

70600 高張力鋼中のバナジウムの態別定量*

若 松 茂 雄**

Metallographic Analysis of Vanadium in High Strength Steel

Shigeo WAKAMATSU

Synopsis:

A simple and accurate method has been developed for the metallographic analysis of vanadium in high strength steel.

1. Separation of vanadium compound from steel.

(a) The steel sample covered with close-texture filter paper as a diaphragm and connected as an anode, is dissolved into 100 to 130 ml of 1% NaCl-5% EDTA electrolyte (pH 6-7) with current density of 50 mA/cm² for 1 to 2 hr. Remove the anode, and residue is collected into the filter paper. To the residue and filter paper add 50 ml of HCl (1 : 4), and pass in a stream of air for 30 min at room temperature.

(b) Filter and wash with water. Add 5 ml of HNO₃ and 10 ml of HClO₄ to the filtrate and evaporate to dense white fumes, cool, dilute to 50 ml and determine vanadium as (Fe, V)₃C in accordance with section 2.

(c) Add 30 ml of HNO₃ and 20 ml of HClO₄ to the electrolyte and evaporate to dense white fumes, cool, dilute to 100 ml, and determine vanadium as solid solution in accordance with section 2.

(d) Transfer the paper and residue (paragraph (b)) to a beaker, add 30 ml of HCl (1 : 1) and boil for 5 min.

(e) Filter and wash with water. Add 5 ml of HNO₃ and 10 ml of HClO₄ to the filtrate and evaporate to dense white fumes, cool, dilute to 50 ml, and determine vanadium as V₂O₃ in accordance with section 2.

(f) Transfer the paper and residue (paragraph (e)) to a beaker, add 40 ml of HNO₃ (1 : 3), and boil for 5 min.

(g) Filter and wash with water. Add 10 ml of HClO₄ to the filtrate and evaporate to dense white fumes, cool, dilute to 50 ml, and determine vanadium as V₄C₃ in accordance with section 2.

(h) Transfer the paper and residue (paragraph (g)) to a beaker, add 30 ml of HNO₃ (1 : 1) and 5 ml of H₂O₂ and boil for 10 min.

(i) Filter and wash with water. Add 10 ml of HClO₄ to the filtrate and evaporate to dense white fumes, cool, dilute to 50 ml, and determine vanadium as VN in accordance with section 2. Discard the residue.

2. Photometric determination of vanadium.

Transfer 20 ml of each of solutions (section 1. (b), (c), (e), (g) and (i)) to separatory funnels, add 2 ml of copper solution (0.5%) and 1 drop of KMnO₄ solution (1%), and let stand for 5 min. Add 15 ml of N-benzoylphenylhydroxylamine chloroform solution (0.067%) and 10 ml of HCl (2 : 1), and shake for 30 sec. Measure the absorbance of organic phase against chloroform at 530 mμ.

(Received Mar. 20, 1970)

1. 緒 言

Vはその少量の添加により鋼の結晶粒度を微細化し、焼もどし軟化抵抗ならびに二次硬化性を向上する効果が大きいことが古くから知られている。このため現在では炭素鋼、低合金鋼あるいは高合金鋼などに少量のVを添加して、これらの特性を付与することが広く一般に行なわれている。このVの効果は主として鋼中におけるVの炭化物、窒化物の析出に依存するものであり、その析出量、析出状態などは熱履歴の差異により、多く左右されるといわれている。したがって、熱履歴との関連において析出相の種類、析出量、析出状態などを定量的に把握すること、すなわち、総合的な態別定量が鋼の製造ならびに研究上重要な課題になっている。

鋼中のVの態別定量法に関しては最近川村ら¹⁾、神森ら²⁾および新見ら³⁾の報告がある。しかし、いずれも完全なものとはいえず、種々の問題点を含んでいる。著者もかねてから、このように少量の添加により鋼の諸性質をいちじるしく左右する合金元素について、1試料から系統的に順次各種の析出相を抽出分離し定量する、独自の組織分析の研究をつづけており、すでに、高張力鋼中のNb⁴⁾、Ti処理鋼中のTi⁵⁾およびB処理鋼中のB⁶⁾の態別定量法を確立し報告した。今回その一環として新たに高張力鋼を対象として、Vの態別定量について検討を行なった。この経過を報告して参考に供する。

* 昭和45年4月9日日本会講演大会にて発表
昭和45年3月20日受付

** トピー工業(株)技術部 工博

2. 鋼中のVの存在状態

Vは α -Fe中に置換型に固溶するほか、C、N、O、などと親和力が比較的強いいため、炭化物、窒化物、酸化物などをも形成する。

Vの炭化物には V_2C およびVCの2種類が存在する。これらのうち V_2C は鋼中には存在が認められておらず、VCのみが存在する。そして、VCには $VC_{0.75}$ $VC_{1.00}$ 範囲の組成のものがあり、一般に鋼中においてはCの下限組成に近いもの、すなわち、 V_4C_3 に近いものが主として存在するといわれている⁷⁻¹⁰⁾。また、Vは Fe_3C 中に固溶し $(Fe, V)_3C$ としても存在し¹¹⁾¹²⁾、700°C焼なまし状態におけるVの Fe_3C への固溶限は0.6%と推定されている¹³⁾。

Vの窒化物は鋼中においてVNの形態で存在するが、このVNはVと結合するN量が一定の化学量論的な割合をとらず、種々な比率のものが存在する¹⁴⁾。



a. Sample 1-a
c. Sample 3

b. Sample 2
d. Sample 4

Photo. 1. Photo-micrographs of specimens. $\times 400(2/3)$

鋼中のVの酸化物を V_2O_5 としている報告¹⁾もあるが鋼中において V_2O_5 の存在は認められておらず、一般には V_2O_3 あるいは $FeO \cdot V_2O_3$ の形態で存在する¹⁵⁾といわれている。

本研究で対象とする含V高張力鋼中にどのような形態のV化合物が存在するか、Table 1の5種の試料の電解抽出残査についてX線回折で同定を行なった。しかし、各試料とも Fe_3C とその他²⁻³⁾の不明の回折線が認められるのみで、V化合物の同定は困難であつた。ただし電解抽出残査をさらに冷HCl(1+4)で処理し Fe_3C を分解除去したあとの残査からは、試料1-aおよび1-bでは V_4C_3 が検出され^{*}、試料4では V_2O_3 が明らかに検出された。試料2および3ではV化合物に相当する回折線はなにも検出されなかつた。これらの試料ではHCl(1+4)に不溶の V_2O_3 化合物が微量のため、検出しえなかつたものと思われる。

以上の諸文献ならびにX線回折結果から、Vは鋼中において地鉄に固溶したもののほか、 $(Fe, V)_3C$ 、 V_4C_3 、VN、 V_2O_3 、 $FeO \cdot V_2O_3$ などとして存在するものと推察される。よつて、本研究ではこれらを抽出分離し、それぞれ形態別に定量する方法について検討を行なうこととした。

3. 実験試料

Table 1に示す4鋼種5種の鋼を実験に使用した。これらの試料は高周波炉で溶解し、鍛造後それぞれ同じTable 1に示す熱処理を行なったのち、 $5 \times 5 \times 70$ mmの棒状に切断加工し実験に供した。なお、実験試料の光学顕微鏡写真をPhoto. 1に示す。試料1~3では特に変わった点はないが試料4では介在物の多いのが注目される。

4. 試薬および装置

4.1 試薬

試薬類は得られる範囲の最高純度のものを使用した。つぎに主要なもののみをあげる。

(1) 電解液：NaCl 10 g および EDTA (エチレンジアミン4酢酸2ナトリウム、2水塩) 50 gを水約900 mlに溶解し、 $NH_4OH(1+1)$ を加えpHを6~7に調節したのち、水を加え1 lとする。

(2) 洗浄液：EDTA溶液(0.01M)に NH_4OH

* ASTMカードに記載されているVC(14% C)とはほぼ一致した。残査中のV炭化物は V_4C_3 が主体となつているものと考えられる。

Table 1. Chemical composition and heat treatment of specimens.

