鉄鋼中の Si 脱酸生成物の赤外線吸収スペクトル*

本 多 文 洋** 広 川 吉之助**
 武 山 主 郎** 後 藤 秀 弘***

Humihiro Honda, Kichinosuke Hirokawa, Shuro Takeyama and Hidehiro Goto : Infra-Red Absorption Spectra of Si-deoxidation Product in Steels. Infra-red absorption spectroscopy was applied for structural analysis of silica contained in steels. A probable difference of structure between Si-deoxidation product and silica inclusion which originate from furnace lining or ores are examined : At the first stage of deoxidation, the produced silica contain metallic elements to which 1030 cm^{-1} shoulder and 950 cm^{-1} peaks assigned. After 5 minutes of heating at melting temperature of iron, these peaks diminished to approach a cristobalitic structure. Dendritic silica particles in slowly cooled steel showed a characteristic peak at 1030 cm^{-1} . It showed that silica particles formed in cooling process include a larger amount of metallic elements than the spherical deoxidation product. Glassy silica, silicate and quartz added into iron melt show the same IR spectrum as that of the deoxidation product at first stage of reaction, and do not change with duration time at melting temperature of iron. Conclusively, deoxidation product and the exogeneous silica inclusion in steel show a characteristic pattern of IR spectrum but in practical samples with different conditions of steel making, IR spectroscopy may not be effective to distinguish the origin of silica in steels.

(Received June 2, 1970)

I. 結 論

鉄鋼中に介在する脱酸生成物を、その結晶構造あるいは結合状態の面より考察し、いわゆる外成的介在物のそれと比較検討する事は、両者の識別の可能性を検討する上にもまた介在物分離法の妥当性を考察するためにも有意義と考えられる。また脱酸反応の進行とともに結合状態の変移を見る事は脱酸反応の解析のために必要と思われる。本報文中では鉄鋼中の silica に着目し、溶鉄に Si 添加後一定時間保持した後急冷したものと炉中冷却したもの、溶鉄に故意に silica glass, silicate を含む鉄鋼石、および石英結晶を各々投入したもの、実用鋼等を試料として酸溶解して分離した残渣につき IR-スペクトルを得て考察した結果を報告する。

II. 実 験 操 作

分離法は温硫酸溶解法を適用した。すなわち 50~30 g の試料を温希硫酸に溶解し、残渣を 1 N 硝酸、10% 過マンガン酸カリウム溶液で処理した後、過剰の二酸化マンガンは過酸化水素で分解する。煮沸後 1% カセイソーダ溶液で不定形 silica を溶解除去してほとんど白色に近い残渣を得た。残渣の 0.3 mg を 250 mg の乾燥した臭化カリウムと十分混合し、錠剤法により赤外線吸収スペクトルを得た。

** 東北大学金属材料研究所 (The Research Institute for Iron, Steel and Other Metals, Tohoku University, Sendai)

*** 東北大学金属材料研究所、現在：富山大学 (The Research Institute for Iron, Steel and Other Metals, Tohoku University, Sendai. Present address : Toyama University, Toyama)

* 1970 年 4 月本会東京大会にて発表

分光器は島津 IR-27 G 型を使用した。必要に応じて顕微鏡観察、X線回折および発光分光法による残渣の化学分析を行なった。分離操作が残渣の赤外線吸収スペクトルに与える影響は次のように検討した。結晶石英および silica glass の粉末 (300 mesh 以下) を各々硫酸第一鉄 3 モル溶液に加え以下試料と同様の操作を経て残渣を回収した。硫酸第一鉄 3 モル溶液は試料を溶解しおわたった時の溶液の組成にほぼ相当する。酸処理により試料中に生じたかもしれない

Fig.1 IR-spectra of quartz (a) and silica glass (b) treated following to the chemical procedure applied for isolation of silica inclusion. (c) and (d) show silica inclusion in steel isolated by H_2SO_4 -method and I_2 -methanol method of isolation

