

討 13 鉄鋼中の炭化物および窒化物の電解抽出条件の検討

東北大学金属材料研究所 今井 勇之進
増本 健

1. 緒言

金属材料中の組織分析として分離分析法、すなわち化学分離法、電解分離法、抽出レプリカ法、超音波抽出法などがあるが、これらのうち鉄鋼中の炭化物、窒化物を抽出する方法として広く利用されているのが電解抽出法である¹⁾。すなわち2相以上の構成相よりなる試料を陽極として適当な条件で電解すると noble 相のみが陽極残渣として捕収される。この場合、使用する電解液の種類、液の温度、電極電位および電流密度などが実験の精度を左右する重要な因子である。従来、電解分離に使用されている主な溶液は中性および酸性水溶液であるが、分離しようとする相に対し如何なる溶液と電解条件を選定するかは構成相の化学的性質、電気化学的性質から判定しなければならない。しかし従来、鉄鋼中の析出相の主体となす炭化物、窒化物の電気化学的性質のデータが極めて少ないために、大抵経験的に条件を決める場合が多い。

電解抽出条件は原理的には図1に示す如き母相Mと析出相Xの分極曲線から推定される。すなわち2相合金の場合、この両者の分極曲線から活性化電位 E_o^M および E_o^X が知られているとするとMからXを完全に分離する理想的な電解電位は E_o^M と E_o^X との間であることが判る。ただし $E_o^M > E_o^X$ の場合にはX相の分離は不可能である。かゝる目的のために最近ポテンシostatが利用されるようになり^{2), 3)}、炭化物、金属間化合物の電解分離を行った^{2, 3}の研究が報告されている。

本報告はポテンシostatを用いて鉄鋼中の炭化物および窒化物の電解抽出条件を検討した結果^{4), 5)}の要約である。

2. 試料および実験方法

実験の対照とした化合物は炭化物として Fe_3C , Cr_3C_2 , $Cr_{23}C_6$, $M_{23}C_6$, Mo_2C , WC , V_4C_3 , Nb_4C_3 , ZrC , TiC , また窒化物として Fe_4N , Mn_3N_2 , Si_3N_4 , CrN , Cr_2N , MoN , Mo_2N , VN , NbN , ZrN , TiN であり、合成法および抽出残渣成型法により板状試料 (15×20×1mm) を作製した。

抽出残渣試料として Fe_3C^* は 0.8% C 鋼を焼入後 500°C で焼戻した細粒

炭化物であり、 $M_{23}C_6^*$ は 18% Cr 鋼の焼鈍材より抽出した $(Fe, Cr)_{23}C_6$ であり、 M_6C^* は 18-4-1 型高速度鋼を 1350°C から焼入した $(Fe, Cr, W, V)_6C$ である。これら各化合物の自然電極電位および分極曲線を酸性液 (0.2 および 0.5 N 塩酸, 2% 硝酸水溶液) および中性液 (10% 7-ヒン酸ソーダ-1% 臭化カリ-0.1% 炭化カリ, 10% 臭化カリ水溶液) 中で飽和甘汞電極を用いた半導体式ポテンシostatにより測定した。ポテンシostatの増中器の特性は応答速度が $10^{-3} \sim 10^{-4}$ 秒、電位精度が約 0.1 mV、最大出力電流が 2 A であり、分極曲線測定速度は約 0.1 V/分であった。

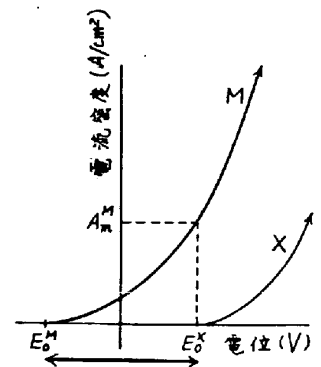


図1 電解抽出可能な電位

3. 実験結果

各溶液中での炭化物および窒化物の自然電極電位、分極曲線を測定した。例として図2, 3に炭化物の結果と、図4, 5に窒化物の結果を示す。炭化物の合成試料では酸性液における活性化電位は Fe_3C が最も低く、次に Mo_2C , V_4C_3 , WC , Cr_3C_2 , $Cr_{23}C_6$ の順に上昇し、 Nb_4C_3 , TiC , ZrC は 1.2 V 以上でも活性化しない。図2は 0.2 N HCl 水溶液中の場合で、 Fe_3C の活性化電位が約 -0.3 V, Mo_2C , V_4C_3

