

金属工学実験

五 弓 勇 雄 編

75.2
129
C.2



金属工学標準教科書

金属工学実験

五 弓 勇 雄 編

2015

丸善株式会社

編者の現職

東京大学教授 工学博士

金属工学実験

¥ 2,100

昭和 47 年 1 月 20 日 発行

© 1972

編 者 五 弓 勇 雄

発 行 者 飯 泉 新 吾

発 行 所 丸 善 株 式 会 社

郵便番号 103 東京都中央区日本橋通 2 丁目 6 番地

印刷 株式会社 金 羊 社・製本 株式会社 松 岳 社

金属工学標準教科書編纂の序

金属工業は周知のように金属を鉱石から精錬して製造する金属精錬学の分野と金属に形を与える金属加工学の分野、金属および合金そのものを対象とする金属材料学の分野とに三大別されて学問的にも技術的にも発展してきた。そしてわが国では古来から砂鉄製錬が行なわれ、日本刀が製造されていたことは世界的にも特筆すべき歴史的事実であろう。また近代の冶金学が導入されてからも本多・三島両博士の磁石鋼の発明、さらには第二次大戦後の鉄鋼生産技術の驚異的な躍進などを初めとして、精錬、加工、材料の夫々の分野で多くの輝かしい成果が収められた。これらの成果は多くの技術者・研究者の不断的努力によって齎らされたものではあるが、その蔭にわが国の明治以来の高等教育機関の工学教育の少なからぬ貢献があったこともまた看過できぬことであろうと考えられる。

しかし近年とくに1960年以降の科学技術全般の急速な発展により、これに対応する工学教育ならびに研究の内容および方法について、大きな改革の必要が痛感されるに至った。毎年開催されている全国大学の金属関係教室協議会議では数年前より多数の教官によって金属関係学科の教科課程の内容をいかにすべきか、またいかにあるべきかなどについて熱心に討議されており、金属工学に関連する学会においても教育問題の委員会が設置されて活発な行動を行ないつつある。また今秋東京で開かれる鉄鋼科学技術国際会議にも“金属工学における教育問題”が主題の一つに加えられており、各国の代表者による論議が予定されている。

元来、大学の学部専門課程における講義内容は、それぞれ教官独自の自主的な判断の下に展開されるところに特色があるともいえるが、現在のごとく金属工学に関連する不可欠な基礎的知識がきわめて広範囲に亙るとき、これを限られた数の教官と限られた時間という制約の下で各教官の独自の判断に待つのみでは必ずしも十分な効果は期待し難い。ここに全国の大学の多くの教官が参加し、少なくとも必要と認められる内容を盛りこんだ標準教科書を出版する最大の目的がある。これをもってしても完全とはいえない難いであろうが、一応このような標準教科書があれば、その内容を適当に取捨選択して各教官独自の講義を行なうことも可能であろうし、また読者自身が広く金属工学の基礎的知識を得るに好適な

手引書ともなるであろう。

今回企画出版される教科書は8巻であるが、各巻とも2時間30週（4単位）の講義に相当するようになっており、わが国で長年金属関係学科で講義を担当され、しかも現在精力的に研究に従事しておられる教官陣によって執筆されている。したがって学生諸君にはもちろんであるが、その他金属工学に関心を有する技術者・研究者にとっても資すべきところの多きものと確信してこの金属工学標準教科書を世に送る次第である。なお終りにこの意欲的な出版に協力されて執筆の労を快諾された諸教官に厚く感謝の意を表すると同時に、丸善株式会社の好意に対しても深謝する次第である。

昭和45年4月

編纂委員 五 弓 勇 雄
金 子 秀 夫
田 中 実
村 上 陽 太 郎

序

金属工学標準教科書シリーズに本書が加えられたのは、金属工学教育の中で実験の占める比重が大であると考えられたからである。現在工学を専攻する学生に対して要求されることは、自然科学の基本法則をよく理解するということだけでなく、さらにこれらの諸法則を道具として活用する方法を身につけることであろう。生産であれ、研究であれ一旦工業での第一線に立てば、一見完成され、もはや改良の余地のないようにみえる日常の中から絶えず新しい問題をみつけ出し、それを解決するという創造的な活動が要求される。本書は金属工学を専攻する学生諸君を対象に、自然科学の基本法則を自分の仕事の中で生かしてゆくための基礎訓練を目的に書かれている。

