

(117) 脱酸生成酸化物のメスバウアー分光およびX線光電子分光による研究

(溶鉄のAlによる脱酸機構について — II)

東北大学送研 O 渡辺俊六 金子泰成 大川淳 白石裕

九州工業大学 杉元原幸夫

1. 緒言 溶鉄のAl脱酸に際して生ずる低温安定型のアルミナ(γ -, κ -, θ - Al_2O_3)は FeOAl_2O_3 にAlが入り込み, Feが溶鉄中にもとり α - Al_2O_3 が生成する中途の段階におけるアルミナであり, 低温安定型のアルミナ中には酸化物としてFeが含まれていることがX線回折の結果から明らかとなった。また走査型電子顕微鏡による酸化物の観察から, 酸化物はFeOに富んだ液体の凝集が先行し, その液体と溶鉄中のAlとの表面及び内により酸化物が生成するものであると考えられた。このことから酸化物中のFeの挙動をメスバウアー分光により, また酸化物の表面の電子状態をX線光電子分光により調べることににより, 溶鉄のAlによる脱酸機構を明らかにしようとするものである。

2. 結果および考察 ^{57}Fe をメスバウアー核として, ^{57}Co を線源としたメスバウアー分光による結果は次の通りである。 γ - Al_2O_3 と κ - Al_2O_3 が共存する酸化物について測定した結果, γ - Al_2O_3 中のFeは FeOAl_2O_3 中のFeと同じような状態にあり, 鉄は Fe^{2+} の状態にあると考えられ, また κ - Al_2O_3 中の鉄は Fe^{3+} に近い状態にあると考えられる。

純鉄(α 鉄)を基準としたアイソマーシフトを従来の研究結果をもとにして示すと次のようになる。 FeO , FeOAl_2O_3 のアイソマーシフトは約1mm/secであり, FeAl_x なる合金は x の値によって異なるが, 0.165から0.425mm/secの間にある。このことはFeとAlが合金するとFeのまわりの電子はAl側に引っぱられて, Feの核より遠ざかることを意味し, またFe-Al合金にOが入ると, さらに鉄のまわりの電子はFe核より遠ざかることを意味している。このことは FeAl_x とOからFe, Al, Oを含む酸化物をつくる方がFeとOよりFeOを生成するより容易であると考えられる。すなわち鉄中にAlが入ることによってAlのまわりのFeは FeOAl_2O_3 中のFeの状態により近づくことになり FeOAl_2O_3 を生成する際にそれだけ有利となる。

X線光電子分光によりAlの2P電子のエネルギー状態を測定した結果を表1に示す。 FeOAl_2O_3 中の Al_{2p} のエネルギーは Al_2O_3 中の Al_{2p} 電子のエネルギーより0.5eVだけ高い値を示しているが, これはFeの存在によって, それだけエネルギーが高い側にシフトして Al_2O_3 より安定なものになっていると考えられる。見方を変えれば, AlはFeと合金することにより Al_{2p} 電子のエネルギーは低下するが, この合金が酸素と結びつくことによって, Al_{2p} 電子のエネルギーは高くなり FeOAl_2O_3 の状態でも安定になるものと考えられる。 FeOAl_2O_3 に相当するAl濃度以上にAlが存在するとAlはOと強く結びつく傾向にあるから FeOAl_2O_3 の構造はこれFeは他のAlと合金状態をつくるか, あるいはこの合金は他の酸素と結びついて FeOAl_2O_3 をその場で生成するものと考えられる。すなわち, 生成酸化物はFe-Al合金の融出物とつねに接しながら生長していくものと考えられ, このようなことから, FeOAl_2O_3 から容易にFeが系外に出て行くものと考えられる。

表1. Al_{2p} 電子のエネルギー値

Al	73 eV
FeAl	72.6 "
Al_2O_3	74.4 "
FeOAl_2O_3	74.9 "
γ - Al_2O_3	

以上に述べた酸化物の生成過程からわかるように FeOAl_2O_3 からFeが系外に去る過程において, はじめにスピネル構造に近い γ - Al_2O_3 ができると考えられ, しかも γ - Al_2O_3 中にはまだFeがかなり残っており, それは Fe^{2+} に近いものと考えられる。さらに反応が進むとFeはかなり系外に去り, 酸化物中にFeが少し残ったものが κ - Al_2O_3 と考えられ, Feは Fe^{3+} に近い状態, すなわちAlと同じような状態に近いものと考えられる。