

(3) 鋼中の化合物型Vの定量とその問題点

鉄鋼基礎共同研究会・微量元素部会・V分科会

鉄鋼協会共同研究会・鉄鋼分析部会

鋼中非金属介在物分析小委員会[※]

成田 貴一^{※※}

1 緒言

鋼の強化機構，時効現象あるいは再結晶機構などの解明に際しては，鋼の熱処理過程中における炭化物や窒化物などの組織成分の析出挙動を明確に把握することが必要である。そこでその1手段として鉄鋼協会共同研究会・鉄鋼分析部会・鋼中非金属介在物分析小委員会においては昭和43年8月より，鋼中の組織成分の抽出分離定量法について系統的な研究を実施し，現在におよんでいる。

この間ときを同じくして鉄鋼基礎共同研究会，微量元素部会，V分科会においても同様な目的をもって鋼中のV炭化物量を物理的手段によって定量しようとする試みで一連の共同研究が立案され，当鋼中非金属介在物分析小委員会も分析化学的な立場よりこの共同研究に参画し，酸法および電解法による鋼中の化合物型Vの定量法を確立するとともに，V炭化物の定量をおこない共同研究の参考に供した。以下かんたんにその概要をのべる。

2 V化合物の抽出分離定量法に関する検討

2.1 実験試料ならびに試料中の析出物および介在物

試料は高周波誘導溶解炉によって溶製した単純系および実用鋼組成の低合金鋼である。試料はいずれも鋼塊を鍛伸したのち，（鍛伸比：5.2～14.0），成分的に均質な部分について熱処理をおこなった。なお熱処理は比較的安定な析出物を析出させるため1,200℃・2hrで溶態化処理をおこない，さらに700℃・10hrまたは650℃で5hr保持したのち急冷した。これら試料の化学成分組成を示すと表1のとおりである。

なお共同実験にさきだち，これらの試料中の析出物を光学顕微鏡および電子顕微鏡で観察するとともに抽出残渣についてX線回折ならびに電子線回折をおこない，化合物の大きさ，分布析出状態，結晶構造などを調

表1 共同実験試料の一般化学成分組成（%）

| 試料 | 一般化学成分（%） | | | | | | | | | 備考 |
|-------------|-----------|-------|-------|------|------|-------|--------------------|--------|--------|--------------------|
| | C | Si | Mn | Cr | Mo | V | SO ₂ Al | O | N | |
| Fe-V-C | 0.10 | 0.01 | 0.03 | - | - | 0.094 | 0.028 | - | 0.0015 | 第1回共同実験 |
| | 0.32 | 0.01 | 0.03 | - | - | 0.096 | 0.038 | - | 0.0014 | 第4回共同実験 |
| Fe-V-Mn-C | 0.18 | 0.30 | 1.43 | - | - | 0.101 | 0.028 | - | 0.0006 | 第2回共同実験 (真空溶解材) |
| Cr.Mo Steel | 0.10 | 0.34 | 0.61 | 1.04 | 0.25 | 0.130 | 0.034 | 0.0012 | 0.0017 | |
| | 0.28 | 0.35 | 0.59 | 1.05 | 0.25 | 0.130 | 0.036 | 0.0010 | 0.0024 | |
| | 0.10 | 0.35 | 0.60 | 1.08 | 0.23 | 0.140 | 0.016 | 0.0033 | 0.0108 | |
| Fe-V-Cr-C | 0.01 | 0.013 | 0.001 | 0.76 | - | 0.120 | 0.039 | 0.0037 | - | 第3回共同実験 |
| | 0.09 | 0.012 | 0.001 | 0.75 | - | 0.112 | 0.064 | - | 0.0020 | 第5回共同実験 |
| Fe-V-Mo-C | 0.013 | 0.003 | 0.001 | - | 0.37 | 0.120 | 0.041 | 0.0023 | - | 第3回共同実験 |
| | 0.13 | 0.011 | 0.001 | - | 0.36 | 0.120 | 0.045 | - | 0.0025 | 第5回共同実験 |

べ，抽出分離定量法の検討に際しての参考に供した。その結果の1例として本実験試料中に認められた化合物の結晶構造を示すと表2のとおりである。表2よりあきらかなように，いずれの試料においてもV炭化物のほか他種のいろんな化合物の存在が認められる。

