

論 文

UDC 543.064 : 543.219 : 669.621 : 669.821 : 669.56 : 669.14.018.8

エレクトログラフ法によるステンレス鋼中のアルミニウム、
チタンおよび銅の迅速検出法*

高張 友夫**・山本 佳博**・山際紘一郎**

Rapid Detection of Aluminium, Titanium, and Copper in Stainless
Steels with the Electrographic Method

Tomoo TAKAHARI, Yoshihiro YAMAMOTO, and Koichiro YAMAGIWA

Synopsis:

The methods of the rapid detection of aluminium, titanium, and copper which were contained in small amounts in stainless steels were studied with the electrographic technique. Eriochrome Cyanine R for aluminium, Chromotropic acid disodium salt for titanium, and 4-(2-Pyridylazo)-resorcinol (PAR) for copper were employed because of the stability of these complexes in acid and their clear coloration. Barium chloride and EDTA solution were added into acetic acid solution of Eriochrome Cyanine R and hydrochloric acid was added into the Chromotropic acid solution and PAR solution to obtain a high current density and adjust the acidity. Optimum concentrations of the above solutions and conditions of electrolysis for detection of the above elements were given.

The proposed procedure was as follows; The filter paper was soaked in the above solution and then put on the polished surface of the stainless steel sample which was connected with an anode. The electric current was introduced through the filter paper.

The mark of vivid red purple color for aluminium and copper, reddish brown for titanium were directly printed on the filter papers impregnated with above organic reagent solutions.

The limits of detection might be 0.1% for aluminium and titanium and 0.7% for copper.

By this proposed method, reliable and rapid detection of these elements could be done without skilled workers at the factory.

1. 緒 言

クロム系ステンレス鋼にアルミニウムを添加することにより、焼入硬化性がおさえられ、溶接性が改善される¹⁾。ニッケル系ステンレス鋼に添加した場合はマルテンサイト変態をおきにくくし、窒化が促進される¹⁾。このため、アルミニウム含有ステンレス鋼としては、AISI 405(13Cr-0.2Al-0.06C)、AISI 406(13Cr-4Al-0.15C)、AISI 631(17Cr-7Ni-Al)、AISI 632(15Cr-7Ni-2Mo-Al)、AISI 635(17Cr-7Ni-Ti-Al) などがある。アルミニウムは脱酸剤として用いられるため、これら以外の鋼種にも通常 0.05% 程度含まれている。しかし、含有量が大幅に異なるために、アルミニウムを検出し、その色の濃さからアルミニウム含有ステンレス鋼を判別するこ

とは可能である。チタンを含有するステンレス鋼は高温での抗クリープ性が良いため、発電所等のボイラーチューブによく用いられている¹⁾。また、銅を含有したステンレス鋼は、硫酸に対する耐食性が良好であるため、亜硫酸ガスや硫酸雰囲気等のところに用いられている¹⁾。アルミニウム、チタン、銅を含むこれらステンレス鋼は外観からそれらの元素を含んでいるか否かを判別することはできない。このため従来、アリザリン試験紙²⁾ やクロモトローブ酸³⁾ ピリジル・アゾ・レゾルシノール²⁾ を用いて化学的にアルミニウム、チタンまたは銅を簡単に検出する方法が開発されている。しかし、この方法は酸で鋼材表面の一部をとかし、それを目皿や試験管に移した上に、各種試薬を添加して、アルミニウム、チタンまたは銅を発色させる方法であるため、鋼材製造現場で多

* 昭和50年7月25日受付 (Received July 25, 1975)

** 新日本製鉄(株)光製鉄所研究室 (Research Laboratory, Hikari Works, Nippon Steel Corp., 3437 Shimada Hikari 743)

数の鋼材を短時間に判別するには操作がやや煩雑で、時間を要する。また小径のステンレス鋼管では、滴下した酸が流下するという不都合もあつた。放射性同位元素によるけい光X線分析法⁴⁾では、アルミニウムは検出できない。また、簡易発光分光分析法⁵⁾でも、アルミニウムは感度が悪く適用できない上に、装置が高価であり、熟練が必要で、目の疲労を考えると100%確実に鋼種を判別することは難しいという問題があつた。筆者らは、ステンレス鋼材の製造現場で、同一ロットの多数の鋼材中の異種鋼種を1試料数sec位で迅速に検出するために、エレクトログラフ法の適用を検討した。この場合、現品との対応を確実にすることが重要であるので、濾紙上に直接アルミニウム、チタンおよび銅特有の色を呈色させることを試み、これらの元素の呈色溶液組成と電解条件などを検討した結果、1試料10~20sec以内で、これらの元素の含有の是非を判別できる方法を得た。

2. 装置および検出方法

2.1 装置

実験室で、アルミニウム、チタン、銅の検出条件をしらべるため、可搬型の装置を試作した。Fig. 1にその回路を示す。図中の S_2 はメイン・スイッチを示す。Aは直流電流計であり、最大1.5Aまで測定できる。各元素検出時の電流は、スナップスイッチ S_1 を CURRENT側へ倒すことによつて測定する。このスイッチ S_1 を BATTERY側へ倒すと電池に充電されている電圧が示されるように配線した。充電直後の針のふれを印しておき、この値に対するふれの大きさから残つている電圧を知ることができる。 R_2 は検出時の電流を制御して最適の検出条件にするための可変抵抗器を示している。 T_1 、 T_2 は試料および陰極用のリード線の取出しターミナルを示す。電池は T_3 、 T_4 のターミナルに接続して使用するようにした。電池は6Vまたは12Vの大容量の鉛蓄電池が望ましい。 R_1 および R_3 の固定抵抗器は、 T_1 、 T_2 より接続したリード線を誤つて短絡したときの電池

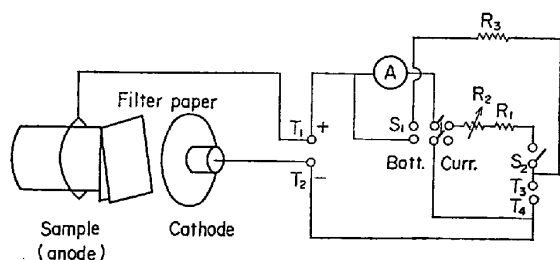


Fig. 1. Method of electrographic analysis and its electric circuit.

$R_1 : 30\Omega$ $R_2 : 200\Omega$ $R_3 : 40\Omega$

Table 1. The solutions and electrolytic conditions for detection of Al, Ti and Cu by the recommended method.

