

## 論 文

UDC 620.193.41 : 546.881.5-31 : 669.015.4

純金属の V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 融液による腐食生成物\*

室井新一郎\*\*・染野 檀\*\*\*・小林 睦弘\*\*\*\*

Corrosion Products of Pure Metals in V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Melt

Shin-ichiro MUROI, Mayumi SOMENO, and Mutsuhiro KOBAYASHI

## Synopsis:

Corrosion products of iron, cobalt, nickel, zirconium, chromium, and titanium in V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> melt were examined by metallography, electron probe microanalysis, and X-ray diffraction. The main results obtained are as follows:

(1) Iron. FeVO<sub>4</sub> and FeV<sub>2</sub>O<sub>6</sub> in addition to wustite, magnetite, and hematite, were found in the corrosion products at 850°C. FeVO<sub>4</sub> and FeV<sub>2</sub>O<sub>6</sub> were detected in the places which were melt at the test temperature. Magnetite layer formed at 850°C contained vanadium and its composition was considered to be (Fe<sub>1-x</sub>V<sub>x</sub>)<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, while magnetite layer at 750°C did not contain vanadium.

(2) Cobalt. A porous and thick scale layer formed at 850°C mainly consisted of Co<sub>3</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, and a considerably large amount of cobalt was observed in V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> melt.

(3) Nickel. A dense scale layer formed at 900°C mainly consisted of Ni<sub>3</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, and only a small amount of nickel was detected in V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> melt. Low oxidation rate of nickel is considered to be due to the formation of the dense Ni<sub>3</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub> layer.

(4) Zirconium. ZrO<sub>2</sub> was formed at 850°C, and the scale was so porous that V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> melt penetrated into the inner part. The formation of ZrV<sub>2</sub>O<sub>7</sub> besides ZrO<sub>2</sub> was observed at 700°C.

(5) Chromium. Solid CrVO<sub>4</sub> was observed in the scale in addition to Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at 850°C. The former is considered to contribute to the good corrosion resistance of chromium.

(6) Titanium. The formation of TiO<sub>2</sub>(rutile) was observed.

(Received May 20, 1971)

## 1. 緒 言

Fe, Co, Zr, Ti, Ni, Cr など純金属の V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 融液による腐食挙動を調べたところ、A型 (Fe, Co など)、L型 (Zr)、D型 (Ni) の3種類の型があることを認め、このうちA型、L型の金属の初期・中期の腐食機構について前報<sup>1)</sup>に述べた。これらの金属の酸化速度は後期には低下を示した。一方、D型の Ni の場合、反応は対数則に従い、比較的早期に酸化速度は低下する。このような酸化速度の低下は、金属酸化物、金属バナデートなど固体酸化物層の生成にもとづくと考えられる。したがって腐食生成物がどのような化合物からなるかを調べることは、後期の反応機構を考える上で重要である。これに関連して CIRILLI, BURDESE, BRISI らは M-V-O 系状態図を作製し、金属および合金の腐食生成物を調べているが<sup>2) 7)</sup>、なお不明の点が残っている。本報では主として前報の酸化増量測定後の試料を用い、光学顕微鏡によ

る組織検査、EPMA (X線マイクロアナライザー) による成分元素の分析、およびX線回折により各金属の腐食生成物を調べた結果について述べる。

## 2. 実験方法

## 2.1 試料

前報<sup>1)</sup>の酸化増量測定後の試料を用いた。すなわち、増量測定後、るつぼを反応管内の下部にさげ、気体を通じたまま冷却し、るつぼを砕いて融液 (酸化温度で融液であった部分、以後単に融液とよぶ) の付着したまま試験片をとり出して以下の試験に供した。

## 2.2 組織検査と濃度分布

前記腐食試験片断面について、光学顕微鏡による組織

\* 昭和46年5月20日受付

\*\* 山梨大学教育学部

\*\*\* 東京工業大学工学部 工博

\*\*\*\* 東京工業大学工学部

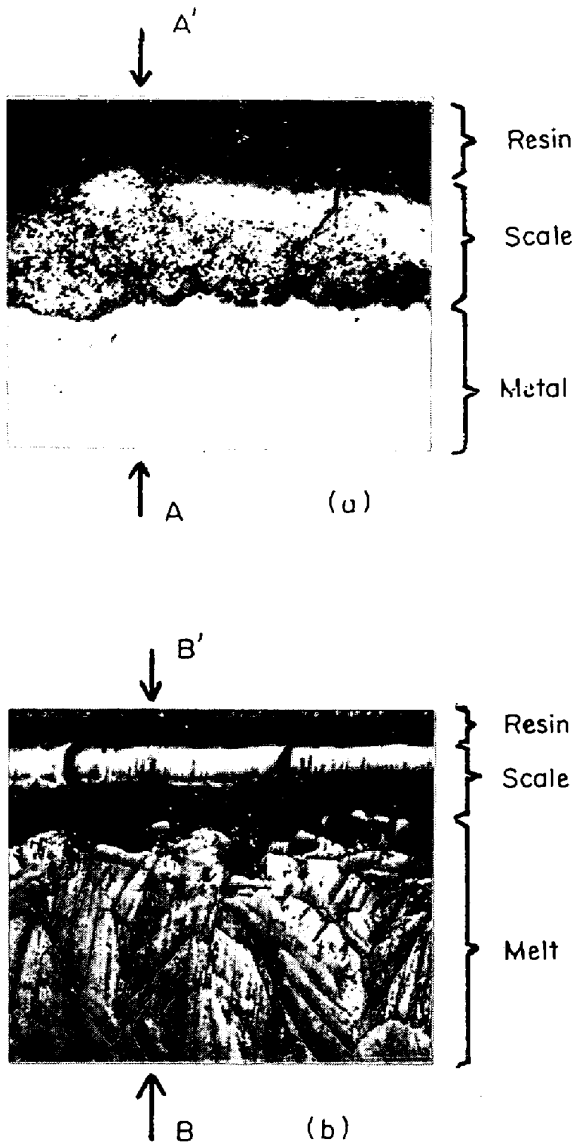
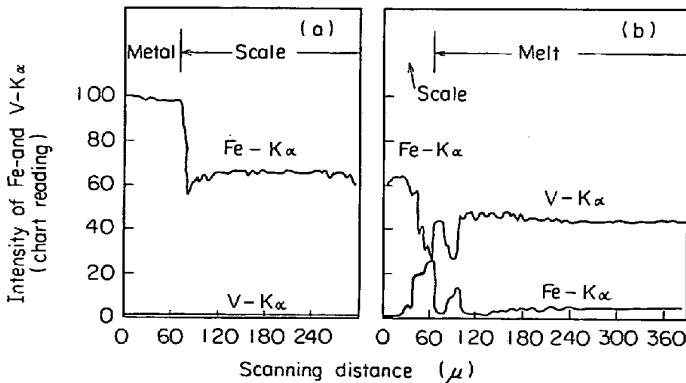


Photo. 1. Microstructures of iron corroded in  $V_2O_5$  melt at  $750^\circ C$  for 6hr. ( $\times 100$ ) (6/7)



(a) : along AA', (b) : along BB' in Photo. 1

Fig. 1. Concentration profiles across iron and scale shown in Photo. 1.

検査と EPMA による成分元素の濃度分布の測定を行なった。また検鏡試料は金属・スケール・融液を一体とするものが作製困難なため、融液を金属から剝離し、別々に樹脂に埋めて作製した。このためスケール層は金属表面に付着している場合、融液と一体となっている場合、両者にまたがっている場合があった。

### 2.3 X線回折

腐食生成物、合成酸化物について Cr-K $\alpha$ , Cu-K $\alpha$  線を用い、粉末法で行なった。

#### A. 腐食生成物

融液など腐食試験片の付着物は物理的な力を加えて剝離し、粉末にしてX線回折を行なった。この場合 Fe, Co では反応生成物は大部分融液と一体となって試験片から剝離するケースが多く、Ni, Zr では試験片に付着しているケースが多かった。前者では融液の剝離面を金やすりでこすりとり、粉末にしてX線回折を行ない、後者では表面からエメリー紙で削りとりながら試験片に付着したままで行なった。

#### B. 合成試料

$Fe_2O_3$ , NiO,  $TiO_2$ ,  $V_2O_5$ ,  $ZrO_2$ , Fe 粉末は市販の特級試薬をそのまま用いた。これらはX線回折結果ではそれぞれ  $\alpha$ - $Fe_2O_3$ <sup>8)</sup>, NiO<sup>9)</sup>,  $TiO_2$ <sup>10)</sup>,  $V_2O_5$ <sup>11)</sup>,  $ZrO_2$ <sup>12)</sup>,  $\alpha$ -Fe<sup>13)</sup> のデータとよく一致していた。一方 CoO は市販の試薬がX線回折結果から CoO と  $Co_3O_4$  の混合物であることがわかったので、大気中  $1200^\circ C$ , 3hr の加熱を行なったところ、CoO のデータ<sup>14)</sup> と一致する回折像のみが認められ、他の回折線は認められなかったため、これを用いた。

## 3. 腐食生成物

### 3.1 Fe の腐食生成物

Photo. 1, 2 に Fe の腐食試験片の顕微鏡組織を示した。Photo. 1 は  $750^\circ C$  の場合で、(a) は金属・スケール、(b) はスケール・融液界面付近を示す。金属表面にはところどころ弧状に侵食の進んだ部分が認められた。スケール層は金属に近い部分では多孔質であるが、融液に近い側では(b)にみるように比較的緻密な層が認められる。この緻密なスケールの外側で融液との間に写真で黒く見える部分は脆くて研磨によりいくぶん低くなったところである。また AA', BB' に沿って EPMA によりライン・アナリシス (line analysis) した結果をそれぞれ Fig. 1(a), (b) に示した。(a) より Fe に接したスケール層はほとんど V を含まず、大部分 Fe の酸化物と考えられる。一方、(b) ではスケール層のうち融液と接して V 含有量の多い Fe-V 酸化物が存在し、また融液に

