

窒化鐵に含まるゝ原子狀水素に就て

(日本鐵鋼協會 第6回講演大會講演)

佐藤 俊 一

SYNOPSIS. ATOMIC HYDROGEN OCCLUDED IN IRON NITRIDE. by Shun-ichi Satoh The author confirms the existence of atomic hydrogen in iron nitride:

(1) By the presence of hydrogen when heating iron nitride above 430°C. at which iron nitride is found to decompose slowly.

(2) By the measurement of the single potential of iron nitride in the normal ferrous sulphate solution.

(3) By the oxidation of atomic hydrogen due to oxygen in the water in which iron nitride is immersed.

(4) By the transformation of potassium ferricyanide into potassium ferrocyanide by atomic hydrogen occluded in iron nitride.

By measuring the single potential of nitrified iron, he observed the change of compact iron into porous iron by nitriding.

The influence of light on the single potential of iron nitride was tested and it was found that light produces no marked photo-chemical effect upon it.

目 次

- I. 緒 言。
 II. 窒化鐵に含まるゝ水素。
 III. 窒化鐵に含まるゝ原子狀水素。
 (a). 窒化鐵の單極電位差。
 (b). 赤血鹽に對する還元性。
 IV. 窒化に由る鐵の表面變化。
 V. 窒化鐵の單極電位差に及す光の影響。
 VI. 摘 要。
 文 獻。

I 緒 言

鐵にアンモニヤ瓦斯を高溫度にて作用せしめる時は鐵の窒化物を生ずることは 1828 年 Savart¹⁾の研究に源を發して、今日に至るまで幾多の研究あり。この間に於ける研究の大要は鐵が工業材料として窒素を含むことは有害の性質を帯びる爲に鐵の機械的性質に對する窒素の影響併びにこれの除去法などに關する研究行はれ、又科學的研究も見る可きもの尠かりしも 1923 年 A. Fry²⁾が

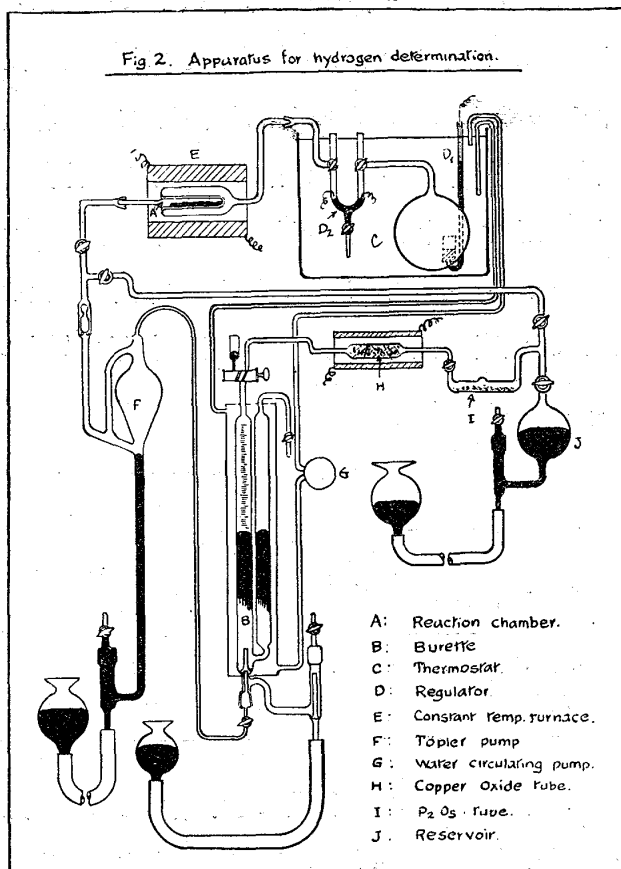
アルミニウム及びクロミウムを含む特殊鋼に 500°C にてアンモニヤ瓦斯を作用せしめて冶金學上未だ會て得られざりし硬度大なる謂はゆる窒化鋼の發見をなせしより其應用の道開らけ、窒化鐵の研究も盛んとなり、A. Fry,²⁾ B. Sawyer,³⁾ O. Eisenhut und E. Kaupp⁴⁾ 等に由りて鐵-窒素系の状態圖も一部分決定され、G. Hägg,⁵⁾ A. Osawa and S. Iwaizumi,⁶⁾ O. Eisenhut und E. Kaupp⁴⁾ 等の X-線的の研究に由り Fe_2N と Fe_4N なる化合物の存在も明とさるゝに至れり。

