

窒化鋼の單極電位差に就て

佐藤 俊一

ELECTROCHEMICAL POTENTIALS OF NITRIFIED STEELS, *by Shun-ichi Satoh.*
 Synopsis. The writer measured the single potential differences between nitrified or non-nitrified special steels containing chromium, aluminium, titanium and zirconium and distilled water, sea water, saturated copper sulphate solution and normal ferrous sulphate solution. He found that special steels, when nitrified, become nobler about 0.6 volt in distilled water and about 0.2 volt in sea water, but become baser about 0.07 volt at first and finally about 0.03 volt in normal ferrous sulphate solution. In saturated copper sulphate solution nitrified special steel has a positive potential of 0.19 volt. In distilled water nitrified steels become black but never rusty to form red hydroxide of iron (passive state). In normal ferrous sulphate solution, nitrified steels, containing no elements that produce great hardness, (except 0.3% carbon steel) show at the beginning of their time voltage curves the positive potential of 0.1 volt and become slightly baser (without exception) about 0.04 volt instead of 0.03 volt. Considering the above facts, the special elements to be added to produce great hardness may prevent the outside brittle layer from being produced and small particles of iron may be produced in the outer layer of steels as the result of nitrification.

目 次

I 緒 論	(2). 海 水
II 實 験	(3). 硫酸銅ノ飽和溶液
(a) 電 極	(4). 一規定硫酸第一鐵液
(b) 0.1規定甘汞電極	III 總 括
(c) 溶 液	文 獻
(1). 蒸 溜 水	(補 記)

I 緒 論

近時窒化法なる新なる工業起り、内燃機關の唧子、廻轉軸等の工業材料に盛んに應用せらるゝこと
 1) なれり。著者はすでに一昨年窒化法の歴史的記述、並びに之に關する著者の實驗を鐵と鋼の紙上に
 報告した。窒化鋼の腐蝕は又重用なる問題にして、この方面の研究は甚だ少き爲に茲に實驗を行ひ報
 告せんとす。1927年 L. Guillet⁽²⁾は硫酸マグネシウムを含む食鹽水、苛性曹達液、鹽酸、硝酸、硫酸
 の水溶液、飽和水蒸氣に對し窒化鋼と滲炭鋼との腐蝕度を比較し、その結果食鹽水中にては窒化鋼は
 滲炭鋼より殆んど同程度、又はより輕き程度の腐蝕を受け、酸、アルカリ、水蒸氣に對しては窒化鋼の
 腐蝕程度はより大なる結果を得てゐる。1928年 O. Hengstenberg⁽³⁾は空氣と水に交互に浸すこと、及
 び空氣及水蒸氣の混合物に曝露することによりて窒化鋼はその銀灰色の外皮ある間は甚しく腐蝕に耐
 え、滲炭鋼は強く腐蝕されることを述べてゐる、又 V. O. Homersberg⁽¹²⁾も水及食鹽水には窒化鋼が
 腐蝕され難いと云つてゐる。1928年に G. Hägg⁽⁹⁾は窒化鋼の一性質を知らんとして薄鐵板を450°Cに
 て窒化し、その外皮のX線的研究を行つてゐる。其結果は強きγ線と弱きβ線を認めてゐる。又

(4)
1913年 F. Hanaman は鐵及鋼を 650°C 以上の溫度にてアンモニア瓦斯にて窒化したものにつき種々の液體に對する單極電位差を測定してゐる。然れども特殊鋼を 500°C 附近にて窒化し、絶大なる硬度を得る謂はゆる窒化鋼の單極電位差を測定した人は未だ無き爲に、著者は窒化鋼の種々の液體に對する單極電位差を測定した。これによりその腐蝕の問題を明にし、更に絶大なる硬さに對する他の化學的の性質を知らんとした。

II 實 驗

著者は電解鐵、鍊鐵、鋼、クロム鋼、アルミニウムクロム鋼、チタニウムクロム鋼、ジルコニウムクロム鋼を試料として用ひ、特殊鋼は電解鐵にフェロクロム及び各元素を加へタンマン爐にて融解して作つた。かくして得たる鋼塊を熱加工し、其後に酸素無き窒素瓦斯中で 930°C に 10 分間保ち、靜に冷すことに由り標準化した。然る後に 4 mm × 4 mm × 32 mm の角棒に作り、各面を磨いた、試料の半數を窒化作用を行ひ、他はそのまゝ保存した、試料の組成、硬度、窒化時間、窒化溫度は Table I に示した。

Table I. Chemical Analyses, Temperature and Duration of Nitriding and Hardness of Special Steels.

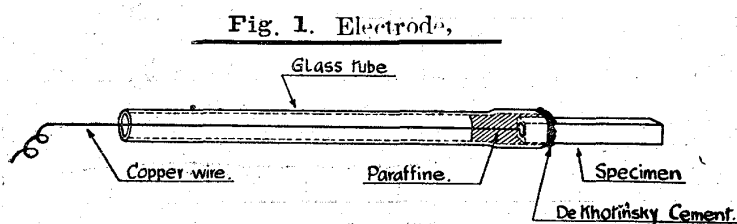
Sample No.	Kind of Steel	Chemical Analyses					Temp. of Nitriding	Duration of Nitriding	Brinell Hardness			Remark
		C%	Cr%	Al%	Ti%	Zr%			Before Nitriding	After Nitriding	Difference	
6	Wrought iron ⁽¹⁾	0.045	—	—	—	—	950°C	2.00 Hr	—	—	—	
7	Carbon Steel	0.3	—	—	—	—	510°C	95.67 Hr	146	203	54	
7'	"	"	—	—	—	—	"	30.00 "	—	—	—	
8	Copper	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	
9	Electrolytic iron	—	—	—	—	—	510°C	65.67 "	109	126	17	
20	Cr-Al-Steel	0.183	1.081	1.410	—	—	"	"	124	522	398	*
21	"	0.150	0.998	2.910	—	—	"	30.00 "	131	470	339	*
22	"	0.131	0.875	4.719	—	—	"	"	179	693	514	*
23	"	0.101	1.204	6.592	—	—	"	65.67 "	186	470	284	*
24	"	0.082	0.663	12.705	—	—	"	"	232	543	311	
34	"	0.030	1.092	0.208	—	—	"	95.67 "	114	415	301	
35	"	0.109	1.409	0.409	—	—	"	"	136	712	576	
53	Cr-Zr-Steel	0.136	0.926	—	—	0.068	"	65.67 "	136	441	305	
64	Cr-Ti-Steel	0.038	0.901	—	2.126	—	"	30.00 "	150	347	197	*
65	Cr-Al-Steel	0.248	1.710	0.556	—	—	"	65.67 "	—	712	—	
68	"	0.205	2.060	0.622	—	—	"	30.00 "	139	758	619	
69	"	0.217	2.015	1.012	—	—	"	95.67 "	156	591	435	
70	"	0.217	2.015	1.927	—	—	"	30.00 "	147	725	578	*
71	"	0.191	1.938	2.916	—	—	"	"	148	591	443	*
72	Cr-Ti-Steel	0.164	2.015	—	0.471	—	"	65.67 "	139	568	429	
73	"	0.199	1.985	—	1.088	—	"	95.67 "	137	654	517	
74	"	0.254	1.969	—	1.934	—	"	30.00 "	158	543	385	*
75	"	0.169	1.969	—	2.83	—	"	65.67 "	176	—	—	*
77	Cr-Steel	0.065	1.128	—	—	—	"	"	115	390	275	

(1) Si. 0.02% Mn trace. P. 0.047% S. 0.008% * Cracked.

窒化作用を行ふには液體アンモニアを蒸發せしめて得たるアンモニア瓦斯を苛性曹達、酸化カルシ

ウム、酸化バリウム、金属曹達を通し乾燥し、更に熔融金属曹達を通し完全に水分と酸素瓦斯を取去つた。窒化温度は 510°C. で、1 時間に 425 立の速度で上記のアンモニア瓦斯を通した。試料は硬硝子管に入れその管内には硬硝子にて作つた格子を置いて試料をその間に入れ互に接觸することを防ぎ其表面に完全に瓦斯が作用するやうにした。上記の硬硝子管は電気爐中に入れて 30—96 時間熱したその後試料を取出して、1 mm. の球を有する 30 kg. 荷のブリネル硬度計で硬度を測定した。

(a) 電極、上記の窒化せし試料と、然らざるものゝ一端に銅線を白錆づけして、その端を硝子管に挿入し管内にはパラフィンを満たし、且硝子管の端と試料の接する部は de Khoinsky Cement を以つて密着せしめて外部より溶液が硝子管内に入りこむことを防いだ (Fig. 1).



(b). 0.1 規定甘汞電極 0.1 規定甘汞電極は普通の製法に従つて (5) 作つた 材料としてはカールバウム製の甘汞、及び再結晶せしめた鹽化加里、數回真空蒸溜を行つた水銀を用ひた。

(c). 溶液

(1) 蒸溜水、300 cc. のピーカーに蒸溜水を入れて、其の中に測定せんとする電極を入れ、中間の液を用ひなかつた。電圧測定の際には、0.1 規定甘汞電極の端を靜に液中に入れて、測定し終れば、たゞちに甘汞電極を取去ることとした。かくして時間に對して、電壓の變化を測定して一定の値を得たる時に止めることとした。測定は勿論靜止せる液について行つた、測定の結果は Table II に示し更に Fig. 2-Fig. 6 に之を圖示した。(測定には leads and Anrothrup's potentiometer を用ひた)

Table II Potential Measurement of Various Steels, Nitrided or Not, in Distilled Water

Figure No.	Sample No.	Curve No.	Time (Hr.)																												Remark			
			Volt towards Decinormal Calomel Electrode																															
			0	1.00	2.00	3.00	4.00	5.00	5 ³⁵ / ₆₀	7 ²⁰ / ₆₀	10 ⁵⁵ / ₆₀	15.00	20.00	25.00	30.00	35.00	40.00	45.00	50.00	55.00	1.00	1.15	1.30	1.45	1.60	1.75	1.90	2.05	2.20	2.35		2.50		
2	35	1	0	0.2234	0.1750	0.18736	0.18497	0.18571	0.18342	0.1725	0.12301	0.2100	0.1836	0.1260	0.1221	0.1195	0.0848	0.0872	0.0765	0.0716	0.0625	0.0582	0.0628	0.0669	0.0495							Rusted		
		2	0	1.00	2.00	3.00	4.00	5.00	5 ³⁵ / ₆₀	7 ²⁰ / ₆₀	10 ⁵⁵ / ₆₀	15.00	20.00	25.00	30.00	35.00	40.00	45.00	50.00	55.00	1.00	1.15	1.30	1.45	1.60	1.75	1.90	2.05	2.20	2.35	2.50			
3	22	3	0	0.2841	0.3222	0.3448	0.3113	0.2707	0.2108	0.2009	0.1697	0.1445	0.1350	0.1316	0.1246	0.1200	0.1164	0.1150	0.1128	0.1456	0.1513	0.1847	0.1652	0.1850	0.1436	0.1424	0.2140	0.1871	0.2140	0.4545	0.4683	0.4661	Rusted (slightly)	
		4	0	1.00	2.00	3.00	4.00	5.00	5 ³⁵ / ₆₀	7 ²⁰ / ₆₀	10 ⁵⁵ / ₆₀	15.00	20.00	25.00	30.00	35.00	40.00	45.00	50.00	55.00	1.00	1.15	1.30	1.45	1.60	1.75	1.90	2.05	2.20	2.35	2.50			
4	73	5	0	0.3061	0.3700	0.3445	0.2662	0.3041	0.2622	0.2265	0.1650	0.1505	0.1353	0.1322	0.1304	0.1025	0.0493	0.0948	0.0875	0.0763	0.0496	0.0724	0.0624	0.0625	0.0573	0.0581	0.0559	0.0519	0.0523			Rusted		
		6	0	1.00	2.00	3.00	4.00	5.00	5 ³⁵ / ₆₀	7 ²⁰ / ₆₀	10 ⁵⁵ / ₆₀	15.00	20.00	25.00	30.00	35.00	40.00	45.00	50.00	55.00	1.00	1.15	1.30	1.45	1.60	1.75	1.90	2.05	2.20	2.35	2.50			
5	7	9	0	0.3644	0.3727	0.3777	0.3720	0.4184	0.4125	0.3813	0.3218	0.3047	0.2908	0.2845	0.3187	0.2655	0.2626	0.2615	0.2257	0.1946	0.1885	0.1636	0.1525	0.1356	0.1237	0.1196	0.1146	0.1043	0.1062	0.0988			Rusted	
		10	0	1.00	2.00	3.00	4.00	5.00	5 ³⁵ / ₆₀	7 ²⁰ / ₆₀	10 ⁵⁵ / ₆₀	15.00	20.00	25.00	30.00	35.00	40.00	45.00	50.00	55.00	1.00	1.15	1.30	1.45	1.60	1.75	1.90	2.05	2.20	2.35	2.50			
6	6	11	0	0.1743	0.1556	0.1784	0.17816	0.17883	0.17868	0.17852	0.17846	0.17844	0.17773	0.17746	0.17762	0.17784	0.17773	0.17714	0.17764	0.17784	0.17745	0.17769												Rusted
		12	0	1.00	2.00	3.00	4.00	5.00	5 ³⁵ / ₆₀	7 ²⁰ / ₆₀	10 ⁵⁵ / ₆₀	15.00	20.00	25.00	30.00	35.00	40.00	45.00	50.00	55.00	1.00	1.15	1.30	1.45	1.60	1.75	1.90	2.05	2.20	2.35	2.50			

Fig. 2. Potential Measurement of Cr-Al-Steel, Nitrided (Curve No. 1)
or Not (Curve No. 2), in Distilled Water

