

新電解抽出法による鋼中の析出物、介在物の抽出分離*

A New Anodic Dissolution Technique for the Isolation
of Precipitates and Inclusions from Steel

若 松 茂 雄**

Shigeo WAKAMATSU

Synopsis:

A new simple and reliable anodic dissolution technique using NaCl-EDTA (ethylenediaminetetraacetic acid) solution as an electrolyte has been developed for isolation of precipitates and inclusions from various steels.

The steel sample covered with close-texture filter paper as a diaphragm and connected as an anode, is dissolved into 100 to 250 ml of 1% NaCl-5% EDTA electrolyte (pH 6—7) at a current density of 50 mA/cm² for 2 to 4 hr. A residue of carbide, nitride, oxide and other constituent can be collected in the filter paper, and is separated and analyzed by a chemical procedure as directed in previous papers 1) 2). To the electrolyte, HNO₃, HClO₄ and H₂SO₄ are added and subsequently, it is evaporated to dense white fumes, and then the element as solid solution is determined by a chemical procedure similar to the above. NaCl-EDTA solution as an electrolyte gives good results than various electrolytes reported previously. Quantitative recovery of precipitates and inclusions from steel is obtained by using the NaCl-EDTA electrolyte. The method is applicable to the electrolytic isolation of precipitates and inclusions from low carbon steel, high carbon steel, low alloy steel and high alloy steel such as stainless steel with the same electrolytic condition.

(Received July 1, 1969)

1. 緒 言

鋼にある種の合金元素、たとえば Al, B, Nb, Ti, V などを少量添加すると、熱間加工、熱処理などの熱履歴のいかんにより、強度その他鋼の性質が大きく左右されることが知られている。これは、これら添加成分の主として炭化物、窒化物の析出状態、析出量などに依存するところから、これら構成相の種類と量を熱履歴との関連において、定量的に把握することが鉄鋼研究、あるいは工程管理上要求されている。

このため最近鋼中のこれら成分の組織分析に関する報告が多く見られるようになった。著者も現在鋼中に固溶体、炭化物、窒化物、酸化物などの形態で存在する目的成分を1試料から順次系統的に抽出分離し形態別に定量する。独自の組織分析の研究を行なっており、すでに鋼中で比較的安定な析出物、介在物を形成する Nb¹⁾ および Ti²⁾ については、酸分解抽出法を用いた方法を確立し報告した。

一般に組織分析では、まず第1段階として母相からすべての構成相を抽出分離したのち、第2段階として分離した構成相から、さらに炭化物、窒化物など個々の構成相を各形態ごとに分離し、ついで第3段階として各形態

ごとに目的成分の回収定量を行なうことになる。しかし、現状ではこれら各段階とも、それぞれ困難な問題を包蔵していて、解決にはまだ研究を要する点が多々ある。特に第1段階において母相から各構成相の分離が定量的に行なわれないと、第2、第3段階がいかに完璧に行なわれても無意味になるから、この第1段階の定量的分離が最も重要な必須条件となる。この条件を満足させることが現在の状況では、ほとんど不可能に近いとされている。これが組織分析における最大の難点となつている。もつとも、前記の Nb, Ti のように安定な化合物を形成する元素の場合は比較的容易に定量的分離が行ないうる。しかし、B, V, Mo. その他不安定な化合物を形成する元素の場合は従来知られている分離方法で完全といえるものはない。

この第1段階の鋼中の析出物、介在物などの構成相を抽出分離する方法としては周知のように、温 H₂SO₄、温 HNO₃、冷 HCl などを用いる酸分解抽出法、I-アルコール、Br-メタノール、Cl ガスなどを用いるハロゲン化抽出法、電解抽出法などがある。これらのうちでは電解

* 昭和44年3月本会講演大会討論会にて発表
昭和44年7月1日受付

** トピー工業(株)工博

抽出法, 特に定電位電解法が最も定量的分離に適しているとされている。けれど, それでもなおセメントイット, Mn あるいは Fe の窒化物など, ごく不安定な炭化物, 窒化物の回収は完全でないといわれている³⁾。定電位電解法によれば, 理論的にはほとんどすべての構成相の定量的抽出分離が可能なのはであるが, 実際には上記のように必ずしもそうならないのは, 本法では単に電解電流, 電位のみによつて抽出率が左右されるのではなく, 電解液の種類, 液温, 雰囲気などの, その他の電解条件, あるいは電解後の抽出残渣の回収操作によつても影響されるからである。これらの諸条件のうち電解液については, その影響が比較的大きいことが知られているにもかかわらず, 従来中性電解液としてはクエン酸塩系溶液が, 酸性電解液としては HCl 系溶液がもっぱら使用されていて, それ以外のものはあまり用いられていない。そこで今回前述の著者の独自の組織分析に適する, セメントイットその他ごく不安定な析出物, 介在物をも定量的抽出分離の可能な新しい電解抽出法を確立する目的で, 主として電解液を中心として検討を行なつた。

この結果, NaCl と EDTA (エチレンジアミン 4 酢酸) を含む中性付近の溶液を電解液として使用する新しい電解抽出法を確立することができた。この方法によつて所期の目的を達したばかりでなく, 従来の中性塩電解液を用いる方法では電解困難であつたオーステナイト系ステンレス鋼のような高合金鋼でも不動態化せず, 炭素鋼などとほぼ同じ電解条件で容易に電解でき, しかも, 構成相の抽出率において従来の HCl 系電解液を用いたときよりも, はるかにすぐれているのを見いだした。したがつて本法は広範囲の鋼種に適用でき, さらに, 組織分析以外一般の鉄鋼研究にも利用できると考えられ, 今後の発展が期待される。よつて, この経過を報告して参考にする。

2. 電解液としての NaCl-EDTA 溶液について

著者の企図している組織分析では前述のように 1 試料から, 各構成相を系統的に抽出分離する方針をとつてい。したがつて, 電解抽出法を用いた場合でも電解終了

後の電解液中から, 地鉄とともに溶解した固溶体としての目的元素を回収し, 定量する必要がある。このため本電解抽出法では従来の方法と異なり, 各構成相を定量的に抽出分離することのほか, 電解液として, つぎの条件を備えていることが要求される。

