

Table 5. Results of oxygen-analysis by chlorine method and vacuum fusion.

Sample No.	Residue analysis (%)			Total oxygen (%)	
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO	Chlorine method	Vacuum fusion
A-1	0.0309	0.0051	0.0009	0.0189	0.018
〃 2	0.0181	0.0033	0.0008	0.0113	0.015
〃 3	0.0353	0.0043	0.0009	0.0208	0.025
〃 4	0.0107	0.0024	0.0017	0.0072	0.006
〃 5	0.0178	0.0038	0.0010	0.0114	0.005
〃 6	0.0033	0.0066	0.0008	0.0050	0.003
〃 7	0.0071	0.0058	0.0008	0.0066	0.007
〃 8	0.0156	0.0068	0.0013	0.0114	0.008
B-1	0.0681	0.0152	0.0014	0.0434	0.039
〃 2	0.1248	0.0550	0.0041	0.0928	0.113
〃 3	0.0398	0.0045	0.0009	0.0233	0.025
〃 4	0.1422	0.0081	0.0023	0.0793	0.042
〃 5	0.1449	0.1378	0.0023	0.1420	0.108
〃 6	0.1421	0.0576	0.0042	0.1030	0.123
〃 7	0.0491	0.0130	0.0010	0.0284	0.025
〃 8	0.1830	0.1218	0.0042	0.1548	0.118

- (1) 試料粒度は 6~8 メッシュがよい。
 (2) 安定性のある塩素化条件は、温度が 600°C、時間は 2 hr である。
 (3) 本法と真空溶融法による酸素値は、ほぼ一致している。
 なお Fe-Si 合金は、一般にスラグが巻込まれているばかりでなく、前述のように上、中および下層部においても酸素値に差があるので、あるロットの代表酸素値を求めるには、これらのことを考慮にいたしたサンプリングによらなければならない。

文 献

- 1) 森脇: 学振19委, 1628, p. 1~11
 2) 武藤: 鉄と鋼, 16 (1930), p. 428~436
 3) 後藤, 武山: 金属学会講演概要 (昭和39年度春期大会), p. 139

Table 1. Chemical composition of samples.

Component Mark	C (%)	V (%)	Si (%)	Mn (%)	S (%)	P (%)	N		V. F. O (%)
							Sol N (%)	Insol N (%)	
V 1	0.06	0.001	0.055	0.01	0.005	0.007	0.001	0.001	0.004
V 2	0.05	0.014	0.060	0.01	0.005	0.009	0.001	—	0.003
V 3	0.05	0.052	0.050	0.02	0.007	0.010	0.001	0.001	0.003
V 4	0.05	0.105	0.047	—	0.005	0.009	0.001	0.002	0.005
V 5	0.05	0.530	0.058	0.01	0.005	0.009	0.011	0.005	0.003
V 6	0.04	1.05	0.064	—	0.005	0.009	0.000	0.002	0.002
V 7	0.08	0.014	0.010	—	0.005	0.009	0.002	—	0.003
V 8	0.08	0.049	0.016	0.02	0.007	0.010	0.001	0.001	0.002
V 9	0.09	0.100	0.055	0.01	0.005	0.009	0.001	0.001	0.002
V10	0.08	0.520	0.059	0.01	0.003	0.008	0.001	0.004	0.001
V11	0.07	1.01	0.017	0.01	0.005	0.007	0.000	0.004	0.001
V12	0.19	—	0.012	0.01	0.005	0.007	0.006	0.001	0.002
V13	0.19	0.012	0.012	0.01	0.005	0.005	0.003	—	0.001
V14	0.19	0.051	0.012	0.01	0.005	0.007	0.002	0.004	0.001
V15	0.19	0.099	0.011	0.02	0.005	0.007	0.003	0.003	0.003
V16	0.19	0.500	0.013	0.02	0.005	0.006	0.001	0.006	0.003
V17	0.18	1.09	0.013	—	0.005	0.005	0.001	0.004	0.002

(206) 鋼中バナジウム炭窒化物の抽出分離法に関する研究

八幡製鉄所, 技術研究所 No. 64368

工博 武井格道・〇島田春夫・武田哲雄

Study on the Isolation of Vanadium Carbonitride From the Steel. pp2114~2116

Dr. Tadamichi TAKEI, Haruo SHIMADA and Tetsuo TAKEIDA.

