

一方 Jander の式 の 速度 恒数 は 次 の よう に 表 わ さ れ る .

$$k_2 = k_0(ax/1+ax)^m \dots\dots\dots (5)$$

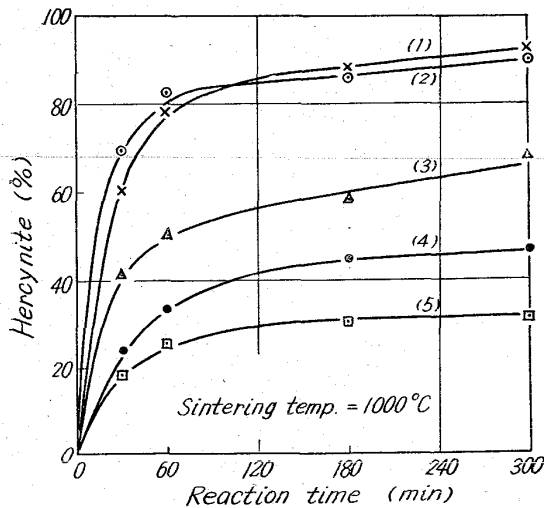
m: 理想集合系と現実集合系の差を示すパラメーター  
いま FeO を A 粒子, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を B 粒子と見なして反応 [I] および [II] における速度恒数をそれぞれ k<sub>I</sub>, k<sub>II</sub> と置いて (5) 式にそれぞれの粉体の数値を代入して半定量的に計算してみると,

$$k_I/k_{II} = 6 \dots\dots\dots (6)$$

という値が得られる. ただし反応 [I] では Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉と Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉末のみを考慮した.

(6) 式の値は反応 [I] が反応 [II] に比べ拡散成分の粒径が小さいために反応速度が大きいことを示している. そしてまた, 反応初期においては反応 [I] の場合も Jander の式は適用され得るのであるが, 反応速度が非常に大なるために本実験では見かけ上 Jander の式に適合しないということを仮定すれば, 反応 [I] は反応 [II] に比して数倍の大ききで反応が進行すると考えられる. 事実 Fig. 2 において反応初期の速度をその勾配から求めてみると k<sub>I</sub>/k<sub>II</sub> = 2.6 ~ 3.4 となり, 一応この推論が裏付けられている.

次に供試材料の種類および処理条件を変化させたときの FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 生成量の変化について調べてみた. その結果を Fig. 5 に示す. この結果からわかることは FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の生成量は使用する粉末によつて非常な差異が生ずることである. なお鉄酸化物の高温における解離, 酸化速度などにも当然検討を加えるべきであるが, 本実験からは明確な判断は下せなかつた.



- (1) Fe+Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>→FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>  
(Fe, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> No. heating)
- (2) Fe+Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>→FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>  
(Fe, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> No. heating)
- (3) FeO+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>→FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>  
(Fe+Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>→FeO 800°C, 1hr heating atmosphere Ar)
- (4) FeO+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>→FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>  
(Fe+Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>→FeO 1200°C, 1hr heating atmosphere Ar)
- (5) Fe+Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>→FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>  
(F<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1100°C, 2.5hr heating atmosphere air)

Fig. 5. The change of amount of hercynite with the used various sample.

### IV. 結 言

Fe 粉, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粉および FeO 粉を使用し て, [I] Fe+Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>→FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, [II] FeO+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>→FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> の二つの 固相 反応 について その 生成 条件 を 調べ た. その 結果 反応 [I] の 方が 反応 [II] より も FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> を 生成 し や す く, 1200°C 300min で 反応 [I] の 場合 ほ と ん ど 100% の FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> が 得 ら れ た.

ごく定性的な計算を行なつた結果反応 [I] と [II] の速度恒数の比は k<sub>I</sub>/k<sub>II</sub> = 6 となつた.

放物線法則および Jander の式は反応 [II] の場合にほぼ満足され, 反応の活性化エネルギーは約 62kcal/mol となつた.