(1) のちの目的元素の定量操作の支障とならない程度の少量の電解液で, 必要量の試料が分解可能なこと。

(2) 電解液中に目的元素の定量に妨害となる塩類その他の試薬を含まないか, あるいは容易に除去しうる手段のあること。

これらの条件を満足させる電解液について, 各種の試薬を用いて検討を行なつた結果, NaCl と EDTA を含む中性付近の溶液が最も適当であることを見いだした。

EDTA は従来電解抽出法における電解液用試薬として使用されたことはない。しかし, 周知のようにキレート試薬としては従来のクエン酸塩などより, はるかにすぐれており, 中性付近における Fe その他の隠蔽能力が大で, 少量の使用で多量の試料の分解が可能であると思われる。事実, 実際に使用した場合, 電解中 Fe その他の一部が金属状となつて陰極に析出し除去されることも加わつて, 理論量以上の大きな隠蔽能力を見かけ上示すのが認められた。さらに, 試料を不動態化する傾向がほとんどなく, あらゆる種類の鋼試料を, それぞれの目的に最も適した電解条件で電解可能であることもわかつた。たとえば, オーステナイト系ステンレス鋼のような高合金鋼でも, 中性付近の溶液で容易に電解しうるのを認めた。EDTA がのちの操作の障害となる場合は, 比較的容易に分解駆除できることも確かめられた。ただ, EDTA のみの溶液では電導性が悪い, 電導性を改善する意味で NaCl を加えることとした。

NaCl は古くから FeSO_4 ⁴⁾ あるいはクエン酸塩⁵⁾⁶⁾ と共存において, 電解液に電導性を付与するために使用された例がある。本法の場合, のちの操作の障害となることの少ない点からこれを使用することとした。

3. 実験方法

3.1 供試料

Table 1 に示す 4 種の鋼を 5 mm × 5 mm × 70 mm の

Table 1. Chemical composition of samples (%).

Steels	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	V
Low carbon steel	0.17	0.19	0.30	0.012	0.040	0.12	0.05	0.03	0.034
High carbon steel	0.92	0.20	0.74	0.025	0.036	0.19			
Low alloy steel	0.16	0.23	1.05	0.019	0.013	0.30		0.44	
High alloy steel	0.059	0.89	1.50	0.021	0.015	0.05	9.17	19.26	

棒状に切断加工し電解用の試料とした。これら4種の鋼はいずれも焼ならししたもので、特に高炭素鋼は光学顕微鏡で層状組織となつてゐることを確認した。試料は表面に付着している油脂、酸化皮膜などを除去、洗浄、不活性ガス中で乾燥後、秤量し使用した。

電解にあつては11cmの沓紙(5種C)を径約10mmの円筒状に巻き、一端から30~40mmの部分で折りまげ、この部分にプラスチックのリングまたはゴム輪をはめ固定する。この沓紙円筒を隔壁として使用する。すなわち、この中に試料を挿入し、電解槽中に入れ底部から直立させた状態で保持する。

3.2 陰極

50mm×50mmの銅板を半円形にまげ、縁の一箇所に銅線をろう付けしたものを用いた。

3.3 電解液

1%のNaClおよび5%のEDTA*を含む水溶液を調製し、これにNH₄OHを加えpHを6~7に調節する。

3.4 電解槽

容量200~300mlの長型ガラスまたはポリエチレンビーカーを用いる。ビーカーは水槽中におき水または流水で冷却できるようにする。

3.5 電解方法

電解槽に100~250ml**の電解液を入れる。この場合沓紙円筒の上端約5mm程度が液面より出ていることが必要である。試料を陽極、銅板を陰極として、電解液中にNまたはArガスを通じながら、50mA/cm²以内の電流密度で2~4hr***電解を行なう。この間20~30minごとにBTB(ブロムチモールブルー)試験紙を用いpHをしらべ、もし試験紙が濃青色を呈したならばHCl(1+1)またはH₂SO₄(1+1)を滴加して、電解液のpHをつねに6~7の範囲に保つようにする。また、電解槽を冷却し電解中電解液の温度が25°C以上にならないようにする。

3.6 セメントタイトおよび硫化物の抽出率測定方法

本電解抽出法が組織分析に適用可能となるためには、鋼中の目的元素よりなる構成相のすべてが定量的に抽出分離されることが必要である。しかし、すべての構成相の個々について一つ一つ検討することは實際上困難である。ただ、炭化物については今井ら⁹⁾の報告から、セメントタイトが定量的に抽出される条件では他の炭化物もすべて定量的に抽出されるとしてさしつかえないと思われ

る。硫化物については金子ら⁷⁾の報告から、FeSあるいはMnSが定量的に抽出される条件では、Al₂S₃を除き他の主要な硫化物はほとんどすべて定量的に抽出されると考えられる。窒化物はMn₃Nを除き他はほとんどすべて炭化物に比して安定で³⁾、これらもセメントタイト、FeS、MnSなどが定量的に抽出される条件で定量的に抽出されると思われる。酸化物についても同様である。よつて、本研究ではすべての構成相の抽出率をセメントタイトおよびFeあるいはMnの硫化物の抽出率をもつて代表させることとした。少なくとも当面組織分析の対象となる諸元素、たとえばB、Vなどでは、これで十分であると思われる。

3.6.1 セメントタイトの抽出率測定方法

佐藤ら⁹⁾は高炭素鋼を電解し、抽出分離して得た残渣の総量を、すべてセメントタイトとみなしている。これでは正確な値が得られないと思われる。本研究では試料中のCはすべてセメントタイトとなつてゐるものとみなし、つぎの操作によつて抽出残渣中のFeを定量し、それよりセメントタイトとしてのC抽出率を算出した。

すなわち、前記3.5によつて電解を行なつたのち、試料の残片および沓紙を、その状態のまま引きあげ別のビーカーに入れる。沓紙を拵げ沓紙に付着している残渣の大部分を洗浄液(NH₄OHでpHを6~7としたM/100 EDTA溶液)の入つた洗瓶で吹き落とす。この沓紙の切片を用い試料残片に付着している残渣を十分に拭い落とし、最後に洗浄液で洗浄する。この試料残片は水洗、乾燥後秤量する。ビーカー中で沓紙を十分破碎したのち、沓紙(5種B)を用いて沓過し、洗浄液で4~5回、つぎに水で5~6回洗浄し、Feその他の金属イオンおよびEDTAを完全に除去する。残渣は沓紙ごととのビーカーに入れ、HCl(1+1)30mlおよびHNO₃2mlを加えて加熱しセメントタイトを分解する。冷却し、高炭素鋼の場合は適宜分液したのち、水100mlおよびNH₄OH(1+1)を加え酸度を減殺する。つぎに酢酸アンモニウム溶液(50%)を加えpHを2.0に調節する。サリチル酸を指示薬としてM/50 EDTA標準液でFeを滴定し、つぎの式によつてセメントタイトとしてのC抽出率を算出する。

Fe₃CとしてのC抽出率(%)

$$= \frac{(V \times f - B) \times F \times 100}{W \times C} \times 100 \dots \dots (1)$$

V: EDTA 標準液使用量 (ml)

f: EDTA 標準液 1 ml あたりの Fe 相当量 (g)

B: 抽出残渣中の FeO としての Fe 量 (g)

F: C/3Fe=0.07169

* EDTA は 2 ナトリウム (2 水塩) を使用する。

** 炭素鋼、低合金鋼では 100~150 ml, 高合金鋼では 200~250 ml を使用する。

*** 電流密度 50 mA/cm² の場合, 2 時間で約 1 g, 4 時間で約 2 g の試料を分解する。

W : 電解による試料分解量 (g)

