

討 14 新電解抽出法による析出物・介在物の抽出・分離

トピー工業(株)技術部 若松茂雄

1. 緒 言

現在鋼中の地鉄および固溶成分から各種の析出物・介在物の抽出・分離には、それらの析出物・介在物が比較的不安定な場合電解抽出法が最も適しているとされている。しかし、従来の電解抽出法ではオーステナイト系ステンレス鋼のような高合金鋼の場合、中性電解液を使用すると試料が不動態化し分解が困難になる。それで一般に相当高濃度の酸溶液が電解液として使用されている。このため微粒あるいは不安定な炭化物、硫化物、窒化物などの一部が分解し、これらの定量的な抽出・回収が不可能となっている。また、学振法¹⁾、クリンガー-コッホ法²⁾など、従来のいずれの方法においても電解液の使用量がきわめて多いこと、Fe、クエン酸塩、その他多種多量の塩類が共存すること、などにより電解液中から固溶成分を分離・回収し直接定量することは、ほとんど不可能である。

従来はこのような状況であつても多くの場合、抽出した析出物・介在物の形態、組成など調査を主たる目的としていたから、あまり不都合は感じなかったものと思われる。固溶成分の回収・定量などに関しては、なんら問題とされなかった。しかるに最近では鋼に添加された微量成分の存在状態、あるいは熱処理による組織の変化が鋼の性質に重大な影響をおよぼすことから、これらの成分が鋼中に存在する形態の種類とその量的割合、熱処理操作との関連において定量的に把握することが要求されている。こうした要求を満足させるためには従来の電解抽出法は、はなはだ不十分なものと言わざるを得ない。そこで固溶体、炭化物、窒化物、硫化物、酸化物、など種々な形態で鋼中に存在する目的成分を、試料から順次系統的に抽出・分離し定量する完全な組織分析に適する電解抽出法の研究を行なった。

この結果、NaCl-EDTA溶液(pH 6~7)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。この方法によって所期の目的を達したばかりでなく、従来の方法では困難であつたステンレス鋼のような高合金鋼をも炭素鋼などと同じ電解液と電解条件で容易に分解し、析出物・介在物を定量的に抽出・分離しうるのを見いだした。

2. 実験方法

2.1 供試料 表1に示す種の鋼を焼準したのち5"×5"×70"mmの角棒を切りだし電解用試料とした。電解に当っては11cmの沪紙(5種C)を径約10mmの円筒状に巻き一端から40~50mmの部分で折りまげ、これにプラスチックのリングをはめたものに試料を挿入し電解槽中に直立させた状態で保持する。

2.2 電解液の調製

NaCl 1%およびEDTA 5%を含む水溶液にNH₄OHを加えpHを6~7に調節する。

表1 供試料 (%)

試料	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	V
炭素鋼	0.17	0.19	0.30	0.012	0.040	0.12			
低合金鋼	0.15	0.23	1.05	0.019	0.013	0.30		0.44	0.034
高合金鋼	0.03	0.69	1.50				9.17	19.26	

2.3 電解方法 電解槽(200~300mlの長型ポリエチレンビーカー)に電解液100~250mlを入れ、試料を陽極、銅板を陰極として、NまたはArガスを通じながら50mA/cm²以下の電流密度で2~4hr電解を行なう。この同時ときBTB(ブロムチモールブルー)試験紙を用いpHをしらべ、pHが上昇したならばHCl(1+1)またはH₂SO₄(1+1)を滴加して電解液のpHを常に6~7の範囲に保つようにする。また電解槽を流水で冷却し液温が25℃以上とならないようにする。

2.4 セメントait および硫化物の抽出率測定方法 本電解抽出法により鋼中の析出物介在物が定量的に抽出分離できるか否かは、またさらに最適の抽出条件を確立するためには、最も不安定な析出物介在物の抽出率をもつて指針とするのが適当である。この意味から、その代表として炭素鋼中のセメントait および硫化物をえらび、それらの抽出率をつぎの方法によって測定した。