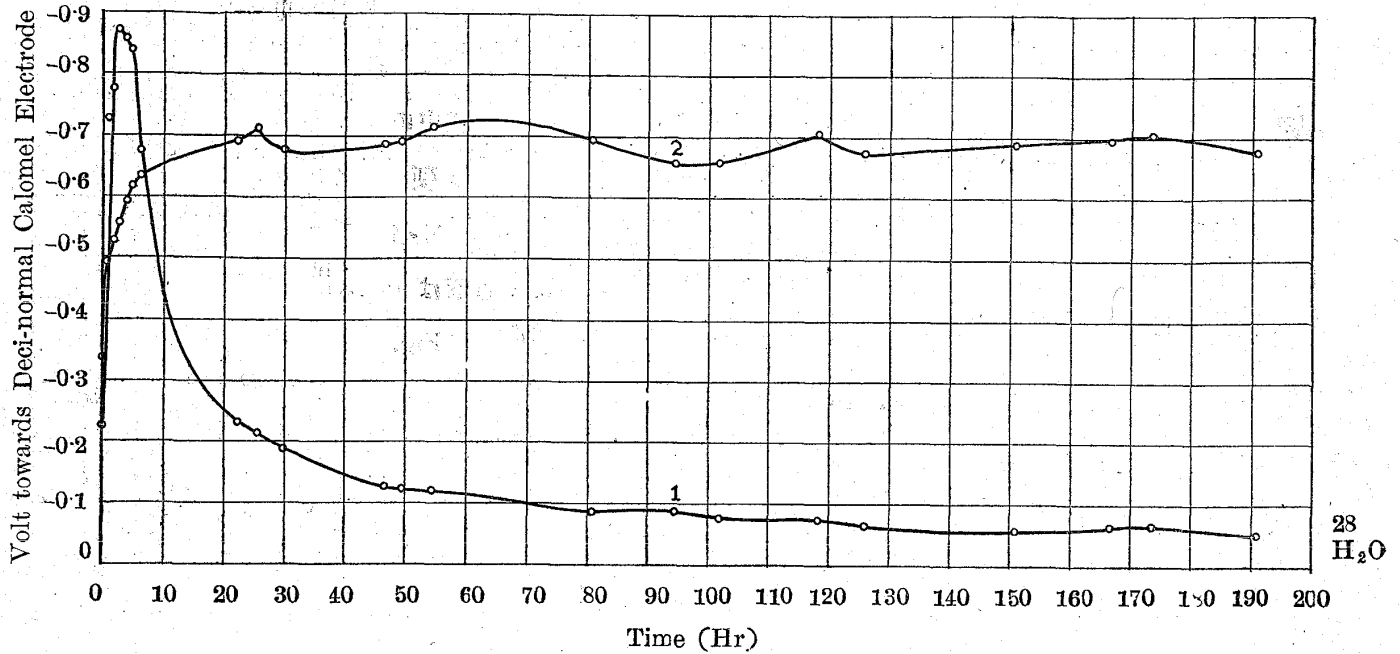


Fig. 3. Potential Measurement of Cr-Al-Steel, Nitrided (Curve No. 3)
or Not (Curve No. 4) in Distilled Water

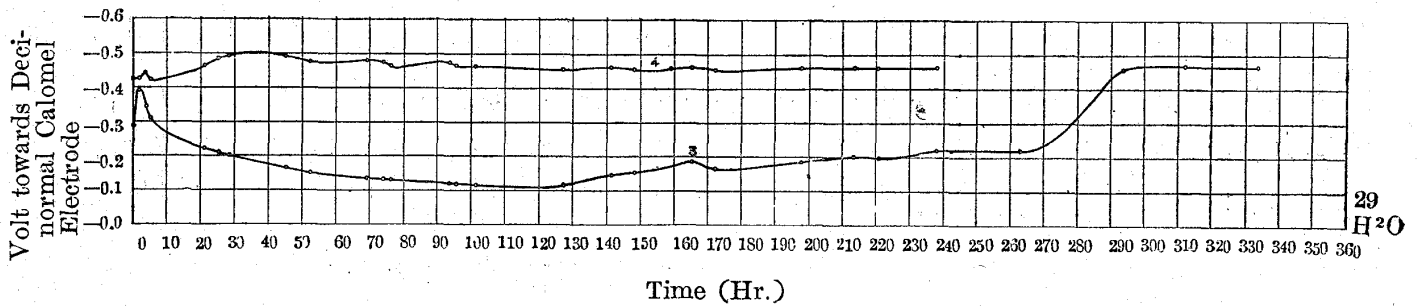


Fig. 4. Potential Measurement of Cr-Ti-Steel, Nitrided (Curve No. 5)
or Not (Curve No. 6) in Distilled Water

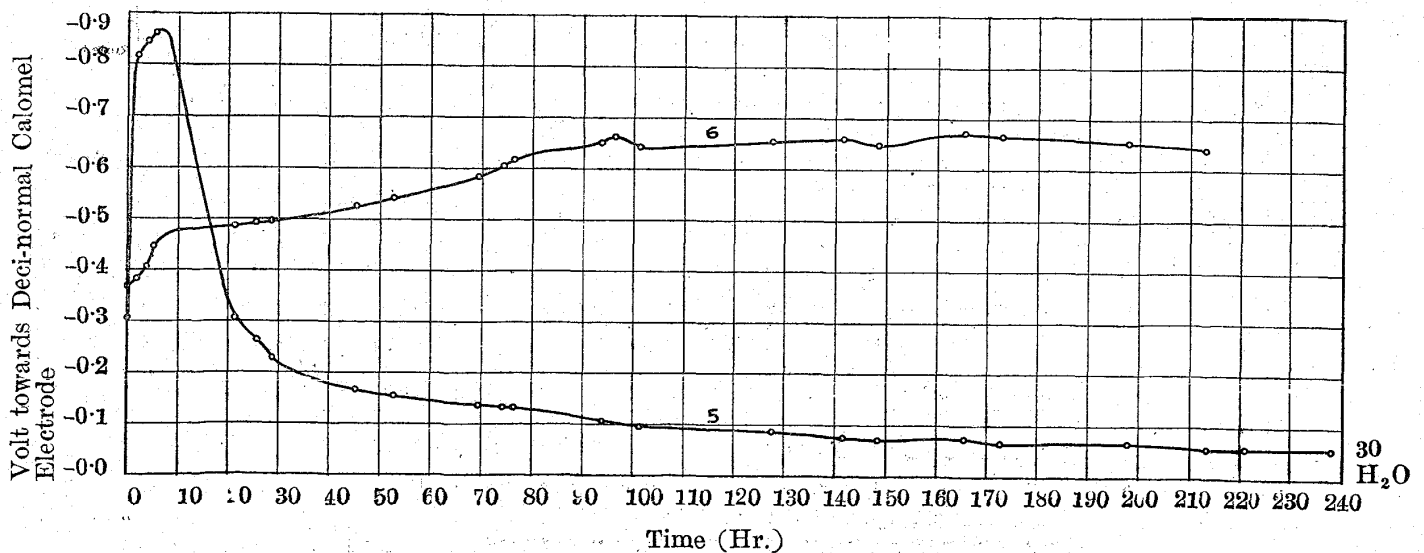


Fig. 5. Potential Measurement of 0.3% Carbon Steel, Nitrided (Curve No. 9) or Not (Curve No. 10), in Distilled Water

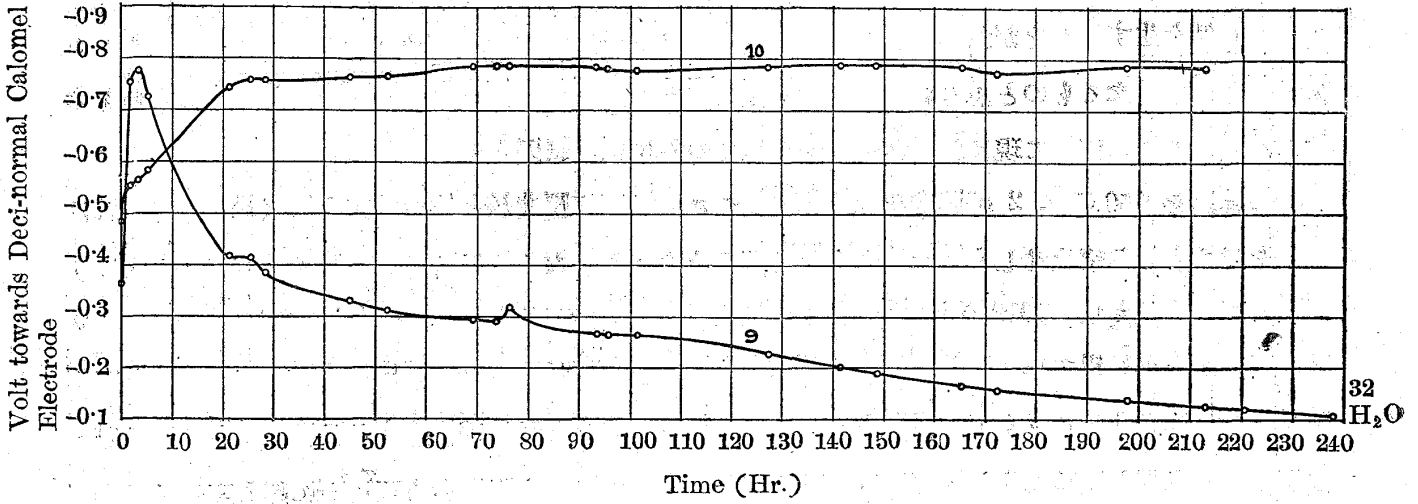
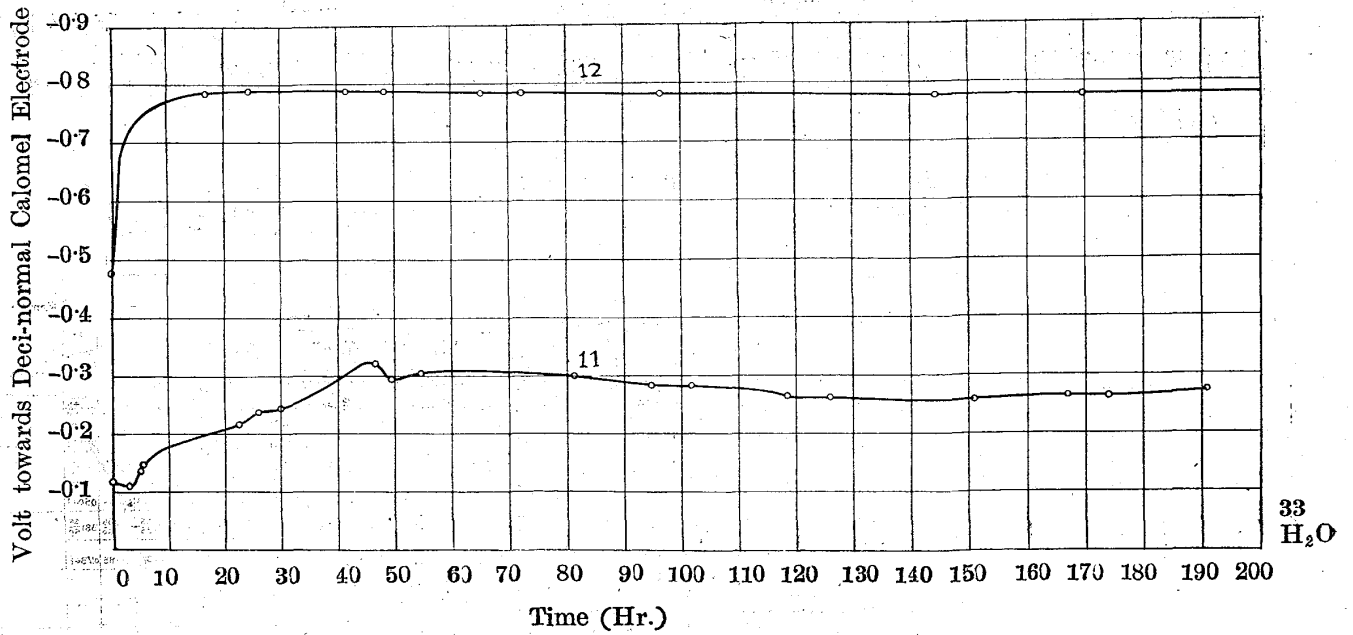


Fig. 6. Potential Measurement of Wrought Iron, Nitrided (Curve No. 11) or Not (Curve No. 12), in Distilled Water.



