

●鐵及鋼に於ける窒素の現出竝に其影響(二) (承前)

(Engineering Vol. CI—No. 2616)

臨 江 生

次に述ふるは此温度に於て窒化鐵の熱分解を起すことを示す實驗にして、水素に還元したる粉末鐵を試料とし、之か窒化鐵を組成するに至る迄窒素に飽和せしめ、Hernæs式の爐を用ゐる無窒化物に乾燥窒素を流通し、各異なる温度に加熱したるものなり、其結果は第四表に示す如し。

第 四 表

温度(攝氏)	試料の重量	加熱前鐵に含む窒素量 %	加熱後鐵に含む窒素量 %	加熱後の平均窒素含有量 %
六〇〇	〇・四一〇〇	一一・二四	五・五三	五・五三
六〇〇	〇・三四五四	一一・二六	五・五三	五・五三
七四〇	〇・二七三〇	一一・二〇	〇・二六	〇・二五
七四〇	〇・三六三四	一一・二〇	〇・一九	〇・二二五
八〇〇	〇・二九六〇	一一・二〇	〇・三一	〇・二八
八〇〇	〇・三〇四四	一一・二一	〇・二五	

今前表未項の數字と窒素を流通し加熱せずして得たる窒素飽和鐵の相當温度に於ける窒素含有量とを對照するに、第二の場合に於て窒素量の大なるを知らむ、第五表は之か現象を説明すへし。

第 五 表

溫度(攝氏)

窒素を流通し鐵を加熱せ
たる後の窒素含有量%窒素を流通し鐵を加熱せ
ざるもの窒素含有量%

六〇〇

五・五三

八・九〇

七四〇

〇・二二五

一・七〇

八〇〇

〇・二八〇

〇・三三〇

實際鋼製造に適用する爐の溫度は余の實驗せしより高度なるを以て、斯くの如き爐中に存するアンモニアは極めて少量なるへしと雖、爐には必ず酸化作用を及ぼす大氣の侵入することあるへきか故に、アンモニアは水と窒素とを生じて消散すへし、是を以て鋼に窒素の現出するは鐵そのものと化合せざる窒素瓦斯の存するに原因せざるへからず。

九〇〇度以上の溫度に於ける窒化鐵の熱分解をなす程度を探究し、且熔融する際鐵に保有せらる窒素量を確知するは頗る有益なりとす、去れば之れを解決せんか爲窒素九・二%を含む窒素飽和鐵二五瓦を採り、苦土を厚く内張したる *Crytol* 式電氣爐を用ゐ、試料を黒鉛製の坩堝に容れ一、六〇〇度に加熱せしに、斯く處理したる鐵は分析上窒素の痕跡たりとも認めざりしかは、窒化鐵の全部は分解したるものなるへし、依て此實驗に據り鋼に窒素の現出するは既に其原因不純物に在ること明かなり。

三 窒素と鐵との化合物に對する炭素の影響

窒素と鐵との間に生ずる反應に對し炭素の影響如何を研究する爲余は炭素〇・九% 硅素〇・一二% 滿俺〇・一八% 硫黃〇・〇八% 磷〇・〇二% 及銅〇・〇七% を含む瑞典産の白銑を採り、窒素に飽和せしめたる後鑪削し、其粉狀削屑を瑪瑙製の臼に容れ更に微細の粉末と爲して篩分し、*Heraeus* 式の爐を用ゐ乾燥アンモニアを通して異なりたる溫度を與へ、窒素に飽和せしむる實驗試料に供したり、即ち爐には其一方に約三〇〇耗突出したる硅土製の管を設け、前記粉末試料の〇・四瓦乃至〇・五瓦を陶製の容器に移し、鐵線にて之を硅土管の冷部に固着せしめ、所要の溫度に達したるとき管に乾燥アンモニアを通して空氣を驅逐し、次に陶製の容器を熱電接續部の直下たる爐の中央に置き換へ、又硅土管の加