はかなりの深さまで4~5%程度 Fe が溶存していることがわかった。

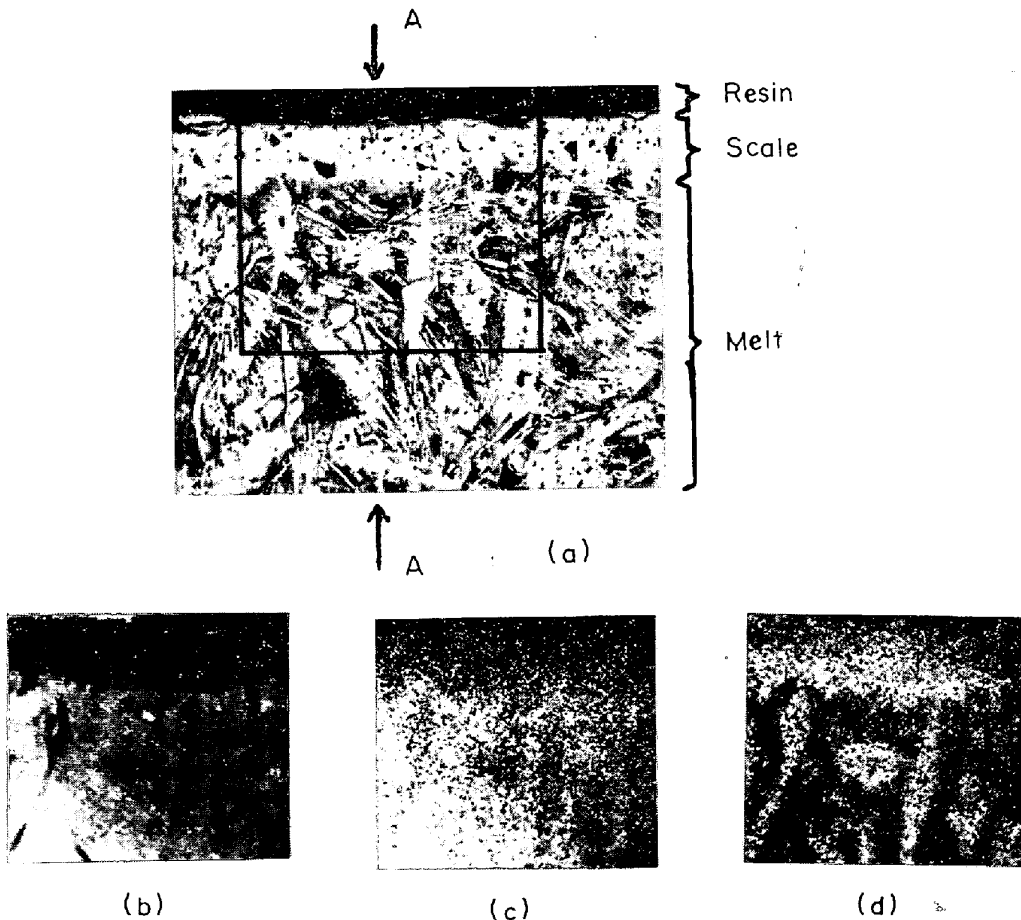
Photo. 2は 850°C の場合の一例で、金属、スケールおよび融液が認められる。金属表面には 750°C の場合



Photo. 2. Microstructure of iron corroded in  $V_2O_5$  melt at 850°C for 6hr. ( $\times 100$ ) (9/10)

より大きく弧状に侵食が進んだ部分が認められた。またスケールに接した部分の地金中には多数の小さな酸化物が存在している。スケールは地金に接して 15~20 $\mu$  程度の厚さの層と、その外側の 90~130 $\mu$  程度の厚さの層との2層からなる。また融液内に台形の酸化物が認められるが、このほかにはこれに該当する酸化物は見当たらなかった。しかし融液内にはこれと同程度の大きさの穴が観察されたので、おそらく試料研磨の際に脱落したと考えられる。融液には柱状の組織が認められるが、これは凝固の際生じたものであろう。Fig. 2(a), (b)に同図(c)の AA', BB'に沿ってライン・アナリシスした結果を示した。同図の点  $a_1$  は大きな孔である。 $a_2 \sim a_3$  の中間の写真で黒く見える部分はVを含んだ Fe 酸化物で、これ以外は Fe 酸化物と考えられる。 $a_6, a_7, b_3, b_4$  は融液内の柱状の組織に該当する部分で Fe- $K_{\alpha}$ , V- $K_{\alpha}$  強度比から後述の Fe  $V_2O_6$  もしくは Fe  $VO_4^{15}$ 相と考えられる。

酸素中、 空气中、 酸素・窒素混合気体 ( $P_{O_2}=0.04$ )



(a) Microstructure ( $\times 100$ ), (7/8)  
 (b) S.C. image, (c) V- $K_{\alpha}$  image, (d) Co- $K_{\alpha}$  image ( $\times 200 \times 1/2$ ) (7/8)

Photo. 3. Microstructure and X-ray images of corrosion products on cobalt heated in  $V_2O_5$  melt at 850°C for 6hr.

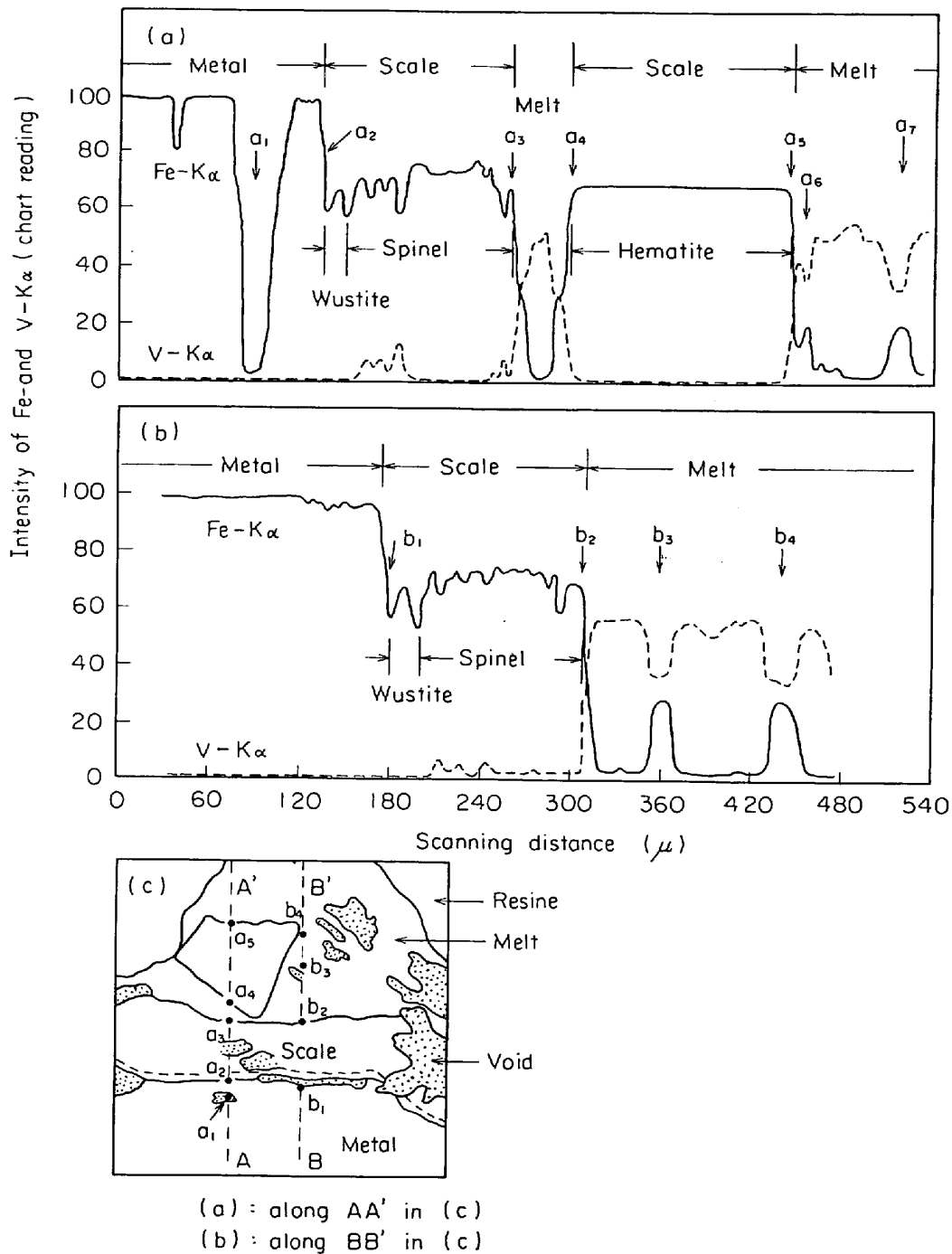


Fig. 2. Concentration profiles across iron and scale shown in Photo. 2.

atm) 中で 850°C, 6hr 腐食後の生成物を X線回折で調べたところ, いずれもウスタイト, マグネタイト<sup>16)</sup>, ヘマタイト, FeVO<sub>4</sub> に相当する回折線が認められた. このうちマグネタイトがVを固溶したスピネルであることについては後に述べる. このほか  $d = 6.25 \text{ \AA}$ ,  $3.12 \text{ \AA}$  に回折線が認められたが, これらは後述の FeV<sub>2</sub>O<sub>6</sub> の回折線と考えられる. また  $P_{O_2} = 0.01 \text{ atm}$  の場合, ヘマタイトの回折線は認められなかったが, その他の回折線は

$P_{O_2} = 0.04 \text{ atm}$  以上の場合と一致していた.