以上の結果より見るに、窒化鋼の單極電位差は窒化せざる鋼に對し、0.6 ボルト程高電位となり、従つて腐蝕され難き傾向を示す。即ち窒化することによりて謂はゆる passive state となる。而して時間電壓曲線は初めに極少を示す。水中に浸されたる窒化鋼はその外面がたゞ黑色となるのみにして、少しも赤錆を生ずることが無い。このことは O. Hengstenberg⁽³⁾ や V. O. Homersberg⁽¹³⁾ の水に對する腐蝕試験を確めたるものと思はれる。この高電位となることは、謂はゆる窒化鋼でも又單なる鋼を窒化した場合でも、同様に現はれる爲に、全く窒化のみに由る原因と考へらる。

次に鍊鐵を 950°C に 2 時間窒化したものにつき、時間電壓曲線を作つて見るに (Fig. 6)、これは極少を示さず、且窒化せしものには水中にて黑色となることなく、何時までも、その銀白色を失はず殆んど酸化されない、1919 年に Siegmon が鋼をアンモニア瓦斯にて 800°C. に處理して、甚しく腐蝕に耐へるものを得ている。又 1913 年に F. Hanaman が鋼を 650C. 以上にて窒化したものが酸素電極として作用することを云つている。この 2 人の述べている窒化鐵は丁度著者が上に示した鍊鐵を高温にて處理した時に生じた窒化物と同様のものでこれは全く謂はゆる窒化鋼に起る窒化層とは別物である。

L. T. Richardson⁽⁷⁾ が鐵中に含まれたる窒素が甚しく少量である範圍にては、窒素を多く含むものが少く含むものよりも腐蝕され易いと云ふことを述べているが、この腐蝕の原因は窒素に由るものか、又はこれに含まれたる一酸化炭素の多少によるものか興味あることと考へらる。

(2) 海水 海水としては、その組成に近き、2.72 % NaCl + 0.27 % MgSO₄ + 0.81 % MgCl₂ の水溶液を用ふることとした。測定法は蒸溜水の場合と全く同一で、たゞ水の蒸發に由る組成の變化を防ぐ爲に測定せざる間は、恒に蓋を用ひ蒸發を防いだ。測定の結果は Table III に示し、Fig. 7-Fig. 11 に圖示した。

Table III. Potential Measurement of Various Steels, Nitrided or Not, in Artificial Sea Water. Temperature 23°C—17.3°C

Figure No.	Sample No.	Curve No.	Time (Hr)																														Remark
			Volt towards Deci-normal Calomel Electrode.																														
7	23	1	0	1.00	2.10	3.00	4.00	5.10	21.20	23.30	28.20	44.20	52.30	77.20	95.10	101.00	117.20	122.10	124.50	141.30	148.20	165.20	172.20	189.20	196.20	214.00	263.20	287.00	311.20	357.20	381.20	Rusted	
			0.2057	0.2507	0.2774	0.3131	0.3212	0.3437	0.3523	0.3561	0.3608	0.3443	0.3844	0.4344	0.5546	0.5330	0.5230	0.5241	0.5527	0.5217	0.5174	0.5142	0.5249	0.5844	0.5727	0.5620	0.5642	0.5596	0.6036	0.6020	0.6025		
8	24	3	0	1.00	2.10	3.00	4.00	5.10	21.20	23.30	28.20	44.20	52.30	77.20	95.10	101.00	117.20	122.10	124.50	141.30	148.20	165.20	172.20	189.20	196.20	214.00	263.20	287.00	311.20	357.20	381.20		
			0.2751	0.3241	0.3334	0.3256	0.3279	0.3156	0.3640	0.3754	0.3818	0.4008	0.4092	0.3753	0.3381	0.3324	0.3214	0.3255	0.3279	0.5057	0.4779	0.5143	0.5099	0.5143	0.4742	0.4944	0.4837	0.5167	0.5178	0.5016	0.5009		
9	72	5	0	1.00	2.10	3.00	4.00	5.10	21.20	23.30	28.20	44.20	52.30	77.20	95.10	101.00	117.20	122.10	124.50	141.30	148.20	165.20	172.20	189.20	196.20	214.00	263.20	287.00	311.20	357.20	381.20		
			0.3101	0.4307	0.7835	0.7833	0.7811	0.7736	0.6694	0.3164	0.3642	0.3526	0.3355	0.3242	0.3536	0.4153	0.4620	0.4851	0.5505	0.5610													
10	64	7	0	1.00	2.10	3.00	4.00	5.10	21.20	23.30	28.20	44.20	52.30	77.20	95.10	101.00	117.20	122.10	124.50	141.30	148.20	165.20	172.20	189.20	196.20	214.00	263.20	287.00	311.20	357.20	381.20		
			0.4255	0.4649	0.5408	0.5735	0.6320	0.6525	0.7265	0.7310	0.7893	0.6757	0.6773	0.6727	0.6573	0.6681	0.6586	0.6573	0.6437	0.6529	0.6523	0.6480	0.6407	0.6424	0.6295	0.6438	0.6441	0.6456	0.6476	0.6518	0.6518		
11	65	11	0	1.00	2.10	3.00	4.00	5.10	21.20	23.30	28.20	44.20	52.30	77.20	95.10	101.00	117.20	122.10	124.50	141.30	148.20	165.20	172.20	189.20	196.20	214.00	263.20	287.00	311.20	357.20	381.20		
			0.3949	0.7284	0.4714	0.3630	0.3448	0.3214	0.3140	0.3059	0.2981	0.2884	0.2761	0.2642	0.2560	0.2452	0.2355	0.2364	0.2393	0.2449	0.2465												

Fig. 7. Potential Measurement of Cr-Al-Steel, Nitrided (Curve No. 1) or Not (Curve No. 2), in Artificial Sea Water.

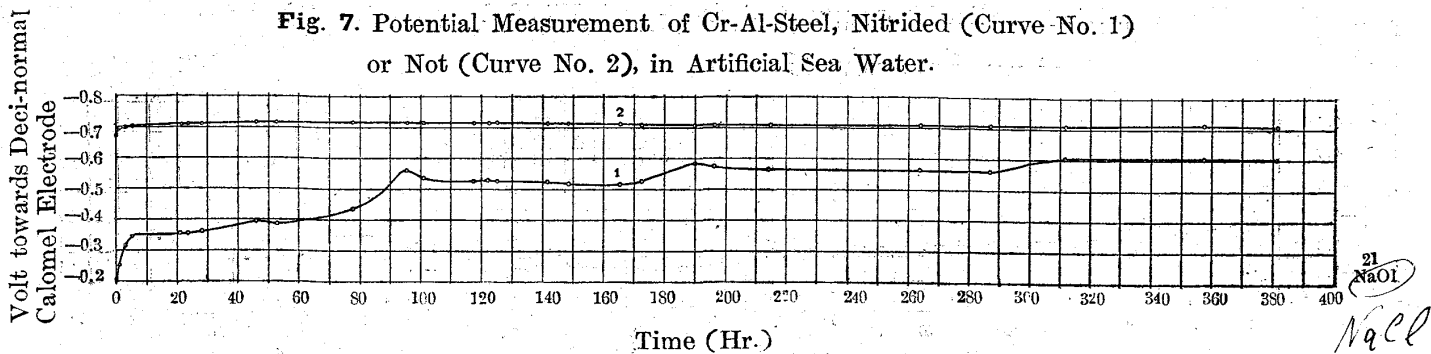


Fig. 8. Potential Measurement of Cr-Al-Steel, Nitrided (Curve No. 3) or Not (Curve No. 4), in Artificial Sea Water.

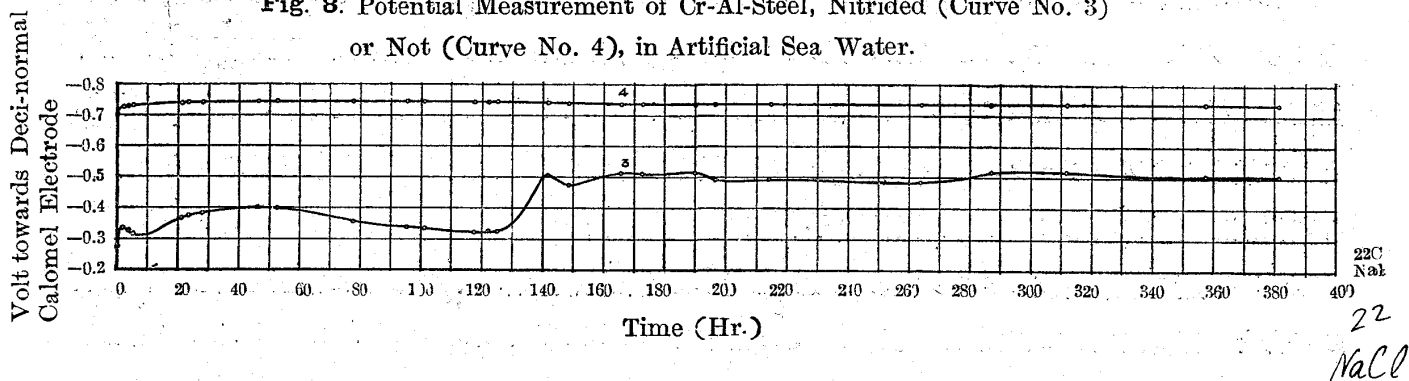


Fig. 9. Potential Measurement of Cr-Ti-Steel, Nitrided (Curve No. 5) or Not (Curve No. 6), in Artificial Sea Water.

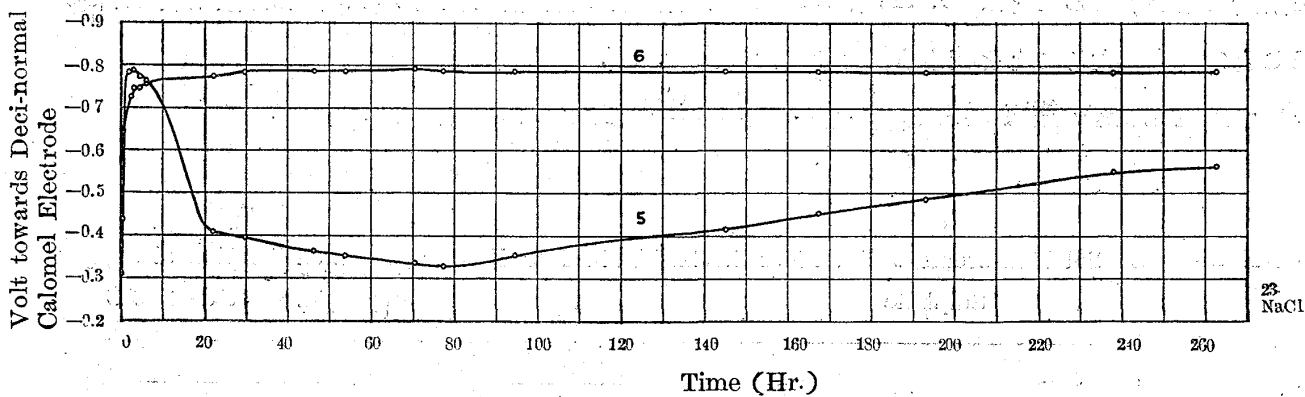


Fig. 10. Potential Measurement of Cr-Ti-Steel, Nitrided (Curve No. 7) or Not (Curve No. 8), in Artificial Sea Water.

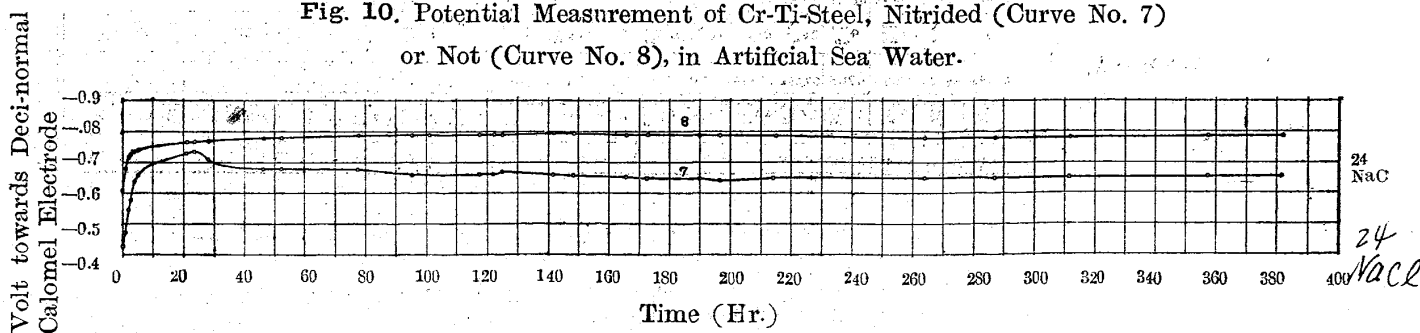
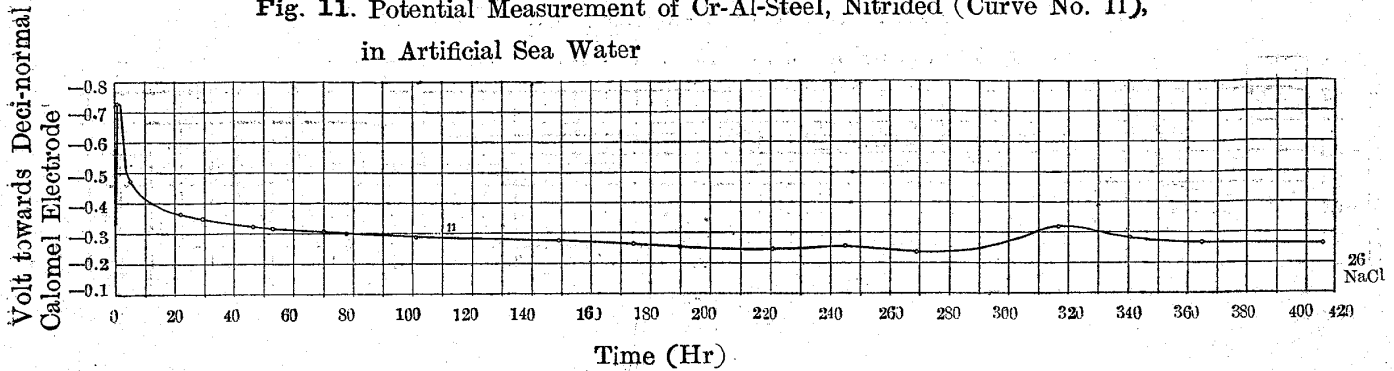


Fig. 11. Potential Measurement of Cr-Al-Steel, Nitrided (Curve No. 11), in Artificial Sea Water



