

## 鋼中介在物自動抽出分離分析装置の開発

滝本 憲一\*・田口 勇\*<sup>2</sup>・松本龍太郎\*

## An Automatic Apparatus for Isolation of Precipitates from Steels

Ken-ichi TAKIMOTO, Isamu TAGUCHI, and Ryūtarō MATSUMOTO

## Synopsis:

An automatic apparatus has been developed for isolation of precipitates and inclusions from steels. The developed apparatus is mainly composed of a sample exchanger, an electrolytic cell, a potentiostat, solution-injectors, ultrasonic vibrations and a program timer.

Steel samples in the twelve electrolytic cells on the turntable are potentiostatically electrolyzed one by one in the non-aqueous electrolyte, 10% acetylacetone-1% tetramethylammonium chloride-methylalcohol, provided by one of the solution-injectors. Electrolysis is performed by the highly precise potentiostat with the built-in coulometer until the predetermined weight of samples is dissolved. The precipitates dispersed in the electrolyte are collected with an organic microfilter and those on the sample surface are subjected to ultrasonic vibration generated by combination of horn-typed vibrator and ring-typed one.

The developed apparatus is automatically operated by the program timer. Time required for twelve samples was about ten hrs. and repeatability of the results was better than those by a manual method. Analytical results of AlN, Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub> and MnS by the proposed automatic apparatus are also discussed.

## 1. 緒 言

鋼の諸性質に多くの影響を与える酸化物、炭化物、窒化物、硫化物、リン化合物、金属間化合物（以下、介在物と略称する）等の挙動を正しく把握する必要性が強まってきており、また、それらを迅速、正確に分析することも要求されている。現在、鋼中の介在物は鉄マトリックスから目的とする介在物を抽出分離する方法、いわゆる、分離濃縮方式と鋼中に存在したままの状態での分析する直接分析方式とがある。後者はX線マイクロアナライザを代表とする装置を用いて直接的に分析を行うもので、利用価値も大きい。しかし、前者も依然としてその利用度は高い。これは鉄マトリックスから介在物を抽出分離することにより、その量および平均的組成を調べるには有用であり、マトリックスの影響がなく分析できる所にメリットがある。抽出分離分析法に関しては著者らの研究を含めて数多くの報告<sup>1)~9)</sup>があり、酸法などの試薬による方法と電解法などが検討されている。酸法は一般的に定量性の点で問題がある。一方、電解法は定電流電解法と定電位電解法の2種類あり、著者ら<sup>9)</sup>の検討結果も同様であったが、精度、正確度等を考慮する

と後者の定電位電解法が現在では推奨<sup>10)</sup>されており、著者らはこの抽出分離分析法を適用し、検討することにした。定電位電解法ではその手操作は高度の熟練と細心の注意が必要で、しかも、準備にかかる時間が多く、繁雑であった。また、常時人が付いていなければならない状態であり、定電位電解法を用いた抽出分離分析の自動化を行つた例はない。そこで、鋼中介在物抽出分離分析法として、できるだけ操作の簡略化をはかり、ある程度の分析経験者であれば、再現性よく分析結果が得られるように介在物の自動抽出分離装置の開発を行つた。

## 2. 抽出分離装置の開発経過

## 2.1 従来法の概要と自動化の問題点

現在、使用されている定電位電解抽出分離分析法はFig. 1で示したような操作方法からなる。すなわち、まず電解槽（専用電解槽又はビーカー等）に電解液を注入し、あらかじめ秤量してある鋼試料を取り付けたのち、参照電極（飽和甘汞電極）を固定してから、電解を開始する。電解時間は希望する電解量と電流量とから求める。電解終了後鋼試料を取り出し、超音波照射を行つて

昭和54年4月本会講演大会にて発表 昭和55年6月11日受付 (Received June 11, 1980)

\* 新日本製鉄(株)基礎研究所 (Fundamental Research Laboratories, Nippon Steel Corp., 1618 Ida Nakahara-ku Kawasaki 211)

\*<sup>2</sup> 新日本製鉄(株)基礎研究所 工博 (Fundamental Research Laboratories, Nippon Steel Corp.)

