

## 鋼中バナジウムの状態分析法の研究\*

川村和郎\*\* 渡辺四郎\*\* 鈴木節雄\*\*

Kazuo Kawamura, Shiro Watanabe and Tokio Suzuki: Study on the Phase Analysis of Vanadium in Steel. In order to establish a method of phase analysis of vanadium, a study has been made of the chemical behavior of vanadium compounds synthesized. Extraction of vanadium compounds from steel was satisfactorily carried out in cold HCl; the extract was found to be almost carbonitride by an X-ray diffraction technique. Electron microscopic observation proved the existence of very fine precipitates of vanadium compounds (smaller than  $0.3 \mu$ ). A recommended procedure for a phase analysis of vanadium in steel is as follows: The sample is decomposed in cold HCl at room temperature. The residue (acid insoluble vanadium fraction) is filtered and treated with  $\text{HClO}_4\text{-H}_2\text{O}_2$ , and then vanadium as carbonitride is determined from the solution and vanadium as nitride from the insoluble residue. The experimental results showed that more than a half of vanadium in steel was solid soluble one which belonged to the acid soluble vanadium fraction, and that the acid insoluble vanadium fraction consisted mainly of carbonitride. Small amounts of nitride and oxide were also recognized.

(Received November 1, 1967)

## I. 緒 言

最近、鋼中に存在する析出物の挙動などを他の組織とあわせて検討し、これらの研究を実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。これら析出物の挙動を系統的に調査して応用研究面に利用するため、バナジウムから構成される析出物に注目し、バナジウム析出物の分離および分析法について検討を行なった。

その結果、鋼中バナジウム化合物の分離と定量には塩酸分離法と BPA<sup>†</sup> 吸光光度法を組合せて操作が簡単で微量バナジウム定量に対し精度のよい方法を得た。さらに分離残

渣の X 線回折結果から、バナジウムに結合している炭素と窒素の割合を推定した。

## II. 基 礎 実 験

## 1. 合成バナジウム化合物の化学的挙動

鋼中バナジウム化合物の化学的挙動を調査するため、金属バナジウムより合成した炭化物、窒化物、炭窒化物および酸化物などを Table 1 に示すような溶解条件で処理した。結果を Table 1 に示す。

Table 1 Chemical behavior of V compounds.

Condition	Compounds	Dissolved fraction (%) <sup>(a)</sup>				
		Metal V	VC <sub>0.93</sub>	VN <sub>1.00</sub>	VC <sub>0.70</sub> N <sub>0.25</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
18 N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 40 mL·20 min boil		80	20	10	<1	90
4 N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 60 mL·20 min boil		50	<1	<1	<1	100
5 N HNO <sub>3</sub> 40 mL·20 min boil		90	90	80	70	100
2 N HNO <sub>3</sub> 60 mL·20 min boil		70	70	70	60	100
12 N HCl 40 mL·20 min boil		20	<1	<1	<1	100
6 N HCl 40 mL·20 min boil		10	<1	<1	<1	100
3 N HClO <sub>4</sub> 40 mL·20 min boil		10	<1	<1	<1	90
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (10%) 40 mL·20 min boil		90	100	90	100	90
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (15%) 40 mL-HClO <sub>4</sub> 10 mL 10 min heat		50	100	<1	90	60
I <sub>2</sub> ·CH <sub>3</sub> OH (10%) 150 mL 23°C 1 hr stir		90	<1	<1	<1	10

Sample taken: 5~15 mg Sample size: &lt;325 mesh (a) Mean value of twice determinations.

\*\* 富士製鉄株式会社中央研究所 (Central Research Laboratories, Fuji Iron and Steel Co., Sagami-hara)

\* 1967年10月 本会札幌大会に発表; 鋼中バナジウム

の状態分析法の研究(第1報, 第2報)

† N-Benzoyl Phenylhydroxylamine の略記号で、以下本文では BPA と略記する。

以上の結果から、合成化合物の状態分析法をつぎのようにした。

合成化合物にヨウ素アルコール (10%) 150 mL を加え、1 時間攪拌後吸引口過 (口紙 No.4) し、口液より金属バナジウムを定量する。残渣は 6 N HCl 40 mL で 20 分間煮沸後、口過 (口紙 No.5 C) し、口液より酸化物中のバナジウムを定量する。この残渣に  $H_2O_2$  (15%) 40 mL を加え、沸騰水浴上で 10 分間加温し 10 分間放置後、 $HClO_4$  10 mL を加え、さらに 30 分間放置する。口紙 (No.5 C) で口過し、口液より炭化物および炭窒化物中のバナジウムを、残渣より窒化物中のバナジウムを定量する。

また、フェロバナジウムより合成した炭化物、窒化物および酸化物なども同様の化学的挙動を示した。

上記の状態分析法により、混合合成化合物の状態分析を行ない、10% の誤差で定量できた。結果を **Table 2** に示す。

Table 2 Results of analysis of mixed V compounds.

