

669.046, 552; 669.046: 558.5: 669.71

- Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng. 154 (1943), p. 228
- 9) Metals Handbook, AIME, (1948), p. 1182
- 10) 前川, 中川: 鉄と鋼, 44 (1958), p. 467
- 11) 前川, 中川: 鉄と鋼, 44 (1958), p. 650
- 12) 中川, 古沢: 鋳物, 36 (1964), p. 989
- 13) C. R. TAYLER and J. CHIPMAN: Trans. Met. Soc., Amer. Inst. Min., Met. & Pet. Eng., 154 (1943), p. 228
- 14) C. E. SIMS and C. A. ZAPFF: Trans. AFA, 49 (1941), p. 255

金属アルミニウムによる鋼の脱酸機構に関する考察*

足立 彰**・岩本信也***・上田全紀****

Consideration on the Deoxidation Mechanism of Steel by Metallic Aluminium.

Akira ADACHI, Nobuya IWAMOTO and Yoshinori UEDA

Synopsis:

Although it is important to know the deoxidation process of aluminium as strong deoxidizer and studies about deoxidation products have been done by many people, we could not clarify the process. L. S. SLOMAN and E. L. EVANS found some unknown substances formed beside aluminium deoxidation. They identified them as silica from the chemical analysis result of total isolated residues. C. E. SIMS, H. A. SALLER and F. W. BOULGER reported about the deoxidation products with aluminium via the substance like AlO, but the process has remained unknown.

In ceramic division, the dehydration mechanism of aluminium hydrates has been established. But, there are many questions about their crystal structures and about the existence of many modifiers of aluminium oxide.

It is very important to know the formation mechanism of aluminium oxide in the molten iron from the viewpoint of metallurgical research and practical basis.

In this paper, the authors discussed how the variation of solidifying and cooling velocities influences the structures of deoxidation products.

The results obtained are summarized as follows:

- 1) Under rapid solidification, we could determine the formation of various low temperature stable modifiers besides corundum. They are chiefly θ type alumina, and supposed to be δ and κ types.
- 2) From their formation, we could suppose the formation of aluminium hydroxide in a moment after addition of deoxidizing agent. We must appreciate the role of hydrogen in molten steel.
- 3) For comparison, we used a platelet and a small lump of metallic aluminium. There was difference between their alumina modifications. Especially, in the case of small lump, they exhibited an appearance of γ type.
- 4) Although there are two dehydration paths in alumina modification, we could estimate from this experiment that alumina formed in steels takes both processes.

1. 緒 言

Al は強力な脱酸元素として、ひろく鋼の清浄にもちいられている。投入した場合の脱酸生成物に関する研究は、平衡研究の立場からも数多く実施せられてきた。そ

* 昭和39年10月本会講演大会にて発表

昭和39年11月13日受付

** 大阪大学工学部 工博

*** 大阪大学工学部

**** 八幡製鉄株式会社技術研究所

して熱力学的にも最も安定な α -アルミナ (コランダム) が生成されるのは当然であるとみなされ、単に Al/O 比のいかんにより Hercynite ($\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) が同時に形成されるかを論じてきたものもある。

脱酸生成物の生成機構について論じたものは少ないが H. A. SLOMAN and E. L. EVANS により実施せられた興味深い研究で¹⁾, Al 投入直後に電源を断つと、解析不能の介在物が認められた。彼らは、抽出介在物の化学分析から、それらを SiO_2 であろうと論じた。X線の証拠は提出されていないので、その考察を云々できないが、化学分析値からも、その論説に疑問をおかざるを得ない。

C. E. SIMS, H. A. SALLER and F. W. BOULGER は²⁾ AlO なる suboxide をあたえているが、余り信頼されていないものと思われる。

V. L. BOGDANDY, W. MEYER and I. N. STRANSKI は³⁾, Al 脱酸の kinetics について、核生成ならびに生長の立場から考察し、興味ある現象をとらえてきた。

しかしながら、Al 脱酸の機構に関しては推定の域にとどまっている。

すでに窯業の分野においては、Al の水和物から酸化アルミニウムの各種の変態型が生成されることが、なおそれらの結晶構造などの不明の点が多く存在するけれども明らかになっている。この経過が鋼中においても生じていないかどうかを知ることは重要であろう。