C : 試料中のC含有率 (%)

なお、(1) 式中の B は同一試料を I-メタノール抽出、O フェナンスロリン吸光光度法⁹⁾ で処理し、酸化物系存在物 (FeO) としての Fe 含有率を測定したのち、つぎの式によつて算出した。

$$B = \frac{V' \times W}{100} \dots \dots \dots (2)$$

V' : 試料中の FeO としての Fe 含有率 (%)

W : 電解による試料分解量 (g)

この方法では金属鉄の微粒が混入し正誤差を生ずることが懸念される。そこで Table 1 の 4 試料の抽出残渣について X 線回折を行なつたところ、いずれの場合も金属鉄の存在は認められなかつた。また、抽出残渣の炉過にさいし、洗浄液で 4~5 回洗浄することによつて、残渣および炉紙に吸着されている Fe その他の金属イオンは完全に除去され、つぎに水で 5~6 回洗浄することにより残存する EDTA も除去されるのを認めた。したがつて、この方法によりセメントイトとしての Fe のみが定量され得ると言えると思う。

3.6.2 硫化物抽出率測定方法

金子ら⁷⁾と同様、本研究でも鋼中の S はすべて硫化物として存在するものとみなし、つぎの操作によつて電解抽出残渣中の S を定量し、それより硫化物としての S の抽出率を算出した。

すなわち、電解抽出残渣を前項 3.6.1 と同様に処理し、炉過、洗浄後、残渣を炉紙ごと S 定量用分解フラスコ¹⁰⁾ に入れ、以下 ASTM¹⁰⁾ に準じた発生法によつて残渣中の S を定量し、つぎの式によつて硫化物としての S 抽出率を算出する。

$$\text{硫化物としての S 抽出率} = \frac{S'}{S} \times 100 \dots \dots \dots (3)$$

S' : 試料分解量に対する抽出残渣中の S 含有率 (%)

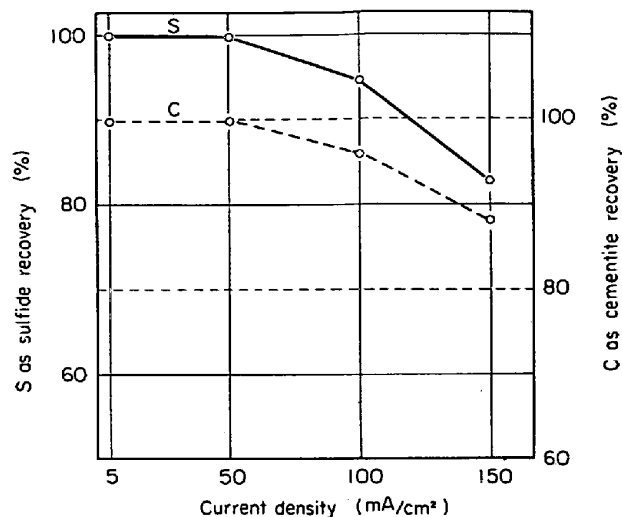
S : 試料中の S 含有率 (%)

4. 実験結果および考察

4.1 電流密度の影響

不安定なセメントイト、硫化物などを電解抽出法で抽出分離する場合、従来の方法では普通 5~10 mA/cm² 程度のごく微弱な電流密度で電解を行なうのが適当だとされている^{7,8)}。本法では従来の方法とは全く条件が異なるので、改めて抽出率に対する電流密度の影響について実験を行なつた。

Table 1 の低炭素鋼試料を前記 3.5 にしたがつて電解したのち、抽出した残渣中の Fe を前記 3.6.1、および



Sample: Low carbon steel
Volume of electrolyte: 150 ml
Sample dissolution: 1 g

Fig. 1. Effect of current density.

S を前記 3.6.2 の操作で、それぞれ処理し定量し、各抽出率を算出した。ただし、電解条件は Fig. 1 に示すとおりで、電解時間は各電流密度において、試料分解量が約 1 g に達するまでとした。

この結果は同じく Fig. 1 に示したごとくで、電流密度 50 mA/cm² 以上になるとセメントイト、硫化物とも抽出率が低下し、本法でも電流密度の影響はかなり大きいことが認められた。しかし、電流密度が 5~50 mA/cm² の範囲ならば平均約 99.8% のセメントイトおよび硫化物が回収され、いずれも定量的に抽出分離しうることがわかつた。この抽出率は従来の電解抽出法のそれよりもはるかにすぐれており、電流密度依存性も少ないといえると思う。なお、この場合の硫化物は主として MnS と思われるが、最近の報告¹¹⁾ によれば FeS もかなりの比率で共存することが推測される。

4.2 セメントイトの組織の影響

高炭素層状組織鋼の場合は球状組織鋼に比して、セメントイトの抽出率が低下するといわれている⁸⁾。よつて Table 1 の高炭素鋼について、前項と同じ電解条件 (ただし電流密度は 50 mA/cm² に一定とする) で電解し、抽出残渣からセメントイトとしての C の抽出率の測定を行なつた。この結果は Table 2 に示すごとく、高炭素層状組織鋼でも本法によれば低炭素鋼と同じ電解条件で、セメントイトが定量的に抽出分離されることがわかつた。

従来の電解抽出法で高炭素層状組織鋼と低炭素鋼を同一電解条件で電解を行なつた場合、前者が後者より常にセメントイトの抽出率において低値を示す傾向のあるのは、前者は後者より電流通過のための有効地鉄面積が少

Table 2. Recovery of cementite from high carbon steel.

Sample dissolved (g)	Aliquot of sample solution	M/50 EDTA* used (ml)	Fe found (A) (g)	(A)-(B)** (g)	Recovered (g)
1.1030	1/5	24.30	0.1421 ₅	0.1410 ₅	99.65
		24.35	0.1424 ₅	0.1413 ₄	99.85
		24.35	0.1424 ₅	0.1413 ₄	99.85

* M/50 EDTA/ml: 0.001170g Fe ** B: Fe as FeO

ないため、計算上の電流密度より実際の試料面における電流密度が大となり、セメンタイトの陽極的溶解がおりやすくなるのによると説明されている⁸⁾。しかし、セメンタイトの抽出率の電流密度依存性は、従来から電解液の種類により差があることが知られており、最近の報告¹²⁾でも、同じクエン酸塩系電解液を使用しても、クエン酸の濃度、pH などの差により、セメンタイトの抽出率が左右されるといわれている。また、今回の Table 2 の結果からみても、セメンタイトの組織による抽出率の変動を、電流密度の面からだけでは説明が不十分のように思われる。一定範囲の電流密度のもとでは、セメンタイトは電流密度による電気化学的分解よりも、電解液の反応性による化学的分解による溶解のほうが、より大きな比率を占めるように推察される。