Mixture of V compounds	Sample taken mg (V; mg)	Procedure	V recovered		
			V (mg)	Recovery (%)	
1 (a)	Metal V	5.6	$I_2-CH_3OH$	5.4	98
	$V_2O_5$	6.5 (3.6)	3 N HCl boil	3.9	108
	$VC_{0.75}N_{0.20}$	6.5 (4.4)	$HClO_4-H_2O_2$	3.9	89
	$VN_{0.91}$	8.6 (6.8)		7.1	96
2 (b)	Fe-V	8.5 (4.2)	$I_2-CH_3OH$	4.4	105
	Fe- $V_2O_5$	6.2 (2.1)	3 N HCl boil	2.3	109
	Fe-VCN	9.4 (3.5)	$HClO_4-H_2O_2$	3.7	105
	Fe-VN	7.5 (3.2)		2.9	91

(a) V compounds synthesised with metal V.

(b) V compounds synthesised with Fe-V.

しかし、この実験で炭窒化物  $VC_{0.75}N_{0.20}$  は炭化物  $VC_{0.93}$  と同様の結果を得たが、 $VC_{0.17}N_{0.82}$  は窒化物  $VN_{1.00}$  の性質をも有しているため  $H_2O_2-HClO_4$  処理で若干の不溶解残渣を認めた。

## 2. 鋼中バナジウム化合物の分離

鋼より非金属介在物を分離する方法としてヨウ素メタノール法、冷塩酸抽出法および定電位電解法などが考えられるが、鋼中バナジウム化合物の分離には前二者が最も回収

率が高く、作業性の点でも良好であるので、つぎのような操作とした。なお、これらの分離法による残渣の X 線回折を行なつた結果、 $\delta$ -VC type の一相のみで金属バナジウムはまったく確認されなかつた。

### (1) ヨウ素メタノール法の操作

試料 2 g をヨウ素メタノール (10%) 150 mL を用いて室温で攪拌し、磁石で地鉄溶解を確認したのち、セラフィルター (Mittel) で口過しメタノールで洗浄する。この残渣中のバナジウムを BPA 吸光光度法で定量する。

### (2) 冷塩酸抽出法

試料 1 g を 6 N HCl 40 mL を用いて室温静置し磁石で地鉄溶解を確認したのち、口紙 (No.4) で口過し HCl (1+50) で洗浄し、残渣中のバナジウムを BPA 吸光光度法で定量する。

また Table 1 から知られるようにヨウ素メタノール法では酸化物は溶けず残渣として定量されるので、この値と冷

Table 3 Determination V in residue extracted with cold HCl and iodine methyl alcohol.

Steel (a) sample	Total V (%)	Cold HCl method (b)		Iodine methyl alcohol method (c)
		V found (%)	Time for dissolution (hr)	V found (%)
A	0.062	0.005 0.005	46	0.005 0.005
B	0.062	0.013 0.014	48	0.014 0.014
C	0.063	0.030 0.032	48	0.033 0.032
D	0.063	0.033 0.034	48	0.035 0.033
E	0.080	0.022 0.023	52	0.026 0.025

(a) The same as shown in Table 4.

(b) Cold HCl (6 N) 40 mL added. Sample taken; 1 g.

(c) Iodine methyl alcohol (10%) 150 mL added. Sample taken; 2 g. Time for dissolution; 1~1.5 hr.

Table 4 Chemical composition of steel sampel examined.

Sampel	Heat treatment	C	Si	Mn	P	S	V	sol.N	insol.N	sol.Al
A	As forged	0.17	0.04	1.10	0.010	0.014	0.062	0.0020	0.0018	0.004
B	900°C 1 hr N <sup>(a)</sup>	0.17	0.04	1.10	0.010	0.013	0.062	0.0015	0.0026	0.004
C	As forged	0.18	0.04	1.09	0.010	0.013	0.063	0.0026	0.0102	0.006
D	900°C 1 hr N <sup>(a)</sup>	0.18	0.04	0.10	0.010	0.014	0.063	0.0025	0.0108	0.006
E	950°C 1 hr Q <sup>(b)</sup> 650°C 1 hr T <sup>(c)</sup>	0.16	0.26	1.28	0.010	0.006	0.080	0.0045	0.0043	0.009