H. A. SLOMAN らの瞬間的に形成された解析不明のもの、また C. E. SIMS らのいう AlO なるごときものが、はたして生成されるかどうかは、大いに興味ある事

柄であり、脱酸機構を解明する手がかりを与えるものと考えられる。本研究においては、Al 脱酸せる鋼塊の凝固ならびに冷却速度をかえた場合の生成介在物の挙動を調査した。

2. 実験方法

15kVA の高周波炉で、特製アルミナルツボおよびマグネシアルツボをもちいて約 650 g の純鉄を溶解後 Al/O 比が 25 の割合を主体として (種々の Al/O 比の場合も含めて) 市販金属 Al 片、また 99.995% の高純 Al 塊を石英管または鉄棒の先端に装着し、溶鉄の底部に挿入溶解せしめた。

挿入後 4~5sec して電源を切断したもの、9~10sec 後切断したもの、7~8min 後切断のもの、長時間放置したものなど一連の実験試料を、ルツボ内で凝固せしめたものと、水冷銅製金型に鑄込んだものとに分類した。

主要なものについては X-Y 記録計で冷却曲線をとつた。

各鋼塊試片から、電解抽出法ならびに溶媒抽出法で生成介在物を抽出し、鉍物顕微鏡による判定、屈折率の測定、X線・電子線回折に供した。X線回折は粉末写真法で実施した。この場合 $\text{CrK}\alpha$ ならびに $\text{CuK}\alpha$ をもちいた。

3. 実験結果

Fig. 1 は、Al 片投入 4~5sec 後通電を中止した No. 1 から、順次時間を長くして通電をやめた No. 4 までの

試料の X-Y 自記録計での凝固・冷却速度曲線をあたえている。これから判るごとく、通電中止後でも、低温度になるのにかなり長時間を要することがわかる。

3.1 X線回折結果

Photo. 1 は上述の代表例からの抽出残渣の $\text{CuK}\alpha$ による X線回折結果をしめしている。これからわかるように、No. 5 の窒素雰囲気中で溶製したものに、普通安定化合物と考えられている AlN はとくに顕著でない。写真から明らかでないが No. 2 の試料は、No. 1 の回折結果と類似しており、単に $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 以外のものの反射線が弱いにすぎず、電源切断の時間の影響は考えられない。

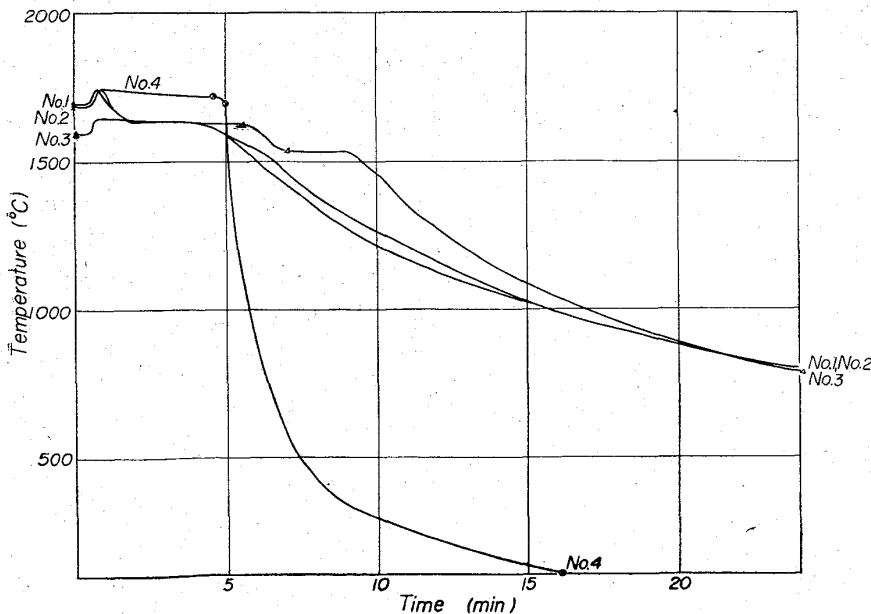


Fig. 1. Solidifying and cooling curves of various specimens.

