

鉄鋼中の炭化物の電解抽出条件の検討*

増 本 健**

Studies on Electrolytic Extraction of Carbides in Iron and Steels

Tsuyoshi MASUMOTO

Synopsis:

The polarizing characteristics of synthesized carbides, Fe_3C , Cr_3C_2 , Cr_{23}C_6 , M_{23}C_6 , M_6C , WC , V_4C_3 , Nb_4C_3 , Mo_2C , ZrC , and TiC , were studied by means of potentiostat in order to determine the optimum condition for the electrolytic extraction of carbides from steels. From the results of polarization curves and natural electrode potentials of iron and carbides, some useful informations were obtained as to the electrolyte and the electrolytic potential for extraction. Moreover, the effects of various factors on polarizing characteristics were considered, that is, of pH and temperature of electrolyte, atmosphere, and kind, composition and form of carbides.

(Received July 5, 1969)

1. 緒 言

電解抽出法は金属材料とくに鉄鋼中の微小構成物を解析する組織学的研究の重要な一つ的手段として広く利用されている^{1)~3)}。この電解抽出の場合には使用する電解液の性質、液温、陽極電位あるいは電流密度などが抽出精度を左右する重要な因子である。しかし従来の多くの研究では、通常経験的に電解液を選定し、また適当に陽極電流を加減して間接的に陽極電位を調節する定電流電解法によっている。この方法は酸化物のような非金属介在物の非電導性相の分離の場合には問題が少ないが、電導性の炭化物、窒化物、金属間化合物の場合には必ずしも抽出精度の高い電解法とはいえない。すなわち試料の表面状態、電解進行にともなう形状変化、溶液の濃度変化などの外的因子による電位変動が不可避であり、最も抽出精度の高い電位に保持することはできない。これに対し最近注目されてきた定電位電解法⁴⁾では、これら外的因子による影響が少なく、また多相合金中の一相の腐食は共存する他相とは独立に単相の場合と同じ挙動をすると考えられるので、あらかじめ各相の電気化学的特性を調べておけば、最良の電解条件を決定して特定相のみを完全に分離することが可能である。したがって従来の定電流電解法では困難とされている相間の電気化学的性質が類似している場合や、析出相がきわめて細かい場合などに定電位電解法は有効である。しかし、残念なことに電解条件を決定するための基礎的知識として重要な化合物の電気化学的性質、ことに分極曲線の測定結果は少ない^{4)~6)}。また分極曲線に対する電解液の種類、液温な

どの効果や、析出物の形状、化学組成などの効果についての系統的研究はほとんどない。鉄鋼中に種々の形態で存在する化合物を完全に抽出するにはこれらの諸点を明確にする必要がある。

著者はこの観点から窒化物⁷⁾、金属間化合物⁸⁾の分極曲線をポテンシオスタットを用いて測定し、電解抽出条件を検討したが、本報ではさらに各種の炭化物についても同様な実験を行なつて鉄鋼中の炭化物の電解抽出条件を検討した。

2. 試料および実験方法

2.1 炭化物試料の作製

本実験の対象とした炭化物は鉄鋼中に析出する Fe_3C , Cr_3C_2 , Cr_{23}C_6 , M_{23}C_6 , M_6C , Mo_2C , WC , V_4C_3 , Nb_4C_3 , ZrC , TiC の 11 種類である。これら炭化物のうち Fe_3C , Cr_3C_2 , Cr_{23}C_6 , Mo_2C , WC , V_4C_3 , Nb_4C_3 , ZrC , TiC は合成法により、また Fe_3C , M_{23}C_6 , M_6C は抽出残渣成型法により作製した。すなわち合成法の場合は (Fe_3C を除く) Table 1 に示す各純金属板 ($20 \times 40 \times 1 \text{ mm}$) を表面研磨した後高純度分解黒鉛粉末中に埋めて圧縮成型した。これをアルミナ坩堝で支持した黒鉛坩堝中に挿入した後、真空または一部アルゴンガスを封入した雰囲気中で種々の温度、時間で高周波誘導加熱した。この熱処理条件は希望の炭化物が金属板の表面に

* 昭和44年4月本会講演大会討論会にて発表
昭和44年7月5日受付

** 東北大学金属材料研究所 工博

約 0.1 mm 厚さの層になるように予備実験により決定した (Table 2). Photo. 1 はかくして合成した各試料板の断面組織であり、表面に 0.1~0.3 mm 厚さの炭化物層が見られる。またこれら合成炭化物層の硬度値を Table 2 に示すが、従来の炭化物の測定値にほぼ近い。一方抽出残渣成型法の場合は目的とする炭化物単相を含む鋼を電解した後、その残渣粉末を板状 (20×10×2 mm) に圧縮成型した。Table 2 中の * 印の炭化物はこの方法により作製したもので、 Fe_3C^* は焼入れ後球状化焼なましした 0.8% 炭素鋼、 $\text{M}_{23}\text{C}_6^*$ は 1200°C から焼なましした 25% Cr 鋼、 M_6C^* は 1350°C から焼入れた 18-4-1 型高速度鋼から得た残渣である。残渣の化

学分析の結果から $\text{M}_{23}\text{C}_6^*$ は $(\text{Fe}, \text{Cr})_{23}\text{C}_6$ [Cr=20%], M_6C^* は $(\text{W}, \text{Fe}, \text{Cr}, \text{V})_6\text{C}$ [W=65%, Cr=2.5%, V 2%) であった。なお Fe_3C 試料は上記の抽出残渣成型法によるもののほかに、6.8% 炭素粉末を混合した鉄粉を圧縮成型後アルゴン雰囲気中でアーク溶解し、その後水冷銅板上に急冷することにより得た。

各炭化物の同定は GE-XR-D5 型スペクトロメータにより X 線回折した結果を ASTM カードと比較して行なつた。合成法の場合、表面に形成された炭化物の層が単相である必要があつたが試料によつては困難なものもあり、数%以下であれば実験誤差は少ないとして使用した。すなわち Mo_2C には MoC が V_4C_3 には V_2C が Cr_{23}C_6 には Cr_7C_3 が少量含まれている。

2.2 電解液および測定装置

使用した電解液は一般的抽出用電解液として使用されている代表的組成の酸性および中性溶液で、その組成および pH を Table 3 に示す。すなわち酸性液として炭素鋼、合金鋼中の炭化物抽出用として広く用いられている 0.2N および 0.5N 塩酸水溶液、および一種の錯イオン形成剤としてクエン酸ソーダを含む 0.5N 塩酸水溶液、高ニッケル耐熱合金中の炭化物、金属間化合物の抽出用として知られている 2% 磷酸水溶液の 4 種類であ

Table 1. Preparation of metal plates
(20×40×1 mm).

Metal	Purity of metal as received	Preparation of specimen
Cr	99.8%	Arc-melted in argon gas and cut off in plate
Mo	99 %	Commercial plate as received
V	99.5%	Arc-melted in argon gas and cut off in plate
Nb	99.8%	Commercial plate as received
Zr	99.7%	Commercial plate as received
Ti	99.9%	Commercial plate as received

Table 2. Synthetic conditions for formation of simple carbides and hardness of carbides.

Carbide	Preparation of carbide	Hardness (MVPN)
Fe_3C	{Arc-melted in argon after pressing iron powder containing 6.8% carbon and then quenched on copper plate	1450
Fe_3C^*	{Extracted from spheroidized 0.8% carbon steel and formed in plate by press	—
Cr_3C_2	{Heated for 5 hr at 1450°C by high frequency furnace after burying Cr plate in carbon black	1500
C_{23}C_6	{Heated for 5 hr at 1350°C by high frequency furnace after burying Cr plate in carbon black and then surface of plate polished	1600
$\text{M}_{23}\text{C}_6^*$	{Extracted from annealed 0.6%C-25%Cr steel and formed in plate by press	—
M_6C^*	{Extracted from quenched 18-4-1 type high speed steel and formed in plate by press	—
Mo_2C	{Heated for 3 hr at 1600°C by high frequency furnace after burying Mo plate in carbon black	1650
WC	{Heated for 10 hr at 2000°C by high frequency furnace after burying W plate in carbon black	>2000
V_4C_3	{Heated for 3 hr at 1600°C by high frequency furnace after burying V plate in carbon black	>2000
Nb_4C_3	{Heated for 3 hr at 1800°C by high frequency furnace after burying Nb plate in carbon black	>2000
ZrC	{Heated for 3 hr at 1800°C by high frequency furnace after burying Zr plate in carbon black	>2000
TiC	{Heated for 3 hr at 1700°C by high frequency furnace after burying Ti plate in carbon black	>2000

Table 3. Composition and pH of electrolytes used.