著者は窒化鐵の化學的性質を研究中に窒化鐵は原子狀水素を含むことを確めることを得たる爲に、茲に報告せんとするものなり。今鐵にアンモニヤ瓦斯を作用せしめたる場合には、窒化鐵を生ず、而して此際同時に水素を含むものと考へらる。⁹⁾ 窒化鐵中に含まるゝ水素に就ては、1880 年 Allen が之を記載せることに初まり、1911 年 J. H. Andrew¹⁰⁾ は窒化鐵に顯はれる組織に窒素と水素に由るものを考へに入る可きことを云つてい

又 1913 年 W. Herwig¹¹⁾ は鐵に窒素を含ましめるには水素を必要とし、例へば鐵を熔融状態にして窒素瓦斯を作用せしめるも窒素含量の増加なきも、窒素水素の混合瓦斯を作用せしめる時は窒素量を増すことを得ると云つてゐる。然るに 1929 年 G. Hägg⁵⁾ は窒化鐵に水素無きことを記載してゐる。

II. 窒化鐵に含まるゝ水素

著者は先づこの水素の有無を確める爲に Fig. 1 に示す装置を用ひて窒化鐵を作つた。蓆酸鐵を燒きて得たる酸化鐵を F に入れて、電解水素を通し之を還元し、450°C にて 250 時間アンモニヤ瓦斯を作用せしめて 9.796% の窒素を含む窒化鐵を得た。次に Fig. 2 に示す装置を用ひて熱分解をなさしめ、生ずる水素の量を定めた。分解實驗に 430°C と 450°C の溫度を選びたるは A. Fry⁽²⁾ の短



A: Reaction chamber.
B: Burette.
C: Thermostat.
D: Regulator.
E: Constant temp. furnace.
F: Töpler pump.
G: Water circulating pump.
H: Copper oxide tube.
I: P₂O₅ tube.
J: Reservoir.

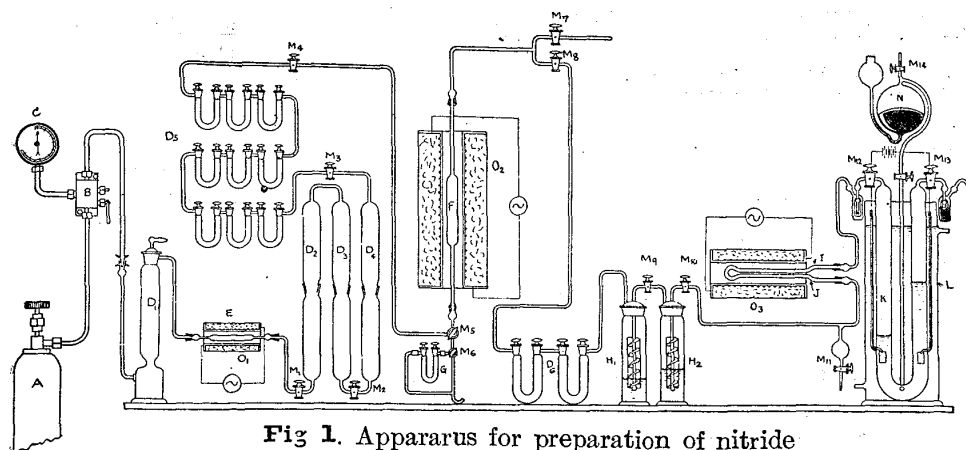


Fig. 1. Apparatus for preparation of nitride

- | | |
|----------------------------------------|-----------------------------------------------------|
| A..... Ammonia bomb. | I..... Platinum asbestos tube. |
| B..... Reducing valve. | J..... Palladium asbestos tube. |
| C..... Pressure gauge. | K..... Oxyhydrogen gas generator. |
| D ₁₋₃ Drying tube. | L..... Water jacket. |
| E..... CaO tube. | M ₁₋₁₄ Stopcock. |
| F..... Reaction tube. | N..... Water reservoir. |
| G..... CaCl ₂ tube. | O ₁₋₃ Electric resistance furnace. |
| H _{1,2} Washing bottle. | |

