

ればこの値は金屬の種類に關せず一定値を示し大體 20Cal/deg mol となつてゐると言はれてゐるが著者の計算値も大略これに近い。

次に内部エネルギーの變化は

$$dE = T \cdot ds - p \cdot dv$$

恒温恒壓で積分すれば

$$\Delta E = T \cdot \Delta S - p \cdot \Delta v = -4.5787 \frac{d \log d}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = -0.001987 T \text{ KCal/mol} \dots \dots \dots (10)$$

今各金屬について1氣壓下の沸點に於ける内部エネルギーの變化 ΔE を計算すれば Table 2 に示す如くである。而るに Dieterici⁽²⁰⁾ に依ればこの ΔE に關して次の式が成立する。

$$\Delta E = C \cdot R \cdot T \ln \frac{D_L}{D_G} \quad \begin{matrix} D_L, D_G \text{ 融體及び} \\ \text{氣體の密度} \end{matrix}$$

この式中の C は物質に依らない恒數であつて大約 1.7 とされてゐる。著者の測定結果より計算した C の値を Table 2 に示すが、その値は大體 Dieterici の定めたものと一致する。

(20) Dieterici, Ann. Phys., 25 (1908), 569.

V. 總 括

以上を總括すれば次の如くなる。

(1) 沸點法に依り Cd, Mg, Se, Te, 及び Zn の融體に於ける蒸氣壓を1氣壓乃至數 mmHgの範圍に互つて測定した。その結果は Fig. 3 に示す如くであつて從來の測定値と一致している。

(2) この結果より各金屬の蒸氣壓と溫度との關係を次式の如く表はすことが出來た。

$$\begin{aligned} \text{Cd} \dots \dots \log p &= -\frac{5660}{T} + 8.32 \\ \text{Mg} \dots \dots \log p &= -\frac{9230}{T} + 9.87 \\ \text{Se} \dots \dots \log p &= -\frac{5531}{T} + 8.58 \\ \text{Te} \dots \dots \log p &= -\frac{5833}{T} + 7.54 \\ \text{Zn} \dots \dots \log p &= -\frac{6271}{T} + 8.19 \end{aligned}$$

(3) 以上の測定結果より各金屬の蒸發熱、蒸發に依る内部エネルギーの變化及びエントロピーの變化に就いて論じた。終に臨み御懇篤なる御指導を賜りたる佐藤知雄博士に對し深甚なる謝意を表すると共に實驗上助力せられたる鎌谷工學士に深謝する。

セレン及びその合金の研究(第3報) セレン合金の蒸氣壓について

佐藤知雄* 金子秀夫*

Tomo-o Sato and Hideo Kaneko : Research on Selenium and its Alloys. (III) Vapour pressure of Selenium Alloys.

For a fundamental datum for refining crude Se by distillation, the vapour pressure of Se alloys containing another element was determined with the following results;

(a) The vapour pressure of Se-Sn and Se-Bi alloys decreases with the increase of Sn or Bi content, but each system has a monovariant range in its isobaric and isothermal diagram. (b) The isobar and isotherm of Se-Te alloy show the minimum and maximum respectively, therefore separation of Te by distillation is difficult. (c) Se-Hg alloy is difficult to be separated due to high vapour pressure of the intermetallic compound (Hg₂Se) which exists in this system. (d) The vapour pressure of Se-S alloy increases monotonously with increasing of S content. (e) Se-Cd alloy contains the intermetallic compound (Se₂Cd) having low vapour pressure, so that it is possible to remove Cd from Se by distillation. Se-Zn alloy is similar to Se-Cd alloy. (f) Spectrographic examination of distilled Se was also carried out.

