大差ないと見てよろしい 之を要するに 10% の稀薄鹽酸には Nemicle F (1) の Mn を Cu で置換すれば幾分よくなるが前記 Nemicle 及び Necomicle 合金に匹敵する事は出来ない 又 20% 鹽酸には Mn を Si で置換すると幾分よくなるが大きな改良にはならない 更に 30% 鹽酸に對しては元の Nemicle F (1) 以上のよいものが得られなかつた 之は Mo の含有量が少いからで この方面の改良にはどうしても Mo を多量に添加した Hastelloy A と同程度か更に大にして改良してゆくより外に今の所困難の様である 硫酸に對しては Nemicle F (1) に Si, Cu 及び V を入れる事に依つて著しく耐酸性を増大せしめる事が判つた 顯微鏡寫眞の No. 5, No. 6 及び No. 7 は Nemicle F の (3) (4) (5) を示したものである 是等は皆 950° ~ 1,100°C 邊で針金にも薄板にもする事が出来る 鑄物も脱酸さへよくすれば容易に出来る 寫眞の No. 17 は試験後の試片を示したものである。

(2) 各種 Nemicle F 合金及び Nemicle 合金の 10% 鹽酸沸騰點 (106° ~ 108°) 耐鹽酸度比較試驗 第 16 表と第 17 圖は試験の結果を圖示したもので

第15表 20% 硝酸(常温耐硝酸度比較試験表)

記 号	名 称	浸漬後 368 時間の全腐蝕減量(瓦)		順 位	浸漬後 728 時間の全腐蝕減量(瓦)		順 位
		20% HNO ₃ (20°-23°)	毎時毎平方 厘の腐蝕減 量 (瓦)		20% HNO ₃ (20°-23°)	毎時毎平方 厘の腐蝕減 量 (瓦)	
NI	Nemicle F (1)	0.0001	4.000 × 10 ⁻⁸	1	0.0007	1.300 × 10 ⁻⁷	2
NI C	Nemicle F (2)	0.0005	1.900 × 10 ⁻⁷	4	0.0009	1.700 × 10 ⁻⁷	3
NI Cu	Nemicle F (3)	0.0005	1.900 × 10 ⁻⁷	4	0.0015	3.000 × 10 ⁻⁷	4
NI S	Nemicle F (4)	0.0001	4.000 × 10 ⁻⁸	1	0.0005	9.000 × 10 ⁻⁸	1
NI Si	Nemicle F (5)	0.0002	8.000 × 10 ⁻⁸	2	0.0007	1.300 × 10 ⁻⁷	2
NI CS	Nemicle F (6)	0.0002	8.000 × 10 ⁻⁸	2	0.0005	9.000 × 10 ⁻⁸	1
NI V	Nemicle F (7)	0.0003	1.000 × 10 ⁻⁷	3	0.0007	1.300 × 10 ⁻⁷	2
NICSV	Nemicle F (8)	0.0003	1.000 × 10 ⁻⁷	3	0.0009	1.700 × 10 ⁻⁷	3
NXIII	Hastelloy A	浸漬後 1 日間に全溶		5	—	—	5
Ni-Cr	Nichrome	0.0003	1.000 × 10 ⁻⁷	3	0.0005	9.000 × 10 ⁻⁸	1

第16表 10% 鹽酸(沸騰點耐鹽酸度比較試験表)

記 号	名 称	浸漬後 5 時間の全腐蝕減量(瓦)		順 位
		10% HCl	沸騰點 (106°-108°)	
P N	Electrolytic Nickel	0.5934	1.776 × 10 ⁻²	13
P F	Flodin Iron	3.0115	9.002 × 10 ⁻²	15
NI	Nemicle F (1)	0.0688	2.050 × 10 ⁻³	5
NI C	Nemicle F (2)	0.0705	2.100 × 10 ⁻³	6
NI Cu	Nemicle F (3)	0.0573	1.720 × 10 ⁻³	3
NI S	Nemicle F (4)	0.0840	2.510 × 10 ⁻³	9
NI Si	Nemicle F (5)	0.0687	2.040 × 10 ⁻³	4
NI CS	Nemicle F (6)	0.0890	2.690 × 10 ⁻³	10
NI V	Nemicle F (7)	0.0688	2.050 × 10 ⁻³	5
NICSV	Nemicle F (8)	0.1610	4.810 × 10 ⁻³	11
NVII	Nemicle C	0.1626	4.850 × 10 ⁻³	12
NIX	Nemicle TACF	0.0761	2.280 × 10 ⁻³	7
MA 1	Nemicle	0.0390	1.160 × 10 ⁻³	2
MA 7	Necomicle	0.0835	2.490 × 10 ⁻³	8
NXIII	Hastelloy A	0.0172	5.100 × 10 ⁻⁴	1
F 7		1.3959	4.180 × 10 ⁻²	14
Ni-Cr	Nichrome	4.1885	1.253 × 10 ⁻¹	16
18-8	18-8Cr-Ni Austenitic Stainless Steel	4.9960	1.495 × 10 ⁻¹	17

20% 沸騰鹽酸中で比較的耐酸性のあつたものと其他二三の Nemicle 合金及び既成合金に就て 10% 沸騰鹽酸試験を行つたものである。その結果は Hastelloy A が耐酸性が最大で次に大なるは Nemicle, Nemicle F (3) の

順で常温に於て 10% 鹽酸に

著しく耐鹽酸度大であつた

Nemicle C, Necomicle は

反對に沸騰點に於ては耐鹽酸

度小であつた。又 Nemicle

F (1) は常温に於て 10%

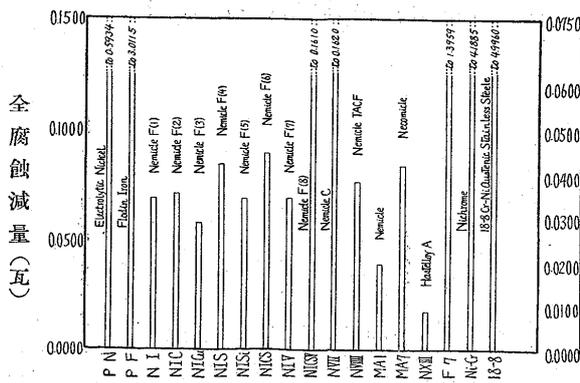
鹽酸に對し Hastelloy A より

幾らか耐鹽酸度大なる程度

であつたが Nemicle F (1)

は元來が常温に於て 30% 鹽

第17圖 10% HCl. 沸騰點(5時間浸漬)

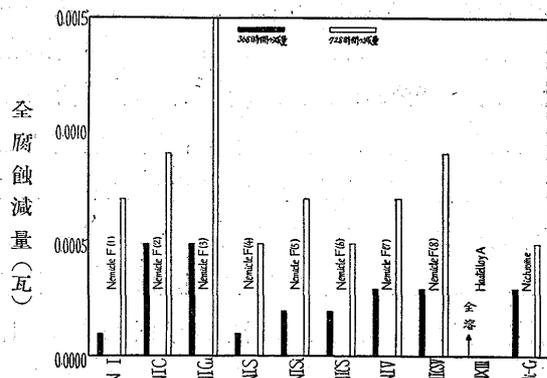


酸に對して耐鹽酸度大で 10% 鹽酸に對し耐鹽酸度小である關係からやはり 10% 鹽酸沸騰點に於ても 20% 鹽酸沸騰點試験の場合よりも耐鹽酸度小であつた。しかし Nemicle F (1) の Mn を Cu で置換した Nemicle F (3) が 10% 鹽酸に對し常温に於て Hastelloy A, Nemicle F (1) より幾らか耐鹽酸度大であつたがやはり 10% 鹽酸沸騰點試験に於ては Hastelloy A よりは耐鹽酸度

は小であるが Nemicle F (1) よりは耐鹽酸度大である。以上の結果から考察して見ると Nemicle C, Necomicle が常温に於て著しく耐鹽酸度大であつたが沸騰點に於て耐鹽酸度小となる所から考ふると常温の場合と沸騰點の場合とは全く狀況が異なるは言ふ迄もないが沸騰點の場合には相當量の二三の特殊金屬の含有量が耐鹽酸度に大なる好影響を與ふるものゝ様に考へられる。而してこれが原因は高價陽イオンとなつて溶液中に共存する事によるらしい。

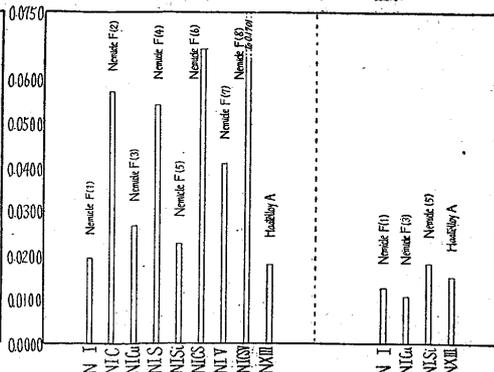
(3) 各種 Nemicle F 合金の 20% 鹽酸沸騰點耐酸性比較試験(各種 Nemicle 合金に就ては前項 III の(1))