時間實驗にて Fe₂N の分解溫度が 440°C なることが記載されてゐる爲にその前後の溫度にて長時

間の分解實驗を行ひ分解溫度を確め、且つ水素瓦斯の有無を決定せんとした爲なり。實驗は A なる管に窒化鐵 15.36 gr を入れて 430°C に一定時間熱して瓦斯を取去り分析し然る後に 450°C に再び一定時間熱して同様な操作を行ひたり。溫度はアルミニウムと亜鉛の融點にて標準點を定めたる白金-白金ロジ

ウムのサーモカップルを用ひて測定し、電氣爐は J. L. Haughton and D. Hanson¹²⁾ の方法に由り温

度を $\pm 0.6^{\circ}\text{C}$ まで一定とせり。かくして生じたる瓦斯は B なる 2cc 毎に水銀を用ひて補正せる瓦斯ピウレットにテプラーポンプを用ひて移し容積を読み、然る後に J なる水銀溜を上下して赤熱せる酸化銅及び五酸化磷を通し水素を取り、再びテプラーポンプを用ひて B に移して容積の變化を読み、水素の有無を決定せり。その結果は Table I に示す。

Table I
Analysis of Gas Evolved by Heating Nitrided Iron.

Temp.	Heating Time.	Decomposed Volume. ($\text{N}_2 + \text{H}_2$) ($0^{\circ}, 760\text{mm}$)	Volume After Combustion. (N_2) ($0^{\circ}, 760\text{mm}$)	Volume of Hydrogen. ($0^{\circ}, 760\text{mm}$)	Volume of Hydrogen per 1 gr of Sample
430°C	97.5	23.76	22.63	1.08	0.0703
450°C	49.0	27.10	27.03	0.02	0.0013

この結果よりして窒化鐵にも水素あることを知る。且つ窒化鐵は 440°C 以下にてもすでに窒素の分解起ることを知る。

III. 窒化鐵に含まるゝ原子狀水素

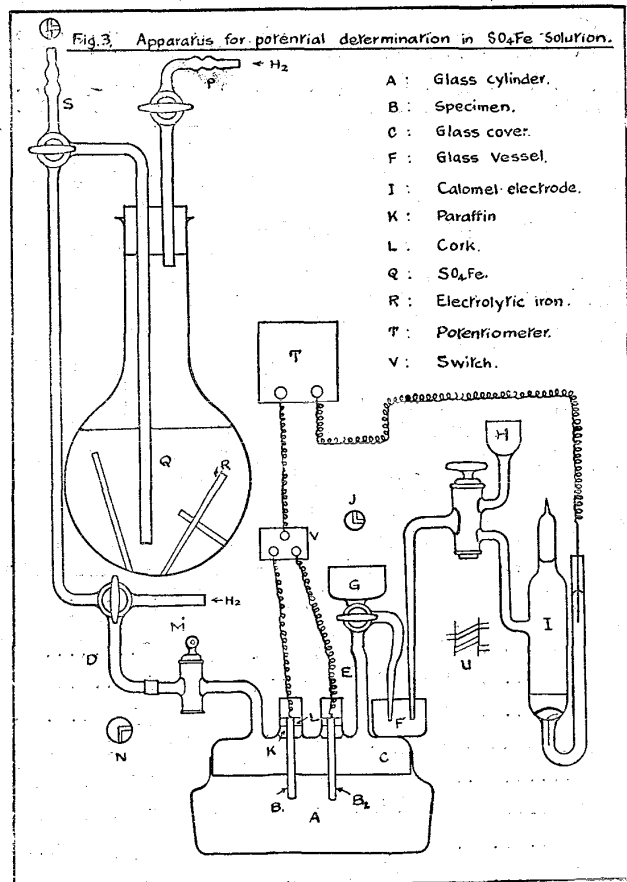
以上は窒化鐵中に含まるゝ水素の有無に關したるものにしてその含まれる状態は不明なり。T. W. Richards に由るときは粉末鐵を $1,000^{\circ}\text{C}$ より水中に急冷するときは水を分解して原子狀水素が鐵に含まれ、又鐵を陰極として電解せし場合にも原子狀水素が鐵に含まれることを知る。然れども原子狀水素が窒化鐵中に含まるゝことは未だ記載されたるものを見ず。著者は原子狀水素が窒化鐵中に含まるゝことを證明する爲に次の實驗を行つた。