Element	Solution component	Electrolytic condition
Al	Eriochromecyanine R 0.06% Acetic acid 2.1N EDTA 0.04M BaCl ₂ 1.0%	0.3 A/cm ² 15 sec.
Ti	Chromotropic acid (2Na) 0.5% HCl 1.0N	0.15 A/cm ² 20 sec
Cu	PAR HCl 1.0N	0.08 A/cm ² 5 sec

の保護のために入れたものである。

2.2 検出方法

Fig. 1に鋼管を例にとつた場合の検出方法を図示した。検出しようとする各元素ごとに Table 1に示す組成の溶液を短冊状に切つた定性濾紙の下半分に浸込ませ二つ折りとし、溶液の浸込んだ部分の試料を研磨面にあて、その上から陰極板をおしつける。試料を陽極とし、各元素ごとの最適電流条件で電流を流す。鋼板または鋼管の成分中に約0.1%以上のアルミニウムが含まれていれば、濾紙上に直接赤紫色の斑点が印される。同様にチタンが含まれているときは赤褐色の斑点が、銅に含まれているときには赤紫色の斑点が印される。呈色溶液により、アルミニウムの場合は薄いオレンジ色、銅の場合には黄色に濾紙が染まるが、これらの元素の呈色とは全く異なつた色であるため、判別をまちがうことはない。

3. 試薬および実験材料

3.1 試薬

アリザリンS (0.5W/V%) 溶液、エリオクロムシアンニンR (1W/V%) 溶液、エチレンジアミン四酢酸ニナトリウム (EDTA-2Na) (0.3M) 溶液、クロモトローブ酸 (10 W/V%) 溶液、ピリジル・アゾ・レゾルシノール (PAR と略称) (0.2 W/V%) 溶液：ドータイト 4-(2-Pyridylazo)-resorcinol 0.20g を N/10 水酸化ナトリウム溶液にとかして水で 100 ml とした。その他の試薬は、すべて1級品を用いた。

3.2 実験材料

本実験に用いたステンレス鋼板および鋼管の化学組成を Table 2に示す。ここで DIN はドイツ規格を、YUS は新日鉄規格を示す。前述のように、アルミニウムを含むステンレス鋼は種々とあるが、このうち SUS 405 のアルミニウム含有量もつとも少ない上に、SUS 410(13 Cr) との区別がつきにくいと考えられたので、両鋼種を

Table 2. Chemical components of the samples.

Element	Al	Ti	Cu	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	etc
Kind												
SUS 304	0.003	0.003	0.04	0.040	0.66	1.64	0.026	0.010	9.30	18.10		
SUS 316	0.005	0.009	0.18	0.050	0.70	1.67	0.027	0.014	13.48	16.35	2.21	
SUS 317L	0.005	0.008	0.21	0.023	0.48	1.59	0.010	0.007	14.66	18.16	3.12	
SUS 321	0.013	0.43	0.03	0.050	0.58	1.71	0.020	0.009	11.18	17.40		
SUS 347			0.09	0.061	0.43	1.65	0.020	0.009	12.00	17.50		Nb 0.80
SUS 405	0.20	0.002		0.038	0.68	0.31	0.020	0.006		13.88		
SUS 410	0.003			0.047	0.65	0.43	0.024	0.005		13.30		
SUS 430	0.003	0.002	0.03	0.069	0.57	0.44	0.024	0.008		16.20		
DIN No. 1 4547		0.46		0.046	0.51	1.58	0.018	0.006	12.63	16.95	2.18	
YUS 27A			2.09	0.062	0.81	1.25	0.027	0.006	6.70	17.50		
YUS 110			0.71	0.052	3.54	0.67	0.013	0.008	13.30	16.14		

YUS means the kind of stainless steels in Nippon Steel Corp.

中心に検討した。

4. 実験結果

4.1 アルミニウムの迅速検出法

4.1.1 アルミニウムの発色試薬の選択

アルミニウムと有色の錯体を生成する試薬としては、オキシソリン、アルミノン、ポインタクロムブルーブラックR、モリン、クロムアズロールS、スチルバゾ、アリザリンS、エリオクロムシアニンRなどがある⁶⁾。これらのうち、アルミノンとクロムアズロールSは、鉄、クロムの妨害の程度が大きいので、オキシソリンは人の目に感じにくい黄色を呈するため、ポインタクロムブルーブラックRとモリンは蛍光色であるため、対象からはずした。スチルバゾは鉄の妨害が少ないため、アルミニウムの簡易検出に適していると考えられたが、純アルミニウム板を用い、2.2の操作に準じて発色の様子をしらべたところ、発色までの時間がかかる上に呈色が薄かったため検討からはずした。アリザリンSとエリオクロムシアニンRは、両者ともアルミニウムの検出に適している。0.2%程度のアルミニウムを検出するには、電流をとおしたときの鋼材の溶解量ができるだけ大きい方がよい。このためには、電流のとおりやすい酸性溶液中で安定であることが必要である。そこで、各pHにおけるアルミニウムとエリオクロムシアニンR錯体およびアリザリンS錯体の吸光度をしらべた。このpH調整は塩酸と水酸化ナトリウムで行なった。この結果、アリザリンS錯体はpH8以上で吸光度が最大となつたが、エリオクロムシアニンR錯体はFig. 2に示したように、pH4~5で吸光度が最大となつた。このように、酸性側で安定であつたので、発色試薬としてはエリオクロムシアニンRを用いることにした。

4.1.2 酸の選択

アルミニウム-エリオクロムシアニンR錯体が、酸性でより鮮明に呈色する酸をしらべるため、酢酸0.43N

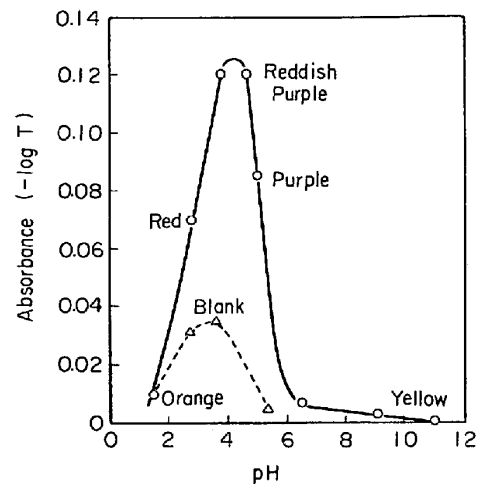


Fig. 2. Effect of pH for Eriochrome cyanine R-aluminium complex solution.
Wave length : 540nm

Table 3. The colours of stainless steels by CH₃COOH or HCl solutions of Eriochrome cyanine R.