OH 基の 1640 cm^{-1} の吸収は KBr 中に極くわずかに残留する水によるものと区別出来ないため検討出来なかった。また $4000\sim 1500\text{ cm}^{-1}$ の領域には SiO_2 に基づく吸収はないため測定範囲は $1500\sim 400\text{ cm}^{-1}$ とした。Fig. 1 に上記の処理を行なった石英 (a) silica glass (b) のスペクトルを示す。処理前のスペクトルとの間には差は見られない。また同様の操作を行なった残渣について発光分光法で定性分析し、分離操作によつて silica 粒子中に金属元素が侵入しないことを確かめた。Fig. 1 (c), (d) は同一の鉄鋼試料について各々酸溶解法とヨウ素メタノール法により分離した残渣のスペクトルである。さらにヨウ素メタノール法で溶解分離した残渣に酸溶解法の操作をほどこしたが、いずれも有意義な変化を認めなかった。したがって分離操作が残渣の IR スペクトルに与える影響は考慮する必要はないと判断された。

III. 結果および考察

1. 電解鉄の Si 脱酸生成物

不純物を極くわずかに含まない電解鉄の Si 脱酸生成物は通常数%程度の Fe を含むが、それはおそらく脱酸反応の核生成の際生成した Fe-silicate⁽¹⁾と考えられるか、または分離操作の不適當さによるものと見なされ、その Fe の存在状態はほとんど考慮されなかった。また silica の結晶構造は溶鋼の温度よりおそらく cristobalite であろうと考えられる⁽²⁾以外その結合状態を推定する事はほとんど行なわれなかった。一般に X 線回折によれば生成する silica は非晶質であるため、IR スペクトルはこの検討のためには適切な手段と思われる。Table 1 に示すような組成の電解鉄に Si 脱酸した試料より silica を分離し、その IR スペクトルを Fig. 2 (a) に示した。比較のため合成した cristobalite のスペクトルを (b) に示す。cristobalite は試薬 SiO_2 (結晶石英) をカセイソーダ溶液に溶解し、酸性として gel 状にした後、過塩素酸で脱水して白金ルツボで 10 分程度加熱して調整した。その X 線回折パターンは ASTM file 標準物質に一致し、格子定数も一致する。脱酸生成物は X 線では回折線は見られない。Fig. 2 (a), (b) を比較すると約 1030 cm^{-1}

Fig. 2 IR-spectra of silica inclusion in Si-deoxidized electrolytic iron (a) and of cristobalite synthesized (b)

の肩ピーク、および 950 cm^{-1} の broad なピークがこの脱酸生成物に特徴的である。柳ヶ瀬ら⁽³⁾⁽⁴⁾による一連の珪酸塩に対する赤外線吸収スペクトルの解析によれば 1030 cm^{-1} のピークはシート状の $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{(2n-1)-}$ 型の大きな陰イオン、 950 cm^{-1} はリング状の $(\text{SiO}_3)^{2n-}$ に相当する陰イオンの吸収と見なされている。Table 1 に脱酸生成物の分析結果を並記したが、残渣は 2.6% の Fe および matrix に比しかなり多くの Mn, Al を含むことがわかる。それ以外の元素は検出出来なかった。柳ヶ瀬らの結果より、容易に silicate を形成するこれらの元素は少なくともその一部はシリカ粒子中において結合に関与し、おそらくシート状あるいはリング状の珪酸塩を形成していると思われる。また残渣をルツボ中で加熱すれば、灰白色ないし白色に近い残渣は淡褐色に着色するが、それは SiO_2 粒子中で 2 価のイオン状であった Fe, Mn 等が酸化され酸化鉄、酸化マンガンが生成されたためと考えられる。量的に silica 粒子中にどの程度の陽イオンが存在すれば得られた程度の大きさのピークが生ずるのか、またはどの元素がより有効に結合に関与しているのかは現在までの資料では不十分であるが、残渣中に検出される金属元素の少なくとも一部は単に包蔵されたり酸化物として存在するのでなく、珪酸塩構造で結合していることが解る。

2. 脱酸生成物の時間的変移

溶鉄中に Si を投入した場合、脱酸反応は瞬間的に完了するとも、またかなりの時間を要する⁽⁵⁾ともいわれる。最近坂上ら⁽⁶⁾は Si 脱酸反応の進行を追跡するため詳細な実

Table 1 Chemical composition of electrolytic iron and silica inclusion isolated from Si-deoxidized electrolytic iron

	Electrolytic iron (%)	Isolated residue (%)
Fe	99.5	2.6
Mn	0.36	2.1
Ca	0.002	n.d.
Ti	0.001	n.d.
Al	0.001	0.1
C	0.08	—
Mg	0.005	tr.