(a) 窒化鐵の單極電位差

前述の還元せる鐵粉を壓縮して圓柱狀となし、之を 50°C でアンモニヤ瓦斯にて4時間處理した後たゞちに 0.988 規定硫酸第一鐵液に浸してそ

の單極電位差を $1/10$ 規定甘汞電極 (Kahlbaum 製鹽化加里、甘汞及數回眞空蒸溜せし水銀を用ひて作る) に對して測定した。測定には Leeds and Northrup のポテンシオメーターを用ひた。硫酸第一鐵の規定溶液は Richards の方法により作つた。即全く酸素を取除きたる蒸留水に純粹にせる Merck の硫酸第一鐵を一定量溶かし、それに少量の硫酸と電解鐵を加へ 100 日以上水素瓦斯中に

保存し 3 價の鐵イオンを取去り酸を中和し且つ黒紙にて覆ひ光線に由る酸化を防いだ。溶液の濃度は蓆酸曹達にて定めたる過マンガン酸加里液にて



正確に定め 0.988 ノルマルなり。測定の方法は C. Benedicks and R. Sundberg の方法に改良を

加へしものにしてその装置は Fig.3 に示せり。先づ硬硝子にて作りたる圓壙 A を M より水素瓦斯を送りて水素にて満たし、次に D を通して硫酸第一鐵液を A 中に満たし、更に F まで満たした。而して F に 1/10 規定甘汞電極の端を挿入して測定を行つた。F にある硫酸第一鐵液は空氣の爲に酸化さるゝ爲に測定毎に G を通し前述の方法に由りて作りたる新な硫酸鐵液を F に入れて測定を行ひ A 中の硫酸鐵液は J なるコックにて外と交通を絶ち得るやうにして測定の時のみ之を開くこととして A 内の液が酸化さるゝことを完全に防いだ。又 H よりは 1/10 規定鹽

化加里液を時々入れて硫酸鐵液の浸入せる甘汞電極の端の液を捨てることとせり。測定は室溫 (24~32.7°C) にて行ひたるものにしてその結果は Table II に示し、時間電壓曲線は Fig. 4, Fig. 5, Fig. 6 に示した。これらの結果は 0.988 ノルマルの液についての測定値にして下の式を用ひ $n=2, T=273+30, C_0=0.988, C=1.$ として一規定硫酸第一鐵液の値に計算せるも補正を要せざることを知る。

$$E_c = E_{c_0} + 2.3026 \frac{RT}{nF} \log_{10} \frac{C}{C_0}$$

Fig. 4 には粉末鐵を 500°C にて窒化せしものを直ちに硫酸鐵液中につけたる場合の時間電壓曲線 (curve 1) と粉末鐵を 1,000°C より急冷し原子