Acid	Kind	SUS 405	SUS 410	SUS 430	SUS 304	Al	Fe	Cr
		0.43N	(dl)-blue 3PB 4/5	(dl)-blue 3PB 4/5	(dl)-blue 3PB 4/5	o-yellow 2.5Y 7.5/6		
CH ₃ -COOH	3.05N	(dp)r-purple 7.5RP 3/9	(b)-purple 7.5P 5/9	(b)-purple 7.5P 5/9	b-white 5YR 9/0.5	(v)r-purple 6RP 4/13.5	lilac 7.5P 7/5	(l)y-orange 9YR 8.5/5
	0.30N	lilac 7.5P 7/5	lilac 7.5P 7/5	lilac 7.5P 7/5	(b)r-yellow 2.5Y 8.5/9			
HCl	0.60N	(l)gy-purple 7.5P 6/2	(v)pr-blue 6PB 3.5/13	(v)pr-blue 6PB 3.5/13	o-yellow 2.5Y 7.5/6			
	1.50N	(v)-purple 6P 3.5/12.5	(v)-violet 9PB 3.5/13	(v)-violet 9PB 3.5/13	o-yellow 2.5Y 7.5/6	(v)r-purple 1RP 4/13	(v)pr-blue 6PB 3.5/13	(dl)-purple 7.5P 4.5/5

(b); bright, (dk); dark, (dl); dull, (dp); deep, (l); light, (p); pale, (s); strong, (v); vivid. bl; blue, b; brownish, g; greenish, gy; grayish, o; orange, ol; olive, pi; pinkish, pr; purplish, r; red or reddish, y; yellow or yellowish.

と 3.05N, 塩酸 0.3N, 0.6N と 1.5N, 硝酸 2.0N, リン酸 5.4N, 硫酸 2.0N の各溶液にエリオクロムシアニンRが 0.06% となるように調製した溶液を用い、2.2の操作に準じて、SUS 405, SUS 410, SUS 430, SUS 304 および純アルミニウム、炭素鋼、メタリック・クロムの呈色状態をしらべた。上記錯体の呈色は、硝酸溶液中では酸化のために急速に褪色し、りん酸溶液中では、りん酸によりアルミニウムがマスクされるため上記錯体が生成せず、発色しなかつた。また、硫酸溶液中では、呈色が薄く実用的ではなかつた。Table 3に示したように、塩酸および酢酸溶液中では比較的鮮明にアルミニウムが呈色する。しかし、2N 以上では塩酸は呈色が薄くなるのに対して、酢酸は濃い鮮明な呈色が得ら

れた。また、塩酸では鉄が青紫色に、クロムが赤紫色に呈色するため、アルミニウムの呈色を妨害するおそれがあったが、酢酸はその懸念がなかつたので、酸としては酢酸溶液を用いることにした。ただし、3N 酢酸では、アルミニウム錯体の呈色が徐々に褪色する傾向がみられたので、2N を用いることにした。呈色の強さは2N でもほとんど変らなかつた。Table 3 に示した色名は、日本色彩研究所の色名表⁷⁾によつた。対応する数字は、日本工業規格⁸⁾による修正マンセル記号を意味している。

4.1.3 電解質およびいんぺい剤の選定

SUS 405 のアルミニウムのように含有量の少ない元素を鮮明に呈色させるには、できるだけ大きな電流を流して鋼材表面の溶解量を大きくする必要がある。塩酸のような強酸を用いれば、電解質を用いなくともかなり大きな電流を流すことができるが、弱酸の酢酸を用いることにしたため、50mA 程度の電流しか流れなかつた。このため無機塩を添加することとし、適当な塩の選定を行なつた。そのため、塩化ナトリウム、塩化アンモニウム、塩化マグネシウムおよび塩化バリウムの各 10% 溶液 1~5 ml をエリオクロムシアニン R 酢酸溶液に添加し、2.2 の操作に準じて、Table 4 に示した各鋼種の呈色状態をしらべた。

これらの塩を加えることにより、300~800 mA と大きい電流が流れるようになったが、塩化ナトリウム、塩化アンモニウム、および塩化マグネシウムは、アルミニウムを含む SUS 405 もその他の鋼種も同じように明るい紫色となり、鋼種の判別ができなかつた。塩化バリウムのみは、Table 4 に示すように、鋼種ごとに呈色の色彩の異なつたものが得られたので、電解質として塩化バリウムを添加することにした。これにより SUS 405 とその他の鋼種の呈色に差がでたのは、陽極とした試料から溶出したクロムがバリウムに反応して黄色のクロム酸バリウムを生成し、クロムの妨害がなくなつたためと考

Table 4. Effect of added BaCl₂ solution.

Kind BaCl ₂ soln.	SUS 405	SUS 410	SUS 430	SUS 304
	0.02%	(b)-purple 7.5 P 5/9	lilac 7.5 P 7/5	(l)gy-purple 7.5 P 6/2
0.10%	(b)-purple 7.5 P 5/9	(dl)-purple 7.5 P 4.5/5	pr-pink 7.5 RP 7.5/4	lilac 7.5 P 7/5

The compositions of the solutions are as follows; Eriochrome cyanine R 0.02%, Acetic acid 1.8N and Barium chloride.

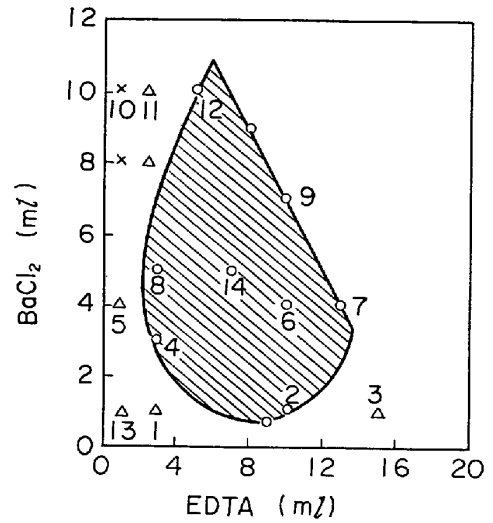


Fig. 3. Optimum region of components of solutions for detection of aluminium.