- (1) M. L. Turpin and J. F. Elliott: J. Iron Steel Inst., **204** (1966), 217.
 (2) 成田: 鉄と鋼, **53** (1967), 1024.

- (3) 柳ヶ瀬, 杉之原: 金属学会誌, **33** (1969), 443.
 (4) 杉之原, 柳ヶ瀬, 金属学会誌, **31** (1967), 1229.
 (5) 坂上: 金属学会会報, **6** (1967), 842.
 (6) 坂上, 川崎, 鈴木, 佐藤: 鉄と鋼, **55** (1969), 550.

験を行ない、Si 添加後 5 分程度までに反応は事実上終了する事を示した。この反応の進行と共に生成物の結合構造がいかに変移するかは興味ある問題である。

Fig. 3 に溶鉄中に Si 添加後一定時間 1600°C に保持したのち水中に急冷した試料の IR スペクトルを示す。Si 添加後 43 秒～14 分 58 秒に試料が採取された。試料は東北大学金属材料研究所、坂上六郎博士らによって調整され、氏の御厚意により使用した。Fig. 3 に示すように反応開始直後の生成物には 1030 cm^{-1} 付近に肩ピークが生じており、

Fig. 3 IR-spectra of Si-deoxidation products sampled 43'' (a), 2'25'' (b), 5'55'' (c), 10'18'' (d), and 14'58'' (e) after Si-addition into iron melt

さらにそれは漸減して事実上脱酸反応が終了する 5 分後までに、ほぼ cristobalite に近い構造まで移行する事が観察される。回収した silica 残渣の分析値および量は **Table 2** に示されている。それによると 43 秒および 2 分 25 秒間保持した試料ではかなり多くの Fe, Mn, Al が検出される。残渣中のこれらの元素は前述の如く脱酸初期においては Si-O-Si の network を切断し一種の珪酸塩の形で存在しているが、時間と共に Si-O bond におよぼす影響は減し 5 分後までにはほぼ完全な cristobalite の結合型をとる。しかし X 線による回折線は見られない。**Photo. 1** に silica 粒子の生長の程度を示す。試料 (c) (5 分 55 秒後) まで粒径は増大し以後この生長した粒子は系外に出て小粒子のみが残留している。顕微鏡下において残渣は全て球形であって、不定形粒子、有色粒子ないしは有色の付着物は全く見られなかった。Photo. 1 中の焦点のずれた部分は粒子の重なりによるものである。これらの点を総合すれば初期において silica 粒子中に取り込まれた金属元素は珪酸塩を形成しており以後時間と共に結合に関与しなくなって silica の網状

Table 2 Change of chemical composition of isolated deoxidation products

Time after Si addition	Isolated residue (mg/g)	Chemical composition		
		Fe (%)	Mn (%)	Al (%)
43''	0.33	2.6	0.35	0.8
2'25''	0.46	1.8	0.22	0.3
5'55''	0.20	0.1	n.d.	0.7
10'18''	0.050	0.3	0.005	0.1
14'58''	0.045	0.5	n.d.	0.1
matrix		99.9	0.01	0.01

Photo. 1 Deoxidation products sampled 43' (a), 2'25'' (b), 5'55'' (c), 10'18'' (d) and 14'58'' (e) after Si-addition into iron melt

構造より除外されてゆくと考えられる。佐野ら⁽⁷⁾は Al 脱酸生成物を化学分析により検討し、アルミナ中の不純物は時間と共に減少している事を報告している。Si 脱酸の場合は上述のように 15 分後においてもなお残渣中に 0.1 数 % 程度の不純物元素が検出されるが、傾向として Al 脱酸と同じような変移方向が観察される。

前項で示した脱酸生成物に生じている 950 cm^{-1} 付近に見られる broad なピークはここでは生じていない。silica 粒子中に存在する金属元素の種類もしくは量が Si-O bond を切断する個所の選択性に影響し生ずるイオンの形が決定されると考えられるが更に実験的資料を要する。