Table 1 に、測定した格子面間隔値と相対強度があたえられ、Table 2 の各種アルミナ多形の格子面間隔値と相対強度ならびに面指数と対比させている。これから $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 以外の反射線は低温型アルミナに帰することができる。そして電源切断の急激な場合に生成される可能性を示している。Al 片ならびに Al 塊による No. 6 影響は余りないものとみられる。

なお、これらの写真では Hercynite ($\text{FeO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$) は顕著でないが $\text{CrK}\alpha$ による結果では、明白に認められる。

3.2 電子線回折結果

V. L. BOGDANDY らは dendritic の介在物が形成されることを報じているが、これと併せて生成せられている種々の形状の介在物を同定することは重要な意義を有している。

本研究でも、200~250kV の加速電圧でもって、抽出介在物の電子回折を実施した。球状介在物も認められたが、厚くて電子回折は困難であり、Wüstite (FeO) かどうか認められなかった。

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ と思われるものも概して回折は可能でなかった。

Photo. 2 は、dendrite 様介在物とその電子回折像である。低温型アルミナの pattern を示すが、Photo. 3 の $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ と較べて、確實でない。dendrite 様介在物が低温型アルミナから $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ に変移するものと考えてよい。

3.3 鉱物顕微鏡観察結果ならびに

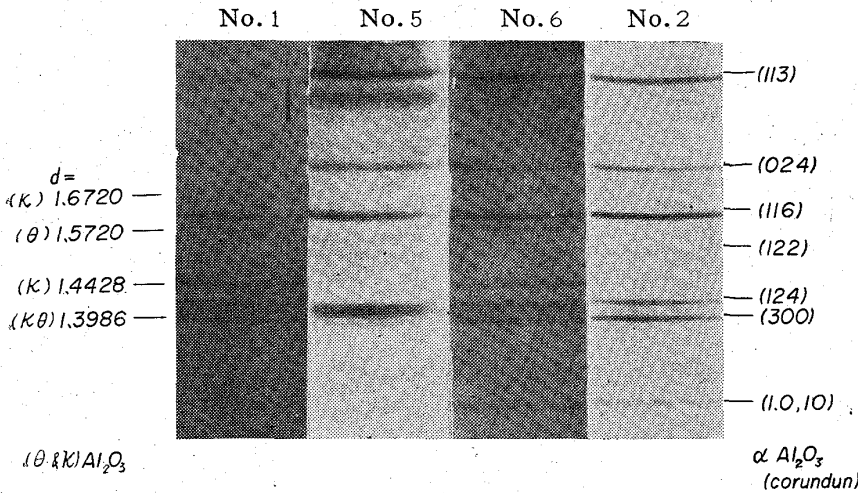


Photo. 1. Comparison of the X-ray diffraction patterns from the isolated residues induced by difference of the solidifying and cooling velocities. (Cu $K\alpha$ back reflection)

Table 1. Identification of the X-ray diffraction values from the isolated aluminous inclusions.

Specimen	No. 1					No. 2					
	I/I_0	d (Å)	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\text{FeO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$	I/I_0	d (Å)	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$
20		1.3735	(030)				80	1.3735	(030)		
		1.3986		1.40	1.40		5	1.3883			
		1.4049	(124)				70	1.4049	(124)	1.40	1.40
50		1.4428		1.44		1.43	5	1.4603			
		1.5139	(122)				20	1.5139	(122)		
5		1.5416	(211)	1.55	1.55		5	1.5472	(211)	1.55	1.55
		1.5472					5	1.6046	(116)		
30		1.5720				1.56	100	1.6046	(116)		
		1.6046	(116)				5	1.6506		1.65	
5		1.6720		1.65			70	1.7453	(024)		
		1.7453	(024)				5	1.7997			
5		1.8331		1.84			5	1.9154			
		1.9683	(202)				5	1.9683	(202)		
20		1.9924		2.00			10	2.0333			2.03
		2.0480			2.03	2.02	90	2.0962	(113)		
5		2.0962	(113)				5	2.1633			
		2.1502		2.13			5	2.2219			2.26
30		2.2531			2.26		5	2.2717			
		2.3224	(006)				10	2.3224	(006)		
70		2.3877	(110)				60	2.3877	(110)		
		2.4660			2.45		10	2.4555			2.45
70		2.5548	(104)				80	2.5548	(104)		
		2.7258			2.74						
20		2.8075		2.81							
		2.8989			2.87	2.87					
20		3.0795		3.06							

屈折率測定

Photo. 4 に, No. 1, No. 3, No. 5, No. 6 の抽出残査を示している. どの場合にも dendrite 様介在物の存在が認められる.

