

## 論 文

UDC 669.14-404 : 669.046.55 : 669.71 : 620.192.45 : 546.621-31 : 536.421.4

少量のアルミニウムを含む溶鉄の冷却・凝固の際に  
生ずる酸化物について\*渡辺 俊六\*\*・高野 勝利\*\*\*・守屋 香\*\*\*  
津 安英\*\*・白石 裕\*\*\*\*

## The Oxide Produced by Addition of Aluminium to Molten Iron

Shunroku WATANABE, Katutoshi TAKANO, Kaoru MORIYA,  
Yasuhide TU, and Yutaka SHIROISHI

## Synopsis:

This study was carried out to investigate the oxides formed from molten iron with addition of small amount of aluminium during cooling and solidifying. Electrolytic iron with addition of small amount of aluminium (0.05 and 0.1 wt%) was melted in a levitation furnace of purified Ar-gas atmosphere, and molten iron was kept at 2200°~2300°C for about 40 sec or at 1580°~1610°C for 1~2 sec. Then, the molten iron was quenched by moulding it into a copper mould or putting it between two copper plates. The oxides formed during cooling and solidifying were extracted from the quenched iron by the Iodine-Alcohol method and identified by the X-ray diffraction.

The oxides identified were hercynite,  $\gamma$ -,  $\kappa$ -,  $\theta$ - and  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in the case of quenched iron with addition of 0.05 wt% Al and  $\gamma$ -,  $\kappa$ -,  $\theta$ - and  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in the case of quenched iron with addition of 0.1 wt% Al. It was considered from these results that  $\gamma$ -,  $\kappa$ - and  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>'s were the oxides of intermediate state of change from hercynite to  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by the reaction of hercynite with aluminium in molten iron.

## 1. 緒 言

溶鉄の Al 脱酸によつて生ずる脱酸生成物についての研究は従来より多くの研究者<sup>1)~16)</sup>によつて行なわれているが、それらは主として生成酸化物の形状と生長に関する研究であり、脱酸機構を論じるまでにいたっていない。したがつて鋼塊中に存在するクラスター状のアルミナ介在物の成因について明確な説明が与えられていないのが現状である。また生成酸化物中の低温安定型のアルミナについての研究<sup>9)</sup>があるが、高温においてなにゆゑに低温安定型のアルミナが生成するのかということについて、全く解明がなされていないと考えられる。

本研究は溶鉄の Al による脱酸機構とくに脱酸に際して生成する低温安定型のアルミナの成因を解明するため

に行なわれたもので、本稿においては脱酸生成物の X 線回折による研究結果を中心に報告する。

## 2. 実 験

## 2.1 実験方法

るつぼなどの試料溶解容器による試料の汚染がないレビティオン炉を使用し、アルミニウムおよび酸素を含む鉄試料を高温に加熱して均一融体とし、これを急冷することにより冷却過程で生成する Al 酸化物をヨウ素アルコール法<sup>17)</sup>により抽出し、その酸化物を X 線回折により同定をした。

急冷法には冷却速度の異なる 2 種類の方法を採用した。すなわち、レビティオン炉の電源を切断して落下させた熔融試料を 2 枚の銅板間に挟んでハンマーで叩き

\* 昭和 53 年 4 月本会講演大会にて発表 昭和 53 年 5 月 16 日受付 (Received May 16, 1978)

\*\* 東北大学選鉱製錬研究所 工博 (Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University, 2-1-1 Katahira Sendai 980)

\*\*\* 東北大学選鉱製錬研究所 (Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University)

\*\*\*\* 東北大学選鉱製錬研究所 理博 (Research Institute of Mineral Dressing and Metallurgy, Tohoku University)

薄片状試料として急冷するハンマー・アンビル法 (冷却速度は約  $10^6$  deg/sec) および銅鑄型へ落下急冷するチル・モールド法 (冷却速度は約  $10^3$  deg/sec) を用いた。