3. 炉中冷却した鉄鋼の Si 脱酸生成物

前項で使用したと同じ電解鉄に Si 脱酸を行ない、5 分間保持した後炉中冷却した鋼より酸溶解により分離した残渣の顕微鏡写真を **Photo. 2** に示す。球状粒子より生長した樹枝状 silica が多量に見られる。これは最近坂上ら⁽⁶⁾によって観察され、matrix が樹枝状に凝固するときその樹間に沿って生長した 2 次的生成物であろうと説明された。Fig. 4 (a) にこのような樹枝状 silica を多量に含む残渣の IR スペクトルを示す。前項に示した脱酸初期の生成物のスペクトルにおいて 1030 cm^{-1} 付近に肩ピークをなしていたものは、やや移動して 1010 cm^{-1} のピークに強調されている。silica-metal oxide の系においては、metal % の増加に伴い force-constant の減少する結果 Si-O の ν_3 伸縮振動による 1100 cm^{-1} のピークが低波数側に移行する事が報告されている⁽³⁾⁽⁴⁾。FeO-SiO₂ 系についての組成変化とその IR スペクトルとの関係については未だ報告されていないが、Si-O の force constant が metal イオンの存在により変化する点において、他の金属元素の系と共通しているゆえに同じような傾向をもっと考えられる。したがって脱酸反応初期のスペクトルで 1030 cm^{-1} 付近の肩ピークをなしていたものが炉冷した場合、 1010 cm^{-1} に一つのピークになって現われている事は、炉冷した試料に見られる多量の樹枝状部分が冷却過程で生じたゆえに球状部分より金属元素をよ

Photo. 2 Dendritic silica inclusion isolated from slowly cooled steel

(7) 佐野, 伊藤, 近藤: 鉄鋼協会昭和 44 年 10 月講演要旨集

Fig. 4 IR-spectra of dendritic silica inclusion (a) in slowly cooled steel. (b) and (c) show silica inclusion in Si-deoxidized practical steel at deoxidation stage and final product, respectively

り多く含み、したがってピークはより低波数側に移行し、かつ吸収も大きくなったものと解釈される。残渣中の樹枝状部分は重量にして約 10% 程度含まれ肩ピークを一つのピークに強調するに十分な量である。Turpin and Elliott⁽⁴⁾は理論的に脱酸反応の核生成を扱い、FeO を多量にとり込んだ SiO₂ 粒子の方が核として生成しやすい事を議論している。また川和ら⁽⁸⁾は X線マイクロアナライザーにより、silica 中に 40% に達する FeO を検出している。しかしいづれも核生成が終れば、FeO はもはや必要ではない事を示している。ここに示した炉冷試料中の樹枝状 silica は球状粒子より生長したもので核となるべきものを必要としないが、なお FeO に富む生成物を作る事は脱酸反応を理解するうえに手がかりとなるものと考えられる。

4. 実用鋼の脱酸生成物

Fig. 4 (b), (c) に Si 脱酸した実用鋼(軟鋼)中の脱酸期及び仕上前期における silica のスペクトルを示す。脱酸期にみられる 950 cm^{-1} の broad なピークは仕上前に消失している。 1030 cm^{-1} の吸収はいずれの試料にも生じていない。この二つのピークがいかなる金属元素によるものかはさらに検討を要するが、試験鋼と共通する傾向として時間と共に cristobalite 型へと移行する事が観察される。

5. 溶鉄中に添加された silicate, silica glass および quartz の IR スペクトル

鉄鋼中に介在する SiO₂ と称されるものには鉄鋼石に由来するもの、炉材より混入したもの及び脱酸生成物に大別

(8) 川和, 大久保, 笹島, 郡司: 鉄と鋼, 51 (1965), 774.

される。これら三つの間にその由来に応じて溶鉄中で結合状態にいかなる差異が生ずるかを検討する目的で各々を故意に溶鉄に添加した。すなわち silicate を含むバイセイド鉄鋼石、イソライト耐火レンガ(シリカガラス)および結晶石英を各々溶鉄に添加したのち酸溶解法により残渣を回収した。