Base solution : Eriochrome cyanine R 0.06%
Acetic acid 2.1N
Numbers in the graph are corresponded to the solution numbers in Table 5.

えられる。Table 4 に示した溶液組成では、SUS 405 と SUS 410 および SUS 430 が完全に別系統の色彩となつていないために判断を誤まるおそれがあった。これは主成分である鉄が妨害するためと考えられたのでそれをいんぺいするため、EDTA を添加したところ、上記3鋼種が各々別系統の色となつた。

そこで、塩化バリウムと EDTA の濃度をいろいろと変えたエリオクロムシアニン R 酢酸溶液を用いて各鋼種の呈色状態をしらべ、最適溶液組成範囲を求めた。このときの操作は 2.2 に準じて行なつた。その結果を Fig. 3 に示す。図中の番号に対応する溶液を用いたときの各鋼種の呈色は Table 5 に示す。Fig. 3 は、3.5N 酢酸 30 ml にエリオクロムシアニン R (1%) 溶液 3 ml と塩化バリウム (10%) 溶液と EDTA (0.3M) 溶液を添加して、50 ml とした場合について示した。このとき、3.5N 酢酸 5 ml 加えた溶液では、SUS 405 と SUS 410 とは同じような色となり判別ができなくなる。しかし、最適濃度範囲内にあつても、各々の呈色は、10sec 程度で青紫色にかわるため、電流をとおして呈色した直後の色で判別しなければならない。

4.1.4 最適電流条件の検討

アルミニウムは各鋼種とも微量含まれているため、高い電流密度で長時間試料を陰極におしつけておくと、アルミニウムを比較的多く含む SUS 405 と同じ赤紫色があらわれ、判別が難しくなる。このため、Fig. 3 の No. 14 の組成の溶液を用いて、2.2 の操作に準じて、最適電流条件をきめる実験を行なつた。その結果を Fig.

Table 5. The colours of stainless steels by the solutions of several components.

Soln. No.	SUS 405	SUS 410	SUS 430	SUS 304	SUS 316	SUS 317L	SUS 321	Remark
1	(v)r-purple 1RP 4/13	(dp)-orange 5YR 5/10	y-pink 10R 7.5/7	y-pink 10R 7.5/7	(s)y-pink 7R 6/11	(b)g-yellow 10Y 8.5/9	(dp)y-red 7R 4/10	△
2	rose 1R 5.5/11	o-yellow 2Y 8/14	y-pink 10R 7.5/7	(p)-yellow 5.5Y 9/3	(p)-yellow 5.5Y 9/3	(b)-yellow 5.5Y 8.5/9	y-pink 7R 7.5/7	○
3	(s)y-pink 7R 6/11	(s)y-pink 7R 6/11	o-yellow 2.5Y 8.5/9	(p)-yellow 5.5Y 9/3	(p)-yellow 5.5Y 9/3	(p)-yellow 5.5Y 9/3	(b)g-yellow 10Y 8.5/9	△
4	(v)r-purple 1RP 4/13	y-pink 10R 7.5/7	(dp)r-orange 10R 4.5/10	(s)r-orange 10R 6.5/11	(b)-yellow 5.5Y 8.5/9	(b)g-yellow 10Y 8.5/9	(dp)y-red 7R 4/10	○
5	(v)r-purple 1RP 4/13	pi-beige 5YR 7.5/2	(dl)-rose 1R 5.5/6	(dl)-rose 1R 5.5/6	(b)g-yellow 10Y 8.5/9	(v)g-yellow 9Y 8/13	(dl)-rose 1R 5.5/6	△
6	(dl)r-purple 7.5RP 4.5/6	(dl)-yellow 5.5Y 7/5	(l)r-brown 10R 5.5/6	(l)r-brown 10R 5.5/6	(b)-yellow 5.5Y 9/6	o-yellow 10Y 6.5/10	(dl)-rose 1R 5.5/6	○
7	(dl)r-purple 7.5RP 4.5/6	(s)y-orange 9YR 8/9	(l)r-brown 10R 5.5/6	(l)r-brown 10R 5.5/6	(b)-yellow 5.5Y 9/6	o-yellow 10Y 6.5/10	(l)r-brown 10R 5.5/6	○
8	(v)r-purple 1RP 4/13	rose 1R 5.5/11	rose 1R 5.5/11	rose 1R 5.5/11	rose 1R 5.5/11	o-yellow 10Y 6.5/10	rose 1R 5.5/11	○
9	(dl)r-purple 7.5RP 4.5/6	(l)r-brown 10R 5.5/6	(dl)-rose 1R 5.5/6	(dl)-rose 1R 5.5/6	(dl)-rose 1R 5.5/6	o-yellow 10Y 6.5/10	(dl)-rose 1R 5.5/6	○
10	(v)r-purple 1RP 4/13	(v)-purple 6P 3.5/12.5	pr-rose 7.5RP 5.5/10	pr-rose 7.5RP 5.5/10	(l)-yellow 5.5Y 9/6	(dp)y-green 5GY 5/8	(v)r-purple 1RP 4/13	×
11	(v)r-purple 1RP 4/13	rose 1R 5.5/11	(dp)pr-red 1R 3/10	(l)r-brown 10R 5.5/6	(dl)-rose 1R 5.5/6	—	(dp)pr-red 1R 3/10	△
12	(v)r-purple 1RP 4/13	(l)r-brown 10R 5.5/6	(dl)-rose 7R 5.5/6	(dk)-rose 4R 5/6	pink 4R 7.5/7	(v)-green 4G 5.5/10.5	(dl)-rose 7R 5.5/6	○
13	(v)r-purple 1RP 4/13	(dl)-rose 1R 5.5/6	(dl)-rose 1R 5.5/6	(dp)-purple 7.5P 2.4/8	pink 4R 7.5/7	(l)g-yellow 10Y 8.5/9	(v)-purple 6P 3.5/12.5	△

The colour numbers are corresponded to the modified Munsell system. Remarks show the degree which we can identify SUS 405 from the other kinds of stainless steels. The order is ○>△>×

4に示す。この図で、丸印の範囲が最適電流条件の範囲である。これから SUS 405 を他の鋼種から確実に判別するには、10~20 sec 間、0.1~0.4 mA/cm² 程度の電流を流す必要のあることがわかった。