これらの結果よりみるに、曲線は蒸留水の場合に見たるが如き極少を有するものもあり、然らざるものもありて、一般に窒化せざる鋼に對して0.2ボルト程高電位になり、腐蝕され難き傾向を示すが、蒸留水の場合よりも低電位にありて、腐蝕程度も大きく窒化せしものは赤錆を生ずる、而して窒化鋼として最もよきアルミニウムを少量含みたる鋼は最も高電位にあることを認めた。又チタニウムを含む窒化鋼は腐蝕に對して比較的抵抗強きやうに考へられた。

(3) 硫酸銅の飽和溶液 メルク製の硫酸銅を用ひて飽和溶液を作り、この中に電極を浸して、海水の場合と同様の測定法で電壓を測定した。その結果を Table IV に示し、Fig. 12—Fig. 14 に圖示した。

これらの結果より見るに、窒化鋼は溶液よりも凡そ0.19 ボルト⁹ 高電位^{せりし}によつて、従つて銅は其表面に附着しない。このことは O. Hengstenberg⁽³⁾ が窒化鋼の窒化層を區別するに飽和硫酸銅液を用ひたることの有意義なることを確めることを得た。(Fig. 13)

(4) 一規定硫酸第一鐵液 溶液は T. W. Richards の方法に由つて作つた、

Table IV. Potential Measurement of Various Steels, Nitrided or Not, in Saturated Solution of Copper Sulphate Temperature 20.0°C—17.3°C

Figure No.	Sample No.	Curve No.	Time (Hr.)																			
			Volt towards Deci-normal Calomel Electrode.																			
12	8	1	0	35/60	18 30/60	24 50/60	42 00	44 15/60	73 10/60	121 10/60	146 00	162 05/60	192 55/60	216 55/60	240 50/60	288 55/60	312 50/60	336 50/60	378 10/60			
			0.0142	0.0154	0.0175	0.0171	0.0182	0.0181	0.0184	0.0185	0.0181	0.0182	0.0183	0.0182	0.0180	0.0183	0.0188	0.0190	0.0184			
13	68	Nitrided	0	35/60	2 40/60	14 45/60	26 15/60	44 00	50 35/60	67 30/60	75 00	98 45/60	146 45/60	171 35/60	187 40/60	218 30/60	242 30/60	266 25/60	314 25/60	333 20/60	362 25/60	403 45/60
			0.0188	0.0221	0.1053	0.2115	0.2054	0.1944	0.1950	0.1875	0.1819	0.1684	0.1685	0.1708	0.1732	0.1760	0.1809	0.1852	0.1894	0.1910	0.1916	0.1939
14	6	3	05/60	40/60	2 40/60	14 45/60	26 15/60	44 05/60	50 35/60	67 30/60	75 00	98 45/60	146 45/60	171 35/60	187 40/60	218 30/60	242 30/60	266 25/60	314 25/60	333 20/60	362 25/60	403 45/60
			0.0449	0.0424	0.0477	0.0382	0.0387	0.0367	0.0367	0.0358	0.0358	0.0354	0.0344	0.0340	0.0332	0.0335	0.0333	0.0325	0.0324	0.0323	0.0321	0.0309

Fig. 12. Potential Measurement of Copper (Curve No. 1) in Saturated Solution of Copper Sulphate.

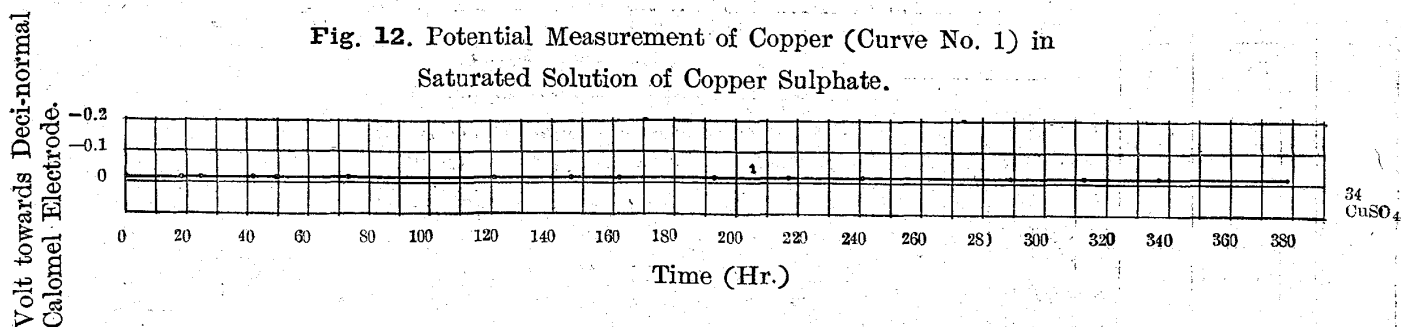


Fig. 13. Potential Measurement of Cr-Al-Steel, Nitrided (Curve No. 2) in Saturated Solution of Copper Sulphate.

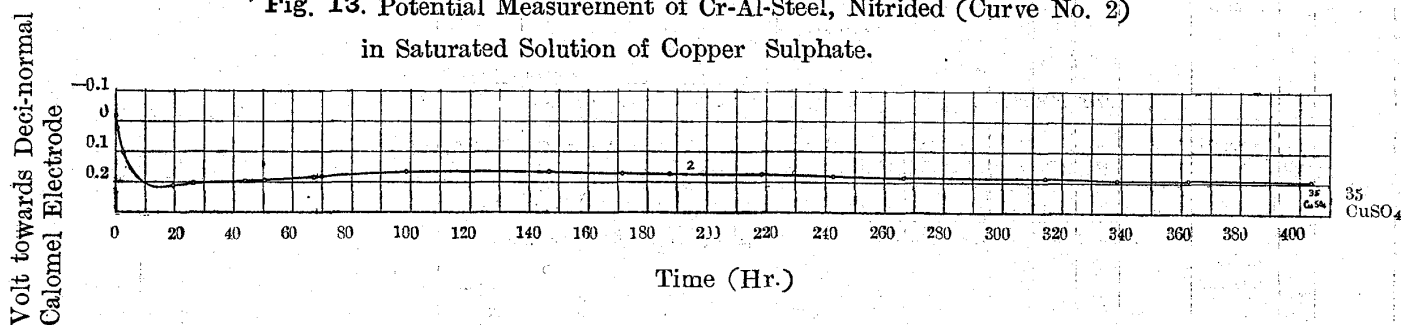
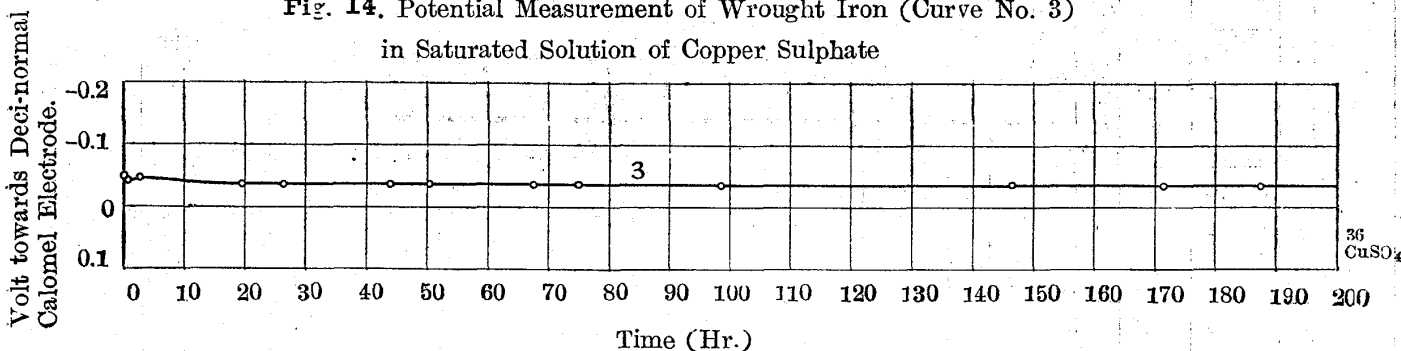


Fig. 14. Potential Measurement of Wrought Iron (Curve No. 3) in Saturated Solution of Copper Sulphate



蒸溜水を真空中にて沸騰せしめて、水素瓦斯を入れて冷しそれにメルク製の硫酸第一鐵の一定量を溶かし、その2立に對して一規定硫酸を0.75 c.c 加へ、3價の鐵イオンを取り、更に電解鐵の數片を入れて、100 日程、水素瓦斯中に保存して硫酸を中和した。容器は黒紙にて覆ひ光線に由る溶液の酸化を防いだ。電壓測定は黒紙にて覆ひたる密閉せる硝子容器に電極を入れ、先づ水素瓦斯にて中の空氣を置換して後に、上記の一規定硫酸鐵液を入れた。0.1 規定甘汞電極と溶液の間にはコックを置き、電壓測定の時のみそのコックを開き、然らざる時は閉ることとした、測定の結果は Table V に示し更に Fig. 15—Fig. 28 に圖示した。

これらの結果より見るに、窒化鋼は皆窒化されざる前よりも低電位にあつて、その時間電壓曲線を見るに、その初めに少なる極少を示し、次第に電壓が増加する。今窒化鋼が初に示す最低電壓、150 時間後の電壓、及び窒化せざる鋼の最後に達する一定の電壓を、一規定甘汞電極の電壓が -0.56 ボルトとして、水素電極に對する値に次の式を用ひて換算した。 $E_A = E_C + 0.337$

Fig. 15. Potential Measurement of Cr-Al-Steel, Nitrided (Curve No. 1) or Not (Curve No. 2), in Normal Solution of Ferrous Sulphate.

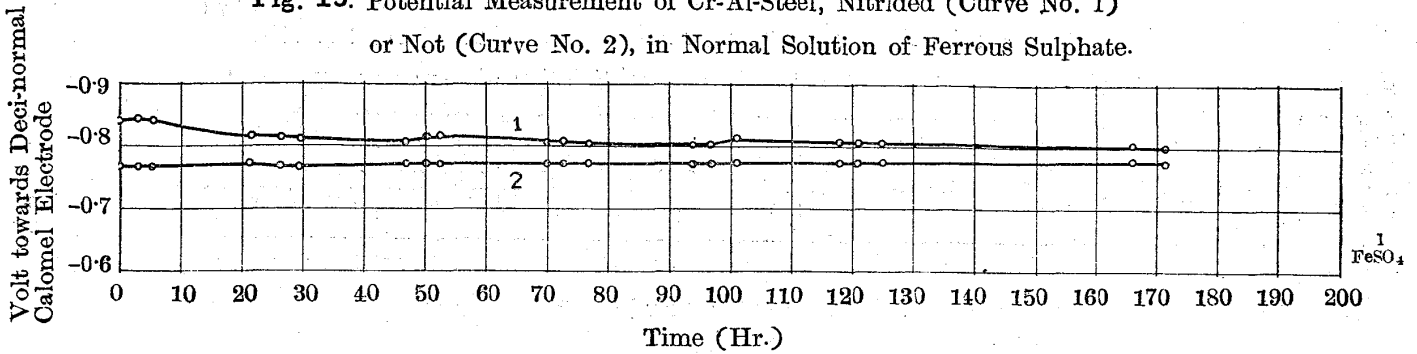


Fig. 15. Potential Measurement of Cr-Al-Steel, Nitrided (Curve No. 3) or Not (Curve No. 4) in Normal Solution of Ferrous Sulphate

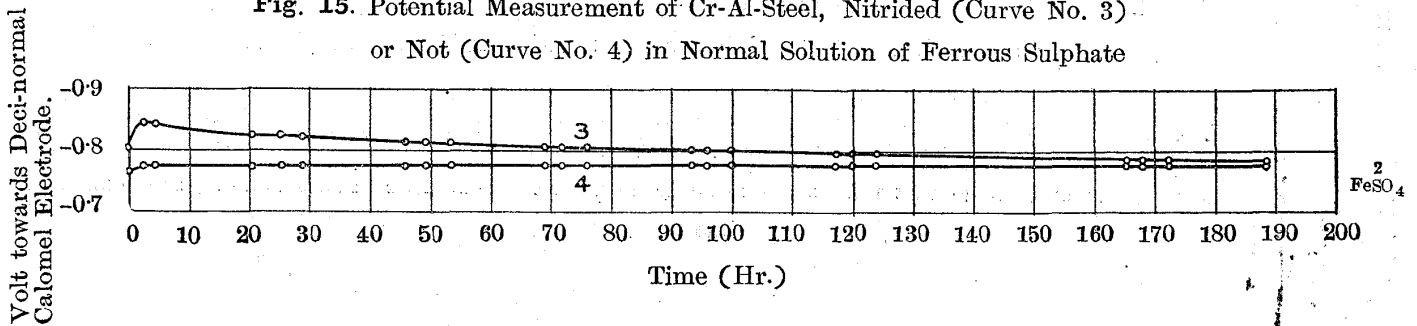


Fig. 17. Potential Measurement of Cr-Al-Steel, Nitrided (Curve No. 5) or Not (Curve No. 6) in Normal Solution of Ferrous Sulphate.