(Received September 10, 1948)

I. 緒 言

セレンが整流器材料として用いられる場合にはその純度に関する問題は極めて重要である。即ち理論的にはセレンの整流能力を支配する電氣的性質と純度との間には重要な

諸問題が存在し、又工業的には高性能の整流器を製造するために或る程度の純度を要求する。故に粗セレンの精製法を確立することは學術的にも工業的にも最も必要な事項の一つである。セレンの蒸氣壓は比較的高いので、工業的精製法として先づ着目されることは蒸溜に依る精製である。而して蒸溜精製はセレンと他の不純物が共存する時の蒸氣

* 東北大學金屬工學科

蒸気曲線に依つて左右されるのであるから、この基礎研究としてセレン合金の蒸気壓の測定を行つた。不純物としては通常セレンに混じて来る元素、即ち不揮發性元素として Bi, Sn, Te を選び、揮發性元素としては S, Zn, Cd, 及び Hg を選んでこれ等について實驗した。

尙本實驗に附隨して各種不純物を含む粗セレンを蒸溜して、その結果得た精製セレンの分光分析を行い精製状態を檢した。

II. 蒸気壓曲線測定法

蒸気壓測定法には種々あるが、金屬融體の場合には比較

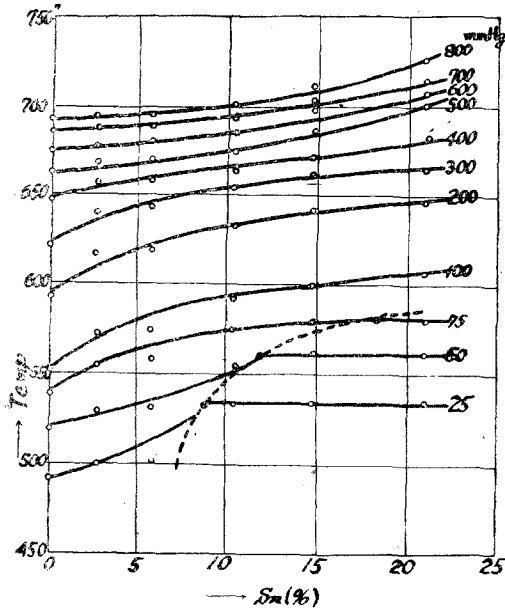


Fig. 1 Isobar of Se-Sn Alloy.

的高温に於ける測定であるため種々な困難を伴う。著者等はこれ等の點を考慮して、著者の一人が考案した比較的簡單にして而も満足すべき結果の得られる沸點法を用いて各種金屬の蒸気壓を測定したが⁽¹⁾、本實驗に於てもこれと同様の方法を採用した。

III. 測定結果及びその考察

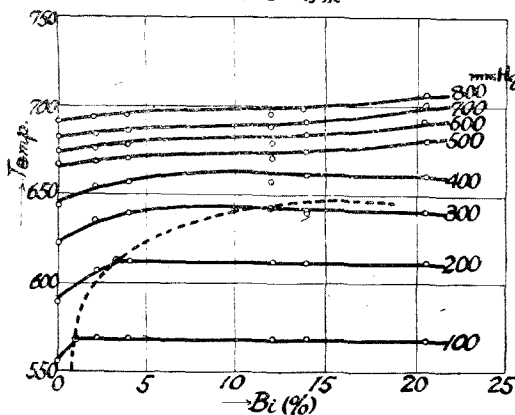


Fig. 3 Isobar of Se-Bi Alloy.

(a) Se-Sn系 Se に不純物として Sn の混じた場合で

Sn 2~20% に亙つて蒸気壓を測定した。これに依れば合金の蒸気壓は Sn の増加と共に減少する。その結果を等壓曲線及び等温曲線を以て示せば Fig. 1 及び Fig. 2 の如くなる。兩圖に於て點線で示す臨界曲線内は一變系の範圍内で兩曲線共水平直線を以つて示される。これは 2 成分、3 相、1 自由度の平衡範圍に相當するのである。

(b) Se-Bi系 Se に Bi が不純物として含まれる場合の蒸気壓は Bi が増すに従つて降下する。その測定結果を等壓曲線及び等温曲線を以つて示せば Fig. 3 及び Fig. 4 の如くなり、この場合も前項と同様臨界範圍が現れる。これ