ここでは「長さ」「時間」「質量」といった測定法それ自身を目的とする実験はとりあげていない。これらは金属工学に限らずすべての自然科学、工学にとって必要なことであり、すでにそのような基礎について充分理解されている方々を対象にしているからである。本書はまた種々の測定法について万遍なく紹介しているハンド・ブック的な実験書の形式もとっていない。すでにその方面ではすぐれた教科書があるのだが、そこにのべられている実験技術がある目的のもとに取捨選択して利用するといったところについての訓練を目的にしているような実験書は教育的見地からみて重要性があるにも拘らずあまり見当たらない。本書はこの方面の隙間を埋める役割を果たすものと考えている。すなわちこれらの一般的な測定法、実験法をどのように組合せて、どのような形で現実の問題を解けばよいかについて勉強できるようにつとめた。従ってすでに他方面での研究の経験のある方々がたまたま金属関係の研究を手がける必要ができたといったような場合には、金属関係の仕事に慣れるための良い参考書になるものと信じている。本書を利用される方々は実験方法の習得のみでなく、実験中に鋭い観察力と深い考察力を身につけて戴きたい。

本書の第Ⅰ部は東京大学工学部冶金学科における現行カリキュラムに従った学生実験の指導書を骨子にしている。このように一学科の特殊なカリキュラムをあえて公けの形で刊行することにしたのは、上にのべたような本書の目的からみて広く一般に利用して戴きたいと考えたからである。また他大学の先生方からも本書について御激励を戴いたことも大

いに力になっている。なお実験時間は限られているので到底本書記載の項目全部は消化できないから、各コースによって適当な項目を取捨して載きたい。

本書は次頁にあげた一覧表にみられるように、われわれの学科の教職員大多数の協力によって執筆されている。特に本書のとりまとめについては本書の編集委員会を作り、実務上の協力を得た。そのメンバーは、増子昇、岡村周良、梅田高照、佐川竜平、高木甲子雄、塩見純雄の諸君で、ここにその労を多としたい。

第Ⅱ部、第Ⅲ部は本書を使う方々の便宜を考えて、上記編集委員会の諸君が企画したもので、卒業後も生産および研究の現場においては是非手許において折にふれて活用して載ければ幸いである。終りに本書の内容、構成については是非忌憚のない御意見を寄せられるようお願いすると共に、皆様の御叱正によって今後も機会ある毎に内容を改訂して行き、さらに完全な使い易いものにして行きたいと考えている。

昭和47年1月

編者 五 弓 勇 雄

執筆者一覧 (五十音順)

朝倉岩三	天辰正義	井形直弘
石川百合子	伊藤邦夫	井上安太郎
梅田高照	大塚研一	岡村周良
小川修	小川洋一	菅野幹宏
北野均	木原諄二	栗原洋三
五弓勇雄	齋藤幸七	佐川竜平
佐東信司	佐藤鉄男	佐野信雄
塩見純雄	下斗米道夫	柴田浩司
鈴木一郎	鈴木敬治郎	鈴木寿
高木甲子雄	竹内宏昌	谷川庄一郎
寺田修	堂山昌男	林宏彌
久松敬弘	増子昇	宮原一哉
村上英興	山田武海	吉井紹泰
吉沢昭宣		

(所属 東京大学工学部冶金学科 同綜合試験所)

目 次

1. 熱天びん測定（亜鉛鉱のばい焼）	1
2. 試金法による鉱石中の Au, Ag の定量	7
3. 酸化物の標準生成自由エネルギーの測定	12
4. 溶融合金の密度測定	19
5. 分解電圧の測定	27
6. 電位 - pH 図の作成と実験的確認	31
7. 銅の電解精製	36
8. 非定常伝熱（熱拡散係数 α の決定）	41
9. 対流拡散	46
10. 固定層と移動層の流動および圧力損失	52
11. 顕微鏡組織観察	58
12. 熱電対高温計の補正	64
13. 2 元合金状態図の作製と組織観察（ロックウェル硬さ測定）	70
14. 鋳鉄組織	77
15. Al - Cu 合金の凝固条件と柱状デンドライト組織	83
16. アルミニウム合金における析出硬化現象	88
17. 焼結材料の組織観察	97
18. 電子顕微鏡（レプリカ法）による合金の組織観察	102
19. 銅の機械的性質と金属組織との関係	111
20. 炭素鋼・合金鋼マルテンサイトの焼もどし過程	118
21. 金属のクリープおよびクリープ破断試験	131
22. 高張力鋼の組織と強度	140

