

高温度に於ける鐵の窒素吸着並に吸収に関する研究

早 矢 仕 功*

ON THE ADSORPTION AND ABSORPTION OF NITROGEN BY IRON AT HIGH TEMPERATURE

Isao Hayashi

SYNOPSIS:—The nitrogen adsorption and absorption of iron were investigated by holding pure iron in contact with gas and quickly cooling it, at several temperatures between 500°C and 1,350°C. The amount of nitrogen in the metal was then determined by chemical analysis. The results obtained are summarized as follows:—

1) Two important influences on the solubility of nitrogen in iron were discovered. One is the existence of N_2 adsorption layer on the surface and the other is the densities of the aggregate of the iron powder.

2) Paying attention to these two important influences, new adsorption and absorption isobars of nitrogen for iron were determined.

3) The author's adsorption isobar in a range between 500°C and 1,350°C has three discontinuities at about 770°C, about 900°C and at a certain temperature between 1,100°C and 1,150°C. The temperature coefficients of the isobar are all positive between each temperature.

4) The author's absorption isobar in a range between 500°C and 1,350°C begins at about 770°C and have two discontinuities at about 900°C and at a certain temperature between 1,100°C and 1,150°C.

5) The solubilities of nitrogen in iron, $mg N_2/100g Fe$, under atmospheric pressure are as follows:—

Zero at 770°C, <0.4 at 880°C, 11.5 at 950°C, 12.8 at 1,100°C, 21.8 at 1,150°C, 22.6 at 1,250°C and 23.0 at 1,350°C.

6) The author's two isobars, i.e., the adsorption isobar and the absorption isobar, show that a transformation of iron relating to chemical affinity exists at a certain temperature between 1,100°C and 1,150°C.

目 次

- I 緒 言
- II 900°C 以下に於ける鐵粉の見掛の窒素吸収
- III 還元鐵粉を用いたる γ 鐵の窒素吸収に関する實驗
- IV 第一次見掛の飽和吸収點と第二次見掛の飽和吸収點の生ずる理由に就て
- V 高温の鐵の表面に於ける窒素の化學吸着に関する實驗
- VI 粗粒鐵粉を用いたる γ 鐵の窒素吸収の諸實驗
- VII 粗粒鐵粉を用いたる γ 鐵の窒素吸収の實驗, 補遺
- VIII 吸收容器内に於ける鐵粉の集合狀態の粗密に依る見掛の吸收量の變化に就て
- IX 純鐵の小丸棒に就ての窒素吸收實驗
- X 窒素氣壓と鐵の窒素吸收量との關係に就て
- XI 表面吸着層の定量的證明
- XII 從來の研究に依る鐵の窒素吸收量と本實驗結果との比較
- XIII 1,100°C 附近に於ける鐵の化學親和力に関する變態の存在に就て
- XIV 純鐵を窒素中に加熱せる場合の重量の變化に就て
- XV 附 吸收管として用いたる硬質磁製管の性質に就て
- XVI 結 論

I 緒 言

鑄鐵の黒鉛發生に関する研究第 I 報¹⁾ に於ては純白鉄の

研磨表面に露出せる遊離セメントタイトの黒鉛化はそれに接觸せる窒素ガスに依て促進されるものなることを發見し更に其の黒鉛化に關與するは分子窒素にあらずして表面を蔽ふ原子窒素の作用なることを推論した。

水素ガス中に加熱せるパラジウム銀より原子水素の遊離することは polyakoff 等の實驗に依り認められたるも鐵の表面より原子窒素の遊離することに就きては未だ實驗がない。尙此の問題を解決せんには高温に於ける窒素の化學吸着²⁾の研究結果を基礎とせざるべからざるに拘らず 500

²⁾ 簡単にガスの化學吸着及び吸収の意義を述るに化學吸着 Chemisorption とは金屬を蔽ふガス分子が金屬表面と衝突し其處にて原子狀態に解離し表面原子と化學親和力に依り恐らく單原子層をなして吸着することなり。但し本論文に取扱ふ如き高温にありてはそれが單原子層なるや複原子層なるやに就きては全く不明なり。されど兎に角斯かる高温にして窒素は鐵の表面に原子の層をなして吸着するものなることは本實驗にて確められたり。次に吸收 Absorption とは溶解 Solution と同義語にして之に次の 2 つの場合あり。即ち金屬の内部にガスが原子狀態にて散布する。換言せば金屬とガスとが固溶體を作る場合 (之は單純なる溶解 Simple Solution と名付く) 及びガスが一部分は固溶體を作るが他の大部分は金屬と化合物を作りて金屬内部に散布する場合。

* 吳海軍工廠製鋼實驗部

¹⁾ 早矢仕: 鐵と鋼 10 (1,938) 914

°C 以上の高温に於ける鐵の表面に於ける窒素の化學吸着の研究は未だ行はれたるものなく此處に何等かの方法に依て自ら實驗を行ふ必要がある次第である。 偕て斯かる高温に於ける化學吸着の研究を如何なる方法に依て行ふべきやに就ては初め全く暗中摸索の状態なりしも從來行はれたる如き窒素吸収の實驗を進むるに従ひて次第に光明を得、遂に聊か此の方面の研究に端緒を開き得た。 即ち本論文は 500°C より 1,350°C 迄の温度範圍に於ける鐵の N_2 吸着及び吸収の問題を取扱へるものにして、從來の研究者の注意を拂はざりし最も重要な 2 點即ち第 1 に表面吸着層の存在、第 2 に鐵粉粒子の集合状態の粗密が吸着及び吸収量に及ぼす影響に就き、特種の方法に依て實驗を行ひ 1912 年以來多く呈出されし實驗結果に共通なる不合理の諸點を指摘し、全然新しき N_2 吸収の等壓曲線を呈出した。 尙從來全く實驗の行はれざりし高温に於ける N_2 吸着の等壓曲線を得た。 而してその 2 つの曲線より鐵は 1,100°C 附近に化學親和力に關する變態を有することを見出せるものである。

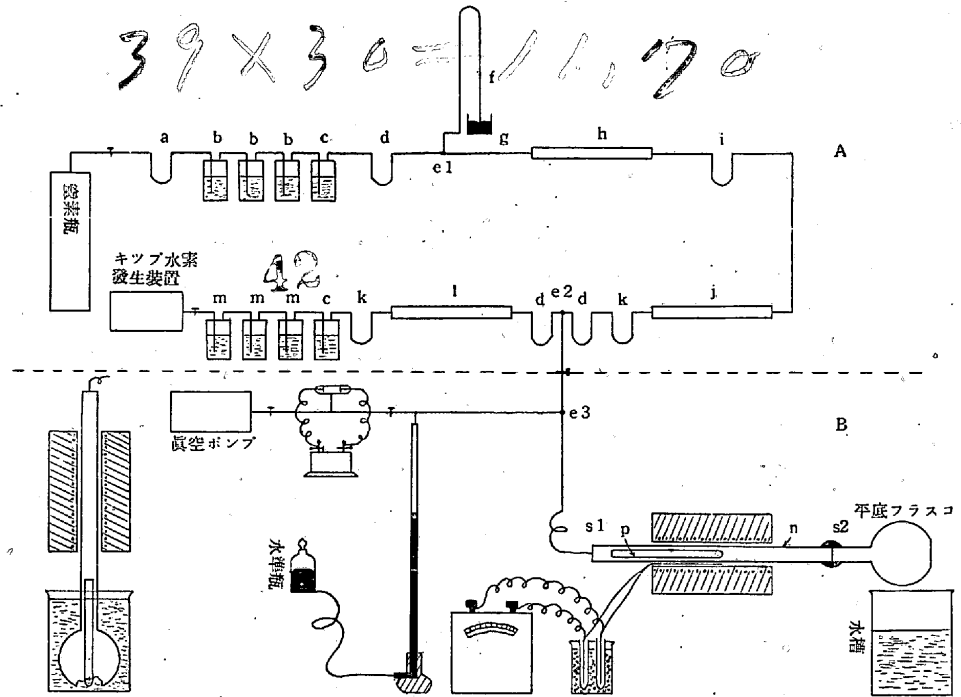
II 900°C 以下に於ける鐵粉の見掛の窒素吸収³⁾

(1) 實驗方法:—900°C 以下に於ける微量の窒素吸収度の完全なる測定は從來の方法にては全く不可能にして唯著者が用ひたる方法即ち鐵粉を窒素中に加熱し所定の温度に所定の時間保持後少しも酸化せしむることなく其の鐵粉を急冷後見掛の窒素吸収量を窒素分析に依て求むる方法あるのみである。

(2) 實驗試料:—電解鐵を硝酸に溶解し蒸發乾固せしめそれを空氣中にて約 900°C に 10 時間加熱して酸化鐵を

作りそれを純鐵ポート⁴⁾ 中にて 650°C に 20 時間加熱して還元鐵粉を作り更にそれを Sieverts が 1931 年の實驗に用ひたる試料に類似せしむる爲純鐵ポート中にて 1,100

第 1 圖 高温還元鐵粉の 900°C 以下に於る見掛の窒素吸収測定装置



°C に 12 時間水素氣流中加熱し取出したる焼結塊を打碎して 100 mesh 以下の粉末を採取しそれを試験に供した。

(3) 實驗装置並に操作:—鐵粉を窒素中に加熱し少しも酸化せしむることなく急冷する目的にて考案組立てたる装置は第 1 圖の如きものにして點線より上は窒素洗淨装置にしてそれに関しては鑄鐵の黒鉛發生に關する研究第 1 報を参照されたい。

p は一端熔封せるシリカ管にして長 200mm、内徑 10mm、外徑 14mm のものである。其の底に試料を毎回 5.5g 宛入れ其の鐵粉の部分が爐の中央部に來る如く内徑 20mm、長 700mm の磁製管 n 中に收め其の磁製管の一端 S₁ はガラス蓋にて他端 S₂ は 600cc の平底のガラス製フラスコにて封じビセインにて氣密にする。試料を真空中(10⁻⁶mm Hg

⁴⁾ 純鐵ポート中に 1,100°C に 12 時間水素還元して作りたる本試料の化學成分は Si 0.02, Mn 0.02, P 0.017, S 0.004, Cu trace, C 0.02 なるも磁製管中に直接同じ鐵粉を入れ 1,100°C に 20 時間還元せるに其の化學成分は Si 0.82, Mn trace, P 0.006, S 0.003, Cu trace, Al 0.21, C 0.02 となり更に此の試料をシリカポート中に入れ 950°C に 2 時間還元せるに Si 0.88 となれり。依て斯かる高温にて還元を行ふに用ひるポートは純鐵製のものなるを要す。

³⁾ この見掛の吸収とは吸着と吸収とを區別せざる場合の言葉にして、從來單に吸収量として呈出されたる値は凡てこの見掛の吸収量即ち吸着量と吸収量との合量なり。詳細は以下論述す。

程度)に加熱し所定の温度⁵⁾に到達後窒素を送り込み水準瓶に依りて大氣壓にする。

次に其の温度に所定の時間保持後第1圖Bに示すが如く爐を轉倒してフラスコを水槽中に浸漬せしむれば磁製管内のシリカ管はフラスコの底を破壊して水中に落下し試料は全く酸化することなく急冷する。此の急冷試料の内5gを採りて窒素分析を行ふ。窒素分析方法は昭和11年日本學術振興會制定の方法に依た。

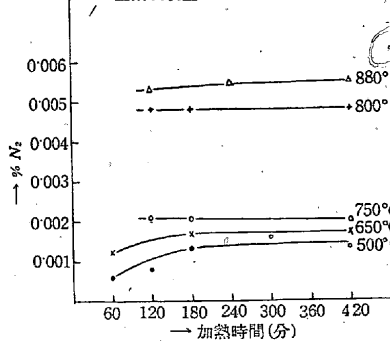
(4) 實驗結果:—實驗結果は第1表、第2圖及び第3圖に示す如くにして第1表及第2圖は各温度に於ける加熱時間と見掛の吸収量(表面化學吸着量+眞の吸収量)との

第1表 高温還元鐵粉の900°C以下に於ける見掛のN₂吸収

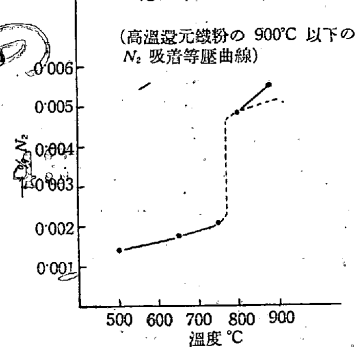
加熱時間 (分)	各温度に於ける見掛のN ₂ 吸収量(%)				
	500°C	650°C	750°C	800°C	880°C
60	0.0006	0.0013	—	—	—
120	0.0008	—	0.0021	0.0048	0.0053
180	0.0014	0.0017	0.0021	0.0048	—
240	—	—	—	—	0.0054
300	0.0016	—	—	—	—
420	0.0014	0.0017	0.0021	0.0048	0.0055

關係を示し、第3圖は900°C以下の見掛の飽和吸収量の曲線なれども之に依れば750°Cと800°Cとの間に曲線

第2圖 各温度に於る加熱時間と見掛の窒素吸収量との關係(900°C以下)



第3圖 900°C以下の見掛の窒素飽和吸収の等壓曲線



に不連続點あり、又温度の上昇に依る見掛の吸収量増加の割合は800°C以上に於ては750°C以下よりも大である。此の750°Cと800°Cとの間に於ける見掛の吸収量の急激なる變化は主として $\alpha \rightarrow \beta$ 變態に起因するものと思惟する。

(5) 實驗結果の考察:—後述第4章の實驗に依り吸収の起る順序は先づ化學吸着が鐵の表面に迅速に行はれ、次に吸収即ち溶解が徐々に行はるるものなることが知られた。

⁵⁾ 熱電對は内徑2mmの細き保護管に入れ其の端が丁度試料の中央部の眞下に當る部分に来る如く其の保護管を磁製管に白金線にて緊縛せり。内部との温度差は檢定の結果外部が所定の温度に達して5分後には殆ど零となりき。

又第3章の950°Cの實驗(第5圖)に於ても加熱時間の2時間と3時間との間に可成りの吸収量の差異あるに拘らずそれよりも擴散速度遅しと考へらるる900°C以下の温度に於て第2圖に見らるる如く500°C及び650°Cにては3時間以後750°C及び800°Cにては既に2時間以後は窒素量の變化なく880°Cにて極めて僅少の増加を認むるに過ぎない。斯かる比較的低温にて2~3時間にて飽和量に達するは眞の吸収即ち窒素の溶解現象が800°C以下にては行はれずと考へざるを得ざるものである。依て此の實驗に依て得られたる値は880°Cを除きて全く化學吸着量のみを示すものにして吸収量即ち溶解量を示すものにあらざることを確信する。即ち鐵の900°C以下の眞の窒素吸収量(即ち窒素溶解量)は880°C内外にて稍認めらるる程度にして800°C以下の温度にては零である。

尙此の880°Cの窒素溶解量は第2圖の880°Cの曲線より想像さるる所にては約0.0004%にして然も之は極めて密なる集合状態にある鐵粉實驗値なるを以て第8章に後述する如き理由にて其の吸収量は粒子相互間の作用を受けて眞の吸収量よりも大なる筈なるを以て眞の吸収量は此の値よりも更に少きものなりとする。

尙第3圖に觀察せらるる温度の上昇に依る見掛の吸収量の増加の割合が800°C以上に於ては750°C以下よりも大なる事實は800°C以上にては吸着量に吸収量が加はるる爲にして恐らく800°C以上の吸着の温度係数は點線にて示す如くにして750°C以下と等しきものであらう。

III 還元鐵粉を用ひたる γ 鐵の窒素吸収に關する實驗

(1) 實驗方法:—鐵の窒素吸収量の測定方法として前章に述べたる如き方法はChipman及びMurphy⁶⁾に依り熔融鐵の窒素吸収量決定に對して行はれたるも兩氏の實驗にありては熔融鐵とそれに接觸する窒素ガスとが平衡に達せる後爐冷せるものを眞空熔融法にて窒素分析を行ひ同時に凝固に際して逸出するガス量を測定して其の値を補正した。然れども補正值は多くの場合非常に少量にして殆ど其の補正は必要なき程度であつた。斯くの如く窒素の冷却途中に於ける放出速度は極めて少きものにして、凝固の際に於てすら殆ど無視し得る程度であることは夙に認められて

⁶⁾ Chipman and Murphy: Amer. Inst. Min. Met. Eng. Tech. pub. 591.