熱せる部位に容器を移し、更に依然瓦斯の流通を繼續しつつ、爐の外方たる管の冷部に再ひ之を移動する爲第五圖の装置を用ゐたり。

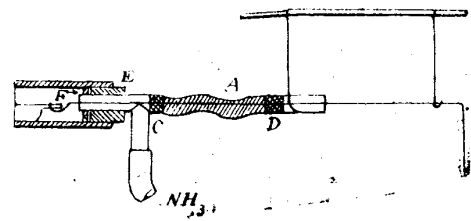


Fig. 5

圖中Aは彎曲したる硝子管にして之に水銀を容れ、C、D二箇の綿製の栓にて着脱し易く其兩端を塞ぎ、僅かに管側の三點に接觸する如く管に鐵線を貫きあり、Fは護謨製の栓、Fは石綿製の環にして、次に述ふる余の實驗には悉く此装置を利用せり。A管と之を貫く鐵線とは支臺に固定せる小なる硝子桿に取付けたる小鉤にて支持しあり、而して粉末試料を窒素に飽和せしむる時間は鐵に對する實驗と同じく、一時間繼續し窒素を流通せり。斯く粉末を飽和せしめたる後はアンモニアに換ふるに水素を以てし、容器を管の冷部前方に移して冷水或は氷にて外部より冷却せしめ、次て容器の内容物を秤量し之を水の五〇立方糎を加へ稀釋したる鹽酸(比重一・一九五)立方糎に溶解せしめ、石灰水を用ゐるアンモニアを蒸溜したる後、若し其蒸溜物にメチール、オレンジを現存するときは100硫酸規定液にて滴定するものとす。

是等實驗の結果は第六表に示す如し。

第六表

窒素含有量(重量)	三〇〇度	四〇〇度	五〇〇度	六〇〇度	七〇〇度	八〇〇度	九〇〇度
平均	〇・五二九	一・〇七	五・一二	八・三五	七・四五	三・二〇	〇・四三
	〇・五一一	一・一二	五・一八	八・一一	七・一〇	三・三三	〇・五一
	〇・五三〇	一・〇一	五・〇二	七・九三	七・八八	三・〇八	—
	〇・五三二	一・〇七	五・一一	八・二五	七・四八	三・二〇	〇・四七

是等の成績と窒素にて鐵を飽和したる實驗に得しものとを對照せんか爲一を軟鐵とし他を銑鐵と爲せる二曲線を描寫したるに、其圖表は兩者に對する飽和のオブチマムに相類似し、攝氏六〇〇度

迄等しく進みて兩曲線は平行狀を描きたり。然れども銑鐵は如何なる温度に於ても窒素と化合すること軟鐵に勝れり、之れ余の私説としては敢て炭素の作用に基つく爲ならず、唯材料の組織遙かに細微なるか故なり。

瑞典産の白色銑鐵は極めて脆くして、瑪瑙製の臼にて粉碎すれば粉末と成り易く、之に反し軟鐵の鑄削屑は前者の如く其分子を微細ならしむるを得ず。

加熱温度の増進に伴ひ亦鐵片に窒素の侵徹する速度も増大せざる可らざるか故に、窒素に飽和せしめたる鐵を檢鏡するに當り此現象を觀測したりしか、第六圖に就き軟鐵に對する曲線の進行狀態を看るに、線は攝氏七五〇

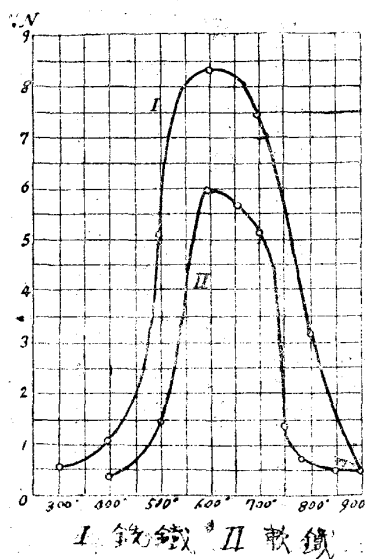


Fig. 6

度に於て彎曲を開始せるを以て前事實の正確なるを證せり。若し炭素の含有量は或範圍迄窒素と鐵との化合に便宜を與ふるものとせば、比較的窒素は低温度に於て炭素鋼と化合するを以て、此元素は製鋼上何等の影響を及ぼさざるへし。是に據り鋼に

一定量の窒素現出するは炭素の爲ならず、其原因他の不純物を含有するに在りと決定せざるを得ず。

四 滿俺と窒素との關係

窒素を吸收したる鐵に及ぼす滿俺の影響を測定するには、最高温度に於て窒素に對する滿俺の反應を探究し、此反應に關するオプチマムを定むるを有利と認めたり。滿俺(金屬狀態は乾燥アンモニアと化合して二三窒化滿俺(窒素一四・六四%)を生じ、乾燥窒素と化合すれば二五窒化滿俺(窒素九・二四%)と成る。然れども是等合成物組成の温度は未だ明確ならず、亦其安定度も嘗て研究せられざるを以て、窒素に飽和せしめたる滿俺の安定度及反應の進捗に及ぼす温度の影響等に附隨する要點多し。依て是等の問題を闡明せんか爲 Goldschmidt 氏の方式に倣ひて金屬性の滿俺を準備せり、今其成分を示せ