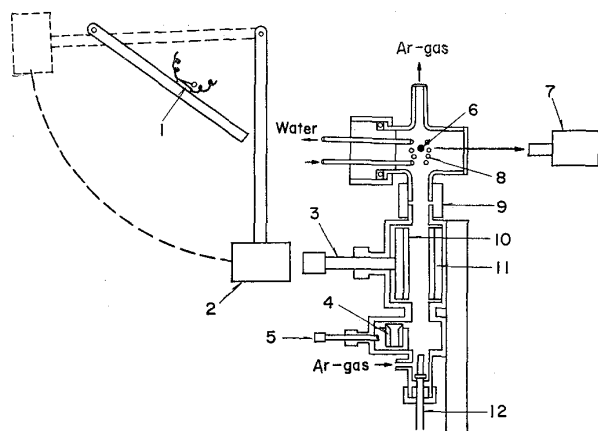
このように冷却速度の異なる急冷法を用い、また熔融温度を変えることにより二次介在物として、 $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  が生成する以前の中間生成物の同定を試みた。

## 2.2 実験装置および操作

レベティション溶解炉および急冷装置を Fig. 1 に示す。加熱は 450 kHz, 10 kVA の高周波発振機により行ない、温度測定には二色高温計を用いた。試料の急冷操作は次のとおりである。

### (A) ハンマー・アンビル急冷法による場合

試料を約 40sec 間  $2200^\circ\text{C} \sim 2300^\circ\text{C}$  の所定温度に保持した後、Fig. 1 に示したハンマー(2)を振り落とし、ガイドの途中に取りつけたスイッチ(1)により発振機の電源を切り、熔融試料を落下させる。電源を切ったハンマーは銅の冷却板をつけたピストン(3)の頭をたたき、落下してくる試料をピストンの先につけた銅板(10)と固定板(11)の間で挟みこみ、試料をフォイル状 (厚さ約  $50 \mu$ ) にして急冷する。



1: Switch for power off      2: Hammer  
3: Piston rod      4: Copper mould      5: Plunger  
6: Sample      7: Two color eye pyrometer      8: Coil  
9: Rubber shield      10: Copper plate      11: Copper plate  
12: Rod for supporting sample

Fig. 1. Apparatus for heating and cooling sample.

### (B) チル・モールド法による場合

試料を約 40sec 間  $2200^\circ\text{C} \sim 2300^\circ\text{C}$  の所定温度に保持した後、電源を切り前もつて操作棒(5)で試料の真下に置いた銅ルツボ(4)中に鑄込み急冷する。

### (C) チル・モールド法による場合

試料の熔融 1~2 秒後に試料を銅ルツボに鑄込み急冷する。このときの試料の鑄込み温度は  $1580^\circ\text{C} \sim 1610^\circ\text{C}$  であり、溶鉄表面には固相の酸化物が生成しており、本試料では一次介在物も溶鉄とともに急冷される。

アルミニウムを挟みこんだ電解鉄を熔融すると、熔融直後 (融点に近い温度) には溶鉄表面上は酸化物でおおわれており、さらに温度を上げると表面の酸化物は解離して溶鉄中に溶解していくが、全酸化物が解離溶解できずに一部の酸化物は表面上に残っている。 $2200^\circ\text{C} \sim 2300^\circ\text{C}$  の温度では酸化物は熔融して一つのかたまりとなつて表面に付着しており、したがって冷却条件 A および B の場合においては酸化物と溶鉄は平衡に近い状態にあると考えられる。冷却凝固後に表面の酸化物の X 線回折による分析の結果、酸化物は  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  であつた。

実験操作は次のとおりである。電解鉄のブロックより約 3g の立方体を切り出し表面を研磨した後、その一面に溝をつけ、所定の濃度になるように秤量したアルミニウムを、その溝に挟みこむ。そして試料を炉内に設置し、炉内を精製アルゴンガスにて置換した後、試料を溶解し、前述の冷却条件 (A, B, C) にしたがって急冷試料を得た。得られた急冷試料からヨウ素アルコール法によつて生成酸化物を抽出し、抽出した酸化物について、 $\text{CrK}\alpha$  線による X 線回折 (デバイ・シェラーカメラによる) を行ない、同定を行なつた。同定に際して、JCPDS カードおよびデータブック<sup>18)</sup>を参照した。面間隔の計算に際して  $\text{CrK}\alpha$  線の波長として、 $2.29092 \text{ \AA}$  を使用した。

使用した電解鉄およびアルミニウムの化学組成を Table 1 に示す。電解鉄に添加した Al 濃度は 0.05 wt% および 0.1 wt% であり、この値は電解鉄中の酸素濃度に対して、原子比 (O/Al) で、それぞれ 1.45 および 0.73 に対応する値であり、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  としてほぼ当量の Al 濃度と Al 濃度が約 2 倍になる値である。

Table 1. Chemical composition of specimens.