ゐることであり前章の如き方法は理想的のものとは謂はざるを得ない。されど此の方法は 900°C 以上の測定に對して應用するは全く困難にして γ 鐵の窒素吸收測定に對しては $2\sim 3\text{g}$ の少量の試料を一端熔封せる内徑 5.5mm , 外徑 9mm の細き硬質磁製管中に入れ窒素中加熱後爐をすらし空冷する方法を採た。

此の場合の空冷速度は各實驗毎に大體の値を表示せるも各溫度より 600°C 迄 1 分内外にして其の後常溫に達する迄に要する時間は約 10 分にして Chipman 及び Murphy の實驗と比較すれば其の冷却速度は極めて早い。而して還元鐵粉に依る本章の實驗結果は第 5 圖及び第 6 圖に示す如く且本章實驗結果の考察に記述せる如く Sieverts の 1931⁷⁾ 及び 1935⁸⁾ 年の實驗結果と一致することを知り得た。

尙鐵粉 2g に磁製管粉末 10g を混合せるものの 950°C より約 600°C 迄の冷却速度は約 2 分なりしが此の程度迄の冷却速度にては冷却の途中に窒素の放出なきことはそれと同じ鐵粉 1g に同じ磁製管粉末 5g を混合せる試料に就ての冷却速度が、約 1 分なれども其の 950°C の見掛の飽和吸收量が兩者即ち第 32 圖の鐵粉 2g + 磁製管粉末 10g を 40 時間加熱せる結果及び第 20 圖の鐵粉 1g + 磁製管粉末 5g を 40 時間加熱せるものの結果が等しきことにて明らかであり。又第 9 章に於ける純鐵丸棒を用ひたるとき冷却に伴ふ溶解窒素の放出に就ては特に同章に於て實驗を行ひて矢張り斯の如き空冷法を行ふ限り冷却の途中の窒素放出量は無視し得ることを示した。

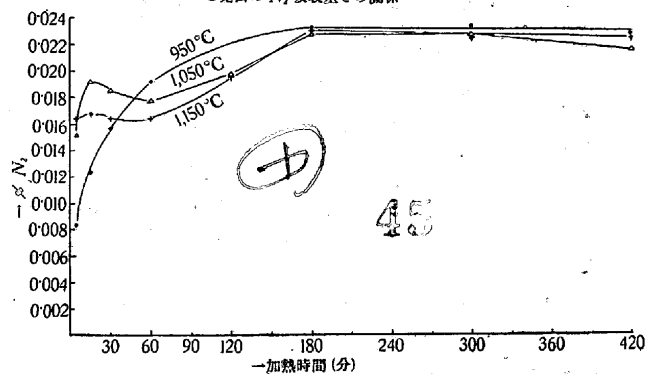
(2) 實驗試料: 一前章に用ひたる試料と同様の製法に依

るものである。

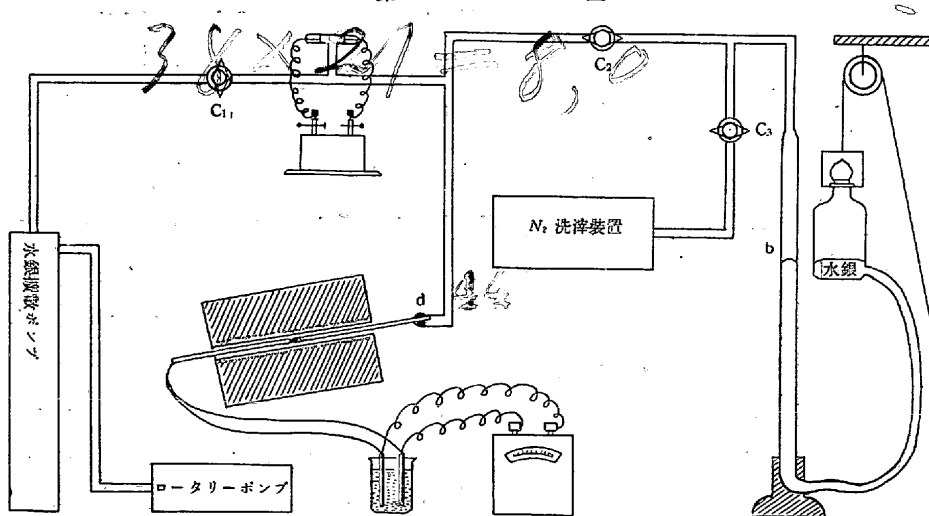
(3) 實驗裝置並に操作: 一實驗裝置は第 4 圖の如きものにして加熱爐は白金ロジウム抵抗線爐にして内徑 15mm , 長 320mm , 中央部 50mm の溫度差 $1,200^{\circ}\text{C}$ 迄最大 $\pm 2^{\circ}\text{C}$ である。試料の溫度は爐の一端より白金-白金ロジウム熱電對を納めたる内徑 5.5mm , 外徑 9mm の磁製管を吸收管 (熱電對保護管と同じ内外徑の同質のものにして圖の如く爐中にて約 10° 傾斜せしめてある) の底に突き當る迄挿入し測定する。

操作は鑄鐵の黒鉛發生に關する研究第 1 報に既述せる如き方法にて始め C_2 を閉ぢ氣蓄管 b 内に適量⁹⁾ の純粹の窒素を貯へ C_3 を閉ぢたる後試料の溫度を 10^{-6}mm Hg 程度の真空中に上昇せしめ各溫度に達したる後 5 分後 C_1 を閉ぢ C_2 を開き豫め氣蓄管 b に蓄へたる窒素を水準瓶に依りて 1 氣壓に充し所定の溫度に所定の時間保持後爐をすらし試料を冷却せしめた。其の冷却速度は暗室にて吸收管の試料の部分の暗くなる迄即ち約 550°C に達する迄の時間を

第 5 圖 高温還元鐵粉の 900°C 以上に於ける加熱時間と見掛の N_2 吸收量との關係



第 4 圖



測定した。此の際實際の試料の溫度は約 50°C 高きを以て其の時間は結局各溫度より約 600°C 迄下る時間にして其の冷却速度の一例は第 2 表の如くである。

(4) 實驗結果並に其の考察: 一第 3 表は各溫度に於ける加熱時間と見掛の吸收量 ($N_2\%$) との關係を示せるものにして第 5 圖は此の結果を圖示せるものである。

950°C にては飽和量に達するに

⁷⁾ A. Sieverts: Zeits. phys. Chem., 155 (1931) 299

⁸⁾ A. Sieverts and G. pf: Zeits. Phys. Chem., 172 (1935) 314

⁹⁾ 1 氣壓の實驗にて内徑 5.5mm の磁製管を吸收管に用ひたる場合は約 130cc .

約3時間を要し1,050°Cにては15分内外にて既に第1次の飽和量に達す。之は岩瀬、福島兩博士¹⁰⁾の研究にて935°Cに於て約1時間1,020°Cにて約10分なるに比し飽和量に達するに要する時間が長い。此の理由は主として鐵粉の製法にあると考ふるものである。即ち兩博士の試料は低温還元の極めて微細なる鐵粉にして本實驗に用ひられ

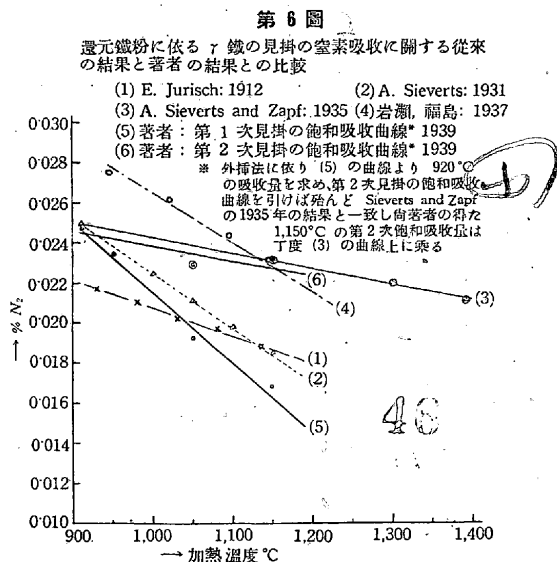
第2表 鐵粉の各温度より約600°C たる試料は1,100°C迄冷却するに要する時間

1,500°C	→ 約600°C	約48 _{sec}	の高温にて還元せる塊
1,100	→	" 50	状のものを鐵の乳鉢中
1,050	→	" 47	にて打碎し多量の損失
1,000	→	" 50	を生ずると共に得られ
950	→	" 40	

第3表 焼結防止劑を混合せざる還元鐵粉の900°C以上に於ける見掛のN₂吸収

加熱時間 (分)	各温度に於ける見掛のN ₂ 吸収量(%)		
	950°C	1,050°C	1,150°C
5	0.0083	0.0151	0.0164
15	0.0123	0.0192	0.0168
30	0.0157	0.0185	0.0164
60	0.0192	0.0177	0.0164
120	0.0220	0.0198	0.0196
180	0.0234	0.0228	0.0231
300	0.0235	0.0229	0.0226
420	0.0230	0.0218	0.0226

たる100 mesh以下のものなる故其の鐵粉粒子は少しく扁平にして大なりし爲であらう。且又第6圖に一括せる



Sievertsと岩瀬、福島兩博士と本實驗結果とを比較するにSievertsと著者の900°Cに近き温度の結果の良く一致せるに反し兩博士の結果のみ著しく高きは其の考察を是認する一資料なりと思ふ。

次に第5圖にて1,050°Cの曲線を見るに15分内外にて一旦飽和量に達したる後加熱時間更に長引くに従ひて次

第に其の見掛の吸収量を減少し後再び見掛の吸収量を増大し第2の飽和量を示すことである。此の事實は後にアルムコ鐵の粗粒子に依ても認められたる(第6章)ことにして此の2つの山の第1のものを第1次見掛の飽和吸収量、第2のものを第2次見掛の飽和吸収量と名付ける。

普通飽和吸収量と呼ばれ居るは此の第1次見掛の飽和吸収量にしてSieverts一派の實驗方法にては内部氣壓の減少の認められざるに至りたる場合を直に終點となすが故に又其の第1次飽和點以後の減少量は1,050°Cの場合1.6 cc/100g Fe, 1,150°Cの場合は其の1/3にも達せぬ程度なるを以て或は更に長く加熱するともSievertsの方法にては此の減少が認められないかも知れない。斯の如き理由にて今日迄發見し得なかつたのであらう。

第6圖は還元鐵粉に依る現在迄の諸學者の實驗結果を一括して圖示せるものにして⑤は本實驗に依る第1次見掛の飽和吸収曲線を⑥は第2次見掛の飽和吸収曲線を示す。殆ど同様の製法に依る還元鐵粉に就て行ひたるSievertsの實驗結果と本實驗の第1次見掛の飽和吸収の等壓曲線とを比較するに900°Cに近き温度の吸収量は殆ど一致せるに拘らず温度高くなるに従て著者の結果は低き値を示す。之は本實驗にては眞空中にて温度を上昇せしめ各温度に5分間保持後窒素を充填する。依て窒素を充填する迄に既に可成の程度迄焼結進行し鐵の表面積が小になれる爲なりと考ふれば説明し得る。

尙同圖③の曲線はSievertsの最近の報告に依る結果にして920°C, 1,300°C及び1,390°Cの飽和吸収點を結びたるものなれども此の曲線は本實驗の第2次見掛の飽和吸収曲線⑥と殆ど一致してゐる。之は1,300°C及び1,390°Cの高温にては鐵中の窒素の擴散速度及び鐵粉の焼結速度早く著者の所謂第1次飽和點を通過せずして直に第2次飽和吸収點に到達せる爲であらう。之は第5圖にて1,050°Cにては第1次飽和點と第2次飽和點との區別が明瞭に顯れ居るに拘らず1,150°Cにては其の第1次飽和點の山の低くなれることにても推察し得る、且又以後記述する所のアルムコ鐵の粗粒子に依る種々なる實驗結果の考察(第6章)を参照せば此の間の消息は益々明瞭となるであらう

以上Sievertsの試料と殆ど同様の製法に依る試料を用ひて本實驗方法に依り窒素の見掛の吸収量の測定を行ひしに加熱時間と見掛の吸収量との關係に就き2つの飽和點の存在を發見し其の第1次飽和點を結びたる曲線がSieverts

¹⁰⁾ 岩瀬, 福島: 日本金屬學會誌 1 (1937) 151

の 1931 年の結果に一致し第 2 次飽和點が Sieverts の 1935 年の結果に一致することを認めた Sieverts の 1931 年及 1935 年の兩曲線の走向が比較的低溫度より高溫度に到るに従ひて大いなる開きを生ずる原因に就ては Sieverts 自身説明し得ざりし所なりしが本實驗に依て其の原因を明白になすを得たと考へる。

然らば何故斯る 2 つの飽和點が生ずるかに就ては鐵粉の燒結が重要な因子なるべきことは既に述べたる所なるが此の點を次章に詳細に考究する。

IV 第 1 次見掛の飽和吸收點と第 2 次見掛の飽和吸收點の生ずる理由に就て

加熱時間と見掛の吸收量との關係に於て一旦見掛の吸收の飽和點に達したる後更に加熱時間の長くなるに従ひて反對に見掛の吸收量減少し更に加熱時間長くなれば再び吸收量の増大する現象は鐵のブロックを試料にて用ひたる場合には決して認められざる現象(第 9 章参照)にして鐵の粉末を用ひたる場合の特性である。此の現象の生ずる理に就て著者は次の如く思考した。恰も化學吸着速度に比して物理吸着速度が甚だ早きが如く¹¹⁾金屬内部への窒素の擴散速度に比して化學吸着速度は著しく早く上述の實驗結果に表はれたる 1,050°C 竝に 1,150°C の第 1 次飽和吸收量は實際は少量の溶解量(即ち眞の吸收量)に多量の表面吸着量を加へたるものである。(第 11 章参照)而して其の後加熱時間が更に長くなるに従て窒素含有量の減少するは鐵粉の燒結に歸因するものにして表面吸着原子がある粒子の表面の一部分より蒸發せる間に其の部分と隣接せる鐵粒子の表面に吸着原子を有せざる部分とが燒結する爲である。

今若し第 1 次飽和點に達する迄の見掛の窒素吸收量の増加が總て金屬内部への窒素の溶解(即ち眞の吸收)に依るものとせば假令窒素溶解後鐵粉の燒結を來すとも窒素含有の百分率が其の爲に減少する筈がない。

然し一旦第 1 次見掛の飽和量に達して其の後鐵粉の燒結の爲次第に見掛の窒素吸收量を減少するも加熱時間更に長くなれば假令窒素の溶解速度が化學吸着速度に比して遅くとも次第に溶解量の増加するは當然にして再び見掛の窒素吸收量(化學吸着量+溶解量)を増加し第 2 次見掛の飽和量に達す。而して此の第 2 次飽和點に達したるとき既に燒結が完了し居れば其の後の窒素量の減少なきも燒結現象が

更に長く進行するものなれば第 2 次飽和點に達したる後更に再び窒素量の減少を來すこともあり得べきである。(第 5 圖 1,050°C の曲線, 第 6 章第 15 圖 1,050°C 及び 1,150°C の曲線, 第 16 圖 1,050°C の曲線参照)。

