

Н. П. ЧИЖЕВСКИИ,
Профессоръ Томскаго Технологическаго Института Императора Николая II.

ЖЕЛѢЗО и АЗОТЪ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗСЛѢДОВАНИЕ
КОЛИЧЕСТВА АЗОТА и ПРИЧИНЪ СОДЕРЖАНІЯ ЕГО
ВЪ ЧУГУНѢ, СТАЛИ и ЖЕЛѢЗѢ.

ВЛІЯНІЕ АЗОТА НА МЕХАНИЧЕСКІЯ СВОИСТВА ЖЕЛѢЗА.

ТОМСКЪ.

Типо-литографія Сибирскаго Товарищества Печатнаго Дѣла, уг. Дворянской и Ямск. пер. с. д.
1914.

Печатано по распоряженію директора Томскаго Технологическаго
Института ИМПЕРАТОРА НИКОЛАЯ II.

ОГЛАВЛЕНІЕ.

	Стр.
Введеніе	I
Обзоръ литературы	1
Опредѣленіе количества азота въ желѣзѣ, стали и чугунахъ	12
Чистое желѣзо и азотъ	26
Углеродистое желѣзо и азотъ	32
Марганецъ и азотъ	35
Кремній и азотъ	44
Металлографія азотистаго желѣза	53
Вліяніе алюминія на содержаніе азота въ желѣзѣ	63
Исслѣдованіе хода бессемеровскаго и мартеновскаго процессовъ съ точки зрѣнія соединенія азота съ металломъ	65
Вліяніе азота на механическія свойства желѣза	73

Введение.

Присутствіе азота въ разныхъ сортахъ желѣза было найдено еще въ 30-хъ годахъ прошлаго столѣтія и подтверждалось многими изслѣдователями. Въ 40-хъ годахъ, какъ указываетъ Wedding въ своемъ: „Ausführliches Handbuch der Eisenhüttenkunde“ ¹⁾, существовало мнѣніе, что азотъ играетъ значительную роль при производствѣ желѣза и нѣкоторые металлурги думали, что онъ является одной изъ важныхъ примѣсей въ обычныхъ сортахъ стали. Французскіе химики того времени считали, что азотъ есть главная причина твердости и ломкости стали и желѣза. Мнѣніе это постепенно исчезало, такъ какъ большого процентнаго содержанія азота въ нихъ находить не удавалось.

Относительно вредности вліянія азота на физическія свойства желѣза не можетъ быть никакого сомнѣнія; его можно поставить въ ряду другихъ вредныхъ примѣсей желѣза, напр., съ сѣрой, фосфоромъ, кислородомъ. Глядя на таблицу Менделѣева, уже можно заподозрить это. Азотъ находится въ пятой группѣ надъ фосфоромъ, затѣмъ онъ стоитъ во второмъ ряду между углеродомъ и кислородомъ.

	IV	V	VI
2 рядъ	C 12,0	N 14,01	O 16,00
3 рядъ	Si 28,2	P 31,0	S 32,06

Содержаніе 0,1% *O* дѣлаетъ желѣзо совершенно нековкимъ, *C* тоже производитъ ломкость, но уже при болѣе значительномъ содержаніи: чугуны не куется. *P* при 0,1% мягкому желѣзу придаетъ замѣтную хрупкость, а углеродистому и при меньшемъ количествѣ.

Часто случаются дефекты въ качествѣ стали и желѣза, открывающіеся не только во время производства: прокатки,ковки и т. д., но и въ послѣдствіи, послѣ того какъ металлъ уже пошелъ на издѣлія, на раз-

¹⁾ 1891—1896. стр. 445.

ныя строительныя сооруженія или машины. Черезъ нѣкоторое время оказывается, что онѣ не исполняютъ своего назначенія, преждевременно изнашиваются, даютъ трещины, ломается. Это часто, кромѣ матеріальныхъ потерь, можетъ повлечь за собою и человѣческія жертвы.

Точное знаніе вліянія разныхъ вредныхъ примѣсей, постоянный учетъ ихъ количества при производствѣ стали и желѣза въ высшей степени важны. Что касается до другихъ вредныхъ элементовъ, которые встрѣчаются въ продуктахъ желѣзно-заводскаго производства и которые понижаютъ ихъ достоинство, напр., *P, S, O*, то ихъ вліяніе давно уже хорошо выяснено, аналитическіе приемы для опредѣленія ихъ разработаны и въ лабораторіяхъ горныхъ заводовъ производятся постоянныя опредѣленія ихъ содержанія, какъ въ исходныхъ, такъ и въ конечныхъ продуктахъ плавки. Существуютъ нормы maximum'a содержанія обычныхъ вредныхъ элементовъ въ разныхъ сортахъ желѣза, стали и чугуна. Также выработаны и повсемѣстно примѣняются мѣры къ устраненію обычныхъ вредныхъ элементовъ при заводскихъ плавкахъ для полученія продуктовъ производства съ допустимымъ ихъ количествомъ для соотвѣтствующихъ сортовъ матеріала.

Если тѣ количества азота, которыя встрѣчаются въ разныхъ сортахъ желѣза, замѣтно понижаютъ ихъ качества, то безусловно необходимо дѣлать постоянный учетъ его содержанія въ продуктахъ заводскаго производства. Кромѣ того, необходимо будетъ выработать средства для возможнаго уменьшенія его количества въ готовомъ матеріалѣ извѣстнымъ направлениемъ хода плавки или составомъ шихты. Эти средства могутъ быть даны только послѣ подробнаго изслѣдованія условій соединенія азота со сплавами желѣза, послѣ выясненія вліянія составныхъ частей сплавовъ желѣза на реакціи соединенія ихъ съ азотомъ.

Настоящее изслѣдованіе, по мѣрѣ разработки, въ главнѣйшихъ частяхъ печатавшееся въ разныхъ журналахъ отдѣльными статьями, выходитъ въ собранномъ и дополненномъ видѣ.

Литература объ азотѣ въ желѣзѣ, появившаяся до первой моей статьи, приведена въ главѣ I. Болѣе поздняя литература, работы объ азотистыхъ соединеніяхъ элементовъ, составляющихъ примѣси въ заводскихъ сортахъ желѣза, а также изслѣдованія относительно вліянія азота на механическія свойства желѣза приводятся въ соотвѣтствующихъ главахъ. Работа Вранге, которой придается особое значеніе, изложена въ I главѣ полностью. Механическія изслѣдованія изъ нея не выдѣлены въ главу X, чтобы не нарушать цѣльности впечатлѣнія.

ГЛАВА I.

Обзоръ литературы.

Многими изслѣдованіями доказано, что азотъ соединяется съ желѣзомъ и даетъ ферронитридъ Fe_2N . Желѣзо, прокаленное въ струѣ сухого амміака, какъ находилъ Berthollet ²⁾, воспринимаетъ отъ 12% до 13% N и при этомъ дѣлается хрупкимъ. Фактъ соединенія желѣза съ азотомъ былъ подтвержденъ Thenard'омъ ³⁾ и Savart'омъ ⁴⁾. Опытъ насыщенія азотомъ желѣза въ теченіе нѣсколькихъ часовъ производился въ фарфоровой трубкѣ при температурѣ краснаго каленія. Азотистое желѣзо бѣлаго цвѣта, хрупко, притягивается магнитомъ и легко растворяется въ кислотахъ образуется съ увеличеніемъ объема при пониженіи удѣльнаго вѣса. По изслѣдованію Depretz'a при раствореніи обработаннаго амміакомъ при высокой температурѣ желѣза въ кислотахъ азотъ переходитъ въ амміакъ. Stahlschmidt ⁵⁾ получилъ пропусканіемъ сухого амміака при красномъ каленіи черезъ $FeCl_2$ и Fe_2Cl_6 продуктъ, который по анализу долженъ соответствовать формулѣ $Fe_2N(Fe_4N_2)$. Ферронитридъ представляетъ собою серебристую массу, удѣльнаго вѣса—5,0, легко сгорающую съ массой искръ на газовомъ пламени. При нагреваніи въ струѣ водорода ферронитридъ превращается въ мягкое желѣзо, быстро ржавѣетъ на воздухѣ и растворяется въ азотной кислотѣ съ выдѣленіемъ окиси азота. Stahlschmidt'омъ указывается, что при раствореніи ферронитрида въ слабой сѣрной кислотѣ образуется водородъ, азотъ и сѣрно-кислыя соли желѣза и аммонія. Дальнѣйшія изслѣдованія показали, что весь азотъ при этомъ переходитъ въ амміакъ. При раствореніи азотистаго желѣза въ соляной кислотѣ образуются соли желѣза, аммонія и водородъ, при нагреваніи его съ водянымъ паромъ получается амміакъ. Синтезомъ азотистаго желѣза занимались Buff, Fremy. работы которыхъ подтвердили прежнія изслѣдованія. Первые количественныя опредѣленія азота въ чугуны и стали были произведены Schafhäutl'емъ ⁶⁾, сжиганіемъ стружекъ въ вакуумѣ по способу Dumas'a, собственно предложенному послѣднимъ для органическихъ веществъ, со смѣсью K_2O и

²⁾ Wedding. Ausf. Handbuch d. Eisenh. 1891—1896, стр. 455; Gilb. Ann. 30, pag. 378.

³⁾ Traité de chim. 1834, 1, p. 434.

⁴⁾ Ann. de chim. et de phys. 1829, 42, p. 122.

⁵⁾ Pogg. ann. 125, pag. 37.

⁶⁾ Wedding, ibid. стр. 456.

BaO. Онъ опредѣлилъ въ бѣломъ чугуна изъ южнаго Валлиса 0,7637% N, въ зеркальномъ чугуна—1,2% N, въ англійской литой стали—0,1831% N.

Въ 1850 году появилась работа Marchand'a ⁷⁾. Онъ опредѣлилъ содержание азота во многихъ сортахъ чугуна, стали и желѣза, при чемъ въ стали находилъ болѣе азота, чѣмъ въ чугунахъ, въ мягкомъ желѣзѣ не находилъ его совсѣмъ. Анализъ производился имъ по способу Las-sainge, прокалывая очень измельченный образецъ, металла съ калиемъ или натріемъ въ стеклянной трубкѣ при красномъ каленіи. При этомъ получается K_3FeCy_6 и азотъ опредѣляется по количеству берлинской лазури.

Въ работѣ Marchand'а указывается между прочимъ на вліяніе азота изъ атмосферы воздуха на результаты анализа. Азотъ воздуха вступаетъ при этомъ въ реакцію. Опыты нагреванія смѣси мелкаго металла съ калиемъ или натріемъ въ атмосферѣ водорода или угольной кислоты давали всегда болѣе низкіе результаты содержанія азота въ металлѣ.

Интересны его опредѣленія азота тѣмъ способомъ, который примѣнилъ Schafhäutl. Онъ повторилъ опыты послѣдняго съ возможной тщательностью, при чемъ употреблялъ вмѣсто смѣси K_2O и *BaO* натронную известь. Marchand нашелъ въ изслѣдованныхъ имъ образцахъ несравненно меньше азота, а именно: въ сѣромъ чугуна изъ Rottleberode въ одномъ образцѣ 0,009, въ другомъ 0,003% N, въ инструментальной англійской стали 0,014% N.

Въ 1861 году появилась работа Bois ⁸⁾. Анализъ былъ веденъ слѣдующимъ образомъ: въ фарфоровую трубку онъ помѣщалъ очень мелкія опилки изслѣдуемаго металла и, накаливъ до красна, пропускалъ сухой водородъ, за металломъ находилась пенза. Газы проходили черезъ нѣсколько цилиндровъ съ $CaCl_2$. Получающійся амміакъ улавливался въ титрованной H_2SO_4 . Для сокращенія продолжительности опыта приходилось металлъ подвергать очень тонкому измельченію.

Результаты его опредѣленій таковы:

Пружинная сталь Круппа	0.085
Тоже.	0.011
Литая сталь въ листочкахъ.	0.059
Тоже.	0.037
Тоже, опилки.	0.031
Литая сталь отъ Jackson'a	0.058
Сталь Wootz'a (опилки)	0.12
Желѣзо въ листочкахъ	0.18
Бѣлый чугунъ въ кусочкахъ	0.15
Сѣрый чугунъ въ кусочкахъ	0.00

⁷⁾ Ann. Chem. Pharm. 1882, 7, 375.

⁸⁾ Compt. rend. 1861, 52. p. 1195.

Boussignault⁹⁾ производилъ анализъ на азотъ двумя способами. Первый способъ состоялъ въ томъ, что онъ прокаливаль стружки изслѣдуемаго металла, смѣшанныя съ киноварью въ стеклянной трубкѣ въ атмосферѣ CO_2 и получающіеся при этомъ газы собиралъ надъ ртутью. Послѣ поглощенія угольной кислоты ѣдкой щелочью опредѣлялъ количество азота. Онъ нашелъ въ литой стали 0,057% N, въ желѣзной проволоки въ одномъ образцѣ 0,124%, въ другомъ—0,68% N. Второй способъ состоялъ въ раствореніи стружекъ даннаго образца въ соляной или сѣрной кислотѣ. Полученный растворъ нейтрализовался избыткомъ ѣдкаго кали или известью и подвергался перегонкѣ. Отгонявшійся съ водянымъ паромъ амміакъ собирался въ пріемникъ и опредѣлялся титрованіемъ сѣрной кислотой. Этимъ способомъ проанализировано было желѣзо, насыщенное азотомъ посредствомъ сухого амміака, въ немъ оказалось 2,655% N. Этимъ же способомъ онъ проанализировалъ литую сталь, въ которой было найдено 0.012% N. Анализы проволоки разныхъ сортовъ показали гораздо меньшія количества азота, напр., 0,0075% N, фортепіанной проволоки 0,007% N, другой образецъ ея 0,0086% N. Отсюда можно заключить, что предыдущій способъ, дающій болѣе высокій результатъ, является ненадежнымъ, тѣмъ болѣе, что новѣйшія изслѣдованія даютъ еще меньшія количества азота въ подобныхъ сортахъ желѣза.

Интересно изслѣдованіе Rammelsberg'a¹⁰⁾, который опредѣлилъ содержаніе азота въ зеркальномъ чугуна. Онъ растворилъ нѣсколько килограммовъ его въ разбавленной сѣрной кислотѣ, выкристаллизовалъ большую часть желѣзнаго купороса, отогналъ отъ маточнаго раствора съ избыткомъ извести амміакъ и опредѣлилъ его вѣсовымъ путемъ при помощи хлорной платины; азота оказалось 0,002%. Анализъ нерастворимаго остатка на азотъ далъ отрицательный результатъ. Rammelsbergъ приводитъ чрезвычайно интересныя наблюденія, что остатокъ отъ перегонки амміака, со щелочью, постоявъ нѣсколько дней на воздухѣ и, подвергнутой снова перегонкѣ, даетъ еще замѣтныя количества амміака.

Ullgren¹¹⁾ обратилъ вниманіе на чистоту реактивовъ, употребляемыхъ при подобныхъ анализахъ, и, такъ какъ соляная кислота обычно содержала, хотя небольшія, но въ данномъ случаѣ вносящія значительную ошибку количества амміака, предложилъ употреблять для растворенія металла нейтральную $CuCl_2$. Нерастворимый остатокъ онъ рекомендуетъ сжигать съ $HgCl_2$. По предложенной имъ методѣ произведенъ рядъ анализовъ Rinman'омъ¹²⁾, которые дали слѣдующіе результаты:

Бѣлый чугунъ	C—4.54%	N —0.008%
Сѣрый чугунъ	„ 4 56	„ 0.005

⁹⁾ Compt. rend. 1861, 53, p. 77.

¹⁰⁾ Wedding ibid; Monatsberichte d. Preus. Akad. d. Wiss. Dec. 1862.

¹¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 1862 r., 124, стр. 70.

¹²⁾ Journ. f. pract. Chem. 1867, стр. 32.

Бессемеровская сталь	C — 2.22 ⁰ / ₁₀₀	N — 0.005 ⁰ / ₁₀₀
Тоже	„ 1.27	„ 0.005
Тоже	„ 0.86	„ 0.005
Тоже красномк.	„ 0.40	„ 0.006
Тоже красн.	„ 0.45	„ 0.008
Тоже закален.	„ 1.28	„ 0.011
Цементная сталь	„ 1.50	„ 0.016
Тоже закал.	„ 1.50	„ 0.016

Эта таблица интересна въ томъ отношеніи, что она показываетъ, что цементная сталь имѣетъ содержаніе азота большее, чѣмъ бессемеровская или чугуны; это подтверждается новѣйшими изслѣдованіями.

Въ 1880 году появилась работа Allen'a¹³⁾ который нашелъ въ тонкой желѣзной проволоцѣ 0,0123% N, въ броневой стали 0,0131% N, въ мартеновской стали съ 0,22% C—0,0107% N, въ тигельной съ 1,3% C—0,0172% N, въ зеркальномъ чугунѣ съ 3,8% C и 20% Mn—0,0041% N.

Извѣстный шведскій металлургъ Н. Tholander¹⁴⁾ также занимался изслѣдованіемъ содержанія азота въ чугуны, стали и желѣзѣ, дѣлалъ пробы на прочность матеріала, обращая вниманіе на содержаніе азота. Онъ нашелъ, что бессемеровская сталь менѣе прочна, чѣмъ мартеновская и имѣетъ болѣе бѣлый изломъ, чѣмъ послѣдняя, что онъ приписываетъ присутствію азота.

Для анализа Tholander бралъ навѣску 5 гр., растворялъ стружки въ разбавленной сѣрной кислотѣ и, нейтрализовавъ ѣдкимъ натромъ, перегонялъ изъ колбы съ длиннымъ горломъ въ приѣмникъ съ $\frac{1}{20}$ N растворомъ H_2SO_4 , вливалъ туда 4% раствора KJO_3 съ нѣкоторымъ количествомъ KJ и титровалъ выдѣлившійся J отъ оставшейся не нейтрализованной амміакомъ кислоты $\frac{1}{20}$ N растворомъ $Na_2S_2O_3$. При этомъ точность опредѣленія онъ считаетъ до 0,001%. На чистоту реактивовъ онъ обратилъ большое вниманіе. Чтобы получить свободный отъ амміачныхъ солей растворъ ѣдкаго натра, онъ подвергаетъ его кипяченію въ желѣзной чашкѣ. Воду употреблялъ перегнанную надъ сѣрной кислотой. Сѣрную кислоту употреблялъ тоже предварительно перегнанную. По опредѣленію Tholander'a количество азота въ бессемеровскомъ желѣзѣ изъ Avesta колебалось отъ 0,022 до 0,012%.

При этихъ анализахъ указывается также содержаніе углерода отъ 0,05 до 0,15% и кремнія отъ 0,006 до 0,014. Мартеновское листовое желѣзо рудного процесса заводовъ Avesta, Finspong и Hammarby имѣло азота отъ 0,005 до 0,013%, при содержаніи углерода вездѣ около 0,1, а кремнія отъ 0,008 до 0,021%.

¹³⁾ The journal of the iron and steel institute, 1880.

¹⁴⁾ St. u. Eis. 1889 г. стр. 115, рефератъ статьи Н. Tholander'a Dr'омъ Leo изъ Jernkontorets Ann. 1888, VII.

Мартеновскіе чугуны содержали азота отъ 0,005 до 0,011; при томъ кремнія отъ 0,1 до 1,41%. Данныя Tholander'a интересны не только въ томъ смыслѣ, что показываютъ количество азота въ разныхъ продуктахъ желѣзно-заводскаго производства, но также и тѣмъ, что тутъ приводится содержаніе также кремнія и углерода. Однако колебанія содержанія того и другого элемента таковы, что по нимъ нельзя вывести никакихъ сужденій о вліяніи кремнія и углерода на содержаніе азота въ металлѣ. Напр., 2 образца бессемеровскаго желѣза, имѣвшіе по 0,05% С содержали по 0,015% N, тогда какъ кремнія было въ первомъ 0,006, во второмъ 0,009%. Третій образецъ съ 0,01% С и 0,014% Si содержалъ почти столько же процентовъ N—0,016. То же можно сказать про мартеновскую сталь. Чугунъ съ 1,41% Si соержалъ 0,010% N. а другой образецъ съ 0,41% Si — 0,011% N. Тигельная сталь содержала азота меньше предыдущихъ сортовъ желѣза отъ 0,006 до 0,008%.

Цифры процентнаго содержанія азота по изслѣдованіямъ Tholander'a по сравненію съ новѣйшими данными по отношенію къ подобнымъ сортамъ чугуна стали и желѣза велики. Одной изъ главныхъ причинъ этого является то, что онъ не принялъ во вниманіе переходъ щелочи во время гонки въ пріемникъ и при томъ перегонялъ амміакъ не употребляя дефлегматора.

Въ 1897 году было произведено изслѣдованіе бессемеровской, мартеновской и тигельной стали F. Harbord'омъ и T. Twinn'омъ¹⁵⁾. Эти авторы приводятъ подробные анализы каждаго образца, при чемъ опредѣляютъ кромѣ азота, С, Si, P, Mn, As. Въ бессемеровской рельсовой стали азота содержалось 0,007—0,027%. Замѣтимъ, что изъ приводимой въ этой работѣ таблицы оказывается, что въ тѣхъ образцахъ, въ которыхъ содержится наибольшее количество кремнія и марганца, больше и азота. Мартеновская сталь содержала отъ 0,11% N до 0,023% N. Здѣсь замѣчается то же явленіе. Тигельная сталь содержала отъ 0,007 до 0,009% N. Вліянія указанныхъ элементовъ изъ трехъ приведенныхъ анализовъ усмотрѣть нельзя.

Болѣе подробной работой по азоту въ желѣзѣ, чѣмъ предыдущія, является изслѣдованіе Hjalmar Braune¹⁶⁾. Онъ произвелъ, кромѣ ряда анализовъ разныхъ желѣзно-заводскихъ продуктовъ производства, механическія изслѣдованія проволоки содержащей разныя количества азота, опредѣлялъ электропроводность, магнитныя свойства ея и дѣлалъ микроскопическія изслѣдованія. На основаніи своихъ работъ, Braune вывелъ нормы содержанія азота въ сортахъ желѣза для разнаго назначенія. Анализъ на азотъ онъ производитъ мокрымъ путемъ, растворяя навѣску въ H_2SO_4 или HCl и перегоняетъ, насытивъ KOH . Перегонъ титровался въ присутствіи метилоранжа или лакмуса. О чистотѣ

¹⁵⁾ T. Journ. of the iron and steel institute. 1897. p. 161.

¹⁶⁾ Jernkont. Ann. 1906. № 5 и 6, а также въ St. u. Eis. 1906. №№ 2', 23 и 24.

реактивовъ указаній у него нѣтъ. Перегонъ ведетъ онъ безъ дефлегматора. При этихъ условіяхъ съ парами воды переходятъ въ пріемникъ значительныя количества щелочи. Съ примѣненіемъ дефлегматоровъ, какъ показали мои изслѣдованія, щелочи переходитъ значительно меньше, но все же приходится учитывать при анализахъ и это количество, иначе получаются вслѣдствіе малаго содержанія азота въ металлѣ повышенные результаты. Многія соединенія при испареніи растворовъ уносятся парами. На это обстоятельство здѣсь при такихъ малыхъ количествахъ опредѣляемаго вещества необходимо обратить вниманіе. Браунъ опредѣлялъ азотъ и въ графитѣ изъ чугуна сжиганіемъ его въ трубкѣ съ сѣрнокислой ртутью, при чемъ получили отрицательный результатъ. Образцы для механическаго изслѣдованія онъ приготовлялъ, насыщая азотомъ при помощи сухого амміака при температурѣ отъ 600° до 800° желѣзную проволоку діаметромъ 7—8 mm. Такъ какъ онъ замѣтилъ, что проволока при этомъ насыщается азотомъ неравнобѣрно по своей толщинѣ, то прокаливала ее затѣмъ въ песокѣ (температура не указана). При этомъ поверхность проволоки должна была сильно окисляться. Равнобѣрность распредѣленія азота по всей толщѣ проволоки, а также и по длинѣ ея не была проверена анализами, а между прочимъ равнобѣрность распредѣленія азота по всему образцу имѣетъ здѣсь чрезвычайно важное значеніе.

Для изслѣдованія служило сварочное и мартеновское желѣзо.

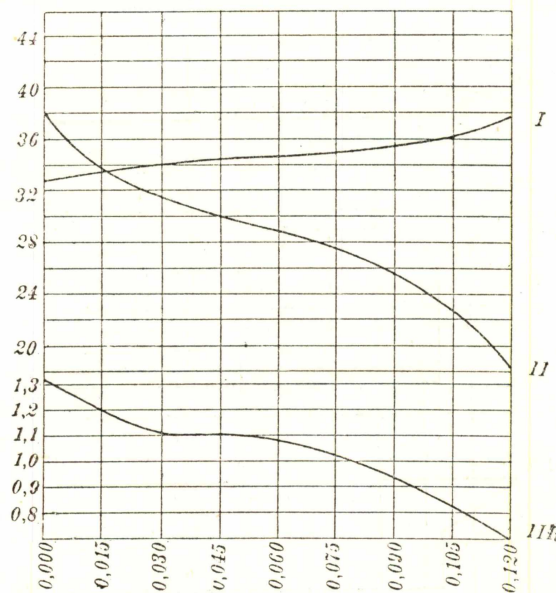
Сварочное желѣзо взято было въ видѣ проволоки очень мягкаго желѣза съ незначительнымъ количествомъ примѣсей: C—0,06%, Si—0,01%, Mn—0,06%, S—0,005%, P—0,05%. Проволоки, содержащія болѣе 0,06% N, не получались равнобѣрно насыщенными по всему сѣченію и имѣли ясно отличающееся отъ краевъ сѣченія ядро (стр. 1431). Браунъ самъ находитъ испытаніе такихъ образцовъ ненадежнымъ и данныя изслѣдованія ихъ, мнѣ кажется, не слѣдовало помѣщать ни въ таблицу, ни въ діаграмму. Тутъ является вопросъ, были ли и другіе образцы равнобѣрно насыщены азотомъ, вѣдь ни скорости проникновенія азота въ толщу образца, ни оптимума температуры этого процесса изслѣдовано не было. Если и въ предыдущихъ образцахъ было подобное ядро, м. б. только не замѣтное на глазъ, отличающееся по составу отъ периферической части, то вліяніе его должно было сильно сказаться на механическомъ испытаніи. Результаты механическихъ изслѣдованій сварочного желѣза съ разнымъ содержаніемъ азота приведены въ таблицѣ I и діаграммѣ (рис. 1).

Таблица 1.

№	‰ №	Пределъ упругости		Врем. сопротив. на разрывъ	Сжатіе	Удлиненіе	Коефф. качества	П Р И М Ъ Ч А Н І Я	
		σ_s	β_B					Поверхность пробы послѣ разрыва	Плоскость разрыва
1	1,015	23,2	33,9	69		34,7	1,18	Совсѣмъ не измѣнилась.	Волокнист., безъ пороковъ
2	0,015	24,0	34,3	70		33,7	1,16	„	„ „
3	0,028	26,2	34,1	70		32,0	1,09	„	„ мал. неопр
4	0,044	27,0	36,5	66		29,9	1,09	„	„ „
5	0,060	27,3	35,3	71,5		30,3	1,07	„	„ безъ пор.
6	0,060	29,4	37,7	57		28,1	1,06	Многочисленныя трещины на поверхн. особенно въ серединѣ	„ „
7	0,075	27,8	36,0	66		28,0	1,01	Мал. трещ. вблизи мѣста разр.	„ „
8	0,100	22,4	36,5	48		23,0	0,84	„	„ „
9	0,120	31,4	40,2	54		18,0	0,72	Еле замѣтн. трещ. вблизи разр.	„ „

Рис. 1.

Механическія свойства сварочнаго желѣза съ разнымъ количествомъ азота.



I — Врем. сопротивл. на разр. kg/qmm.
 II — Удлиненіе въ ‰.
 III — Коефф. кач. по Тетмайеру.

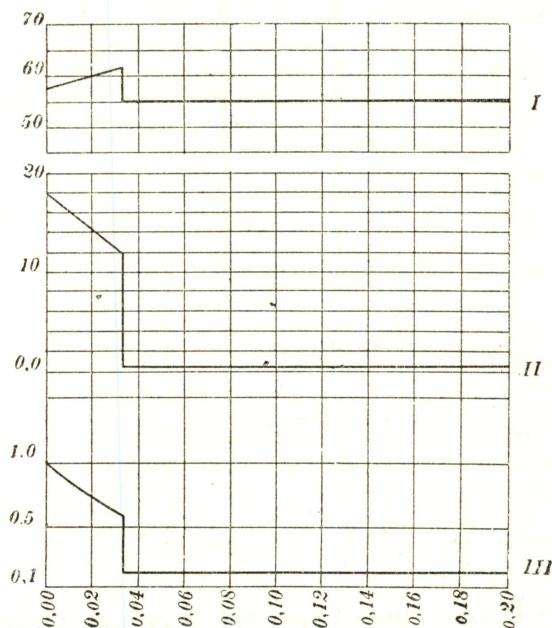
Кромѣ сварочнаго желѣза изслѣдовалась мартеновская сталь, такого состава: С—1,15% Si—0,20%, Mn—0,45%, S—0,012%, P—0,025%. Результаты механическаго испытанія проволоку 7 мил. толщиною, содержащихъ отъ 0,015 до 0,200% N, приведены въ таблицѣ 2 и диаграммѣ см. рис. 2.

Таблица 2.

№	‰ N	Пределъ упругости		Врем сопротив на разрывъ	Сжатіе.	Удлиненіе	Коефф. качества	П Р И М Ъ Ч А Н І Я	
		σ	β					Поверхность пробы послѣ разрыва	Поверхность разрыва
1	0,015	34,9	58,6	50	18,4	1,08	Безъ перемѣны.	Безъ пороковъ	
2	0,020	35,0	58,7	3	16,0	0,99	„ „	Ядро мелко-зерн.	
3	0,040	42,4	52,5	—	1,9	0,10	„ „	Блест. крист. мел- ко зер., безъ порок.	
4	0,050	41,3	55,0	—	—	—	„ „		
5	0,090	44,8	60,2	—	2,3	0,14	„ „	„ „	
6	0,102	44,5	64,3	—	2,1	0,14	„ „	„ „	
7	0,105	43,1	55,0	—	2,0	0,11	„ „	„ „	
8	0,106	40,5	53,6	7	2,9	0,16	„ „	„ „	
9	0,195	41,0	49,5	—	1,6	0,08	„ „	„ „	
10	0,200	39,0	53,7	12	4,9	0,26	„ „	„ „	

Рис. 2.

Механическія свойства азотистаго литаго желѣза съ разнымъ количествомъ азота.



I — — — Врем сопротивл. на разрывъ.
 II — — — Удлиненіе въ ‰.
 III — — — Коефф. кач. по Тетмайеру.

Составъ образца мартеновскаго желѣза отличается отъ состава сварочнаго и значительное количество примѣсей, которыя здѣсь находятся, можетъ имѣть замѣтное вліяніе для качества стали, насыщенной до разныхъ степеней содержанія азота. Діаграмма, выведенная Брауне для литой стали сильно отличается отъ діаграммы приводимой имъ для пудлинговаго желѣза и совершенно неожиданна по своему характеру. Онъ самъ пишетъ, что эти результаты его поражаютъ. И дѣйствительно, начиная съ содержанія азота 0,035%, кривыя внезапно падаютъ по вертикали, а затѣмъ тянутся горизонтальной линіей, т. е. сколько бы мы ни прибавляли азота, свойства матеріала совершенно не измѣняются. Если мы нанесемъ на эту діаграмму точки изъ его таблицы второй и соединимъ ихъ между собою, то оказывается, что линіи имъ проведены, особенно верхняя, нѣсколько произвольно. Опыты, какъ видно, не дали достаточно точныхъ результатовъ.