2.2 試料中の析出物および介在物の化学的安定度

鋼中の析出物および介在物の抽出分離方法については，古くより多くの検討がおこなわれており，

※昭和45年10月より，鋼中非金属介在物分析分科会となる。 ※※鋼中非金属介在物分析分科会主催，株式会社神戸製鋼所，中央研究所

現在その主流をなすものは、酸法、ハロゲン有機溶媒法および電解法であり、またこれらの方法がおもに用いられている。試料中に存在した化合物の化学的安定度を調べた結果を示すと表3のとおりである。

これよりあきらかなように化合物の化学的安定度は使用する試薬によってかなりことなり、したがって目的とする化合物によって抽出方法を適当に選択する必要がある。

表2 実験試料中に認められた化合物

| 試料 | 化合物 |
|-------------|---|
| Fe-V-C | M ₃ C, VC, α-Al ₂ O ₃ , AlN, VN, |
| Fe-V-Mn-C | VC, α-Al ₂ O ₃ |
| Cr.Mo Steel | M ₃ C, VC, Cr ₂₃ C ₆ , Cr ₇ C ₃ , α-Al ₂ O ₃ |
| Cr.Mo Steel | M ₃ C, Cr ₂₃ C ₆ , Cr ₇ C ₃ , VC, AlN, α-Al ₂ O ₃ , VN, MoC, |
| Fe-V-Cr-C | VC, Fe ₃ C, Cr ₇ C ₃ , Cr ₂₃ C ₆ . |
| Fe-V-Mo-C | VC, M ₃ C, Mo ₂ C, V ₂ O ₅ , M ₆ C |

2.3 析出物および介在物の電解抽出挙動および抽出法の適用性について

鋼中の析出物および介在物の抽出分離法に関する研究は、古くは、G.R. Fittererの電解抽出に始まり、種々の手段による抽出法が試みられているが、電解法として現在もっともよく用いられている方法はクエン酸ナトリウム系の中性溶液あるいは、酸-有機溶媒を用いる電解法である。しかしこれら電解法はそのほとんどが定電流による抽出

表3 析出物および介在物の化学的安定度

| 化合物 | 塩酸(1+1) | 塩酸・塩化第二鉄エチレングリコール溶液 | クエン酸ナトリウム系 (PH=3.0) | クエン酸ナトリウム系 (PH=5.5) | リン酸(2+1) |
|--------------------------------------|---------|---------------------|---------------------|---------------------|----------|
| VC | ○* | ○ | ○ | ○ | ○* |
| Fe ₃ C | × | × | ○ | ○ | × |
| (Fe,V) ₃ C | × | × | ○ | ○ | × |
| Cr ₂₃ C ₆ | ○ | △ | ○ | ○ | ○ |
| Cr ₇ C ₃ | ○ | △ | ○ | ○ | ○ |
| MoC | △ | - | - | - | - |
| Mo ₂ C | △ | △ | △ | △ | △ |
| VN | △ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| SiO ₂ , Silica Refractory | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| α-Al ₂ O ₃ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |

○: 定量的に抽出されるもの △: ほぼ定量的に抽出されるもの -: 未検討
 ×: 完全に分解されるもの
 ※析出状態によって抽出率が異なる。

法であり、電解時における電解電位の影響は考慮されていない。ところが電解電位と抽出率との間にはひじょうに密接な関係があり、定量的な抽出をおこなうためには、電解電位を正確につかむことが必要である。すなわち定電位電解をおこなうためには(1)抽出電解液に対する試料の電解電位曲線を知り、(2)抽出を目的とする析出物の静止電位を把握し、(3)抽出率をもっとも高くかつ定量的な値を示すような電解域をつかみ、(4)安定した抽出率がえられる実用電解域のひろい電解液を選ぶことが必要である。そこで表1に示した化学成分組成の試料を用い種々の電解液について電解電位特性すなわち電解電位と抽出率との関係を調べ、V炭化物抽出法の検討をおこなった。その結果によれば、V炭化物の抽出率が高く、しかも電解電位域のひろい電解液としては、15%クエン酸ナトリウム-30%クエン酸-1.2%臭化カリウム溶液、7%塩酸-3%塩化第二鉄-エチレングリコール溶液などがあげられる。また参考までにFe炭化物についてもV炭化物同様に抽出率を調べ、15%クエン酸ナトリウム-30%クエン酸-1.2%臭化カリウム溶液が同様な条件を満足していることを認めた。しかしながら7%塩酸-3%塩化第二鉄-エチレングリコール溶液ではFe炭化物(おもにM₃C型)の析出量によってFeの抽出量が異なり、とくに析出量の多い場合には一定の抽出率をうることができなかつた。また析出量の少ない場合には、Fe炭化物(おもにM₃C型)はほとんど抽出されず、この電解液によりほぼ完全に分解することがわかる。すなわちFe炭化物の析出量が少ない場合には、この電解液を用いてV炭化物(MC型)のみを正確に抽出することができる。