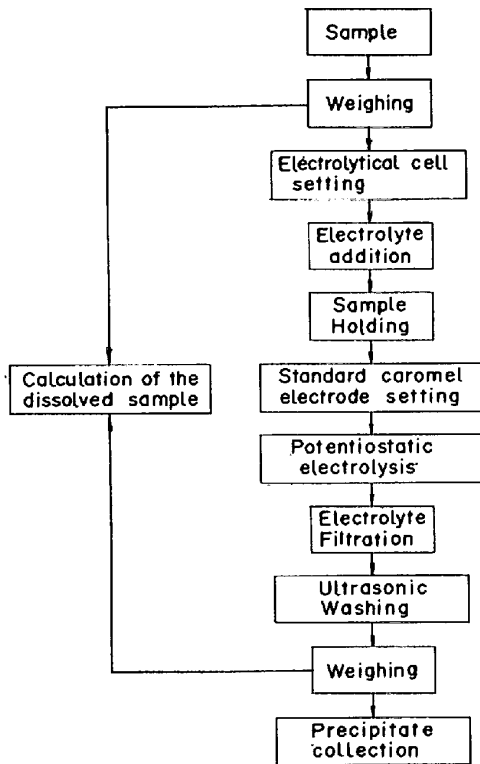


Fig. 1. Schematic diagram for isolation of precipitates from steels by the manual method.

介在物を剥離（現在ではこの方法が一般的に使われている）し、洗浄を行い、あらかじめ有機質マイクロフィルターを設定してある濾過器内に溶液とともに残さを入れ、吸引ろ過を行って介在物をフィルター上に捕集する。最後に鋼試料を秤量し、電解前の重量との差から正確な電解量を求める。以上が現在一般に行われている定電位電解法の操作方法であるが、自動化を行うに当たり、まず、つぎのような点を解決する必要がある。

- 1) 電解量の検出
- 2) 電解液の選定
- 3) 電解槽
- 4) 電解液・洗浄液の添加
- 5) 電解液・洗浄液の排出
- 6) 抽出分離残さの捕集
- 7) 鋼試料の交換

### 3. 開発した自動抽出分離分析装置

#### 3.1 電解量の検出

電解は定電位電解装置を用いるが、一般に使われている電解装置は自動化を目的に作られていない。したがって、各鋼試料の電解量を定めることができないことから、あらたに、クーロンメーターを内蔵する装置を開発する

ことによつて、電解量を規定できることがわかつた。正確な電解量は秤量する必要がある。すなわち、あらかじめ鋼試料の電解量に相当するクーロン量（電気量）を規定し、電流が流れることによつて、その量が積算され、規定量に達すると電解が終了する。さらに、外部に終了信号を出すことができる。以上のように、定電位電解装置にクーロンメーターを内蔵することによつて、電解量を規定し、その検出が可能になつた。

#### 3.2 電解液の選定

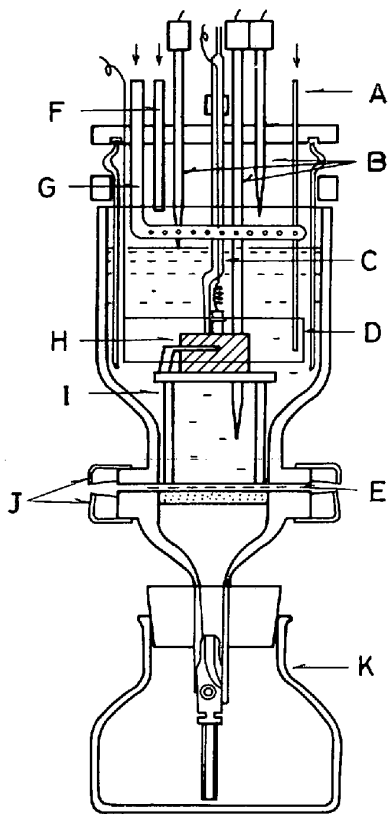
電解液の選定条件は迅速に、定量的に介在物を抽出分離できることが要求される。すなわち、つぎに示す条件が満される電解液を選定する必要がある。