Затѣмъ Брауне замѣчаетъ, что для закаленной стали азотъ имѣетъ больше значенія, чѣмъ для незакаленной. Точныхъ изслѣдованій въ этомъ отношеніи не имѣется.

Кромѣ механическаго испытанія, была также изслѣдована электропроводность и магнитныя свойства желѣзной проволоки, содержащей 0,08% С, и 0,027% N и насыщенной азотомъ до 0,217 и до 6,6% N. Три образца проволоки были подвергнуты испытанію на электропроводность посредствомъ мостика Сименса и зеркальнаго гальванометра. Опытъ производился при 20°.

Проволока не насыщавшаяся азотомъ съ 0 027% N.

1 опредѣленіе $W_1=2.7247$.

2 опредѣленіе $W_2=2.7294$.

Проволока съ 0.207% N.

1 опредѣленіе $W_1=3.1652$.

2 опредѣленіе $W_2=3.1762$.

Проволока съ 6 6% N.

$W=3\ 0000$.

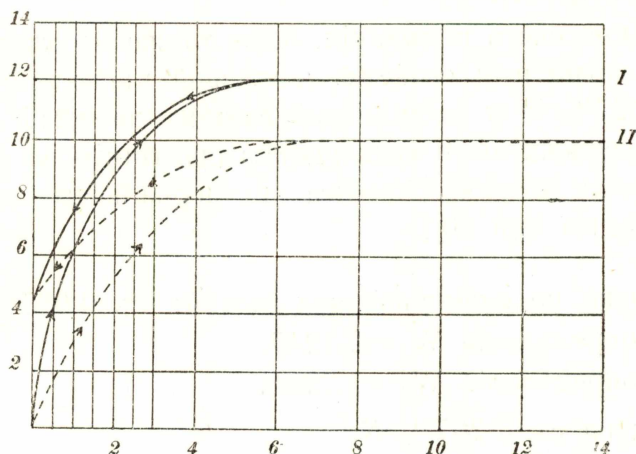
Для изученія магнитныхъ свойствъ была взята проволока съ 0,08% С и 0,027% N, которая была насыщена азотомъ до 0,267% N. Для опыта брались отрѣзки ея въ 200 мм. длины и соединялись по 20 шт. Результаты видны изъ прилагаемой діаграммы рис. 3.

На абсциссѣ нанесены дѣленія, пропорціональныя намагничивающей силѣ тока, на ординатѣ дѣленія пропорціональныя производимой магнитной силѣ. Изъ гистерезисовъ видно, что остаточный магнетизмъ у желѣза съ 0,267% N больше, чѣмъ при 0,027% N. Проволока съ 6,6% N показывала очень малую магнитную силу и имѣла очень небольшой остаточный магнетизмъ.

Микроскопическое изслѣдованіе показало, что съ увеличеніемъ количества азота уменьшается величина кристалловъ. Границы между кристаллами дѣлаются сильнѣе выраженными. При 0,12% N видно много рѣзкихъ линій, неправильно называемыхъ имъ Neumansche Linien. При этомъ содержаніи азота изломъ имѣетъ бѣловатый оттѣнокъ. При 0,04% N, когда удлиненіе, какъ онъ указываетъ, совершенно исчезло появляется новый структурный элементъ; онъ состоитъ изъ многочисленныхъ кружковъ кратерообразнаго вида, распределенныхъ равномерно въ ферритѣ на довольно большихъ разстояніяхъ другъ отъ друга. Кипяченіе съ реактивомъ проф. В. П. Ижевскаго пикратомъ натрія показало, что пространства внутри колецъ состоятъ изъ цементита, такъ какъ они окрасились. Самыя кольца, по его мнѣнію, состоятъ изъ азотистаго желѣза, выдѣливагося изъ окружающаго феррита.

Рис. 3.

Магнитныя свойства азотистаго желѣза.



I не насыщенная азотомъ проволока.

II насыщенная " "

Закаленные образцы стали, содержащей азотъ, показываютъ обычную мартенситовую структуру.

Враппе проанализировалъ много образцовъ чугуна, стали и желѣза шведскихъ и изъ другихъ странъ. Онъ нашелъ, что maximum азота въ нихъ было 0,062%, minimum 0,02% (должно быть опечатка—0,002). Въ коксовомъ сѣромъ чугунѣ онъ находилъ отъ 0,007 до 0,009% N. Въ шведскомъ сѣромъ чугунѣ 0,002 до 0,003% N и до 0,02% N. Въ бѣломъ чугунѣ (иностраннымъ) содержаніе азота колебалось отъ 0,021—0,04% и болѣе азота. Въ шведскомъ бѣломъ чугунѣ 0,003—0,02% N. Въ нѣкоторыхъ случаяхъ здѣсь количество азота доходило до 0,035%, и спускалось до 0,005%. Въ ланкаширскомъ кричномъ желѣзѣ было отъ 0,006—0,008% N. Сталь и желѣзо кислаго мартенов-

скаго и бессемеровскаго процесса имѣли меньше азота, чѣмъ при основномъ и содержаніе его колебалось отъ 0,006—0,018, въ основномъ же мартеновскомъ процессѣ доходило до 0,035 %. Въ тигельной стали, лучшихъ сортахъ ея, азота онъ опредѣлялъ отъ 0,015 до 0,020 %.

На основаніи своихъ изслѣдованій Braune даетъ для желѣза и стали разнаго назначенія нормы по отношенію къ содержанію азота:

Балки, корабельное лист. желѣзо—меньше.	0,03 ‰ N.
Желѣзнодорожные рельсы	0,025
Пружины для желѣзнодорожныхъ вагоновъ, крупныхъ инструментовъ	0,012 „
Пушки, части орудій.	0,008 „

Относительно работы Braune появилось нѣсколько замѣчаній.

Brinell высказался въ томъ смыслѣ, что нормы, даваемыя Braune еще преждевременны. Того же мнѣнія и S. Dillner, который совместно съ Brinelle'емъ произвелъ изслѣдованія вліянія азота на разные желѣзно-заводскіе фабрикаты и находитъ заключенія Braune чрезчуръ поспѣшными¹⁷⁾.

Вообще они считаютъ заключеніе Braune относительно вредности вліянія азота на чугуны преувеличеннымъ, думаютъ, что оно исчезающе мало, такъ какъ азота въ чугуны находится очень мало.

Однако того, что азотъ можетъ замѣтнымъ образомъ ухудшать качество ковкаго желѣза они не отрицаютъ.

¹⁷⁾ Stahe und Eisen. 1906 г., стр. 1518.

ГЛАВА II.

Определение количества азота въ желѣзѣ, стали и чугунахъ.

Заинтересовавшись вопросомъ о содержаніи азота въ продуктахъ желѣзно-заводскаго производства, я предпринялъ рядъ опредѣленій содержанія его въ тѣхъ образцахъ чугуна, желѣза и стали, преимущественно русскаго происхожденія, которые были у меня подъ руками. Изъ многочисленныхъ анализовъ, которые мною были сдѣланы, я пришелъ къ заключенію, что азота содержится въ нихъ гораздо меньше, чѣмъ указывается въ литературѣ. Способъ, примѣнявшійся Браше, далъ мнѣ неудовлетворительные результаты и мнѣ пришлось ввести въ него нѣкоторыя измѣненія. Перегонка безъ дефлегматора оказалась очень неудобной, такъ какъ съ парами переходило въ пріемникъ значительное количество щелочи. Первоначально я пользовался насадкой Кьелдаля. Затѣмъ мною были испытаны цѣлый рядъ дефлегматоровъ для этой цѣли. Обычная насадка Кьелдаля, значительно задерживая переходъ оснований въ пріемникъ, все же пропускаетъ ихъ туда слишкомъ много и увеличеніе пламени горѣлки на 2—3 см. повышаетъ переходъ оснований въ пріемникъ, а между прочимъ вслѣдствіе измѣнчивости давленія газа, что наблюдается во многихъ лабораторіяхъ, легко сдѣлать здѣсь ошибку по отношенію къ поправкѣ, вводимой при анализѣ на перебросъ щелочи въ пріемникъ. Если трубку въ шарикѣ насадки Кьелдаля, которая направлена внизъ и къ боку (рис. 4) загнуть наверхъ въ видѣ крючка (рис. 5), то капля, *a* стекающая со стѣнокъ шарика, какъ

Рис. 4.

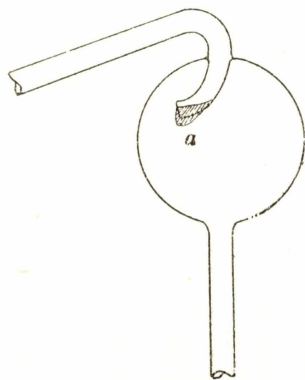
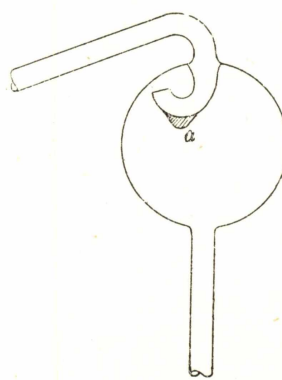


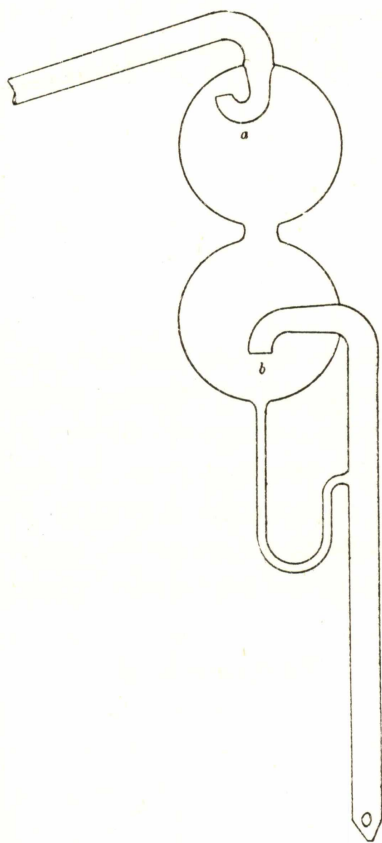
Рис. 5.



видно изъ чертежа, не находится у отверстія трубки и не забрызгивается струей пара въ холодильникъ. Насадка Конинка, къ которой я пере-

шелъ послѣ этого, дѣйствуетъ почти такъ, какъ и измѣненная насадка Кьелдаля. Въ послѣднее время я сталъ употреблять для перегонки дефлегматоръ, представляющій комбинацію изъ насадокъ Кьелдаля и Конинка, имѣющій такой видъ (рис. 6):

Рис. 6.

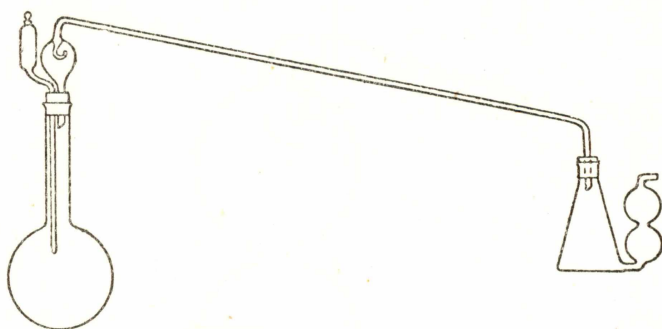


Этотъ приборъ даетъ еще лучше результаты и менѣе всего колебаній сравнительно съ предыдущими по отношенію къ переходу оснований въ пріемникъ при измѣненіи величины пламени горѣлки и концентрации щелочи. Известь переходитъ въ пріемникъ въ меньшемъ количествѣ, чѣмъ щелочи. Переходъ (съ колбѣ 200 кб. см. воды, 6 гр. CaO , отгоняется 150 кб. см. воды) при измѣненной насадкѣ Кьелдаля, соответствуетъ 1,4—1,5 кб. см. титрованного раствора H_2SO_4 съ титромъ 0,00011. Перегонъ же при употребленіи послѣдняго дефлегматора въ тѣхъ же условіяхъ отвѣчаетъ 0,25—0,3 кб. см. того же титрованного раствора.

Для анализова навѣска стружекъ бралась точно 6 граммъ, которые растворялись въ 35 кб. см. HCl уд. в. 1,19 (Kahlbaum), разведенной 50 кб. см. H_2O . Раствореніе производилось къ колбѣ на 250 кб. см. съ бунзеновскимъ клапаномъ, теперь послѣднее приспособленіе я нахожу не

обязательнымъ, т. к. раствореніе въ колбѣ покрытой часовымъ стекломъ или стекляннымъ шарикомъ давало тѣ же результаты. Первоначально навѣска растворялась на холоду, затѣмъ при подогреваніи на водяной банѣ. Послѣ растворенія все переливалось въ колбу около 700 куб. см.

Рис. 7.



съ длиннымъ горломъ. Колба присоединялась къ перегонному аппарату и въ нее вливался черезъ капельную воронку небольшой избытокъ раствора KOH 1:1 (*Kalium hydroximum purissimum*, Merk.) въ количествѣ 40 куб. см. Приливаніе KOH производилось медленно, по каплямъ, чтобы избѣжать разогрѣванія жидкости и образованія кислыхъ паровъ отъ неуспѣвшей еще нейтрализоваться, бывшей въ избыткѣ, кислоты HCl . Такимъ образомъ были произведены анализы образцовъ приводимыхъ въ таблицѣ 3.

Таблица 3.

	‰ АЗОТА	
	Опредѣленіе титрованіемъ	Опр. колориметрически.
Чугунъ Юзовскаго завода литейный.	0,00265	
Львовенскій (Ураль) листопрокатный валокъ. .	0,00215	
Чугунъ бессемеровскій Александровскаго завода въ Екатеринославѣ.	0,001099	
Чугунъ сѣрый Гданцевскаго завода.	0,002026	
Чугунъ коксовый, переплавленный въ вагранкѣ, передъ продувкой въ конв. Тропенаса, Южно- Русск. зав въ Кіевѣ	0,00212	
Чугунъ уральскій половинчатый	0,00326	
Чугунъ сѣрый Каслинскаго завода (Ураль) . .	0,00302	
Чугунъ бѣлый, переплавленный изъ стружекъ въ мартеновской печи зав. Гретеръ и Крива- некъ въ Кіевѣ	0,00534	
Чугунъ литейный—коксый	0,00203	
Чугунъ гематитовый зав. Gutehoffnungshütte. .	0,00145	
Чугунъ сѣрый Люксембургскій	0,00132	

% А З О Т А.		
	Опредѣленіе титрованіемъ	Опр. колори- метрически
Сталь (C=0,29) изъ одновотной мартенов. печи завода Гретьеръ и Криванекъ въ Кіевѣ. . . .	0,00532	
Сталь мартеновская Каменского завода	0,00312	0,00218
Сталь мартеновск. зав. Risa (Саксонія)	0,00433	0,00267
Сталь мартен. Алекс. зав. въ Екатериносл. . . .	0,00408	0,00310
Сталь томленная Тагильскаго завода	0,0151	0,00922
Желѣзо кричное Нижне-Туринск. зав.	0,001665	0,00145
Сталь для конвертора Тропенаса Южно-Русскаго завода въ Кіевѣ	0,00683	неспр.
Сталь малаго бессемеров. Невскаго завода . . .	0,00752	0,00623
Сталь бессемеров Алекс. зав. въ Екатерин. . .	0,0153	неопр.
Тоже, другой образецъ	0,0135	0,0121

За послѣднее время, однако, при своихъ работахъ по азоту въ жлѣзѣ я производилъ перегонку, пользуясь не *КОН*, а известью, которая въ видѣ известковаго молока вливалась въ колбу черезъ капельную воронку. Часть ея идетъ въ реакцію, избытокъ же виденъ въ видѣ бѣлаго осадка въ небольшомъ количествѣ. Переходъ извести въ пріемникъ происходитъ въ совершенно незначительномъ количествѣ, особенно при гонкѣ съ дефлегматоромъ (см. фиг. 6) и при кипяченіи не бываетъ тѣхъ толчковъ, которые всегда происходятъ отъ ѣдкой щелочи въ концѣ перегонки. На количество переходящихъ въ пріемникъ оснований дѣлалась соотвѣтствующая поправка.

Въ пріемникъ вливалось предварительно, см. рис. 7, 10—20 кб. см. H_2SO_4 $1/100$ *N*, туда отгонялось жидкости 105—115 кб. см., т. е. приблизительно $2/3$ первоначальнаго объема.

Послѣ перегонки, которая велась около $1\frac{1}{2}$ часа, прибавлялся къ перегону растворъ $KJO_3 + KJ$ и выдѣлившійся отъ не нейтрализованной амміакомъ кислоты іодъ титровался посредствомъ $1/100$ *N* раствора $Na_2S_2O_3$ въ присутствіи крахмала.

Первоначально я бралъ $1/10$ *N* растворъ, но получилъ неудовлетворительные результаты и принужденъ былъ поэтому перейти къ титрованію растворами болѣе разбавленными. Каждый образецъ былъ проанализированъ minimum два раза.

Нѣкоторые изъ анализовъ были продѣланы и колориметрически.

Колориметрическій методъ употребляется для опредѣленія малыхъ количествъ NH_3 въ водѣ, такъ какъ Нейслеровъ реактивъ въ очень разбавленныхъ растворахъ NH_3 не даетъ осадка, а сообщаетъ жидкости оранжево-желтое окрашиваніе.

Перегонъ, полученный вышеописаннымъ образомъ, вливался въ градуированный цилиндръ съ притертой пробкой, куда прибавлялось въ него 2 кб. см. Нейслерова реактива.

Появлялось окрашивание, доказывающее присутствіе аммонійныхъ солей.

Для сравненія и количественнаго опредѣленія азота въ данной пробѣ, я приготовилъ растворъ NH_4Cl , содержащій въ литрѣ 0,2247 gr. NH_4Cl , или 1 кб. см. = 0,0000588 gr. N.

Этого раствора я бралъ пипеткой 2 кб. см., вливалъ въ градуированный цилиндръ такой же величины, какъ и для анализируемаго вещества, разбавлялъ водой и приливалъ тоже 2 кб. см. Нейслерова реактива, чтобы компенсировать то чуть желтоватое окрашивание, которое имѣетъ Нейслеровъ реактивъ. Затѣмъ жидкости въ 2-хъ цилиндрахъ разбавлялись до полученія одинаковаго окрашиванія.

Я нашелъ, что точно привести оба столба жидкости къ одинаковой густотѣ окрашиванія трудно, такъ какъ нѣсколько куб. сант. прибавленной воды иной разъ производили едва замѣтное ослабленіе цвѣта. Для провѣрки разбавленія я пользовался еще и другимъ приѣмомъ, а именно вливалъ обѣихъ жидкостей въ 2 совершенно одинаковой толщины пробирки съ мѣтками на одинаковой высотѣ отъ дна и сравнивалъ цвѣта жидкостей смотря сверху внизъ, т. е. сквозь одинаковой высоты столбика жидкости (120 mm.). При такомъ приѣмѣ опытъ выходитъ, конечно, гораздо точнѣе.

Что касается до реактивовъ, то опытъ мнѣ показалъ, что они и дистиллированная вода содержали амміакъ, который при тѣхъ малыхъ количествахъ N, которыя содержатся въ испытуемыхъ матеріалахъ, очень вредилъ точности анализа. Дистиллированную воду я очистилъ отъ амміака перегонкой надъ сѣрной кислотой.

Цифры, полученные мной, оказались меньшими, чѣмъ приводимыя въ литературѣ, что видно изъ прилагаемыхъ анализовъ въ таблицѣ 3.

Сравнивая приводимыя мной цифры, мы видимъ, что онѣ ниже имѣющихся въ литературѣ.

Сравнивая коллометрическія опредѣленія съ данными, полученными методами титрованія, замѣчаемъ, что послѣднія больше первыхъ.

Можно думать, что это происходитъ оттого, что азотъ стали и особенно чугуна соединяется съ углеводородами, происходящими при раствореніи въ кислотѣ и даетъ амины. Какъ мы знаемъ, сѣра, наприм., превращающаяся при раствореніи чугуна, стали и желѣза въ H_2S , отчасти даетъ тиоэфиры (напр. CH_3SCH_3), поэтому при анализѣ на сѣру обыкновенно это обстоятельство принимается въ расчетъ и газы пропускаются черезъ накалившую трубку для разложенія такихъ соединений.

Обратимъ вниманіе на теплоты образованія диметилсульфида и нѣкоторыхъ аминовъ.

Теплота образованія C_2H_6S , по опредѣленіямъ Thomson'a, равна 7,0 Cal (Die Verbrennungswärmen organischer Verbindungen, Stohmann. Zeitsch. f. Phys. Chem. B. VI, 1890 стр. 334—359).

Что же касается до теплотъ образованія метиламина, этиламина, диметиламина и триметиламина, то онѣ оказываются даже выше, чѣмъ у диметилсульфида, и реакціи образованія ихъ должны идти гораздо легче.

Тепл. образ.	CH_3NH_2	= 9,6 (Müller, ibid)
"	"	" = 8,2 (Th.)
"	$C_2H_5NH_2$	= 19,8 (B.)
"	"	" = 13,8 (Th.)
"	$(CH_3)_2NH$	= 9,6 (Müll.)
"	"	" = 3,6 (Th.)
"	C_3H_9N	= 14,9 (Müll. Bull. Par. 44; 609)
"	"	" = 9,9 (Th.)

При взглядѣ на эти цифры я прихожу къ заключенію, что на ряду съ образованіемъ органическихъ сѣрнистыхъ соединеній при раствореніи чугуна, стали и желѣза могутъ образовываться и амины.

И въ самомъ дѣлѣ, окрашиваніе, даваемое Нейслеровымъ реактивомъ перегона чугуна, показываетъ несомнѣнное присутствіе метиламина, такъ какъ гораздо желтѣе окраски, даваемой NH_4Cl .

Приготовленный мной растворъ метиламина давалъ съ Нейслеровымъ реактивомъ яркую, прозрачную, желтую окраску.

Окраски перегонновъ чугуна настолько отличались своей желтизной и большей прозрачностью отъ окрашиванія раствора NH_4Cl , что невозможно было дѣлать колориметрическія опредѣленія N въ чугунѣ, пользуясь для сравненія растворомъ NH_4Cl .

Относительно присутствія другихъ аминовъ съ большимъ молекулярнымъ вѣсомъ, при нашихъ условіяхъ, сказать что нибудь по цвѣтной реакціи съ Нейслеровымъ реактивомъ невозможно, такъ какъ съ увеличеніемъ органическихъ группъ амина уменьшается окрашиваніе меркураммоніеваго соединенія, и триметиламинъ уже не даетъ никакой окраски, а въ крѣпкихъ растворахъ образуется бѣлый осадокъ меркураммоніеваго соединенія его.

Итакъ, при раствореніи чугуна изъ химически связаннаго углерода образуются углеводороды, которые съ азотомъ чугуна даютъ амины. При раствореніи стали тоже происходятъ углеводороды и тоже должно образоваться нѣкоторое количество аминовъ. Этимъ обстоятельствомъ я и объясняю, что колориметрически получаютъ болѣе низкія цифры для содержанія N въ стали, чѣмъ цифры, полученные титрованіемъ.

Вскорѣ послѣ моей работы появилась статья Grabe¹⁸⁾, гдѣ онъ высказываетъ сомнѣніе, дѣйствительно ли тѣ незначительныя количества

¹⁸⁾ Revue de Metallurgie 1908. 353.

азота, которыя встрѣчаются въ разныхъ сортахъ желѣза, оказываютъ замѣтныя вліянія на механическія свойства ихъ. Онъ вкратцѣ приводитъ главнѣйшую литературу въ этомъ направленіи и подробно всего останавливается на работѣ Брауне, благодаря которой за послѣднее время вопросъ о содержаніи азота и вліяніи его на механическія свойства стали и желѣза приобрѣлъ особую остроту. Въ сотрудничествѣ съ I. Petren'омъ онъ провѣрилъ аналитическій методъ, которымъ пользовался Брауне, при чемъ обратилъ вниманіе на чистоту реактивовъ, произвелъ рядъ анализовъ разныхъ образцовъ чугуна и стали и при этомъ получилъ результаты, на основаніи которыхъ приходится къ заключенію, что цифры процентнаго содержанія азота въ работѣ Брауне являются преувеличенными. Такъ, 12 сортовъ шведскаго мягкаго желѣза по изслѣдованіямъ этихъ авторовъ содержали азота отъ 0,0020% до 0,0045%. Затѣмъ, 38 сортовъ стали, полученныхъ посредствомъ различныхъ металлургическихъ процессовъ, содержали 0,0025—0,0125% N. Въ 20 сортахъ чугуна коксоваго и древесноугольнаго, по ихъ опредѣленію, было 0,0010—0,0065% N. Grabe, ссылаясь также на мою работу, цифры опредѣленія азота въ которой находятся въ согласіи съ его опредѣленіями, приходитъ къ заключенію, что такія незначительныя количества содержанія азота могутъ оказывать исчезающе малое вліяніе на механическія свойства желѣза, стали и чугуна.

Разработка аналитическихъ способовъ по опредѣленію азота является дѣломъ очень важнымъ, такъ какъ, прежде чѣмъ судить о степени вліянія его на качества продуктовъ желѣзно-заводскаго производства, необходимо умѣть точно опредѣлять тѣ количества азота, которыя тамъ встрѣчаются.

По вопросу объ опредѣленіи азота въ желѣзѣ и стали въ концѣ того же года появилась работа De Osa ¹⁹⁾, въ которой онъ подробно останавливается на моей работѣ, находитъ степень точности опредѣленій азота по этому способу. По его расчету выходитъ, что, при титрованіи амміака $\frac{1}{100}$ N растворомъ сѣрной кислоты, ошибка можетъ колебаться въ предѣлахъ $\pm 3,3\%$ отъ опредѣляемаго его количества при обычныхъ содержаніяхъ его въ желѣзѣ. Чтобы найти экспериментально степень точности метода, онъ беретъ растворъ хлористаго аммонія, содержащаго 0,02887 гр. NH_4Cl въ литрѣ, 40 куб. см. этого раствора содержатъ 0,001155 гр. NH_4Cl , что соотвѣтствуетъ приблизительно 0,0003 гр. азота. Такое количество азота является минимальнымъ при анализахъ желѣза, бѣднаго азотомъ. Въ этихъ 40 куб. см. раствора NH_4Cl онъ нашелъ по анализу 0,001139 гр. и 0,001047 гр. NH_4Cl въ среднемъ 0,001093 гр. вмѣсто дѣйствительно содержащагося тамъ 0,001155 гр. NH_4Cl . Такимъ образомъ, ошибка опредѣленія будетъ около $\pm 4\%$. Далѣе, онъ указываетъ на ту неточность, которая

¹⁹⁾ Revue de Metallurgie. 1908, 493.

можетъ происходить при опредѣленіи азота отъ присутствія аммонійныхъ солей, могущихъ заключаться въ соляной кислотѣ, служащей для растворенія навѣски. Перегоняя съ известью 130 куб. см. концентрированной соляной кислоты, разведенной 200 куб. см. воды, предварительно прокипяченной съ известью для удаленія изъ нея амміака, онъ нашелъ изъ двухъ опредѣленій 0,00008172 и 0,00005777 гр. N. Если принять большее количество азота въ соляной кислотѣ и если допустить, что въ пріемникѣ у насъ оказалось 0,0003 гр. азота, то ошибка опредѣленія азота въ такомъ образцѣ желѣза, если не принята во вниманіе чистота соляной кислоты, достигнетъ 27%. При условіи моего опыта, когда бралось 35 куб. см. HCl ,—7,3%. Отсюда видно, насколько необходимо обращать вниманіе на чистоту реактивовъ. De Osa предполагаетъ, что при раствореніи желѣза, содержащаго азотъ, въ соляной кислотѣ, кромѣ амміака, получаютъ и окислы азота, которые при анализахъ по указанному методу ускользаютъ отъ опредѣленія.

Для опредѣленія азота изъ предполагаемыхъ имъ окисныхъ соединений, получающихся при раствореніи желѣза, содержащаго азотъ, онъ дѣлаетъ рядъ опытовъ. Для этого, отогнавъ часть жидкости, онъ прибавляетъ въ перегонную колбу цинка и отгоняетъ еще слѣдующую порцію жидкости. Въ первомъ отгонѣ, конечно, будетъ почти весь амміакъ изъ перегоняемой жидкости, во второй порціи, по его мнѣнію, долженъ быть амміакъ, получившійся главнымъ образомъ отъ восстановления окисловъ азота. При этомъ онъ увѣренъ, что эти окисныя соединения цинкомъ въ присутствіи извести цѣликомъ будутъ восстановлены и давать амміакъ.

Для изслѣдованія этого онъ бралъ около 5 гр. желѣза, растворялъ въ 130 куб. см. крѣпкой соляной кислоты и прибавлялъ 50 гр. извести, взмученной въ водѣ. Общій объемъ жидкости доводилъ до 400 куб. см. Первый дистиллятъ въ количествѣ 90 куб. см. подвергался титрованію, затѣмъ прибавлялся въ перегонную колбу цинкъ и отгонялось еще 90 куб. см.

Въ первый отгонъ (90 куб. см.) едва ли переходитъ весь амміакъ. По моимъ опытамъ приходится отгонять около $\frac{2}{3}$ жидкости, т. е. въ этомъ случаѣ не менѣе 250 куб. см.

Весьма вѣроятно, что остатки амміака попадали и во второй отгонъ. Результаты оказались слѣдующіе:

Навѣска 5,0898 гр. желѣза:

первый перегонъ 0,0003077 гр. азота=0,0060% N

второй " 0,0000901 " "

Итого . . 0,0003978 гр азота=0,0078% N

Навѣска 5,2583 гр. желѣза:

первый перегонъ 0,0004712 гр. азота=0,0090% N

второй " 0,0000373 " "

Итого . . 0,0005085 гр. азота=0,0097% N

Навѣска 5,0927 гр. желѣза:

первый перегонъ 0,0004222 гр азота=0,0083% N

второй " 0,0000331 " "

Итого . . 0,0004553 гр азота=0,0089% N

Наибольшія отклоненія между опредѣленіями De Osa считаетъ +15,—23%, не принимая въ расчетъ цифры второго перегона.

Если приложить къ результатамъ перваго отгона цифры второго отгона, то среднее содержаніе азота будетъ 0,0088% и отклоненіе +10 и —11%.

Далѣе, не смотря на предосторожности по отношенію къ равномерности распредѣленія азота въ образцѣ, при самомъ тщательномъ взятіи среднихъ пробъ проволоки, онъ получилъ слѣдующіе результаты:

изъ четырехъ навѣсокъ проволоки при среднемъ содержаніи азота, опредѣленнаго одной перегонкой, 0,0194% найдены отклоненія въ +10 и —14%, а принявъ во вниманіе еще добавочныя цифры отъ вторыхъ перегоновъ съ цинкомъ при среднемъ содержаніи азота въ 0,0204%, отклоненія оказались +11,7% и —15,7%.

Изъ ряда своихъ опытовъ онъ выводитъ заключеніе, что при способѣ опредѣленія азота вторая перегонка съ цинкомъ является необходимой, иначе часть азота ускользаетъ отъ опредѣленія, а количество его колеблется, какъ онъ находитъ, отъ 3 до 29% сравнительно съ количествомъ азота, опредѣленнымъ въ первомъ перегонѣ. De Osa пробуетъ употреблять другіе реактивы для анализа желѣза, напр. двойную сѣрнистую соль мѣди и калия, съ которой онъ нагреваетъ желѣзные опилки въ вакуумѣ, затѣмъ сѣру, іодъ въ тѣхъ же условіяхъ, но эти способы не дали хорошихъ результатовъ.