23. 特殊鋼の熱処理	146
24. デバイ・シェラー法による格子定数の測定	153
25. ラウエ法による単結晶方位の決定	161
26. X線ディフラクトメータ操作法	171
27. 金属の電気抵抗の測定	177
28. 半導体の電気抵抗とホール係数の測定	183
29. 強磁性体ヒステリシスと磁区構造の観察	189
30. 比熱の測定	195
31. ヤング率および内部摩擦の測定	198
32. エッチピット法による結晶塑性および回復の研究	203
33. ステンレス鋼の電気化学特性と組織エッチング	207
34. ガルバニック対の内部極曲線	216
35. 鍛造の基礎としての円柱圧縮試験	220
36. 棒材の引抜き加工実験	223
37. 板材の冷間圧延実験	226
38. 金属板のプレス成形性試験	228
39. 引張試験	236
40. 単結晶引張試験	246
41. ねじり試験	250
42. シャルピー試験	257
43. 疲れ試験	261

ノ ー ト

1. 「測定」について	267
2. 実験室の安全	272
3. 実験試料の作製法	283
4. 物質同定法	312

5. 実験室で必要なガラスの知識とガラス細工の概要	317
6. 規 格	328

付 表 と 付 図

1. 常用対数 (4桁)	334
2. 三 角 関 数	336
3. 指 数 関 数	337
4. 2乗, 3乗, 平方根, 逆数	338
5. 正 規 分 布	340
6. 単 位 換 算 表	341
7. 酸化物の自由エネルギー - 温度線図 (Ellingham Diagram)	343
8. 温 度 定 点	344
9. 熱電対の基準起電力	345
10. 2 元 合 金 状 態 図	347

索 引	351
-----	-----

1. 熱天びん測定（亜鉛鉱のばい焼）

1・1 概 要

熱天びん分析（または熱重量分析, thermogravimetric analysis, TGまたはTGAと略記する）は試料を加熱しながらその重量の変化を連続的に測定・記録する方法である。一見きわめて単純な原理による測定法であるが、試料ならびに加熱生成物の組成やそれらの安定温度範囲、その他いろいろな固気反応に関して多くの情報が得られる。金属工学の分野では、ばい焼、か焼、ガス還元、金属の高温酸化などの研究に応用されている。最近装置の機器化が進み温度制御や記録が自動化されたので、研究者は手のかかる測定から解放され、測定の精度も向上した。また加熱重量変化の微分曲線（示差熱重量分析, differential thermogravimetric analysis, DTG）の記録されるもの、示差熱分析（differential thermal analysis, DTA）との併用または同時測定の可能なものなど多能的な装置も市販されている。しかし本実験では熱天びん分析の基本的な操作を身をもって理解する趣旨で、石英ばねによる簡単な装置を使ってすべて手動により測定を行なうことにする。実験の対象は亜鉛鉱のばい焼反応である。

1・2 解 説

1・2・1 熱天びん測定

熱天びんによる測定法には昇温法と定温法とがある。よく用いられるのは昇温法である。この場合は一定の速度で温度を上昇させて重量の変化を記録する。たとえば金属塩水和物 $MA \cdot nH_2O$ を加熱していくと、図 1・1 に示すように温度 t_1 の付近で nH_2O を失って MA となり、 t_2 の付近で分解して酸化物 MO となる場合、このような変化が階段状の曲線として記録され、これより分解温度や分解生成物の組成がわかる。ただしこれらの組成が熱天びんの結果から一義的に決められるとはかぎらず、一般的には他の相補的な測定たとえば生成物の X 線回折、生成ガスの分析などの併用が必要である。