2.4.1 セメントait 前述2.3によって電解を行なったのち試料残片および濾紙をそのまま引きあげ別のビーカーに入れる。濾紙を上げ濾紙に付着している残渣の大部分を洗淨液の(NH_4OH でpHを7とした0.1N EDTA溶液)入った洗びんで吹き落とす。この濾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き落とし、さらに洗淨液で洗淨したのち、試料残片を取りだし、水洗、乾燥後秤量する。ビーカー中で濾紙を十分破碎したのち、濾紙(5種B)を用いて濾過し、洗淨液で2~3回、つぎに水で4~5回洗淨する。濾洗液は元の電解液に加える。残渣は濾紙ごとビーカーに入れ、 HNO_3 (1+1) 30mlを加えて加熱しセメントaitを分解する。冷却後、水100mlおよび NH_4OH (1+1)を加えて酸度を減殺したのち、酢酸アンモニウム溶液(50%)によりpHを2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、つぎの式によってセメントait中のCの抽出率を測定する。

$$\text{Fe}_3\text{C 中のC抽出率}(\%) = \frac{\text{EDTA標準液使用量(ml)} \times \frac{\text{EDTA標準液/ml当り 分解試料中のFeOのFe相当量(g)}}{\text{試料分解量(g)} \times \text{試料中のC含有率}(\%)} \times \frac{\text{C/3Fe}}{100} \times 100$$

2.4.2 硫化物 前項2.4.1と同様に操作し、濾過洗淨したのち、残渣を濾紙ごとASTM²⁾に準じた分解フラスコに入れ、以下ASTMの発生法に準じて操作し残渣中のSを定量し、つぎの式によって硫化物としてのSの抽出率を算出する。

$$\text{硫化物としてのS抽出率}(\%) = \frac{\text{定量された硫化物中のSの電解による試料分解量に対する比率}(\%)}{\text{試料中のS含有率}(\%)} \times 100$$

3. 実験結果および考察

3.1 電流密度の影響 表1の炭素鋼試料を前述2.3にしたがって電解したのち、抽出した残渣中のFeを2.4.1、およびSを2.4.2の操作によって定量し、それぞれの抽出率を算出した。ただし、電解液150mlを使用し、電流密度は5~150mA/cm²の範囲で変えた。また電解時間は試料分解量が約1gに達するまでとした。これに要する時間は、おおそ5mA/cm²で約20時間、150mA/cm²で約0.5時間であった。

この結果、電流密度100mA/cm²以上になるとセメントait、硫化物とも抽出率がいちじるしく低下し、本法でも電流密度の影響の比較的大きいことが認められた。しかし、電流密度が50mA/cm²以下ならば従来の方法よりも抽出率が向上し、99.5%内外のセメントaitあるいは硫化物が回収され、ほぼ定量的に抽出分離しうることが認められた。なおこの実験における電解時間は50mA/cm²で約2時間、5mA/cm²で約20時間であるが、この両者の抽出率はセメントait、硫化物とも99.5%以上で、いずれも定量的に抽出されている。このことは電解中抽出された残渣が電解液中に滞留している2~20時間の間に変化のないことを物語るもので、本電解液は20時間程度ならば残渣に作用せず、残渣は分解されるおそれはない、といえると思う。

3.2 液温および不活性ガス流通の影響 電解中の電解液の液温の影響についてしらべた結果、30℃以上になるとセメントait、硫化物とも抽出率が若干低下する傾向のあることが認められた。よって安全のため電解中電解槽を冷却し25℃以下に保つようにした。

電解中電解液が空気に触れ、かつ攪拌が行なわれないような状態ではMnその他の沈殿を生ずることが時にあり、抽出率も若干低下する傾向のあることが認められた。よって空気の遮断と電解液の攪拌をかねて電解液中に不活性ガスを通ずるようにした。不活性ガスはNでもArでも差異は認められなかった。

3.3 NaClの濃度 NaClの共存は電解後の固溶成分の定量操作に本質的な負の影響をおよぼすことはほとんどないが、多量に共存すると、蒸発、乾固などの過程で多量の塩を析出し操作を困難にすることがある。したが

ってNaClの共存量はなるべく少ないほうがよい。よって0.5~3%の範囲の濃度について検討を行なった。この結果0.5%では電導度がやや劣り、金属鉄の析出の減少、電解液の温度の上昇などの傾向が認められた。1~3%の範囲では優劣があまりなかった。よってNaClの濃度は1%とした。

