

研 究 速 報

669.15-194.2:543.25 電解抽出法における新しい電解液について*

若 松 茂 雄**

New Electrolyte for Electrolytic Isolation Method

Shigeo WAKAMATSU

Synopsis:

An electrolytic solution containing 1% NaCl-3 to 5% EDTA solution is used as a new electrolyte in the electrolytic isolation for the metallographic analysis of steel.

The steel sample, which is covered with filter paper, is connected as an anode, and is dissolved in 100 ml of NaCl-EDTA electrolyte at current density of 50mA/cm² for 2 to 4 hr. A residue of carbide, nitride, oxide and other impurities can be collected in the filter paper, and is separated and analyzed by a chemical procedure as directed in previous papers¹⁾²⁾. To the electrolyte, HNO₃, HClO₄ and H₂SO₄ are added, subsequently, it is evaporated to dense white fumes, and then the elements as solid solution are determined by a photometric method. Quantitative recovery of sulfides in carbon steel is obtained by use of NaCl-EDTA electrolyte.

(Received Sept. 18, 1968)

1. 結 言

著者は主として高張力鋼，ボロン処理鋼など低合金鋼を対象として，これらの鋼中の析出物，介在物を地鉄から抽出分離し，組織別に分別定量する，いわゆる組織分析の研究を行ない，すでに Nb¹⁾および Ti²⁾については酸分解法を利用して，1 試料から，地鉄に固溶しているもの，炭化物，窒化物，酸化物などを形成しているものを系統的に分離定量する方法を報告した．今回 Nb, Ti などより不安定な化合物を形成する成分の組織分析を行なうにあたり，酸分解法は不適当なので電解法を利用することとしたが，従来の電解法では電解液を多量に必要とするため，電解液中に溶けた固溶成分の回収，定量が困難で，1 試料から系統的に分別定量する本研究には適用できない．

本研究のための電解液としては，析出物，介在物が定量的に抽出分離されなければならないことはいうまでもないが，そのほか電解後の電解液中から簡易な操作で目的成分が定量しうるよう，つぎの条件を備えていることが必要である．

- a) 1 電解に使用する電解液量は可及的少量であること (100 ml 以内が適当)．
- b) 共存塩類の種類と量が少なく，のちの操作の妨害とならないか，簡単に駆除できること．
- c) 電解中 Fe は金属鉄となつて陰極に析出し，電解終了時電解液中から大部分除去されていること．

これらの条件を備えた電解液について種々検討した結果，NaCl 1% および EDTA (エチレンジアミン 4 酢酸 2 ナトリウム) 3~5% を含んだ pH 6~7 の水溶液がほぼこれらの条件を満足させることを見いだした．

この新しい電解液はもちろん従来の鉄鋼研究のための

電解法にも利用でき，かつ従来の電解液よりもすぐれた点が多いと考えられるので速報として報告することとした．

2. 実 験 方 法

2.1 試 料

試料としては 5 mm × 5 mm × 70 mm 程度の角棒を使用し，これを 11 cm の沓紙 (5 種 C) を径約 10 mm の円筒形に巻いて，一端から約 50 mm の部分から折りまげ，プラスチックのリングをはめたものの中に挿入し，電解槽の底に届くまで電解液中に入れ直立させる．

2.2 陰 極

陰極には銅板を半円形にまげたものを使用する．

2.3 電解液

NaCl 1 g および EDTA 3~5 g を水 100 ml に溶解し，NH₄OH を加え pH を 6~7 の範囲に調節する．EDTA は試料が炭素鋼の場合は 3 g，合金鋼では 5 g を標準とする．

2.4 電解方法

150 ml の長型ポリエチレンビーカーに電解液 100~200 ml を加え，陽極として沓紙を巻いた重量既知の試料鋼片，陰極として銅板を，それぞれ挿入し，液中に Ar または N ガスを通じながら約 50 mA/cm² の電流密度で 2~4 hr 電解を行なう．この間，ときどき BTB (ブロムチモールブルー) 試験紙を用い pH を調べ，溶液がアルカリ性を呈したならば HCl (1+1) または H₂SO₄ (1+1) を滴加して pH を調節する．