いずれにしても、NaCl-EDTA 電解液は従来知られている他の電解液に比して、セメンタイトおよび硫化物の抽出率における電流密度依存性が少なく、比較的高い電流密度で特にセメンタイトの場合は、組織に関係なく定量的に抽出分離ができ、この点でもすぐれているといえると思う。

4.3 液温および不活性ガス流通の影響

電解中の電解液の温度の影響についてしらべた結果、Fig. 2 に示すごとく 30°C 以上になると抽出率が若干低下する傾向のあるのが認められた。液温が上昇すると電解液の反応性が大になるためと思われる。よつて、電

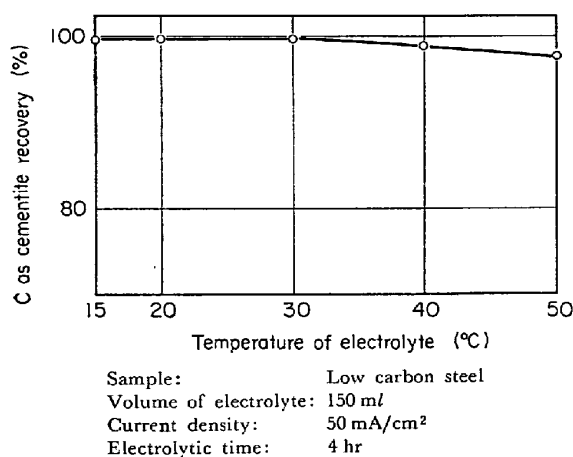


Fig. 2. Effect of temperature of electrolyte.

解中電解槽を冷却し、安全のため 25°C 以内に保つようにした。

電解中電解液が直接空気に触れていると、セメンタイトその他不安定な抽出物が空気酸化され分解するおそれがある。また、電解液の攪拌が不十分であると、陰極付近において局部的に pH が上昇し、Cr, Mn など EDTA との反応のおそい元素が沈殿し、操作を困難にすることがある。そこで、空気の遮断と電解液の攪拌をかねて不活性ガスを 100~200 ml/min の範囲で通じることとした。不活性ガスは N でも Ar でも差異は認められなかった。

4.4 電解液の pH について

電解抽出法では構成相の抽出率を左右する第 1 の因子として、電流密度があげられているが、前述のように電解液の組成、とくに pH もまた大きな影響をおよぼす。一般に pH が小になると不安定な構成相は分解しやすくなり、Fe²⁺-クエン酸塩系電解液の場合¹³⁾、pH 5 以下ではセメンタイト、MnO, FeS, MnS などが分解するといわれている。しかし、最近の報告によれば、クエン酸塩系電解液ではセメンタイト¹²⁾、MnS, FeS とともに pH 7 付近よりも、pH 3 付近のほうが抽出率が向上するとされている。

本法の NaCl-EDTA 電解液における最適の pH について実験を行なった。この実験条件および結果は Fig. 3

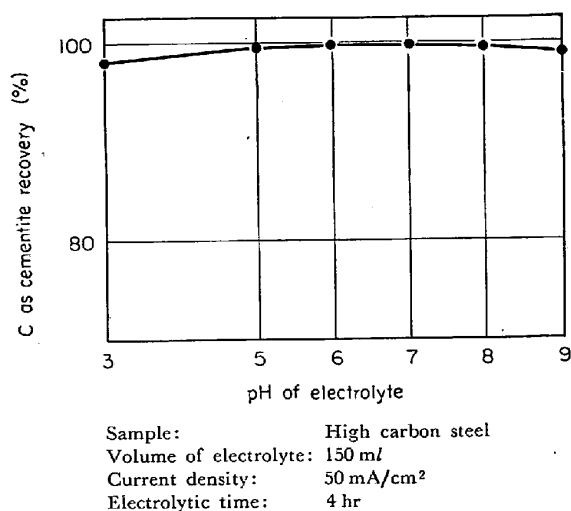


Fig. 3. Effect of pH of electrolyte.

に示すごとく、pH 5~8 の範囲ではほぼ一定の抽出率が得られ、定量的に分離しうるのが認められた。pH 3 および pH 9 では若干低値を得た。pH 9 で低値を得たのは、電解液のアルカリ性が強くなると、酸性の場合と同様反応性が大になるためではないかと思われる。

この結果から安全性をみて、本電解液の場合は、pH は 6~7 の範囲に保つようにした。

4.5 NaCl の濃度

NaCl の共存は、電解後の電解液中から目的の固溶成分を回収し定量するにさいし、実験した範囲の元素（後記 Table 5 参照）では、なんら影響が認められなかった。その他の元素でも同様であろうと思われる。しかし、多量に共存すると蒸発、乾固などの操作の過程で多量の塩を析出し、操作を困難にするおそれがある。可能な範囲で少ないほうがよい。NaCl の最適の濃度を求めるため、0.5~3%の範囲について実験を行なった。この結果 0.5%ではセメントタイトの抽出率がやや低下する傾向のあるのが認められた。1~3%の範囲では差がなかった。この結果から NaCl の濃度は 1% とすることとした。

4.6 EDTA の濃度および電解液の使用量

著者の企図する組織分析では、前述のように電解後の電解液から目的の固溶成分を回収し定量しなければならない。本法をこれに利用するためには、電解液量はなるべく少量であり、かつ、NaCl 同様 EDTA の共存も可及的少ないのが望ましい。後述のように著者の組織分析で必要とする試料分解量は 1~2g であるから、この範囲の試料を支障なく分解するのに必要な、電解液の最少限の EDTA 濃度と使用量について検討を行なった。

EDTA によつて Fe を隠蔽する場合、計算上 Fe 1g につき EDTA 約 7g を必要とする。したがって、試料 2g を電解し、これを隠蔽するには 5% EDTA 溶液ならば約 300 ml を要する。しかし、実際には電解中 Fe の一部が金属状となつて陰極銅板上に析出し、除去されるから、これより少なくとも沈殿を生成せず透明な状態で電解が可能である。Table 1 の低炭素鋼、高炭素鋼、低合金鋼および、これらと類似の鋼数種を用いて、1% NaCl-5% EDTA 電解液の適当な使用量について実験を行なった。この結果、低炭素鋼では 100~130 ml、高炭素鋼および低合金鋼では 120~150 ml を使用すれば、2g までは透明な状態で、順調に分解しうることがわかった。低炭素鋼とその他の鋼とで電解液の所要量に差異があるのは、主として Mn の含有量の多少によるものである。一般に Cr, Mn など EDTA との反応速度のおそ

い元素の量が多くなるにしたがつて、これらの沈殿が生成しやすくなり、電解液を多量に必要とするようになる。

EDTA の濃度を小とすれば、当然電解液の使用量を増加させねばならず、のちの操作を困難にするおそれがある。それ以外に濃度の小の場合は、陰極への金属鉄の析出状況が悪くなる傾向が認められた。たとえば、3% EDTA 溶液のときは、金属鉄が陰極板の下端部に樹枝状に突起して析出したり、表面が泥状を呈したりすることが多かつた。これに反して、5% 溶液のときは、陰極全面に金属光沢をもつた金属鉄が平滑かつ緻密に付着した。