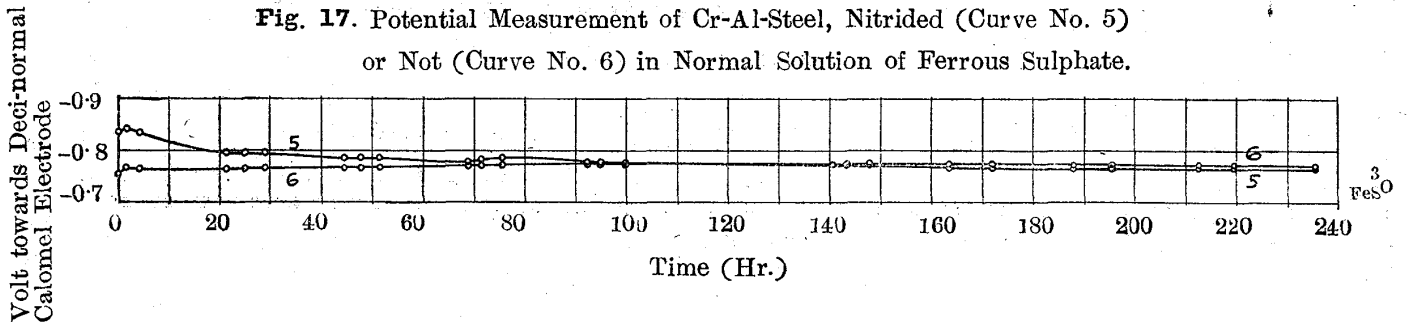


Fig. 18. Potential Measurement of Cr-Al-Steel, Nitrided (Curve No. 7) or Not (Curve No. 8), in Normal Solution of Ferrous Sulphate.

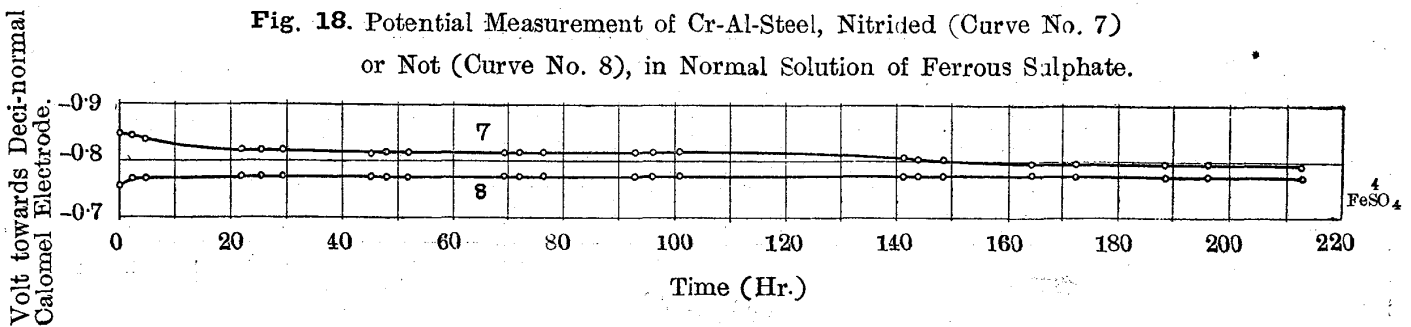


Fig. 19. Potential Measurement of Cr-Al-Steel, Nitrided (Curve No. 9) or Not (Curve No. 10), in Normal Solution of Ferrous Sulphate.

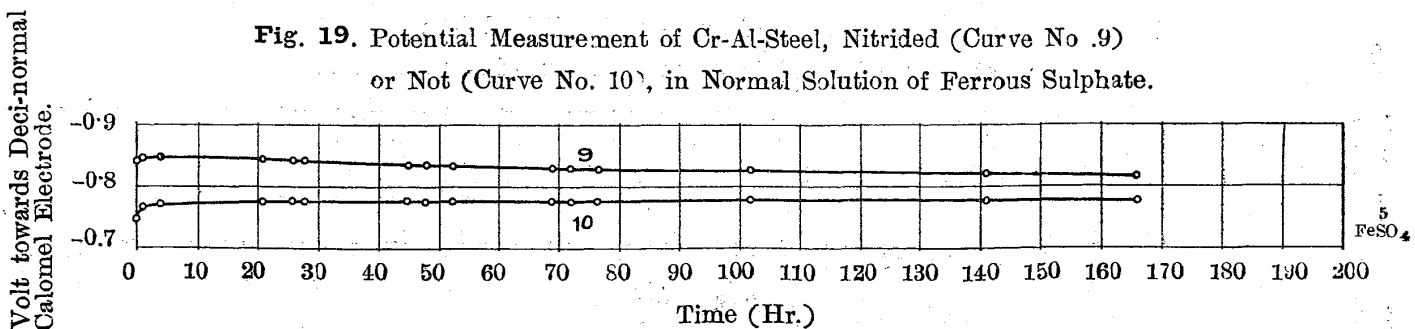


Fig. 20. Potential Measurement of Cr-Al-Steel, Nitrided (Curve No. 11) or Not (Curve No. 12), in Normal Solution of Ferrous Sulphate.

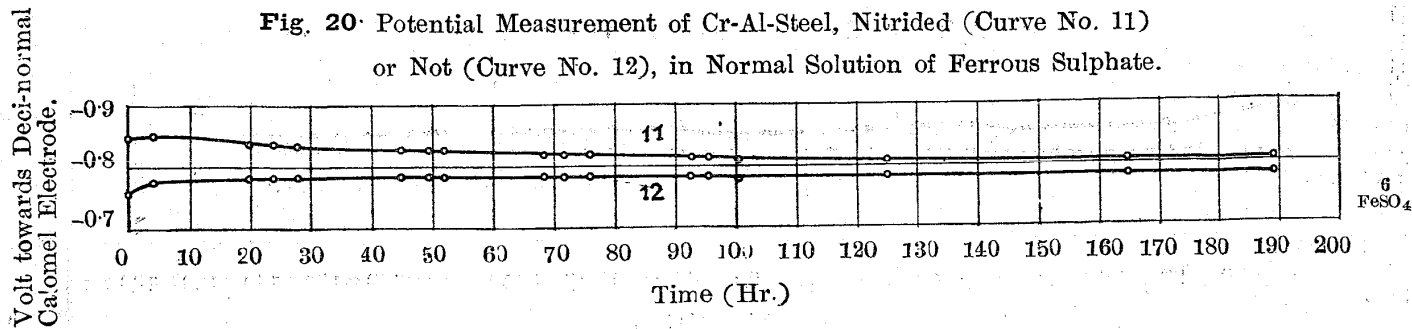


Fig. 21. Potential Measurement of Cr-Al-Steel, Nitrided (Curve No. 13) or Not (Curve No. 14.) in Normal Solution of Ferrous Sulphate.

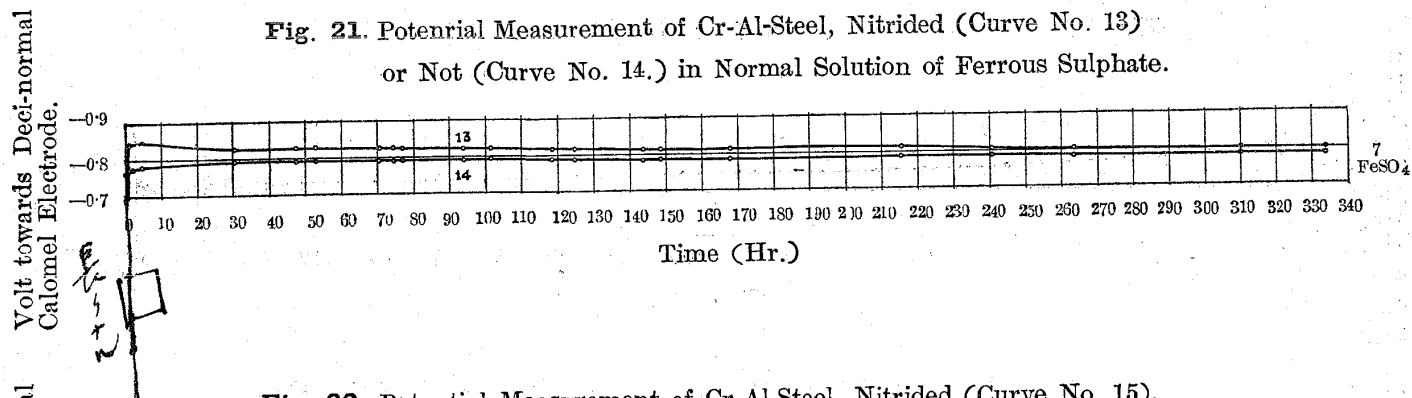


Fig. 22. Potential Measurement of Cr-Al-Steel, Nitrided (Curve No. 15), in Normal Solution of Ferrous Sulphate.

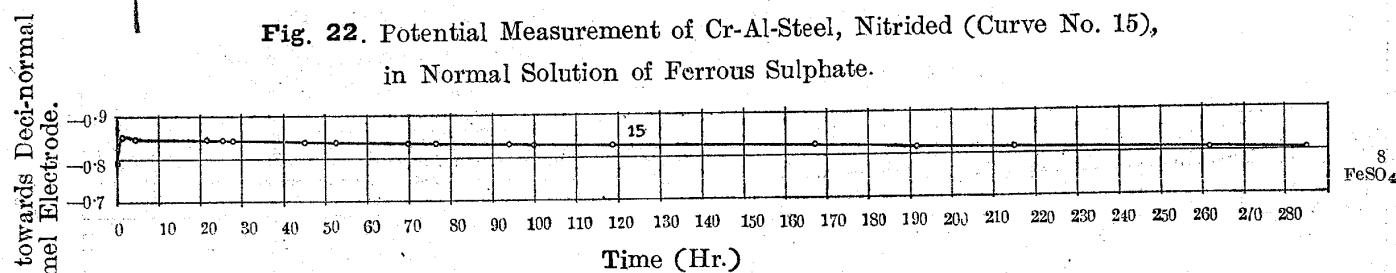


Fig. 23. Potential Measurement of Cr-Ti-Steel, Nitrided (Curve No. 17) or Not (Curve No. 16), in Normal Solution of Ferrous Sulphate.

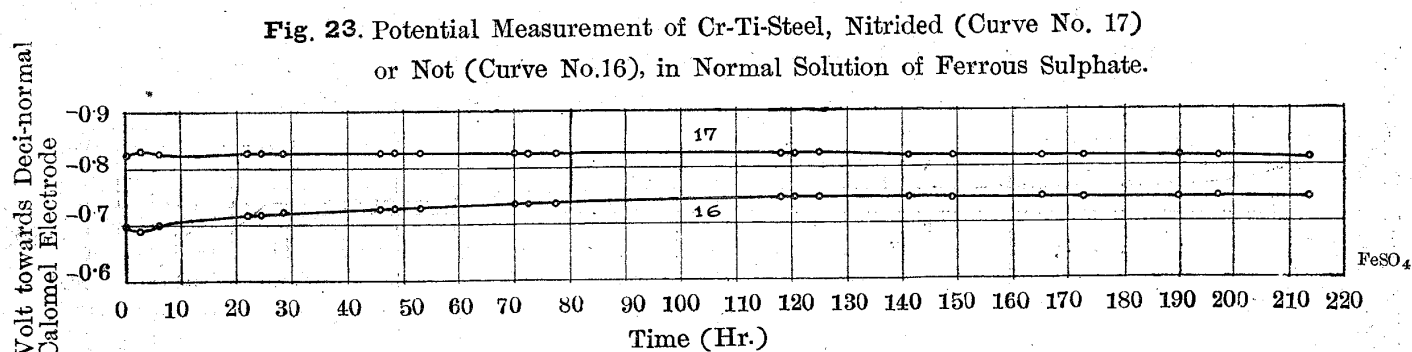


Fig. 24. Potential Measurement of Cr-Ti-Steel, Nitrided (Curve No. 19) or Not (Curve No. 18) in Normal Solution of Ferrous Sulphate

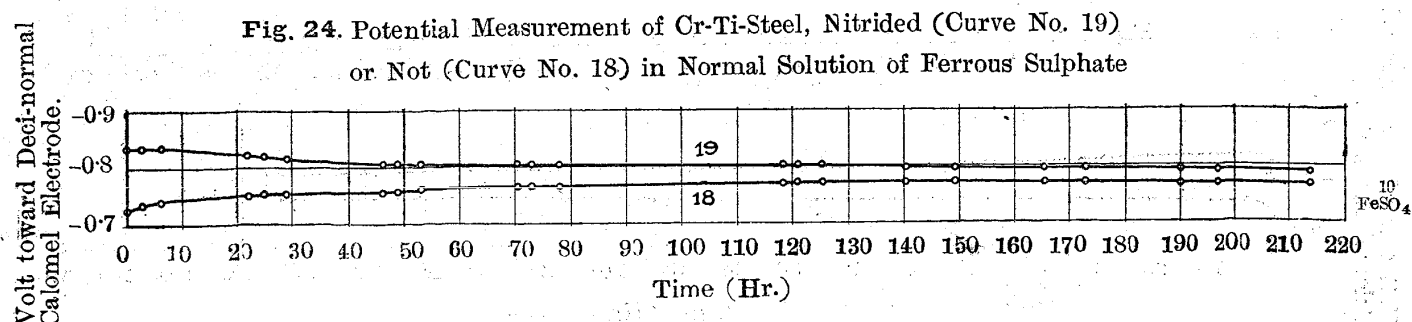


Fig. 25. Potential Measurement of Cr-Zr-Steel, Nitrided (Curve No. 21) or Not (Curve No. 20), in Normal Solution of Ferrous Sulphate.