Лучшіе результаты получились при нагреваніи въ вакуумѣ мелкихъ стружекъ желѣза съ сулемой до 300—400°. При этомъ получается рядъ газообразныхъ веществъ и между ними азотъ. Навѣска около 5 гр. измельченной желѣзной проволоки давала ему объемъ газовъ водорода и азота отъ 0,1—0,25 куб. см. Кромѣ того, кислорода и угольной кислоты отъ 0,03 до 8 куб. см. и отъ 15—35 куб. см. хлористаго водорода. Точно измѣрять такія незначительныя количества газа, какъ 0,1—0,25 куб. см., затруднительно и немудрено, что онъ получаетъ результаты со значительными отклоненіями другъ отъ друга. По одному опредѣленію у него получилось 0,0018% N, по другому—0,0059% N въ той же проволоцѣ. Въ цементной стали онъ нашелъ по одному опредѣленію 0,23% N, по другому—0,085%. При самомъ тщательномъ анализѣ проволоки онъ получалъ въ томъ же образцѣ 0,003—0,011% N.

Изъ этихъ цифръ видно, что предлагаемый и подробно описанный имъ методъ далеко уступаетъ по точности обще-принятому въ настоящее время, т. е. методу растворенія желѣза въ соляной кис-

лотъ и титрометрическаго опредѣленія получающагося при этомъ азота въ видѣ амміака.

Статья De Osa побудила меня поставить рядъ изслѣдованій по вопросу о возможности перехода азота, заключающагося въ желѣзѣ, при раствореніи его въ соляной кислотѣ, въ окисныя соединенія и опредѣлить, какое вліяніе можетъ оказать цинкъ при перегонкѣ раствора азотистаго желѣза съ избыткомъ какъ ѣдкаго кали, такъ и извести. Если часть азота можетъ переходить здѣсь въ окисное соединеніе, то, конечно, это должно быть замѣтнѣе при анализахъ желѣза богатаго азотомъ. Условія образованія окисныхъ соединеній азота при раствореніи желѣза, богатаго азотомъ, должны быть благопріятнѣе, чѣмъ при очень бѣдномъ азотомъ желѣзѣ, такъ какъ во второмъ случаѣ выдѣляется болѣе водорода, который *in statu nascendi* долженъ создавать болѣе благопріятныя условія для перехода азота въ амміакъ.

Изслѣдованія относительно возможности образованія окисныхъ соединеній азота при раствореніи азотистаго желѣза въ кислотѣ и о вліяніи прибавленія цинка при перегонкахъ я предложилъ произвести Ф. А. Бѣлышеву.

Для работы было взято мелкое возстановленное водородомъ желѣзо, насыщенное азотомъ при помощи амміака, въ которомъ по анализу найдено было 5,882% N.

Навѣска этого желѣза въ количествѣ 0,5 гр. растворялась въ 15 куб. см. соляной кислоты. Къ раствору былъ прибавленъ небольшой избытокъ ѣдкаго натра (*Natrium hydricum puriss. e natrío pr. anal. Merk.*), растворъ котораго былъ предварительно хорошо прокипяченъ и не давалъ съ реактивомъ Несслера никакого окрашиванія и небольшое количество известковаго молока для лучшаго кипѣнія. Всей жидкости было 200 куб. см.. Вода для опытовъ очищалась перегонкой надъ сѣрной кислотой съ хамелеономъ.

Послѣ отгона амміака, когда Несслеровъ реактивъ не показывалъ уже замѣтнаго пожелтѣнія съ небольшими порціями жидкости, произведенъ былъ рядъ перегонокъ (150 куб. см.) каждый разъ съ прибавленіемъ къ остатку въ колбѣ только воды. Въ большемъ количествѣ перегона пожелтѣніе отъ Несслерова реактива явственно замѣтно. Колориметрическое опредѣленіе азота въ послѣдовательномъ рядѣ перегоновъ дало слѣдующіе результаты:

въ 1 отгонѣ	0,000064 гр. N
" 2 "	0 000048 "
" 3 "	0.000061 "
" 4 "	0,0000514 "
" 5 "	0,000057 "
" 6 "	0,000034 "
" 7 "	0,000031 "

въ 8 отгонѣ	0,000028 гр. N
” 9 ”	0,000027 ”
” 10 ”	0,000018 ”
” 11 ”	0,000016 ”
” 12 ”	0 000016 ”
” 13 ”	0,000016 ”
” 14 ”	0,000013 ”

Такимъ образомъ, оказывается получить отгонъ, не желтѣющій абсолютно съ Несслеровымъ реактивомъ, трудно, хотя количество азота, если считать причиной пожелтѣнія амміакъ, уменьшается.

Къ остатку въ колбѣ отъ предыдущей гонки было положено 5 гр. гранулированного цинка. Последовательный рядъ отгоновъ такого же объема жидкости далъ слѣдующіе результаты:

- 1) 0,0000146 гр. N.
- 2) 0,0000146 гр. N.
- 3) 0,0000138 гр. N.

Опыты съ ферронитридомъ, 11,1% N дали сходные результаты.

Отсюда можно заключить, что вліяніе цинка, если и есть, то совершенно ничтожное и болѣе всего вѣроятія, что окисныхъ соединений азота при раствореніи азотистаго желѣза не образуется.

Затѣмъ, была изслѣдована перегонка воды со щелочью, чтобы опредѣлить свойства отгоняющейся отсюда жидкости.

Оказалось, что такіе перегоны даютъ тоже пожелтѣніе съ Несслеровымъ реактивомъ и, если опредѣлить количество азота въ этихъ отгонахъ, то получимъ приблизительно то же количество азота, которое находилось въ первыхъ отгонахъ предыдущаго опыта.

Для того, чтобы изслѣдовать вліяніе атмосферы, весь приборъ наполненъ былъ водородомъ, и перегонки раствора азотистаго желѣза совершались въ струѣ водорода.

При этомъ первый отгонъ содержалъ	0,000059 гр. N.
второй ” ”	0,000048 гр. N.
третій ” ”	0,000048 гр. N.

Точно такой же опытъ былъ сдѣланъ съ перегонкой въ струѣ воздуха, при чемъ получились слѣдующіе результаты:

Первый отгонъ	0,000058 гр. N.
второй отгонъ	0,000044 гр. N.

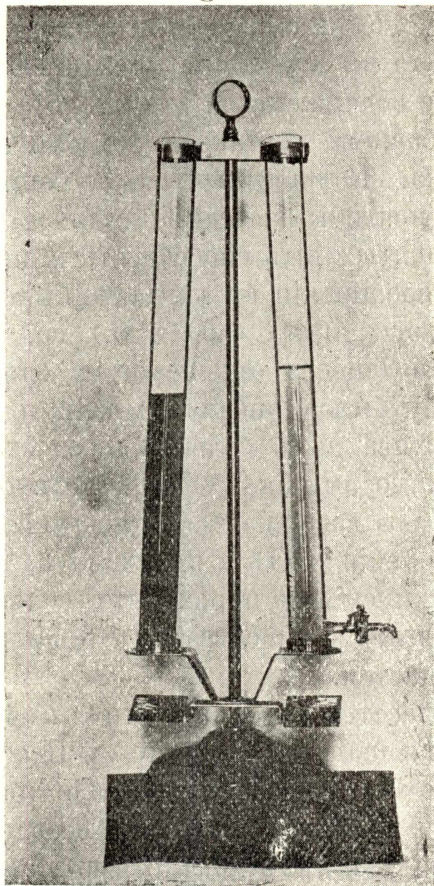
Отсюда видимъ, что атмосфера колбы не оказываетъ на результаты гонки замѣтнаго вліянія.

Въ литературѣ есть указаніе (Rammelsberg) что, если остатку въ колбѣ отъ перегонки при опредѣленіи азота въ желѣзѣ дать постоять нѣсколько дней, то, наливъ туда воды и отогнавъ ее, получимъ нѣкоторое количество азота, гораздо большее, чѣмъ если бы мы стали дѣлать гонку

тотчасъ послѣ опредѣленія азота. Это явленіе происходитъ также въ томъ случаѣ, если мы возьмемъ и одни только реактивы. Такъ, колба отъ предыдущаго опыта была оставлена стоять на нѣсколько дней примкнутая къ холодильнику. Отгонъ показалъ послѣ того присутствіе 0,000094 гр. N, т. е. вдвое больше, чѣмъ при предыдущемъ опредѣленіи.

Затѣмъ, мной былъ изслѣдованъ ходъ гонки воды съ употребленіемъ въ качествѣ основанія CaO.

Рис. 8.



При этомъ бралось 200 куб. см. очищенной вышеуказаннымъ образомъ воды и 6 гр. CaO по вѣсу. Титрованіемъ опредѣлено въ рядѣ послѣдовательныхъ перегонокъ 0,000063, 0,000061, 0,000063, 0,000065 гр. N. Колориметрическія опредѣленія такихъ же гонокъ дали слѣдующіе результаты:—0,00000887, 0,0000097 гр. N. При гонкѣ для колориметрическихъ опредѣленій была взята свѣжая порція CaO. Какъ видно, отгоняется всегда почти одно и то же количество титрующагося вещества, въ которомъ находится вещество, дающее очень легкую, но все же замѣтную желтую окраску отъ Несслорова реактива, видимую особенно хорошо въ приборѣ, служившимъ мнѣ для колориметрическихъ опредѣленій. См. рис. 8.

Перегонъ съ Несселеровымъ реактивомъ въ количествѣ 150 куб. см., влитый въ одну изъ трубокъ, по сравненію со столбомъ дистиллированной воды такой же высоты и съ тѣмъ же количествомъ Несселерова реактива давалъ, хотя и очень малую, но совершенно ясную, не допускающую никакихъ сомнѣній, желтую окраску. Никакая предосторожность, какъ прокаливаніе извести, очистка воды, продуваніе паромъ холодильника, перегонка въ струѣ водорода не уничтожили этой реакціи.

Затѣмъ, интересно было опредѣлить вліяніе соляной кислоты, служившей для анализовъ (уд. в. 1,19, Merk, für analytische Zwecke). Прибавляя къ той же порціи воды и извести 10 куб. см. кислоты, я нашелъ колориметрически въ перегонѣ 0,00000804 гр. N. Отчего я заключилъ, что кислота не содержала практически аммоніиныхъ солей. Чтобы опредѣлить, не содержала ли эта кислота азота въ окисныхъ состояніяхъ, было прибавлено къ такому же количеству воды, извести и кислоты 5 гр. цинка. Колориметрическое опредѣленіе дало азота 0,00000832 гр., т. е. почти то же самое количество.

Для того, чтобы подтвердить способность цинка въ этихъ условіяхъ переводить окисныя соединенія въ амміакъ, было сдѣлано слѣдующее: взято 200 куб. см. воды, 6 гр. CaO и 0,1 гр. KNO₃. Перегонъ далъ пожелтѣніе, не отличающееся отъ перегона одной воды съ известью. Когда въ ту же колбу было прибавлено воды и 5 гр. Zn, то перегонъ отъ Несселерова реактива далъ большой осадокъ, что показываетъ на значительное количество амміака. Слѣдовательно, возстановленіе азотной кислоты въ амміакъ совершается здѣсь успѣшно.

Итакъ, при раствореніи желѣза въ кислотѣ, содержащейся въ немъ азотъ въ окисныя соединенія не переходитъ, если же они и образуются, то въ такихъ ничтожныхъ количествахъ, что данными приѣмами констатировать этого не удастся.

Перегонка съ известью даетъ почти въ 10 разъ меньшее количество вещества, дающаго пожелтѣніе съ Несселеровымъ реактивомъ и принимаемое нами за амміакъ. Вслѣдствіе того, что ѣдкая щелочь, въ какомъ бы чистомъ видѣ ни была взята, всегда даетъ гораздо больше переброса въ пріемникъ и такъ какъ отгонка амміака съ известью совершается такъ же хорошо, какъ и съ ѣдкой щелочью, но удобнѣе послѣдняя въ томъ отношеніи, что не даетъ толчковъ при кипяченіи, то я пришелъ къ заключенію, что, во избѣжаніе ошибокъ въ поправкахъ, которыя отличаются гораздо большими колебаніями при ѣдкой щелочи, чѣмъ при извести, для такого рода работы приходится рекомендовать известь.

Въ виду того, что рядъ перегоновъ воды, прибавленной въ колбу къ остатку отъ отгона амміака изъ раствора азотистаго желѣза, получаются всегда очень близкими по содержанію азота къ ряду отгонокъ одной извести съ водой, надо думать, что отгонъ амміака мы дѣлаемъ достаточно полнымъ, что онъ выходитъ съ парами практически весь.

Итакъ, употребленіе цинка, предложенное De Osa, надо считать не только излишнимъ, но и вреднымъ на случай содержанія азотной или азотистой кислоты въ реактивахъ. Вторая перегонка съ цинкомъ даетъ близко подходящія цифры къ тѣмъ, которыя получаются отъ длиннаго ряда послѣдовательныхъ гонокъ.

Опредѣляя въ перегонѣ титрованіемъ количество основанія, De Osa считаетъ его полностью амміакомъ и пересчитываетъ на азотъ, совершенно не принимая во вниманіе того обстоятельства, что известъ переходитъ при перегонкѣ въ пріемникъ. Количество переходящихъ въ пріемникъ такимъ образомъ оснований вмѣстѣ съ парами гонящейся воды зависитъ какъ отъ скорости гонки и системы дефлегматора, такъ и отъ концентраціи щелочи.

Для такихъ малыхъ количествъ азота, какія бываютъ въ желѣзѣ, перегонка амміака безъ дефлегматора для титрометрическаго опредѣленія его совершенно непригодна.

Поэтому Браунъ и получили повышенные результаты своихъ опредѣленій. Брать слишкомъ большія навѣски анализируемаго матеріала для полученія большихъ количествъ амміака и для уменьшенія такимъ образомъ вліянія переходящихъ въ пріемникъ съ паромъ оснований не удобно.

При этомъ получается въ колбѣ масса осадка, который затрудняетъ отгонъ послѣднихъ порцій воды, въ колбѣ остается слишкомъ много жидкости и отгонка амміака ненадежна.

ГЛАВА III.

Чистое желѣзо и азотъ.

Чистое желѣзо съ сухимъ азотомъ, по моимъ изслѣдованіямъ, не вступаетъ въ реакцію ни при какихъ температурахъ вплоть до расплавленія ²⁰⁾, къ тому же заключенію пришелъ и И. Жуковъ ²¹⁾; между тѣмъ какъ сухой амміакъ при 200° дѣйствуетъ на него, образуя азотистое желѣзо. Для работы ²²⁾ взято было желѣзо, приготовленное въ лабораторіи восстановленіемъ водородомъ изъ окиси желѣза, полученной изъ Fe_2Cl_6 (Eisenchlorid crust. puriss. pro anal. Merk.).

Водородъ изъ него удалялся нагреваніемъ до 400° въ стеклянной трубкѣ въ вакуумъ, произведенномъ ртутнымъ насосомъ.

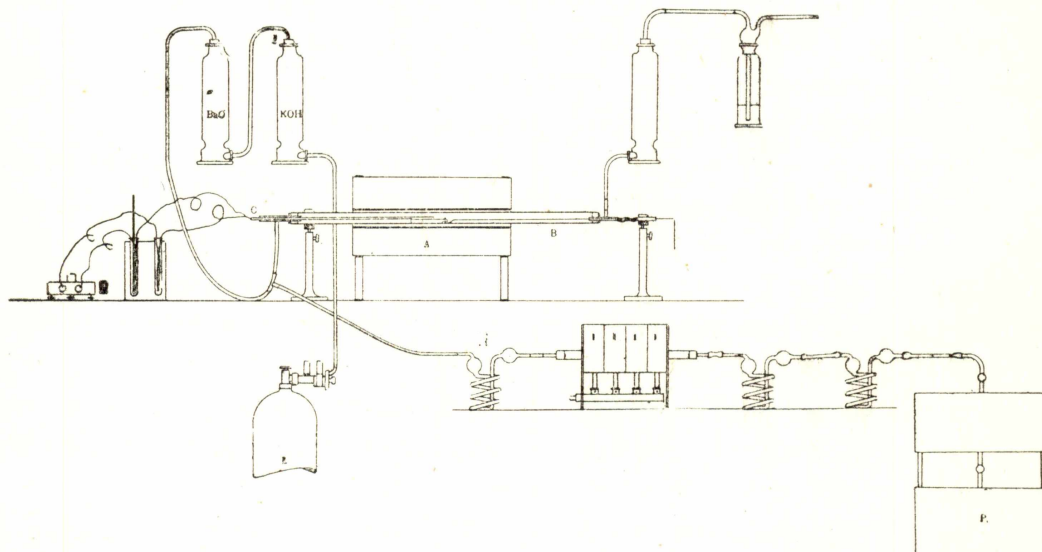
Кромѣ этого желѣза употреблялось при работѣ еще шведское мягкое гвоздевое желѣзо, содержащее мало примѣсей:

0,014 ⁰ / ₀	0,14 ⁰ / ₀	0,08 ⁰ / ₀	0,012 ⁰ / ₀	0,1 ⁰ / ₀
Si	Mn	P	S	C

Гвозди превращались въ опилки 12-ти дюймовымъ плоскимъ драчевымъ напильникомъ.

Приборъ для работы былъ составленъ слѣдующимъ образомъ: (см. рис. 9).

Рис. 9.



²⁰⁾ Желѣзо и азотъ. Н. Чижевскій. Вѣстникъ О—ва Технологовъ. 1909 г. № 10.

²¹⁾ Ж. Р. Ф. Х. О. 1910 г., стр. 54.

²²⁾ Желѣзо и азотъ. Н. Чижевскій и И. Приваловъ. Вѣстникъ технологии химической и строительныхъ матеріаловъ. 1910 г.

А—электрическая печь Гереуса, въ которую вставлена стеклянная тугоплавкая трубка В ($d=12-15\text{ м/м}$). Съ одного конца въ эту трубку вставлялась тонкая фарфоровая трубка С (5 м/м внѣшн. діам.), въ которой заключенъ термоэлементъ пирометра Лешателье; М—милли-вольтметръ. Съ другого конца вставлялись съ помощью желѣзной проволоки одна или двѣ фарфоровыя лодочки съ навѣской желѣза. Амміакъ брался изъ бомбы Е съ жидкимъ NH_3 и скорость тока его регулировалась при помощи редукціоннаго вентиля. Прежде чѣмъ амміакъ попадалъ въ трубку В, онъ проходилъ черезъ двѣ высокія осушительныя колонны, одна съ кусками КОН, а другая съ ВаО. Въ газометръ Р находился азотъ, который отсюда пропускался черезъ растворъ КОН, черезъ сѣрную кислоту и раскаленные стружки металлической мѣди для разложенія окисловъ азота, а потомъ опять черезъ H_2SO_4 и наконецъ попадалъ въ трубку В.

Порядокъ работы при насыщеніи азотомъ желѣза былъ слѣдующій.

Послѣ нагрева печи до опредѣленной температуры, пускался изъ газометра Р токъ сухого азота, вставлялись быстро лодочки съ веществомъ въ передній конецъ трубки В и выдерживались здѣсь 3—5 мин., а потомъ передвигались въ печь. Токъ азота продолжался до тѣхъ поръ, пока въ печи не устанавливалась надлежащая температура. (Послѣ вдвиганія лодочекъ въ печь температура падала градусовъ на $50-70^\circ$). Когда въ печи снова устанавливалась требуемая температура, токъ азота прекращался и пускался амміакъ въ теченіе часа при неизмѣнной температурѣ. Черезъ часъ токъ амміака прекращался и пускался снова азотъ; черезъ 3—5 мин. лодочки вынимались изъ печи, охлаждались въ переднемъ концѣ трубки В въ струѣ азота, переносились въ эксиккаторъ и вещество отвѣшивалось для растворенія.

Раствореніе азотистаго желѣза производилось въ конической колбѣ, покрытой часовымъ стекломъ. На навѣску отъ 0,3—0,7 грм. бралось 10 куб. с. крѣпкой соляной кислоты (Kahlbaum уд. в. 1,19). Первоначально навѣска растворялась на холоду, а подъ конецъ нагревалась. Послѣ растворенія содержимое переносилось въ колбу емкостью въ 500 куб. с. для перегонки.

Здѣсь кстати будетъ сказать, что, если сколько-нибудь и переходитъ щелочи изъ колбы въ пріемникъ, то при нашихъ опытахъ это отражается на результатахъ лишь сотыми долями процента.

Однако, поправка на переходъ щелочи въ пріемникъ всегда дѣлалась. Отгонъ изъ пріемника переносился въ колбу, емкостью въ 250 куб. см. и по частямъ титровался. Для титрованія примѣнялся растворъ $\text{NaOH}-\frac{1}{100}\text{N}$, приготовленный изъ металлическаго натрія и $\text{H}_2\text{SO}_4-\frac{1}{100}\text{N}$. Индикаторомъ служилъ метилоранжъ.

Въ тѣхъ случаяхъ, когда содержаніе азота въ растворѣ не превышало 0,5%, для титрованія примѣнялся растворъ KJO_3 — KJ (На 250 к. с. воды—2,2 грм. KJO_3 и 5,5 грм. KJ). Выдѣлившійся отъ не нейтрализованной амміакомъ кислоты іодъ титровался $\frac{1}{100}$ N растворомъ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ въ присутствіи крахмала.

При перегонкѣ раствора съ максимальнымъ содержаніемъ азота (11,1%), въ приемникѣ прилитая кислота быстро нейтрализовалась амміакомъ и растворъ дѣлался щелочнымъ. Чтобы быть увѣреннымъ, что въ этомъ случаѣ не происходитъ потери амміака, приемникъ соединялся съ такой же колбой, наполненной растворомъ HgNO_3 и растворъ оставался прозрачнымъ, не образуя NH_2HgNO_3 .

Ниже въ таблицѣ 4 и 5 приводимъ цифры, полученные при работѣ. Навѣски брались отъ 0,3 грм. до 0,7 грм.

Таблица 4.

Матеріалъ.	Содержаніе азота въ процентахъ (вѣсовыхъ)											
	200 ⁰	300 ⁰	350 ⁰	400 ⁰	450 ⁰	500 ⁰	600 ⁰	650 ⁰	700 ⁰	750 ⁰	780 ⁰	850 ⁰
Химически чистое желѣзо.	0,11	3,05	—	10,68	11,09	10,37	8,90	—	4,67	0,57	0,30	0,29
	0,11	3,07	—	10,73	11,11	10,35	8,91	—	4,85	0,50	0,30	—
	0,11	3,15	—	—	11,00	—	—	—	—	—	—	—
	0,11	—	—	—	11,14	—	—	—	—	—	—	—
Въ среднемъ	0,11	3,09	—	10,705	11,11	10,36	8,905	—	4,76	0,535	0,30	0,29

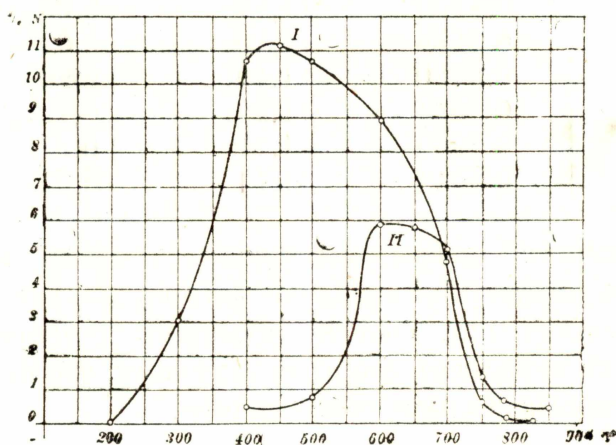
Таблица 5.

Матеріалъ.	Содержаніе азота въ процентахъ (вѣсовыхъ)											
	200 ⁰	300 ⁰	350 ⁰	400 ⁰	450 ⁰	500 ⁰	600 ⁰	650 ⁰	700 ⁰	750 ⁰	780 ⁰	850 ⁰
Шведское мягкое гвоздевое желѣзо.	—	—	—	0,48	—	0,73	5,99	5,55	5,18	1,26	0,75	0,48
	—	—	—	0,49	—	0,83	5,84	5,84	5,14	1,40	0,69	—
Въ среднемъ	—	—	—	0,485	—	0,78	5,915	5,695	5,16	1,33	0,72	0,48

Данныя таблицы представлены графически въ діаграммѣ рис. 10.

Разсматривая эти кривыя, видимъ, что для химически чистаго желѣза въ тонкомъ порошокѣ максимальное поглощеніе азота равно 11,1% при 450° С, что соотвѣтствуетъ формулѣ ферронитрида (Fe_2N). (Табл. 4).

Рис. 10.



Для шведскаго гвоздевого желѣза въ видѣ опилокъ максимальное поглощеніе азота за то же время (1 часть) было уже 5,9% при температурѣ 600° С (Табл. 5).

При этой температурѣ (600°) химически чистое желѣзо соединялось съ 8,9% азота.

Разницу въ количествахъ поглощенія азота химически чистымъ желѣзомъ и шведскимъ гвоздевымъ желѣзомъ, при однѣхъ и тѣхъ же температурахъ, напримѣръ при 600° С, можно объяснить крупностью опилокъ шведскаго желѣза по сравненію съ чрезвычайной мелкостью восстановленнаго водородомъ желѣза. Дѣйствіе азота на желѣзо въ этомъ случаѣ можно уподобить дѣйствію углерода при цементации желѣза. Азотъ постепенно проникаетъ въглубь кусочка желѣза и быстрота его проникновенія зависитъ отъ температуры и величины кусочка. Затѣмъ, поглощеніе азота желѣзомъ, повидимому, зависитъ отъ тѣхъ примѣсей (Si, Mn и C), которыя находятся въ шведскомъ желѣзѣ, хотя и въ маломъ количествѣ. Последнее предположеніе, мнѣ кажется, вытекаетъ изъ того, что, начиная съ 690° (см. діаграммы), шведское желѣзо поглощаетъ больше азота, нежели химически чистое. Соединеніе азота съ желѣзомъ при высокой температурѣ неустойчиво. Для выясненія хода разложенія ферронитрида съ повышеніемъ температуры былъ сдѣланъ рядъ опытовъ нагрѣванія его въ атмосферѣ азота. Для этого было взято азотистое желѣзо, полученное дѣйствіемъ амміака изъ химически чистаго желѣза при 450°; оно нагрѣвалось въ печи Гереуса при разныхъ температурахъ въ токѣ сухого азота. При этомъ получились слѣдующіе результаты—см. табл. 6.

Таблица 6.

Температуры.	Навѣски въ граммахъ.	Содержаніе N въ Fe до нагрѣ- ванія въ ‰.	Содержаніе N въ Fe послѣ нагрѣванія въ ‰.	Въ среднемъ послѣ нагрѣва- нія въ ‰.
600° C	0,4100	11,14	5,53	
"	0,3454	11,16	5,53	5,53
740° C	0,2730	11,10	0,26	
"	0,3634	11,10	0,19	0,225
800° C	0,2960	11,10	0,31	
"	0,3044	11,11	0,25	0,28

Если мы возьмемъ цифры послѣдняго столбца и сопоставимъ (табл. 7) ихъ съ цифрами содержанія азота въ желѣзѣ, подвергавшемся дѣйствию амміака при соотвѣтствующихъ температурахъ, но не нагрѣвавшимся въ атмосферѣ азота, то замѣтимъ, что послѣднее содержаніе азота нѣсколько больше, чѣмъ первое.

Таблица 7.

Температуры.	Содержаніе N въ Fe послѣ нагрѣванія въ токъ азота въ ‰.	Содержаніе N въ Fe нитрован- номъ, но не нагрѣв. въ токъ азота въ ‰.
При 600° C	5,53	8,90
" 740° C	0,225	1,70
" 800° C	0,280	0,330

Эта разница показываетъ намъ, какое вліяніе оказываетъ окружающая атмосфера на степень диссоціаціи азотистаго желѣза.

Обратимъ еще вниманіе на то, что при процессѣ насыщенія азотомъ желѣза при нашихъ условіяхъ имѣетъ мѣсто диссоціація амміака.

По послѣдней работѣ F. Haber und G. van Oordt (Zeitschrift für anorganische Chemie: „Über die Bildung von Ammoniak aus den Elementen 1905 г. стр. 341) имѣемъ, что при давленіи 760 mm и различныхъ температурахъ амміакъ, распадаясь, образуетъ равновѣсныя системы: табл. 8.

Таблица 8.

Температуры.	Въ объемныхъ процентахъ.		
	NH ₃	H ₂	N ₂
При 270° C	98,51	1,12	0,37
" 327° C	8,72	68,46	22,82
" 627° C	0,21	74,84	24,95
" 927° C	0,024	75,0	25,0
" 1020° C	0,012	75,0	25,0

Такимъ образомъ, поглощеніе азота желѣзомъ въ условіяхъ нашихъ опытовъ происходило главнымъ образомъ въ атмосферѣ водорода и азота въ моментъ ихъ образованія и небольшого количества амміака.

Какое вліяніе оказываетъ водородъ на соединеніе азота съ желѣзомъ—сказать пока опредѣленно ничего нельзя. Быть можетъ, водородъ въ этомъ случаѣ играетъ роль катализатора, или же азотъ независимо отъ него соединяется съ желѣзомъ *in statu nascendi*.

Переходя отъ условій нашихъ опытовъ къ условіямъ металлургическихъ процессовъ при приготовленіи желѣза, можно сказать, что въ послѣднемъ случаѣ имѣются на лицо азотъ главнымъ образомъ изъ воздуха и ничтожнѣйшія количества отъ разложенія амміака (изъ генераторныхъ газовъ), водородъ изъ горючихъ газовъ, отъ разложенія паровъ воды и очень малыя количества изъ амміака, совсѣмъ отсутствуетъ амміакъ (разложился).

Реакціи между желѣзомъ и чистымъ азотомъ, какъ указано выше, замѣчено не было.

Въ печи Гереуса опыты пропусканія азота надъ нагрѣтымъ желѣзомъ отъ 300°—1350° въ продолженіе часа дали отрицательный результатъ.

Желѣзо, расплавленное въ печи Тамманна въ магнезитовой пробиркѣ и нагрѣтое до 1600°, было выдержано въ атмосферѣ азота 2 часа и не обнаружило присутствія въ немъ азота.

При нагрѣваніи азотистаго желѣза до высокой температуры, мы имѣемъ полное разложеніе его еще до расплавленія. Азотистое желѣзо съ содержаніемъ 2,1% въ количествѣ 15 гр. нагрѣвалось до 1200° въ продолженіе часа въ криптоловой электрической печи въ угольномъ тиглѣ съ толстой магнезитной футеровкой, покрытомъ крышкой тщательно замазанной. Затѣмъ, тотъ же образецъ азотистаго желѣза былъ расплавленъ въ тѣхъ же условіяхъ.

Ни въ первомъ, ни во второмъ случаяхъ не удалось обнаружить азота, кромѣ того количества, которое происходитъ отъ реактивовъ.

Итакъ, желѣзо само по себѣ не должно при заводскихъ процессахъ соединяться съ азотомъ печныхъ газовъ.

Если бы въ сплавъ и попало азотистое желѣзо, оно должно разложиться до конца.

Причину содержанія азота въ сортахъ желѣза заводскаго происхожденія нужно искать въ примѣсяхъ.

Главнѣйшими примѣсями желѣза являются углеродъ, марганецъ и кремній.

Другія примѣси, какъ напр., сѣра и фосфоръ въ ковкихъ сортахъ желѣза бываютъ въ такихъ малыхъ количествахъ, что вліяніе ихъ на соединеніе азота едва ли можетъ замѣтно сказываться, а между прочимъ въ нихъ то всегда оказывается изота больше, чѣмъ въ чугунахъ и особенно въ продуктахъ бессемеровскаго производства и малаго бессемерованія.

Поэтому и приходится прежде всего обратить вниманіе на углеродъ, марганецъ и кремній.

ГЛАВА IV.

Углеродистое желѣзо и азотъ.

Для изслѣдованія вліянія углерода на поглощеніе азота желѣзомъ въ качествѣ испытываемаго матеріала былъ взятъ шведскій бѣлый чугуны, полученный при холодномъ ходѣ доменной печи ²³⁾.

Содержаніе углерода въ немъ было 3,96 %. Количество другихъ примѣсей, сравнительно очень небольшое, выражается въ слѣдующихъ цифрахъ.