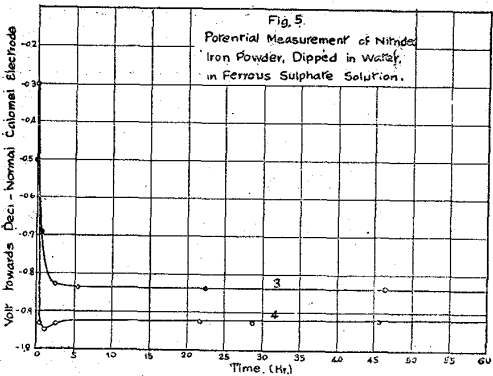
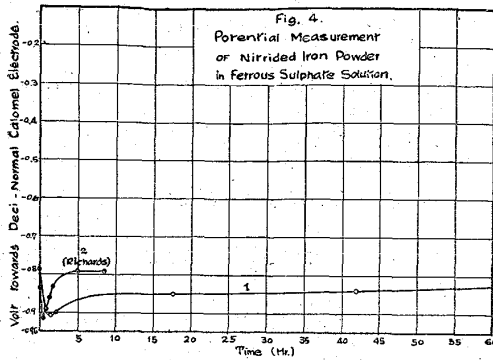
状水素を含ましめたるものを直ちに硫酸鐵液中につけたる場合の時間電壓曲線 (curve 2) (Richards¹³⁾ の實驗に由る) とを示した。この兩曲線はよく類似したる性質を示し共に初めに極低を示す。この極低は Richards¹³⁾ に由るときは原子状の水素に由りて起るものと考へられこのことより窒化せし鐵も原子状の水素を含むものと考へらる。

更に Richards¹³⁾ に由るにこの原子状水素は硫酸鐵液にては急に、水中にては徐々に失はるゝ性質ある故に窒化せし粉末鐵を窒化後直ちに一つは 90 時間蒸溜水中につけ他は全く酸素なき蒸溜水中に

TABLE II
Potential Measurement of Iron, Nitrided or Not, in Ferrous Sulphate.

Time in Ferrous Sulphate	Nitrided Iron Powder.	Nitrided Iron Powder Dipped in O ₂ Free Water.	Nitrided Iron Powder Dipped in Water.	Nitrided Wrought Iron.	Wrought Iron.
	(Curve 1) (29.8°C / 32.3°C)	(Curve 4) (29.3°C / 31.5°C)	(Curve 3) (29.3°C / 31.7°C)	(Curve 5) (24.0°C / 26.5°C)	(Curve 6) (29.3°C / 31.7°C)
Volts	Volts	Volts	Volts	Volts	Volts
hr. 0 m.	-	-0.3	-	-	-
01	-	-	-	-	-0.7510
02	-0.7886	-	-	-	-
03	-	-	-0.5071	-0.8079	-0.7540
10	-0.8470	-	-	-	-
25	-	-0.9370	-	-	-
40	-	-	-0.6990	-	-
100	-	-0.9542	-	-	-
123	-	-	-	-0.8544	-
135	-0.9023	-	-	-	-0.7683
200	-0.9000	-	-	-	-
225	-	-	-0.8295	-	-
240	-	-	-	-	-
435	-	-0.9393	-	-	-
510	-	-	-0.8390	-0.8486	-0.7694
1745	-0.8481	-	-	-	-
2150	-	-0.9279	-	-0.8465	-
2225	-	-	-0.8403	-	-0.7681
2900	-	-0.9326	-	-	-0.7688
42	-0.8353	-	-	-	-
46	-	-0.9258	-0.8383	-0.8410	-
70	-	-0.9324	-0.8361	-0.8344	-0.7634
76	-	-	-	-	-0.7628
94	-	-0.9311	-0.8297	-	-0.7646
100	-0.8028	-	-	-	-
122	-	-	-	-0.8201	-0.7665
141	-	-	-	-0.8122	-0.7672
168	-	-	-	-0.8005	-0.7675
191	-	-	-	-0.7964	-0.7630
216	-	-	-	-0.7926	-
236	-0.7852	-	-	-	-0.7665
289	-	-	-	-0.7882	-0.7663
460	-	-	-	-0.7689	-

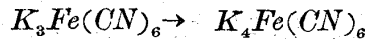
118 時間つけて後に無水アルコールにて乾し直ちに硫酸第一鐵液に入れて單極電位差を測定し窒化鐵中に含まれる原子狀水素が水中の酸素の爲に如