また、Fig. 4 に示すように EDTA の濃度が大となるにしたがつて、セメントタイトの抽出率と単位時間あたりの試料分解量が若干向上する。この場合 EDTA の濃度は変化させたが、電解液の使用量を調節して、EDTA 総量は各濃度とも同一とした。

EDTA の濃度が大きくなると、試料の分解量が増加し、陰極への金属鉄の析出状況が良化するのとは、生成した

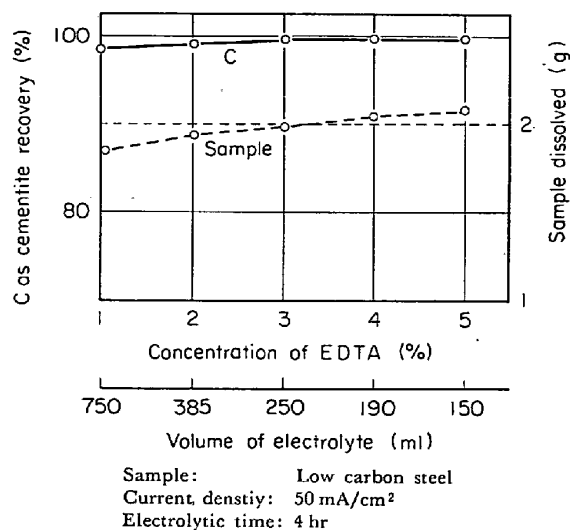


Fig. 4. Effect of concentration of EDTA.

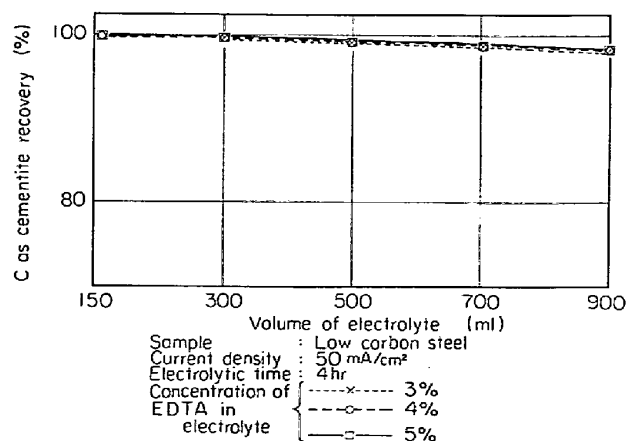


Fig. 5. Effect of volume of electrolyte.

Fe イオンの陽極面からの除去、拡散が容易になるためではないかと思われる。EDTA 濃度とセメントタイトの抽出率の関係については、さらに検討した結果を Fig. 5 に示す。Fig. 5 から、セメントタイトの抽出率に影響をあたえるのは、EDTA の濃度よりも液量であることがわかる。これは重要な点であると思う。

なお、Fig. 1 の実験において電流密度 5 mA/cm^2 の場合、試料 1 g を分解するのに約 20 hr を要している。しかし、セメントタイト、硫化物とも抽出率は低下を示していない。このことは電解液量が 150 ml 程度では、抽出物の電解液中における滞留時間は、あまり抽出率に影響ないことを物語るものである。

これらの結果から、電解効率および抽出率の向上を実現するためには、EDTA の濃度は大、液量を小とすればよいことがわかった。しかし、あまり極端にすることは EDTA の溶解度その他の点から不可能であり、あとの定量操作の上からも不便である。実験した範囲の最高濃度までは、そのような不便不利がなく、抽出も定量的に行なえる。よって、EDTA の濃度は 5% とし、使用量は Fig. 5 から 300 ml までとした。

4.7 所要試料分解量

従来鋼中の析出物、介在物の組成の同定、あるいは非金属介在物の定量などに電解抽出法を利用する場合、測定機器あるいは手法の感度の点から、試料は 10 g またはそれ以上の分解を必要とするのが普通である。しかし、最近の態別定量では、ほとんどすべての元素につき感度の高い吸光光度法その他機器的測定法が開発され、微量分析が可能となつているため、鋼中に微量 (0.03% 内外) 添加された Nb, V, Ti などを対象とした場合でも、試料所要量は 1 g 程度で十分である¹²⁾¹⁴⁾¹⁵⁾。B 処理鋼中の $0.0005 \sim 0.003\%$ 範囲のごく微量の B を、取り扱う場合でも、最近改良されたメチレン青-ジクロロエタン抽出吸光光度法¹⁶⁾によれば、 2 g の試料を分解すれば必要な精度は十分得られる。よって、本法では試料の分解量を $1 \sim 2 \text{ g}$ を目標とした。これに要する電解時

間は $2 \sim 4 \text{ hr}$ である。

4.8 高合金鋼への適用

高合金鋼中の析出物、介在物を電解抽出法で抽出分離する場合、特にステンレス鋼、耐熱鋼などでは、クエン酸塩系の中性電解液では、試料が不動態化し電解が不可能なため、従来は $2 \sim 3 \text{ N}$ の HCl ¹⁷⁾¹⁸⁾、 10% HCl -アルコール溶液¹⁹⁾²⁰⁾、 5% HCl -メタノール溶液²¹⁾など相当強い酸性の溶液が電解液として使用されている。このためこれらの鋼種中の FeO 、 MnO 、 FeS 、 MnS など酸に侵されやすい介在物の抽出分離は不可となつていた²²⁾。また、セメントタイトその他不安定な析出物も定量的に抽出分離することができない不便がある。

本法の NaCl -EDTA 中性電解液も従来のクエン酸塩系溶液と同様、高合金鋼の場合不動態化し電解できないかどうか、高合金鋼の 1 例として Table 1 に示す 18-8 ステンレス鋼を用いて、前記 3.5 によつて電解を行なつた。この結果は Table 3 に示すごとくで、いずれの条件の場合も、試料は最後まで不動態化することなく、順調に電解が進行し、本電解液により高合金鋼の電解の可能ことがわかった。ただ、炭素鋼などと異なり、電解液の使用量が少ないと、電解中 Cr を主体とする水酸化物が沈殿する現象が認められた。しかし、試料約 1 g 分解するときは 200 ml 、 2 g のときは 250 ml 以上、電解液を使用すれば電解中なら沈殿を生ぜず、逆明な状態で電解が行なわれることを見いだした。

その他の高合金鋼については実験期間中数多くの試料が得られなかつたが、たまたま入手しえた 17% Cr ステンレス鋼および 17% Cr、 10% Ni、 2% Mo 耐熱鋼について電解を行なつた。いずれも Table 3 と同様な結果がえられた。つぎに Table 1 の高合金鋼を最適の条件、すなわち、電解液量 250 ml 、電流密度 50 mA/cm^2 で 4 hr 電解して得られた抽出残査と、同一試料を 5% HCl -メタノール溶液を電解液とする方法²¹⁾で得られた抽出残査の、それぞれの試料分解量に対する抽出率を比較した。この結果は、本法による抽出率を 100% とすれば、

Table 3. Anodic dissolution of stainless steel by NaCl -EDTA electrolyte.