第16圖 20% HNO₃ 浸漬



第18圖 20% HCl. 沸騰點(5時間浸漬)

(a) 同一材料 10本の平均 (b) 10回の實驗中最良のデータを示す



第 17 表 (A)

20% 鹽酸 (沸騰點耐鹽酸度比較試驗表)

記 號	名 稱	浸漬後 5 時間の全腐蝕減量 (瓦)	毎時毎平方厘米の腐蝕減量 (瓦)	順 位
		20% HCl	沸騰點 (111°-113°)	
NI	Nemicle F (1)	0.0195	5.800×10^{-4}	2
NI C	Nemicle F (2)	0.0570	1.700×10^{-3}	7
NI Cu	Nemicle F (3)	0.0267	7.900×10^{-4}	4
NI S	Nemicle F (4)	0.0540	1.560×10^{-3}	6
NI Si	Nemicle F (5)	0.0227	6.700×10^{-4}	3
NI CS	Nemicle F (6)	0.0666	1.990×10^{-3}	8
NI V	Nemicle F (7)	0.0406	1.210×10^{-3}	5
NICSV	Nemicle F (8)	0.1701	5.040×10^{-3}	9
NXIII	Hastelloy A	0.0179	5.400×10^{-4}	1

第 17 表 (B)

20% 鹽酸 (沸騰點耐鹽酸度 優良試料比較試驗表)

記 號	名 稱	浸漬 5 時間後の全腐蝕減量 (瓦)	毎時毎平方厘米の腐蝕減量 (瓦)	順 位
		20% HCl	沸騰點 (111°-113°)	
NI	Nemicle F (1)	0.0127	3.800×10^{-4}	2
NI Cu	Nemicle F (3)	0.0107	3.200×10^{-4}	1
NI Si	Nemicle F (5)	0.0182	5.400×10^{-4}	4
NXIII	Hastelloy A	0.0151	4.600×10^{-4}	3

第 2 圖参照) Nemicle F (1) の Ni の 1% を Cu, Si で置換し或は Ni の 2% を Cu と Si で置換し又 Ni の 3% を Cu, Si, V で置換し又は Nemicle F (1) の Mn を Cu 又は Si, V で置換して Nemicle F (1) に対する此等の金屬の 20% 鹽酸中に於ける影響を試験して見た。試料は特に留意し材料の種類に依り脱酸添加劑の割合に差はあるが珪素約 0.4% Mn 約 0.7% 合計約 1% 位の割に充分に加へ重量 2kg 斷面積 9 平方厘米の鑄塊となし且つ良く鍛鍊を行ひ次に焼鈍をして歪を除去した後試料を作り試験を行つて見たが以前試験した Nemicle F (1) の 20% 鹽酸沸騰點の試験結果と比較し一般に良好の結果を得た。其結果は第 17 表 A, 第 18 圖 a の如くである。しかし尙試料の部分に依り多少耐鹽酸度に差あるを認めた 第

第 18 表 10% 鹽酸 (沸騰點耐鹽酸度比較試驗表)

記 號	名 稱	浸漬後 5 時間の全腐蝕減量 (瓦) 平均值	毎時毎平方厘米の腐蝕減量 (瓦) 沸騰點 (106°-108°)	順 位
		10% HCl		
NK	Nemif CL 1	0.0827	2.470×10^{-3}	6
NL	Nemif CL 2	0.0289	9.600×10^{-4}	4
NM	Nemif C 1	0.0050	1.400×10^{-4}	1
NP	Nemif C 2	0.0427	1.270×10^{-3}	5
NQ	Nemif CCL	0.0129	3.800×10^{-4}	3
NXIII	Hastelloy A	0.0106	3.100×10^{-4}	2

第 19 表 20% 鹽酸 (沸騰點耐鹽酸度比較試驗表)

記 號	名 稱	浸漬後 5 時間の全腐蝕減量 (瓦) 平均值	毎時毎平方厘米の腐蝕減量 (瓦) 5 時間に付平均值	順 位
		20% HCl		
NK	Nemif CL 1	0.0755	2.250×10^{-3}	5
NL	Nemif CL 2	0.0312	9.300×10^{-4}	4
NM	Nemif C 1	0.0120	3.500×10^{-4}	1
NP	Nemif C 2	0.4949	1.478×10^{-2}	6
NQ	Nemif CCL	0.0206	6.100×10^{-4}	3
NXIII	Hastelloy A	0.0172	5.100×10^{-4}	2

17 表 B, 第 18 圖 b は 10 回の試験中で最良好の耐鹽酸度の結果で Nemicle F (1), Nemicle F (3) は Hastelloy A より耐鹽酸度大である事もあつた。又此等の結果から考察すると脱酸を充分に行ふは言ふ迄もなく必要であるが鍛鍊を良く行ふと耐鹽酸度を増す様に考へられた。次に Nemicle F (1) の Mn と共に Cu, Si, V を加へた試料よりも Mn, 或は Cu, Si, V を單獨に加へし方が良好の結果を與ふる様である。尙表の實驗數値は約 10 本の試料の平均値を取つたものである。寫真 No. 17 の一部は試験後の試片を示したものである。

V. Nemif 合金の沸騰點、常溫耐鹽酸度比較試驗

Nemicle C, Necomicle, Nemicle (Nemicle C, Necomicle) 程 10% 鹽酸に對する耐鹽酸度は著しく大ではな

第 19 圖

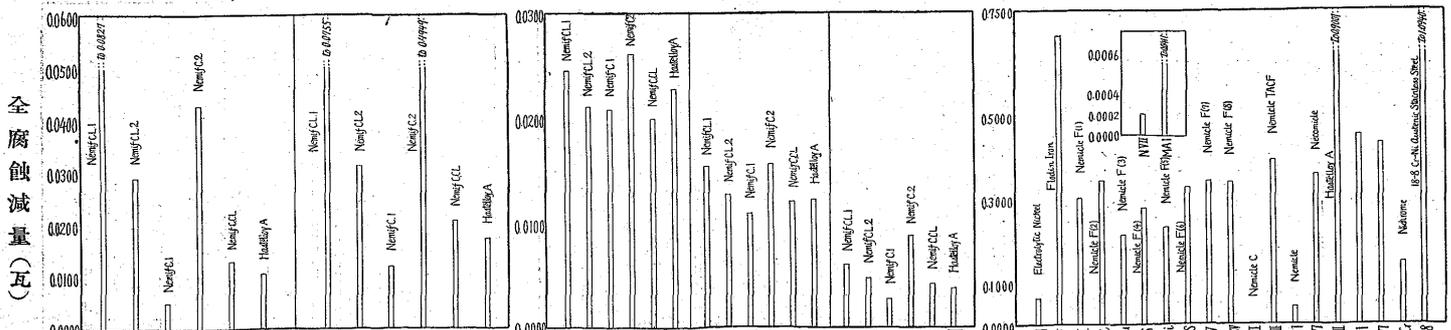
10% HCl 沸騰點 (5 時間浸漬) 20% HCl 沸騰點 (5 時間浸漬)

第 20 圖 (第 8 圖参照)

10% HCl (368 時間浸漬) 20% HCl (369 時間浸漬) 30% HCl (373 時間浸漬)

第 21 圖

王 水 (1 時間浸漬)



い) 合金は常温に於ける 10% 鹽酸に對する耐鹽酸度著しく大なる事は前述の通りであつたが更に又沸騰點に於ける 10% 鹽酸の耐鹽酸度試験を行つて見たがその結果は第 16 表の通りで何れも Hastelloy A より耐鹽酸度小なる結果を得た。そこでこれはある特殊金屬添加の影響のためとの考察から新に此特殊金屬二三を加へた新配合の Nemif 合金各種を作り先づ 10% 鹽酸沸騰點試験を行つて見たが其結果は第 18 表、第 19 圖に示す通りで Nemif C1 は Hastelloy A の 2 倍強の耐鹽酸度であつて次に Nemif CCL は Hastelloy A よりはいくらか耐鹽酸度小なる結果を得た。次に 20% 鹽酸に對する沸騰點試験を行つて見たが其結果は第 19 表、第 19 圖の通りで Nemif C1 は Hastelloy A より約 2/3 倍耐鹽酸度大で Nemif CCL は Nemicle F 合金と耐鹽酸度略ぼ同じ位の結果を得た。更に 10%、20%、30% 鹽酸に對する常温耐鹽酸度試験を行つて見たが其結果は第 20 表、第 20 圖の如くで 10% 鹽酸に對しては Nemif CCL は一番耐鹽酸度大で次に Nemif C1、Nemif CL 2 の順で Hastelloy A より耐鹽酸度大ではあ

