

鋼中酸化アルミニウムの存在形について*

本 多 文 洋**・広 川 吉之助***

Infrared Spectroscopic Study of Al Oxides in Al-killed Steel

Fumihiko HONDA and Kichinosuke HIROKAWA

Synopsis:

Aluminium oxides produced by deoxidation process of steel were examined in terms of ir. absorption spectroscopy. Theta or the analogous phase of Al_2O_3 was found generally in Al-killed steel.

Absorption spectrum proves the tetrahedral sites in monoclinic Al_2O_3 are partially occupied by Al atom and the occupation probability ratio of tetrahedral site to octahedral site is not constant in deoxidized and killed steel by Al. The deoxidation product could be considered to be in the transitional structure from theta to alpha phase. Preliminary experiments show the theta crystal synthesized is partially soluble to acids compared with alpha- Al_2O_3 . The solubility to acids may effect on the collecting yield of Al_2O_3 included in steel.

(Received Apr. 30, 1974)

1. 緒 言

Al 脱酸生成物としての酸化アルミニウムが鋼中に存在する形は $\alpha-Al_2O_3$ であつて極めて化学的に安定であるとしてほとんど認められた状態にあつた。しかし比較的最近明らかに α 相とは異なる何らかの結晶性物質が観察され¹⁾ またわれわれは²⁾ θ 相酸化アルミニウムが見いだされる事を報告した。また岩本³⁾ は θ 及び κ 相が存在すると述べている。現在では還元反応の初期において、溶鋼温度で安定に存在しうる相とは異つた準安定相の酸化アルミニウムが存在する事はほぼ受け入れられるに至つた。

一方では Al などで還元した鋼より酸化物を分離して算出した酸素量と溶融法による全酸素量は後者の方がいくらかは大きい測定値が得られる事はしばしば報告され、その差は固溶酸素と考えられているが実体は明らかでないと思われる。たとえば試料中の酸化物粒子の一部が、試料溶解の操作によつて溶けた場合、いわゆるサンド分析による酸素分析値に負の誤差を与える可能性がある。また脱酸反応機構の解析のためにも反応初期の生成物の構造とその経時変化は極めて重要な意味をもつと思われる。酸分解による介在物分離操作がどのような構造の部分を残し、あるいは分解するかを検討するために特に非化学量論的なあるいは結晶構造の乱れた酸化物の生ずる可能性のある脱酸初期の試料について主として赤外

吸収スペクトルにより検討した。

2. 試料および操作

試料は実用鋼を Al 脱酸した直後汲み出したもの、汲み出した軟鋼を取鍋中で Al 鎮静したもの、及び Si 脱酸し汲み出して後更に Al で鎮静した軟鋼を用いた。

いずれも 2N 硫酸でおだやかに加温溶解し、NaOH、KMnO₄ 溶液によるシリカゲル、炭化物の除去操作を経て残渣を回収した。この一部は X 線回折に、他の一部は KBr 錠剤法による赤外吸収測定に供した。

比較の必要により $\alpha-Al_2O_3$ 、 $\theta-Al_2O_3$ を合成した。 α 相は Al(OH)₃ 沈澱を白金ルツボ中で加熱焼成することにより、 θ 相は NaAlO₂ 溶液に静かに CO₂ を通じ生じた AlO(OH) の沈澱を 80°C で 100hr 程度熟成し、その後 100°C で 1 hr 焼成して合成した。この結晶の回折線は十分鮮明であり他の相の混在によると思われる回折線は認められなかつた。

3. 結果および考察

脱酸直後汲み出した試料より分離した残渣に明らかに α 相とは別な相が観察される。その ir. スペクトルを

* 昭和48年4月本会講演大会にて発表

昭和49年4月30日受付

** 東北大学金属材料研究所 理博

*** 東北大学金属材料研究所 工博

Table 1. Debye pattern for deoxidation products in steel sampled immediately after deoxidation by Al (1) and killed by Al after Si-deoxidation (2).