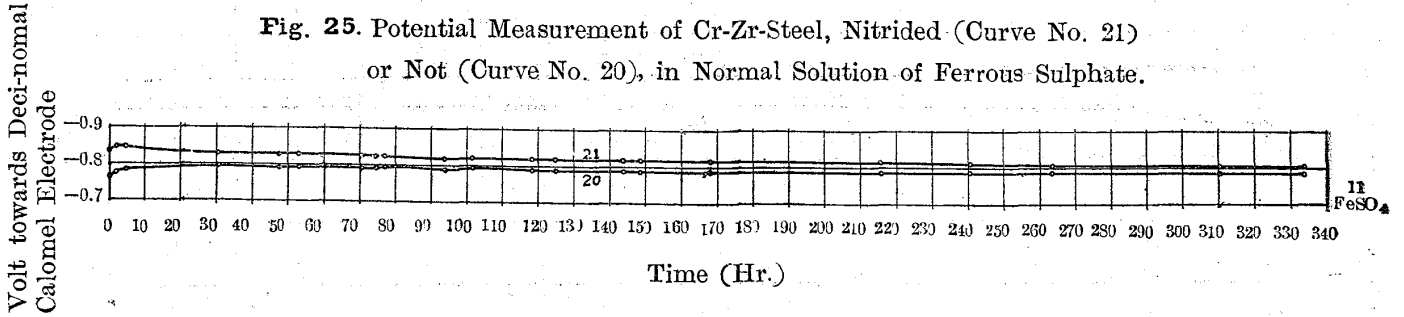


Fig. 26. Potential Measurement of Cr-Steel, Nitrided (Curve No. 23) or Not (Curve No. 22), in Normal Solution of Ferrous Sulphate.

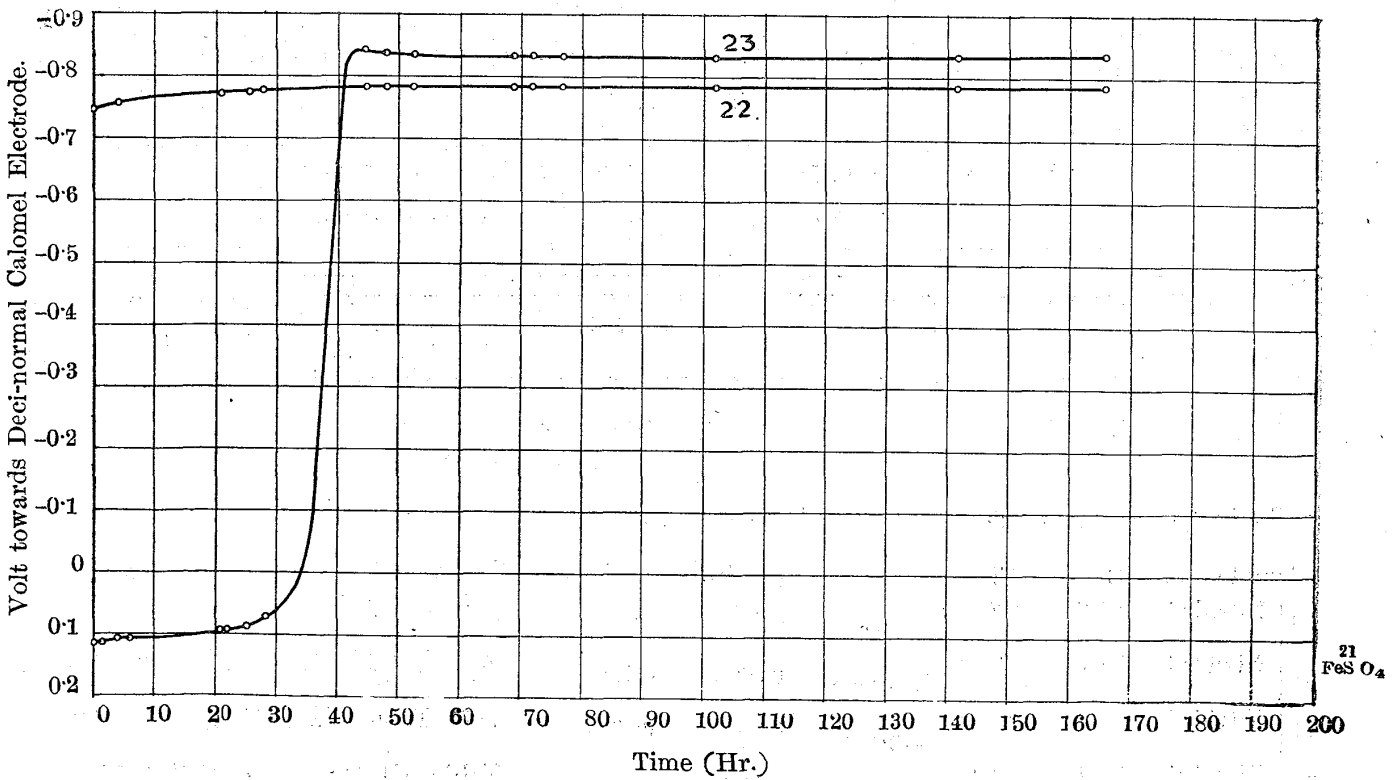


Fig. 27. Potential Measurement of Electrolytic Iron, Nitrided (Curve No.25) or Not (Curve No. 24), in Normal Solution of Ferrous Sulphate.

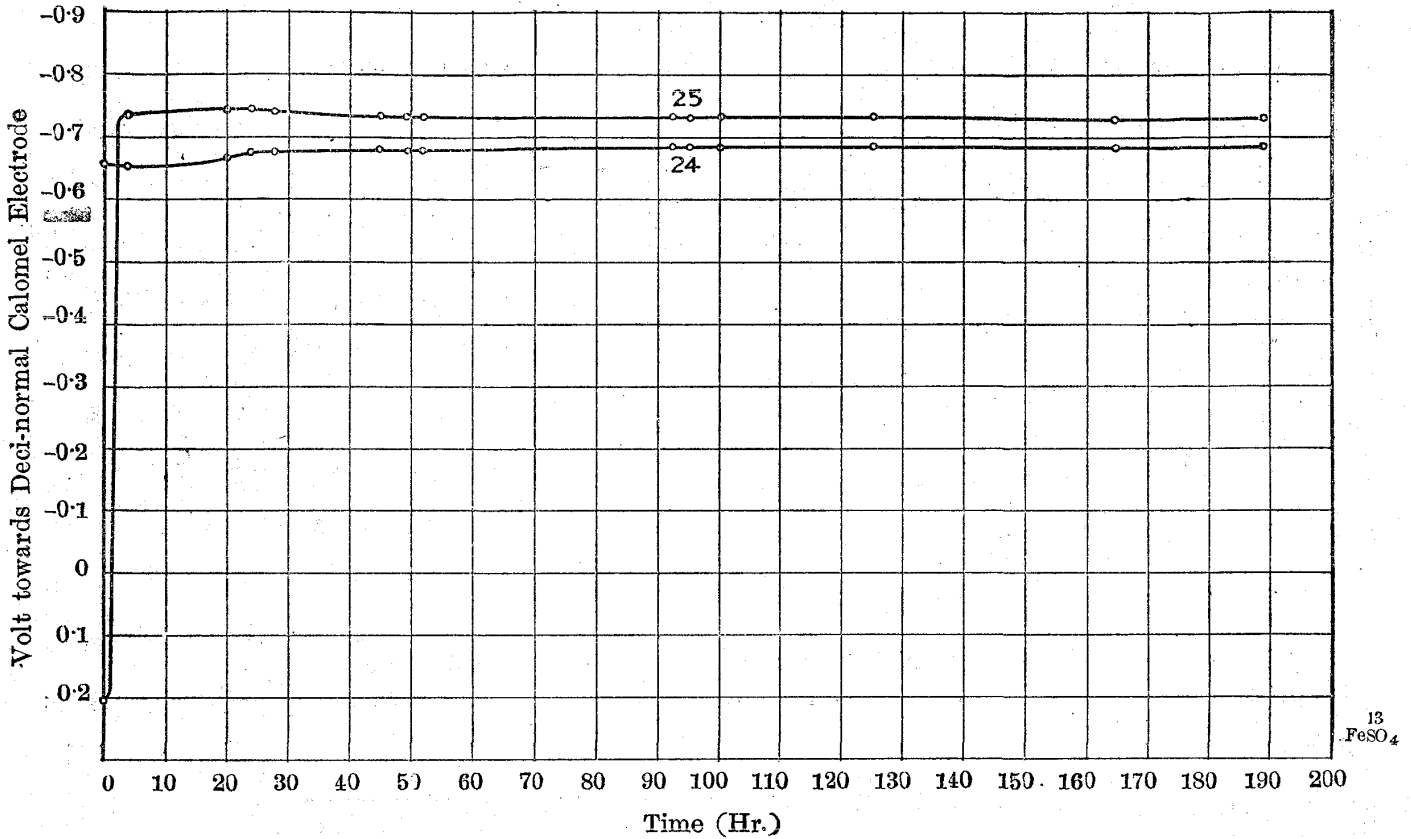


Fig. 28. Potention Measurement of 0.3% Carbon Steel, Nitrided (Curve No. 26'), in Normal Solution of Ferrous Sulphate.

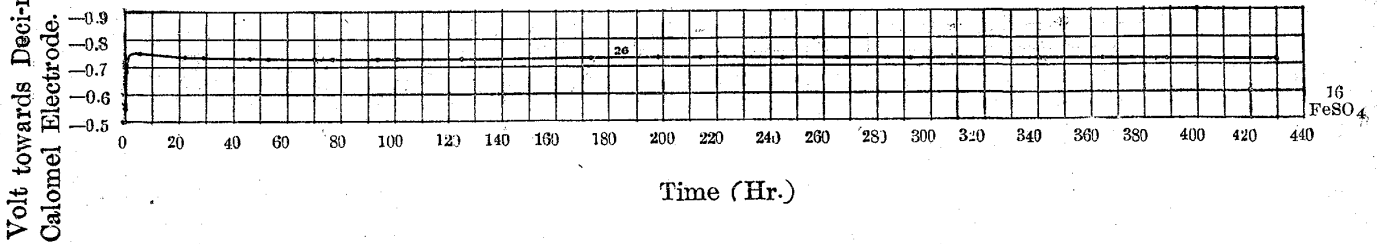


Table VI. Eh Value of Various Steels, Nitrided or Not.

Sample No.	Eh ₁	Eh ₂	Eh ₃	Eh ₁ -Eh ₃	Eh ₂ -Eh ₃
20 { Nitrided	-0.5068	-0.4654	-0.4363	0.0700	0.0286
21 { Nitrided	-0.5066	-0.4470	-0.4383	0.0683	0.0087
71 { Nitrided	-0.5039	-0.4329	-0.4337	0.0702	0.0008
70 { Nitrided	-0.5073	-0.4630	-0.4338	0.0735	0.0292
69 { Nitrided	-0.5120	-0.4826	-0.4388	0.0732	0.0438
68 { Nitrided	-0.5131	-0.4673	-0.4429	0.0702	0.0244
34 { Nitrided	-0.5110	-0.4763	-0.4472	0.0638	0.0291

その結果と T. W. Richards⁽⁶⁾ が色々の状態の鐵に就て得たる Eh の値とを Table VI に示した、而して Table VI にて、Eh₁ は時間電壓曲線で窒化鋼の示す極少電壓、Eh₂ は 150 時間後の窒化鋼の示す電壓、Eh₃ は各種の窒化せざる鋼の示す一

Sample No.	Eh ₁	Eh ₂	Eh ₃	Eh ₁ -Eh ₃	Eh ₂ -Eh ₃	
65 Nitrided	-0.5145	-0.4838	—	—	—	定電圧である、Eh ₁ -Eh ₃ 及 Eh ₂ -Eh ₃ の値を作りて見る時は、窒化の爲に各種の鋼は 0.07 ボルトだけ最初に低電位となり、150 時間経過すれば、0.03 ボルトだけ低電位となることを知つた。この 0.07 ボルトの差は何如なる種類の特殊鋼を窒化したものでも、殆んど一定の値で顯れて来る、而してこの値は丁度水素を原子状にて含みたる鐵と然らざる鐵との間に起る電位差(0.15 ボルト)の半分に相當している。而して、又
75 { Nitrided	-0.4937	-0.4821	-0.4070	0.0867	0.0751	1(6)
74 { Nitrided	-0.5000	-0.4603	-0.4322	0.0678	0.0281	
53 { Nitrided	-0.5105	-0.4775	-0.4477	0.0628	0.0298	
77 { Nitrided	-0.5039	-0.4939	-0.4467	0.0572	0.0472	
9 { Nitrided	-0.5082	-0.4923	-0.4457	0.0625	0.0466	
7' Nitrided	-0.5158	-0.4923	—	—	—	
Purest iron melted in vacuo			-0.423			
Technical pure iron.			-0.427			
Purest spongy iron containing hydrogen, reduced at high temperature.			-0.442~0.456			
The same, reduced at lower temperature.			-0.458~0.462			
Iron holding occluded hydrogen by quenching in water and by electrolysis.			-0.602~0.562			

0.03 ボルトの差は丁度低温度にて水素にて還元された海綿状の鐵 (poröses Eisen) と熔融して得た鐵 (Kompaktes Eisen) との間に起る電位差に相當している、これらのことよりして、窒化によりて鐵の甚しく少なる粒子が窒化層中に生じたやうに考へらる。

異状の硬度を窒化鋼に引起すに必要な元素を硬度を高めるに必要なだけ含んでいる窒化鋼は、その時間電圧曲線を見るに、初めから上記の低電圧を示した。然るに、これらの元素を含まぬもの、又は高き硬度を引起すには不十分に含まれたもの、例へば電解鐵 (Fig. 27)、クローム鋼 (Fig. 21) 低アルミニウムクローム鋼 (Fig. 21) は時間電圧曲線の最初に、+0.1 ボルトなる正の電位差を示した。但し 0.3% 炭素鋼のみは例外にして、初めより低電圧を示した。又窒化鋼の硬度上昇甚だ少き電解鐵、炭素鋼、クローム鋼は上記の電位差 0.03 ボルトに相當する電位差が、0.04 ボルトなる値を示すことを知つた。上記の +0.1 ボルトなる正の電位差は窒素を多く含みたる窒化物 (大部分 Fe₂N) の示す電位差と考へられる。ことは 1913 年に F. Hanaman⁽⁴⁾ が鐵を 650°C にてアンモニア瓦斯に處理して、一規定硫酸第一鐵液中にて、その電位差を測定し、+0.178 ボルト (酸素電極) なる値を得ている所の窒化鐵と同様なものと考へられる。F. Hanaman⁽⁴⁾ は更に上記の窒素含量多き外部層を取去りたる窒化鐵と、600°C に短時間窒化したる鐵につき、硫酸第一鐵に對する電位差を測定して、丁度著者の得たやうな低電圧を得ている。以上のことから考ふるに、窒化鋼に異状なる硬度を引起す爲に加へる元素は又一方に於て上記の外側に生ずる窒素含量多き脆き窒化物の生成をさまたげる作用あるものの如く考へらる。