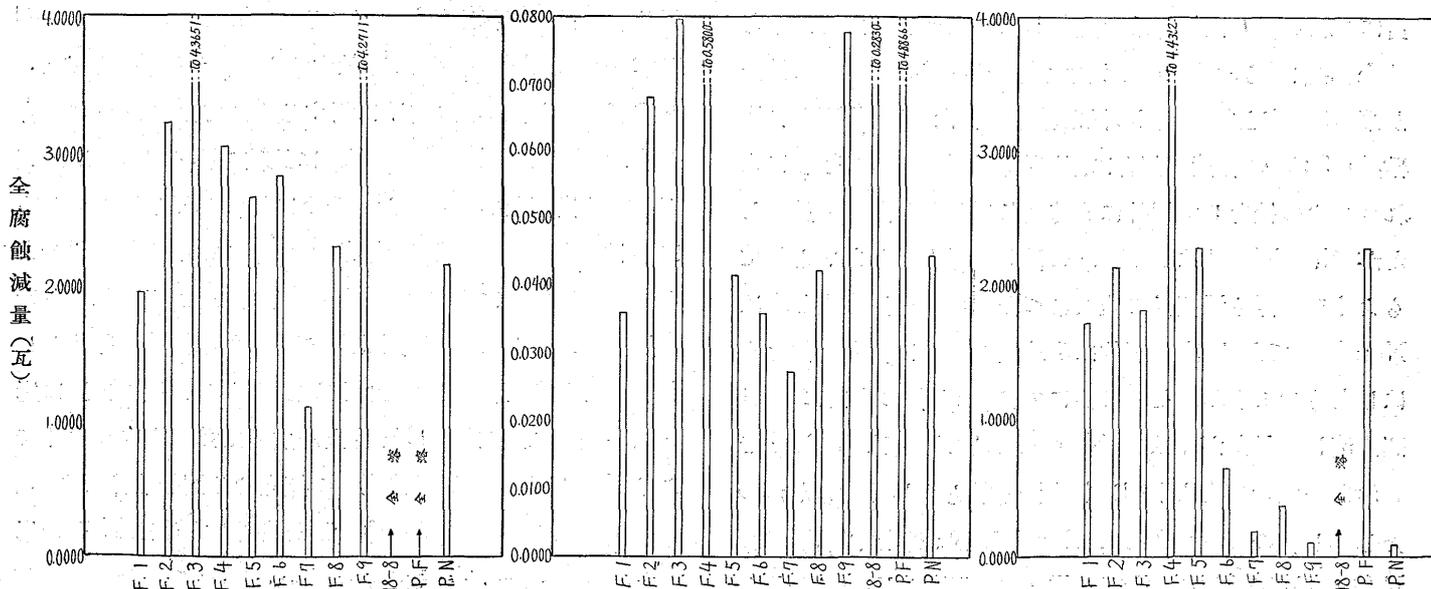
酸度一番大で次は Nemif CCL と Hastelloy A は大體同じ位の耐鹽酸度であつた。更に 30% 鹽酸に對しては Nemif C1 は耐鹽酸度一番大で次は Hastelloy A の順である。要するに Nemif C1 は高温に於ける 10%、20% 鹽酸及び常温に於ける 20% 以上の濃厚鹽酸に對して Hastelloy A より遙に耐鹽酸度大なる合金である。此等の Nemif 合金は何れもフェロアロイを配合して作つたもので Nemif C1、Nemif CCL は延びがよく鍛錬は Nemicle F 合金と同様容易で斷面積 25 平方糎、重量 5 キロの角棒より斷面積 2.25 平方糎位の角棒に鍛錬する事が容易である。其他比較的軟で機械加工も容易である。此等の合金は Hastelloy A を使用して有效なる場所に用ひれば遙に効果の大なる事は確である。更にこの Nemif CCL 合金は硝酸は勿論、鹽化第二鐵の水溶液に對しても強くこの點 Hastelloy A に遙に優る有效な合金であると思考する。顯微鏡寫眞の No.8、No.9、No.10、No.11 及び No.12 は夫々 Nemif CL1、Nemif CL2、Nemif C1、Nemif C2 及び Nemif CCL の組織を示したものであ

第 20 表 (常温耐鹽酸度比較試験表)

記 號	名 稱	浸漬後 368 時間全腐蝕減量(瓦)		順 位	浸漬後 369 時間全腐蝕減量(瓦)		順 位	浸漬後 373 時間全腐蝕減量(瓦)		順 位
		10% HCl (9°-18°)	毎時毎平方糎の腐蝕減量(瓦)		20% HCl (9°-20°)	毎時毎平方糎の腐蝕減量(瓦)		30% HCl (9°-18°)	毎時毎平方糎の腐蝕減量(瓦)	
NK	Nemif CL 1	0.0245	9.800 × 10 ⁻⁶	5	0.0154	6.200 × 10 ⁻⁶	5	0.0060	2.400 × 10 ⁻⁶	5
NL	Nemif CL 2	0.0211	8.400 × 10 ⁻⁶	3	0.0127	5.100 × 10 ⁻⁶	4	0.0047	1.800 × 10 ⁻⁶	4
NM	Nemif C 1	0.0208	8.300 × 10 ⁻⁶	2	0.0109	4.300 × 10 ⁻⁶	1	0.0027	1.000 × 10 ⁻⁶	1
NP	Nemif C 2	0.0261	1.040 × 10 ⁻⁵	6	0.0156	6.200 × 10 ⁻⁶	6	0.0087	3.300 × 10 ⁻⁶	6
NQ	Nemif CCL	0.0199	7.800 × 10 ⁻⁶	1	0.0120	4.700 × 10 ⁻⁶	2	0.0041	1.600 × 10 ⁻⁶	3
NXIII	Hastelloy A	0.0227	9.200 × 10 ⁻⁶	4	0.0122	4.800 × 10 ⁻⁶	3	0.0037	1.300 × 10 ⁻⁶	2

るが Nemicle, Nemicle C, Nemicle 合金には及ばない。更に 20% 鹽酸に對しては Nemif C1 は耐鹽

第 22 圖 20% HCl. 沸騰點試験 (5 時間浸漬) 第 23 圖 10% HCl. (368 時間浸漬) 第 24 圖 30% HCl. (373 時間浸漬)



第 21 表 (A) 王水 (常溫耐酸度比較試験表)

記 號	名 稱	浸漬後 1 時間 の全腐蝕 減量 (瓦)	毎時毎平方厘 の腐蝕減量 (瓦)	順 位	浸漬後 25 時間 の全腐蝕 減量 (瓦)	毎時毎平方厘 の腐蝕減量 (瓦)	順 位
		王 水 (室 外 實 驗) (conc. HCl:conc. HNO ₃ =3:1)			王 水 (室 溫 約 6°) (conc. HCl:conc. HNO ₃ =3:1)		
P N	Electrolytic Nickel	0.0626	9.380 × 10 ⁻³	3	2.0973	1.256 × 10 ⁻²	5
P F	Podin Iron	0.6907	1.031 × 10 ⁻¹	8	全 溶	—	
NI	Nemicle F (1)	0.3022	4.522 × 10 ⁻²	17	全 溶	—	
NI C	Nemicle F (2)	0.3427	5.133 × 10 ⁻²	12	全 溶	—	
NI Cu	Nemicle F (3)	0.2142	3.212 × 10 ⁻²	5	全 溶	—	
NI S	Nemicle F (4)	0.2792	4.168 × 10 ⁻²	7	全 溶	—	
NI Si	Nemicle F (5)	0.2316	3.465 × 10 ⁻²	6	全 溶	—	
NI CS	Nemicle F (6)	0.3281	4.924 × 10 ⁻²	9	全 溶	—	
NI V	Nemicle F (7)	0.3425	5.125 × 10 ⁻²	11	全 溶	—	
NICSV	Nemicle F (8)	0.3406	5.101 × 10 ⁻²	10	全 溶	—	
NVII	Nemicle C	0.0002	3.000 × 10 ⁻⁵	1	0.0002	1.200 × 10 ⁻⁶	1
NIX	Nemicle TACF	0.3936	5.889 × 10 ⁻²	14	0.6143	3.676 × 10 ⁻³	4
MA 1	Nemicle	0.0411	6.150 × 10 ⁻³	2	0.0589	3.520 × 10 ⁻⁴	2
MA 7	Necomicle	0.3583	5.372 × 10 ⁻²	13	0.4140	2.512 × 10 ⁻³	3
NXIII	Hastelloy A	0.9001	1.351 × 10 ⁻¹	18	全 溶	—	
F 1		0.4530	6.785 × 10 ⁻²	16	4.1483	2.486 × 10 ⁻²	6
F 7		0.4322	6.467 × 10 ⁻²	15	全 溶	—	
Ni-Cr	Nichrome	0.1481	2.216 × 10 ⁻²	4	6.0447	3.617 × 10 ⁻²	7
18-8	18-8Cr-Ni Austenitic Stainless Steel	1.0940	1.636 × 10 ⁻¹	19	全 溶	—	