	Composition of solution	pH
Neutral	10% Na-Citrate+1% KBr+0.1% KI aqueous solution	8.0
	10% KBr aqueous solution	6.0
Acid	0.5 N HCl aqueous solution	0.30
	0.2 N HCl aqueous solution	0.65
	0.5 N HCl+10% Na-Citrate aqueous solution	3.8
	2% H ₃ PO ₄ aqueous solution	1.2

る。一方中性液として炭素鋼，鋳鉄，低合金鋼などの炭化物，窒化物，酸化物の抽出として広く用いられているクエン酸ソーダ-沃化カリ-臭化カリ水溶液，および高クロム鋼，含銅鋼に用いられる 10% 臭化カリ水溶液の 2 種類である。この溶液の種類を選定することにより液の性質としての pH の効果を定性的に調べた。

ポテンシヨスタットを用いた分極曲線測定装置の概略

図を Fig. 1 に示す。標準電極として飽和甘汞電極を挿

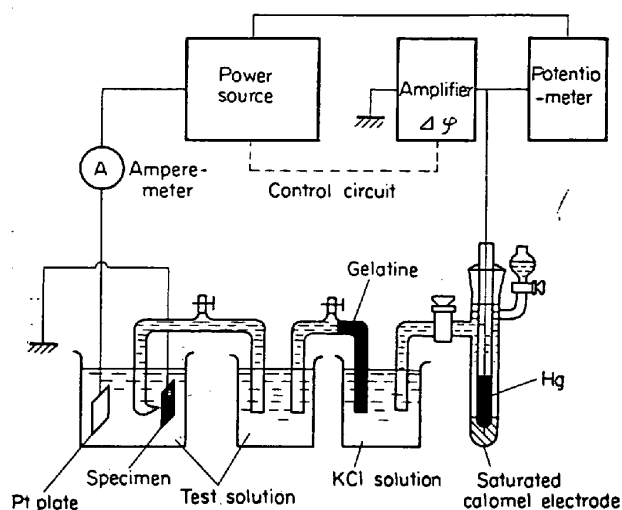


Fig. 1. Schematic diagram of apparatus used for measurement of polarization curve.

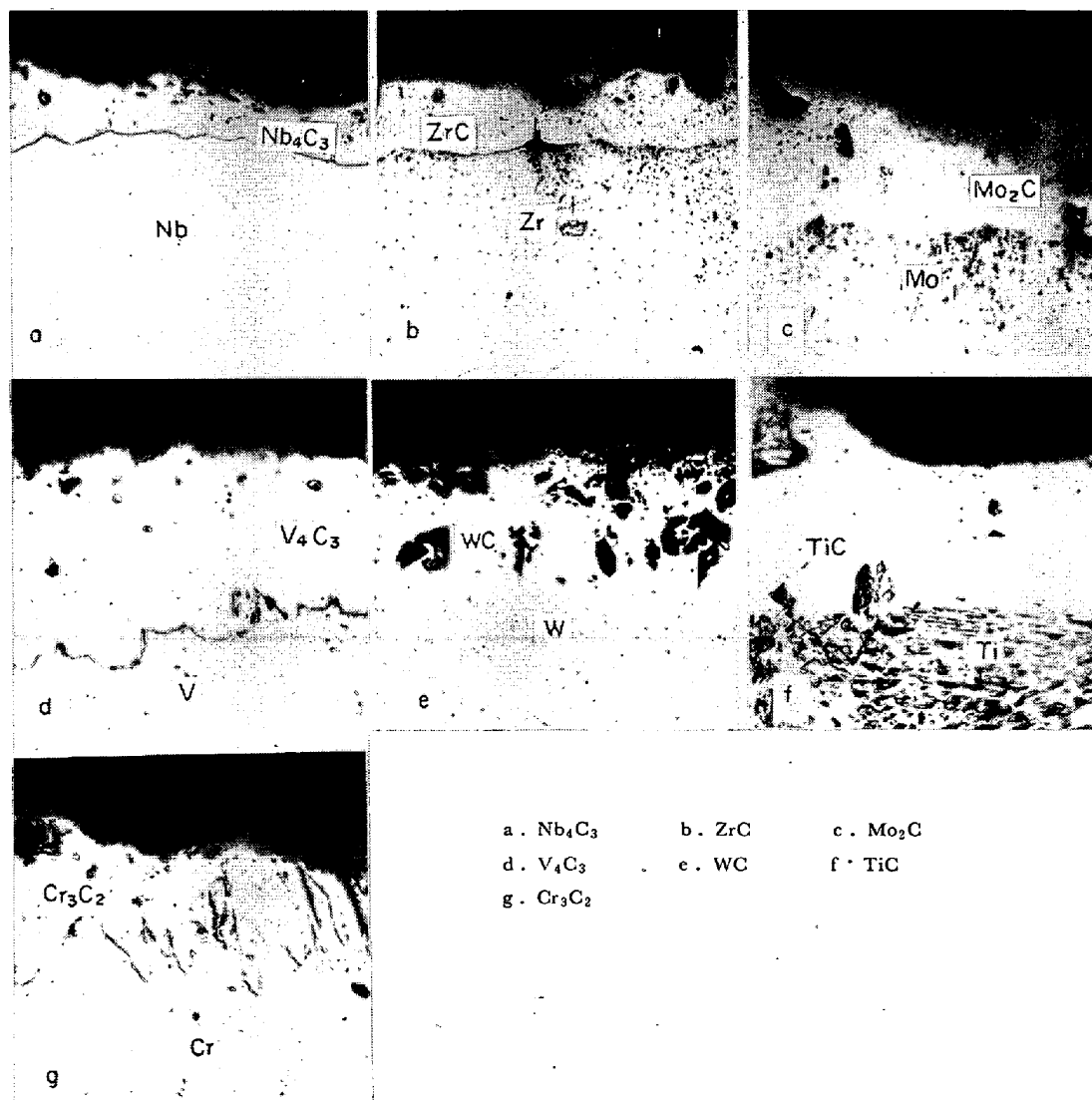


Photo. 1. Microstructures of carbide formed on surface of metal plate.

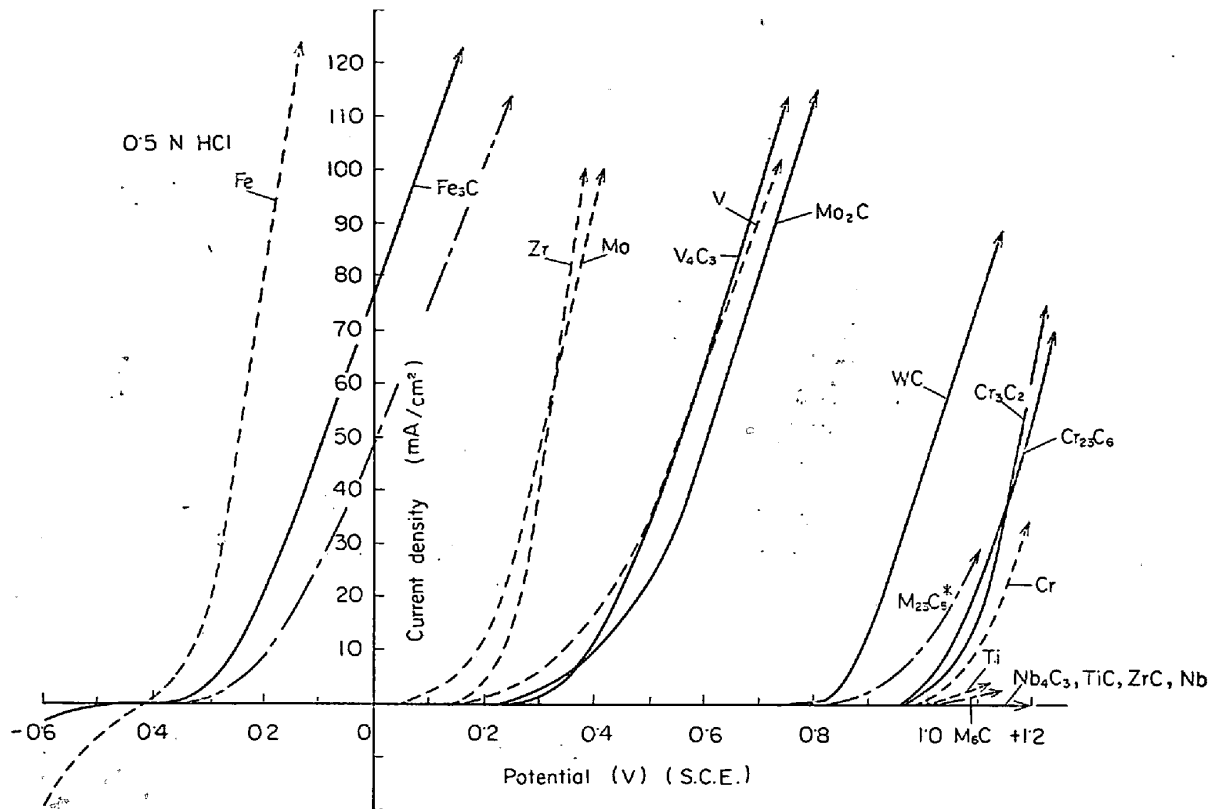


Fig. 2. Polarization curves of pure metals and carbides in 0.5N hydrochloric acid solution.