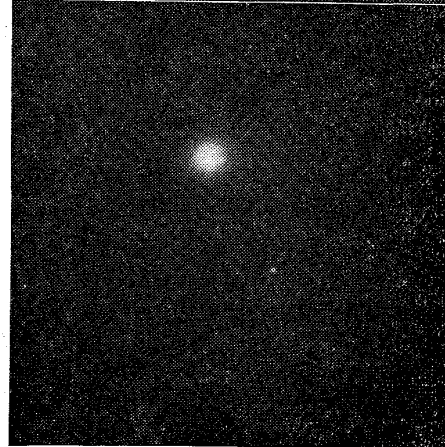
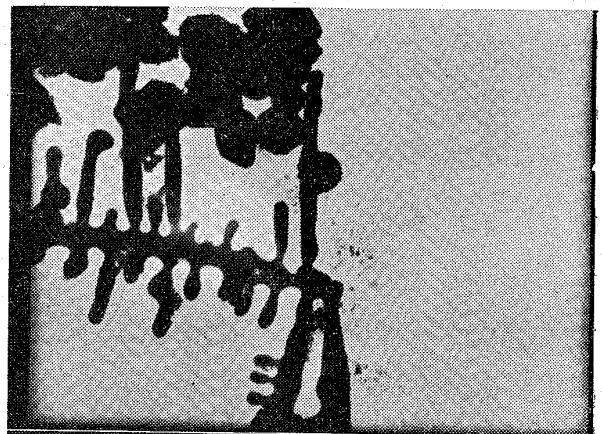
Table 3 に各種のアルミナの多形に関する特性に示している. 浸液による屈折率測定では, α - Al_2O_3 以外の値を示すものが存在することが明らかである. ただし非常に細かい粒状の α - Al_2O_3 とみなされるものの測定は輝

Table 2. X-ray diffraction data for oxides of aluminium⁵⁾⁶⁾⁷⁾

α Alumina			γ Alumina		
(hkl)	d (Å)	I/I_0	(hkl)	d (Å)	I/I_0
012	3.493	77	111	4.56	40
104	2.553	82	220	2.80	20
110	2.380	41	311	2.39	80
006	2.317	3	222	2.28	50
113	2.090	100	400	1.977	100
202	1.964	1	511	1.520	30
024	1.742	48	440	1.395	100
116	1.602	80	444	1.140	20
211	1.548	3	731	1.027	10
122	1.514	9	800	0.989	10
124	1.405	37	840	0.884	10
300	1.375	58	844	0.806	20
125	1.337	1			
208	1.276	3			
1010	1.240	13			
119	1.235	9			
220	1.191	8			

ϵ Alumina		κ Alumina		χ Alumina	
d (Å)	I/I_0	d (Å)	I/I_0	d (Å)	I/I_0
5.45	100	6.2	20	4.8	100
3.47	100	4.52	10	2.4	50
2.92	20	4.2	5	2.29	10
2.72	80	3.06	40	2.13	200
2.59	80	2.81	60	2.00	100
2.46	5	2.72	10	1.54	5
2.34	80	2.59	80	1.40	100
2.24	80	2.43	20		
2.15	40	2.34	40		
1.99	5	2.28	5		
1.88	20	2.18	5		
1.73	40	2.13	80		
1.61	20	2.07	20		
1.55	60	2.00	40		
1.492	10	1.96	10		
1.461	10	1.88	60		
1.41	5	1.84	20		
1.346	10	1.76	10		
1.288	60	1.65	60		
		1.55	5		
		1.50	20		
		1.46	20		
		1.44	30		
		1.40	100		
		1.35	20		