18-8 等は全部溶解した次に Nemicle C を前より温度の高い室温 12~22° の室内に 2 日間浸漬して見たが第 21 表 B の様な結果で 6/10 mg 程度の減量で光澤は依然として浸漬前の光澤を失はなかつた。

寫眞の No. 19 右のものは王水に 1 時間浸漬した後の外観を撮影したもので Nemicle C の外観を見ればこれが優秀なる事が判る。

第 21 表 (B) NVII (Nemicle C) (王水耐酸度試験表)

記 號	名 稱	浸漬後 74 時間の全腐蝕減量 (瓦)	毎時毎平方厘の腐蝕減量 (瓦)
		王 水 (室 溫 12°-22°) (conc. HCl: conc. HNO ₃ =3:1)	
NVII	Nemicle C	0.0006	1.200 × 10 ⁻⁶

VII. 鐵を基とした各種合金の耐酸度比較試験

稀薄な鹽酸に對して鐵を基とした合金が Ni を

る 又寫眞 No. 19 の一部はこれ等合金の腐蝕試験後の試片の狀況を示したものである。

VI. 王水常溫耐酸度比較試験

Nemicle C の顯微鏡組織を見るため Nemicle C の磨いた面を王水に浸して見たが etch されなかつたそこで更に試料を浸した儘王水を加熱して見たが磨いた面は殆ど etch されなかつたので王水耐酸度比較試験を行ふて見たが第 21A 表と第 21 圖の様な結果を得た。先づ濃鹽酸:濃硝酸=3:1 の容積の割合に兩液を混じ其 350cc を瓶に入れコルクの栓をして屋外に 1 時間放置し其耐酸度を試験したが Nemicle C は 2/10 mg の減量で殆ど減量ないと見てもよく又光澤も浸漬前の儘であつた 次に耐酸度大なるは Nemicle である 表の順位は 1 時間の浸漬に依り順位を表はしたものである そこで更に室温約 6° 位の室内に 1 日間浸漬して見たがやはり Nemicle C の減量は 2/10 mg で 1 時間浸漬の場合と同じく光澤も前と少しも變らなかつたしかし他の Pure Iron, Nemicle F (1), F (2), F (3), F (4), F (5), F (6), F (7), F (8), Hastelloy A, F7,

基とした合金に比して弱いと考へられるのは先づ鹽素イオンが硫酸根イオンに比して分子量小さいので皮膜の貫通度が大で僅の電流密度で陽極部に電荷を失つて鹽化物を作ると考へられる而してこの鹽化ニッケルが鐵の鹽化物に比して水に對する溶解度が幾分でも小であるからである 従つて比較的優秀なニッケル合金に比較し得る様な鐵合金を得るのが目的で行はれたのであるが Nemicle, Nemicle C 及び Necomicle 合金に匹敵するものは到底得られない 又濃厚な鹽酸例へば 30% に對するものでは後報の Mo 合金 Nemicle, Hastelloy A に比較し得るものも到底望む事は出來ない ニッケル合金に比較し得る目的のために行はれたのであるが著者等の研究になる鐵合金も Ni の添加量は相當に大で 25~40% も入れてある 故に普通の鐵合金に比して價の高くなる缺點があるが Ni を基とした合金よりも安價で相當な耐鹽酸力があると言ふ程度に過ぎない 著者等が配合した合金の成分は第 22 表の如くである F8 は多賀谷正義君¹⁾の探究せる配合合金である。

(1) 20% 鹽酸沸騰點試験 測定裝置と方法は N 系の場

¹⁾ 多賀谷, 鐵と鋼 13 (1932), 131.

第 22 表 (F系試料配合表)

記號	Ni	Cr	Fe	Mo	W	Ta	Cu	Mn	Si	Al	Ti
F 1	40	28	17.8	7	—	—	3	2	2	0.2	更に全體 に Ni 50 gr 加ふ
*F2	20	30	35.8	7	—	—	3	2	2	0.2	
F 3	25	—	60.0	7	—	—	3	2	2	1.0	19.6
*F4	30	15	22.4	7	—	—	3	2	1	—	
*F5	30	20	35.8	—	—	7	3	2	2	0.2	—
F 6	40	—	45.8	7	—	—	3	2	2	0.2	—
F 7	40	—	45.8	—	7	—	3	2	2	0.2	—
F 8	30	—	55.0	5	5	—	5	—	—	—	—
*F9	35	12	48.0	—	—	—	—	—	5	—	—
18-8	8	18	74.0	—	—	—	—	—	—	—	—

* 印は鍛錬不能 F 8 Tagaya's Alloy F 9 Durimet B

第 23 表 20% 鹽酸 (沸騰點耐鹽酸度比較試験表)

記 號	浸漬後5時間の 全腐蝕減量(瓦)	毎時毎平方厘の腐蝕減量 (瓦)(5時間に付)平均値	順 位
F 1	1.9570	5.795×10^{-2}	2
F 2	3.2147	9.641×10^{-2}	7
F 3	4.3651	1.326×10^{-1}	9
F 4	3.0392	9.091×10^{-2}	6
F 5	2.6593	7.962×10^{-2}	4
F 6	2.8126	8.414×10^{-2}	5
F 7	1.1163	3.342×10^{-2}	1
F 8	2.2905	6.862×10^{-2}	3
F 9	4.2711	1.277×10^{-1}	8
18-8	全 溶	全 溶	10
P F	全 溶	全 溶	10

F 9 Durimet B. P F Flodin Iron

第 24 表 (常溫耐鹽酸度比較試験表)

記 號	10% HCl (室溫 9°~19°)		順 位	30% HCl (室溫 7°~18°)		順 位
	浸漬後 368時間 の全腐蝕 減量(瓦)	毎時毎平方 厘の腐蝕減 量(瓦) (368時 間に付)		浸漬後 373時間 の全腐蝕 減量(瓦)	毎時毎平方 厘の腐蝕減 量(瓦) (373時 間に付)	
F 1	0.0361	1.400×10^{-5}	3	1.7341	6.970×10^{-4}	5
F 2	0.0681	2.700×10^{-5}	6	2.1464	8.610×10^{-4}	7
F 3	0.0796	3.200×10^{-5}	7	1.8289	7.340×10^{-4}	6
F 4	0.5800	2.360×10^{-4}	10	4.4362	1.783×10^{-3}	10
F 5	0.0416	1.700×10^{-5}	4	2.2838	9.180×10^{-4}	8
F 6	0.0360	1.400×10^{-5}	2	0.6556	2.620×10^{-4}	4
F 7	0.0274	1.000×10^{-5}	1	0.1850	6.100×10^{-5}	2
F 8	0.0422	1.700×10^{-5}	5	0.3775	1.510×10^{-4}	3
F 9	0.0776	4.300×10^{-5}	8	0.1005	4.000×10^{-5}	1
18-8	0.2830	1.150×10^{-4}	9	全 溶	全 溶	11
P F	4.8866	1.981×10^{-3}	11	2.2864	9.150×10^{-4}	9

F9. Durimet B. P F Flodin Iron.

合と全く同様でその結果は第 23 表第 22 圖の如くである之より知れる如く F1, F7, F8 が僅に N 系純ニッケル又は NVI の Nemifcle C に比較し得て Nemicle F Hastelloy には比較し得べくもない F 系中に於ては F7 と F1 がよい F7 は F6 の Mo の代りに W で置換したに過ぎないのであるが F6 の腐蝕減量が F7 の約倍に達して居る 純モリブデンは純タングステンに比し

て 20% 鹽酸沸騰中に於て僅によいに拘はらず Mo を添加したの方が悪い 此事實は未だ説明する事は出来ない。

(2)常溫腐蝕試験 第 24 表はその結果で第 23 圖は10% 鹽酸中368時間 第 24 圖は 30% 鹽酸中 373 時間の結果を圖示したものである 10% 鹽酸に對しては F7 は順位第 11 番の N 系の II Nemicle FWS の耐酸度に相當し電解ニッケルの約 2 倍の耐鹽酸度である しかし乍ら F2, F3, F9, F4, に至つては何れも電解ニッケルよりも耐鹽酸度が小さい 30% 鹽酸に對しては何れも皆電解ニッケルよりも耐鹽酸度が小である 顯微鏡寫眞 No. 13, は F 1, No. 14 は F7 の組織を示したものである 又寫眞 No. 20 の左のものは腐蝕後の試片の外観を示したもので各個試料の一つを代表的に集めたものである。

VIII. 各種耐鹽酸合金の鹽化第二鐵水溶液 昇汞水 食鹽水及び水道水に於ける耐蝕性の比較試験

前項に於て既述した所ある如く Hastelloy A は酸化能のある酸に對しては侵蝕せられるので本研究に於て新しく作られた各種合金が Hastelloy A と同様に侵蝕せられるかどうかを驗せんが爲めに先づ鹽化第二鐵水溶液を使用して試験した 更に昇汞水中で Hastelloy A が容易に昇汞水を還元して甘汞を沈澱せしめる 更に又食鹽水中に於ても赤錆の發生を來たすので是等の溶液に對する各種合金の耐蝕度を比較した 使用した合金は既知の Hastelloy A, 18~8 クロムニッケルオーステナイト鋼と新作合金としては Nemicle F (1), (3), (4), (5), (6), Nemicle, Nemicle C, Nemifcle TACF 及び Necomicle 及び F7 の 12 種である。