- 1) 濾過性が良い。
- 2) 介在物を直接的に溶解しない。
- 3) 実用的な高い電流密度が得られる。
- 4) 溶存鉄の保持容量が比較的大きく、溶液内鉄濃度増加に影響されない。
- 5) 実用電解電位領域が広い。
- 6) 調製が容易である。

従来は 5~15% くえん酸ナトリウム -1.2% 臭化カリウム溶液 (pH 5~7) や 15% くえん酸ナトリウム -1.2% 臭化カリウム -30% くえん酸溶液 (pH 3)<sup>9)</sup> に代表される水溶液系の電解液がおもに用いられていたが中性電解液では高い電流密度が得られにくく、不働態化現象を起しやすいことと、実用電解電位が狭く、緩衝力が小さいので液量が多くなる難点がある。一方酸性電解液では中性電解液のような問題はないが上記の 1) から 6) までの条件をすべて満すものではなかつた。そこで、著者らはこのような点を考慮して、非水溶液系電解液について検討を行つてきたが、その中で 10% アセチルアセトン (以下 AA と略す) -1% テトラメチルアンモニウムクロライド (以下 TMAC と略す) -メチルアルコールに代表される電解液を開発し<sup>11)</sup>、適用した結果、濾過速度が早く、定量性もすぐれ、さらに、上記の条件とも満足することがわかつた。

#### 3.3 電解槽

電解槽はコッホ・ズンダーマン型の大容量のものからビーカーを用いた簡易型までであるが、著者らの一人は 15% くえん酸ナトリウム -1.2% 臭化カリウム -30% くえん酸電解液 (pH 3) を用いる濾過器付小型専用電解槽を開発<sup>12)</sup>した。この電解槽の構造はガラスフィルター付濾過器を下部にし、上部に電解液を入れる槽をもち、両者をクランプで固定するものである。自動化装置では多数の試料を順次処理しなければならないが、それぞれ独立した電解槽（陽・陰極、参照電極等を備えたもの）



A : N<sub>2</sub> gas introducing tube  
 B : Level controller for the electrolyte and washings  
 C : Anode with standard carmel electrode  
 D : Cathode  
 E : Organic microfilter  
 F : Electrolyte introducing tube  
 G : Washings introducing tube  
 H : Sample  
 I : Holder  
 J : Clamp  
 K : Suction bottle

Fig. 2. The electrolytical cell.

を設置したのでは不経済である。そこで、上記の電解槽にもとづいて、つぎのような検討をし開発を行った。すなわち、電解槽を外槽、内槽と便宜的に呼称するが、外槽は鋼試料およびその固定具と濾過器を備えた複数個のものと、これらと共通の電解機能を有する一個の内槽とを嵌合して電解槽を形成する組合せ方式である。この装置を Fig. 2 に示した。図からもわかるとおり、内槽（形状：68 φ × 115 各 mm、パイレックス製底開きの円筒形、長さ方向中心の円周状に沿って内槽に取り付けた洗浄液導入管から電解終了後、外槽内壁を洗浄するため 10 φ mm の貫通した穴があいている）にはその下端壁周囲に白金陰極を固定し、参照電極の飽和甘汞電極（塩橋）と白金陽極とをガラス加工によつて一体化させたことを特徴とする電極（二重ガラス管からなり、内壁は塩橋、外管に白金線を通す）を備えている。さらに、詳細は後述するが電解液、洗浄液量調節装置、溶液攪拌

用不活性ガス導入器がある。以上述べたものは内槽上端にかぶせたキャップ（テフロン製、形状：84 φ × 15 各 mm）にそれぞれが入る穴をあけて固定や支持ができるようにした。外槽は上下の二つ割になつており、下部はガラスフィルター（外径 57 φ mm、フィルター部 37 φ mm）および吸引びん（容量約 300 ml）からなり、上部は溶液を入れる濾過器（内径 85 φ × 93 各 mm）で、両者を金属製クランプで固定する。この外槽のガラスフィルター上に抽出分離残さ捕集用有機質マイクロフィルターに設定し、その上に鋼試料保持用架台（テフロン製）をのせて用いる。