### 文 献

- 1) 前川静弥, 中川義隆, 古川実: 学振 19 委 (昭和 39 年 4 月)
- 2) 養輪晋, 林宏, 加藤誠: 名工試報告 8 (昭和 34 年) No. 5 p. 344
- 3) B. G. BALDWIN: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 179 (1955) p. 142
- 4) 渡辺勝也: 日本金属学会誌 27 (1963) No. 1 p. 9
- 5) 小松和蔵: 窯業協会誌 65 (1957) No. 734 p. C 41
- 6) R. LINDNER & Å. ÅKERSTROM: Z. Phy. Chem. [N. F.] 6 (1956) p. 162
- 7) R. JAGITSCH & Bo. BENGSTON: Arkiv. Kem. Mineral Geol. 24A (1947) p. 18
- 8) 飯田義男, 島田健三: 名工試報告 8 (昭和 34 年) No. 11, p. 775
- 9) 長浦茂男, 加藤栄三, 三星邦夫: 日化誌 77 (昭和 31 年) p. 1492

469.046.558.5:669.77:620.19245  
546.623-3/

### (125) Al 脱酸により鋼中に形成されたアルミナの多形に関して

(脱酸生成物の研究-I)

大阪大学工学部 No. 64287  
工博 足立 彰・○岩本 信也  
八幡製鉄 上田 全紀

About the Polymorphism of Alumina Formed in Steels by Aluminium Deoxidation. PP/864~1867

(Studies of deoxidation products-I)

Dr. Akira ADACHI, Nobuya IWAMOTO and Noriyoshi UEDA.

### I. 緒 言

Al を脱酸剤として用いた場合に生成される介在物は, α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と考えられてきた. しかしながら, すでに SLOMAN<sup>1)</sup>らは, 脱酸生成物の研究で, Al 投入後, 急激に凝固させたとき, 少量の不明のものが生成されたとのべている.

さらに, 生成介在物の形態について, BOGDANDY<sup>2)</sup>その他<sup>3)</sup>が核生成ならびに成長機構を述べ, また本年春季大会でも活発なる論議がなされてきた.

しかしながら, Al 酸化物の生成機構を, 確認されて

いない形態のものから仮定するのは、今後の学説の進展にたいして、少しく気がかりとなるものである。

しかも、旧くから ceramics の分野において、アルミナの多形について詳細に研究されてきた。その変態機構<sup>2)</sup>の興味ぶかいが、たいへん複雑である。

鋼中における Al の挙動は、もちろん上の機構とは異なるものになろうと考えられるが、平衡前の状態から追求しようとするのが、本研究の主題であり、併せて生成介在物の形状を調査したのでここに報告する。

### II. 実験方法

高周波炉で、市販のアルミナあるいはマグネシアルツボをもちいて、電解鉄約 650 g を溶解してから、アルミ片を溶鉄中にある酸素量との比、すなわち Al/O 比をかえるように添加せるもの、また種々の凝固速度にて処理した。

また比較のために、アルミ塊を挿入したもの、窒素雰囲気にて溶製せしめたものもある。

鋼塊は切断し、金属顕微鏡による研究試片、抽出用試片におのおのあてた。また、変態状況を知るため簡単な熱処理用にあてた。

電解抽出は、Koch-Sundermann 型電解槽でクエン酸 type で実施するものと、沃素メタノールを用いて実施した。

抽出残渣は、光学顕微鏡による試験ならびに、X線・電子線回折に供した。

凝固ならびに冷却速度は X-Y 自動記録計でとつた。試料番号 1 は、もつとも凝固を早くしたものであり (投入後 4 秒で電源切断)、No. 4 は 5 分後電源切断後水冷金型に鑄入した。No. 5 は、比較のため Al の大塊を投入急速に凝固せしめたものである。

