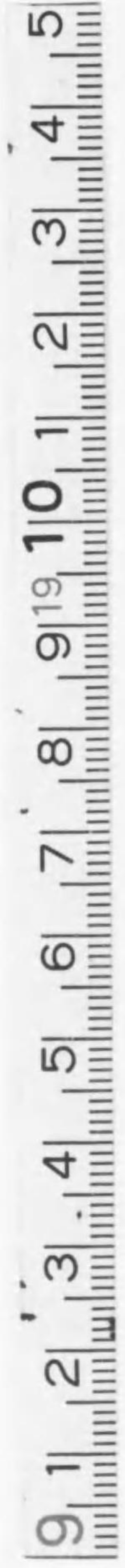


始



鍊製金屬

工學士

濱田八之助著

社團法人工政會
消費經濟委員會

318
562

鍊 製 金 屬



濱田八之助著

發行所寄贈本

社團法人工政會
消費經濟委員會



消費經濟合理化の急務に就て

戦後整理時代の延長たる今日に於て、各國産業政策の基調が合理化運動にあるは尤もな次第である。

而して合理化運動は、生産經濟に関する限り、各國に於て夫々相當の成績をあげた事も亦事實である。

然しながら合理化運動が各國ともに著しく生産經濟に偏重せる結果、世界は又新なる經濟的行詰りに直面せんとしてゐる。

之を救ふ途は、消費經濟の合理化による外はない。

ドイツの合理化中央機關の幹部は、昨年來これ迄の生産經濟偏重の方針の非を認め、今後は大に消費經濟合理化に努力する必要を深く述懐してゐる。

殊に消費に関する正しい知識が乏しい事は、日本人の通弊である。フューズが切れても電燈會社から來る迄は手を束ねてゐる。ガスが臭い々々こいひながら、手輕な手入をさへ忘つてゐる。等。

書物や雑誌にしても、これだけ數は多いが、平易に、親切に、正しい消費の知識を公衆に普及徹底せしめるものは甚だ稀である。

本會は嘗て國産振興運動、産業合理化運動を提唱指導せる責任上、此の如き世界の趨勢に鑑み、殊に邦人の短所缺點に顧み、刻下の經濟的社會的事情に照して、此際大々的に消費經濟合理化運動を興し、國家社會の進運に貢献せんことをするものである。冀くは大方各位の直接間接の後援贊助を仰ぎ、本運動有終の美を濟さん事を。

社團法人工政會理事長

工學博士子爵 井上 匡四郎

3/8-562

序

冶金學の一部門で、陶土から陶器を作るのと同巧異曲で金屬を製出する方法があつて、獨逸では之をメタル・ケラミック (Metallkeramik) と呼んでゐる。専ら熔融點の甚高なる金屬即ちタングステン、モリブデン、タンタル、オスミウム等は、斯法により單體又は各種の合金として製出せられてゐる。是等の金屬及合金は科學の發達と共に多方面に應用せられ、現時に於ては絶對的に必須の金屬材料となつてゐる。本書は題して鍊製金屬とし、是等金屬の特性及應用を説くと共に、専ら其鍊製法を記載せるものである。方今我邦に於て斯種文献の乏しきを憂へ、本書を上梓して多少なりとも我冶金界に寄與せんとするものである。記載の精粗繁閑宜しきを得ざるは資料の缺如せるためであつて、讀者の寛容を乞ふ所以である。

昭和七年三月

著 者 識

目次

總說

金屬鍊製品の原料、製法及性質 1

第一章 金屬粉

第一節 金屬粉の製造 13

第一項 化學的製法 13

第二項 物理的製法 15

第二節 金屬粉の性質 16

第三項 粒子の大きさ及其測定法概説 16

第四項 粒大の顯微鏡測定法 19

第五項 沈澱分析法 21

第六項 其他の性質 26

粒子の凝集 26 引火性 27

化學的組成及色相 . . . 28 加熱時の行動 . . . 29

格子變形 29

第三節 一定粒子の製出 30

第七項 概説 30

- 第八項 生成した金属粉を各粒度の部分に分別
 するこゝろ 31

第二章 鍊製金属の製法及其性質

- 第一節 凝着剤を用ひずして金属粉からの鍊製法 . . . 38
- 第九項 金属粉の型壓 38
- 第一〇項 加壓體の灼熱處理による熔結 39
- 第一一項 加壓及熔結の経過 40
- 第二節 結合剤を使用する鍊製法及合金の鍊製法 . . . 44
- 第一二項 糊泥法及混汞法 44
- 第一三項 合金の鍊製法 45
- 第三節 鍊製品の性質 49
- 第一四項 粒子の大きさゝ多孔性——金相學的鑑定 . 49
- 第一五項 導電性 51
- 第一六項 常溫加工及非金属添加物の作用 53

第三章 各 論

- 第一節 タングステン、モリブデン、タンタル其他金属
 の鍊製法 56
- 第一七項 概 説 56

- 第一八項 タングステン粉の製造 58
- 第一九項 タングステン粉から針金の製造——クーリ
 ツチ法 62
- 第二〇項 タングステン線の加熱時の行動 66
- 第二一項 タングステン發光體の舊製法 68
- 第二二項 タングステン板 73
- 第二三項 タングステンの型物 73
- 第二四項 モリブデン 76
- 第二五項 タンタル 82
- 第二六項 コロンビウム (一名ニオブ) 87
- 第二七項 オスミウム、ジルコン其他高熔融點金属 . 88
- 第二八項 鐵粉より磁核の鍊製 92
- 第二節 硬質金属の鍊製法 92
- 第二九項 概 説 92
- 第三〇項 鍊製法に由る硬質金属の製造 94
- 第三一項 硬質金属の性質と應用 96

附 録

- 第三二項 鍊製法の他の應用範圍 101
- 第三三項 鍊製法に近き方法 105



鍊製金屬

總說

吾人が日常の生活、又は工藝上に使用する多くの金屬製品は熔解及鑄造作業を経たものであつて、或場合には鑄造物の表面に多少の加工を施し、又或場合には壓延、壓縮、牽伸等を加へて適當なる形狀に仕上げるのである。此外又電解法で化合物から金屬を分離する方法も實用せられてゐる。

然るに鍊製法は叙上と全く異なり、金屬粉末を熔結して密實なる金屬製品を作るのであつて、當初は専ら熔融温度の高い金屬、殊にタングステン及モリブデン等に應用せられ、就中白熱電球工業方面に行はれたのであるけれども、近時は特別硬度の高い切削金屬の製造にも應用せらるるやうになつた。彼の Widia (ウイデア) と稱する硬質金屬の如き其一例である。其他にはタングステン接觸片、磁核及軸承金屬等の應用範圍もある。

扱吾人の日常使用する器具及工具を作る金屬材料は單一の結晶から成るものは殆んど無く、大部分は各種の大きさを有する結晶が聚合して出來たものである。是等の小結晶の大きさ及配列の種

類は、又同一の物質に就ても其出生と製法とによりて異なるものである。又種々の化學的及物理的性質と各種の用途に対する應用性は著しく結晶の大きさ及配置に關係するものであることは、既に周知に屬してゐる。以下結晶の大きさの影響と結晶間に存在する粒界の位置と形狀とが材料の性質に及ぼす影響を見ることにする。

今比較のために牽伸タングステン線と所謂 Pintsch (單結晶)線とを取るに、二者とも餘り肉厚でなければ能く撓屈し、捲き着けても折れる事はないけれども、之を約 2,000 度 (攝氏、以下之に倣ふ) に加熱すれば、タングステン線は脆くなるけれどもピンチュ線は變化しない。此間の消息は兩線を熱處理の前後に沿長薄片を作り腐蝕試験を行へば判る。即ちタングステン線は加熱前には纖維構造——牽伸組織——を示すけれども、加熱後は微晶質であるのに対し、ピンチュ線は加熱の前後とも同一の組織を呈し比較的少數の結晶より成り、其結晶の長さは細線の直徑の數倍である。斯くして結晶の一定の長さは針金の可撓性から見て必要なものであることが判る。然るにタングステン牽伸線の可撓性に対しては結晶の長さの外纖維の状態も亦意義を有し、個々の纖維は極めて細く幾分長さの方向に推移し得るために可撓性を有するのであつて、恰も針金の大きい束は之と同大の一本の針金に比して遙に可撓性に富むのと同様である。一面に於て又ピンチュ線も或程度

の破斷傾向を示し、結晶の短小なるほど破斷の傾向が大である。又破斷は殆ど常に二個の結晶間の接觸部 (粒界) で起ることが判つた結果、灼熱したタングステン線の脆性が初めて理解せらるゝやうになつたので、即ち此破斷は結晶間に存在する無数の接觸部に基因するものである。

以上タングステン牽伸線の灼熱脆性に關して述べたが、總ての金屬線の可撓性は灼熱によりて必ずしも消滅するものではない。即ち灼熱した鐵線では當初の纖維組織が消滅して線は微晶組織となるけれども、可撓性は持續せられてゐる。此現象はタングステンに關して與へた説明と齟齬するやうに見える。それで此矛盾を排除する爲針金が撓屈する場合の經過及牽引力測定の場合に見る「割れ」の現象を觀測した。此破斷乃至割れは或は二個の結晶の限界に於て起り、或は結晶自身に於ても起り、然も同一の金屬にありては溫度に由りて (又他の事情にも由り) 何れかの場合が優先的に起り、或は常に一つだけが現はるゝ事は夙に知られてゐる。針金として使用せらるゝ多くの金屬にありては破斷は常溫では結晶内部に起るが、之は粒界強度が結晶自身の強度よりも大である事を示すものである。之は極めて興味ある問題であつて、粒界なるものは其強度が結晶自身よりも強大なりとすれば、抑粒界とは何ぞやといふ疑問が起つて來る。此事は猶後文に説くけれども、

兎に角粒界なるものは殆んど特種物質の如き獨特の性質を有するものである。

撓タングステン線は他の多くの金属とは反對に、少くとも常温に於て結晶の強度は粒界強度よりも大であるが、其原因は次のやうに説明する。即ち各種金属の粒界強度（之は勿論精密に定義せられた大きさではなく、粒界の位置、大きさ及形状、其他の事情にも關係する）は相互に著しく異なるものでなく、又同時に多くの金属單結晶の抗張力に比して高いものも考へるのである。かく考ふれば單結晶に於て異常に高い強度を有する或金属では、其粒界強度は結晶強度に比して低いものとなる。既にタングステンの單結晶は事實極めて高い抗張力（1平方耗に約110 疋）を有つてゐるので、之は該金属の特異の行動を説明するものである。試みにモリブデンの單結晶に就て見るに、此値は1平方耗約35 疋で、タングステンに比して甚だ低く、従つて其行動は著しく異なるのである。即ちモリブデン粉に或結合剤を加へて製出した細線をば、不活性氣流又は還元性氣流中に於て最高温度で熔結して出來たモリブデン線は、其薄片が粗晶組織を呈し、一つの結晶で全断面を充たすところは極めて稀れで、又線の直徑よりも長い結晶は殆んど無いけれども、然も其延性は可成り大であつた。然るに之と同様にして製出し同様の組織を有するタングステン線は全々脆質であ

つたところから見れば、叙上説明の意味に於て結晶強度の差異が確かに起つて來るのである。

次に針金の結晶の長さも粒子の大きさもが延性に及ぼす影響を見るに、先づ長さの短い結晶が針金又は織線に轉移する場合、即ち粒子の大きさが減少する場合は接觸部の數が當然増加するからして、結晶内強度が結晶外強度に比して大なる金属では荷重によりて破斷を起し、従つて脆質となるのである。此際勿論他の影響も働くので、即ち結晶が細いほど一定の温度で出來る滑面の數も少なく、従つて又可塑性が乏しい。撓結晶内破斷には常に絞締が前驅となるからして、結晶の可塑性の減少と共にその結晶内強度が増加し、粒界強度よりも大となるので、即ち、多結晶よりなる延性の針金は粒子の大きさの減少と共に脆くなる。此事はモリブデン線に於て不合理な方法で熔結せられたために微晶質となつたものに就て容易に觀測せらるゝ所である。

茲で硬度といふ問題が起つて來る。然るに硬度に關してはまだ統一した定義もなく、又統一した測定法も無いために、硬度の値は其測定方法によりて可成り相違はあるけれども、兎も角斯かる方法で測定した値も其他の物理性との間に於て明瞭なる關係を見出すことが出来る。

種々の研究によれば、或材料の硬度は殆んど常に其化學的組成

格子構造から導出せらるゝやうな傾向を示してゐるけれども、かゝる見解が如何なる程度迄正常なりやいふ事を研究するのは興味あることである。

鋼では其硬度と強度其他の性質をば結晶の大きさ及其配列と聯關せしめ、且膠質化學的の見方を其冶金上に應用する事は既に古くから行はれてゐる所である。鋼以外の材料にありても粒子の大きさは或事情の下には驚くべき大なる影響を有つものである。例へば黒鉛は一般には軟質物として知られてゐるけれども、最近に至り種々の炭素の硬度は粒子の大きさと規則的の關係に立つものであつて、或特定の粒度では鋼玉以上の硬度をも有するこゝが示されてゐる。

扨前に針金の可撓性に關して述べたが、此場合結晶の大きさが減少すれば其強度即ち可塑的變形乃至破斷に對する抵抗が増大するのであつて、畢竟全構成の強度が増大するこゝに外ならない。且何人も豫見し得るやうに結晶強度は滑面成生の不足のために粒界強度を超へる迄は増大するのであるが、其理由は結晶強度が粒界強度以上になれば結晶に於て變形が起る代りに、粒界に於て分子の分離が起るからである。

之等の觀察からして多結晶材質の硬度は結晶と粒界との性質が之を支配するのであつて、此外猶結晶の大きさ、形態及材質の種

類も亦影響を有する事が判る。斯くの如く見て來れば結晶の硬度と粒界の硬度とを區別する必要があり、従つて此兩値の内低い方が全物體の硬度を支配するものを見ねばならないのであるが、蓋し分子の分離と變形とは最小抵抗の部分に於て起るからである。斯くして硬度の現象は粒界なるものゝ本態を知る必要を生じて來る。

かゝる關係からして機械的加工が金屬の硬度に及ぼす偉大なる影響を觀察するこゝが必要である。之等の影響（所謂強化）は又單結晶の場合でも非常に明瞭であつて、一見した所此強化と多結晶體の硬度が粒の縮小と共に増大するこゝの間には何等の關係もないやうに見ゆるけれども、夫は單結晶では粒界なるものが一切存在しないからである。此場合X光線によりて研究すれば明瞭になるので、即ちタングステンの變形した單結晶線は灼熱後に於てすら金屬顯微鏡的には何等の粒界をも認めないけれども、X光線像によれば多結晶線と類似の現象を呈するのである。又單結晶の變形により無數の結晶群が出來て其限界は正規結晶の粒界と種々の點で相似してゐるのであつて、之等の關係の一は損傷を蒙らない單結晶に比して一段高い硬度が現出するこゝである。

之を要するに硬度は材料の化學的本性のみによりて定まる性質なりと見るのは、損傷せられない單結晶にありてのみ合理的であ

つて、多結晶體に在りては其硬度は其大きさの序列から見ても、之等の正規數値と異なるものであると謂ふべきである。

以上從來既に知られては居たがまだ明白には説明せられなかつた智識圈の一部として粒子の大きさと粒界との作用に關する例を記述したのであるが、茲には粒界其物の性質に就て記載する。即ち既に記述した如く粒界の或特性は限界せられた結晶の性質と比較して之を論ずることも出来、又此特性に對しては略近的にもせよ、或數値を與へ得るこいふ事情からして、粒界なるものは一種の特異物質として觀察するここが出来。現今原子と結晶とに關する解釋に従へば、或結晶の性質はそれが占有する空間に於て存在する原子核及エレクトロンより生ずる力野によりて與へらるものである。かゝる力野は又粒界にも存在するので限界原子より發生し、然も結晶内部の力野とは異なるものである。粒界の形狀も亦其性質に對しては緊要なものでなければならない。限界結晶の如何なる網狀平面が一定の場所に沿ふて平行に走るかは此形狀に關係し、従つて又此内に支配する力野の種類も此粒界の形狀に關係するのである。又異常力野がどれ位廣く延長してゐるかの問題も大切であるが、其理由は小結晶體の空間の如何なる部分が攪亂せられざる格子構造に照應する異常力野により、又如何なる部分が正常力野によりて充たされて居るかは、全く異常力野の廣表に關

係してゐるからである。多結晶の凝集は或程度までは結晶物質及粒界物質の二つの物質から合成せらるゝものと思へ得る（本來は力野の轉移によりてもつぎ多い）。

粒の大きさが減少するに従ひ最後に分子の分割が結末を告げ、又此分子分割は初めに出發した攪亂を受けない單結晶に對應するからして、其間にある任意の粒の大きさに就ては比粒界性 (Spezifische Korngrenzeigenschaften) は最高値を有たねばならない。例へば前に記述した炭素の場合の硬度の最高値は、上の解釋に於ては、一定の分子の大きさに對應してゐる。其他又冶金では種々の性質、例へば強度の最高値は普通極微粒子の場合にありと考へるのである。

以上粒の大きさは只結晶の間の轉移點として論じ、且専ら結晶を構成する物質と異なる他の物質の存在は之を無視したのであるけれども、既に一般にも知られてゐる事は粒界には結晶に對する異物が存在し、然かも非金属性（例へば酸化物）のものが多く存在するここである。上に掲げた粒界の性質に關する觀念は叙上の見解を合理化するためには可成り變更せねばならない。又其次には金屬體の行動は之等異物の種類及量に相當の關係を有たねばならないのであるけれども、之等の問題を解決する爲の材料は甚だ乏しく、充分なる結論を與へる事は出来ない。只兎も角も異なる

種類の粒界が存在するこの可能性は考へねばならない。

扨然らば或金屬體に於て粒界なるものは如何にして成立するかといふに、先づ茲に鑄造した金屬片に關して説明すれば、結晶は熔融體から凝固する際に出来るので、其形狀と大きさは物質の性質及凝固の條件に關係するものである。然るに又固態に於ても往々粒界の生成は起るものであつて、殊に鑄造した金屬を一層冷却する際には變形（新しき相の現出）が起る。又鑄造した金屬を機械的に加工する際にも新規の粒界を造り得るので、就中加工した金屬を再熱すれば再結晶が起るけれども、又粒界の變化は加工せざる金屬に在りても加熱に由りて起り得るのである（聚合結晶、第一項参照）。

上來普通の方法（鑄造及加工）で製出した金屬體に就て粒界の本性、屬性及其成生に關して或程度の觀察を爲したからして、次に微粉からして熔結法によりて作つた金屬の特異性を記載する。

鍊製法は之を二種に區別するこゝが出来るので、一は金屬粉に何等の液體成分を加ふるこゝなく粉末自身を熔着せしむるのこゝ、他は或過程に於て一種の凝結劑を流動狀で作用せしめて金屬粉末を熔結するのであるけれども、茲には二者を嚴正に區別せず鍊製法として説明する。

斯法によりて製出する金屬體の組織は原料金屬粉及同時に存在

する非金屬添加物の撒亂性によりて著しく左右せらる。又鑄造した金屬では結晶の組成は凝固又は變態溫度に於ける化學的平衡條件に依りて著しく支配せらるゝけれども、合成金屬體では熔着溫度を低くし使用した金屬の精々一部分しか化學反應を起さないやうにするこゝが出来る。従つて鍊製法によれば常法で製出し得ないやうな撒亂度と化學性を有する金屬體を製造し得るので、就中次の如き場合に推奨せらるゝ。即ち熔融狀態で相互に熔けない成分の存在する場合こゝか、或は可熔成分の各單獨熔融溫度が非常に高い場合こゝか、又は或金屬間の化合物が或他の結晶中に微細に這入る必要ある場合なごである。

同様の事が又非金屬不純物に就ても云へるので、合成金屬體にありては一定の性質例へば一定の再結晶條件を起さしむるため殆んど任意の量及配分に於てかゝる不純物を添加し得るが、鑄造金屬ではかゝる物質を熔體中に均一に配分して、然かも結晶間に配布するこゝは出来ないのである。

此外鍊製法は猶多くの利點を有つてゐる。即ち金屬體には種々の方法に由りて使用形態を與へ得るからして、高い鑄造溫度を要しない。又純金屬或は合金を以て容易に型物を製作し得るが鑄造した物では充分なる變形法（壓延、牽伸、壓縮等）がない爲に希望の型物は出来ない。又鍊製法では溫度が低いからして従つてエ

エネルギーを使用することも少ない。更に又熔融金属では坩堝材の影響があるけれども、斯法には全く之が無い。斯くして錬製法は種々の優越点を有つてゐるからして、今後冶金法の一部として漸次其盛大を見ることゝ想像せらる。

第一章 金属粉

第一節 金属粉の製造

第一項 化学的製法

金属粉の製造上最も重要なものは化学法であつて、該金属の粉状化合物即ち酸化物を原料とし、瓦斯、固体又は單に液体燃料を使用し高温で還元するのであつて、例へば水素又は一酸化炭素による酸化金属の還元の様である。銅、鐵、ニッケル、コバルト、タングステン、モリブデンの如き重金属の酸化物は、又固形炭質物例へば媒煙又は黒鉛でも容易に還元せらるゝ。又炭素の代りに強電陽性の金属例へばアルカリ及アルカリ土類金属等も有効に使用し得るので、之等は極く微粉の形で、當該酸化物を混合して加熱するのである。斯かる方法によりて又難還元性、高熔融點の金属例へばタンタル、トリウム、ジルコン等も亦還元することが出来る。還元の容易なものは此場合往々多量の發生熱を生じ、其ために還元せられた金属は熔融狀をなす(ゴールドシュミット法)からして適當なる稀釋劑を使用し、然かも後に至りて容易に除去し得るやうな無反應體の形で用ひねばならない。錬製法では多くの場合酸化物よりもハロゲン化合物又はアルカリ金属のハロ

ゲン化合物の複化合物の方が一層適當である（例へば弗化ポツタシウム、タンタル及金屬ソヂウムよりタンタルの製造）。一般には酸化物の還元はアルカリ土類金屬殊にカルシウムに依りて行ひ、ハロゲン化合物の還元にはアルカリ金屬殊にソヂウムを使用する。金屬化合物が電陽性の金屬で還元せらるゝ場合には、生成する還元剤の化合物例へば石灰又は弗化ソヂウムを揮散せしめ或は洗去する必要がある、又出來た還元金屬粉の酸化を保護する爲に安全に作用する藥品を使用せねばならないので、例へば石灰を溶解するために鹽化アンモニヤ液或は醋酸を使用する如きものである。

鍊製法に於て金屬の還元を硝子又は金屬製の管内で瓦斯還元剤を以て行ふ場合には、瓦斯の流速は場合に應じて決定せねばならない。又金屬に由る還元では螺旋緊めの出來る鐵製ポンプ（デビル式ポンプ）で行ふのであるが、此装置によれば空氣の侵入を遮斷するこゝが出来ゝからである。

還元すべき金屬化合物は常に固體として使用せらるゝものに限らず、熔融又は溶解状態でも還元に投ぜらるゝ事がある。上記の金屬ソヂウムに由る複ハロゲン化合物の還元は斯かる場合の一例であつて、還元は熔融状態で起るのである。又熔融状態のタングステン酸鹽類を電解還元してタングステン粉を製出する事も出來る。

此外水溶液からして流動乃至固體の還元剤によりて貴金屬を分離するこゝも出來るので、例へば鹽化白金液からして硫酸鐵と苛性曹達又は亞鉛によりて海綿白金を製出する如きものである。又同様にして銅及ニッケルを粉末状で製出するこゝも出來る。猶又四鹽化チタンのザイロール溶液からして、之と同質の溶剤中に振盪によりて細分した金屬ソヂウムを使用して金屬チタンを製出し得るので、其他猶無機化學方面に斯かゝる例は澤山ある。

第二項 物理的製法

此場合には二個の方法が必要であつて、即ち固體又は流動金屬の機械的細磨と揮散及金屬蒸氣の迅速凝縮である。

固體金屬の細磨法は該金屬が脆質なれば（例へばアンチモニー）常溫に於て粉碎又は之に類似の加工（ターニング・ミリングマシン等）により、又或場合には金屬を一定の溫度に加熱して脆性を賦與するのである（アルミニウム及亞鉛）。次に此削片を球磨の如きもので粉碎するのであるが、此際往々或液體を添加し、或は金屬小片の凝集を防ぐ爲に金屬と反應を起さずして、然も後に容易に除去し得るやうな固形添加物を使用する。任意に粉碎度を加減し得るやうな軟金屬に對してはポズス式（Podszus）の粉磨機が適當であつて、金屬粉はプロペラー形の羽根によりて生ずる氣流中で渦流形に揚げられつゝ運び出さるゝのである。