以上の考察にては第 1 次飽和點の後に再び窒素含有量の減少するは第 1 に鐵粉の燒結に基く現象なること第 2 に窒素の化學吸着速度は溶解速度に比して著しく迅速なるものとして論旨を進めた。依てまづ此の第 1 の假定を確かむる爲に鐵粉に燒結防止劑を混合して前章の實驗を繰返した。而して此の實驗は次の第 5~8 章の高溫度に於ける化學吸着に關する實驗竝に鐵粉の粒子間隙を種々變化せしめて其の窒素吸收量の變化を測定する實驗に進展し鐵の表面を蔽ふ窒素の狀況竝に鐵の窒素吸收機構に關する考察の一基礎となれるものである。以下其の實驗を詳述する。

(1) 還元鐵粉: 一前章の實驗に用ひたる試料と同様の製法に依れるもの

(2) マグネシア粉末: 一之は燒結防止劑にして大阪市日本製藥株式會社日本藥局方煨製マグネシアを黒鉛ルツボに入れ黒鉛の蓋を施シタンマン爐にて 1,800~1,900°C にて 30 分間煨焼後爐冷せる塊状のものを碎きて粉末にし 100mesh の篩を潜りたるものを使用した。

(3) 實驗裝置及び操作: 一前章の實驗と同様である。尙爐を引き抜くことに依る試料の各溫度よりの冷却速度は第 4 表の如くにして其の冷却速度は鐵粉のみと殆ど差違なし因に此の第 4 表の結果は鐵粉 1g にマグネシア粉末 1g を混合せるものに就きての一例である。

第 4 表 還元鐵粉 1g にマグネシア粉末 1g を混

合せるものの各溫度より約 600°C 迄冷却するに要する時間

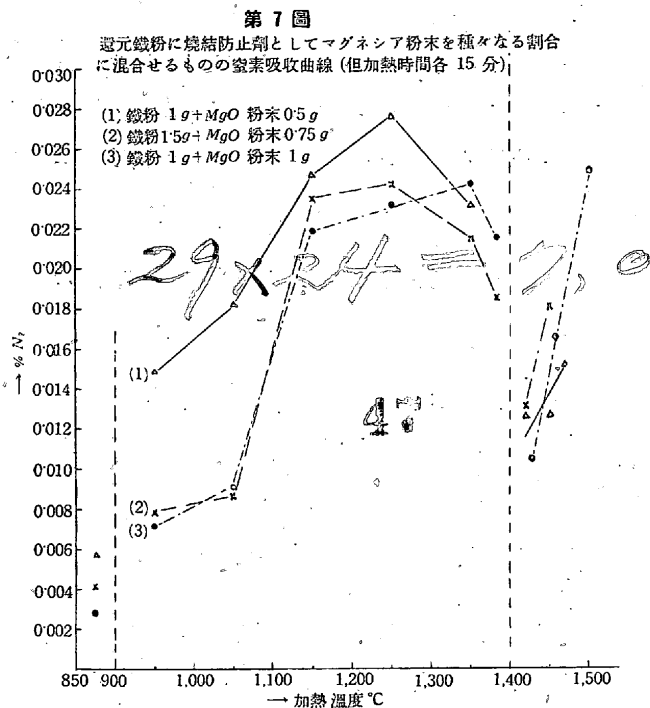
1,450°C → 約 600°C	約 55 秒	1,350°C → 約 600°C	約 45 秒
1,420°C → "	50	1,300°C → "	45
1,380°C → "	50	1,000°C → "	35

而して空冷せる試料は鐵粉とマグネシア粉末とを分別せず混合せる儘化學分析にて窒素含有量を決定した。従てマグネシア粉末の吸收窒素量を其の各値より除去する必要がある。マグネシア粉末のみを窒素中に各溫度に 15 分及 60 分間加熱實驗の結果に依れば各溫度にて 1,500°C 迄其の窒素量殆ど大差なく 0.0005~0.0009% の間にあつた。依て溫度及び時間に依りマグネシア粉末中の窒素量に變化なきものとしてマグネシア粉末の窒素含有量は 0.0007% として計算しマグネシア粉末より加はる窒素量を除去した

(4) 實驗結果竝に考察: 一鐵粉にマグネシア粉末を燒結

¹¹⁾ C. Smithells: "Gases and Metals" Chipman and Hall Ltd. 1937, p. 29.

防止剤として加へたるものに就きての窒素吸収の實驗結果は第7圖及び第8圖にして次に其の結果に對して聊か説明及考察を行ふことにする。



(A) 第7圖に就て:— 此の圖は鐵粉にマグネシア粉末を種々なる割合に混合し溫度と各15分間の見掛の吸収量との關係を圖示せるものにして此の圖より次の諸點を確認或は推論し得る。

i) 鐵粉のみを窒素中に加熱せる場合は 1,050°C, 1,150°C 共に 15分内外にて第1次飽和點に達し 1,050°C の窒素收量は 1,150°C のそれよりも大である。然るに第5表に示す如くマグネシア粉末を混合せるもの窒素吸收量は加熱時間 15分にして何れも 1,150°C の方 1,050°C より多く又第3表と第5表との値を比較するに 1,150°C に於ける鐵粉 1g + マグネシア粉末 0.5g 鐵粉 1.5g +

第5表 還元鐵粉に燒結防止剤を種々なる割合に混合せるもの見掛の N₂ 吸收(但、加熱時間各 15分)

鐵粉とマグネシア 粉末との混合割合	各溫度に於ける見掛の N ₂ 吸收量(%)	
	1,050°C	1,150°C
鐵粉のみ	0.0192	0.0167
鐵粉 1g + MgO 粉末 0.5g	0.0184	0.0248
鐵粉 1.5g + MgO 粉末 0.75g	0.0089	0.0237
鐵粉 1g + MgO 粉末 1g	0.0092	0.0219

マグネシア粉末 0.75g 何れも鐵粉のみの場合の 950°C, 1,050°C の第2次飽和吸收量をも凌駕してゐる。

依て鐵粉のみの場合に 1,150°C の方 1,050°C よりも第1次見掛の飽和吸收量の少き原因は鐵粉の燒結に依ること

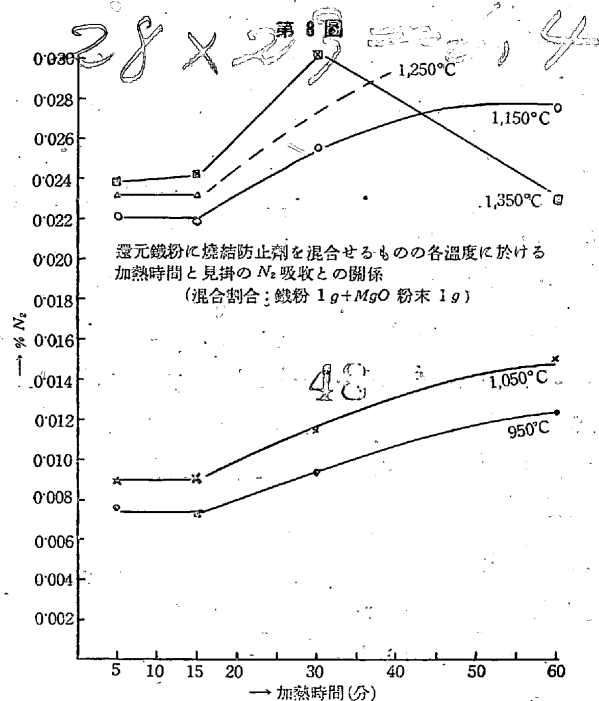
とは明瞭である。

ii) 鐵粉に對するマグネシア粉末の容積が小なる場合即ち鐵粉 1g + マグネシア粉末 0.5g 及鐵粉 1.5g + マグネシア粉末 0.75g の場合には 1,250°C 迄は吸收の溫度係數は正にして 1,350°C にては 1,250°C よりも其の見掛の窒素吸收量が著しく減少してゐる。然るに鐵粉に混合するマグネシア粉末の容積が更に大なれば即ち鐵粉 1g + マグネシア粉末 1g の場合には 1,350°C 迄溫度係數正である。此の事實より此の實驗は一定の加熱時間 15分の見掛の吸收量を示すものなれど加熱時間の如何に拘らず鐵粉の粒子間に間隙が存在して全く燒結せざるものとせば鐵粉の見掛の窒素吸收(即ち化學吸着量 + 吸收量)の溫度係數は或は正ならんかとの想像を生ずる次第である。

iii) 一般にマグネシア粉末の割合多ければ即ち鐵粉の粒子間隙大なれば大なる程見掛の窒素吸收速度減少するもの如くである。

iv) 1,400°C 附近に鐵の $\gamma \rightarrow \delta$ 變態に基く見掛の窒素吸收量の急激なる變化ある如く想像される。

(B) 第8圖に就て:— 上述の如く第7圖に就き種々考察を行ひたるも此の實驗は加熱時間が一定なる爲第1次飽和



點と第2次飽和點との間の谷が燒結に依るものなることの證明を得るに至らない。依て次に各溫度に於ける加熱時間と吸收量との關係を求めんとして行へる實驗結果が第8圖に示すものにして之は何れも鐵粉 1g にマグネシア粉末 1g を混合せるものに就きて實驗した。尙此の圖にて

1,250°C の實驗は試料の不足より 30 分以上の實驗は行はずと雖も他の曲線を参照するに恐らく點線の如くなるものと推察される。又 1,350°C の 60 分間の吸収量が 30 分間のそれよりも著しく小なるは鐵粉の燒結に依るものにして之は第 7 圖の諸實驗より明かである。

即ち同圖に於て鐵粉 1g + マグネシア粉末 1g の結果が 1,350°C 迄は溫度係數正なれど 1,380°C にして見掛の吸収量の減少するは燒結に基く現象にして 1,350°C にても加熱時間長くなれば燒結の影響の表はるべきことを暗示するものである。而して此の圖の 5 つの曲線の内 1,050°C のものを採りて考ふるに燒結防止劑を加へざる鐵粉のみにありては第 5 圖の如く約 15 分以後次第に窒素吸収量減少するに拘らず此の實驗にては斯の如き減少なく 1 時間迄窒素吸収量の増加を續けてゐる。依て第 1 次飽和點と第 2 次飽和點との間の谷は燒結に依ることが確認された。然し尙此の考察の確實性に萬全を期する爲には之以上の加熱時間に依る吸収量の變化を調査すべきものと思惟せるも鐵粉の不足に依り一先づ打切り之以上の長き加熱時間と燒結防止劑を加へたる鐵粉の窒素吸収に関する實驗はアルムコ鐵より製したる粗粒鐵粉に燒結防止劑として硬質磁製管の粉末を混合せるものに就て行ひ、著者の考察に誤謬なきことを確證した。此の實驗は第 7 章に詳述する所である。

尙此の實驗に特記すべき重要な事實は第 8 圖に於て各溫度の曲線に共通なるは 5 分間の吸収量も 15 分間の吸収量も一定なることである。(尤も 1,350°C にては 15 分の方少しく多し)。是等の各溫度の吸収曲線に斯の如き不連続點あるは加熱時間の 15 分内外を境界として吸収の性質に相違あるものと看做さざるを得ない。著者は之を本章の初めに考察せし所を立證する一つの實驗結果にして此の第 8 圖の各曲線の横軸に平行なる部分は化學吸着を示し其の後の部分は化學吸着 + 溶解 (即ち眞の吸収) の曲線を示すものなりと考ふるものである。此の平行部分の窒素量を各溫度に對してプロットせるものが第 9 圖にして此の圖は高温に於ける鐵の窒素化學吸着曲線を示すもの

にして其の溫度係數は正にして且 1,050°C と 1,150°C との間に吸着量の急激なる變化あること竝に 1,050°C 以下と 1,150°C 以上の溫度係數の殆ど等しきことを示してゐる。

斯の如き高温に於ける鐵の窒素吸収の現象に就ては未だ實驗の行はれたるものなく重大なる今後の問題と思惟し更に深く研究する必要を認め慎重に此の實驗を次章に繰返した。

V 高温の鐵の表面に於ける窒素の化學吸着に関する實驗

(1) 實驗方法: 一前章の實驗方法と同様なるも唯異なる所は鐵粉の製法及びマグネシアと混合せる鐵粉を無水アルコール中に良く洗ひ鐵粉のみをマグネットにて分離して窒素分析を行ひたることである。

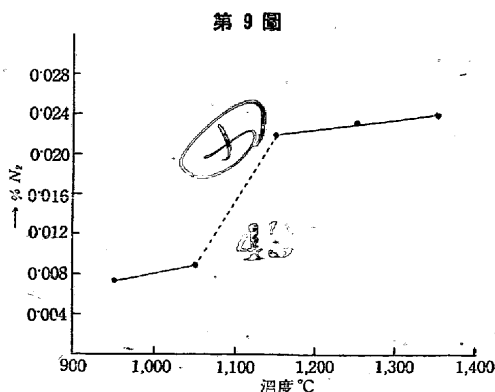
(2) 實驗試料

(A) 鐵粉: 一前章迄の諸實驗に用ひたる還元鐵粉の製造は Sieverts の方法を眞似たものにして此の方法の缺點は高温にて還元し固く燒結せる鐵粉塊を打叩きて粉末を得るが故に同時に非常に損失多く多量の試料を得ること甚だ困難なることである。

依て本實驗にありては粒子の揃ひたる更に微細なる粉末を多量に得んとして低温還元の方法を用ひた。即ち第 2 章に述べたる如き方法に依り得たる酸化鐵を粉碎し 100mesh の篩を漉りたるもののみを大なる純鐵製ポートに入れ 600°C にて水素氣流中に還元した。ポートに最初入れたる酸化鐵の重量は 80g にして水素氣流は 3cc/sec. にて還元を要したる時間は合計 55 時間にして毎日 5 時間づつ合計 11 日間を費した。水分は 9 日目に全然其の生成を見ず。其の上尙 2 日間還元せる完全に灰白色に變じたるものである。

(B) マグネシア粉末: 一前章に用ひたるマグネシア粉末と同様の製法に依るものを用ひた。100mesh 以下の粉末である。此の實驗に使用せる鐵粉は其の製法より判斷しても知らるる如く此のマグネシア粉末に比し極めて微細なるものである。

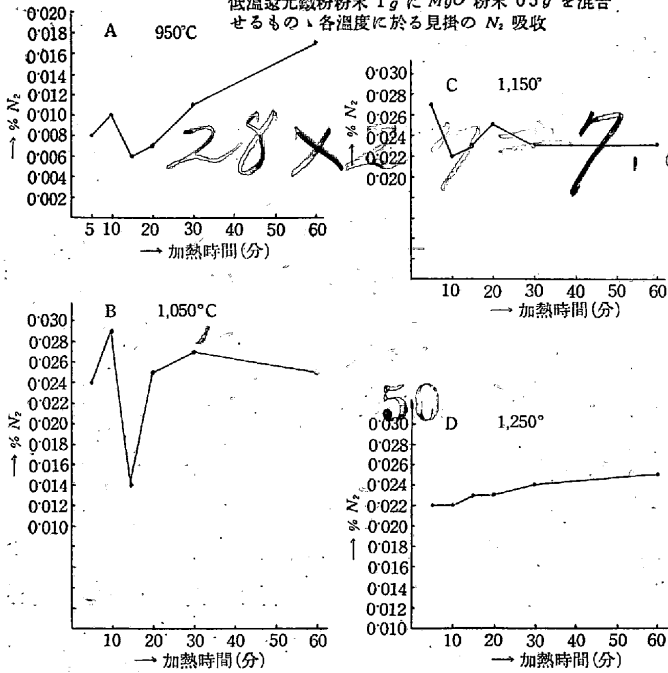
(3) 實驗装置及び操作: 一實驗装置は第 4 圖に示すものにして操作は前章に記載せると同様である。唯本實驗にては真空中に所定の溫度に達するや直に窒素を充填した。鐵粉とマグネシア粉末とを混合せるものを細き一端熔封せる磁製管中に出來得る限り一様の容積になる如く詰め第 4 圖