Metals	Composition (wt%)								
	C	Si	Mn	Fe	Cu	P	S	O	Al
Fe	0.005	0.005	0.005	99.9	0.004	0.003	0.005	0.043	
Al									99.999

### 3. 実験結果

アルミニウムの添加量が 0, 0.05 および 0.1wt% の 3 種類の試料について実験を行なった。以下これらの試料についての実験結果を示す。

#### 3.1 Al 添加量 0 wt% の場合 (電解鉄の場合)

試料から抽出した生成酸化物の  $\text{FeK}\alpha$  線による X 線回折の結果, 冷却条件 A, B および C のいずれの場合においても生成酸化物はウスタイト ( $\text{FeO}$ ) であった。

#### 3.2 Al 添加量 0.05 wt% の場合

##### 3.2.1 冷却条件 A の場合

試料から抽出した生成酸化物の  $\text{CrK}\alpha$  線による X 線回折の結果, 次の二つの結果が得られた。一つはハーシナイト ( $\text{FeO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ ) とガンマー・アルミナ ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) が共存する場合であり, 他は  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  とカッパー・アルミナ ( $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) が共存する場合である。おのおのの結果を測定された主な面間隔  $d$  とともに Photo. 1 および Photo. 2 に示した。またそれぞれの場合において測定された  $d$  値と同定された酸化物の  $d$  値を Table 2 および Table 3 に示した。

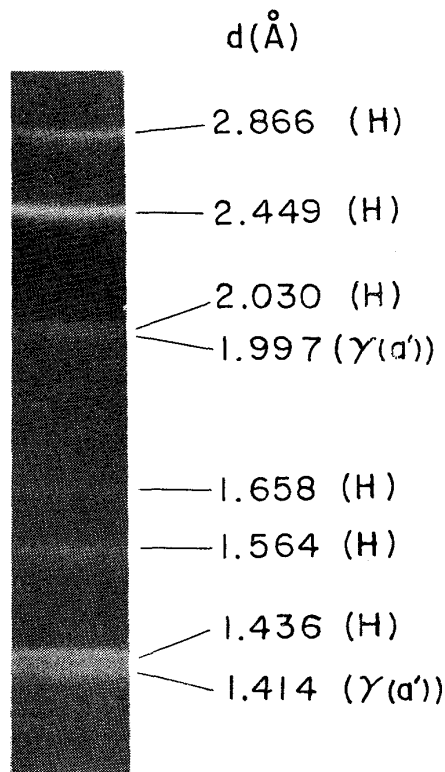


Photo. 1. X-ray powder photograph (11.46 cm camera,  $\text{CrK}\alpha$  radiation) and interplanar spacing of the isolated residue from Fe-Al (0.05 wt%) alloy in the case of the cooling condition of A.

H : Hercynite,  $\gamma(a')$  :  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(a')$ .

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  は天然および人工の  $\gamma$  型水和物またはカオリンなどの脱水直後に生成することは一般に認められているが, 研究者によつて  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  の面間隔が異なる

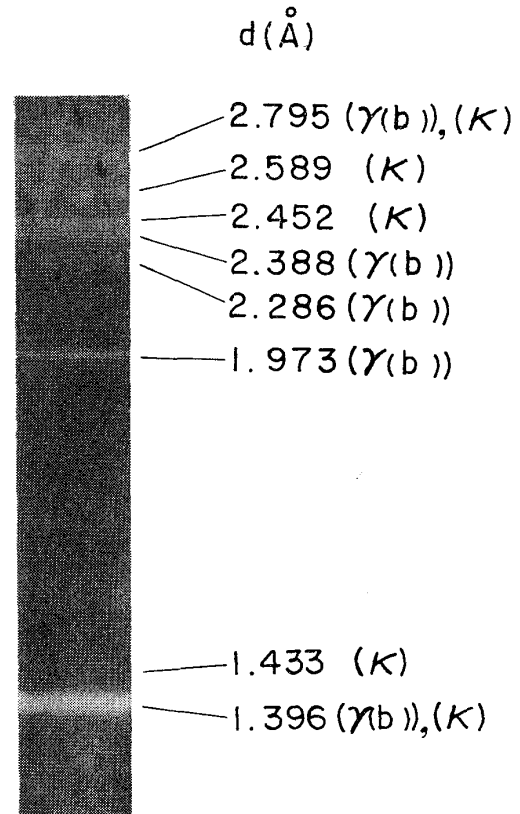


Photo. 2. X-ray powder photograph (11.46 cm camera,  $\text{CrK}\alpha$  radiation) and interplanar spacing of the isolated residue from Fe-Al (0.05 wt%) alloy in the case of the cooling condition of A.