そのほかにも，MC型炭化物は，塩酸またはリン酸などを使用する酸法によって抽出することができるが，析出粒子が微細で不安定な場合には，塩酸やリン酸などによってその1部が分解するので，このような場合には7%塩酸-3%塩化第二鉄-エチレングリコール溶液を用いる電解法を採用することが望ましい。

3 鋼中非金属介在物分析小委員会推奨法

鋼中のV炭化物の抽出分離法について検討をおこないつぎのような結論をえた。すなわち

- (1) 適用範囲 炭素鋼および低合金鋼
- (2) 抽出法 電解法 酸性電解液[※] MC型(VC)炭化物
- 電解法 中性電解液^{※※} MC型(VC), M₃C型炭化物
- 酸法 塩酸, リン酸, MC型(VC)炭化物

抽出方法の選択については，目的とする析出物の形態によってことなり，(1)MC型炭化物には塩酸(1+1)，またはリン酸(2+1)，を使用する酸法および7%塩酸-3%塩化第二鉄-エチレングリコール溶液を使用する電解法を適用することができる。しかしながらMC型炭化物でも析出物がひじょうに微細な場合には，酸法ではその1部が分解するおそれがあるので，このような場合には電解法を適用することが望ましい。(2)MC型炭化物ならびにM₃C型炭化物を同時に抽出する場合には15%クエン酸ナトリウム-30%クエン酸-1.2%臭化カリウム溶液による電解法を適用することができる。

析出物のひじょうに微細な場合には，洗浄液の種類によっては抽出された残渣の1部が漏洩する場合があるので，電解質の洗浄液(例えば食塩水など)を使用する必要がある。とくにクエン酸ナトリウム系電解液の場合には注意を必要とする。また電解法においては電解条件のわずかな相異によって定量値が変動するので抽出条件はできるだけ一定にする。

4 V分科会共同研究試料中のV炭化物の抽出分離定量結果

非金属介在物分析小委員会における共同実験結果にもとづいて決定した推奨法を用い，V分科会共同研究試料についてV炭化物の定量をおこなった結果を以下かんたんに紹介する。

4.1 実験試料ならびに抽出条件

Fe-V-C系共同実験試料の化学成分組成ならびに熱処理条件を示すと表4のとおりであり，これらの試料では，析出物の大部分がMC型炭化物であること，また析出粒子が比較的に微細なこと，などの点を考慮して電解法によって炭化物を抽出することにし，電解液は7%塩酸-3%塩化第二鉄-エチレングリコール溶液を用い，下記のような条件下で非金属介在物分析小委員会推奨法に準じて，V炭化物の定量を行なった。

| | |
|------|---|
| 電解液 | 7%塩酸-3%塩化第二鉄-エチレングリコール溶液 |
| 電解電位 | -300 mv (SCE) |
| 定量元素 | V, (参考までにFeの定量もおこなう) |
| 定量方法 | V(N・B・P・H・A吸光々度法), Fe(O・フェナンスロリン吸光々度法) |
| 口過方法 | 吸引口過(有機質マイクロフィルター, ポア-サイズ 0.2~0.25 μ使用) |
| 定量回数 | 単独2回のくりかえし |