ASTM std. θ -Al ₂ O ₃		(1)	(2)	
<i>d</i> (Å)	<i>I</i>	<i>d</i> (Å)	<i>I</i>	
2.95	80	2.84	s	
2.72	80	2.72	s	
2.56	30	2.57	m	
2.43	80	2.45	ms	
2.31	60	2.31	w	
2.24	60	2.25	w	
2.01	80	2.02	m	
1.91	40	1.90	w	
1.73	10	1.74	w	
1.61	20	1.60	w	
1.54	60	1.54	ms	
1.40	60	1.41	ms	
1.39	100	1.38	s	
			1.94	ms
			1.58	w
			1.41	s
			1.38	ms

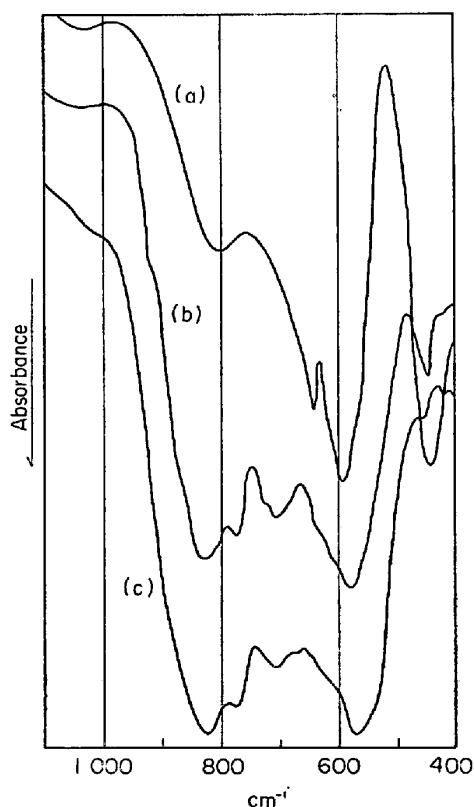


Fig. 1. ir. spectra of commercial α -Al₂O₃ (a), Al oxide observed in steel sampled immediately after deoxidation by Al (b), and θ -Al₂O₃ crystal synthesized (c).

Fig. 1(b)に、X線回折線を比較のために Table 1 中の (1) 欄に示す。この回折線は ASTM カードに示される θ 相酸化アルミニウムの標準パターン (Table 1) によく一致する。また ir. スペクトラムの比較のため市販の α -Al₂O₃、合成した θ -Al₂O₃ のスペクトラムをそれぞれ

Fig. 1(a), 1(c) に示す。これらの結果によれば得られた残渣は θ -Al₂O₃ に相当するものと判断される。 α 相に相当する回折線はここでは観察されない。

酸化アルミニウムの相変態ダイアグラムは、ほぼ 1200 °C 以上で α 相が安定であり、1200~1000 °C で θ 相が、またそれよりやや低い温度で ϵ 相が存在しうる⁴⁾。また DRAGOO and DIAMOND⁵⁾によれば無定形酸化アルミニウムは γ , δ または θ を経て α 相に変態する。

鋼中においてはしたがって存在しうるのは α 相のみであろうとしてほとんど受け入れられていた。

しかし Al 還元によつて生ずる Al 酸化物は上述のように θ 相が存在する事はほぼ間違いないと思われ脱酸反応の初期の試料にはかなり一般的に観察される。 θ 相と共に ϵ 相の存在を認めている報告もあるがわれわれの試料では確認できなかった。

α 相と θ 相の構造を比較すると、 α 相では Al 陽イオンは規則状態ではすべて六方格子の八面体位置にあるのに対し θ 相では八面体位置と四面体位置の両方に存在している⁶⁾、いわゆる尖晶石型に類する構造と観察されている。 θ 相中の Al-O 原子間距離は八面体位置で 1.86, 1.87, 1.98, 1.99 Å, 四面体位置で 1.73, 1.78, 1.82 Å であつて θ 相中で四面体位置に存在する Al の Al-O 原子間距離は八面体位置の Al-O 距離より短い事が知られている。

また α 相中での Al-O 原子間距離はすべて八面体位置で 1.89, 1.93 Å であつて θ 相中八面体位置の原子間距離にほぼ相当する。

尖晶石型構造における陽イオンの占有位置と ir. スペクトルの関係は多くの議論がなされている⁷⁾⁻⁹⁾。また α -Al₂O₃ の吸収の帰属については研究があり¹⁰⁾ 700 cm⁻¹ 以上には overtone による吸収のみであると示されている。金属陽イオンがおのおの四配位、六配位を占めるとき四配位原子に基づく吸収は六配位原子による吸収より高波数側に現われる¹¹⁾。しかし四配位金属の一部を六配位金属に比しイオン性の強い結合をするイオンで置換した場合は、四配位、六配位グループと置換したイオンとの相関により波数が逆転して四配位グループによる吸収が六配位による吸収より低波数に生ずる場合も示されている¹²⁾。酸化アルミニウムの変態の場合、陽イオンは Al 一種類だけであり Al-O の結合は共有結合性に近く Al の占める位置の違いによる力の定数の差は極く小さいと考えられるので、一部の尖晶石型構造をもつ結晶に見られるような四配位構造が六配位構造より低波数に現われるような逆転現象は起こらないと思われる。したがって ir. スペクトルの上での α と θ の差はその Al の配

