電子顕微鏡による熔着金属中の非金属介在物の研究 (第5報)*

— ヴァナヂウム脱酸の場合 —

榊 鳳 千 代**

Studies of Non-Metallic Inclusions in Basic Weld Metal (Report 5)*

—Vanadium Deoxidized—

By H. Sakaki**

Abstract

Vanadium is a very weak deoxidizer being intermediate between chromium and silicon. In this report vanadium was used as a single deoxidizer in the straight lime electrodes. As a core rod extra low carbon steel was used. The weld metals have been attained by usual hand welding.

Inclusions located on the weld metals was extracted with carbon evaporated film, and investigated by means of the electron microscope. The deoxidation products were proved to be vanadium oxide (V_2O_5). The form of oxide inclusions are usually angular shaped particles, but vanadium carbides take the form of circular shaped film.

I 緒 言

ヴァナヂウムの脱酸平衡については Chipman¹⁾ が研究しているが、クロムより脱酸能力は強いが珪素に比して遙かに弱い。本報においてはヴァナヂウムを単独脱酸剤として使用し、電子顕微鏡によってその熔着金属中の介在物の研究を行った。手熔接によって熔着金属を作ったが心線は4mm径の低炭素リムド鋼、被覆剤は石灰螢石系の低水素型である。熔着金属中の介在物は Carbon 蒸着膜で抽出し形態を直接観察すると共に電子線回折によりその組成の決定を行った。同時にヨードアルコール法で介在物残渣の分析を行いヴァナヂウム、鉄、マンガン、珪素等の量を決定した。

II 試料作成法

心線の化学組成は第1表に示す。この心線に単独脱酸剤のフェロヴァナヂウムを含む石灰・螢石型の被覆剤を塗装

Table 1 Chemical Composition of the Core Wire

	%C	Mn %	Si %	P %	S %	O %
The core wire	0.022	0.01	tr	0.003	0.028	0.110

* 原稿受付 昭和33年7月18日 (昭和33年度熔接学会秋季学術講演会において発表)

** 正員, 神戸製鋼所 Member, Kobe Steel Works Co., Ltd.

した。フェロヴァナヂウムの分析値を第2表に示すがヴァナヂウムを46.83%含んでいる。脱酸剤の量を4段階に変え19mm厚のJIS規格の引張試験片に熔接して熔着金属を得た。使用電流は160Aで電弧電圧23Vである。熔着

Table 2 Chemical Composition of Ferro-Vanadium

	C %	Mn %	Si %	P %	S %	V %
Ferro-vanadium	0.25	0.34	0.61	tr	0.034	46.83

金属より15mm径の高さ20mmの円筒を削りとり3%グロムの醋酸メチル溶液で腐蝕し、ブランクレプリカ (Blank Replica) の後、Carbon を硝子鐘中で蒸着して、これと同じくブロムではがしとったが、試料表面の介在物も同時に Carbon 膜上にうつしとられる。このうつしとられる介在物を電子顕微鏡で研究した。

III 熔着金属の化学組成

第3表に熔着金属の化学組成を示す。この表でヴァナヂウムが0.34%から0.92%まで増加しているのに拘らず酸素の値は大差はない。Chipman¹⁾ はヴァナヂウムの増加と共に酸素の活量係数が急激に減少することを示しているがヴァナヂウム1%で活量係数は0.56となる。今脱酸平衡を次式で表すと

平衡恒数は濃度を活量で表した場合

Table 3 Chemical Composition of Weld Metal

Sample's name	%C	%Mn	%Si	%P	%S	%N	%O	%V
IV-0	0.06	0.04	0.02	0.001	0.021	0.012	0.126	0.34
IV-1	0.05	0.09	0.01	0.003	0.024	0.013	0.119	0.53
IV-2	0.07	0.06	0.02	0.003	0.023	0.005	0.112	0.72
IV-3	0.07	0.15	0.02	0.003	0.021	0.005	0.128	0.92

Table 4 The Value of K

Sample's name	%V	[%V] ²	%O	f ₀	a ₀	a ₀ ³	[%V] ² a ₀ ³
IV-0	0.34	0.116	0.126	0.82	0.1035	1.110×10 ⁻³	0.129×10 ⁻³
IV-1	0.53	0.281	0.119	0.75	0.0894	0.713	0.200
IV-2	0.72	0.518	0.112	0.65	0.0728	0.386	0.200
IV-3	0.92	0.846	0.128	0.57	0.0730	0.389	0.329