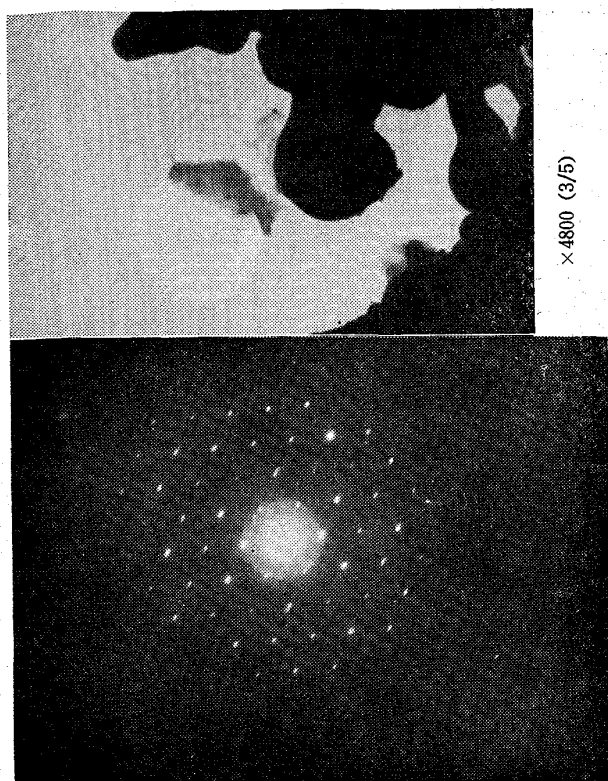
δ Alumina		η Alumina		θ Alumina		
d (Å)	I/I_0	(hkl)	d (Å)	I/I_0	d (Å)	I/I_0
5.05	20	111	4.6	20	5.25	20
4.58	20	220	2.8	5	4.55	60
4.10	10	311	2.4	60	3.56	10
3.55	?	222	2.29	10	2.87	80
3.05	?	400	1.99	80	2.74	80
2.89	40	333	1.53	5	2.58	20
2.75	80	440	1.41	100	2.45	80
2.60	20	533	1.21	?	2.33	60
2.45	60	444	1.15	5	2.26	60
2.30	40	553	1.04	?	2.17	?
2.18	?	800	0.995	?	2.13	5
2.01	80				2.03	80
1.96	20				1.92	40
1.92	10				1.81	20
1.86	?				1.75	5
1.81	10				1.63	10
1.63	?				1.55	60
1.55	40				1.50	40
1.52	20				1.46	40
1.50	10				1.44	5
1.46	20				1.41	60
1.41	40				1.40	100
1.40	100				1.35	5
1.30	30					



×4800(3/5)

(200 kV)

Photo. 2. Electron micrograph and selected area diffraction patterns of dendritic inclusion.



(200kV) θ - Al_2O_3

Photo. 3. Electron micrograph and selected area diffraction pattern of the isolated residue from aluminium killed steel.

やいて困難であつた。

4. 考 察

Al/O 比が 25 位の割合で、Al 脱酸をおこなつた場合、凝固ならびに冷却速度が早いととくに、 α - Al_2O_3 以

外の低温安定物が生成されていることがわかつた。さらに、Al 水酸化物から、脱水の過程で、2種の経過、すなわち Gibbsite から λ 型、 κ 型をへて α 型になるもの、また Bayarite から、Boehmite を通るものとまた通らずに γ 型から δ 型さらに θ 型を経て α 型に移行するものの両経路を経ているのではないかと推定せられた。

(Fig. 2 参照)

このほかにも、Hercynite ($\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) のみならず、確認はしていないが Wüstite (FeO) の生成も考えられた。

従来の冶金学的研究で、Al の脱酸生成物研究は H. A. SLOMAN などが実施した以外にも、平衡論的研究の立場からもおこなわれてきた。そして、いずれも α - Al_2O_3 が高温安定物として、生成せられるとされてきた。

アルミナの低温型に関しては、いまだ不明の点が構造的にも生成過程にも存在している。1958年にも M. PLUMMER は⁸⁾ γ - Al_2O_3 を酸水素炎で溶融せしめた場合に、試料が球形化しているにもかかわらず、 α - Al_2O_3 よりむしろ δ - また θ - Al_2O_3 が生成せられることを認めており、試料の冷却速度からもたらされる Al と酸素の格子配列の点から、これを証明せんとしたが、いまだ疑問の点も多く存するものと考えられる。M. PLUMMER は最初の仮説として、試料の core 部が未溶融のまま保持せられ、凝固時に 'seed' として溶融部の構造が、core のそれに復元するとしたが、しかし 2 回の溶融処理またさらに高い温度での実験が、構造ならびに比重値に対して効果を有しなかつたことから、この説も撤回せざるをえなかつた。G. ERVIN Jr. によると⁹⁾、各種低温安定 Al_2O_3 は γ - Al_2O_3 より α - Al_2O_3 に変態する際の Al 配

Table 3. Crystallographic properties of various alumina modifications¹⁷⁾.