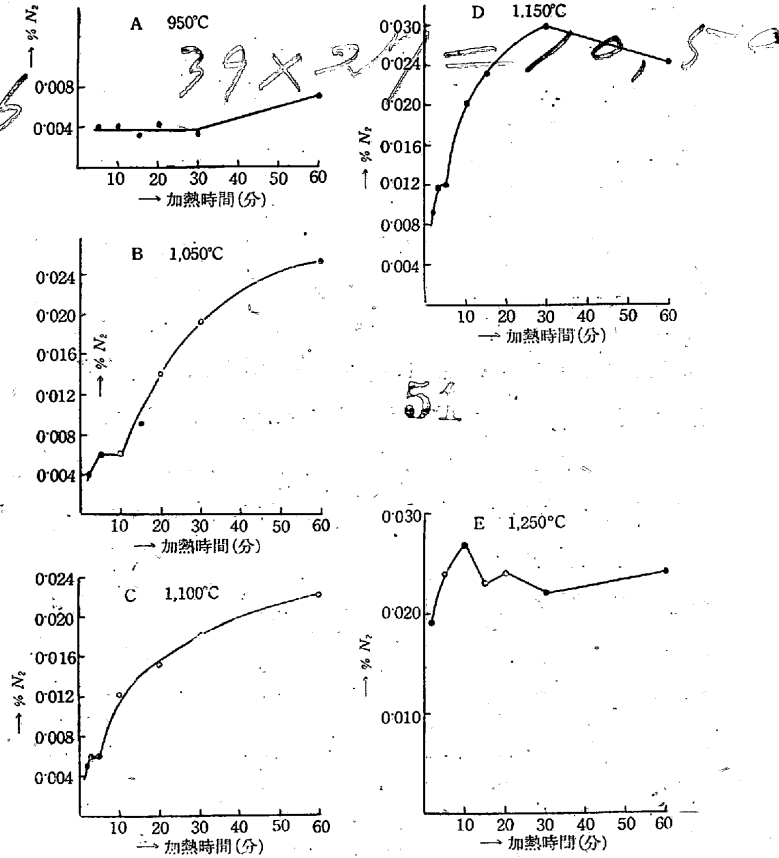
此の圖は高温に於ける鐵の窒素化學吸着曲線を示すもの

第 10 圖

低温還元鐵粉 1g に MgO 粉末 0.5g を混合せるもの、各温度に於る見掛の N₂ 吸収



第 11 圖 低温還元鐵粉 1g に MgO 粉末 1g を混合せるもの、各温度に於る見掛の N₂ 吸収



の d 部に取付けたる後前述の如く窒素を充填する前にポンプにて内部を真空にする。然るに其の際磁製管の底に詰めたる混合物が軽き爲極めて徐々にポンプを働かしむるも尙往々にして磁製管を吹き登る恐れあるを以てそれを防ぐ爲直径が磁製管に辛じて入る位のものにして長さ約 30mm のマグネシアの丸棒 2 本を其の混合物の上に乗せることに依て此の實驗の困難を解消せしめた。因に空冷の速度は第 6 表の如くである。

第 6 表 低温還元鐵粉にマグネシア粉末を混合せるもの、各温度よりの冷却速度

加熱温度 °C	混合割合(g:g) 鐵粉 MgO粉末	約 600°C 迄冷却するに要す る時間(秒)
950	1 0.5	44, 45
	1 1.0	45
1,050	1 0.5	48, 49
	1 1.0	50
1,100	1 0.5	53, 53
	1 1.0	52, 53
1,150	1 0.5	55, 55
	1 1.0	56, 56
1,250	1 0.5	60, 60
	1 1.0	63, 63, 64

(4) 實驗結果及其の考察

(A) 鐵粉 1g にマグネシア粉末 0.5g を混合せるもの、各温度に於ける加熱時間と吸収量との關係は第 10 圖 A~D に示す如くにして 950°C にして既に燒結の影響を受くる程度にして本實驗の目的に對して未だマグネシア粉末の混合割合少きことを知た。

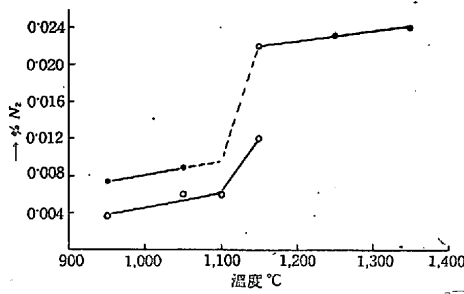
(B) 第 11 圖は鐵粉 1g にマグネシア粉末 1g を混合せる試料に就ての實驗結果にして此の圖を見るに各温度の

吸收曲線に矢張り平行部分の存在することが認められるが 1,250°C には鐵粉の微細なる爲燒結の影響著しく平行部分は現れない。尙高温還元鐵粉の場合(第 8 圖)に比較して平行部分の長さ一般に短きは鐵粉が極めて微細なる爲に吸着と吸収との間に高温還元鐵粉の場合の如き時間のギャップ少きことに依ると考へられるが吸着量が一般に高温還元鐵粉に比して少い理由は未だ説明し得ない。

斯の如く低温還元の微粉狀鐵粉を試料に用ふる場合は γ 鐵の化學吸着の性質を 1,100°C 以下に就き定性的に知ることには差支へなきも定量的の目的に對して 1,100°C 以上に對しては餘りに微粉狀にして實驗的に鋭敏に過ぐることを知た。依て高温に於ける化學吸着の定量的研究には高温還元鐵粉塊を叩きて粉末にせる稍粉子の大なる鐵粉が最も適當なるものと考へる。

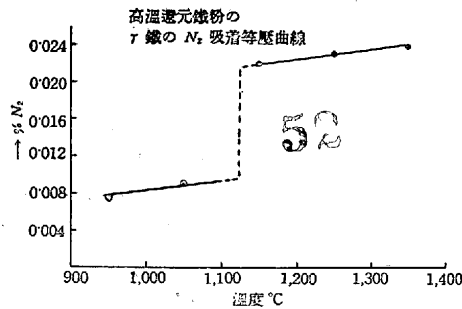
然し前章にて不明なりし 1,050°C と 1,150°C との間どの邊に吸着量の急激なる變化あるかに就て温度範圍が更に狭くなり 1,100°C と 1,150°C との間であることを明かにし得た(第 12 圖)。又低温還元鐵粉 1g + マグネシア粉末 1g の 1,100°C 以下の吸着曲線を参照し高温還元鐵粉 1g + マグネシア粉末 1g に就ての 1,100°C 以下の

第 12 圖

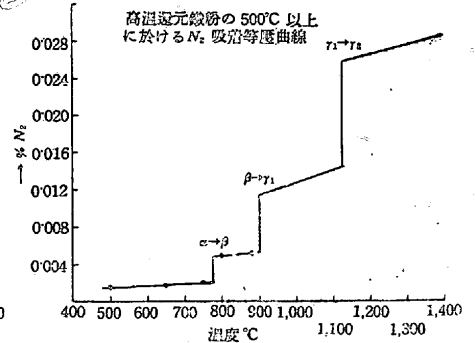


57 x 15 = 8.60

第 13 圖



第 14 圖



吸着曲線を引けば第 13 圖の如き直線を以て表はされ其の温度係数は 1,100°C と 1,150°C との間のある温度を境としてその上下に於て等しきことを認め得る。而して第 2 章第 3 圖にては 900°C 以下の吸着曲線を示したるも之は焼結防止剤を加へざる高温還元鐵粉に就ての曲線である。此の曲線と連絡する必要上 900°C 以上の焼結防止剤を加へざる高温還元鐵粉に就ての吸着曲線を第 13 圖の曲線より得べき方法を次に考究せん。

先づ此の問題を解くに要する資料を集むるに第 1 に第 12 圖に依れば鐵粉の化學吸着の等壓曲線は鐵粉の大きさ、其相互間の距離に關係なく互に平行關係にあること、¹²⁾第 2 に鐵粉の製法より判斷し尙第 4 章に考察せる所に依り此の鐵粉は 950°C にては全然焼結せざるものとする第 3 に第 5 圖の 950°C の飽和吸着量は 0.0235% にして之は吸着量と眞の吸着量との合計にして第 11 章に依れば 950°C の眞の吸着量は 0.0115% なるを以て此の鐵粉のマグネシア粉末を混合せざる場合の N₂ 吸着量は 0.012% である。依て此の量を基礎として第 13 圖の曲線に平行して等壓曲線を書き同時に第 2 章第 3 圖に示せる 900°C 以下の吸着曲線を圖示せば第 14 圖の如くなり 1,100°C の吸着量は 0.014%, 1,150°C にて 0.026%, 1,350°C にて 0.028% である。斯の如くして鐵は 1,100°C 附近に化學親和力に關する變態を有することが創めて明かとなつた。依て γ 鐵を別けて假に本論文にては 1,100°C 附近以下を γ_1 , 1,100°C 附近以上を γ_2 と稱することとする。

鐵粉を用ふるも純鐵の旋盤屑を壓縮せるもの¹³⁾或は電解鐵を粉碎せるもの¹⁴⁾等の還元鐵に比して著しく粗粒のものに就きて行はれたる實驗も二三見受けられる。還元鐵を用ひ上述の諸實驗にて認められたる種々なる γ 鐵の窒素吸收到關する事實が粗粒にして且製法を異にし不純物成分の多少異なる所の鐵粉にても認められるや否やに對し大いなる關心を持ちて實驗を行た。之れ本章及次章に記述する所のものにして還元鐵の有する窒素吸收到關する諸性質は純化せるアルムコ鐵の粗粒鐵粉も亦有することを認むると共に還元鐵の諸實驗を大いに補足する所があつた。

(1) 實驗方法: 一吸着管内に入る試料重量は毎回各 2.2g にして其の 2g を窒素分析試料に供した。其他は第 3 章の實驗方法と同様である。20~40mesh の粗粒鐵粉の冷却速度の一例を示せば第 7 表の如くである。

(2) 實驗試料: 一本章にては 2 種類の試料を用ひた。即

第 7 表 20~40mesh 粗粒鐵粉の各温度よりの冷却速度

1,350°C → 約 100°C	約 60 秒	1,050°C	約 600°C	約 48 秒
1,250°C → "	65	950°C → "	"	40
1,150°C → "	6)			

ち (A) アルムコ鐵の丸棒より短く細き旋盤切屑を採りそれを鐵の乳鉢中にて碎きて得たる 20~40mesh の小粒子を水素氣流 (3cc/sec) 中にて 1,050~1,100°C に 10 時間加熱せるもの。

(B) アルムコ鐵の丸棒より荒目鐵にて採取せる 60~100mesh の粉末を水素氣流中にて (A) と同様加熱せるもの。

此の (A)(B) 兩試料の化學成分は第 8 表の如くである。

第 8 表 A, B 兩試料の化學成分

	C	Si	Mn	P	S	Cu
A	0.03	tr	0.03	0.004	0.006	0.004
B	"	"	0.03	0.004	0.004	0.004

(3) 實驗結果並に其の考察: 一本章に於ける實驗結果は

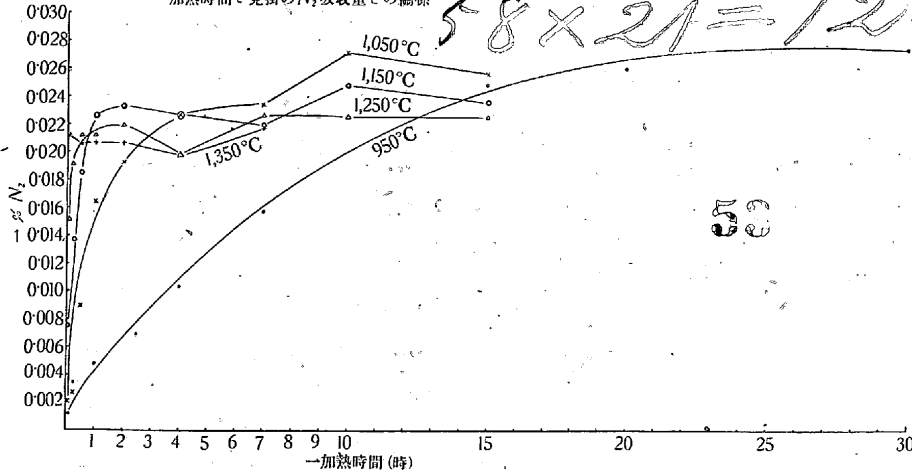
從來鐵の窒素吸收實驗に對しては主として微細なる還元

¹²⁾ 尤も 1,150°C の結果が低すぎるがこれは 1,250°C に於て既に低温還元鐵粉にては平行部分が現れぬことより判斷して正しき値は更に上にあると推定す。

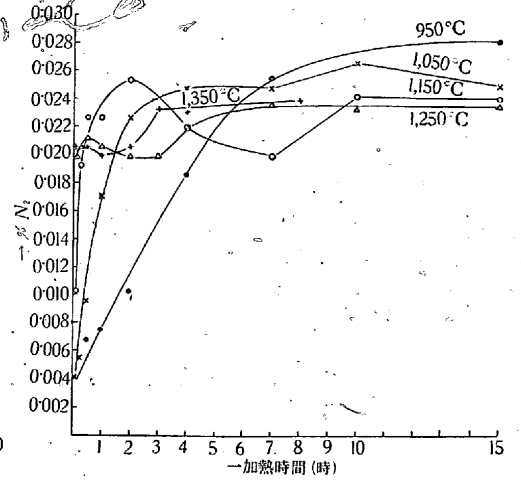
¹³⁾ E. Martin: Archiv f. d. Eisenhütt. 3 (1927) 47

¹⁴⁾ 岩瀬, 福島: 前掲

第15圖 20~40 mesh粗粒鐵粉の各温度に於ける加熱時間と見掛のN₂吸収量との關係



第16圖 60~100 mesh粗粒鐵粉の各温度に於ける加熱時間と見掛のN₂吸収量との關係



第15~17圖に掲げる如くである。其の各に就て次に説明する。

(A) 第15圖及第16圖に就て:—20~40 meshの鐵粉に依る實驗結果は第15圖に、60~100 meshのそれは第16圖に示す如くにして此の兩圖に依れば950°Cを除く凡ての温度の曲線に第1次及第2次の兩飽和點が顯はれてゐる。

今此の結果を還元鐵粉の場合(第5圖)と比較するに還元鐵粉に就きては1,050°Cに於て其の兩飽和點の區別最も顯著にして1,150°Cにて第1次飽和點の山は可成り低くなり1,300°C或は1,390°Cの高温にては此の第1次飽和吸收の山は認められざるに至ると想像さるる¹⁵⁾に拘らず還元鐵粉に比して著しく粒子の大なる鐵粉に就ての本實驗結果にありては還元鐵粉の場合に反して1,050°Cの温度にては其の兩飽和點の區別が不分明にして1,350°Cの高温にて却て畫然と第1次飽和點の山が識別される。此の理由は第4章に記述せる焼結と吸收量との關係より容易に判斷し得る事柄である。

即ち此の實驗に用ひたる如き粗粒鐵粉にては1,050°Cにては未だ焼結現象が活潑に進行せざるが故であり、還元鐵粉にては1,150°Cにて既に第1次飽和點の山が可成り低くなる理由は窒素充填後鐵粉が迅速に焼結するのみならず充填前に既に相當の焼結が進行する爲である。