Si—0,12 %; Mn—0,18 %; S—0,08 %; P—0,02 %; Cu—0,07 %.

Для изслѣдованія чугуны измельчался слѣдующимъ образомъ: на строгальномъ станкѣ онъ превращался въ тонкую стружку истиравшуюся затѣмъ въ агатовый ступкѣ до порошка, который просѣивался черезъ мелкое сито.

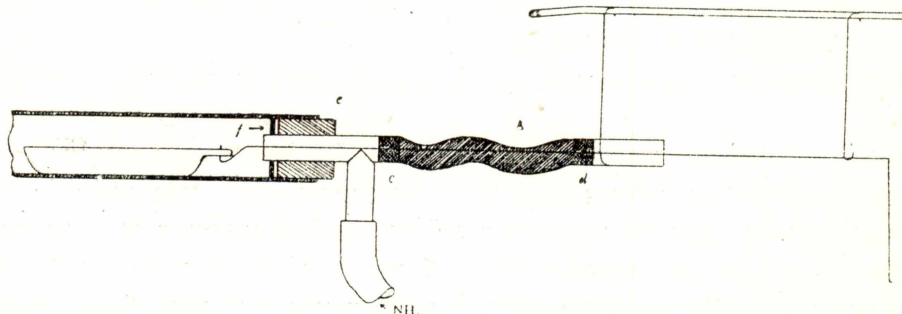
Въ такомъ видѣ порошокъ чугуна брался для опытовъ насыщения азотомъ при разныхъ температурахъ помощью сухого амміака въ печи Гереуса.

Навѣска въ количествѣ 0,4—0,5 гр. насыпалась ровнымъ слоемъ въ фарфоровую лодочку, которая при помощи желѣзной проволоки вводилась первоначально въ холодную, выступающую часть кварцевой трубки.

Послѣ того какъ температура печи достигала нужной высоты, воздухъ изъ трубки вытѣнялся сухимъ азотомъ и лодочка продвигалась въ середину печи подѣ пирометрическую трубку, вставленную съ другого конца кварцевой трубки.

Для того, чтобы можно было вдвигать лодочку въ нагрѣтую печь и, по окончаніи опыта, вынимать ее въ холодную выступающую изъ печи часть трубки, не сообщая съ воздухомъ, было сдѣлано приспособленіе изображенное на рис. 11.

Рис. 11.



²³⁾ Н. Чижевскій. Вѣстникъ Общества Технологовъ. 1911.

А—стеклянная изогнутая трубка, въ которую между ватными пробками с и d налита ртуть. Желѣзная проволока проходитъ въ трубку свободно, чуть касаясь стѣнокъ трубки въ трехъ вогнутыхъ мѣстахъ. Ватныя пробки вставлены не туго.

е—каучуковая пробка, f—кружокъ изъ азбестоваго картона.

Трубка А и проволока поддерживались проволочными крючками, подвѣшенными на стеклянной палочкѣ, укрѣпленной на штативѣ.

Насыщеніе азотомъ производилось при разныхъ температурахъ въ продолженіе часа, т. е. столько же времени, какъ и при опытахъ съ желѣзомъ. Токъ амміака поддерживался такой же. По окончаніи насыщенія азотомъ, амміакъ вытѣснялся изъ трубки водородомъ, лодочка выдвигалась въ переднюю холодную часть трубки, которая охлажда-лась еще съ наружной части водой или льдомъ.

Продуктъ реакціи анализировался по предыдущему.

Полученные результаты приводятся въ таблицѣ 9.

Таблица 9.

Температура.	300°	400°	500°	600°	700°	800°	900°
Содержаніе азота въ всасы- выхъ въ процентахъ.	0,529	1,07	5,12	8,35	7,45	3,20	0,43
	0,511	1,12	5,18	8,11	7,10	3,33	0,51
	0,530	1,01	5,02	7,93	7,88	3,08	—
Среднее . . .	0,523	1,07	5,11	8,25	7,48	3,2	0,47

Для сравненія результатовъ этой работы съ изслѣдованіями по соединенію азота съ опилками мягкаго желѣза, привожу кривыя поглощенія азота при разныхъ температурахъ тѣмъ и другимъ матеріаломъ въ слѣдующей діаграммѣ: рис. 12.

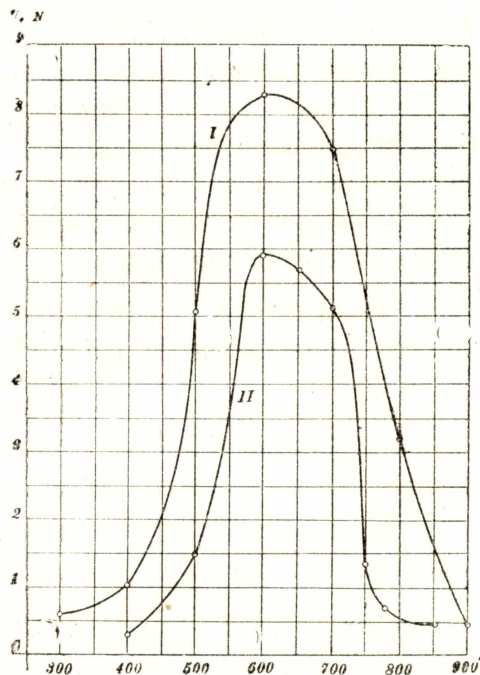
Изъ этой діаграммы видно, что optimum'ы соединенія азота съ углеродистымъ желѣзомъ и мягкимъ желѣзомъ очень близки другъ къ другу и лежатъ около 600° С. Обѣ кривыя идутъ въ согласномъ направленіи другъ съ другомъ. При всѣхъ температурахъ, однако, углеродистое желѣзо поглощало больше азота, чѣмъ мягкое.

Причину послѣдняго обстоятельства я вижу не въ дѣйствіи углерода, но въ степени измельченія матеріала.

Шведскій бѣлый чугунокъ хрупокъ и могъ истираться въ агатовой ступкѣ въ порошокъ, тогда какъ вязкое желѣзо, пиленное напильникомъ, не могло дать такихъ мелкихъ кусочковъ.

Если бы содержаніе углерода и благоприятствовало нѣсколько соединенію азота съ желѣзомъ, то все-таки для заводскихъ производствъ это значенія не имѣло бы, такъ какъ соединеніе азота съ углеродистымъ желѣзомъ происходитъ при низкихъ сравнительно температурахъ.

Рис. 12.



I углеродистое желѣзо.

II мягкое желѣзо.

Итакъ, изъ всего изложеннаго можно заключить, что углеродъ не является виновникомъ поглощенія азота желѣзомъ при заводскихъ процессахъ полученія его.

ГЛАВА V.

Марганецъ и азотъ.

Въ ковкихъ сортахъ желѣза бываетъ въ литомъ больше марганца, чѣмъ въ сварочномъ. Въ литомъ желѣзѣ марганца бываетъ 0,1—1,25%. Въ чугунахъ отъ десятыхъ долей процента до нѣсколькихъ процентовъ, а въ специальныхъ чугунахъ нѣсколько десятковъ процентовъ.

Прежде, чѣмъ изслѣдовать способность соединенія съ азотомъ желѣзо-марганцевыхъ сплавовъ, важно выяснитъ, какъ идетъ реакція соединенія съ азотомъ самого марганца.

Металлическій марганецъ при дѣйствіи сухого амміака даетъ соединеніе $Mn_3 N_2$ съ 14,50% N, при дѣйствіи сухого азота получается $Mn_5 N_2$ съ 9,24% N, что было найдено Прелингеромъ ²⁴⁾.

Ведекинъ нашелъ еще соединеніе марганца съ азотомъ, которому приписываетъ формулу $Mn_7 N_2$ ²⁵⁾.

Кромѣ того, условія взаимодѣйствія между марганцемъ и азотомъ были изслѣдованы И. Жуковымъ ²⁶⁾. Опыты велись въ электрической печи Гереуса, куда вставлялась фарфоровая трубка, внутрь которой вводилась лодочка съ мелко раздробленнымъ металломъ. Съ одной стороны черезъ кранъ можно было впускать опредѣленные количества азота, съ другой при помощи 3-хъ ходового крана она соединялась со ртутнымъ насосомъ и манометромъ. Изъ трубки выкачивался воздухъ, впускался опредѣленный объемъ азота и наблюдалось давленіе при разныхъ температурахъ. Температура измѣрялась пирометромъ Лешателье. Такое приспособленіе позволяло наблюдать какъ температуру, такъ и давленіе газа. Жуковъ опредѣлилъ начало поглощенія азота марганцемъ при температурѣ отъ 850° до 875°. Марганецъ поглощалъ при этомъ до 12% N, но не обнаружилъ постоянной упругости диссоціаціи при постоянной температурѣ и давленіе возрастало равномерно въ зависимости отъ количества поглощенного азота. Жуковъ считаетъ, что при этомъ образуется твердый растворъ азота въ металлѣ или растворъ опредѣленнаго соединенія марганца съ азотомъ въ избыткѣ металла.

²⁴⁾ М. 15. 391.

²⁵⁾ В. d. Deutsch. Chem. G. 1908, 3769.

²⁶⁾ Ж. Р. Ф. Х. О. 1910. Стр. 42.

Перехожу къ собственнымъ изслѣдованіямъ.

Для работы былъ взятъ металлическій марганецъ, приготовленный по способу Гольдшмидта, полученный отъ Мерка (*Manganum metallicum purum fusum*), ²⁷⁾.

По анализу онъ содержалъ:

Mn—97,1% ; Fe—1,52% ; Si—0,86% ; Al₂O₃—0,43%.

Очищеніе такого марганца лабораторными средствами дѣло чрезвычайно трудное. Въ литературѣ имѣются указанія на опыты въ этомъ отношеніи, поставленные въ Аахенскомъ политехникумѣ ²⁸⁾, но успѣха они не имѣли.

Въ виду указаннаго, а также и потому, что 97% марганецъ долженъ былъ вполне показать свои характерныя особенности при насыщеніи азотомъ при разныхъ температурахъ, я и взялъ препаратъ Мерка, не пытаясь его подвергать предварительной очисткѣ.

Марганецъ измельчался и истирался въ агатовой ступкѣ въ тончайшій порошокъ. Этотъ порошокъ для каждаго опыта брался въ количествѣ около 0,5 гр.

Первоначально производились опыты насыщенія марганца азотомъ при помощи амміака.

Чтобы получить сравнимые результаты, всѣ условія опытовъ были совершенно тѣ-же, что и при работѣ съ желѣзомъ.

Азотистый марганецъ, получившійся послѣ насыщенія азотомъ, анализировался такъ же, какъ и азотистое желѣзо.

Результаты опытовъ приводятся въ таблицѣ 10.

Таблица 10.
Дѣйствіе амміака на металлическій марганецъ.

Температура.	300°	400°	500°	550°	600°	700°	800°	900°	1000°	1100°	1200°
Содержаніе азота въ вѣсовыхъ процентахъ.	0,14	0,58	2,71	9,10	14,40	14,38	14,31	10,94	6,81	4,01	1,79
	0,18	—	2,52	9,31	14,28	14,32	14,39	10,65	7,24	3,96	1,71
	—	—	2,65	9,26	14,41	—	—	10,20	—	4,05	1,68
	—	—	—	—	14,46	—	—	—	—	—	—
Въ среднемъ %	0,16	0,58	2,63	9,22	14,39	14,36	14,35	10,59	7,02	4,00	1,73

Азотистый марганецъ представляетъ собой легкій почти совсѣмъ черный порошокъ.

²⁷⁾ Н. Чижевскій. Вѣстникъ Общ. Технологовъ 1911.

²⁸⁾ Stadeler, Metallurgie 1908, S. 260.

Это соединеніе экзотермично и происходит со значительнымъ выдѣленіемъ тепла. Такъ, при 600° — 700° , когда реакція протекаетъ наиболѣе легко и полно, послѣ того какъ въ трубку печи Гереуса, гдѣ подѣспаемъ термоэлемента находилась лодочка съ 0,5 гр. металлическаго марганца въ атмосферѣ водорода, пускался токъ амміака, пирометръ готчасъ поднимался градусовъ на 10 и даже болѣе. Такого выдѣленія тепла при желѣзѣ не замѣчалось.

При опытахъ было найдено, что часто привѣсъ вещества, послѣ насыщенія азотомъ, былъ больше, чѣмъ нужно согласно съ анализомъ. До 600° разница между слѣдуемымъ по анализу на азотъ привѣсомъ и дѣйствительнымъ была очень незначительна, въ предѣлахъ точности опытовъ; отъ 600° привѣсъ рѣзко увеличивался, разница была около 6%; напр., по анализу должно быть 14,4%, привѣсъ же оказывался 20%. Далѣе разница эта все уменьшалась и при 900 — 1000° совершенно исчезла.

Оказалось, что здѣсь не играетъ роли окисленіе, ни поглощеніе водорода, котораго по анализу сожженія азотистаго марганца совсѣмъ въ немъ не было найдено, но причиной этого былъ азотъ, который при раствореніи въ соляной кислотѣ выдѣляется въ видѣ газа.

Для того, чтобы получить предѣльное количество азота, присоединяющагося при этомъ, было произведено нѣсколько опытовъ насыщенія азотомъ марганца при 600° , которые продолжались до постоянного вѣса, что достигалось въ теченіе около $1\frac{1}{2}$ часовъ при навѣскѣ около 1 грамма.

Для этого былъ взятъ другой образецъ марганца, оказавшійся болѣе богатымъ. По анализу онъ содержалъ $Mn=98,83\%$, $Fe=0,82\%$, $Si=0,25\%$, $Al=0,06\%$.

По окончаніи насыщенія, лодочка выдвигалась изъ накаливаемой части трубки, вставленной въ печь Гереуса, посредствомъ проволоки, проходившей черезъ ртутный запоръ въ выступающую наружу часть трубки, охлаждаемую снѣгомъ. Здѣсь лодочка быстро охлаждадалась при непрерывномъ токѣ амміака.

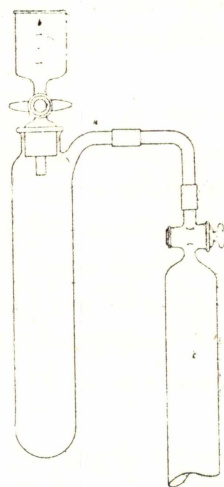
Привѣсъ вещества при четырехъ опытахъ оказался: 1) 20,07%, 2) 19,97%, 3) 20,11%, 4) 19,99%.

Вещество двухъ лодочекъ съ наибольшимъ привѣсомъ, т. е. первой и третьей, подвергнуто было анализу. Раствореніе навѣски происходило въ приборѣ (рис. 13), представляющимъ изъ себя трубку въ видѣ пробирки съ боковой отводной трубкой а наверху. Сверху трубка прикрывалась прищипованной воронкой b съ краномъ. Бюретка Гемпеля, e, а также и капилляръ отъ нея, который присоединялся къ отводной трубкѣ прибора для растворенія, были наполняемы водой.

Для опредѣленія объема воздуха, помѣщавшагося въ приборѣ, въ него вставлялась воронка, наполненная водой до конца ея трубки. Затѣмъ, воздухъ переводился въ бюретку Гемпеля, въ то время какъ изъ воронки въ приборъ поступала вода.

При изслѣдованіи азотистаго марганца, навѣска его около 0,4 грамма помѣщалась въ пробирку, которая прикрывалась воронкой, наполненной соляной кислотой до низу ея трубки. Кислота приливалась къ веществу понемногу. Для окончательнаго растворенія пробирка подогрѣвалась; газы изъ нея входили въ бюретку Гемпеля и затѣмъ вся атмосфера прибора переводилась въ бюретку, которая вмѣстѣ съ капилляромъ и капиллярной трубкой бюретки ею наполнялась. Такимъ образомъ, въ бюреткѣ оказывался воздухъ прибора и газъ, образовавшійся отъ растворенія. При этомъ я не хотѣлъ пренебрегать количествомъ воздуха, находившагося въ капиллярѣ и могъ опредѣлить очень точно количество газа, образующагося при раствореніи.

Рис. 13.



Объемъ газа измѣрялся послѣ того, какъ онъ пріобрѣталъ температуру комнаты. Затѣмъ, газъ пропускался черезъ накалившуюся трубку съ палладіевымъ азбестомъ. Если бы въ газѣхъ былъ водородъ, то произошло бы при этомъ уменьшеніе объема газа отъ образованія воды. Однако, измѣненія объема никакого не наблюдалось.

Газовый анализъ показалъ, что выдѣляющійся газъ при раствореніи, насыщеннаго такимъ образомъ азотомъ марганца, былъ чистый азотъ.

Анализы двухъ указанныхъ образцовъ азотистаго марганца дали слѣдующіе результаты: см. таблицу 11.

Таблица 11.

Навѣска	0,3178	0,4028
Куб. см. азота	15,7	19,9
Высота барометра	752,4 при 20°	751,5 при 20°
Температура	19°	20°
Упругость водяного пара.	16,3 mm. Hg.	17,4 mm. Hg.
Объемъ газа при 0°C, 760 mm. Hg.	14,2 куб. см.	17,9 куб. см.
Вѣсъ азота	0,01780 гр.	0,02244 гр.
Процентъ азота	5,60	5,51

По анализу титрованіемъ въ данныхъ образцахъ азота, перешедшаго при раствореніи въ амміакъ было: 1) 14,37%, 3) 14,44%.

Въ первомъ образцѣ всего азота по анализу оказалось 19,97%, въ третьемъ 20,01%, что очень близко подходитъ къ цифрамъ привѣса. Марганца по анализу въ немъ было 78,34%.

Второй и четвертый образцы не были подвергнуты анализу, такъ какъ я считалъ ихъ недостаточно насыщенными азотомъ.

Полученное соединеніе марганца съ азотомъ подходитъ къ формулѣ MnN , который по теоріи требуетъ 20,301%.

Пересчитавъ количество азота, среднее изъ двухъ предыдущихъ опредѣленій—19,99%, на % по отношенію къ чистому марганцу, мы находимъ 20,33% N. При этомъ надо принять во вниманіе, что примѣсь желѣза тоже должна была присоединить нѣкоторое количество азота.

Въ противоположность желѣзу марганецъ вступаетъ въ реакцію и непосредственно съ азотомъ, но соединяется съ меньшимъ количествомъ его.

Насыщеніе марганца сухимъ азотомъ производилось въ томъ же приборѣ и при тѣхъ же условіяхъ.

Результаты опытовъ приводятся въ таблицѣ 12.

Таблица 12.
Дѣйствіе сухого азота на марганецъ.

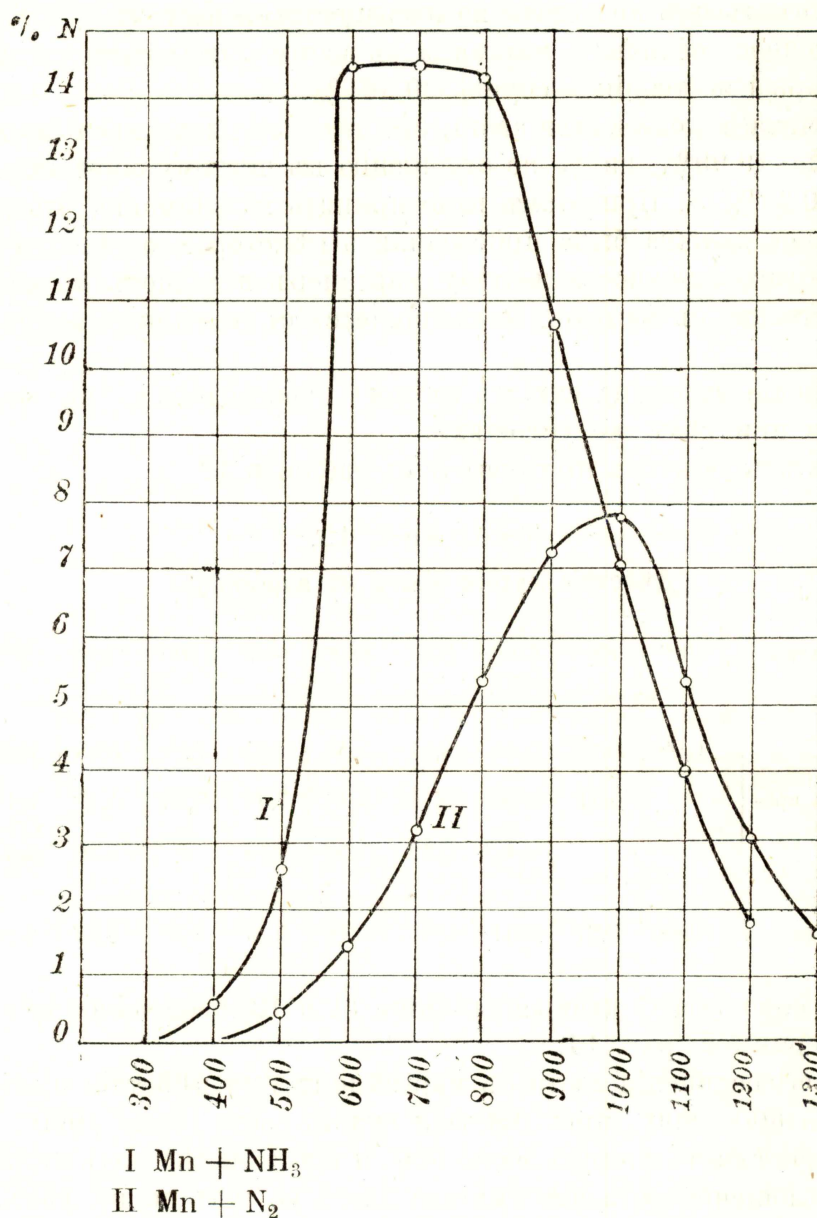
Температура.	400°	500°	600°	700°	800°	900°	1000°	1100°	1200°	1300°
Содержаніе азота въ вѣсовыхъ процентахъ.	0,08	0,33	1,45	3,15	5,59	7,32	8,04	5,23	3,29	1,61
		0,41	1,36	3,10	5,46	7,41	7,57	5,17	3,17	1,49
			1,42	3,30	5,50	7,18	—	5,28	3,41	—
Среднее . . .	0,08	0,37	1,41	3,2	5,48	7,3	7,8	5,23	3,29	1,55

Чтобы сопоставить данныя таблицы 11 и 12, изображаю ихъ графически діаграммой, рис. 14.

Optimum соединенія азота съ марганцемъ при дѣйствіи амміака будетъ около 600—800°, при дѣйствіи сухого азота около 1000°. Первая кривая пересѣкаетъ вторую около 980° и идетъ далѣе подъ второй, т. е. отсюда поглощеніе азота изъ амміака идетъ не такъ полно, какъ во второмъ случаѣ. Причину этого я вижу въ диссоціаціи амміака, которая здѣсь очень велика. По опытамъ Рамзая и Юнга при 800° разлагается его 65%, по моимъ изслѣдованіямъ при 1100° амміакъ диссоциируетъ почти нацѣло. Образовавшійся здѣсь свободный азотъ является сильно разбавленнымъ водородомъ, и вслѣдствіе этого разбавленія при одинаковой скорости тока газовъ поглощеніе азота марганцемъ должно замедляться.

Чрезвычайно интересно то, что макс. поглощенія азота при дѣйствіи газообразнаго азота находится около 1000° и что здѣсь соединяется съ Mn такое большое количество азота, какъ 7,8%. При 1300° его еще чрезвычайно много—1,55%.

Рис. 14.



1300° —это температура, находящаяся очень недалеко отъ тѣхъ температуръ, которыя бываютъ при производствѣ литого металла.

Ферронитридъ при 1200° совершенно разлагается, углеродъ, какъ показываютъ мои изслѣдованія, не оказываетъ замѣтнаго вліянія на устойчивость соединенія азота съ желѣзомъ.

Такимъ образомъ, марганецъ, являющійся постоянной и не малой примѣсью во всѣхъ желѣзнодорожныхъ продуктахъ, болѣе чѣмъ вѣроятно и служитъ однимъ изъ виновниковъ присутствія въ нихъ тѣхъ небольшихъ дозъ азота, которыя всегда тамъ встрѣчаются.

Въ пользу сказаннаго можетъ служить и то, что реакцій газообразнаго азота съ желѣзомъ не наблюдалось ни при какихъ температурахъ, тогда какъ марганецъ съ нимъ соединяется и при такой температурѣ, какъ 1300° C.

На основаніи описанныхъ изслѣдованій можно предположить, что азотъ способенъ соединяться съ желѣзомъ, содержащимъ марганецъ не только въ то время, когда желѣзо находится въ расплавленномъ состояніи, но и при болѣе низкихъ температурахъ. При тѣхъ температурахъ, когда желѣзо, подвергаемое дѣйствию амміака, уже перестаетъ соединяться съ азотомъ, марганецъ соединяется со значительными количествами его при дѣйствиіи газообразнаго азота.

Для практики очень важно, что марганецъ соединяется непосредственно съ азотомъ въ противоположность желѣзу.

Сплавы желѣза съ марганцемъ должны реагировать съ азотомъ и тѣмъ легче, конечно, чѣмъ больше содержаніе въ нихъ марганца. Поэтому есть всегда опасность при прокаливаніи, напр., марганцовыхъ сталей, получить хрупкую поверхность ихъ. Интересно было все же подтвердить экспериментально способность марганцовыхъ сплавовъ соединяться съ газообразнымъ азотомъ. Для изслѣдованія былъ взятъ богатый сплавъ желѣза съ марганцемъ, содержащій очень мало другихъ примѣсей. Онъ былъ приготовленъ изъ шведскаго гвоздеваго желѣза, анализъ котораго приведенъ выше, сплавленіемъ въ криптоловой электрической печи съ металлическимъ марганцемъ (98,83% Mn) и содержалъ по анализу 22,1% Mn. Подвергнутый дѣйствию газообразнаго азота въ теченіе часа въ видѣ мелкихъ опилокъ,

этотъ сплавъ при 900° присоединилъ — 1,79% N и 1,73% N.

” ” ” 1130° ” 0,099% N.

” ” ” 1300° ” 0,045% N.

Кварцевая лодочка, служавшая для опытовъ, была футерована магнезитомъ, для того чтобы не потерять опыта въ случаѣ расплавленія металла, такъ какъ марганецъ въ это время возстановляетъ кремній и проѣдаетъ насквозь дно лодочки. Если пересчитать на марганецъ содержаніе азота при 1300° , принявъ, что желѣзо совсѣмъ будетъ свободно отъ азота, получимъ 0,204% N. Если нагревать этотъ сплавъ дальше при той же температурѣ, то реакція присоединенія азота продолжается.

Такъ, при 1300° въ теченіе двухъ часовъ опилки этого сплава той же мелкости и въ тѣхъ же условіяхъ присоединили азота 0,0676%, или, пересчитывая на марганецъ, получаемъ 0,301%. Т. е. въ продолженіе

второго часа къ марганцу присоединилось азота болѣе на 0,097%. Соединеніе азота съ поверхности происходитъ гораздо легче, чѣмъ передача его внутрь куска сплава.

Такимъ образомъ, при нагрѣваніи марганцовыхъ желѣзо-сплавовъ опасность получить хрупкую поверхность прокаливаемаго предмета отъ азота существуетъ. При долговременномъ прокаливаніи предметъ можетъ получать хрупкость все на большую и большую глубину.

Явленіе реакціи азота со сплавами желѣза можно уподобить пережогу желѣзныхъ предметовъ, который можно исправить только переплавкой съ прибавленіемъ раскисляющихъ элементовъ, напр., марганца. Азотистыя соединенія, образовавшіяся въ такихъ случаяхъ, по всѣй вѣроятности переплавкой совершенно освободить отъ азота можно только тогда, если мы прибавимъ въ расплавленный металлъ вещества, азотистое соединеніе котораго не растворяется въ желѣзѣ.

Что касается до соединенія азота съ расплавленнымъ желѣзомъ, содержащимъ марганецъ, то здѣсь является еще вопросъ о степени растворимости азотистаго марганца въ желѣзѣ.

Для выясненія этого мной было произведено нѣсколько опытовъ растворенія азотистаго марганца, приготовленнаго выше описаннымъ путемъ, въ желѣзѣ. Опыты были поставлены слѣдующимъ образомъ: было взято 15 гр. желѣза, восстановленнаго водородомъ, смѣшано съ 35 гр. азотистаго марганца, содержавшаго 14,33% N по анализу титрованіемъ и 19,96% N по привѣсу, т. е. соединеніе подходило къ формулѣ MnN . Этотъ порошокъ былъ расплавленъ въ печи Тамманна въ магнезитовой пробиркѣ. Атмосфера печи состояла главнымъ образомъ изъ окиси углерода и азота. Температура была доведена до 1550°. Сплавъ былъ вылитъ въ изложницу и подвергнутъ анализу, при чемъ оказалось въ немъ 0,0119% N.

Этотъ образецъ былъ снова расплавленъ въ магнезитовой пробиркѣ и послѣ того содержалъ азота 0,0113%.

Отсюда видно, что азотистый марганецъ долженъ быть растворимъ въ желѣзѣ и марганецъ можетъ, слѣдовательно, способствовать переходу азота въ металлъ въ условіяхъ заводскаго производства.

Въ горну доменныхъ печей, особенно при производствѣ специальныхъ чугуновъ, господствуетъ болѣе высокая температура, чѣмъ при сталеплавильномъ производствѣ. Интересно, сколько можетъ быть азота въ ферроманганахъ, такъ какъ они, служа присадками въ сталеплавильномъ дѣлѣ, вносятъ его съ собой въ сталь.

Мной было изслѣдовано на содержаніе азота два образца ферромангана: одинъ древесноугольный, выплавленный при болѣе низкой температурѣ, чѣмъ другой—коксовый съ одного изъ Ю. Р. заводовъ. Результаты анализовъ приводятся въ таблицѣ 13.

Таблица 13.

[illegible]

Въ такихъ чугунахъ оказывается азота въ 20—30 разъ болѣе, чѣмъ въ обычныхъ.

Кремнія въ нихъ мало, особенно въ коксовомъ образцѣ.

Слѣдовательно, увеличеніе количества азота сравнительно съ обычными чугунами, содержащими только въ рѣдкихъ случаяхъ болѣе 2% и обычно менѣе марганца нужно приписать большому количеству марганца. Однако, и содержаніе кремнія я не упускаю здѣсь изъ вида и привожу количество его въ изслѣдованныхъ ферроманганахъ. Кремній тоже можетъ служить здѣсь причиной содержанія азота. Къ подробному изслѣдованію вліянія кремнія въ этомъ отношеніи на желѣзоплавы я перехожу въ слѣдующей главѣ.

ГЛАВА VI.

Кремній и азотъ.

I

Обзоръ работъ объ азотистомъ кремніѣ.

Подобно марганцу, кремній соединяется съ газообразнымъ азотомъ. Это свойство кремнія открыто было Saint Clair Devill'емъ и Wöhler'омъ²⁹⁾ въ 1859 году. Devill и Wöhler нашли способность кремнія вступать непосредственно въ реакцію съ азотомъ, нагревая кристаллическій кремній съ порошкомъ угля въ шамотовомъ тиглѣ, помѣщенномъ въ коксовомъ горнѣ. Полученное вещество при сплавлении съ ждкимъ кали выдѣляло амміакъ. Впослѣдствіи изслѣдовалъ азотистыя соединенія кремнія Schützenberger³⁰⁾, который вывелъ для нихъ формулы SiN и Si_3N_4 . Дальнѣйшія изслѣдованія его въ сотрудничествѣ съ А. Colson'омъ³¹⁾ показали, что бывшее у нихъ подъ руками соединеніе содержало углеродъ и подходило къ формулѣ $\text{Si}_2\text{C}_2\text{N}$.

Описаннымъ способомъ получить чистый нитридъ кремнія безъ содержанія углерода не удавалось.