が次に低く $+0.1V$ である。次に WC が $+0.5V$, Cr_3C_2 が $+0.7V$, $Cr_{23}C_6$ が $+9V$, Nb_4C_3 , TiC , ZrC が $+1.2V$ 以上である。一方中性液では電流密度は低いが、いずれの炭化物も活性化電位は低下する傾向がある。図3は10%フエン酸ソーダ溶液における分極曲線で、図に見る如く各炭化物の活性化電位は酸性液の場合と比較してその順位はほぼ同じであるが、いずれも低くなっている。一方残渣化合物を成型した試料 Fe_3C^* , $M_{23}C_6^*$, M_6C^* の分極曲線と合成試料と比較すると、 Fe_3C は一般に Fe_3C^* の方が活性化電位がやや高い。また $(Fe, Cr)_{23}C_6$ の組成を持つ $M_{23}C_6^*$ は純粋な $Cr_{23}C_6$ に比べてやや電位が低い。これは溶出し易い Fe 量が多いためと考えられる。一方 $(Fe, Cr, W, V)_6C$ の組成を持つ M_6C^* の電位は低く、酸性および中性液ともに約 $0.5V$ であるが、溶出に伴う電流密度は非常に小さく、急激な活性化は約 $0.9V$ 以上で生じる。この炭化物の組成から考えると主成分が Fe , W であり、それほど安定な化合物ではないと考えられる。

4. 考察

従来の多くの研究では通常経験的に陽極電流を加減することにより間接的に陽極電位を調節する方法、すなわち定電流電解法によっている。この方法は合金中の炭化物のとき非電導性の相と分離する場合にはさほど問題にならないが、電導性の炭化物、窒化物などの場合には必ずしも分離度の最も高い電位条件下における電解とはいえず、かつ試料の表面状態、電解進行に伴う形状変化、溶液の濃度変化などの外部因子による電位変動が不可避である。これに対して定電位電解ではこれら外部因子の影響が少なく、また多相合金中の或相の溶出は共存する他相とは独立に単相として存在する場合と同じ挙動をすると考えてよいから、予じめ各相の分極特性が判っておれば合金から特定相のみを完全に分離することができる。したがって従来の定電流電解法では困難とされている析出相が極めて微細な場合とか、各相間の電気化学的性質が類似している場合などに有効と考えられる。したがって鉄鋼中の炭化物、窒化物と完全に抽出するには定電位電解法を用い、各相の分極曲線から最適の電解条件を決定する必要がある。