### 3.2 Co の腐食生成物

Co を 850°C で 6hr 腐食した場合にはスケールはほとんど完全に融液と一体となつて剝離し, 金属・スケール界面付近の検鏡試料は作製が困難であつた. Photo. 3 (a) はスケール・融液界面付近の顕微鏡組織を示す. スケール層は厚さ 60~100  $\mu$  程度で, 大きさの異なる孔が多く認められる. 融液の部分はデンドライト組織を示

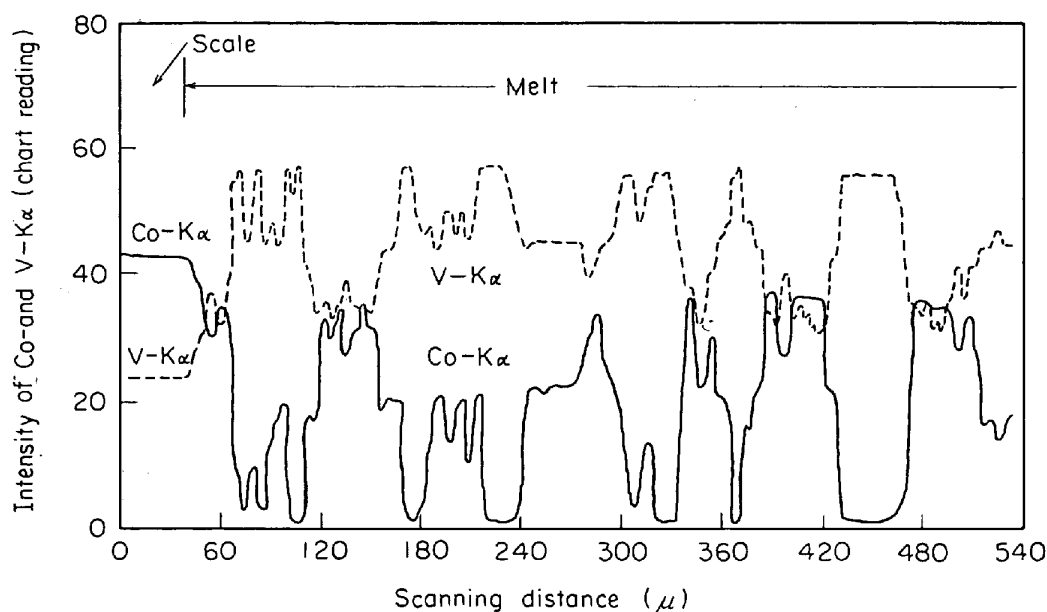


Fig. 3. Concentration profiles across scale and melt shown in Photo. 3 (a).

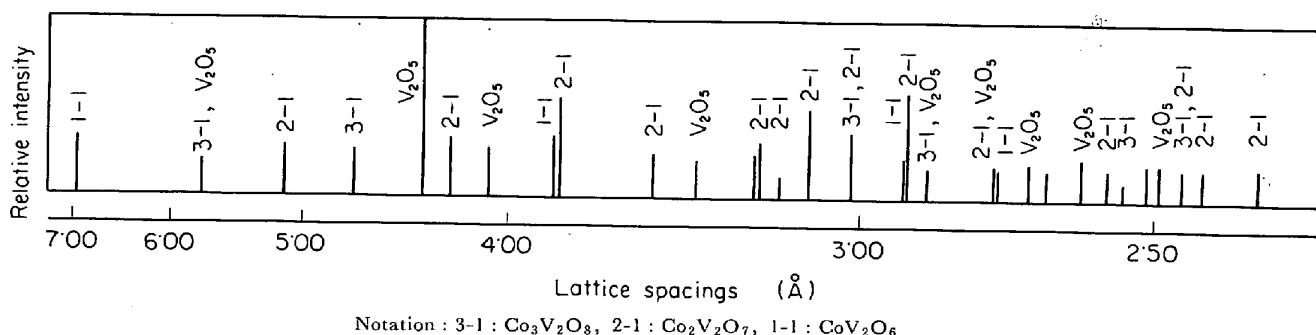


Fig. 4. X-ray diffraction patterns obtained from corrosion products of cobalt in  $V_2O_5$  melt at  $850^\circ C$  for 6 hrs under oxygen atmosphere.

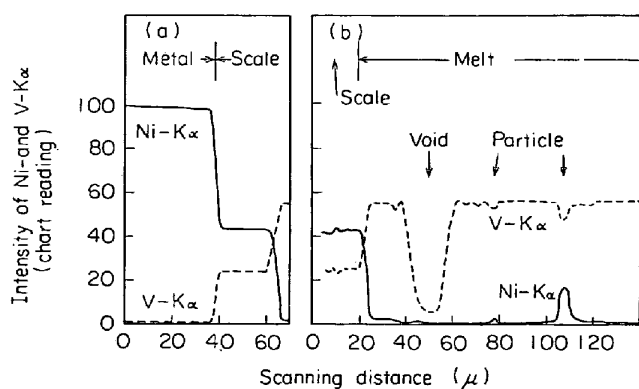


Fig. 5. Concentration profiles across nickel and scale shown in Photo. 4 (a) and (b).

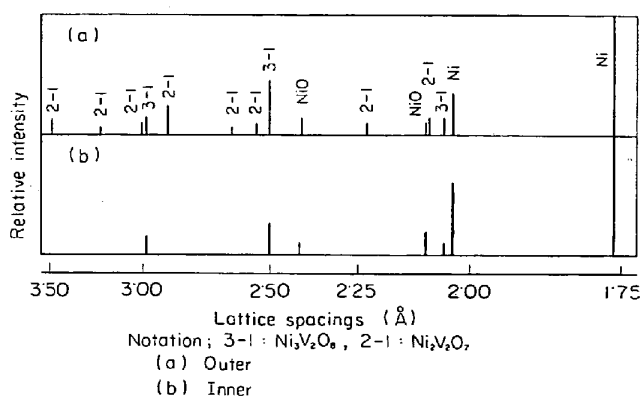
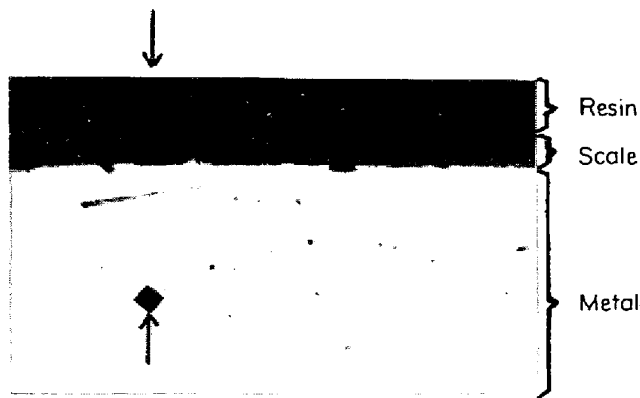


Fig. 6. X-ray diffraction patterns obtained from corrosion products of nickel in  $V_2O_5$  melt at  $850^\circ C$  for 6 hrs under oxygen atmosphere.

し、また空隙が多かった。Photo. 3 (b)~(d)は(a)の黒線内の部分の S.C. 像、V-K $\alpha$  像、Co-K $\alpha$  像を示す。これよりスケールは Co, V を含む酸化物で、融液内部にもこれに対応する酸化物が深くまで存在することが認められる。ここをさらによく調べるため、スケール層か

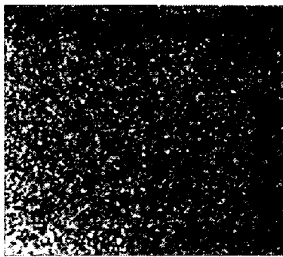
ら融液にかけてライン・アナリシスした結果を Fig. 3 に示す。Co-K $\alpha$ , V-K $\alpha$  の強度から計算して、スケール層は  $Co_3V_2O_8$ 、融液の部分は  $Co_2V_2O_7$ ,  $CoV_2O_6$ ,  $V_2O_5$



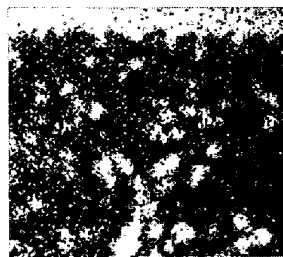
(a)



(b)



(c)



(d)

(a), (b) Microstructure ( $\times 100$ ) (7/9)  
 (c) V- $K_{\alpha}$  image, (d) Ni- $K_{\alpha}$  image ( $\times 200 \times 1/2$ ) (7/8)

Photo. 4. Microstructures and X-ray images of nickel corroded in  $V_2O_5$  melt at  $900^{\circ}C$  for 6 hr.