Въ чистомъ видѣ нитридъ кремнія получается по способу, предложенному Geuther'омъ³²⁾ при нагреваніи кремнія въ струѣ азота въ фарфоровой трубкѣ при бѣлокалильномъ жарѣ.

Schützenberger и Colson³³⁾ получили, такимъ образомъ, соединеніе, подходившее къ формулѣ Si_2N_3 .

По изслѣдованію Vigouraux³⁴⁾, реакція между кремніемъ и азотомъ происходитъ гораздо выше 1000° .

Кромѣ этихъ соединеній, было найдено разными авторами еще нѣсколько соединеній кремнія болѣе сложныхъ, въ молекулу которыхъ входили еще H, Cl, S.

Самой новѣйшей работой относительно соединенія кремнія съ азотомъ является изслѣдованіе L. Weiss'a и T. Engelhardt'a³⁵⁾.

²⁹⁾ Lieb. Ann. 110, 248.

³⁰⁾ Jahresbericht d. Chem. 1879, 231.

³¹⁾ ibid.. 1881, 202.

³²⁾ ibid. 1865, 187.

³³⁾ ibid. 1881, 202.

³⁴⁾ Ann. Chim. phis. 1897, 12, 13.

³⁵⁾ Zt. anorg. Chem. 65, 36.

Азотистыя соединенія кремнія они получали, пропуская газообразный азотъ черезъ накаленную трубку съ помѣщенной въ ней лодочкой, содержащей навѣску истертаго въ тонкій порошокъ кристаллическаго кремнія. Для нагрѣванія трубки служила печь Heraeus'a, температура измѣрялась пирометромъ Le Chatelier. Насыщеніе азотомъ производилось при $t^{\circ}=1300-1400^{\circ}$. При низшей температурѣ реакція шла слабо, при 1220° —совсѣмъ не замѣчалась. Насыщенный азотомъ кремній, подвергался очисткѣ отъ не прореагировавшаго кремнія и, въ зависимости отъ способа очистки, содержалъ большія или меньшія количества азота. Если сырой продуктъ реакціи нагрѣвался съ растворомъ ѣдкаго кали до прекращенія выдѣленія газа, а затѣмъ съ разбавленной плавиковою кислотою, то получалось вещество, которое по анализу подходило къ формулѣ Si_2N_3 . Если же сырой продуктъ обрабатывался смѣсью плавиковою и азотной кислоты, то получалось соединеніе, подходившее къ формулѣ SiN . Посредствомъ насыщенія азотомъ въ продолженіи семи часовъ, когда уже привѣсъ, опредѣлявшійся черезъ каждый часъ, былъ совершенно незначителенъ, они получили продуктъ реакціи, подходившій къ формулѣ Si_3N_4 . Анализъ азотистаго кремнія они производили, нагрѣвая въ печи Heraeus'a порошокъ его со смѣсью равныхъ частей хромистаго свинца, окиси свинца и перекиси свинца.

Вслѣдствіе того, что кремній вступаетъ въ реакцію съ газообразнымъ азотомъ и при томъ при такой высокой температурѣ, какъ 1400° , можно заподозрить, что онъ является не маловажною причиною содержанія азота въ желѣзѣ, стали и чугунахъ. Эта температура не далека отъ тѣхъ, которыя господствуютъ въ заводскихъ печахъ при производствѣ желѣза. Является ли температура 1400° optimum'омъ для соединеній кремнія съ азотомъ или можетъ быть при высшихъ температурахъ соединеніе его съ азотомъ идетъ еще легче и съ какой температуры начинается его диссоціація, вопросъ еще открытый. Такъ какъ оперировать съ такими высокими температурами и получить кривыя подобныя тѣмъ, какія были получены по отношенію къ желѣзу и марганцу, является дѣломъ чрезвычайно труднымъ и мало доступнымъ для лабораторныхъ условій работы, то я рѣшилъ изслѣдованіе вопроса о возможности вліянія на соединеніе азота съ желѣзомъ, содержащимъ кремній, поставить иначе.

Конечно, кремній, находясь въ твердомъ растворѣ, и особенно въ жидкомъ растворѣ съ желѣзомъ, долженъ вступать въ реакцію съ газообразнымъ азотомъ, какъ это мы видѣли по отношенію къ марганцу, но здѣсь является вопросъ, растворимъ ли азотистый кремній въ желѣзѣ, и если растворимъ, то насколько. Если онъ въ желѣзѣ вообще не растворимъ, то если бы и образовалось во время заводскаго производства соединеніе кремнія съ азотомъ, то азотистый кремній всплылъ бы въ шлакъ, а если и остался въ металлѣ, то вредъ для механическихъ качествъ его отъ этого посторонняго включенія былъ бы исчезающе

малѣ. Другое дѣло, если онѣ можетъ находиться въ растворѣ и оставаться въ твердомъ растворѣ съ желѣзомъ, тогда вліяніе его на механическія свойства послѣдняго пріобрѣтаетъ уже другой видъ. Для выясненія этихъ вопросовъ, я рѣшилъ приготовить богатое соединеніе кремнія съ азотомъ и сплавить его съ чистымъ желѣзомъ. Если азотистый кремній оказывается растворимымъ въ желѣзѣ, то возможно анализомъ найти присутствіе азота въ полученномъ сплавѣ и опредѣлить степень растворимости азотистаго кремнія.

II

Приготовление азотистаго кремнія.

Исходнымъ матеріаломъ для приготовления азотистаго кремнія былъ взять кристаллическій кремній (*Silicium metallicum cryst. Merk*), который предварительно былъ подвергнутъ анализу.

По даннымъ Wiess'a и Engelhardt'a удобнѣе всего производить анализъ кремнія сплавленіемъ его со смѣсью KNaCO_3 и KNO_3 въ платиновомъ тиглѣ. Сплавление нужно вести очень осторожно, иначе тигель можетъ сильно пострадать и даже проплавиться насквозь. Реакція идетъ очень бурно, особенно при большомъ количествѣ селитры. Частицы кремнія, соприкасаясь съ платиной, даютъ съ ней сплавъ и лучше защитить стѣнки тигля, расплавивъ въ немъ предварительно грамма два KNaCO_3 и, поворачивая его на пламени бунзеновской горѣлки, образовывать на стѣнкахъ тигля корку KNaCO_3 . Въ подготовленный такимъ образомъ тигель была всыпана смѣсь 0,5 гр. Si, растертаго въ тонкій порошокъ, съ хорошо высушенными порошками, 8 гр. KNaCO_3 и 0,5 гр. KNO_3 . Тигель нагрѣвался сначала осторожно на бунзеновской горѣлкѣ почти до прекращенія выдѣленія газа, затѣмъ сильно нагрѣвался на большой горѣлкѣ Мекера, пока сплавъ не дѣлался совершенно прозрачнымъ. Сплавъ растворялся въ разбавленной соляной кислотѣ. Кремній опредѣлялся обычнымъ путемъ. Солянокислый фильтратъ отъ SiO_2 , для удаленія платины, въ подогрѣтомъ видѣ насыщался сѣрово-дородомъ, который затѣмъ удалялся кипяченіемъ. Платины оказались ничтожные слѣды. Въ фильтратѣ опредѣлялись Fe, Al, Mn и Cu. Результатъ анализа слѣдующій: Si—97,12%, Fe—0,41%, Al—0,06%, Cu—0,03%, SiO_2 —0,63%.

Примѣси Fe, Al, Mn, Cu, а также SiO_2 , которыя являются главнѣйшими здѣсь, не должны оказать вреда для дальнѣйшихъ опытовъ.

Для приготовления азотистаго кремнія, я рѣшилъ воспользоваться не печью Гереуса, которая, хотя и можетъ дать 1400° , однако очень непродолжительное время и то съ большимъ рискомъ поврежденія ея, а печью Тамманна, которая была поставлена горизонтально.

Въ кварцевую трубку помѣщался тонко измельченный кремній въ количествѣ 4—5 гр. и посредствомъ стеклянной палочки размѣщался

по трубкѣ ровнымъ слоемъ въ длину на $\sim 60\text{mm}$. Въ этомъ пространствѣ паденіе температуры отъ середины печи къ краямъ было небольшое, ($40\text{—}50^\circ$), что опредѣлялось передвиженіемъ спая проволокъ термоэлемента по вставленной въ средину печной трубки пирометрической кварцевой трубки. Азотъ брался изъ бомбы и предварительно пропускался черезъ сѣрную кислоту, черезъ раскаленную стеклянную трубку со стружками красной мѣди и затѣмъ еще черезъ фосфорный ангидридъ. Азотъ былъ очень чистъ. Мѣдныя стружки послѣ работы 10—11 часовъ темнѣли съ одного конца не болѣе, какъ на 5 см.. Послѣ того какъ воздухъ былъ вытѣсненъ изъ всего прибора азотомъ, при непрерывномъ токъ его, печь нагрѣвалась до 1500° , на что требовалось около 20-ти минутъ. Температура 1500° поддерживалась часъ времени и еще минутъ на 10 поднималась до 1550° . Для того, чтобы не страдали каучуковые пробки, вставленные въ концы кварцевой трубки, выступавшей изъ печи съ той и другой стороны на 200mm ., внутрь кварцевой трубки были помѣщены съ обоихъ концовъ по три перегородки изъ азбестоваго кардона на 1 см. другъ отъ друга. Кромѣ того, оба конца кварцевой трубки, обернутые фильтровальной бумагой, охлаждались непрерывной струей ледяной воды изъ двухъ колбъ посредствомъ сифоновъ. Послѣ охлажденія въ струѣ азота, вещество вынималось изъ кварцевой трубки. Оно представляло собой свѣтлопепельную массу нѣсколько уплотнившуюся, но легко отдѣлявшуюся отъ стѣнокъ. Кварцевая трубка могла служить только одинъ разъ, такъ какъ она сильно кристаллизовалась въ тридимитъ и дѣлалась очень хрупкой.

Такимъ образомъ, въ восемь опытовъ было приготовлено 53,3 грамма вещества. Для очистки отъ непрореагировавшаго Si и отъ SiO_2 , присутствіе которой наблюдалось каждый разъ, не смотря на самое тщательное удаленіе воздуха изъ приборовъ, вещество нагрѣвалось въ платиновой чашкѣ на водяной банѣ съ растворомъ 20% KOH до прекращенія выдѣленія пузырьковъ газа, что происходило часовъ черезъ пять. Остатокъ отфильтровывался до прекращенія щелочной реакціи. Изъ 53,3 гр. оставалось 25,81 гр., т. е. 48,3%. Этотъ порошокъ въ сухомъ видѣ въ количествѣ 25,78 гр. былъ помѣщенъ въ платиновую большую чашку и оставался стоять въ теченіе сутокъ съ крѣпкой плавиковой кислотой. Затѣмъ, плавиковая кислота была выпарена на водяной банѣ и остатокъ прокаленъ на азбестовой сѣткѣ бунзеновской горѣлкой до постоянного вѣса. Получилось остатка 17,2 гр. или 32,2% по отношенію къ сырому продукту. Анализъ полученнаго вещества на азотъ производился согласно методу, выработанному Weiss'омъ и Engelhardt'омъ, нагрѣваніемъ и сплавленіемъ полученнаго очисткой почти бѣлаго порошка азотистаго кремнія со смѣсью равныхъ частей хромистаго свинца, перекиси и окиси свинца.

Навѣска около 0,1 гр. азотистаго кремнія съ 2,5 гр. указанной смѣси помѣщалась въ фарфоровую лодочку, которая вставлялась въ кварцевую

трубку, находившуюся въ печи Гереуса. Надъ серединой лодочки былъ конецъ пирометрической трубки со спаемъ термоэлемента. За лодочкой помещалась длинная пробка изъ сѣтки красной мѣди для освобожденія газовъ отъ кислорода, выдѣлявшагося отъ нагреванія смѣси свинцовыхъ соединеній. Для того, чтобы вспучивавшаяся масса не касалась пирометрической трубки и не брызгала, на поверхность порошка клалась тонкая фарфоровая пластинка, входившая внутрь лодочки почти плотно.

Атмосфера прибора вытѣснялась угольной кислотой. Газы, выдѣлившіеся при нагреваніи вещества, направлялись въ газовую бюретку, наполненную до верху 25% растворомъ КОН. Печь нагревалась медленно ~ до 800° и, когда выдѣленіе газовъ утихало, температура повышалась до 1000° , при этомъ прекращалось всякое выдѣленіе газовъ. Газъ изъ этой бюретки переводился въ бюретку Гемпеля, при чемъ капиллярныя трубки бюретокъ и соединяющій ихъ капилляръ наполнялись водой, такъ что газъ изъ первой бюретки въ бюретку Гемпеля переводился цѣликомъ и совершенно безъ всякаго прибавленія воздуха, какъ это было бы, если бы пренебречь атмосферой капилляровъ. Газъ подвергался анализу обычными путями.

Результаты получились слѣдующіе: (см. табл. 14).

Таблица 14.

Опредѣленіе азота.

Навѣска въ гр. . .	0,1136	0,1310	0,0935
Колич. выдѣл. газовъ	36,60 куб. см.	40,9	37,3
„ CO	1,2	1,8	7,1
„ N ₂	35,40	39,1	30,25
Давленіе воздуха въ m/m Hg . . .	748,4 при 20°	748,2	741,5
Температура . . .	$19,5^{\circ}$	$19,5^{\circ}$	19°
Упруг. вод. пара въ m/m Hg . . .	16,85	16,85	16,3
Объемъ газа при 0°C . и 760 m/m Hg. .	31,81 куб. см.	35,13 куб. см.	26,98 куб. см.
Вѣсовой процентъ N	35,11%	34,50%	35,72%
Среднее . . .	35,11% N.		

Анализъ на Si

Навѣска . . .	0,2881; SiO ₂ —0,3544; Si—0,1645; % Si—58,09
„ . . .	0,1763. „ 0,2164 „ 0,1004 „ 56,94%
Среднее . . .	57,02%

Итакъ, по анализу очищенный азотистый кремній содержалъ:

Si—57,02%
N—35,11
O — 7,87
<u>100,00</u>

Если принять, что кислородъ соединенъ съ Si въ видѣ SiO_2 , то окажется, что въ данномъ веществѣ будетъ N—35,11%, Si—50,14%, SiO_2 —14,75%.

Отношеніе между Si и N будетъ, какъ 1 : 1,428 или 2 : 2,85.

У Weiss'a и Engelhardt'a выходило это отношеніе, какъ 2 : 2,92, 2 : 2,81 и 2 : 3,01.

Такимъ образомъ, полученное мною вещество близко подходитъ къ формулѣ Si_2N_3 .

Азотистое соединеніе кремнія очень прочно. Реактивы при обыкновенной температурѣ дѣйствуютъ на него слабо. Разведенныя кислоты, исключая HF , не разлагаютъ его. Кипяченіе съ крѣпкой H_2SO_4 разлагаетъ его только отчасти при образованіи сѣрнокислаго аммоніа.

Такъ, подѣ влияніемъ шестичасоваго кипяченія съ дымящейся H_2SO_4 , по указаніямъ Weiss'a и Engelhardt'a, выдѣлилось изъ SiN 44,8% N, изъ Si_3N_4 —45,8% N. Концентрированная HF разлагаетъ Si_2N_3 при трехкратномъ выпариваніи, выдѣляя 26,3% N, SiN —при двукратномъ выпариваніи, выдѣляя 25,5% N. Дѣйствіе концентрированной HF гораздо сильнѣе послѣ предварительной обработки азотистыхъ соединеній кремнія растворомъ щелочи.

Въ виду такого слабого и неполнаго дѣйствія реактивовъ, нельзя опредѣлять въ этомъ веществѣ азота по Кьелдалю.

При плавленіи азотистыхъ соединеній кремнія съ KOH получается полное ихъ разложеніе съ образованіемъ амміака.

III.

Растворимость азотистаго кремнія въ желѣзѣ.

Полученный препаратъ азотистаго кремнія сплавлялся съ желѣзомъ, восстановленнымъ водородомъ, при чемъ смѣсь того и другого бралась въ разныхъ соотношеніяхъ для опредѣленія предѣла растворимости азотистаго кремнія въ расплавленномъ желѣзѣ.

Навѣска восстановленнаго водородомъ желѣза въ количествѣ 15 гр. была смѣшана съ 1 гр. порошка азотистаго кремнія, который содержалъ въ себѣ, согласно анализу, 0,3511 гр. азота. При полномъ раствореніи азотистаго кремнія въ сплавѣ было бы около 2,2% N. Смѣсь была помѣщена въ магнезитовую пробирку для печи Тамманна. Верхняя часть трубки была закрыта магнезитной пробкой. Окисленіе при сплавленіи желѣза въ печи Тамманна, если и происходитъ, то очень

слабо. Такъ, 25 гр. этого же образца мелкаго желѣза, расплавленные въ такой же пробиркѣ и влитые въ изложницу, дали слитокъ, который прекрасно ковался, не давая краснолома. Слѣдовательно, если въ этомъ случаѣ и образовалась-бы закись желѣза, могущая окислительнымъ образомъ дѣйствовать на азотистый кремній, то сплавъ потерялъ бы азота очень мало и при полной растворимости навѣски азотистаго кремнія, количество азота въ желѣзѣ не должно было бы многимъ отличаться отъ 2,2%. Плавильная магнезитная трубка была вставлена въ печь Тамманна и быстро нагрѣта ~ до 1700°. При расплавлении смѣси замѣчалось обильное выдѣленіе газа. Послѣ того, какъ черезъ нѣсколько минутъ сплавъ успокоился, онъ былъ вылитъ въ чугунную изложницу.

Королекъ вѣсилъ 14,1 гр. (часть сплава осталась на стѣнкахъ магнезитовой трубки) и имѣлъ блестящую поверхность; вверху замѣчалась небольшая усадка, подъ которой оказалась послѣ распила слитка пустота около 3-хъ мм. вглубь.

Для того, чтобы опредѣлить, нѣтъ ли въ слиткѣ примѣси посторонняго вещества, не представляющаго раствора съ желѣзомъ, изъ него былъ приготовленъ шлифъ, который подъ микроскопомъ въ нетравленномъ видѣ далъ чистое зеркало безъ всякихъ постороннихъ включеній, не смотря на увеличеніе въ 800 разъ. Въ травленномъ видѣ пикриновой кислотой шлифъ тоже не обнаруживалъ постороннихъ включеній; только ясно были видны границы между кристаллами.

Слитокъ оказался очень твердымъ и съ трудомъ поддавался напильнику. На наковальнѣ онъ былъ разбитъ на мелкіе кусочки, которые имѣли въ изломѣ волокнистый видъ. Полученный образецъ былъ подвергнутъ анализу. Навѣска растворялась въ соляной кислотѣ, при чемъ оставалось много нерастворимаго остатка. Растворъ отфильтровался и анализировался на азотъ обычнымъ образомъ. Нерастворимый остатокъ промывался на фильтрѣ до исчезновенія присутствія соляной кислоты и подвергался анализу на азотъ, который производился способомъ, примѣнявшимся для азотистаго кремнія. Кромѣ того, въ отдѣльной навѣскѣ было произведено опредѣленіе содержанія кремнія въ этомъ сплавѣ. По анализу титрованіемъ въ немъ оказалось 0,0186% N.

Кромѣ того, былъ приготовленъ еще сплавъ изъ 10 гр. желѣза и 0,5 гр. азотистаго кремнія, въ которомъ должно было бы оказаться 1,75% N. По анализу титрованіемъ было въ немъ опредѣлено 0,02% N. Затѣмъ, былъ сдѣланъ сплавъ изъ 10 гр. желѣза и 1 гр. азотистаго кремнія; въ немъ должно было бы быть 3,51% N. По анализу титрованіемъ тамъ оказалось 0,0202% N.

Такъ какъ азотистый кремній чрезвычайно трудно поддается дѣйствию кислотъ, такъ что напр. крѣпкая сѣрная кислота при кипяченіи въ продолженіи нѣсколькихъ часовъ разлагаетъ его только на половину, при чемъ отщепившійся азотъ переходитъ въ амміакъ, то не-

вольно является вопросъ о томъ, какъ азотистый кремній относится къ кислотамъ, находясь въ твердомъ растворѣ съ желѣзомъ.

Если онъ также плохо подвергается дѣйствию кислоты, какъ будучи въ свободномъ состояніи, то при раствореніи желѣза, стали или чугуна въ соляной или слабой сѣрной кислотѣ, какъ то обычно дѣлается при анализахъ на азотъ, мы можемъ быть совсѣмъ не получаемъ его разложенія съ образованіемъ амміака, или можемъ быть при этомъ онъ разлагается неполностью. Для выясненія этого нерастворимый остатокъ при опредѣленіи азота титрованіемъ въ сплавахъ, полученныхъ изъ желѣза и азотистаго кремнія, былъ отфильтрованъ и азотъ въ немъ опредѣлялся такъ, какъ въ азотистомъ кремніѣ, т. е. нагреваніемъ со смѣсью окисловъ свинца до 1000° . При этомъ оказалось, что азота изъ навѣски нерастворимаго остатка (первый сплавъ) около 0,3 гр. получается не болѣе 0,1 куб. см. Тогда въ этомъ остаткѣ будетъ около 0,042% N, или во всемъ сплавѣ 0,000835% N. При анализѣ обычныхъ сортовъ мягкаго желѣза и стали, которыя содержатъ кремнія отъ сотыхъ долей процента до 0,2—0,3% и рѣдко нѣсколько болѣе, принимая, что нерастворимый остатокъ будетъ имѣть такое же количество азота, мы сдѣлаемъ ошибку и тѣмъ большую, чѣмъ желѣзо богаче кремніемъ.

При этихъ условіяхъ въ желѣзѣ съ содержаніемъ 0,3% Si у насъ останется въ нерастворимомъ остаткѣ и, слѣдовательно, ускользнетъ отъ опредѣленія $\sim 0,0004\%$ N, при 0,1% Si—около 0,000013% N.

Въ изслѣдуемыхъ образцахъ, полученныхъ сплавленіемъ азотистаго кремнія съ желѣзомъ, было очень много азота сравнительно съ заводскими сортами. Можетъ быть, кремній въ сплавѣ съ желѣзомъ, да еще въ присутствіи марганца, съ которымъ онъ долженъ дѣлиться азотомъ, не оказываетъ такого препятствія для опредѣленія азота въ желѣзѣ.

Для изслѣдованія этого было взято два образца стали, изъ которыхъ первая содержала Si—0,14%, Mn—0,47%, другая—Si—0,35%, Mn—0,84%. Оба образца были растворены въ крѣпкой соляной кислотѣ въ количествѣ 50 гр. каждый. Первая сталь дала 0,142 гр. нерастворимаго остатка, отъ котораго было взято для анализа на азотъ 0,115 гр., при раствореніи второй получилось 0,374 гр. и для анализа на азотъ было взято 0,351 гр. Анализъ перваго остатка не далъ положительныхъ результатовъ, т. е. количество азота, если онъ тамъ былъ, не удалось опредѣлить вслѣдствіе незначительнаго объема его. Второй осадокъ далъ азота около 0,05 куб. см.

Слѣдовательно, нерастворимый остатокъ второго образца содержалъ азота около 0,00175%. По отношенію къ стали это будетъ 0,0000125% N. Титрованіемъ опредѣлено здѣсь было 0,00417% N.

Такова приблизительно будетъ ошибка, если не принять во вниманіе азотъ, остающійся въ нерастворимомъ остаткѣ.

При увеличеніи содержанія кремнія ошибка эта растеть.

Подобному изслѣдованію былъ подвергнутъ ферросилицій, содержащій 14,11% Si. Навѣска его въ 5 гр. въ видѣ тонкаго порошка растворялась въ крѣпкой соляной кислотѣ въ продолженіе нѣсколькихъ дней. Нерастворимый остатокъ бѣловато-пепельнаго цвѣта получился въ количествѣ 2,0528 гр. По теоріи нужно такого остатка, если весь кремній перейдетъ въ SiO_2 , 1,51 гр. Слѣдовательно, около 1,44 гр. навѣски не разложилось.

Анализъ титрованіемъ солянокислаго раствора показалъ 0,0136% N.

Нерастворимый остатокъ, анализированный подобно азотистому кремнію, содержалъ 0,051% N. Такимъ образомъ, въ ферросилиціѣ всего азота оказалось 0,0646%.

Итакъ, при анализѣ желѣза и стали, если не принять во вниманіе количество азота, не переходящее въ амміакъ, и остающееся химически соединеннымъ съ нерастворимымъ остаткомъ, мы дѣлаемъ ошибку незначительную, анализы же на азотъ чугуновъ, особенно содержащихъ много кремнія, приходится считать невѣрными, если не принять во вниманіе указанное обстоятельство.

Громадное содержаніе азота въ ферросилиціѣ заставляетъ относиться осторожно къ присадкѣ его въ сталь и желѣзо, такъ какъ азотъ при этомъ можетъ перейти въ твердый растворъ съ желѣзомъ и сообщить ему хрупкость.

ГЛАВА VII.

Металлографія азотистаго желѣза.

Чистое желѣзо можетъ содержать азота maximum 11,12%. При опытахъ насыщенія опилокъ мягкаго желѣза азотомъ оказалось, что лучше всего идетъ реакція около 600°, тогда какъ очень мелкое желѣзо, восстановленное водородомъ, даетъ optimum реакціи при 450°. При разборѣ реакцій того и другого образца желѣза было высказано предположеніе, что эта разница зависитъ отъ растворимости азотистаго желѣза въ желѣзѣ, что при 600° происходитъ проникновеніе азота въглубь куска желѣза. Это явленіе можно уподобить проникновенію углерода въ толщу желѣзнаго предмета при его цементации. Если это дѣйствительно такъ, то желѣзо должно образовывать съ азотистымъ желѣзомъ твердый растворъ.

Какова степень растворимости азотистаго соединенія желѣза съ чистымъ желѣзомъ, неизвѣстно. Если растворимость неограничена, то подъ микроскопомъ мы увидимъ чистое поле твердаго раствора, если же растворимость ограничена нѣкоторымъ предѣломъ, то среди кристалловъ феррита, можетъ быть содержащаго нѣкоторое количество азота, мы увидимъ кристаллы азотистаго желѣза опредѣленнаго состава, подходящаго къ извѣстной формулѣ. Если растворимость азотистаго желѣза въ желѣзѣ невелика, то при нѣкоторомъ содержаніи его мы можемъ опредѣлить его присутствіе подъ микроскопомъ. Кристаллы азотистаго желѣза должны при травленіи шлифа относиться къ реактивамъ иначе, чѣмъ кристаллы желѣза и слѣдовательно ясно выступать среди послѣднихъ. Можетъ быть и въ заводскихъ сортахъ желѣза можно наблюдать азотистыя включенія подъ микроскопомъ и, если не во всѣхъ образцахъ, то, по крайней мѣрѣ, въ такихъ, гдѣ его наибольшее количество, напр. въ металлѣ бессемеровскаго, томасовскаго производства, въ томленой стали.

Для выясненія этихъ вопросовъ былъ предпринятъ мною рядъ исследованийъ.

Для работы было взято желѣзо, содержащее возможно меньшее количество примѣсей, чтобы уяснить явленіе растворимости азотистаго желѣза въ чистомъ желѣзѣ ³⁶⁾. Для этого мнѣ послужилъ тотъ же

³⁶⁾ Н. Чижевскій. Вѣстн. Общ. Технологовъ 1911.

образецъ шведскаго гвоздевого желѣза, который былъ взятъ для опредѣленія хода реакціи азота съ желѣзомъ при разныхъ температурахъ.

Желѣзо содержало: C—0,1%, Si—0,014%, Mn—0,14%, P—0,08%, S—0,012%.

Куски этого желѣза были вложены въ кварцевую трубку, вставленную въ электрическую печь Герсуса.

Конецъ кварцевой изоляціонной трубки пирометра былъ вставленъ такъ, что онъ находился у конца пространства, занятаго изслѣдуемымъ матерьяломъ.

Передвигая проволоки термоэлемента внутри изоляціонной трубки до противоположнаго конца этого пространства, можно было убѣдиться, что температура во время опыта тамъ вездѣ была одинакова.

Воздухъ изъ трубки вытѣснялся амміакомъ, и печь нагрѣвалась до 450°C, т. е. до орт. температуры образованія ферронитрида.

Послѣ пропусканія амміака въ продолженіе 5 часовъ, электрическій токъ выключался и печь медленно остывала.

Общій привѣсъ оказался въ 0,058%. Цвѣтъ поверхности желѣза бѣлый матовый.

Поверхность при пиленіи полученныхъ такимъ образомъ образцовъ стальной ножовкой была очень тверда, но лишь только появлялась царапина, образецъ перепиливался очень легко.

Шлифъ изъ разрѣза былъ травленъ пикриновой кислотой, но видъ его подъ микроскопомъ оказался совершенно такимъ же, какъ и у не подвергавшагося насыщенію азотомъ желѣза; корки ферронитрида не было видно, она, очевидно, будучи очень тонкой и хрупкой, обламывалась не давая шлифа.

Въ такихъ же условіяхъ, но въ теченіе 8 часовъ подвергалось дѣйствію NH_3 желѣзо при 600°C.

Привѣсъ оказался 1,51%. Внѣшній видъ былъ такой же свѣтлый матовый. При ударѣ молоткомъ легко отлетали чешуйки нѣсколько менѣе $\frac{1}{2}$ m/m. толщины.

Изъ этихъ кусочковъ желѣза были приготовлены шлифы, которые травились пикриновой кислотой или 3% растворомъ азотной кислоты въ амиловомъ алкоголѣ. Микрофотографія представлена на рис. 15.

Наверху снимка видна часть очень хрупкой свѣтлой корки азотистаго желѣза. Подъ этой хрупкой коркой, легко отстающей при ударѣ молоткомъ, находится темный легче травящійся слой, отъ котораго внутрь куска желѣза идетъ масса длинныхъ кристалловъ одинаковаго съ нимъ оттѣнка. Къ срединѣ куска количество кристалловъ уменьшается, а самая середина была совершенно свободна отъ нихъ: туда азотъ проникнуть еще не успѣлъ. Отсюда ясно, что при этой температурѣ азотъ проникаетъ внутрь куска желѣза.

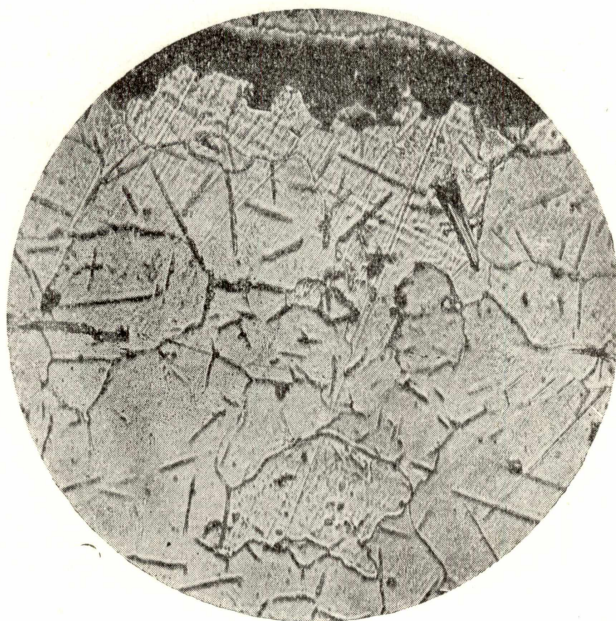
Разное отношеніе къ травящимъ реактивамъ показываетъ разный химическій составъ- корки и темныхъ кристалловъ.

Далѣе, интересно было опредѣлить составъ того и другого.

Для этого изъ мягкаго желѣза была приготовлена на строгальномъ станкѣ пластинка 12 m/m толщины, которая была подвергнута дѣйствию амміака при 600°C въ продолженіе 25 часовъ.

Послѣ этого на строгальномъ станкѣ съ нея была снята чрезвычайно хрупкая корка, которая отдѣлилась очень легко и чисто.

Рис. 15 .



×300

По анализу въ ней оказалось 11,11% N, т. е. она представляла изъ себя чистый ферронитрид Fe_2N .

