

Table 1. Stored energy

Cold worked methods	strain $\frac{h_0-h}{h_0} \times 100$	stored energy cal/g	$\frac{\text{stored energy}}{\text{worked energy}} \times 100$	
Press machine compression	8.7	0.168	10.1	
	30	0.312	7.95	
	51.3	0.562	7.0	
	69.2	0.77	5.3	
Drop-hammer compression velo. (4.3m/sec)	10.4	0.18	5.9	average 4.5%
	29.4	0.295	3.9	
	52.8	0.575	3.6	

(7) 蓄積エネルギーは同一加工度でも加工速度の速い方が遅い方よりやや大のように思われるが、本実験の精度では確定できなかつた。

なお、F. N. Mott, A. N. Stroh³⁾ 等の理論を用いて上記結果について理論的考察を行った。

文 献

1) 例へば

鈴木 平 Sci. Rep. Tohoku Univ. 1 (1949)
198 for Cu

G. Bockstiegel, Lücke Z. Metallkd 42(1951)
225 for Cu

L. M. Clarebrough, M. E. Hargreaves, phy.
Mag. 44 (1953) 913 for Ni

G. I. Taylor, H. Quinney Pro. Roy. Soc.
A 143 (1934) 307 for Fe

G. I. Taylor, H. Quinney Pro. Roy. Soc.
A 163 (1937) 157 for Fe

2) Sykes, Jones J. Inst. Metal No. 2 (1936)
257

3) A. N. Stroh Pro. Roy. Soc. 218 (1953) 391

(83) 銑鉄中の窒素定量に及ぼすアミンの影響

Effect of Amine on the Determination
of Nitrogen in Pig-Iron)

Mutsumi Ihida, et alius.

日本鋼管 K. K. 技術部技術研究所

工〇井樋田 睦
堤 善 作

I. 緒 言

高炭素鋼および銑鉄中の窒素を酸溶解法で定量する時、試料を稀酸で分解すると窒素の一部がアミンとなり、これは揮発し易いから分解中逃げ去り窒素定量値が

低くなるとか、或いは酸分解中アミンとなつたものはネスラー試薬で殆んど発色しないかまたはその色調が異なるから一般に低値を与え、高炭素鋼或いは銑鉄の窒素は比色法では定量できないとかいう説がある。然しまた一方においてはネスラー試薬を用いる比色法で定量した報告も二、三見られる。これ等の問題は高炭素鋼または銑鉄中の窒素を酸溶解法で定量する場合の根本的な問題であるので、果してアミンの影響があるか否か、またそれが何の程度のものであるかを検討した。

II. 実 験

まず各種アミンの純品についてその性質を調べた。実験に用いたアミンはモノ、ジ、トリメチルアミンおよびモノエチルアミンの塩酸塩でどれも特級試薬である。

a. 蒸溜滴定法におよぼすアミンの影響

各アミンの定濃度の水溶液を作り、その一定量に直接アルカリを加えて蒸溜し、常法通り硫酸規定液に吸収させた後滴定法によつてその中の窒素を求めた。また更に学振法の分解フラスコ並びにピーカー中で、各種酸で煮沸する場合の影響を調べた。

Table 1 から分るように、何れのアミンもアルカリを加えて蒸溜すると定量的に蒸溜され、しかもアンモニアと同様に滴定法でその中の窒素を定量することができる。

即ち各アミンは $\text{CH}_3\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{NH}_3^+ + \text{OH}^-$, $(\text{CH}_3)_2\text{NH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+ + \text{OH}^-$, $(\text{CH}_3)_3\text{N} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{CH}_3)_3\text{NH}^+ + \text{OH}^-$ のように加水分解して塩基性を示し、アンモニアと同様に酸を中和する。

また稀塩酸及び稀硫酸並びに濃硫酸中で煮沸しても何れのアミンも蒸発または分解によつて損失することはない。

従つて H. Kempf u. K. Abresch の述べたような「塩酸で煮沸分解中窒素がアミンとなり揮発して低値を与える可能性」はないことが分る。

以上の実験により蒸溜滴定法ではもしアミンが生じて

Table 1. Determination of nitrogen in amine by a applying the distillation-titration method nitrogen present 1.00 mg