からなると考えられる。

Fig. 4 に  $850^{\circ}C$ , 6hr の腐食生成物の X 線回折結果を示す。  $Co_3V_2O_8^{12)}$  のほか後述の  $Co_2V_2O_7$ ,  $CoV_2O_6$  の回折線が認められる。

### 3.3 Ni の腐食生成物

Photo. 4 は Ni を  $900^{\circ}C$ , 6hr 腐食した場合で、(a)

は金属・スケール、(b) はスケール・融液界面付近の顕微鏡組織を示す。スケール層は厚さ  $20\sim 30\mu$  程度でち密であつた。また融液内に写真で白い粒状の組織が認められる。Photo. 4 (c), (d) は (b) の黒線内の部分の V- $K_{\alpha}$  像, Ni- $K_{\alpha}$  像を示したもので、V- $K_{\alpha}$  像では明確でないが、Ni- $K_{\alpha}$  像では粒状の Ni の濃度の高い部分が認められ、これが写真 (b) の粒状組織に該当する。Fig. 5 は Photo. 4 (a), (b) の矢印の個所についてライン・アナリシスした結果を示す。Ni- $K_{\alpha}$ , V- $K_{\alpha}$  の強度および X 線回折結果から、スケール層は  $Ni_3V_2O_8$  が主であり、また融液では Ni の濃度の比較的高い粒状の酸化物があつて、そこでは V の濃度は融液内の他の部分よりいく分小さい。粒状の部分を除いて融液は Ni がごくわずかに溶解しているほかはほとんど  $V_2O_5$  と考えられる。

Fig. 6 は  $850^{\circ}C$ , 6hr 腐食の場合のスケール層の X 線回折結果で、(a) は外側、(b) は内側の部分を示す。外側の部分では  $V_2O_5$  の回折線も認められたが、図では省略した。後述の  $Ni_3V_2O_8$ ,  $Ni_2V_2O_7$  の回折線のほか NiO の回折線も認められる。一方、内部では  $Ni_2V_2O_7$  の回折線は認められなかつた。 $900^{\circ}C$  腐食の場合も  $850^{\circ}C$  の場合とほとんど一致する結果が得られた。しかし  $Ni_2V_2O_7$  は回折強度が小さく確認できなかつた。融液内の粒状組織の部分は X 線回折結果からは決定できなかったが、EPMA による分析結果から Ni のバナデートと考えられる。

### 3.4 Zr の腐食生成物

Photo. 5 (a) に  $850^{\circ}C$ , 6hr 腐食した Zr のスケールの顕微鏡組織を示した。スケールは融液との界面がいろいろみだれていて正確ではないが、厚さ  $300\sim 400\mu$  程度で多孔質であつた。Photo. 5 (b)~(d) にスケールの外側の部分 (写真 (a) の黒線内) の S.C. 像, V- $K_{\alpha}$  像, Zr- $K_{\alpha}$  像を示した。写真 (a) の矢印の個所を EPMA によりライン・アナリシスした結果を Fig. 7 に示したが、S.C. から明らかなように、測定個所には凹凸および void があつて正確ではないが、スケール層では Zr の濃度は金属表面から遠ざかるにつれて徐々に小さくなるが、スケール全体にわたりかなり大きい。一方 V の濃度は下地金属に近づくに従いかなり小さくなる。またスケールの外側の部分では V の濃度の大きくなる場所では Zr の濃度がきわめて小さく、Zr の濃度の大きいところでは V の濃度がきわめて小さい。V- $K_{\alpha}$  像, Zr- $K_{\alpha}$  像でもこれと一致する傾向を示している。

$850^{\circ}C$ , 6hr の腐食生成物は X 線回折によると単斜晶系の  $ZrO_2^{12)}$  と考えられるが、外側の部分では  $ZrO_2$  の

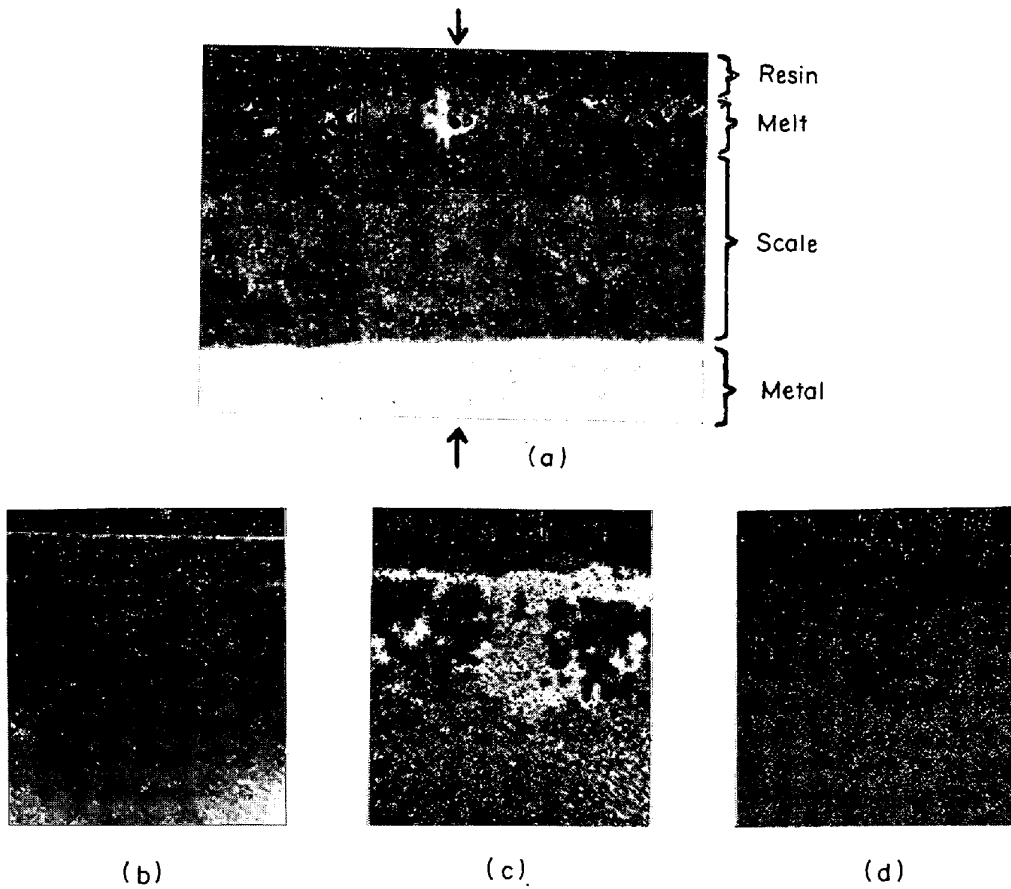


Photo. 5. Microstructure and X-ray images of scale layer of zirconium corroded in  $V_2O_5$  melt at 850°C for 6 hr.

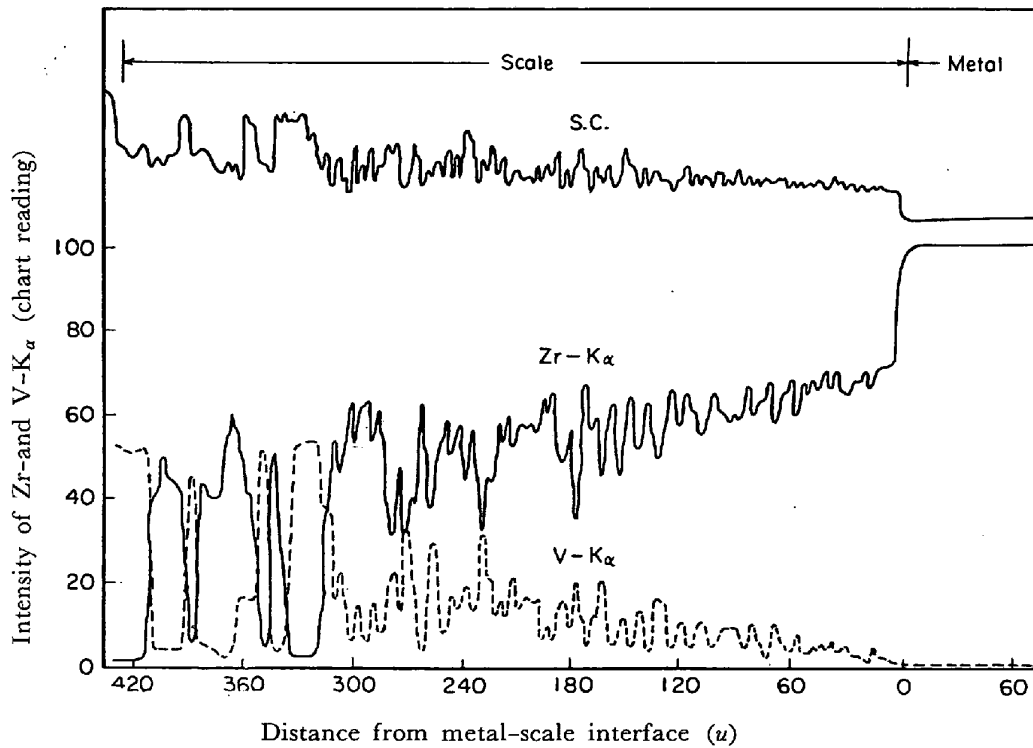


Fig. 7. Concentration profiles across zirconium and scale shown in Photo. 5 (a).