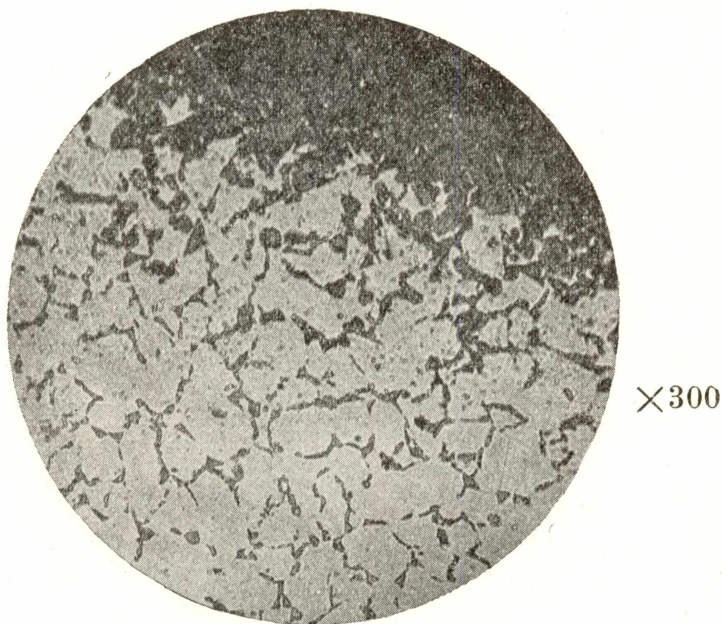
Твердый слой, подъ ней находящійся, былъ также снятъ. Этотъ слой былъ твердъ, но не такъ хрупокъ. Толщина этого слоя, измѣренная при помощи микроскопа Лейтца, столикъ котораго имѣетъ нужное для этого приспособленіе, была около 0,8 m/m. Сострагивалась только верхняя часть, чтобы не захватить при этомъ еще желѣза съ неровной внутренней поверхности, какъ видно на снимкѣ (рис. 15).

Анализъ стружекъ этого слоя показалъ содержаніе 2,02% N. Анализы опилокъ такого слоя, спиленныхъ съ кусковъ мягкаго желѣза обработанныхъ амміакомъ при 600° всѣ показывали меньше азота (напр. 1,37, 1,72%), такъ какъ очень трудно было, послѣ отдѣленія молоткомъ хрупкой корки, взять напильникомъ только этотъ слой, не захватывая желѣза, что каждый разъ бывало замѣтно.

Соединеніе съ 2,02% N очень близко подходитъ къ формулѣ Fe_{12}N , которая требуетъ 2,04%. Такого же состава должны быть и кристаллы,

идушіе внутрь куска, такъ какъ они травятся одинаково хорошо съ темнымъ слоемъ и на многихъ образцахъ выходятъ въ видѣ отростковъ такого слоя внутрь образца. Особенно хорошо это видно на рис. 16. Этотъ образецъ насыщался азотомъ при 700° . Проникновеніе азота внутрь идетъ быстрѣе и легче, чѣмъ при 600° . Здѣсь кристаллы азотистаго желѣза толще, ихъ больше и, какъ видно, они, сгущаясь все болѣе къ наружной части (верхъ снимка) шлифа, переходятъ въ сплошное темное поле.

Рис. 16.

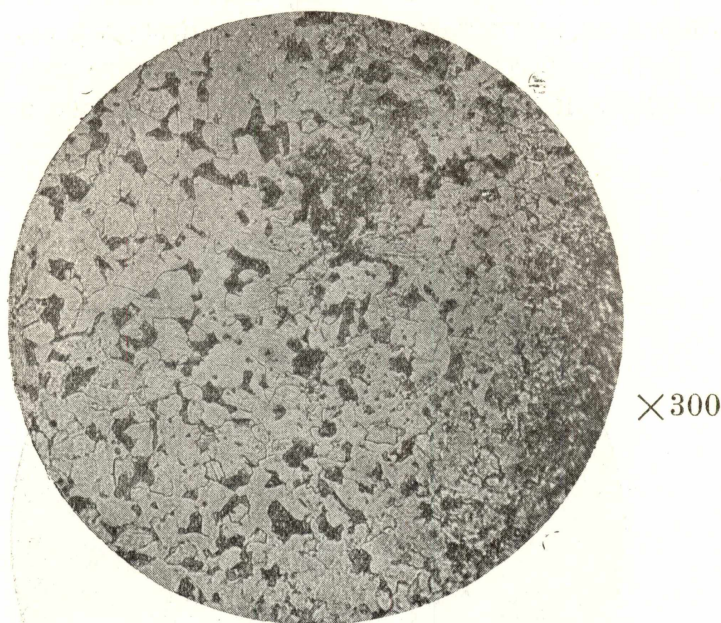


Описанные образцы, послѣ насыщенія азотомъ, охлаждались медленно вмѣстѣ съ печью.

Очевидно, стабильная система въ этомъ случаѣ достигается гораздо легче, чѣмъ въ углеродистомъ желѣзѣ, гдѣ распаденіе перлита на точечный, а затѣмъ на систему ферритъ-цементитъ происходитъ съ трудомъ, когда образецъ подвергается ряду повторныхъ нагрѣваній съ послѣдующими охлажденіями при соотвѣтствующихъ температурахъ. Чтобы уяснить дѣйствіе быстроты охлаждения и изслѣдовать возможность полученія эвтектики между желѣзомъ и его нитридомъ, нагрѣтые образцы желѣза, содержащаго азотъ, подвергались болѣе быстрому охлажденію, чѣмъ описанные. Образецъ шведскаго желѣза былъ подвергнутъ дѣйствию амміака при 600° . Шлифъ изъ него далъ картину сходную съ рис. 15. Затѣмъ, онъ былъ вложенъ въ печь обратно и нагрѣвался въ атмосферѣ азота при 800° въ теченіе часа. По истеченіи этого времени, онъ былъ быстро выдвинутъ при помощи привязанной къ нему проволоки въ выступающую изъ печи часть кварцевой трубки и здѣсь

тотчасъ остыль. На снимкѣ рис. 17 видны слѣды бывшей корки азотистаго желѣза, которая сильно разложилась. Внутри отъ этого мѣста (лѣвая сторона снимка) видно много темныхъ компонентовъ среди кристалловъ феррита, границы между которыми ясно выражены. Эти темные компоненты представляются исчерченными тонкими штрихами и очень похожи на перлитъ углеродистаго желѣза. Несомнѣнно, что это есть ничто иное, какъ эвтектика. Этотъ образецъ былъ снова нагрѣтъ до 700° и охлажденъ вмѣстѣ съ печью. Шлифъ его, травленный пикриновой кислотой, далъ намъ уже иную картину: между кристаллами образовались темныя включенія, въ которыхъ не было видно штриховатостей даже при увеличеніи въ 1000 разъ.

Рис. 17.



Въ очень многихъ образцахъ желѣза, подвергавшихся дѣйствию амміака подъ слоемъ, гдѣ были замѣтны кристаллы азотистаго желѣза, въ кристаллахъ феррита находилась масса черточекъ, которыя были разбросаны подъ разными углами и представляли собою какъ бы отрѣзки прямыхъ линій, см. рис. 18. Эти черточки указываютъ на трещинки, явившіяся вслѣдствіе измѣненія объема по причинѣ вступленія въ соединеніе съ нимъ азота.

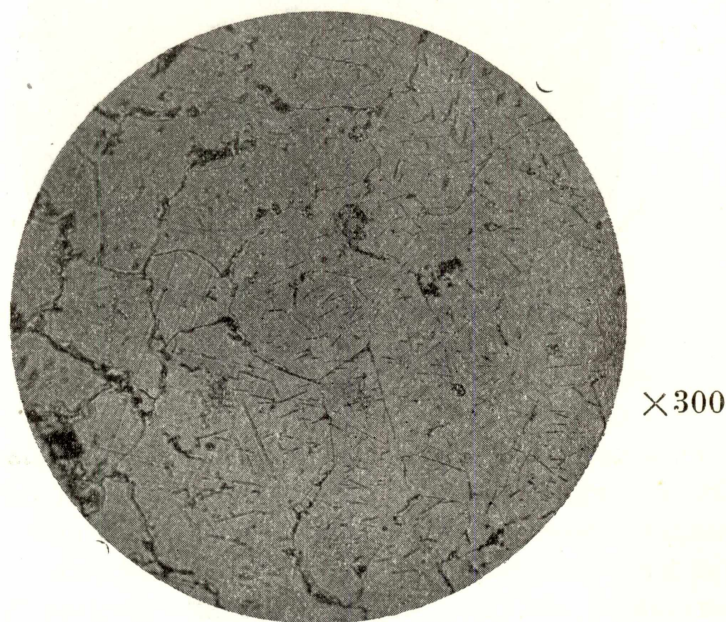
Снятіе кривыхъ охлажденія показало въ образцахъ азотистаго желѣза, содержащихъ углеродъ, нѣкоторое пониженіе перлитовой точки.

Кривыя снимались посредствомъ саморегистрирующаго аппарата Курнакова.

Кривыя, снятыя при нагрѣваніи и охлажденіи азотистаго желѣза, не содержащаго углерода, дали сильную остановку при 610° . Для это-

го былъ взятъ ферронитридъ, приготовленный изъ мелкаго желѣза, восстановленнаго водородомъ, съ 11,11% N. Изъ него были сдѣланы брикеты прессованіемъ гидравлическимъ прессомъ при давленіи въ 200 атм. на 1 кв. см. Эти брикеты, вѣсомъ около 15 гр., съ заложенымъ внутрь термоэлементомъ, нагрѣвались въ печи Гереуса до 1000°. Кромѣ остановки при 610°, другой вплоть до 1000° замѣчено не было. Эту остановку я считаю зависящей отъ разложенія ферронитрида. При остываніи получились двѣ едва замѣтныя остановки при 880 и 780°, которыя могутъ зависѣть отъ перехода желѣза изъ γ въ β и далѣе въ α . Брикеты при этомъ сваривались. Шлифы изъ нихъ подъ микроскопомъ представляли изъ себя чистый ферритъ со шлаковыми включеніями. Азота по анализу тамъ осталось 0,02%. Нагрѣваніе до низшихъ температуръ съ послѣдующимъ охлажденіемъ не дало никакихъ указаній на точки перехода азотистаго желѣза въ растворъ и выдѣленія его изъ раствора. Должно быть это зависить отъ малаго тепловаго эффекта этихъ переходовъ и легкой разложимости азотистаго желѣза.

Рис. 18.

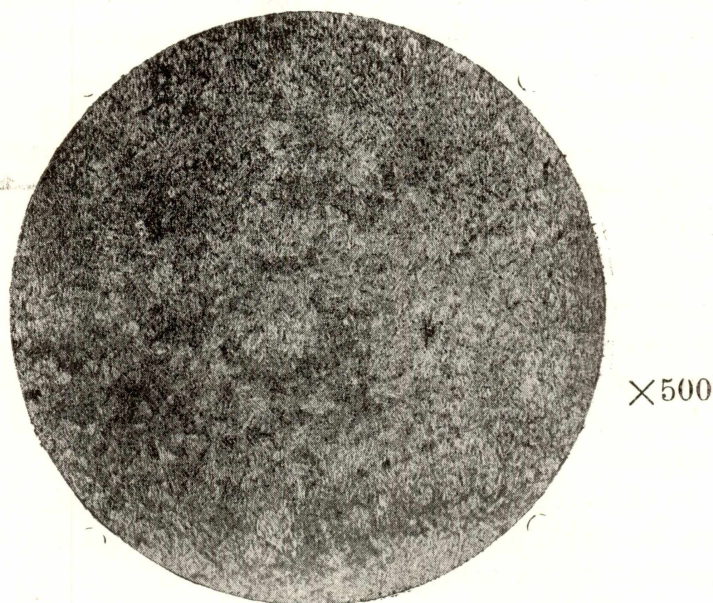


Однако, если структура отъ быстроты охлажденія мѣняется, то, значитъ, въ образцахъ, нагрѣтыхъ выше 600°. компоненты азотистаго желѣза растворяются въ желѣзѣ и отсюда является предположеніе возможности при помощи быстрого охлажденія получить неразложившійся твердый растворъ, т. е. закалывать желѣзо, содержащее азотъ.

Для закалки былъ взятъ образецъ, насыщенный азотомъ при 600°, который затѣмъ нагрѣвался въ атмосферѣ азота въ печи Гереуса при 750°. Затѣмъ, былъ быстро выброшенъ изъ печи въ ледяную воду.

Закаленный такимъ образомъ образецъ былъ настолько твердъ, что съ очень большимъ трудомъ подвергался пиленію стальной ножовкой. Для микроскопическаго изслѣдованія пришлось его глубоко пропиливать наждачной пилкой треугольнаго сѣченія и затѣмъ, переломивъ, обработать поверхность на наждачномъ кругу. Шлифъ былъ протравленъ пикриновой кислотой. Изслѣдованіе подъ микроскопомъ показало структуру, подобную мартенситу (рис. 19).

Рис. 19.



Слѣдовательно, азотистое желѣзо можетъ быть также закалено, какъ и углеродистое.

Насыщенный азотомъ и закаленный такимъ образомъ образецъ желѣза былъ чрезвычайно хрупокъ, ломался легко, не давая никакого изгиба. Изломъ свѣтлый и мелко зернистый. Испытаніе многихъ закаленныхъ образцовъ показало, что хрупкость ихъ несравненно больше, чѣмъ у незакаленныхъ.

Затѣмъ, интересно было изслѣдовать, что представляютъ изъ себя кристаллы желѣза въ незакаленномъ образцѣ, находящіеся среди кристалловъ азотистаго желѣза, являются ли они чистымъ желѣзомъ или содержатъ въ себѣ нѣкоторое количество азота.

Для опытовъ была взята желѣзная пластинка 10mm. толщиною, которая была подвергнута дѣйствію амміака въ продолженіе 5 часовъ при 750°.

Предыдущія изслѣдованія показали, что при этихъ условіяхъ азотъ проникаетъ вглубь образца въ видѣ кристалловъ азотистаго желѣза на глубину около 2—3 mm. Пластинка была перерѣзана перпендикулярно

длинѣ и разсматривалась подѣ микроскопомъ. Затѣмъ, съ нея была снята твердая корка, спилень слой темныхъ кристалловъ и все мѣсто, занимаемое кристаллами азотистаго желѣза. Здѣсь микроскопическое изслѣдованіе не обнаружило признаковъ включенія этого компонента. Такъ какъ эти кристаллы находятся въ непосредственной близости къ снятымъ слоямъ, имѣвшимъ азотистыя включенія, то въ нихъ долженъ былъ заключаться азотъ, если только желѣзо способно удерживать нѣкоторое количество азота въ твердомъ растворѣ, не выдѣляя нитридовъ при медленномъ охлажденіи. Съ этого мѣста мелкимъ напильникомъ былъ снятъ слой толщиной около $\frac{1}{2}$ mm. и былъ подвергнутъ анализу на азотъ. Анализъ этихъ опилокъ показалъ присутствіе азота. Изъ нѣсколькихъ опытовъ было найдено отъ 0,05 до 0,1 % N. Это обстоятельство показываетъ, что, если даже принять за болѣе или менѣе вѣрное первое меньшее число, т. е. 0,05 % N, то въ заводскихъ сортахъ желѣза, содержащихъ менѣе 0,02 % N, его подѣ микроскопомъ не должно быть видно.

Вскорѣ послѣ напечатанія мною этой работы появились изслѣдованія S. H. Andrew⁸⁷⁾, гдѣ онъ, главнымъ образомъ, пытается выяснить, имѣетъ ли вліяніе на положеніе критическихъ точекъ желѣза удаленіе изъ него газовъ при повторномъ нагрѣваніи и охлажденіи въ вакуумѣ. При этомъ онъ обратилъ вниманіе на удаленіе азота, сообщеннаго матеріалу предварительнымъ нагрѣваніемъ его въ амміакѣ. Онъ нашелъ такія остановки при первыхъ нагрѣваніяхъ, которыя при повторныхъ нагрѣвахъ исчезли и остались обычные точки превращенія для даннаго сорта желѣза.

На шлифѣ желѣза, послѣ обработки амміакомъ, на фонѣ основной массы замѣчались полигональныя кристаллы. При большемъ увеличеніи обнаруживались три структурныхъ элемента: полигональныя кристаллы, темная составляющая, которую онъ считаетъ линіями Neumann'a и блѣдно-желтый компонентъ. Ясно, что полигональныя кристаллы представляютъ твердый растворъ ферронитрида въ желѣзѣ, а желтый компонентъ есть та структурная составляющая, которая, по моимъ изслѣдованіямъ, содержитъ 2,02 % N и которой я приписываю формулу $Fe_{12}N$, требующую 2,04 % N.

На основаніи получившихся измѣненій положенія критическихъ точекъ, числа ихъ и механическихъ свойствъ металла подѣ вліяніемъ азота авторъ выводитъ заключеніе, что азотъ соединень съ желѣзомъ химически, но не окклюзированъ.

Этотъ выводъ не представляетъ изъ себя ничего новаго, такъ какъ существованіе азотистаго желѣза, какъ химическаго соединенія, было давно доказано.

⁸⁷⁾ The Journal of the Iron and Steel Institute, 1911.

Черезъ годъ послѣ этой появилась еще новая работа S. Andrew³⁸⁾, гдѣ онъ насыщалъ образцы желѣза азотомъ при помощи газообразнаго азота подъ давленіемъ 20 атм. при температурѣ плавленія. Онъ получалъ желѣзо съ содержаніемъ до 0,3% N. Матеріаломъ служило чистое шведское желѣзо съ 0,16% C. Содержаніе другихъ примѣсей, напр. Si, Mn не указывается а между тѣмъ эти послѣднія примѣси, думается мнѣ, должны оказать существенное вліяніе.

Насыщенные азотомъ образцы желѣза подвергались термическому изслѣдованію. Оказалось, что желѣзо, быстро нагрѣтое въ вакуумѣ до 1000°, не дало при охлажденіи никакихъ остановокъ. При этомъ нагрѣваніи въ вакуумѣ изъ него выдѣлилось нѣкоторое количество газовъ, состоявшихъ изъ окиси углерода, водорода, незначительныхъ количествъ угольной кислоты и только слѣдовъ азота. Послѣ прокаливанія въ вакуумѣ при 1000° въ продолженіе часа, выдѣлилось 3,64 куб. см. азота и тогда кривая охлажденія явственно обозначила двѣ остановки при 770 и 855°. Дальнѣйшее прокаливаніе при 1000°, сопровождавшееся новымъ выдѣленіемъ азота, способствовало усиленію остановокъ, повышенію температуры ихъ и появленію новыхъ остановокъ. Такъ, верхняя остановка (Ar_1) происходила послѣ шестичасоваго прокаливанія желѣза въ вакуумѣ при 895°. Нижняя—обнаружила не совсѣмъ ясныя колебанія. Подобныя же результаты получились и со сталью 0,6% C, со-державшей 0,25% N.

Плавленіе желѣза въ атмосферѣ водорода при 100—200 атм. давленія при послѣдующемъ снятіи кривыхъ охлажденія не оказало вліянія на мѣстоположенія остановокъ. Атмосфера CO и CO₂ при плавленіи желѣза тоже не оказывала такого дѣйствія.

Наблюденіе Andrew относительно свойства азота понижать и уничтожать точки остановокъ, мнѣ кажется, имѣетъ большой интересъ.

Можетъ быть, при научныхъ изслѣдованіяхъ, гдѣ авторы пользовались для выплавки и продолжительнаго прокаливанія образцовъ атмосферой „инертнаго газа“, азота, они не разъ имѣли отрицательные результаты въ своихъ работахъ, не имѣя возможности получить кривыхъ охлажденія слава съ присущими ему точками остановокъ.

Микроскопическія изслѣдованія, насыщенныхъ такимъ образомъ азотомъ, разныхъ образцовъ желѣза обнаружили присутствіе среди феррита полосокъ и точекъ сходныхъ съ цементитомъ; онѣ, по мнѣнію автора, представляютъ собой твердый растворъ ферронитрида въ желѣзѣ. Доказательствъ этому предположенію въ работѣ не имѣется.

Сталь съ 0,6% C, прокаленная въ водородѣ и при этомъ науглеродившаяся, имѣла среди кристалловъ феррита свѣтло-желтые компоненты, сочтенные авторомъ за кристаллы твердаго раствора водорода

³⁸⁾ Рефератъ въ Ж. Р. М. О., 1912, № 5 изъ The Journal of the Iron and Steel Institute 1902, II; тоже „Ferrum“, 1913, 151.

въ желѣзѣ, можетъ быть, при этомъ содержавшіе еще углеродъ. Ближайшему изслѣдованію, однако, эти компоненты подвергнуты не были.

На основаніи того факта, что удаленіе послѣднихъ порцій азота изъ металла путемъ нагрѣванія совершалось съ величайшимъ трудомъ выводится заключеніе, что это опровергаетъ мнѣніе, будто азотистое желѣзо легко разлагается при высокой температурѣ. Здѣсь, однако, нужно говорить не о разложеніи желѣза, но о разложеніи азотистаго кремнія или марганца, находящихся въ твердомъ растворѣ съ желѣзомъ, между которыми азотъ былъ распределенъ въ соотвѣтствующей пропорціи.

Азотистое желѣзо, какъ уже было доказано, разлагается легко. Мною было замѣчено, что азотистый кремній, который получается при 1500° , т. е. около температуры плавленія желѣза, будучи погруженъ въ расплавленное желѣзо, сильно выдѣляетъ азотъ. Желѣзо дѣйствуетъ разлагающимъ образомъ на азотистый кремній. Окончательнаго разложенія во время моихъ опытовъ не происходило, часть азотистаго кремнія оставалась въ растворѣ съ желѣзомъ. Можетъ быть сплавленіе азотистаго кремнія съ желѣзомъ въ вакуумѣ дало бы другіе результаты. Опыты же Andrew показываютъ, что продолжительный нагрѣвъ въ вакуумѣ ведетъ за собой уходъ всего азота. Слѣдовательно, азотистые Si и Mn разлагаются при этихъ условіяхъ дочиста и желѣзо является обратнымъ катализаторомъ.

ГЛАВА VIII.

Вліяніе алюминія на содержаніе азота въ желѣзѣ.

Употребленіе алюминія въ сталеплавильномъ дѣлѣ ограничивается только прибавленіемъ его въ жидкую сталь для раскисленія ея. Вмѣстѣ съ тѣмъ замѣчено уже, что алюминій способствуетъ полученію болѣе плотныхъ отливокъ. Одной изъ причинъ уменьшенія выдѣленія газовъ является соединеніе алюминія съ азотомъ, раствореннымъ въ стали и выдѣляющимся при остываніи. Количество азота, по даннымъ литературы, достигаетъ до 14 и болѣе % азота по объему сравнительно съ другими газами, выдѣляющимися при застываніи стали. По моимъ изслѣдованіямъ оказывается, что алюминій, реагируя съ газообразнымъ азотомъ, даетъ очень прочное соединеніе. Реакція начинается около 400° и идетъ до изслѣдованной температуры 1350° все съ повышающейся скоростью. При этомъ образуются два соединенія—свѣтлосѣрый порошокъ и черный, какъ уголь. Этотъ черный порошокъ представляетъ изъ себя по анализу, мною произведенному, соединеніе AlN . Это соединеніе не диссоциируетъ даже при 1650° , что было испытано нагрѣваніемъ его въ печи Тамманна. Онъ трудно окисляется, съ трудомъ сплавляется въ тиглѣ съ $KNaCO_3 + KNO_3$, нерастворимъ въ HCl и H_2SO_4 , разлагается смѣсью окисловъ свинца, употребляемой для анализовъ азотистаго кремнія, даже при нагрѣваніи до 1000° , только отчасти. Ясно, что алюминій, растворяясь въ расплавленномъ желѣзѣ, долженъ соединяться съ раствореннымъ тамъ азотомъ. Вопросъ только въ томъ, растворимъ ли получающійся азотистый алюминій въ желѣзѣ и, если растворимъ, то насколько.

Для выясненія этого вопроса, насыщенный азотомъ алюминій при 1100° , при чемъ получается до 85% нерастворимаго въ кислотахъ AlN , былъ нагрѣтъ въ печи Тамманна въ магnezитовой пробиркѣ съ чистымъ желѣзомъ, возстановленнымъ водородомъ. Первый разъ было взято 20 гр. желѣза и 4 гр. азотистаго алюминія. Температура поднималась до 1700° . Содержимое пробирки было вытряхнуто на желѣзный листъ; оно состояло изъ чернаго порошка азотистаго алюминія и нѣсколькихъ корольковъ металла, въ которыхъ по анализу оказалось 0,0165% N. Второй сплавъ былъ сдѣланъ изъ 16 гр. желѣза и 0,6 гр. азотистаго алюминія, въ немъ оказалось 0,028% N. Температура при расплавленіи была $\sim 1600^{\circ}$. Въ пробиркѣ также оказалось значительное количество

легкаго чернаго порошка азотистаго алюминія. Послѣдній сплавъ былъ расплавленъ вторично. По анализу въ немъ оказалось 0,017% N. Микроскопическое изслѣдованіе не показало въ слиткѣ никакихъ постороннихъ включеній. Слѣдовательно, азотистый алюминій находился тамъ въ твердомъ растворѣ. На основаніи этихъ опытовъ можно заключить, что алюминій, будучи прибавленъ къ жидкой стали, будетъ соединяться съ раствореннымъ тамъ азотомъ и, переводя его въ твердый растворъ въ видѣ азотистаго алюминія, не дастъ ему выдѣляться.

Если пересчитать тотъ газъ, который выдѣляется изъ стали на проценты по отношенію къ вѣсу слитковъ, то окажется, что алюминій можетъ удержать тамъ значительное количество азота и, уменьшая пузыристость, сообщить стали хрупкость.

ГЛАВА IX.

Изслѣдованіе хода бессемеровскаго и мартеновскаго процессовъ съ точки зрѣнія соединенія азота съ металломъ.

Виновниками присутствія азота въ желѣзѣ, стали и чугунахъ являются исключительно его примѣси. При передѣльныхъ производствахъ уже съ самымъ чугуномъ вносятъ въ печь азотистыя соединенія. Выплавка ковкихъ сортовъ желѣза изъ чугуна сопряжена съ удаленіемъ изъ него большей части примѣсей: углерода, кремнія, марганца, фосфора и сѣры. Ходъ выгоранія этихъ примѣсей различенъ, судя по способу производства.

Въ предыдущихъ главахъ была выяснена роль углерода, кремнія и марганца, изъ которыхъ первый, повидимому, не способствуетъ удержанію азота желѣзомъ въ химическомъ соединеніи при высокихъ температурахъ, кремній же и марганецъ несомнѣнно при условіяхъ заводскихъ плавокъ переводятъ азотъ изъ атмосферы печного пространства въ металлъ.

Вслѣдствіе того, что кремній и марганецъ во время процесса выплавки изъ чугуна ковкаго металла все время подвергаются окислительному дѣйствію газообразнаго кислорода или окисляющихъ шлаковъ, азотистые кремній и марганецъ, находящіеся въ шихтѣ, тоже могутъ подвергаться окислительному воздѣйствію указанныхъ реагентовъ. Но эта послѣдняя реакція повидимому идетъ сравнительно трудно.

Мы знаемъ, что въ бессемеровскомъ процессѣ при энергичномъ окисленіи кислородомъ воздуха всѣхъ составныхъ элементовъ чугуна, не исключая и желѣза, которое въ видѣ закиси растворяется въ металлѣ въ значительныхъ количествахъ, азотистыя соединенія остаются въ металлѣ и азота тамъ бываетъ всегда больше, чѣмъ въ исходныхъ продуктахъ. Можетъ быть, въ серединѣ хода бессемеровскаго процесса содержаніе азота въ металлѣ бываетъ больше, чѣмъ въ концѣ его, когда мы имѣемъ только остатки азотистыхъ соединеній, растворенныхъ въ металлѣ, подвергавшемся фришеванію кислородомъ воздуха.

Можетъ быть, существуетъ и обратное явленіе, отъ начала продувки до конца процесса возможно и увеличеніе количества азота въ металлѣ.

Въ основномъ мартеновскомъ и томасовскомъ процессахъ кремній удаляется къ концу почти начисто, въ бессемеровскомъ и кислотомъ мартеновскомъ его остается при концѣ процесса еще 0,15—0,2%. Марганецъ ни при одномъ изъ этихъ процессовъ до конца не удаляется.

Такимъ образомъ, у насъ всегда имѣются на лицо элементы, которые могутъ соединяться съ азотомъ и переводить его въ металлъ.

Извѣстно, что бессемеровскій металлъ всегда бываетъ гораздо болѣе богатъ азотомъ, чѣмъ желѣзо и сталь, происходящія отъ другихъ металлургическихъ процессовъ. Впрочемъ, такъ и можно было ожидать, потому что соприкосновеніе желѣза и азота здѣсь самое тѣсное. Въ стали малаго бессемерованія азота меньше, такъ какъ дутье здѣсь происходитъ не черезъ всю толщѣ металла, а по поверхности его.

Въ мартеновской печи металлъ обогащается азотомъ еще въ меньшей степени, хотя плавка и продолжается гораздо дольше, чѣмъ бессемеровская или малое бессемерованіе. Здѣсь металлъ покрытъ слоемъ шлака и газы идутъ спокойно по поверхности его, не нарушая шлакового покрова.

Какъ идетъ процессъ соединенія азота во время хода плавокъ, еще не выяснено, а между прочимъ это имѣетъ не только теоретическій, но и практическій интересъ. Если въ концѣ бессемеровской плавки, когда идетъ уже сильное окисленіе желѣза, уменьшаются количества азотистыхъ соединеній въ металлѣ, то, можетъ быть, поступаясь соотвѣтственнымъ количествомъ угара, мы могли бы получить металлъ съ меньшимъ количествомъ азота и по механическимъ свойствамъ близкій къ мартеновскому.

Для того, чтобы выяснитъ вопросъ о содержаніи азота въ разныхъ стадіяхъ бессемеровскаго и мартеновскаго процессовъ, я и рѣшилъ произвести изслѣдованіе ихъ по отношенію къ выгоранію кремнія и марганца въ разныхъ стадіяхъ плавки въ связи съ содержаніемъ азота.

Для этого на одномъ изъ южно-русскихъ заводовъ по моему порученію Н. Блиновымъ были прослѣжены нѣсколько бессемеровскихъ и мартеновскихъ плавокъ, при чемъ черезъ извѣстные промежутки времени брались пробы металла.

Температура металла въ бессемеровскомъ конвертерѣ во время взятія пробъ измѣрялась пирометромъ Ваннера. Взятые пробы металла были проанализированы на содержаніе кремнія, марганца и азота, при чемъ особое вниманіе было обращено на содержаніе азота, цифры процентнаго содержанія котораго есть среднее изъ нѣсколькихъ анализовъ, сдѣланныхъ Н. Блиновымъ, нѣкоторые изъ анализовъ провѣрены были мной.

Бессемеровская плавка.

Шихта.

Жидкаго чугуна.....	602 пуда
Скрапа.....	50 „
Зеркальнаго чугуна.....	38 „

Всего..... 690 пуд.