$\gamma(b)$  :  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(b)$ ,  $\kappa$  :  $\kappa\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Table 2. Identification of the X-ray diffraction values from the isolated aluminous inclusions from Fe-Al (0.05wt%) alloy in the case of cooling condition of A.

Specimen	$d$ (Å)	
	$\text{FeO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3^{21)}$	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3(a')$
3.339		3.339
2.866	2.87(0.7)	
2.449	2.45(1.0)	
2.419		2.419
2.030	2.03(0.7)	
1.997		1.997
1.658	1.656(0.2)	
1.564	1.562(0.9)	
1.542		1.542
1.436	1.434(0.9)	
1.414		1.414
1.283	1.283(0.1)	
1.240	1.238(0.1)	

The values in the parentheses indicates the relative intensities of  $I/I_1$ .

Table 3. Identification of the X-ray diffraction values from the isolated aluminous inclusions from Fe-Al(0.05wt%) alloy in the case of cooling condition of A.

Specimen	$d$ (Å)	
	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (b)	$\kappa$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (18)
2.795	2.79 (0.2)	2.79 (0.7)
2.589		2.564(1.0)
2.452		2.445(0.8)
2.388		2.381(0.8)
2.286	2.271(0.5)	
1.978	1.973(1.0)	
1.940		1.950(0.1)
1.611		1.632(0.5)
1.510	1.517(0.3)	
1.433		1.431(0.8)
1.396	1.392(1.9)	1.400(0.4)
		1.387(1.0)

Table 4. The X-ray diffraction values of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

$d$ (Å)	
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (a)	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (b)
2.75 (vw)	4.55 (0.1)
2.43 (m)	2.782(0.15)
2.295(m)	2.387(0.35)
2.20 (vw)	2.283(0.2)
2.09 ?	1.977(1.0)
2.00 (s)	1.521(0.1)
1.965(m)	1.398(0.9)
1.55 (vw)	1.142(0.5)
1.403(s)	1.029(0.03)
1.149(w)	0.989(0.05)
1.04 (?)	0.884(0.05)
1.00 (vw)	0.807(0.15)

The symbols in the parentheses indicates the relative intensities :  
s—Strong, m—Medium, w—Weak, vw—Very weak,  
vvw—Very very weak.

ている。Table 4 に  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の  $d$  値を示した。  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(a) は STUMPF ら<sup>19)</sup> がペーマイト (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O) の脱水によつて、  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(b) は ROOKSBY<sup>20)</sup> がパイエライト (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O) の脱水によつて、得られたものである。Table 2 に示した測定された  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は Table 4 に示したいずれの  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> にも相当しないと考えられ、この  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(a') とし話を進める。Table 3 中に示した測定された  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(b) に相当していると考えられる。以上の結果より重要なこととして、  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の  $d$  値は FeO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> のそれに近い値であることがわかる。

### 3.2.2 冷却条件Bの場合

生成酸化物のX線回折の結果次の二つの結果が得られ

た。一つは FeO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が共存する場合であり、他は  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と  $\kappa$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が共存する場合である。おのおのの結果を測定された主な面間隔とともに Photo. 3 および Photo. 4 に示した。またおのおの場合において測定された面間隔と同定された酸化物の  $d$  値を Table 5 および Table 6 に示した。Table 5 および Photo. 3 からわかるように、生成酸化物中の  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(a) および  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(a') が主であるが、わずかであるが  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(b) が認められる。Table 6 に示される  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(b) であると考えられる。Table 3 および Table 6 からわかるように、  $\kappa$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が共存する場合、  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(b) であり、また生成酸化物中には FeO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> はほとんど存在しないものと考えられる。

### 3.2.3 冷却条件Cの場合

生成酸化物はX線回折の結果によると、  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(b)、シーター・アルミナ ( $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) およびアルファー・アルミナ ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) であつた。Photo. 5 に X 線回折結果と測定された主な面間隔を示した。Table 7 に測定さ