I. 結 言

最近、各所で鋼中に存在する析出物の挙動などを他の組織と併せて検討し、これらの研究を實用鋼の品質向上や新製品の開発研究に役立てようとする機運が生じている。したがって当所においてもこれら析出物の挙動を系統的に調査し応用研究面に積極的に利用する目的で、今回はVから構成される析出物に注目し、まずその析出物を地鉄から分離する方法をいろいろ検討することにした。このさいとくに定電位電解法と定電流電解法を比較検討することにした。

II. 実験経過ならびに結果

1. 試 料

試料は雰囲気溶解炉で溶製したもので、鋼塊の大きさは 43mmφ×90mm (重量 1 kg) でこの鋼塊を 1200°C で 1 hr、保定した後直ちに圧延し、厚さ 3.8mm の鋼板としそのまま空冷した。仕上り温度は平均して約 990°C ($\sigma=17^\circ\text{C}$) で冷却速度は約 4~7°C/sec であつた。これらの試料の化学組成は Table 1 に示す通りである。なおその顕微鏡組織はいずれもパーライト+フェライトないしフェライトであつた。

2. 実験方法ならびに結果

(1) 熱延板中の炭窒化物の抽出分離の検討

Table 1 のようにV量とC量を変えた場合に熱延ままの状態では炭化物、窒化物の挙動がどのように変化するかを調査するためには、これらを地鉄から完全に分離してその挙動を検討するのが最も望ましい。このような要求

に適した分離法としては、現状では電解抽出分離法が妥当である。この電解抽出分離法で可能なかぎり純粋なセメントイトやV系炭窒化物を抽出分離するために、まず Table 1 の試片の中から V6, V8, V11 をえらんで、5% Na-citrate+1.2% KBr で pH 7 の電解液に浸漬して、その電解液中での表面電位と電流密度の関係をポテンシオスタットを用いて測定した。その結果を Fig. 1 にしめす。Fig. 1 より V6 などの試片では地鉄が脱落しないようマイナス側の電位で電解するためにはかなり電流密度を下げる必要がある。このように電流密度を下げると電解時間が長くかかるのみならず電位が時として

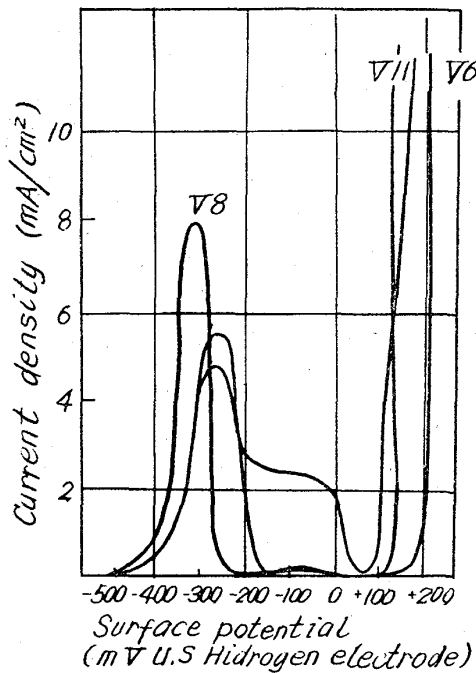


Fig. 1. Relation between current density and surface potential of samples in the neutral Electrolyte. (5% Na-citrate+1.2% KB pH ; 7)

マイナス側からプラス側にうつつて地鉄が脱落したり、炭化物そのものが分解する危険がある。したがって地鉄の脱落を防止するためにクエン酸を添加して pH を 6.5 とした電解液中で前と同じように表面電位と電流密度との関係を調査した。その結果 V16 以外はいずれも電流密度を 6~7mA/cm² とすれば表面電位をマイナス側にもつてくることができた。したがってこの電解液で、つぎのような条件で炭化物、窒化物を地鉄から分離した。このようにして抽出分離した炭化物、窒化物の化学分析結果およびX線解析結果を Table 2 にしめす。