(1) 10% 鹽化第二鐵水溶液による腐蝕 鐵を含有する耐鹽酸合金が稀薄又は濃厚な鹽酸中であつて幾分でも溶解すれば鹽化第一鐵を作り更に之が時間の経過と共に液中の酸素によつて鹽化第二鐵となる 従つて合金が全然溶解しなければ耐鹽酸合金として長持ちするが Hastelloy A の如く初めは耐鹽酸度が大であつても液中に鹽化第二鐵を生ずる様になると侵蝕は激しくなる恐がある 故に Hastelloy A が稀薄鹽酸に對して弱く濃厚鹽酸に對して強い譯は稀薄鹽酸中に溶解してゐる酸素の量が濃厚酸中に於けるより多いから従つて鹽化第二鐵溶液が容易に出来るためであらう この意味に於て耐鹽酸合金を鹽化第二鐵の水溶液中に浸漬して侵蝕度の大小を比較しておく事は極めて肝

第 25 表 10% 鹽化第二鐵 (常溫耐蝕度比較試驗表)

記 號	名 稱	浸漬後 368 時間の全腐蝕減量(瓦)	毎時每平方 厘の腐蝕減 量 (瓦)	順 位
		10% $FeCl_3$ (22°-26°)		
N I	Nemicle F (1)	0.0028	1.110×10^{-6}	5
NICu	Nemicle F (3)	0.0125	5.080×10^{-6}	7
NIS	Nemicle F (4)	0.0027	1.110×10^{-6}	4
NISi	Nemicle F (5)	0.5086	2.066×10^{-4}	9
NICS	Nemicle F (6)	0.2119	8.606×10^{-6}	8
NVII	Nemicle C	0.0006	2.400×10^{-7}	1
NIX	Nemifcle TACF	0.0018	7.000×10^{-7}	3
MA 1	Nemicle	0.0052	2.110×10^{-6}	6
MA 7	Necomicle	0.0010	4.000×10^{-7}	2
NXIII	Hastelloy A	2.1535	8.763×10^{-4}	11
F 7		2.8670	1.165×10^{-3}	12
18-8	18-8 Cr-Ni Austenitic Stainless Steel	1.0803	4.380×10^{-4}	10

第 27 表 1/10 モル食鹽水 (常溫耐蝕度比較試驗表)

記 號	名 稱	浸漬後1200 時間の全腐蝕減量(瓦)	毎時每平方 厘の腐蝕減 量 (瓦)	順 位
		1/10 mol $NaCl$ (20°-26°)		
N I	Nemicle F (1)	0.0000	0.000	1
NICu	Nemicle F (3)	0.0000	0.000	1
NIS	Nemicle F (4)	0.0002	2.500×10^{-8}	2
NISi	Nemicle F (5)	0.0000	0.000	1
NICS	Nemicle F (6)	0.0002	2.500×10^{-8}	2
NVII	Nemicle C	0.0000	0.000	1
NIX	Nemifcle TACF	0.0000	0.000	1
MA 1	Nemicle	0.0000	0.000	1
MA 7	Necomicle	0.0000	0.000	1
NXIII	Hastelloy A	0.0065	7.500×10^{-7}	4
F 7		0.0029	3.333×10^{-7}	3
18-8	18-8 Cr-Ni Austenitic Stainless Steel	0.3675	4.575×10^{-6}	5

第 26 表 1% 昇水 (常溫耐蝕度比較試驗表)

記 號	名 稱	浸漬後1200 時間の全腐蝕減量(瓦)	毎時每平方 厘の腐蝕減 量 (瓦)	順 位
		1% $HgCl_2$ (21°-28°)		
N I	Nemicle F (1)	0.0000	0.000	1
NICu	Nemicle F (3)	0.0000	0.000	1
NIS	Nemicle F (4)	0.0000	0.000	1
NISi	Nemicle F (5)	0.0000	0.000	1
NICS	Nemicle F (6)	0.0000	0.000	1
NVII	Nemicle C	0.0000	0.000	1
NIX	Nemifcle TACF	0.0000	0.000	1
MA 1	Nemicle	0.0000	0.000	1
MA 7	Necomicle	0.0000	0.000	1
NXIII	Hastelloy A	0.4395	5.470×10^{-6}	2
F 7		0.5165	6.440×10^{-6}	3
18-8	18-8 Ni-Cr Austenitic Stainless Steel	0.0000	0.000	1

第 28 表 水道水 (常溫耐蝕度比較試驗表)

記 號	名 稱	浸漬後1200 時間の全腐蝕減量(瓦)	毎時每平方 厘の腐蝕減 量 (瓦)	順 位
		水 道 水 (静水) (20°-27°)		
N I	Nemicle F (1)	0.0000	0.000	1
NICu	Nemicle F (3)	0.0000	0.000	1
NIS	Nemicle F (4)	0.0000	0.000	1
NISi	Nemicle F (5)	0.0000	0.000	1
NICS	Nemicle F (6)	0.0000	0.000	1
NVII	Nemicle C	0.0000	0.000	1
NIX	Nemifcle TACF	0.0000	0.000	1
MA 1	Nemicle	0.0000	0.000	1
MA 7	Necomicle	0.0000	0.000	1
NXIII	Hastelloy A	0.0032	3.333×10^{-7}	3
F 7		0.0007	8.333×10^{-8}	2
18-8	18-8 Cr-Ni Austenitic Stainless Steel	0.0000	0.000	1

要である。即ち單に耐鹽酸性であつても實際上には鹽酸と酸化劑の混合溶液となる事が多いからこの様な條件の溶液に對して優秀なるものが實用價值の大なるものと言はねばならない。10% の鹽化第二鐵水溶液中に於ける結果は第 25 表と第 25 圖の如くであるこの結果に依つて明なる如く各種の酸及び 10% 鹽酸に最も優秀なる Nemicle C, Necomicle 合金が最も優秀で次で Nemifcle TACF,

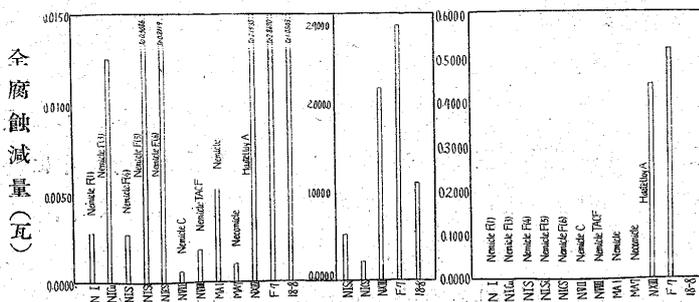
Nemicle, Nemicle F (4) がよい Hastelloy A は勿論鐵合金である所の F7 及び 18-8 Cr, Ni オーステナイト鋼は激しく侵蝕せられて使用に堪えない。此鹽化第二鐵水溶液に對して優秀なるものは何れも硝酸に強いものである。茲に注意すべき事は Cr を多量に入れてもこの水溶液に完全に強いとは言はれない事である。例へば 20% Cr を含有した不銹鋼 (C 0.1% 以下) の試料を使用して實驗す

第 25 圖

10% $FeCl_3$ (368 時間浸漬)

第 26 圖

1% $HgCl_2$ (1200 時間浸漬)

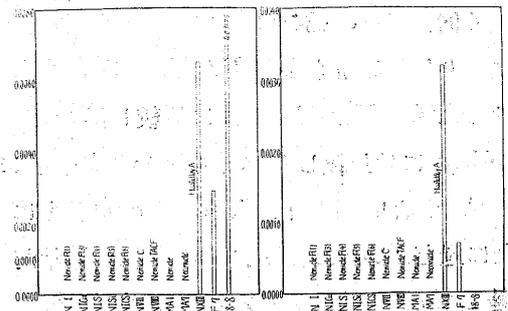


第 27 圖

1/10 M $NaCl$ (1200 時間浸漬)

第 28 圖

水道水 (静水) 1200 時間浸漬



ると試片の支持硝子との接觸點又は毛細管を作る様な状況に置かれるところの部分に於て侵蝕せられる。或は又非金屬性の不純物を含有するところの部分から先づ侵蝕せられる。そして侵蝕は表面的に擴大しないで内部へと深く侵蝕してゆく傾向がある。著者の一人はこの方面の研究を森岡學士と共に研究を續行しつゝある。實際表面は不動態になつて内部のみ洞侵蝕されて遂には不動態皮膜の袋を作り試片中の外形のみを残して液面に浮いた場合すらあつた。之が原因に就て他日報告する所がある。この Nemicle F 合金に就ても優秀な試片は侵蝕度が極めて少いが部分的に不純物を含有したものは内部的に侵蝕せられた。寫眞 No. 15 は侵蝕後の試片外觀を示したもので右のものは洞侵蝕を起したもので左のものは脱酸を充分によくして硝子との接觸を出来るだけ少くして完全に不動態を保つたものを示しておいた。之が現象に就ての説明は森岡學士との共同研究の報告に譲る。