3. 実 験 結 果

* 昭和43年9月18日受付

** トビー工業(株)技術部

3.1 電解状況

この電解液 100~100 ml を用いた場合、EDTA の使用量に関係なく電解中水酸化鉄の生成は認められなかった。溶解した Fe は大部分陰極に金属鉄となつて析出し電解液中に残存する鉄量は常に 100mg 以下であつた。したがつて、リムド鋼のような単純な炭素鋼の場合は EDTA は 1g でも十分であつた。Mn, Cr などと比較的多量に含む合金鋼では、これらの沈殿を生成するおそれがあるので、EDTA はやや過剰に 5g を使用した。

電解終了時電解液は透明な淡黄色を呈している。また試料鋼片の表面はおおむね平滑で、孔食のような現象は認められなかった。

3.2 電解量

本法の条件で電解を行なつた場合、試料鋼片は 2hr で約 1g, 4hr で約 2g が溶解する。最近は微量分析法が進歩しているので、組織分析を行なう場合でも、大部分の場合試料は 1g 分解すれば十分である。よつて特殊な場合をも考慮して電解時間は 2~4hr とした。

3.3 電解後の処理

電解液については EDTA の共存が妨害とならないときは、電解後そのまま目的の固溶成分の分析に供する。EDTA を除去する必要があるときは、 HNO_3 , H_2SO_4 , あるいは HClO_4 を加えて加熱、白煙処理を行なつて EDTA を分解したのち分析に供する。

残渣については、既報¹⁾に準じて沓紙ごと適当な試薬で処理し、炭化物、窒化物、酸化物などとしての目的成分を順次分別定量する。

3.4 残渣の収量

本法では電解条件は他の方法と同じであつても、使用電解液量が 100 ml でいちじるしく少ないこと、電解時間が短い、などの理由により抽出残渣の分解その他による損失の他の方法より少ないことが期待されるが、試料鋼片を沓紙で巻くことにより、一層その損失の少なくなることがわかつた。すなわち沓紙を使用した場合としない場合の比較では、常に前者が残渣の抽出量が後者に比して若干多い傾向が認められた。これは沓紙を使用せず抽出されたごく微粒の炭化物その他が電解中電解液中を浮遊している状態では分解、吸着などによる一部の損失がさげえられないのに対し、沓紙を使用した場合は、これらの微粒はただちに沓紙によつて捕捉され、集積して沓紙上に沈着しているので、比較的損失の機会が少ないのによるものと思われる。

3.5 析出物、介在物の回収率

本法によつてセメントイト、MnO その他比較的不安定な析出物、介在物がどの程度回収できるかは、最も重

Table 1. Sulfide recovery by recommended electrolytic isolation method.

S in sample (%)		S in reasidue (%)
Combustion method	Evolution method	Evolution method
0.040	0.040	0.038
0.039	0.040	0.040
0.041	0.039	0.038

要な点であるが、ここでは代表例として最も不安定なものの一つであり、かつ最も精密な回収率の測定が容易にできる炭素鋼中の硫化物について実験を行なつた。

C 0.13%, Si 0.10%, Mn 0.35%, P 0.017%, Cu 0.18% の SS 材を使用し、試料中の S を JIS³⁾の燃焼法および ASTM⁴⁾の発生法に準じて定量したのち、本法によつて電解し（電解時間 4 hr, 電解量 2.0~2.5 g）抽出した残渣中の S を上記と同じ発生法によつて定量した。

この結果は Table 1 に示すごとく両者は分析誤差範囲内で一致し、ほとんど完全に回収しうるのが認められた。これによつて他の不安定な介在物、析出物もこれと同程度の回収率を示すだろうことが類推される。

4. 結 言

NaCl および EDTA を含む新しい電解液を用いる電解法による鋼中の析出物、介在物の抽出分離法を検討し、これにより FeS, MnS のような不安定な硫化物をも定量的に抽出しうのを認めた。

本法の特長は、少量の電解液を用い、かつ電解中大部分の Fe を除去できるから、電解液中から目的の固溶成分（ただし陰極に金属状になつて析出しないもの）の定量が可能であつて、1 試料から系統的に鋼中の成分の組織分析ができることである。

この電解液を従来の電解液を多量に使用する電解法に応用する場合は、EDTA の濃度は 0.5% 程度で十分である。なお、本法ではオーステナイトステンレス鋼のような高合金鋼でも炭素鋼と同じ電解液（ただし 200~250 ml/使用）と電解条件で電解可能である。

文 献

- 1) 若松：鉄と鋼，54 (1968) 10, S 648
- 2) 若松：鉄と鋼，54 (1968) 10, S 648
- 3) JIS, G 1215 (1963)
- 4) ASTM standards, Part 32 (1964), p. 27