Kind of amine	N found, mg	Note
Monomethyl-amine	1.04 1.04	
Dimethylamine	0.99 0.99	Distillation with 12N NaOH
Trimethylamine	1.05 1.05	
Monomethyl-amine	1.01 1.01	Distillation with 12N NaOH after boiling with HCl(1+1) 60ml in "Gakushin dissolving flask" for 1hr.
Dimethylamine	0.99 0.99	
Trimethylamine	1.06 1.05	
Monomethyl-amine	1.01 1.01	Distillation with 12N NaOH after boiling with K ₂ SO ₄ (10g) + conc H ₂ SO ₄ (20ml) at 320~340°C in "Gakushin dissolving flask" for 1hr.
Dimethylamine	0.99 0.99	
Trimethylamine	1.06 1.05	
Monomethyl-amine	1.00	Distillation with 12N NaOH after boiling with HCl(1+1) 30ml in beaker covered with watch glass for 30mn.
Dimethylamine	0.98	
Trimethylamine	1.00	
Monomethyl-amine	1.02	Distillation with 12N NaOH after boiling with H ₂ SO ₄ (1+5) 20ml in beaker covered with watch glass for 30mn.
Dimethylamine	0.98	
Trimethylamine	1.02	

も、實際上問題なく窒素を定量できることが分つた。

b. アミンとネスラー試薬の呈色反応

各アミン溶液にアルカリを加えて蒸留した液にネスラー試薬を加え、その波長と吸光度を調べた結果を Fig. 1 に示す。

Fig. 1 から分るようにモノ、メチル、エチルアミンの呈色は塩化アンモンの呈色と非常によく似ており、一見区別はつかない。しかしその呈色は極めて弱く、フィルター S43 を使用した場合の吸光度は同一濃度の塩化アンモンに比べると殆んど問題にならない。更にチ、トリメチルアミンの呈色は、問題になる程度の窒素濃度でも、空実験値と同じであり、全く発色しないことが分る。従つて試料分解中もしアミンが生ずれば、比色法では低値を与えることは明らかである。

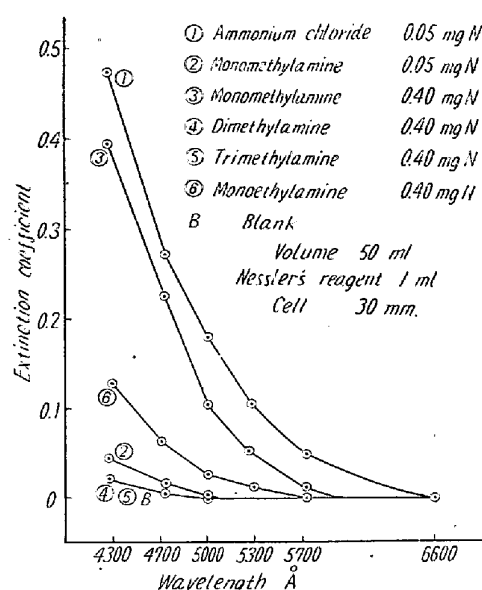


Fig. 1. Relation between wave-length and extinction coefficient at color reaction of amines and Nessler's reagent.

c. 比色法と滴定法の窒素定量値の比較

上述の実験から容易に分るように、アミンの影響があるかないかを調べるには、実際試料について滴定法と比色法の値を比較すればよい。

この実験は、両方法各々別個に試料を溶解して行つても差しつかえないわけであるが、実際には空実験値の影響も大きいので本実験では精確を期し同一試料溶液を二分したものについて比較した。即ち、比較的大試料を分解フラスコ中で分解した液をアルカリ蒸留して稀硫酸に吸収させ、これを一定容に水でうすめた後、その4/5を滴定法に、1/5を比色法に使用することにし、夫々再蒸留後定量を行つた。酸不溶解残渣の場合も同様である。

また滴定法の定量基礎は安息香酸に、比色法の定量基礎は塩化アンモンにあるので、まずこの両者の規準を確かめるために、比色法の検量線の作成に用いた塩化アンモン標準溶液を用いて両者を比較した結果両方法よく一致した値を与え、力価の差も殆んどないことを確認した。

実験は夫々低炭素鋼、鋳鉄、平炉鉄並びにトーマス鉄について行つた。(低炭素鋼、平炉鉄、トーマス鉄の例は省略)

その結果低炭素鋼の場合には両法はよく一致し問題はないことが分つた。然し鉄では何れの場合にも Table 2 にその例を示したように明瞭な差が認められた。即ち濾液中の窒素は比色法では常にかんりの低値を示しており、一方残渣中の窒素は両方法極めてよく一致している。この傾向は稀硫酸、稀硫酸何れの場合も同じであり、また酸の使用量を増しても別に変化は認められな

