

え及ぼす影響が判かると思われる。

固溶化処理が、本材料の種々の特性え及ぼす影響については未だ判らないが、著者の行った実験の範囲のみで考えて結晶粒度、混粒及び時効後の硬度の点からこれを見ると、1100°C 及 1150°C では 30min から 1hr迄、1200°C では 30min の加熱時間が適当と思われ、又析出物の微細なものは 1150°C で 3hr のものに認められた。しかし、これは 10mm 角の材料に於けるもので、実際に材料が大きくなれば、別に考慮されるべきである。

以上の結果は、當然再結晶という問題に関連を持つものであり、此の点につき今後更に究明する豫定である。

V. 総 括

以上の実験を要約すれば次の通りである。

(1) Timken 材につき、C の高いもの及び所定量のもの、Mo 所定量のもの、Mo の半分のもの、及び Mo を添加せざりしもの(但し何れも特に窒素を添加せず)に付、1150°C にて 1hr より 10hr 迄加熱して固溶化処理

を行い、その影響を、処理直後の硬度、組織及び高温時効後の硬度の点より観察した。

(2) Timken 材に付き固溶化処理を行い、同様の影響をみた。この場合の固溶化処理温度は 1100°C~1250°C、時間は 30min~3hr 迄である。

(3) 一般に、加熱温度が高く時間が長い程、固溶化処理後の硬度は低く、且粒子は成長し、混粒の度合は著しい。しかし、これを 800°C にて高温時効させると、50hr 後には、何れも近似した硬度をもつようになる。

(4) 従つて、本実験の範囲では、固溶化処理の温度及び時間を考えるには、時効後の硬度より、固溶化処理直後の結晶粒の大きさによるべきことが判つた。固溶化処理の温度及時間については、本実験の範囲内のみより考えれば 1100°C 及 1150°C では 30min より 1hr 迄が適当で、1200°C では 30 min 以上は思わしくないと考えられる。

終りに臨み、本実験に種々の御指導をいただいた東大三島教授、並びに機械試験所三橋鐵太郎氏に厚く御禮を申し上げる次第である。(昭和 26 年 10 月寄稿)

延性鑄鐵中の亜鉛定量法

(亜鉛添加による)

(昭和 26 年 10 月本會講演大會にて講演)

前川 静 彌* 海老原 三代重*

DETERMINATION OF ZN IN NODULAR CAST IRON

(By addition of Zn-alloys)

Shizuya Maekawa Dr. Sci, and Miyoshige Ebihara

Synopsis: For the purpose of determining comparatively small contents of Zn in nodular cast iron treated with Zn-alloy, the authors studied on the separation of Zn from cast iron by applying the oxine volumetric method. The procedure obtained was as follows:—

1. Sample was dissolved in HCl+HNO₃, baked, and then dissolved again by adding HCl Si, graphite, etc., were separated by filtration.
2. The greater part of iron were removed by applying the ether extraction method.
3. The Cu was separated from the extractive acid layer solution by introducing H₂S gas into it and the remaining Fe and Mn were precipitated by adding NH₄Cl+NH₄OH and (NH₄)₂S₂O₈ reagent, and they were removed by filtration.
4. If Ni was contained in sample, it was precipitated by dimethyl-glyoxime reagent, and was removed by filtration.

* 株式会社日本製鋼所室蘭製作所研究部

5. The filtrate was prepared so as to be of slightly acetic acid solution, and Zn was precipitated by addition of oxine reagent, and dissolved with HCl, and were titrated by N/25 KBrO₃ sol. and N/25 Na₂S₂O₈ sol.

By this method, reproducible results were obtained.