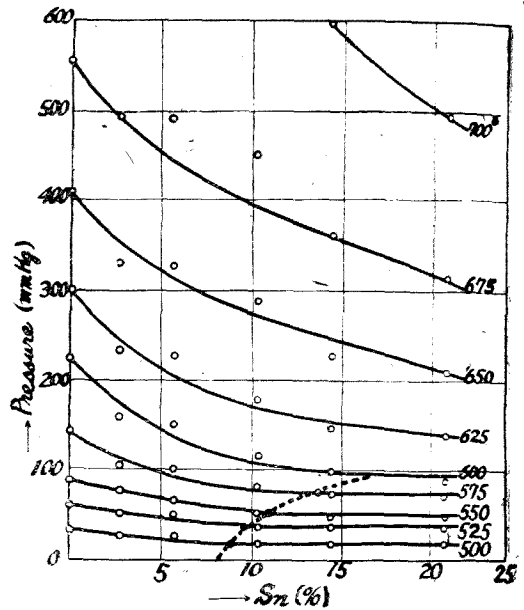


Fig. 2 Isotherm of Se-Sn Alloy.

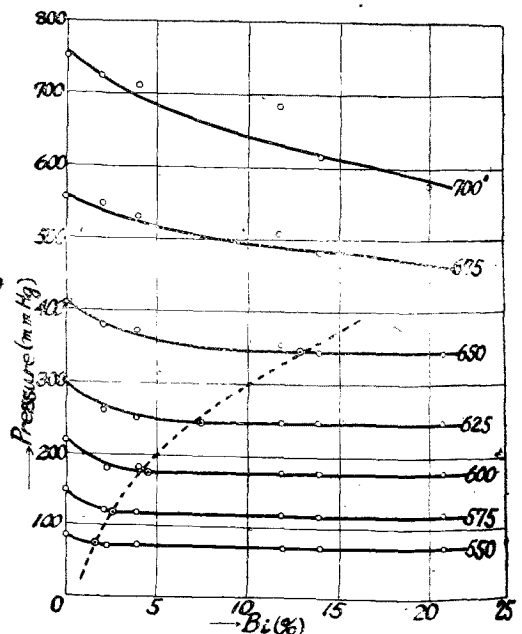


Fig. 4 Isotherm of Se-Bi Alloy.

(1) 釜子、本誌。

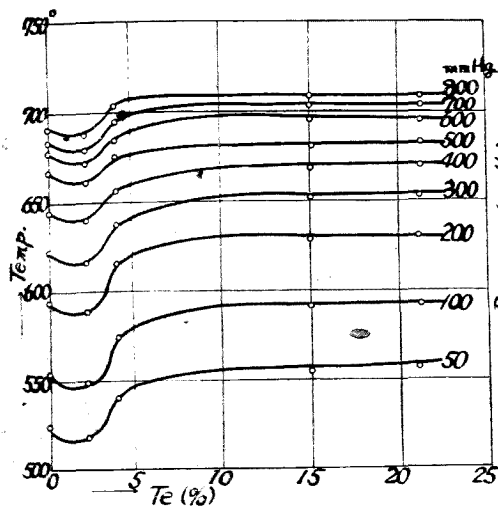


Fig. 5 Isobar of Se-Te Alloy.