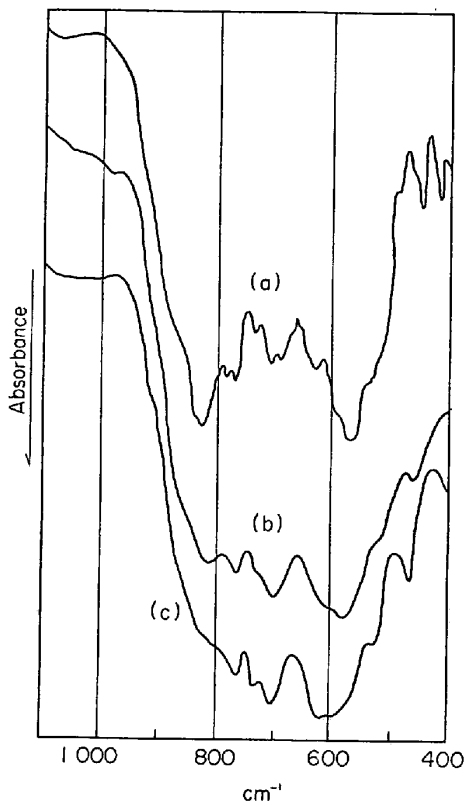


Fig. 2. ir. spectra of Al-oxides in Al-killed iron after deoxidation by Si.

位数の差あるいは原子間距離の差の反映であると考えられる。

Fig. 1(a), 1(c)を比較したとき、 α 相の 600cm^{-1} 近傍の吸収は六配位 Al を含む振動であり、 θ 相のスペクトルで 600cm^{-1} 近傍に加えて 800cm^{-1} 付近にも吸収の生ずる事は θ 相中に四配位構造が共存する事と対応される。

Fig. 1(b) は誤差範囲で回折線が θ 相に一致する例であるが、Al で鎮静したり、Si で脱酸したのち更に Al で鎮静した試料からは回折線が標準値からいくらかずれる現象が見られる。それに伴って吸収スペクトルにも変化が生ずる。

Fig. 2 の例は Si 脱酸したのち汲み出した軟鋼を Al 鎮静した試料のスペクトラムである。Fig. 2(a)の試料は θ によく一致した回折線を示すが合成した θ 相 (Fig. 1c)に加えて多くの小さな吸収ピークを持つ。これは Fig. 2(a)の試料が合成したものより結晶性がよい事によるか、吸収の分裂によるかあるいは何らかの不純物によるものか判断できない。ただこれら小さな吸収の強度はそれぞれの試料でほとんど変化しないので不純物の混入による可能性は少ない。

800cm^{-1} 近傍の四配位 Al に基づくと考えられる領

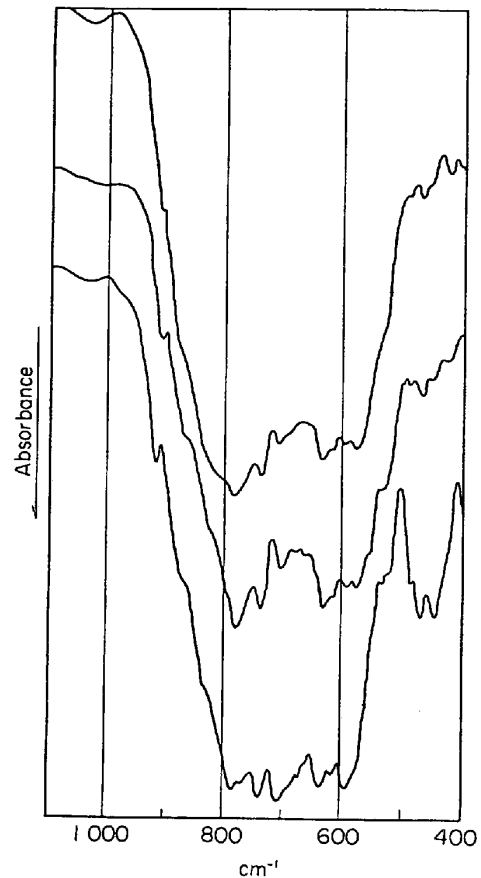


Fig. 3. ir. spectra of Al-oxides in Al-killed iron.