I. 緒 言

亜鉛添加による延性鑄鐵の機構を究明する上に、その歩留量を知るための定量法について研究したもので、従来よりの亜鉛の諸分析方法は、いづれも非鐵合金中の比較的多量の亜鉛を含む場合に適應されるものが多く、時には鐵鋼中の微量亜鉛の分析法も見受けられるが、鐵と亜鉛との關係が特殊なためか、深く検討されたものがなく、従つて實用的で且信頼性のある方法は確立されてない状態である。一方亜鉛を定量する方法としては

- 1) 黄血鹽にて適定する方法。
 - 2) 燐酸鹽、或いは酸化物、硫化物として秤量する方法。
- 等があるが、僅少なる亜鉛量を定量するには適當でない

く、その點オキシン法が最も適切であると考えられたので、先づ亜鉛標準液のみによりオキシン容量法で實驗した結果、満足な値を得た。次にこれに關連した鑄鐵成分と亜鉛との分離法を區分的に検討し、これ等を綜合して分析方法を立案し、再現性ある結果を得た。以下その方法、經過並びに結果を取纏めて報告する。

II. 分析 方法

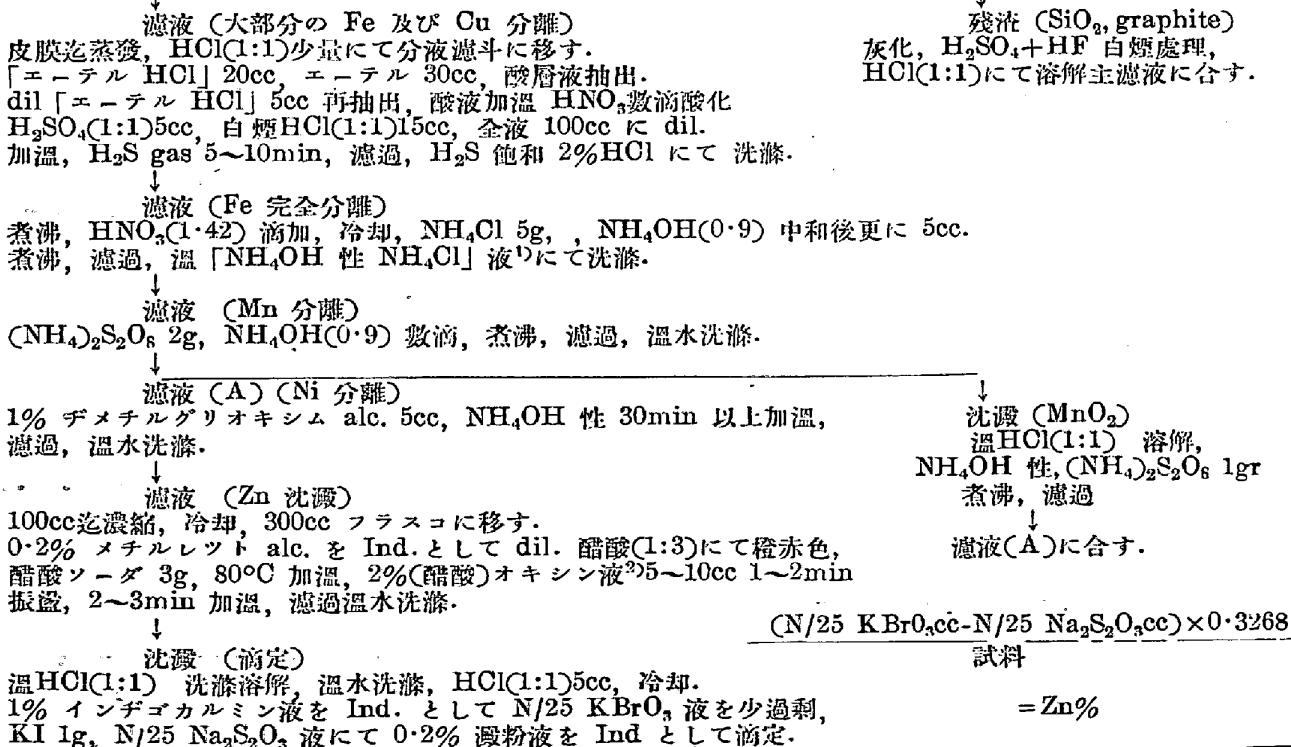
分析方法は第1表に示す如くである。

III. 實 驗 經 過

1. 亜鉛標準液による定量實驗
純酸化亜鉛 0.1g を HCl(1:1) 約 20cc に溶解し、これを 1L に稀釋し、夫々第2表に示す如き量を分取し

第 1 表

試料 2g: HCl(1:1)20cc+HNO₃(1.42)5cc, 乾酒, HCl 溶解濾過。



備考

- 1) NH₄OH 性 NH₄Cl 水溶液.....H₂O 100cc+NH₄Cl 5gr+NH₄OH(0.9)5cc
- 2) 2% 醋酸オキシン液.....氷醋酸 10cc にオキシン 5g 溶解, 水にて 250cc dil.
後 NH₄OH(1:1) にて微かに白色沈澱を生ぜしめ,
約 60°C に加温し濾過する。

第 2 表

亜鉛標準液分取量	理論値 Zn% (試料2gとして)	實 驗 値				備 考
		(A) (P _H 約 6.2)*		(B) P _H 約 4.8)*		
		c.c. N/25 KBrO ₃	Zn%	c.c. N/25 KBrO ₃	Zn%	
5cc	0.020	1.30	0.021	1.30	0.021	* P _H 試験紙による。 オキシゲン添加前の液色 (メチルレッドを Ind) (A).....黄色 (B).....橙赤色
