

## (68) スピネルの正方晶度と置き度の関係

(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 足立彰、岩本信也、鷹野雅志

## 1. 緒言

$(Fe \cdot Cr)_2O_3$  固溶体を種々の酸素分圧の条件下で置きした場合の挙動については、先に報告した。(鉄と鋼, 52(1966), p.544) この場合、生成される正方晶 iron chromite ( $\%a = 7 \sim 0.95$ ) は正方晶  $FeCr_2O_4$  に少量の  $Cr_2O_3$  が固溶したものであらうとの想定に基づき、本研究では  $(Fe \cdot Cr)_2O_3$  固溶体を置きした場合の生成される正方晶 iron chromite の正方晶度と酸素分圧および  $Cr_2O_3$  固溶量との関係を検討し状態図的考察を下した。

## 2. 研究方法

$(Fe \cdot Cr)_2O_3$  の作製および実験方法については先に報告した。置き温度は  $1600^\circ C$ 、酸素分圧は  $10^{-3} \sim 10^{-11}$  atm. 出発物質  $(Fe \cdot Cr)_2O_3$  の組成は  $\% = 60.6, 66.7, 67.5, 68.5, 69.4, 72.2, 73.4, 74.4$  とした。(ただし  $\% = N_{Cr}/(N_{Cr} + N_{Fe}) \times 100$ )

これらの配合物を粉末のまま Mo ルツボに入れ、 $H_2-CO_2$  混合ガス中で置き、X線回折法 (Debye-Scherrer 法および Diffractionmeter 法) を用いて解析した。

## 3. 研究結果からの上考察

$\% = 66.7$  の場合、 $\sim 10^{-9}$  atm の状態まで正方晶  $FeCr_2O_4$  があるが  $10^{-9} \sim 10^{-10}$  atm. においては正方晶 iron chromite を生成すると同時に liquid metal の晶出が認められ、酸素分圧の低下と共に存在する正方晶 iron chromite の正方晶度 ( $\%a$ ) は 0.95 に至る。そして  $10^{-10.2}$  atm 付近で 0.95 iron chromite + liquid metal + sesquioxide の三相となり、それ以下では liquid metal + sesquioxide の二相共存領域に入る。 $\% = 67.5$  の場合、 $10^{-10} \sim 10^{-10.2}$  atm. で iron chromite の一相領域があり、酸素分圧の低下と共に、正方晶度  $\%a = 0.99 \sim 0.96$  と連続的に小さくなった。 $10^{-9} \sim 10^{-10.2}$  atm. で正方晶 iron chromite + liquid metal の二相共存となり、 $10^{-10.2}$  atm. で三相共存となった。 $\% = 74.4$  では、 $\sim 10^{-10.2}$  atm. まで iron chromite + sesquioxide の二相共存領域があり、 $10^{-10.2}$  atm. で三相となり正方晶度は 0.95 となった。

一方、存在する iron chromite の領域は  $10^{-9}$  atm. では約  $66 < \% < 70$ ,  $10^{-9.5}$  atm. では  $67 < \% < 72$ ,  $10^{-10}$  atm. では  $70 < \% < 73$ ,  $10^{-10.2}$  atm 付近では  $\% \approx 73$  となった。しかも一定温度、一定酸素分圧の場で正方晶 iron chromite の正方晶度 ( $\%a$ ) は  $\%$  が小さくなるに従って小さくなる傾向にある。

以上より、正方晶 iron chromite の正方晶度は酸素分圧の低下および  $\%$  の増加と共に小さくなることが明らかとなった。さらに  $FeCr_2O_4$  の化学量論比の  $\%$  の組成を変化しなくして置きするここでは正方晶 iron chromite が生成されない。このことは  $FeO$  の状態図において  $N_{Fe}/N_O = 1$  において安定に存在しないように  $N_{Cr}/N_{Fe} = 2$  では正方晶化しなく、 $10^{-10.2}$  atm 付近に存在するものと考えられる二元角融線において  $N_{Cr}/N_{Fe} \approx 2.9$  以上で存在する典型的な nonstoichiometric compound である。