

●鐵及鋼に於ける窒素の現出竝に其影響(一)

(Engineering Vol. CI—No. 2616)

臨 江 生

緒 言

既に今日に在りては鐵の機械的性質に對し、窒素は有害なる影響を及ぼすものなるを確證せられ Mendelejeff 氏の創見したる元素週期律表の示す處に據れば、有害なる不純物としては磷の上位を占め第五群に屬し第二列たる炭素と酸素との中間なり。

第 一 表

列 次	第 四 群	第 五 群	第 六 群
第 二 列	炭 素 一・二・〇	窒 素 一・四・一	酸 素 一・六・〇・〇
第 三 列	硅 素 二・八・二	磷 三・一・〇	硫 黄 三・二・〇・六

酸素〇・一％以上を含む鐵は其可鍛性を失ひ、又磷を含む〇・一％以上なるときは冷却脆性を惹起す。是等元素の鐵に對し有害なる影響を及ぼす範圍は未だ明かに研究せられざるを以て、各製造方式の異なるか爲窒素の痕跡たりとも鐵に侵入するときは、如何なる程度に之か機械的性質に影響するやを證明し難し。然に往々製造の際壓延及再加熱を施す場合のみならず、既に構造材料と成り若くは機械を製作し使用せる後に到り、久しきを経て種々鐵竝に鋼に缺點を發見することあり。元來鐵は迅速に摩耗し或は割裂若くは罅裂を生し易き性状のものならず、然るに斯の如きは常に材料を損失するのみならず、時に或は慘憺たる危禍を招くことあるへし。故に鐵及鋼を製造するに當りては是等の有害

なる不純物の金屬に及ぼす影響を探究し、其徑路を知るは實に重要な事項といふべし。

若し鋼に含有する窒素量多く常に甚しき害を生ずる程度にあるときは、悉く製造したる鋼の成品に對し不變に存在する窒素量を確知せざるべからず。亦他方に在りては製鋼方式を改むるか、或は熔劑の成分を變更するか孰かに依り、製品に含む窒素量を減少する方法を講ずべきものなり。然れども斯の如きは詳細に化學上鐵の合金と窒素との化合状態を知悉し、鋼合金の各合成元素に及ぼす窒素の影響を究むるに在り。

一 窒素の定量法

鐵の灼熱したるときアンモニアの乾燥氣を流通せしむれば、鐵は窒素と反應を生じ窒素一一％を含む窒化第二鐵を生ずることは既に多數學者の證明したる所にして、普通に賣買せらるる種類の鐵は數百分或は數千分の一％に當る窒素を含むに過ぎず。

十九世紀の後半期に當り、多くの研究者は専ら鐵及鋼に含有する窒素の定量に従事したりしか、現今鋼に含む窒素定量の最良法は鹽酸に試料を浸漬し溶解せしむれば、之か含有窒素は水素と化合してアンモニアを組成するか故に、亞爾加里の過剰量に悉く之を注入したる後、滴定法或は一種の比色法に依り窒素を定量するなり。余は既に今日に在りては普通の鋼に含む窒素の定量に關し、諸學者の述へたる論説は多く其要なきを認むるを以て、本章には是等を省略すと雖一九〇六年之に就き Branne 氏の發表せし有益なる所説を參考するを必要なりと思惟せり。然るに過去數年間 Brinell, Petron 及 Charles の諸氏は同年以後刊行の鐵鋼雜誌に於て本問題に關し各自の意見を吐露し、曩に Branne 氏か各種の鐵竝に鋼に對して測定せる窒素含有量は實際多きに過ぎ、其表に誤謬あることを説きたり。

余も亦諸氏の擧げに倣ひ Branne 氏の所論に基き、秩序的に之を探究して鑄鐵、鋼及鍛鐵の窒素含有量を測定し本題を闡明ならしむることを期す。

前記の目的に因り各地より製造要領の異なりたる試験材料を多量に蒐集し、且是等に對する試験は Braune 氏の失敗に鑑み氏の採用したる方法に少しく修正を加へ實施することとせり。又若干のアンモニア化合物を溶解せしむるに苛性加里の代用に石灰を以てせば、爲に良好に蒸溜を行ひ其溶液を平靜に煮沸するを得へし。而して滴定には遙かに優秀なる結果を收めんか爲、1/100 規定鹽を選び極めて稀薄なる硫酸を用ゐたり。炭素を多く含有する鋼の溶液は獨りアンモニアのみならず多量のアミンを組成し、他のものは悉く異なる色合を生ずるに反し、其或るものは *Nessler* 氏の試薬にては全く著色せざるか故に、比色測定法は全般に應用する能はざるものと認め、色合試験には第一圖に示す装置を採用せり。