### III. 実験結果

#### (a) X線回折結果

比較のため、No. 1 と No. 4 と No. 5 の X 線回折値を Photo. 1, Table 1 に示す。これから、急速

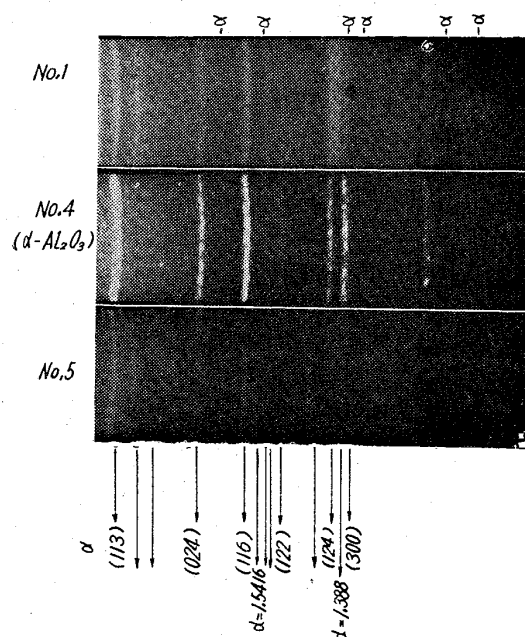


Photo. 1. Composition of the diffraction patterns.

Table 1. X-ray diffraction results (by CuK $\alpha$ ).

Specimen	No. 1				No. 4	
	$\alpha$	$\theta$	$\kappa$	$\gamma$	$d(\text{\AA})$	$\alpha$
10	3.079					
10	2.899	○		○		
10	2.807			○		
10	2.726			○		
80	2.555		○		70	2.555 (104)
10	2.455	○		○		
60	2.388		○		40	2.388 (110)
50	2.322			○		
10	2.272			○		
10	2.253					
10	2.222					
10	2.163					
90	2.096		○		100	2.096 (113)
50	2.033	○		○		
40	1.992					
20	1.968					
10	1.915			○		
10	1.833			○		
10	1.799					
70	1.745		○		50	1.745 (024)
10	1.651	○		○		
100	1.602		○		80	1.602 (116)
20	1.572	○				
20	1.547			○		
20*	1.514		○		10	1.514 (122)
10	1.460			○		
20	1.443	○		○		
70	1.405		○	○	30	1.405 (124)
70	1.388					

に凝固せしめた場合、 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  以外に  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  のごとき低温安定型が, Hercynite ( $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ) とともなつて生成せられていることがわかる。なお, ceramics の分野において系統づけられたアルミナ多形の X 線回折値を Table 2 に示す。

X 線回折は,  $\text{CuK}\alpha$  ならびに  $\text{CrK}\alpha$  により実施した。

塊状 Al を投入した場合、特に  $d=1.9790\text{\AA}$  などの数本の line が No. 1 の回折線以外に出現し、 $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  以外のさらに低温のアルミナの特徴線で、溶解の不均一さから、生ずるものであることがわかつた。

#### (b) 顕微鏡観察結果

電解抽出残渣の形態・色調からみると、数種類のものが同時に生成せられていることがわかる。

すなわち、等方晶 dendritic なもの、薄片状の等方晶のもの、異方性のも、異方性のもでも、強烈に偏光下で黄色を示すもの、また雲状のもやもやした内部反射を示すもの、赤 (紅) 橙色を示すもの、小さな結晶質のもの、また完全に Wüstite とみなされるものと種々みとめられた。

