

## 委 託 調 査 報 告

### クリンガー・コッホの方法について\*

坂 上 六 郎\*\*

#### Klinger-Kochsches Verfahren.

Rokurō SAKAGAMI

(本篇は、昭和38年から39年にわたる著者のドイツ留学に際し、本会からマックス・プランク鉄鋼研究所における鉄鋼中非金属介在物の分析技術の現況につき委託した調査の報告である。)

### 1. 緒 言

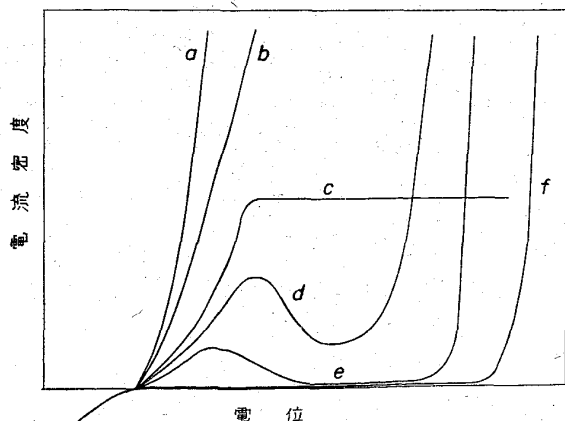
コッホ教授はすでにクリンガー・コッホ法の創始者として著名であり、いわゆる *metallkundliche analyse* の研究分野において 30 年におよぶ経験をもとに多数の論文を発表している。

鉄鋼中に存在する組織成分を正確に分離抽出し、その分析値、磁氣的、光学的性質などの諸測定値を鉄鋼材料や製錬の諸問題の解析に活用することは、きわめて重要な知識を与えてくれる。この意味において、クリンガー・コッホ法の適用性は将来さらに発展してゆくものと考えられる。

本法の詳細は彼の著書<sup>1)</sup>に示されているが、その後のいろいろの改良、検討をへて現在 Max-Planck 鉄鋼研究所において行なわれている電解分離、塩化、分析などの実際操作を著者の体験にもとづいて報告したい。

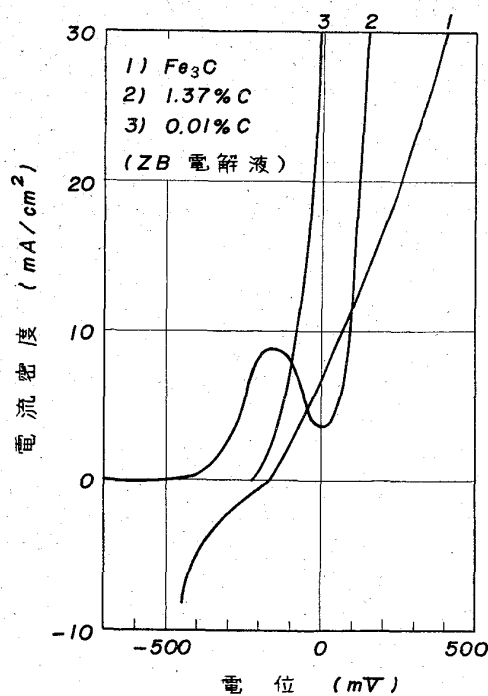
### 2. 電解分離の原理

電解分離の際の第 1 条件は、試料の表面が全面平滑に



第 1 図 電流密度-電位曲線

溶解してゆくことである。そのための必要不可欠な装置としてポテンショスタットを活用している。第 1 図の電流密度-電位曲線で、a, b のように鉄の自然電極電位をすぎてから電位とともに電流密度が急速に増大してゆく場合は、 $Fe^{2+}$  活性溶解と呼ばれ、定電流電解によつても全面的な溶解が行なわれる。これに対して c, d, e は  $Fe^{2+}$  活性 Buckel と呼ばれ、自然電極電位から Buckel の極大値までの間に電位を設定して電解しないと、