Sample	Chemical composition (%)												Condition of heat treatment
	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ti	Nb	V	Al	N	O	
1-a	0.15	0.17	1.00	0.015	0.021	0.28			0.033	0.012	0.0051	0.010	As forged
1-b													1 200°C × 2 hr → A*
2	0.10	0.34	0.91	0.015	0.016	0.16		0.035	0.039	0.010	0.0014	0.009	1 200°C × 2 hr → A*
3	0.10	0.49	1.92	0.014	0.013	0.14	0.11		0.052	0.040	0.0048	0.006	1 200°C × 2 hr → Q** 600°C × 1 hr → T***
4	0.11	0.51	1.32	0.018	0.018	0.19	0.05	0.072	0.085	0.005	0.0045	0.049	1 200°C × 2 hr → A*

* Annealing ** Quenching *** Tempering

Table 2. Chemical composition of V compounds.

Compounds	V (%)
V ₂ O ₅	67.12
VN	78.54

(1+1) を加えて pH を 6~7 とする。

(3) N-BPHA 溶液 (0.067%) : N-ベンゾイルフェニルヒドロキシルアミン 0.2 g をクロロホルム 300 ml に溶解する。

(4) 銅溶液 : 金属銅 0.5 g を HNO₃ 5 ml で分解したのち, HClO₄ 10 ml を加え加熱濃縮白煙処理を行ない HNO₃ を駆除する。冷却後, 水を加えて 100 ml とする。

(5) バナジウム標準液 (10 μg V/ml) : NH₄VO₃ 0.1148 g を温水で溶解し, 冷却後, 水を加えて 200 ml とする。この溶液の一部を分取し 25 倍にうすめて使用する。

(6) V₂O₅ : 市販品を 325 メッシュ以下に粉砕した。

(7) VN : 金属バナジウムを NH₃ で窒化した。これを 325 メッシュ以下に粉砕し, HCl (1+1) で処理した。

上記 V₂O₅ および VN 中の V を化学分析法¹⁶⁾により定量した。この結果を Table 2 に示す。X線回折でも不純物の存在は認められなかった。いずれもほぼ純粋な物質と認められる。

4.2 装置

(1) 電解装置 : 既報⁶⁾と同じもので, 整流器, 電解槽, 磁気攪拌器, 冷却水槽などから構成される。

電解にあたっては濾紙を隔壁として使用する。すなわち, 11 cm の濾紙 (5 種 C) を径約 10 mm の円筒状にまき, 一端から 30~40 mm の部分で折りまげ, ゴム輪または白金線をまきつけ固定する。これに試料片を挿入

し電解槽に入れ, 直立させた状態で保持する。

(2) 分光光度計 : 日立 EPB-V 型, 吸収セルは 10 mm 角型を使用。

5. Vの態別分離ならびに定量操作

5.1 態別分離操作

(1) 電解槽に電解液 100~130 ml を入れ, あらかじめ秤量した試料を陽極, 銅板を陰極として, Ar または N ガスを電解液中に通し, 磁気攪拌器で攪拌しながら, 50 mA/cm² 以下の電流密度で 1~2 hr 電解し, 試料 0.5~1 g を分解する。この間 20~30 min おきに BTB (ブロムチモールブルー) 試験紙を用い電解液の pH をしらべ, もし試験紙が濃青色を呈したならば, HCl (1+1) を滴加して電解液の pH をつねに 6~7 の範囲に保つようにする。また, 電解槽を水冷し液温を 25°C 以下に保たせる。

(2) 電解終了後, 試料残片を濾紙ごと別のビーカーに入れる。陰極銅板は洗浄液で洗浄し除去する。洗液は電解液に加える。

濾紙をひろげ濾紙に付着している残渣の大部分を洗浄液を入れた洗瓶で吹き落とす。この濾紙の切片を用いて試料残片に付着している残渣を十分拭き落とす。試料残片はさらに洗浄液で洗浄したのち, 取りだした水洗, 乾燥後秤量する。ビーカー中で濾紙を十分破砕したのち, 9 cm の濾紙 (5 種 A) を用いて濾過し, 洗浄液で 4~5 回洗浄する。濾洗液は電解液に加える。

(3) 電解液に HNO₃ 30 ml および HClO₄ 20 ml を加え, 加熱して濃厚な白煙を発生させ, EDTA を完全に分解するとともに HNO₃ を駆除する。もし, HClO₄ の不足が認められたならば 10 ml を追加する。冷却後, 温水 30 ml を加え塩類を溶解する。

(4) 冷却後, 100~250 ml メスフラスコへ入れ標線

まで水を加える。以下後記 5.2 (1)~(4) にしたがって操作し、固溶体としての V を定量する。

(5) 上記(2)の残査は濾紙ごとビーカーに入れ、HCl(1+4) 50 ml を加え振りまぜて濾紙を破碎したのち、室温で空気を通じながら 30 min 放置する。9cm 濾紙(5種A)を用いて濾過し、水で3~4回洗浄する。

(6) 濾洗液に HNO₃ 5 ml および HClO₄ 10 ml を加え、加熱して濃厚な白煙を発生させ、HCl および HNO₃ を駆除する。冷却後、温水 10~20 ml を加え塩類を溶解する。

(7) 冷却後、50~100 ml メスフラスコへ入れ標線まで水を加える。以下後記 5.2 (1)~(4) にしたがって操作し、(Fe, V)₃C としての V を定量する。

(8) 上記(5)の残査は濾紙ごとビーカーに入れ、HCl(1+1) 30 ml を加え加熱して静かに 5 min 煮沸する。9cm の濾紙(5種A)を用いて濾過し水で 3~4 回洗浄する。

(9) 濾洗液に HNO₃ 5 ml および HClO₄ 10 ml を加え、加熱して濃厚な白煙を発生させ、HCl および HNO₃ を駆除する。冷却後、温水 10 ml を加え塩類を溶解する。

(10) 冷却後、50 ml メスフラスコへ入れ標線まで水を加える。以下後記 5.2 (1)~(4) にしたがって操作し V₂O₃ としての V を定量する。

(11) 上記(8)の残査は濾紙ごとビーカーに入れ、HNO₃(1+3) 40 ml を加え加熱して静かに 5 min 煮沸する。11 cm の濾紙(5種A)を用いて濾過し、水で3~4回洗浄する。

(12) 濾洗液に HClO₄ 10 ml を加え、加熱して濃厚な白煙を発生させ HNO₃ を駆除する。冷却後、温水 10~20 ml を加え塩類を溶解する。

(13) 冷却後、50~100 ml メスフラスコへ入れ標線まで水を加える。以下後記 5.2 (1)~(4) にしたがって操作し、V₄C₃ としての V を定量する。

(14) 上記(11)の残査は濾紙ごとビーカーに入れ、HNO₃(1+1) 30 ml および H₂O₂ 5 ml を加え加熱して 10 min 煮沸する。11cm の濾紙(5種A)を用いて濾過し水で3~4回洗浄する。濾紙および残査は捨てる。