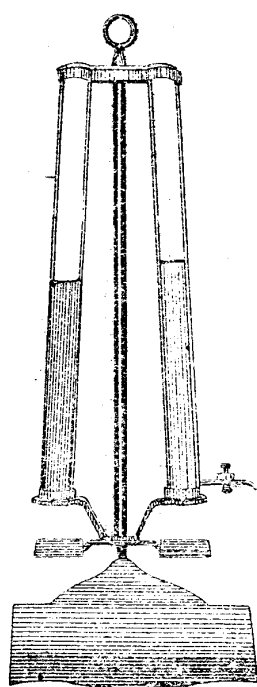


Fig. 1

各種の鋼に含む窒素量に關し實驗上得たる多數の成績は、嘗て發表せしものに較ぶれば反て少量なり。曩に一九〇七年刊行の露國専門雜誌 *Gornisawodsky* 並に鐵鋼雜誌に記載したる余の論說には、多葉の表を網羅し併せて分析の結果を發表せしかは、爲に著しく同人間に論議を招きたれとも、其多くは他の研究者の得たる成績と合致せることを證したりき。

其當時窒素の定量上余の採用せし方法に就き詳細に涉り批評せしもの多く、就中 *D. O. G.* 氏は硫酸の 1/100 規定溶液を用ゐて滴定するは $\pm 4\%$ の感應度に相當せりと認め、且此法に依るときは其一部は酸素と反應を起して酸化物を組成するを以て、窒素の全量を測定すること不可能なりと附言せられたり。氏の斯く唱ふる所以はアンモニアの普通蒸溜法に従ひ、必ず亞鉛を蒸溜フラスコに添加するものと推察せしか如し。然れとも氏の法に依り測定し得る窒素量は初回の蒸溜に依り得たる量の三%乃至二九%に當るのみ、即ち氏の方法は空氣を驅除したる管中に鹽化第二水銀と共に粉末狀の鐵を

容れ、三〇〇度乃至四〇〇度に加熱し容量的に窒素を測定するものなり、此法は窒素に他の瓦斯を多量に混在するを以て斯くして得たる成績は良好ならず、例令は重量五瓦の軟鐵試料より得たる窒素及水素の量は〇・〇二乃至〇・二五立方糶の範圍に在り、然るに重量半瓦の試料にて製せる硬化鋼を分析したる結果は〇・一七乃至〇・七一立方糶なり、換言すれば第一例の試料に含む窒素量は〇・〇一乃至〇・〇〇五九%にして、第二例は〇・〇二三乃至〇・〇八五%なりとす。

余はH. O. P. 氏の所説に據りて窒化鋼を鹽酸に溶解せしむれば、果して之に含む窒素を酸化窒素に轉換することを得るや否や尙精密に研究せんとする念を生したり、此探究たるや亦苛性加里及石灰の過剰量にて處理したる窒化鐵溶液の蒸溜生成物に對する亞鉛の影響を確認し得らるを以て有益たるを失はず。若し此處理を施し一部の窒素能く氧化物に轉換し得らるとせば、多量の窒素を含む鐵を分析して益々之を明瞭ならしめざるへからず、然るに窒素多き鐵に在りては窒素と化合せざる遊離鐵は必ず少量にして、且此鐵は鹽酸に溶解するに當り發生水素を生し、爲に水素と窒素との化合物の組成量を増大するに到るへし。又金屬亞鉛は石灰を含有するか故に酸化窒素の發生量を減する効ありと爲さは、發生水素はアンモニア化合物の組成に大に與て力あるものなり。而して窒素の多量を含む鐵を溶解するに當り其状態たるや、少量の窒素を含む鐵を處理するに比し窒素酸化物の組成遙かに良好なり。今窒素五・八八二%を含む溶液に飽和せしめたる窒化鐵の試験に據れば、其鐵を鹽酸に溶解するに當り窒素は氧化物と成りて散逸せざることを證したりしか、余の研究に徴し亞鉛は此種の測定には不良なるのみならず、既に其現出はアンモニアに存在することあるへき酸化窒素の量を減するを以て反て有害なることを示せり。

蒸溜に使用する硝子製器具は其處理中に、千分の一アンモニウム硫酸鹽一乃至一・五立方糶(容量)及其以上に當る亞爾加里鹽類を生するなり、然れとも其量の多寡は一に蒸溜の速度と硝子の品質如何