III 總 括

著者はクロミウム、アルニウム、チタニウム、ジルコニウムを含む特殊鋼の窒化せしものと然らざ

るものの單極電位差を蒸溜水、海水、飽和硫酸銅液、一規定硫酸第一鐵液に對して測定した。その結果、蒸溜水中にては窒化した爲めに電位差に凡そ 0.6 ボルトの上昇起り、且水中にては窒化鋼は黑色となり、赤錆を生ずることなきことを知つた。食鹽水中にては、凡そ 0.2 ボルトの上昇を見た。飽和硫酸銅液にては窒化鋼は溶液よりも凡そ 0.19 ボルト^{も下し}高く、銅の附着は起らなかつた。一規定硫酸第一鐵液にては、窒化鋼は窒化せざるものに對し、初めは凡そ 0.07 ボルト低電位にあり、後には凡そ 0.03 ボルト低電位となる。このことから窒化の爲に鐵が甚しく細かな粒子となつたと考へられる。又窒化鋼に大なる硬度を興へる元素を含んだものは初めから低電位を示すが、かゝる元素を含まぬものは、0.3%炭素鋼をのぞいては、初めに+0.1 ボルトなる正電位差を示した。而して最後の電位差は、0.3%炭素鋼も又 0.04 ボルトを示した。(0.03 ボルトに相當するもの)このことから、硬度上昇の爲に加ふべき元素は、窒素含量多き脆き外皮の生成をさまたげるやうに考へらる。

文 獻

- (1) 佐藤俊一: 特殊鋼に對する窒素の影響及窒素に由る表面硬化法、鐵と鋼、14年、8號、(8月、1928)、p. 683.
- (2) L. Guillet: Sur la nitruration des aciers. Compt. rend., Tome 184, (mai, 1927.), p. 1296.
- (3) O. Heugstenberg: Untersuchungen über die chemische Angreifbarkeit nach dem Nitrierhärtungsverfahren behandelter Sonderstähle. Krupp. Monatshefte, 9. Jahrg., (Juni-Juli 1928,) S. 93.
- (4) F. Hanaman: Ueber Rostversuche mit nitriertem Eisen. Dissertation Berlin, 1913.
- (5) A. Findlay: Practical Physical Chemistry, (1919), p. 228. ⁷ (in)
- (6) T. W. Richards und G. E. Behr, Jr: Die elektromotorische Kraft von Eisen unter verschiedenen Bedingungen und der Einfluss von okkludiertem Wasserstoff. Zeitschr. f. Phy. Chem., Bd. 58, Heft 3, (März 1907), S. 301.
- (7) L. T. Richardson: Influence de l'arrote et des inclusions sur la corrosion du fer. Revue de Mét., Extraits, 18 année, No. 8, (août 1921), p. 413.
- (8) Siegmon: Die Ursachen der Zerstörungen an Wasserrohrkesseln im Turbinenbetrieb und die zu ergreifenden Gegenmassnahmen. Zeitsch. d. V. D. E., Bd. 63, Nr. 22, (Mai 1919), S. 507.
- (9) G. Hägg: X-ray Studies on the nitrides of Iron. Nature, Vol. 121, No. 3056, (May 1928), p. 827. Nature, Vol. 122, No. 3070, (Sept. 1928), p. 314.
- (10) A. Viger: La Mer (Encyclopédie Par L'image), p. 29.
- (11) a. Fry: Stickstoff im Eisen, Stahl und Sonderstahl. Ein neues Oberflächenhärtungsverfahren. Stahl u. Eisen, 43 Jahrg., Nr. 40, (Okt. 1923), S. 1271.
- (12) V. O. Homersberg and J. P. Walsted: Study of the nitriding Process. Trans. Am. Soc. for Steel Treating, Vol. XVI, No. 5, (Oct. 1929) p. 98. Nitriding Symposium.

(終り)

(補記)

(低温度にて窒化せし鐵及び鋼の水中に於ける防錆作用に就て)

既に本文に記載せし如く窒化鋼は水中にて謂はゆる passive state となり、全く赤錆を生ずることなし、Siegmö (8) は 800°C にてアンモニヤ瓦斯にて鐵を處理し、防錆作用あることを記載している、又本實驗にて明なる通り、510°C 以上にて處理したるものは、この作用あり、而してこれより更に低温度にて處理して防錆作用あることは未だ何人も研究せざる故に、低温處理が材質上にも取扱ひ上にも有利なる點高き爲に、茲に 450°C 以下の低温度にて窒化せし鐵及び鋼につきてその防錆作用を試験した、その結果は Table VII に示し、更に Figs. 29—35 に圖示した。

これらの結果より見るに、450°C にて 44 時間處理したる鐵又は鋼をのぞき、皆水中にて赤錆を生ずるも窒化温度の上昇と、窒化時間の延長とは錆を生ぜしめ難くなるものにして、従つて處理せし試験片の水中に於ける単極電位差も次第に高電位となる。而して 450°C にて 44 時間處理せし鐵又は鋼は、處理せざるものよりも、凡そ 0.7 ボルト高電位となり、全く錆を生ぜず。而して 0.3% 炭素鋼は水中にて、本文に記載せし窒化鋼と同様に、黒色となる、然るに鍊鐵は全くその銀白色を失なはず、950°C にて處理したる鍊鐵の場合と同様なる外觀を呈す、しかも 950°C にて處理したるものは (Fig. 6) 窒化により凡そ 0.5 ボルト程高電位となるにもかゝはらず、450°C にて處理したるものは凡そ 0.7 ボルト程高電位となり (Fig. 35)、更によき防錆作用あることを知る。水中に浸されたる窒化鋼の黒色となることは特殊鋼や炭素鋼を用ひたる時のみに起り、鍊鐵の窒化せしものは恒に銀白色なり。この黒色の原因は炭素に由るものなるや否や目下研究中なり。

Table VII. Potential Measurement of Wrought Iron and 0.3% Carbon Steel, Both Nitrided or Not, in Distilled Water. Temperature 15.5°C-22.0°C

Figure No.	Sample No.	Curve No.	Temp. of Nitriding	Duration of Nitriding	Time (Hr)															Remark
					Volt towards Deci-normal Calomel Electrode															
29	G	2, 4, 6, 8, 10, 14	—	—	0	30/60	7.00	24.35/60	41.40/60	48.15/60	65.10/60	72.35/60	96.25/60	144.25/60	169.20/60	185.20/60	216.05/60	Rusted		
		Nitrided			1	300°C	2 Hr.	0.4793	0.5516	0.7844	0.7846	0.7883	0.7868	0.7852	0.7844	0.7814	0.7773	0.7790	0.7762	0.7804
		0			1.30/60	18.30/60	25.35/60	42.30/60	49.40/60	91.00	97.50/60	115.05/60	122.00	162.30/60	187.00	210.55/60				
30	G	Nitrided	3	400°	9 50/60	0.2596	0.3236	0.4225	0.4688	0.4965	0.5016	0.5393	0.5432	0.5607	0.5639	0.5866	0.6913	0.7586		
		0	2.00	18.40/60	25.50/60	42.50/60	49.55/60	66.50/60	74.05/60	115.20/60	122.10/60	139.25/60	146.20/60	186.50/60						
		0.1636	0.1070	0.0503	0.1463	0.2300	0.3156	0.3207	0.3485	0.3441	0.3834	0.3808	0.4068	0.4079	0.4243					
31	G	Nitrided	5	450°	2	0	0.25/60	2.00	19.05/60	26.15/60	67.30/60	74.20/60	91.25/60	98.25/60	139.05/60	163.35/60	187.30/60			
		0.1987	0.2225	0.1935	0.2896	0.2897	0.3508	0.3399	0.3612	0.3638	0.3738	0.3963	0.4112							
		0	30/60	40/60	1.00	1.45/60	42.25/60	66.55/60	90.50/60	144.45/60										
32	G	Nitrided	7	450°	15 10/60	0.0710	0.2680	0.3100	0.2798	0.2028	0.2630	0.2692	0.2831	0.2935						
		0	1.40/60	2.20/60	3.05/60	5.40/60	22.35/60	29.35/60	47.05/60	53.15/60	71.10/60	77.45/60	94.20/60	142.10/60	166.20/60					
		0.0712	0.2196	0.1856	0.1105	0.0311	0.414	0.1806	0.2567	0.2713	0.2838	0.3055	0.3269	0.3462	0.3636					
34	7	12	—	—	0	1.55/60	5.20/60	21.25/60	25.40/60	28.40/60	45.15/60	52.40/60	69.35/60	74.60/60	76.30/60	93.40/60	96.10/60	101.35/60		
		0.4820			0.5537	0.5830	0.7428	0.7580	0.7565	0.7663	0.7666	0.7849	0.7869	0.7847	0.7813	0.7804	0.7775			
		0			1.50/60	3.15/60	5.45/60	22.25/60	24.40/60	29.50/60	70.10/60	77.45/60	94.20/60	120.00						
35	G	Nitrided	13	450°	4.4	0.4047	0.8673	0.8450	0.7255	0.2407	0.2289	0.1867	0.1037	0.0905	0.0672	0.0552				
		0	1.50/60	3.15/60	5.45/60	22.25/60	26.40/60	29.50/60	70.15/60	77.45/60	94.20/60	120.00								
		0.0322	0.2381	0.1983	0.1585	0.0570	0.0557	0.0565	0.0442	0.0446	0.0368	0.0416								

Fig. 29. Potential Measurement of Wrought Iron, Nitrided (Curve No. 1) or Not (Curve No. 2) in Distilled Water.

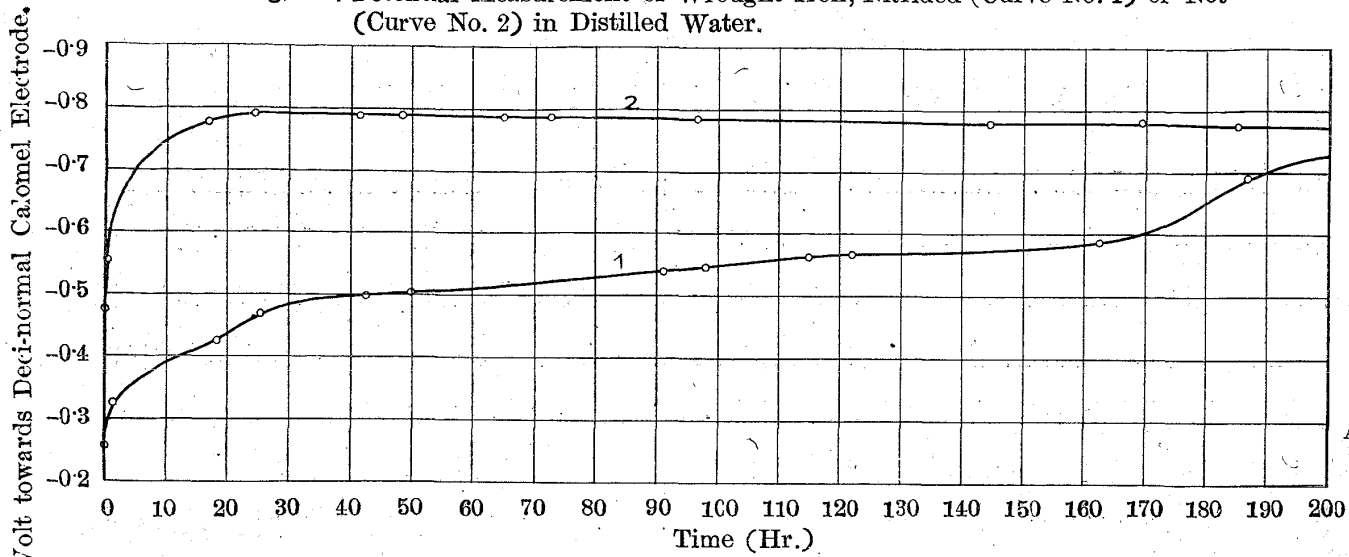


Fig. 30. Potential Measurement of Wrought Iron, Nitrided (Curve No. 3) or Not (Curve No. 4), in Distilled Water.