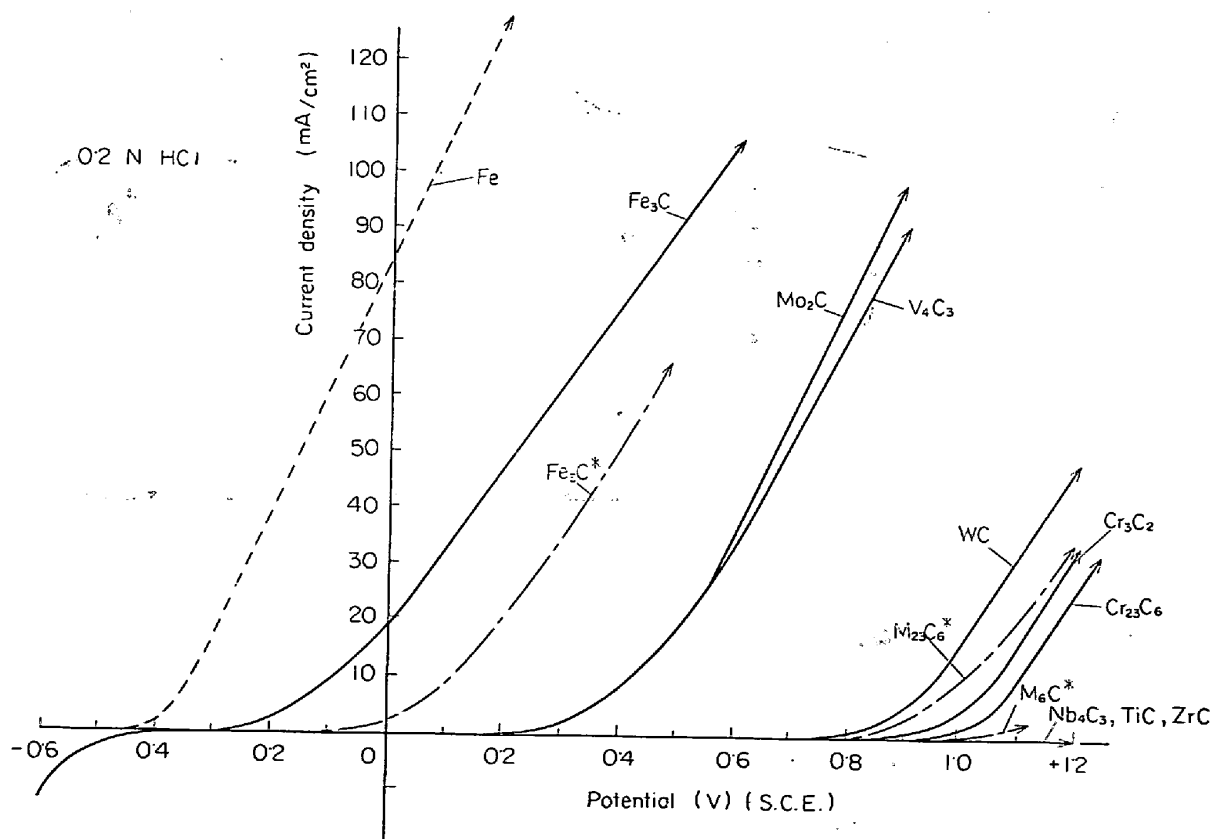


Fig. 3. Polarization curves of iron and carbides in 0.2N hydrochloric acid solution.

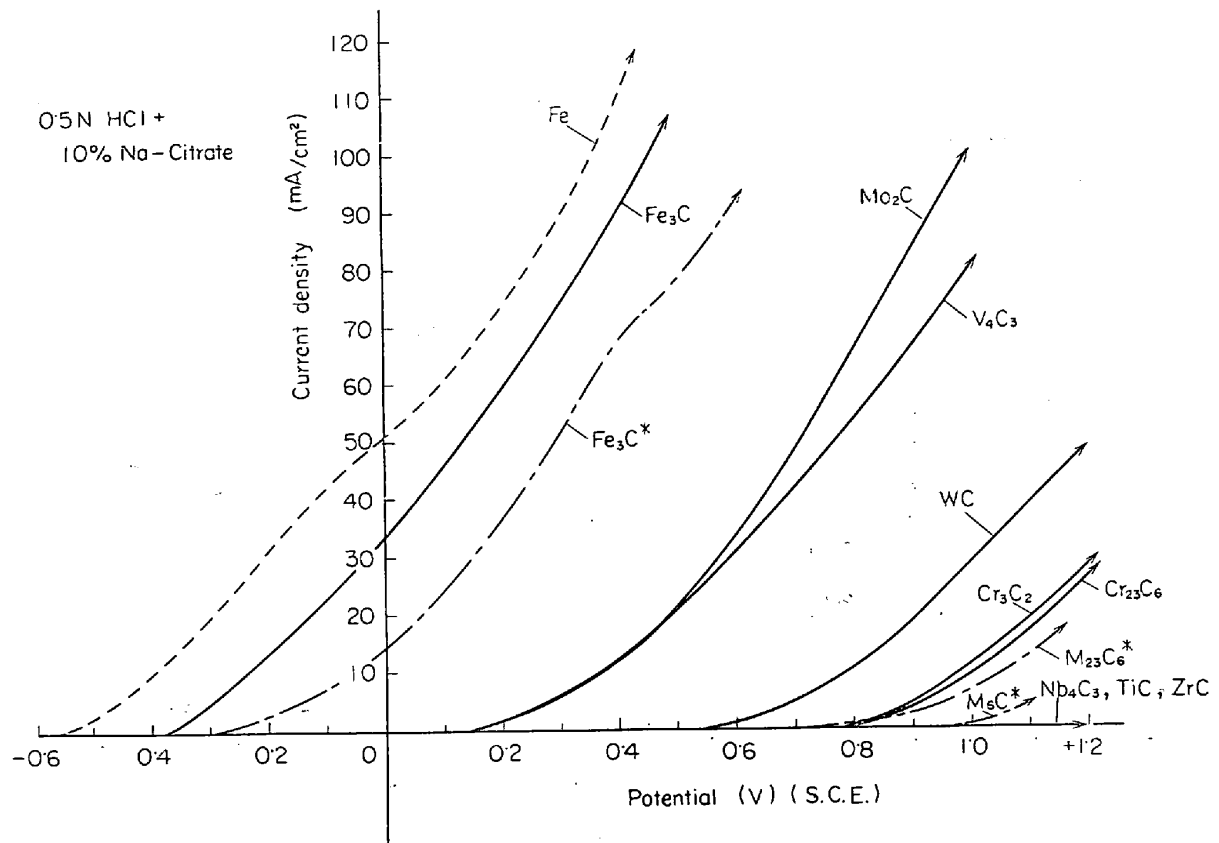


Fig. 4. Polarization curves of iron and carbides in 0.5N hydrochloric acid 10% sodium citrate solution.