(2) 1% 昇汞水溶液による腐蝕 一般の合金は昇汞水中に於て其表面に甘汞を沈澱せしめるもので之が容積の膨大な厚層を形成する。この水溶液に侵蝕され難いものは甘汞が僅かに表面に沈澱するか全く原のままの光澤を保持する。故にこの1% 昇汞水によつて合金の耐蝕度の良否を簡単に見分ける事が出来る。各種合金の試験の結果は第26表と第26圖の如くである。昇汞水中に於ても亦 Hastelloy A と F7, 18~8 Cr-Ni 不銹鋼は著しく速に甘汞を沈澱せしめるが新しく製作された上記各種 Nemicle, Necomicle 合金はこの程度の濃度の水溶液に對しては強い。寫眞 No. 16 は左より1は Nemicle F の885時間後(約37日)2は Nemicle C の694時間(29日)後3は Hastelloy A の22時間後(甘汞皮膜が膨れて附着す)4は Hastelloy A に一度附着した甘汞を振り落し青藍色の鹽化物皮膜を残したまま再び浸漬せしめ29日後のもの5は F7 合金で22時間後の状況を溶液と共に撮影したものである。F7 は腐蝕度が最も大で甘汞の沈澱物はフワフワした豆腐状のもので振盪すれば剝落する。刷毛でこすると試料面には小さい穴が出来表面に水銀が附着してゐた。Hastelloy A も F7 と大體同様である。

(3) 1/10 モルの食鹽水による腐蝕 1/10 モルの食鹽水中に1,200時間(50日)浸漬せしめた結果は第27表第27圖の如くで Hastelloy A は一番多く腐蝕せられた。その腐蝕状況は試片の上部の表面と硝子フックとの接觸點

に於て水酸化第二鐵が出来てゐた。次に腐蝕の大なるものは F7 で試片の上部の表面が侵蝕せられてゐた。其他の試料は Nemicle F (4), (6) が僅に腐蝕せられてゐただけで其他のものは減量を秤量する事が出来なかつた。

(4) 水道水に對する耐蝕度の比較 水道水中に1,200時間(50日間)浸漬せしめた結果は第28表第28圖の如くで Hastelloy A が食鹽水中の場合と同様に幾分腐蝕せられた。次に鐵合金の F7 が試片上部の表面が僅に侵蝕されたのが見られたが其他のものは全く侵されなかつた。

IX. 各種合金の10%鹽酸、硫酸及び硝酸中で半浸せる時の侵蝕状況の比較寫眞

耐酸性の大なる Nemicle, Nemicle C, Necomicle, Nemicle F, New F, F1, F2 合金と電解鐵と電解ニッケル, Nichrome, 18~8 クロムニッケル、不銹鋼, Duriron 及び Hastelloy A の在來の有名な合金數種を選んで是等を9平方糎角長さ22糎の角棒に鑄造し上部のパイプの部分を取りとつて殘部につき之を直径15糎の丸棒に鍛錬し2/3の10糎だけを直径1.4糎に仕上げ残りの1/3の5糎を黒鉄のままとし仕上げの部分の2/3を10%の鹽酸、硫酸及び硝酸に浸漬せしめ1/3を溶液より上に出して置いてその蒸氣に作用せしめた。70日間浸漬せしめた状態を寫眞にとつたものが No. 21~23 である。試料は外觀を見て比較するのが目的であつたから寸法は大體同程度で10%鹽酸の場合には Nemicle C と Necomicle が最良で溶液直上部分も少しも侵蝕されてない。10%硫酸に對しては Nemicle 及其の C, F, Necomicle 合金は優秀で鐵合金の F1 も同程度によろしい。更に10%硝酸に對しては上記のものは勿論よくこの外に在來のニッケル 18~8 型不銹鋼が同様によい。Duriron は何れの場合も極僅ながら侵蝕されてゐるのが見られる。寫眞で 11C, 11S, 11N と記したものがこれで何れも間違つて溶液に浸漬した部分に記號を附したので上下逆にして見るのが正當である。硝酸の場合電解鐵の 9N と F8 の 13N と記したものは兩者共に液面の所が細くくびれてゐる。之は溶解した鐵が先に著者の一人が見出した錯鹽 $[Fe(NO)](NO_3)_2$ を作り之が重いので降下し瓶底に厚い層をなして溜り遂には液全部が黒褐色になる。液面は常に新しい酸によつて溶解作用が進行し下部で溶解生成物の錯鹽が鐵の溶解を

1) 遠藤, 金屬の研究, 13 (1936), 325.

遠藤, 川瀬, 金屬の研究, 13 (1936), 370~381.

防止するため液面に於て試料がくびれるのである¹⁾。

X. 第二報 總 括

(1) 第一報の各種耐酸合金の比較研究を基として約 40 種のニッケル合金及び數種の鐵合金を製作して沸騰せる 10% と 20% 鹽酸、10%、20% 及び 30% の常溫に於ける鹽酸中で比較試験を行つた。(Mo 合金に就ては後報する)

(2) 20% の沸騰鹽酸に對しては後報の Mo 合金は最優秀であるが Nemif C1 は Hastelloy A を遙かに凌ぎ Nemicle F 合金 Nemif CCL 合金は大體に於て Hastelloy A に匹敵する Hastelloy A は酸化剤が入ると常溫でもよくない例へば鹽化第二鐵溶液に侵蝕されるがこの Nemicle Nemif CCL 合金は酸化剤の入つた場合にも強いので Hastelloy A より有効である Nemicle F 合金は又鑄造 鍛造加工も遙かに容易であると共に本邦に於ては材料費だけでも Hastelloy A の約 1/2 で出来る。

(3) 10% の沸騰鹽酸に對しては Mo 合金が最優秀であるが Nemif C.1 は Hastelloy A を遙かに凌ぎ Nemif CCL は大體 Hastelloy A に匹敵する。

(4) 10% の常溫鹽酸中に於ては Nemicle F より更に優秀にして殆ど侵蝕せられないものに Necomicle 及 Nemicle C 合金がある Hastelloy A は濃厚鹽酸によいが 10% 鹽酸には弱いので是等合金に比較し得ない。

(5) 30% の濃厚な鹽酸に對しては Nemif C.1 は Hastelloy A を遙かに凌ぎ Nemif CCL, Nemicle 及び Necomicle が Hastelloy A に匹敵し得るが材料費の點や鑄造加工も Hastelloy A に大體似て居るが Nemif C.1, Nemif CCL は延伸遙かに容易で前者は Hastelloy A の耐酸性を凌ぎ後者は酸化剤の共存に於ても耐酸性が大であるのでこの二つの Nemif 合金は優秀なものと言へる。

(6) Nemicle 及び Nemif 合金各種の沸騰點及び常溫試験に對する耐鹽酸度の順位を比較すると Mo 合金は別として 10% 鹽酸沸騰點では第 16 表と第 18 表より第 1 位は Nemif C1 第 2 位は Hastelloy A 第 3 位は Nemif CCL 第 4 位は Nemif CL 第 5 位は Nemicle の順である。20% 鹽酸沸騰點では第 2 表と第 19 表より Nemif C1 は第 1 位で第 2 位は Hastelloy A 第 3 位は Nemicle F 第 4 位は Nemif CCL 第 5 位は Nemif CL 第 6 位は Nemicle の順である。

10% 鹽酸常溫では第 3 表より Nemicle C, Necomicle

は第 1 位で第 2 位は Nemicle 第 3 位は New F, Hastelloy D の順である 20% 鹽酸常溫では第 7 表と第 20 表より Nemif C1, Nemicle は大體同じ位の耐鹽酸度で第 1 位 第 2 位は Nemif CCL, Necomicle, Hastelloy A で大體同じ位の耐鹽酸度であると言つてよい。

30% 鹽酸常溫では第 3 表と第 20 表より Nemif C1 は第 1 位で Hastelloy A, Nemicle, Necomicle は大體同じで第 2 位 Nemif CCL は第 3 位の順である。

(7) Nemicle 合金の數種及び Necomicle 合金に就ては 20% 硫酸及び硝酸に對して同様試験を行つた Hastelloy A 合金は硝酸に侵蝕され易いが上記 Nemicle 及びその F, C 及び Necomicle は硫酸には勿論硝酸にも強く 18~8 型不銹鋼に比しても硫酸の場合は勿論硝酸の場合でも明かに優秀である。

(8) Nemicle 合金の數種及び Nemicle F に Mn, Si, Cu 及び V を入れた各種と Necomicle, F7 及び Hastelloy A, 18~8, Cr-Ni 不銹鋼を 10% の鹽化第二鐵 1% 昇汞水 1/10 モルの食鹽水及び水中で腐蝕比較試験を行つた結果は Nemicle, Necomicle 合金は何れの侵蝕液にも耐えて優秀であるが鐵合金は極めて優秀なものでも容易に侵蝕せられた Hastelloy A も亦多く侵蝕せられてしまふ。