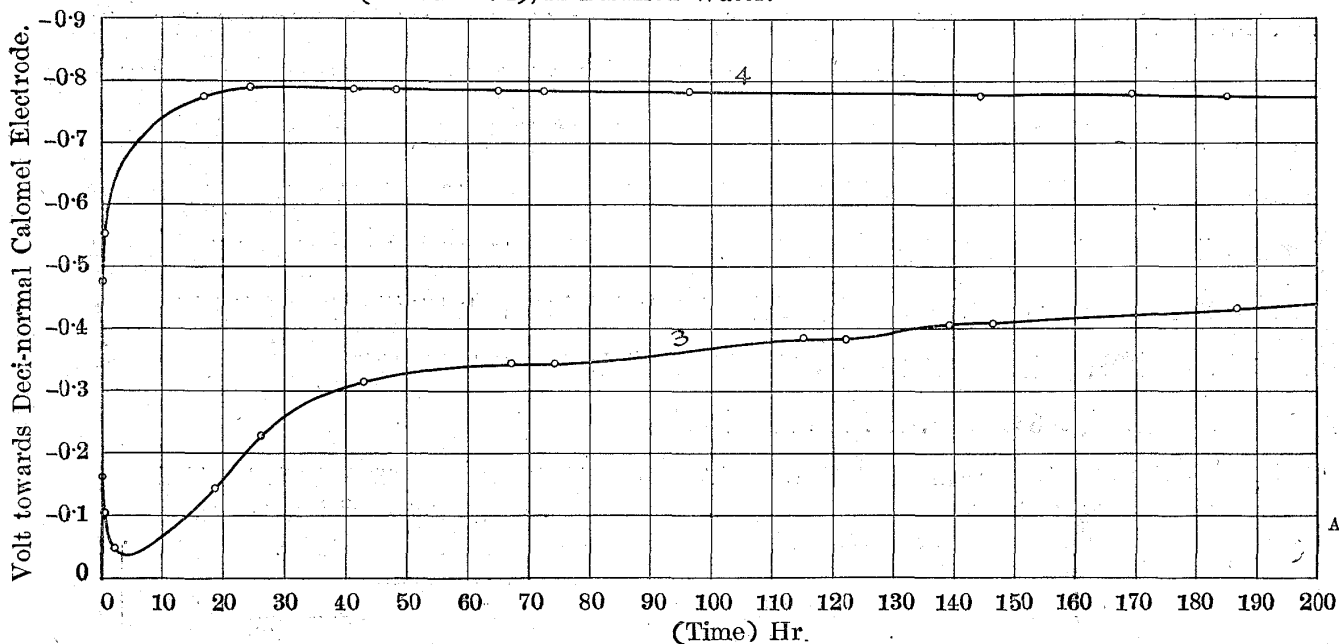


Fig. 31. Potential Measurement of Wrought Iron, Nitrided (Curve No. 5) or Not (Curve No. 6), in Distilled Water.

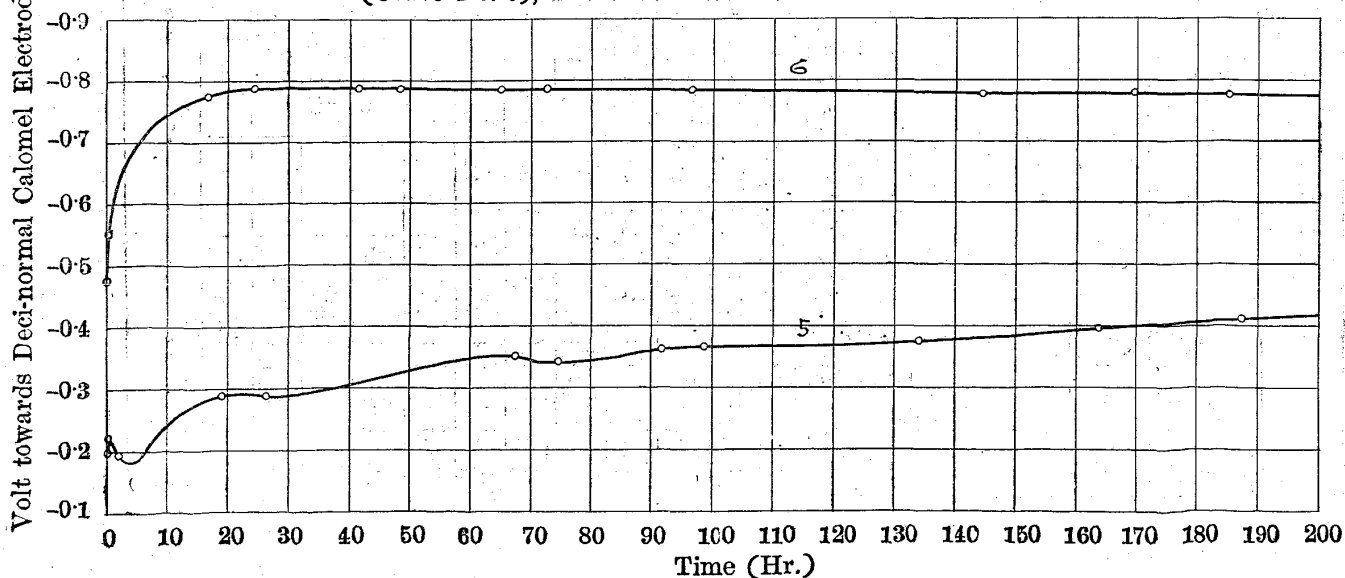
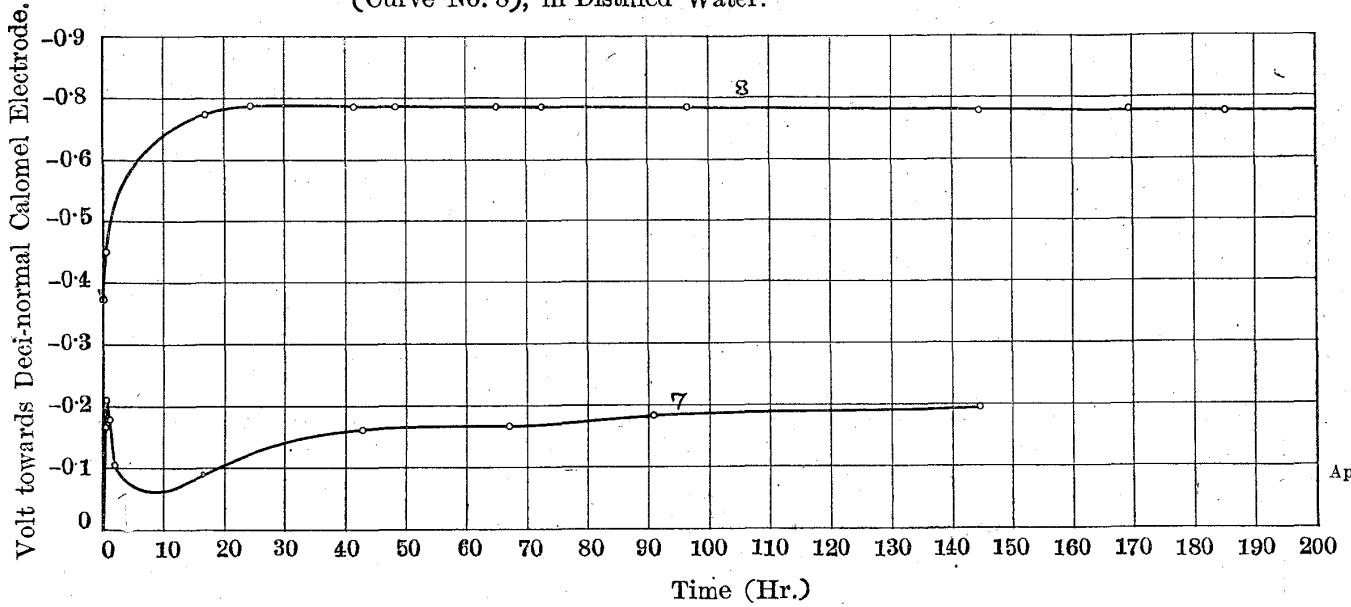
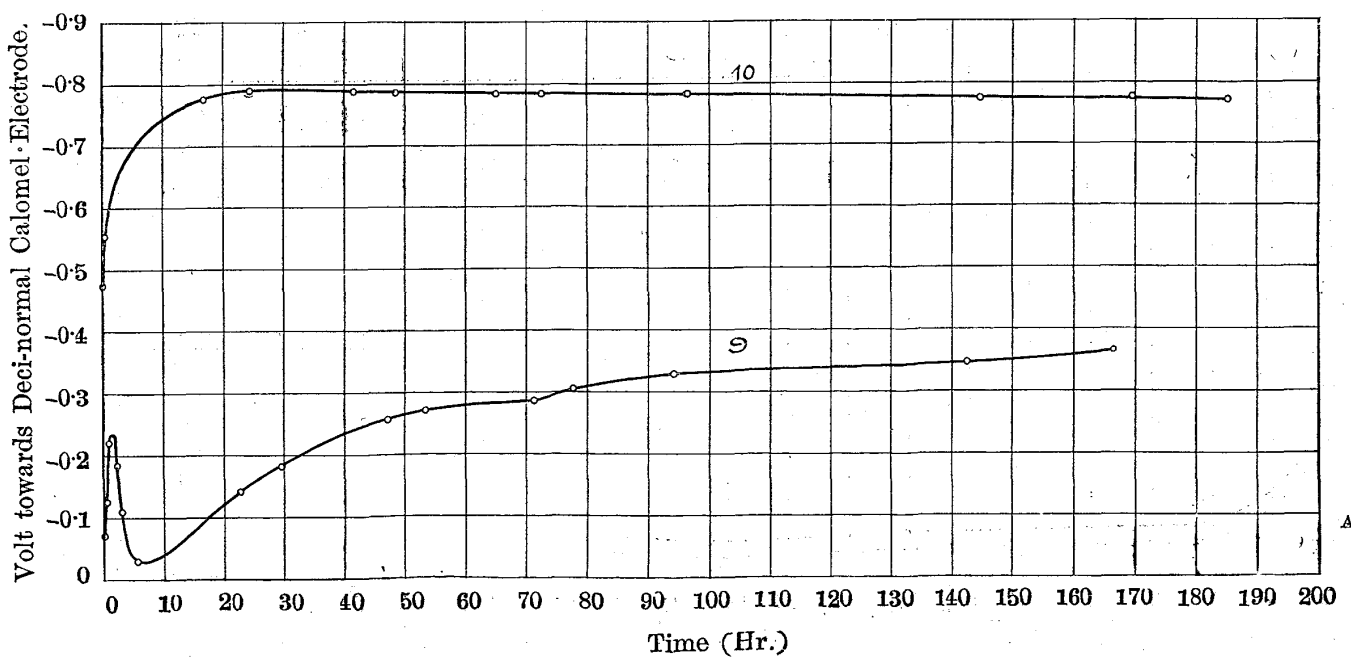


Fig. 32. Potential Measurement of Wrought Iron, Nitrided (Curve No. 7) or Not (Curve No. 8), in Distilled Water.



Appendix
4
H₂O

Fig. 33. Potential Measurement of Wrought Iron, Nitrided (Curve No. 9) or Not (Curve No. 10), in Distilled Water.



Appendix
5
H₂O

Fig. 34. Potential Measurement of 0.3% Carbon Steel, Nitrided (Curve No. 11) or Not (Curve No. 12), in Distilled Water.

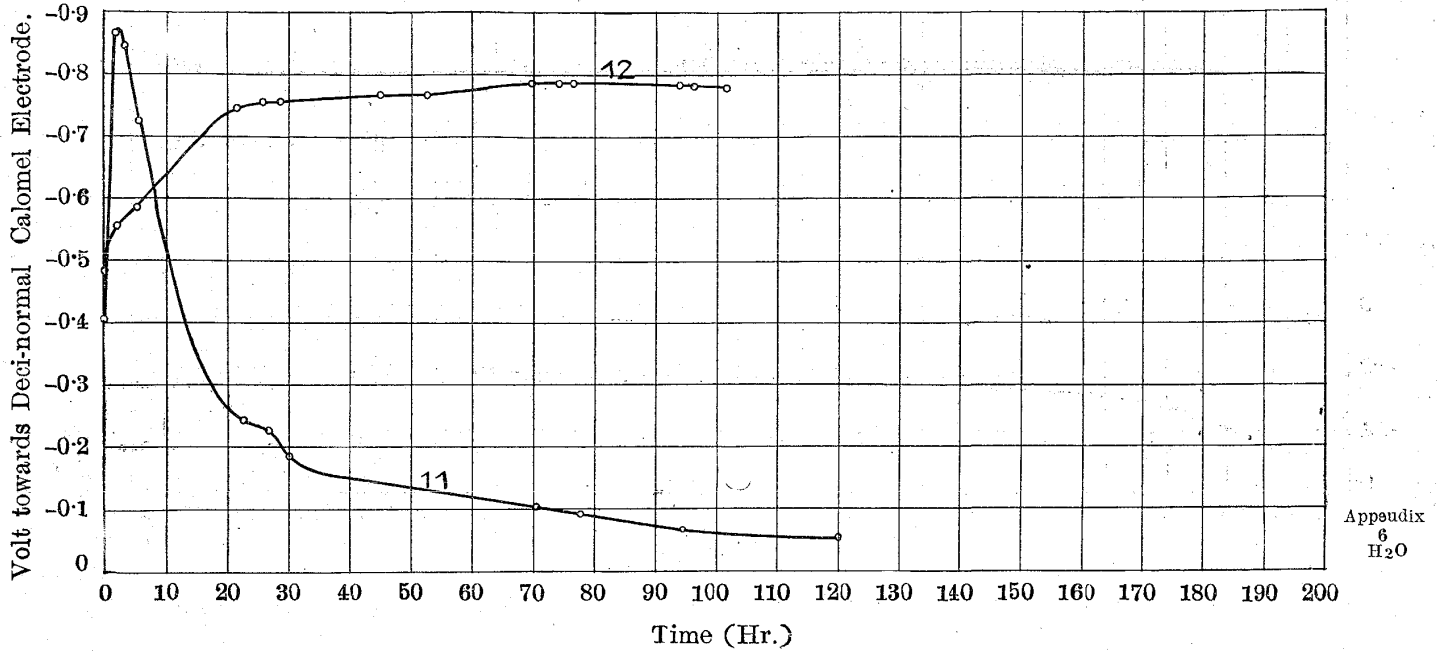


Fig. 35. Potential Measurement of Wrought Iron, Nitrided (Curve No. 13) or Not (Curve No. 14) in Distilled Water.