第 2 図 セメントイトおよび非合金鋼の電流密度-電位曲線

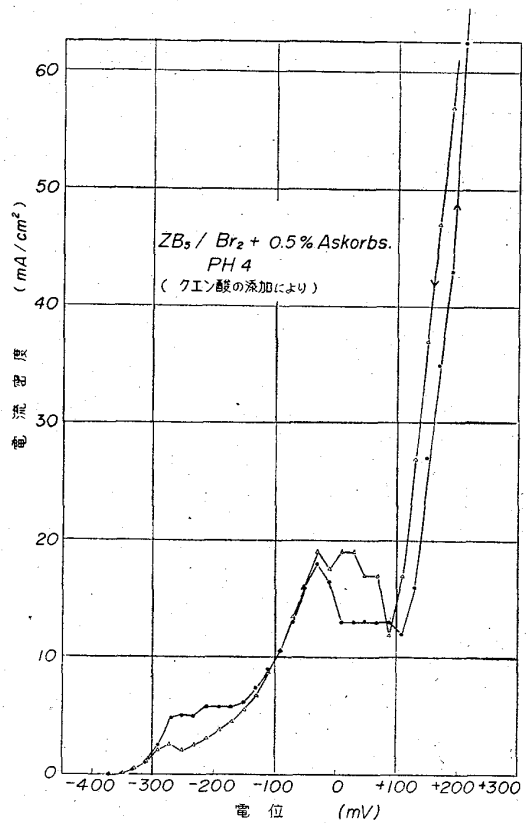
\* 昭和39年11月13日受付

\*\* 東北大学金属材料研究所, 工博

孔蝕の状態となる。

さて抽出相が非電導性の場合(Oxide, Sulfide, Nitride)には、全面溶解を実現できるような電解液をポテンシヨスタットによつて選定することと、電解液による抽出相の化学的侵蝕のみを考慮すればよいが、Wüstite Carbide, 金属間化合物のように電導性のものを対象とするときは、さらに抽出相の電気化学的な侵蝕も考慮しなければならない。第2図は普通鋼とセメントタイトの電流密度-電位曲線を示したものであるが、それぞれの自然電極電位を  $E_1, E_2$  としたとき、電解電位  $E$  を  $E_1 < E \leq E_2$  の範囲に設定しなければ、100% の抽出率をうることはできない。また Fe-Cu 系のように<sup>2)</sup>、マトクリックスが Cu を固溶している場合には、Cu の自然電極電位以下で電解すると、固溶分の Cu も析出してくるので、析出相 (Cu) のみを抽出するためには、電解電位の設定に十分な考慮をはらわなければならない。

鉄鋼試料に含まれる諸成分のうち、ポーラリゼーションを高める典型的な元素は Cr と Al であるが、Cr の高い場合を除いてもつとも一般的に使用されている電解液はいわゆる ZB 電解液(クエン酸ソーダ 5% + KBr 2%)である。第3図 a, b に ZB 液を使用したさいの Cr-Mn 鋼(Cr 3.32%, C 0.44%, Mn 0.81%)の電解挙動を示した。一般に ZB を用いた場合には、a 図のように  $Fe^{2+}$  活性 Buckel の溶解となるが、Buckel 領域