3.4 EDTAの濃度および電解液の使用量 NaClおよびEDTAを含む中性付近の電解液を用いて電解を行なった場合、電解によって分解した試料中のFeの大部分は金属鉄となって陰極に析出し、電解液中に残存しているFeはごくわずかである。しかってEDTAの使用が単にFeの隠蔽だけが目的ならば、その使用量は少なくともよい。しかし、一般にEDTAの濃度が小で使用量の少ない場合は陰極への金属鉄の析出状況が悪く、付着した金属鉄が樹枝状になって局部的に突起したり、泥状を呈したりすることがある。また、Mn、Crなどを含む試料ではEDTAで陰蔽しきルすに、これらの沈殿を生じることもある。これに対して濃度の大的場合は使用量は同じでもMn、Crなどの沈殿が生じることなく、陰極への金属鉄の析出状況も良好となる。さらに、濃度が大になるにしたがって電解中電解液のpHの変動の少なくなる傾向があるのを認められた。また、濃度以外の電解条件が同じならば試料の分解量も増加する。このように単に電解抽出の点だけからいえばEDTAの濃度は大のほうが電解は容易に行なわれ結果も良好である。濃度が小の場合は単純な鋼以外では電解液を多量に必要とし、むしろ、全体のEDTA使用量は多くなる場合がある。しかし、あまり濃くてもあとの操作の支障となるので、EDTAの濃度は5%とすることとした。数種の鋼を用いて、この1%NaCl-5%EDTA電解液の適当な使用量をしらべた結果、炭素鋼では100~130ml、低合金鋼では120~150ml程度でよいことがわかった。

3.5 高合金鋼への適用 高合金鋼中の析出物や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、フリン酸塩を用いる従来の方法では電解中試料が不働態化しやすく順調に電解が進行しないため従来は2~3NのHCl⁽³⁾⁽⁴⁾、10%HCl-アルコール溶液⁽⁵⁾⁽⁶⁾など相当強い酸度のものが電解液として使用されている。このため微粒あるいは不安定な析出物や介在物は分解し定量的な抽出分離が不可能となっている。本法が高合金鋼に適用できるか否か、高合金鋼の1例として表1に示す18-8ステンレス鋼を用いて、表2に示す各種の条件によって電解を行なった。

この結果は同じく表2に示す

表2 本法によるステンレス鋼の電解

ごとくで、電流密度50mA/cm²において、試料約1gを分解を要する場合は200ml、約2gを分解するさいは250mlを、それぞれ使用すれば電解中なら沈殿を生ぜず透明な状態で順調に電解の行なわれることがわかった。この各電

電解液	電流密度 (mA/cm ²)	電解液使用量(ml)	電解時間 (hr)	試料分解量 (g)	電解状況
1%NaCl- 5%EDTA 溶液 (pH6~7)	50	150	2	0.8145	少量の沈殿生成
			4	1.7530	や、多量の沈殿生成
		200	2	1.1010	透明
			4	2.0722	少量の沈殿生成
		250	2	1.1978	透明
			4	2.3330	透明

解時間における試料分解量は炭素鋼の場合とほぼ同じである。このことは本法では試料の種類により電解液の使用量をき加減すれば炭素鋼、低合金鋼、高合金鋼など、いずれも同一条件で、同程度の容易さで電解可能であることを示しているといえると思う。

また、表2の電解液量250mlの条件で得た抽出残渣の試料分解量に対する回収率と、同一試料を従来の3N HClを電解液として使用し、表2と同じ条件で電解して得た抽出残渣の試料分解量に対する回収率を比較した結果、本法による回収率を100%とすれば、3N HCl電解液では70~80%の範囲で、回収率は常にかんがりの低値を示し再現性も悪かった。なお、この実験のさいは抽出残渣の捕捉ならびに回収に濾紙を用いず半透性の素焼の円筒を代りに使用した。このことから本法では残渣の抽出率においても従来の方法よりも勝れているといえると思う。