10cc	0.040	2.50	0.041	2.40	0.039	
20cc	0.080	5.10	0.083	2.50	0.041	
40cc	0.161	10.00	0.163	4.90	0.080	
				5.00	0.082	
				9.00	0.162	
				10.00	0.163	

NH₄OH 水 (1:1) にて中和し、0.2% メチルレッド alc. 液を指示薬とし稀醋酸 (1:3) で橙赤色を呈せさせた後、醋酸ソーダ 3g を加え約 80°C に加温してオキシゲン液を加えたもの (A) と、醋酸ソーダ添加後更に稀醋酸 (1:3) にて橙赤色を回復してオキシゲン液を加えたもの (B) について実験した結果、何れも一致した定量値を得た。これにより亜鉛をオキシゲンで沈澱させる際の P_H 濃度は厳密に制約されることなく容易に操作し得ることを認めた。尙文献によれば亜鉛の P_H 沈澱範囲は 4.6~13.4 とある。

2. 共存元素の分離

亜鉛と分離しなければならない鑄鐵成分元素 (主なるものは Si, Fe, Mn, Cu, Ni, etc.) に就て述べる。

1) 珪素, 黒鉛の分離に就て

珪素, 黒鉛の分離については特に問題はないが、本鑄鐵は 2~3% 程度含有しているので亜鉛が若干吸蔵される虞れがある故、濾別したこれ等の残渣は灰化し、更に H₂SO₄+HF 処理をして残渣を HCl に溶解し主濾液に合することが適切である。

2) 鐵の分離に就て

先づ多量の鐵から少量の亜鉛を分離する方法としては

「エーテル」分離が最適であると考えられるが、文献によると亜鉛は「エーテル」層に 0.2% 移行する。しかも乍らこの亜鉛の移行量を實際に計算すると殆んど無視し得る程度であるので、この點に着目し、亜鉛標準液及び純鐵を用いて実験した結果、第 3 表に示すように完全に分離し得た。これにより本分離法を行つても差支えないことを認めた。

3) 銅の分離に就て

本鑄鐵中には原材料より混入する元素として銅が僅少 (0.02% 程度) 含有されているが、これは「エーテル」分離した酸液から H₂S により容易に分離し得る。但しこの際の HCl 性濃度は 5% 以下にしないよう留意する。