次に此の兩圖に於て注意さるるは第15圖にては1,150

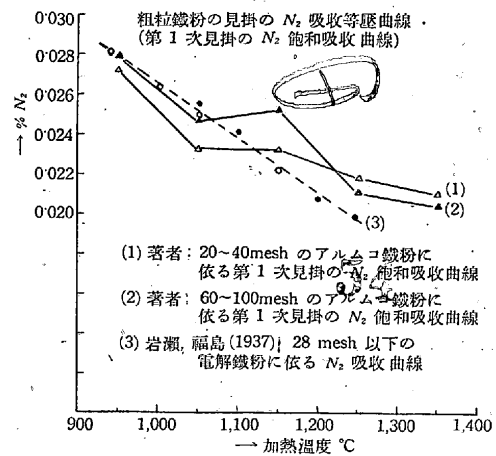
°C及び1,050°Cの場合、第16圖にては1,050°Cの場合に10時間以上加熱せば、第2次飽和吸收量に達したる後再び吸收量の減少することにして之は第4章に述べたる如く此の程度の高温にて此の程度の粒子の鐵粉にては焼結速度比較的遅くして10時間加熱後も尙焼結現象の進行す

ことを示すものである。

(B) 第17圖に就て

—此の圖は岩瀬、福島兩博士の28 mesh以下の電解鐵粉に依る實驗結果と對照して第15圖及第16圖の第1次飽和吸收量¹⁶⁾を圖示せるものにして著者の2つの試料の内60~100 meshの試料の比較的低温の950°C及1,050°Cの吸收量は殆ど一致する。然れどもそれ以上の温度にありては兩者遙に掛け離れ且1,150°C以上の吸收量を示す諸點が950°C及び1,050°Cの點と共に一本の直線をなさない。尙本實驗に於ける1,050°C及1,150°Cの第1次飽和吸收量を比較するに1,150°Cの方聊か吸收量多きは前章に見出された如く化學吸着量が1,100°Cを越えて急激に増大する爲にして此の現象が還元鐵粉にて見られざるは(第6圖)還元鐵粉にては粒子小なる爲焼結速度極めて早く從て其爲の吸收窒素量の減少大

第17圖



- (1) 著者: 20~40 meshのアルミニウム鐵粉に依る第1次見掛のN₂飽和吸收曲線
- (2) 著者: 60~100 meshのアルミニウム鐵粉に依る第1次見掛のN₂飽和吸收曲線
- (3) 岩瀬、福島(1937): 28 mesh以下の電解鐵粉に依るN₂吸收曲線

¹⁵⁾ 此の兩温度は Sieverts 及び Zapf が 1935 年に行ひたる窒素吸收實驗の吸收温度にして此の温度の吸收量を示す點と 920°C の吸收量 (Sieverts の 1931 年の結果) とを結びたる直線が著者の第2次飽和吸收曲線と殆ど一致せること並に從て此の想像の生ずる次第に就ては既述の如くなり。

¹⁶⁾ 從來の實驗方法にては恐らく此の點を直に飽和吸收量となすと思推せらる。

なる爲 1,150°C の方 1,050°C よりも見掛の吸収量を減少するものである。然らば何故岩瀬、福島兩氏の結果が著者の如くならざりしかに就ては次の如く考へる。即ち本實驗の試料は 60~100 mesh のものにて 100 mesh 以下は篩ひ別けて除去せるも兩氏の試料は 28 mesh 以下にして大なる粒子より非常に細き粒子迄一諸に含まれたる集合體にして極めて焼結し易き條件を有してゐた爲であらう。

VII 粗粒鐵粉を用ひたる γ 鐵の窒素吸収の實驗、補遺

前章にて還元鐵粉と異なる製法に依りたる粗粒鐵粉に就きても還元鐵粉に於けると同様に加熱時間と窒素吸収の關係曲線に第 1 次見掛の飽和吸収點及第 2 次見掛の飽和吸収點の認められたる事實を述べた、既述の還元鐵粉に依る諸實驗竝に其の考察に依れば此の區別の生ずるは矢張り粗粒鐵粉の焼結に基くものでなければならぬ。此の推論を確むる爲粗粒鐵粉のみと粗粒鐵粉に焼結防止劑を混合せるものとに就き 1,150°C と 1,250°C とに於て加熱時間と窒素吸収量との關係を求めた。

(1) 實驗方法：—前章の實驗方法と同様である。窒素定量は窒素中加熱後マグネットに依り簡単に鐵粉のみを分別して分析を行た。

(2) 實驗試料：—前章に用ひたる 20~40 mesh の粗粒鐵粉と焼結防止劑としては吸収容器として用ふる内徑 5.5 mm の細き硬質磁製管を粉碎し篩ひ分けて同じく 20~40 mesh

の粉末を採取して使用した。

(3) 實驗結果：—第 18 圖に示す如く粗粒鐵粉 2g に磁製管粉末 1g を混合せるものにては 1,250°C に於て尙少しく第 1 次飽和點と第 2 次飽和點との區別認めらるるも 1,150°C に於ては殆ど其の區別が消滅する。依て粗粒鐵粉を用ひたる場合に第 1 次と第 2 次飽和點との區別を生ずるは還元鐵粉の場合と同様に鐵粉の焼結に歸因することが明瞭となつた。尙之は後に更に純粹なる更に作りたる 20~40 mesh の試料を用ひ 1,050°C の溫度にて實驗を行て確めた(第 8 章第 19 圖参照)。

VIII 吸収容器内に於ける鐵粉の集合狀態の粗密による見掛の吸収量の變化に就て

第 4 章の實驗にて還元鐵粉にマグネシア粉末を混合せる試料に就き各溫度に於ける加熱時間と吸収量との關係を求めたるに(第 8 圖) 1,150°C の高溫にありては鐵粉のみの結果(第 5 圖)に比して吸収量増加すれども 950°C 及 1,050°C の吸収速度は却て著しく減少することである。

斯の如くマグネシア粉末を混合し吸収量の増加する理由は既述の如く鐵粉の焼結を防止して其の表面積の減少を阻止する爲なることは明瞭なるが此處に残された問題は 950°C 及 1,050°C の比較的低溫に於て反對に吸収量の減少することである。

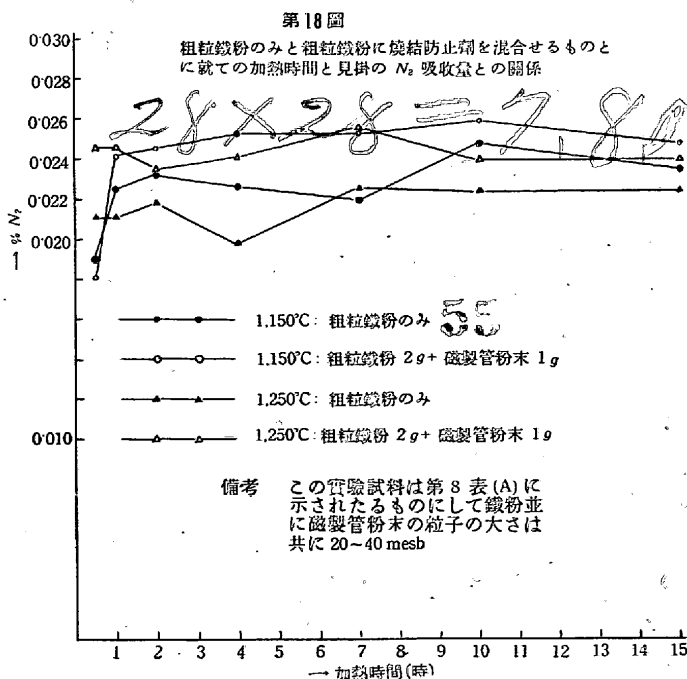
著者は此の矛盾を次の如く考へて解決せんとした。即ち鐵粉の性質として其の窒素吸収速度及び飽和吸収量は吸収管内に於ける鐵粉の集合狀態の粗密即ち密度に關係がある而して密度小なるに従ひて吸収速度及び吸収量は減少するものにして 1,150°C 以上の高溫にては鐵粉密度を小ならしむる働を營む所のマグネシア粉末が同時に鐵粉の焼結防止作用を行ふ爲鐵粉密度と吸収量との關係を知り得ざるものである。

依て斯の如き思惟の下に鐵粉密度と窒素吸収との關係を求めんとして次の如き實驗を行た。

(1) 實驗方法：—前章の實驗方法と同様である。吸収管としては大阪西村工業株式會社製の内徑 9mm, 外徑 14mm の一端熔封せる硬質磁製管を使用した。尙其の空冷速度の一例は第 9 表の如くである。

(2) 實驗試料：—

(A) 鐵粉 アルムコ鐵の細長き旋盤切屑を碎きて 20~40 mesh の粗粒粉末を作り其の 160g を純鐵ポートに入れ 3cc/sec の流速の水素氣流中にて 1,050~1,100°C に



合計 50 時間毎日 5 時間づつ 10 日間を費して純化した。
其の化學成分は第 10 表の如くである。

(B) 硬質磁製管粉末:一西村工業株式会社製の内徑 5.5mm, 外徑 9mm の硬質磁製管を碎きて 20~40 mesh の粉末を作りて使用した。其の化學成分は第 15 章第 26 表に示す如きものである。

(3) 實驗装置及操作:一前章と同様である。

(4) 實驗結果及其の考察:一鐵粉密度を變化せしむるために種々なる割合に磁製管粉末を鐵粉に混合して實驗せる

第 9 表 粗粒鐵粉に磁製管粉末を混合せるものゝ
冷却速度

	950°C→約 600°C (秒)	1,050°C→約 600°C (秒)
鐵粉のみ 2g	51	—
鐵粉 2g+磁製管粉末 1g	60	—
鐵粉 2g+磁製管粉末 2g	65	70
鐵粉 2g+磁製管粉末 4g	70	75
鐵粉 1g+磁製管粉末 5g	68	—

第 10 表

C	Si	Mn	P	S	Cu
0.02	tr	0.02	0.004	0.003	0.004

結果は第 19 圖及第 20 圖に説明する如くである。

(A) 第 19 圖に就て:一之は 1,050°C の結果にして鐵粉のみの曲線に著しき焼結の影響顯れ(曲線 ① 此の焼結の影響が第 6 章第 15 圖の結果に比して著しきは其の兩者の鐵粉は同時に製作せるものにあらずして, 同 20~40 mesh なれども多少形状の相違ある爲である)磁製管粉末が其焼結を防止することを示し同時に磁製管粉末が多量になれば窒素吸收速度の減少を招來する傾向にあることを示す。(曲線 ②③④)

然し斯の如く 1,050°C に於ては既に混合する磁製管粉末の影響が同時に焼結防止及吸收速度の減少の兩方面に存在するを以て吸收容器内に於ける鐵粉粒子の集合状態の粗

密と吸收量との關係を實驗せんとするには 1,050°C の温度の既に高きに過ぐる嫌がある。

(B) 第 20 圖に就て:一は之は 950°C に於ける結果にして磁製管粉末の量多くなるに従ひて次第に吸收速度及飽和吸收量の減少するを示す。此の 5 つの曲線中 ⑤ の 1~10 時間の諸點はその儘プロットすれば他の曲線と平行しない部分となるがこれは同曲線 ⑤ の 15 時間以上の諸點並に他の曲線を参照し實驗誤差と認め圖の如く引きたるものである。

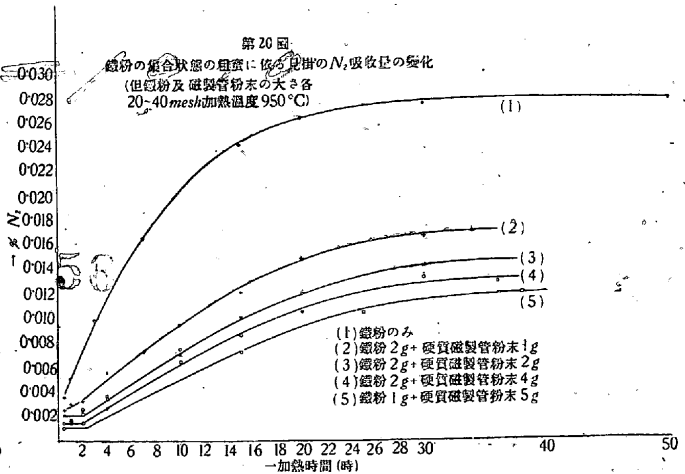
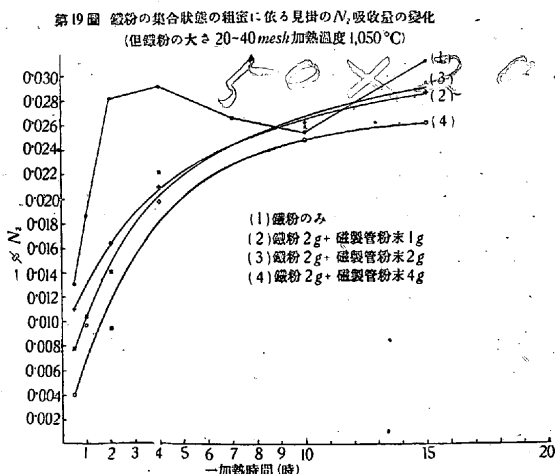
斯の如く磁製管粉末の混合割合が大となれば第 8 圖に還元鐵粉とマグネシア粉末との混合物に就て見出されたるが如き横軸に平行なる部分を生じこの部分の値が鐵粉密度の小となるに従て小となり, この部分を第 4 章等に論じたる如く化學吸着量を示すものとすれば吸收量と表面化學吸着量とは平衡關係にあることは推察し得るも此の實驗にては未だ表面吸着量と吸收量との關係を示す公式を得ることは出來ない。然し恐らく飽和吸收量は氣壓の平方根に比例するが, 飽和吸收量は表面吸着量即ち表面吸着原子の濃度に正比例するものと考へる。

(C) 鐵粉密度と見掛の吸收量との關係:一磁製管粉末を種々なる割合に混合して吸收管内に入れたる際の試料の高さ及管の内徑より各々の混合物の容積を算出し, 尙 20~40 mesh 鐵粉 2g の粒子數は平均 239 箇なりしを以て容積 1cc 中の粒子數即ち密度を計算して第 11 表に示す

因に吸收管の先端は外見は半球形なれども内部は多少凹凸あれど殆ど平面なれば之を平面として取扱た。

次に此の密度の逆數と第 20 圖に依る加熱時間 15 時間の各温度の吸收量及飽和吸收量との關係を表示せば第 12 表の如くである。

次に此の關係を曲線に示せば第 21 圖の如く密度と見掛



の吸収量との間には asymptotic の関係があることを認め得る。斯の如くして窒素の吸収実験に鐵粉を用ふる場合には鐵粉粒子相互間の作用を受けて吸収量が變化するものにして其鐵粉集合の粗密に依り asymptotic に或は吸収量を減少し或は増大するものであることを發見した次第である。依て鐵粉を用ひて眞の吸収量を決定せんには次の如き方法を講ずる必要がある。即ち先づ第 1 に其の鐵粉の集合状態を粒の相互間の作用の及ばざる程度に粗になすこと第 2 に斯して得られたる見掛の飽和吸収量より表面吸着量を除去することである。依て此處に 950°C の眞の吸収量を求むる實例を示さん。先づ第 1 に 20~40 mesh の粗粒鐵粉 1g に同大の硬質磁製管粉末 5g を混じたるものは其の鐵粉の密度 (粒子數/cc) 8 にして第 21 圖に依れば此の密度にては吸収量は鐵粉粒子相互間の作用を受けず其の見掛の飽和量は 0.0120% である。第 2 に其の表面吸着量は第 4 章に還元鐵粉に依て發見されたる加熱時間—吸収量曲

第 11 表 鐵粉と磁製管粉末との混合割合と鐵粉粒子の密度との關係 (但 鐵粉及磁製管粉末の大きは共に 20~40 mesh)

鐵粉と磁製管粉末との混合割合 (g:g)	内徑 cm	高さ (數所の平均) cm	容積 cc	鐵粉粒子の密度 (粒子數/cc)
鐵粉のみ 2g	0.55	2.0	1.9	126
2:1	0.55	4.8	4.6	52
2:2	0.90	3.3	8.4	28
2:4	0.90	5.3	13.5	18
1:5	0.90	6.0	15.3	8