(15) 濾洗液に HClO₄ 10 ml を加え、加熱して濃厚な白煙を発生させ HNO₃ を駆除する。冷却後、温水 10 ml を加え塩類を溶解する。

(16) 冷却後、50 ml メスフラスコへ入れ標線まで水を加える。以下後記 5.2 (1)~(4) にしたがって操作し VN としての V を定量する。

5.2 Vの吸光光度定量操作

(1) 上記 5.1 (4), (7), (10), (13) および (16) の各メスフラスコより 10~20 ml ずつを分取し、それぞれ別個の分液ろうとに入れる。

(2) それぞれに銅溶液 2 ml および KMnO₄ 溶液(1%) 1滴を加え、かるく振りまぜたのち 5 min 放置する。つぎに N-BPHA 溶液 15 ml および HCl(2+1) 10 ml を加え、30 sec はげしく振りまぜる。

(3) 静置して2層に分離後、下層のクロロホルム相の一部を吸収セルにとり、クロロホルムを対象液として波長 530m μ における吸光度を測定する。

(4) あらかじめ作製してある検量線より、それぞれの化合物としての V 量を求める。

(5) 検量線: HClO₄ 50 ml を 250 ml メスフラスコへ入れ標線まで水を加える。これより 20 ml ずつを3個の分液ろうとに分取し、バナジウム標準液を 1, 5 および 10 ml をそれぞれに加える。以下上記 5.2 (2) および (3) にしたがって操作し吸光度を測定し、吸光度と V 量との関係線を作製する。

6. 鋼中の V の態別分離法の検討

従来の鋼の組織に関する研究はもちろん、態別定量法の研究においても多くの場合、目的の特定の析出相の分離に重点をおき、それだけを単独に鋼から直接抽出分離することが主として試みられている。しかし、こうした方法では、たとえば、目的とするある特定の炭化物のみが生成するような条件のもとで、試料を溶解調製したとしても Fe₃C の同時に生成するのは避けられない。この Fe₃C を地鉄とともに1回の抽出操作で完全に分離し、目的の炭化物のみを定量的に抽出することは、特に安定な炭化物の場合を除きほとんど不可能である。したがって Fe₃C 中に固溶する可能性のある元素の炭化物の抽出分離の場合などは、Fe₃C と目的の炭化物の分離が不完全なため、Fe₃C 中の元素を炭化物に加算し高値を得たとおぼしき例、また、逆に Fe₃C とともに炭化物の一部が分解し低値を得たと思われる例をまま見うける。

元来、地鉄と析出相を分離する条件と、析出相相互を分離する条件とでは、かなりの差があるのが普通であるからこれを1回の抽出操作で分離しようとすること自体無理があると思われる。ある特定の析出相のみを抽出分離する目的であつても、まず、地鉄から全析出相を最も適合した方法で分離したのち、各析出相相互の化学的性質の差を利用し、それぞれに適した方法で分離し目的の析出相を得るのが、最も妥当であると考えられる。態別定量の場合は、鋼中における各元素の存在形態が十分究

Table 3 Comparison of methods for extraction of V compound from steel.

Sample	V found (%)			
	I-methanol extraction	Cold HCl extraction	Potentiostatic electrolysis extraction with Na-citrate electrolyte	Electrolysis extraction with NaCl-EDTA electrolyte
1-b	0.022	0.020	0.022	0.024
3	0.004	0.003	0.018	0.026

明されていない現在、その点を解明するためにも系統的な抽出分離が必要である。

以上の意味から著者の態別定量法の研究では系統的に順次抽出分離してゆく方針をとっている。さらにこれを1試料から行なうことにより、試料における偏折、抽出方法の差異、その他からの誤差の導入を防止することが可能である。

6.1 固溶VとV化合物との分離

従来Vの炭化物および窒化物は化学的にきわめて安定で、HCl抽出法などで定量的な抽出分離が可能であるとされてきた⁷⁾。しかし、最近の報告によれば、川村ら¹⁾が従来同様冷 HCl 抽出法および I-メタノール抽出法が、電解抽出法*よりも V 化合物の抽出率が良好であるとしているものの、神森ら²⁾は焼もどした鋼では HCl その他の酸抽出法、電解抽出法など、いずれの抽出方法を用いても V_4C_3 の抽出率に差は認められず良好な結果が得られるが、溶体化処理後徐冷した鋼では、これらの抽出方法では低値を得るとし、新たに HCl-FeCl₃-エチレングリコール溶液を電解液として用いる定電位電解抽出法を提案している。また新見ら³⁾は同じ焼もどした鋼でも、実験用に特に溶製した鋼では電解抽出法、HCl抽出法、H₃PO₄抽出法、I-メタノール抽出法など、いずれの方法を用いても差はないのに対し、市販の鋼では電解抽出法が他の3者に比し、いちじるしく高いVの抽出率を得たと報告している。

このように HCl 抽出法、I-メタノール抽出法などは試料の鋼種、熱履歴などによつて影響されるおそれがある。電解抽出法も低値を得るとする報告¹⁾²⁾と、逆に他の方法よりも高値を得るとする報告³⁾¹⁸⁾があつて、研究者によつて結論が一致していない。また、HCl-FeCl₃-エチレングリコール電解液を用いる方法にしても、むしろ電解抽出法よりも低値を得る傾向があるともいわれている¹⁹⁾。

以上のごとく、従来の抽出法にはいずれも問題がある。そこで、さきに著者の提案した NaCl-EDTA 電解

液を用いる電解抽出法¹⁷⁾を、地鉄に固溶しているVと全V化合物との分離に利用することとし、つぎの実験を行なつた。

Table 1 の試料 1-b および 3 を、冷 HCl 抽出法¹⁾、I-メタノール抽出法¹⁾、電解抽出法¹⁷⁾および前記 5.1 (1) の電解抽出法によつて処理し、全V化合物の抽出分離を行なつたのち、抽出物中の全Vを前記 5.1 (14)~(16) および 5.2 (1)~(4) にしたがつて操作し定量した。

この結果は Table 3 に示すごとく、試料 1-b (焼なまし材) では抽出方法によつて大きな差はなく、ほぼ一致した値が得られたのに対し、試料 3 (焼もどし材) では抽出方法間で V 定量値にいちじるしい差異が認められた。しかし、これは神森ら²⁾の報告とはまったく逆の結果を示している。神森ら²⁾によれば、焼なまし材では析出した V_4C_3 が化学的に不安定なため、抽出方法が適当でないと低値を得やすいのに反し、焼もどし材ではそのようなことがなく、抽出方法に関係なく一定値が得られるとしている。この逆の結果を得た理由については後節で考察することとし、ここでは抽出方法の比較に限つて記述する。

I-メタノール抽出法および冷 HCl 抽出法の場合、試料 1-b で電解抽出法とほぼ一致した値が得られたのは、この試料には前記電解抽出残査の X線回折で V_4C_3 の存在が認められたことから、この電解抽出残査中には V_4C_3 が多く存在し、これが安定なため分解しなかつたのによるものと考えられる。これに対し試料 3 で低値を得たのは、この試料では前記電解抽出残査の X線回折で V_4C_3 の存在の認められなかつたにもかかわらず、電解抽出法で相当量のVが定量されたことから、この電解抽出残査中には V_4C_3 以外の不安定なV化合物が主として存在し、これが分解したためと推察される。いずれにしても、これらの抽出法はすべてのV化合物を抽出分離しようとする、本研究の立場からすれば不適当であるといえる。

電解抽出法はいずれの方法も前記 2 法よりも高値を得て、 V_4C_3 以外の不安定なV化合物をも抽出しうることを示している。特に NaCl-EDTA 電解液を用いる電解抽