(9) 鐵合金として沸騰 20% 鹽酸に對しては F1, F7 及び F8 が最良で何れも電解ニッケルに比較し得るものでニッケルが相當量添加されてゐる 30% 鹽酸に對しても純ニッケルに比較し得る程度で F7, F8, F9, がよく F9 は Durimet B に酷似した試料である。F1 はよくない 10% の稀薄なものに對しては F1, F6, F7, と F8 がよく何れも鍛鍊して延す事が出来る F5 も相當によいが鍛鍊が困難である。

(10) 著者等の研究になる Nemicle, Nemicle F, Necomicle C 及び Necomicle 合金と F1 及び F8 合金を在來の Hastelloy, A Nichrome, Duiro, 18~8 Cr~Ni Steel 電解ニッケル 電解鐵と共に同型に鍛鍊し黒鍍の儘一部を残し他の 2/3 を仕上げその 2/3 を 10% 鹽酸 硫酸及び硝酸中に浸漬しその 1/3 部を液面上に出して 70 日間放置し液中及び液面上の蒸氣による腐蝕状況を觀察して比較した 寫眞 No. 21~No. 23 でその良否は一目瞭然である。

(11) 耐鹽酸合金として後報の Mo 合金を除き Nemif

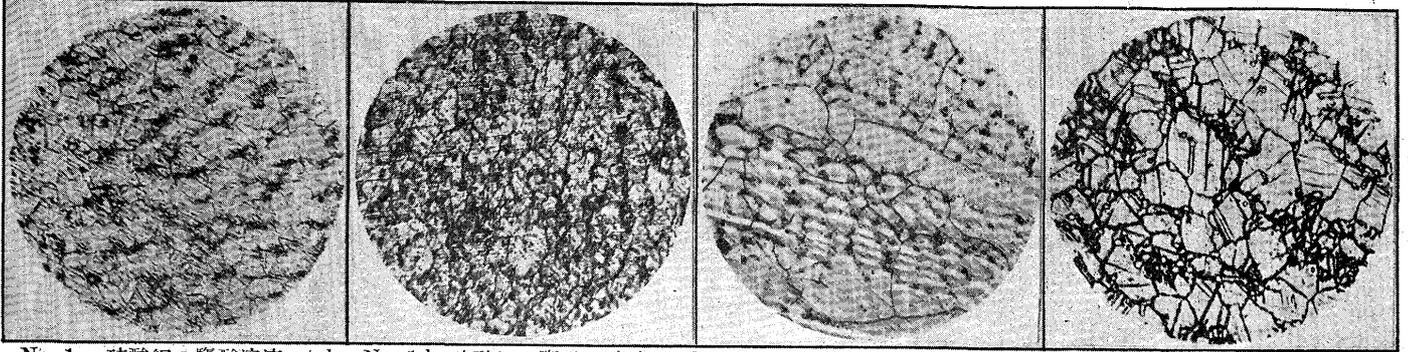
寫眞 No. 1~No. 2

Nemicle F (pure Mo 使用)
(Nemicle F (1)良好の部分)

(pure Mo 使用)
Nemicle F 不良の部分

Nemicle F (Mo 75% C0.04%
Ferro-Mo 使用)

($\times 400$ を $\frac{1}{6}$ に縮寫)
Nemicle C



No. 1 a, 硫酸銅の鹽酸溶液 etch No. 1 b, 硫酸銅の鹽酸の溶液 etch No. 1 c, 硫酸銅の鹽酸溶液 etch No. 2 濃鹽酸 etch

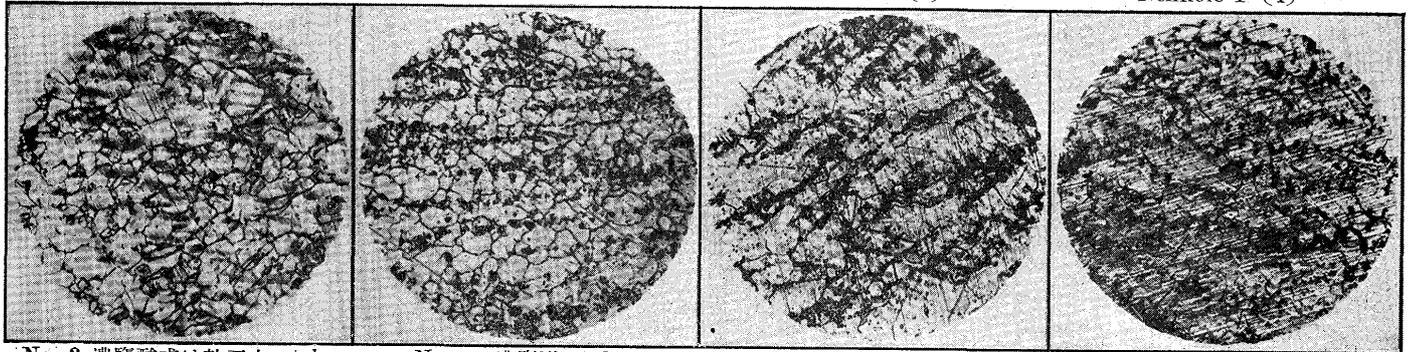
寫眞 No. 3~No. 6

Nemicle

Nemicle

Nemicle F (3)

Nemicle F (4)



No. 3 濃鹽酸或は熱王水 etch No. 4 濃鹽酸 etch No. 5 硫酸銅の鹽酸溶液 etch No. 6 硫酸銅の鹽酸溶液 etch

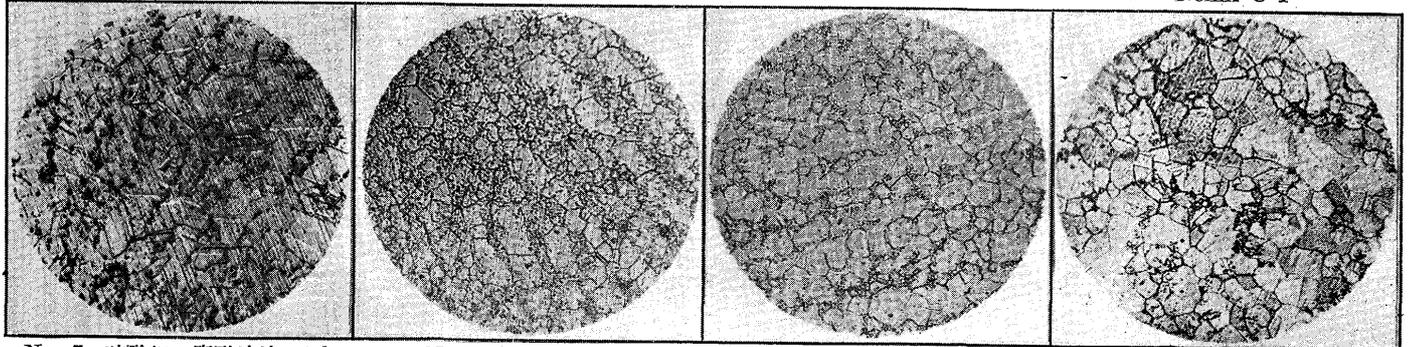
寫眞 No. 7~No. 10

Nemicle F (5)