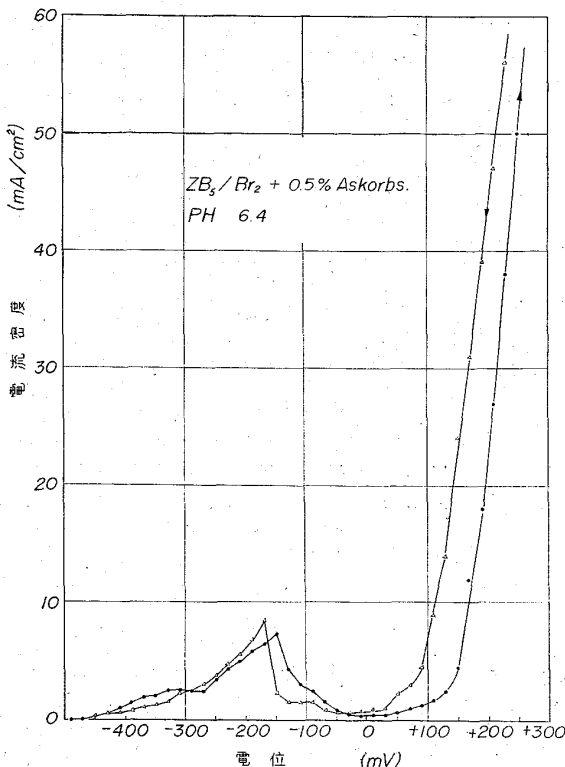


第3図 b Cr-Mn 鋼の電流密度-電位曲線

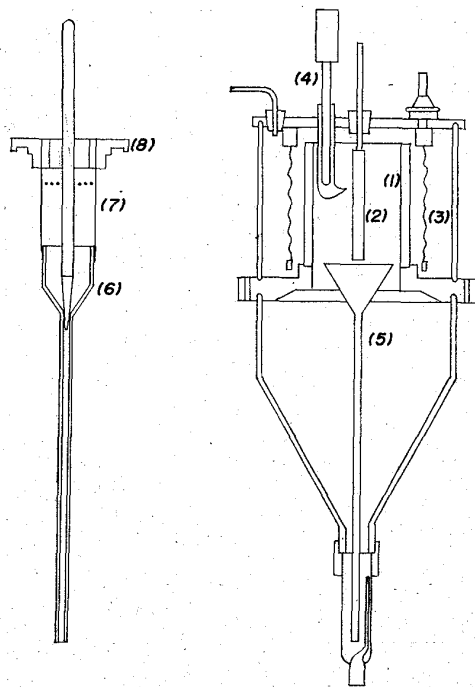
での電流密度は電解液の  $P_H$  によつて変化し、 $P_H$  が高い場合には低下し、 $P_H < 8$  になると活性 Buckel は消失して第1図 f のような teil passiv な挙動を示すようになる。 $P_H$  が低下すると逆に電流密度は増大し、 $P_H < 4$  になると活性溶解と teil passiv 溶解の曲線部分は相互に左右に移動し、b 図で示したように電解分離で問題とするような電流密度では實際上活性溶解の挙動を示すようになる。Cr の高い不銹鋼は、弱酸性もしくは酸性電解液のときに始めて活性溶解を実現できるが、このさい抽出相の電解液による化学的侵蝕を当然考慮に入れなければならない。化学的に不安定な相抽出の場合には、 $P_H$  の高い領域での teil passiv な溶解もやむをえないことになる。

### 3. 電解分離の実際

現在ではもつぱら第4図に示したような堅型の電解槽が使用されている。まづポリアミドフィルター、セラフィルターによつて濾過した清浄な電解液を煮沸し、 $N_2$  気流中にて冷却後電解槽に注入する。(陰極・陽極室の容積はそれぞれ 1 l, 2 l) 定電位電解の場合には、カロメル電極を直接液中に浸漬して対極とし、また電解中は、Nitride 抽出のとき以外は、保護ガスとして  $N_2$  を流



第3図 a Cr-Mn 鋼の電流密度-電位曲線



(1) 隔膜 (2) 試料 (3) 陰極  
(4) カロメル電極 (5) ロート (6) ロート  
(7) セロファン隔膜 (8) セロファン膜取付枠

第4図 電解槽

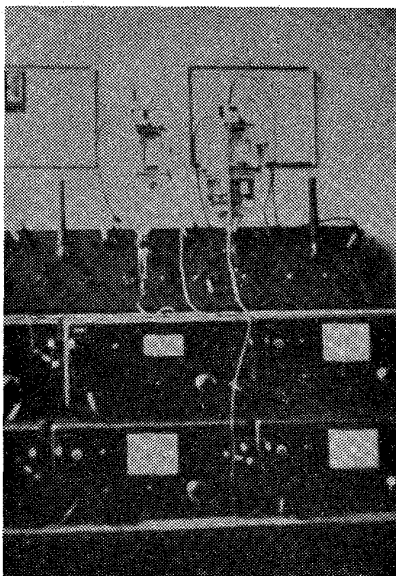
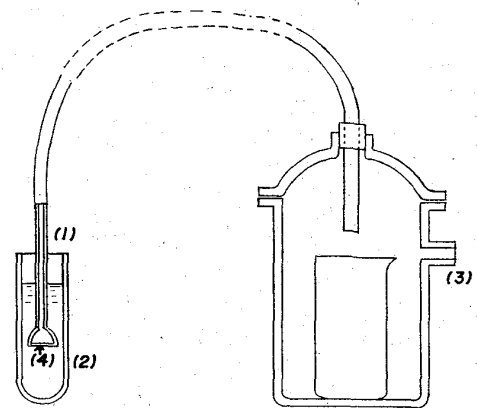


写真1 定電位電解の状況

す。写真1に定電位電解の状況を示した。残渣が微量でしかも附着性が悪く電解液中へ散逸する恐れのある場合には第4図左のように、電解液の流通のため上部に小孔をあけたセロファン管(30mmφ)の中に試料を入れて電解する。電解終了後試料をとり出してから、ロートの口に栓をして引き出せば、残渣の大部分をこの容積内にとどめることができる。