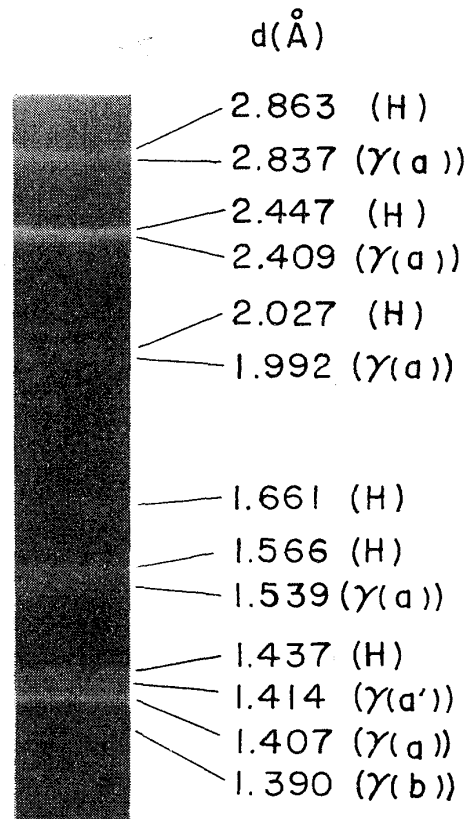


Photo. 3. X-ray powder photograph (11.46 cm camera, CrK<sub>α</sub> radiation) and interplanar spacing of the isolated residue from Fe-Al (0.05 wt%) alloy in the case of the cooling condition of B.  
 $\gamma$ (a) :  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(a).

Table 5. Identification of the X-ray diffraction values from the isolated aluminous inclusions from Fe-Al(0.05wt%) alloy in the case of cooling condition of B.

Specimen	$d$ (Å)				
	FeO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (a')	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (a)	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (b)	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (18)
2.863	2.87 (0.7)		?		
2.837					
2.533	2.45 (1.0)	2.419	2.43 (m) 2.295(m)		2.552(0.92)
2.447					
2.409					
2.304					
2.078					
2.027	2.03 (0.7)	1.997	2.00 (s)		2.085(1.0)
1.992					
1.738	1.656(0.2)		?		1.740(0.43)
1.661					
1.631					
1.600	1.562(0.9)				1.601(0.81)
1.566					
1.539	1.434(0.9)	1.542	1.55(v w)		
1.437					
1.414					
1.407					
1.390	1.283(0.1) 1.238(0.1)		1.403 (s)	1.392(1.0)	1.374(0.48)
1.372					
1.287					
1.242					

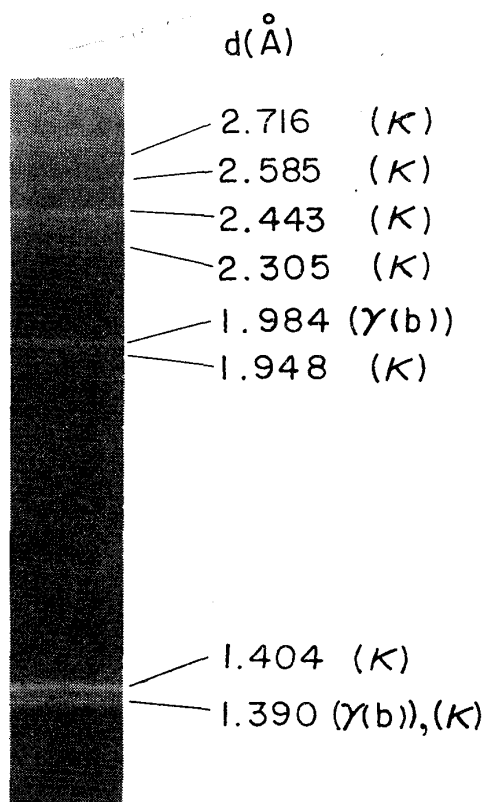
Photo. 4. X-ray powder photograph (11.46cm camera, CrK $\alpha$  radiation) and interplanar spacing of the isolated residue from Fe-Al (0.05 wt%) alloy in the case of the cooling condition of B.

Table 6. Identification of the X-ray diffraction values from the isolated aluminous inclusions from Fe-Al(0.05wt%) alloy in the case of cooling condition of B.