4.1.5 アルミニウム検出溶液の安定性

エリオクロムシアニン R 酢酸溶液に塩化バリウム溶液を加えると、白色の酢酸バリウムの沈殿が生じる。塩化バリウム溶液を沈殿が生成しない程度加えたのでは、アルミニウムを含有する SUS 405 と、含有しない SUS 410 とは、ともに薄橙色となり、判別することはできなかった。この検出溶液には、塩化バリウム量に比べて酢酸が多量に入っていること、EDTA を添加している

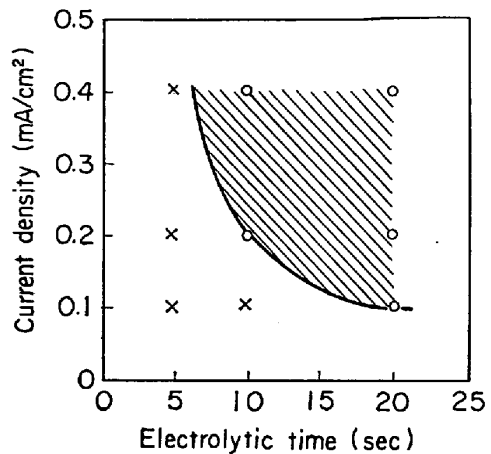


Fig. 4. Relation between current density and electrolytic time for detection of aluminium.

ことから、その組成はエリオクロムシアニン R、沈殿に使われた残りの酢酸と EDTA、およびバリウムイオンから構成されていると考えられる。沈殿した酢酸バリウムが呈色に関係のないことは、この上澄み液を用いても SUS 405 と他の鋼種を判別できることから推察できる。しかも、この上澄み液は安定で、30 日経過後でも明瞭にアルミニウムを検出することができた。

4.1.6 アルミニウムの検出限界

本実験に用いたステンレス鋼管のアルミニウム含有量は、SUS 405 が 0.2%、SUS 321 が 0.013% で、その他は 0.003~0.005% である。Table 5 に示したように、SUS 321 にアルミニウムが含有されているか否かを判別することは難しい。検出限界としては色の濃さからみて、SUS 405 のアルミニウム含有量の半分、すなわち 0.1% 程度であると考えられる。

4.2 チタンの迅速検出法

4.2.1 チタンの発色溶液組成の検討

鉄鋼分析のうち、吸光光度法に用いられるチタンの発色試薬としては、過酸化水素、チロン、クロモトローブ酸、ジアンチピリルメタンなどがある⁶⁾。このうち、過酸化水素は 1.5~3.5N の硫酸酸性で、チロンは pH 4.3~9.6 で、また、ジアンチピリルメタンは 1N 塩酸酸性でチタンと安定な黄色の錯体を生じる。しかし、いずれも人間の視覚には感じにくい黄色であるため、迅速検出法には不相当と考えて検討からはずした。クロモトローブ酸は、塩酸酸性では 470nm に最大吸収波長をもつ赤褐色の錯体を生じる。この錯体に対する pH の影響をしらべたところ、pH 2.5 以下では溶液は赤色であるが、pH が大きくなると橙色となり、さらに pH 11 以上とすると薄紫色と変った。色が鮮明であることか

Table 6. Colours of stainless steels by the solutions of several amounts of chromotropic acid and HCl.

Soln. No.	DIN No. 4547	SUS 321	SUS 304	SUS 316	SUS 317L	SUS 347	SUS 405	SUS 430	Remark
1	(v)y-green 9GY 6.5/11.5	(v)y-green 9GY 6.5/11.5	(v)y-green 9GY 6.5/11.5	--	(dp)y-red 7R 4/10	(v)y-green 9GY 6.5/11.5	(dp)y-red 7R 4/10	(v)y-green 9GY 6.5/11.5	×
2	(dp)y-green 10GY 3/4	(dp)y-green 10GY 3/4	(dp)-green 5G 3.5/7	(dp)y-green 10GY 3/4	(dp)y-red 7R 4/10	--	(dp)y-red 7R 4/10	(dp)-green 5G 3.5/7	×
3	r-brown 10R 3/5	r-brown 10R 3/5	(v)y-green 9GY 6.5/11.5	gy-ol-green 5GY 3/3	b-gold 9YR 5.5/8	(v)y-green 9GY 6.5/11.5	(v)y-green 9GY 6.5/11.5	(v)y-green 9GY 6.5/11.5	○
4	r-brown 10R 3/5	r-brown 10R 3/5	(v)y-green 9GY 6.5/11.5	gy-ol-green 5GY 3/3	b-gold 9YR 5.5/8	(v)y-green 9GY 6.5/11.5	(v)y-green 9GY 6.5/11.5	(v)y-green 9GY 6.5/11.5	○
5	r-brown 10R 3/5	r-brown 10R 3/5	(v)y-green 9GY 6.5/11.5	gy-ol-green 5GY 3/3	b-gold 9YR 5.5/8	(v)y-green 9GY 6.5/11.5	(v)y-green 9GY 6.5/11.5	(v)y-green 9GY 6.5/11.5	○
6	r-brown 10R 3/5	r-brown 10R 3/5	(v)y-green 9GY 6.5/11.5	gy-ol-green 5GY 3/3	b-gold 9YR 5.5/8	(dp)-green 5G 3.5/7	(dp)-green 5G 3.5/7	(dp)-green 5G 3.5/7	○
7	r-brown 10R 3/5	r-brown 10R 3/5	(v)y-green 9GY 6.5/11.5	gy-ol-green 5GY 3/3	b-gold 7YR 5.5/8	(v)y-green 9GY 6.5/11.5	(v)y-green 9GY 6.5/11.5	(v)y-green 9GY 6.5/11.5	○
8	r-brown 10R 3/5	r-brown 10R 3/5	(v)y-green 9GY 6.5/11.5	gy-ol-green 5GY 3/3	b-gold 7YR 5.5/8	(v)y-green 9GY 6.5/11.5	(v)y-green 9GY 6.5/11.5	(v)y-green 9GY 6.5/11.5	○
9	gy-olive 5GY 3/3	gy-olive 5GY 3/3	(v)y-green 9GY 6.5/11.5	--	(dp)y-red 7R 4/10	(v)y-green 9GY 6.5/11.5	(v)y-green 9GY 6.5/11.5	(v)y-green 9GY 6.5/11.5	×
10	r-brown 10R 3/5	r-brown 10R 3/5	(dp)-green 5G 3.5/7	gy-ol-green 5GY 3/3	--	(dp)-green 5G 3.5/7	(dp)-green 5G 3.5/7	(dp)-green 5G 3.5/7	△
11	(dp)y-red 7R 4/10	(dp)y-red 7R 4/10	(v)y-green 9GY 6.5/11.5	gy-ol-green 5GY 3/3	--	(dp)-green 5G 3.5/7	(dp)-green 5G 3.5/7	(dp)-green 5G 3.5/7	×
12	gy-ol-green 5GY 3/3	gy-ol-green 5GY 3/3	(dp)-green 5G 3.5/7	--	--	(dp)-green 5G 3.5/7	(dp)-green 5G 3.5/7	(dp)-green 5G 3.5/7	×
13	gy-ol-green 5GY 3/3	gy-ol-green 5GY 3/3	(dp)-green 5G 3.5/7	gy-ol-green 5GY 3/3	--	(dp)-green 5G 3.5/7	(dp)-green 5G 3.5/7	(dp)-green 5G 3.5/7	×