しかし現実には試料中の構成相の分極特性を知ることとは不可能に近く、このために本研究では一般的炭化

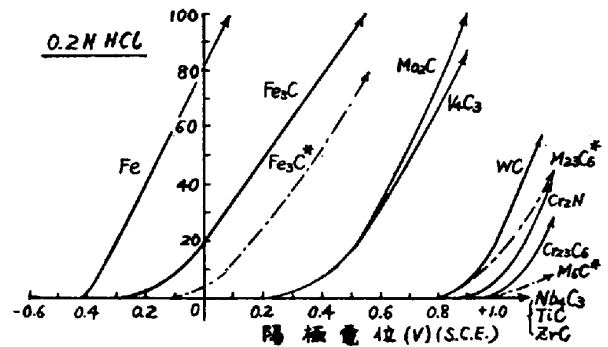


図2 0.2N HCl 水溶液中の炭化物の分極曲線

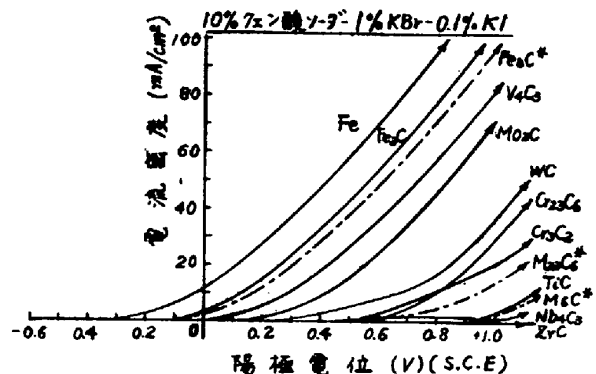


図3 10%フエン酸ソーダ水溶液中の炭化物の分極曲線

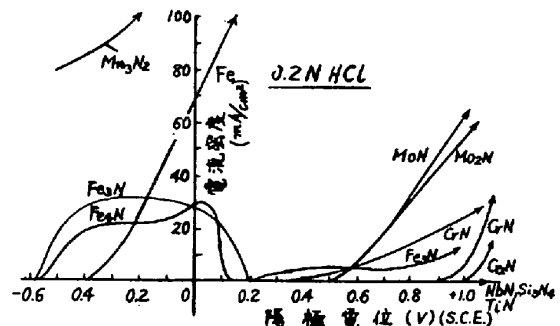


図4 0.2N HCl 水溶液中の窒化物の分極曲線

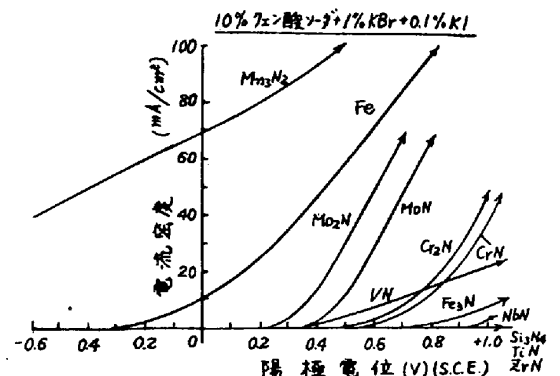


図5 10%フエン酸ソーダ水溶液中の窒化物の分極曲線

表1 炭化物の電解抽出最高電位 (S.C.E.) V

化合物	0.2NHCl	0.5NHCl	2% H ₃ PO ₄	10% KBr	Na-Citrate KBr-KI
Fe ₃ C	-0.3	(-0.5)	-0.35	-0.2	-0.1
Cr ₂₃ C ₆	+0.9	+0.5	+0.9	+0.7	+0.5
M ₂₃ C ₆	+0.6	+0.5	+0.8	+0.5	+0.5
Cr ₃ C ₂	+0.7	+0.4	+0.9	+0.6	+0.6
V ₄ C ₃	+0.1	0.0	+0.1	0.0	+0.1
Mo ₂ C	+0.1	0.0	+0.1	0.0	+0.1
WC	+0.5	+0.5	+0.7	+0.4	+0.1
M ₆ C	+0.5	+0.5	+0.8	+0.4	+0.6
Nb ₄ C ₃	>+1.0	>+1.0	>+1.0	+0.9	+0.4
TiC	>+1.0	>+1.0	>+1.0	+0.8	+0.4
ZrC	>+1.0	>+1.0	>+1.0	+0.9	+0.5
Fe (N.E.P.)	-0.52	-0.53	-0.55	-0.42	-0.40

表2 窒化物の電解抽出最高電位 (S.C.E.) V

化合物	0.2NHCl	0.5NHCl	2% H ₃ PO ₄	10% KBr	Na-Citrate KBr-KI
Mn ₃ N ₂	—	—	—	—	—
Fe ₄ N	—	—	—	+0.2	+0.2
VN	+0.1	+0.1	+0.1	+0.2	+0.2
MoN, Mo ₂ N	+0.4	+0.3	+0.4	+0.2	+0.1
CrN, Cr ₂ N	+0.5	+0.5	+0.8	+0.6	+0.2
NbN	>+1.0	+1.0	>+1.0	>+1.0	+1.0
TiN	>+1.0	>+1.0	+1.0	>+1.0	>+1.0
ZrN	>+1.0	>+1.0	+1.0	>+1.0	>+1.0
SisN ₄	>+1.0	>+1.0	>+1.0	>+1.0	>+1.0
Fe (N.E.P.)	-0.52	-0.53	-0.55	-0.42	-0.40

物および窒化物を合成してその分極特性から電解抽出条件を推定することと試みた。表1および2は化合物の活性化電位とFeの自然電極電位を示す。先に述べたように母相より化合物Xを抽出するには $E_0^M < E_0^X$ の場合 E_0^M と E_0^X 間が抽出可能な電位である。したがって表中の電位は抽出可能な最高電位と、母相が鉄の場合は表の下段に示すFeの電位がその最低電解電位となる。これらの表から判るように炭化物はFe₃C以外いづれも抽出することが容易である。Fe₃Cのみは溶液の種類によつては困難で、中性液および弱酸性液が良い。一方窒化物は酸性液ではMn, Fe以外の窒化物が、中性液ではMn以外の窒化物が抽出可能である。Mn窒化物は水溶液中では不安定である。