Compn.	α	θ ¹⁰⁾	κ	δ	γ	η	λ	ρ
	Al_2O_3	(Nearly as Al_2O_3 having a little H_2O)						
Cryst. Struct.	Hexagonal	Monoclinic	Hexagonal*	Tetragonal*	Tetra- gonal*	Cubic	Hexa- gonal*	?
Space group	D_{3d}^6	C_{2h}^3				O_h^7		
Lattice spacing (Å)	a 4.76* b 12.99* c 55°17'	a 11.8* b 2.92* c 5.64* $\beta = 104^\circ$ *	a 9.71*	a 7.94*	a 8.01* c 7.73*	a 7.92*	a 5.56* c 13.44*	
Sp. gravity	3.98	3.4~3.9	3.1~3.3	~3.2	~3.2	~3.6 2.5	~3.0	
Refractive index	$\epsilon \approx 1.760$ $\omega \approx 1.768$	1.66~1.67	1.67~1.69			1.59~ 1.65	1.63~ 1.65	

* Ref. (18)

位が ordering を有していない中間段階であろうと論じた。この説もなお論議を必要としよう。

本研究において、薄い Al 片をもちいた場合にも、塊状 Al をもちいた場合にも、凝固冷却条件が早いとき、同様に $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 以外の低温安定型の Al_2O_3 の反射像を示したという事実は、投入試片に対して、M. PLUMMER

の指摘したごとく温度勾配が存在したとみなすことはできない。しかし回折線自身に少しく差がみとめられる。

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ の場合、酸素網目格子は立方最密充填をしており、これに対して、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ は酸素が六方最密充填をしている。G. ERVIN Jr. は酸素の移動が Al の拡散よりすみやかであると考えたが、 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ の構造がようやくあきらかになってきた現在¹⁰⁾、 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 生成の段階で酸素網目構造および Al の配置を知ることは以上の仮説の決め手となる。

今まで $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ の生成温度は 1200°C であると窯業の分野で報ぜられてきたが、Fig. 1 の冷却曲線からもわかるように 1600°C 以上の温度に長時間保持せられたにすぎないものに、低温安定型が生成されやすいという事実は、溶鋼中で生成された Al 脱酸生成物が、周辺を溶鉄でおおわれていることから、かなり変態化が遅くせられる可能性も考えられねばならないし、共存不純物の影響を受けることも当然考慮されねばならない。したがって抽出介在物の X 線回折結果が $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ のみを示したとしても、少量の低温安定型が全然存在していないということは断言できず、普通の条件下でもあるいは存在しているかも知れない。このことは低温安定型 Al_2O_3 を生成している鋼片を簡単な熱処理に長時間供しても、抽出介在物にやはり低温型が残留するという事実¹¹⁾からもうかがえる。

H. A. SLOMAN らの報じた解析不能の介在物は SiO_2 でなくて、本研究で得られた低温安定型の Al_2O_3 とみなしてもよからう。

Al の溶鋼中での脱酸挙動にさいして、溶鋼中に溶存せる水素の影響を考慮する必要である。水素の溶解度の測定ならびに溶鋼中の存在状況を知ることが難しいが、すでに水素脆性の問題の立場から多くの研究者により追求せられてきた¹²⁾。岩瀬・福島両氏は鉄が不純物として、炭素・酸素・硫黄・シリコン・チタン・ヴァナジウムなどを

含む場合、水素と化合して水化物となりうることをのべ¹³⁾、また下川氏は¹⁴⁾通常鋼材などを分析して得られる水素量はつねにその平衡値より相当高いが、これは常温における水素の拡散速度の著しく低いこと以外に鋼中に存在する分子状水素