測定条件として重要な項目は昇温速度とふん囲気である。昇温はできるだけ一定の割合で行なわなければならない。また昇温速度の大小も結果に大きく影響する。昇温速度が大

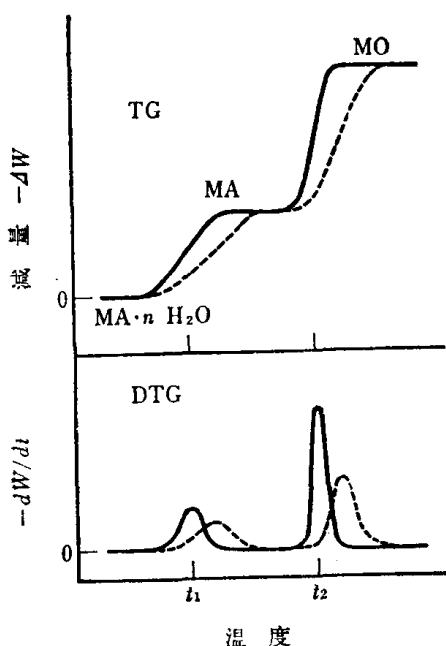


図 1.1 TG 曲線と DTG 曲線

きいと図 1.1 の破線に示すように分解温度は高温側にずれ、また階段状の変化がわかりにくくなり中間生成物の検出ができないこともある。ふん囲気については、試料がガスを発生して分解する場合を考えると、試料の解離圧が試料のまわりのガスの分圧を越えると減量が始まるはずである。特に外部からふん囲気の調節を行わない場合は、試料より発生したガスがふん囲気を形成する。そしてそのガス濃度は、反応速度や平衡定数が温度に依存するために温度（時間）とともに変化していく。重量変化曲線を解釈する場合これらの点を十分考慮にいれなければならない。自成ふん囲気の希釈度は空間容積と不活性ガスの送気量

に依存する。特に自成ふん囲気を保持したい場合は半密閉状態の試料容器を使って発生ガスの拡散をおそくする方法が用いられる。

その他に測定結果に影響を与える因子または誤差の原因となるものとしては、試料容器の形状と材質、試料の粒度と充てん状態、記録速度（チャートスピード）、ガスによる浮力、炉内の対流、発生ガスの試料支持部への凝縮、温度計と試料との温度差、天びんの感度と精度、天びん系の揺動など多くのものがある。したがって異なる装置または異なる条件で得られた結果を比較するときは、これらの影響についてよく考えることが必要である。

反応速度に関する情報は昇温法によってもある程度は得られるが、速度曲線を求めるには一般に定温法が用いられる。この場合一定の温度に達してから反応の進行を開始させることが必要である。このためには、(1) 炉温が所定の温度に達した後で試料容器を装入する、(2) 試料容器を定位置に保持しておいて炉体の方を移動する、(3) 不活性ガスのふん囲気中で加熱し、所定の温度に達したらふん囲気を反応ガスにきりかえる、などの方法がとられる。しかし反応速度が大きいときはいずれによっても問題がある。本実験では定温法による測定は省略する。

1.2.2 亜鉛鉱のばい焼

亜鉛製錬法には乾式と湿式とがあるが、いずれの場合も前処理としてばい焼が行なわれ

る。鉱石（浮選精鉱）はセン亜鉛鉱すなわち硫化亜鉛より成る。ばい焼には酸化ばい焼と硫酸化ばい焼とがある。しかし乾式、湿式をとわず前者が適用され、鉱石中のイオウ分をできるだけ SO_2 として除去する。硫酸化ばい焼は湿式法の特別な場合に用いられる。硫化亜鉛のばい焼反応に関しては平衡論と速度論の両面より基礎研究が行なわれている。酸化ばい焼の生成物は ZnO であり、硫酸化ばい焼の生成物は ZnSO_4 である。しかし実際の過程は複雑であり両者の中間的な環境条件で塩基性硫酸亜鉛 $m\text{ZnO} \cdot n\text{ZnSO}_4$ が生成する。 m, n の値については研究者によって異なるが $\text{ZnO} \cdot 2\text{ZnSO}_4$ の生成がたしからしい。なおセン亜鉛鉱は通常 2% 程度、多いものでは 10% 以上の鉄を FeS として固溶している。また浮選精鉱には少量の黄鉄鉱 FeS_2 、黄銅鉱 CuFeS_2 が含まれている。これらの Fe の存在により高温では ZnFe_2O_4 （亜鉛フェライト）が生成されやすい。これは酸に溶けにくいので湿式製錬において亜鉛の浸出率を低下させる原因になっている。

ばい焼生成物の安定領域を p_{SO_2} と温度を変数にとって図示すると図 1・2 のようになる。また温度一定の条件下で $\log p_{\text{SO}_2}$ 対 $\log p_{\text{O}_2}$ （または $\log p_{\text{S}_2}$ 対 $\log p_{\text{O}_2}$ ）の図で表わすことができる（演習(2)）。 SO_2 分圧が高く、温度が比較的低い場合に硫酸塩を生成し、 O_2 分圧が高く、温度が高い条件下で酸化物となる。