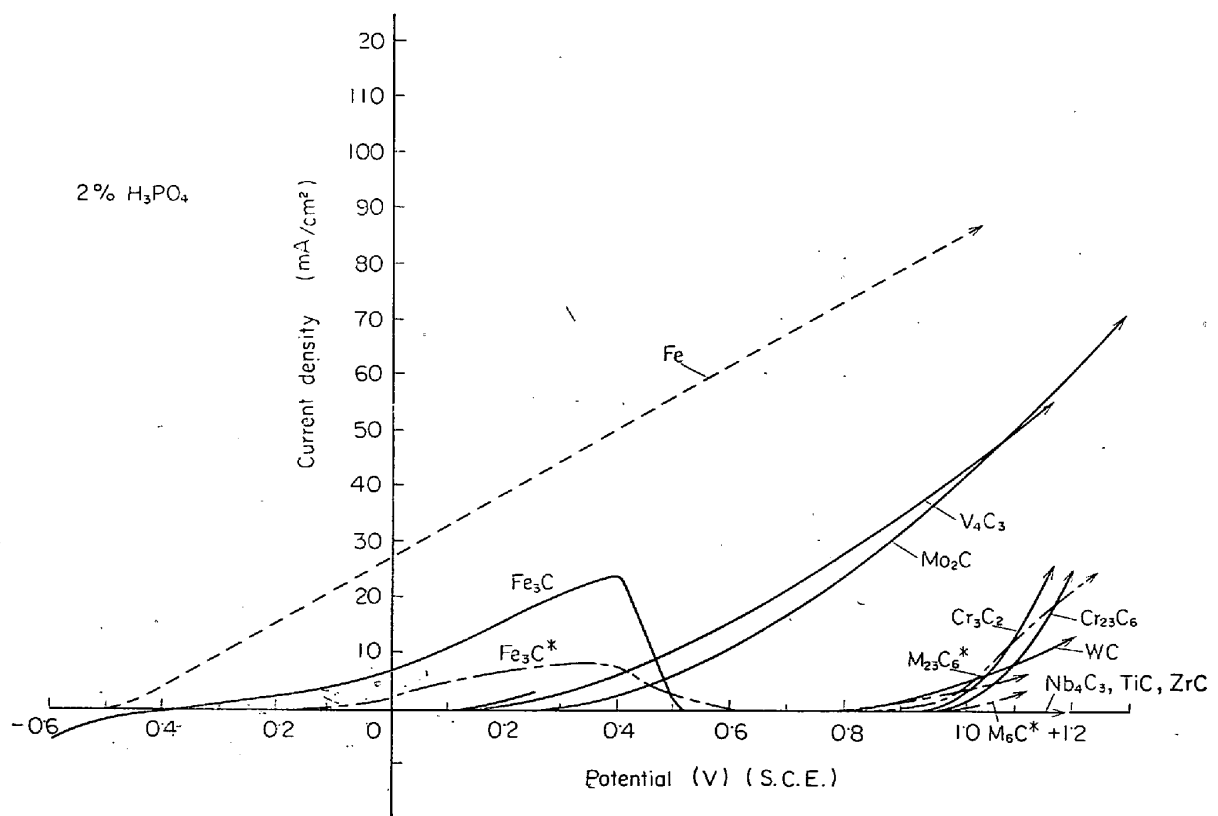


Fig. 5. Polarization curves of iron and carbides in 0.2% phosphoric acid solution.

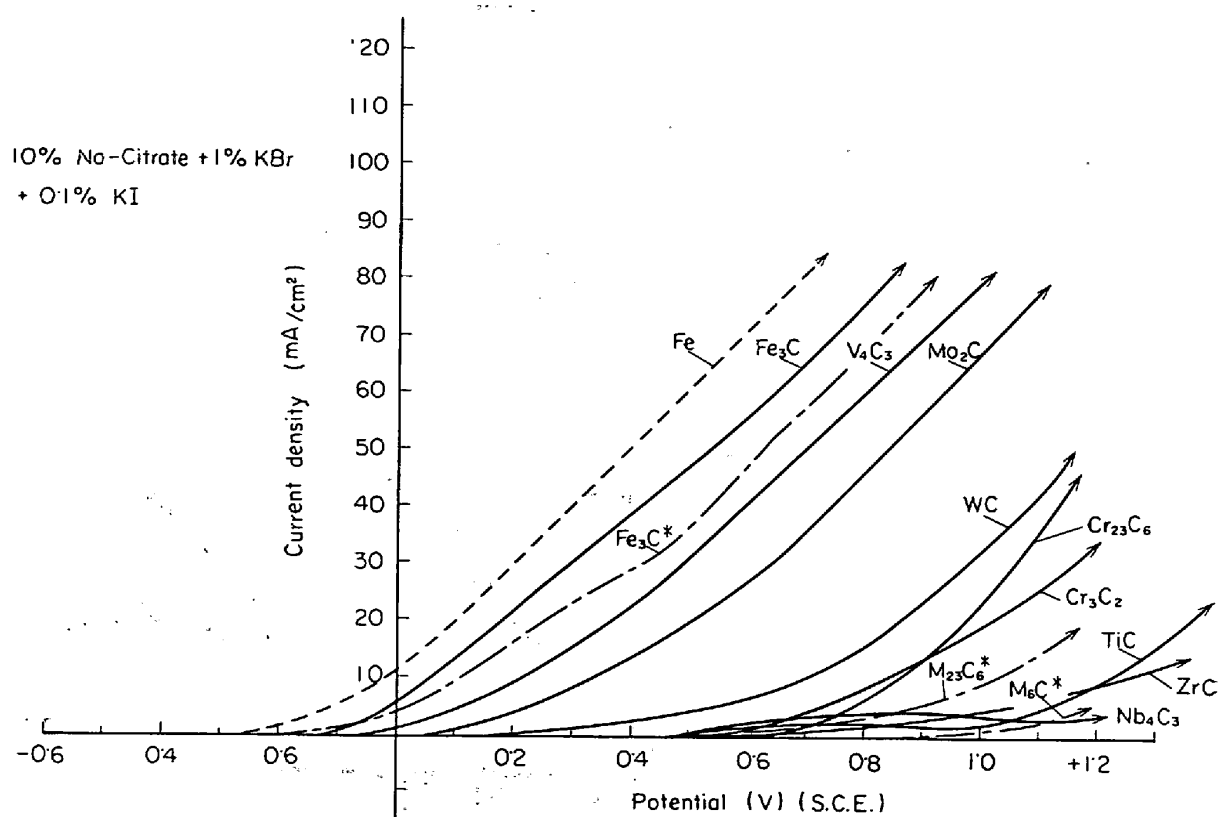


Fig. 6. Polarization curves of iron and carbides in 10% sodium citrate 1% potassium-bromide-0.1% potassium-iodide solution.

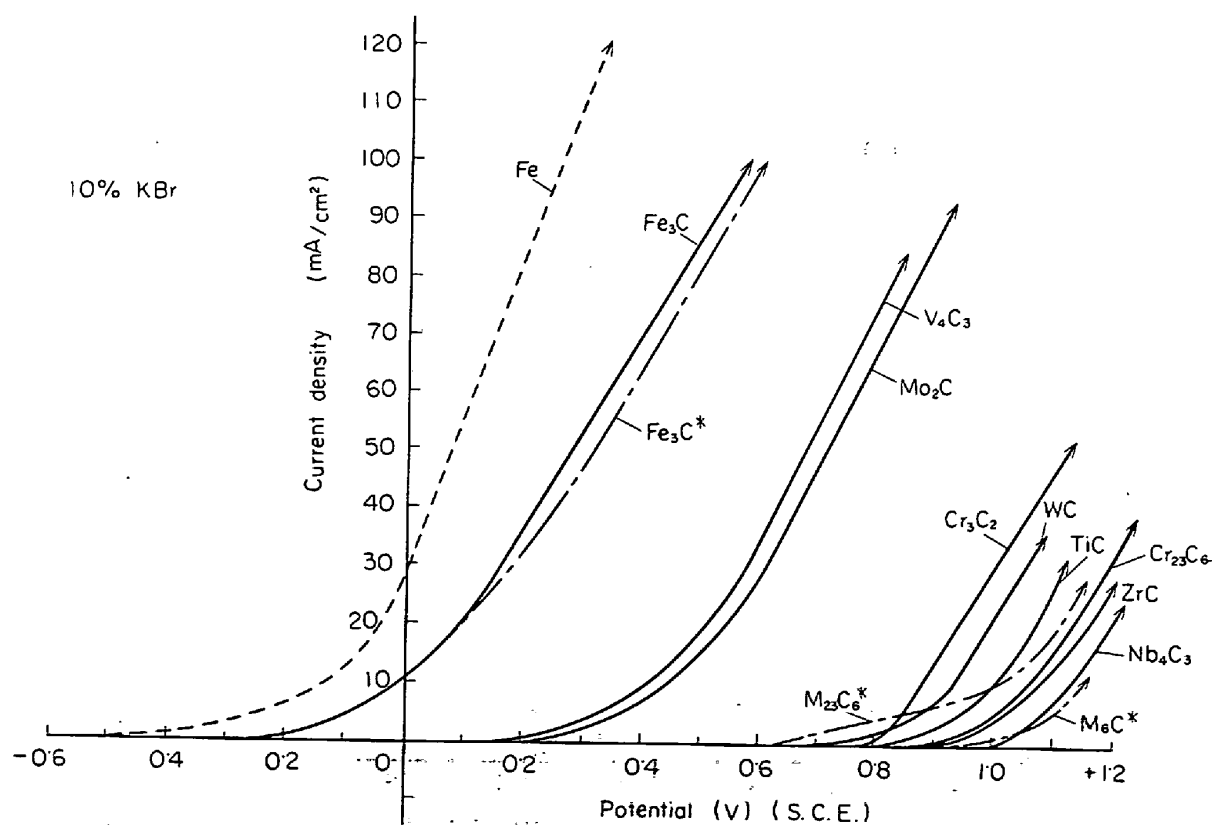


Fig. 7. Polarization curves of iron and carbides in 10% potassium-bromide solution.