* 単に電解抽出法と記し特に断わらないかぎり、クエン酸系の電解液を使用した定電位電解抽出法を意味する。

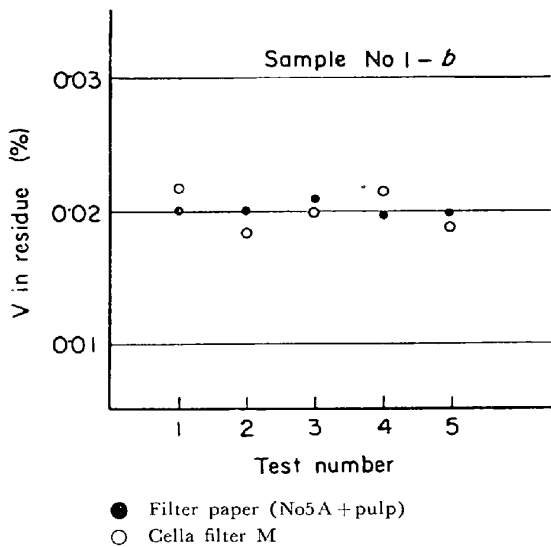


Fig. 1. Comparison of methods for separation of residues extracted by HCl extraction method.

出法がより高値を得てすぐれている。従来のクエン酸系の電解液を用いる方法は、 Fe_3C_4 、 FeS 、 MnS など、ごく不安定な化合物を定量的に抽出することは困難だといわれているが、本法は既報¹⁷⁾で検討したようにこれらを定量的に抽出することが可能である。今回のTable 3の結果もそれを裏付けている。よつて、この方法を固溶VとV化合物の分離に採用することとした。

なお、最近では電解抽出残渣の濾過にミリポアフィルター、セラフィルターなど、特殊な濾過材が多く使用されている。そこで、こうした濾過材による濾過方法と前記5.1 (2) の濾紙 (5種A) による濾過方法とを比較したところ Fig. 1 に示すごとくVの回収量にほとんど差異は認められなかつた。上記の特殊な濾過材を用いる場合でも電解抽出残渣中に存在する 10^2Å 以下の、ごく微粒の析出相に合わせ、それよりも孔径の小さいものを使用することは実際上困難であるから、普通それよりもはるかに大きい孔径のものを用いている。それでも 10^2Å 以下の微粒をも回収しうることが認められている²⁰⁾。これは微粒の析出相が液中で凝集し濾過材の孔径以上の粒子になるためと説明されている²⁰⁾。本法の場合はこの凝集した析出相がさらに、濾紙1枚分の多量に共存する濾紙繊維に吸着され、目のあらい5種Aのような濾紙を用いても上記の濾過材を用いたのに遜色のない結果が得られたものと思われる。ただし、析出相には濾紙繊維に吸着されやすいものと、吸着されにくいものがあり、著者の経験した範囲では、Nb、Ti、およびVの化合物は前者であり、B化合物は後者である。

6.2 $(\text{Fe}, \text{V})_3\text{C}$ とその他のV化合物の分離

前項6.1で述べたHClあるいはI-メタノール溶液に分解した V_4C_3 以外の不安定なV化合物は、 $(\text{Fe}, \text{V})_3\text{C}$ が主体となつていると思われる。これを確認することは困難であるが、 $(\text{Fe}, \text{V})_3\text{C}$ は化学的性質が Fe_3C とほぼ同一とみなされるから、まず、残渣中の Fe_3C のみを抽出分離し、その中のVを定量し、もし、Vが存在すればそれが Fe_3C に固溶しているV、すなわち、 $(\text{Fe}, \text{V})_3\text{C}$ として差支えないと考えられる。よつて、残渣中から Fe_3C のみを定量的に抽出分離する方法について検討を行なつた。

試料1-b および3を前記5.1 (1) の電解抽出法で処理し得られた抽出残渣を、さらに、5.1 (5) に準じて $\text{HCl}(1+1)$ 50 ml, $\text{HCl}(1+4)$ 50 ml およびこれに空気を吹込む方法で処理したのち、濾別し、濾液については5.1 (6), (7) および5.2 (1)~(4), 残渣については、5.1 (14)~(16) および5.2 (1)~(4) にしたがつて操作し、濾液および残渣中のVをそれぞれ定量した。なお一部には V_2O_3 を添加した。これらの結果をTable 4に示す。

Fe_3C は不安定であつて分解しやすいから、うすいHCl, H_2SO_4 などによつて容易に分解され、どの分解方法でも Fe_3C が分解不完全になるというおそれは少ない。ただ、他の化合物がともに分解するか否かが問題である。従来電解抽出残渣から Fe_3C および $(\text{Fe}, \text{V})_3\text{C}$ を抽出分解するのに、冷 $\text{HCl}(1+1)$ が多く使用されている²³⁾。しかし、 $\text{HCl}(1+1)$ にはV酸化物¹⁹⁾および徐冷された鋼に析出する不安定な V_4C_3 も一部分解するといわれている²³⁾。Table 4 の $\text{HCl}(1+1)$ 処理の場合、試料3の残渣中にVがごく微量となつていることから、 Fe_3C の分解はほぼ完全であるといえる。しかし、試料1-b, 3とも V_2O_3 を添加したものは、添加しないものに比し、濾液中のVは30 min, 60 min のいずれも高値を得て、 Fe_3C とともに V_2O_3 の一部も分解したことを示している。

V_4C_3 に関してはTable 4の試料1-bの場合、 V_2O_3 を添加しないものについてみると、Vの大部分は残渣中に残つていて、濾液中のVはごく微量である。しかも、前記X線回折結果によれば、このHCl処理後の残渣中には V_4C_3 の存在が認められている。したがつて、試料1-b 中には V_4C_3 を含み、それがHCl処理によつてほとんど分解しないといえると思う。試料3はこれとは逆に大部分のVは濾液に入り、残渣中のVはごく微量である。この場合は V_4C_3 が分解したようにも考えられる。しかし、一般には焼もどし材に析出した V_4C_3 は、

Table 4. Extraction of V as $(Fe, V)_3C$ from V compounds.

HCl added (ml)	V_2O_5 added (mg)	Standing time (min)	Sample 1-b		Sample 3	
			V in filtrate	V in residue	V in filtrate	V in residue
HCl (1+1) 50	0 1	30	0.003 0.007	0.021	0.023 0.028	0.003
	0 1	60	0.003 0.013	0.021	0.024 0.035	0.002
HCl (1+4) 50	0 1	30	0.001 0.002	0.023	0.018 0.018	0.008
	0 1	60	0.002 0.002	0.022	0.022 0.022	0.004
HCl (1+4) 50 Pass in a stream of air	0 1	30	0.002 0.002	0.022	0.022 0.022	0.004
	0 1	60	0.002 0.002	0.022	0.022 0.022	0.004

焼なまし材に析出した V_4C_3 よりも安定だとされており少なくとも試料 3 中の V_4C_3 が試料 1-b 中のそれよりも不安定だとは考えられない。試料 3 にはもともと V_4C_3 が少なく、溶液中の V は全部 Fe_3C 中の V, すなわち, $(Fe, V)_3C$ としての V だと考えるのが妥当であると思う。