熔融金属は又強烈なる氣流（空氣の代りに無反應の瓦斯が使用せらるゝ）によりて粉末狀に細分するこゝが出来るので、此目的にはシュープ式 (Schoop) 噴射ピストルの如きものを用ふる。

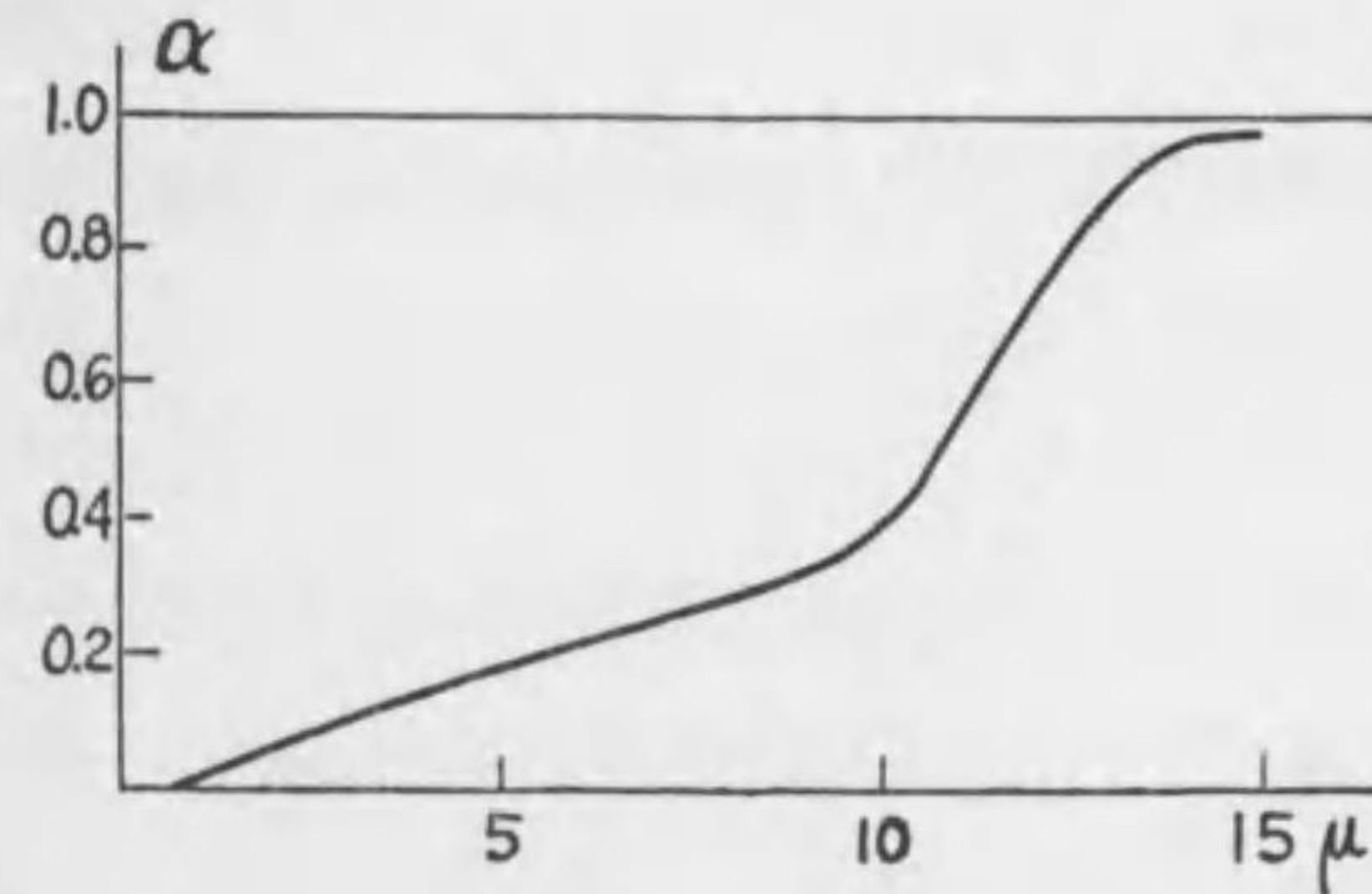
揮散及迅速凝縮法による金属粉製造の一例は亜鉛末の製造である。又液體の下で電弧により粉末をなして膠質狀の金属液を作るこゝ、及金属粉を製造するため溶液より該膠質金属を沈澱するこゝも茲に掲ぐるこゝが出来る。

第二節 金属粉の性質

第三項 粒子の大きさと其測定法概説

金属粉に關しては其化學的性質と共に粒子の大きさは最も重視すべき要素であつて、別言すれば粒子の配分は極めて重要なものである。金属粉に就ては其粒子が同大、同形例へば球形で一定の直径を有するものにてはなく、各粉末は何れも可成り廣い範圍に亘る大きさの粒子から成つて居るけれども、茲に問題とする粒子の大きさは約 0.1μ 乃至 100μ の間である。粒子の大きさの決定法及其表示法は種々あるけれども、少くとも粒子が殆んど球形をなすもの前提すれば、後述の等價直径に關して記述し、又此名稱の下に實際に存在する粒子の行動を同様に行動するやうな球形粒子の直径を理解するのが合理的である。金属粉の特性を現はす

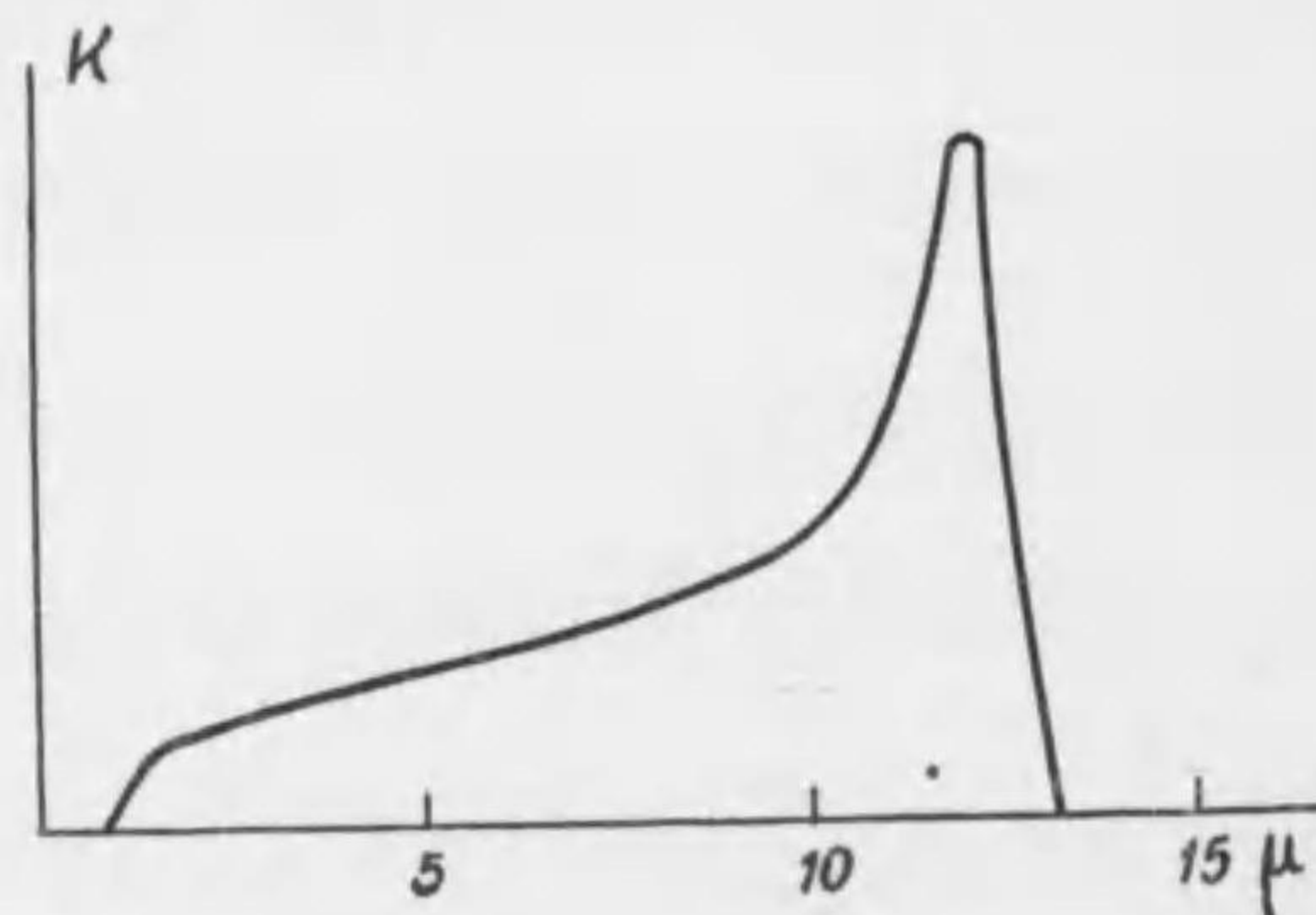
爲には一の曲線を用ひ得るが、此曲線は横軸には等價直径を μ にて示し、縦軸には零から μ 迄の直径を有する粉末總量の分數 α を示す (第1圖)。 μ の二個の値の間にある粉末量の分數は之等の間で曲線の上昇によりて知る事が出来る。更に又 $\frac{d\alpha}{d\mu} = K$ を μ の變數として現はせば一層好都合である。此 K をば粒の直径 μ に對する粒子密度 (Korndichte) 又は粒子累積度 (Kornhäufigkeit) と呼ぶこゝが出来る。 $K d\mu$ は其等價直径が μ と $d\mu$ の間にある粉末量の分數を與へ、又 $\int_{\mu_1}^{\mu_2} K d\mu$ は其直径が μ_1 と μ_2 の間にある粉末の分數を與へるものである。勿論 $\int_0^{\infty} K d\mu = 1$ であり、又全く一定の粒大を有する粉末に對しては $K = \infty$ と置くのである。



第 1 圖

第1圖に對應する第2圖は縦軸に K を有し、本圖では如何なる

直徑の所に粉末の大部分が存在するかを示すもので、圖では最大粒子密度は 12μ である。



第 2 圖

粒子の大きさを決定する方法には顕微鏡法がある。之は面倒ではあるけれども唯一の直接法である。之で或一定量に於ける粒子の實際の大きさ乃至粒子の数が判り、又或程度迄其形状を瞥見し得るが、斯法は常に他の方法と一緒に用ひて調節法させらるゝに過ぎないものである。

間接法は其原理の一部は粉末の總表面積（色素の吸収又は溶解速度）の決定であり、又一部は粉末の或液體又は瓦斯中の沈降速度であつて、後の場合には撒亂劑は（溶液又は瓦斯）或は静止し、或は沈降方向に逆に動かしむるのである（沈澱又は分割沈澱乃至風力篩別法）。總面積の測定では粒子の平均値を與ふるに過ぎず、又

他の理由からして餘り有意義でないけれども、沈澱分析法によれば粒子全部の配分が判明するからして夫自身にも特殊の意義があり、又顕微鏡分析と一緒にすれば一段の意義が伴ふのである。又分割沈澱法 (Schlammanalyse) は粉末を各區分に分割するこゝが出来て且其大きさからして組織を結論し得るけれども、比較的啓示に富むものではないからして第三節に述べるこゝにする。

X光線法も亦一定の直徑範囲内では粒子の大きさを決定するこゝが出来る。

金屬粉の微細度を決定するのに粗雑なれども簡單なるため普通用ひらるゝ方法は所謂敲打容積即ち搖込密度の測定である。小形の測定圓筒内に粉末の一定量 (10瓦) を秤り敲打して搖込み（手又は電磁裝置により自動的に臺上で撞上げて）、粉末の容積が最早減少せざるまで續行するので、斯くして得た最終の容積は實驗的には粉末の微細度の日用標準となる。理論的には完全なる球形で然かも同大なれば其敲打容積は粒の直徑に無關係で、密實金屬の容積と比較し係數 $\frac{6}{\pi}$ 約 2 によりて異なるべきである。然るに經驗に従へば實際に得る敲打容積は上記によりて計算した値とは甚だ異なる（例へば 10 倍も）のであるが、之は實物の形が球狀から違ざかり、又凝集して聚團をなすこゝに由るためである。

第四項 粒大の顯微鏡測定法

或粉末の粒子は之を薄層とし臺上に擴げて測るか、或は粉末を或基地の中に埋込み各粒子が出来るだけ此基地で包圍せらるゝやうにして測定するので、例へばタングステン粉は銅又は青銅粉と混合してから熔解する。斯くして篩込によりて作つた琢磨面を測定するので、それには各粒子の大きさを一々測るか、或は視野の一定部分に存在する粒子の数を測るのである。後の場合には篩込物質の一定容積中に存在する粉末粒子の量より其大きさを計算するこゝが出来り。琢磨面に見ゆる粒子の直徑を決定するには球形を考へた粒子の實際の直徑でなく、寧ろ粒子は球の中心點から種々の距離に存在し、然かも同様の蓋然率で切られてゐるこゝを考へねばならない。實際の直徑 D 及平均で算定した d の間の關係は $d = \frac{\pi}{4} D = 0.79D$ で與へらるゝ。篩込の際測定すべき粒子の凝集を防ぐには、基地の物質を熔融温度まで熱せず只熔結するだけに止むべきである。

普通顯微鏡では浸油法で黄色光線を用ひ、理論上最も好都合の場合 0.2μ 迄の大きさを測定し得る筈であるけれども、實際には既に 1μ 以下で不可視となる。最近 1μ 以下の大きさに對して屈折現象を有効に使用するやうになつたが、之に依れば其他の條件を同一にして理論的には約 0.1μ 迄、實際的には 0.2μ 迄達するこゝが出来り。又紫外線を使用すれば一層微細なものが測

れる。

第五項 沈 澱 分 析 法

沈澱法は沈降速度法則によりて粒子の配分を決定するものである。半徑 r の球狀粒子が粘性係數 η の溶液中で均一速度を以て落下すれば、落下距離 h 、落下時間 t をして、沈下速度は $\frac{h}{t}$ となりストークス (Stokes) 法則により粒子に働く抵抗力は次式で與へられる。

$$K = 6\pi r \eta \frac{h}{t}$$

然るに粒子に働く抵抗力 K は粒子の重量と溶液中の浮揚力から合成せらるゝからして、次の關係がある。

$$K = \frac{4}{3} r^3 \pi (d_1 - d_2) g$$

但 d_1 = 粒子の密度

d_2 = 溶液の密度

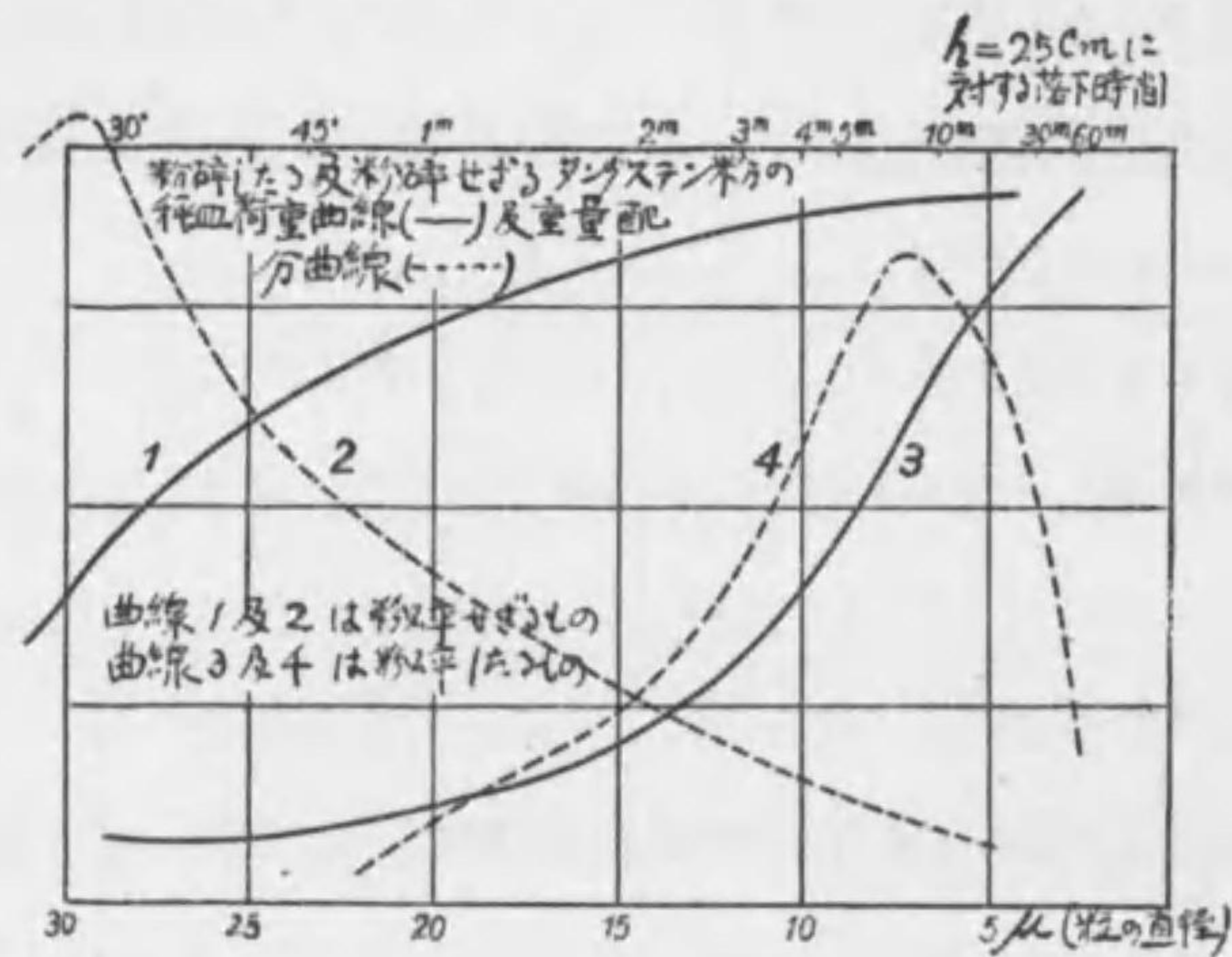
g = 加速度

$$\text{上の二式より } r = \sqrt{\frac{9h\eta}{2t g (d_1 - d_2)}}$$

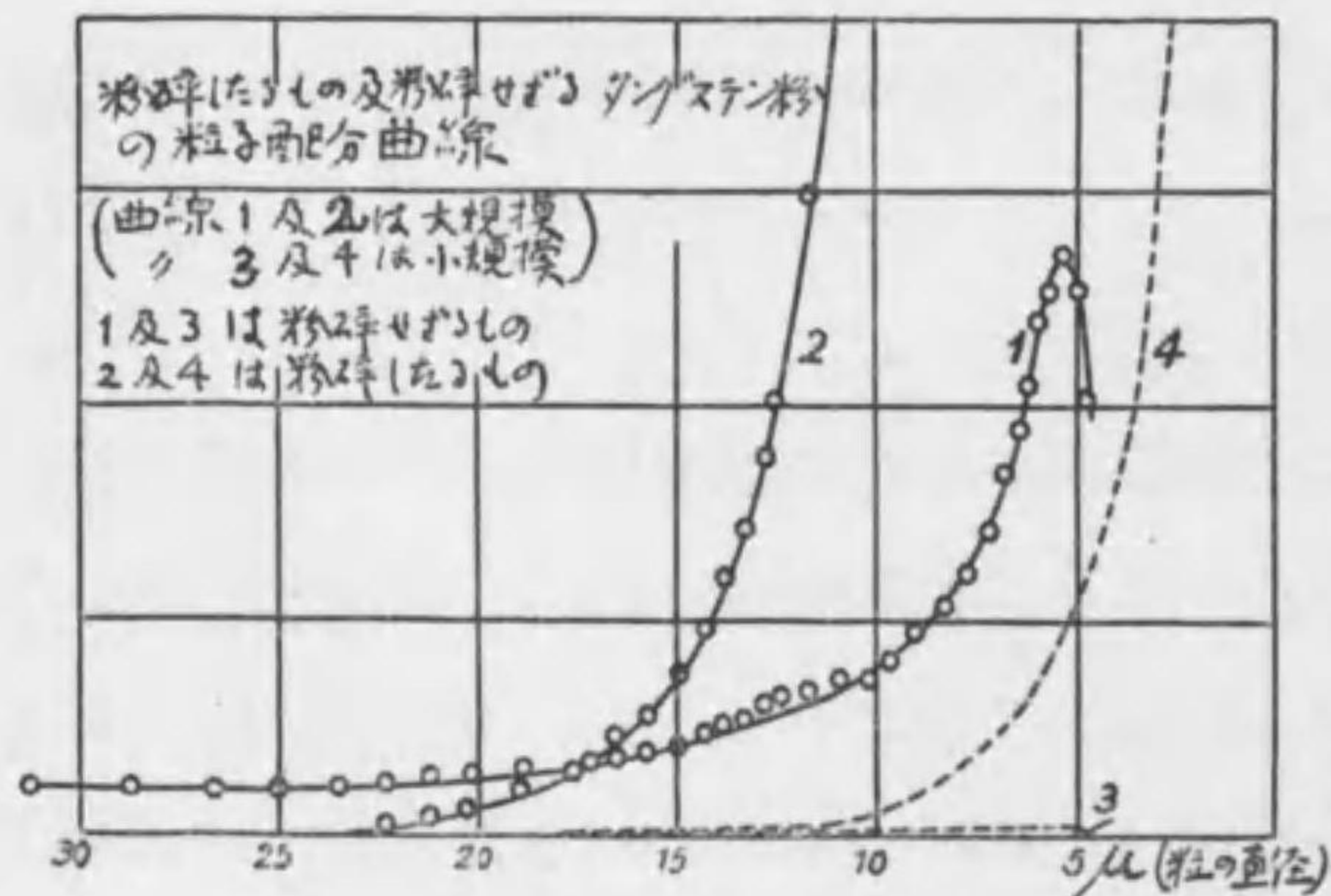
故に t 時間の後には上式で決定した r に等しきか、又は之より大なる粒子は此落下距離を通過するのであるからして、之を秤皿に捕集すれば其重量は使用した粉末の内本式で出した t 時間に對應するよりもより大なる直徑を有する部分を示すのである。

又秤皿の上の重量をば時間 t と此時間に對應する最小直徑との

變數をすれば又一つの曲線が得らるゝので、一定の直径以上にある粉末の分數をば直径の變數として與へるこゝが出来ゝ。此曲線



第 3 圖 A



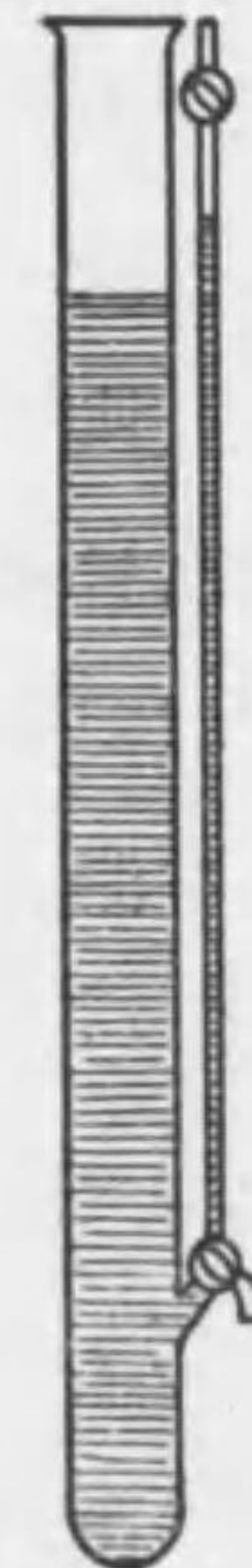
第 3 圖 B

は大部分第1圖の曲線に對應してゐるけれども、其異なる所は横軸には粒子の大きさを漸減的に載せてある。例へばタングステン粉に對するものは第3圖A及Bであるが、此曲線を微分すれば第2圖に對應する粒子密度 K の曲線を得るので、第3圖Aに重量配分曲線として掲げてある。