4) 「エーテル」分離後の殘餘の鐵及び Mn の分離に就て。

大部分の鐵及び銅を分離した濾液から殘餘の Fe 及び Mn を分離することについては、大體次ような方法が考えられる。

- (i) 鹽基性醋酸法→臭素水で
- (ii) 蟻酸々性溶液に H₂S を通じて ZnS を分離
- (iii) NH₄OH 水→(NH₄)₂S₂O₈ で

第 3 表

亜鉛標準液分取量	理論値 Zn% (試料 2g として)	實 驗 値				備 考
		酸 層 液		「エーテル」層		
		c.c. N/25 KBrO ₃	Zn%	c.c. N/25 KBrO ₃	Zn%	
10cc	0.040	2.50	0.040	0.10	—	「エーテル HCl」 20cc エーテル 30cc
		2.40	0.039	0	—	
20cc	0.080	5.00	0.082	0.10	—	
		4.80	0.079	0	—	
40cc + 純鐵 2g	0.161	9.80	0.160	「エーテル」處理後の酸液中の殘餘の Fe は、NH ₄ Cl, NH ₄ OH にて再沈澱分離しその濾液から Zn を定量した		
		10.00	0.163			
		10.00	0.163			

第 4 表

合成試料	理論値 Zn% (試料 2g と して)	實 驗 値				總 計 Zn%	備 考
		第 1 回沈澱 濾液から		再沈澱の濾液から			
		N/25 KBrO ₃ cc	Zn%	N/25 KBrO ₃ cc	Zn%		
Zn 標準液 Fe 20cc+20mg	0.080	4.40	0.072	0.50	0.008	0.080	第 3 回沈澱の濾液からは Zn のないことを確認した。
" "	0.161	8.60	0.141	1.40	0.023	0.164	
40cc+20mg		8.50	0.139	1.40	0.023	0.162	

そして (i) の方法について実験した結果は第 4 表に示すように、鹽基性醋酸鐵を唯一回沈澱させて亜鉛を分離することは不完全で、又臭素水に依る Mn 沈澱分離も同様であり、操作に手数を要する嫌いがある。

(ii) の方法は亜鉛量の多い場合には適當であるが、微量の場合には不向に感じられ、又 H₂S を可なり長く通さなければならぬ嫌いがある。これ等の點から感案すると (iii) の方法は操作が簡単で且つ迅速に行えるのでこの方法に就て実験検討した。その結果、Fe の分離に關しては第 5 表に示すように NH₄Cl 及び Fe(OH)₃ の沈澱洗滌にアンモニア性鹽化アンモン水溶液 (II. 分析方法第 1 表の備考参照) を用いることにより唯一回の Fe 沈澱分離で充分なることを認めた。

るが、この有機試薬を用いて後、オキシソ試薬を加えて亜鉛を沈澱させる際に何等かの影響を及ぼすのではないかと考え、第 8 表に示すように実験した結果全く影響のないことを認めた。

3. 合成試料による綜合實驗

以上で各共存元素の分離を究明したので第 1 表のような分析方法を確立し、亜鉛を含ませ鑄鐵試料 2g に亜鉛標準液を夫々加え実験したが結果は第 9 表に示すように満足な値を得ることが出来た。

4. 實際試料の定量結果

當所に於て、亜鉛の添加量を変えて熔製した延性鑄鐵試料に就き定量した結果は第 10 表に示す。

第 5 表

實驗方法	合成試料 Zn標準液+純鐵	理論値 Zn%	第 1 回 Fe(OH) ₃ の 濾液から		第 2 回 Fe(OH) ₃ の 濾液から		總計 Zn%	備 考
			N/25 KBrO ₃ cc	Zn%	N/25 KBrO ₃ cc	Zn%		
			NH ₄ Cl 添加せず NH ₄ OH 沈澱 温水洗滌	20cc+20mg* 40cc+20mg	0.080 0.161	2.90 6.60		
NH ₄ Cl 5g 添加 NH ₄ OH 沈澱 温水洗滌	40cc+20mg	0.161	9.50	0.155	0.50	0.008	0.163	
NH ₄ Cl 5g 添加 NH ₄ OH 沈澱 アンモニア性鹽化 アンモン洗滌 5 回	40cc+20mg	0.161	9.90 9.90	0.162 0.162	0 0	0 0	0.162 0.162	