(a) N.....normalized; (b) Q.....quenched; (c) T.....tempered

ール法、冷塩酸抽出法および定電位電解法などが考えられるが、鋼中バナジウム化合物の分離には前二者が最も回収

塩酸抽出法の値の差から酸化物は定量できる。

2・(1)および2・(2)の操作で **Table 4** に示す 5 種の鋼を

処理し、バナジウム化合物中のバナジウムを定量した。結果を Table 3 に示す。

なお、鋼中に析出するバナジウム炭化物は非常に微細であると考えられるので冷塩酸抽出法で得た化合物をミリポアフィルター (50 m $\mu$ ) でろ過し、電子顕微鏡で観察した結果、0.3  $\mu$  以下のものが多数確認された。なお、バナジウム化合物はほとんど凝集しており、このためろ紙 No.4 でも漏らずにろ過できるのであろう。

### 3. 鋼中バナジウム化合物の確認

冷塩酸抽出法で得た残渣に、どのようなバナジウム化合物が析出しているかを確認するため、X線回折を行なった結果、すべての試料が $\delta$ -VC type の面心立方構造をもつ化合物で格子定数も 4.135 Å から 4.160 Å の範囲に広がっていた。なお Table 5 の格子定数について Table 6 の格

Table 5 Chemical composition and structure of residue extracted with 6 N HCl.

Steel sample	Lattice constant (Å)	Chemical composition (%)		
		V	C	N
A	4.158	25.8	25.5	3.6
B	4.160	26.5	25.4	1.8
C	4.145	36.1	23.6	2.7
D	4.140	36.3	29.7	4.3
E	4.135	23.3	40.8	2.0

子定数から判断すると炭化物( $\delta$ -VC)あるいは炭窒化物 [ $\delta$ -V(C,N)]のどちらかで、窒化物(VN<sub>1.00</sub>で4.130 Å)は多量に存在しないものと推定される。しかし、鋼中には純粋な炭化物も析出するであろうが窒素との親和力も強いことから、むしろ炭窒化物として析出する方が多いであろう。鋼中の窒素が熱処理条件によつて、バナジウムに作用し炭窒化物を生成して格子定数を変化させることは Table 5 から知ることができる。さらに熱処理によつては酸可溶性窒素が減少し、それにもない酸不溶性窒素が増していくことから窒素が大きな役割をもち、純粋な炭化物は生成し難いものと推定した。

さらに明確にするために残渣の格子定数を Table 6 な

Table 6 Relation of chemical composition and lattice constant of Nb carbonitride synthesised.

No.	Composition		Lattice constant (Å)
	V C	N	
1	0.83	0.15	4.160
2	0.75	0.20	4.156
3	0.70	0.25	4.154
4	0.57	0.40	4.150
5	0.47	0.50	4.146
6	0.30	0.65	4.144
7	0.17	0.82	4.137

らびに Brauer ら<sup>(1)</sup> の表に合せ、バナジウムと結合している炭素と窒素の比を求めた。その結果、V(C<sub>x</sub>N<sub>y</sub>)の炭素

(x)と窒素(y)の結合比の和が1.0に近いものであつた。

Table 5 の結果では残渣中の窒素量が、残渣中のバナジウムを立方晶の窒化物に換算してもなお数倍以上、炭素量については同様に約10倍以上も含まれているが、これについてはつぎのごとく考えられる。すなわち、炭素についてはバナジウム化合物を冷塩酸抽出法で分離する際、遊離炭素もともにろ過されるからであり、また窒素については窒化アルミニウムなどのバナジウム化合物以外の窒化物が存在するためと思われる。なお、これら化合物を確認するためX線回折を行なったが感度不足のためできなかった。

### 4. 鋼中バナジウム化合物の状態分析法

以上の検討結果から、HCl で抽出した残渣には金属バナジウムと酸化物が存在しないことを確認した。しかし、1.の合成化合物の状態分析操作がただちに鋼中バナジウム化合物の定量には適用できないと思われるので、HClO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 処理を行なうさいの適当な HClO<sub>4</sub> 濃度と H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 濃度を溶製鋼の冷塩酸抽出残渣の化合物 (炭化物、窒化物および炭窒化物)を用いて検討を行なった結果を Table 7 に示す。

Table 7 Results of HClO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> treatment of the acid insoluble V compounds extracted.