以上よりも一層進歩したもので現在最も重要な方法としてウィーゲネル氏 (Wiegner) の落下法があつて、斯法では各種の大きさを有する粒子の種々の落下速度を應用するのであるからして、茲に先づ其原理を説明し、次でゲスネル (Gessner) 及ローレンツ氏 (Lorenz) の改良した装置を記載する。

第4圖は上端開放の硝子管で、ゴム栓で閉塞し得べく其大部分に液體例へば酒精を入れて置く。

其底から餘り遠くない點に細管が連絡し、コックを開けば大管に連絡するこゝが出来ゝ。此細管にも液を入れ實驗開始前兩管の液高を均等ならしむるのであるが、それには細管の上下のコックを調節すれば容易に出来る。實驗を行ふには細管の兩コックを閉塞してから粉末の適量を大管中に裝入し、ゴム栓を施して後全装置を回轉して大管内の液中に粉末を



第 4 圖

撒亂せしむる。粉末と液體との完全なる混濁が大管内に起りたる後装置を垂直に立て、速かにゴム栓を除去し、細管の兩コックを開けば細管中にありし純溶液の毛細管凹面は大管内に於ける懸垂物のそれよりも著しく高まる。粉末は直ちに大管中で沈澱し初め其底部の囊狀帯に漸次集積する。然るに粉末が沈澱するに従ひ大管中の流動體の比重が減少し、従つて細管中の毛管の凹面は降下し、終に粉末が大管中で完全に沈降すれば兩方の管凹面は同高になるのである。

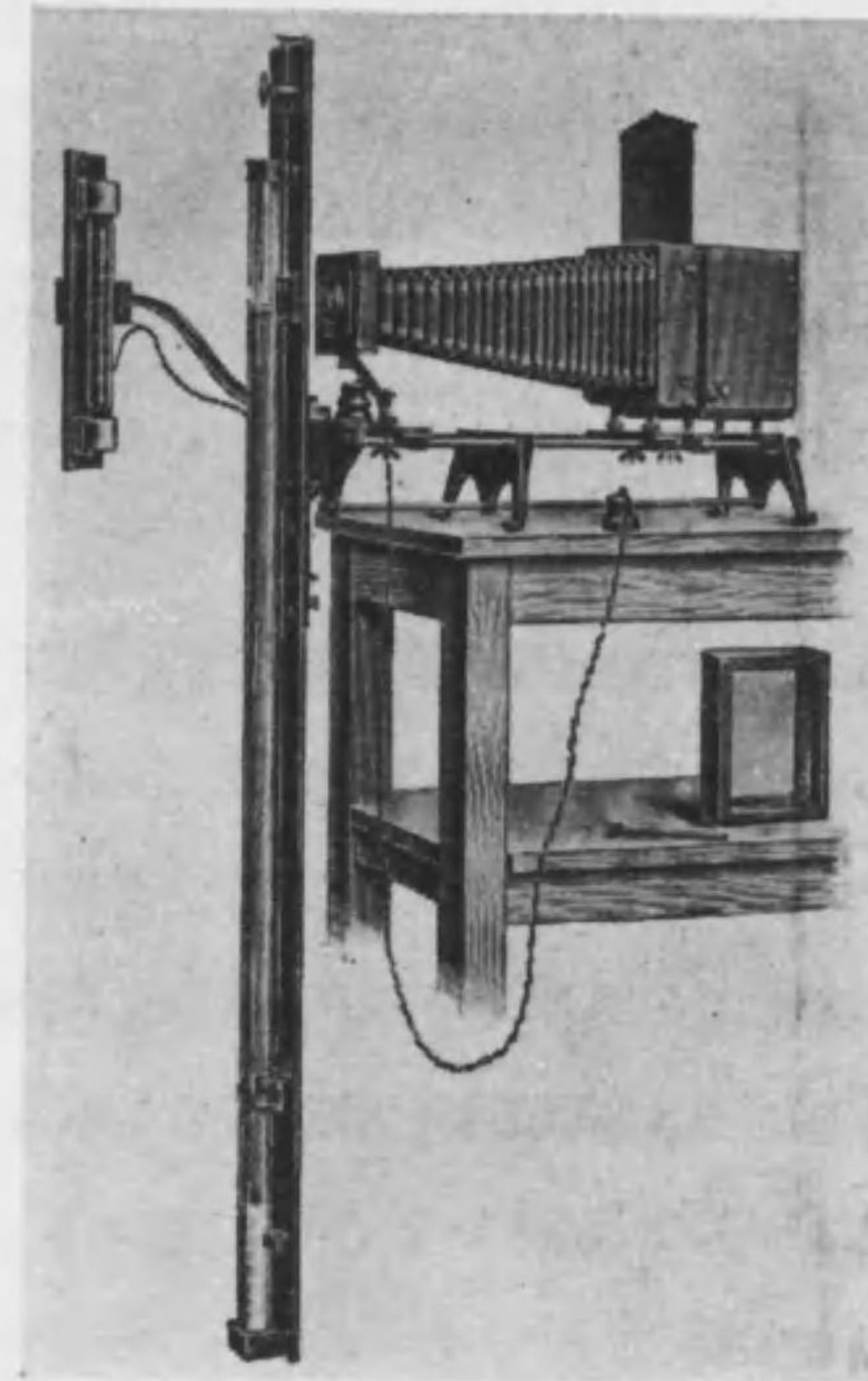
細管中の毛細凹面の沈下は大管内に於ける粉末の沈降速度と密接なる関係にあることは明白である。又此事は他方に於て粉末粒子の組成にも関係するからして、細管中に於ける毛管凹面の動搖は即ち沈降粉末の粒子組成の映像である。

然るに細管中に於ける凹面の動搖は微小なるため之を直接に測るこゝが出来ないからして、ウーゲネル氏の考案により次の如くして測定する。即ち毛管凹面の某時の位置を豫め緩速回轉の鼓胴に捲いた寫眞フィルム上に投影するのである。實驗完了後フィルムを現像すれば、凹面の動搖はフィルム上に認識し得る曲線となり第5圖に示す如きものなる。

第5圖に於て毛管凹面は初めA點にあるが、漸次降下曲線を辿つてB點まで下る。此曲線の経過と形狀とは畢竟供試材料の粒子



第 5 圖



第 6 圖

組成の像である。

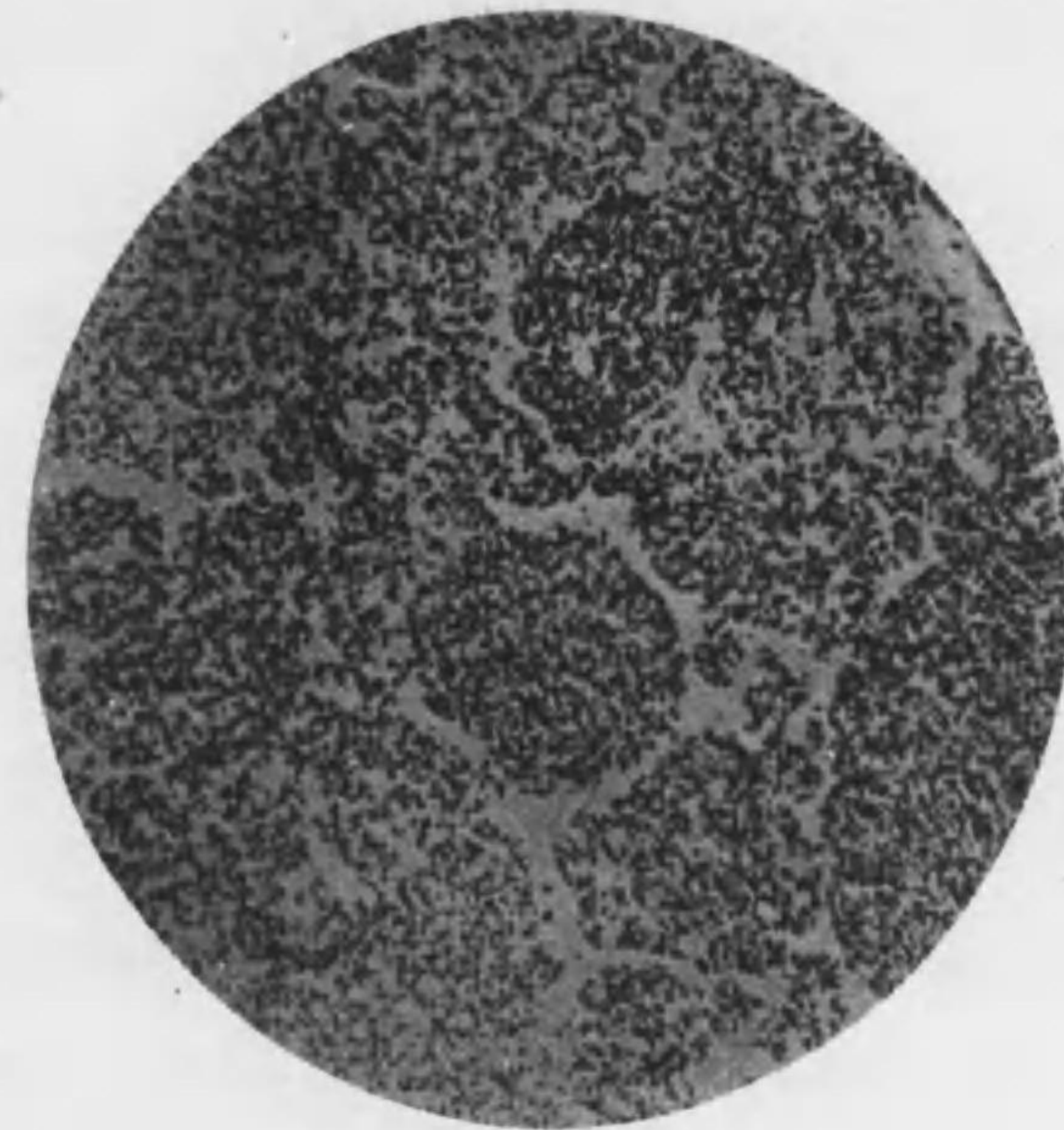
第6圖の装置は三主要部より成り、即ち中央にある長い沈降管、其左方にある照明装置、及其右方にある架臺上の寫眞機であつて、フランツ・フーゲルシュツフ會社 (Franz Hugelshoff) の製造に係り堅固に出来てゐて、其設定には殆んき勞力を要しない。

此曲線を評價するにはストークス氏の公式から進まねばならないが、只此場合一定の落差を通過する粒子の大きさは (上記の方法に於ける秤皿の荷重に匹敵する)、大管中の液體の比重に及ぼす作用を決定するものであるからして、此比重は液體中に残留する粒子のみから決定せねばならないのである。然るに各水準の區別は液體から分離沈降した粉末の一定量及一定最小粒の大きさに對應するからして、之に由りて前記の方法の觀測曲線に關する決論が得らるゝのである。此際粉末の懸吊に使用せらるゝ液體が往々粒子の凝集を起し、之がために過度に大なる粒子の直徑を擬示するこゝあるのを注意せねばならない。又所謂解離をなす液體は物理化學的の意味で上記の如き傾向を取り、一方に於て結合する性質の液體はかゝる現象を僅に現はすか、或は全々示さないこゝあるを注意せねばならない。

第六項 其他の性質

粒子の凝集 往々粉末に於て起る現象は多數の粒子から成れる

凝團の存在する事である。之が爲往々粒子の大きさが過度に高くなるので、殊に沈降速度法に於て甚だしいけれ共、顯微鏡法に由れば合理的なる粒子の大きさ及其凝集状態を知る事が出来る。



第 7 圖

第7圖は基地に簾込んだタングステン粉末を示し、明かに凝團をなしてゐる。此凝團を解散するには粉末を長く磨碎する外はない。従つて所謂敲打容積 (第三項) は磨碎に由りて著しく減すのであるが、夫は凝團は一般に極めて多孔性なるがためである。

引火性 引火性は極微金屬粉の場合に現はるゝが、恐らく粉

末の莫大なる表面が空気に反応するここに起因するものである。又この引火は恐らく一定の酸化階梯にある金属の少量が存在する場合、即ち不完全に還元せられた粉末の存在に於て起り得るものである。此種のタングステン粉末にありては常に多量の酸素の含有が證明せらるゝが、この引火性を除去するには粉末を炭酸瓦斯氣流中に於て放冷すべきであつて、かくすれば炭酸瓦斯は明かに吸着せられ、空氣中の酸素が急に侵入するここを防止するのである。

化學的組成及色相 叙上の如く金属粉末は殊にそれが微細なれば往々多少の酸素をば未還元酸化物の形で含有するので、原酸化物を瓦斯性還元剤によりて製造した場合に於て然りし。酸化物の最終量の還元と共に殆ど常に粉末は著しく粗大なるので、此事は微細粉が暗色乃至黒色であるのに対して粗大粉が淡灰色を呈するのでも判る。還元金属粉の色相が單に其粉末度のみ關係するか、或は低級酸化物の存在に關係するかは茲には論及しない。水素に由りて還元せられたタングステン粉末は、夫が微粒狀を保つ限り殆ど黒色であるけれども、猶酸素を含有してゐる。之に反してタングステン粉は又炭素（煤煙）によりても製出し得るが、此粉末は極めて微粒狀のものでも殆ど灰色を呈し、酸素の存在は之を證明するここが出来ない。かゝる經驗は粉末の微細

度のみが色相を決定するものでないことを物語るものである。然し又炭素で還元した粉末中には、極微細なる粒子が存在しないといふこゝもあり得るのである。

固體還元剤（金属）の助けに由りて製出した金属粉は、常に還元剤の酸化産物（例へば石灰）を含有し、之を完全に除去するこゝは極めて困難である。

加熱時の行動 粉末を眞空又は無反應氣流中で加熱すれば、充分なる高温に於て粒子の粗大化が起る。然かも容易に揮散するやうな金属化合物の中間成生を見る如き氣流の存在では此現象は一層容易に起る。又往々金属の酸化物含有も叙上と同様の意味に於て作用する。（第七項參照）

加壓した金属粉末の電導性は從來屢々研究せられたけれども、未だ決定的の結果には達してゐない。前の測定から考へ得るこゝは、粉末の電氣抵抗は密實金属のそれよりも著しく高いこゝ、温度係数は密實金属の値と著しく異なり、加之其符號が反對にさへなり得るこゝいふ事である。

格子變形 金属粉は往々變形を受けないものでも、X光線によりデバイ・シェレル（Debye-Scherrer）圖式の適當なる線を擴ぐるこゝによりて證明し得る張力を示すものである。金属の性質に由りて異なるけれども、一定温度以上に加熱すれば此張力は消

失するのであつて、又此張力はタングステン粉の場合には極めて小さいものである。之に反して磨碎した金屬粉は一段強い張力を示すが、このこゝからして磨碎殊にボール・ミル磨碎では、明かに粒子の變形が起るこゝが言へる。

第三節 一定粒子の製出

第七項 概 説

一定の大きさの粒子を製出する事は一般製陶法に於けると同様煉製法に於ても基礎的意義を有するものであるが、其理由は合成金屬體の製造法並に該金屬體の性質は、全然原料粉末の粒子の配賦に關係するからである。然るに此問題は今日迄充分に解決せられて居ない。多くの場合希望通り細粉又は粗粉が出来るやうに製造法を変更するこゝが出来る。一般には還元に際して高温を使用すれば粗大粒の成生が促され、殊に瓦斯氣流中に於て酸化物を還元する場合に於て然りとする。此場合に影響を及ぼす他の要素は還元瓦斯の流速及其組成であつて、殊に濕分の含有率、使用酸化物の層厚及純度等に著しく關係する。例へば水素含有瓦斯によるタングステン酸の還元の際して、高度の流速と瓦斯の僅少なる濕分と原料層厚の過少とは何れも微粉を成生する傾きがあるが、それはかゝる操業法によれば還元室に於ける揮散性タングステン酸化

物の長く停滯するこゝが妨げらるゝため金屬粒子は生長をなすこゝが出来ないからである。(第六項参照)

此見解は金屬の或酸化物が還元温度に於て既に充分の蒸氣壓を有するやうな場合には總て當て籤まる。従つて生成するタングステン粉の微細度は、層厚、流速并に水蒸汽の添加に由りて廣範圍に變化せしめ得るのであつて、現に獨逸特許第 465,845 號にはカルシウムで還元せらるゝウランの粒子の大きさが鹽化石灰の種々の添加量によりて影響せらるゝこゝを記載してゐる。

第八項 生成した金屬粉を各粒度の部分に分別する事

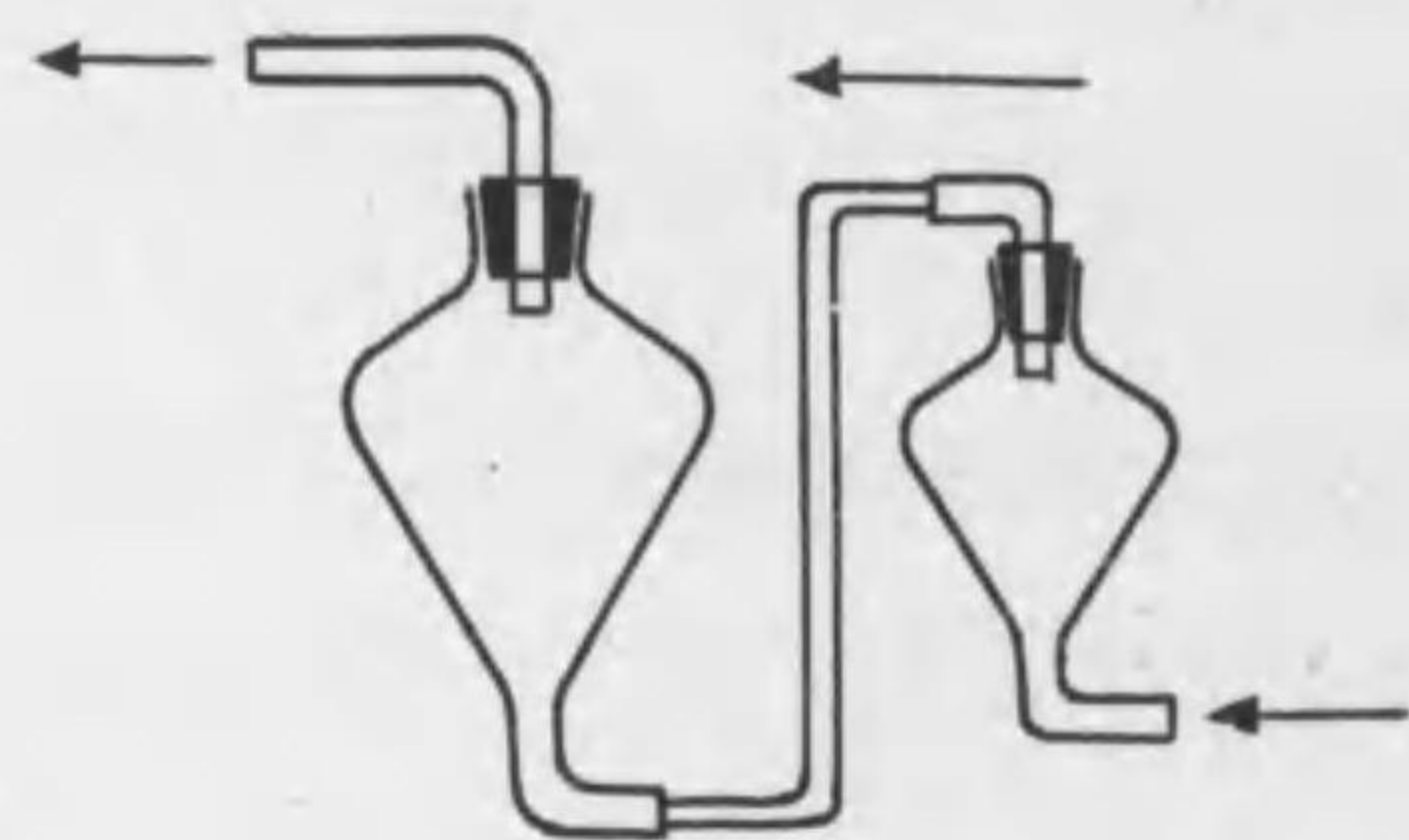
生成した金屬粉は又粒子の大きさに一定の影響を有し、就中加熱によりて粗大化するこゝが出来る(第六項参照)。然し一定の粒子を得るには粒子の大きさを異にする混合物からして、殆んど均等の直径を有する各箇の區分に分解し得るやうな方法が必要であつて、斯くして得た種々の區分の大きさを決定すれば、夫で同時に粒子の大きさの決定法が與へらるゝのである。茲に記載する方法は大部分此意味に利用せられたものであるけれども、然し近似せる理由からして初めて茲に記述すべきこゝは、斯法は將來時として装置を変更して個々の部分の大量を作る上にも應用し得べきこゝが期待せらるゝ事である。然して斯法は又可及的精確に知られてゐる粒子直径の金屬粉末からして、研究目的に屬する試験材料

を作る爲にも第一著のものであらふ。次に分割沈澱法及風篩法を説明する。

分割沈澱装置は 1867 年シュルツエ (Schulze) 及 ショーネ (Schöne) 氏が創案したもので、其改良装置はシューレヒト (Schurecht) 氏に因るものである。此種の分割沈澱装置は多くの硝子管をゴム栓で順次に分離せられた容器より成り、此容器は底から上部に向け圓錐狀に擴大し、更にゴム栓の方に再び狭小となつてゐる (第八圖)。分離すべき金属粉を支へる液體は順次かゝる装置を下から上に流るゝので、液體中に於ける沈降速度が容器の最廣部で液體の流速

よりも小なる金属粉のみが各容器を経て次の容器へ移る。夫で容器の大きさを異にし、液體流動の方向に於

て後に來る容器が前者よりも大なる最大直徑を有し、従つて此直徑の所では前者に比して流速が小であるやうにすれば、第一容器では粗粒のみが残留し、次の容器では少しく粒の小なるものが残留するので、斯法の終末に於て粉末は容器の數に同様の澤山の區



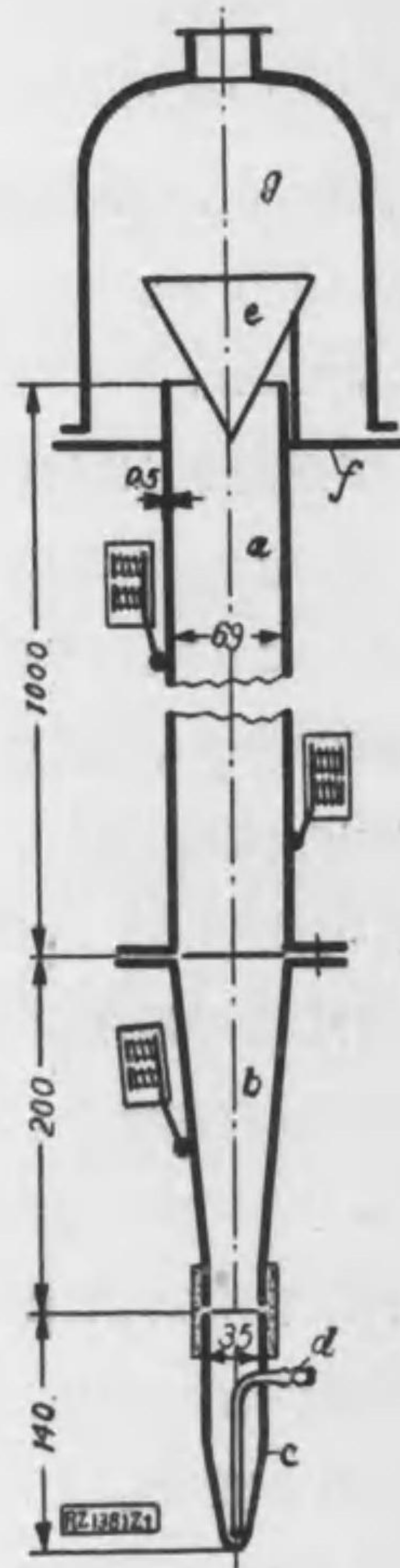
第 8 圖

分に分割せられ、他方に於て極微粉は流去する。夫で個々の區分を分離秤量すれば其量を知り得ると共に、液體の流速を顧慮することによりストークス公式の助けによりて其微細度をも決定し得るのである。勿論此装置をば一單位時間に流過する液量は一定の制限内で變化し得るからして、従つて各區分の性質も亦變化し得るのである。