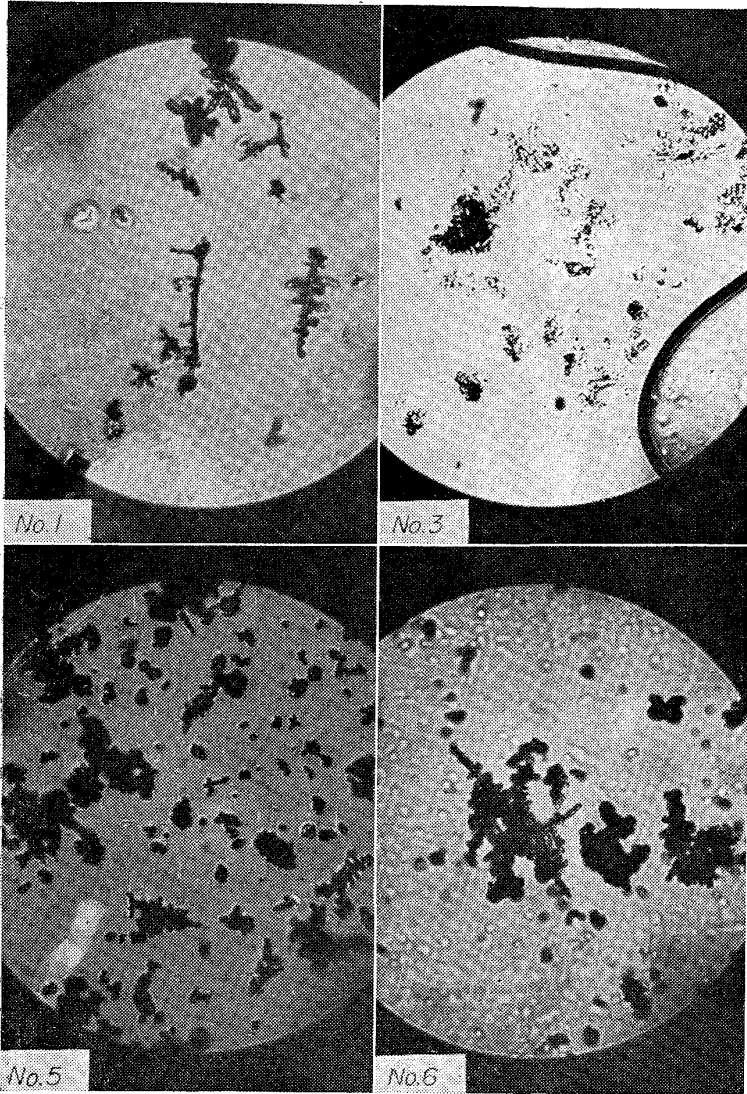


Photo. 4. Characteristic shapes of the extracted residues under polarized microscopy. $\times 1600(1/2)$

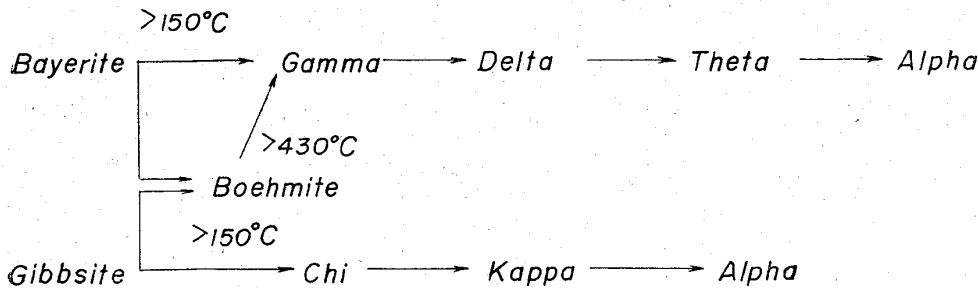


Fig. 2. Transition sequences of alumina from the different hydrates⁹⁾

に原因あるものと考えられ、したがって不純物との化合物による水化物の存在も無視できないとしている。

一般にアルミナは、活性な脱水剤としてガス洗浄剤にもちいられ、水との吸着作用は顕著である。アルミナが幾分水分を含有し、高温に加熱しても容易に除去できないこと、また核磁気共鳴研究からも認められていること¹⁵⁾からも、鋼中に溶解している水素が Al 脱酸にさいして重要な役割を演じていることは考慮されてもよいと思われる。著者の一部の最近の Si 脱酸生成物に関する研究からも¹⁶⁾、溶製時の温度が 1600°C 以上である事実にかかわらず、やはり Al 脱酸の状況と類似して、高温安定型が生成し難く低温型の quartz が生成されるということは、水素の役割を認識されねばならないものと考ええる。