入しこれと照合した試料電極電位 (S. G. E.) が常に一定値に保たれるようにポテンシオメータにより希望電位に設定し、この電位に対する試料の電位のずれ $\Delta\phi$ を検出器の入力と、その出力で電解電源回路を作動させて $\Delta\phi \rightarrow 0$ になるように電解電流を与える。ここで用いたポテンシオスタットの性能は電位精度が約 0.1mV 、応答速度が $10^{-1} \sim 10^{-4}\text{sec}$ 、最大出力電流が約 2A である。測定速度は約 0.05V/min であつた。雰囲気は大気中であるが、一部雰囲気の影響を見るため水素雰囲気とした。液温は $0 \sim 30^\circ\text{C}$ の範囲に変化させたが、大部分は 15°C の常温であつた。一方自然電極電位は試料を -1V 以下で 15min 間カソード還元した後 30min 分保持して測定した。

3. 実験結果

3.1 各炭化物の分極曲線

各炭化物試料の各種電解液中における分極曲線を測定した結果を Fig. 2~Fig. 7 に示す。図中実線は合成法による試料、一点破線は抽出分離法による試料、点線は純金属の結果である。なお測定中に表面の炭化物が溶解して内部の母金属が露出したり、表面が変質したりする可能性が考えられたので、各測定後再び X 線回折を行なつてこの点を確認した。

Fig. 2 は 0.5N 塩酸水溶液での結果である。鉄は約 -0.5V 付近から急激に Fe^{++} イオンとして溶け出す。一方各炭化物はいずれも鉄よりも安定であり、その溶出電位は高い。炭化物のうち合成した Fe_3C はほかの炭化物に比べて最も不安定であり、約 -0.3V 以上で溶解が著しくなる。なお Fe_3C の分極曲線は合成法のものと抽出残査成型法のもの (Fe_3C^*) とやや異なり、後者のほうがやや安定な特性を示している。この差は試料の作製上の差によるよりも、抽出法により得た Fe_3C の残査が酸化されやすいために粒子表面に酸化膜を形成したことに原因すると思われる。この傾向は Fe_3C がとくに著しい。したがって従来 Fe_3C の分極曲線を測定する際に粉末を成型して試料を作製しているが、この点に留意する必要がある。次に安定な炭化物は V_4C_3 および Mo_2C であり、約 0.3V 付近から溶解し始める。さらに WC , $\text{M}_{23}\text{C}_6^*$, Cr_{23}C_6 , Cr_7C_3 , M_6C^* の順に安定である。一方 TiC , Nb_4C_3 , ZrC は陽極電圧が 1.2V でも安定である。なお図中の点線で示す各金属の分極曲線とその炭化物の分極線との比較からわかるように炭化物は一般にその金属よりも安定である。

0.2N 塩酸水溶液における各炭化物の結果は Fig. 3 に見られるように Fig. 2 の 0.5N の場合とほぼ類似

した分極挙動を示し、炭化物の安定な順位は同様である。ただ溶解の電流密度がやや小さくなる傾向がある。ことに Fe_3C の分極曲線は 0.5N の場合より右に移行しており、 Fe_3C の電解抽出には濃度の低い塩酸液のほうが有利であることを示している。

Fig. 4 は 0.5N 塩酸水溶液に水酸化物の沈殿を防止するための錯イオン形成剤としてクエン酸ソーダを加えた場合の結果であり、 pH は約 4 である。Fig. 2 に比べて各炭化物の溶出電位は低電位側に移行するとともに電流密度の低下があるが、各炭化物間の安定度は変わらない。

Fig. 5 は 2% 磷酸水溶液の結果を示す。この図に見られるように Fe_3C の分極曲線の挙動に特徴がある。約 $-0.4 \sim -0.5\text{V}$ の電位間に活性化の範囲があるが、それ以上の電位では不活性状態となる。この現象は鉄窒化物の場合にも認められた。 1.0V まで測定した後その試料表面の X 線回折を行なつたが不活性化の原因となる不動態膜の存在を同定することはできなかった。この現象が磷酸溶液にのみ観察されることから、多分磷酸塩が表面に形成されて不動態化したものと考えられるが、この点に関しては明らかでない。ほかの炭化物の特性は塩酸酸性水溶液と比べて溶出電流密度が小さくなる傾向があるのみで、安定性の相互間の関係は変わらない。

次に中性溶液の 1% 臭化カリと 0.1% 沃化カリを含む 10% クエン酸ソーダ水溶液の場合を Fig. 6 に、 10% 臭化カリ水溶液の場合を Fig. 7 に示す。中性溶液においては炭化物の分離曲線は酸性液の場合とは異なる。Fig. 6 のクエン酸ソーダ水溶液では炭化物の溶出電位はいずれも低下し、鉄との差が小さくなる。また特徴として酸性溶液できわめて安定であつた Nb_4C_3 , TiC , ZrC がいずれもやや不安定となる。この傾向は Fig. 7 の臭化カリ水溶液でも同様に認められる。中性溶液でも各炭化物間の安定性の相互関係は酸性溶液とほぼ同じであり、いずれも鉄より安定である。

3.2 各炭化物の自然電極電位

化学的性質において重要な特性の一つとして自然電極電位がある。Table 4 は 15°C の各溶液中に約 30min 保持した後測定した鉄および各炭化物の自然電極電位を値の順に示す。この表から各炭化物の化学的安定性を判断することができるが、安定な炭化物ほど自然電極電位は外部因子により敏感に変化するので 30min 保持しても値が不安定であり再現性が悪い。したがってこの値から定量的に炭化物間の比較をすることはむずかしい。しかし表に見るように各溶液においていずれも炭化物は鉄より貴であり、また炭化物中では Fe_3C が最も卑であ

Table 4. Natural electrode potentials (S.C.E.) of iron and various carbides.

0.2N HCl	0.5N HCl	2% H ₃ PO ₄	0.5N HCl-Na Citrate	10% KBr	Na Citrate-KBr-KI
Fe -0.52	Fe -0.53	Fe -0.55	Fe -0.59	Fe -0.55	Fe -0.60
Fe ₃ C -0.30	Fe ₃ C -0.42	Fe ₃ C -0.28	Fe ₃ C -0.48	Fe ₃ C -0.34	Fe ₃ C -0.49
Fe ₃ C* -0.12	Fe ₃ C* -0.14	Fe ₃ C* -0.22	Fe ₃ C* -0.32	Fe ₃ C* -0.32	Fe ₃ C* -0.28
Cr ₂₃ C ₆ -0.03	Mo ₂ C +0.08	Mo ₂ C -0.03	Nb ₄ C ₃ -0.23	V ₄ C ₃ -0.14	WC -0.28
V ₄ C ₃ +0.01	V ₄ C ₃ +0.10	Cr ₃ C ₂ -0.03	TiC -0.23	Nb ₄ C ₃ -0.12	V ₄ C ₃ -0.26
Mo ₂ C +0.03	Nb ₄ C ₃ +0.13	Cr ₂₃ C ₆ 0.00	V ₄ C ₃ -0.09	WC -0.07	Nb ₄ C ₃ -0.25
Nb ₄ C ₃ +0.07	Cr ₂₃ C ₆ +0.15	Nb ₄ C ₃ 0.00	Cr ₃ C ₂ -0.08	Cr ₂₃ C ₆ -0.06	Mo ₂ C -0.21
M ₂₃ C ₆ * +0.08	M ₂₃ C ₆ * +0.18	V ₄ C ₃ +0.03	WC -0.04	Mo ₂ C -0.04	Cr ₃ C ₂ -0.19
Cr ₃ C ₂ +0.16	TiC +0.26	WC +0.07	Mo ₂ C -0.03	TiC +0.01	TiC -0.12
TiC +0.27	ZrC +0.30	TiC +0.09	Cr ₂₃ C ₆ 0.00	ZrC +0.06	Cr ₂₃ C ₆ * -0.03
M ₆ C* +0.32	M ₆ C* +0.32	ZrC +0.10	ZrC +0.10	M ₆ C* +0.24	ZrC 0.00
ZrC +0.36	Cr ₃ C ₂ +0.42	M ₆ C* +0.26	M ₆ C* +0.18	Cr ₃ C ₂ +0.26	M ₂₃ C ₆ * +0.10
WC +0.43	WC +0.47	M ₂₃ C ₆ +0.29	M ₂₃ C ₆ * +0.21	M ₂₃ C ₆ * +0.14	M ₆ C +0.24

Table 5. Activated potentials of carbides in various electrolytes.