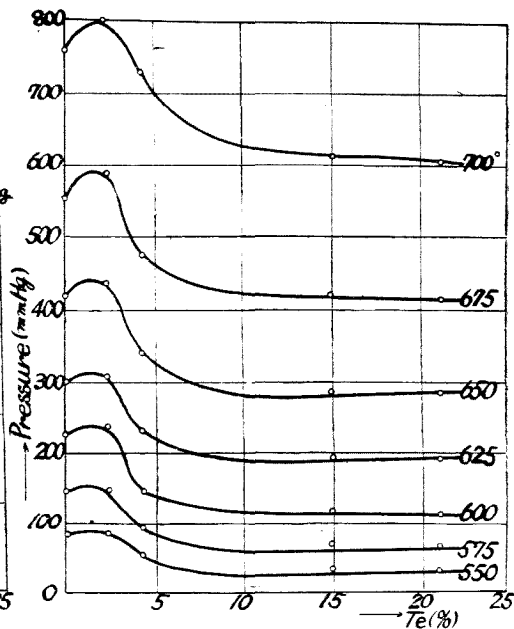


Fig. 6 Isotherm of Se-Te Alloy.

は Se-Bi 系の融體には溶解度に限界があり(4),この範圍に相當する合金の蒸氣壓を考える時は 2 成分 3 相平衡となり自由度は 1 となるからである。

(c) Se-Te 系 一般に Se と他の金屬とは固溶體を作らないのであるが、Te と Se とは全率可溶固溶體を作る唯一の例である。又 Se の合金は融體に於て多くの場合限率可溶の部分があるが、Te と Se は融體に於ても完全に溶解する。これ等の點より蒸氣壓曲線にも特異點が現れることが豫想せられるが、測定結果は Fig. 5 及び Fig. 6 に示す如く Se 側に近接して極大點乃至極小點があると考えられる。蒸溜精製試験を行つた SeI のスペクトル寫眞を撮影したるに最後まで Te の線が残ることに依つてもこれを立證することが出来る。

(d) Se-S 系 S は Se と化學的に類似した元素であり、且つ兩者は常に共存すると考えて差支えなく又化學的分離も困難である。而して S は Se の整流性に悪影響を及すから S の除去は重要な問題である。Se に SI を添加した時の蒸氣壓の變化は Fig. 7 及び Fig. 8 に示す如くで、S の少量の混入に依つても蒸氣壓は比較著しく變化するから S は蒸溜に依つて除去の困難な元素である。しかし第 3 元素が加つて且これが蒸氣壓の低い硫化物を作る場合には除去可能となることが考えられる。

(e) Se-Hg 系 Se-Hg 系の状態圖は未だ完成されてゐないが、Pellini(5) 及び Fonzes-Diacon(6)等に依れば、Se 側に於て (Hg·Se) なる化合物を作る。この化合物は熱すると熔融せず昇華する。又 Se の融體に殆んど溶解し

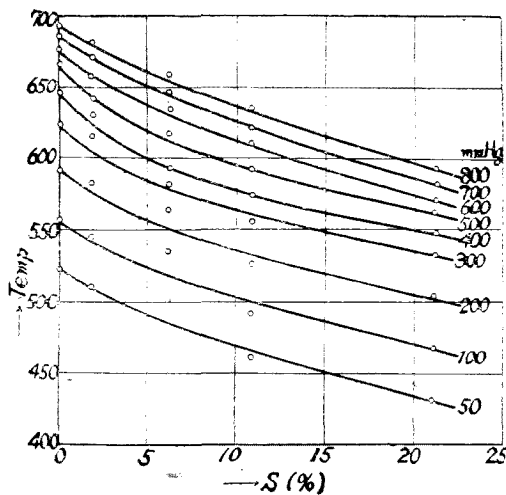


Fig. 7 Isobar of Se-S Alloy.

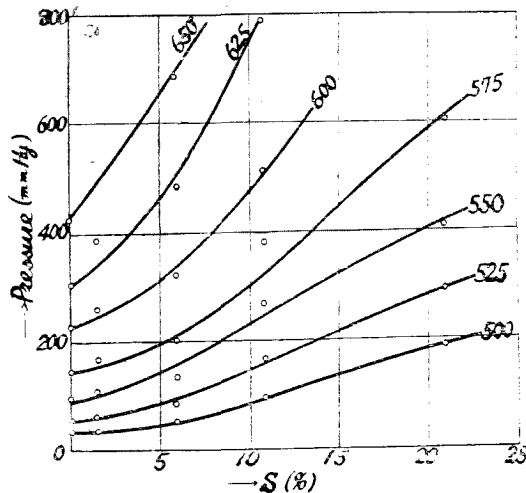


Fig. 8 Isotherm of Se-S Alloy.