第 12 表 鐵粒密度の逆數と見掛の N₂ 吸収量との關係

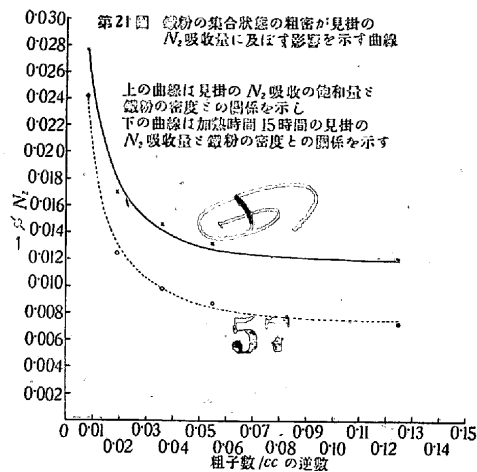
密度の逆數	15時間の見掛の N ₂ 吸収量 (N ₂ %)	見掛の N ₂ 飽和吸収量 (N ₂ %)
0.008	0.0242	0.0277
0.019	0.0125	0.0170
0.036	0.0098	0.0146
0.055	0.0087	0.0132
0.125	0.0072	0.0120

線の化學吸着部分が此の實驗にても鐵粉の集合状態が或る程度以上に粗になれば認められ且其密度小なるに從て次第に小となり恰も其化學吸着量と見掛けの飽和吸収量が平衡關係にあるもの如くなるを以て第 20 圖に於ける鐵粉 1g + 磁製管粉末 5g の場合の横軸に平行なる部分の値 0.001% を鐵粉粒子相互間の作用を受けざる場合の化學吸着量とする。依て此の値を見掛の飽和吸収量の 0.0120% より除去せば 950°C の眞の吸収量は 0.011% となる。

尙此の値の補正は別の方法にて後に第 11 章に於て行ひ 0.0115% と決定した。

(D) 鐵粉の密度の窒素吸着及吸収量に影響を及ぼす

理由に就ての考察:— 以上の實驗結果に明瞭なるが如く



鐵粉の粒子密度を大ならしむるは恰も分子窒素の壓力を大ならしむると同様に鐵表面に於ける吸着量を増大し從て吸収量を増加すと考へられる。此

の現象に對する最も簡單なる考察は鐵の表面にては大氣と地球表面との關係の如く分子窒素の濃度が表面より遠き部分より接近するに從ひて大なりと考ふれば鐵粉粒子相互間の間隙が小になるに從て各々の粒子を取巻くガスの濃度は相隣れる粒子表面の影響を受けてその濃度大となり分子窒素の壓力を増加せしめたる場合と一致して吸収量の増大するは當然なることなれ共此の考察は Langmuir 以前の吸着學說に逆戻りすることにして理論的に甚だ不完全である。依て著者は次の如く思惟した。

即ち Polyakoff がパラヂウム銀と水素とに就て實驗的に確めたる如く鐵が高温にて分子窒素中に置かれたる場合には鐵の表面よりは吸着原子が分子狀にて蒸發せず原子狀にて一旦蒸發し少しく離れたる所にて分子状態に結合するものとした。斯の如くして高温にあつては鐵粒子表面近くの氛圍氣中には原子狀窒素存在し其の原子狀窒素濃度は隣接粒子の表面が近くにある程其の隣接粒子表面より蒸發せる原子狀窒素の混合する割合多くなるを以て粒子表面を蔽ふ原子狀窒素の濃度大となる。此の考察よりすれば表面吸着原子の濃度は表面を蔽ふ原子狀窒素の濃度と平衡關係にあり、又鐵中の溶解原子濃度は表面吸着原子の濃度と平衡關係にありとして著者の實驗結果に説明を與へ得るものである。而して高温に於ける窒素の溶解度が表面を蔽ふ分子窒素の濃度と直接平衡すると謂ふ考へは誤謬なりとせざるを得ざる次第である。

(E) 950°C の鐵の表面より原子狀窒素の存在する距離如何:— 20~40 mesh の鐵粉 1g に同大の磁製管粉末 5g を加へたる時殆ど表面相互間の影響消滅するに依り其の場合の鐵粒子間隙より大體鐵表面を如何程離れたる所迄原子狀窒素の存在するかを判定し得る。今此の場合 1cc 中の

鐵の粒子數8個なるを以て鐵粒子の中心間の距離は0.5cmにして其距離に比し鐵の大きは無視し得るを以て大略鐵の表面より0.5cm迄原子状窒素存在すると看做して差支へなからうと考へる。

IX 純鐵の小丸棒に就ての窒素吸収實驗

以上の諸實驗にて窒素吸収の等壓曲線を求むるに際して實驗試料として粉末状の金屬を用ふることの重大なる種々の缺點に就き論じた。

即ち第1に試料として鐵粉を用れば其表面吸着量は無視し得ざる程大にして且各温度に依り焼結程度の相違の爲全表面積の相違を生ずる。第2に鐵粉の集合状態の粗密即ち密度と吸収量との間には asymptotic の關係が存在する。以上2つの理由に依り眞の吸収の等壓曲線を求めんには實驗誤差の餘り大ならざる如く相當の重量を有し且飽和吸収量に到達する迄に餘り長き加熱時間を要せざる如きブロックを1回の實驗に1個づつ吸着管中に入れて實驗を行ふ必要ありとの考慮を生じた。之れが本實驗の動機である

次に本實驗に選定せるブロック試料及びそれに依る實驗に就き記載する。

(1) 實驗試料:一次の2種類を用ひた。

(A) 直徑 10mm のアルムコ鐵丸棒より第13表の如き寸法の小丸棒 50 本を採取しそれを前記諸實驗に用ひた

第13表 試料(A)の寸法

Table with 3 columns: 直徑 mm (5.116~5.127), 長さ mm (9.963~10.115), 重量 g (1.5926~1.6098)

る純鐵ポートに入れ水素氣流(3cc/sec)中にて1,050~1,100°Cに10時間還元せるもの。その化學成分は第14表の如くである。

第14表 試料(A)の化學成分

Table with 6 columns: C (0.03), Si (tr), Mn (0.03), P (0.004), S (0.027), Cu (0.004)

(B) 同様にアルムコ鐵より(A)の2倍の重量の試料を採取し水素還元を1,050~1,100°Cにて合計50時間毎日5時間づつ10日間に亙て行ひ、窒素分析の正確度を増加すると共に試料の純度を高めた。其の寸法は第15表の如く、化學成分は第16表の如くである。

第15表 試料(B)の寸法

Table with 3 columns: 直徑 mm (5.008~5.032), 長さ mm (20.076~20.550), 重量 g (3.091~3.127)

第16表 試料(B)の化學成分

Table with 6 columns: C (0.02), Si (tr), Mn (0.03), P (0.004), S (0.023), Cu (0.004)

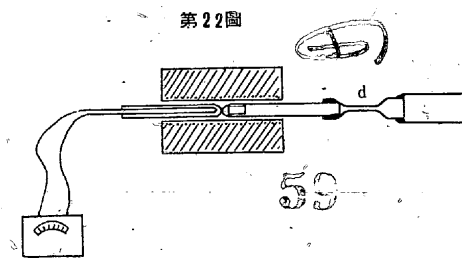
(2) 實驗方法:一前章の實驗方法と同様である。其の冷却速度の一例は第17表の如くである。

第17表 純鐵丸棒の各温度よりの冷却速度

Table with 2 main columns for cooling rates: 5mm x 10mm and 5mm x 20mm, with rows for temperatures from 1,350°C to 950°C.

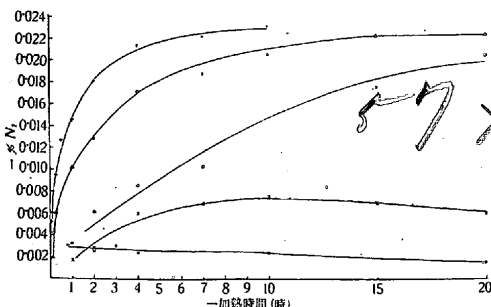
此の程度の冷却速度にては次の第23圖及第24圖の吸収速度より推論して冷却に際しての窒素放出は殆ど零ならんと思はせるも念の爲第22圖の如き装置にて更に冷却速度を迅速ならしめて1,350°C及1,150°Cに於て實驗を行ひて此の考察の正しきことを確證した。

装置の大體は第4圖の装置の如くにして唯其の装置のd部に第22圖の如き細きガラス管を付け試料(B)をN2中に1,350°Cに15時間保持後

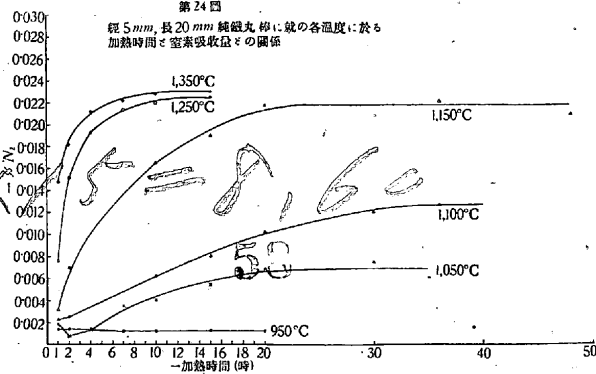


此のd部の細き所をバーナーにて熔封し吸着管を引き出して水銀中に急冷した。斯の如く水銀中に急冷することも試

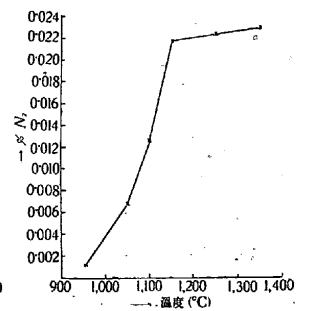
第23圖 經5mm長10mm純鐵丸棒に就の各温度に於る加熱時間と窒素吸着量との關係



第24圖 經5mm長20mm純鐵丸棒に就の各温度に於る加熱時間と窒素吸着量との關係



第25圖



料の表面は少しく酸化する。然し次章に述ぶるが如く本章の試料にありては表面積が體積に比して極めて小なるに依り表面吸着層の酸化に依る變化に就ては無視し得るものである。此の結果は N_2 0.0228% にして空冷の結果は N_2 0.0230% であつた。尙同様の急冷法を $1,150^\circ\text{C}$ にて 48 時間加熱後行ひたるにその結果は N_2 0.0214% にして空冷の結果は N_2 0.0218% なるを以て殆んど窒素分析の誤差の範圍にて兩者良く一致することを確認した。

(3) 實驗結果:—第 13 表及第 15 表の 2 種類の試料に就きての加熱時間と窒素吸収量との關係は第 23 圖及第 24 圖に示し其後者より得られたる窒素吸収の等壓曲線は第 25 圖の如くである。

(4) 實驗結果の検討:—吸着管内に 1 本の小丸棒を入れ N_2 中に各温度に各時間加熱空冷せる際には其丸棒表面の吸着量は眞の吸収量測定に何等の影響をも及ぼさざることには表面積の小なることよりも判断し得ることであるが後に第 11 章にて實驗的に確めた。そこで第 23 圖及第 24 圖を比較するに先づ第 1 に鐵中の不純物の多少の相違は此の兩試料の程度にては窒素吸収量に影響を及ぼさざることを知り得る。第 2 に此の程度の大さの試料にありては飽和量に達するに要する時間は次の第 18 表の如く $1,350^\circ\text{C}$

第 18 表 純鐵小丸棒(A)及(B)の各温度に於ける

N_2 吸収の飽和量に達する迄の時間

加熱温度 $^\circ\text{C}$	1,350	1,250	1,150	1,100	1,050	950
飽和量に達する迄の大體の時間(時)	10	15	22	35	10~22	< 7

より $1,100^\circ\text{C}$ 迄は次第に適當に長くなり合理的なるも $1,050^\circ\text{C}$ にては急激に其の時間を減少し 950°C にては更に著しく減少する。之れ眞に不合理にして此の 950°C 及 $1,050^\circ\text{C}$ の飽和吸収量は正しきものにあらざることを示す。尙 950°C の此のブロックに依る値が正しきや否やに就ては次の第 10 章に於てガス溶解に関する Sieverts の \sqrt{p} の法則の常數 k の値を窒素氣壓 1 氣壓と $1\frac{3}{4}$ 氣壓とに關して計算し其の間に大なる開きのあることを見出し此の 950°C の値は眞の飽和吸収量を示すものにあらざること立證した。

次の問題は $1,050^\circ\text{C}$ 及 950°C の吸収量がブロックを用ひたる場合何故斯かる低き値を示すかに關するものである。此處で此の疑問の解決に大いに役立ちたるは著者の鑄鐵の黒鉛發生に關する研究第 1 報の研究方法に依る次の實驗結果である。即ち第 1 報第 1 表に記載せる白銑試料は徑 15mm 、長 30mm の大なるブロックにては其研磨面の

遊離セメントイトが窒素中に加熱して 900°C にて完全に分解して黒鉛を生成するも直徑 5mm 、長 10mm の小さき試料を同じ白銑インゴットより採取して同様の實驗を行ひたる場合は 900°C にては其の表面肉眼的にも顯微鏡的にも少しく酸化の様なきに拘らず遊離セメントイトが全然分解しない。此の事實と本章に於ける 950°C 及 $1,050^\circ\text{C}$ の吸収量の少きことを關聯的に考察せば自ら其の間の消息が分明する。即ちセメントイトの窒素に依る分解の研究に用ふる試料に就て考察せんに前述の大なる試料の表面積は $1,413\text{mm}^2$ 小さき試料は 196mm^2 にして約 7:1 の割合にして、使用せる窒素の容積は大なる試料に對しては 204cc 小なる試料に對しては 127cc にして大略 2:1 なり。併せて同じ條件にて窒素を洗淨し充填せば窒素中の酸素(極めて微量にして酸化銅の分解壓に基くものにして純鐵を其の中に加熱するとも肉眼的にも顯微鏡的にも其の表面に少しく酸化の様なきを生ぜしめぬ程度)に依る試料の表面酸素吸着層の酸素原子の濃度は小なる試料は大なる試料よりも 3 倍以上大なる譯である。依て第 1 報に論ぜる如く窒素の吸着が其の吸着酸素原子の爲に妨げられ従てセメントイトの分解を生ぜざる譯である。(以上著者の考察に對しては著者の鑄鐵の黒鉛發生に關する研究第 1 報を参照さるれば判然せらるることと考へる)。

斯の如き考察と同様に依り此の徑 5mm 、長 10mm 及 20mm の純鐵丸棒を窒素中に加熱せる場合に比較的低温の 950°C にては窒素中の酸素の影響を受けて吸着を妨げられ従て吸収量の減少を來す。 $1,050^\circ\text{C}$ にても其の影響を受くるも更に温度高くなるに従ひて次第に其の吸着酸素は FeO として蒸發し表面清淨化する爲窒素の吸着を妨ぐることも少くなり實驗結果たる吸収量が眞の平衡値に近づくものである。

然らば前章迄の實驗の如く鐵粉を用ひたる場合にも亦比較的低温の吸収量は此の酸素の影響を受けて實際より小なる値を示すものにあらざるやの疑ひあるも、之に對しては次の考察及實驗に依て前述の諸實驗中鐵粉を用ひたる場合は其の還元鐵粉たると $20\sim 40\text{mesh}$ の如き粗粒鐵粉たるとを問はず眞の平衡値を示すものなることを斷言するものである。即ち上述の如くセメントイトの研究試料に就きては表面積の僅少の増加に依ても吸着量に著しき差違を生ずると推察さるるものにして之によりても本實驗に用ひらるる窒素中の酸素量が如何に微量なるかが推察し得る。尙著者は 950°C の温度に於て $20\sim 40\text{mesh}$ の粗粒鐵粉を用