1・3 装置と器具

石英ばね式熟天びん一式および送ガス系（本体、電気炉、スライダック、温度計、カセトメータ、ガスボンベなど図 1・3 に示す）

1・4 試料

セン亜鉛鉱（粉末）、硫酸亜鉛（無水物、粉末）

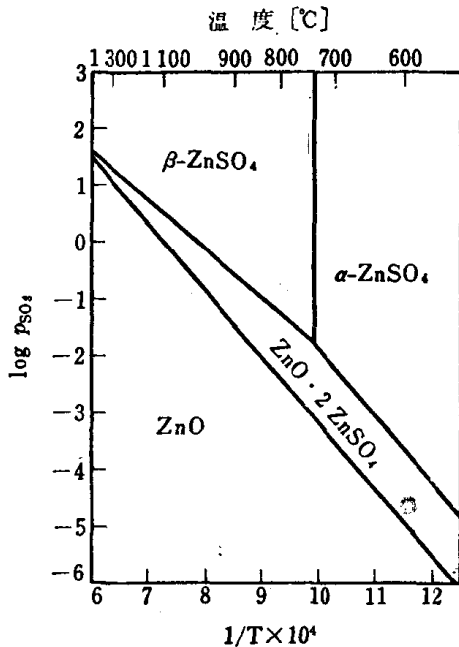


図 1・2 ばい焼生成物の安定領域

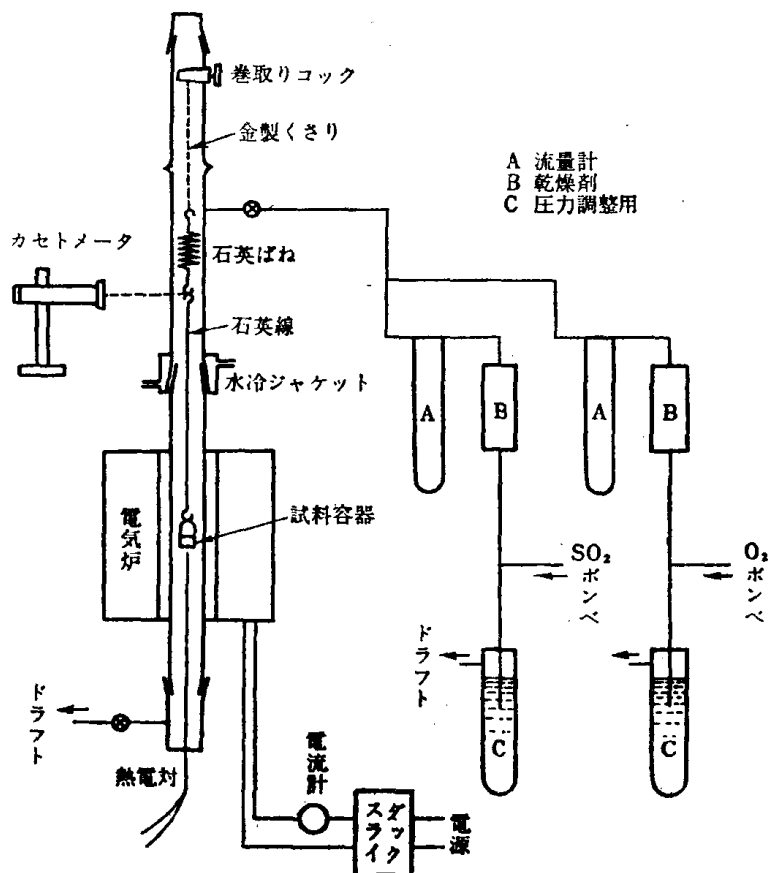


図 1・3 石英ばね式熱天びんおよび送ガス系

1・5 実 験 方 法

1・5・1 ばね定数の決定

試料容器に 0.5g 以下の分銅を順次のせてばねの伸びをカセットメータにより測定する。石英ばねと容器つり下げ線との接合部を目印にするとよい。装置に振動を与えないように注意する。石英ばねはこわれやすいので慎重に操作すること。

1・5・2 加熱重量変化の測定

デシケータ中に保存してある試料約 0.5g を試料容器にとり正確にひょう量し、空重量との差より試料の重量を定める（熱天びん自身でもひょう量できるが化学天びんを用いた方がよい）。

(実験1) セン亜鉛鉱の加熱重量変化の測定

ふん囲気 O_2 150ml/min*, SO_2 50ml/min*, 温度 600~1050°C

昇温速度 3°C/min (*これは一例である。適当な値をえらんでよい。)