以上のごとく, HCl(1+1) に V_2O_5 は一部分解し, V_4C_3 は分解しないことを認めた。そこで, $(Fe, V)_3C$ のみを分解し, V_2O_5 その他 V 化合物には作用しない条件を求めため, 同じく Table 4 に示す HCl(1+4) による処理を行なった。この結果 HCl(1+4) 50 ml で 60 min 室温で処理すれば, HCl(1+1) 処理の場合と比較して V_2O_5 は分解せず, しかも, $(Fe, V)_3C$ の分解はほぼ完全であることを認めた。さらに, 処理時間を短縮するため空気流通のもとに HCl(1+4) で処理する方法を試みたところ, この場合は 30 min で $(Fe, V)_3C$ をほぼ完全に分解しうることがわかった。よつて, 以下この条件で $(Fe, V)_3C$ の分解を行なうこととした。

なお, Table 4 の結果から Table 3 で従来の報告とは逆の結果の得られた理由が理解される。すなわち, Table 4 から前項で, 焼なまし試料 1-b の電解抽出残渣中には安定な V_4C_3 が大部分を占め, 焼もどし試料 3 の電解抽出残渣中には不安定な $(Fe, V)_3C$ が多く存在すると推察したのが正しかったことがわかった。このため Table 3 のような結果が得られたわけであるが, 従来の研究で, これとは逆の結果が得られたということは, 焼なまし試料に $(Fe, V)_3C$ が多く, 焼もどし試料に V_4C_3 が多かつたことを意味する。従来は多くの場合,

$(Fe, V)_3C$ の存在を無視し, 電解抽出残渣のすべてを V_4C_3 として取り扱っていることと, 従来の電解抽出法では $(Fe, V)_3C$ を定量的に抽出しえないことから, たまたま焼なまし試料に $(Fe, V)_3C$ が多く, その一部が分解したのを V_4C_3 と誤認し, あたかも焼なまし試料には不安定な V_4C_3 が存在するように錯覚したものであらうと思われる。

6.3 V_2O_5 とその他の V 化合物の分離

従来の報告¹³⁾では鋼中に存在する V 酸化物を酸に分解しやすい V_2O_5 と想定しているために, V 酸化物は I-メタノール抽出法では分解されず, 定量的に残渣中に残るが, 冷 HCl 抽出法では完全に分解されるとし, 両抽出法による抽出残渣中の V 量の差をもつて V 酸化物量としている。しかし, 前記のように鋼中には V_2O_5 の存在は確認されておらず, 一般には V_2O_5 あるいは $FeO \cdot V_2O_5$ の形態で存在するとされている¹³⁾。本実験で使用した試料の場合も, 前記 X 線回折の結果一部の試料に V_2O_5 の存在は認められたが, V_2O_5 は検出されなかつた。鋼中に存在する V 酸化物が V_2O_5 だとすれば, この V_2O_5 は Table 4 にみるように, 冷 HCl(1+1) には一部分しか分解しないから, 従来の方法による V 酸化物の定量値は信頼性に乏しい。

本研究では V_2O_5 および $FeO \cdot V_2O_5$ として存在するものとして抽出法の検討を行なうこととした。ただし, 両者は酸その他の試薬に対し, ほぼ同一の挙動を示し分離が困難であることが予想され, かつ鋼中の V 酸化物の量は特殊な場合を除きごく微量であつて, 問題となることも少ないと考えられるので, V 酸化物を一括して

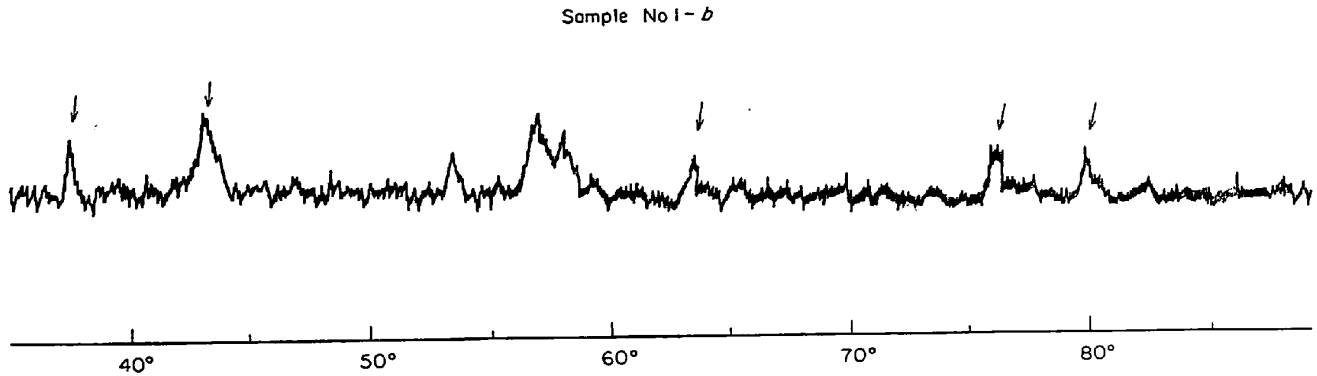


Fig. 2. X-ray diffraction of residue after hot HCl(1 : 1) treatment.

Table 5. Extraction of V as V_2O_3 from V compounds.

V_2O_3 added (mg)	HCl (1+1) added (ml)	Boiling time (min)	Sample 1-b (%)	
			V in filtrate	V in residue
0	30	5	0.002	0.020
		10	0.002	0.020
		15	0.002	0.020
	50	5	0.002	0.020
		10	0.002	0.020
		15	0.002	0.019
1.0 (V: 0.067%)	30	5	0.069	0.020
		10	0.069	0.020
		15	0.070	0.020
	50	5	0.069	0.020
		10	0.070	0.020
		15	0.070	0.019

V_2O_3 として取り扱うこととする。

V_2O_3 は従来 HCl, 6N, H_2SO_4 , 6N, HNO_3 などに不溶だとされている²¹⁾が、予備実験の結果熱HCl(1+1)に分解することがわかったので、これを用いてつぎの実験を行なった。

Table 4 の空気流通のもとで HCl(1+4) 50 ml で 30 min 処理するのと、同じ条件で得られた試料 1-b の残渣を前記 5.1 (8) に準じ、Table 5 に示す各種の条件のもとに熱 HCl(1+1) で処理し、分別したのち、濾液については 5.1 (9), (10) および 5.2 (1)~(4), 残渣については 5.1 (14)~(16) および 5.2 (1)~(4) にしたがって操作し、濾液および残渣中の V をそれぞれ定量した。 V_2O_3 を添加したものと、添加しないものを比較した結果を Table 5 に示す。

Table 5 にみるように V_2O_3 を添加しない場合、HCl(1+1) 30 ml または 50 ml を加え 5~15 min 静かに煮沸した範囲では、濾液中および残渣中の V 定量結果にほとんど変化なく、ほぼ一定値が得られた。前記 X 線回折で冷 HCl(1+4) 処理後の試料 1-b の残渣中に V_4C_3

の存在が認められたが、Table 5 の熱 HCl(1+1) 処理後の残渣の X 線回折結果でも、Fig. 2 に示すごとく V_4C_3 (矢印) の存在が認められ、残渣中の V_4C_3 に変化のないことがわかった。濾液中の V もごく微量であるところから、Table 5 の条件における範囲の熱 HCl(1+1) 処理によっては、 V_4C_3 は分解しないといえると思う。 V_2O_3 を添加した場合は、濾液中の V 量ほどの条件においても V_2O_3 を添加しないときの V 量と添加した V 量との和が得られ、 V_2O_3 が完全に分解したことを示している。

以上の結果から、 V_4C_3 その他の V 化合物から V_2O_3 を分離するには、最低 HCl(1+1) 30 ml で 5 min 静かに煮沸すればよいことがわかった。よって、この条件により V_2O_3 の分離を行なうこととした。