C. E. SIMS らの報じた AlO なる中間段階の生成は認められ難いが、各種脱酸剤の脱酸機構は反応速度論的取扱いと平行してすすめられねばならない。

また、L. V. BOGDANGY らが認めたように、Al 脱酸時に鋼塊中に Al₂O₃ の集中存在するところと、wüstite の存在するところが生成される事柄は抽出方法ならびに解析方法により、かなり誤まつた判定をくだす恐れのあることがわかった。Al/O 比がいくらである Al₂O₃ のみが生成されるというようなきめ方は好ましくないこともわかった。

5. 結 言

Al 脱酸機構を追求する目的で、生成される脱酸生成物におよぼす凝固速度の影響を調査したところ、

1) 1600°C 以上の溶解温度に短時間保持した場合、高温安定型の α -Al₂O₃ 以外に低温安定型 Al₂O₃ が生成されていることがわかり、H. A. SLOMAN らの報じた解析不能のものは、これらに相当するものと考えられた。

2) Al 脱酸機構に関して、C. E. SIMS らのあたえた AlO なる中間生成物よりもむしろ、上記の低温安定型を考慮した方が好ましく考えられる。この場合、鋼中に溶存せる水素がアルミ水酸化物の生成にある役割を演

じているのではないかとの推論をあたえる。

3) Al/O 比でもつて、生成介在物を推定するのは、L. V. BOGDANGY らの実験から知られるごとく、また抽出方法や同定方法の不完全なる場合、誤まつた結論をあたえるゆえ好ましくないと考える。

文 献

- 1) H. A. SLOMAN and E. L. EVANS: J. Iron & Steel Inst., 165 (1950) 5, p. 81~89
- 2) C. E. SIMS, H. A. SALLER and F. W. BOULGER: Trans. Amer. Inst. Met. Eng., 185 (1949), p. 814~825
- 3) L. BOGDANGY, W. MEYER and I. STRANSKI: Arch. Eisenhüttenw., 34 (1963) 3, p. 235~241
- 4) J. F. BROWN, J. F. CLARK and W. W. J. ELLIOT: Jour. Chem. Soc., (1953), p. 84~88
- 5) H. P. LOOKSBY: *The X-ray Identification & Crystal Structures of Clay Minerals*, (1961), Min. Soc., (London), p. 384
- 6) H. C. STUMP, A. S. RUSSEL and J. W. NEWSOME and C. M. TUCKER: Ind. Eng. Chem., 42 (1950) 1, p. 1398~1403
- 7) P. A. FOSTER: Jour. Electrochem. Soc., 106 (1959) 11, p. 971~5
- 8) M. PLUMMER: Jour. Appl. Chem., 8 (1958) 1, p. 35~42
- 9) G. ERVIN Jr.: Acta Cryst., 5 (1952), p. 103~108
- 10) J. A. KOHN, G. KATZ and J. D. BRODER: Amer. Min., 42 (1957), p. 398~407
- 11) A. ADACHI, N. IWAMOTO and Y. UEDA: *Technol. Repts. Osaka Univ.*, 15 (1965), p. 25~30
- 12) P. COTTERILL: *Progress in Metal Physics*, 4 (1961) Pergamon press. p. 301
- 13) 岩瀬・福島: 日本金属学会誌, 1 (1937) p. 151, p. 202
- 14) 下川: 日本金属学会講義録, (1956), p. 4
- 15) 斎藤, 米田, 牧島: 1959年日本化学会講演
- 16) 足立・岩本: 未発表データ
- 17) 坂本: 窯協誌, 67 (1959) 4, p. c114~c125
- 18) 山口: 化学と工業, 17 (1964) 12, p. 1326~1335