フェロバナジウム中の非金属介在物について*

奥 孝一** 田 辺 伊佐雄**

Koichi Oku and Isao Tanabe: Non-metallic Inclusion of Ferro-Vanadium.

We have observed of ferro-vanadium, by hot nitric acid extraction method, the form of non-metallic inclusions, relation between alloying elements and inclusions, and gas content. The results obtained were as follows.

(1) Non-metallic inclusion are in close connection with Al content: Inclusions are 0.5 to 0.2% and 0.05% respectively to the ranges of 0.19 to 1% and 1.4% to 2.5% of Al contents. The latter being lowest inclusions increase again incase of over 2.5% of Al content.

(2) Non-metallic inclusions are mainly B-Al₂O₃, the type of which are transparent board, dendrite, granular free crystal and spheric crystal.

(3) Oxygen content in ferro-vanadium is nearly corresponding to the one computed in inclusions and has the same tendency as inclusions in relation to Al content.

(Received April 30, 1963)

I. 緒 言

EV は一般に Al テルミット法で製造されるが、反応生成物である Al₂O₃ の一部は、未還元 V₂O₅ および反応炉のライニングで材料などとともに合金中に介在物として残留し、合金の使用に当つて、添加鋼の介在物増加の要因となることが予想され、充分吟味する必要のある問題である。

しかしながら、他のフェロアロイと同様 FV の介在物については、わづかに Duwanowa⁽¹⁾ および Siegel⁽²⁾ により、介在物は Al₂O₃ を主成分としていることが指摘されているのみで、介在物の含有率ならびに合金組成と介在物との関係などについては明らかでない状況である。

このため著者らは、FV の介在物に関し、介在物の形態ならびに合金組成と介在物の関係、およびガス含有率について検討を行なつたので、その結果の概要を報告する。

II. 供 試 々 料 な ら び に 実 験 方 法

1. 供 試 々 料

FV 製造時の反応条件ならびに合金組成として、最も問題となるのは Al 含有率である。このため供試々料は 150 ~ 200 kg/batch 規模の工業用テルミットの操業に当つて、Al 配合率を段階的に変更し、V 品位を 52~56% 範囲にとり、Al 含有率を 5.3~0.19% の範囲に段階的に変化せしめて実験に供した。Table 1 にその化学組成を示す。

試料は厚みをほぼ 50~70 mm と一定とした鋳塊より、対角線の両端と中央部の 3 点より各々 2 kg 採取し試料とした。

2. 実 験 方 法

** 東化工株式会社技術部 (Technical Department of Azuma Kako Co.Ltd., Tokyo)

* 1962 年 4 月本会東京大会に発表

(1) Lukashewisch-Duwanowa: *Schlackeneinschlüssen Eisen und Stahl*, S.119.

(2) H.Siegel: *Stahl und Eisen*, 60 (1940), S.1130.

下記の方法により、非金属介在物の抽出、抽出介在物の化学分析、合金の清浄度およびガス含有量について検討した。

Table 1 Chemical composition of specimens.

No.	V (%)	Al (%)	Si (%)	C (%)	P (%)	S (%)
1	52.8	0.19	0.80	0.050	0.028	0.015
2	54.1	0.19	0.59	0.060	0.025	0.016
3	55.2	0.97	0.68	0.058	0.019	0.019
4	54.5	1.48	0.90	0.080	0.020	0.016
5	51.2	1.52	0.78	0.073	0.013	0.007
6	52.1	1.89	0.75	0.050	0.023	0.014
7	50.5	2.48	0.78	0.065	0.013	0.009
8	53.8	2.55	0.87	0.131	0.006	0.017
9	56.3	3.08	0.92	0.080	0.017	0.011
10	54.2	3.91	0.86	0.070	0.015	0.009
11	51.6	5.33	0.82	0.110	0.011	0.002

た。

(1) 非 金 属 介 在 物 の 抽 出⁽³⁾

合金中の介在物の抽出方法としては、電解法が最も適当と考えられる。しかしながら FV の場合、合金の性質上電解分離中に試料の細片が剥離脱落し、抽出した介在物中に混入し、介在物との分離が困難となる現象が認められたので、温硝酸法を採用した。この方法では V₂O₃, FeO, MnO および一般の酸化物は溶解するが、Al₂O₃, SiO₂ およびこれらを主体とする化合物はほぼ正確に定量することが可能であり、介在物が Al₂O₃ を主成分としているため目的を達し得ると考えられる。

実験は試料 50 g を温硝酸 (1:3) 3 L にて溶解した後、残渣中の炭化物を KMnO₄ 飽和溶液にて分解し、ついで溶液中のシリカゲルの除去を 3% 温苛性ソーダ液にて行ない、さらに水酸化物を HCl にて溶解し、残渣を温水、温塩酸 (1:4)、温水の順で洗滌し、乾燥、灰化、秤量し介在物の含有量を求めた。なお No. 1, 2, 5, 8, 9, 11 については 20 回、他は 10 回の繰返し抽出操作を行なつた。

(3) 俵: 鉄鋼化学分析全書, 下巻, 429.