### 3.4 電解液・洗浄液の添加

電解液および洗浄液を電解槽内に供給する方法としては各種あるが、耐腐性の液送ポンプを用いることによつて溶液を添加し、あらたに電解槽内に取り付けてある液量調節装置を適用することによつて、目的の電解液・洗浄液量を得ることが可能になつた。この装置は Fig. 2 に示したように光液面計を用いており、検出部は石英製ガラス棒で、先端は鋭角になつている。この先端部に溶液が触れたり、離れたりすると信号を発する。光液面計のガラス棒は電解槽内槽の支持部（テフロン製キャップ）に 3 本固定する。さらに、後述する抽出分離残さの剝離装置にも設置してある。3 本の役目は内槽と外槽が嵌合したときに、1 本目はその先端がガラスフィルター面に一番近い所に位置し、電解後・洗浄液排出時の下限液量を検出する。2 本目は電解液・洗浄液の約 250 ml を一定量添加するための検出器であり、3 本目は 2 本目が誤動作したときの安全用検出器である。

### 3.5 電解液・洗浄液の排出

電解液・洗浄液の排出は一般に行われている吸引濾過方式を採用した。本方式は Fig. 2 に示した、ある決まった位置にある電解槽外槽のガラスフィルター（E）から下部の吸引びん（K）に集まつた溶液を排液留容器に搬送するための切換装置を使用した。介在物抽出分離の自動化を行うに当たり、多数の試料を順次処理するために、それぞれに用いた電解液又は洗浄液をその都度順次排出しなければならない。そこで後述する鋼試料の交換装置と同時に作動する電解液・洗浄液排出装置を製作した。本装置を Fig. 3 に示した。本装置は Fig. 3 からわかるとおり、円板（Fig. 3 の A, B. テフロン製）を 2 枚重ねた形で、上部（60 φ × 20 各 mm）は排液留容器に送り込むための 2 つの溶液排出口（図では一箇所を備えてあり、その 1 つは電解時の電解槽用のものと、他の 1 つは後述する抽出分離残さの捕集時に用いる。円板上部は鋼試料の交換装置の回転と同時に作動しないよ

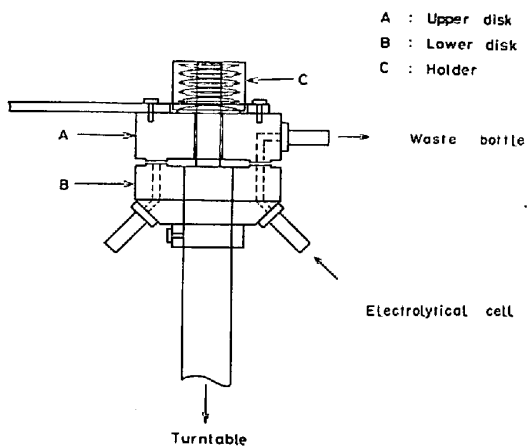


Fig. 3. The draining device for electrolyte and washings.

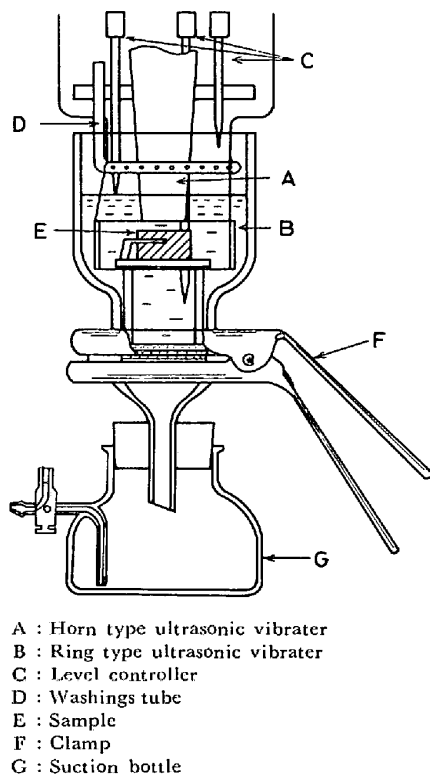


Fig. 4. The device for separating and collecting precipitates.