域の吸収はここでは相対強度が減少し最大吸収の波数は低波数側に移っている。この事はこれらの試料中で四配位位置を占める Al 原子の数は減少して原子間距離にわずかな乱れを生じたと解釈される。しかしこのとき 600cm^{-1} 付近の吸収に波数のシフトはほとんどなく 800cm^{-1} 付近の吸収も単に強度が減少したのみで波数は変化していない。このスペクトルよりは、 θ 相の基本構造が保たれなくなるほどには至らないが四配位位置占有率に変化が起こっている事が示される。このような相対強度変化と更には波数の変移が起こる現象は尖晶石型構造と固溶体を作るような系列では多く見られる現象である。この観察される酸化物が固溶体相であるならば四配位位置を占める Al の占有率は各試料で一定でない事は理解できる。

Fig. 3は Al 鎮静した試料より分離された酸化アルミニウムの吸収スペクトルの数例を示す。ここでは更にその傾向が顕著である。回折線の標準 θ 相からのずれはやや大きくなり (Table 1), ブロードであつて相対回折強度の対応は良くない。この状態は既に θ 相と同定するのが正しいかどうか疑問があるが標準酸化アルミニウム変態相中によりよく適合するものが見あたらない。ここで

は一応 θ 相を主体とする準安定相あるいは漸移相と考える。

吸収スペクトルでは 800 cm^{-1} 近傍の吸収の変移も大きくおそらくそのために六配位構造に基づくと思われる 600 cm^{-1} 近傍の構造にも影響が生じて高波数側に変移し、各吸収ピークの相対強度も一連の試料においてそれぞれいくらかの変化が見られる。

Fig. 2, 3 のパタンの違いがあらかじめ Si 脱酸を行なった事が原因しているかどうかの検討は更に系統的な実験によつて確かめられる必要がある。しかしいづれにしても定性的に温度低下しつつある鉄の中で急速に還元反応及び結晶生長が進行する必要があるような環境では上述のごとく標準結晶よりずれた漸移相あるいは準安定中間相ともいうべき相の酸化物が観察される。

また Al 還元して酸化物の分離するのを待つて採取した通常の鋼には α 相が存在するので、還元初期に見られる準安定相が α 相に変移する途中のプロセスが更に追跡される必要がある。

松本ら¹⁹⁾は脱酸初期に生成するものはほとんど θ 相でありその量は時間とともに γ 及び α 相に置き換つていくダイアグラムを示している。この報文中に示したわれわれの観察結果では、単に混合物として α , θ 相が存在するのではなくその構造が漸移している事を示すので、松本らの研究結果といくらかの相違がある。

このような θ 相及びその類似構造の結晶が、金属マトリックスからの定量的介在物分離に何らかの支障をきたす可能性について考察するため、酸及びアルカリに対する溶解性について比較した。市販 α , γ と合成した α , θ を対称とした。このうち市販の γ 相(Merck)と表示されたものだけは結晶性が悪くわずかに数本の極めてブロードな回折線が得られるだけであるので、実質 γ 相と記しながらいが参考のため結晶性のよくない例として使用した。

粒径は合成 α 以外は粗粒であるので、チタニット乳鉢で粉砕し 300 メッシュパスとし 60°C , 2N 硫酸中で一夜放置し洗浄したものの 50mg を改めて所定の濃度の酸 100 ml に加え 70hr 後とけ出した Al を原子吸光法で定量した。

結果を Table 2 に示す。平衡溶解量を示すものではなく相対的溶解速度の予備的検討を行なったものである。できるだけ条件を等しくすべく同温度での全試料を同時に温浴に入れ定量は一連の操作で行なつた以外は、長時間温浸、厳密な粒度分析及び攪拌効果については考慮を払わなかつた。それは通常介在物分離操作に長時間を要する事はまれであり、粒度を規定する事は溶解

Table 2. Percentages of Al_2O_3 dissolved to acid solution after 70 hours at 60°C . (50 mg of powdered Al_2O_3 was added to 100ml of solution. Percentages of Al_2O_3 found in solution to 50 mg are shown.)

