

(121) 電解抽出時の電流密度の変化に
 ともなう炭化物の挙動について
 (鋼中炭化物の研究—I)

八幡製鉄所技術研究所
 工博 瀬川 清・○島田 春夫
 横大路照男

Relation between Behaviour of Carbides
 and Current Density in Electrolytic
 Extraction.

(Study of carbides in steels—I)

Dr. Kiyoshi SEGAWA, Haruo SHIMADA
 and Teruo YOKOJII.

I. 緒 言

これまでの報文¹⁾²⁾によれば炭化物の電解抽出をおこ
 なる場合、電流密度の低い方が炭化物の分解が起り難い
 と報告されている。また、その検討にあたっては、抽出
 残渣をすべてセメントと仮定してこの量と試料の炭素分
 析値による理論量とを比較して論じている。これはあま
 りにも大胆な仮定のように思われるので炭素鋼3種につ
 いて以上のことがらを検討した。

II. 実験経過ならびに結果

1. 試 料

試料の化学組成を Table 1 に示す。試料はいずれも
 熱延板でいづれもフェライト+パーライト組織である。

Table 1. Chemical analysis of samples.

Marks	Chemical composition %						
	C	Si	Mn	Cu	P	S	O (V.F)
K	0.12	0.19	0.79	0.16	0.015	0.025	0.011
SK	0.15	0.10	0.71	0.13	0.013	0.021	0.034
S	0.045	0.007	0.50	0.19	0.008	0.014	0.025

2. 実験方法ならびに結果

普通鋼中に含まれているセメントを完全に抽出す
 るためには、その鋼に適した電解液と電流密度を選定す
 る必要がある。この点を検討するために普通鋼に最も適
 しているといわれている 5%Na-citrate+1.2%KBr+
 0.6%KI の中性電解液中で Table 1 の各試料を、それ
 ぞれ 2mA/cm² および 10mA/cm² の条件で電解し、
 セメントが電流密度の変動によつてどの程度分解す
 るかを調査した。結果は、Table 2 に示す。なお各抽出
 残渣中に地鉄が脱落していると結果が異なつてくるの
 で、抽出残渣を顕微鏡で観察を行ない地鉄が混入して
 いないことを確かめた。また参考までに 5%Na-citrate+

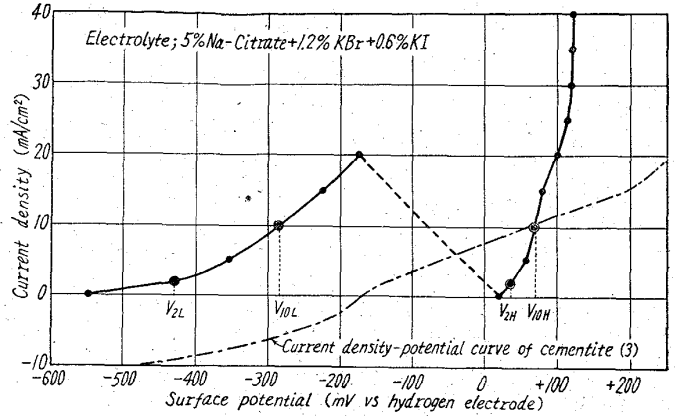


Fig. 1. Current density potential curve
 of carbon steel (Mark K).

1.2%KBr+0.6%KI の中性溶液中での各試料の表面電
 位と電流密度との関係を調査したがその関係はほぼ同様
 であつたので、一例として試料Kについて Fig. 1 に示
 す。

Table 2 より明らかなように 10mA/cm² の場合には
 C(%) が低く、Fe(%) が高く、Fe:C の比率は試料
 K では 12:1 試料 SK は 11:1、試料 R は 10:1
 である Mn は Fe₃C に固溶するといわれているので、
 抽出残渣中の Mn が Fe₃C に固溶していると考え、
 この比率は若干大きくなり、Fe₃C の Fe:C の比率 (14
 :1) にかかなり近似してくる。したがつて 10mA/cm² で
 は鋼中のセメントが完全に抽出されているものと思
 われる。参考までに 10mA/cm² で電解抽出した試料 K
 の抽出残渣の形状を Photo. 1 に示す。一方 2mA/cm²
 の場合には C(%) が高く、Fe(%) が低く、Fe:C の
 比率は、試料 K は 7:1、試料 SK は 6:1、試料 R
 は 2:1 である。したがつて抽出残渣中の Mn がすべ
 て Fe₃C に固溶していると仮定しても、この比率は Fe₃C
 の比率 (14:1) には、はるかに及ばない。この現象は



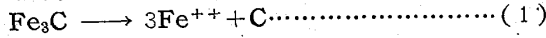
×500 (/)

Analysis: Fe 81.4%, Mn 4.41%, C 6.66%, Cu 6.76%
 Photo. 1. Residue extracted from carbon
 steel (Mark K).

Table 2. Relation between current density and chemical composition of residues.