同一体の中で順次低温型から高温型に変態しつつある状況もみられた。Photo. 1 は、低温形の様相を示している。

浸液法による屈折率測定からも、低温型が生成されていることがみとめられた。

Table 2. X-ray diffraction results of polymorphic alumina<sup>8)9)</sup>

corundum $\alpha$			$\gamma$			$\delta$		$\eta$			$\theta$		$\kappa$		$\lambda$	
2.553	(104)	82	2.80	(220)	20	3.05	?	2.8	(220)	5	2.87	80	3.06	40	4.8	100
2.380	(110)	41	2.39	(311)	80	2.89	40	2.4	(311)	60	2.74	80	2.81	60	2.4	50
2.317	(006)	3	2.28	(222)	50	2.75	80	2.3	(222)	10	2.58	20	2.72	10	2.29	10
2.090	(113)	100	1.97	(400)	100	2.60	20	2.0	(400)	80	2.45	80	2.59	80	2.13	200
1.964	(202)	1	1.52	(511)	30	2.45	60	1.5	(440)	5	2.33	60	2.43	20	2.00	100
1.742	(024)	48	1.39	(440)	100	2.30	40	1.4	(440)	100	2.26	60	2.34	40	1.54	5
1.602	(116)	80				2.18	?				2.17	?	2.28	5	1.40	100
1.548	(211)	3				2.01	80				2.13	5	2.18	5		
1.514	(122)	9				1.96	20				2.03	80	2.13	80		
1.405	(124)	37				1.92	10				1.92	40	2.07	20		
						1.86	?				1.81	20	2.00	40		
						1.81	10				1.75	5	1.96	10		
						1.63	?				1.63	10	1.88	60		
						1.55	40				1.55	60	1.84	20		
						1.52	20				1.50	40	1.76	10		
						1.50	10				1.46	40	1.65	60		
						1.46	20				1.44	5	1.55	5		
						1.41	60				1.41	60	1.50	20		
						1.40	100				1.40	100	1.46	20		
													1.44	30		
													1.40	100		
d(Å)	(Hkl)	I	d(Å)	(hkl)	I	d(Å)	I	d(Å)	(hkl)	I	d(Å)	I	d(Å)	I	d(Å)	I

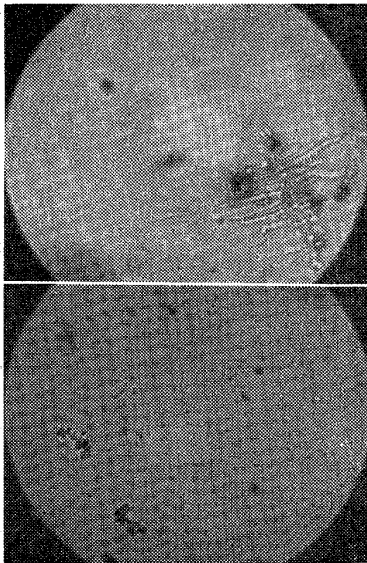


Photo. 2. Insolated residues.  $\times 800(1/2)$

IV. 考 察

Al が溶鉄中に投入せられた場合、瞬間的に  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  が ある過程を経て、形成されるとの学説が一般に承認されているが、その途中の経過に関しては、suboxide 的なものを考えることしかおこなわれてこなかった。

著者らが実施した平衡前の状態を求めようとしたところみは非常に興味深い結果を示した。すなわち、以前から多年にわたつて ceramics の分野において追求せられてきた各種のアルミナ型の変態は、いまだ不明の点も多いが、

J. F. BROWN その他の<sup>1)</sup>によつて提出されたプロセス、また X線反射値は R. TERTIAN & D. PAPEE<sup>2)</sup>により一応確立せられたが、この中にえられた低温型の  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$  が  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , Hercynite と同様に明確につかまえられ、不明確であるが  $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\lambda\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  も存在しているものと考えられる。

このことから推定すると、Al を投入すると溶鉄中にある酸素・水素がやつてきて Gibbsite ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) が瞬間的に形成され、次いで投入物の温度が上昇するにつれて、大部分は Boehmite ( $\text{AlO}(\text{OH})$ ) に転移する。残留せる Gibbsite は  $\lambda \rightarrow \kappa \rightarrow \alpha$  なる高温型に変態を開始

する。Boehmite は  $\gamma(\eta) \rightarrow \delta \rightarrow \theta \rightarrow \alpha$  へと高温型に変態をおこす。

