

70565

クロマイト正方晶化機構について*

岩本 信也**・鷹野 雅志***・足立 彰**

Mechanism of Formation of Tetragonal Chromite

Nobuya IWAMOTO, Masashi TAKANO, and Akira ADACHI

Synopsis:

In order to investigate the formation mechanism of the tetragonal chromite formed in molten Fe-Cr alloys, the authors have studied the influence of oxygen partial pressure and temperature on the axial ratio of the tetragonal chromite formed from the solid solutions between Fe_2O_3 and Cr_2O_3 in an atmospheres of various $\text{CO}_2\text{-H}_2$ mixtures or H_2 gas.

The results obtained are summarized as follows:

1) The oxide coexisting with molten Fe-Cr alloy at 1600°C varies from cubic, via tetragonal chromite, to Cr_2O_3 in accordance with oxygen partial pressure. When the mixing ratio of $\text{CO}_2\text{-H}_2$ is 1/16 or 1/18, the following three phases equilibrate. They are tetragonal chromite ($c/a=0.95$), sesquioxide and molten Fe-Cr alloy.

2) Single phase region of chromite becomes enlarged with temperature rise and the chromium ion in chromite increases. Tetragonal chromite having axial ratio $c/a=0.90$ was obtained with H_2 reduction at 1850°C.

3) The following equations were derived to lattice parameters of tetragonal chromite.

$$a = a_0 / \gamma \cdot \{(1 + 2\gamma^2) / 3\}^{1/2}$$

$$\text{and } c = a_0 \{(1 + 2\gamma^2) / 3\}^{1/2},$$

where γ is tetragonality (c/a) and a_0 is 8.37\AA .

4) The determination of Cr^{2+} was tried with chemical means, but it was unadequate to confirm quantitatively.

(Received Dec. 5, 1969)

1. 緒 言

Fe-Cr 合金に生成される酸化物介在物に関する研究は D. C. HILTY, W. D. FORGENG, R. L. FOLKMAN¹⁾ によつて、詳細に調べられてきた。合金の含有量が 2.5~3% 以下のときにはクロマイトが、2.5~3 から 8~9 %の間では distorted spinel が、そして 8~9% 以上では Cr_3O_4 が生成されるとしてきた。このクロマイトは FeCr_2O_4 と Fe_3O_4 の固溶体からなり、格子定数は $8.23 \sim 8.30\text{\AA}$ と変化する。distorted spinel は FeCr_2O_4 と Cr_3O_4 の固溶体からなり、格子定数 $8.39 \sim 8.48\text{\AA}$ 、軸比 $c/a=0.98 \sim 0.95$ をもつ面心正方晶である。さらに、 Cr_3O_4 は格子定数 $8.64 \sim 8.72\text{\AA}$ 、軸比 $c/a=0.88 \sim 0.86$ の面心正方晶である。H. M. CHEN と J. CHIPMAN²⁾ の融体の平衡論的研究にしたがえば、溶液と平衡する酸化物は 0~3% Cr の場合、 FeCr_2O_4 となり、9~21% Cr の場合、 Cr_3O_4 となる。

一方、Fe-Cr-O 系状態図についての研究は、R. V. RIBOUD と A. MUAN³⁾、および A. HOFFMAN⁴⁾ などによつてなされてきたが、Fe-Cr 融体と平衡する酸化物の生

成機構を考察する上に、なお不明の点があり、現在、推定の域を出ていない。Fe-Cr 合金に生成される酸化物介在物の高温における挙動とその安定性について、われわれは研究し⁵⁾、さらにその酸化物の人工作製について報告してきた⁶⁾⁷⁾。その結果、Fe-Cr 合金全領域において生成されるスピネル構造を持つクロマイトは、合金の Cr 含有量が 1.7% 以下の場合、立方晶であるが、クロム含有量が増加すると、クロマイトは立方晶から正方晶に変化し、3% Cr で軸比 $c/a=0.97$ 、5% Cr で $c/a=0.95$ 、13~18% Cr で $c/a=0.89$ となる。本報告では、Fe-Cr 溶液中に生成される正方晶クロマイトの生成機構を明らかにするために、種々の組成の $(\text{FeCr})_2\text{O}_3$ 固溶体を出発物質として還元処理を行ない、クロマイトの生成条件について検討した。

2. 実験方法

還元に供する出発物質、 $(\text{Fe}\cdot\text{Cr})_2\text{O}_3$ 固溶体は Fe_2O_3

* 昭和44年12月5日受付

** 大阪大学工学部 工博

*** 住友金属工業(株)和歌山製鉄所

Table 1. Composition of starting material.