以前 Cr 鋼に対して適用された交流電解は、電解液の



(1) フリッテ (2) 遠心槽  
(3) 水流ポンプへ (4) 補集端面

第5図 フリッテ使用状況

選定とポテンシostatの利用によつて孔食の問題を回避できるので、現在は行なわれていない。

電解終了後試料に附着している残渣は、超音波発振器(300W, 500W)によつてふり落とし、遠心分離機(3000 rpm)で電解液、蒸留水、アルコールの順に洗滌分離する。遠心分離によつて沈降しない微細なコロイド状残渣は、第5図の要領でフリッテと称する磁製フィルターの端面に補集し、その前後の秤量から附着残渣の重量を求めることができる。(フリッテは図のような形状で、本体にはり付けた端面を残して全表面に釉薬が塗つてある。)フリッテを通過するようならに微細な残渣は、一旦ビーカーに集め、アルコールなどを添加し、粒子を凝集させてから再度分離する。洗滌した残渣は真空乾燥後、ステレオ顕微鏡下で混入している不純物を摘出したのち、塩化あるいは秤量にかける。なお天秤は0.001 mgの感度で、恒温室に置かれてある。

#### 4. 塩 化

抽出相の分離にもつともよく利用されていたのは、クリンガー・コッホ法としての塩化-真空昇華と、コッホ・ズンダーマンによつて開発された磁気分離である。前者は抽出相からの酸化物の完全分離に、後者は抽出相の非磁性、弱磁性、強磁性への相分離に使用される。

塩化装置は実験室の一隅の塩化室に隔離されており、第6図のように、塩化炉と真空系統、塩素ガス系統のガラス配管から成立っている。各部分はほとんどボールジョイントによつて接合されており、洗滌が容易なようにしてある。またクロムカーバイトの塩化反応を促進するための乾燥  $H_2$  ガスによる前処理は行なわれていない。

すでに知られているように、クロムカーバイトの塩化分離はきわめて困難であり、塩化の方法にいろいろの工

夫がこらされているが、現在なお未解決の問題として残されている。このような場合には、塩化方法自体の工夫と同時に、カーバイト量を減少させるための予備的な熱処理法もあわせて考慮する必要がある。塩化に対して安定と考えられる Al, Ti の Nitride の分離のさいにも、同様に間接的な手段を併用しなければならない。

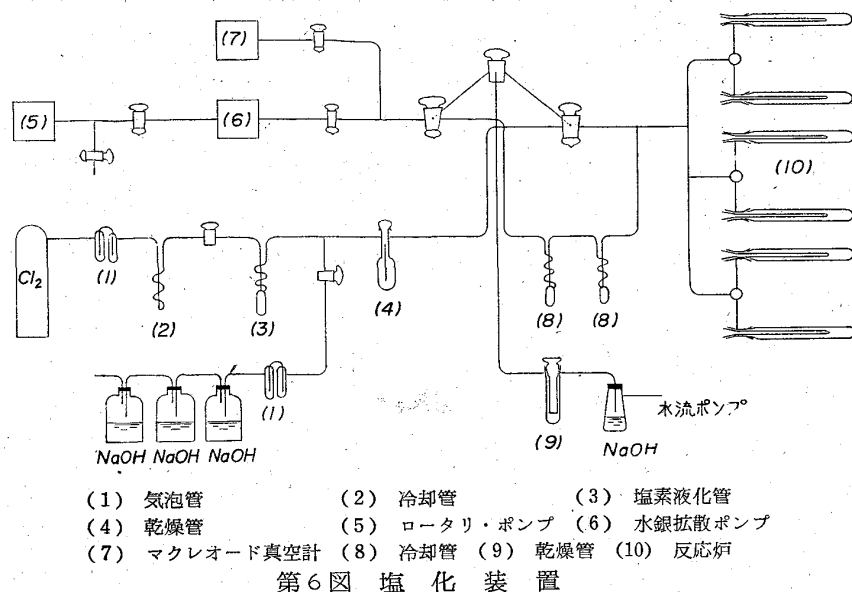
また FeO, MnO はこれらが珪酸塩もしくはアルミノ珪酸塩の形で存在していれば、塩化によるロスはないという見解をもつていた。