	0.2N-HCl	0.5N-HCl	2%-H ₃ PO ₄	0.5N-HCl Na-Citrate	10% KBr	Na-Citrate KBr-KI
Fe ₃ C	-0.35	-0.35	-0.35	-0.35	-0.30	-0.30
V ₄ C ₃	0.16	0.08	0.12	0.02	0.06	-0.10
Mo ₂ C	0.10	0.08	0.10	0.08	0.02	0.08
WC	0.60	0.52	0.70	0.28	0.42	0.00
M ₆ C*	0.58	0.55	0.82	0.82	0.62	0.40
M ₂₃ C ₆ *	0.66	0.50	0.88	0.82	0.56	0.52
Cr ₃ C ₂	0.72	0.40	0.92	0.68	0.55	0.60
Cr ₂₃ C ₆	0.90	0.52	0.92	0.84	0.75	0.56
Nb ₄ C ₃	>1.2	>1.2	>1.2	>1.2	0.92	0.45
TiC	>1.2	>1.2	>1.2	>1.2	0.82	0.45
ZrC	>1.2	>1.2	>1.2	>1.2	0.90	0.50
Fe	-0.52	-0.53	-0.55	-0.59	-0.55	-0.60

る。ほかの炭化物は溶液により少し異なるが、定性的に酸性から中性すなわち pH が高くなるとしたがつて電位が低下する。この低下する程度は炭化物によつて差があるが、ことに WC が明りようである。

3.3 各炭化物の活性化電位

鉄および炭化物は Fig. 2~Fig. 7 に見るように、電極電位を増すとある電位以上で急に溶解し始める。この電位を活性化電位と呼ぶが、この電位の決める場合にどの値をとるかはむずかしい。ことに分極曲線が平滑な場合に問題になる。そこで本報では陽極電流が 0.01mA になる値を活性化電位とした。Table 5 はこの活性化電位を示す。この表から、やはり炭化物はいずれも鉄より活性化電位が高いこと、各炭化物の活性化電位は Fe₃C が最も低く、V₄C₃, Mo₂C, WC が中位、Cr₃C₂, Cr₂₃C₆, M₂₃C₆, M₆C の Cr を含む炭化物が高位に属し、Nb₄C₃, TiC, ZrC が最も高いこと、中性液のほうが活性化電位が低いことがわかる。

3.4 分極曲線におよぼす液温の効果

0.2N 塩酸水溶液について分極曲線におよぼす液温の

効果を 0°~30°C の範囲で変化させて測定した。Fig. 8 は各炭化物の活性化電位と液温の関係を示す。Fe₃C のみは温度の上昇とともにやや電位が低下し、不安定になるが、ほかの炭化物はほとんど変化しない。しかし電流密度は液温の上昇により増加する傾向がある。

4. 考 察

4.1 鉄鋼中の炭化物を抽出するための電解条件

定電位電解法では構成相の電気化学的挙動が各相単独の電気化学的挙動と同じと考えてもよいという利点がある。したがって鉄鋼中に炭化物が分散している場合、電解法により炭化物のみを抽出しうる電解条件は、おのの母相および分散する炭化物自身の分極曲線から決定できる。いま鉄鋼の母相および炭化物の溶出電位を E_0^M および E_0^{MC} とする。Fig. 9 に見るように $E_0^M < E_0^{MC}$ のときのみ、 E_0^M と E_0^{MC} との間で電解すれば炭化物のみを完全に陽極残渣として分離することが可能である。一方 $E_0^M > E_0^{MC}$ の場合には炭化物の抽出は不可能である。Table 5 の結果から本実験に使用した各炭化物はい

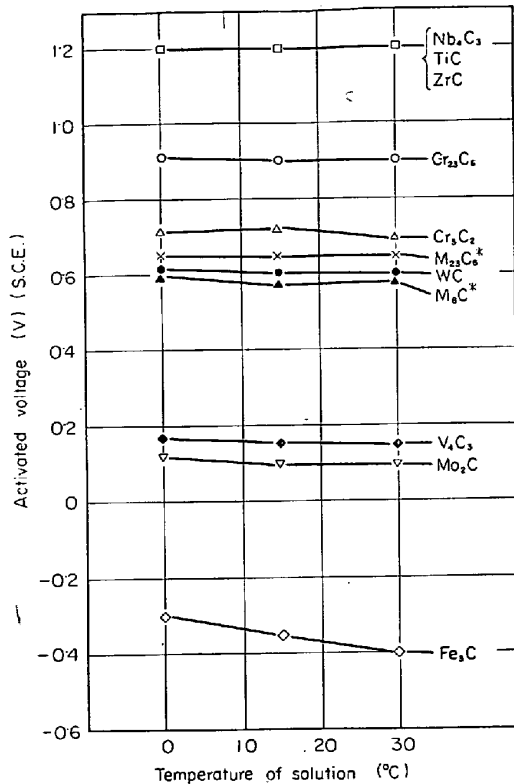


Fig. 8. Relationship between the activated voltage of carbide and the temperature of solution.

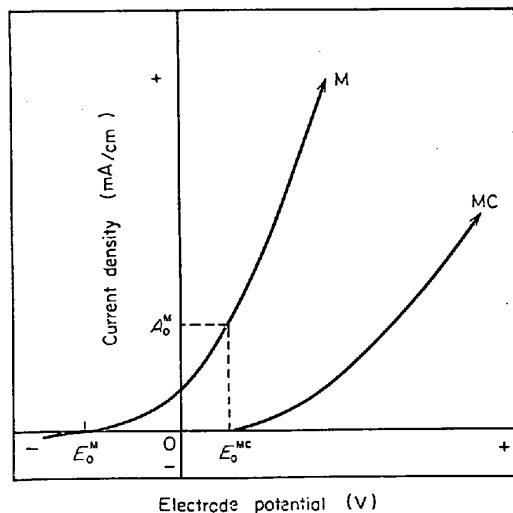


Fig. 9. Explanatory diagram of electrolytic potential for electrolytic isolation of carbide (MC) from matrix (M).

ずれも抽出可能であることがわかる。すなわち Table 5 に示した各炭化物の活性化電位はほぼ E_0^{MC} に相当し、電解抽出電位の最高値となり、また表の下段に示した鉄の電位は最低電位 M_0^M となる。なお鉄鋼には種々の合金元素が添加されているから、この E_0^M の値としてその鋼自身の分極曲線をあらかじめ測定しておく必要があ

る。もし純鉄中に炭化物が分散していると仮定した場合には、表からわかるように Fe_3C , V_4C_3 , Mo_2C を除いた各炭化物の電解抽出可能な電位範囲はきわめて広く、各電解液ともに安全に使用しうる。一方 Fe_3C は抽出可能な電位範囲が最も狭く、また V_4C_3 , Mo_2C も狭いので電解条件に注意する必要がある。

以上述べたことは 1 種類の炭化物が分散している鉄を電解する場合についてであるが、いま 2 種以上の炭化物を含む場合でも、両者の炭化物間の溶出電位の差が大きい場合に原理的には分別抽出条件を予測しうる。たとえば Mo_2C と $Cr_{23}C_6$ とが共存しているときには 0.2N 塩酸水溶液では 0.1~0.9V の間の適当な電極位で電解すれば $Cr_{23}C_6$ のみが抽出できるし、 $-0.52 \sim +0.1$ V の間で電解すれば Mo_2C , $Cr_{23}C_6$ の両者を同時に抽出できるはずである。しかしこのことは原理的に可能性がただで、実際には母相の溶解が早く炭化物が溶解し終わる前に落下することが考えられるので、両炭化物を完全に分離することは困難と思われる。むしろ両者の炭化物の分別電解エッチの場合に利用できる。

4.2 炭化物の分極曲線に影響をおよぼす諸因子

前述したように電解抽出条件は原理的構成相の分極曲線から決定できるから、したがって抽出精度は母相と炭化物の分極曲線の相対的關係によつて支配される。この分極線を支配する外的因子としておもに次の点が考えられる。

- (1) 電解液の反応性
- (2) 液温
- (3) 雰囲気

また前節で述べた電解抽出条件の考察は鋼中の炭化物が純粋な二元系化合物であると仮定し、しかも鋼中の炭化物の分極線が単体としての分極曲線と同じであるとして考えた。しかし実際の鋼中に存在する炭化物の形状や組成は単純ではない。すなわち次のような内的因子が考えられる。