うに外部と固定している。円板下部(60φ×25 各 mm)には円周状に 12 箇所の溶液吸入口(図では 2 箇所)があり、電解槽外槽の吸引びんの出口とゴム管等で直結している。この下部は上記交換装置と同時に作動して回転する。なお、上部円板上に上下円板の合せ面が密着するようにスプリング方式の押え具を用いている。

### 3.6 抽出分離残さの捕集

現在、電解後鋼試料に付着している介在物を剝離するには、すでに著者らが検討を行って確立した超音波照射

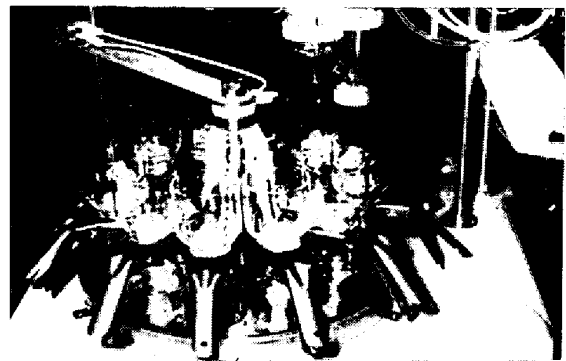


Photo. 1. The sample exchanger and the electrolytic cell.

を用いる方法<sup>13)</sup>が有効であり、現在では一般的にもなっている。手操作ではアルコールや水を入れたビーカー中に試料を置き、下部から超音波を与える方法である。自動化を目的にした場合には前述した電解槽の形状からも上記の方式を適用することはできない。以上のことから、著者らは Fig. 4 に示したようにホーン型と円筒型の超音波振動子を組み合わせ、洗浄液導入器を備えた装置をあらたに製作した。これは電解槽内部と同時に作動するようになっており、先行した電解終了後の外槽内に挿入し、アルコール中でそれぞれの振動子を同時に作動させる。ホーン型振動子(材質:ステンレス製, 振動数: 20 kHz, 出力: 100 W)はおもに鋼試料の上部と側面に付着した介在物を剝離し、円筒型振動子(材質:チタン酸バリウム, 振動数: 20 kHz, 出力: 100 W)はおもに側面と下部に付着している介在物を剝離する。この方式によつて介在物を定量的に捕集することが可能になった。なお、介在物の捕集は介在物を剝離後アルコールとともにあらかじめ設定してある有機質マイクロフィルター上に吸引分別する。

### 3.7 鋼試料の交換

鋼試料を順次自動的に交換する方式として Photo. 1 に示したようなターンテーブルを用いることにした。すなわち、電解槽外槽をターンテーブルの同心円状外周部に 12 個設置し、鋼試料をあらかじめ指定個数だけ外槽内のテフロン製架台にのせ、ターンテーブルの回転によつて 1/12 ずつ順次移動し、指定した場所で電解槽を形成する。電解終了後、内槽が上昇したのちターンテーブルが先行方向に 1/12 回転し、あとの外槽が再び電解槽を作り、これと同時に先行した外槽に 3.6 で述べた超音波振動子が入る。このように、ターンテーブルの回転によつて鋼試料が交換され、溶液添加電解、溶液排出、抽出分離残さの剝離等の操作を指定個数まで順次行うことができる。