介在物の化学分析は、 V_2O_5 、 FeO については比色法により、他は重量法により測定した。

(2) 清 浄 度

学振第3法に準じ、同一鑄塊より被検面 15×20 mm、または 10×15 mm の試料を任意に5ヶとり、各々について視野数60回、測定倍率400倍、格子点数400で測定した。

(3) ガス含有量

鑄塊より破碎して採取した試料をアルコール、エーテルにて洗滌し、 $200^\circ C$ にて30分間乾燥し、直ちに真空熔融ガス分析法により $1500^\circ C$ でガスの抽出を行ない、常圧燃焼法により定量した。

III. 実験結果ならびに考察

1. 非 金 属 介 在 物 と 清 浄 度 な ら び に ガ ス 含 有 率

FV の Al 含有率と介在物含有率および化学組成との関係は **Table 2** および **Fig. 1** のごとくであり、清浄度につ

率1.4~3%の範囲が最も低い値を示す。これが原因として、FVの流動性、粘性、凝固点などが考えられる。**Fig. 3**

Table 3 Cleanliness of ferro-vanadium.

No. and Al content of specimen	Al (%)	Cleanliness (%)			Size of inclusion (μ)	
		$\bar{x}$	R	σ	max size	average size
1	0.19	2.33	0.30	0.121	1000	100~200
2	0.19	1.96	0.30	0.129	400	50~200
4	1.48	1.76	0.35	0.129	400	50~200
6	1.89	1.85	0.30	0.101	250	10~100
8	2.55	1.79	0.61	0.233	600	20~200
9	3.08	1.68	0.45	0.182	300	20~100
10	3.91	1.89	0.32	0.115	600	20~200
11	5.33	2.26	0.29	0.156	800	100~400

はFVのAl含有率と溶落温度との関係を示すもので、これからも予想されるごとく、メタルの粘性がAlを含有することにより、また低Al含有率の場合にもメタルの粘性が大きくなる傾向を示し、Al含有率1.4~3%の範囲で

Table 2 Content of non-metallic inclusion and its chemical composition.

No. and Al content of specimen		Inclusion (%)			Chemical composition of inclusion (%)				
No.	Al (%)	$\bar{x}$	R	σ	V_2O_5	Al_2O_3	FeO	SiO_2	MgO
1	0.19	0.50	0.16	0.085	0.68	96.18	1.98	0.94	tr.
2	0.19	0.82	0.64	0.159	0.34	97.65	1.49	tr.	0.35
3	0.97	0.20	0.06	0.017	—	—	—	—	—
4	1.48	0.04	0.05	0.018	—	—	—	—	—
5	1.52	0.06	0.06	0.018	0.50	97.52	1.01	0.44	0.42
6	1.89	0.06	0.04	0.014	—	—	—	—	—
7	2.48	0.05	0.05	0.018	—	—	—	—	—
8	2.55	0.06	0.06	0.019	0.43	96.48	0.93	1.16	0.10
9	3.08	0.08	0.05	0.018	0.27	94.59	0.89	3.12	1.03
10	3.91	0.14	0.05	0.019	—	—	—	—	—
11	5.33	0.52	0.17	0.052	0.72	89.32	1.88	7.80	0.07

Fig. 1 Relation between Al content (%) and non-metallic inclusion (%).

Fig. 2 Relation between Al content (%) and cleanliness (%).

いては **Table 3** および **Fig. 2** のごとくである。またガス含有率については **Table 4** に示す。

Fig. 1 より明らかなごとく、FV 中の Al 含有率と介在物との間には密接な関係を示し、Al 含有率の少ない場合には非金属介在物もかなり含み、また Al 含有率が3%以上に増加するにしたがい再び増加する傾向を示し、Al 含有

はメタルの粘性、凝固点が最も低く、したがって非金属介在物の分離に要する静置時間が長くなることになり、介在物との分離が良く清浄な FV が生成されるものと考えられる。FV 中の介在物を酸溶解法により求める場合、介在物の一部が酸に溶解し、そのため精度の悪いことが考えられるので、FV のガス分析と抽出した介在物の化学分析の両

方より検討を行なつたが、Table 4 に示す如くほぼ一致した値を示し、酸溶解法にても定量可能である。

Table 4 Gas content of ferro-vanadium.

No. and Al content of specimen	Al (%)	Gas content c.c.N.T.P./100 g				Oxygen content calculated from inclusion
		O ₂	H ₂	N ₂	Sum.	
1	0.19	116.65	28.44	16.46	161.55	163.5
2	0.19	283.15	26.38	43.55	353.08	267.1
3	0.97	34.46	37.34	2.87	74.67	—
4	1.48	28.55	40.67	16.27	85.47	—
5	1.52	23.62	19.76	12.27	55.65	19.6
7	2.48	15.79	34.95	17.26	68.00	—
8	2.55	17.72	33.17	2.29	53.08	20.3
9	3.08	33.53	25.19	18.30	77.02	25.9
10	3.91	26.73	22.20	5.62	54.55	—
11	5.33	140.15	18.59	15.03	173.77	170.6

Fig. 3 Relation between Al content (%) and melt down point (°C).