6.4 V_4C_3 と VN の分離

前記のように VN には種々な比率のものが存在する。実験室で合成した VN と鋼中で析出した VN とでは、当然比率が異なっていると考えられる。しかし、V と N の結合比は異なつても化学的性質はほぼ同一とみなされ、従来からそのように取り扱われている²¹⁾。本実験でも同一として取り扱った。

V_4C_3 と VN との分離に川村ら¹⁾は $HClO_4$ と H_2O_2 で処理する方法を用いている。しかし、この方法では室温で処理すると V_4C_3 の分解が完全でなく、加熱すると VN をも分解する傾向が認められた。そこで、分離に適する試薬について定性的な実験を行なった。実験した範囲では完全なものは見あたらなかつた。ただ、 HNO_3 が比較的良好であつたので、これを用いてつぎの実験を行なった。

Table 5 の HCl(1+1) 30 ml で 5 min 煮沸したのと同じ条件で処理し、分別した試料 1-a および 1-b の残渣に、前記 5.1 (11) に準じ Table 6 に示す各種の条件のもとで HNO_3 で処理、分別後、濾液については 5.1 (12), (13) および 5.2 (1)~(4), 残渣については 5.1 (14)~(16) および 5.2 (1)~(4) にしたがつ

Table 6. Extraction of V as V_4C_3 from VN (%).

VN added (mg)	HNO_3 added (ml)	Boiling time (min)	Sample 1-a		Sample 1-b	
			V in filtrate	V in residue	V in filtrate	V in residue
0	HNO_3 (1+1) 30	5	0.011	0.000	0.017	0.003
		10	0.011	0.001	0.019	0.001
		15	0.011	0.000	0.019	0.001
	HNO_3 (1+3) 40	5	0.010	0.001	0.015	0.005
		10	0.010	0.001	0.015	0.005
		15	0.011	0.000	0.017	0.004
1.0 (V: 0.079%)	HNO_3 (1+1) 30	5	0.016	0.075	0.024	0.076
		10	0.027	0.063	0.032	0.068
		15	0.041	0.050	0.056	0.043
	HNO_3 (1+3) 40	5	0.010	0.080	0.015	0.085
		10	0.012	0.079	0.017	0.082
		15	0.015	0.075	0.022	0.078

て操作し、濾液および残渣中のVを定量した。なお、一部にはVNを加えた。これらの結果をTable 6に示す。

Table 6において、VNを添加しない場合、試料1-aでは濾液、残渣とも、 $HNNO_3$ の濃度、煮沸時間に関係なくVはほぼ一定値を得、かつ、残渣中にVをほとんど認めないことから、Table 6のいずれの条件のもとでも V_4C_3 の分解はほぼ完全であるといえる。これに対し試料1-bでは残渣中にVが存在し、この場合は HNO_3 の濃度および煮沸時間が大になるにしたがって、残渣中のVは減少する傾向が認められる。この残渣中のVは V_4C_3 ではなくVNとしてのものであろうことが、試料1-aの結果と対比して推察される。これらの結果からつぎのように考察される。すなわち、試料1-aにはVNがほとんど存在せず V_4C_3 のみであり、これは HNO_3 に分解されやすいので処理条件に関係なくほぼ完全に分解する。試料1-bには V_4C_3 以外VNをも含み、これは HNO_3 によつて分解しがたいので残渣中に残存するが、条件によつては一部分解する。

VNを添加した場合、このことは一層はつきりし、実験した条件の多くの場合VNを添加しないものよりも濾液中のVは高値を得て、VNの一部が分解することを示している。ただ、 HNO_3 (1+3) 40 mlで5 min静かに煮沸する条件のときは、試料1-a、1-bとも濾液中のV量はVNを添加しない同じ条件のときのV量と一致し、かつ、残渣中のV量はVNとしてのV添加量と同条件のVNを添加しないときの残渣中のV量の和と一致しVNの分解がほとんどなく、 V_4C_3 とVNの分離に利用しうることを認めた。よつて、この条件を採用することとした。

V_4C_3 を分離したあとの残渣中のVNの分解には、

TiN, Nb(C, N)などの分解に用いた HNO_3 (1+1)と H_2O_2 で処理する方法⁴⁾⁵⁾を利用した。前記5.1(14)の HNO_3 (1+1) 30 mlおよび H_2O_2 5 mlで10 min煮沸すればVNの分解は完全であることがTable 6から認められる。念のためVNを分解濾別したあとの残渣を強熱後溶融分解し、その中のVを定量したが、Vの存在は認められなかつた。

7. Vの吸光光度定量

Vの吸光光度定量法としては最近ではN-BPHA法²²⁾²³⁾が、従来の H_2O_2 法、ジフェニールアミン法、りんバナドタンゲステン酸法などよりも、感度が高く、呈色の安定性も大であり、再現性も良好で、しかも、操作が簡易なところからJIS²⁴⁾にも採用され広く一般に利用されている。本研究でもこれを用いることとし、適用条件の検討を行なつた。

7.1 定量操作の検討

前項6.1~4で検討した方法により各V化合物を分離したのち、それぞれVの定量操作に移るわけであるが、前処理として各溶液の条件をほぼ同一にしておく必要がある。それには分離後の各溶液はNaCl, EDTAなどを含む中性溶液、HClあるいは HNO_3 酸性溶液となつていから、これに $HClO_4$ を加えて白煙処理を行ないHCl, HNO_3 などを駆除し、各溶液とも $HClO_4$ 酸性とすることとした。これによつて鋼中の全V定量の場合²⁴⁾と同じ条件とすることができる。なお、分離後の溶液に HNO_3 の存在しないとき、 $HClO_4$ とともに HNO_3 を添加するのは有機物の分解を容易にするためである。特に固溶Vの場合は電解液中から直接定量するので、多量に共存するEDTAはVの吸光光度定量に妨害となるか

ら、あらかじめ完全に分解駆除しておかなければならない。これに必要な酸の量について検討を行なった結果、前記 5.1 (3) で規定したように、電解液に HNO_3 30 ml および HClO_4 20 ml を加え、加熱白煙処理を行なえば電解液を 150 ml 使用した場合でも、EDTAの分解は完全であることを認めた。

このようにして調整した溶液の一部を分液ろうとに分取し、Fe その他の影響を防止するため銅溶液および V を酸化するため KMnO_4 溶液を加える。共存成分の影響については、 $(\text{FeV})_3\text{C}$ 、 V_2O_5 、 V_4C_3 および VN の場合は、ほとんど V 単独の溶液に近いから考慮する必要はない。固溶 V の場合は Fe その他共存成分が多いので、一応の検討を行なった結果、Fe は分取溶液中 200 mg までは影響がなかった。それ以上では銅溶液を加えても高値を示した。その他の成分の許容量は既出の文献²⁴⁾のそれと大差なく本研究の対象としている高張力鋼では妨害となる成分はなかった。

本法では HClO_4 による白煙処理を行なうから、この操作によつて V は酸化され、ふたたび酸化する必要はないように思われるが、白煙処理後希釈するさい残存する Cl 化合物により V の一部が還元されるおそれがあり、 KMnO_4 による酸化は必要である。このさい KMnO_4 溶液の添加量を一定としないとバラツキの原因となった。どの場合にも一定量の添加で十分であり、追加の必要をなくするため、従来²⁴⁾の方法よりも過剰に 1% 溶液 1 滴を加えることとした。反応時間は従来²⁴⁾の方法のように 1 min では不十分で、Fig. 3 にみるように 5 min が適当であつた。