Electrolyte	Volume of electrolyte (ml)	Current density (mA/cm^2)	Electrolytic time (hr)	Sample dissolved (g)	Condition of electrolyte
1 % NaCl - 5 % EDTA solution (pH6~7)	150	50	2 4	0.8145 1.7530	Few precipitation appear Many precipitation appear
			2 4	1.1010 2.0722	Clear Few precipitation appear
	250	50	2 4	1.1978 2.3330	Clear Clear

5% HCl-メタノール法では 70~80% の範囲で、いちじるしい低値を示し、再現性もあまりよくなかった。ただし、この実験では抽出残渣の捕捉ならびに回収に沝紙を用いず、両者とも金子ら⁷⁾の用いたような半透性の素焼の円筒を使用した。また、両者の抽出残渣を X 線回折でしらべたが、いずれにも金属鉄の存在は認められなかった。

以上のことから、本法はステンレス鋼、耐熱鋼などの高合金鋼にも適用でき、しかも、電解液が中性であるから構成相の抽出率において、従来の HCl 系の電解液を用いる方法などより、はるかにすぐれていると思う。

4.9 隔壁としての沝紙使用の効果

従来は電解中抽出残渣に陰極析出物や沈殿物が混入するのを防止するために、素焼の陶器その他種々な隔壁が用いられ、特殊な電解槽も考案されている。しかし、こうした装置はその目的のためには有効であるものの、おおむね容量が大で、電解中抽出された残渣が多量の電解液中に浮遊している状態にある。このような状態のもとでは、不安定かつ微細な抽出物の一部は電解液と反応し分解するおそれがある。また、従来の装置では電解後、電解液から抽出残渣を回収分離し、洗浄、乾燥する過程でも機械的な損失を生ずるおそれがある。

これらの原因による損失も抽出率を向上させる上で無視しえないと思われる。そこで、このような損失を可及的に防止する方法について考究した結果、前記 3.1 で述べたような沝紙を隔壁として用いる。ごく簡易な方法を案出した。この方法によれば、電解によつて抽出された残渣は、ただちに沝紙の繊維によつて吸着捕捉され電解液中を浮遊することがなく、かつ、吸着された残渣の上につぎつぎと残渣が沈着凝集し表面積を小とするから、電解液との反応をかなり防止できるものと考えられる。この点を確かめるために、Table 1 の低炭素鋼試料を用い、隔壁として本法の沝紙および素焼の円筒を用いた場合、さらにに隔壁を使用しない場合の 3 者について、セ

Table 4. Effect of filter paper as diaphragm.

Diaphragm	C as cementite recovery (%)
Filter paper	99.78
Porcelain	99.15
No use	98.59

Electrolytic conditions

Sample : Low carbon steel

Current density : 50mA/cm²

Electrolytic time : 4hr

Volume of electrolyte : 150ml

メントイトの抽出率を比較した。この結果は Table 4 に示すごとくで、沝紙使用の効果が明らかに認められた。

なお、隔壁としては 5 種 C の沝紙が適当であつた。この場合、4 hr の電解後も沝紙に変化がなく、形状が崩れたり、繊維がほぐれたりすることはなかった。

電解終了後は試料残片ごと、そのままの状態に沝紙を引きあげ別の容器に移せば、簡易迅速に、しかも、抽出残渣をいささかも損失することなく、大部分の電解液から分離しえられる。その後、前記 3.6.1 で述べた方法により沝過、洗浄を行なえば、残存する電解液も完全に除去できる。このさい液量が少ないから、沝過は迅速容易である。ただし、この場合、隔壁として用いた沝紙を十分破碎して繊維をほぐし、その繊維に抽出残渣を吸着させることが必要である。こうすれば普通 5 種 A の沝紙を用いて沝過しても残渣が漏洩するようなことはなく、沝過が迅速に行なえる。ただ、高炭素鋼のように特にセメントイトが多く、かつ、微細なものでは、時に漏洩することもあるので、規定では 5 種 B の沝紙を使用するようにした。

4.10 電解液から EDTA の駆除

電解後の電解液中から目的の固溶成分を回収あるいは定量するさい、後述の実験にみるように多くの場合、EDTA の共存は妨害となる。このようなときは当然前処理として、あらかじめ EDTA を分解駆除しておくことが必要である。本法では電解液を最高 250 ml 使用するが、このさいの EDTA 含有量は約 12.5 g である。よつて、最高 13 g の EDTA を簡易に駆除する方法について検討を行なつた。

EDTA 13 g および NaCl 3 g を水 300 ml に溶解し、これに (1)~(3) の酸を加え加熱し、蒸発乾固または白煙

(1) HNO₃

(2) HNO₃ および HClO₄ の混酸

(3) HNO₃, HClO₄ および H₂SO₄ の混酸

処理を 10 min 間行なう。冷却後、水 150 ml を加え塩類を溶解し、酢酸アンモニウム溶液 (50%) 加え pH を 5 に調節する。PAN [1-(2-ピリジルアゾ)-2-ナフトール] を指示薬として M/100 Cu 標準液で滴定する。

この方法で実験を行なつた結果、(1)の条件では HNO₃ 100 ml, (2)の条件では HNO₃ 50 ml および HClO₄ 10 ml, (3)の条件では HNO₃ 50 ml, HClO₄ 5 ml および H₂SO₄ 3 ml の使用で、Cu 標準液の消費量はそれぞれの場合の空試験値と一致し、EDTA の分解駆除が完全に行なわれるのがわかつた。ただし、実際の操作で Fe などが多量に共存するときは、これらの酸の使用量

を不溶性塩類が生成しない程度に増加させることが必要である。

4.11 各種元素への適用

本電解抽出法を用いて組織分析を行なう場合、電解によつて Fe とともに分解した目的の固溶成分が、ふたたび金属状となつて陰極に析出することがないならば、電解後ただちに電解液から回収分離できる。もし、一部が析出するようであれば、陰極析出物を溶解し電解液に加えたのち、回収分離操作に移らなければならない。

電解によつて、およそどのような元素が陰極あるいは陽極に析出または沈殿するかは見当がつき、さしあたり著者の一連の系統的態別定量研究において対象としている、Al, B, Cr, Mo, Nb, Ti, U, V, Zr などは陰極に金属状となつて析出しないものと考えられる。しかし、本法で用いる電解液は全く新しいものであり、未知の部分が多いのと、これらの元素が EDTA を含む電解液からはたして、完全に回収定量しうるかどうかが不明であるので、一応検討を行なつた。