この中間低温型をえたという事実は、鋼中にある水素が重大なる働きを演じているということである。

温度の回復は、すこぶる迅速であり、そのため低温型中間体が高温にもちきたされるのだが、この機構は ERVIN<sup>3)</sup>にしたがえば、結晶学的に  $\text{Al}_2\text{O}_3$  格子の酸素原子が低温型から高温型配置に変移するのに、酸素原子の構造に注目しまず最初に Boehmite から  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  に脱水する場合、cubic close packing へと hydroxyl bonds が切れ  $\text{H}_2\text{O}$  が除かれるや、layer が condense するとした。さらに  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の metastable な形は Al 原子の ordering への段階であるとし、それは  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  でもつて完全化され、次の  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  の hexagonal packing へスイッチされると考えた。なお、それら低温型の生成機構には確立されたものはないが、酸素原子の配置でもつて説明するのがよいと思う。

V. 結 言

Al を脱酸剤として溶鉄中に投入した場合、従来からの脱酸生成物の生成機構と異なり。

(1) 溶鉄中の水素・酸素と反応して Gibbsite を形成し、生成物の温度回復にしたがつて、順次低温型から高温型へ変態すると考えられる。

(2) 抽出残渣の形状・色彩からも、屈折率測定からも、多種のものが生成されることもわかつた。

(3) 投入 Al の形状によつて、中間生成物の形態がことなることもわかつた。すなわち急速凝固させた場合、大塊を投入せるものでは、 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$  以前の低温型  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  がはつきりと生成されていることがわかつた。

文 献

- 1) H. A. SLOMAN & E. L. EVANS: J. Iron & Steel Inst. (U.K.), 165 (1950), No. 5, p. 81~9
- 2) L. BOGDANDY, W. MEYER u I. STRANSKI:

- Arch. Eisenhüttenw., 34 (1963), 4, p. 235~241
- 3) F. C. FRARY: Ind. Eng. Chem., 38 (1946) p. 129~131
  - 4) G. ERVIN: Acta Cryst., 5 (1952) p. 103~8
  - 5) M. H. JELLINEK and I. FANKUCHEN: Ind. Eng. Chem., 37 (1945) p. 158~63, 41 (1949) p. 2259~2265
  - 6) J. F. BROWN, J. F. CLARK & W. W. J. ELLIOTT: Jour. Chem Soc., (1953) p. 84~88
  - 7) R. TERTIAN, D. PAPEE & J. C. R. CHARRIER: Acad. Sci. Paris, 238 (1954) p. 98
  - 8) H. F. ROOKSBY: The X-ray Identification & Crystal Structures of Clay Minerals, (1961) min. Soc., (London), p. 384
  - 9) H. C. STUMPF, A. S. RUSSELL & J. W. NEWSOME & C. M. TUCKER: Ind. Eng. Chem., 42 (1950), No. p. 1398~1403

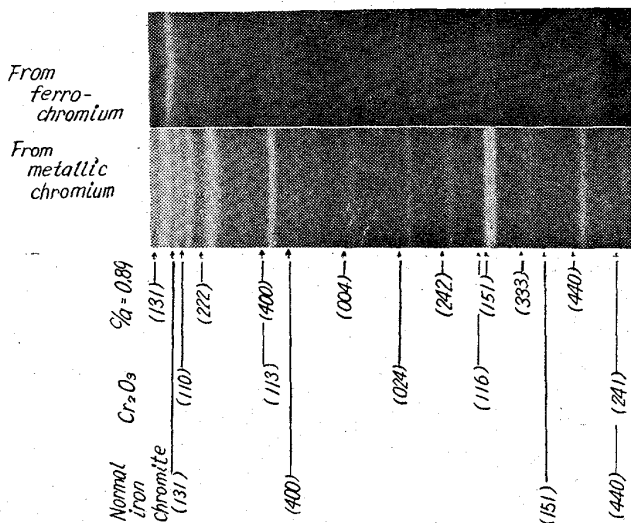


Photo. 1. X-ray diffraction patterns.