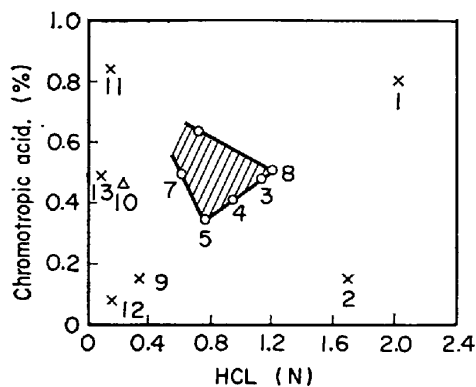


Fig. 5. Optimum region of components of solutions for detection of titanium. Numbers in the graph are corresponded to solution number in Table 6.

ら、酸性で発色することにした。この酸をきめるために 2.2 の操作に準じ、塩酸、硫酸、りん酸、硝酸、酢酸の

0.2N, 1N, 2N の各濃度の溶液にクロモトロープ酸を 0.5% 添加した溶液を用いて発色させたところ、塩酸以外の酸はチタンを含む SUS 321, DIN No. 1 4547 とチタンを含まない SUS 304 とも黄褐色を呈し、チタンを検出することはできなかつた。このため、酸としては塩酸を用いることにした。

塩酸とクロモトロープ酸を適当な割合に混合し、その溶液を濾紙に浸込ませて、陽極とした試料にあて、0.2 A/cm² の電流を 10sec 間通したときの各鋼種の呈色状態を Table 6 に示す。丸印をつけたのが、チタンを含有するステンレス鋼を他の鋼種から明瞭に区別できる溶液であることを示している。この最適溶液組成範囲を Fig. 5 に示す。Fig. 5 の図中の数字は、Table 6 の溶液番号に対応している。この最適組成範囲の外側では、チタンの呈色も緑色を帯びるために、チタンを検出することはできなかつた。SUS 316 のようにモリブデンが含まれていると、黄褐色を帯びた緑色を呈する。SUS 317L のようにモリブデン含有量が多いと褐色となる。DIN No. 1 4547 は、モリブデンとチタンを含有しているが、モリブデンの影響をうけずに、チタンのみが赤褐色に呈色した。溶液中では、チタンのクロモトロープ酸錯体は、塩酸濃度を高くすると、470 mm における吸光度は著しく低くなつたが、エレクトログラフ法では、Fig. 5 に示したように、むしろ塩酸濃度の大きい方が赤褐色の呈色は明瞭であつた。しかし、クロモトロープ酸濃度は、高すぎても低すぎても不鮮明な赤褐色しか得られなかつた。クロモトロープ酸とチタンの錯体の呈色はかなり強いため、斑点分析法にクロモトロープ酸を用いる方法が学振³⁾に提案されている。この場合、鉄(III)およびクロム(III)の妨害をのぞくため還元剤としてアスコルビン酸を加えているが、本法では還元剤を加えなくても、上記イオンの妨害はみられなかつた。また、溶液中では、クロモトロープ酸はモリブデン(VI)と赤褐色の沈殿を生じるとされているが、本法によればいんぺい剤を加えなくても、SUS 316 は黄褐色を呈し、チタン錯体の赤褐色と明瞭に区別できた。このようにして、濾紙上にプリントされたチタンの赤褐色の呈色は長時間安定であり、1~2 時間で消失することはなかつた。

4.2.2 最適電流条件の検討

本法による呈色の強さは、電流の大きさと通電時間によつてきまる。そこで Fig. 5 の No. 8 の組成の溶液を用いて、電流値と通電時間を種々とかえて、SUS 321 のチタンの呈色が最も鮮明で、しかも他の鋼種と区別できる条件をしらべたところ、Fig. 6 の関係が得られた。電流値の大きすぎるところでは、ほとんどの鋼種が赤茶

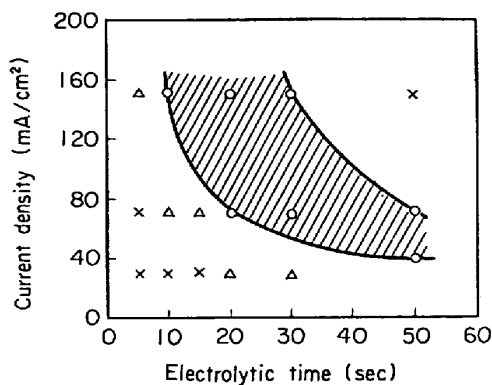


Fig. 6. Relation between current density and electrolytic time for detection of titanium.

色を呈し、区別ができなかつた。逆に電流値が小さく、通電時間も短いところでは、呈色は薄く実用にならなかつた。10 sec 以下で検出するには、150mA/cm² 以上の電流密度が必要である。

4.2.3 チタン検出溶液の安定性

塩酸酸性にしたクロモトローブ酸溶液は、約1ヶ月後でもチタンの検出は可能であつた。クロモトローブ酸の塩酸溶液は橙色であるが、Fig. 5の最適組成範囲であれば、濾紙に浸込ませたときほとんど色はつかない。1ヶ月経たる溶液を浸込ませると黄色を呈するようになるが、チタンの呈色の判別に支障をきたす程ではなかつた。

4.2.4 チタンの検出限界

本実験では、チタンを0.4~0.5% 含んだステンレス鋼を対象に検討した。このときの呈色の強さから0.1%程度でも十分に判別できるものと考えられる。しかし、0.04%のチタンを含むSUS 304を用いて長時間通電したが、全く呈色しなかつた。