は左の如し。

鐵
アルミニウム

一・五二%
〇・二〇二%

硅
滿
素
俺

〇・八六%
九・七一%

實驗工場に於て此原料たる滿俺の精製には大に力を注ぎ、滿俺九七%以下のものは異なる温度に於て窒素に飽和せしむれば、固有の特色を發揮するに充分なりと思惟し、他の製造方式に準據せずして之を精製し了はり、鑢削したる削屑を瑪瑙製の臼にて粉碎し極めて細粉とならしめ、實驗毎に其〇・五瓦を試料とし、窒素に滿俺を飽和せしむる當初の實驗に供したり。

又其得たる成績を比較對照するに便なる爲、窒化鐵に對する前記の實驗と其要領を同ふし、指示藥としてアンモニアの定量に頗る有效なるを證したるメチール、オレンジを用ゐたり。次に掲ぐる表は實驗の結果を示す。

第七表 金屬滿俺に及ぼすアンモニアの作用

窒素含有量	温度										
	三三〇度	四〇〇度	五〇〇度	五五〇度	六〇〇度	七〇〇度	八〇〇度	九〇〇度	一〇〇〇度	一一〇〇度	一二〇〇度
〇・一四	〇・五八	二・七一	九・一〇	一四・四〇	一四・三八	一四・三一	〇・九四	六・八一	四・〇一	一・七九	
〇・一八		二・五二	九・三一	一四・二八	一四・三二	一四・三九	一〇・六五	七・二四	三・九六	一・七一	
		二・六五	九・二六	一四・四一	一四・四六		一〇・二〇		四・〇五	一・六八	
平均	〇・一六	〇・五八	二・六三	九・二二	一四・三九	一四・三六	一四・三五	一〇・五九	七・〇二	四・〇〇	一・七三

窒化滿俺は其色淡く殆ど黑色の粉末に類す、此合成物は exothermic にして之か組成には多量の發熱を伴ふものなり、即ち滿俺〇・五瓦を容れたる陶製の容器を水素を含みたる大氣中に於て Berzelius 式の爐内に裝し、電熱接續部の直下に置き之を加熱しアンモニアの瓦斯を通すれば、六〇〇度乃至七〇〇度に於て高熱計は一〇度上騰し時に或は其以上に達することあり、斯の如き多量の發熱は鐵のニトロ置換には決して認めざる所なり、而して是等の實驗に據れば原料たる滿俺粉末は窒素に飽和した

る爲其重量を増加すと雖往々之か増加の原因は窒素の吸収に在りと説明すること能はざる場合あり、故に窒素の最大含有量を測定する爲余は不變の重量に達する迄滿俺九八・三三%を含む良質のものに對し、六〇〇度に於て飽和實驗を行ふこと四回に及へり。而して其得たる重量の増加は次の如し。

第一 次	二〇・二七%	第三 次	二〇・二一%
第二 次	一九・九七%	第四 次	一九・九九%

滴定分析に據れば前記の試料に含みたる窒素量は一四・三七乃至一四・四四%にして、殘餘の窒素は分解の際瓦斯態と化して發散したるか如し、依て特種の裝置を用ゐる分解を施し、其發生したる瓦斯を化學上分析せしに、第八表の成績を得たり。

第八表

重量を増加したる場合の窒素含有量	二〇・〇七%	二〇・二一%
滴定したる場合の窒素含有量	一四・三七%	一四・四四%
瓦斯の分析	I	II
試料の重量	〇・三一七八%	〇・四〇二八%
窒素の立方糶	一五・四	一九・九
氣 壓 計	七五・二・四(攝氏二〇度)	七五・一・五(攝氏二〇度)
溫 度	一九度(攝氏)	二〇度(攝氏)
水 の 氣 壓	一六・三耗	一七・四耗(水銀)
攝氏零度に於ける瓦斯の容積	一四・二立方糶	一七・九立方糶
窒 素 の 重 量	〇・〇一七八〇瓦	九・〇二二四四瓦
窒素の含有量	五・六〇%	五・五一%

第一試料に含有したる窒素量は一九・九七(14.33+5.60)にして、第三の試料は一九・九五(14.44+5.51)なりき。此最後の數字は重量の増加に相當する量にして、滿俺と窒素との此化合量は未だ化學書に記載なしと雖、學理上窒素二〇・三%たるを要する窒化滿俺の化學式に相當す。依て試料に含有する滿俺量は九八・八二%にして、其中に鐵窒素と化合すべき状態を呈するもの〇・八二%を含むものとせば、試料