Table 2. Comparison of nitrogen values obtained by applying titration method and photometric method sample: cast iron

Weight of sample (g)	Kind of part	Kind of acid and volume (ml)	Nmg found by titration method	(Nmg found by photometric method) × 4	Ratio* (%)
5	in solution in residue total	HCl(1+1) 80 **	0.09 ₄	0.06 ₄	68
			0.26 ₃	0.26 ₀	99
			0.35 ₇	0.32 ₄	91
5	in solution in residue total	HCl(1+1) 80 **	0.08 ₈	0.05 ₀	57
			0.23 ₆	0.24 ₂	103
			0.32 ₄	0.29 ₂	90
10	in solution in residue total	HCl(1+1) 100 **	0.20 ₂	0.12 ₀	59
			0.39 ₈	0.40 ₈	102
			0.60 ₀	0.52 ₈	88
10	in solution in residue total	H ₂ SO ₄ (1+5) 100 **	0.21 ₆	0.13 ₈	69
			0.39 ₈	0.39 ₂	99
			0.61 ₄	0.53 ₀	87
5	in solution in residue total	HCl(1+1) 200 **	0.08 ₈	0.05 ₄	61
			0.20 ₉	0.21 ₀	100
			0.29 ₇	0.26 ₄	89
5	in solution in residue total	H ₂ SO ₄ (1+5) 200 **	0.11 ₅	0.08 ₂	71
			0.23 ₆	0.23 ₈	100
			0.35 ₁	0.31 ₈	91

* Ratio % = {(Nmg by photometric method) × 4 / Nmg by titration method} × 100

** conc H₂SO₄(20ml) + K₂SO₄(10g)

つた。特に濾液中の窒素を比色法で定量する場合には、ネスラー試薬を加えると僅かではあるが白濁を生じ、この濁りのために若干吸光度が増大している傾向も認められた。従つて実際のアンモニアの存在量は定量値よりも更に若干下廻る筈である。

以上の結果から、低炭素鋼の場合には問題はないが銑鉄の場合には、試料を酸で分解中アミンまたはアミン類似のものが生じ、比色法では低値を与えるという疑問は濃厚となつた。しかし残渣の場合にはその影響はなく、また銑鉄中の窒素は濾液中よりも残渣中にむしろ多いことを考慮すれば全体としての影響は一割程度である。

なお本実験は比色法と滴定法の比較だけを目的としたので、試料採取量に対する分解酸の使用量、分解時間並びに試薬中の不純物の影響等は一切考慮されていない。従つて試料採取量の多い場合は若干低値を与えているものもあることを附記しておく。

III. 考 察

a. 以上の結果からすれば、銑鉄中の窒素を比色法で定量すると滴定法より低値を与える筈である。しかし実際には少試料 (0.5g) を用いる比色法では比較的大試料を用いる滴定法よりかなり高値を与える。これは分解酸

中に窒素の不純物特にアンモニウム塩以外のものが含まれており、滴定法よりも試料採取量が少く酸の使用量が相対的に多い比色法ではその影響が大きいからである。そしてこの空実験値を正確に補正することは非常に困難であり、著者等は便法として比色法の空実験値補正に標準銑を用いている。そしてこの標準銑の窒素は滴定法によつて定めてあるので結局比色法の空実験値としては滴定法の値との差を用いたことになる。上述の通り何れの銑の場合も、滴定法と比色法の差は全体の一割程度で比較的一定であることを考えれば、このような便法を講じた場合両者の値はほぼ一致する。従つて当社のように同種の銑を多量に使用している所では比色法を利用できないことはないが、その使用に際しては十分な考慮が払われなければならないことは当然である。

b. いう迄もなく酸溶解法は試料を酸で分解中、その中の窒素がアンモニウム塩(または同様な性質を示すもの)に変ることが根本条件である。従つてその値が絶対値を示すかどうかはなお疑問がある。しかし種々の合金鋼の場合には酸溶解法の値を絶対値とほぼ見なし得る根拠があるが、銑鉄については未だ信頼のおける根拠がない。また以上の実験はアミンの存在を直接確かめたわけではないので、果して滴定法と比色法の定量値の差が