ほか  $V_2O_5$  の回折線が認められた。内部では  $V_2O_5$  の回折線は徐々に弱くなり、下地金属に接したところでは  $V_2O_5$  は認められなかった。一方  $700^\circ\text{C}$ , 6 hr 腐食の場合,  $ZrO_2$  のほかに  $ZrV_2O_7$ <sup>15)</sup>が認められた。

**3.5 Cr の腐食生成物**

$850^\circ\text{C}$ , 6hr 腐食の場合, ち密で密着性のよいスケールが生じ, X線回折の結果  $CrVO_4$ <sup>15)</sup>および  $Cr_2O_3$  の回

折線が認められた。

**3.6 Ti の腐食生成物**

X線回折結果では  $TiO_2$ (ルチル)<sup>10)</sup>の生成が認められた。

上述の腐食試料の組織検査, EPMA 分析, X線回折の結果より Fe, Co, Ni, Zr, Cr の腐食生成物の状況を模式的に Fig. 8 に示した。同図(a), (b)は Fe の場合を示す。  $750^\circ\text{C}$ , 6hr 腐食の試料では回折強度が微弱なため同定が困難な回折線があつたので, (a)には  $750^\circ\text{C}$ , 24hr の場合を示した。(b)では融液の部分に  $FeV_2O_6$  が認められるが, これは Fe-V-O 状態図(Fig. 9)を考慮すれば, 腐食温度では融液中に  $V^{5+}$  のほかに  $V^{4+}$  が存在していたことを示している。Feの後期における反応過程については前報<sup>15)</sup>を参照されたい。

図(c)は Co の場合である。X線回折結果では回折強度が小さくて確認できなかったが, 地金に接して  $CoO$  の生成が考えられる。後期には高融点の  $Co_3V_2O_8$  層を生じ反応速度は低下する。また  $Co_2V_2O_7$ ,  $CoV_2O_6$  は融液の凝固の過程で生じたものと考えられる。

図(d)は Ni の場合である。これについては後に述べる。

図(e)は Zr の場合で, スケール層は多孔質なため融液は内部まで侵入し, 酸化は直線則に従うものと思われる。

図(f)は Cr の場合である。  $Cr_2O_3$ - $V_2O_5$  系状態図<sup>2)</sup>によると  $CrVO_4$  は  $810^\circ\text{C}$ に分解融点 (Incongruent melting point)\*をもつとされているが,  $CrVO_4$  を合成

\* 酸化物系化合物ではある温度以上で液相と固相に分解し溶融するものがあり, この温度を分解融点とよぶ。

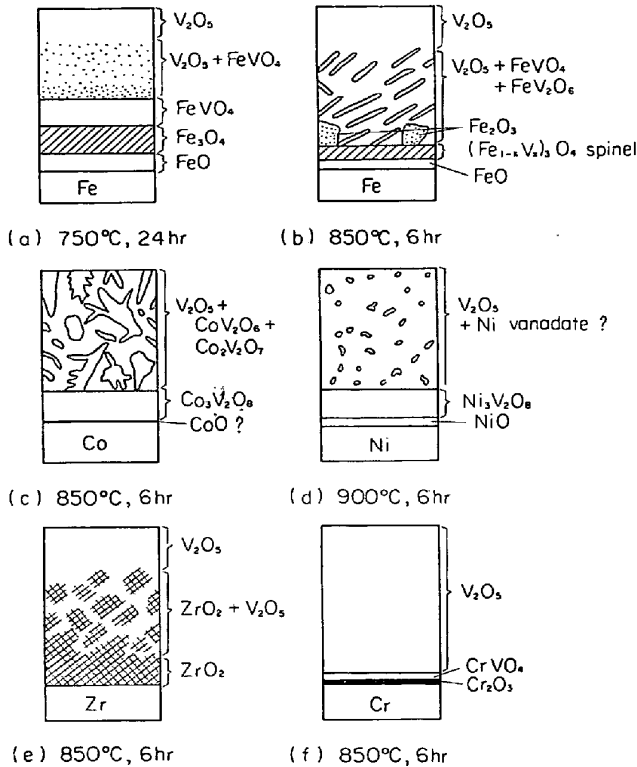
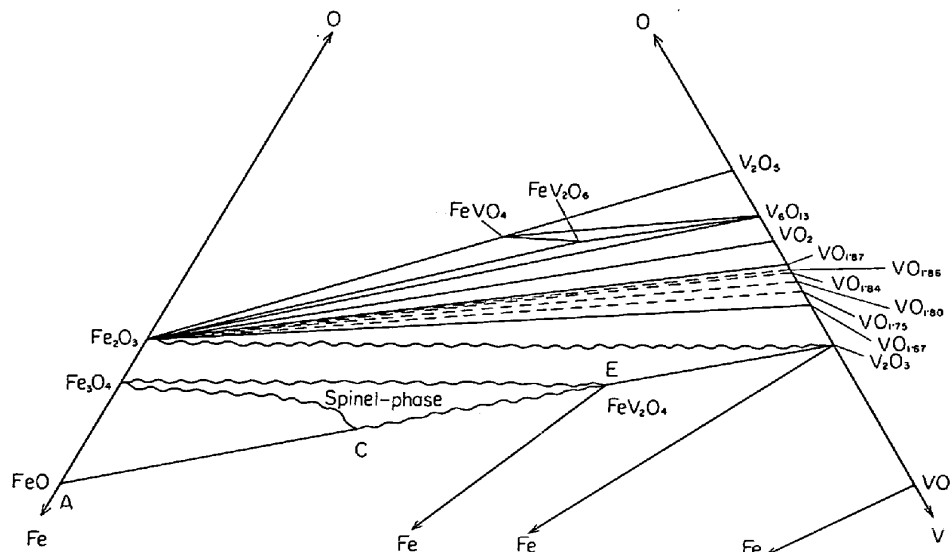


Fig. 8. Schematic representation of corrosion products of pure metals formed in  $V_2O_5$  melt.



The area for solid solution was shown with waved lines.

Fig. 9. System Fe-V-O at  $600^\circ\text{C}$  to  $1100^\circ\text{C}$ . (after A. RAHMEL, et al.)



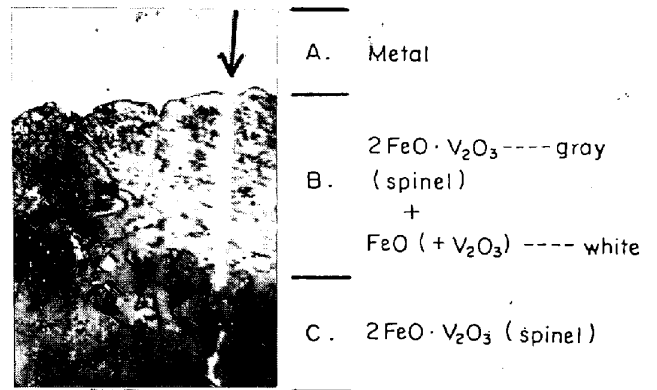
して  $850^\circ\text{C}$  に加熱しても熔融した形跡はなかつた。Cr の酸化速度が小さいのは、ち密な  $\text{CrVO}_4$  層の生成速度および  $V_2O_5$  融液への溶解速度が小さいことによると思われる。

#### 4. バナジウム・アタックに関連する M-V-O系酸化物

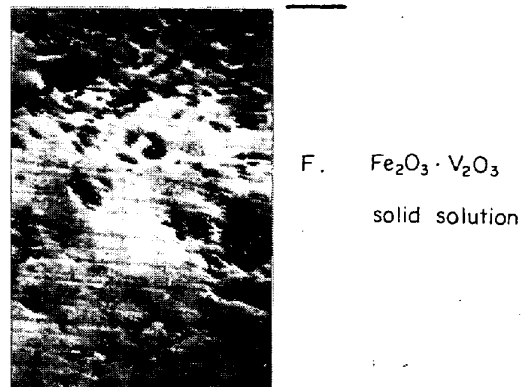
ここでは本実験に関連する M-O-V 系の酸化物について主としてX線回折により調べた結果を述べる。バナジウム・アタックでは実験温度が普通の空气中酸化の場合に比較して低いことと、腐食生成物が多孔質のため酸素分圧の高い酸化物が生成するので、おもに  $\text{MO-V}_2\text{O}_5$  系を考えればよい。しかし金属内部や金属に接した部分では酸素分圧の低い低級酸化物を作る可能性もある。また、これらの低級酸化物は溶鋼の脱酸生成物として鋼塊内部に介在するので、製鋼反応の面からも重要である。それで M-V-O 系についても調べてみた。

##### 4.1 Fe-V-O 系

Fe-V-O 系状態図<sup>19)</sup>には3元化合物として  $\text{FeVO}_4$ ,  $\text{FeV}_2\text{O}_6$ ,  $\text{FeV}_2\text{O}_4$  がある (Fig. 9)。 $\text{FeVO}_4$  は  $840^\circ\text{C}$  に分解融点を持ち、そのX線回折結果については前報<sup>15)</sup> に述べた。 $\text{FeV}_2\text{O}_4$  はスピネル型の酸化物で、これについては W. JÄGER, A. RAHMEL, and R. KORN<sup>19)</sup>, 岩本, 吉田, 足立<sup>20)</sup> の詳細な研究があり、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$  と  $\text{FeV}_2\text{O}_4$  は全率固溶体を作り、また  $\text{FeV}_2\text{O}_4$  は  $2\text{FeO}\cdot\text{V}_2\text{O}_3$  に相当する組成 (Fig. 9 点C) まで  $\text{FeO}$  を固溶し ( $2\text{FeO}\cdot\text{V}_2\text{O}_3$  スピネルと呼ぶことにする)、その格子定数も変化することが知られている。本実験では格子定数の変化は確認できなかつたが、スピネル中にVを含有すること



(a)



(b)

Refer to Fig. 10

( $\times 500 \times 1/2$ ) (7/9)

Photo. 6. Microstructures of iron, which was drilled, packed with  $V_2O_5$ , sealed by welding and heated at  $1300^\circ\text{C}$  for 2hr.