(4) 近重, 京都帝大理學部紀要, 4 (1919),55.

(5) Pellini, Gazz. Chim. Ital., 40 (1910),42.

(6) Fonzes-Diacon, Compt Rend., 130(1900),832; 1131;7110.

ない。故に Se に Hg が混じてゐる時は、成分数は 2、相の数は 3 (液相, Hg·Se, 氣相) で自由度は 1 となり、成分が變化しても蒸氣壓は一定となるべきである。Fig. 9 は Se-Hg 合金の蒸氣壓の測定結果であつて、同一温度では成分の如何にかゝらず一定の蒸氣壓を示す。依つて合金の蒸氣壓と純セレンの蒸氣壓より化合物 (Hg·Se) の蒸氣壓がわかり、Fig. 9 の點線で示す如くなる。以上に依つて不純物として Hg が存在するときは金屬間化合物 (Hg·Se) の蒸氣壓が高いために蒸溜精製が困難であると考えられる。

(f) Se-Cd 系 Se-Cd 合金の状態圖は多くの人々に依つて研究されてゐて、固體に於ても融體に於ても殆んど相互に溶解しない。又金屬間化合物として (Cd·Se) の存在が考えられるが、近重博士⁽⁷⁾に依ればその融點は 1350° 以上であり、且つ生成し難い化合物であるとされてゐる。そこで著者等は Se に Cd を添加して各温度に加熱した場合この合金が平衡に達するや否やを實驗した。即ち 400°, 500°, 600° で數時間加熱し顯微鏡試験を行つた結果、何れも Cd, (Cd·Se), Se の 3 相が共存してゐて平衡に達してゐないことがわかつた。更に温度を高め又は加熱時間を増す時は、Se の蒸發を促すのみで、特殊の方法を講じない限り、Cd-Se 系が平衡に達することは出来ない。これを顯微鏡的に觀察すると、化合物 (Cd·Se) が Cd 粒子を包圍し、包晶反應生成物の如き形で存在する。而して (Ca·Se) の蒸氣壓は低く且つその融點が Se 及び Cd に比して著しく高いため平衡に達し難いと考えられるのである。従つて若し加熱中に融體を攪拌して (Cd·Se) の殼 (enclosure) を破れば、蒸發する氣體は Cd と Se の混合物となり得る。これは著者等の實驗に於ても、攪拌せずに蒸發せしめた蒸氣を分析した結果は Cd の存在を認めなかつたが、融體を攪拌しつゝ蒸溜した場合の蒸氣を分析した結果は Cd を認めたのである。従つて通常の状態に於ては Cd-Se 合金の蒸氣壓は組成の如何にかゝらず一定で純 Se の蒸氣壓に等しい筈である。Fig. 10 は Se-Cd 系の

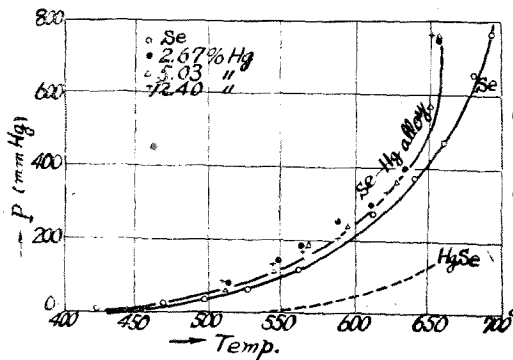


Fig. 9 Vapour Pressure of Se-Hg Alloy.