電解条件

電解液: 5%Na-citrate+1.2%KBr+Citric acid (50%) pH: 6.5

電流密度: 6~7mA/cm²

電解時間: 20 hr

電解槽: Koch-Sundermann 式縦型電解槽

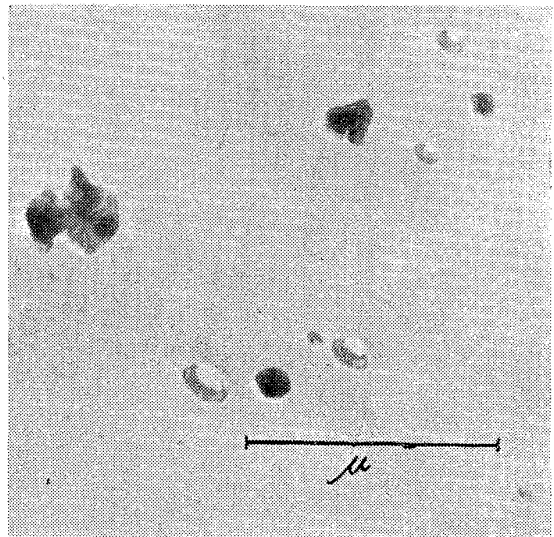


Photo. 1. The form of vanadium carbonitride isolated electrolytically from the 0.1%V steel (Mark ; V6)

Table 2. Chemical composition and structure of residues isolated by electrolysis.

Mark	Amounts (%)	C (%)	N (%)	Fe (%)	V (%)	Sum (%)	X-ray Analysis
V 1	0.34	17.3	0.53	72.2	—	90.0	Fe ₃ C
V 2	0.33	16.1	0.30	76.2	—	92.6	Fe ₃ C
V 3	0.31	15.0	0.65	75.0	—	90.7	Fe ₃ C
V 4	0.27	15.8	0.75	76.5	—	93.1	Fe ₃ C
V 5	0.17	14.2	n.d.	33.8	20.5	68.5	VC(VN)+Fe ₃ C
V 6	0.21	15.6	1.46	4.1	71.7	92.8	VC(VN)
V 7	0.75	10.0	0.40	82.0	—	92.2	Fe ₃ C
V 8	0.62	11.0	0.32	84.2	—	95.5	Fe ₃ C
V 9	0.76	11.7	0.28	84.6	—	97.1	Fe ₃ C
V 10	0.29	22.5	n.d.	27.5	22.1	72.1	VC(VN)+Fe ₃ C
V 11	0.43	15.4	1.05	13.0	65.7	95.2	VC(VN)+Fe ₃ C
V 12	1.62	12.3	0.27	92.6	—	105.2	Fe ₃ C
V 13	2.34	9.05	0.10	94.0	—	103.2	Fe ₃ C
V 14	2.39	8.90	0.17	94.3	—	103.4	Fe ₃ C
V 15	2.15	10.0	0.24	90.8	—	101.0	Fe ₃ C
V 16	1.12	11.4	0.28	79.5	6.08	97.3	VC(VN)+Fe ₃ C
V 17	1.33	14.3	0.37	18.9	57.8	91.4	VC(VN)+Fe ₃ C

Table 2 より明らかなように V5, V10 を除けば、いずれも各元素の合計 (%) は90~100% で 100% に近くなっている。したがって報文¹⁾にあるようにこの点からは炭化物の電解中の分解はあまり考えられない。なお本実験に使用した試料はパーライト+フェライトないしフェライト組織である。一般にフェライトに固溶するC量は 0.01% 以下で本実験の誤差範囲内である。したがってもし炭化物がほぼ完全に電解抽出されている場合には、Table 2 から計算で求めたC (%) と Table 1 の鋼中 C (%) とはほぼ等しくなるはずである。この点を検討した結果、V5, V16 が Table 1 の鋼中 C (%) より低くなっている以外はいずれも Table 1 の鋼中C (%) に近くなっている。なお V16 でCが少なくなつて炭化物が一部分解したのは、6mA/cm² ではマイナス側からプラス側にうつた電位で電解がおこなわれたためであろう。以上の結果から V5, V10, V16以外はこの方法でほぼ完全に炭化物が分離されてくるのが認められる。