鉄鋼石を塩酸処理し、主成分 (Fe_2O_3) を溶解した残渣、および耐火レンガの添加前の IR スペクトルを Fig. 5(a), (b) に示す。X線回折および化学分析より、鉄鋼石中の残渣は MnSiO_3 を主体とする珪酸塩であり耐火レンガは silica glass である。各々そのスペクトルには特徴があり、 MnSiO_3 では多くの silicate と同様⁽⁹⁾に silica の場合における 1100 cm^{-1} に生ずる ν_3 に相当するピークは 1050 cm^{-1} に生じている。これらを 1600°C の溶鉄に添加し 10 分間保持した試料より回収した残渣の IR スペクトルを Fig. 6(a)~(f) に示す。最大 30 分間保持したが 10 分以後 IR スペクトルに変化はなかった。結晶石英に関しては保持時間を 2 分~15 分に変化させた。silicate および silica glass の場合は 10 分以内に両者の由来の区別がつかなくなり、結晶石英の場合も 15 分後までに前二者と区別がつかなくなる。かつこれらのスペクトルは脱酸生成物としての silica の脱酸初期でのスペクトル (Fig. 3(a)) に同じである。この事より (1) 添加前の状態が silicate, silica glass または結晶石英の場合、15 分程度溶融温度が持続されれば結合構造において同じ状態となり IR によっては区別が出来なくなる。(2) Si 脱酸生成物は脱酸直後 (1) と同じ状態を経る、等の点が観察される。

添加して回収された残渣は顕微鏡下において大部分添加前と同じ不定形の破砕された形を保っており、一部の小粒子が球形に近い形となっている事が観察される。したがっ

Fig. 5 IR-spectra of MnSiO_3 in iron ore (a) and firebrick (b)

(9) V. Stubičan and Rustum Roy : Am. Mineralogist, 46 (1961), 32.

て粒子は融点をやや下まわる温度で半溶融状態となり Mn-silicate は一たん分解し、石英, silica glass はある量の金属元素をとりこんで、いずれも同じような結合状態に帰着すると考えられる。回収した silica 粒子中には Table 3 の如くかなりの量の Fe, Mn といくつかの Ti, Mg が検出される。どの元素がどの程度の量結合に寄与すれば、観察された程度のピークが生ずるか更に検討を要するが、残渣中に存在する金属元素の少なくとも一部は Si-O-Si の結合を選択的に切断し一種の珪酸塩の形をとっている事が観察される。

Fig. 6 IR-spectra of exogeneous silica inclusions in steels

- (a) : silica glass added into steel (quenched 10 minutes after addition)
 (b) : silicate added into steel (quenched 10 minutes after addition)
 (c) ~ (f) : quartz added into steel (quenched 5 (c), 7 (d), 10 (e), and 15 (f) minutes after addition)

Table 3 Chemical composition of silica particles before addition into iron melt and recollected one from steels

	Before addition		Recollected						
	Silicate in ore (%)	Glass and quartz (%)	Silicate in ore (%)	Glass (%)	Quartz (%)	5'	7'	10'	15'
						(time after addition)			
Fe	1.1	0	1.6	4.0	tr.	0.2	0.1	2.8	
Mn	18.6	0	6.6	0.9	0.1	tr.	0.2	0.2	
Al	5.0	0	1.5	0.1	n.d.	0.1	n.d.	n.d.	

IV. 総 括

Si 脱酸した鉄鋼の脱酸生成物の IR スペクトルには 1030 cm^{-1} , 950 cm^{-1} またはそのいずれかにピークを生ずる。そ

れらは脱酸反応が完了する時までに消滅して cristobalite 型となる。これは silica 粒子に取りこまれたおそらく Fe, Mn 等のイオンが non-stoichiometric な珪酸塩を形成しており、時間と共に cristobalite に移行する事を示す。冷却過程で生じた 2 次的生成物はより多くの不純物を含む。

溶鉄に加えられた珪酸塩、ガラス状シリカおよび結晶石英は、15 分程度溶鉄温度に保持すれば、共に脱酸初期の生成物に等しい IR スペクトルとなり区別がつかなくなって、

かつ以後時間とともに変化しない。したがって実用鋼中の silica が内生的 silica か外成的 silica かのいずれか一方だけであって、製鋼条件がわかっている場合には互いに区別が可能であろう。外成的 silica である場合はその由来を検討する場合は IR スペクトルは有用ではない。

この研究を行なうにあたって多くの御教示および試料を賜りました東北大学金属材料研究所 坂上六郎博士に厚く御礼申し上げます。