ミンであるともいい切れない。しかし他に適当な方法がない現在、酸溶解滴定法は不偏的であり絶対的なことが分る迄の便法としては十分有効な方法と考えられる。

c. H. Kempf u. K. Abresch の述べているように、鋼試料でも分解に塩酸を用いると稀硫酸を用いる場合よりも僅かではあるが常に低い値の得られることは著者等も屢々経験することである。しかしその原因の大部分は硫酸中には屢々微量のアンモニウム塩以外の窒素化合物が入っているから、その空実験値の補正が完全でなかつたことにあるのではないかと思う。以上の点を注意すれば塩酸と硫酸の使用の差は殆んど認められない。

IV. 結 論

各種アミンについてその性質を調べた結果、鋼および鉄試料を酸で分解中もしアミンを生ずれば滴定法では影響がなく比色法では低値を与えることが分つた。実際試料について滴定法と比色法の定量値を比較した結果、低炭素鋼の場合は両法よく一致するが、鉄鉄では比色法が約一割低値を与える。即ち残渣中の窒素は両法よく一致するが、稀酸溶解部の窒素は比色法では滴定法よりかなり低い。

従つて低炭素鋼の場合には問題はないが、鉄鉄の場合その窒素をネスラー試薬を用いる比色法で定量するのは問題がある。

(84) 硫酸法に於ける炭素鋼線材の黒色残渣について (IV)

(1000°C, 1350°C の水素焼鈍を施した試料について)

On the Brack Residue in Treating Carbon Steel by Warm H₂SO₄-method (IV)

(In the cases of samples annealed in hydrogen gas at 1000°C and 1350°C)

Akiyue Kinuchi.

日本針布株式会社

木 内 昭 季

I. 緒 言

著者は先に硫酸法における炭素鋼線材の黒色残渣について第1¹⁾, 第2²⁾, 第3報を報告し、更に非金属介在物電解法³⁾, における電解残渣についても研究し報告してきたが、然しこの研究の結果線材を如何に熱処理すれば線材中の残渣量が減少し、性質が多少なり共スエー

ン線材に近づく得るか検討する必要が生じてきた。近來金属材料の熱処理方面に水素が盛んに利用される様になつてきたので、これを応用してみた。長時間水素焼鈍処理を行う事により、(1) 鋼中の炭素は甚だ脱炭を受ける事が多くの研究⁴⁾によつて知られているが、本実験においては同時に黒色残渣量も脱炭に伴つて減少するような傾向が見られた。(2) 鋼中の Si, Mn, P, S, Ni, Cu, N, Fe, C, 元素についても水素焼鈍処理によつて如何に変化するか検討した。本報はこれらの実験結果の報告である。

II. 黒色残渣量の測定及び結果

1. 試料

試料は第1, 第2, 並びに非金属介在物電解法と同じ、即ち C 0.5~0.6%, Mn 0.66~0.83%, Si 0.17~0.39%, P 0.011~0.042%, S 0.004~0.027%, Ni 0.00~0.11%, Cr 0.01~0.08%, 形状は 5.5m/m Rod の鋼片を用いた。この Rod 鋼片の表面を研磨し、錆を除去した後、水素炉中に入れ、炉内温度分布 1000°C に保つ焼鈍と、1350°C に保つ焼鈍とを行つた。炉中における保持時間は 5~12時間してから炉冷した鋼片を本実験試料とした。試料は旋盤にて細粉としたものである。

2. 実験方法

A. 実験装置

鋼片の水素焼鈍装置は一般に使用されている型式である。即ち水素発生装置、ニクロム炉 (中に白金アスベスト), 冷却器, 濃硫酸によるガス洗滌塔, KOH 塔, 筒並びに水素炉 (エレマ炉) と順次連結したものである。水素焼鈍処理の終つた試料の酸溶解, 残渣分離の総て第2報の装置を用いた。

B. 測定方法

測定方法は前報に準じて行つた。即ち細粉試料 10g を 500cc 円錐ガラスコに秤取し、硫酸 (1+5) を 100cc 加え導管附ゴム栓にて完全に空気を遮断し、90°C 温浴中にて分解した。分解が終つたならば分解の際発生した水素を試料溶解フラスコ内にフラスコを冷却しながら逆流せしめ酸化を防いだ。液温が 50°C に降下したならばできるだけ急速に重量既知の No 5 A 濾紙を用いて濾過した。次に残渣洗滌, 真空加熱乾燥, 秤量並びに残渣量算出は第2報に準じて行つた。

3. 実験結果および考察

A. 温度 1000°C における脱炭量の%と残渣量の%との関係について上述の方法によつて得られた結果をまとめて見ると 1000°C の熱処理の場合は Table 1. の如