蒸氣壓の測定結果で、これは純 Se の蒸氣壓と同じ値を示すことがわかる。以上を綜合すれば Cd は Se と殆んど等しい蒸氣壓を有してゐるにもかゝらず、金屬間化合物 (Cd·Se) が Cd 粒子を包圍する状態で存在するため、蒸溜精製は可能となる。

(g) Se-Zn 系 Se-Zn 合金に就いては Se-Cd の場合と全く類似の現象が起る。近重博士⁽⁸⁾に依れば、Se と Zn は固體に於ても融融状態に於ても相互に溶解しない。又金屬間化合物として (Se·Zn) が出来るがこの融點は 1100° 以上と推定され、且つこれは Zn にも Se にも溶解しない。而してこの合金も Se-Cd 系と同様平衡に達し難く、金屬間化合物 (Se·Zn) が Zn を包圍する如き組織で 3 相が共存してゐる。従つて通常の状態で合金から蒸發した氣體は Se のみである。Fig. 10 は Se-Zn 合金の蒸氣壓の測定結果の一例で、Zn が添加されても純 Se の蒸氣壓と同じ値を示すことが解る。従つて Se に Zn が加つた場合も前項と同様に蒸溜精製が可能となるのである。

IV. 蒸溜試験

次に著者等は各種不純物を含んだ試料を實際に減壓蒸溜し、得られた精製 Se に就いて分光分析を行い、その純度を定性的に試験した。これに依れば特に注意を要することは、電氣的性質に悪影響を及ぼす Te が最後まで残留することである。

V. 總括

粗 Se の蒸溜精製に對する基礎實驗として、Se に他の不純物を混じた場合の蒸氣壓を測定し、次の如き結果を得た。

(a) Se-Sn 及び Se-Bi 合金の蒸氣壓は Sn 並に Bi の量と共に減少し、兩合金共等壓及び等温度間に一變系の範圍が現れる。

(b) Se-Te 合金の等壓線及び等温線にはそれぞれ極小値及び極大値が現れる。従つて Te は蒸溜に依つて除去することが困難である。

(c) Se-Hg 合金は存在する金屬間化合物 (Hg·Se) の蒸氣壓が高いため、蒸溜精製することが困難である。

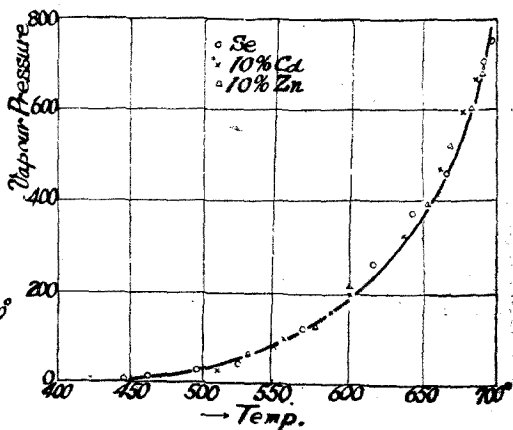


Fig. 10 Vapour Pressure of Se-Cd and Se-Zn Alloy.

(7) 近重, 京都帝大理學部紀要 2 (1917), 239.

(8) 近重, 京都帝大理學部紀要 2 (1917), 245.

- (d) Se-S 合金の蒸気壓は S 量と共に増加する。
 (e) Se-Cd 合金には低い蒸気壓を有する金屬間化合物 (Se·Cd) が存在するため蒸溜精製が可能となる。Se-Zn 合金に於てもこれと全く同様の現象が生ずる。
 (f) 上述の實驗に附隨して各種不純物を含む Se を蒸溜

し、得られた試料について分光分析を行いその純度を檢した。

終に臨み本研究を遂行するに當つて多大の援助を與えられた電元工業株式會社々長石井元氏に對し深甚なる謝意を表す。

高速度鋼の熱浴焼入に於ける二、三の現象について*

岡 本 正 三** 永 倉 充**

Masazo Okamoto and Mituru Nagakura
 Speed Steels Quenched into Hot Bath.