3.6 濾紙使用の効果 従来は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

種々の隔壁や特殊な電解槽が用いられている。こうした装置を用いても抽出残渣が電解液中を浮遊し、攪拌されている状態にあるば、数時間あるいは数10時間におよぶ長時間の電解中に、極微粒の抽出物の一部が分解するおそれがある。また、電解後電解液中から抽出残渣を回収し、洗浄、乾燥する過程でも一部損失する危険も考えられる。

本電解抽出法は態別定量に用いることを目的としているので、実際の定量操作の過程において抽出残渣の總量をチェックする必要はほとんどない。そこで、前述のように試料を緻密な濾紙でおおい微粒の抽出物の浮遊を防止するとともに、抽出残渣の回収を容易にする方法を構じた。このさい5種Cの濾紙を用いるば本法での最高4時間の電解後も濾紙に変化なく、繊維がほぐれたり、形がくずれたりすることはなかった。抽出残渣の濾別にさいしても、前述2.4.1のように操作すれば5種Bの濾紙で分離は完全であつた。したかつて濾過、洗浄と比較的容易である。本法と学振法¹⁾(ただし電解液と電解条件は本法と同じとした)とを比較したところ、セメントの抽出率において学振法は本法より常に5~10%の低値を得た。このことは学振法のように電解中多量の電解液中に微粒の抽出物を浮遊させ、かつ抽出残渣を單純に濾紙を用いて濾過分離する方法では、抽出物の一部の損失はまぬかれ得ないことを物語るものであると思う。本法の場合でも前述2.4.1のように濾紙と抽出残渣を破碎混合したのち濾過せず、濾紙と抽出残渣を分離し、抽出残渣のみを濾過すると、たとえ緻密な濾紙を使用しても若干低値を得る傾向を生ずるのか認められた。

3.7 電解液からの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場合、EDTAその他共存成分の存在が妨害とならなければ、もちろんそのまま定量操作に移れるが、妨害となる場合は当然除去する必要がある。本法ではEDTAを最高12.5g含む場合があるので、この除去方法について検討を行なった。

すなわち、EDTA 12.5gおよびNaCl 2.5gを水250mlに溶解したのち、これに HNO_3 、 HNO_3 と HClO_4 あるいは HNO_3 、 HClO_4 および H_2SO_4 を加熱し、蒸発乾固または白煙処理を行なう。冷却後、水150mlを加え塩類を溶解し、酢酸アンモニウム溶液(50%)を加え、pHを5に調節する。これを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。この結果 HNO_3 単独の場合は100mlの使用で、 HNO_3 、 HClO_4 の場合は HNO_3 50mlと HClO_4 10mlの使用で、 HNO_3 、 HClO_4 、 H_2SO_4 の場合は HNO_3 50ml、 HClO_4 5mlおよび H_2SO_4 3mlの使用で、それぞれCu標準液1滴の滴加で赤色に着色しEDTAの分解が完全であるのか認められた。

ステンレス鋼のようにCrを多量に含む場合は HClO_4 と HNO_3 を用いるばCrの大部分も同時に駆除することができ、

4. 結 言

本電解抽出法によれば炭素鋼、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、炭素鋼と同様に容易に電解可能であることが認められた。さらに、極く不安定な析出物の代表として炭素鋼中のセメントおよび硫化物をえうび、本法によるこれらの抽出率をうてたところ、いずれも定量的に抽出しうることがわかった。なお、この過程において新しいセメントの測定方法を案出した。これは従来行なわれている方法よりも信頼しうると思う。

文 献

- 1) 学振編：鉄鋼迅速分析法，付解説，(1956) P. 456 (丸善)
- 2) W. Koch: Microchim. Acta, 6 (1954) P. 760
- 3) W. C. Hagel and H. J. Beattie: Trans. A. S. M., 49 (1957) P. 978
- 4) 今井，増本：鉄と鋼，44 (1958) P. 452
- 5) K. Bungardt and G. Lennartz: Arch. Eisenhütt., 27 (1956) P. 127
- 6) H. J. Beattie and W. C. Hagel: Trans. A. I. M. E., 22 (1961) P. 28