4.3 銅の迅速検出法

4.3.1 銅の発色溶液組成の検討

銅の吸光光度分析には、ジエチルジチオカルバミン酸ナトリウム、キサントゲン酸、PARなどが一般に用いられている⁶⁾。PAR以外の試薬は鉄やクロムの妨害が大きかつたり、銅との呈色が薄く実用的ではなかつた。

PARは、酸性で銅と安定な赤色系統のキレートをつくる。銅以外には、ビスマス、カドミウム、コバルト、鉄、水銀、マンガン、ニッケル、亜鉛、鉛、希土類と同じ赤色系統の沈殿を生じる。このうち、ステンレス鋼に一般に含まれているのは、鉄、マンガン、ニッケルのみである。鉄はpH 8.0~9.3で安定な錯体をつくるが塩酸酸性では分解され、銅の検出には妨害とならなかつた。マンガンおよびニッケルも酸性では全く呈色しなかつた。さらに、電流を流れやすくし、酸濃度を調節するため、酸を加えることにした。このため、塩酸、硫酸、

Table 7. The colours of stainless steels by the solutions of several components.

No.	YUS 27A	SUS 304	SUS 316	SUS 321	SUS 347	SUS 430	Remark
1	(l)gy-purple 7.5P 6/2	(p)-green 5G 8/3	(p)bl-green 5BG 8/1.5	(p)-green 5G 8/3	(p)bl-green 5BG 8/1.5	(p)-green 5G 8/3	×
2	(d)r-purple 7.5RP 4.5/6	lilac 7.5P 7/5	ol-yellow 10Y 6.5/10	(b)-purple 7.5P 5/9	lilac 7.5P 7/5	lilac 7.5P 7/5	×
3	(v)r-purple 1RP 4/13	lilac 7.5P 7/5	(v)r-purple 1RP 4/13	(s)-violet 9PB 4.5/9	—	—	×
4	(dl)r-purple 7.5RP 4.5/6	lilac 7.5P 7/5	(p)bl-green 5BG 8/1.5	(p)-green 5G 8/3	(p)-green 5G 8/3	(p)-green 5G 8/3	Δ
5	(v)r-purple 1RP 4/13	(l)-green 5G 7/5	(p)bl-green 5BG 8/1.5	(p)-green 5G 8/3	(p)bl-green 5BG 8/1.5	(p)-green 5G 8/3	○
6	(v)r-purple 6RP 4/13.5	(l)-green 5G 7/5	(v)g-yellow 9Y 8/13	(p)-green 5G 8/3	(dl)bl-green 5BG 5/4	(s)-green 5G 6/8	○
7	(dp)r-purple 7.5RP 3/9	(p)-green 5G 8/3	(v)g-yellow 9Y 8/13	(p)-green 5G 8/3	(p)-lilac 7.5P 8/2	(dp)-green 5G 3.5/7	○
8	(dp)r-purple 7.5RP 3/9	(p)-green 5G 8/13	(v)r-purple 1RP 4/13	(p)-green 5G 8/3	(p)-lilac 7.5P 8/2	(b)g-yellow 10Y 8.5/9	Δ
9	(v)-purple 6P 3.5/12.5	(s)-green 5G 6/8	(s)-green 5G 6/8	(s)-green 5G 6/8	(s)-green 5G 6/8	(s)-green 5G 6/8	○
10	(v)-violet 9PB 4.5/9	(p)-green 5G 8.5/1.5	(v)y-green 4GY 7/12	(dk)y-green 10GY 3/4	(p)-green 5G 8/3	(s)-green 5G 6/8	○
11	(s)-violet 9PB 3.5/13	(p)y-green 5GY 8.5/1.5	(v)g-yellow 9Y 8/13	(dk)y-green 10GY 3/4	(dl)bl-green 5BG 5/4	(v)g-yellow 9Y 8/13	Δ
12	(s)-violet 9PB 4.5/9	leaf 5GY 6/4	(p)-green 5G 8/1.5	(dk)y-green 10GY 3/4	(s)-green 5G 8/3	(p)-green 5G 8.5/1.5	Δ
13	(s)-violet 9PB 3.5/13	(l)y-green 5GY 8.5/5	(dk)y-green 10GY 3/4	(s)-green 5G 6/8	(dl)bl-green 5BG 6/8	(dl)bl-green 5G 6/8	×
14	(s)-green 5G 6/8	(s)-green 5G 6/8	(s)-green 5G 6/8	(s)-green 5G 6/8	(s)-green 5G 6/8	(s)-green 5G 6/8	×

りん酸、硝酸、酢酸の各々0.2N, 1.0N, 2.0Nの溶液にPARを0.02%となるように添加した溶液を用いて2.2の方法に準じて銅を約2%含むYUS 27Aの呈色状態をしらべた。その結果、塩酸以外の酸は、どの濃度でも銅錯体の赤紫色の呈色が明瞭にあらわれなかつたので以下の実験には塩酸溶液を用いることにした。PAR塩酸溶液の濃度をいろいろと変えた溶液を濾紙に浸込ませて、陽極に接続した試料にあて、40~100mA/cm²の電流を5sec間流したときの各鋼種の呈色状態をTable 7に示す。またFig. 7に最適溶液組成範囲を示す。これから塩酸は1N程度、PARは0.02%以下が銅の検出

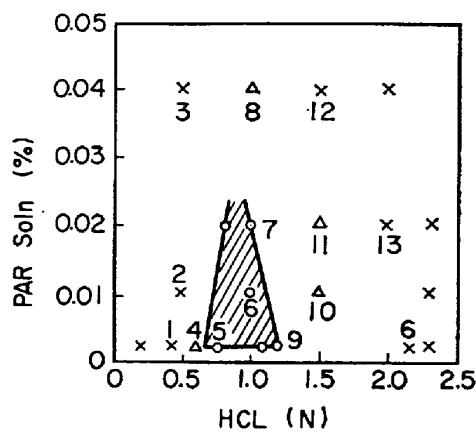


Fig. 7. Optimum region of components of solutions for detection of copper. Numbers in the graph are corresponded to solution number in Table 7.