何に失はるゝかを見た。その結果は Table II 及び Fig.5 に示した普通の蒸溜水につけしものはその中に含まるゝ酸素の爲に原子狀水素は大部分失はれて、その時間電壓曲線 (curve 3) の初めに顯はれる極低全く無くなるにもかゝらず、酸素無き蒸溜水につけしものは原子狀水素失はれ難き爲にその時間電壓曲線 (curve 4) の初めに極低を示す。このことは更に原子狀水素の存在を確め得るものと考へらる。L. Guillet et M. Ballay¹⁵⁾ がセーヌ河の水に對して窒化鋼が殆んど腐蝕されぬことを述べてゐる如くに水中に浸したる窒化鐵は全く鏽を生ずること無くたゞその表面が黒色となるのみなり、而して酸素なき水中に浸したる窒化鐵は黒色となることなし。

(b) 赤血鹽に對する還元性

次に更に原子狀水素の存在を確める爲に赤血鹽の 5% 溶液中に窒化鐵を窒化後直ちにに入れて 48 時間後に鹽化第二鐵液を加へてプルシヤン青の生成を認めることを得たり。この變化は光線を無くしたる所にて同様に起る即



なる變化が窒化鐵中に含まれたる原子狀水素に由り起りたるものと考へられ原子狀水素の存在を更に確めたるものと考へらる。この變化は高温より水中に急冷したることによりて原子狀水素を含ましめたる鐵にても同様に起るものにして原子狀水素を含まざる鐵には起らざるものなり。又水中に浸けし窒化鐵はその原子狀水素を失ふ爲に窒化後直ちに赤血鹽液に入れたるものより一定時間水中に入れて後に赤血鹽液に入れたものは生ずるプルシヤン青の量著しく少きことを認めた。

IV. 窒化に由る鐵の表面變化

C: 0.045%, Si: 0.02%, Mn 痕跡, P: 0.047% S: 0.004% なる組成の鍊鐵を 500°C にて 30 時間窒化せしものと然らざるものゝ電壓測定結果は Table II 及び Fig.6 に示す。窒化せしものゝ時間電壓

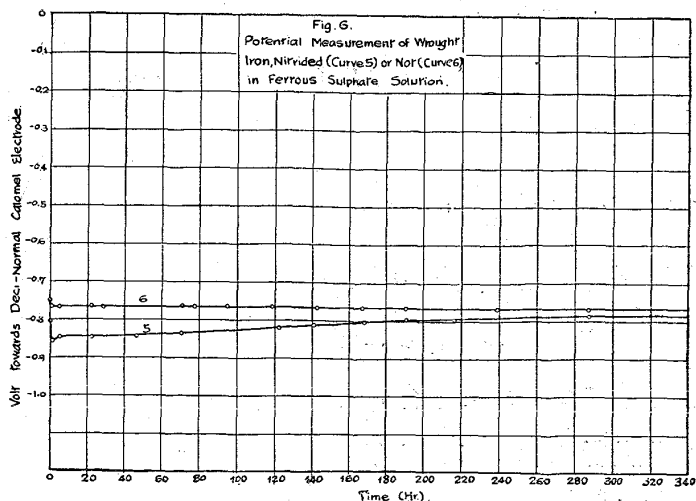


TABLE III
E_h Values of Various States of Iron.