此分割沈澱法は金属粉に對し不便な點があつて、液體殊に水は空氣の存在の下に化學的に金属に作用し、或は粒子の凝團を惹起することである。此理由からして金属粉の分割には風篩法が最も適當であつて、勿論空氣の代りに金属粉に對して無反應の瓦斯を使ひ得ることは言ふ迄もない。茲にはゴネル (Gonell) 式風篩装置を説明するが、之は獨逸の國立材料検査所の製作に係り金属粉に對し既に實驗済のものである。第 9 圖は三部より成り、即ち圓筒部 a、高脚盃部 b (兩者とも黄銅製)、及硝子製附加物 c であつて、此 c の中に實驗の初に試料を秤入するのである。空氣は硝子附加物の殆んど底に達する硝子管 d から送らるゝ。重合する部分は精密に一致せしめねばならないので、然らざれば粉末が突出部に沈澱する。且 a 及 b 部は其内部を琢磨して粉末の附着を防止する。此外猶多くの敲打装置が附屬して實驗中絶へず作用するやうになつてゐるので、敲打装置としては強力電鈴を使用する。

b 部を圓錐形にしたのは空氣流が之に由りて大部分の粉末に作用し、次で徐々に圓筒部に移るこゝによりて渦卷の成生を可及的避けるためである。又一旦吹き出されたものが再び圓筒内に落下するこゝを防ぐため a の上端口の上に圓錐 e があつて、出て來る氣流を側方に曲げる。又皿 f の上には硝子鐘 g があつて之を吸引装置に連結し、吹出された粉の大部分は f の上に集積するのである。

或分析の可能性と精密度を決定するものは、均一にして且精密に調整し得べく、然かも其速度を決定し得る如き氣流であるが、之は回轉するシリンダー油空氣唧筒 (Zylinderölluftpumpe) プファイエル式 (Pfeiffer) 及ウエツツラー式 (Wetzlar) によりて得らる。そして吹込装置に這入る空氣量の調節は、種々の大きさの檢定羽口(直徑 1, 2, 3 及 4 耗) と壓力の變更と



第 9 圖

によりて之を行ひ、空氣量の測定は瓦斯時計又はロタメートル (Rotameter) により大氣壓以上の壓力は水を充たせるマンノメーターに由るのである。

垂直に上昇する氣流のため粒子は其落下速度が氣流の速度より小なるものゝみが吹上げらるゝので、又落下速度はストークス公式で計算するこゝが出来る。

或試料の完全なる分析は只一個の吹上装置では不可能であるからして普通數個の装置を使用するのであるが、其場合下部の直徑は均一に作り、硝子附加物は何れの装置にも適合するやうにする。均等に流るゝ空氣量にありては吹上圓筒の直徑は最大分離粒子の直徑に逆比例するからして、圓筒の直徑は相互に整數關係にあるやう撰擇するこゝが合理的である。

實驗材料の比重が知れて居れば、各粒子の沈降速度はストークス公式によりて計算せらるゝ。瓦斯中の落下速度は温度の關係が殆んど無いからして、攝氏 20 度に於ける抵抗力の計算には $\gamma = 0.000198$ とし、又此場合前掲の抵抗力の公式中の d_0 に對應する空氣の比重は 0.0013 と置くべきであるけれども、普通には無視しても差支はない。

吹上材料は硝子附加物内で充分撒亂せしむるこゝが肝要であり又氣流は粉末が全部實驗中運動するだけに強盛でなければならぬ



い。之で吹上速度の所要最低限度が與へらるゝので、經驗上毎秒約 30 立方糎内外である。又物質の比重が大なるほご細粒を吹上げ得るので、タングステン粉では最小粒の大きさは 1μ である。又吹上速度の上限は吹上圓筒内に於て渦卷の起るこゝを避けねばならないこゝいふ事から決定せらるゝ。

一定の流速で吹上げらるゝ量、即ち分割粒子は硝子附加物を除去し秤量して之を決定する。一定粒大のものを完全に除去するこゝは分割沈澱法に於けるこゝ同様に不可能であつて、殊に極微のものに於て然るので、少量の極微粉は常に粗粉に附着する。其他又粒子の劇烈なる動搖によりて或磨滅が起り、其量は物質の硬度、脆性及實驗時間に關係するからして、一定時間内に一定の少量が吹出さるゝ時即ち經驗上 30 分間以内に秤量物の 0.5 ~ 1.0 % 以内が吹出さるゝ時實驗を中止せねばならない。之は篩別法に於て普通行はれてゐるものに對應するので、一定時間中に篩下に一定の少量が得らるれば篩別を終るこゝ同様である。實驗時間は極微粉に對しては最も長く、粗大のものに對しては時間は急に減少する。直徑 10μ 以上のものは各區分は各 10μ 又は 20μ の粒大差で吹上げられ最大 60μ に至るのであるが、是以上になれば篩別分析によりて結果を見るこゝが出来からである。或程度の粗粒が存在すれば之が微粒の凝團化を分撒する限りは相當分離の促進

に寄與する。此現象は手篩に就て觀察する所こ一致するので、此場合にも最初は極く細目の篩から初めるのであるが、斯くすれば微粒子が容易に凝團をなさないからである。

此装置の側壁に微粒子が或程度に附着するこゝは避け難く、就中圓錐部 b に於て此現象を見るけれも、側壁が敲打装置によりて充分振盪せらるれば附着する量は多くないからして、著しく結果に影響するこゝはない。顯微鏡研究の示す所によれば、附着する粉末は常に極微粉である。

非常に粗大なる金屬粉の場合には、各區分の分離は篩別法により順次遞減する網目の篩を通過せしむるのである。即ち一の篩を通過し次の篩を通過しない部分は、其直徑が兩篩目の中間にあるこゝになる。獨逸標準で製作せられてゐる極細篩は 60μ の粒徑のものであるけれも、鍊製法に於てかゝる粗粒が應用せらるゝかは今の所未定に屬する。

膠朮質の範圍に於て撒亂程度を示すやうな金屬粉には、當然膠質化學用の濾過法を應用すべきであるこゝを茲に示して置くに止むる。之は一般膠質金屬の製造法に對しても同様である。

茲に一例としてクゼル法 (Kuzel) を見るに、斯法ではタングステン粉を複雑なる腐蝕法によりて膠質物となしたるものが次で白熱線の製造に應用せらるゝのである。

第二章 鍊製金屬の製法及其性質

第一節 凝着劑を用ひずして 金屬粉からの鍊製法

第九項 金屬粉の型壓

鍊金製造の最も大切なる方法は先づ乾燥粉末から發足し、之を適當なる型に入れ高壓にかけ、次で型を分解すれば相當硬質にして後の處理に耐へるやうな物が出来るのである。然して或簡單なる形(棒、板)を作り、次で後段の加工によりて最終形を與へるこゝもあり、又初めから適當の形を與へて製品(例へばタングステン坩堝)の最終形(後來生ずる收縮を除外して)を得る事もある。粉末は液體と異なり各部均一の壓力を受けないからして、加壓型の可動部(スタンプ)附近にある粉末は爾餘の部分に比して餘分に加壓せらるゝ。其結果製出金屬體中に生ずる不均一を避くるため、可及的薄層で加壓せらるゝやうに製品の大きさを選擇せねばならない。又出来れば多數の加壓スタンプを使用するのであるが、かくすれば各個のスタンプは同似の加壓體に對し、唯一個のスタンプの場合に歩むべき道程の一部だけを歩めば足るからである。唯一個のスタンプを使用する方法はタングステン棒の型壓に於て

實行せられてゐる(第一二項参照)。

斯くして得らるゝ金屬體は後段の加工に際して破碎には堪ふるけれども其強度は尙不充分である。此強度は壓力の上昇と共に高まる外、金屬粉の性質及粒子の配分にも關係して居る。使用する壓力は水壓に依り多くは1,000 氣壓以上であつて5,000乃至10,000 氣壓のものも、既に大なる困難なく又型の大損耗もなくして良結果を擧げて居る。加壓工程が長く繼續すれば或程度迄強度を高めるからして、一定の製品を得るには一定時間を保つこゝが必要である。

第一〇項 加壓體の灼熱處理による熔結

加壓に由りて得る金屬體は次で之を灼熱すれば小結晶は熔結して強度と密度の上昇を起すのである。此處理は多くは二段に行はれ、第一段は豫備熔結と稱し可成りの温度に於て行はれ、其目的とする所は機械的の負荷に堪ふるだけに物體の強度を高むるにあるが、茲に云ふ機械的負荷は後段の熔結法(導電接觸に挿入)、又は鑿、ターニングマシン、鋸、ミリングマシン等に由る賦形法の何れかと關聯せるものであつて、此種の加工は後期に於ては硬度高きため不可能なものである。

此第一熔結は普通電氣爐に於て行ひ、爐内の氣流は金屬に對して無作用又は還元性のものにするのであるが、其理由は加壓體が

著しく多孔質なるため大氣中では一回の加熱で既に粒子の表面の酸化が深奥部にまで及ぶけれども、還元性氣流なれば粒子の表面に金屬性を與へるからである。此豫備熔結の温度は金屬によりて約 300~1,500 度の間で選ばれる。

第二熔結即ち所謂高温熔結は著しく高温に於て行ふので、其目的は物體を完全に密實堅固となして直接使用に供し、或は鍛打、壓延、牽伸等の變形作業に適せしむるにある。之を爐に於て行ふ場合は物體を外部から加熱するので、電氣廻轉爐に依り或は加壓體自身を流るゝ電流によりて熔結を行ふこゝもあるが、此方法は殊に高温を要する場合に好都合である。勿論此場合にも還元性氣流を保たねばならない。(詳細は第一九項参照)。

第一一項 加壓及熔結の經過

粉末から壓搾せられた物體が一種の結合を有つてゐるこゝいふ事實は、小結晶間に表面力が働いてゐる爲であつて、其狀況は粘着の場合に作用する力に對應するものである。従つて小結晶が近接する程即ち二個の隣接小結晶の接觸する表面の大なるほゝ結合力は大きである。かくして加壓の作用は小結晶が極めて近接し、其接觸面が大きなるものゝ理解せねばならない。此接觸面は二個の小結晶に於て既に平面又は平行面が存在しない限り、接觸點に於て扁平化が起るこゝを前提としてゐる。然して此扁平化は小結晶が

一定の加壓作用によりて受くる彈性的又は可塑的の變形が大なるほゝ大である。此事に關して更に進んで研究する前に、先づかゝる加壓體を加熱する場合實驗的に確定し得た經過に關して記載する。

既に第一〇項に於て述べた事で、又ザウエルバルド氏が各種金屬粉から作つた加壓體に就て定量的に決定した事は、強度と密度とは灼熱處理の上昇温度と共に著しく増大し、遂に最大値となるこゝ、及數値的には普通の純金屬の値と一致するこゝいふこゝである。温度上昇の作用は又豫め用ひられた高壓に由りて明かに助長せらるゝものである。

又同時に確定せられたこゝは、既記の性質の最高値に於ても何等粒子の増大を證明し得ざるこゝである。従つて粒子の結合が温度の上昇によりて増大するこゝは確實である。ザウエルバルド氏は之よりして粒子間の粘着力乃至格子力は温度上昇と共に増すものであつて、例へば結晶格子の振盪成分の振幅の増大によりて増すこゝに歸してゐるけれども、之を全々其經過に作用する力にのみ歸するこゝは問題である。何の事象でも其經過は作用する力により、又此力に由りて打克つべき抵抗から決定せらるゝものである。此抵抗は吾々の場合個々の小結晶が其彈性的又は可塑的變形及之と關聯せる接觸面の増大(扁平化)に對抗する力によりて與へ

らるゝのである。上昇温度と共に起る粒子の接觸は又温度と共に弾性或は硬度の減少に由りて惹起せらるゝ一層大なる扁平化及其結果としての小結晶の近接によりて説明することも出来るが、又(ザウエルバルド氏に従へば)温度と共に表面力の變化するここからも説明し得るので、多分兩影響は同時に作用するのであらう。又一定温度に達すれば金属粉中に於て一定の力を以て運動する攪拌機が停止するに至るさいふタンマン氏の實驗は、此意味に於て諒解することが出来るものである。

強度と密度との最高値の現はるゝ温度以上に加壓體を熱すれば此兩性質は減少して粒子の増大が起つて来る。之に對應する温度はザウエルバルド氏に従へば、熔融温度の約三分の二であつて、然かも加壓力には無關係である。此事からしてザウエルバルド氏は粒子の増大は如何なる常温加工に由りても之を惹起し得ないのであつて、増大を見ゆるのは所謂集合結晶であるを結論してゐる。此關係に就て第六項に掲げた金属粉末の格子變形を記憶すべきであつて(總説参照)、又かゝる變形は高温でも全然消失するものでないことも記憶せねばならない。又茲に考察せねばならないことは、粒子粗大化の初起温度は或程度まで加壓體中に存在する金属粉が加熱によりて格子變形を受け、且多分増大するここに關係を有するさいふ點である。

其他加壓體が加熱に際して密實なる経過に甚大なる影響を有するものは金属粉末の粒子の大きさであつて、即ち微粉は既に低温に於て著しく密實なるけれども、粗粒は最高温度に於て長時間灼熱を繼續しても猶且多孔性である(第一五項参照)。

加壓が高温に於て特別の作用を有するここは既に特許法の文献に於て古くから知れてゐるものであるが、最近に至り初めて高温加壓は硬質金属體に應用せらるゝやうになつた。ザウエルバルド氏の定量的研究に由れば、高温プレスで製出した物品の強度は常温加壓後高温熔結法を行ふたものよりも遙かに大であつて、次表は此差異を示すものである。

灼熱又は 加壓温度	常温プレス後灼熱した もの、抗張力 (kg/cm ²)		高温プレス製品の抗 張力 (kg/cm ²)	
	銅	鐵	銅	鐵
0°	—	—	—	—
610	14.2	—	26.3	19.7
715	13.2	6.6	24.1	29.3
810	10.3	11.5	23.5	39.6
920	—	14.7	—	—

斯法で製出した物品は實用的には完全無孔質のものにして賞讃せられて居る。又賦形も當然一層精密であるが、夫は何等の收縮作用に曝露せられないからである。其他同時加壓及加熱法は炭化物の如く高温に於て初めて充分なる熔結性を示す如きもの(壓力

無しに) に対して推奨せらるゝのは其可塑性が僅少なるためである。

第二節 結合剤を使用する鍊製法及合金の鍊製法

第一二項 糊泥法及混汞法

鍊製法に於て結合剤を使用する例は多數あつて、電燈の發光體の製造にも應用せられてゐる。

糊泥法では金屬粉末に非金屬性にして多くは有機質の結合剤を加へ、糊泥狀に攪拌したる後蒸發して適當なる濃度となし、次で加壓圓筒に於て其一端の押出口から細線狀に押出すのである。又其他の金屬體も斯かる糊泥から製出するものがあつて、例へば電氣爐に使用するタングステン管の如きは斯法に由りて作る。かくして押出した細線を無反應氣流中に加熱すれば相當の強度に達するからして、次で無反應氣流(例へば水素25%窒素75%の混合物)中で物品に電流を通じ高温に加熱する(高温熔結なり、詳細は第二項參照)こゝが出来るので、之によりて細線は結合剤を失ひ、同時に完全に密實且金屬質となるのである。

此糊泥法に近似せるものはクゼル(Kuzel)氏の膠臘法であつて、粥狀の濃度を有する膠臘質タングステンを押出口から細線として

絞出せしむるのである。此際膠臘金屬の製出に方り金屬粒子の間に来る保護膠臘質を結合して存在する水は此場合の結合剤である。斯くして出来た細線の後段處理法は糊泥法と全く同一である。

所謂混汞法は専ら米國に行はれてゐるが、斯法では比較的粗粒のタングステン粉をば豫め加熱して、流動乃至粥狀となしたカドミウム・蒼鉛・アマルガムの中に混入し能く攪拌したる後加温せる壓型にかけ、押出口から細線に絞出せしむるのである。次で可成りの高温に於て灼熱すればアマルガムの大部分は除去せらるるからして、其殘留物を取り糊泥法と同様電氣抵抗加熱に由りて密實なるタングステン線を生成するのであつて、斯法はタングステンを全く異なり、タンタル、チタン、ジルコン、トリウム、硼素等還元氣流中に於て容易に他の成分例へば有機質結合剤を反應する如き金屬又は類金屬の製造にも應用せらるゝ。此場合熔結は眞空中に於て行ひ金屬狀結合剤を除去し、密實金屬を得るやうにせねばならない。

第一三項 合金の鍊製法

叙上の混汞法は其第一段階即ち常温に於て固體のアマルガム糊泥から絞出細線を製出するのであつて、此際一の成分は粉狀金屬より成り、凝固した熔蝕物中に於て不變化成分として残り、別に熔込むのでもなく、又合金ともならないのではあるけれども、之

は鍊製法によりて合金を製出する第一例を見るこゝが出来。同様にして種々の熔融金屬中に金屬粉末を混入し得るので、例へばタングステンを熔融錫又は鉛中に加へ流動懸垂物を作れば、該熔體を放冷して凝固せしめても其金屬粉を分離するこゝはない。又此種の合金を凝固後酸に溶解した後に残留するものは、熔融金屬中に混入せる前と全く同様の外観を呈してゐる。

シューブ氏の噴霧法によりても亦合金が出来るので、同法では一成分は流動體とし他は粉末狀で噴射せらるゝのである。

合金の生成に使用する金屬で結合劑としての役目をなすのみならず、後段に於て除去せらるゝ限り熔融金屬中に金屬粉を混入して出来る物品は吾人の所謂鍊製法とは見ないで、兎に角各種金屬の混合粉末から發足して製出する凡ゆる物品、就中熔結に際し之等金屬の一種又は數種（然し全部ではない）が熔融する場合の製出物は、何れも之を鍊製法と見做す傾向があるからして次の如く之を區別する。

(一) 二個又は多數の金屬粉末を高温に於て混合、熔結（粉末が初めからプレスに由り、或は後來除去せらるゝ結合劑によりて凝集しても同様である）して出来る合金で、何れの成分も熔融するこゝなきもの

(二) 高温に於て二個又は多數の金屬粉末から出来る合金で、少く

とも一種は溶解するが、全成分は熔融するこゝなきもの

此區別に對し他の見方からして各成分の間に化合物或は混晶の生成が起るかといふ疑問が生ずるのであるが、此種の合金の全く出来ない場合はPb-W, Cu-W, Cu-Moであつて、又合金の出来るのはNi-Wである。

狹義に限定した意味に於ての合金の鍊製法は單一金屬體と同様であつて、只一種の金屬粉末の代りに多種金屬粉の混合が使用せらるゝのである。此際の周密混淆は例へば磨碎により、又往々當試酸化物を混合したる後一緒に還元するのである。合金製造上興味ある一法は或金屬粉末からして先づ多孔質の加壓體を作り、之を熔融金屬又は合金と結合せしむるので、即ち之等を多孔質物の孔隙中に吸着せしむるのである。斯法に由れば各成分が相互に無反應なる如き種類の合金をも製造し得るので、例へば多孔質のタングステン體は好んで熔融銅を其孔隙中に吸着する。又炭化タングステン體も同様にして、熔融金屬（銅、鐵、ニッケル、獨逸特許第443, 991號参照）と結合せしむるこゝが出来。勿論斯法で良結果を得るには、基地の金屬の孔隙率が合理的なものでなければならない。

多くの金屬から合成した合金に於て小結晶の凝集上肝要なるこゝは、其表面に混晶又は化合物が生成するこゝである。之等は殊

に一の金属が熔融體として使用せらるゝ場合に作用するので、それには叙上の吸着法でもよく、又二つの異なる金属粉から製出した一つの合金が高温で熔結せられ、一成分だけが熔融するのも宜しい。假し又熔融しないでも熔結温度に於ける彌散速度が充分大なる場合は、或混晶への完全なる侵入が可能なる場合もある。

此關係に於てスプリング氏(Spring)の研究がある。同氏は初めて各種金属の粉末を壓搾することに由りて之等金属粉末の合熔で作るものと同様の性質を有する合金を作らんとしたのである。然るにかゝる作用が如何なる程度に起るかに關してはメーシング氏(Masing)の論文から二、三主要なる結果を摘載する。

「二種金属の鱗屑を合壓すれば成型物は全く兩者の粒子より成り、如何なる場合にも加壓品に於て混晶、又は化合物の存在を確定することは出来ない。此事はZn-Cd, Ag-Cu, Bi-Tl, Sn-Cu, Zn-Cuの對偶に就ては顯鏡鏡研究によりて確定せられ Pb-Tlの對偶に就ては導電率を測定して確められた。

「合熔した合金が各成分の結晶から成立する場合のみは、之等合金と加壓品の構造との間に顯著なる區別はない。

「加壓片を固体の儘充分長時間加熱すれば、其構造は之に該當する合熔合金の構造と同一となる。

「常温に於ても亦タリウムと鉛との間に擴散の起ることを證

明し得た。

又此メーシング氏の論文よりして常温で金属粉を加壓したのみでは、鑄造合金に見る如き平衡状態に達し得ざるものなることが判るが、それは常温に於ては擴散速度が餘り低いからである。又甚だしく微細なる粉末を使用し擴散行程を短縮しても、之に由りて各成分の完全なる滲透を行はしむることは出来ない。ガイス氏(Geiss)及ヴァン・リーンプト氏(Van Liempt)の實驗も亦此方向を示すものであつて、即ちタングステン及モリブデン等の密實金属は最高温度に於てすら相互に著しき擴散をなすことは無いけれども、夫等の粉末は同一又は一段低温度に於ても尙完全なる混晶の成立を見ることを確めてゐる。又メーシング氏は叙上の論文に於て加壓金属合金に對する熱分析は加熱によりて生ずる経過を研究する上に有效なるものであることを示してゐる。

第三節 鍊製品の性質

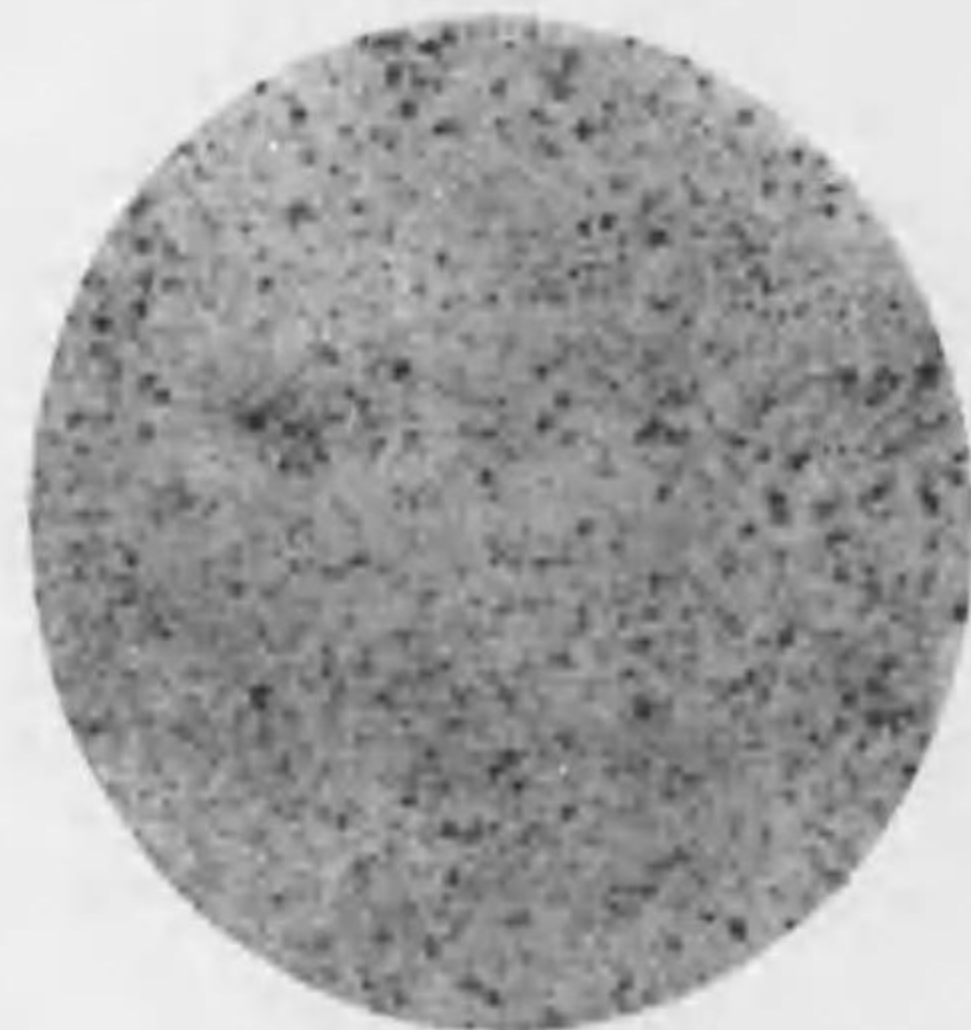
第一四項 粒子の大きさと多孔性——金相學的鑑定

鑄造金属の場合と同様に鍊製品に於ても亦粒子の大きさは最も肝要なる性質である。既述の事から歸納し得る事は、合成金属を作り其粒子は原料と毫も變らないで、然も普通の鑄造金属に匹敵する強度と密度とを有たしむることが出来るのであつて、只鑄造