が Fig. 2 より認められる。しかしその量は比較的少ない。これはスピネル中のVイオンの拡散速度が小さかつ

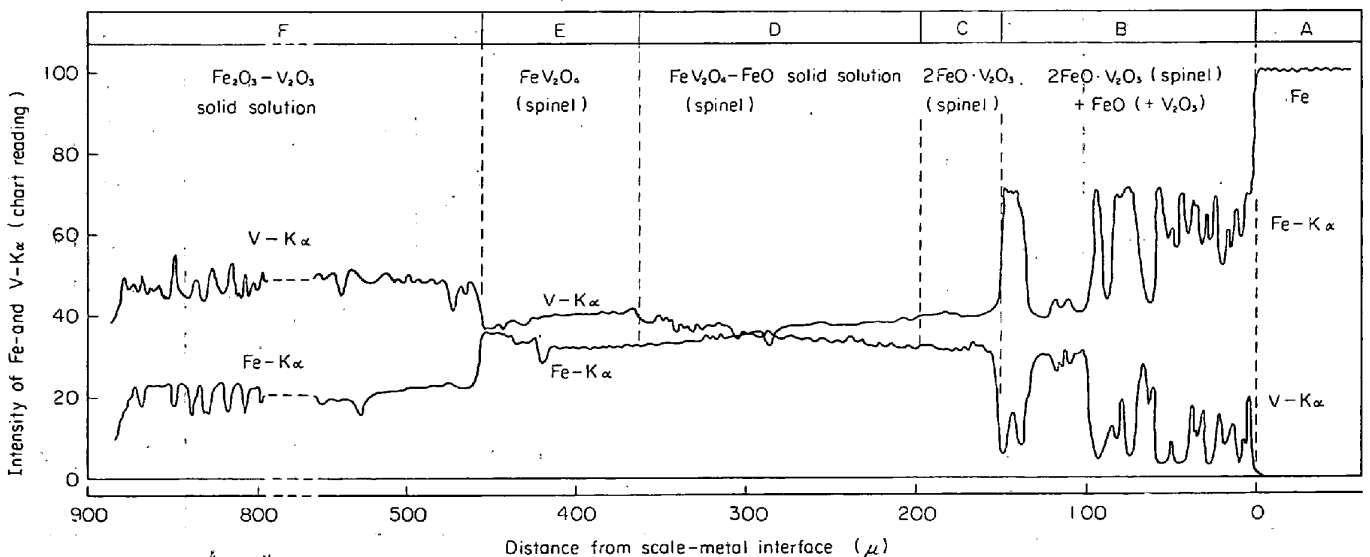


Fig. 10. Concentration profiles across iron and scale shown in Photo. 6.

たためと思われる. このスピネル型の化合物の生成の様態をさらによく調べるため, 固体鉄にドリルで孔をあけてこの中に  $V_2O_5$  を入れて溶接密封して  $1300^\circ\text{C}$ , 2hr 加熱した後の腐食生成物の顕微鏡組織を Photo. 6 に, 同

Table 1. Observed lattice spacings from Fe- $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $\text{V}_2\text{O}_5$  mixture (1:1:3) heated at  $750^\circ\text{C}$  for 192 hr. (Cr- $K\alpha$ ).

This work		$\text{FeV}_2\text{O}_6^{(5)}$	
$d$ (Å)	$I/L$	$d$ (Å)	$I$
6.25	100	6.18	s
5.78	16	5.71	m
3.50	7	3.48	s
3.12	72	3.10	s
2.97	5	2.96	w
2.89	5	2.87	v w
		2.63	v w
2.08	19	2.07	m
2.01	3	2.01	w

図の矢印の線に沿つての EPMA による V, Fe の分布曲線を Fig. 10 に示す.

Fig. 10 で E の部分は  $\text{FeO}\cdot\text{V}_2\text{O}_5$ , C の部分は  $2\text{FeO}\cdot\text{V}_2\text{O}_5$  に対応するスピネルである. D の部分では  $\text{FeO}$  固溶量の変化に対応して V 含有量は鉄側では徐々に減少していることがわかる (Fig. 9 E→C). B 部の V の多い部分は Photo. 6 (a) の灰色部分に対応するもので  $2\text{FeO}\cdot\text{V}_2\text{O}_5$  スピネルであり, Fe の多い部分は (a) の白色部分に対応するものでウスタイトである. ウスタイト中の  $\text{V}_2\text{O}_5$  の固溶度については報告がないが, この部分の V- $K\alpha$  の強度から約 5% の V を固溶していると思われる. F 部は加熱温度の  $1300^\circ\text{C}$  では液状の固溶体<sup>20)</sup>で, Photo. 6 (b) に示すような V 濃度を異にする 2 相が交互に板状にならんでいる.

$\text{FeV}_2\text{O}_6$  の X 線回折結果については, A. BURDESE<sup>5)</sup>が報告しているが結晶構造は明らかでない. Table 1 はモ

Table 2. Crystal structure of  $3M^{II}O\cdot V_2O_5$  type vanadates.

Vanadate	Crystal structure	Lattice constant (Å)	Ref.
$\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_8$	Orthorhombic	$a_0=8.31, b_0=11.49, c_0=6.03$	(17)
	Cubic	$a_0=8.310\sim 8.324$	(21)
$\text{Mg}_3\text{V}_2\text{O}_8$	Orthorhombic	$a_0=8.32, b_0=11.43, c_0=6.05$	(22)
$\text{Pb}_3\text{V}_2\text{O}_8$	Hexagonal	$a_0=5.98, c_0=20.50$	(23)
$\text{Zn}_3\text{V}_2\text{O}_8$	Orthorhombic	$a_0=8.29, b_0=11.52, c_0=6.09$	(24)
$\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$	Orthorhombic	$a_0=8.24, b_0=11.39, c_0=5.915$	(25)

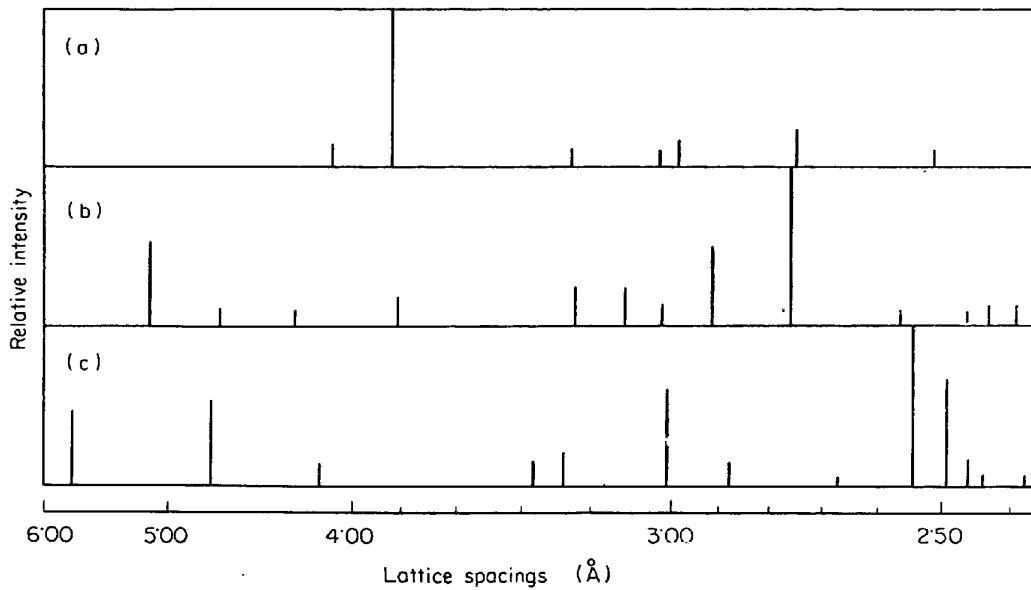
Table 3. Observed lattice spacings from  $\text{CoO}\cdot\text{V}_2\text{O}_5$  mixture (3:1) heated at  $850^\circ\text{C}$  for 48 hr (Cr- $K\alpha$ ).

Observed		$\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_8^{(17)}$		
$d$ (Å)	$I/I_1(\%)$	$hkl$	$d$ (Å)	$I/I_1(\%)$
5.74	26	020	5.73	20
4.72	34	120	4.70	30
4.15	10	200	4.14	10
3.37	28	220	3.36	20
3.28	23	211	3.27	30
3.01	48	(002 131)	3.01	70
2.87	16	040	2.87	30
2.67	13	022	2.67	20
2.54	56	(231 122)	2.54	100
2.49	20	320	2.49	30
2.46	18	311	2.46	20
		202	2.44	10
		240	2.37	10
2.08	100	(042 151)	2.08	100
		(060 251)	1.917	20
1.86	10	(160 242)	1.862	20

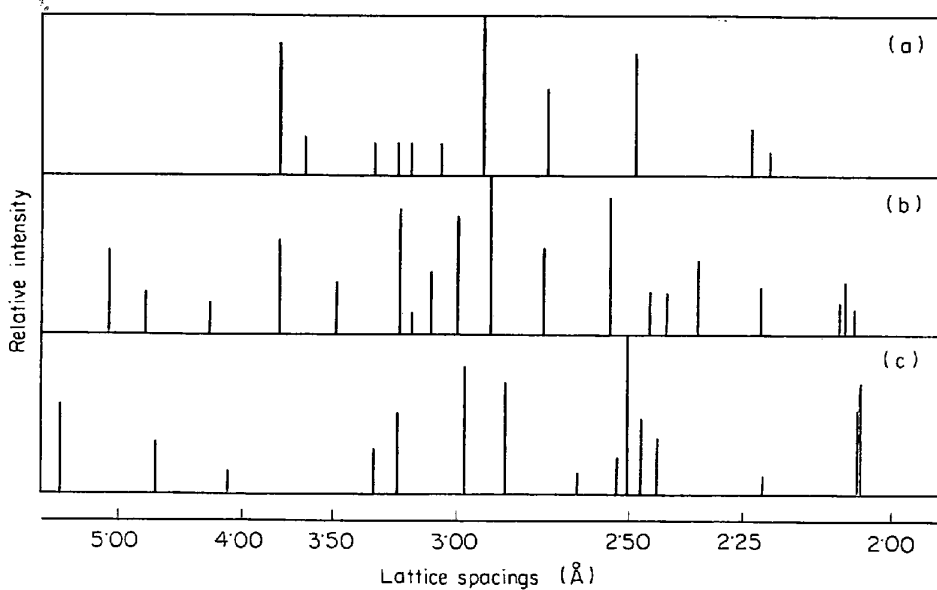
Table 4. Observed lattice spacings from  $\text{NiO}\cdot\text{V}_2\text{O}_5$  mixture (3:1) heated at  $850^\circ\text{C}$  for 48 hr (Cu- $K\alpha$ ).