次に Mn は本鑄鐵中には通常 0.5~0.8% 程度含有しているので、第 6 表及び第 7 表の實驗結果から、(NH₄)₂S₂O₈ によつて Mn を再沈澱分離しなければならないことを認めた。

5) Ni の分離に就て。

本鑄鐵中には銅と同様、僅少乍ら Ni (0.2%程度) も含まれていることを認めた。前述の分離濾液から Ni を分離する適切な試薬としてはデメチルグリオキシムがあ

IV. 結 言

本定量法は亜鉛添加による延性鑄鐵中の僅少なる亜鉛量を實用的に求むることを主眼として、實驗を行い確立したもので、分離法に關しても添加する亜鉛合金の種類によつては尙追補足する點が多々あると考えられるがそれ等は今後の新歴史を持つ本鑄鐵の研究推進と相俟つて今後更に充實する考えである。

第 6 表

合成試料	a) Zn 標準液 40cc+Mn 14mg (試料 2g として 0.7% Mn に相當) b) Zn 標準液 40cc+Mn 14mg+Fe 20mg
實驗操作	NH ₄ Cl, NH ₄ OH にて Fe 分離, 濾液に (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ 2g, NH ₄ OH 水 (0.9) 数滴, 煮沸, 濾過 洗滌 (第 7 表参照) ↓ ↓ 濾液(1) 無水亞硫酸ソーダ 1g, 加温, 冷却, 以下オキシソ定量操作に準ずる。 ↓ 沈澱 温 HCl(1:1), 温水に溶解, NH ₄ OH 性, (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ 1g, 煮沸濾過, 洗滌 ↓ 濾液(2) ↓ 沈澱 ↓ 濾液(3)

第 7 表

合成試料	理論値 Zn% (試料 2g として)	濾液 (1) から			濾液 (2) から			總 計		備 考
		N/25 KBrO ₃ cc	Zn%	沈 澱 洗 滌 液	N/25 KBrO ₃ cc	Zn%	沈 澱 洗 滌 液	N/25 KBrO ₃ cc	Zn%	
a)	0.161	8.80	0.144	NH ₄ OH 性 NH ₄ Cl sol.	1.10	0.018	温 水	9.90	0.162	濾液(3)から はオキシソ Zn の沈澱は 全く生じなか った。
b)		9.00	0.147	同 上	0.90	0.015	同 上	9.90	0.162	
		8.50	0.139	温 水	1.50	0.024	同 上	10.00	0.163	
		10.10	0.165	同 上	濾液(1) に合した。			10.00	0.165	

第 8 表

合 成 試 料	實 験 操 作	理論値 Zn%	實 験 値	
			N/25 KBrO ₃ cc	Zn%
Zn 標準液 40cc + Ni 1mg (試料 2g として 0.05%)	NH ₄ Cl 5g, NH ₄ OH 性, (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ 1g 煮沸, 1% デメチルグリオキシソ alc. 5cc, 60min 加温, 濾過, 温水洗滌. 以下オキシソ定量操作に準ずる。	0.161	10.00	0.163
			10.00	0.163

第 9 表

(亜鉛を 含まぬ 鑄 鐵 (g)) + (亜鉛 標準液 分取量 (cc))	理 論 値		實 験 値		
	Zn (mg)	Zn%	N/25 KBrO ₃ cc	Zn(mg)	Zn%
2 + 10	0.804	0.040	2.60	0.850	0.043
2 + 20	1.608	0.080	4.90	1.601	0.080
2 + 40	3.216	0.161	9.80	3.203	0.160
			10.00	3.268	0.163