以上に述べた電解条件は純鉄中に化合物が分散している場合に関してであるが、実用鋼のように合金元素を含む場合には電解条件が変わり、合金鋼の母相の活性化電位が最低抽出可能な電位となるから、活性化電位の低い化合物の抽出は困難になる可能性がある。また鉄鋼中に生成する化合物は純粋な組成では無く、しかも微細に分散している場合には上記合成化合物の結果からのみ電解条件を決めることは危険である。例えば図中に示したように鋼中から抽出した炭化物Fe₃C*、M₂₃C₆*の分極曲線は合成したFe₃C、Cr₂₃C₆の曲線とや異なる。合金系分極特性の多くの研究に見られるように、その特性は合金量によつて変わるから化合物中の置換型元素の濃度変化(例えばFe₃C → (Fe, Cr)₃C)は分極曲線にも影響すると予想される。また析出初期のように極めて微細で(数100Å程度)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がある。例えばMo₂C炭化物は化合物では安定であるが、微細分散したMo₂Cの抽出残渣は水でも分解する傾向があることが知られている。⁶⁾ この点と考えると表に示した電解抽出条件は化合物により決まると思はれる或臨界粒子寸法(多分coherentが失はれる寸法)以上のみ適用できると考えられる。たゞ本研究と同じ手段でNi基耐熱合金中の微細分散したcoherent Ni₃Al相の分離に成功した報告^{7), 8)}にもあるように、かゝる方法で電解条件を決定することが全く意味がないとは云えない。

以上の合成した炭化物および窒化物の分極特性から得た活性化電位、すなわち溶液中に溶け出す電位は定性的に溶液の種類にかゝる規則性がある。化合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極めて難しいが、化合物の結合エネルギー、化合物-溶液間の化学ポテンシャル差などが重要な因子であると考えられる。こゝで化合物の活性化電位が結合エネルギーに主に支配されるとし、またその目ざしとして標準生成自由エネルギーを考へて溶出電位との関連性を検討した。図6はその両者の関係と図示したもので両者間に相関性が認められる。すなわち標準生成自由エネルギーの高い化合物ほど活性化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想するのに便利であらう。

電解抽出に關する今後の問題として各種化合物の電^{化学}氣的性質の基礎的データと集積すると共に、合成化合物と実際の鋼の場合に析出している化合物との電^{化学}氣的性質の差、とくに化合物の組成や寸法の効果などについて充分検討する必要がある。

5. 結論

合成した炭化物、窒化物の分極特性とポテンシオスタットにより調べた結論をえた。

(1) 活性化電位の比較から各化合物の電解抽出条件が明らかにされた。炭化物は Fe_3C を除いて、また窒化物は Mn および Fe 窒化物を除いて一般に完全に抽出することが可能である。

(2) 合成化合物と抽出残渣化合物との分極挙動の差は余り著しくないことから、合成化合物の結果を用いて実用鋼の電解抽出条件を推定することができる。

(3) 化合物の標準生成自由エネルギーとその活性化電位とは相関性があり、エネルギーの大きいものほど溶出し難い傾向がある。

(4) 今後、化合物の組成や粒子寸法などによる活性化電位への効果と充分検討する必要がある。

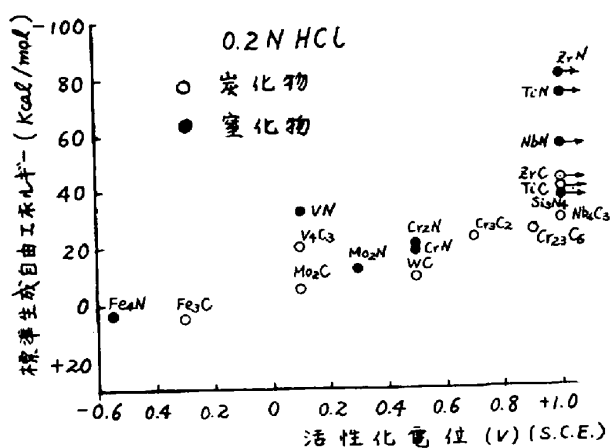


図6 生成自由エネルギーと活性化電位との関係

文献

1) 多くの集録があり、例えば

西沢：日本金属学会会報，1 (1962)，480，534

田尻，島田：日本金属学会会報，2 (1963)，622

津瀬川：鉄と鋼，52 (1966)，967

2) 今井，増本：日本金属学会会報；5 (1966)，121 参照

3) 下平，蛭子：日本金属学会会報；4 (1965)，739

4) 今井，増本：日本金属学会講演会発表，10月 (1963)

5) 今井，増本：日本金属学会誌，27 (1963)，593

6) 神森，田口，小野：日本金属学会誌，32 (1968)，55

7) C. Ilschner-Gensch：Arch. Eisenhütt.，31 (1960)，97

8) 今井，増本，渡部：日本金属学会誌，31 (1967)，776