Table 5 に示す各種元素の一定量を含む HCl あるいは H_2SO_4 酸性溶液を 1% NaCl-5% EDTA 溶液 150 ml に加え、 NH_4OH を加え pH を 6~7 に調節する。これを電解液として Table 1 の低炭素鋼を前記 3.5 にしたがつて 4 hr 電解し、同じく 3.6.1 により抽出残渣を過剰分離したのち、電解液中から Table 5 に示す方法により、それぞれの元素の定量を行なう。なお、この低炭素鋼中可溶性 Al 0.013%, Cr 0.03% を含んでいるので、その補正を行なつた。また、B 以外は EDTA の共存は定量操作の障害となるため、前記 4.10 にしたがつて EDTA の駆除を前処理として行なつた。この場合 Cr は $HClO_4$ を使用すると一部揮散するおそれがあるから、 HNO_3 と H_2SO_4 を使用した。B は EDTA の共存は妨害とならないことがわかり、電解後ただちに定量操作に移つた。

この結果は Table 5 に示すごとくで、いずれの元素も定量値は添加量と一致し、電解によつて陰極に析出しないことが確かめられた。ただ、Nb は結果的には正しい値が得られたが、電解中加水分解し沈殿を生じた。したがつて、これが結果に影響をおよぼす場合のあることも考えられ、実際の態別定量に適用するのは危険であると思われる。

5. 実際の組織分析への適用

以上の検討の結果、本電解抽出法は十分実用に供しうることを見通しを得た。今後順次鋼中の各種元素の組織分析に利用する予定であるが、まず、既報の酸分解抽出法²⁾と比較して、本法を吟味する意味を含めて、鋼中の Ti の態別定量を行なつた。

5.1 試料

Table 6 に示す Ti 処理鋼を前記 3.1 の寸法に切断加工し使用した。この試料は既報²⁾の酸分解抽出法で使用したものの一部である。

5.2 分離ならびに定量操作

Table 6 の試料を前記 3.5 の方法で電解（試料分解量約 1 g）し、電解終了後、同じく 3.6.1 にしたがつて処理し、電解液と抽出残渣の分離を行なう。

電解液に冴洗液を合わせ、これに HNO_3 50 ml および $HClO_4$ 10 ml を加え、加熱蒸発し白煙処理を行ない、EDTA を分解駆除するとともに Cr の大部分を揮散させる。電解液中に含まれる NaCl により Cr も除去される。つぎに H_2SO_4 3 ml を加え、引きつづき白

Table 5. Determination of various elements in electrolyte.

Elements	Added (mg)	Found (mg)	Analytical method
Al	0.40	0.40	Photometric method with chrome azurol S ²³⁾
B	0.10	0.11	Photometric method with methylene blue extraction ¹⁶⁾
Cr	10.00	10.02	Volumetric method with persulfate oxidation ²⁴⁾
Mo	5.00	5.01	Gravimetric method with alpha benzoinoxime ²⁵⁾
Nb	1.00	1.03	Photometric method with sulfochlorophenol S ²⁶⁾
Ti	1.00	1.05	Photometric method with diantipyrylmethane ²⁾
U	6.00	6.02	Photometric method with arsenazo III ²⁷⁾
V	6.00	6.03	Volumetric method with reduction by ferrous sulfate ²⁸⁾
Zr	6.00	6.03	Photometric method with xylenol orange ²⁹⁾

Table 6. Chemical composition of Ti treated steel (%).

C	Si	Mn	P	S	Cu	Cr	B	Ti
0.17	0.26	0.62	0.019	0.032	0.33	0.57	0.0009	0.043

Table 7. Comparison of isolation methods (%).

Methods	Ti as solid solution	Ti as carbide	Ti as nitride	Ti as oxide	Total
Anodic dissolution	0.018	0.020	0.007	0.000	0.045
HCl dissolution	0.019	0.020	0.007	0.000	0.046

煙処理を行ない液量が 3 ml 以下となるまで濃縮する。冷却後、50 ml メスフラスコへ入れ 標線まで水を加える。これより 10 ml を分取し、以下既報²⁾と同じくジアンチピリルメタン吸光光度により固溶体としての Ti を定量する。

抽出残渣からは炭化物、窒化物および酸化物としての Ti を、それぞれ分離し定量する。これらは既報²⁾と全く同じ操作によつて行なう。

5.3 態別定量結果

この結果は Table 7 に示すごとくで、既報²⁾の酸分解抽出法による結果とよく一致し、本電解抽出法が実際の組織分析に適用可能なことが確かめられた。

6. 結 言

従来試みられたことのなかつた。1 試料から固溶体、炭化物、窒化物、酸化物など種々な形態で存在する、鋼中の微量添加成分を形態別に分離定量する、著者独自の系統的組織分析に適用しうる電解抽出法について検討し、1% NaCl-5% EDTA の中性溶液を電解液として用いる新しい電解抽出法を開発した。

本電解抽出法によれば、低炭素鋼、高炭素鋼、低合金鋼はもちろん、従来中性塩電解液では電解不可能と考えられていた、オーステナイト系ステンレス鋼のような高合金鋼でも、なんら不働態化することなく炭素鋼などとほぼ同じ電解条件で、容易に電解可能であることを見いだした。

不安定な析出物の代表として低炭素鋼、および高炭素鋼中のセメントライト、さらに低炭素鋼中の Fe および Mn の硫化物をえらび、本電解抽出法によるこれらの抽出率を測定したところ、いずれも定量的に抽出しうることが認められた。また、ステンレス鋼では従来の HCl 系の酸性電解液を用いる電解抽出法に比し、残渣の抽出率がいちじるしく向上するのが認められた。したがって、本電解抽出法によれば、炭素鋼、合金鋼を問わず、あらゆる種類の鋼中のすべての析出物、介在物が定量的に抽出分離しうるものと推察される。

従来の電解抽出法では、電解後の電解液中に Fe その他とともに溶存している微量の固溶成分を、回収分離し定量することは、ほとんど不可能であつたが、本電解抽

出法では電解液の使用量を少なくすることに成功し、かつ、隔壁として沔紙を使用することにより、抽出残渣と電解液の分離を容易にすることにより、それを可能とすることができた。このため、1 試料からの系統的な組織分析が可能となり、Ti 処理鋼中の Ti の態別定量に応用し良好な結果が得られた。

本電解抽出法は組織分析に適用する目的で研究され、したがって、操作条件もその目的に添つて規定されている。しかし、適当に操作条件を変えることにより、もちろん他の目的にも利用できるばかりでなく、従来のクエン酸塩系その他の電解液を用いる方法よりも、すぐれた結果が得られると思われる。