669,1826-194,620,192,45,669,046,558,5  
669,26,620,187,2  
(126) 介在物におよぼす使用添加材 (金属クロムまたフェロ・クロム) の影響

(Fe-Cr-O 系鋼での非金属介在物に関する基礎研究—Ⅲ)

大阪大学工学部

工博 足立 彰・O岩本信也・上田 満

The Effect of Used Addition (metallic chromium or ferro-chromium) on the Inclusions.

(Fundamental studies on the nonmetallic inclusions in steels of the Fe-Cr-O system—Ⅲ)

Dr. Akira ADACHI, Nobuya IWAMOTO and Mitsuru UEDA.

I. 緒 言

すでに先の二報<sup>1)2)</sup>にて報告したごとく, Fe-Cr-O 系鋼に生成される酸化物型介在物についての従来の研究との不一致は, さらに次の事項から考察を下す要があるう。

使用添加剤の不純さから生ずる, 介在物確認への妨害はあわせて外的生因 (すなわちルツボの使用から生ずるものと, 溶製雰囲気からのもの) からの妨害とともに考察されねばならない。

すでに, D. C. HILTY その他は<sup>3)</sup>生成介在物の X線回折線が, クロム量 8%近傍にて, 非常にぼやけて確認が困難であったと報じ, その原因として結晶態の変化から説明しているが十分でないと考える。

また, W. KOCK その他は<sup>4)</sup>クロムの炭化物が抽出せられてきたとしている。

本報告は, 溶鉄への添加剤に, 電解クロムとフェロクロムを用いた場合の差異について調査したものである。

さらに, われわれの結果では, 添加材にフェロクロムを用いた場合, X線回折線がクロム含有量にかかわらず, 多かれ少なかれ diffuseness が認められたので, この原因の追求もあわせて調査した。

II. 実験方法

試料は, 高周波炉にて, 真空下で純鉄に添加剤として, 電解クロムまたフェロクロムを用いて作製したものである。電解抽出は, 低クロム含有鋼の場合, Koch-Sundermaun 型電解槽で, 5% クエン酸ソーダ 1.2% 臭化カリウム水溶液で実施した。高クロム含有鋼の場合, 別製の槽で, 10% HCl-アルコール溶液をもちいておこなった。

抽出物は, 顕鏡観察・X線・電子線回折に供した。

III. 実験結果

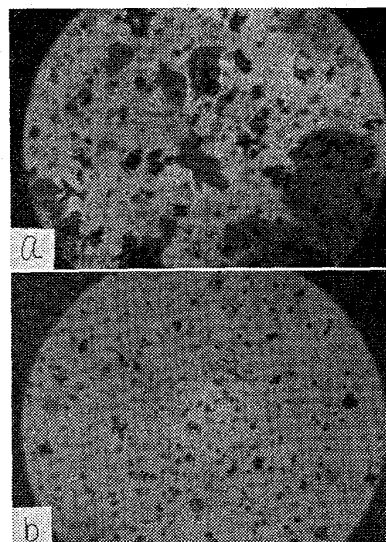
X線回折結果

添加材に金属クロムをもちいた場合, フェロクロムを添加材としてのものと比較して, クロム添加量にかかわらず, chromic oxide(Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ならびに normal iron chromite(FeO·Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) にほぼ一致するものが生成されている。

また, 添加材に金属クロムをもちいたものは抽出物の X線回折線が sharp であり, フェロクロムの場合のそれが diffuseness を示すのと対照的である。Photo. 1 はその有様を示している。

顕鏡観察結果

添加材に金属クロムをもちいた場合, 介在物はフェロクロムを使用したものと比較して顕著に棒状ならびに三角形・四角形・六角形なる角型介在物を形成していることをしめしたのが Photo. 2 で



(a) From fesso-chromium.  
(b) From metallic chromium.

Photo. 2. Micrographs of the isolated residues.

×800(1/2)