Specimen	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (b)	$\kappa$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
5.044	2.381(0.4) 2.271(0.4) 1.973(1.0) 1.392(1.0)	3.04 (0.4) 2.84 (0.5) 2.79 (0.7) 2.716(0.8) 2.564(1.0) 2.445(0.8) 2.305(0.8) 2.112(0.9) 2.013(0.6) 1.950(0.1) 1.910(0.4) 1.632(0.5) 1.595(0.2) 1.537(0.4) 1.503(0.1) 1.482(0.4) 1.445(0.6) 1.400(0.4) 1.387 (1.0) 1.375 (1.0) 1.291 (0.2) 1.280(0.2) 1.239(0.1) 1.230(0.1)	2.552(0.92) 2.085(1.0)
4.033			
3.025			
2.837			
2.774			
2.716			
2.585			
2.547			
2.443			
2.398			
2.305			
2.274			
2.153			
2.084			
2.016			
1.984			
1.948			
1.902			
1.615			
1.597			
1.540			
1.504			
1.484			
1.452			
1.404			
1.390			
1.372			
1.295			
1.283			
1.245			
1.234			

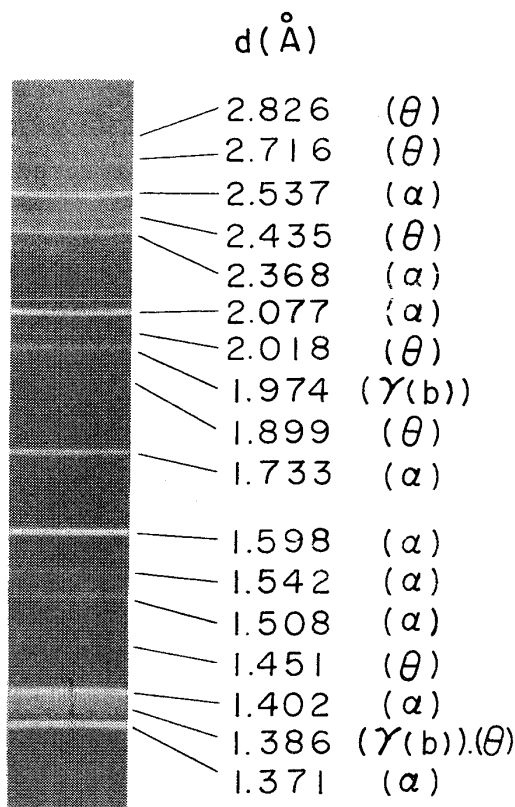


Photo. 5. X-ray powder photograph (11.46cm camera, CrK $\alpha$  radiation) and interplanar spacing of the isolated residue from Fe-Al (0.05 wt%) alloy in the case of the cooling condition of C.

$\theta$ :  $\theta$ -Al $_2$ O $_3$ ,  $\alpha$ :  $\alpha$ -Al $_2$ O $_3$ .

Table 7. Identification of the X-ray diffraction values from the isolated aluminous inclusions from Fe-Al(0.05wt%) alloy in the case of cooling condition of C.

Specimen	$d(\text{Å})$		
	$\gamma$ -Al $_2$ O $_3$ (b)	$\theta$ -Al $_2$ O $_3$ <sup>18)</sup>	$\alpha$ -Al $_2$ O $_3$
3.461			3.479(0.74)
2.830		2.83 (0.6)	
2.716		2.71 (1.0)	
2.537			2.552(0.92)
2.435		2.431(0.9)	
2.368			2.379(0.42)
2.299		2.301(0.8)	
2.278	2.271(0.5)		
2.245		2.243(0.7)	
2.077			2.085(1.0)
2.018		2.010(0.8)	
1.974	1.973(1.0)		
1.899		1.898(0.7)	
1.792		1.791(0.4)	
1.733			1.740(0.43)
1.598			1.601(0.81)
1.542			1.546(0.03)
1.508			1.514(0.04)
1.483		1.481(0.5)	
1.470			
1.451		1.448(0.7)	
1.402			1.404(0.32)
1.386	1.392(1.0)	1.378(1.0)	
1.371			1.374(0.48)
1.333			1.337(0.01)
1.293		1.291(0.2)	
1.281		1.279(0.2)	
1.272			1.276(0.02)
1.237			1.239(0.16)
1.232			1.234(0.07)

れた面間隔と同定された酸化物の  $d$  値を示した。

以上冷却条件 A, B および C の場合について述べたが, A および B の場合においても, わずかながら  $\alpha$ -Al $_2$ O $_3$  が認められ, これは溶解温度において解離溶解していない溶鉄表面上の酸化物であると考えられる。