に含む窒素量は極めて學理に近似するを知るへし。

乾燥窒素に満俺を飽和せしめたる成績は第九表に示す如し。

第九表 満俺に及ぼす乾燥アンモニアの作用

平均	窒素含有量(重量)									
	四〇〇度	五〇〇度	六〇〇度	七〇〇度	八〇〇度	九〇〇度	一、〇〇〇度	一、一〇〇度	一、二〇〇度	一、三〇〇度
〇・〇八	〇・三三	一・四五	三・一五	五・五九	七・三二	八・〇四	五・二三	三・二九	一・六一	
〇・四一	一・三六	三・一〇	五・四六	七・四一	七・五七	五・一七	三・一七	一・四九		
〇・三七	一・四二	三・三〇	五・五〇	七・一八	—	五・三八	三・四一	—		
〇・〇八	〇・三七	一・四一	三・二〇	五・四八	七・三〇	七・八〇	五・二三	三・二九	一・五五	

前表の數字を比較對照する爲線圖を描寫せり(第七圖參照)。

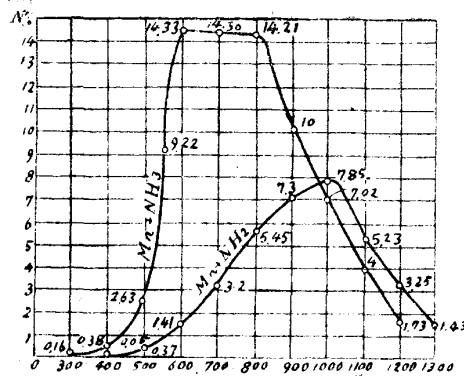


Fig. 7

アンモニアの作用に依り窒素と満俺との化合に要するオプチマムは、約六〇〇度乃至八〇〇度に相當し乾燥窒素を受くれは約一、〇〇〇度とす。而して第一線は第二線と九八〇度に於て交叉し、遙かに第二線の下部に曲屈せり。詳言すれば此點よりアンモニアの作用に依り窒素に飽和するは、第二の場合に於ける如く完全ならず、之れ是等の狀況に服したるアンモニアの熱分解は頗る大なるに因るなり。Ramsay 及 Young 兩氏の實驗に據るに八〇〇度に於てアンモニア六五%は分解するものなるを示

すと雖、余の實驗に在りては一、一〇〇度に於てアンモニアは悉く熱分解を生ずることを表はせり、而して此場合に形成する遊離窒素は多く水素の爲に稀釋せらるるを以て、窒素に依る満俺の飽和は大に阻害せらるるへし

金屬満俺の二二・〇%を含む鐵の合金を製し、之を鑢削して細末となし三時間乾燥窒素の作用に曝

露し分析を行ひたりしに、九〇〇度に於て合金と化合せし窒素量は〇〇九九%にして、一二三〇度には〇〇五九五%なることを表はせり。而して此合金と窒素との間に反應を生ずるは獨り滿俺に歸せざるへからず、何となれば鐵は如何なる温度に在りても窒素と化合せされはなり。試みに滿俺に含む窒素量を計算せしに、第一の場合には〇四五%にして第二には〇二七%なりき。然るに縱令滿俺と窒素との化合力は緩徐なりとするも、純滿俺は尙多量の窒素と化合し得るに反し、合金の場合に在りては窒素の侵徹すること遙かに困難なりとす。

鋼の製造上高温度に於て窒素に飽和せしめたる或る合金鐵に及ぼす滿俺の影響を知るは、極めて肝要なると同時に低温度特に反淬及再加熱の方法を與ふる場合の影響如何を知らざるへからず、故に窒化滿俺の鐵に分解する範圍を確むる爲、水素還元鐵一五瓦を窒素一四・三三(容量)即ち一九九七%(重量)を含む窒化滿俺の三五瓦と混ぜり。換言すれば此化合物は化學式 Fe_3N_2 に近似するものたり、而して其粉末を苦土製の試験桿に容れ Tamann 式の爐にて熔融したるに、爐内の空氣は多く一酸化炭素竝に窒素より成り、其最高温度は一五五〇度に騰れり。斯くして熔融したる後合金を型に鑄流し分析したりしに、窒素〇〇一一九%を含むことを示せり。依て再ひ此試料を苦土製の坩堝に填充して熔融せしめ、成形後分析を行ふに窒素〇〇一一三%なりき。是實驗に據れば窒化滿俺は鐵に分解するものなりと決定し得らる、而も木炭及骸炭を燃料に供し製せる滿俺鐵は既に窒素の多量を含むことを證す、今一例を擧げんにウラル製鐵所に於て木炭を燃料とし製したる滿俺鐵は次の成分を有す。

滿俺 七九・三二% 硅素 〇・八九%

窒素 〇〇・六一%

又露國南部に於て骸炭を燃料とし製するものは、

滿俺 八一・四一% 硅素 〇〇・九三%

窒素 〇〇・五八%

是等は製鋼上脱酸劑として滿俺鐵を用ふるか如く、亦窒素を添加するものなるへし。(未完)