本電解抽出法は新しく開発されたもので、まだ、検討を要すべき点が多々あると思われる。しかし、一応の結論と成果が得られたので報告することとした。

本研究に協力された当社東京製造所分析室樋口正通君はじめ各位に感謝の意を表する。

文 献

- 1) 若松: 鉄と鋼, 55 (1969), p. 503
- 2) 若松: 鉄と鋼, 55 (1969), p. 287
- 3) 今井, 増本: 鉄と鋼, 55 (1969) 3, S 357
- 4) G. R. FITTERER: Stahl u. Eisen, 50 (1933), p. 1220
- 5) BERGHST and A. JOSEFFSON: Stahl u. Eisen, 81 (1961) p. 1694
- 6) 島田, 武井: 鉄と鋼, 54 (1968), p. 928
- 7) 金子, 西沢, 玉置: 金属学会誌, 24 (1960), p. 837
- 8) 佐藤, 金子, 西沢: 金属学会誌, 19 (1955), p. 336
- 9) 学振編: 鉄鋼化学分析全書(新版)第8巻, (1963) p. 143, p. 173 (日刊工業新聞社)
- 10) ASTM Standard, Part 32 (1964), p. 27, p. 328
- 11) 前川, 志賀: 鉄と鋼, 55 (1969) 3, S 293
- 12) 神森, 田口, 小野: 金属学会誌, 33 (1969), p. 664
- 13) 学振編: 鉄鋼迅速分析法, 付解説, (1956) p. 460 (丸善)
- 14) 川村, 渡辺, 鈴木: 金属学会誌, 32 (1968), p. 180
- 15) 川村, 渡辺, 鈴木: 金属学会誌, 32 (1968), p. 375
- 16) 若松: 鉄と鋼投稿中
- 17) W. C. HAGEL and H. J. BEATTIE: Trans. Amer.

- Soc. Metals, 49 (1957), p. 978
 18) 今井, 増本: 鉄と鋼, 44 (1958), p. 452
 19) K. BUNGARDT and G. LENNARTZ: Arch. Eisenhüttenw., 27 (1956), p. 127
 20) H. J. BEATTIE and W. C. HAGEL: Trans. AIME., 22 (1961), p. 28
 21) 武井, 島田: 金属学会誌, 30 (1966), p. 258
 22) 西沢: 金属学会報, 1 (1962), p. 480
 23) JIS, G 1224 (1963)
 24) JIS, G 1217 (1963)
 25) JIS, G 1218 (1963)
 26) 若松: 分析化学, 18 (1969), p. 376
 27) 神森, 田口, 吉川: 分析化学, 14 (1965), p. 569
 28) JIS, G 1221 (1963)
 29) JIS, G 1232 (1963)

討 論

【質問】 八幡東研 田口 勇

この研究は定電流電解法によっているが、定電位電解法による実験は行なわなかつたのか。

【回答】

装置がないため今回の実験では実施していないが、ポテンショスタットを用いて著者の用いた電解液中における、母相ならびに各構成相の分極特性を測定することは重要であり、従来の電解液のそれと比較して、興味ある結果の得られることが期待される。したがって、可及的近い時期に是非測定を行ないたいと考えている。

しかし、作業として実際の試料の電解を行なうにあたっては、本電解抽出法による場合は、定電位電解法の現状からみて、操作の繁雑さを償ってあまりあるほど、定電位電解が有効であるとは考えられない。

【質問】 八幡東研 吉川建二

NaCl-EDTA 中性電解液を用いてステンレス鋼の電解を行なつた場合、報告された電解条件下では不動態化現象は認められなかつたが、より低電位低電流で電解を行なうとピッチング現象がおきた。これについてどう考えるか。

【質問】 鈴鹿工専 細田適想

電解を行なう場合、pH 6~7 では一般腐食 (general corrosion) がおこりにくく、特にステンレス鋼では従来よりピッチングが必ずおくとされているので、pH 3~5 をにさげ酸性側で行なうのが原則となつている。その点に関しての所見いかに。

また、ピッチングをふせぐ意味で電流密度を高めているようであるが、電流を高めた場合の残渣の収率に変化はないか。

【回答】

鋼中の析出物、介在物を電解抽出するにあたって、抽出分離の対象となる構成相の種類によつて、それぞれ電解の適当な pH がある。セメンタイトのように不安定な化合物を定量的に分離しようとする場合は、論文にも述べたように、pH が高くても低くても抽出率が低下するから、どうしても中性付近の電解液を用いる必要がある。しかし、従来のクエン酸塩系の電解液では、中性付

近においては指摘されたようなピッチング、あるいは不動態化などの現象がおこりやすく、ごく限られた種類の試料にしか適用できず、高合金鋼などの場合は HCl 系のかなり強い酸性の電解液が使用されている。このため、こうした鋼種では不安定な構成相の定量的な抽出分離は不可能であつた。

このような不便不利がなく、鋼種のいかににかかわらず中性付近の溶液で順調に電解が進行し、あらゆる種類の試料中のすべての構成相を定量的に抽出分離することのできる電解液を求めるのが、本研究の目的の一つでもあつた。

この NaCl-EDTA 中性電解液を用いた場合、実験した試料および電流密度の範囲では、ピッチング現象のおこることは経験していない。しかし、電解電位、電流を極端に低くすれば指摘されたようなピッチングをおこすおそれがあると思われる。だが、これは本電解液にのみ見られる現象ではなく、いずれの電解液でも中性付近で電解を行なう場合認められる現象である。本電解液の場合は従来の電解液に比して、むしろその程度は少ないといえると思う。

本法での電解液の pH 電流密度などの電解条件は、論文からもうかがわれるように、全く構成相の抽出率のみを考慮において設定されたもので、ピッチング、不動態化などの事情により妥協したという点はない。実験期間中そうした事実遭遇したことがなく、その必要がなかつたからである。したがって、本法の条件で電解を行なう限り、そうした現象で作業に困難をきたすようなことはないと考えられる。

本電解液の場合、なぜピッチング、不動態化などの現象がおこりにくいのかは、現在のところ理由は不明である。今後これらの点についても究明したいと考えている。

【質問】 八幡東研 田口 勇

金属鉄の陰極への析出は分析操作上欠点とはなりえないか。

【回答】

論文中でも述べたように、本電解抽出法ではなるべく少量の電解液中に、必要量の試料を分解させることが要求される。このためある程度の金属鉄が陰極へ析出し、反応系から除去されるのが望ましい。しかし、電解終了後、この電解液中から目的の元素を定量するにさいし、吸光光度法などを利用する場合、Fe その他の共存量によつて目的の元素の呈色が影響されるような方法では、当然指摘されたように困難を生じる。けれども、こうした場合、目的元素のみを Fe その他から分離し回収するか、あるいは、陰極に析出した金属鉄をふたたび溶解し電解液に加えるなど、それぞれの元素に応じ適宜な方法をとることにより、定量は不可能ではない。

本論文中 Table 5 で示した元素についていえば、Al はメチルイソブチルケトン抽出分離後、Nb はフィチン分離後、それぞれ Table 5 で示した方法で定量を行なつた。その他、B, Cr, Mo, Ti, U, V および Zr は、いずれも Fe の共存量の不明は障害とはならなかつた。