冷却条件 A および B の場合, 2200°~2300°C の温度では酸化物は溶融して一つのかたまりとなつて溶鉄表面に付着しているのので, 冷却凝固の際に生ずる酸化物とは区別ができた。この付着している酸化物は X 線回折による分析の結果  $\alpha$ -Al $_2$ O $_3$  であつた。溶鉄の冷却凝固の際に生じた酸化物の X 線回折を行なうために, 表面の酸化物と区別するために抽出した酸化物の中で大きなかたまりの酸化物をとりのぞいた。しかし, 酸化物の抽出過程において機械的な力で, 酸化物の一部は粒状になつたりするので, 抽出酸化物から表面の酸化物をすべてとりのぞくことは不可能であつた。著者らは, 酸化物のデバイ・シェラー写真において  $\alpha$ -Al $_2$ O $_3$  の回折線が粗大粒子の回折図形をしていることから判断して, 抽出酸化物に含まれる大部分の  $\alpha$ -Al $_2$ O $_3$  は溶鉄表面に付着してい

た酸化物であると考えている。

### 3.3 Al 添加量 0.1 wt% の場合

生成酸化物は X 線回折の結果によると冷却条件 A および B の場合において  $\gamma$ -Al $_2$ O $_3$ (b) および  $\kappa$ -Al $_2$ O $_3$  であり, 冷却条件によつて生成酸化物の変化は認められなかつた。また冷却条件 C の場合の生成酸化物は  $\gamma$ -Al $_2$ O $_3$ (b),  $\theta$ -Al $_2$ O $_3$  および  $\alpha$ -Al $_2$ O $_3$  であり, Al 添加量 0.05 wt% の場合の冷却条件 C における生成酸化物と同じであつた。

冷却条件 A および B の場合においてわずかながら  $\alpha$ -Al $_2$ O $_3$  が認められ, これは溶解温度において解離溶解していない溶鉄表面上の酸化物であると考えられる。冷却条件 A および B の場合に同定できない回折線が低回折角度側に認められた。

## 4. 考 察

生成酸化物の X 線回折による同定結果をまとめると Table 8 のようになる。

Table 8. Summary of the experimental result.

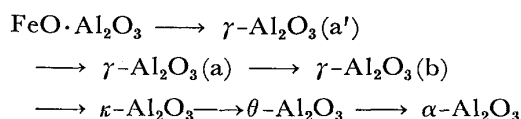
Cooling condition	Al(wt%)		
	0	0.05	0.1
A	FeO	FeO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> κ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> κ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
B	FeO	FeO·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> κ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> κ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
C	FeO	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> θ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> θ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は等軸晶系に属し結晶格子はスピネルと同じ構造であることは一般に認められており、本研究結果においては γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の面間隔が FeO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> のそれに近いことから γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は FeO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が変化して生じたものと考えられる。すなわち、FeO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> から FeO がぬけて γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に変化するのであるが、FeO のぬける程度に応じて γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(a'), γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(a), γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(b) の順に γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が生成するものと考えられる。このことは γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(a'), γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(a), γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(b) の順に回折線が高回折角度側に変化して面間隔が小さくなっていることから考えられる。

生成酸化物中に κ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が生成する段階では FeO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(b) に変化していると考えられる。この状態をよく示しているのは Photo. 2 である。さらに κ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の結晶性がよくなると Photo. 4 のようになり、面間隔 1.404 Å と 1.390 Å の回折線の分離が明りようになってくる。以上のことを考慮すると、κ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> は γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(b) が変化して生じるものと考えられる。

冷却条件 C の場合においては、生成酸化物は γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(b), θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> および α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> であり、量的には α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が多く、これは溶解時に試料表面に生じた一次介在物としての α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が主なものであると考えられる。

冷却速度の点から考えると、冷却速度が大きいのは冷却条件 A であり、次に冷却条件 B そして冷却条件 C であると考えられ、冷却速度が小さいほど生成酸化物の結晶性はよくなり、生成する酸化物は α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に近づくと考えられる。したがって、一つの考え方として、低温安定型のアルミナは FeO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が溶鉄中の Al との反応によつて Fe を溶鉄中に放出して α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> になるまでの中間の安定相であると考えられる。低温安定型のアルミナの生成順序は次のように考えられる。