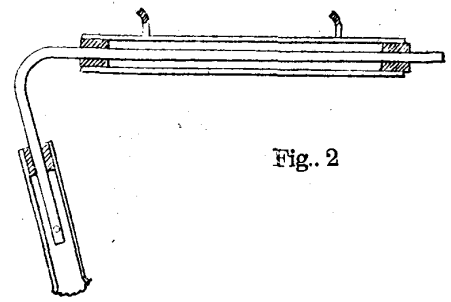


Fig. 2

に關係する所深し、是を以て爲に生ずる成績は必ず注意し此誤差を修正せざるへからず、故に第二圖に示す如き蒸溜用の錫管を使用するを可とす。此場合に在りては凝縮器に及ぼす材料の影響は全く消失し、蒸溜物は僅かに極微なる修正を要する而已にして、誤差は $\frac{1}{100}$ 硫酸溶液の 0.1 乃至 0.18 立方糎に等し。

指示薬としては余はメチール、オレンジを推奨し、滴定には二箇のフラスコを用ふ即ち一は蒸溜水を容れ他には蒸溜物を收め、兩フラスコにメチール、オレンジの同量を滴下し淡橙色を生ずるに至りて止む、而して滴下終はりたる時兩者を比較するに僅かに色合に少しく差あり、此作業は多少技倆を要すと雖他の指示薬は殆ど之と同等の感應なきものなり。

比色試験に在りては蒸溜装置に木製若くは護謨製の栓を使用すへからず、否らされは蒸溜液は *Nessler* 氏の試薬を用ふれば黄色に變すへし、然れとも栓の品質上影響を蒙り黄色に變する窒素量は單に 0.00001 乃至 0.000064 瓦に過ぎず。

二 鐵と窒素との關係

製鋼作業中窒素の鋼に侵入する狀況を確知し、同時に通常鋼に存在する各種不純物の依て生ずる反應に及ぼす影響を探究するを必要なりと認め幾多の實驗を行へり。

通常販賣せらるる鋼に多く現存する不純物は炭素、滿俺及硅素なるを以て、宜しく是等の元素には多大の注意を喚起すへし。燐、硫黄及酸素の如き他の不純物は鋼の性質に極めて有害なる効果を與ふるものなりと雖、其含有量寡少なるか爲に窒素の現存に因り生ずる影響のみを顧慮し、前者を閉却する觀あり。是等の元素は鍛鐵に含むこと少量にして銑鐵には多し、之に反し窒素量はベセマー製鋼竝に炭滲鋼に含むこと遙かに大なり。

純鐵は熔融點以上の高温度に加熱するも乾燥水素と化合せざるものなるは、余の實驗せし所なるのみならず各専門大家の證明する所たり。然れとも他方に在りて乾燥アンモニアは二〇〇度にて於て鐵と反應を起し窒化鐵を生す。今之を詳述せんに余は自己の實驗工場に於て鹽化第二鐵(Fe_2Cl_6)より得たる酸化鐵を水素還元法に依り處理して純鐵と爲し、之を細末の粉狀と化して真空の硝子管に容れ、水銀唧筒の直下部に於て四〇〇度に加熱し水素を分離せしめたり。加之余は此實驗には不純物を含むこと頗る少量即ち硅素〇・〇一四%滿俺〇・〇一四%磷〇・〇八%硫黃〇・〇一二%及炭素〇・一%なる瑞典産軟鐵の釘を一二吋の平鑪にて削り粉末とせしものをも亦試料に供せり。

實驗に用ゐたる装置は第三圖に示す如し、Aは徑一二耗乃至一五耗の硬質にして可鎔性なる硅土製B管を備ふるHeraeus式電氣爐なり。B管の一端には外徑五耗の陶管Cを接續ありて、之にLe Chatelier式高熱計を裝し、Dはミリゾオルトメターとす。又B硅土管の他端にはニトロ置換を施す粉末鐵を容るべき一箇或は二箇の陶製容器を鐵線にて固著せり。而して瓦斯アンモニアは液態アンモニアを容れたる玉圓筒より減壓瓣にて調整しつつ供給せられ、B管に達する迄に一は水酸化加里を容れ、他は酸化バリウムを填充したる二箇の高所に在る洗滌器を通過するものとす。Fなる瓦斯槽には初め苛性加里溶液に通し、次て硫酸を経て最終に酸化窒素を溶解する爲、加熱せる銅の薄片を經由したる窒素を收容し、更に之を硫酸を容れたる他管に導き、終にB管に到らしむるなり。今鐵にニトロ置換を施す作業の順序を述べれば次の如し、即ち一定の温度に爐を加熱したる後、F瓦斯槽より乾燥アンモニアを流出せしめ、直に内容物の儘なる陶製容器を硝子管Bの前端に置き、約五分間を經過し、之を爐内に移すなり。又他方に在りては爐の所要温度に達する迄は窒素の流通を繼續するも、爐の温度は陶製容器を裝するや五〇度乃至七〇度の低下を生ずるを以て、再ひ一定の温度に上騰するに及ひて其流通を中止し、更に乾燥アンモニアを流出せしめ、約一時間爐の温度を持續したる後アンモニアの流通