から求めKの値を計算すると第4表の如くなる。計算の結果 IV-1 と IV-2 は等しくなるが IV-3 になると著しく高くなる。また IV-0 は IV-1 より著しく低い。

IV ヴァナヂウム脱酸した時の介在物

第1図はヴァナヂウム脱酸した時の熔着金属の研磨面に表われる介在物の光学顕微鏡写真である。左面に大形の丸い介在物があるが中に同心円状に黒い膜が見える。これは介在物の厚みがうすいためと思われる。

Table 5 Chemical Composition of Inclusions

Sample's name	T.Fe %	MnO %	SiO ₂ %	T.V %	Vacuum fusion method %O
IV-1	0.015	0.026	0.005	0.366	0.119
IV-2	0.015	0.025	0.004	0.383	0.112
IV-3	0.009	0.015	0.004	0.422	0.128

右図も同様に丸い介在物が多いが中には四角なものも存在する。丸い介在物は 1μ またはそれ以上の大きさのものが多い。

第2図はヨードアルコール法で抽出した残渣であるが中に凹みのある丸い介在物が多く中に大形の角ばった介在物も出ている。

第5表はヨードアルコール法による非金属介在物の分析値であるが、一般に SiO₂ は殆んどなく、鉄とマンガンが極少量ある。大部分はヴァナヂウムで酸化物と炭化物の総量で出ている。この表から酸化物中の鉄の含有量が少いと考えられる。

V 介在物の電子顕微鏡による観察

ヴァナヂウム脱酸した時の介在物の Extraction micrograph を第3図に示す。これは低倍率の2000倍で撮った写真であるが、円形の介在物と四角な介在物が共存してい

る。後の制限視野回折で組成を決定したが四角なものは V₂O₃ の酸化物で円形のものには VC の炭化物である。V₂O₃ 酸化物はブロンにより若干侵されて居り中にはとけてしまったのものもある。結晶粒の大きさは大きく肉眼で見える。

第4図は高倍率で撮った写真で炭化物は透き通って見える。IV-1 の下図で結晶の劈開面が cascade 式にきれいに並んだのが見える。IV-2 で滴状

Fig. 1 Light micrograph of weld metal

Fig. 2 Separated inclusion residue by the alcoholic iodine method

$$K=[a_v]^2[a_o]^3$$

となる。a_v は [%V] の値より低くなるがこの場合等しいと考え、酸素の活量は chipman よりとった活量係数

Fig. 3 Extraction micrograph of weld metal

IV-1 ×10000 IV-2 ×10000 IV-3 ×10000

Fig. 4 Extraction micrograph of weld metal

IV-2 h ×10000

IV-3 D×10000

Fig. 5 Extraction micrograph of V_2O_3

IV-1 ×1000 IV-2 ×10000 IV-3 ×10000

Fig. 6 Extraction micrograph of vanadium carbide

をなした介在物のとけているのがあり、IV-3 の下図では棒状の介在物で shadow されているのがある。色のついた薄い炭化物は形が大きく 1μ を超えるものも多い。

VI 介在物の制限視野回折

第5図に四角な介在物の回折像を示す。IV-2 は V_2O_3 の (000, 006, 113, 119) の4つの面が平行四辺形を形造っており、IV-3 は (000, 113, 107, 104) の4面が平行四辺形を形造っている。 V_2O_3 は Hexagonal で $a=4.933$ $c=13.940$ の格子常数を持っている。

第6図は炭化物の回折で何れも VC ($a=4.16\sim 4.31$) を示している。ヴァナヂウムの炭化物は何れも透明で回折像

の斑点は比較的に明瞭にてくるのが特徴である。

VII 結 語

ヴァナヂウム脱酸したばあい熔着金属の Porosity はなくならないがクロムのばあいより遙かに少い。

脱酸生成物として酸化ヴァナヂウム (V_2O_3) が生ずる。ヴァエヂウムの増加により熔着金属中の酸素は 0.1% より下らない。また炭化物は円板状で他の脱酸には見られない形状をしている。

文 献

- 1) Chipman : Basic Open Hearth Steelmaking (1951) A.I.M.M.E. p. 666.