Current density Chemical composition Marks	2mA/cm ²					10mA/cm ²				
	Weight of residues %	Fe (%)	Mn (%)	C (%)	Cu (%)	Weight of residues %	Fe (%)	Mn (%)	C (%)	Cu (%)
K	1.15	71.0	2.53	9.68	5.82	1.97	81.4	4.44	6.66	6.76
SK	1.16	61.6	1.62	10.8	4.32	2.04	76.6	4.11	7.31	5.07
R	0.25	25.4	1.18	14.0	15.3	0.50	65.3	2.59	6.54	20.1

セメンタイトが次に示す式にしたがつて分解しセメンタイト中の C はすべて抽出残渣中に残るが、セメンタイト中の Fe は分解したものだけ溶解するので抽出残渣中の C(%) が高く、Fe(%) が低くなつたものと思われる。



また Table 2 より明らかなように電流密度 2 mA/cm² の場合に比較して抽出残渣量が少い。したがつてこの点からもセメンタイトの分解が証明される。以上の結果から電流密度が極めて小さい 2 mA/cm² の場合には、これまでの報文¹²⁾の例に反してかえつてセメンタイトの分解し易いこともあることがわかつた。

この原因としてはつぎのことが考えられる。すなわち Fig. 1 より明らかなように、各試料を電解する場合、同一電流密度でも異なつた表面電位をとる可能性がある。たとえば試料 K のものを 2 mA/cm² で電解する場合、表面電位として V_{2L} を示す場合と V_{2H} を示す場合とが考えられる。表面電位が V_{2H} の場合には表面電位が極めて高くセメンタイトの分解電圧（セメンタイトの性状により若干変動する）を越えているので受働態化すると同時にセメンタイトの分解も予想される。また 10 mA/cm² で電解する場合にも表面電位として V_{10L} を示す場合と V_{10H} を示す場合とが考えられる。表面電位が V_{10L} の場合にはセメンタイトの分解電圧よりも低いので、セメンタイトの分解はほとんど起らないと考えられる。したがつて Fig. 1 のような特性曲線を示す鋼は受働態化する傾向があり、表面の一部が絶縁被膜でおおわれていることが推測される。かかる場合には、電流密度が低いと絶縁被膜を破壊しきれないので表面電位として高い V_{2H} をとり易いが 10 mA/cm² 程度電流密度が高くなると絶縁被膜を破壊し活性化状態で溶解するため、表面電位として V_{10L} をとり易いのではないと思われる。したがつて 2 mA/cm² ではかえつてセメンタイトの分解が起り、高い電流密度 10 mA/cm² でセメンタイトの分解が避けられたものと思われる。以上の点から炭化物を抽出する場合、表面電位を低く一定に保持しながら電解する定電圧電解の導入が必要になつてくることがわかつた。なお、抽出残渣中にかなりの銅が認められたが、その大部分は金属銅と考えられる。また場合によつては α-CuI として存在することも考えられる。したがつて銅をかなり含んでいるものは、抽出残渣をすべてセメンタイトと仮定して論ずると大きな誤りをきたすことになる。

III. 考 察

以上の検討結果から明らかなように普通鋼に存在する炭化物を中性溶液から完全に電解抽出するためには、電流密度を低く一定に保持することよりも、むしろ表面電位を低く一定に保持するような定電圧電解が必要となることがわかる。またとくに炭化物が完全に抽出されているかどうかを判定する場合、単に抽出残渣量と残渣中の C 量とを比較するだけでは誤りをきたすので、必ずセメンタイトの主成分たる Fe と C の量を比較して論じなければならぬことがわかる。もちろんセメンタイトに Cr, Mn が多量に固溶してくる場合にはその点も考慮して比較する必要がある。なおセメンタイトの Fe : C の比率が厳密に Fe₃C の公式通りにならない場合があると考

えられるが、一応の基準としてこの公式に見合う Fe : C の比率で比較検討することは、抽出条件の調査に当つて最良の方法であると思う。また化学組成熱処理の関連から ε-Fe₂C の析出する可能性のある場合には、Fe : C の比率が 9 : 1 程度になるので X 線解析で ε-Fe₂C の析出を確認して炭化物の分解がどの程度起つているかを論じなければならない。なお Table 2 より明らかなように試料 R の 2 mA/cm² で電解抽出したものの各成分の含量は 100% にほど遠い。この原因はセメンタイトの分解によつて生じた無定炭素が残渣中にあつて、吸着水 (100°C 程度でも飛散しない) の状態で保持しているためと推定される。したがつて、現在 200°C 乃至 300°C で 10⁻³ mmHg の真空乾燥後、抽出残渣を秤量できる装置を考案中である。

また抽出残渣中の銅に起因する不純物を除去するために、とくに銅の多い鋼 (Cu; 0.22%) について、不純物の除去方法をいろいろ検討中であるが、KCN 溶液に浸漬して銅を除去する方法では、同時にセメンタイトがかなり分解する。われわれは 5% Na-citrate + 1.2% KBr の電解液を使用して電解抽出後、(1 : 19) 程度のアンモニヤ水で数回洗浄して銅を除去する方法を考案し良好な結果を得たが⁹⁾、これについてはあらためて報告する予定である。

IV. 結 言

炭素鋼 3 種について電流密度の変化にともなう炭化物の分解の程度を調査した。その結果、部分的に受働態化しやすい 3 種の鋼では、電流密度が極めて小さいとかえつて炭化物の分解が起り易いことがわかつた。したがつて、炭化物を完全にとりだすためには電流密度を低くすることよりも、むしろ表面電位を低く一定に保持しながら電解する方法を導入しなければならぬことがわかつた。

文 献

- 1) 宮内, 田坂他: 住友金属, 11 (1959) 1, p. 14~21.
- 2) 佐藤, 金子他: 日本金属学会誌, 19 (1955) 5, p. 336~339.
- 3) W. KOCH, H. SUNDERMANN: Arch. Eisenhüttenw., 28 (1957), S. 564.
- 4) 瀬川, 島田: 学振第一分科会資料 (1961 年 12 月 11 日).

No. 62/22
543.422.8
p. 549~551

(122) 走査型エレクトロンプローブ X 線
マイクロアナライザーによる応用
例について
日本鋼管技術研究所
工博 加藤 健三・○日下部 俊
Same Experimental Results with a
Scanning Electron Probe X-Ray.
Dr. Kenzo KATO and Takashi KUSAKABE

I. 緒 言

1949 年 André Gainier の所にいた Raymord