- (4) 炭化物の種類
- (5) 炭化物の析出形態
- (6) 炭化物の組成

次に分極曲線の挙動のうちで直接電解抽出に関与する溶出電位および溶出電流密度におよぼすこれらの因子の効果について考察する。

従来、金属・合金の分極特性に対し、溶液の pH や anion 効果が重要であることが知られている。したがって炭化物の場合にも (1) の効果を考えねばならない。本実験で使用した溶液の pH は 0.5N 塩酸水溶液の 1.2 からクエン酸ソーダ水溶液の 8.0 の範囲にある。Fig. 10

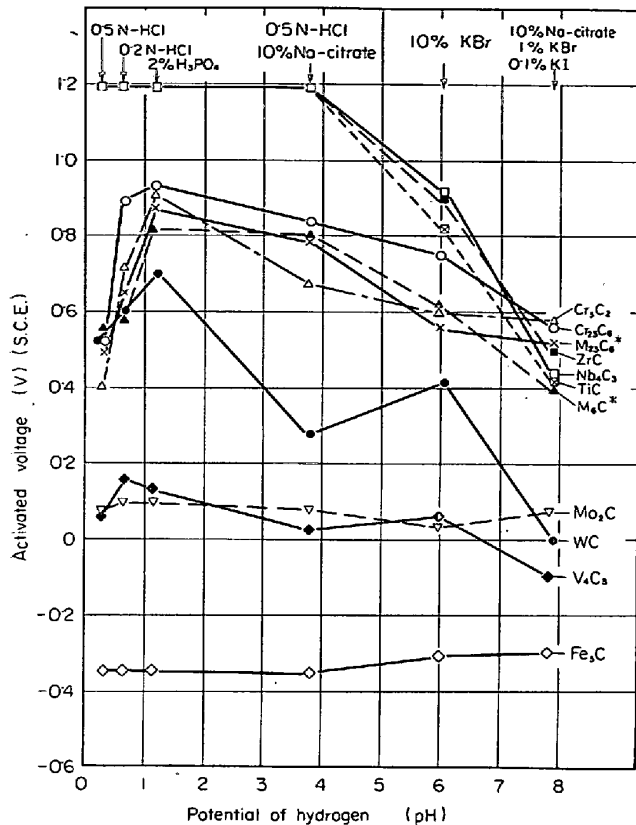


Fig. 10. Relationship between the activated voltage of carbide and the potential of hydrogen in solution.

は各炭化物の活性化電位(およそその溶出電位に対応する)と溶液の pH との関係を示す。この図に見られるように傾向として pH が 1 以上の範囲で高くなるにしたがつて電位は低下する。またこの効果は Fe_3C でほとんど認められないが安定な炭化物になるほど著しくなる。ただ Cr_3C_2 , Cr_{23}C_6 , M_{23}C_6 , M_6C , WC の各炭化物は pH が 1 以下で電位が低下し、約 1 付近に最大値をとる。この原因については複雑な因子があつて明らかではない。定性的に言えば pH が 1 付近の溶液が最も適当であると思われる。一方溶液中の anion の効果も無視できないと考えられる本実験ではとくにこの効果を調べていないが、炭化物の種類によりこの効果が異なると考えられるので個々の炭化物について溶出電位を上昇させる有効な添加剤を検討する必要がある。

(2)の液温は Fig. 8 に示したように季節により変化する温度の 0~30°C の範囲内では活性化電位をほとんど変化させず、ただ温度の上昇とともに電流密度が増加する傾向がある。

(3)の雰囲気の影響として、雰囲気が酸化性か、還元性かによつて分極曲線が変わることが金属・合金において知られている。本実験では 0.2N 塩酸水溶液を用いて

水素雰囲気中および大気中で分極曲線した。しかし炭化物の場合には溶出電位および電流密度に対する雰囲気の影響はほとんど認められなかった。

(4)の炭化物の種類による分極曲線の変化を検討すると実験結果で述べたように各炭化物の溶出電位は定性的に溶液の種類にかかわらずある規則的順位があることが認められた。炭化物が溶け出す電位は炭化物が分解して金属イオンとして溶液中に溶け出す反応にともなう自由エネルギーの変化と関連する。しかし炭化物のこの自由エネルギー変化は求められていない。この炭化物の溶出電位を支配する因子を定量的に説明することはむずかしいが、溶液が同一の場合に炭化物間の溶出電位の差はおもに炭化物の分解に要するエネルギー、金属原子のイオン化エネルギーおよび金属イオンの水和エネルギーの総和の差に関係すると考えられる。とくに炭化物のように結合力の大きな場合には炭化物の分解エネルギーが重要と考えられるから、この目安として炭化物の標準生成自由エネルギーをもつて溶出電位との関連性を検討した。

Fig. 11 はこの両者の相関性を炭化物および前報⁷⁾した窒化物について図示した結果であり、明らかに標準生成自由エネルギーの高い化合物ほど溶出電位が高い傾向が認められる。この関係は電解抽出に先だつて目的とする化合物の抽出の難易を予測するのに便利であろう。

次に実際の鋼においては(4)の炭化物の析出形態の効果を考慮する必要がある。本論文では鋼中の炭化物の分極曲線がその単体の分極曲線と同じであると考えたが、たとえば析出初期の場合のようにきわめて微細で、しか

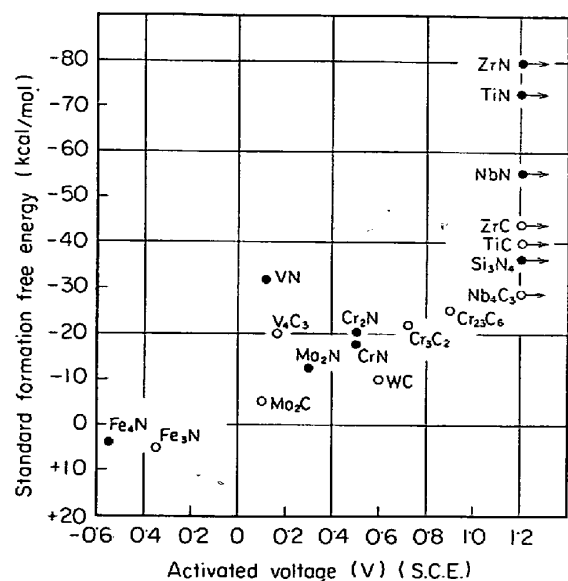


Fig. 11. Relationship between the activated voltage and the standard formation free energy of carbide.

も母相と coherent な析出物の場合には界面エネルギーの影響を考慮する必要がある。すなわち析出物と母相との原子間の相互作用エネルギーを無視できないから coherency は溶出電位を低下させる作用を有すると考えられる。このような場合には電解抽出電位を Table 5 の値より低く見積らねばならない。したがって Table 5 の値は化合物の種類によつて決まるある臨界粒子寸法(大体 coherency の失われる寸法と考えられる)以上にのみ適用できる。化合物の coherency を保つ臨界寸法は母相と析出物の結晶学的関係からおよその値を予想できるが、一般に単純な面心立方格子を持つ Nb_4C_3 , V_4C_3 , TiC , ZrC では coherency が大きく数 $100\text{\AA}$ 程度であることが知られている、一方複合面心格子の Cr_{23}C_6 , M_6C , M_{23}C_6 は coherency が小さく、臨界寸法はさらに小さいと考えられる。

また実用鋼中存在する炭化物は合成した純粋な 2 元系炭化物ではなく、ほかの元素を固溶した多元系炭化物になつている場合が多い。たとえば Cr_{23}C_6 型炭化物は鉄-クロム鋼中では多量の Fe を含む $(\text{Fe}, \text{Cr})_{23}\text{C}_6$ である。また Nb_4C_3 , V_4C_3 , TiC , ZrC などは同型の結晶構造を持つ窒化物との間に相互固溶があることが知られ、実用鋼中のこれらの炭化物中に窒素も含まれる。本実験における 25% Cr 鋼から抽出した $\text{M}_{23}\text{C}_6^*$ 中の Cr 量は約 20% である。これと合成した Cr_{23}C_6 炭化物の両者の結果と比較すると、分極挙動はほぼ同じであるが、溶出電位がやや低くなつている (Table 5)。この差は両者の製法の相異によるよりも炭化物の化学組成の相異に原因していると考えられる。すなわち同一構造の炭化物であつても、その組成が異なれば当然溶出電位が異なる可能性がある。