其溶液は亞爾加里質と成るへし、依てアンモニアの消耗なきことを證する爲、溶液の容器に硝酸第一

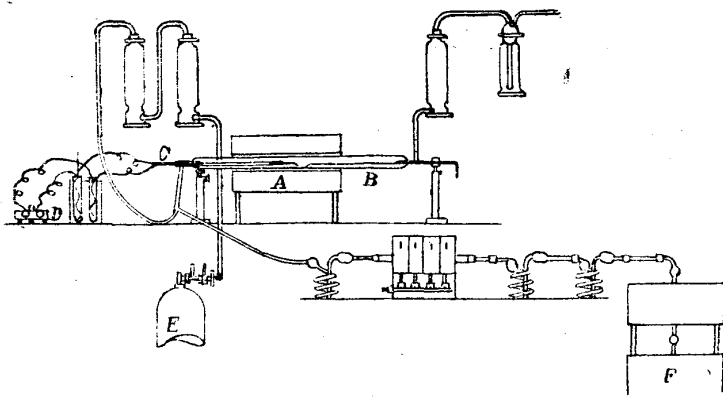


Fig. 3

添加し、且靜かに溶液を沸騰せしむる爲石灰水約四〇立方糎を加へ、其全量を水にて稀釋して三〇〇立方糎と成し、溶液約二〇〇立方糎を蒸溜したる後作業を中止し、其蒸溜液を二五〇立方糎のノラスコに移し、Nessler氏の試薬を用ゐて液を一部分的に滴下して檢定すれば、必ずアンモニアの存在せざることを示すなり。然れども余は之を滴下するに金屬ソジウムより製したる水酸化ソジウムの $\frac{1}{100}$ 基準溶液及 $\frac{1}{100}$ 硫酸規定溶液並にメチール、オレンジを指示薬として使用せり。

溶液中に含む窒素量〇・五%を超へざる場合には、沃度溶液(水二五〇立方糎、酸化沃度加里二二瓦及沃度加里五五瓦)を滴定に用ふへし。遊離酸より生ずる沃度はアンモニアと中和せざるを以て $\frac{1}{100}$ 規定シオ硫酸溶液にて滴定し、指示薬には澱粉を用ふるなり。若し窒素の最大量(一・一%)を含む溶液を蒸溜せしむるときは、酸の第一部は速にアンモニアと中和し

を中絶し、再ひ窒素を流通せしむること三分乃至五分の後、陶製容器を爐より抽出してB管の前端に放置し、窒素の流出路に衝て冷却せしめ、容器の冷却したるとき之を乾燥瓶に收め、液化するか爲其内容物を秤量するなり。秤量には懷中時計の蓋硝子を裝置したる Erlenmeyer 式のフラスコを用ゐ、試料〇三乃至〇・七瓦毎にカールボーム比重一・一九の強鹽酸一〇立方糎を注加す。又液化するには常温度に於てし時々溶解を完全ならしむる爲、加熱後溶液を蒸溜するに五〇〇立方糎のフラスコに移すなり。斯の如く硝酸に飽和せしめたる鐵溶液をフラスコに移すと同時に、之に凝縮器を接續し、硫酸の $\frac{1}{100}$ 規定溶液二五立方糎を注ぎ、次て等量の水酸化カリウム一四立方糎を徐々に攪拌しなから蒸溜器に

水銀の溶液を容れたる他のフラスコを接続せしに、此溶液は毫も鹽基性の硝酸鹽を形成せず全く透明を保持したり。次表には○・三乃至○・七瓦の重量異なる試料に對し行ひたる試験の成績を示し、且第四圖には之を描寫せり圖中縦線は窒素の含有量を横線は温度を示すものとす。