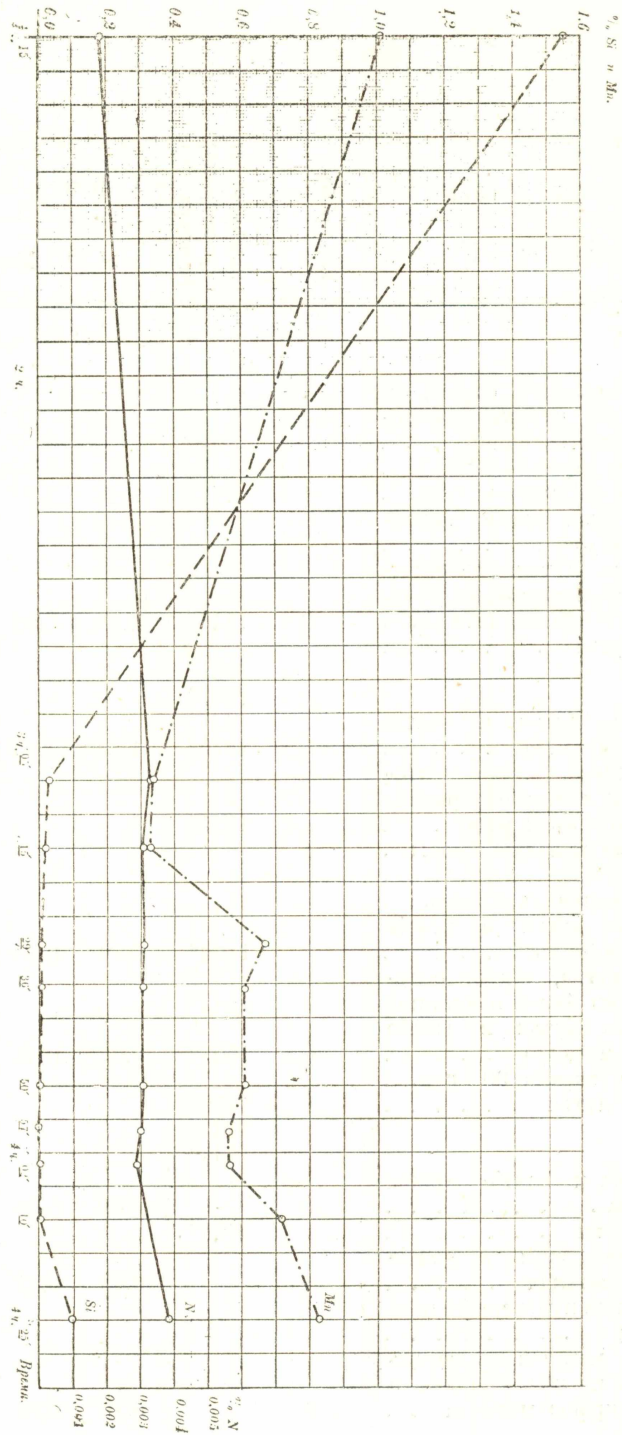
Выплавлена рельсовая сталь. Результаты изслѣдованія хода плавки приводятся въ таблицѣ 15.

Таблица 15.

Время.	Ходъ плавки и взятіе пробъ.	№ пробъ.	t° газомъ, измѣренная пирометромъ Баннера.	Химическ. анализъ.			Количество N по отно- шенію къ Si, Mn въ 0/0.
				0/0 Si.	0/0 Mn	0/0 N.	
ч. м.							
11 ¹⁷	Передъ насадкой скрапа и жидкого чугуна конвер- торъ имѣлъ темпер. . . .		750°				
11 ¹⁹	Загрузка скрапа—30 пуд. .						
11 ²⁰	Загрузка жидкого чугуна. .	1	1325	2.18	1.17	0.0022	0.066
11 ⁴⁵	Пускъ дутья. Пламя корот- кое желтое.						
11 ⁴⁸	Остановка дутья, поверты- ваніе конвертора на бокъ и взятіе пробы металла .	2	1118°	1.65	0.82	0.0025	0.101
11 ⁴⁹	Пускъ дутья						
11 ⁵⁰			1151°				
11 ⁵¹			1207°				
11 ⁵²	Остановка дутья и взятіе пробы металла	3	1279°	1.29	0.70	0.0034	0.170
11 ⁵⁴	Пускъ дутья, пламя желто- ватое и длиннѣе первона- чальнаго въ 2 раза . . .		1325°				
11 ⁵⁷	Остановка и взятіе пробы .	4					
11 ⁵⁸	Пускъ дутья						
12 ⁰⁰	Пламя начинаетъ бѣлѣть .						
12 ⁰¹	Остановка дутья и взятіе пробы металла	5	1366°	0.79	0.56	0.0045	0.333
12 ⁰²	Пускъ дутья, пламя ослѣ- пительно бѣлое и длинное		1442°				
12 ⁰⁴	Остановка дутья и взятіе пробы металла	6	1503°	0.67	0.56	0.0096	0.780
12 ⁰⁶	Загрузка скрапа 30 пуд. .						
12 ⁰⁹	И пускъ дутья		1476°				
12 ¹⁰			1560°				
12 ¹¹			1688°				
12 ¹²	Остановка и взятіе пробы металла	7	—	0.09	0.33	0.0103	2.452
12 ¹³	Пускъ дутья		1610°				
12 ¹⁴	Остановка дутья и взятіе пробы металла	8		0.05	0.22	0.0105	3.88
12 ¹⁸	Присадка 38 пуд. зеркальнаго чугуна						
12 ²⁰	Выпускъ металла въ ковшъ						
12 ²⁵	Разливка по изложницамъ и взятіе пробы металла . .	9		0.16	0.93	0.0105	1.046

Данныя этой таблицы нанесены на діаграммѣ рис. 20.

Рис. 20.



Для кривой, показывающей измѣненіе количества азота, принять масштабъ въ сто разъ большій, чѣмъ для кремнія и марганца.

Отсюда видно, что количество азота отъ начала до конца процесса непрерывно растетъ.

Очень интересно, что съ повышеніемъ температуры между пробами пятой и шестой отъ 1366° до 1503° количество азота увеличилось больше, чѣмъ вдвое.

Если мы вспомнимъ, что кремній въ видѣ порошка начинаетъ соединяться съ азотомъ отъ 1300° и до 1550° реакція идетъ съ повышающейся скоростью, то будетъ неудивительнымъ, что онъ и въ этихъ условіяхъ, находясь въ растворѣ желѣза, начинаетъ такъ интенсивно соединяться съ азотомъ. Послѣдующее увеличеніе температуры не оказываетъ такого дѣйствія, хотя надо принять во вниманіе, что и количество кремнія все время быстро уменьшается. Уменьшеніе количества марганца совершается медленнѣе. Интересно, что при этомъ уменьшеніи кремнія и марганца количество азота не падаетъ. Ясно, что азотистый кремній и марганецъ плохо поддаются дѣйствію кислорода въ этихъ условіяхъ.

Посмотримъ теперь, какіе результаты получились при изслѣдованіи мартеновскаго процесса. Пробы были взяты изъ основной мартеновской печи.

Мартеновская плавка.

Шихта.

Скрапа.	684	} 1600 пудовъ.
Жилкаго чугуна	916	
Руды	55	
Известняка	100	
Добавка: зерк. чугуна	20	} 85 пудовъ.
„ ферро-силиція	50	
„ ферро-марганца	15	

Итого 1685 пудовъ.

Вѣсъ полученныхъ слитковъ=1556 пуд., слѣдовательно, утѣръ металла былъ: 1687—1556=129 пудовъ.

Изслѣдованіе хода плавки по отношенію къ содержаніямъ кремнія, марганца и азота приводится въ таблицѣ 16.

Таблица 16.

Время.	Ходъ плавки и взятіе пробъ.	№ пробъ.	Химическій анализъ.			Количество N по отно- шенію къ Si и Mn въ %.
			% Si.	% Mn.	% N	
ч. м.						
съ 10 ²⁵	Насадка шихты: скрапа 684 п. + руды					
до 1 ¹⁵	55 п. + известн. 100 п.					
1 ¹⁵	Заливка жид. чугу.	1	1.50	1.01	0.0018	0.071
3 ¹⁵	Взятіе пробы металла	2	0.03	0.34	0.0033	0.890
	Ванна кипѣла слабо.					
3 ¹⁰	Добавлено нѣсколько лопатокъ песку для разжиженія шлаковъ.					
3 ¹⁵	Взятіе пробы металла; въ это время ванна кипѣла сильнѣе и равномѣрнѣе.	3	0.02	0.33	0.0031	0.885
3 ²⁰	Заброшено 12 лопатокъ (пудовъ 9) ферро-марганца.					
3 ²⁹	Взятіе пробы металла	4	0.01	0.67	0.0031	0.456
3 ³⁶	" " "	5	0.01	0.61	0.0031	0.500
3 ⁴³	Подброшено пудовъ 5—6 руды.					
3 ⁵⁰	Взятіе пробы металла	6	слѣды.	0.61	0.0031	0.508
3 ⁵⁷	" " "	7	"	0.56	0.0030	0.535
4 ⁰²	" " "	8	"	0.56	0.0029	0.518
4 ⁰⁵	Заброшена порція ферро-марганца и ванну перемѣшали.					
4 ¹⁰	Взятіе пробы металла и послѣ этого заброшено 50 пуд. ферро-силиція 100% и 15 пуд. шпигеля. Ванну пере-мѣшали тщательно.	9	"	0.72	0.0033	0.458
4 ²⁵	Взятіе пробы металла, послѣ чего на-чали выпускать металлъ въ ковшъ, куда добавлено еще 2 пуд. ферро-силиція 85%-го	10	0.10	0.83	0.0038	0.408

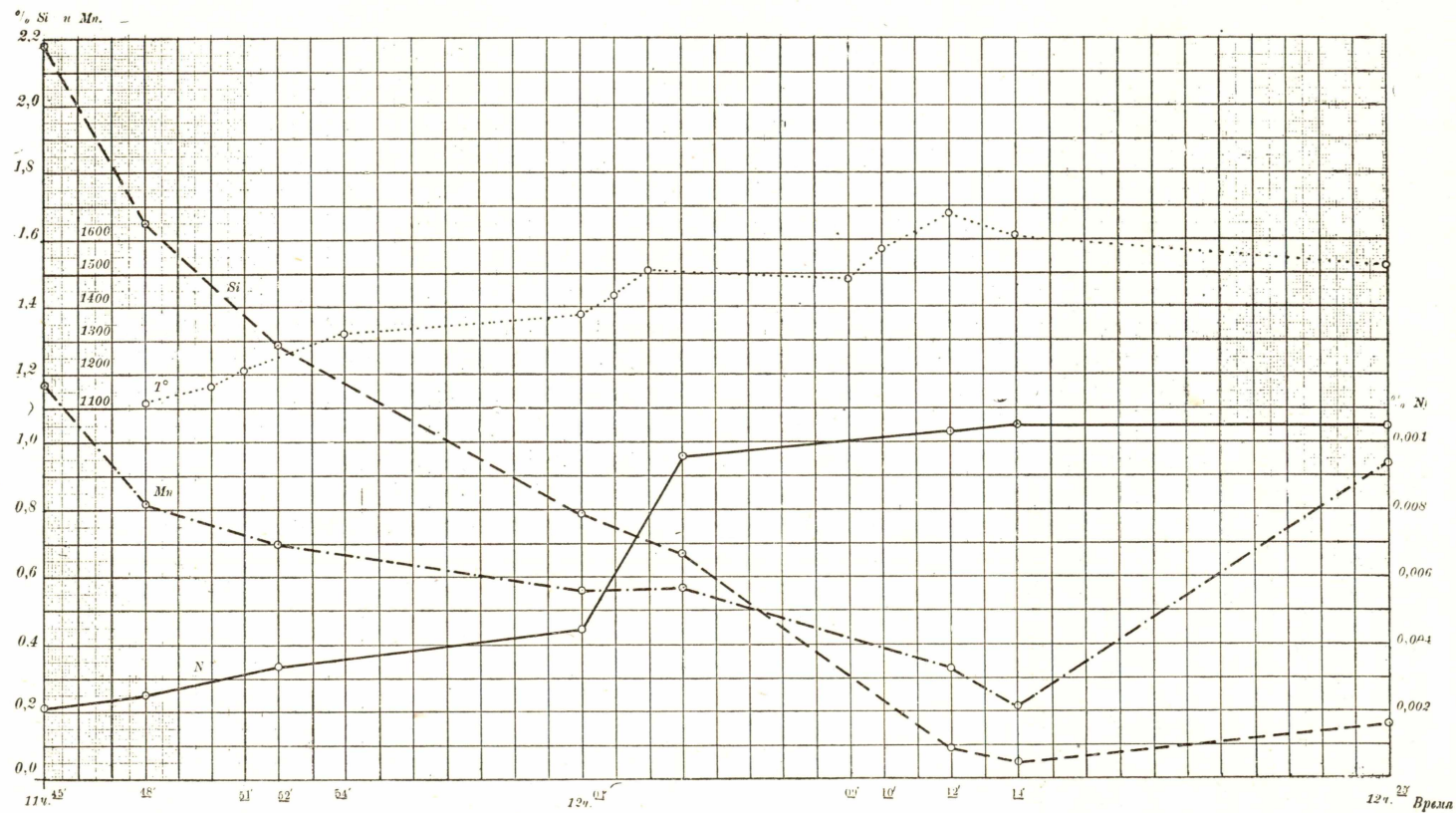
На основаніи этой таблицы начерчена діаграмма рис. 21.

Отсюда видно, что въ мартеновскомъ процессѣ количество азота, хотя и увеличивается во время плавки, но медленно, гораздо медленнѣе, чѣмъ при бессемеровскомъ. Этого, впрочемъ, можно было заранѣе ожидать. Интересно отмѣтить увеличеніе количества азота послѣ прибавленія ферромарганца и ферросилиція.

Вслѣдствіе того, что элементы, способствующіе соединенію металла съ азотомъ, всегда присутствуютъ при плавкахъ и не удаляются дочиста при концѣ ихъ, то совершенно свободного отъ азота металла при этихъ процессахъ получить нельзя. При этомъ, бессемеровскій металлъ всегда будетъ богаче имъ сравнительно съ мартеновскимъ. Энергичнымъ окисленіемъ можетъ быть и можно было бы удалить большую часть азота, но вслѣдствіе большого угара металла едва ли это было бы экономически пріемлемымъ.

Продолжительнымъ нагрѣваніемъ въ вакуумѣ, согласно даннымъ Andrew, азотъ можетъ быть удаленъ изъ желѣза, но такое долгое про-грѣваніе едва ли практически осуществимо, хотя вакуумъ можетъ

Рис. 21.



быть не обязательны: его можно замѣнить атмосферой какого нибудь подходящаго газа, кромѣ азота.

Для борьбы съ азотомъ, если употребленіе кремнія и марганца въ желѣзнодорожномъ дѣлѣ всегда окажется неизбѣжнымъ, пока остается только надежда подыскать элементъ, который дастъ прочное соединеніе съ азотомъ не растворимое въ желѣзѣ.

Въ литературѣ есть указанія, что такимъ элементомъ является ванадій, что онъ очищаетъ сталь отъ азота, но для обычныхъ продуктовъ мартеновскаго и бессемеровскаго производства онъ не доступенъ вслѣдствіе большой цѣны, а на удешевленіе его мало надежды.

Другимъ элементомъ, на который указывалось мной еще въ первой моей работѣ по азоту, будетъ титанъ; какъ онъ относится къ азотистымъ соединеніямъ, находящимся въ расплавленномъ металлѣ, будетъ выяснено въ дальнѣйшемъ.

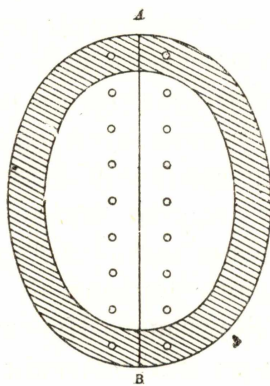
ГЛАВА X.

Вліяніе азота на механическія свойства желѣза.

I

Механическія изслѣдованія сплавовъ желѣза, получающихся при разныхъ способахъ заводскаго производства ихъ, дѣлались неоднократно. Еще Tholander ³⁹⁾ опубликовалъ свои работы въ этомъ направленіи въ 1888 году. Для изслѣдованія хрупкости бессемеровскаго металла, онъ взялъ котельное листовое желѣзо, изъ котораго былъ вырѣзанъ кусокъ эллиптической формы рис. 22. По длинной оси эллипсиса было пробито симметрично два ряда отверстій и между ними эллиптической листъ былъ разрѣзанъ на двѣ половины. Одна изъ половинокъ была опилена по разрѣзу а b, а отверстія были нѣсколько разсверлены.

Рис. 22.



Затѣмъ, одна изъ половинокъ по заштрихованному мѣсту была сильно нагрѣта, въ то время какъ остальная часть охлаждалась снѣгомъ. Послѣ нагрѣванія указаннаго края, вся половина эллипсиса была быстро охлаждена холодной водой. Вслѣдствіе образовавшихся внутреннихъ натяженій эта часть листа отъ легкаго удара молота распалась на двѣ части и образовала нѣсколько трещинъ, тогда какъ другая часть неподвергавшаяся подобной операціи при сильныхъ ударахъ молота согнулась, не давши совершенно трещинъ. Причиной образовавшихся

³⁹⁾ Stahl und Eisen 1889, 119 (реф.).

трещинъ и излома листа Tholander считаетъ азотъ, котораго въ бессемеровской стали, по его опредѣленію, много и приблизительно вдвое больше, чѣмъ въ мартеновской (см. стр. 4). Подобный опытъ съ мартеновской сталью продѣланъ не былъ, что было бы очень желательно для сравненія этихъ двухъ сортовъ стали.

Далѣе, онъ указываетъ на разницу въ характерѣ излома бессемеровскаго и мартеновскаго желѣза, которыя по составу, кромѣ азота, почти не отличались другъ отъ друга. Бессемеровское желѣзо имѣло изломъ свѣтло-серебристый, тогда какъ мартеновское—сѣровато-свинцовый. Цвѣтъ излома, по его мнѣнію, также зависитъ отъ разницы въ содержаніи азота въ томъ и другомъ сортѣ желѣза. Продукты бессемеровскаго производства по механическимъ свойствамъ значительно уступаютъ мартеновскимъ. Это замѣчается и въ настоящее время, но причины этого могутъ зависѣть и отъ другихъ факторовъ. Ходъ бессемеровскаго производства очень быстръ и составъ металла регулировать гораздо труднѣе, чѣмъ при мартеновской плавкѣ.

Только болѣе подробныя изслѣдованія и особенно образцовъ одного и того же заводскаго происхожденія, искусственно насыщенныхъ азотомъ до разнаго содержанія, могутъ дать надежныя указанія по отношенію къ вліянію азота на механическія свойства металла. Образцы металла для такого испытанія должны быть взяты отъ одной плавки. Они должны имѣть совершенно одинъ и тотъ же химическій составъ и быть подвергнуты совершенно одинаковой температурной обработкѣ, для полученія одной и той же структуры ихъ. Если здѣсь окажется разница въ механическихъ свойствахъ при тѣхъ незначительныхъ содержаніяхъ азота, которыя встрѣчаются въ продуктахъ желѣзнозаводскаго производства, то изъ степени этой разницы возможно было бы вывести заключеніе о степени вредности этихъ содержаній азота.

Такимъ образомъ, задачу изслѣдованія вліянія азота поставилъ Braune. Работа его была описана выше см. стр. 5.

Въ 1909 году былъ сдѣланъ докладъ С. Е. Stromeyer'омъ на майскомъ собраніи Стального и Желѣзнаго Института ⁴⁰⁾ относительно его изслѣдованій о вліяніи азота на механическія свойства литого желѣза, о которыхъ краткія сообщенія были въ Stahl und Eisen въ 1907 году.

Stromeyer находитъ, что самое сильное вліяніе на ухудшеніе механическихъ свойствъ желѣза производятъ фосфоръ и азотъ.

Вслѣдствіе разницы химическаго состава взятыхъ образцовъ, какъ бывшихъ уже въ работѣ, такъ и новыхъ, ему долго не удавалось придти къ какимъ-нибудь положительнымъ результатамъ по отношенію къ вредности азота и фосфора. Суммирование содержанія азота и фосфора, при сравненіи результатовъ испытаній на изгибъ, не давали ясной картины. Если же найденныя содержанія азота и фосфора раздѣлить на квадратъ

⁴⁰⁾ Stahl und Eisen 1909, 1491 (реф.).

ихъ атомныхъ вѣсовъ и сложить полученныя числа, то въ тѣхъ случаяхъ, когда эта сумма превышаетъ 0,8, механическія испытанія показывали неудовлетворительныя качества данныхъ образцовъ.

Stromeyer дѣлаетъ попытку установить формулу для опредѣленія временнаго сопротивленія на разрывъ, исходя изъ химическаго состава желѣза и стали, куда вводитъ и количество азота съ очень большимъ коэффициентомъ, по сравненію съ коэффициентами другихъ примѣсей:

$$T = 17,20 + 35 C + 10 Si + 2,5 \{Mn - 1,72 S\} + 30 P + 300 N.$$

Правильность этой формулы онъ подтверждаетъ таблицей, откуда видно, что она даетъ довольно близкіе результаты, сравнительно съ экспериментальными. Большого значенія эта формула имѣть не можетъ, такъ какъ, кромѣ примѣсей, не малое вліяніе оказываютъ на физическія свойства желѣза и его сплавовъ, какъ температурная, такъ и механическая обработка ихъ.

Въ слѣдующемъ году Stromeyer опубликовалъ работу объ азотѣ, какъ причинѣ хрупкости литаго желѣза ⁴¹⁾. Онъ изслѣдовалъ много образцовъ котельнаго желѣза, изъ которыхъ одни были забракованы заводами, какъ негодные къ употребленію, другіе были хорошаго качества. Обычный химическій анализъ не далъ ему указаній на причину хрупкости нѣкоторыхъ листовъ, точно также и механическими изслѣдованіями онъ не всегда могъ найти большую разницу между листами оказавшимися въ работѣ хорошаго качества и тѣми, которые оказались неудовлетворительными въ дѣлѣ. Работа Брауне побудила его обратить вниманіе на содержаніе азота въ бывшихъ у него образцахъ желѣза. Stromeyer'омъ приводится таблица анализовъ образцовъ желѣза, въ которой находятся содержанія углерода, азота и фосфора. На основаніи механическихъ испытаній изслѣдованныхъ образцовъ котельнаго желѣза онъ приходитъ къ заключенію, что вліяніе азота, по сравненію съ дѣйствіемъ фосфора на хрупкость, должно относиться, какъ 10:1 или, по крайней мѣрѣ, какъ 5 : 1. Что касается до вліянія фосфора, то обычно считалось, что 0,06% его дѣлаютъ котельное желѣзо негоднымъ къ употребленію.

Одинъ образецъ котельнаго желѣза, имъ изслѣдованный, и взятый отъ корабельнаго котла, который лопнулъ при гидравлической пробѣ, содержалъ 0,045% P, но при этомъ 0,0123% N, т. е. примѣрно вдвое больше азота, чѣмъ въ тѣхъ листахъ, которые оказались хорошаго качества. Другой образецъ котельнаго желѣза тоже отъ невыдержавшаго подобной пробы котла содержалъ 0,052% P при 0,02% N. Вообще, онъ приходитъ къ заключенію, что, если въ образцѣ котельнаго желѣза сумма содержаній фосфора и упятереннаго содержанія азота превышаетъ 0,08%, то желѣзо является негоднымъ къ употребленію.

⁴¹⁾ Iron Age. 1910. Стр. 858.

Причиной хрупкости желѣза можетъ быть и водородъ, однако онъ легко удаляется при нагрѣваніи изъ желѣза и Stromeyer считаетъ невѣроятнымъ, чтобы водородъ присутствовалъ въ желѣзѣ въ такомъ количествѣ, что производитъ большое ухудшеніе матеріала, такъ какъ желѣзо было получено плавленіемъ и затѣмъ подвергалось нагрѣву передъ прокаткой. Изъ приводимой имъ таблицы видно, (табл. 17),

Таблица № 17.

Свойство котельнаго желѣза.	Обозначеніе образцовъ.	C %.	N %.	P %	5 N+P.
Желѣзо плохого качества.	Q	0,127	0,0200	0,052	0,152
	L	0,090	0,0153	0,060	0,136
	H	0,210	0,0145	0,079	0,151
	CC	0,130	0,0123	0,047	0,108
	M	0,090	0,0090	0,052	0,097
	Y	0,110	0,0066	0,052	0,085
	F	0,097	0,0043	0,210	0,231
	R	0,165	0,0030	0,177	0,192
	K	0,205	0,0041	0,095	0,115
	E	0,165	0,0029	0,076	0,090
	S	0,135	0,0038	0,065	0,084
	T	0,200	0,0023	0,038	0,049
Хорошаго качества.	G	0,215	0,0050	0,051	0,076
	Z	0,195	0,0033	0,039	0,055
	V	0,200	0,0040	0,032	0,052
	BB	0,200	0,0032	0,029	0,045

что всѣ образцы желѣза, которые оказались плохого качества, имѣли гораздо больше азота, чѣмъ хорошіе образцы и при томъ нѣкоторые почти въ 10 разъ. Однако, точно изслѣдовать, во сколько разъ азотъ вреднѣе фосфора, такимъ способомъ очень затруднительно, такъ какъ всѣ образцы значительно отличаются другъ отъ друга по содержанію другихъ примѣсей. Тѣмъ не менѣе, работа эта имѣетъ большой интересъ, такъ какъ изъ нея видно, что всѣ образцы желѣза, содержащіе большія количества азота, оказались неудовлетворительнаго качества.

Работа эта возбудила большое вниманіе и была подробно реферирована въ лучшихъ металлургическихъ журналахъ, напр. Metallurgie, Stahl und Eisen.

Всѣ работы по отношенію къ механическимъ свойствамъ желѣза, содержащаго разныя количества азота и клонившіеся къ выясненію вліянія его на механическія свойства желѣза, за исключеніемъ работы Braune, имѣютъ тотъ недостатокъ, что авторы пользовались для своихъ изслѣдованій заводскими образцами, отличающимися другъ отъ друга составомъ по отношенію къ другимъ примѣсямъ.

Вслѣдствіе разности въ составѣ, вліяніе азота на механическія свойства данныхъ образцовъ не можетъ быть строго опредѣлено, поэтому ни у одного изъ этихъ авторовъ, за исключеніемъ Брауна, мы не встрѣчаемъ діаграммъ, показывающихъ измѣненіе механическихъ свойствъ образцовъ съ измѣненіемъ количества азота. Кромѣ того, чрезвычайно важно было бы обращать вниманіе и на микроструктуру образцовъ и подвергать ихъ предварительно всѣ совершенно одинаковой термической и механической обработкѣ. Крупность кристалловъ металла играетъ, какъ уже было указано выше, не маловажную роль для механическихъ свойствъ его и при малыхъ колебаніяхъ въ составѣ азота, если даже содержаніе другихъ примѣсей и было бы абсолютно тождественнымъ, дѣйствіе азота часто можетъ быть совершенно незамѣченнымъ подѣ вліяніемъ разности въ структурѣ образцовъ.

Мысль Брауна взять для изслѣдованія механическихъ свойствъ желѣза одинъ и тотъ же матеріалъ и насытить его азотомъ до разныхъ степеней содержанія была исполнѣнъ правильна. Подобное приготовленіе препаратовъ лабораторнымъ путемъ не разъ уже оказывало наукѣ неоцѣнимыя услуги. Пользованіе заводскимъ матеріаломъ не могло бы дать возможности такого громаднаго успѣха ея развитія. Металлографія желѣза за послѣднее время своими необычайными успѣхами не мало обязана тому, что вслѣдствіе усовершенствованія лабораторныхъ, особенно электрическихъ, печей мы имѣемъ возможность выплавлять съ большою чистотой всевозможные сплавы желѣза.

Для выясненія вліянія азота на механическія свойства желѣза, мнѣ кажется, самымъ раціональнымъ будетъ путь приготовленія препаратовъ лабораторнымъ способомъ.

II.

Мы уже видѣли, что желѣзо можетъ быть насыщено азотомъ, который распространяется внутрь куска металла, подобно углероду при цементациі.

Для приготовленія препаратовъ желѣза съ разнымъ содержаніемъ азота мной была взята проволока діаметромъ 0,63 mm. мартеновскаго желѣза, которая имѣла слѣдующій составъ:

C—0,14%, Si—0,18%, Mn—0,45%, S—0,04, P—0,03.

Насыщеніе азотомъ производилось при помощи амміака. Для этого проволока длиною 1 метръ свертывалась спиралью діаметромъ около 40 mm, которая вкладывалась во вставную кварцевую трубку, находящуюся въ печи Гереуса. Спираль должна была попасть въ область равномерной температуры, районъ которой былъ предварительно измѣренъ. Для того, чтобы спираль не сминалась при вдвиганіи ея внутрь печи при высокой температурѣ и не раздвигалась при выниманіи въ холодную часть трубки, оба конца ея привязывались къ толстой желѣз-

ной проволоки, проходившей через центр спирали, посредством которой и совершалось ее передвижение. Проволока проходила наружу через ртутный запоръ вышеописанной конструкции. Кварцевая трубка пирометра, когда спираль находилась внутри печи, проходила до противоположнаго конца ея, такъ что передвиженіемъ термоэлемента можно было помѣщать спай его въ каждомъ мѣстѣ спирали и, такимъ образомъ, рительныхъ опытовъ, наилучшіе результаты дало насыщеніе азотомъ рительныхъ опытовъ наилучшіе результаты дало насыщеніе азотомъ при 900° разное время съ послѣдующей прокалкой. Послѣ того какъ температура печи доводилась до 900° и атмосфера была вытѣснена сухимъ амміакомъ, спираль изъ холодной части вставной трубки быстро передвигалась въ середину печи. Токъ амміака былъ быстрый, направление его въ печи нѣсколько разъ мѣнялось въ продолженіе каждаго опыта, такъ какъ иначе одинъ конецъ спирали насыщался азотомъ нѣсколько больше, чѣмъ другой. Дѣйствіе амміака продолжалось отъ 1 мин. до получаса. По истеченіи опредѣленнаго времени атмосфера амміака замѣнялась азотомъ. Затѣмъ, температура поднималась до 1100° для прокаливанія спиралей въ продолженіе 4-хъ часовъ. Всѣ образцы проволоки, насыщенные азотомъ, подвергались для полученія одинаковой и мелкозернистой структуры отжигу. Отжигъ производился при 950° въ теченіе $\frac{1}{4}$ ч. въ атмосферѣ азота.

Для химическихъ и механическихъ изслѣдованій брались только тѣ спирали, которыя не имѣли никакихъ признаковъ побѣжалости. Поверхность ихъ была серебристо-бѣлая и, чѣмъ больше было содержаніе азота, тѣмъ болѣе матовая.

Насыщеніе азотомъ смѣсью амміака съ азотомъ или водородомъ требовали гораздо болѣе времени и дали худшіе результаты. Насыщеніе азотомъ при повышающихся температурахъ, благодаря присутствію Si и Mn, также дали результаты худшіе, чѣмъ первый способъ.

Послѣ указанной обработки, спирали выпрямлялись, для чего одинъ конецъ ихъ зажимался въ тиски и проволока выглаживалась, зажатая въ рукѣ, полотенцемъ. Большіе витки спирали позволяли очень легко и безъ усилій получать ровную проволоку. Спирали съ мелкими витками плохо распрямлялись и требовали значительныхъ усилій для этого, а, между прочимъ, такое распрямленіе тонкой проволоки необходимо производить очень деликатно, такъ какъ, натягивая ее и сильно распрямляя при помощи деревяшки или тряпки, легко перейти предѣла упругости, особенно у мягкихъ сортовъ. Извѣстно, что при этомъ образецъ, растянутый выше предѣла упругости, по прекращеніи дѣйствія силы, сохраняетъ нѣкоторое остаточное удлиненіе. Упругія свойства нѣсколько мѣняются по сравненію съ тѣми, которыя образецъ имѣлъ до растяженія. Если этотъ образецъ подвергнуть вновь растяженію, то діаграмма получится совсѣмъ другого вида, чѣмъ при первомъ испытаніи. Слѣдовательно, качества его нѣсколько измѣняются. Образецъ не

теряет способности сопротивляться дѣйствию деформирующихъ его силъ, но предѣлъ упругости и временное сопротивление на разрывъ повышаются. Такъ, напр., если при растягиваніи образца, перейдя за предѣлъ упругости его, мы уменьшимъ растягивающую силу почти до нуля, а затѣмъ вновь подвергнемъ его растягиванію, то на діаграммѣ получимъ ступеньку. При нѣсколькихъ такихъ остановкахъ мы получимъ рядъ повышающихся ступенекъ вмѣсто плавной кривой діаграммы процесса деформаций. Такое состояніе матеріала, подвергшагося остаточной деформации, носящаго названіе приспособленнаго состоянія, имѣетъ сходство съ наклепкой. И въ первомъ, и во второмъ случаяхъ мы находимъ увеличеніе предѣла упругости и разрывного груза и большее сходство въ характерѣ діаграммы процесса деформации. Неосторожное расправленіе проволоки можетъ настолько вліять на механическія ея свойства, что совершенно сокроетъ дѣйствіе небольшихъ количествъ азота.