以上に述べた 5 つの因子によつて鉄鋼中の炭化物を電解抽出するための条件が変わるが、その試料の不均一溶解(ピッチング、未溶解母相の落下)、不動態化現象により、また抽出後の残査の化学的溶解などにより条件が制限される。したがって現実には実用鋼中のすべての種類の炭化物を電解抽出する条件を見い出すことは困難であり、個々の試料についてその構成相の分極曲線を測定して、その試料に適した電解液、電解電位、電流密度などを検討する必要がある。最近神森らは鋼中の炭化物の定電位電解法を研究し、 $\text{V}_4\text{C}_3^{(9)}$, $\text{Mo}_2\text{C}^{(10)}$, $\text{TiC}^{(11)}$, $\text{Fe}_3\text{C}^{(12)}$ を含む鋼の個々の抽出法を詳細に検討し、また分極曲線測定方法¹³⁾を提案している。今後この方面の多くの研究が望まれるが、一方各種化合物の電気化学的性質の基礎的データを集積するとともに、化合物の組成や形状の効果などについてもいつそうの検討が必要である

う。

5. 結 言

合成した炭化物 Fe_3C , Cr_3C_2 , Cr_{23}C_6 , M_{23}C_6 , M_6C , Mo_2C , WC , Nb_4C_3 , V_4C_3 , ZrC , TiC の自然電極電位および分極曲線をポテンシオスタットを用いて測定し溶出電位の比較から鉄鋼中の炭化物を電解抽出する条件を検討した。さらに分極曲線に影響する諸因子を考察した。次にその結果を要約する。

(1) 炭化物の溶出電位はいずれも鉄より高い。炭化物間の溶出電位の順位は電解液の種類によつて多少異なるが、 Fe_3C が最も低く、次に Mo_2C , V_4C_3 , WC , (M_{23}C_6 , Cr_3C_2 , Cr_{23}C_6 , M_6C), (Nb_4C_3 , TiC , ZrC) の順に高くなる。

(2) 溶出電位は溶液の pH が高いほど低下する傾向があるが、液温、雰囲気によつてはほとんど影響されない。

(3) 炭化物の溶出電位はその標準生成自由エネルギーが高いほど高くなる傾向がある。

(4) 実用鋼中の炭化物の形態および組成は複雑であり、炭化物の溶出電位は変化する可能性がある。

文 献

- 1) 西沢: 日本金属学会会報, 1 (1962), p. 480, 534
- 2) 田尻, 島田: 日本金属学会会報, 2 (1963), p. 622
- 3) 瀬川: 鉄と鋼, 52 (1966), p. 967
- 4) 今井, 増本: 日本金属学会会報, 5 (1966), p. 121
- 5) 下平, 沢田: 日本金属学会誌, 21 (1957), p. 271, 275
- 6) C. ILSCHNER-GENSCH: Arch. Eisenhüttenw., 31 (1960), p. 97
- 7) 今井, 増本: 日本金属学会誌, 27 (1963), p. 593
- 8) 今井, 増本, 渡部: 日本金属学会誌, 31 (1967), p. 776
- 9) 神森, 田口, 鈴木, 小野: 日本金属学会誌, 32 (1968), p. 629~634
- 10) 神森, 田口, 小野: 日本金属学会誌, 32 (1968), p. 629~634
- 11) 神森, 田口, 鈴木, 小野: 日本金属学会誌, 32 (1968), p. 1185~1189
- 12) 神森, 田口, 小野: 日本金属学会誌, 33 (1969), p. 55~60
- 13) 神森, 田口, 小野: 日本金属学会誌, 33 (1969), p. 403~407

討 論

【質問】 トピー工業 若松茂雄

1. 図 1, 2 および表 1 の各炭化物の分極曲線ならびに活性化電位の比較から、結論として定電位電解法によ

れば Fe_3C を除いては表 1 のうちのどの電解液を用いても各炭化物を安全に抽出することが可能であるとしている。しかし、最近の報告によれば V_4C_3 ¹⁾ および TiC ²⁾ のような従来安定とされ、表 1 からそれが裏付けられる析出物でも、試料の熱処理方法のいかんによつては電解液としてクエン酸系液溶 (pH 5) を用いると、抽出が不完全になる場合があるとのことである。もちろん、著者らの指摘するように実用鋼の場合は分極曲線からのみ電解条件を決定することはできず、この場合は析出物の粒度の影響も考えられるが、後述するように析出物の粒度による活性化電位の変動に関する限り電解液の種類にはあまり関係がないと思われる。それよりも、もし、上記の報告の事実誤りに誤まりがないとすれば、もつと本質的な点たとえば、分極線の測定値は研究者によつて一致せず、再現性が悪い³⁾こと、あるいは、これも後述するような電解液の反応性などに原因があるのではないかと推察される。いずれにしても V_4C_3 あるいは TiC のような安定性の大きい析出物の抽出分離にさいしても、表 1 のようなデータが利用できないとなると、ポテンシオスタットの有利性が著しく減殺されることになり問題である。

2. 著者らは、表に示した電解抽出条件は化合物により決まるとされるある臨界粒子寸法 (多分 coherent が失われる寸法) 以上のみ適用できるとし、その理由として極めて微細 (数 100Å 程度) で、しかも coherent な析出物の場合には表面エネルギーの効果もあつて活性化電位が低くなる可能性のあることをあげている。もし著者らのいうように、一定の電極電位で電解を行なつても微粒の場合は活性化電位が低下し溶解するものとすれば、ある特定の電解液においてのみ、そのような現象が認められるということはいふまでもないと思われる。なぜなら、どの電解液の場合でも粒度による活性電位の変動が程度に差があつても起こるはずで、したがつて、いずれの電解液を用いても同一傾向が認められるに違いないからである。しかし、実際にはある電解液では溶解するが他の電解液では溶解しないということがありうる。この点から考えると、微粒あるいは不安定な析出物、介在物の溶解するのは電極電位の影響よりも、pH 効果、アニオン効果、化学的溶解など電解液の反応性により多くの原因があるように思われる。定電位電解法であつても電解液の選択には注意を要することは事実である。

文 献

- 1) 神森, 田口, 鈴木, 小野: 金属学会誌, 32(1968), p. 629
- 2) 神森, 田口, 鈴木, 小野: 金属学会誌, 32(1968), 1185
- 3) 下平, 蛭子: 金属学会報, 4(1965), p. 739
- 4) 佐藤, 岡本: 金属学会報, 5(1966), p. 590

【回答】

従来、電解抽出の条件は経験的か、または個々の鋼種についてのみの実験により決められており、その本質的な研究によつたものではない。本研究はこの点に着目して定性的ながら電解条件を予測しようと試みた結果である。

定電位電解法では鉄中に分散した化合物の電気化学的挙動が化合物単体の挙動とほぼ同じと仮定してもよいという利点がある。したがつて母相と化合物のおおの分極曲線がわかれば、化合物のみを抽出する電解条件を知ることが可能となり、抽出精度は母相と化合物の両者の相対的關係によつて支配される。

この分極線を支配する因子として次の点が挙げられる。

- (1) 電解液の反応性 (pH, anion 効果など)
- (2) 電解液の温度
- (3) 雰囲気
- (4) 試料の下働状態
- (5) 析出物の形状, coherency の有無など
- (6) 析出物の化学組成

また分離後の場合

- (7) 溶液に対する化学的安定性
- (8) 化合物の大きさ

本実験では (2), (3) は同一条件とし、(4), (7), (8) は別の問題としているので、残りの (1), (5), (6) のみを考察した。

まず電解液の反応性が最も重要であることは確かであり、このため現在最もひんぱんに使用される溶液を用いて pH の効果、錯イオン形成剤の効果を検討した結果、pH が高いほど化合物の活性化電位を低下させ、電流密度を減少させる傾向を認めた。また錯イオン形成剤の添加は電位よりも電流密度を減少させた。一方化合物の組成は電位、電流密度に影響し分極曲線が変化した。さらに重要なことは化合物の形態である。ある臨界寸法以下の化合物、多分 coherency を有する化合物の場合、析出相の周囲に発生する coherency strain は溶液との反応を促進し、また母相と化合物間の coherency は化合物の分解を助長する可能性がある。さらに析出初期における化合物の組成は安定相のそれと異なることが知られている。したがつて coherency を有するとき微細析出物の場合にはその安定化合物自身の分極特性とは異なり、活性化電位が低下することが十分考えられる。

本実験により得た抽出可能な電位はある臨界以上の平衡化合物に適応すべきものであり、特殊な状態すなわち析出初期のような準安定化合物のごとき場合には上記で考察したように電解液の反応性により抽出精度が左右される可能性がある。したがつてかかる特殊な状態の化合物の抽出の場合には細心の注意を必要とする。