金属に異なる點は、合成金属は殆んど常に著しく多孔性なることである。單に熔結したのでは粒子の近接は、熔融金属の凝固の場合の如く容易に且完全に起るものでないことは明白であるけれども、合成金属でも壓力を熔結を同時に高温に於て行へば、無孔隙に近いものを製出し得るのである。

既記の事から明瞭なのは合成金属體の金相學的鑑定は鑄造金属の場合と餘り異ならず、従つて此鑑定を基礎として鑄造及合成金属を判然區別することは不可能である。此際唯一の要點は多孔性にあるけれども、此要點も金属面を單に琢磨しただけの場合に明白に現はるのであつて、一旦琢磨面を腐蝕すれば粒界が現出し來たり孔隙は極めて不明瞭となり、甚だしきは殆んど認め得ざるに至る(第10圖)。

此場合には粒子の測定は全々顯微鏡法のみであつて、金属薄片を腐蝕して粒界を明瞭にしたものを顯鏡下に數へ、或は小結晶の大きさを測定するので、此際粒子の直径を測定するには前に金属粉末に關して記載した事項を注意せねばならない。又腐蝕しない薄片を以て孔隙の大きさ及數を同様にし



第10圖

て測定し得るが、此他猶X光線もかゝる目的に使用することが出来る。

第一五項 導電性

鑄造及合成金属の比較に於て金相學的鑑定上僅少なる差違を見るに過ぎざる事からして、當然期待せられる事は甚だしき多孔性の存在せざる限り、兩者の爾餘の物理性は著しく異なるものでないといふことである。然るに此點に就ては從來餘り知られてゐないからして、以下少しく導電に及ぼす多孔性の影響に關して記述する。

既に第六項に於て加壓金属體は密實金属に比して高度の電氣抵抗を有し、従つて又非常に異なる温度係數を有することを掲げたが、之等の性質は非常高温下に熔結して製出した合成金属にも明かに認むることが出来る。此性質は夙に電燈の炭素線に就て知られてゐたので、之は今日の見解に従へば微晶質多孔性黒鉛より成り、従つて其導電性は黒鉛結晶とは異なり、恰も上記の加壓金属粉が密實金属と異なることに似てゐる。タングステン線に於ても亦同様の現象があるので、比較的粗粒のタングステン粉(極微粒のものが存在しない)に容易に揮發する充填物を混入し、加壓熔結して多孔性の金属體を作つた所が此物は密實タングステンに比して著しく導電性乏しく、又電氣抵抗に對し極めて低い温度係

數を示した。然るにタングステン線は炭素線と異なり、高温に於て長く加熱して然かも之等の性質を變化しないやうにすることは出来なかつた。

其處で熔結の経過と導電性變化の原因に關し興味ある疑問が生じて來る。謂ふ迄もなく粒子の大きさや粒界の問題に關することは明である。先づ熔結の経過に關してはタングステン粒子は何故に炭素線に比して其多孔性の構造を失ひ易いかを説明せねばならない。此際揮發作用は原因ではないのであるが、それは蒸氣壓及揮發速度は二者同様であるからである。此場合表面張力を衝動力と見ることも出来るし、又小結晶の可塑性をば熔結に際して打克つべき抵抗の標尺(逆の)と考へることも出来る(第一項参照)。又最後に結晶格子の種類も影響を及ぼすものである。それで茲に一般科學的且工藝的に興味ある問題を掲ぐれば、密實金屬よりも一層高度の抵抗を有し、然かも加熱に由りて變化しない金屬體を製出することである。

茲に期待せらるゝ事は、爾餘の性質も亦著しく多孔性のものは密實金屬と異なるのであつて、例へば炭素線の例に就て見ても、原理から云へばかゝる物品でも粒子の配分を適正にし熔結法を適當に行へば充分なる強度を有するものを製出し得る筈である。著しく多孔性の金屬體は金屬粉に多量の非金屬物質を添加して製出

した鍊製品に酷似してゐる。又純粹金屬に比して任意の電氣抵抗率を有し、餘り高からざる温度に於ては加熱しても其性質を變化しないやうな混合金屬を製出し得ることも知られてゐる。

第一六項 常溫加工及非金屬添加物の作用

吾人は既に第一項に於て合成金屬體は何等常溫加工を加へずとも高温に於ては(絶對熔融温度の約三分の二)粒子の生長を見るものであつて、且遂には其粒子の大きさが原料粉と一見毫も關係なき如き金屬體に變化することを見た。此點に於て鍊製品は根本的に鑄造金屬と異なり後者にありては副作用(鑄造張力)が現はれざる限り、加熱しても毫も粒子の生長を示さないのである。鑄造金屬の此性質は粒界に存在する介在物質に歸すべきもので、ザウエルバルド氏はかゝる介在物質が合成金屬の場合に缺除せるため粒子の生長が可能なりと考へたのである。此粒子の生長は純粹なる聚合結晶(第一項参照)ではないかといふ疑問はあるけれどもタンマン氏に従へば、合成金屬にありても猶かゝる介在層が考察せられねばならないといふことを注意すべきである。此事に關しては介在層の存在は甚だ不正確であつて、時には粒子の生長の起らない場合もある。ベルリン電氣照明研究會に於てタンマン氏指導の下に爲された實驗に従へば、比較的粗大結晶(線の直径の數倍の長さ)の純粹金屬から作つたタングステン線は、如何に長時

間最高温度に加熱しても二個の結晶間に於て何等粒界（接觸部）の變化を示さない。然してかゝる粒界は合成金屬に屬するにも拘はらず、恰も鑄造金屬に於ける粒界と同様の行動を取るが、恐らく之は極少量さはいへ極く微粒子の存在するためであつて、之が普通の合成金屬をば鑄造金屬からも乃至は叙上の如き大結晶を有する線で代表せらるゝやうな既に結晶したる合成金屬からも區別する點である。之等の少量の微粒子は其莫大なる表面に由りて著しくエネルギーを貯藏し、それが一種の活勢力として粒子生長の導因として働くのである。

以上の觀察に次で合成金屬の常温加工の説明に這入るが、此加工に關しては鑄造及合成金屬の間に何等の區別もないので、兩者共常温加工によりて既に低温に於てすら再結晶をなすこゝが出来ゝるやうになる。従つて常温加工を受けた合成金屬は未加工のものが粒子の増大を起す温度よりも遙かに低温に於て既に粒子の増大を示すのである。茲にも亦再結晶金屬の粒子の大きさと加工度との關係法則が成立するので、それは鑄造金屬では既知に屬するものである（所謂再結晶圖式）。

此關係に於て非金屬添加物又は不純物の影響を觀察せねばならないので、之は合成金屬の再結晶にありては根本的に肝要なもので、既に白熱電球工業に於ては確定せられてゐる。タングステ

ンに混合せられた酸化トリウムが牽伸法で製出した針金、及糊泥法で製出した細線の結晶に甚大なる影響を有するこゝは既に長く知られてゐたが、現時に至り多くの酸化物及他の非金屬物も亦著しき影響を有し、又此影響は添加物の性質及其量に關係するものであるこゝが知られて來た。粒子の生長に際し（それが聚合結晶でも又再結晶でも）之等の添加物は金屬に對して或程度迄は異物として専ら粒界に聚合し、其狀況は熔融金屬の凝縮する場合と類似して居るけれども、其處に存在する全量が集合するのではなく、一部は又生成する結晶の内部に撒在するのである。之等添加物の作用は後にタングステンに關して記載する。

本項の初めに於て合成金屬粒子が生長すれば、遂には初めから存在するものの一見區別するこゝの出來ない粒子が成生するこゝを述べた。然るにタングステンの加工に際しては初期に於ける粒子の大きさは後段に於ても亦金屬の性質に顯著なる作用を爲すものであるこゝが発見せられた。又更に一層精巧なる方法に依れば生長した結晶の内部に於て初めの粒界に對應する等級のものを發見するこゝは想像し得る所である。

第三章 各 論

第一節 タングステン、モリブデン、タンタル其他金屬の鍊製法

第一七項 概 説

金屬の鍊製法は特に次の如き場合に適するので、即ち某金屬の熔融温度が甚高なるため特種の方法に據るを要し、又坩堝及鑄型として使用する材料の製作が困難乃至不可能な場合等である。此種金屬の熔融温度は次に示す如きものである。

タングステン	攝氏絕對温度	3,660度	(又3,655Kと與へたるものあり、此Kはケルビン絕對温度を示す)
モリブデン		2,770	
タンタル		3,300	
オスミウム		2,980	

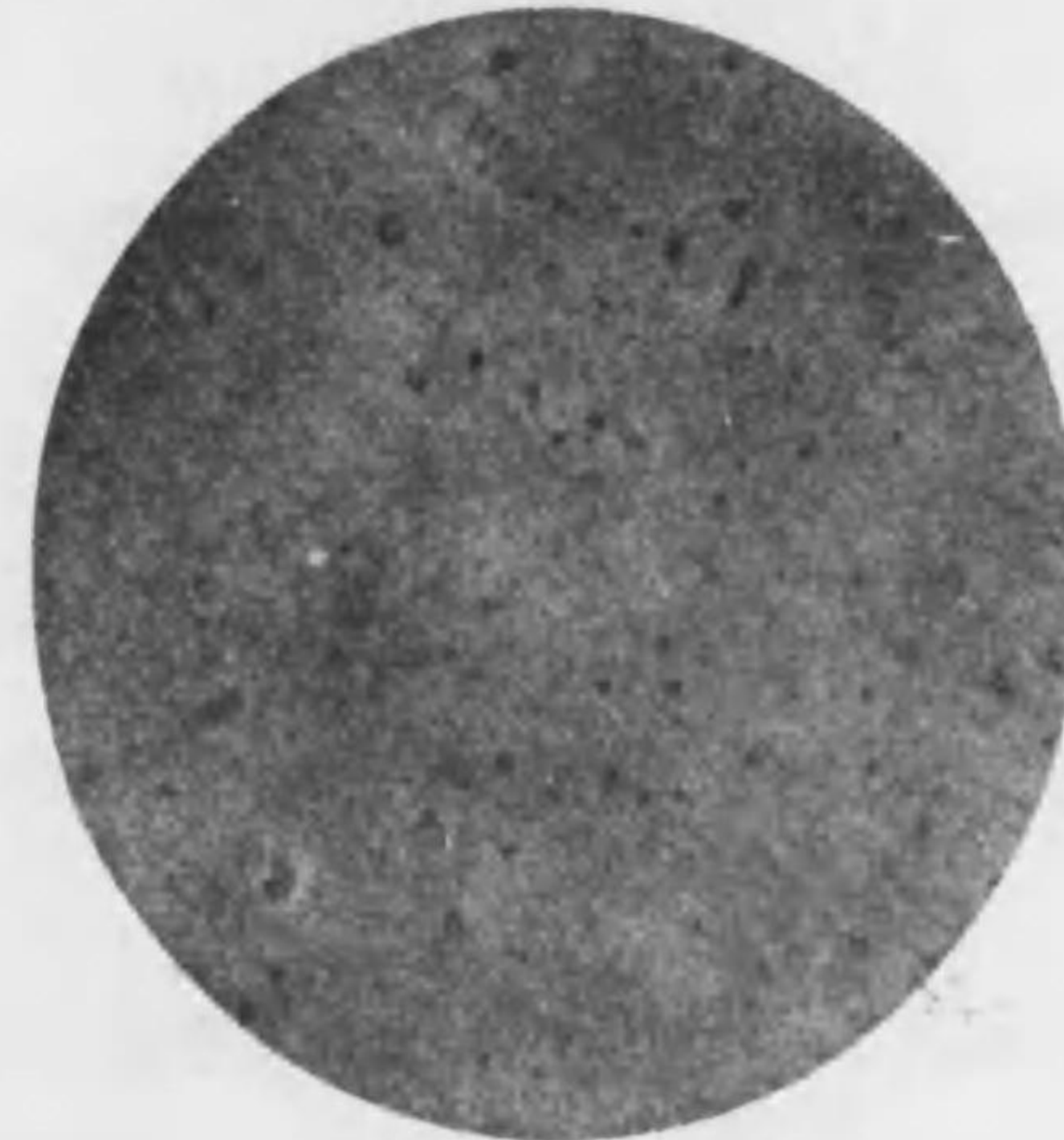
化學的變質なしに之等の金屬を熔解するには同質の基地の上で行ふことが必要であつて、例へば金屬粉末の銼劑を電弧放電の陽極となして一端を熔解し、他端は基地として用ひるやうな方法を取るのであるが、當然熔融金屬に特定の形體を與へることは出来ない。又斯くして製出した銼金屬は多くは後段の變形に適しない

が、それは内部歪力を除去するやうな變形に對しては餘りに硬く、又其他の機械的加工例へば壓延、鋸打、牽伸等に對しては餘りに脆いからであることも判つた。一面に於て之等の高熔融點金屬に對しては最近約 30 年間に各種の重要な應用方面が開拓せられ、就中最も主要なるは發光體(タングステン、タンタル、オスミウム)として白熱電球工業に於ける應用であるが、其他又此種の金屬から作つた線は白熱電球の支持線及電氣爐の加熱線として盛んに應用せられてゐる。電氣爐の加熱材としては又タングステンの棒が使用せられ、或は稍之に劣るけれども板も亦使用せられてゐる。又密實なるタングステン片は多くは豫め鋸打してX光線管の對陰極片に用ひられてゐる。タングステン板殊にモリブデン及タンタル板は高度真空放電管(増強及増振用整流管及三極管)に賞用せられてゐるが、之等の金屬は特に瓦斯を含有せず、又加熱に由りて容易且完全に瓦斯を脱却し得るからである。又還元氣流中に於て作業する場合の坩堝材として之等の金屬は往々非常に有効であると共に、其熔融點が高いからして電氣接觸にも賞用せらる。又タングステンと銅との合金で良導電性、強度及耐熱性を具備したものととしてトロキセート(Troxait)なるものがあつて、熔接用の電極及熔接型を製作するに適してゐるが、斯かる場合總て鍊製法によりて此目的が達成せらるるのである。

第一八項 タングステン粉の製造

タングステン粉の製造は殆んど常にタングステン酸(WO_3)から發足する。即ち狼鐵礦(Wolframite)又は重石(Sheelite)を粉碎し曹達灰と共に熔蝕したる後水で抽出すれば、タングステン酸曹達は溶液に入り、滿俺及鐵の酸化物は不溶解残渣となるからして、之を濾過する。タングステン酸曹達を鹽酸で處理すればタングステン酸を沈澱するのである。此沈澱からして猶不純物を除くには、之をタングステン鹽類に還元し更に酸に變化するので、斯法を二回以上反復するのである。(此際濾過の容易なる沈澱を作るには、タングステン酸アンモニヤ液を沸騰稀鹽酸中に流入せしむ)。而して約300度に於て乾燥するか、或は固形のバラ・タングステン酸アンモニヤを數百度の温度に加熱して之を作る。この場合可及的純粹なるタングステン液を材料させねばならないのであるが、其製造の詳細に関しては茲に記載せず。ライゼル(H. Leiser, Wolfram, Halle 1910),メンニツケ(H. Mennike, Metallurgie des Wolframs, Berlin 1911),アルテルツーム(H. Alterthum, Wolfram, Braunschweig 1925)及スミセルス(C. J. Smithells, Tungsten, London 1926)氏等の論文を参照すべきである。タングステン酸が此種の方法で製造せらるれば、還元を用いたタングステン酸の粒子の大きさが製出タングステン粉の粒子の大きさに及ぼす影響は

著しいものではない。スミセルス氏に従へば、此種の影響は勿論一般に粗粒状のタングステン酸は粗粒状の金屬を生ずるこいふ意味に於ては之を認むるけれども、此影響もても其顯現はタングステン酸を高温(1,100-1,200度)に加熱したるため、還元以前に粒子の増大が起つた場合に限るのである。



第11圖 (×500)

白熱電球線の製造に際して使用せらるゝ酸は特種の場合に於てのみ純粹状態で使用せらるゝので、普通は還元前に後文に詳記するやうな添加物を加へる。最も賞用せらるゝのは酸化トリウムであるが、其添加法はタングステン粉を乾燥する前に硝酸トリウムの液を加へ、攪拌しつゝ蒸發乾固したる後加熱に由りて硝酸鹽を分解するのである。斯くして出來た酸化トリウムは製出金屬中に

其儘存在し金相學的に證明し得るので、例へばタングステンに對し0.75%の酸化トリウムを添加したものは、スミセルズ氏に従へば薄片(第11圖)に於て1平方耗内に5,000個の粒子を證明し得る。酸化トリウムの代りに難揮發性の酸化物、例へば酸化ウラニウム、酸化カルシウム等をも使用し得るけれども、何れも酸化トリウムほき有効でないが、其理由は白熱線から容易に揮發するためであつて、之に反して酸化トリウムは使用期間中變化なくしてタングステン線中に残留するのである。

別種の添加物でタングステン線の製造中既に揮發するものは、アルカリ化合物、例へば苛性加里、鹽化加里、食鹽、其他硅酸、硼酸等で、硅酸アルカリはタングステン酸の乾燥前に硅タングステン酸加里として添加せらるゝのである。

タングステン酸からタングステン粉末への還元は針金を作る場合には、殆んど全く水素氣流中に加熱して之を行ふのであるが、還元の最低温度は700度であるけれども、適當な粒子の配分を得るため實際には之より高温を使用するので其法二種ある。

第一法は所謂定置法で、或管中に毎時約400立の割合で水素瓦斯を流通せしめ、ニッケル製舟形容器に多量のタングステン酸(800瓦)を入れて還元するので、此際舟は管中一定の個所に置いてある。然して二段に還元を行ひ、初めは徐熱し700度に高めて

褐色酸化物をなし、次で同量のタングステン酸を混じ混合物の800瓦を再び舟に装入し、750—1,000度で1時間以内を以て金屬に還元するのであつて、斯法は特に粗粒のタングステン粉を製するに適してゐる。

一層微粉のものを處理するには所謂連續法が最も適當である。之に使用する爐は第一階梯(産出物はタングステン酸)に對しては500—700度、第二階梯に對しては650—800度の温度を與へる。然して酸化物を薄層として鐵又はニッケル舟に装入し、加熱鐵管中に於て一個宛温度の高い方向に押進めるのであつて(水素瓦斯氣流の方向を反對に)、鐵管の兩端は水冷し、還元産物を容れた舟が鐵管から取出さるゝ前に此部分で冷却せらるゝやうにするのである。

製産する金屬粉末の粒子の大きさは、還元温度高きほき、還元時間長きほき、又水素瓦斯の水蒸汽含有量の多い程大である。水素瓦斯中の水蒸汽は管内流速が大なる程少量であるからして、従つて此流速が大なれば製産する金屬粉末は微細である。同様の理由からして舟の表面積の單位當酸化物の量が少ない程金屬粉は微粉であるが、それは酸化物層の内部に蓄積し得る水蒸汽量が少ないからである。水蒸汽が存在すれば揮發性酸化物は少時間蒸汽状となつて殘存し、此雰圍氣中では茲に存在する金屬粒子が生長す

るものも考へらるゝ(水素、水蒸気及タングステン酸化合物の間の化学平衡に就てはリーンプト(Liempt)氏の論文(Ztschr. f. anorg. u. allg. Chem. 1923)を参照すべし)。

普通針金製造に使用する金属粉末は平均粒度約 $2-3\mu$ ($0.5-6\mu$)であるが、他の還元条件によれば又容易に 0.5μ 以下の粒度でも、又約 500μ に至るものでも容易に製作し得るのである。