$hkl$	This work			$\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$	
	Cal.*	Observed		C. BRISI <sup>(4)</sup>	
	$d$ (Å)	$d$ (Å)	$I/I_1(\%)$	$d$ (Å)	$I$
020	5.680	5.680	56	5.63	m w
120	4.674	4.671	32	4.66	m
200	4.114	4.111	13	4.10	w
220	3.332	3.333	27	3.33	w
211	3.243	3.238	51	3.24	v w
(131)	2.978	2.974	80	2.97	m s
(002)	2.974				
040	2.840	2.840	72	2.83	m w
				2.74	w
022	2.625	2.629	12	2.62	w
231	2.513	2.525	23		
122	2.509	2.505	100	2.50	s
320	2.469	2.468	48	2.47	m
311	2.433	2.433	36	2.43	w
222	2.219	2.217	11		
400	2.057	2.058	53	2.05	s
(151)	2.055				
(042)	2.054	2.056	69		

\* Calculated from the data  $a_0=8.228\text{Å}$ ,  $b_0=11.360\text{Å}$ ,  $c_0=5.948\text{Å}$ .



(a)  $CoO : V_2O_5 = 1 : 1$ ,  $700^\circ C \times 192hr$ , (b)  $CoO : V_2O_5 = 2 : 1$ ,  $800^\circ C \times 96hr$ , (c)  $CoO : V_2O_5 = 3 : 1$ ,  $850^\circ C \times 48hr$   
 Fig. 11. X-ray diffraction patterns of  $CoO-V_2O_5$  mixtures.



(a)  $NiO : V_2O_5 = 1 : 1$ ,  $700^\circ C \times 192hr$ , (b)  $NiO : V_2O_5 = 2 : 1$ ,  $850^\circ C \times 192hr$ , (c)  $NiO : V_2O_5 = 3 : 1$ ,  $850^\circ C \times 48hr$   
 Fig. 12. X-ray diffraction patterns of  $NiO-V_2O_5$  mixtures.

ル比 1:1:3 の  $Fe-Fe_2O_3-V_2O_5$  混合粉末を石英管に封入,  $750^\circ C$ , 192hr 加熱反応させたものの X 線回折結果を示したもので,  $FeVO_4$ ,  $FeV_2O_4$  の回折線に該当するものは認められず, A. BURDESE の結果とかなりよく一致しており,  $FeV_2O_6$  と考えられる.  $FeV_2O_6$  は  $750^\circ C$  以下で安定とされているが<sup>3)</sup>,  $850^\circ C$  に加熱急冷したものについても  $750^\circ C$  の場合とほとんど一致する回折線が認められた.

#### 4.2 $CoO-V_2O_5$ , $NiO-V_2O_5$ 系

この二つの系には化合物として  $3M^{II}O \cdot V_2O_5$ ,  $2M^{II}O \cdot$

$V_2O_5$ ,  $M^{II}O \cdot V_2O_5$  が存在する<sup>4)</sup>.

モル比 1:1, 2:1, 3:1 の  $CoO$  と  $V_2O_5$ ,  $NiO$  と  $V_2O_5$  の合成酸化物の X 線回折結果を Fig. 11 および Fig. 12 に示した.  $3M^{II}O \cdot V_2O_5$  型のバナデートの結晶構造を Table 2 に示したが,  $Co_3V_2O_8$  には斜方晶系と立方晶系のものが報告されている.  $CoO$  と  $V_2O_5$  のモル比 3:1 の合成酸化物の回折結果を Table 3 に示したが, 斜方晶系の回折線と一致することがわかった.

一方  $Ni_3V_2O_8$  の結晶構造は斜方晶系と報告されているが (Table 2),  $NiO$  と  $V_2O_5$  のモル比 3:1 の合成

Table 5. Observed lattice spacings from CoO-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and NiO-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> mixtures.

CoO-V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (2:1) 800°C, 96hr		Co <sub>2</sub> V <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>(4)</sup>		NiO-V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> * (2:1) 850°C, 192hr		Ni <sub>2</sub> V <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>(4)</sup>		CoO-V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (1:1) 700°C, 192hr		Co(VO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>(4)</sup>		NiO-V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> * (1:1) 700°C, 192hr		Ni(VO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>(4)</sup>	
d (Å)	I/I <sub>1</sub> (%)	d (Å)	I	d (Å)	I/I <sub>1</sub> (%)	d (Å)	I	d (Å)	I/I <sub>1</sub> (%)	d (Å)	I	d (Å)	I/I <sub>1</sub> (%)	d (Å)	I
5.13	57	5.11	m s	5.09	53	5.07	s	4.09	20	4.05	w			4.07	w
4.67	15	4.63	w	4.75	26	4.57	v w	3.84	100	3.82	s	3.79	83	3.80	s
4.26	16	4.23	m w	4.23	20	4.21	m			3.68	w	3.65	23	3.66	w
3.82	28	3.81	m s	3.79	59	3.77	m s			3.35	w	3.31	20	3.31	w
		3.51	m	3.49	33	3.47	w	3.25	14	3.24	w	3.22	21		
3.25	33	3.23	m s	3.22	79	3.20	m s			3.18	w	3.16	20	3.19	w
		3.19	w	3.16	22	3.16	w	3.03	14			3.05	20		
3.12	33	3.11	m s	3.09	40	3.08	m	2.92	22	2.91	s	2.90	100	2.91	v s
3.02	20	3.02	m s	3.00	79	2.99	m	2.74	34	2.73	m	2.71	55	2.71	m s
2.91	50	2.90	s	2.88	100	2.87	s	2.51	16	2.49	s	2.48	78	2.47	s
2.75	100	2.74	m	2.72	53	2.71	m w	2.25	9	2.24	m w	2.23	30	2.21	m s
2.57	15	2.56	m s	2.54	66	2.54	m s	2.22	31	2.22	w	2.20	15	2.20	m w
2.46	15	2.46	w	2.45	26	2.44	w								
2.43	18	2.42	w	2.41	26	2.40	m w								
2.38	18	2.36	m w	2.34	47	2.33	m w								
2.25	13	2.24	m w	2.22	29	2.22	m								

Radiation: Cu-K $\alpha$  (mark\*) and Cr-K $\alpha$  (others).Table 6. Observed lattice spacings from ZrO<sub>2</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> mixture (1:1) heated at 740°C for 48 hr. (Cu-K $\alpha$ )

hkl	This work			ZrV <sub>2</sub> O <sub>7</sub> *	
	d <sub>obs.</sub> (Å)	I/I <sub>1</sub>	d <sub>cal.**</sub> (Å)	d (Å)	I/I <sub>1</sub>
111	5.09	30	5.08	5.13	40
200	4.40	100	4.40	4.42	100
210	3.93	70	3.94	3.95	80
211	3.59	60	3.59	3.60	80
220	3.11	40	3.11	3.11	80
311	2.65	40	2.65	2.642	100
222	2.54	10	2.54	2.526	40
320	2.45	10	2.44	2.440	20
(410)					
(322)	2.13	10	2.13	2.125	20
(411)					
(330)	2.07	10	2.07	2.056	10
331	2.02	10	2.02	2.005	40
420	1.97	20	1.97	1.956	100
421	1.92	10	1.92	1.909	20
422	1.79	20	1.79	1.784	100
(511)					
(333)	1.69	20	1.69	1.681	100

\* ASTM Card No. 16-832, Radiation; Cr-K $\alpha$ .\*\* from  $a_0=8.80\text{Å}$  (Cubic).

酸化物の回折結果は  $a_0=8.228\text{Å}$ ,  $b_0=11.360\text{Å}$ ,  $c_0=5.948\text{Å}$  としたときの計算値および C. BRISI の Ni<sub>3</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub> のデータとよく一致していた (Table 4).

2M<sup>II</sup>O·V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 型の Co<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, Ni<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub> および M<sup>II</sup>O·V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 型の Co(VO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Ni(VO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> の X線回折結果については報告はあるが, 結晶構造については報告がない。モル比 2:1, 1:1 の合成酸化物の回折結果は Table 5 に示すように BRISI のデータに比較的よく近似しており,

詳細についてはなお検討を要するが, 一応 Fig. 11 (b) は Co<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, Fig. 12 (b) は Ni<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, Fig. 11 (a) は Co(VO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Fig. 12 (a) は Ni(VO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> の回折線と考えられる。なお Ni(VO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> については ASTM Card のデータ (No 8-329) もあるが, NiO-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 系合成酸化物の回折線のうちこれと一致するものは見当たらなかった。

#### 4.3 ZrO<sub>2</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, TiO<sub>2</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 系

ZrO<sub>2</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 系状態図<sup>2)</sup>には化合物として ZrO<sub>2</sub>·V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> があるが, 750°C では分解するとされている。ZrV<sub>2</sub>O<sub>7</sub> の結晶系<sup>18)</sup>は Cubic で  $a_0=8.76\text{Å}$  と報告されている。Table 6 は モル比 1:1 の ZrO<sub>2</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 試料を 740°C, 48hr 加熱したものの結果で,  $a_0=8.80\text{Å}$  として計算すると測定値とよく一致する。一方 850°C, 8hr 加熱した試料では ZrV<sub>2</sub>O<sub>7</sub> の回折線は認められず, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, ZrO<sub>2</sub> の回折線のみが認められた。

