

## (101) 鉄-クロム-酸素系化合物への窒素の影響

(正方晶クロマイトの生成機構に関する研究-I)

大阪大学工学部 足立村岡本信也 鷹野雅志

緒言

Fe-Cr-O三元系に見い出される酸化物について、従来より、研究が行われ、特に正方晶クロマイトの生成機構について、種々の検討がなされて来た。しかし1600°CにおけるFe-Cr-O三元系状態図において、正方晶クロマイトの正方晶度は0.95以下の小さいものは存在せず、高クロム合金中に生成される正方晶クロマイトの生成機構については、なお明らかでない。そこで本実験では、高クロム合金中に生成される $\%a=0.95$ 以下の正方晶クロマイトの生成機構に対して、窒素ガスの影響、及び1600°C以上の温度についての還元実験を試みた。

実験方法

出発物質(FeCr)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の作製方法については、前回報告した通りである。窒素ガスの酸化物に及ぼす影響を調査する方法として、CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>混合比を一定とした混合ガスと窒素ガスを一定の割合で混合し、出発物質(FeCr)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を1600°Cにおいてその混合ガスで還元処理した。また出発物質(FeCr)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に一定量の窒素を混合し、純窒素ガス中で処理した。

一方1600°C以上の温度における還元実験については、還元温度を1700°Cとした。還元方法については、前回報告した1600°Cの場合と同様である。

実験結果

- 一 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に対する窒素ガスの反応性について、1600°Cにおいて、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>は純窒素ガス中で影響を受けないが、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>にCを混合し、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>がCにより還元されると、Arガス中ではCrとなり、純窒素中ではCr<sub>2</sub>Nが生成される。しかし1600°Cにおいて、CrとCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の間に他の酸化物は生成されなかった。またCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とCr<sub>2</sub>Nの反応性はなかった。
- 一 (FeCr)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に対するN<sub>2</sub>ガスの反応性については、1600°Cにおいて、CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>=1/6、窒素ガス、0.5気圧で処理した場合、正方晶クロマイト( $\%a=0.95$ )が生成され、窒素ガスの影響はなかった。以上から、1600°Cにおいては、CrとCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とからCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>なる酸化物は生成されない。またCrは純窒素中でCr<sub>2</sub>Nとなるが、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に対しては窒素ガスおよびCr<sub>2</sub>Nは影響を及ぼさない。また(FeCr)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>から還元により作製した $\%a=0.95$ の正方晶クロマイトに対しても、窒素ガスの影響を無視してよい。
- 一 1700°Cにおける還元実験については、出発物質(FeCr)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の組成として、N<sub>2</sub>/N<sub>Fe</sub>=2.00~2.90のものについて、CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>=1/4~1/30の混合ガス中で還元を行った。その結果N<sub>2</sub>/N<sub>Fe</sub>=2.90の場合、CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>=1/30の混合ガス雰囲気中で正方晶クロマイト-相が生成され、その正方晶度はほぼ0.94であった。従って1700°Cにおいては、1600°Cにおける還元実験の結果に比べて、正方晶クロマイトの正方晶度はさらに小さくなり、同時に正方晶クロマイト中のクロム含有量も多くなる。以上の事から1600°Cにおいて、鉄-クロム合金中に生成される $\%a=0.95$ 以下の正方晶クロマイトの生成機構について、酸化物生成時期の局部的な発熱が窒素の影響を及ぼすと考えらる。