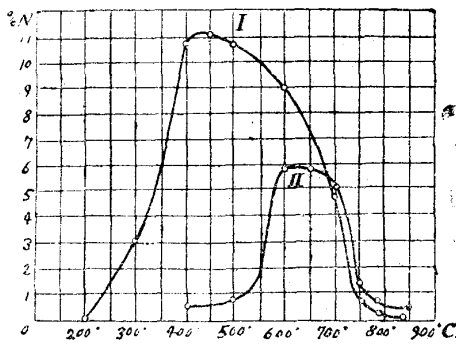
第二表

原料	窒素の含有量 (重量)											
	二〇〇度	三〇〇度	三五〇度	四〇〇度	四五〇度	五〇〇度	六〇〇度	六五〇度	七〇〇度	七五〇度	七八〇度	八〇〇度
化學上の純鐵	〇・一一	三・〇五	—	一〇・六八	一一・〇九	一〇・三七	八・九〇	—	四・六七	〇・五七	〇・三〇	〇・二九
平均	〇・一一	〇・〇七	—	一〇・七三	一一・一一	一〇・三五	八・九一	—	四・八五	〇・五〇	〇・三〇	—
瑞典產鐵	〇・一一	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
平均	〇・一一	三・〇九	—	一〇・七五	一一・二一	一〇・三六	八・九〇五	—	四・七六	〇・五三五	〇・三〇	〇・二九

第三表

瑞典產鐵	—	—	—	〇・四八	—	〇・七三	五・九九	五・五五	五・一八	一・二六	〇・七五	〇・四八
平均	—	—	—	〇・四九	—	〇・八三	五・八四	五・八四	五・一四	一・四〇	〇・六九	—
化學上の純鐵	—	—	—	〇・四八五	—	〇・七八	五・九一五	五・六九五	五・一六	一・三三	〇・七二	〇・四八

Fig.4



是等の曲線を検するに粉末狀の純鐵に在りては、飽和の爲要する窒素の最大量は四五〇度に於て一・二%に等しく、窒化第二鐵(Fe₃N₂)の化學式と符合することを知るへし(第二表参照)又瑞典產鐵の鑢削粉末は同時間の窒素吸収最大量六〇〇度に於て五・九%なり、故に此温度に於て化學上純鐵は窒素八・九%と化合するに似たり。斯の如く同一温度(假りに六〇〇度)に於て化學上の純鐵と瑞典產鐵製の釘とに現出する窒素量に差異ある所以は、瑞典產鐵の鑢削粉末に比較せば還元鐵は極めて組織の緻密なるに由り明かなり。今是等の狀況の下に鐵に及ぼす窒素の作用と、硬化法を鐵に施すに當り炭素の鐵に及ぼす作用とを對照すれば、窒素は漸次に鐵中に侵徹するものにして、之か遲速は温度と供試片の大小と

に關係するなり。次に鐵の窒素に飽和するは之に含む不純物たる硅素、滿脛、磷、硫黃及炭素の影響を蒙る爲にして、瑞典産鐵には假令微量なりと雖是等を含むるを以てなり。此關係は六〇〇度若くは其以上に於て、瑞典産鐵の窒素を吸收すること所謂化學上の純鐵より多き事實に一致せり。然れとも窒素の吸收に對する不純物現出の影響に關しては、未だ直接に研究したるものにあらずれば之を斷言すること能はず。翻て第四圖に示す曲線に就き更に之を検するときは次の現象を認め、換言すれば水素に還元したる純鐵の飽和に關する表中窒素含有量と溫度との關係曲線著しく下降したるは、四五〇度以上の溫度に於けるアンモニアの熱分解に相當することを知るへし。(未完)

●鑄鋼塊に出来る管(Pipes)の析出(Segregation)を加減する事

(The Iron Trade Review. April 27, 1916)

(コロンビヤ大學教授 Dr. Henry M. Howe 氏)

鑄鋼塊が凝固する時には外部よりも内部が一層急速に收縮する爲め軸のあたりに空虛が出来る。外部と内部との收縮の割合が此の全現象を支配して居り、收縮の割合は殆んど冷却の割合に相當するものであるから冷却の割合を研究すれば本問題を最もよく了解する事が出来るのである。溶鋼が冷き鐵型に注ぎ込まれると周圍の型に熱が傳はる爲め外部は急に冷却するけれども内部は外部が温である爲めに中々冷へないから外部が既に固つて一つの甲殻を形成して居ても内部の洞穴は溶鋼を以て充されて居る。凝固の初期に於ては内部よりも外部の冷却が速であるから出来る洞穴の廣さは含蓄されて居る。溶鋼の容積よりも小で丁度熱せるタイヤが車を締め付ける時の様な働きをするが洞穴の中の溶鋼はタイヤの中の車と同じく壓縮不可能のものであるから車がタイヤに抗すると同じ様に内側から之に反抗し甲殻の内方收縮を許さない。