TiO<sub>2</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 系状態図はまだ見ないので, モル比 1:1 の TiO<sub>2</sub> と V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の混合粉末を 740°C で 48hr または 850°C で 8hr 加熱した試料について X線回折を行なったところ, いずれも TiO<sub>2</sub> (ルチル) および V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> の回折線のみが認められた。

#### 4.4 Cr-V-O 系

Cr-V-O 系状態図<sup>7)</sup>には 3 元化合物として CrVO<sub>4</sub> があり, この化合物の結晶系については前報<sup>15)</sup>に述べた。

### 5. Ni の酸化挙動

Fig. 13 に 800°, 850°, 900°C における Ni の V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

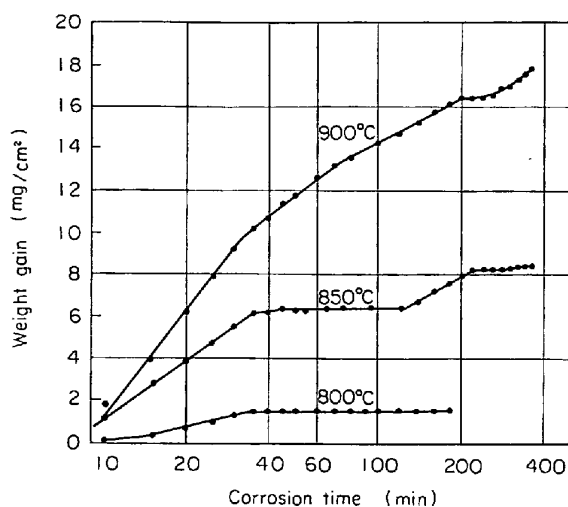


Fig. 13. Corrosion of nickel in  $V_2O_5$  melt under oxygen atmosphere.

融液による酸化増量を示した。酸化は初期には対数則に従うが、約 35 min 後には酸化速度は低下し、800°, 850°C ではほとんど頭うちを示している。

対数則については *N. F. Mott* らのモデルがあるが、ごく薄い酸化膜が生成される場合であつて、本実験のように比較的厚いスケール層が生じる場合には適用できない。一方、Ni の酸化速度が比較的早期に低下する原因については、

イ)  $V_2O_5$  に対する NiO の添加は酸化反応速度を低下させる効果があるので、Ni の酸化により生じた NiO が融液に溶解し、試料近くの融液内の NiO 濃度が大きくなるための反応速度の低下、

ロ) 比較的早期にち密な酸化物層 (固相) を生じるための酸化速度の低下、  
が考えられる。

900°C でのスケールは Fig. 8(d) に示すように NiO とち密な  $Ni_3V_2O_8$  層からなり、またライン・アナリシスの結果では融液中の Ni 濃度は比較的小さかつた。これは  $Ni_3V_2O_8$  は約 1200°C 以下で安定であり、その  $V_2O_5$  融液への溶解速度が比較的小さく、スケール層が早期に生成したことを示している。

NiO と  $V_2O_5$  より Ni バナデートを生成する過程を調べるため、混合粉末を 850° および 900°C でそれぞれ 10 min~8hr 加熱反応させ、生成物を X 線回折により同定した。モル比 3:1 の混合粉末の場合、反応生成物はいずれの温度でも  $Ni_2V_2O_7$ 、 $Ni_3V_2O_8$  が認められた。そこで NiO ( $d=2.411\text{Å}$ )、 $V_2O_5$  ( $d=4.35\text{Å}$ )、 $Ni_2V_2O_7$  ( $d=2.88\text{Å}$ )、 $Ni_3V_2O_8$  ( $d=2.509\text{Å}$ ) の回折強度を調べ、前記反応生成物のおおよその量的関係を求めて Fig. 14 に示した。NiO- $V_2O_5$  状態図を考慮すれば、850°C

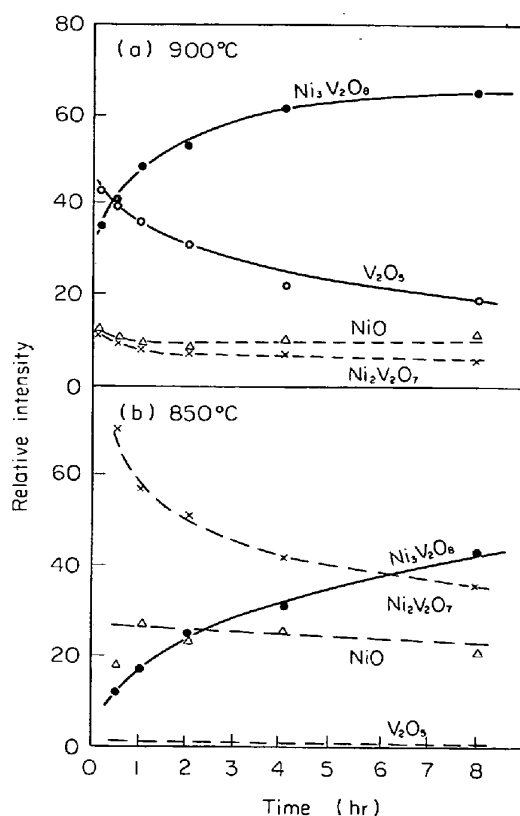
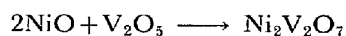
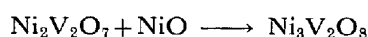


Fig. 14. Reaction products of NiO in  $V_2O_5$  melt.

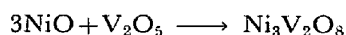
では



の反応がまず進行し、その後時間の経過とともに



の反応が徐々に生じる。一方、900°C では



が生じるが、その反応速度も比較的おそいことがわかる。

900°C のような比較的高温でも Ni の腐食速度が小さいのは、ち密な  $Ni_3V_2O_8$  層の生成速度および  $V_2O_5$  融液への溶解速度が小さいことによると思われる。ただ  $Ni_3V_2O_8$  中の成分イオンの拡散速度や界面反応などの基礎的データがないので詳細については今後の研究に待たねばならない。

一方 850°C では 2hr, 900°C では 4hr 後に増量曲線が立ち上りを示している。これはスケール層に割れが生じたため、融液が侵入し酸化反応が進行したものと考えられる。

## 6. 結 言

Fe, Co, Ni, Zr, Cr, Ti の  $V_2O_5$  融液による腐食生成物を組織検査, EPMA 分析, X 線回折により調べた。その結果、

1) Fe. 850°Cでは腐食生成物中にウスタイト, マグネタイト, ヘマタイトのほかに  $\text{FeVO}_4$ ,  $\text{FeV}_2\text{O}_6$ が認められた. このうち  $\text{FeVO}_4$ ,  $\text{FeV}_2\text{O}_6$  は腐食温度で融液であつた部分である. またマグネタイト層はVを固溶し, その組成は  $(\text{Fe}_{1-x}\text{V}_x)_3\text{O}_4$  に相当する. 一方750°Cで生じたマグネタイト層にはVの固溶は認められなかつた.

2) Co. 850°Cでは厚いスケール層が生じ, これは主として  $\text{Co}_3\text{V}_2\text{O}_8$  である. また  $\text{V}_2\text{O}_5$  融液にはかなりのCoが溶解していた.

3) Ni. 900°Cではち密なスケール層が生じ, これは主として  $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$  である.  $\text{V}_2\text{O}_5$  融液にはNiがごく僅かしか溶解していなかつた. Niの酸化速度が低いのはこのち密な  $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$  層の生成に基づくものと考えられる.

4) Zr. 850°Cでは  $\text{ZrO}_2$  が認められた. スケール層は多孔質なため  $\text{V}_2\text{O}_5$  融液が内部に侵入していた. しかし700°Cでは  $\text{ZrO}_2$  のほかに  $\text{ZrV}_2\text{O}_7$  の生成が認められた.

5) Cr. 850°Cでは  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  のほか固体の  $\text{CrVO}_4$  が生じており, Crの耐食性に寄与しているものと考えられる.

6) Ti.  $\text{TiO}_2$ (ルチル)の生成が認められた.

## 文 献

- 1) 室井, 染野: 鉄と鋼, 58 (1972), p. 101
- 2) V. CIRILLI, A. BURDESE, and C. BRISI: Atti. Accad. Sci. Torino, 95(1961), p. 197
- 3) A. BURDESE: Ann. Chim., 47(1957), p. 797
- 4) C. BRISI: Ann. Chim., 47(1957), p. 806
- 5) A. BURDESE: Ann. Chim., 47(1957), p. 817
- 6) C. BRISI: Ann. Chim., 47(1957), p. 827
- 7) A. BURDESE: Ann. Chim., 48(1958), p. 510
- 8) ASTM Card No 6-0502
- 9) ASTM Card No 4-0835
- 10) ASTM Card No 4-0551
- 11) ASTM Card No 9-387
- 12) ASTM Card No 7-343
- 13) ASTM Card No 6-0696
- 14) ASTM Card No 9-402
- 15) 室井, 染野: 鉄と鋼, 56(1970), p. 591
- 16) ASTM Card No 11-614
- 17) C. BRISI: Ricerca Sci., 30(1960), p. 1339
- 18) ASTM Card No 16-832, 原報は Peyronel: Gazz. Chim. Ital., 72(1942), p. 83
- 19) W. JÄGER, A. RAHMEL, and R. KORN: Arch. Eisenhüttenw., 34(1963), p. 291
- 20) 岩本, 吉田, 足立: 鉄と鋼, 56 (1970), p. 1646
- 21) ASTM Card No 16-675
- 22) A. DURIF: Anal. Chem., 31(1957), p. 1741
- 23) ASTM Card No 11-471
- 24) ASTM Card No 16-830, 原報は17)と同じ
- 25) A. DURIF and E. F. BERTAUT: J. Phys. Rad., 20(1959), p. 54