ひ次の如き実験を行た。即ち吸着管中に 1g, 2g 及 3g と試料の重量を變化せしむることに依て鐵粉表面積を變化せしめても此の各々の實驗結果は可成りよく一致せることより著者の實驗に用ひたる如き還元鐵粉或は 20~40 mesh の粗粒鐵粉にありては 1g 以上を用ふれば窒素中の酸素の影響は斯の如き實驗の精密度よりして無視し得るものなることを明かにした。其の實驗結果は第 19 表に示す。

第 19 表

試料重量 g	見掛の N_2 吸収量 ($N_2\%$)			
	加熱 1h	2.5h	30h	35h
1	0.0050	0.0099	0.0257	0.0250
2	0.0048	0.0069	0.0274	0.0265
3	0.0046	0.0089	0.0266	—

以上縷々として記述せるは結局次の如きことである。即ち 950°C の眞の吸収量は第 8 章及第 11 章に述ぶる如く 0.0115% なれども徑 5mm, 長 10mm 或は長 20mm の純鐵小丸棒を用ひたる場合には約 0.001% の低き値を示すに過ぎざるは洗淨せる窒素中に尙存在する微量の酸素の影響が丸棒の表面積が小なる爲に著しく發揮さるる爲である。然し温度更に高くなれば吸着酸素は FeO として蒸發するを以て次第に其の酸素の N_2 吸着及吸収に及ぼす影響は減少するものなりと推論した。次に然らば何度以上にては斯かるブロックにて得られたる結果が窒素中の酸素の影響を受けざる眞の平衡値なりやに就て検討しよう。著者は次の如き順序にて第 25 圖に掲げられたる各温度の飽和吸収量に就き考究した。

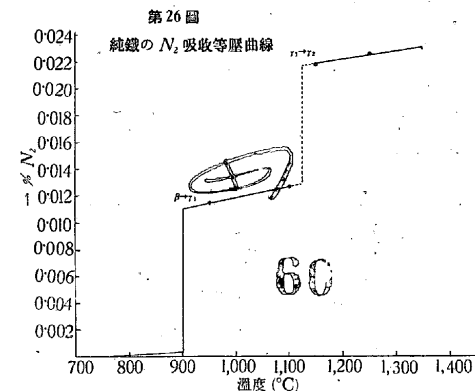
i) 1,100°C の飽和吸収量: 一純鐵丸棒による實測の結果は 0.0127% にして此の値が正しきものなるや否やに就ては次章に詳述する如く此の温度に於て窒素氣壓を種々變化せしめて夫々の飽和吸収量を得。ガス溶解に関する Sieverts の \sqrt{p} の法則の常數を各々の場合に就て求めたるにその値よく一致することを認めた。而して其の常數の平均値より逆に此の法則に依て 1,100°C に於て 1 氣壓の窒素と平衡すべき窒素溶解量を求めて其の値が窒素分析の誤差の範圍にて合致することより此の値の正しきことを立證した。尙斯の如くにして計算に依て求めた値は 0.0128% であつたのでこの數値を 1,100°C の飽和吸収量と決定した。

ii) 1,150°C の飽和吸収量: 一此の實測結果は 0.0213% にしてこの値の正しきことを認定するに最も良き方法は 1,100°C の結果に對して用ひたる方法であるが本論文にては次の如き考察に依り此の値の正しきものなることを推

定した。即ち前述の如く表面積の小なるブロックを N_2 吸収實驗に用ひたる場合に 950°C 及 1,050°C の實測せられたる飽和吸収量が眞の飽和量でない理由は窒素中の酸素の爲である。然るにこの酸素の影響は温度高くなるに従て減少するものであつて 1,100°C にては既にその影響を受けないことが i) に依り確實となつた。従てそれより高い温度の 1,150°C の實測せられたる値は正しいと考へざるを得ない。

iii) 1,250°C の飽和吸収量: 一此の實測の結果は 0.0224% にしてこの値の検討方法としては 1,100°C と同様な方法を採用した。その詳細は次章に述ぶる所であるが計算の結果は 0.0226% となつたのでこの數値を 1,250°C の飽和吸収量と決定した。

iv) 1,350°C の飽和吸収量: 一この實測値は 0.0230% にしてこの値の正しきことは 1,150°C の場合と同理により推定した。



以上の如くして確定した各温度に於ける飽和吸収量を温度に對してプロットすれば第 26 圖の如くなる。尙此の圖には第 2

章に考察せる 900°C 以下の吸収に関する曲線を添加したこの 900°C 以下に就ては最早問題とせず。再び更にこの第 26 圖の 900°C 以上の曲線に就て考察して見よう。

抑本論文の第 5 章迄の實驗にて求めたる γ 鐵の窒素吸着の等壓曲線 (第 13 圖) に就てはそれを得たる経路及理論的考察の點に議論の餘地未だ多きことと考ふるも、之を假に正しきものとすれば第 26 圖の N_2 吸収に関する曲線と第 13 圖の N_2 吸着に関する曲線とが丁度平行關係にあることより推論するも著者の得た γ 鐵の N_2 吸収曲線が眞に合理的であることを確認し得る次第である。

第 26 圖の N_2 吸収に関する曲線に就ては著者としては殆ど必要にして充分なる實驗を行ひたりと考ふるものにしてその絶對値に就ては將來多少變更することあるやも知れざれどその傾向に對しては全く自信を有するものである。

然し著者は進んで本論文の Smartness の爲に、次章にて 1,100°C の飽和量を決定せるが如き化學平衡論の根據より 950°C, 1,050°C, 1,150°C 及 1,350°C の各温度の

飽和吸収量の真なることを立證したいと考へてゐる。

斯の如くして、この γ 鐵の N_2 吸収の等壓曲線の正しきことが確定されれば、逆に第 14 圖の高温に於ける N_2 吸着の等壓曲線も従て確定され、從來實驗の困難より全く手を染めることの出来なかつた高温に於ける化學吸着の問題解決の端緒となり、且本論文に發見された $1,100^\circ\text{C}$ 附近の鐵の變態及其他多くの興味ある事實を益々確實ならしむることになる。これは番にガス吸収の問題に止まらず、鐵冶金學の種々なる方面に大いなる貢獻を致す所以なりと信するものである。

X 窒素氣壓と鐵の窒素吸収量との關係に就て

2 原子分子が金屬中に單純なる溶解 Simple solution を行ふ場合には常にガスの溶解量は其ガス壓の平方根に比例するは其ガスが金屬内にて原子狀に解離すると考へて化學平衡論よりも導かれ得る法則なるも Sieverts は多數の實驗に依りそれを立證した。依て之を一般に Sieverts の \sqrt{p} の法則と稱する。

$$C = k\sqrt{p} \dots \dots (1)$$

c.....溶解量(g. N_2 /100g Fe)

p.....ガス壓(mm Hg)

k.....溫度に依て異なる常數

此の法則を1氣壓以上にて立證するは從來の方法にては困難なる爲、一般に1氣壓以下にて求められたる¹⁷⁾も本實驗方法に依れば窒素の吸収に關する限り1氣壓以上に就ても容易に實驗し得るに依り此の法則が1氣壓以上の場合にも適合することを實驗的に證明せんとした。尙併せて前章の小丸棒に依る實驗結果の検討を行ふ最も良き方法として種々なる N_2 氣壓に對する N_2 溶解量を各溫度に於て求め(1)式よりkの値を計算し、そのkの値が一定なるや否やを調べた。但この研究の完全なる報告は別に發表することにし、本論文にては必要の最小限度に止めた。

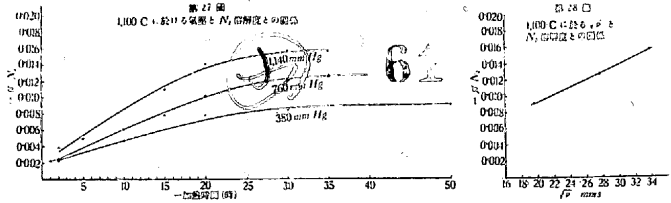
(1) 實驗試料:一試料は前章の徑5mm,長20mmの丸棒である。

(2) 實驗方法:一實驗方法は殆ど前章と同様にして氣壓は水準瓶に依り高める。裝置(第4圖)のコック C_1, C_2 及 C_3 は高壓の爲抜け出さざる様細き銅線にて緊縛した。尙グリースの溫度の上昇を防止する爲濡れた木綿布にて、各

コックを卷いた。

(3) 實驗結果:—

i) $1,100^\circ\text{C}$ に於ける實驗 1/2氣壓より1 1/2氣壓迄實驗を行た。其の各々に就ての加熱時間と吸収量との關係は第 27 圖の如くにして、 \sqrt{p} と窒素溶解度との關係は第 28 圖に示す。其窒素溶解度と窒素氣壓との數値を(1)式に適用せば



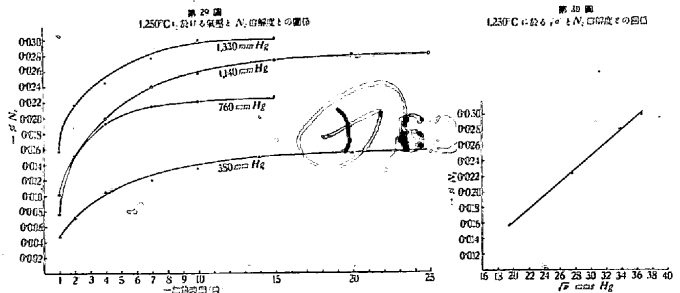
$$0.0091 = 19.5k \dots \dots (2)$$

$$0.0127 = 27.6k \dots \dots (3)$$

$$0.0157 = 33.8k \dots \dots (4)$$

之よりkの値を求めれば夫々0.000467, 0.000460及0.000464にして其の平均値は0.000464である。此のkの値を用ひて $1,100^\circ\text{C}$ の1氣壓の窒素吸収量を求めれば0.0128にして前章の實測値とよく一致する。

ii) $1,250^\circ\text{C}$ に於ける實驗 前述の $1,100^\circ\text{C}$ の場合と同様にして此の溫度に於ける各氣壓の吸収量が \sqrt{p} の法則に適合することより、前章の實驗結果が正しく1氣壓の窒素と平衡する溶解度を示すことを確證した。即ち $1,100^\circ\text{C}$ の場合と同様に1/2氣壓より1 3/4氣壓迄の加熱時間と吸収量との關係を求めたるに、その結果は第 29 圖の如



くにして、 \sqrt{p} と窒素溶解度との關係は第 30 圖に示す。其の各々の窒素氣壓と窒素飽和溶解度との數値を(1)式に適用せば、

$$0.0158 = 19.5k \dots \dots (5)$$

$$0.0224 = 27.6k \dots \dots (6)$$

$$0.0281 = 33.8k \dots \dots (7)$$

$$0.0300 = 36.5k \dots \dots (8)$$

之よりkの値を求めれば夫々0.000810, 0.000812,

¹⁷⁾ A. Sieverts: Zeits. Phys. Chem., 前掲

0.000831 及 0.000822 にして其の平均値は 1.000819 である。この k の値を用ひて 1,100°C の 1 氣壓の窒素吸着量を求めれば 0.0226 にして實測値 0.0224 との差違は窒素分析の誤差の範圍である。

iii) 前章の純鐵小丸棒に對する 950°C の實驗結果に就て 前章に 950°C 及 1,050°C の窒素溶解度が純鐵ブロックを用ひたる場合には第 8 章に鐵粉を用ひて求めたる値に比し極めて低き理由に就て論じた。本章では更に Sieverts の \sqrt{p} の法則より斯かる低き値が正しきものにあらざることを知らんとして 950°C にて 1 3/4 氣壓の窒素中にて 15 時間加熱せるに其の窒素吸着量は 0.0160% であつた。勿論此の値が 1 3/4 氣壓の飽和量なるや否やに就ては之のみの實驗にては不明なるも 1 3/4 氣壓の飽和量が之より多くとも少き筈がない。今假に此の値を飽和量として 1,100°C の場合の如く Sieverts の \sqrt{p} の法則に當てはむれば

$$0.0160 = 36.5k \text{ より } k = 0.000438$$

にして前章に依る 1 氣壓の場合

$$0.0012 = 27.6k \text{ より } k = 0.000043$$

にして 1 3/4 氣壓の場合の 1/10 に過ぎない。依て前章の實驗に依る 950°C の値の正しからざることを確認する次第である。

XI 表面吸着層の定量的證明

高温に於ける鐵表面の窒素吸着層の存在に關しては本章迄隨所に述べ來りし所なるも是等の推論に對し何等か定量的證明を與ふる必要を痛感し次の諸實驗を行た。

(1) 第 14 章の實驗に記す如く徑 5mm, 長 20mm の純鐵丸棒を各温度に窒素の飽和量に達する迄加熱せるもの斷面を 200 倍の顯微鏡にて精査すれ共表面直下に何等の異狀を認めない。又高温になるに従ひて結晶粒子著しく成長すれ共其の結晶粒子中にも粒子境界にも Fe_4N の結晶を認めない。

尙同じ純鐵丸棒を 1,250°C にて飽和量に達する迄加熱せるもの即ち 20 時間加熱せる試料の表面約 0.1 mm. を旋盤にて削り取りて内部のみを分析せるに N_2 0.0226% にして全體を分析せるものは 0.0224% にして特に表面に近く濃度の増加せる事實は斯かる表面積の體積に比して小なる丸棒に就ては認め得なかつた。

Ni を酸素中に加熱せる場合に Smithells 及 Ransley¹⁸⁾

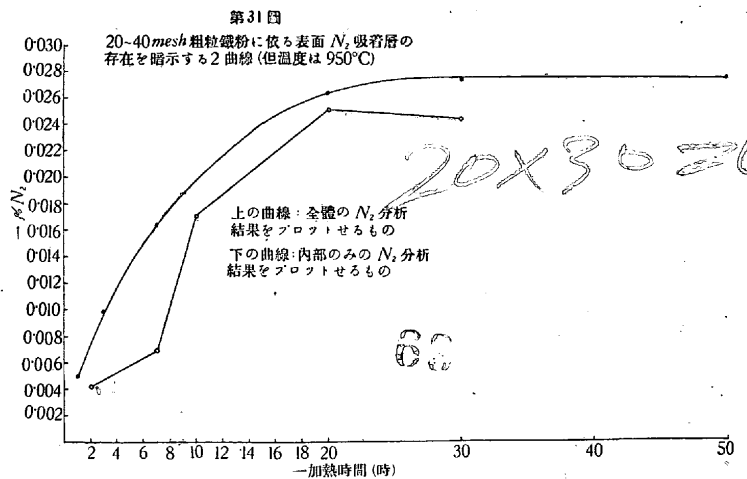
¹⁸⁾ Smithells and Ransley: Roy. Proc Soc 157 (1936) 292

は Ni の表面下 $2 \times 10^{-3} \text{ cm}$ に及ぶ酸素に富める層を顯微鏡的に見出せるも以上の實驗は鐵と窒素とに就ては斯かる層の表面下に生成するものにあらざることを確認せしむるものである。

(2) 上述の如く丸棒に就ては其の表面積が體積に比して小なるを以て分析的に吸着層の存在を認知し得ざるも表面積の著しく大なる鐵粉を用ふれば或は其の存在を實驗的に確認し得んと考へ次の實驗を行た。

鐵粉粒子の表面に近き部分と内部とを別々に分析する目的にて 20~40 mesh の粗粒純鐵粉を 950°C にて窒素の飽和量に達する迄 1 氣壓の窒素中に加熱せるものを 78°C の 6n-HCl 50cc 中に入れ 5 分間其の儘外より熱を加ふることなく放置した。其の場合の最初の試料重量 3.0525g 溶解量 0.1210g, 不溶解部分 2.9315g であつた。而して其の溶解部分及不溶解部分の窒素含有量は前者は 0.107% にして後者は 0.0240% 即ち合計 0.027% にして此の試料 2g を窒素中に 30 hr 加熱せるときの値 0.0273 (第 15 圖) に良く合致するを知り得た。此の實驗は表面吸着層の存在を暗示せしむる點に於て誠に好結果を與へたるものなるが表面近き部分の溶解量約 0.1g なるを以て勢ひ分析誤差大なるを以て更に此の實驗を確むべく次の實驗を行た。