第 10 表

試 料 番 號	本定量法 Zn%	*分光分析法 Zn%	備 考
No.1 (亜鉛メタル 0.5% 添加)	0.049	0.044	* 本方法は溶液法 (浸透法) によつて定量す。
No.2 (1.5%)	0.109	0.091	
No.3 (2.5%)	0.137	0.128	
No.4 (3.0%)	0.134	0.165	
	0.180		
	0.190		

試料番號	試料成分%							
	Total C	graphite	Si	Mn	P	S	Cu	Ni
No.1	3.25	2.63	2.59	0.52	0.034	0.028	0.04	0.02
No.2	3.25	2.59	2.59	0.52	0.037	0.029	0.04	0.02
No.3	3.27	2.68	2.59	0.52	0.036	0.028	0.08	0.03
No.4	3.36	2.59	2.59	0.52	0.038	0.029	0.07	0.04

終りに本研究の發表を許可せられた株式会社日本製鋼所に敬意を表すると共に種々御懇篤な御援助を賜つた室蘭製作所鴨下所長に深く感謝する(昭和26年12月寄稿)

文 献

- 1) Gregory & Stevenson: Chemical Analysis & Alloys, (1937) 265.
- 2) Chemists u. S. Steel Corp: Sampling and Analysis of Carbon and Alloy steel, (1938) 303, 305
- 3) Lundell, Hoffman, Bright: Chemical Analysis of Iron and Steel, (1931) 43, 387
- 4) Treadwell, Hall: Analytical Chemistry, (1930) Vol. II, 167
- 5) Zeit. Anal. Chem: (1927) 71, 122, 171, 639
- 6) Lundell and Knowles: J. Am. Chem. Soc. (1923) 45, 676
- 7) Williams C. E. and Sullivan J. D.: Metal and Alloys (1932) 3, 240: (1933) 4, 151
- 8) Fairhall, L. T. and Richardson: J. R., J. Am. Chem. Soc., (1930) 52, 938
- 9) 宇野昌平譯: オキシソによる金屬分析法, 47
- 10) 小林佐三郎: 所内報告第 7~85 號 (1932年 5 月)

學振鐵鋼中空素定量法(蒸溜法)における試料採取法 並に殘渣處理方法の檢討

(昭和 26 年 10 月本會講演大會にて講演)

池 上 卓 穂* 永 岡 直**

CRITIQUE DE LA MANIÈRE DE PRISE D'ESSAI ET DE D'ECOMPOSITION DU RESIDU DANS LA METHODE DE GAKUSHIN OU KJELDHAL DE DOSAGE DE L'AZOTE DANS LES ACIERS, FERS ET FONTES BRUTES

Takuho Ikegami, Dr. Sci. and. Naoshi Nagaoka

Synopsis: Après quelques recherches sur la manière de prise d'essai et de décomposition du résidu pour augmenter la précision de la méthode de Gakushin ou Kjeldhal pour le dosage de l'azote dans les aciers, fers et fontes brutes, les auteurs ont obtenu les résultats suivants: 1. L'addition d'aluminium pour calmer la prise d'essai de métal liquide n'est pas nécessaire, parce que la teneur en azote de l'éprouvette calmée et de celle non calmée n'est pas différente.

2. Le dosage de l'azote dans le résidu est toujours nécessaire, si l'on veut obtenir les résultats exacts.

3. En cas des aciers ordinaires ou spéciaux, excepté les aciers rapides riches en tungstène, la quantité d'azote dans le résidu diminue à moins de 10% de la teneur totale d'azote par la trempe, mais elle croît beaucoup par l'addition d'aluminium.

* 八幡製鐵所技術研究所 理博 ** 八幡製鐵所技術研究所