(2) 定電流電解と定電位電解の比較検討

① 熱延ままの試料 (パーライト+フェライト組織) について前記の定電流電解法では V5, V10, V16 に存在する炭化物が電解中に一部分解しているのが認められた。この炭化物分解の一原因として定電流で電解する場合、試料の表面電位が電解中に変動してマイナス側からプラス側にうつり、炭化物の分解電位を越えて電解がおこなわれたことが推定される。このような現象は電位をマイナス側で可能なかぎり炭化物の分解電位以下にセットして電解すれば防止できるはずである。したがってこの点を確認するために V5, V10 の試料を選んで 5% Na-citrate+1.2% KBr で pH 7 の溶液中で -250 mV v.s 水素電極の定電位で電解し、その残渣を採取して化学分析した。その結果を Table 3 にしめす。

Table 2, 3 から明らかなように定電位電解法で抽出した残渣の各元素の合計 (%) は定電流電解の場合よりもはるかに 100% に近くなっている。なお定電位電解では合計 (%) にNの量も含まれているがこの量を考慮に入れても定電流電解よりも定電位電解の方が抽出残渣の量が多くなっているのが認められる。したがってこのような試料では定電流電解よりも定電位電解の方が望ましいことがわかる。

② マルテンサイト組織の試料について

パーライト+フェライト組織でも定電流電解の場合には V(C,N) が一部分解する場合のあることを確認したが、焼き入れマルテンサイトの場合については検討していない。この点を調査するために前記の定電流電解法で抽出した残渣と -250mV v.s 水素電極の定電位で (5% Na-citrate+1.2%KBr で pH 7) の電解液中で抽出した残渣を比較することにした。すなわち熱延ままで V

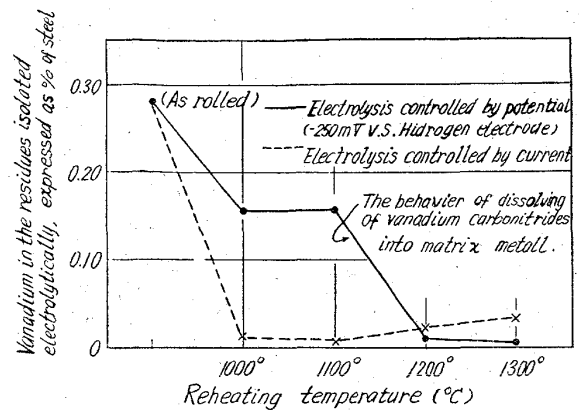


Fig. 2. Comparison between electrolysis controlled by potential and that controlled by current.

(CN)の析出している V11 の試料を選んでこの試料を 1000°C, 1100°C, 1200°C, 1300°C に再加熱し、1 hr 保定して水冷し、この試料から上記二法で電解抽出残渣を採取しその中に存在するV量を定量し、鋼中(%)に換算して比較した。その結果を Fig. 2 にしめす。Fig. 2 より定電流電解法では 1000°C で V が認められず 1300°C で若干Vが認められている一方、定電位電解法では 1000°C, 1100°C でかなり V が認められているが 1200°C 以上では V は認められていない。定電流電解法の結果は地鉄の分解と同時に V(C, N) が分解したり、Vを含んだ地鉄が電解抽出時に脱落したと考えれば説明することができる。したがって V(C, N) の抽出分離にあたって焼き入れマルテンサイト組織の場合はつねに定電位電解が望ましい。

III. 結 言

C量を一定にし、Vの添加量をかえた熱延板中の V(C, N) および高温から水焼き入れした焼き入れマルテンサイト組織から V(C, N) を抽出分離する方法を検討した。その結果はつぎのとおり。

- 1) V(C, N) を完全に抽出分離するためにはフェライト組織でも焼き入れマルテンサイト組織でも、つねに定電流電解法よりも定電位電解の方が望ましい。とくに焼き入れマルテンサイト組織では定電位電解を採用しなければ、V(C, N) の完全な抽出分離は不可能である。
- 2) 熱延ままでは添加V量が 0.1% では V(C, N) の析出は認められなかつたが、0.5% 以上では認められた。なおその形状は長さ、または径 0.1 μ 前後の微粒であつた。

文 献

- 1) 瀬川, 島田: 鉄と鋼, 48 (1962) 12, p. 1562~1569

Table 3. Chemical composition of the residues isolated by potentiostatic electrolysis.

Mark	Amounts (%)	C (%)	N (%)	Fe (%)	V (%)	Sum (%)
V 5	0.35	14.1	3.72	41.0	21.2	79.8
V10	0.62	13.6	0.86	49.8	17.6	81.9