4.2 定量結果

V炭化物の定量にさきだち，試料中のC, N, OおよびSなどの定量をおこなうとともに抽出化合物を検鏡し，その析出粒子の大きさを測定した。

抽出残渣中のVおよびFeの定量結果は表5に示した。

※7%塩酸-3%塩化第二鉄-エチレングリコール溶液 ※※15%クエン酸ナトリウム30%クエン酸-1.2%臭化カリウム溶液

表4 共同研究試料の一般化学成分組成および熱処理条件

| 化学組成 | C(%) | V(%) | Si(%) | Mn(%) | P(%) | S(%) | N(%) | O(%) |
|-------|--|-------|-------|-------|------|-------|-------|--------|
| | | 0.032 | 0.24 | - | - | 0.007 | 0.005 | 0.0021 |
| 熱処理条件 | A 1.050°C・1h→600°C・20h→A.C, 加工後800°C・8hr→F.C | | | | | | | |
| | B 1.050°C・1h→Quench(10%NaOH), 820°C=920°C(くり返し7回)→580°C・5hr→F.C, | | | | | | | |

表5 共同実験の解析結果

| 試料 | 成分 | R | \bar{X} | $\hat{\sigma}_w$ | $\hat{\sigma}_b$ | F |
|----|----|---------------|-----------|------------------|------------------|----------|
| A | Fe | 0.002 ~ 0.028 | 0.0115 | 0.00327 | 0.00753 | 11.58*** |
| | V | 0.089 ~ 0.104 | 0.0944 | 0.00338 | 0.00241 | 1.85 |
| B | Fe | 0.000 ~ 0.042 | 0.0130 | 0.00349 | 0.01063 | 46.08*** |
| | V | 0.012 ~ 0.029 | 0.0180 | 0.00111 | 0.00418 | 19.51*** |

\bar{X} = 全平均, $\hat{\sigma}_w$ = 所内精度推定値, $\hat{\sigma}_b$ = 所間精度推定値, F (所間差の検定) の項で
 ***は, F検定 ($F_0 = V_b/V_w$) により有意水準1%以下で高度に有意, 計算はJISG1201による。

抽出残渣中のFe量はひじょうに少なく, また本実験では試料の採取量そのものが少なかったのでその定量値に正確を期し難い。なお試料中におけるC, N, O, S およびVなどの定量値は試料Aでは

比較的によく一致し試料内における偏析はほとんど問題にならなかったが, 試料BではC量に大きな差が認められた。

本推奨法によって定量されたV炭化物は主としてMC型炭化物ではある

が, 表4に示したようにCやV以外に数10ppm程度のOやNが含まれており, したがってVCのほかは(Fe, V)₃C, FeV₂O₄, V₂O₃, VNなどの存在が考えられる。

本実験に用いた電解液の場合, Fe₃Cはほぼ完全に分解されるので, 抽出された化合物の大部分はMC型であるが抽出残渣の分析結果より考えて, VCのほかはFeV₂O₄, VN, (Fe, V)₃C^{**}などのV化合物の存在を考慮する必要のあることがわかる。なおこれらV化合物を相互に分離定量することは現状ではほとんど不可能である。

V炭化物の定量結果は, 試料Aではよく一致したが試料Bではかなり偏差が認められた。またいずれの試料についても所内精度はひじょうに良好であり, 所間による精度は試料Aでは比較的に良好であるが, 試料Bではかなり低いことがわかる。

5 結 言

以上鋼中非金属介在物分析小委員会においては, 鋼中の化合物型V量(とくに炭化物型V量)の定量に関する一連の基礎的検討を行ない, その結果にもとづいて推奨法を決定した。

この推奨法にもとづいてV分科会におけるFe-V-C系試料中のV炭化物の定量をおこなった。その結果によれば, MC型V量は試料Aでは0.0945%, 試料Bでは0.0180%(0.012~0.029%), であり, 試料AおよびBにおけるMC型V量の差は熱処理条件の相異にもとづくVC量の差によるものと考えられる。

また推奨法を用いてこれらの共同研究試料中より抽出された残渣中にはMC型のV炭化物のほかはVの窒化物や酸化物の存在が考慮されるが, これらのV化合物ならびにその他の化合物は量的にひじょうに少なく, 抽出残渣中の化合物はその大部分がV炭化物であると考えてさしつかえない。

※ MC型炭化物については, その化合物中に固溶するV量は明らかでないが現在までの実験結果によれば多くても数%程度と考えられる。