Nemif CL 1

Nemif CL 2

Nemif C 1



No. 7 硫酸銅の鹽酸溶液 etch No. 8 王水 etch No. 9 王水 etch No. 10 硫酸銅の鹽酸溶液 etch

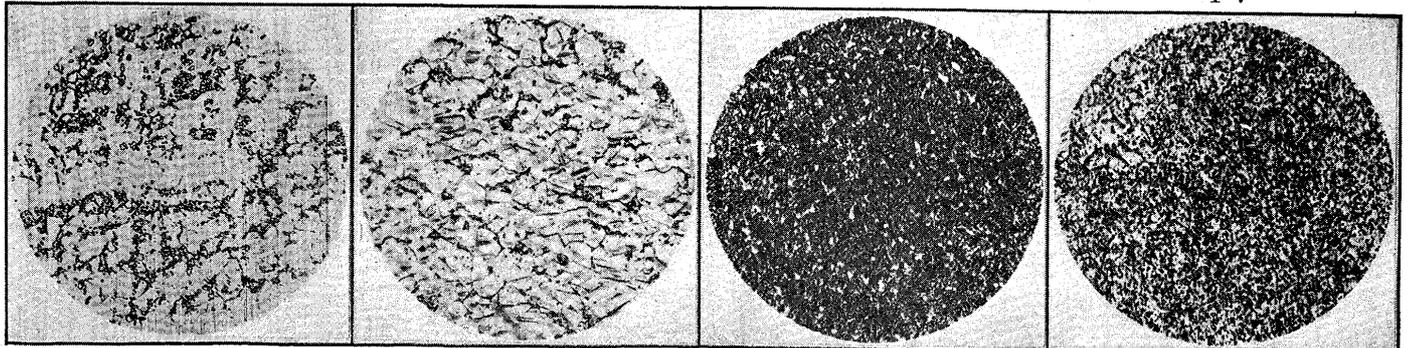
寫眞 No. 11~No. 14

Nemif C 2

Nemif CCL

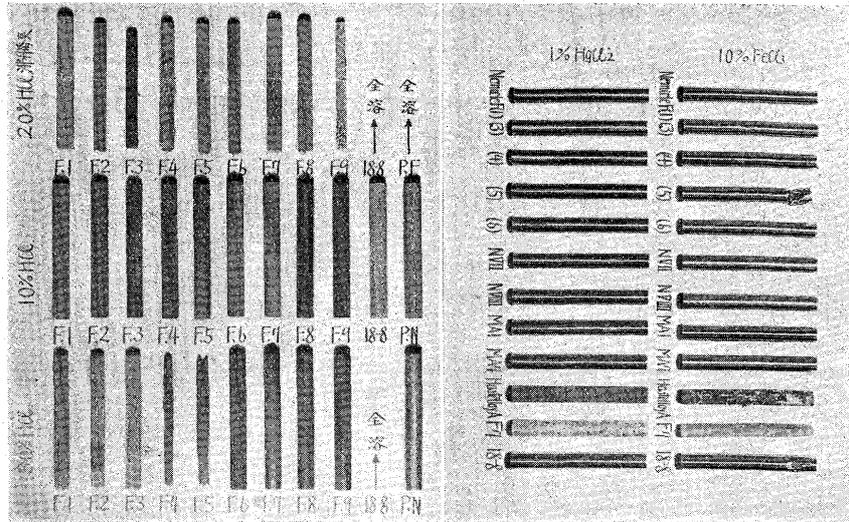
F 1

F 7

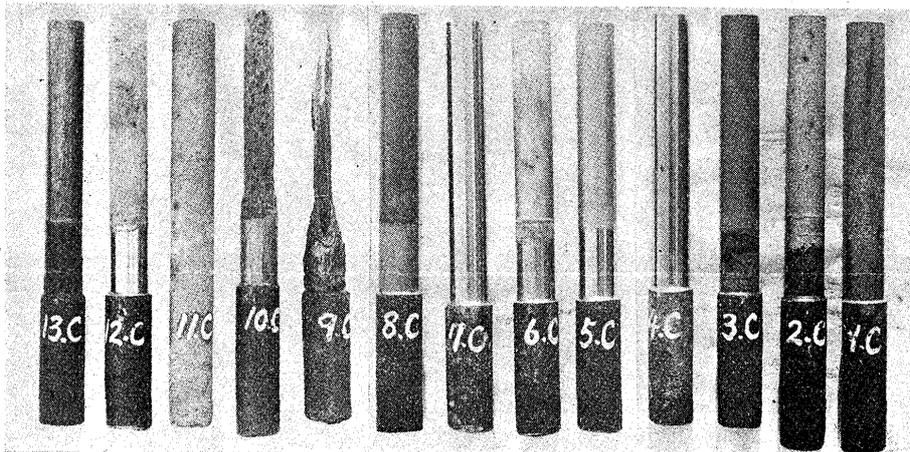


No. 11 硫酸銅の鹽酸溶液 etch No. 12 王水 etch No. 13 硫酸銅の鹽酸溶液 etch No. 14 硫酸銅の鹽酸溶液 etch

寫眞 No. 20



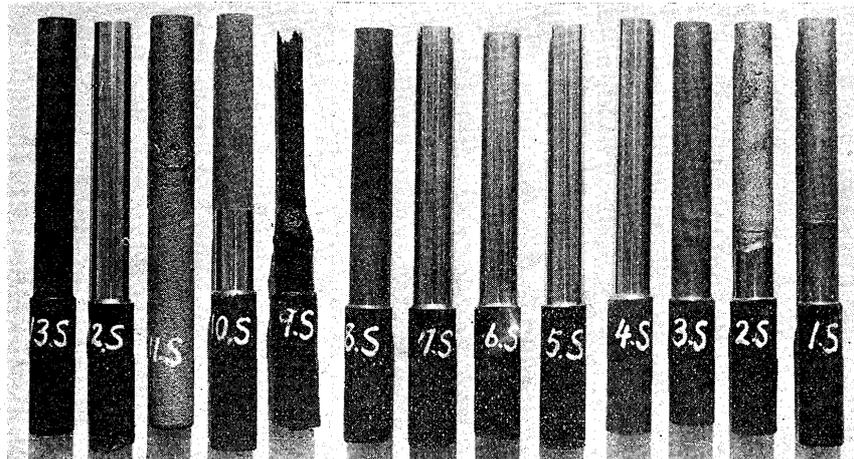
寫眞 No. 21, 10% HCl (70 日間浸漬)



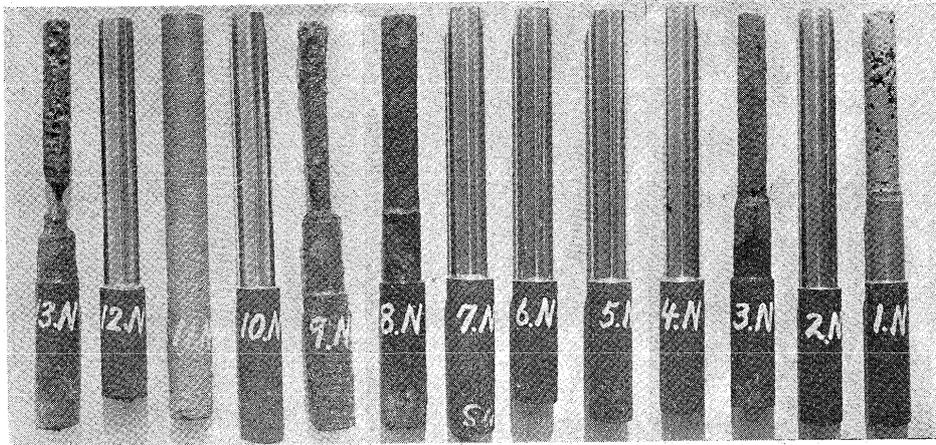
- | | | | | |
|------------------------|--------------|----------------|-------------------------|--------------|
| 1. Electrolytic Nickel | 4. Nemicle C | 7. Necomicle | 10. 18-8 Stainless Iron | 13. F 8. |
| 2. Nichrome | 5. Nemicle | 8. New F | 以上ニッケル合金 | C は鹽酸に浸したるもの |
| 3. Hastelloy A | 6. Nemicle F | 9. Flodin Iron | 11. Duriron | S は硫酸に浸したるもの |
| | | | 12. F 1. | N は硝酸 |

No. 11 の試料は何れも間違つて腐蝕部へ記號をかき入れたので下部が上にある 従つて上下反對にして見て戴きたい。

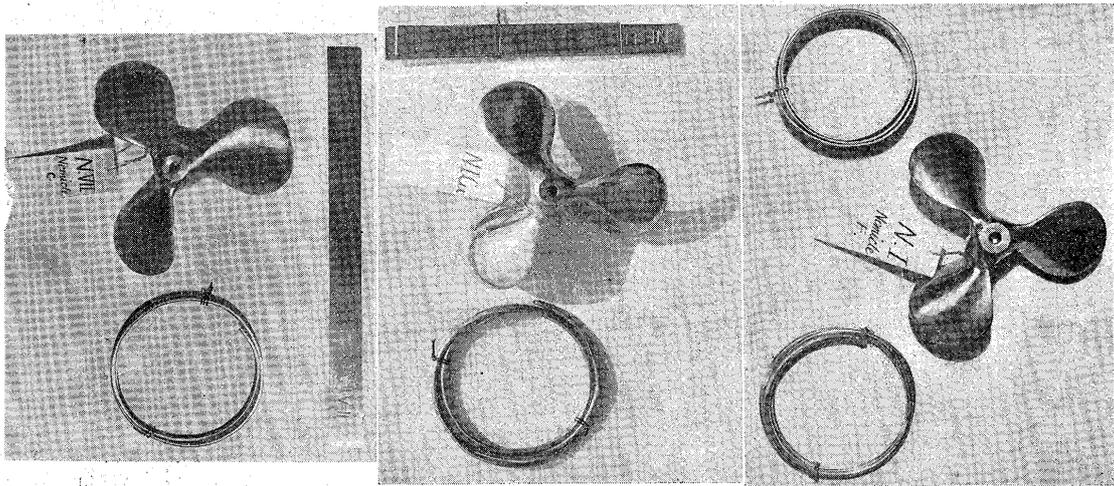
寫眞 No. 22, 10% H₂SO₄ (70 日間浸漬)



寫眞 No. 23, 10% HNO₃ (70日間浸漬)



寫眞 No. 24



寫眞 No. 25