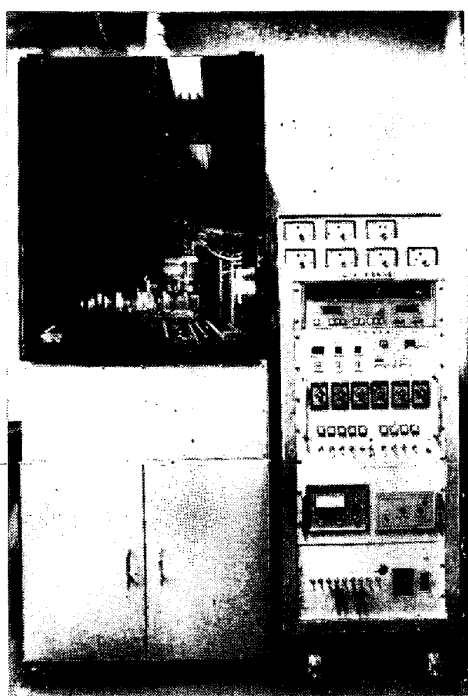
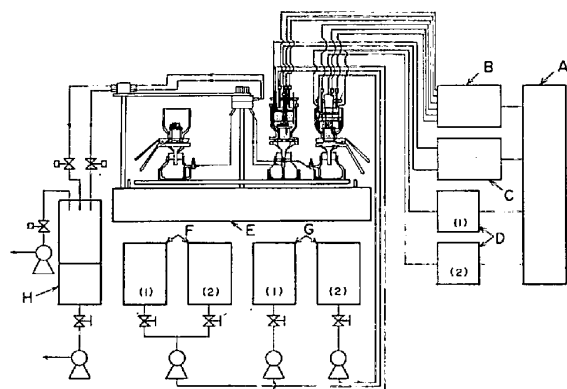


Photo. 2. The developed automatic apparatus for isolation of precipitates from steel.



A : Controller  
 B : Electrolyte and washings controller  
 C : Potentiostat  
 D : Ultrasonic washing device (1)(2)  
 E : Turntable  
 F : Electrolyte (1)(2)  
 G : Washings  
 H : Waste solution

Fig. 5. Schematic diagram of the automatic isolation apparatus.

以上が開発した自動抽出分離分析装置の具体的な説明であるが、Photo. 2 と Fig. 5 に装置化した結果を示した。

### 3-8 本自動化装置の特徴

- 1) ターンテーブルの回転途中で電解槽内槽は下降しない。
- 2) 電解液・洗浄液添加量、吸引濾過時の終了等は内槽および超音波振動子の保持具に取り付けられた検出器(光液面計)によつて制御する。

3) 同一鋼試料を 3~5 g と比較的少量に溶かす場合には最高 5 回(約 5 g)まで繰り返し電解を行うことができる。

4) 電解終了後の洗浄や超音波照射時の洗浄回数は最高 5 回まで繰り返し行うことができる。

5) 抽出分離残さの捕集操作時間が長く、あとの試料の電解が早く終わった場合には捕集操作が終了するまでつぎに移らない。

6) 抽出分離分析する全試料の終了検出は電解時と残さ捕集時に個数を数えることによつて行われる。そして、最後の試料の全操作が終了した時点で全電源が切れる。

7) 各操作中に誤動作や異常があれば全電源が切れる。

### 3.9 機能

すべての予備操作が終了したのち開始のスイッチを押すとターンテーブルが 1/12 回転して停止後、上部にある内槽が下降し、鋼試料と陽極が接触して電解槽を形成する。電解液用ポンプが作動し、電解液(例: 10% AA-1% TMAC-メチルアルコール)を注入し、液量調節装置によつて 250 ml にする。あらかじめ規定した電解電位、電解量にもとづいて電解を開始する(第一回目の電解時には先行した電解槽外槽に挿入した超音波振動子は作動しない)。電解終了後、電磁弁が開き電解液は有機質マイクロフィルター、ガラスフィルターを通つて吸引濾過され、さらに、吸引びん、溶液排出装置から溶液留容器に集められる。電解液量の下限を液量調節装置が検出すると洗浄液(メチルアルコール)用ポンプが作動し、内槽、外槽内壁および鋼試料を洗浄したのち、再び吸引濾過を行なう。この操作をあらかじめ定めた回数だけ繰り返す(標準回数: 3 回)。ここで、同一試料による電解回数が 2 回以上であれば再び新しい電解液を入れて電解を行う。最後に、洗浄液が入つてから内槽が上昇し、ターンテーブルが 1/12 回転して、後方試料が電解を開始する。この間に、先行した試料に付着している介在物は超音波照射によつて剥離する。照射終了後、溶液排出装置の電解液用とは別の排出口から洗浄液を吸引濾過し、介在物を有機質マイクロフィルター上に捕集する。この操作でも超音波照射、洗浄回数を指定回数(標準回数: 3 回)だけ繰り返す。つぎに、介在物の分解を防ぐためにメチルアルコールを注入したのち、鋼試料数を数えて 1 工程が終了する。以上の操作をあらかじめ決めてある鋼試料個数(最高 12 個)まで繰り返し行う。