実験時間を節約するため、600°Cまでの昇温は急速に(たとえば10°C/min)行なう。
600°C以下では本試料はほとんど重量変化がない。

(実験2) 硫酸亜鉛(無水物)の加熱重量変化の測定

ふん囲気, 昇温速度, 温度範囲は実験1と同じにする。上と同じ理由により600°Cまでの昇温は急速に行なってよい。

(操 作) i) 試料のひょう量 ii) 試料容器の装入 iii) 基準点の測定 iv) 600°Cまでの昇温 v) 送ガス(流量調節) vi) 一定速度で昇温開始, 3分間隔でばねの伸びを測定

(注 意) セクションペーパーを用意し温度-時間, 伸び-時間の関係をプロットしながら測定を行なう。あらかじめ予定の昇温速度を示す直線をひいておき, これからなるべくずれないように電流値をスライダックで調節しながら温度を上げていく。

1・6 結 果 の 整 理

(1) 温度と時間の関係のグラフ(手動制御によりどの程度均一な昇温速度が得られたかを示す)

(2) 熱天びん曲線(TG曲線) 横軸に温度, 縦軸に重量変化率(習慣にしたがい減量を上向き)をとる。予想される生成物に相当する重量変化率の計算値を横軸に平行な破線で記入しておく。

(3) DTG曲線 (2)のTG曲線(プロットがスムーズな曲線で結ばれていなければならない)を一定の温度間隔で分割し, それぞれの重量変化率の増分を求めて微分曲線を作図する。

(4) 考 察 各温度域での反応生成物を推定しその理由を述べよ(実験1の結果の解釈には実験2の結果も利用する。表1・1のようにまとめるとよい)。それを確かめるには

表 1・1

No.	温度範囲 (反応のおこる)	反応速度(最大 値)とその温度	反 応 式	生 成 物	左 の 推 定 理 由
1		(°C)			
2					
3					
⋮					
⋮					

どのような実験をしたらよいか。

1.7 演 習

表 1・2 のデータを用いて次の問に答えよ。

(1) $\text{SO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{SO}_3$ の反応の平衡定数が $K=1$ となる温度を求めよ。実験に用いたガス組成の場合、この温度において安定な生成物は何か。ただし試料より発生するガスは考えに入れないでよい。

(2) 横軸に $\log p_{\text{O}_2}$ を、縦軸に $\log p_{\text{SO}_2}$ をとり温度 1000°K における ZnS , ZnO , ZnSO_4 , $\text{ZnO} \cdot 2\text{ZnSO}_4$ の安定領域を示せ。

表 1・2 標準自由エネルギー

$$\Delta G^\circ = a + bT \log T + cT$$

反 応	a	b	c	温度範囲 [$^\circ\text{K}$]
$3\text{ZnSO}_4(\alpha) = \text{ZnO} \cdot 2\text{ZnSO}_4 + \text{SO}_2$	53 733	—	-45.210	800—1 007
$3\text{ZnSO}_4(\beta) = \text{ZnO} \cdot 2\text{ZnSO}_4 + \text{SO}_2$	39 281	—	-30.866	1 007—1 200
$\frac{1}{2}\text{ZnO} \cdot 2\text{ZnSO}_4 = \frac{1}{2}\text{ZnO} + \text{SO}_2$	57 189	7.598	-65.629	800—1 200
$\text{SO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{SO}_3$	-22 600	—	21.36	300—1 800
$\text{ZnS} + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{ZnO} + \text{SO}_2$	-106 351	—	18.70	300—1 200

1.8 参 考

- 1) W. W. Wendlandt 著, 笛木, 柳田, 高橋訳: 熱的分析法 (1967) 産業図書. 熱重量分析, 示差熱分析その他の熱的測定法の概説.
- 2) 斎藤平吉: 熱天秤分析 (1962) 技術書院. 多くの適用例が集められている.
以下は亜鉛鉱のばい焼に関するものである.
- 3) (概説) 吾妻潔編: 非鉄製錬 (金属工学講座 3) (1963) 第 4 章, 朝倉書店.
- 4) (平衡論) T. R. Ingraham, H. H. Kellogg: Thermodynamic properties of zinc sulfate, zinc basic sulfate and the system Zn-S-O ; *Trans. Metallurgical Society AIME*, 227 (1963) p. 419.
- 5) (速度論) 近藤良夫: 亜鉛鉱の酸化焙焼について, 日本鉱業会誌, 85 (1969) p. 617.

(岡村周良, 小川洋一)