Starting materials	$\frac{N_{Cr}}{N_{Cr}+N_{Fe}} \times 100$
Ses 900	60.6
// 1000	66.7
// 1027	67.5
// 1057	68.5
// 1088	69.4
// 1100	69.7
// 1158	71.2
// 1200	72.2
// 1253	73.4
// 1300	74.4

と Cr_2O_3 を種々の割合で混合し、大気中にて $1300^\circ C$ で 1hr 加熱して作製した。 Fe_2O_3 および Cr_2O_3 はそれぞれ 蓆酸第一鉄と特級クロム酸アンモンを大気中で $1000^\circ C$ 1hr 加熱して作製した。なお、 Fe_2O_3 、 Cr_2O_3 および $(Fe \cdot Cr)_2O_3$ 固溶体はそれぞれ X線回折によつて確認した。実験方法はたて型 SiC 抵抗炉を用い、その中に高純度アルミナ炉芯管を挿入し、炉芯管の下端に試料急冷用水銀だめを接続した。出発物質は粉末状でジルコニアルツボ、あるいはモリブデンルツボに入れ、モリブデン線で炉芯管の上端からつるし、 CO_2+H_2 混合ガス中で約 1hr 還元処理した後、炉芯管の下端に接続した水銀だめの中に落下急冷した。還元温度は $1600^\circ C$ 、 $1700^\circ C$ 、 $1800^\circ C$ および $1850^\circ C$ であり、 CO_2+H_2 混合ガスの混合比は $CO_2/H_2=1/1\sim 1/30$ とした。還元された物質は乳鉢でアセトンの中で粉碎し、Debye-Scherrer 法、および diffractometer を用いて同定した。なお出発物質の組成は Table 1 にしめす。

3. 実験結果

3.1 $(Fe \cdot Cr)_2O_3$ の還元生成物

還元によつて得られた生成物の X線解析結果を Table 2 にしめす。表中の記号 CSp は立方晶スピネル、TSp は正方晶スピネル、Me は鉄-クロム金属相、Ses はコランダム構造である sesquioxide をしめす。表中の括弧で囲んだものは X線回折の結果、微量に存在していると思われるものである。また相境界と考えられるところを模式的に太線でしめし、スピネルが立方晶から正方晶に変化する境界を.....でしめした。さらにこの境界付近において、CSp+TSp としめたものは diffractometer による測定の結果、立方晶スピネルと正方晶スピネルが存在するが、この場合、2相平衡となるのではなくて、粉末試料の表面と内部との還元性の難易による時間的不平衡によるのではないかと考えられる。Table 2 より、Fe-Cr 金属相と共存する正方晶クロマイトは Ses 1027 から Ses 1200 の還元により生成され、立方晶クロマイトである $FeCr_2O_4$ よりも Cr イオンを過剰に含んだものである。しかも、 CO_2/H_2 が $1/16\sim 1/18$ の場合には、正方晶クロマイト、sesquioxide、および Fe-Cr 金属相の 3相が共存する。 CO_2/H_2 が $1/20$ よりも小さくなる場合、Fe-Cr 金属相と sesquioxide が平衡する。そしてこの sesquioxide は格子定数から推定すると Cr_2O_3 と思われる。すなわち、Fe-Cr 金属相が正方晶クロマイト平衡する条件は $CO_2/H_2=1/10\sim 1/18$ の範囲内であり、それよりも酸素分圧が低下すると、Fe-Cr 金属相は Cr_2O_3 と平衡する。

つぎに $(Fe \cdot Cr)_2O_3$ より還元によつて生成されたクロマイトの格子面間隔 d_{440} 、 d_{044} および格子定数 a 、 c と正方晶度、 c/a の還元酸素分圧による変化を Table 3~ Table 8 にしめた。格子定数 a および c は格子面間隔

Table 2. Comparison of reduction products and starting materials.