本装置による抽出分離分析の操作を Fig. 6 に示したが(点線内が本装置)、その所要時間は 12 試料当たり

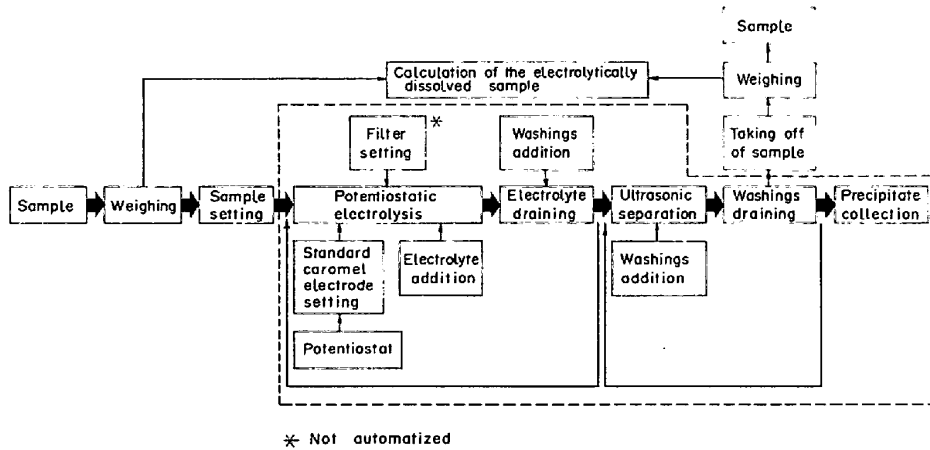


Fig. 5. Schematic diagram of the automatic isolation apparatus.

Table 1. Chemical composition (wt%).

Sample	C	Si	P	Mn	S	Al	Cr	N
A	0.39	0.03	0.003	<0.01	0.006	0.026	—	0.0020
B	0.60	0.23	0.013	1.14	0.004	0.031	0.06	0.0076
C	0.20	0.01	0.013	0.01	0.008	0.027	9.95	0.0044
D	<0.002	0.02	0.003	1.54	0.081	—	—	0.0020

A : as roll, B : 1000°C×2h W.Q., 700°C×20h A.C., C : 1100°C×2h W.Q., 650°C×2h W.Q. D : as roll

(各試料とも電解回数は1回とする) 約10時間で終了する。

### 3.10 手操作部

主制御装置, 定電位電解装置, ターンテーブル, 光液面計, 超音波発生装置, 吸引ポンプ等の電源を入れ, 電解試料数, 電解回数および洗浄回数を設定し, 電解液を選定する。電解槽外槽のガラスフィルター面に有機質マイクロフィルター (例えば: ゲルマンフィルター, ニュークナルポアフィルター (各 47 φ mm, 各 0.2 μm)) を設定し, 外槽上部の濾過器をのせてクランプで固定する。テフロン製試料架台にあらかじめ秤量した鋼試料 (標準形状: 25×20×5 各 mm, この形状以外のものもよいが, 能率よく電解するにはこの形状が望ましい) を固定して, 有機質マイクロフィルター上に置く。自動化装置によって, すべての鋼試料の処理が終つたのち, 捕集した介在物は電解槽外槽から有機質マイクロフィルターとともに取り出す。鋼試料は再び秤量してから電解量を求める。

介在物の同定分析を行う場合はフィルター上の介在物をそのままの状態でもX線回折等を適用して分析をする。元素分析は別に定めた化学分析法 (原子吸光分析, ICP, 吸光光度法, 赤外線吸収分析等) によって定量分析を行う。