V-BPHA 錯塩をクロロホルム中に抽出後、従来²⁴⁾の方法ではクロロホルム相を乾燥濾紙で濾過したのち、吸

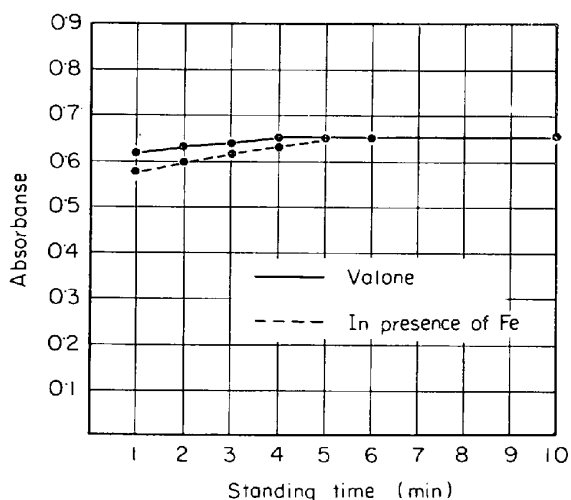


Fig. 3. Effect of standing time on oxidation of V with KMnO_4 .

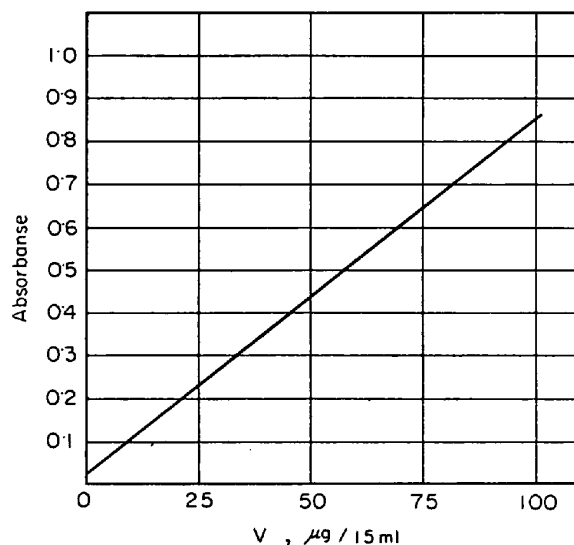


Fig. 4. Calibration curve for V.

収セルに移すようになっては、濾過してもしなくても吸光度に差異は認められなかつた。よつて、濾過操作は省略することとした。

7.2 検量線の作製

前記 5.2 (5) の方法によつて作製した検量線を Fig. 4 に示す。V 不含の高張力鋼を前記 5.1 (1)~(16) の分離操作にしたがつて処理し、固溶 V その他各 V 化合物に相当する溶液を作製し、これにバナジウム標準液を加えたものから作製した検量線と比較した結果、両者はまったく一致し差異は認められなかつた。したがつて、どの V 化合物の場合でも Fig. 4 の検量線 1 本で定量が可能である。Fig. 4 から本法では 5~100 μg 範囲の V の定量ができる。分液ろうと中に分取した溶液中の V がこの範囲に入るように試料分解量、 HClO_4 、白煙処理後の希釈量、分液量などを、5.1 および 5.2 に規定した範囲で適当に調節する必要がある。

8. 態別定量結果ならびに考察

前記 5.1 および 5.2 の操作により、Table 1 の 4 鋼種 5 試料について V の態別定量を行なった結果を Table 7 に示す。試料分解量は 0.6~1.2 g、電解液使用量は 100 ml~130 ml、測定した吸光度は 0.035~0.6 の範囲であつた。

定量結果は試料 4 を除き再現性ははなはだ良好で、ほとんどバラツキは認められなかつた。試料 4 でバラツキの大きかつたのは Photo. 1 にみるように、この試料が介在物の多いのによるもので、分析方法の不備によるものではないと考えられる。この定量結果からみて分離法および定量法ともほぼ完全であると考えられ、また、平均値の合計が Table 1 の JIS 法²⁴⁾による全 V の定量

Table 7 Results of metallographic analysis of V in high strength steel (%).

Sample	V as solid solution	V as (Fe, V) ₃ C	V as V ₂ O ₃	V as V ₄ C ₃	V as VN	Total
1-a	0.019	0.002	0.001	0.011	0.001	0.034
	0.019	0.002	0.002	0.010	0.001	
	0.019	0.002	0.002	0.009	0.002	
	Av. 0.019	Av. 0.002	Av. 0.002	Av. 0.010	Av. 0.001	
1-b	0.009	0.002	0.002	0.015	0.005	0.033
	0.009	0.002	0.002	0.016	0.004	
	0.009	0.002	0.002	0.015	0.005	
	Av. 0.009	Av. 0.002	Av. 0.002	Av. 0.015	Av. 0.005	
2	0.021	0.016	0.001	0.002	0.000	0.040
	0.021	0.016	0.001	0.002	0.000	
	0.022	0.015	0.001	0.002	0.000	
	Av. 0.021	Av. 0.016	Av. 0.001	Av. 0.002	Av. 0.000	
3	0.026	0.026	0.003	0.001	0.000	0.052
	0.026	0.023	0.002	0.001	0.000	
	0.026	0.022	0.003	0.001	0.000	
	Av. 0.026	Av. 0.022	Av. 0.003	Av. 0.001	Av. 0.000	
4	0.038	0.024	0.022	0.001	0.000	0.085
	0.035	0.029	0.020	0.001	0.000	
	0.034	0.026	0.025	0.001	0.000	
	Av. 0.036	Av. 0.026	Av. 0.022	Av. 0.001	Av. 0.000	

値と一致していることは、態別分離の操作の過程でVの損失のないことを示し、本法の信頼性は大であると思う。

Table 7 からつぎのことが考察される。

(1) Ti の場合は焼もどし試料で、Nb の場合は圧延したままの試料で、試料中の Ti あるいは Nb の大部分が、炭化物および窒化物として析出するのが認められた。V の場合は最も固溶Vの少ない焼なまし試料(試料 1-b)でも約 27% が固溶しており、Ti, Nb に比し地鉄に固溶しやすい傾向のあるのがうかがわれる。

(2) (Fe, V)₃C の存在は従来認められてはいたものの、その量はごく微量であり、分析誤差範囲の量であるとして、既出のVの態別定量では多くの場合無視されていた。しかし、今回の定量の結果興味ある事実が認められた。すなわち、(Fe, V)₃C は試料 1 では a, b ともほとんど析出していないのに対し、試料 2, 3, 4 では相当量が析出している。V₄C₃ はこれとはまったく逆の傾向を示し、試料 1 では a, b とも析出量が大きく、試料 2, 3, 4 ではほとんど析出していない。これらの事実は試料の熱履歴と関係のないことは、熱処理方法の異なる試料 1-a と 1-b, また、試料 2, 4 と 3 が (Fe, V)₃C, V₄C₃ とも同一析出傾向を示していることから明らかである。

今回の実験で使用した試料は C 0.1~0.15%, Mn 0.9~1.9% 範囲の高張力鋼で成分的にはほぼ同一であ

る。ただ、試料 1 にはVのみが含まれ、試料 2, 3, 4 には Nb, Ti あるいは両者が共存している点が異なる。このことから、V が単独で含まれている場合は V₄C₃ が主として析出し、(Fe, V)₃C を析出することは少ないが Nb, Ti のようなVよりも炭、窒化物の生成傾向の強い元素の共存するときは、今回の試料のようにVが少なく Nb, Ti が比較的多い場合、これらの炭窒化物が優先的に生成し、V₄C₃ の生成する余地はなくなり、多くの部分が Fe₃C 中に固溶するようになるのではないかと推察される。そして、これは従来 Nb と V が共存しても複合効果は生じない¹⁹⁾といわれていることと関連があるように思われる。