HClO <sub>4</sub> -H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> treatment	Sample (a)	Soluble V	Insoluble V
		VC~V(C, N)	VN
		V found (%)	V found (%)
HClO <sub>4</sub> (1+3) 40 mL H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (30%) 5 mL room temperature 30 min stand	N	0.035	0.016
	C	0.022	<0.001
	CN	0.179	<0.001
HClO <sub>4</sub> (1+3) 40 mL H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (10%) 5 mL room temperature 30 min stand	N	0.004	0.046
	C	0.022	<0.001
	CN	0.175	0.004
HClO <sub>4</sub> (1+3) 40 mL H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (3%) 5 mL room temperature 30 min stand	N	0.003	0.047
	C	0.017	0.003
	CN	0.147	0.037

Sample taken: 1 g

(a) Sample

N: Total V 0.488%, Insol.N 0.0108%, C 0.003%,

Acid insol.V 0.051%

C: Total V 0.190%, Insol.N <0.001%, C 0.100%,

Acid insol.V 0.022%

CN: Total V 0.480%, Insol.N 0.0025%, C 0.090%,

Acid insol.V 0.180%

Heat treatment: all sample... 900°C x 1 hr quenched,

625°C x 1 hr tempered.

Lattice constant: N(nitride) 4.130 Å, C(carbide)

4.163 Å, CN(carbonitride) 4.156 Å

この表から HClO<sub>4</sub>(1+3) 40 mL と H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(10%) 5 mL を用い、室温で 30 分間放置する操作を採用することで炭化物、炭窒化物を溶解し、窒化物を残渣として残すことができ

(1) G. Brauer and W. D. Schnell: J. Less-Common Metals, 7(1964), 23.

た。

以上の結果から鋼中バナジウムの状態分析法を下記のよ  
うに定めた。

#### 鋼中バナジウムの状態分析法

試料 1 g を 6 N HCl 40 mL で室温放置溶解して得た残渣  
を以下の方法で分析する。

#### 酸不溶性バナジウムの定量

残渣のろ紙を数片に裂き、もとのビーカーに移したのち  
HClO<sub>4</sub>(1+3) 40 mL と H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(10%) 5 mL を加え、室温で 30  
分間放置後ろ紙(No.5 C)でろ過し、温水で洗浄する。ろ液  
を加熱蒸発して白煙を発生したのち冷却し、少量の水を加  
えて塩類を溶解し 100 mL メスフラスコ (I) に移す。この  
溶液より炭窒化物中のバナジウムを定量する。

上記の残渣をもとのビーカーに移し HClO<sub>4</sub>(1+6) 70 mL  
と H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(30%) 20 mL を加え、20 分間煮沸する。これをろ  
紙(No.5 B)でろ過し温水で洗浄後、ろ液を加熱蒸発して白  
煙を発生したのち冷却し、少量の水を加えて塩類を溶解し  
100 mL メスフラスコ (II) に移す。この溶液より窒化物中  
のバナジウムを定量する。

(I) (II) の各 100 mL メスフラスコより、一定量を分取  
し以下 BPA 吸光光度法でバナジウムを定量する。

ら冷塩酸抽出法による不溶性バナジウム量(%)を差し引い  
た値とする。

以上の定量操作で Table 4 に示すような鋼を分析し、得  
た結果を Table 8 に示す。これより鋼中のバナジウムの  
半分以上が酸可溶性バナジウムで、酸不溶性バナジウムは  
大部分が炭窒化物であった。試料 E で窒化物が定量された  
のは格子定数から判断して窒化物に近い炭窒化物のためで  
あろう。

### III. ま と め

(1) 合成したバナジウム化合物の状態分析法を確立する  
ため、各種の酸による化学的挙動について実験した結果、  
HClO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 処理が良好であった。

(2) 鋼中のバナジウム化合物の分離にはヨウ素メタノ  
ール法と冷塩酸抽出法がよく、分離した化合物の電子顕微鏡  
の観察で微細なる化合物 (0.3 μ 以下) も認められた。

(3) 鋼中より分離した残渣の X 線回折では格子定数が  
4.135 Å から 4.160 Å の範囲にある δ-V(C, N) の一相の  
みが得られ、適当な温度による熱処理で若干格子定数が変  
化した。

(4) 鋼中バナジウムの半分以上が酸可溶性バナジウム

Table 8 Results of phase analysis of V in steel.

Steel sample	Total V (%)	Acid soluble V		Acid insoluble V		Iodine methyl alcohol method insoluble V (%)
		Metal V	V as oxide	V as V(C, N)	V as VN	
		V found (%)	V found (%)	V found (%)	V found (%)	
A	0.062	0.054	<0.001	0.007	<0.001	0.007
B	0.062	0.046	<0.001	0.015	<0.001	0.014
C	0.063	0.029	0.003	0.023	0.007	0.033
D	0.063	0.027	0.002	0.026	0.007	0.035
E	0.080	0.057	0.003	0.003	0.020	0.026

また酸化物中のバナジウムの定量は、つぎのよ  
うにする。ヨウ素メタノール法による不溶性バナジウム量(%)か

ら、酸不溶性バナジウムは大部分が炭窒化物で、一部の試  
料より窒化物が定量された。