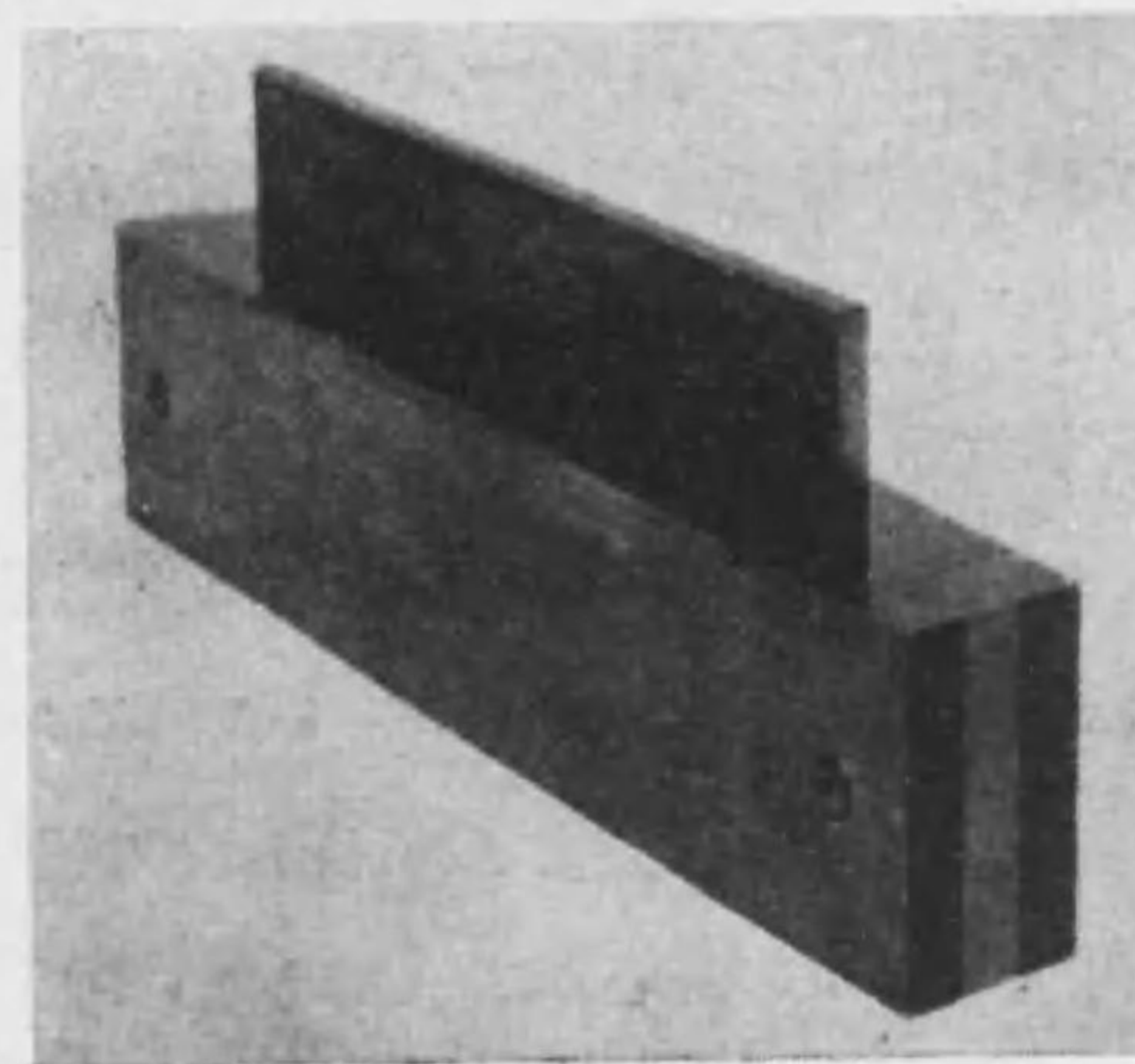
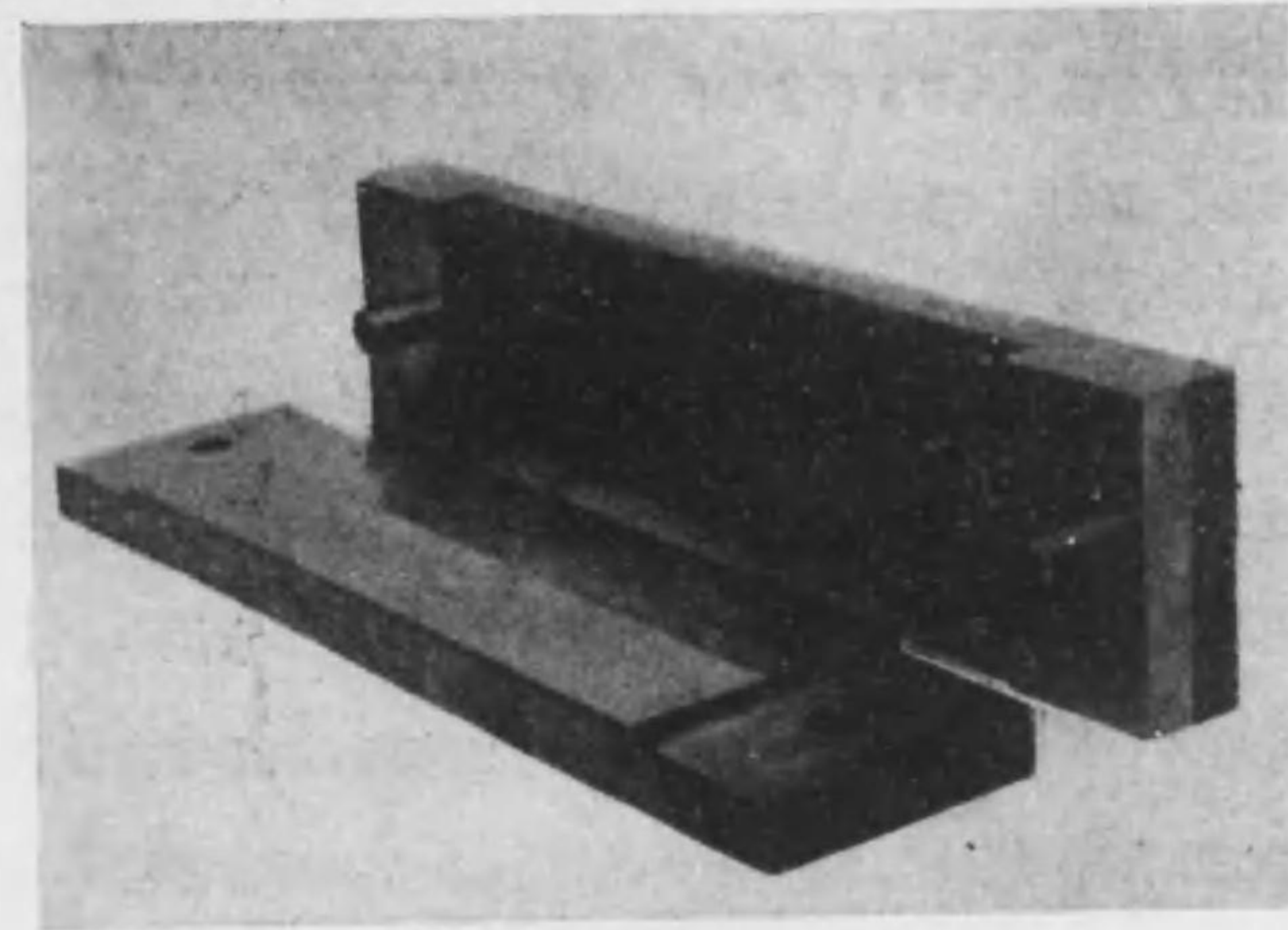
又タングステン酸を微粉炭素によりて還元し、然かも殆んど炭素の含有なく(0.1% 以下)して、特に針金製造に適するものも製造するこゝが出来る。例へばタングステン酸と無灰の煤煙との混合物を舟中で加熱するのであるが、煤煙の量は全部の酸素が一酸化炭素に變じ得るやうにするので、更に叙上の煤煙量の約三分の二乃至四分の三を使用すれば一層都合がよい。加熱は他の場合には密閉せる鐵管中に於て行ひ生成する瓦斯は約 $1,000$ 度の温度で脱出するのである。斯くして製出する灰色粉末は極微粉で、是から容易に熔結した棒を製出すべく、約 $2,000$ 度の温度に加熱すれば密實となり、鋤打及牽伸を行ふこゝが出来る。然し斯法で製出した針金は白熱電球には餘り好適しない。

第一九項 タングステン粉末から針金の製造

—クーリツチ法 (Coolidge)

前記の方法で製出したタングステン粉を第12圖の型に入れ少く

とも $1,000$ 気壓の水壓プレスによりて断面正方形の棒を製造する。粉末が充分微細であつて殊に成型前揮發性結合剤(水、リスリン、蠟)の少量を添加すれば、金属粉末棒は型から外して爐に運ぶに



第12圖

堪ふるだけの強度を有し、爐内に於てタングステンの基地の上で豫備熔結すれば一層其強度を増加するのである。爐内では水素含有の還元性氣流中で約半時間 1,000 度に加熱せらるゝ。此處理法により製品は著しく多孔質ではあるけれども（比重は密實タングステンの 19.3 に對して 12 である）相當の強度を有し、強熱装置の導電端子間に張つても破損するこゝはない。然して此装置内に於て電流に依り還元氣流中で一層高温に加熱せらるゝのである。此所謂成形即ち高度熔結を行ふに際し、タングステン棒は垂直の位置で上端は鋼製の水冷式導電端子に連結し、下端は水銀中に浸漬して置くので、此水銀は第二の導電装置と連結するのであつて、此装置は水套を廻らし、装置内には毎時 400 立の割合で乾燥水素を流通し、又所要電流は棒の大きさに従ひ數千アンペヤに達するものもあるが、電壓は低いので調整し得る變壓器から給電せらるゝ。然して電流量は徐々に増加するが、豫め同種のタングステン棒に對して其熔融の開始溫度を定め、其所要電流量の約 90% に達せしむるのである。最高溫度に於ける加熱は約 10 分間繼續する。此方法を経たタングステン棒は其密度 17.5—18.5 で、純タングステン結晶よりは低いけれども、一定度の多孔性は次段の機械的加工に對して好都合なるのみならず、又必要なるものゝやうである。棒は此方法に依りて短かく且細くなる。

爐内で豫備熔結の間には何等著しき粒子の生長は起らないけれども、高温熔結に際しては著しく増大が起り、特種條件の下にはかくして製作した棒は單一結晶から成立するところがある。普通薄片では 1 平方耗中に約 2,000 個の粒子を見る。其他の條件を同一とすれば、微粉を使用すれば棒の粒子は大きくなり、又粗粒から製した棒は微粉からのものに比して一層多孔性である。

スミセルス (Smithells) 氏に従へば、粒子生長の起る溫度は粒子の大きさと壓縮の壓力に關係するので、此點はザウエルバルド (Sauerwald) 氏の與へて居る所と反對であるが、此相違は恐らくザ氏が只粗大なる金屬粉のみで製作した事に起因するものであらう。

高温熔結で充分密實となつた棒は常溫に於て相當の強度を有つて居るけれども非常に脆いのであるが、高温に於ては其質延性となり 1,300 度以上では壓延及鋸打し得る。針金への加工は機械鋸打法に依るのであるが、該機械は其形態が棒に適合せる二個の鋸を有し、此鋸はタングステン棒の軸の廻りに廻轉し、一回轉毎にタングステン棒を一、二回鋸打するのである。然して廻轉鋸を有する該機械の頭は棒の大きさに應じて毎分 600—1,200 廻轉するからして、加工中鋸の間を通過する棒は毎分約 10,000 回の鋸打を受け、其鋸打は棒の周圍に均等に配分せらるゝのである。棒は鋸を數回取

替へて約2耗の細物に鋤打し、次で同形の小形機械にかけ直径0.8耗のものを作る。毎回鋤打前棒は其附近にある爐に入れて一定の温度に加熱するので、最大直径の棒に対しては約1,300度、最小(0.8耗)に対しては750度とする。棒は當然本法によりて直径が減少するに共に長さが伸び、且同時に僅少なから延性を得る。此後の縮小はダイスを通して牽伸するので、ダイスは直径の大なるものに対しては後文記載の硬質金属類を以て製し、細線に対しては金剛石を使用する。各ダイスを通して牽く前に針金は膠質黒鉛より成る懸濁物を通過せしむるので、此黒鉛は針金上に燒着する(此潤滑剤の應用は3耗以下の直径のものを鋤打するころから初まる)。又牽伸に際し針金はダイスに這入る前に加熱するので、大きければそれだけ温度を高むるのであるが、細線は加熱せずに牽くころが出来る。普通製作せらるゝ最細線は0.011耗の直径を有し、室温に於て充分の延性を有し、針金自體を核心として螺旋狀に捲付けるころが出来る。此針金の薄片は著しく纖維組織を呈するが、針金の延性は此組織に起因するものである。

第二〇項 タングステン線の加熱時の行動

タングステン線の構造上の變化は1,000度以上に加熱して初めて起る。約1,400度に於て先づ纖維組織が分解するけれども、之が爲に延性が全く失はるゝ事はない。更に一層高温に於ける行動

は、主として其純度乃至偶然又は故意の不純物に關係するのである。

純タングステンの細線は電球で使用すれば短時間で大結晶の成生を示し、其結晶で直径全部を充たし、往々直径の數倍に達する長さとなり、其接觸部は殆んど線軸に直角に走る(所謂木賊構造)。斯くなれば針金は強度が減少し、交流電氣で電球を灼熱する場合結晶が其粒界に沿ふて針金軸から移動し出すからして、是がため發光體は短時間で破損するやうになる。

酸化トリウム混合は初めの目的は不適當なる粒界を有する大結晶の成生を防ぎ、従つて之を關聯せる發光體の破損を防ぐにあつた。此物は著しく晶出の經過を遅延せしむるからして、之を含有するタングステン線(例へば約1%の該酸化物を有するもの)は、交流電氣を以て數千時間灼熱しても破損しないのである。

此酸化物の添加に依りて長い結晶(直径の數倍の長さ)より成り、破斷強度に対して好都合にして、線軸に斜に走る接觸部を有するやうな針金を製出するころが出来る。此目的には針金をば纖維組織を破壊する迄加熱したる後變形法(所謂常温加工)に曝すのであつて、即ちダイスを通して牽伸し若干細くするのである。次で極高温帯を通過せしむれば長さ數種に達する結晶を成生するころが出来るので、其接觸部は非常に傾斜し殆んど線軸に平行

となり、振動に對して抵抗し得るものなるのである。

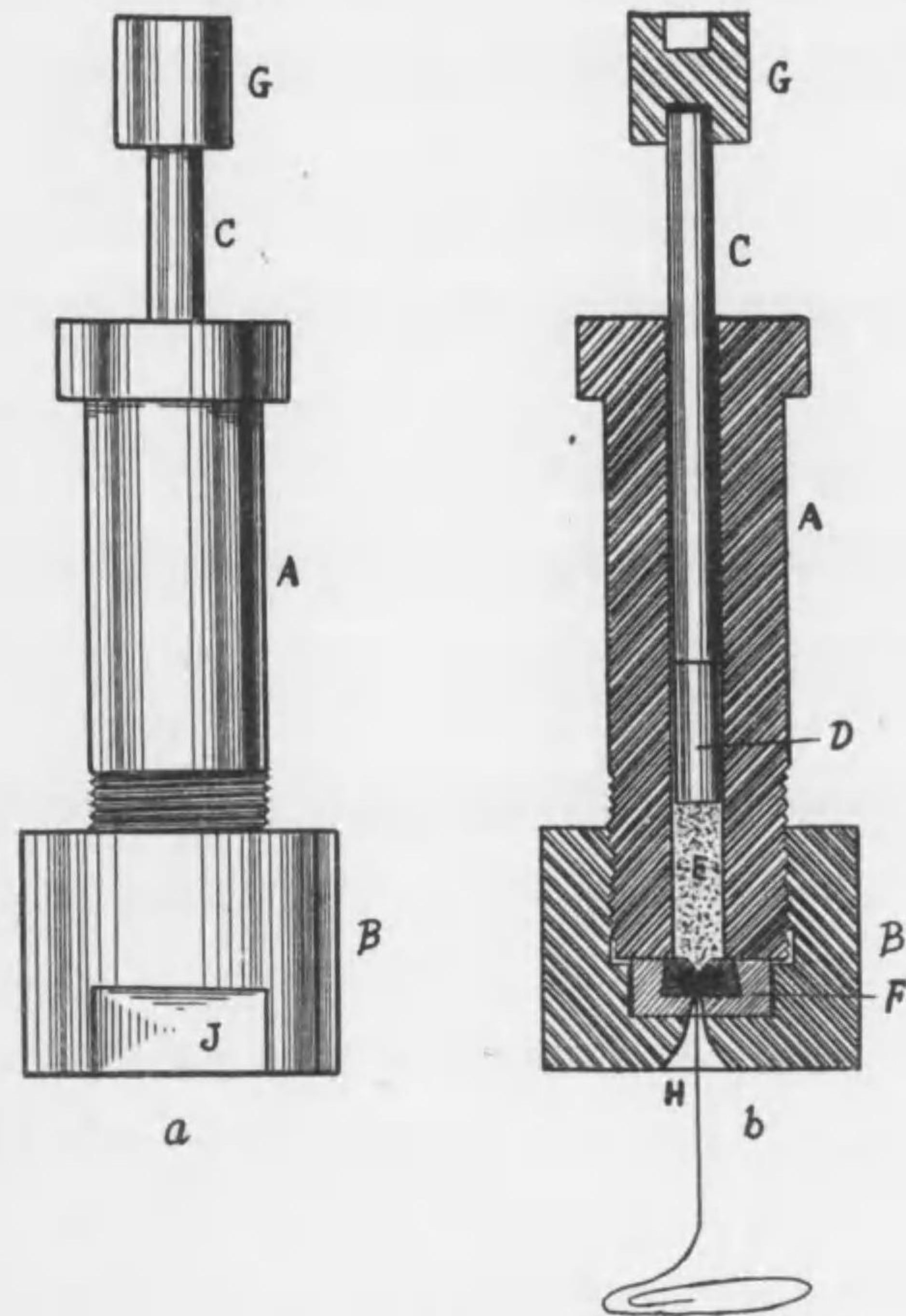
最近酸化トリウムの代りに用ひらるゝもので、針金の製造殊にタングステン棒の成形に際して揮發する添加物（硅タングステン酸加里）があつて、其作用は針金自體に漸く一回捲着けた針金が電球内で短時間灼熱後は、針金軸の廻りに數回纏繞し得るほどの長い結晶を成生せしむるにある。かくして作つた結晶質纏繞物は極めて硬強であつて、電球の灼熱に際して其形狀を保有し撓むこゝがない（不撓線）。金屬の不純物が針金の再結晶に及ぼす作用の詳細に關しては今茲に論及するこゝは出來ない。

鑄造金屬から製作した針金及リボンは、例へば電氣爐の白金捲線の如く連続して高温に曝さるゝ場合に非金屬性添加物を使用し、鍊製法によりて作つたものゝ方が遙かに耐久的なるこゝもある。之等導體の再結晶及之を關聯せる破損は鍊製法に依りて著しく緩慢となり、従つて電氣爐は同一の捲線を以て長時間操業し得べく、或は又幾分高い温度にも使用するこゝが出来るのである。

第二一項 タングステン發光體の舊製法

オスミウムに就てウエルスバツハ (Auer v. Welsbach) 氏が初めて使用した糊泥法は既に記載したが、斯法のタングステンへの翻案はオスラム・ランプの發見者たるブラウ (Fritz Blau) 氏が元祖である。即ち可及的微細で殆んど黑色を呈するタングステン粉に砂

糖を含有するトラガント液（又は濃厚なる燒砂糖液、糊精、膠及醋酸アミルに溶したコロヂオンも亦應用せらるゝ）を加へ捏ね得



第 13 圖

るやうな粥泥さなし、不均齊を防止する爲に圧搾ロールにかけ、次で加圧圓筒(第13圖)に充し、此上に螺旋接着せる押出口(多くは金剛石を金屬に嵌込む)を通して細線に作り、其後は第一二項に記載せる如く加工するのである。然して高温熔結法によりて此細線は微晶組織となり、電球中で灼熱しても殆んど變化しない。但し多くは微弱なる後續熔結を見るけれども、交流電氣による組織の變化は牽伸線ほごは起らないのであるが、それは結晶過程が終了せる爲である。此細線は常温に於ては著しく脆く約400度では延性さなるが、之は本書の初めに記載した意味に於て、此温度では限界強度が微晶の強度を超へるやうになり始むることを意味するものである。

ピンチユ線は糊泥法で製作したタングステン線の内でも殊に興味ある種類であつて、格別微細な粉末に約2%の酸化トリウムを加へ普通の如く製出したものではあるが、高温熔結法だけは特種の方法で行ふのである。即ち細線は此目的に於て數米の長い棒の形でタングステンの太線で作つた狹隘なる螺旋内を連続的に通過せしむるので、此タングステン螺旋は還元瓦斯を充たせる容器中に於て、タングステンの熔融温度に近い高温に保たれて居るのである。大なる温度差率さ酸化トリウムの晶出妨害作用の影響さによりて、タングステン粒は初めの間長く其大きさを變じないが、

高温帯(2,000度以上)に於て初めて既成の大結晶によりて遽かに其格子内に融合せらるゝのである。かくして細線が高温帯を通過する速度が一定限度以下に止まれば(毎時約3米)、著しく長い結晶(長さ數米の)が出来るのであつて、此結晶は柔軟且延性であるが、之に反して速度が大なれば短少なる結晶を生じ、又餘り大速度の通過を行へば微晶質脆性の製品が出来る。

又混汞法は既に概説に於て記載したが、最も良好なるはカドミウム42%、水銀53%、蒼鉛5%の合金であつて、其熔融點は低く、又乳鉢内でタングステン粉を混淆する場合にも、混汞物の均一性を毀損する虞れあるカドミウムの酸化を惹起することはない。斯法で作つた熔結線は次段に於て高温熔結を行へる後は、其構造及脆性に於て普通の糊泥法によりて製出したものと匹敵してゐる。

原理に於て混汞法に似て然かも之と異なるタングステン製品の製造法があつて、例へば銅タングステンからタングステン線を作るやうな方法で、此場合銅は軟質なる結合金屬の役目を爲すのである。又合金中銅の百分率は可成り高きを要するが、夫は常温に於て壓延又は牽伸し得るためである(例へば銅30-50%)。此合金を作る方法は酸化銅とタングステン酸との混合物を水素氣流中に於て金屬に還元するのである。然して此金屬混合物から棒を壓出し約1,000-1,200度に加熱して密實金屬に熔結し、次で壓延してか

ら針金に牽伸するのである。或は又金屬粉を陶器又は類似品製の
小管中に充たし敲打して可及的粒子を密實し、次で小管と共に
叙上の温度に熱するのである。かくして出来た圓棒は容易に管か
ら取出し、次で加工するこゝが出来るので、即ち高温で電氣加熱
を行へば銅が飛散して純粹なるタングステン金屬體を生ずる。

銅タングステン法と著しく異なるものはニッケル・タングステ
ン法である。ニッケルは既に少量でも(10%以下)タングステンと
合して完全に延性なる合金を作る唯一の金屬である。針金製造に
使用する此種合金の製造は、前に銅タングステンに關して述べた
ものと同様の方法(熔結温度は約1,400度)に依るのであるが、其本
法では明かに合金の成生が起る。此延性の棒にはタングステンの
少ない相と多い相が存在するものと考へらるゝ。シーメンス・
ハルステクが大規模に白熱電球の製造に使用せる方法によれば、苦
勞なしに極めて細い線を牽伸するこゝが出来る。叙上の方法では
ニッケルの除去は銅に比して著しく困難であるが、其理由は合金
が極めて可溶性であるからである。ニッケルの除去は其急速揮發
を確實にするため針金を支持臺上に置き真空中電氣加熱に投じて
初めて起るのであるが、其理由は無反應氣流中では迅速揮發を爲
すためには一層高温を要し、其際針金は既に熔融の傾向を示すか
らである。

第二二項 タングステン板

成型したタングステン棒をば錘打の場合與へたると同様位の温
度(第一九項)に加熱し、急速回轉の壓延機にかければ厚さ0.1耗以
下の板となすこゝが出来るが、此場合壓延前數回の錘打法を施す
のが好都合である。然して0.1耗以下の薄板を作るには、厚い鐵
板の如きものに挟み酸化を防止するこゝが必要である。かくすれ
ば0.003耗迄のものを作り得る。此板も針金と同様加工を進める程
延性となる。更に一層高温に加熱すれば純タングステン板は一般
に脆質となるからして、其應用は餘り高温ならざる場合にのみ合
理的である。

第二三項 タングステンの型物

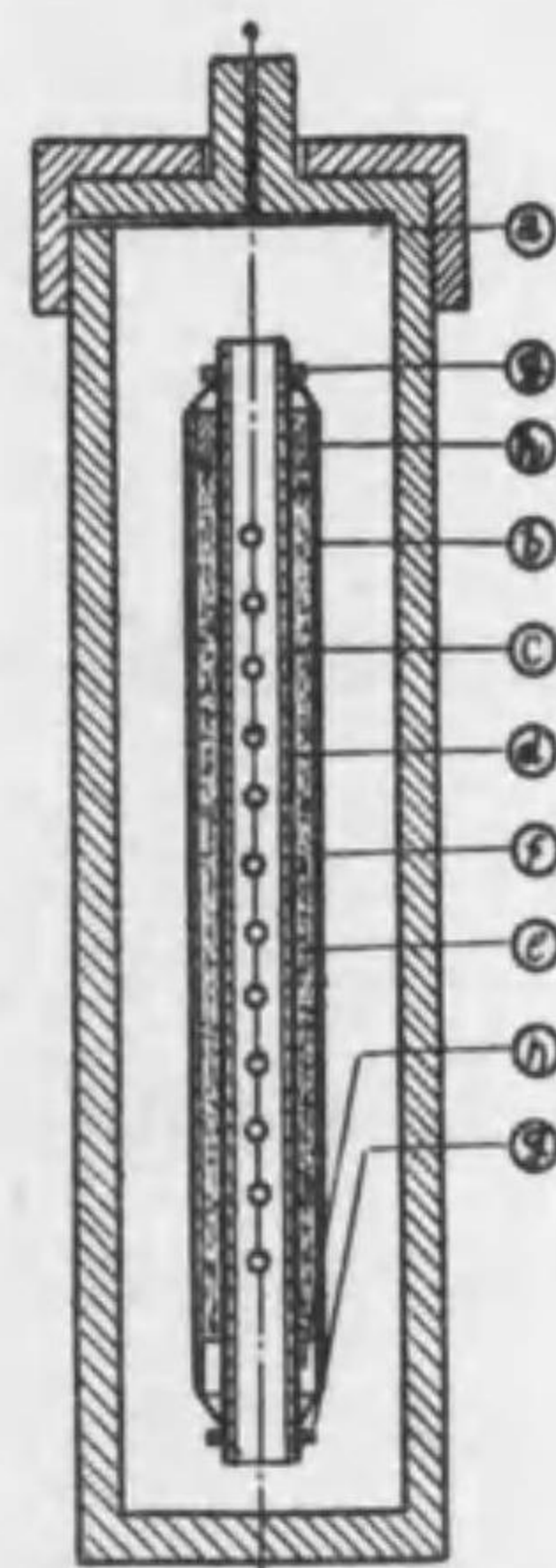
タングステン粉からして各種の型物例へば電氣爐用の管、坩堝、
電氣接觸用錠片等を製造し得る。最終の形態が既に豫め型で出来
る場合は、製品に仕上ぐるのに豫備及高温熔結を行へば足るけれ
ども、然し複雑な物例へば特種の管で部分によりて断面を異にす
るものにおいて、プレス型で先づ簡單にして然かも最終の形に
適合する型物を製作し、之を約1,000—1,200度で豫備熔結して得
る多孔質にして、且工具で容易に加工し得る物品に對し穿孔を行
ひ、或はターニング・マシーン或はミリング・マシーン等にかけて
最終の形態を與へるのである。かくして出来た物品は次で爐内に