### 3.11 適用例

実際試料に適用した鋼試料の化学成分値を Table 1 に示した。これらの試料は電解鉄に各元素を添加し, 真空溶解炉によつて溶製して, 10 mm 厚に熱延したものである。定電位電解はつぎの条件で行つた。

- 1) 試料形状: 25×20×5 各 mm
- 2) 電解液: 10%AA—1%TMAC—メチルアルコール
- 3) 設定電解電位: -100 mV vs SCE

以上の条件にもとづいて抽出分離を行い, まず, その再現性について検討した結果を Table 2 に示した。Table 2 はセメントタイト ( $Fe_3C$ ) 中の鉄を ICP によって定量したものであるが, この結果によれば再現性よく抽出分離ができることがわかつた。またその他の試料についても抽出分離を行い, 金属元素は ICP, 窒素は水蒸気蒸留ビスピラゾン吸光光度法, イオウは高周波燃焼赤外吸収法によつてそれぞれ定量を行つた。その結果を Table 3 に示したが, 従来の手操作と同様に良好な結果が得られた。

## 4. 結 言

鋼中介在物抽出分離の自動化を目的として検討を行

Table 2. Repeatability of the analytical results obtained by the automatic method.

(Sample : A)

Run	Fe as Fe <sub>3</sub> C (% in steel)
1	5.43
2	5.44
3	5.44
4	5.45
5	5.42
$\bar{x}$	5.44

Table 3. Determination of AlN, Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub> and MnS.

(% , in steel)

Sample	The automatic method	Manual method
B (N as AlN)	0.0048 0.0047	0.0048 0.0049
C (Cr as Cr <sub>7</sub> C <sub>3</sub> )	1.655 1.645	1.650 1.640
D (S as MnS)	0.0080 0.0079	0.0080 0.0080

い、その装置を開発し実用化した。すなわち、定電位電解法を原理として各操作を自動化に向くようにあらたに考案し、つぎのような方式を採用した。

- 1) クーロンメーター内蔵定電位電解装置
- 2) 非水溶液系電解液 (例: 10% アセチレンアセトン-1% テトラメチルアンモニウムクロライド-メチルアルコール)
- 3) 濾過器付二分割型電解槽外槽および内槽

- 4) 電解液・洗浄液添加装置および液量調節装置
- 5) 溶液排出装置
- 6) 超音波剝離装置
- 7) 鋼試料交換装置

本装置を用いて実際の鋼試料に適用した結果、介在物の抽出分離は良好に行われることがわかった。本装置によれば 12 試料当たりの抽出分離分析所要時間は約 10 時間で、従来よりも約 6 時間早く行うことができる。本装置は現在、現場分析室に導入され、作業能率向上に役立つている。

## 文 献

- 1) 瀬川 清: 鉄と鋼, 52(1966), p. 967
- 2) 田尻惟一, 島田春夫: 日金報, 2(1963), p. 622
- 3) W. KOCH, H. SUNDERMANN: JISI, (London) 190, 373 (1958)
- 4) R. G. SMERKO and D. A. FLINCHBAUGH: J. Metals. 20, (1968), p. 43
- 5) 神森大彦, 田口 勇, 小野昭紘: 日金誌, 32 (1968), p. 55
- 6) 前川静弥: 鉄と鋼, 55(1969), p. 381
- 7) 神森大彦, 田口 勇, 小野昭紘: 日金誌, 33 (1969), p. 403
- 8) 神森大彦, 田口 勇, 小野昭紘: 日金誌, 33 (1969), p. 664
- 9) 神森大彦, 田口 勇: 鉄と鋼, 57(1971), p. 158
- 10) 日本鉄鋼協会共同研究会鉄鋼分析部会鋼中非金属介在物分析分科会: 提出資料 586 (1977)
- 11) 滝本憲一, 田口 勇, 松本龍太郎: 日金誌, 40 (1976), p. 834
- 12) 田口 勇, 分析化学, 22(1973), p. 359
- 13) 神森大彦, 田口 勇, 滝本憲一, 小野昭紘: 日金誌, 33(1969), p. 493