Crystal	Concentration of solution	2N	4N	6N
		Solution		
Commercial α	HCl	0.9%	1.7%	1.9%
	HNO_3	0.7	1.1	1.4
	H_2SO_4	1.9	3.4	5.1
	5% w/v NaOH	1.1		
Synthetic α	HCl	0.1	0.1	0.1
	HNO_3	0.1	0.2	0.2
	H_2SO_4	0.1	0.4	0.6
	5% NaOH	1.9		
Synthetic θ	HCl	8.5	9.0	10.0
	HNO_3	8.0	8.4	8.8
	H_2SO_4	8.3	10.3	12.0
	5% NaOH	20.0		
Commercial γ	HCl	9.0	9.5	11.7
	HNO_3	8.4	8.3	10.4
	H_2SO_4	12.5	15.3	17.0
	5% NaOH	14.5		

性の有無を検討するためには必ずしも必要ではないと考えたためである。

この結果によれば θ 相は α 相に比しかなり溶出しやすい事が示される。微細粒子の表面積による因子が無論考慮されるべきであるが最も微細で粉砕の必要がない合成 α がほとんど溶解しない事から、厳密な粒度分析を行なわなかつた事は影響が少くその粒度の要素を差し引いてもなお溶解性に差が見られる。

ここで使用した θ 相結晶は合成されたものであるから鋼中の相が全く同じ性質を示すことを直接的には示さないが一応の目安として、より溶解しやすい可能性を示している。

このような θ 相及びその漸移相が準安定相として存在する試料より介在物の酸化アルミニウムを分離する場合の適切な処理法の検討あるいは分析法の違いによる測定値の差を考察する場合考慮されるべき問題と考えられる。またいわゆるサンド分析による酸素量と溶融法による全酸素量の差を固溶酸素としているが、もしサンド分析における操作によつて溶解し失われる部分があると、ここでも影響を及ぼすと思われる。

この研究をまとめるにあたり御指導いただきました東北大学、池田重良教授、有益なご討論をいただきました東北大学、中川一朗教授、試料の一部をいただきました東北特殊鋼(株)大沼光輝氏に深く感謝いたします。

文 献

- 1) 大久保, 宮下, 今井: 鉄と鋼, 54(1968), p. 59
- 2) 本多, 広川: 金属学会 1971 年秋期大会講演要旨集, p. 206
- 3) 岩本: 鉄と鋼, 58(1972), p. 787
- 4) H. C. STUMPF, A. S. RUSSELL, J. W. NEWSOME and C. M. TUCKER: Indust. Eng. Chem., 42 (1950), p. 1398
- 5) A. L. DRAGOO and J. J. DIAMOND: J. Amer. Ceram. Soc., 50(1967), p. 568
- 6) G. YAMAGUCHI, I. YASUI and W. C. CHIU: Bull. Chem. Soc. Japan, 43(1970), p. 2487
- 7) R. D. WALDRON: Phys. Rev., 99(1955), p. 1727
- 8) P. TARTE: Spectrochim. Acta, 19(1963), p. 49
- 9) W. B. WHITE and DEANGELIS: Spectrochim. Acta, 23A(1967), p. 985
- 10) R. MARSHALL and S. S. MITRA: J. Chem. Phys., 43(1965), p. 2893
- 11) S. HAFNER and F. LAVES: Z. Kristallographie, 115(1961), p. 321, p. 331
- 12) P. TARTE and J. PREUDHOMME: Spectrochim. Acta, 29A(1973), p. 1301
- 13) 松本, 成田, 小山: 鉄と鋼, 59(1973), p. 73

 「製鋼炉内溶鋼中炭素の連続自動分析法の開発を望む」

我が国の転炉製鋼技術が世界に冠たることは周知の事実である。そして現在の炉の多くは電算機制御が行われている。またその時必要な溶鋼中炭素量の推定は間欠的なサンプリング法あるいはガス成分の変化などの間接的方法によつて相当な精度まで達せられていると聞いている。しかし未だ直接法による溶鋼中炭素の連続自動分析法が完成されたというニュースは聞いていない。

戦前から製鋼技術者にとつて鋼精錬の指標はその炭素量の変化と溶鋼温度の正確な把握であつた。そして平炉電気炉に対してはそれが分析法の進歩によつて達せられ、むしろその後は溶鋼中酸素の挙動が関心的であつた。しかし昭和 35 年以降急速に発達した LD 転炉は溶鋼溶滓の激しい攪拌接触により、C-O 反応はその反応速度を速めかなり平衡状態に近づくことが知られている。そこで溶鋼温度の連続測定がかなりの程度まで完成された現在、溶鋼中炭素の連続測定が転炉の完全自動制御を支配する鍵であるといつて差支えない。それには従来の分析法とは全く異なる何か新しいアイデアが必要であらう。またその装置を溶鋼溶滓の侵食から保護するための容器の開発が必要とならう。いずれにしても困難な道であることには相違ないが、我国の優秀な分析研究者の英知によつてそれが一日も早く完成されることを望んでいる。

— 鈴鹿工業高等専門学校教授 下川 義雄 —