於て高温に曝し（タングステン粉の微細度に應じて2,000—2,800度）、或は物品の形が許すならば直接電氣を通じて加熱すれば密實なるタングステン製品となる。勿論プレスにかけるさき及豫備熔結した物を加工するに際しては収縮を顧慮せねばならない。若し製出する型物殊に管又は小舟が甚だ高温度に於て使用せらるゝ場合は、同一の形状を與へたタングステン板製の物が遙かに優れて居るので、夫は強度が變化せず又脆質にならないからである。蓋し之等は或程度迄は既に製造法によりて完全結晶化を受けて居るためである。

數年前からタングステンは又好んで電氣接觸に使用せられ、殊に自動車の點火装置に應用せられて居る。純タングステンとしては此方面の用途が最大である。此目的に於て直徑約3耗、厚さ1—2耗の錠片を製出するが、其法はタングステン粉を壓型し、次で熔結するか或は既に數次の錘打を経て密實なつたタングステン棒から製出するので、此棒を特種の圓盤鋸で鋸断して錠片とするのであつて、之は閃光を發するのに極めて好都合である。又時としてタングステン板から厚さ0.5耗の小板を作り、之を鐵鋸の上に熔接法で固定することもあるので、此場合銅又は銅合金の鑲接棒を使用する。

針金製造用丸棒の製作に使用せらるゝ型物を作る極めて巧妙な

る方法は、タングステン粉をゴム管に入れて水壓にかけるのである。茲には二個の同軸のゴム管を應用して管を作る方法を詳記するが、斯法によれば長さ600耗で壁厚の均齊なるものを作り得る。第14圖はプレス装置を示し、aはプレス容器で每平方寸4噸迄の水壓に耐へる。bは凹溝と凸縁とを具へたる鋼管で、其内部は琢



第14圖

磨壁を有つてゐる。此中にゴム管dを被せた穿孔鐵管cがあり、又ゴム管とb管との間にはタングステンeがある。b管の廻りには密合の爲スナップgを有するゴム管fを置き側面には鋼栓h及h₁が入れてある。加壓作用は次の如くする。即ちゴム管及スナップを入れた後b管中にゴム管dを有するc管を入れ、一個の栓hに差込んで中心を定める。dとbとの間にはタングステン粉を充し第二の栓h₁を嵌め、スナップgによりて二個のゴム管を密着した後全體のプレス型をaの容器中に入る。此際壓力は

可動性表面に作用するからしてゴム管dは放射線の方に、栓h及h₁は軸の方向に加壓せられ、タングステン粉も同時に一緒に加壓せらるゝからして、次に加壓型を分解し、タングステン管はb

管の兩半から取外す。b管の内面は琢磨してあるからして、タングステン管は容易く持上ぐるこゝが出来るのであつて、次に之を爐内に入れ、タングステン基地の上に置き、還元性にして炭素を有せざる氣流中に於て2,000度迄の温度で高温熔結を施すのである。此場合タングステン基地は非常に大切なる意義を有するものであつて、別物の基地の上ではタングステン管は破損する。

タングステンの型物を作るのに好都合なる材料は、粗大粉と極微粉との混合粉である。

第二四項 モリブデン

モリブデンは1790年エルム(Hjelm)氏により單體として製出せられた金屬で、一般的の性質は極めてタングステンに類似してゐるけれども、遙かに軟質であり、又其延性はタングステンに優り、同程度に燒鈍してもそれほど脆質にならない。又其最大延性は極度に常温加工を施し、次で比較的低温で燒鈍することに由りて得らる。従つて針金、板其他の物を作るのは全くタングステンと同一の方法によるけれども、只各時期に使用する温度はモリブデンの熔融點が低いほど低温である點に於て異つてゐる。

モリブデンは線として現時は白熱電球用タングステン線の支持物として使用せられ、或は白熱カソード管のグリッド、プレート、其他の部分乃至此種真空管の螺旋發條の製作にも用ひられてゐる。

る。殊にモリブデン發條は高温に於て鋼線に比して能く其彈性を保持し、従つて斯種の管の普通のボンブ温度(約400度)に於て發條力の減退を見るこゝがない。

モリブデン線を電流引込用に使用する場合には、比較的膨脹係數の小なる硼硅酸硝子例へば所謂モリブデン硝子或は水銀蒸汽整流器用の熱抵抗硝子の如きものを使用するけれども、更に一層低い膨脹係數の硝子に對しては、引込線としてタングステン線を使用するのである(因にモリブデン及タングステンの膨脹係數はそれぞれ 5×10^{-6} 及 4×10^{-6} である)。

モリブデン板は叙上の如き真空管で其工程大にして操作中陽極が灼熱せらるゝ如き場合に、陽極として最も優秀な材料である。其製法は既記の理由よりしてタングステン板に比し容易且低廉である。又瓦斯を含有せざるこゝ、及容易に瓦斯を脱去し得るこゝは、タングステン板と略同様である。

モリブデンは又電氣爐の加熱體としても使用せられ、攝氏2,000度迄の温度を出すこゝが出来る。只此場合其酸化を防ぐため水素氣流を使用する必要がある。又此場合耐火物は管中に水素の逃竄を許す程度の多孔性を有する必要があつて、爐の裏裝材としてはジルカイト(Zirkite)、管材としてはアランダムが最も好適してゐる。

此金属は鐵、銅、ニッケル等には容易に熔接し得るけれども、自體にて熔接するこゝが困難であるからして、電気スポット熔接法又は撞撃熔接法に依らねばならない。

モリブデンの他の用途は合金鋼及特種青銅の製造等がある。殊にモリブデン青銅は磨滅に劇突に耐へ、然かも電性高しと稱せられてゐる。

モリブデン製造の原料は硫化物(MoS_2)であるが、先づ之を破碎し大氣中に於て700度に加熱して酸化物(MoO_3)をなし、之をアンモニヤに溶解し、次で硫化水素と共に加熱して銅及ニッケルを除去する。然してモリブデン酸アンモニヤ液に鹽酸を加へ微酸性とすれば結晶を析出するから、之を洗滌、乾燥して金属の製造に供するのである。

還元は二段に行ひ、第一段は低級酸化物 MoO_2 を得るので、750度の温度下に密閉器中に加熱すれば、上記の鹽類は分解し遊離し來るアンモニヤは還元剤として作用する。次で此一次還元物を水素氣流中に於て900—1,200度に加熱すれば金属モリブデンとなる。

此金属粉末を壓型し断面正方形、各邊6耗乃至13耗、長さ30耗のものとなし、水冷接觸點の間に置き水素氣流を通じ熔融點以下で加熱すれば此熔結作用中に粒子の増大が起り、同時に存在す

る微量のアルカリは逃去する。

かくしてモリブデン棒は約10%の孔隙率を有つてゐるけれども、加熱加工を施すには充分であるから、之より細線及板等を作るのであつて、線は最小直径0.01耗のものまで作られてゐる。

モリブデン板の製造に際し温度と延性の關係其他を記載せん、元來モリブデンの再結晶温度は其加工の程度によりて約1,100度乃至1,000度であつて、是以上の温度で火工したものは脆性であり、是以下のものは延性である。又此金属は常温で加工するほゞ一層延性となる。熔結した棒は破壊の虞あるため1,000度以上で加工せねばならないからして、1,000度以上で加工を始めた後は可及的急速に室温迄冷却すべきである。温度が上昇すれば抗張力と硬度が低下する。従つて壓延機を節約するためには該金属が厚くして、一回の壓延率を大ならしむる必要があれば加熱せねばならない。

13耗の棒又はロッドから幅10耗の板を作るには、棒は側方に壓延せられなければならない。かくして棒の直径は板の長さを決定し、又棒の長さは板の幅を決定するのであるが、勿論之は始終同一の壓延方向を保つ場合である。或場合には加工の半途で壓延の方向を変更するこゝもあるが、斯くすれば板の長さは棒の長さにより又板の幅は棒の直径で決定せらるゝのである。

モリブデンが約1,000度で壓延せらるれば金属は絶へず再結晶を起す結果硬度を高むることはない。之より低温度では該金属は延性を増すけれども、加工の進行に伴ひ硬度を上昇する。又焼鈍は次の如き二つの結果を生ずる。

(甲)金属の構造上認知すべき變化なくして、然も歪が除去せらるゝ結果軟化するこゝ

(乙)再結晶

若し僅かに加工したる後1,000度で焼鈍すれば歪硬化は除かるゝけれども繊維組織は残留する。繊維組織の板は歪目の方に曲れば折れるけれども、歪目に直角には曲けても折れない。甚大なる加工を施したる後1,000度で焼鈍すれば完全に再結晶を起し、或程度迄繊維組織が除かるゝけれども、歪目は長くなりたる儘で残り板は明かに方向によりて性質を異にする。故に餘り頻繁に焼鈍するこゝは避けねばならないのであるが、其理由は繊維構造が益々發達するからである。最も好都合なるは1,000度の水素氣流中に於て一乃至二回中間焼鈍を行ふこゝである。

板を一方向に於て0.85耗に壓延したる後10分間1,000度で焼鈍し、次で前回歪直角の方向で壓延すれば繊細なる等軸組織が得らるゝが、此構造の板は何れの方向にも能く曲るのである。

扱モリブデン線に就ては此針金は現時發光體としては使用せら

れないからして、連続高温に曝さるゝ針金の特定の行動を目標とするタングステン線製造の精巧はモリブデンに於ては無いので、例へば粉末の粒度の配分は此場合には左程大切でなく、又再結晶の影響に對する特種の添加物も使用せらるゝこゝはない。モリブデンの延性は(總説参照)其加工を可成り容易ならしめ、又出來た針金と板とは従つて軟いのである。

延性モリブデン線は1907年スカウピー(Skaupy)氏が糊泥法に由りて初めて製出したので、生の線をば濕分を有するか、或は炭酸瓦斯を含有する還元氣流中に於て高温熔結したのである。かゝる氣流を使用した理由は酸素分壓によりて除去せらるゝ少量の炭素が大結晶の成生を妨げ、従つて延性を妨害するからである。

タングステンとモリブデンとは斷絶しない混晶列を作る。然して此列に對應する合金は各單獨金属と同様にして混合粉から製出する。兩金属が著しく類似せるこゝに對應して合金の種々の性質、例へば電導度は混晶の場合に見たる他の行動に反して純粹金属と比較して極めて僅かに異なるに過ぎない。又密實金属の相互擴散は甚高温度に至るまで極少であるけれども、微粉を混合状態で加熱すれば困難なしに起るのである。

鍊製法で最も便利に製出し得る合金は銅モリブデン合金である。其製法は第二一項の銅タングステン法と同様であるが、延性

合金を得るには少量の銅（粉の大きさに従ひ例へば 20 %）で充分である。兩金屬は合金中に於て相互に變化なしに存在するからして導電性は拮群の値を有し、又膨脹係數は銅、タングステン合金の場合の如く組成の撰擇により廣い範圍に於て希望の値に適せしむるここが出来る。此故を以て本合金は時こして硝子を通過する引込線として應用せらる。

第二五項 タンタル

タンタル金屬は夙に約100年前から知られてゐたけれども、延性タンタルは1903年フォン・ボルトン (Von Bolton) 氏の創製に係るものである。此金屬の性質は大概次記の如きものである。

- (一) 腐蝕性の藥品に對抗する力が大である。弗化水素には弱いけれども、王水其他の酸類には能く耐抗する。
- (二) 硬度高く、常温壓延鋼と略ほ同等の硬度を有する。
- (三) 常温加工を施したものは極めて延性に富み（延伸率10—20 %）、鍛打、壓延、牽伸を行ひ得る。燒鈍すれば驚くべき程度の加工に耐へる。
- (四) 自體及他の金屬に容易に熔接し得る。殊にニッケルには能く熔接する。但し鐵接は殆んき不可能である。
- (五) 簡單なる電解法により種々の暈色を現出し得る。
- (六) 熔融温度高く、只タングステンに劣るのみ。

- (七) 硬化を行ひ得る關係上端縁又は磨滅面を維持し得る。
- (八) 熱時加工は施し得ない。又暗赤熱以上に熱してはならない。
- (九) 赤熱に於て此金屬は水素、酸素及窒素を吸収するけれども、之を真空中に加熱し、略ほ其熔融點に高むれば瓦斯は放出せらる。
- (十) 電解液中に電極として使用すれば電解ザアルブとして作用し、一方にのみ電流を通過するからして交流を自働的に整流する。
- (十一) 市場品の市價は金の七分の一内外である。

以上の如き性質からしてタンタルは單體又は合金として各種の用途を有し、又將來に向つて其用途を擴張しつつあるが、現今迄此金屬の用途として知られてゐるものは次の如きものである。

即ち高度眞空白熱カソード管の陽極、切削具、齒科具、化學的耐抗器物類、裝身具等の製作材料に供し、又合金としてはネオン標示燈の電極、眞空管のフィラメントスプリング、ペン、製圖器等にも用ひられてゐる。此外猶電解質コンデンサー材料としても賞用せられてゐる。

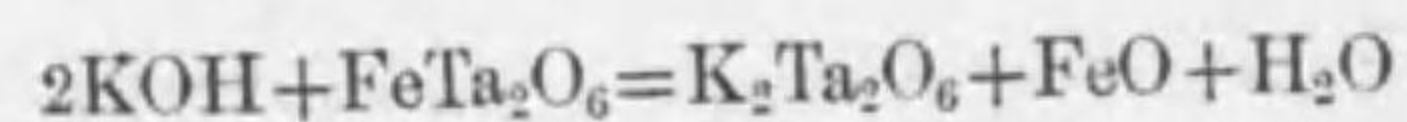
タンタルは初めは熔融法によりて機械的加工に適當なる形態を製出したけれ共、最近は鍊製法に變化して効果を收めてゐる。即ち弗化ポツタシユム・タンタル(K_4TaF_7)を金屬ソヂユムで還元

して製造したタンタル粉をばタンダステンと同様の棒に壓型し、真空中に於て豫備熔結して相當の強度を與へ、次で棒は良好なる真空中で電熱法により數時間高温に曝せば、延性を妨害する不純物は棒から揮發する結果、軟質にして壓延又は牽伸等の加工に好適せる材質となるのである。

タンタルの主要原料はタンタライト(Tantalite) ($\text{FeMnTa}_2\text{O}_6$) であるが、常に幾分のコランバイト(Columbite) ($\text{FeMnNb}_2\text{O}_6$) を伴ひ、兩者は區々の割合で類質混體として産出するものが多い。タンタライトは専ら濠洲から産出する(因にコランバイトは諸國に産出するけれども、殊に北米ダコタを著名の産地とする)。

タンタライトは叙上の如くニオブの外硅酸、錫、タンダステン、チタン其他の不純物を含有してゐるからして、次の如き精製法を行ふのである。

先づ該礦石を鐵坩堝に於て苛性加里と共に熔融すれば



の反應が盛んに起るからして、最後に至り 850 度の温度を與へたる後熔體を鐵板上に傾瀉し、放冷後水を以て浸出し、次で濾過すれば鐵、錫及チタンは不溶解に残り、濾液はタンタル酸加里、ニオブ酸加里、硅酸加里及少量のタンダステン酸加里を含有する

からして、此液に硝酸を加へてタンタル酸及ニオブ酸を沈澱する。次で兩者の分離は K_2TaF_7 と K_2NbF_7 の溶解度の差に由るのであるが、後者は前者に比して約 10 倍可溶性である。夫で弗化水素酸液より分割法に由り、且ガタベルチャ盆を用ひ、一方には 99% 以上のタンタルを有するものこ、他方には 99% 以上のニオブを有するものこに分離する。

次にタンタル弗化加里は軟鋼製ポンプに於て金屬ソヂウムで還元する。此際ソヂウムは無水メシナフサリン下に保存するこは出來ないのであるが、蓋し炭化水素が存在すれば微量の炭化物を生ずるからである。約 70 瓦のタンタル弗化加里と 30 瓦の金屬ソヂウムをポンプ中に撞固し螺旋栓を施して、豫め 900 度に熱した瓦斯加熱爐内に入れ、約 10 分にして此温度に達せしむる。此反應は發熱反應であるからしてポンプ内の温度は勿論此温度より高くなる。又ポンプ内の壓力はソヂウム蒸氣に由るもので、800 度で約 1 氣壓である。次でポンプを爐より取出し、其下部を水中に入れて放冷したる後ポンプを開けば、内容物は弗化ソヂウム、弗化カルシウム、タンタル金屬及未變化ソヂウムの混合物であるからして、之を無水酒精で處理し、若干の遊離ソヂウムを残留せしめ、次でメチル加酒精で處理し、最後に蒸餾水で洗へば金屬タンタルが得らる。

斯くして製出したものは其純度99%であるが(米國ファンスチール會社(Fansteel)の製品は其純度99.9%以上を稱す)、尙痕跡のアルカリ及ポンプ内の瓦斯を反應して生じた水素及窒素化合物を含有してゐる。此金屬を鋼製ダイス中で棒に製出し、真空中に於て熔融點以下の温度で熔結すれば不純物は多少此間に揮發するけれども、尙棒には延性がない。今一つの製法は先づ金屬粉を水素氣流中に於て1,000度に加熱すればアルカリは揮發し、金屬は水素と結合して TaH_2 となる。此化合物は外見金屬粉と同一であつて、電氣の良導體であるからして、之を棒に壓型し電流熔結法に投ずるのである。此際水素氣流を用ひれば該水素化合物は1,500度以上で分解し、最終産物は前記の真空熔結品と同様のものとなる。何れにしても上記の製品は水素0.1%を含有するため脆性であるが、此水素を除去するには金屬を真空中に於て熔融しなければならぬ。然るにタンタルの熔融點は絶對温度3,300度であるからして、其熔融はタンタルの錠片(正極)とタンタル又はタングステン(負極)との間に電弧を放ちて之を行ふのである。此際タンタル錠片は電氣接觸を有する苦土坩堝又は水冷式銅坩堝中に置くのであるが、銅坩堝の場合にタンタルを熔解するには熱接觸が充分でないけれども、タンタルが一旦完全に熔解すれば坩堝と能く接觸し、又再び凝固する。其所でタンタル片を引つくり返し銅との接

觸を不充分と爲して再熔する。毎回熔解に際して瓦斯泡が初期に於ては強烈に、其後緩徐に熔體の表面から放出せらるゝ。然して金屬が瓦斯を含有すれば鑄造タンタルの表面は無艶であるが、瓦斯を有せざる場合は金屬の結晶は一段大きく、其表面は光輝を放つのである。かくして得た金屬タンタルは延性に富み、徑0.1耗(米國ファンスチール會社では0.04耗位の線を製造してゐる)以下にも常温牽伸を施し得べく、又板は前後に屈撓し刻印を施し、凹没を作つても龜裂を生ずることはない。

又タンタルの他の製法は弗化ポタシウム・タンタル中に熔解した五酸化タンタル(Ta_2O_5)の電解であつて、此際鹽化加里を熔體中に加ふればタンタルの沈澱は粗粒度を増すのである。黒鉛坩堝を陽極とし、坩堝の中心に懸吊したモリブデン又はニッケルの陰極を用ひて電解すれば、タンタルは固形鹽類と共に陰極に沈澱するからして該鹽類を水にて溶去し、タンタルを採取し、猶其内に残留する微量の黒鉛は濃硝酸及硫酸の混合物を加へ煮沸すれば純タンタルを得。其不純物は炭素0.06、鐵0.02、ニッケル0.01、滿俺0.002%である。

第二六項 コロンビウム(一名ニオブ)

コロンビウムはタンタルよりも一年前發見せられたが、不純物として含有せらるゝ錫、タングステン及チタンを除去する困難が

あつた。之はコロンビウム自身の蒸気圧高きためである。斯る事情からして1907年フオン・ボルトン氏が微量の試料を製造したる後、漸く1928年に至りてバルク(Dr. Balke)氏によりて初めて純金属数封度の産出を見たものである。

コロンビウムは白金色を有し、其熔融温度はタンタルよりも低く(約2,300度)、又比重も低い(8.3)。その性質は概ねタンタルに似て大多数の化学薬品に耐抗し、極めて軟質で加工も亦容易である。殊に電解法に由りて暈色を現出するに適せるは一の特徴であつて、此暈色はタンタルのそれに比して一層鮮麗である。

此金属の應用は現時タンタルに及ばないけれども、装身具、化学器具等として將來其用途を擴大するものと思はるゝ。又他の金属或は自體への熔接が極めて容易なることも一の特徴である。

コロンビウムの原料鉱石は前項に併記した。又其鍊製法は概ねタンタルに準じて之を行ふので茲には省略して置く。

第二七項 オスミウム、ジルコン、其他高熔融點金属

オスミウムは初期には白熱電球用の金属發光線として用ひられたもので、ウエルスバツハ(Welsbach)氏は有機質結合剤を使用し糊泥法によりて製出した。其製品は多くは脆質で、時に延性の兆候を示すに過ぎなかつた。然し此金属はタングステンの加工と同様の方法で延性をなし、又は少量のニッケルを加へタングステン

と同様延性のものをなし得る筈である。

オスミウムの原料はオスミイリヂウムであつて、王水溶液より四酸化オスミウムを蒸發して、不溶性の四鹽化イリヂウムより分離するのであつて、次に四酸化オスミウムを還元して金属オスミウムを製出するに際し、還元材として一酸化炭素を使用すれば金属は結晶形となり、蟻酸アルカリ又は水素を使用すれば金属は帶青色の粉末となる。

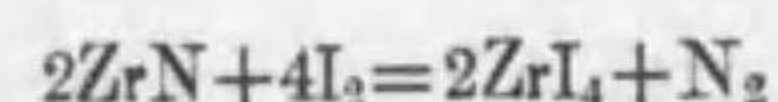
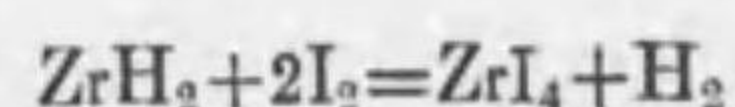
次にジルコンは極めて反應性に富み、貴瓦斯(原子週期表のゼロ類に屬するヘリウム、ネオン等)を除き、其他の瓦斯も容易に結合して、水素化物、酸化物、窒化物、炭化物等を作る。酸化物 ZrO_2 は金属カルシウムにより、又複弗化物 K_2ZnF_6 は赤熱に於て、金属ソヂウムによりて還元して金属ジルコンを製出するのである。

先づジルコン弗化加里を製造するには、酸化物(ZnO_2)400瓦に酸性弗化加里(KF, HF)800瓦を加へ、黒鉛坩堝に於て1,000度に加熱して之を熔融したる後鐵板上に傾瀉して放冷し、粗碎後加熱弗化水素酸液を以て抽出する。液をガタベルチャ盆に濾過し放冷すれば、複鹽 K_2ZnF_6 の結晶を析出するからして之を稀薄弗化素液に溶し、再結晶法によりて精製するのである。

此結晶よりソヂウムによりて金属ジルコンを製出する方法は、前にタンタルに關して記載したるものと同様の方法によるのであ

る。還元産物はビーカーで水篩して二部に区分し、其一は軽量、黒色の微粉ジルコンで、恐らく多量の瓦斯を包蔵せるものであり、他は純ジルコンの灰色粗粒子であつて、次段の処理原料となるものである。

次に叙上の粗ジルコンを沃度と共に真空下に於て 300 度に加熱して、揮發性沃化ジルコンに變ずるので、其反應は次式による。



此沃化物は 420 度では熔融なしに揮發するけれども、約 1,000 度では各元素に分解する。沃度の蒸氣が 1,000—1,300 度に熱せられたタングステン細線と接觸すれば、ジルコンは此細線上に沈澱する。かくしてジルコン粉をば 400—500 度に熱して絶へず供給すれば沃度は之と結合して沃化ジルコンとなり、此物は再び又加熱細線によりて分解せらるゝので、沃度は此場合只媒介物として作用するに過ぎないからして極めて少量で足る。タングステン線の温度は約 1,000 度でなければならぬ。けれども又ジルコンの蒸氣壓が發光線の表面に於ける沃化物の解離壓を超へる程高くはならない。又此温度の上限はタングステンとジルコンが約 1,450 度の熔融點を有する合金を作る事實からも決定せらるゝのであつて、最適温度は 1,300 度とせられてゐる。

此際装置内に窒素、水素、水蒸氣等の痕跡が存在すれば、ジルコン沈澱は窒化物、水素化物又は酸化物を含有し、脆質であるからして反應装置は能く灼熱し、沈澱開始前充分真空とすべきである。

此反應装置はランプ形で硬質ガラス球を有し、空氣を抽出し得る如くし、タングステン線は其徑を 0.01 耗とする。一方に於て沃度とジルコンは適當なる側方管中に入れるので、全装置は 400—500 度の爐内に置き、タングステン線は約 1,300 度に昇温する。ジルコンの沈澱の厚さは引込線の電流送電容量によりて制限せらるゝのみである。