Для примѣра приведу результатъ механическаго испытанія той же проволоки, которая шла для насыщенія азотомъ, отоженной при 950° , при чемъ одинъ кусокъ ея былъ расправленъ передъ отжигомъ и имѣлъ 19,7% удлиненія при 15,3 кил. разрывного груза (на все сѣченіе проволоки діаметромъ 0,63 mm.). Когда такой же величины кусокъ, зажатый однимъ концомъ въ тиски, сильно простирали нѣсколько разъ, будучи обернуть полотенцемъ, то далъ уже 9,9% удлиненія при 14,8 кил. разрывного груза. Новый образецъ далъ при этомъ 11,5% удлиненія при 14,7 кил. разрывного груза.

Проволоки, насыщенные азотомъ и прокаленные для равномернаго распредѣленія азота по всей толщѣ металла, подвергались изслѣдованію относительно равномерности распредѣленія азота.

При изслѣдованіи подъ микроскопомъ перпендикулярнаго срѣза проволоки послѣ прокаливанія при 1100° никогда не наблюдалось корки съ микроструктурой азотистаго желѣза. Структура образцовъ проволоки до 0,15% азота была совершенно равномерна по всему сѣченію. При большемъ содержаніи азота, чѣмъ 0,15%, проволока была шероховата. Подъ микроскопомъ замѣтны были трещины. Вслѣдствіе такихъ дефектовъ поверхности, происшедшихъ при насыщеніи азотомъ, механическія свойства должны были потерпѣть значительныя ухудшенія. Какъ по этой причинѣ, такъ и вслѣдствіе того, что такіе образцы по содержанію азота слишкомъ далеко отстоятъ отъ желѣза заводскаго производства, результаты испытанія ихъ я не буду приводить. При 0,3% проволока ломается, не давая никакого изгиба. При 0,4% хрупкость ея равняется хрупкости стеклянныхъ палочекъ.

Кромѣ изслѣдованія подъ микроскопомъ, многократно производилось и химическое изслѣдованіе, какъ опилокъ съ поверхности образцовъ проволоки, содержащей разныя количества азота, такъ и сердцевинъ ея, оставшейся отъ опилованія. При этомъ было найдено слѣдующее:

Поверхность проволоки: 0,123 %N. Средняя часть: 0,12 %N.
 „ „ 0,0762 %N. „ „ 0,0738 %N.
 „ „ 0,0288 %N. „ „ 0,0257 %N.

Получивъ такіе результаты, я счелъ способъ изготовленія препаратовъ для механическаго изслѣдованія проволоки достаточно хорошимъ.

Для механическаго изслѣдованія проволоки служила машина системы Шоппера на 30 кил. Усилія вызываются въ ней при помощи гидравлическаго цилиндра, дѣйствующаго очень мягко. Длина растягиваемаго образца проволоки 180 мм.. Предварительно шкала нагрузокъ машины была вывѣрена привѣшиваніемъ гирь въ 5, 10, 20 кил., при чемъ дѣленія вполнѣ соответствовали грузу. Нагрузка отсчитывалась по шкалѣ, имѣющей дѣленія на $\frac{1}{10}$ кил.. Удлиненія отсчитывались по другой шкалѣ, показывающей прямо процентъ удлиненія. Эта шкала имѣетъ дѣленія на 0,2 %, при чемъ 0,1 % вполнѣ возможно отсчитывать; меньшія же доли % приблизительно. По этой причинѣ точное опредѣленіе предѣла упругости трудно осуществимо. Однако, вліяніе азота на предѣлъ упругости настолько значительно, что измѣненіе его съ увеличеніемъ количества азота на діаграммахъ хорошо видно.

Всѣ образцы проволоки подвергались растяженію при одной и той же быстротѣ хода машины и дали результаты, представленные въ таблицахъ: 18, 19, 20, 21, 22 и 23.

Проволока не насыщенная азотомъ, отожженная при 950°.

Таблица 18.

Нагрузка въ кил.	Удлиненіе въ ‰		
	Образецъ № 1.	Образецъ № 2.	Образецъ № 3.
5	0,06	0,07	0,05
5,5	0,08	0,09	0,07
6	0,10	0,11	0,09
6,5	0,12	0,13	0,12
7	0,13	0,14	0,13
7,5	0,15	0,16	0,15
8,0	0,16	—	0,20
8,5	0,21	0,20	0,21
9,0	0,23	—	0,30
9,5	0,32	0,31	0,40
10,0	0,40	0,37	0,50
10,5	0,60	—	0,75
11,0	0,80	—	0,95
11,5	1,20	1,1	—
12,0	1,80	—	2,00
12,5	2,60	2,4	2,90

Нагрузка въ кил.	Удлиненіе въ ‰		
	Образецъ № 1.	Образецъ № 2.	Образецъ № 3.
13,0	3,60	3,50	4,00
13,5	4 60	4 60	5,30
14,0	6 50	6 30	6,80
14,5	8,90	8,70	8 40
15,0	13,30	12,90	11,00
15,1		19,1	—
15,2	19,6	—	—
15,5	—	—	18,8

Разрывной грузъ приведенъ здѣсь и во всѣхъ остальныхъ таблицахъ на полное сѣченіе испытуемой проволоки въ 0,3117 кв. м.м. На 1 кв. м.м. будетъ: 1) 50,01 кил., 2) 50,4 кил. и 3) 51,4 кил.

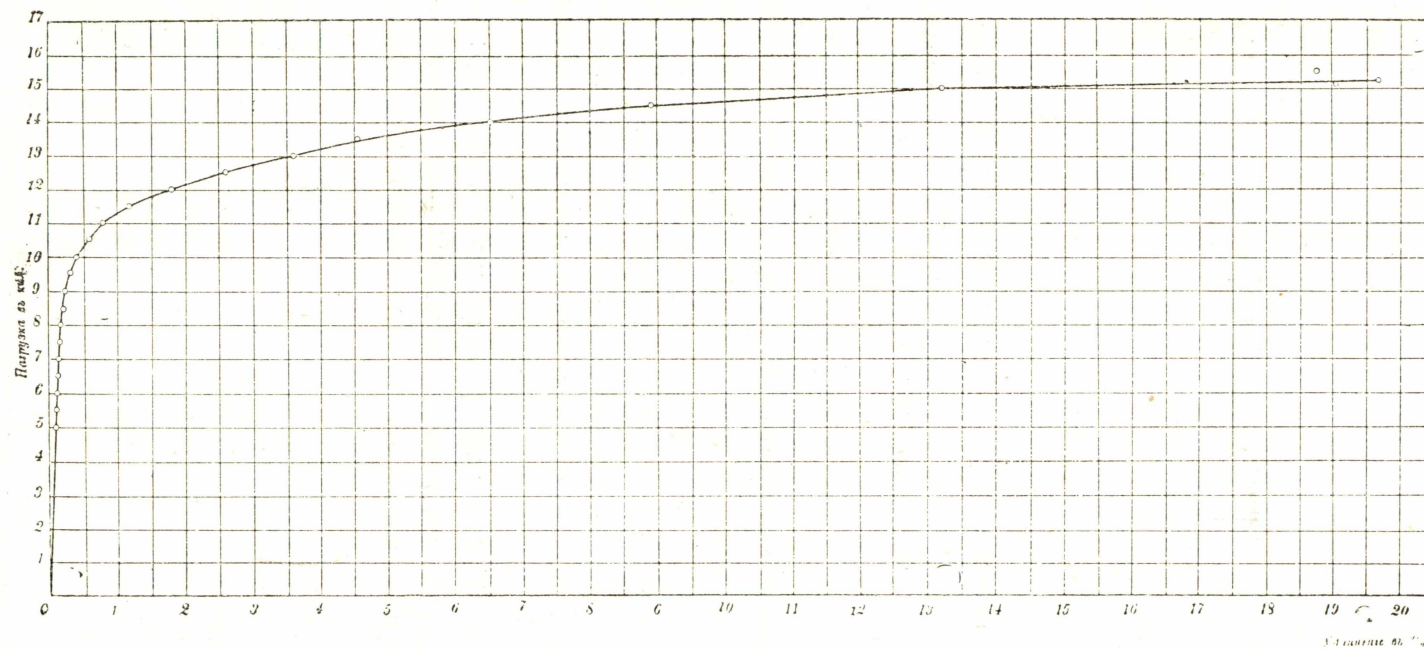
Азота въ проволокѣ было 0,0038‰.

Въ слѣдующихъ таблицахъ приводятся результаты механическаго испытанія проволоки, насыщенной азотомъ до разнаго ‰ содержанія азота. Въ каждой таблицѣ приведена серія опытовъ надъ отрѣзками проволоки одной и той же спирали. Если при такихъ испытаніяхъ отрѣзки спирали давали слишкомъ большую разницу между собой, то опытъ считался неудачнымъ и былъ приготавливаемъ новый препаратъ.

Таблица 19.

Нагрузка въ кил.	Удлиненіе въ ‰		
	Образецъ № 1.	Образецъ № 2.	Образецъ № 3.
7	0,2	0,2	—
7,5	—	—	0,2
8	—	—	—
8,5	—	—	—
9	—	—	—
9,5	0,28	0,27	—
10	—	—	0,29
10,5	—	—	—
11	—	—	—
11,5	0,3	—	0,3
12	0,35	0,3	0 35
12,5	0,4	—	0 4
13,0	0,51	—	0,5
13,5	0,8	—	0,7
14,0	2,0	1,7	1,3

Рис. 23.



Нагрузка въ кил.	Удлиненіе въ ‰		
	Образецъ № 1.	Образецъ № 2.	Образецъ № 3.
14,5	4,2	4,0	1,9
15	7,1	4,6	3,6
15,5	9,4	7,6	6,3
15,9	13,0	—	—
16	—	11,1	8,2
16,2	—	12,6	—
16,4	—	—	13,2

Содержаніе азота по анализу было слѣдующее:

№ 1—0,0255‰ N,

№ 2—0,0289‰ N,

№ 3—0,0274‰ N.

Таблица 20.

Нагрузка въ кил.	Удлиненіе въ ‰		
	№ 1.	№ 2.	№ 3.
5	0,1	—	—
5,5	0,12	0,1	0,1
6	0,13	—	—
6,5	0,15	—	—
7	0,18	—	—
7,5	0,19	—	—
8	0,20	—	—
8,5	0,21	0,2	—
9	0,22	—	0,2
9,5	0,23	—	—
10	0,24	—	—
10,5	0,25	—	—
11	0,26	0,25	—
11,5	0,28	—	0,3
12	0,29	0,3	0,32
12,5	0,30	0,33	—
13	0,33	—	0,7
13,5	0,35	0,38	0,42
14	0,4	0,4	0,45
14,5	0,43	0,45	0,5
15	0,6	0,52	0,55
15,5	1,1	0,8	0,9
16	2,0	1,5	2,1

Рис. 24.

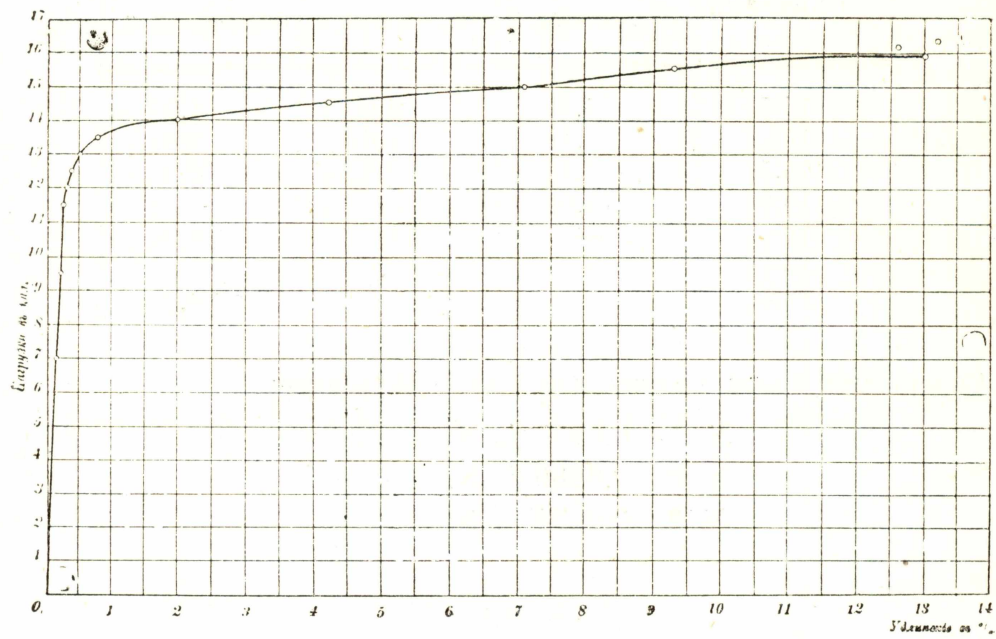
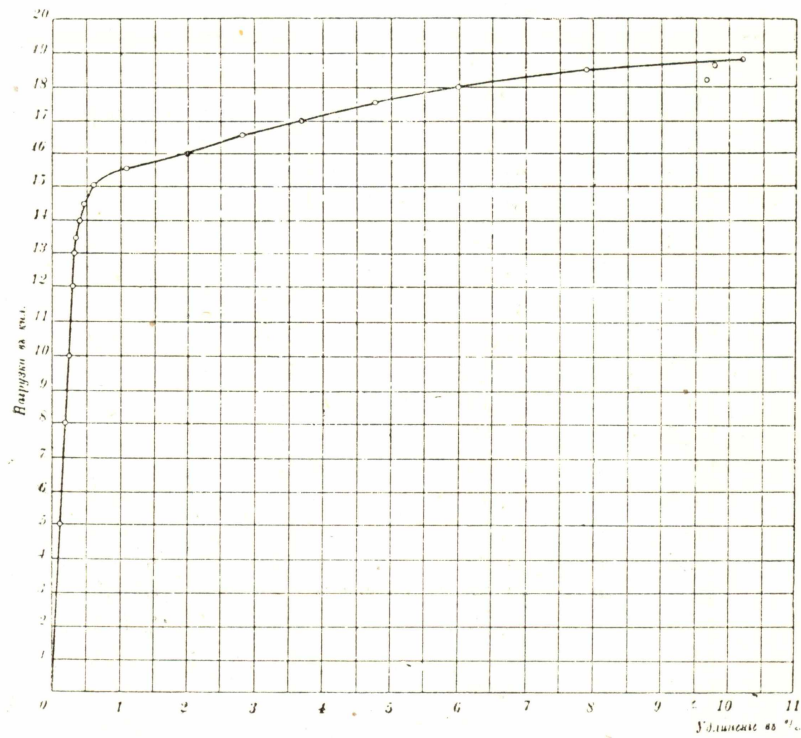


Рис. 25.



Нагрузка въ кил.	Удлиненіе въ ‰‰‰.		
	№ 1.	№ 2.	№ 3.
16,5	2,8	2,4	3,2
17	3,7	3,3	4,1
17,5	4,8	4,4	5,5
18	6,0	5,8	7,5
18,2	—	—	9,7
18,5	7,9	7,6	—
18,6	—	9,8	—
18,8	10,2	—	—

По анализу опредѣлено было слѣдующее содержаніе азота:

№ 1—0,0393‰ N,

№ 2—0,0372‰ N,

№ 3—0,0365‰ N.

Таблица 21.

Нагрузка въ кил.	Удлиненіе въ ‰‰‰			
	№ 1	№ 2.	№ 3.	№ 4.
5	0,1	—	0,06	—
5,5	—	—	—	0,03
6	—	—	0,1	0,05
6,5	—	—	0,11	0,09
7	—	0,12	0,12	0,1
7,5	—	—	0,14	0,12
8	—	—	0,16	0,13
8,5	0,2	—	0,18	0,15
9	—	0,17	0,19	0,18
9,5	—	—	0,2	0,19
10	—	—	0,21	0,2
10,5	—	—	0,22	0,21
11	0,25	—	0,25	0,22
11,5	—	0,2	0,29	0,24
12	—	—	0,3	0,28
12,5	—	—	0,32	0,3
13	—	—	0,35	0,31
13,5	0,36	0,3	0,37	0,33
14	—	—	0,39	0,36
14,5	—	—	0,4	0,39
15	—	—	0,43	0,4
15,5	0,4	0,4	0,46	0,42

Нагрузка въ кил.	Удлиненіе въ ‰			
	№ 1.	№ 2.	№ 3.	№ 4.
16	0,41	0,4	0,49	0,45
16,5	0,48	0,43	0,51	0,50
17	0,5	0,5	0,56	0,55
17,5	0,6	0,6	0,6	0,6
18	0,68	0,83	0,67	0,72
18,5	0,9	1,15	0,8	0,9
19	1,6	2,6	1,1	1,9
19,5	2,8	4,0	1,9	3,5
20	4,2	5,7	3,2	5,2
20,5	—	6,9	—	—
20,3	—	—	—	6,2
20,4	7,1	—	—	—
20,8	—	—	7,3	—

По анализу въ этой серіи образцовъ оказалось слѣдующее содержаніе азота:

№ 1—0,0658‰ N,

№ 2—0,0662‰ N,

№ 3—0,0762‰ N,

№ 4—0,0687‰ N.

Рис. 26.

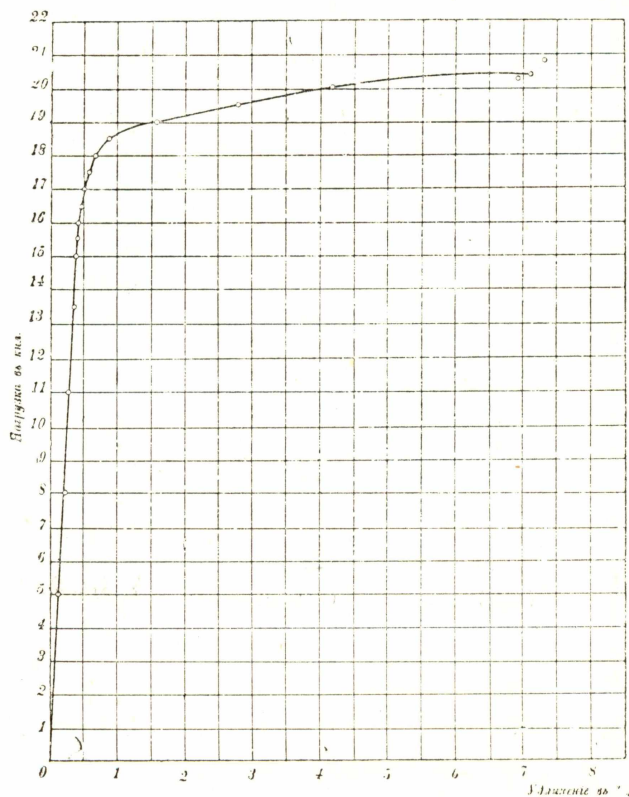


Таблица 22.

Нагрузка въ кил	Удлиненіе въ ‰		
	№ 1.	№ 2.	№ 3.
5	0,08	—	—
5,5	0,09	—	—
6	—	—	—
6,5	—	—	—
7	—	—	0,10
7,5	0,13	0,10	0,11
8	0,15	0,11	0,14
8,5	0,18	0,12	0,16
9	0,20	—	0,18
9,5	0,22	—	0,19
10	—	—	0,20
10,5	0,23	0,18	0,21
11	0,25	0,20	0,22
11,5	0,28	0,21	0,24
12	0,30	0,23	0,25
12,5	0,31	0,25	0,26
13	0,32	0,27	0,27
13,5	0,33	0,28	0,28
14	0,35	0,30	0,30
14,5	0,37	0,31	0,32
15	0,38	0,32	0,33
15,5	0,40	0,33	0,35
16	0,41	0,36	0,38
16,5	0,42	0,39	0,40
17	0,43	0,41	0,45
17,5	0,48	0,43	0,50
18	0,5	0,51	0,58
18,5	0,53	0,58	0,70
19	0,71	0,75	1,1
19,5	0,9	1,1	1,7
20	1,9	1,9	2,5
20,5	2,8	2,8	3,2
21	3,9	3,8	4,1
21,5	5,4	5,1	5,2
21,6	6,8	—	—
21,8	—	—	6,7
22,1	—	5,8	—

По анализу въ этой серіи образцовъ оказалось слѣдующее содержаніе азота:

№ 1—0,0801‰ N,

№ 2 - 0,0743‰ N,

№ 3—0,0830‰ N.

Таблица 23.

Нагрузка въ кил.	Удлиненіе въ ‰‰‰.		
	№ 1.	№ 2.	№ 3.
6,5	0,01	0,01	—
7	0,03	0,04	—
7,5	0,05	0,06	—
8	0,08	0,07	—
8,5	0,09	0,08	—
9	0,1	0,09	—
9,5	0,11	0,10	0,1
10	0,12	0,12	—
10,5	0,13	0,13	—
11	0,15	0,16	—
11,5	0,17	0,17	—
12	0,19	0,18	—
12,5	0,20	0,20	—
13	0,21	0,20	0,2
13,5	—	0,21	—
14	0,22	0,22	—
14,5	—	—	—
15	0,23	0,23	—
15,5	0,25	0,24	0,25
16	0,28	0,26	—
16,5	0,30	0,27	—
17	0,31	0,3	0,3
17,5	0,33	0,31	—
18	0,36	0,34	0,4
18,5	0,38	0,36	—
19	0,4	0,39	—
19,5	0,41	0,4	0,42
20	0,43	0,45	0,45
20,5	0,45	0,48	0,5
21	0,48	0,5	0,55
21,5	0,5	0,7	0,61
22	0,6	0,9	0,79
22,5	0,8	1,0	1,42
23	1,3	1,6	2,1
23,5	1,7	1,9	2,8
24	2,4	—	—
24,5	3,1	—	—
24,8	3,8	—	—
24,9	—	—	3,5
25,4	—	3,6	—

Анализъ показалъ въ первомъ образцѣ: 0,122‰ N,
 " " во второмъ " 0,126‰ N,
 " " въ третьемъ " 0,131‰ N.

Отсчеты въ началѣ дѣйствія силы не отличаются большой точностью до перехода образцами предѣла упругости, такъ какъ дѣленія шкалы было 0,2% и сотыя доли точно отсчитать нельзя. Однако, этотъ отсчетъ я привожу, такъ какъ при этомъ можно услѣдить до нѣкоторой степени переходъ образца за предѣлъ упругости.

Рис. 27.

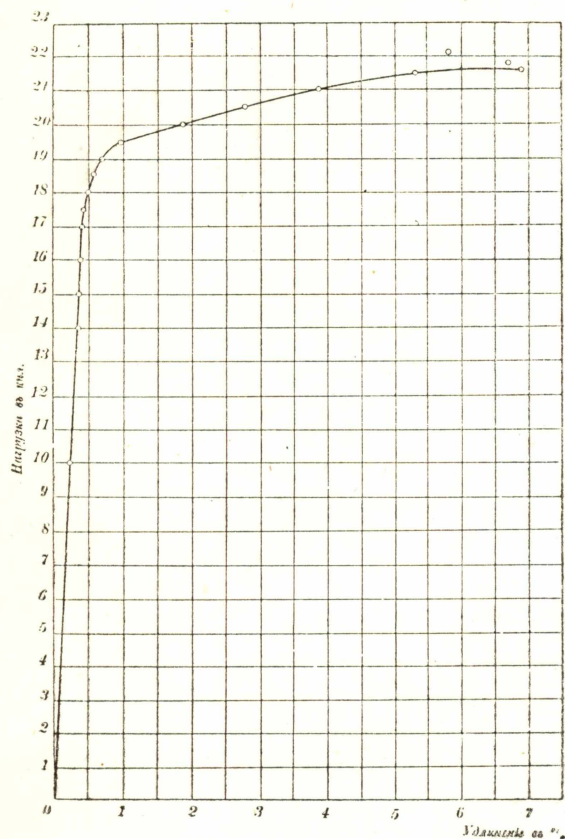
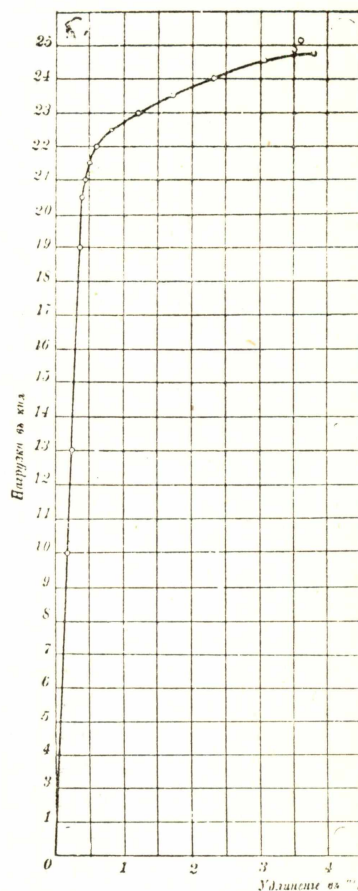


Рис. 28.



На основаніи цифръ, приведенныхъ въ таблицахъ, построены діаграммы деформаций:

Діаграмма рис. 23 къ таблицѣ 18.

"	"	24	"	"	19.
"	"	25	"	"	20.
"	"	26	"	"	21.
"	"	27	"	"	22.
"	"	28	"	"	23.

Изъ таблицъ и діаграммъ видно, что съ повышеніемъ количества азота увеличивается разрывной грузъ при большомъ уменьшеніи удлиненія. Изъ тѣхъ же діаграммъ видно, что предѣлъ упругости падаетъ.

На основаніи данныхъ механическаго испытанія построены сводныя діаграммы рис. 29, 30 и 31, показывающія увеличенія разрывного груза, предѣла упругости и паденія удлиненія.

Рис. 29.

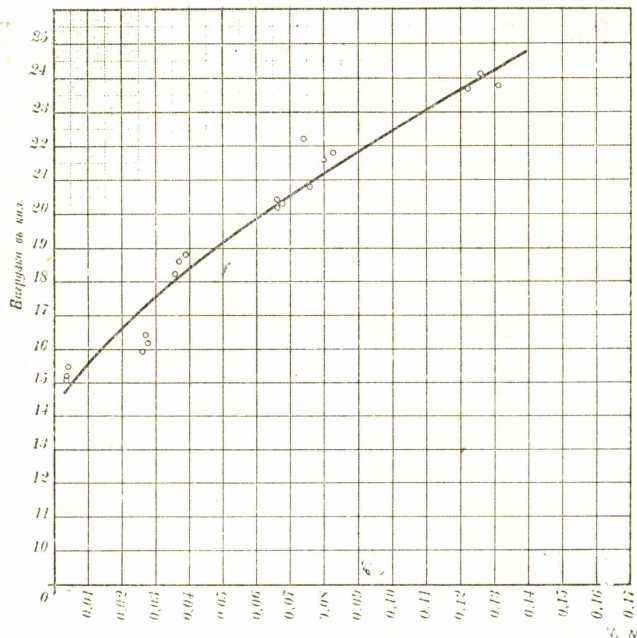
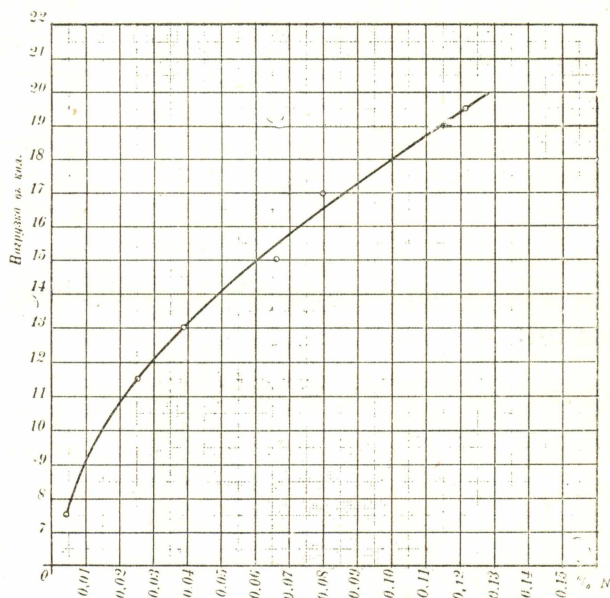


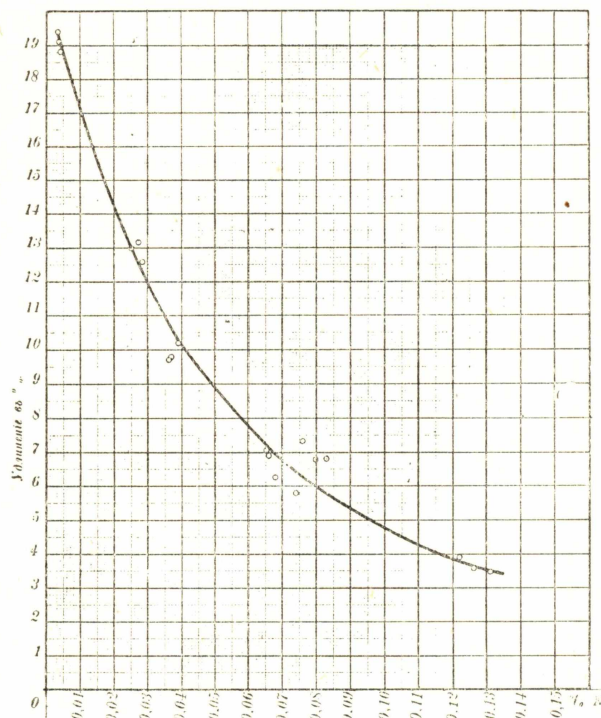
Рис. 30.



Эти діаграммы наглядно показываютъ, что вредъ азота для механическихъ свойствъ желѣза очень великъ. Особенно сильно отражается вліяніе азота на удлиненіи и на это надо обратить особое вниманіе, такъ

какъ для техники величина удлиненія, которое до разрыва можетъ принять тотъ или другой матеріалъ, имѣетъ большое значеніе. Удлиненіе характеризуетъ способность металла пріобрѣтать постоянныя измѣненія формы до разрушенія. Это важно для многихъ пріемовъ технологіи металловъ, при которыхъ металлическимъ листамъ или брускамъ придается измѣненія формы, которыя металлъ долженъ выдержать.

Рис. 31.



Кромѣ того, способность металлическихъ сооружений измѣнять чувствительно свою форму до разрушенія есть драгоцѣнное свойство, дающее указаніе, когда превзойденъ предѣлъ упругости и, слѣдовательно, угрожаетъ опасность разрушенія.

Азотъ, вызывая жесткость желѣза, уменьшая пластичность, дѣлаетъ его хрупкимъ.

Въ заводскихъ сортахъ желѣза и стали содержится гораздо меньше азота, чѣмъ было въ изслѣдованныхъ образцахъ. Однако, діаграммы, построенныя на основаніи механическихъ изслѣдованій этихъ образцовъ, крутымъ наклономъ кривыхъ указываютъ на значительное вліяніе небольшихъ количествъ азота на механическія свойства желѣза.

Бессемеровскій металлъ обычно содержитъ азота почти въ пять разъ больше, чѣмъ мартеновскій.

Многими авторами указывается, что бессемеровскій металлъ обладаетъ большей жесткостью и хрупкостью по сравненію съ мартеновскимъ. Если это такъ, то нужно думать, что азотъ здѣсь играетъ не маловажную роль.