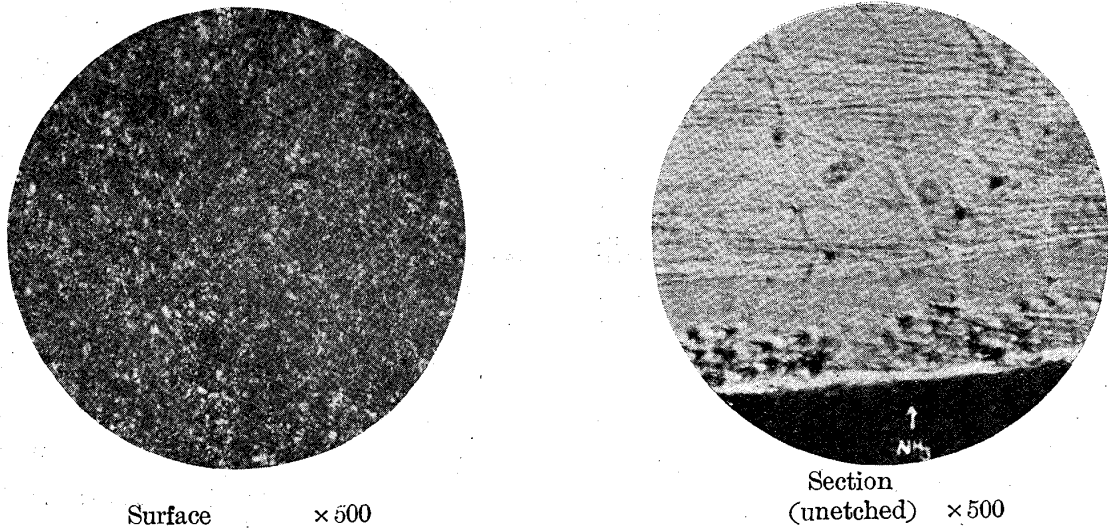
	T.W. Richards and G.E. Behr. (20°C.)	C. Benedicks and R. Sundberg. (16°±2°C.)	Author (28°±2°C)
Purest iron melted in Vacuo	-0.423	—	—
Technical pure iron.	-0.427	-0.422	-0.429
Purest porous iron containing hydrogen reduced at high temperature.	-0.442~0.456	—	—
The same, reduced at low temperature.	-0.458~0.462	—	—
Iron loaded with atomic hydrogen by quenching in water or by electrolysis	-0.602~0.562	—	—
Iron loaded with atomic hydrogen by Nitriding.	—	—	-0.565
Technical pure iron nitrided.	—	—	-0.452
Iron powder nitrided.	—	—	-0.448

Eisen は電極の表面にては窒素を固溶體とせる Poröses Eisen になりたるものと考へらる。今これ等の値を水素電極に對する値に

$$E_h = E_c + 0.337$$

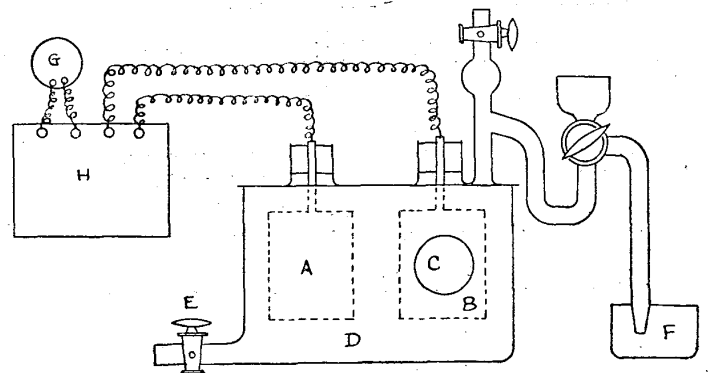
を用ひて計算して Richards¹³⁾の得た結果と共に Table III に示す。又鐵は窒化の爲に梨地となり少なる粒子がその表面に生じたるものと考へらる。これ

Fig. 7 Photomicrograph of Nitrided Wrought Iron.



曲線(curve 6)を見るにその初めに原子状水素に由る少なる極低を示し後には窒化せざるもの (curve 5) より凡そ 0.023 ボルトの低電圧を示す。1913 年 F. Hanaman¹⁶⁾ が 750°C 以上の高温にて窒素含量多き窒化鐵を作りてその平衡電壓として $E_h = +0.51$ の値を得てゐる故にこの 0.023 ボルトの電位差は窒化物に由るものでなくして Richards¹³⁾の謂はゆる Kompaktes Eisen と Poröses Eisen との電位差に相當せるもので窒化に由りて Kompaktes

Fig. 8. Photo-Cell Made of Nitrided Iron.