又ジルコンの沈澱はタングステン心核の 100 倍以上に達せしめ得るからして、實際には最後に此核を除去する要はない。又其存在は沈澱棒の延性を妨害するものでない。只此金屬は前記の如く水素、窒素及酸素と化合するからして燒鈍する事は出来ない。

又トリウム、ウラン、チタン及ハフニウム等も鍊製法で線に製造するこゝが出来る。之等金屬も亦ジルコンと同様貴瓦斯以外の各種瓦斯の氣流中に於て化學的に反應するからして真空中で加工するこゝを要し、又型壓した棒等は比較的低温で高度の真空中に於て瓦斯脱出法に曝すこゝが必要である。此際熔結法の温度は徐々に高め残留瓦斯が該金屬と反應しないやうな温度で除去せねば

ならない(長時間暗赤熱に保つ)。

第二八項 鐵粉より磁核の鍊製

純鐵は特別好都合なる磁性を有する事から、夙に鐵粉より磁核を製造するやうになつて來た。然して此目的には甚高壓で單に壓縮するか、或は壓縮と高温熔結とを併用するのである。近來イー・ゲー染料會社は純カーボニル鐵を使用し鍊製法で磁核を製作して居る。

之等種々の方法にも其應用上變法があつて、鑄造法によれば全々製造し得ざるか、或は一部分極めて實行困難なる場合に鍊製法は明かに其優越性を示してゐる。即ち例へば金屬粉の粒子をば壓成前或隔離層を以て被ひエツデイ・カレントを防ぎ、或は同時に銅層及隔離層を以てするのである。然して粒子は壓縮前磁力的に整列せしめねばならない。又機械的強度を高むるには、種々の硬度を有する粒子を以て核を作るのである。

第二節 硬質金屬の鍊製法

第二九項 概 説

近時工藝上硬質金屬合金の應用は増大し來たり、營に日用品の製出に用ひる工具のみならず、又截斷金屬として各種材料の加工にも用ひらるゝやうになつた。此第二の目的に對しては硬度及強

度の性質に就て大なる要求があるので、各種の加工に於て既知に屬する最硬物質即ち金剛石すらその高價なるを厭はず使用せらるゝのである。然して其使用法は工具の一部で實際硬度を要求する部分が金剛石の破片より成立するやうにするのである。此事からして比較的廉價なる代用品に移らんとする刺戟の強盛なる事が判る。即ち焼入した炭素鋼から出來た工具よりして、所謂高速ターニング鋼に移化したのであるが、之は鐵、炭素の外多くの金屬(タングステン、クローム)を少量含有するもので、最大30%に達してゐる。之より一段進歩せるものはステライトであつて、主としてコバルト、クローム、タングステンから成つてゐるが、總て之等の合金は其硬度は未だ金剛石からは遙かに隔つてゐる。二、三の炭化物即ちタングステン、クローム等の金屬及硅素、硼素等の非金屬元素の炭化物が甚高なる硬度を有する事は夙に知られて居つた。即ち炭化硅素(カーボランダム)は研磨材として往時から使用せられて居つたけれども、炭化タングステンは最近20年來初めて實用せらるゝやうになつた。炭化タングステンを作るには純粹なる状態の熔蝕カーバイド、又は他の金屬、及カーバイドを添加したものを作り、それより鑄造に由りて硬質の工具(多くは針金牽伸のダイス及試験機の冠等)を製作したのであるが、製品は其硬度は著しく高いけれども比較的脆くて、或程度迄金剛石を置換

するに過ぎなかつた。此強度を高むる研究は初めオスラム會社に於て行はれ、其第一の目的は従前から電球用タングステン線の製造に使用した金剛石のダイスに代はる材料を製作するにあつた。然して新合金は粉末狀炭化タングステンに或金屬性結合劑の少量を加へ（コバルトが最もよい）高温で熔結して製作した。かくして作つたダイスは鑄造炭化物に比して其硬度は稍劣るけれど、強度は大で且脆性の小なるものであつた。加之同一の材料からしてターニング鋼、穿孔機、ミリングマシン工具等をも製出し得て、然かも其截斷工程は當時迄知られてゐるものに比して優るこゝが判つた。又此種の工具を使用しターニングマシンにかけて陶器及硝子を加工し得るこゝは、興味あるこゝである。

第三〇項 鍊製法に由る硬質金屬の製造

硬質金屬は炭化タングステンが主成分であつて、WCより成り、之に對應するだけの炭素が合金中に保有せられてゐる。之等を製造するには普通電球工業に使用せらるゝタングステン粉（添加物なしで）を燈用瓦斯、又は一酸化炭素の如き炭素を含有する氣流中に於て1,000度附近で加熱するのであるが、更に一層便利なる製造法はタングステン粉を糖炭又は煤煙を密和し、瓦斯送入燃焼爐内に於て數時間約1,400度に加熱するのである。使用するタングステン粉の粒子の配分は製品に影響するが、それは製出する

硬質金屬の性質を左右する炭化物の粒度がタングステン粉の大小に由りて變化するからである。

第二の成分たるコバルト（鐵及ニッケルは適當でない）は金屬粉末の形で炭化物に添加せらるゝ。コバルト粉は其酸化物を水素氣流中で約800度に於て還元して製出する。然して炭化物の粒度と所期の硬質金屬の性質とに應じて、炭化タングステンに對し5—10%のコバルトを添加するのであつて、兩粉末を臼に於て長く濕式磨碎を行ふて密和する。

次で此混合物より適當の形例へば棒（型はタングステン加工の條下に述べたものと同一）又は錠劑に成型し、次で約1,000度の温度に於て水素氣流中で豫備熔結を行ふ。此處理後の金屬體は尙多孔隙であつて、鹽をかけ、又ターニング、ボーリング、ミリング等の加工で所要の形狀を與ふる事が出来る。勿論壓型は適當に選擇し、次段の賦形作業を可及的最小に制限するやう努むるのであつて、稀れに全く次段の加工を要しないこゝもある。然して豫備熔結を経た金屬體が最終の形態を得た後（次段の方法に於て顧慮すべき收縮は約20%に達するけれど、假に之を除きて）其多數を炭素舟に入れ、炭粉中に埋めて脱炭と酸化を防止し、電熱式炭素管中に於て高温約1,400度に曝すのである。舟は此温度で連続的に約2時間加熱せらるゝのであつて、小舟は引續き一定の

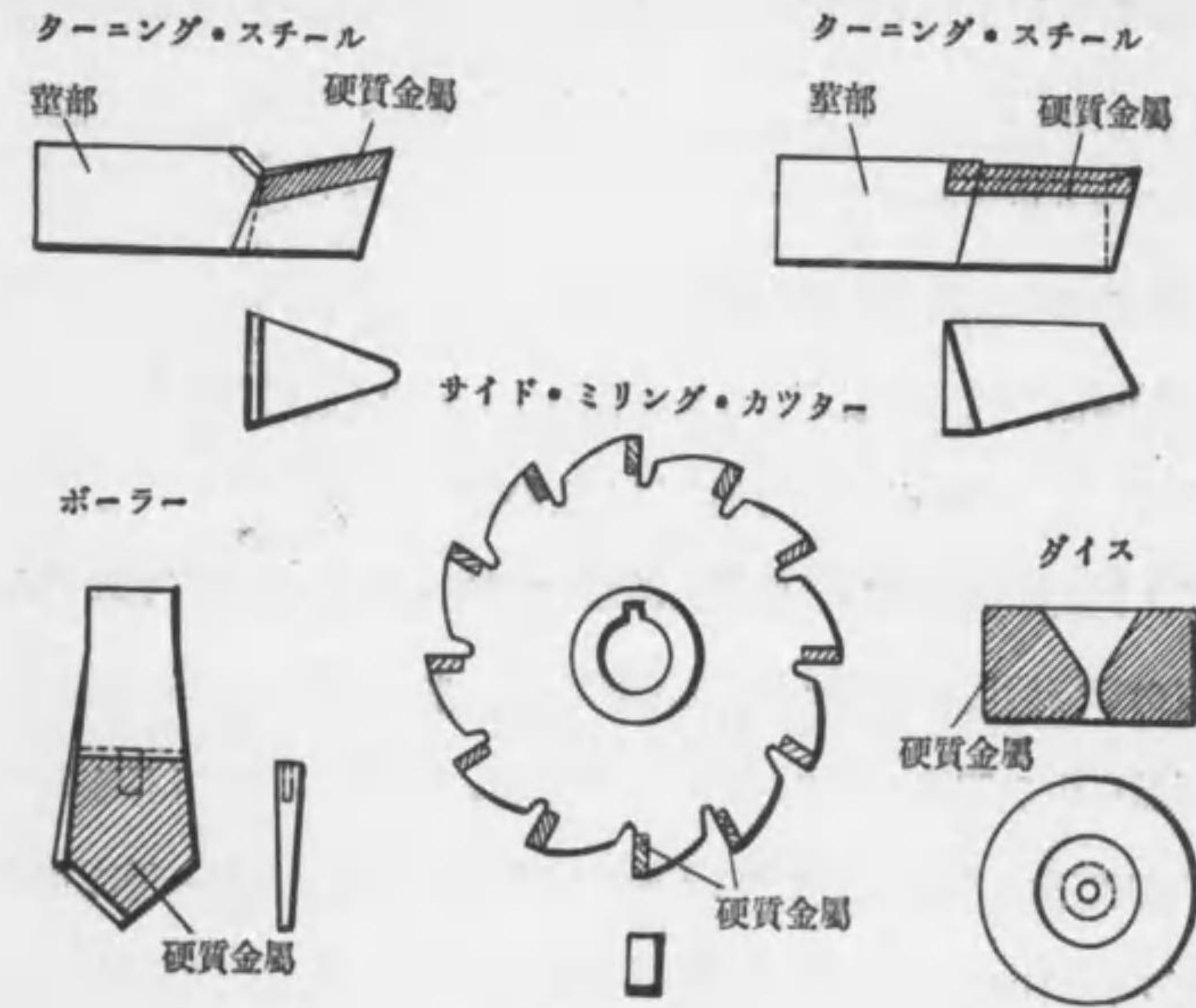
押進速度を以て炭素管を通して導かれ、最終の状態に持ち來たさるゝのである。此種製品の金相學的研究には Schröter, Ztschr. f. Metallkunde, 1928 を参照すべし。

第三一項 硬質金屬の性質と應用

叙上の方法で得た金屬は二相より成り、一は硬質微細なる炭化タングステン粒で、他は之等の粒子を凝結する結合剤コバルトであつて、X光線で見れば相互に變化無しに存在してゐる。二相の限界には常に一定の合金の成生があるが、それはコバルトが高温熔融状態に於て炭素を溶解し得るからである。叙上の製造法によるものは一定の多孔性を有するもの(第10圖)であるけれども近來の報告によれば高温熔結と高壓とを同時に併用すれば殆んど之を避け得るものである。(第一一項参照)

第15圖はかゝる硬質金屬製品の二、三の形狀を示すが、圖に見る如く比較的薄片で使用せられて居る。それは原料と製造法とが高價なるため、實際硬度を要求するやうな工具の部分に限り硬質金屬を以て製造するからである。又多くは種々の形の小板を作り、之を普通鋼で作つた莖部に固く熔接するのである。最も多く之等の金屬より製出する物品はターニング鋼、ボーリング鋼、ミリング鋼、ダイス及計算器の脚輪等である。

既記の如く之等の金屬は鑄造した炭化タングステン製品に比し



第15圖

ては著しく強靱ではあるけれども、猶稍脆いからして衝撃的の荷重に對しては注意して使用せねばならない。又之等の金屬は強熱せられた截斷線を最もよく切るからして優越なる切味を有し、又大なる耐久力をも有つてゐる。之等の金屬は鍛錬するこゝが出来ないからして、熔結法で出來た金屬片の加工又は切刃の製造は研磨によりて之を行ひ、然かも特殊の研磨盤のみが此目的に叶ふのである(特殊カーボラダム盤)。此際二種の盤を使用するのが合理的であつて、一は豫備研磨用粗粒盤、他は仕上研磨用微粒盤であ

る。此研磨は餘り強壓の下に行ふべからざるものであるが、其理由は發生する熱によりて硬質金屬小板が跳ね、又は熔接した莖部から緩み出すからである。又研磨後及の放冷は只空氣にのみより水等を使用してはならない。

鍊製法によりて製出する硬質金屬は、就中普通工具の加工々程を著しく高め、且他の切削金屬が全然之に耐へないか、或は非常に不經濟なる場合にも使用し得る。特に適切なるは截斷工具で高度の切斷速度を以て良好なる作業をなす事が出来る（例へば自動機械に由る鑄物の加工）。其他又絶縁物、大理石及其他岩石等の琢磨加工用の大工具の製作にも適してゐる。此種合金の一種にウィデア(Widia)がある。

又ラメット(Ramet)といふ名稱で米國のフアンスチール會社から發賣せられてゐる切削金屬は、タンタルの炭化物であるが、其効果は炭化タングステンに優り、然も廉價なりと稱してゐる。

總説に述べた詳説の意味に於て、之等製品の硬度は本來何によりて條件づけらるゝか、即ち硬度は炭化タングステンの本來の性質であるか、或は又その粒度が主役を演じてゐるかの疑問は興味あるものである。後の場合をすれば、若し相當の粒度を有する炭化鐵を製出し得れば、之で炭化タングステンを置換する事も出来ねばならない。然るに硬質金屬に就て見るに、炭化タングステン

本來の硬度が適當なる粒子配分により支持せられて居るやうに見える。炭化タングステンは其熔融點が高く、従つて熔結の傾向が少いからして、熔結法に際し極微粒子は殆んど無變化に残留するけれども、他の炭化物は之に反して同一の温度で粒子の粗大化を示すのである。然して常に實驗的に確定した事は、炭化物の製造に供せらるゝ原料粒子の大きさが最終産物の性質の上に顯著なる影響を有するところである。

附 録

第三二項 鍊製法の他の應用範圍

軸承金屬 軸承金屬の本質は軟質の基地中に硬質の成分が埋藏せられてゐるさいふのである。此種の合金は多くは鑄造によりて製造せらるゝけれども、其製造には往々少なからざる困難がある。斯くして此種の合金を粉末から熔結法によりて製作するさいふ考案が生じて來るのは當然であるが、斯法が實用に供せられてゐるか否かはまだ明でない。或特許法によれば鐵を硬質成分とする鉛鐵合金の製法が示されてあつて、兩金屬の微粉狀混合物を噴出せしめて製造するのである。此場合兩者は共に流動體とするか、或は一を流動體とし他を微粉として使用するのである。又ゲレット氏 (A. Gueret) は軸承殼や琢磨盤等を粉末金屬又は類金屬の混合物から次の如くして製出した。

即ち一種又は多數の金屬成分に加熱、壓力及鎚撃を同時に應用して捏粉狀又は流動狀に變化するのである。又獨逸特許第 374,615 號によれば 500 度以上の溫度に於て混合物を加壓し、多數金屬粉より成れる合金を製造するのであつて、其溫度は可塑性軟化を生じ、然かも成分の熔融は起らないやう叙上の範圍内に止むるさいふのである。後の二法は合金を鍊製法によりて製造するこゝの可

能性を説明するため、殊に記載価値のあるものである。

導電用金属化合物 導電用金属化合物は或除外例を除けば同一の金属から鑄造したものが一定の形の物品に便利に加工せられ得るに對し、鍊製法のもの多くは除りに硬質且脆弱である。然し又鑄造にも往々困難があるが、夫は鑄造温度で既に分解が起り、或は其温度が特別に高いからである。例へば炭化タンタル又は炭化ニオブは今日迄知られて居る所では最も熔解の困難なるもので(絶對温度 4,000 度以上)、鑄造品を製作するこゝは不可能に近いものであるが、前に難溶性金属に關して記載した方法によれば、粉末を熔結して極めて容易に製出するこゝが出来るのである。

接觸劑 熔融法では製作し得ぬもので化學反應の接觸劑として使用せらるゝ金属體の最も古い一例は海綿狀白金(第三三項參照)であるが、之は一定の形を有するものではない。此接觸劑を粉末混合物の熔結により、塊又は煉瓦形として製作するこゝは夙に行はれてゐる。

爆發物 鉛—タングステン (獨逸特許第 251,262 號及第 399,774 號參照)

炭素材及黒鉛材 總説に述べし如く炭素は微粒狀の金属と見るべきものである。従つてアーク燈の棒及電氣爐用管等の形で炭素材を作るこゝは斯法に屬してゐる。原料は粉碎したレトルトカー

ボン、無煙炭、石油コークス及煤煙を用ひ、出來た人造炭素の有すべき性質に従ひ各種の混合物に石炭タールを加へ、混合機に於て濃稠なる糊泥となし、次で水壓プレスで 500 氣壓迄の壓力の下に炭素體を製出するのである(板、棒、管等)。壓出品は次で爐に入れ炭粉中に埋没し、24~48 時間 1,200—1,400 度に加熱するのである。

總ての炭素體は電氣爐に於て 3,000 度以上に加熱すれば同一の形を爲せる黒鉛材に變化し、同時に電導度及傳熱率は著しく改善せられ、又化學的抵抗性も高まる。惟ふに主として粒子の増大する結果と見るべきである。

シリット (Silit) シリットは炭化硅素と硅素との混合物であつて、其製法は兩者を可及的密和し、揮發性又は炭化し得る膠結劑を使用して希望の形態に作り、硅素の軟化點まで加熱し全體を密實物に熔結するのである。叙上の方法は其後更に改良せられ(逸獨特許第 176,001 號、同 177,252 號、同 178,456 號、同 257,463 號等)、電氣導體に使用せらるゝやうになつたが、同時に有效なる性質を帯びて居るため電氣加熱體をも製作し得るに至り、又耐火度高く大氣の影響に對する抵抗性も大で、且高度の可變性比抵抗をも有つてゐる。シリット材には三種あり、次記の目的に適してゐる。

シリット(1) は棒又は管等の形で、灼熱温度下の連續負荷及

高度瞬間負荷に對する電氣抵抗材として用ひられ、断面1平方センチで長さ1米に對する比抵抗は約100オームであるけれども、非金屬添加物を使用すれば一層抵抗を大ならしむることが出来る。

シリット(2) は約1,400度迄の温度に對する電氣加熱抵抗體として用ひらるゝので、其抵抗は200—20,000オームの間に變化し得る。温度が高い程温度係数は負である。1,000度以上では温度係数は極めて僅かに變化するが、此性質は加熱の目的には極めて大切なものであるが、加熱體の兩端は銀鍍を施し電流の接続は兩端に捲着けた鍍銀鐵線による。

シリット(3) は其電氣抵抗が200—5,000オームの間に在る事はシリット(1)と同様であつて、耐火材として利用せらる。温度の激變に對する抵抗性も良好なる傳熱性も瓦斯不侵透性もよりして、高温測定器の保護管として特に適當である。

シランダム (Silundum) シランダムはシリットに酷似し、管或は棒の如き炭素材を珪素蒸氣中に加熱して製造するのである。

硼素材 硼素材は硼素粉から熔結せられたもので、導電性の温度係數大なるためスターターに用ひられてゐる。

高オーム抵抗體 非導電體の上に金屬の薄層を置いて作り、例へば硝子の上に膠質黒鉛(Aquadag)又は膠質炭素を載せるのである。然して出来たものは先づ結合劑の蒸發する迄加温し、更

に加熱して充分定着せしむれば、其抵抗が最早變じないまでになる。多くは真空硝子器中に設置せらるゝ。

第三三項 鍊製法に近き方法

金屬化合物より直接金屬體の製出 金屬粉から出發する代りに金屬化合物で物品を形成し、之を大氣中に加熱し(貴金屬)、或は還元氣流中に於てし、又は混合せる還元劑で金屬に變化すれば金屬製品となるので、中間的に金屬粉の成生の起るここからして、之を鍊製法と稱することも出来る。鹽化白金の加熱に由りて作る海綿白金は其一例である。又タングステンの白熱細線も同様にして製作したのである。獨逸特許第194,468號の方法はタングステン酸アンモニヤを真空下に數時間約180度に加熱すれば、水を加へて粘性物質を作り得るやうになるからして、之より細線を絞出し、次で還元性氣流中に加熱して金屬織線に變るのである。今一つの方法は有機質のタングステン化合物から出發して、先づ細線を絞出し、叙上と同様の方法で金屬線に加工するのである。

瓦斯相よりの金屬體 熔結した鍊製金屬體も若干類似せるものは瓦斯相より出来る金屬であつて、それは陰極的粉撒でもあり、金屬の揮發でもあり、將又化學反應でもあり得る。或導電體を六鹽化タングステンの氣流中に於て、殊に還元性補助瓦斯中で電氣加熱法によりてタングステン製品を製作する事は夙に知られてゐる

る。初めて紹介せられた白熱電球用タングステン線は、炭素線をば六塩化タングステン蒸気を有する水素気流中に灼熱して製作したのである。然し常温の粉末状金属が白熱体の附近に存在し遊離するハロゲンと結合すれば、恐らくハロゲン化金属の蒸気のみでも充分である。斯くして他の方法では容易に純粹に製出し得ざるジルコン、チタンの如き各種の金属をも沃化物から製出し得る。斯法で得らるゝ金属體は加熱に對して變化を示すのであるが、粉末から熔結した物ほゞ明白ではないけれども、尙熔結と再結晶との現象があるので、該金属が單一結晶として一個の結晶に生長した場合でも猶此現象がある。

金属體を電解的に製出する方法も亦其原理に於ては鍊製法に屬するけれども、之は周知に屬する一大専門學であるからして茲には記載しない。

鍊 製 金 屬

昭和七年五月三十日印刷

昭和七年六月三日發行

著 者

濱 田 八 之 助

發 行 ・ 印 刷 者

倉 橋 藤 治 郎

東京市麹町區丸ノ内三ノ四社団法人工政會

發 行 所

工 政 會 出 版 部

東京市丸ノ内有樂館

電話丸ノ内3980番

振替東京27724番

定 價 六 十 錢



浮選用油及試藥

濱田八之助著 洋三六判 價一圓 送六錢

數百の油と試藥の色、性質、恒数、不純物、製法、主成分、品質、結果を列記

軸承金屬及其驗證法

濱田八之助著 布菊判 二五 一四錢

獨逸の夫に範をとり、英、米のものをも以て補ふ。機械業者必携の定本

銅地金分析方法解説

商工省編 B六判 〇三 二錢

日本標準規格による分析方法の解説である

軌條毀損之研究

鐵道省編 菊判特裝 一五圖

世界各國の軌條を一々物理學的、實驗學的に分解し、其壽命關係を究む

化學工業と金屬材料

山本洋一著 四六判 〇七 六錢

すべての金屬及合金の性質、腐蝕、用途等を極めて平易に詳述したもの

優良工業圖書目錄

工政會出版部 四六判 無代送呈

約八百種の圖書を分類配列したものである

東京市丸ノ内有樂館・振替東京二七七二四

工政會出版部

理化學研究所員 理學士 山本洋一著

化學工業と金屬材料

四六判上製 一三三頁

定價 七〇錢 送料 六錢

工政會消費經濟委員會編

消費經濟叢書

以下續刊

電氣の用ひ方

四六判上製 九一頁

定價 五〇錢 送料 四錢

ガスの用ひ方

四六判上製 七六頁

定價 四〇錢 送料 四錢

菓子のはなし

四六判上製 四一頁

定價 三〇錢 送料 四錢

實用冷藏冷凍法

四六判上製 五五頁

定價 三五錢 送料 四錢

理化學研究所員 理博 石川鐵彌著

政府各研究所試験所の報告類頒布

工政會出版部は其事業の一として下記の如き政府各試験研究機関の定期・不定期報告類を公刊し、廉價に頒布してゐます。詳細御問合せを乞ふ。

東京工業試験所報告

大阪工業試験所報告

陶磁器試験所報告

工業調査彙報 (商工省工務局編・隔月刊)

電氣試験所研究報告 調査報告

電氣試験所第一部彙報 (年四回)

航空研究所報告 彙報 (月刊)

日本標準規格 (目下五輯迄)

資源 (内閣資源局編輯・年四回)

資源局・鐵道省・東京市等の出版物も頒布

優良工業圖書目錄送呈

工政會出版部・東京市丸ノ内有樂館(振替東京二七七二四)



318-562



1200501374323

318
2

¥ 0.60

終