(3) 試料 1 における V₄C₃ の析出量は既出の報告²⁾でいわれているように、鍛造したままの 1-a に少なく焼なましした 1-b に多かつた。しかし、徐冷した鋼に析出した V₄C₃ が化学的に不安定で分解しやすいという事実は認められなかつた。

(4) VN の析出は V₄C₃ と同じ傾向を示した。実験した試料ではC量に対しN量が少なかつたためか、VN の析出量は V₄C₃ に比しはるかに少なかつた。

(5) 従来の V の態別定量に関する研究¹³⁾では、鋼中のV酸化物を V₂O₃ と想定しているが、実際は V₂O₃ が主体となつていることは確実である。V₂O₃ と V₂O₅ では化学的性質がかなり異なるから、従来のV酸化物定量方法には疑問がある。たとえば、試料 4 を従来の方法

で処理し V 酸化物を定量すると、V 酸化物の大部分は V_4C_3 とともに残渣中に残り、 V_4C_3 として定量されるおそれがある。

9. 結 言

高張力鋼中に添加された V の態別定量法について研究した。従来の文献と X 線回析から鋼中の V の存在形態について考察し、V は地鉄に固溶したもののほか、 $(Fe, V)_3C$ 、 V_2O_5 、 V_4C_3 、VN などとして存在するものと推定した。これらのうち、固溶 V と全 V 化合物の分離には NaCl-EDTA 電解液電解抽出法を用いれば、従来の各種の抽出法に比して、より完全に分離しうることを見出した。つぎに、 $(Fe, V)_3C$ とその他の V 化合物の分離とは、新たに空気流通のもとに HCl(1+4) で抽出分離する方法を試み、この方法により $(Fe, V)_3C$ のみを迅速かつ完全に分離しうることを見出した。さらに、 V_2O_5 は HCl(1+1) により、 V_4C_3 は $HNO_3(1+3)$ により、それぞれ他の化合物から定量的に分離しうることを見出した。最後に残った VN は $HNO_3(1+1)$ と H_2O_2 により容易に分解しうることを見出した。

このようにして 1 試料から順次系統的に分離した各化合物中の V は N-BPHA 吸光光度法により、簡易、迅速かつ正確に定量しうることがわかった。これらの検討結果にもとづいて新たに V の態別定量操作法を確立した。これによつて実験試料の態別定量を行ない、再現性ある良好な結果が得られた。

この態別定量結果から、V が単独で含まれている鋼では $(Fe, V)_3C$ は析出せず、 V_4C_3 および VN が主として析出し、Nb, Ti など V よりも炭、窒化物生成傾向の強い元素の共存する鋼では、逆に $(Fe, V)_3C$ が主として析出し V_4C_3 および VN は析出が困難になる。など 2~3 の興味ある新しい知見を得た。

文 献

- 1) 川村, 渡辺, 鈴木: 金属学会誌, 32(1968), p. 375
- 2) 神森, 田口, 鈴木, 小野: 金属学会誌, 32(1968), p. 629
- 3) 新見, 仲山, 三輪: 鉄と鋼, 55(1969) 3, S 291
- 4) 若松: 鉄と鋼, 55(1969), p. 503
- 5) 若松: 鉄と鋼, 55(1969), p. 287
- 6) 若松: 鉄と鋼, 55(1970), p. 796
- 7) 成田: 鉄鋼と合金元素, 下巻(1966), p. 543 (誠文堂新光社)
- 8) 谷野: 金属学会報, 6(1967), p. 23
- 9) F. WEVER, A. RASE, and H. EGGERS: Mitt. Kaiser-Wilhelm Inst. Eisenforsch. Dusseldorf, 18(1936), p. 239

- 10) C. H. DESCH: British Electrical and Allied Industries Research Association, Report No J/E/T, p. 125
- 11) R. VOGEL and E. MARTIN: Arch. Eisenhütten., 4(1931), p. 487
- 12) M. OYA: Kinzoku no Kenkyu, 7(193), p. 632
- 13) 佐藤, 西沢: 金属学会誌, 25(1956), p. 340
- 14) 成田: 日化, 78(1957), p. 704
- 15) 成田: 神戸製鋼中研研究報告, No 932(1955)
- 16) JIS, G 1318 (1969)
- 17) 若松: 鉄と鋼, 55(1969), p. 1359
- 18) 武井, 島田, 武田: 鉄と鋼, 50(1964), p. 2114
- 19) 関根, 谷野, 田口: 鉄と鋼, 55(1969)3, S 369
- 20) 金沢, 中島, 岡本, 鈴木: 鉄と鋼, 56(1970), p. 266
- 21) 成田: 神戸製鋼, 7 (1957) 2, p. 56
- 22) S. C. SHOME: Analyt. Chem., 23 (1951), p. 1186
- 23) D. E. RYAN: Analyst, 85(1960), p. 569
- 24) JIS G 1221 (1969)

討 論

【質問】 新日鉄・東研 小野昭敏

1. 試料 3 (tempered sample) 中の Fe_3C 中 V の固溶量 (%) は ?

報告データでは約 0.022% の V が Fe_3C 中に固溶しているが Fe_3C の定量値が求めてあるならば固溶量が判断できるのでお教え願いたい。文献値では焼なまし材で約 0.6%, われわれの検討結果では約 1.5% (ただし、試料の V, C など化学組成、熱処理条件により異なると考えられる)

2. Fe_3C 中固溶 V と V_4C_3 形成 V の分離方法について

われわれは Fe_3C が選択的に分解し V_4C_3 , VN, V-oxide は定量的に抽出できる電解法 (7% HCl-3% $FeCl_3$ -ethylenglycol 電解液, -300mV vs SCE 定電位電解) と化合物形 V (Fe_3C など析出物も含む) をすべて定量的に抽出できる電解法 (15% Na-citrate-30% citric acid-1.2% KBr 電解液, -400mV vs SCE 定電位電解) の 2 者の分析値から算出する方法, 超音波篩別法で粒径で分離して算出する方法, 超音波磁気分離の繰り返しからえられるデータから算出する方法などで上記分離を行なっているが, HCl(1+4) で上記分離を行なう場合は数 10~数 100 Å 程度で析出する不安定な VC は化学的分解を受けて $(Fe, V)_3C$ 形成 V 量に加算される心配が考えられるがいかがか。

【回答】

1. 実験に用いた試料のいずれについても Fe_3C の定量は行なっていない。よつて、推定値によつておおよそばな計算を試みた。ただし、指定された試料 3 は焼もどし材で Fe_3C 量の推定が困難であるから、焼なまし材である試料 4 を用いた。この場合、試料中の C の全部が Fe_3C として存在するものと仮定すれば、C 含有量 0.11%, Fe_3C 中の V 量は 0.026% として、 Fe_3C への V の固溶量は約 1.6% となる。偶然ではあろうが貴社で計算された値とほぼ等しい結果が得られた。もちろん、この

試料中のCの1部はTi, Nbなどの炭化物としても存在しているので, 実際は1.6%以上となっているものと推察されるが, そう大きな差異はないものと思われる。

2. 空気吹込みの冷HCl(1+4)処理による $(Fe, V)_3C$

とその他のV化合物との分離については, 本文中に詳述してあるので, 説明を省略する。ただし, この実験を通じて得られた感じでは, 微粒と粗粒の V_4C_3 の間にそれほど化学的性質に差異はないということであつた。