い柱状および球状介在物を含有し、その量は少ないとされているが、この量については著者らが明らかにした結果とは相反するものである。

FV の清浄度は Table 3 より明らかなごとく、介在物含有量とはほぼ同様の傾向を示し、低 Al および高 Al 試料での介在物の大きさは 1000~800 μ にも達するものがあり、鉄鋼中の介在物に比しかなり大きいことが指摘出来る。

2. 非金属介在物の組成および形状

Photo. 1 は温硝酸法にて抽出した介在物の顕微鏡写真を示し、**Photo. 2** は介在物の典型的な四つのタイプを示すものである。Table 2 に示すごとく FV の介在物は β -Al₂O₃ を主体とし、Al 含有率が多くなると介在物中の Al₂O₃ は少なくなり逆に SiO₂ は多くなる。V₂O₅, FeO, MgO は Al 含有率のいかによらずほぼ一定である。Al 含有量の低い FV の非金属介在物は β -Al₂O₃ の大きな透明板状結晶、および V₂O₅ を含有する褐色アルミネートが主体であり、含有 Al 1% 程度となると β -Al₂O₃ の透明板状結晶が少なくなり、柱状またはスピネル型のアルミネートが主体となってくる。含有 Al 1.4~2.5% 試料では褐色の球状介在物と少量の柱状結晶であり、一般にサイズは小さい。含有 Al 3~5.3% になると樹枝状結晶およびスピネル結晶が発達し、透明な β -Al₂O₃ の板状結晶は少なくなるが介在物のサイズは大きくなってくる傾向を示す。

Table 5 Relation between gas content and inclusion found in literature.

Specimen No.	Chemical composition (%)					Gas content				Inclusion	
	V	Al	Al ₂ O ₃	Si	C	O ₂ (%)	H ₂ (%)	N ₂ (%)	C.C.N.T.P./100 g	Shape*	Content**
1	83.40	0.60	0.70	0.43	0.11	1.13	0.008	0.008	1678.0	di	3
2	81.10	0.68	0.60	0.36	0.07	1.09	0.006	0.073	1633.0	dü	2
3	84.60	1.58	0.58	0.24	0.10	1.81	0.017	0.030	234.50	di	3
4	75.70	3.94	0.50	1.47	0.03	0.27	0.002	0.027	415.0	dü	2
5	76.70	3.00	0.40	1.25	0.02	0.18	0.003	0.057	335.5	dü	2
6	82.30	8.28	0.30	0.54	0.03	0.12	0.005	0.034	230.0	dü	2
7	75.60	2.04	0.30	0.40	0.07	0.17	0.005	0.038	319.0	dü	1
8	81.50	2.66	1.00	1.23	0.02	0.20	0.004	0.117	416.5	dü	2~3
9	55.60	6.40	tr.	0.98	0.53	0.040	0.002		72.8	~p,r	1
10	58.80	1.18	0.20	1.24	0.55	0.052	0.004	0.009	123.0	~r	1

* di=dicke Skelette, dü=dünne Skelette, p=fast Keine Skelette, r=rund Einschlüsse

** 3=Viel, 2=mittel, 1=Wenig

FV 中の含有 Al と介在物について Duwanowa⁽¹⁾ によれば、V 47.0%, Si 0.6%, C 0.02% の試料では 2.5~3.6% の介在物を含有し、その組成は 90% が Al₂O₃ であり、残り 10% が V の酸化物であり樹枝状を呈し、1~3 mm の大きさにも達していると述べているが、Al との関係については明らかでない。また Table 5 に示す Siegel⁽²⁾ の結果によれば V 55% 前後の No.10 では球状介在物を含有し、その量も非常に少ないとされているが、これは著者の結果とはほぼ一致するが、No.9 の試料では介在物は細か

IV. 結 言

FV 中の非金属介在物について、Al 含有率と介在物との関係を温硝酸法による介在物含有量および化学組成、清浄度ならびにガス分析の方法により検討し、つぎの点を明らかにした。

(1) FV 中の非金属介在物は Al 含有率との間に密接な関係があり、Al 含有率により大巾に左右される。すなわ

ち Al 含有率 0.19~1 % の範囲では 0.5~0.2 %, 1.4~2.5 % の範囲では 0.05 % と最も低く, これ以上の Al 含有率では再び介在物は増加する傾向を示す。

(2) FV の非金属介在物は β - Al_2O_3 を主体とし, 透明な板状晶, 樹枝状晶, 柱状晶および球状晶の四つのタイプがあり, かなり大きいものである。

(3) FV の酸素含有量は, 介在物より求めた酸素量とほぼ一致し, Al 含有率との関係も 含有介在物の場合と同一傾向を示す。

Photo. 2 From of non-metallic inclusion in ferro-vanadim.

Photo. 1 Shape of non-metallic inclusion extracted in ferro-vanadium. ($\times 600$)

- (1) Specimen No. 1
- (2) Specimen No. 5
- (3) Specimen No. 7
- (4) Specimen No. 10
- (5) Specimen No. 11