試料は水素氣流中 50 時間加熱せる 20~40 mesh のアルムコ鐵の粗粒鐵粉にして其 2g を前章迄の實驗の如く見掛の吸收曲線を作り次にそれと同條件にて各時間窒素中加熱せる粗粒鐵粉の表面を淺く上述の如き方法にて溶解除去し鐵粉粒子の内部のみの窒素含有量に就ての曲線を書き兩者を比較した。其の結果は第 31 圖に示す如くにして明かに



表面に窒素濃度大なる部分の存在を認知し得た。尙其表面に近き部分のみの定量も參考の爲に行た。其の結果は第 20 表の如くにして此の表に依りても表面濃度の極めて

第 20 表

加熱時間 (時)	表面溶解重量 g	表面 N ₂ %	内部溶解重量 g	内部 N ₂ %
2	0.1064	0.04	1.9373	0.0042
7	0.2127	0.03	1.8421	0.0069
10	—	—	1.4900	0.0171
20	0.1395	0.05	1.9106	0.0251
30	0.1011	0.06	1.9390	0.0244

大なることを知り得る次第である。

斯くて本章實驗 (1) 及 (2) に依りそれが單原子層なるや複原子層なるやに就ては知る由もなけれ共兎に角鐵を窒素中に加熱せる場合に於ては本實驗の如き高温にありても鐵の表面に窒素の吸着層を生ずる事實を定量的に推論し得る。

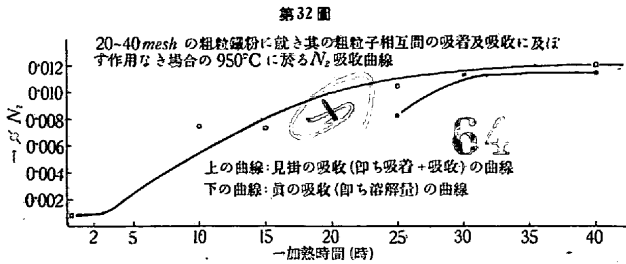
(3) 950°C の 1 氣壓の窒素吸収量の決定:— 第 8 章に述べたる 950°C に於ける 1 氣壓の窒素吸収量の決定方法は正しいと考へるが唯第 20 圖に依り 8 個/cc の密度を有する 20~40 mesh の粗粒鐵粉の吸着量を 0.001% としたるが此の値には稍不確實なる點がある。依て上述の表面溶解法に依りて次の如くして正しき値を決定した。今 20~40 mesh の粗粒鐵粉 2g と同大なる磁製管粉末 10g を混合せるもの¹⁹⁾ 40 時間の見掛の吸収量は 0.0120% にして第 8 章の粗粒鐵粉 1g に磁製管粉末 5g を混合せるものに就ての實驗結果とよく一致するを見た。

次の此の割合に混合せる試料に就き各時間窒素中に加熱し其の表面を第 21 表の如く溶解して内部のみの分析を行

第 21 表

加熱時間 (時)	表面溶解量 g	内部溶解重量 g	内部 N ₂ %
25	0.1110	1.8972	0.0382
35	0.0200	2.0146	0.0113
40	0.1715	1.8412	0.0115

ひ向此の結果を第 20 圖の 8 個/cc の密度を有する 20~40 mesh 粗粒鐵粉の見掛の吸収量 (即ち吸着量+吸収量) の曲



¹⁹⁾ 此の實驗に用ふる吸着管は一端熔封せる内徑 15mm, 外徑 20 mm の磁製管にして其の 950°C より約 600°C 迄の冷却速度は約 2分なり。依て本實驗により此の程度迄の冷却速度にては冷却の途中に於ける窒素の放出の恐れなきことが立證されたる次第にして本報告の實驗方法に此の冷却方法に關する限り缺點なきことを確信す。

線と比較して圖示せば第 32 圖の如くにして之より 950°C の 1 氣壓の窒素吸収量は 0.0115% なりと決定した。

XII 従來の研究に依る鐵の N₂ 吸収量と本實驗結果との比較

以上著者の窒素吸収に關する研究方法並に吸収量の決定方法に就きて述べて來た。又其の結果を圖示せるものは第 9 章第 26 圖にして次の第 22 表には之を數量的に表示した。

第 22 表

鐵の形態	溫度 °C	I, mg. N ₂ /100g Fe	溫度係數 ΔL/Δt	實驗者
α 及 β	770	0	Positive	著者
	880	<0.4		
γ (γ ₁ -γ ₂)	950	11.5	Positive	著者
	1,100	12.8		
	1,150	21.8		
	1,250	22.6		
	1,350	23.0		

尙従來の諸研究の結果を表示せば第 23 表の如くにして是等の結果の不合理なる理由は第 2 章以後前章に至る迄 10 章に互りて縷々説明し來りし所である。

第 23 表

鐵の形態	溫度 °C	I, mg N ₂ /100g Fe	溫度係數 ΔL/Δt	實驗者	
Alpha	878	1.58	Positive	E. Jurisch ¹⁹⁾ 1912	
	750	0.4	Positive	A. Sieverts ⁷⁾ 1931	
	890	2.0			
	670	0.93	Positive	岩瀬, 福島 ¹⁰⁾ 1937	
	770	1.48			
	850	2.26			
	930	21.65			
	Gamma	981	21.03	Negative	E. Jurisch ¹⁹⁾ 1912
		1,033	20.22		
		1,084	19.73		
1,136		18.85			
945		20.9	Negative	E. Martin ¹⁹⁾ 1929	
1,000		20.3			
1,065		19.6			
1,135		18.8			
1,191		18.1			
910		25.0			
Delta	1,000	22.5	Negative	A. Sieverts ⁷⁾ 1931	
	1,050	21.1			
	1,100	19.8			
	1,150	18.5			
	1,190	(18.2)	Negative	A. Sieverts and G. Zapf ⁸⁾ 1935	
	910	25.0			
	1,300	22.0			
	1,390	21.0			
	945	27.58			
	1,020	26.1			
Delta	1,095	24.3	Negative	岩瀬, 福島 ¹⁰⁾ 1937	
	1,145	23.14			
	1,420	9.9			
	1,450	10.9			
Delta	1,500	11.9	Positive	A. Sieverts and G. Zapf ⁸⁾ 1935	

¹⁹⁾ E. Jurisch: Dissertation, Leipzig (1912)

XIII 1,100°C 附近に於ける鐵の 化學親和力に關する變態の存在に就て

第2章にて $\alpha \rightarrow \beta$ 變態に伴ふ窒素吸着量の急激なる増加が見出された。之は磁氣變態と鐵の化學親和力の變態とが相伴ふ一例である。而て 1,100°C 附近に於ける窒素の吸着及吸収の急激なる變化は此處に化學親和力の變態の存在を暗示するものなれど此の點は磁氣的方法にては發見し得ざるものである。又その他凡ゆる物理的或は化學的方法にても從來發見し得なかつた。前述の如く窒素の吸収の實驗を行ひたる人々は過去 30 年間多數ある。然もその變態に氣付かなかつた。本論文にて明かな如く餘りに奥深く秘められてゐたからである、換言せば世人の冶金學的の常識を遙に超越した問題であるからであつた。著者としては他の何等かの方法に依て此の微妙なる變態の存在が益々確實にならんことを切に希望するものである。

XIV 純鐵を窒素中に加熱せる場合 の重量の變化に就て

電解鐵片を分子窒素中にて加熱せるとき高温にては其の重量増加し 1,100°C にては其の表面に肉眼的に硝子狀の

第 24 表

加熱温度 (°C)	加熱時間(時)	加熱前重量(g)	加熱後重量(g)	重量變化 (%)	窒素 (%)
950	1	3.1446	3.1430	-0.051	0.0016
	2	3.1437	3.1477	-0.032	0.0015
	4	3.1438	3.1430	-0.025	0.0014
	7	3.1476	3.1472	-0.013	0.0012
	10	3.1432	3.1482	± 0	0.0012
	15	3.1450	3.1448	-0.0063	0.0012
	20	3.1442	3.1435	-0.022	0.0012
1,050	1	3.1476	3.1468	-0.025	0.0018
	2	3.1460	3.1469	+0.029	0.0010
	4	3.1416	3.1409	-0.022	0.0014
	7	3.1476	3.1477	+0.003	0.0035
	10	3.1426	3.1428	+0.006	0.0041
	15	3.1446	3.1444	-0.006	0.0054
	20	3.1467	3.1456	-0.035	0.0068
1,150	1	3.1418	3.1425	+0.022	0.0031
	2	3.1462	3.1451	-0.035	0.0070
	4	3.1470	3.1463	-0.022	—
	7	3.1452	3.1448	-0.013	—
	10	3.1466	3.1455	-0.035	0.0165
	15	3.1476	3.1454	-0.070	0.0190
	20	3.1436	3.1429	-0.022	0.0218
1,250	1	3.1457	3.1459	+0.006	0.0076
	2	3.1452	3.1448	-0.013	0.0151
	4	3.1432	3.1468	-0.044	0.0194
	7	3.1445	3.1413	-0.102	0.0214
	10	3.1460	3.1420	-0.127	0.0220
	15	3.1454	3.1386	-0.216	0.0229
1,350*	1	1.6032	1.6038	+0.037	0.0146
	2	1.6088	1.6064	-0.149	0.0181
	4	1.6070	1.6064	-0.037	0.0215
	7	—	—	—	0.0225
	10	1.6064	1.6015	-0.305	0.0232

備考: 1,350°C の場合は徑 5mm. 長 10mm の試料に就て實驗を行た。

薄膜を生ずると云ふ文獻²⁰⁾がある。

本實驗にても高温に於て窒素中加熱せる凡ての試料の表面には加熱前に有せざる特殊の輝きを生ぜるも斯の如き薄膜は肉眼的及顯微鏡的に認めなかつた。且其の重量は加熱温度高くなるに從て且加熱時間の長くなるに從て一般に次第に減少の割合を増大した。此の實驗は主として直徑 5mm, 長 20mm の 50 時間水素氣流中に加熱せるアルムコ鐵丸棒に就て行はれたるものにして其の結果は次の第 24 表に示す如くである。

XV 附: 吸着管として用ひたる 硬質磁製管の性質に就て

鐵粉又は純鐵小丸棒を入れる吸着管は最初 Berlin Porzellan Manufaktur 製の次の如き符號を附してあるものを用ひた。即ち K-BERLIN GERMANY 之は外徑 8mm. 内徑 5.5mm のものにして 1,550°C 迄真空に耐え著者の實驗に聊かの障害も來さなかつた。然れども尙 1,250°C 以上の温度にては 2 回以上の使用に耐へず數多く消費し其の品に不足を告げたるを以て次には同社製の次の如き符號を有するものを使用した。即ち K-Royal Berlin Germany 之は外徑 3mm にして前者と同寸法なりしも内徑 6mm にして肉厚少しく薄く 1,250°C 迄は前者と同様用ひられたるも 1,350°C の實驗は次の如き次第にて不可能であつた。即ち完全真空中に此の温度迄上昇し得るも爐をづらして空冷の際ヒビが入り易く且ヒビが入らず肉眼的には殆ど中の小丸棒に酸化の形跡なき場合にも窒素分析結果は第 25 表の如く低く斯かる高温にては次第に

第 25 表

磁製管	加熱時間(時)と N_2 吸着量との關係(%)						
	1	2	4	7	10	15	20
K-BERLIN GERMANY	0.0146	0.0181	0.0215	0.0225	0.0232	—	—
K-Royal Berlin	0.0134	0.0120	0.0112	0.0117	0.0115	0.0173	0.0115
西村工業製	0.0148	0.0182	0.0212	0.0222	0.0228	0.0230	—

porous になりて微量の空氣が入り込むものならんと思つた。上述の理由にて此の符號のものは其の使用を打ち切た。然も獨逸よりの輸入困難の爲最初に用ひたる品は入手不可能なりしを以て大阪西村工業株式會社に次の如き寸法のものを作らしめた。即ち少しく肉厚を大にして外徑 9mm, 内徑 5.5mm 之に依て 1,350°C 迄の實驗が可能となつた。第 25 表は以上の 3 種類の磁製管にて行ひたる

²⁰⁾ H. H. Gray & M. B. Thompson: Phys. Chem.

1,350°C に於ける加熱時間と窒素吸収量との關係を示すものにして K-BERLIN GERMANY を使用せるは直径 5mm, 長 10mm の試料にして K-Royal Berlin 及西村工業株式会社製を使用せるは直径 5mm 長 20mm の試料である。

因に以上 3 種類の磁製管に就き著者の行ひたる化學分析結果は第 26 表の如くにして以上 2 種類の獨逸製磁製管の相違を分析的に明かにすることは不可能であつた。依て恐

第 26 表

磁製管	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Total
西村工業製	59.28	39.74	.68	.90	100.60
K-BERLIN GER.	47.20	50.54	.62	.32	98.78
K-Royal Ber.	47.44	50.48	1.08	.33	99.33

らく肉厚の小なること或は製法の粗雑なることに依るものならんと思惟する。

XVI 結 論

以上述べ來りし所を要約すれば次の如くである。

1) 高温に於ける鐵の窒素吸着の問題に關し、著者獨特の方法に依りて得たる 1,350°C 迄の鐵の N₂ 吸着の等壓曲線は 770°C 附近、900°C 附近及 1,100~1,150°C との間の 3ヶ所に不連続點を有し、その各温度間の温度係數は凡て正である。(第 14 圖)

2) 從來の窒素吸収に關する研究に共通なる不合理の點は鐵粉を用ひたる場合に第 1 に表面吸着層の存在を無視したること、第 2 に鐵粉粒子の集合状態の粗密が吸着及吸収に甚大なる影響を有することに氣付かなかつたこと。

3) 以上の 2 點に就き著者は充分なる實驗と考察を行

た。

4) 從來鐵の N₂ 吸収等壓曲線として呈出されたものは熔融鐵に對するものを除き凡て誤謬であることを論證し、1,350°C 迄の全然新しき鐵の N₂ 吸収等壓曲線を呈出した。

5) 著者の呈出した鐵の N₂ 吸収の等壓曲線は 770°C 附近より始まり 900°C 附近及 1,100 と 1,150°C との間の 2ヶ所に不連続點を有し、その各温度間の温度係數は凡て正であり、大氣壓下に於ける N₂ の飽和吸収量を mg. N₂/100gFe. にて示せば 770°C 以下は零にして、880°C にて <0.4, 950°C にて 11.5, 1,100°C にて 12.8, 1,150°C にて 21.8, 1,250°C にて 22.6, 1,350°C にて 23.0 である。(第 26 圖)

6) 著者の得た N₂ 吸着の曲線(第 14 圖)と吸収の曲線(第 26 圖)との 900°C 以上の部分は全く平行關係にあり、兩者に共通なる 1,100 と 1,150°C との間の不連続點は此處に N₂ 吸着及吸収に關する鐵の變態、換言せば化學親和力に關する變態の存在を暗示するものである。

終りに臨み、本研究は宇留野製鋼部長、西津造兵大佐、並に伊木造兵少佐の御指導の下に行はれたものであつて、終始御便宜を與へられ且御鞭撻を賜たことを厚く感謝する次第である。又本報告は佐々川造兵大佐の御校閲を忝なくした。尙過去滿 4ヶ年に亘て誠に厄介にして且單調極まる實驗に従事された服部正五郎君、窒素分析を擔當された横田義雄君及高階實君其他著者の爲に勞力を呈供された多くの人々に心より御禮の言葉を申述べる。