### 5. 分 析

ミリグラムオーダの秤量から多数の成分を精度よく定量するために、また妨害元素の影響を除くために、光度定量のまえに分離操作を行なう。

試料は(全量の少ないときは、C, Sを定量したあとの残渣をそのまま) Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> を融剤として 500°C で容積約 1 ml の白金ルツボ中に溶融し、温湯抽出後弱アルカリ性 (P<sub>H</sub>11) とし、まづ Si, Al, Cr, V, P などを含む濾液と Fe, Mn, Ni, Ti などを含む沈殿に分離する。この分離のさいにも前述のフリッテを用いる。(写真2参照) Si, Al を対象とする場合には、白金製のフリッテが用意されていた。

沈殿はフリッテに附着したものととも HCl に溶解し、酸性液と弱アルカリ液はメスフラスコにとつて秤線に合わせる。共存元素の妨害を考慮しなくてもよい場合には、両液から適当量分取しそれぞれの方法によつて光度定量する。妨害元素の共存するときは、さらに予備処理を施した陰イオン交換樹脂によつて分離を行なう。すなわち沈殿は HCl に溶解後、クロライド型のイオン交換樹脂を通過させるときの HCl 濃度を規定することによつて、Ni; Mn, Ti; Co; Fe, Cu に分離し、また弱アルカリ液は NH<sub>4</sub>OH を加えてからサルフェイト型のイオン交換樹脂を通過させ、適当な洗滌液で洗い流すことによつて、Si, Al, P, V と Cr, Mo, W に分離する。第1表に分析過程と分析法の概要を示した。分析誤差は各元素ほぼ ± 2% である。



第6図 塩化装置

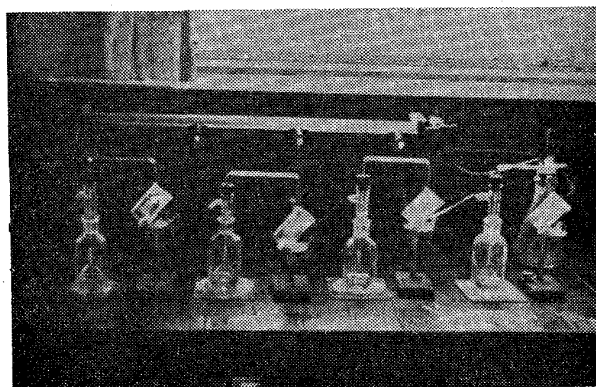
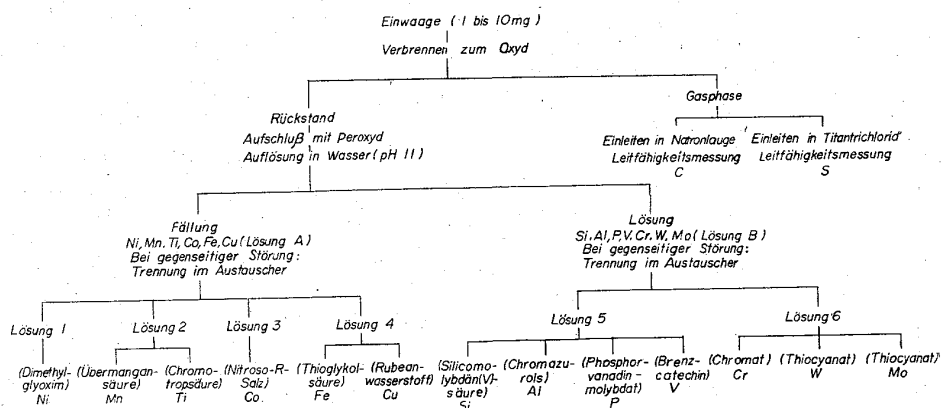


写真2 フリッテの使用状況

第1表 分離と分析法の概要



### 6. 結 言

以上クリンガー・コッホ法の実際操作を説明したのであるが、微量残渣の正確かつ合理的な取り扱い法は長年月にわたる経験にもとづいて確立されたものであり、これを土台とした組織分析学の本格的な研究は、ようやくスタートを切つたといえよう。

本法は単に鉄鋼だけでなく、非鉄金属、合金中の組織成分の分離抽出にも適用可能であり、また電解液の分析によるマトリックス組成の適正な定量値から、組織成分とマトリックス間の相互関係をさらに厳密に評価することも可能であるなど、今後開拓さるべき分野への応用は広い。

著者の体験が今後の発展に多少とも寄与すれば幸と考

える。最後にいろいろと御指導を賜った Koch 教授および研究室の人々に深く感謝する。

#### 文 献

- 1) P. KLINGER, W. KOCH: Beiträge zur metallkundlichen Analyse
- 2) W. KOCH: Archiv für das Eisenhüttenw. 33 (1962), 85