上述のような考え方からすると、低温安定型のアルミナには Fe が鉱化剤として含まれていると考えられる。生成酸化物の EPMA による分析の結果によると、酸化物中に Fe が含まれていることが認められたので、Fe が鉱化剤の役割をしていると考えるのが妥当であろう。この鉱化剤の作用については、今後の研究課題の一つである。

いずれの冷却条件においても、γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(b) が存在することを考慮すると、FeO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> から γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(b) への変化はすみやかに行なわれるようであるが、γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(b) から α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> への変化は前者より、かなり遅いと考えられる。

養輪ら<sup>22)</sup>は FeO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の炭素粉末あるいは水素ガスによる還元実験の際に、低温安定型のアルミナの生成を認めている。この事実は低温安定型のアルミナの成因が FeO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に起因しているとする著者らの考え方と一致していると考えられる。

低温安定型のアルミナの生成機構については上述のように考えられたが、試料の溶解直後に Al 濃度の高い部分から生成すると考えられる試料表面上の一次介在物としての α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が低温安定型のアルミナを経て生成するものであるかどうかということについては、前述の鉱化剤の問題とともに、今後の研究課題である。

## 5. 総 括

溶鉄に Al を添加した際に生ずる二次介在物として、FeO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> および低温安定型のアルミナである γ-, κ- および θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を認めた。さらに γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> には 3 様の状態があることが見出された。低温安定型のアルミナは FeO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が溶鉄中の Al と反応して α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> へ変化する際の中途の酸化物であると考えられた。

本研究を遂行するにあたって、EPMA による分析を行なつていただいた東北大学選鉱製錬研究所の佐藤雄孝氏に謝意を表します。

## 文 献

- 1) H. A. SLOMAN and E. L. EVANS: JISI, 165 (1950), p. 81
- 2) R. E. LISMER and F. B. PICKERING: JISI, 172 (1952), p. 381
- 3) L. BOGDANDY, W. MEYER, und I. N. STRANSKI: Arch. Eisenhüttenw., 34 (1963), p. 235
- 4) 足立 彰, 岩本信也, 上田全紀: 鉄と鋼, 51

- (1965), p. 51
- 5) 川和高穂, 大久保益太, 笹島保敏, 郡司好喜: 鉄と鋼, 51 (1965), p. 777
- 6) 泉田和輝: 鉄と鋼, 51 (1965), p. 1317
- 7) 鱧部吉基, 佐野幸吉: 日本金属学会誌, 30 (1966), p. 674
- 8) 鱧部吉基, 佐野幸吉: 日本金属学会誌, 31 (1967), p. 795
- 9) P. E. WAUDBY and W. J. M. SALTER: JISI, 209 (1971), p. 518
- 10) 浅野鋼一, 中野武人: 鉄と鋼, 57 (1971), p. 1943
- 11) 大井 浩, 関根 稔弘, 河西悟郎: 鉄と鋼, 59 (1973), p. 1078
- 12) 大河平和男, 佐藤憲夫, 森 久: 鉄と鋼, 59 (1973), p. 1166
- 13) E. STEINMETZ und H.-U. LINDENBERG: Arch. Eisenhüttenw., 47 (1976), p. 199
- 14) 沢 繁樹, 渋谷正吾, 池田雅宣: 日特技報, 11 (1976), p. 1
- 15) 草川隆次, 塩原 融, 荒木 敏: 鉄と鋼, 63 (1977), S 581
- 16) E. STEINMETZ, H.-U. LINDENBERG, W. MÖRS DORF, und P. HAMMERSCHMID: Arch. Eisenhüttenw., 48 (1977), p. 569
- 17) 学振製鋼 19 委員会: 鉄鋼化学分析全書 8, (1963), p. 143 [日刊工業新聞社]
- 18) 久保輝一郎, 加藤誠軌: X 線回折による化学分析, (1973) [日刊工業新聞社]
- 19) H. C. STUMPF, A. S. RUSSELL, J. W. NEWSOME, and C. M. TUCKER: Indust. Eng. Chem., 42 (1950), p. 1398
- 20) H. P. ROOKSBY: The X-Ray Identification and Crystal Structures of Clay Minerals, ed. by G. Brown, (1961), p. 354 [Mineralogical Society (London)]
- 21) Joint Committee on Powder Diffraction Standards (U. S. A), Card No. 7-68.
- 22) 養輪 晋, 山田 守, 加藤 誠: 鉄と鋼, 51 (1965), p. 2309