On some Behaviours of High
 Behaviours in tempering of high speeds teels

quenched into hot bath. were investigated as to hardness, specific gravity, microstructure, dilatometric and specific resistance measurements.

Firstly, the change of hardness and specific gravity for hot bath quenched specimens followed by tempering were dealt with. Secondly, the tertiary Ar' transformation revealed in 650°C tempering was described. Lastly a decomposition at 650°C tempering for hot bath quenched specimens and their Ar'' transformation were discussed.

(Received October 10, 1948)

I. 緒 言

高速度鋼をその焼入温度から、600°附近の熱浴に焼入されると、オーステナイトをそのまま600°に持ち來ることが出來、その後の冷却に依つてマルテンサイト化を徐々に起させて、焼割、焼歪等を除去することが出来る⁽¹⁾⁽²⁾⁽³⁾。この處理は、工業上屢々用ひられるものであり、この問題は近時次第に注目されてゐるが、而もこの熱浴焼入がその後の焼戻處理に及ぼす影響について充分な研究を見ない。著者等はこの問題について實驗を行ひ、二、三の新しい現象を見出したので茲に報告する。

II. 試 料

Table 1 の如き組成の試料を用ひた。No.1 は所謂 18-4-1 型高速度鋼であり、No.3 は第三種高速度鋼、No.2

Table 1 Composition of Specimens Studied.

No.	C	W	Cr	V	Al	Si	Mn	Co	Mo
1	0.97	18.73	3.36	1.46	0.06	0.46	0.31	—	—
2	0.79	10.80	5.15	1.80	0.89	0.63	0.90	—	—
3	0.83	21.00	4.5	1.3	—	—	—	5.2	0.7

は低 W 含 Al 高速度鋼である。試料寸法は No. 1, No. 2 については、10×10×10mm の立方體を用ひ、No. 3 に

ついては 8φ×10mm の圓棒及び熱膨脹測定用試料として 5φ×70mm の棒を切り出した。

III. 實驗方法及び結果

(a) 焼入及び焼戻に於ける硬度と比重の變化 No. 1, 0 No. 2 試料を 1270° の BaCl₂ bath 中に 1 分及び 3 分浸漬し、これを直ちに 600° の鉛浴中に焼入して、20 秒乃至 3 分保持後空冷すると、硬度及び比重はこの程度の保持時間では 600° の鉛浴に保持する時間が長くなる程、硬度は上昇し比重は低下する。高速度鋼はこの程度の熱浴保持時間では S 曲線の開始線に至らないと報告されてをり⁽⁴⁾顯微鏡的にも殆ど變化は認められないにもかかわらず、硬度、比重に明瞭な差が認められる。Fig. 1 は No. 3 試料を焼入温度 1300° に 3 分保持して 500°, 600°, 700° の鉛浴に焼入し、それぞれ 10 分、30 分、60 分、90 分保持空冷したものの硬度であり、700° の熱浴處理試料は保持時間 10 分以上に於て既に分解を起してゐることが顯微鏡的にも確められ硬度も低下してゐるが、1600° 及び 500° 熱浴處理試料は No. 1, No. 2 と同じく硬度の上昇を示してゐる。No. 1, No. 2 について 5φ×70mm の試片を 1270° に 3 分保持して 600° 鉛浴に 5 分及び 30 分焼入し、空冷したものの電気抵抗は Table 2 の如く、No. 1, No. 2 における顯著な差は認められるが、熱浴焼入時間の長短に依る差は系統的には現れ

** 東京工業大學金屬工學科

* 昭和 23 年 10 月本會福島大會に發表

(1) F.W. Taylor, M. White, The Art of Cutting Metals, (1906).

(2) B.H. DeLong, F.R. Palmer, Trans. Amer. Soc. Steel Treat., 13 (1928), 420.

(3) 大和久, 本誌, 7 (1943), 61.

(4) 大和久, 本誌, 8 (1944), 245.