- A.B. Nitrided Iron.
- C. Window.
- D. Glass Vessel.
- G. Galvanometer.
- H. Potentiometer.

は Fig. 7 に示す切断面と表面の顯微鏡寫眞に由りて明なり。

V. 窒化鐵の單極電位差に及す光の影響

銀、銅、錫 以外に耐鏽鋼¹⁴⁾を用ふる光化學電池は知られて居るが窒化鐵を用ひたるものは未だ知られざる爲に茲に實驗を行ひたり。鐵としては $C=0.011\%$ $Mn=0.017\%$ $P=0.008\%$ $S=0.030\%$ $Si=$ 痕跡、 $Cu=0.025\%$ なる極めて純粹なるアームコ鐵を用ひこれを $500^{\circ}C$ にて 23 時間窒化して Fig. 8 に示すが如き装置に入れて電池を作り、E より硫酸第一鐵液を空氣に觸れざるやうに入れ、C なる窓より光を當て A, B の電位差及び各極の單極電位差を測定した。

この結果窒化鐵の單極電位差は著しき光化學作用を受けざることを知る。

VI. 摘 要

鐵にアンモニア瓦斯を作用せしめて窒化鐵を作るとき其中に原子狀水素を生ずることを次の事實により確認せり。

- (1) 窒化鐵を熱する時 $440^{\circ}C$ 以下にてすでに分解し其發する瓦斯中に水素あることを實測せり。
- (2) 硫酸第一鐵液中にて窒化鐵の單極電位差を測定することに由り其中に原子狀水素の存在することを確めた。
- (3) 空氣を含む水と然らざる水に窒化鐵を浸けて後に硫酸第一鐵液中にて單極電位差を測定して原子狀水素が酸素の爲に失はれることを確めた。
- (4) 赤血鹽溶液に窒化鐵をつけそれに含まれる原子狀水素の爲に赤血鹽が黃血鹽に還元さるゝことを確めた。

熔融して作りたる固塊鐵が窒化の爲に粉末鐵の電位差を示すことを硫酸鐵液中にて單極電位差を測定することに由りて明にせり。

窒化鐵の單極電位差は光を當てることに由り著しき光化學作用を受けざることを知つた。

終りに臨み御教示を賜はりし片山先生に深謝の意を表し、星、篠塚兩君の實驗中の勞を多とす。

文 獻

- 1) Savart: Ann. Chim. et Phys., (2) **37**, 326 (1828).
- 2) A. Fry: Stahl u. Eisen, **43**, 1271 (1923).
- 3) B. Sawyer: Am. Inst. Min. Met. Eng., **4** 356 (1923).
- 4) O. Eisenhut und E. Kaupp: Z. f. Elektroch. **36**, 6, 392 (1930).
- 5) G. Hägg: Nova acta regiae societates scientiarum Upsaliensis Ser. IV. Vol. 7, No. 1.
- 6) A. Osawa und S. Iwaizumi: Z. f. Krist. **69**, 26 (1928).
- 7) S. Satoh: Rev. de Mét., **26**, 5, 248 (1929).
- 8) S. Satoh: Tetsu to Hagane, **16**, 1, 79 (1930).
- 9) Allen: Jl. Iron & Steel Inst, 181 (1880).
- 10) J. H. Andrew: Carnegie Schol Memo., **3**, 236 (1911).
- 11) W. Herwig: Stahl u. Eisen **33**, 1721 (1913).
- 12) J. L. Haughton and D. Hanson: National. Phy. Lab., Collected Res. **55**, 51 (1920).
- 13) T. W. Richards und G. E. Behr jr: Ztschr. physikal. Chem. **58**, 301 (1937).
- 14) C. Benedicks and R. Sunberg: Jl. Iron & Steel Inst. **44**, 177 (1926).
- 15) L. Guillet et M. Ballay: Compt. rend. **189**, 23, 957 (1929).
- 16) F. Hanaman: Dissertation Berlin 1913