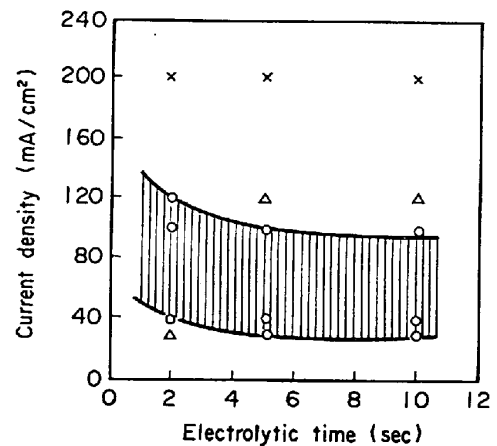


Fig. 8. Relation between current density and electrolytic time for detection of copper.

Table 8. Detection limit of copper.

Kind	YUS 27A	YUS 110	SUS* 317L	SUS 316	SUS 304	SUS 321	SUS 430
Cu(%)	2.09	0.71	0.21	0.18	0.04	0.03	0.03
colour	(dp)r-purple 7.5RP 3/9	(v)r-purple 6RP 4/13.5	(v)g-yellow 9Y 8/13	(v)-yellow 5Y 8/13.5	(l)-green 5G 7/5	(l)-green 5G 7/5	(dp)-green 5G 3.5/7

* The colour of SUS 317L were turned vivid greenish yellow to lilac (7.5P 7/5) after a while.

に適していることがわかった。SUS 316 は、電流をとおした直後は黄色または緑色を呈したが、徐々に赤紫色を帯びてくるのが認められた。これは銅が 0.18% 含まれているためと思われる。PAR を用いて銅を検出する方法は栗田²⁾も良好な方法であるとして、アスコルビン酸溶液中に鋼材表面をとかした試料溶液と PAR 溶液を添加して、銅の赤褐色を検出している。しかし、PAR 自身赤褐色に呈色しているため、溶液を二分し、片方にチオ硫酸ナトリウムを添加し、PAR のみの色と対比して銅の存在の有無を判定している。これに対し本法は、アスコルビン酸などの還元剤を加える必要のないこと、PAR 自身の色は沓紙に浸すと黄色になるため、上のような操作をしなくとも、直接、銅の呈色を確認できる。このため本法では、従来の斑点分析法よりも短時間に銅の検出ができた。

4.3.2 最適電流条件の検討

大きい電流を流しすぎると、銅以外の元素も呈色するため、銅の検出に適した電流条件をしらべた。PAR 0.02% を含む 0.8N 塩酸溶液を用い、電流密度と通電時間をいろいろとかえて、YUS 27A, SUS 304, SUS 430, SUS 321, SUS 316 の呈色状態をしらべ、YUS 27A が、その他の鋼種と明瞭に区別できる条件を求めた。この結果を Fig. 8 に示す。電流密度を 200 mA/cm² 以上にすると、YUS 27A も、銅を含有しないその他の鋼種も紫色系統の同じ色となり、判別ができなくなる。逆に電流密度が低すぎると、PAR 銅錯体の呈色自身が薄くなり、判別が困難になる。以上の結果より、銅の検出には 30~100 mA/cm² の電流を 2~10 sec 間とおすことにした。

4.3.3 銅の検出溶液の安定性

PAR は、アルカリには可溶であるが、酸にはとけない。しかも、アルカリ性では長期間安定であるが、酸性では徐々に劣化してゆく傾向がみられた。Fig. 7 の No. 6 の溶液を用いて経時変化をしらべたところ、1 週間経過後の溶液は判別に使うことができたが、3 カ月後には全く劣化してしまつた。このため、検出溶液は使用ごとに調製することが望ましい。

4.3.4 銅の検出限界

前節と同じ溶液を用い、銅含有量の異なるステンレス鋼についてその呈色状態をしらべた。その結果を Table 8 に示す。これから、0.7% 程度の銅は検出可能であることがわかつた。0.04% 以下では、銅の呈色は全くみられなかつた。

5. 結 論

アルミニウム、チタンおよび銅の各々を含有するステンレス鋼の同一ロット中に混入した他鋼種のステンレス鋼を迅速に判別するため、エレクトログラフ法の適用を検討した。多数の同一鋼種の鋼材を検査するため、検出はできるだけ迅速に行なう必要がある上に、鋼材との対応をまちがわないように、沓紙上に直接アルミニウム、チタンや銅の錯体の色を呈色させることとし、その条件

をしらべた。その結果、アルミニウムは、エリオクロムシアンRの酢酸溶液に、塩化バリウムおよびEDTAを添加した溶液に濾紙に浸込ませ、陽極とした試料にあて、 $0.2\sim 0.4\text{ A/cm}^2$ の電流を $10\sim 20\text{ sec}$ 間とおすことにより、赤紫色の斑点を得、とくに判別し難いSUS 405とSUS 410を迅速に判別することができた。チタンは、クロモトロープ酸塩酸溶液を用い、同様にして、 0.15 A/cm^2 以上の電流を $10\sim 25\text{ sec}$ 間通すことにより、チタン-クロモトロープ酸錯体の赤褐色の斑点を明瞭に濾紙上に印すことができた。銅は、PAR塩酸溶液を用いて、 $0.03\sim 0.1\text{ A/cm}^2$ の電流を 10 sec 間通すことにより、PAR-銅錯体の赤紫色の斑点を呈色させることができた。これらの元素の検出限界は、アルミニウムとチタンは、 0.1% 程度、銅は 0.7% 程度である。これらを含まない鋼種は全く異つた色彩となるため、判定を誤ることはない。本法は操作簡単で熟練を必要としない上に、1試料 $10\sim 20\text{ sec}$ で目的元素を迅速に検出で

きるため、生産現場でのステンレス鋼の鋼種確認に使用している。

文 献

- 1) ステンレス鋼便覧, 長谷川正義監修(昭和48年) p. 353, 356, 360, 日刊工業新聞社
- 2) 栗田常雄: 鋼種簡易鑑別法, (昭和43年), p.19, 45, 104, 誠文堂新光社
- 3) 学振 19 委 7789 藤田輝夫委員 (1965) 日本ステンレス(株)
- 4) 種村孝, 吹田洋, 山本英宜: Radio isotopes, 20 (1971) 9, p. 438
- 5) 米沢薫, 杉本正勝: 分析機器, 5 (1967) 2, p.67
- 6) 分析化学便覧(改訂二版), 日本分析化学会編 (昭和46年), p. 69, 123, 155, 丸善
- 7) Jacol Color Cards M. 日本色彩研究所監修 (1973年) 日本色研事業(株)
- 8) JIS Z 8721-1971 三属性による色の表示方法 日本規格協会