CO_2/H_2	Starting materials						
	Ses 900	Ses 1000	Ses 1027	Ses 1057	Ses 1088	Ses 1200	Ses 1300
1/2		CSp	CSp	CSp	CSp+Ses		
1/4	CSp	CSp	CSp	CSp	CSp+TSp	CSp+TSp+Ses	CSp+(TSp)+Ses
1/6	CSp+Me	CSp+(Me)	CSp	CSp	TSp	TSp+(Ses)	CSp+TSp+Ses
1/8	CSp+Me	CSp+Me	CSp+TSp	CSp+TSp	TSp	TSp	TSp+Ses
1/10	TSp+Me	CSp+TSp+Me	TSp	TSp	TSp	TSp	TSp+Ses
1/12	TSp+Me	TSp+Me	TSp+Me	TSp	TSp	TSp	TSp+Ses
1/14	TSp+Me	TSp+Me	TSp+Me	TSp+(Me)	TSp+(Me)	TSp	TSp+Ses
1/16	TSp+Me	TSp+(Me)+Ses	TSp+Me+(Ses)	TSp+Me+Ses	TSp+(Me)	TSp+Me+Ses	TSp+Me+Ses
1/18	TSp+Me	TSp+Me+Ses			TSp+(Me)+(Ses)	TSp+Me+Ses	TSp+Me+Ses
1/20	Me+Ses	Me+Ses				Me+Ses	Me+Ses

Table 3. X-ray results of the specimens C-41~49.

Specimen No	Gas-mixing ratio (CO ₂ /H ₂)	Lattice spacing		Lattice parameter		Tetragonality <i>c/a</i>	Coexisting phases
		<i>d</i> ₄₄₀	<i>d</i> ₀₄₄	<i>a</i>	<i>c</i>		
C-41	1/1	1.481 ₅	—	8.38 ₁	—	1.00	—
C-42	1/2	1.480 ₅	—	8.37 ₅	—	1.00	—
C-43	1/4	1.480 ₉	—	8.37 ₇	—	1.00	—
C-44	1/6	1.481 ₃	—	8.37 ₉	—	1.00	Metal
C-45	1/8	1.481 ₃	—	8.37 ₉	—	1.00	Metal
C-46	1/10	1.481 ₃	—	8.37 ₉	—	1.00	Metal
C-47	1/12	1.490 ₆	1.473 ₅	8.43 ₀	8.24 ₃	0.97 ₈	Metal
C-48	1/14	1.490 ₆	1.473 ₈	8.43 ₂	8.24 ₆	0.97 ₈	Metal
C-49	1/16	1.501 ₄	1.469 ₁	8.49 ₃	8.13 ₈	0.95 ₈	Metal
C-49	1/16	1.508 ₁	1.467 ₄	8.53 ₂	8.08 ₉	0.94 ₈	Metal Sesquioxide

Table 4. X-ray results of the specimens C52~60.

Specimen No	Gas-mixing ratio (CO ₂ /H ₂)	Lattice spacing		Lattice parameter		Tetragonality <i>c/a</i>	Coexisting phases
		<i>d</i> ₄₄₀	<i>d</i> ₀₄₄	<i>a</i>	<i>c</i>		
C-52	1/1	1.480 ₆	—	8.37 ₆	—	1.00	—
C-53	1/2	1.480 ₁	—	8.37 ₃	—	1.00	—
C-54	1/4	1.480 ₆	—	8.37 ₆	—	1.00	—
C-55	1/6	1.481 ₀	—	8.37 ₈	—	1.00	—
C-56	1/8	1.480 ₉	—	8.37 ₇	—	1.00	—
C-57	1/10	1.485 ₇	1.478 ₅	8.40 ₄	8.24 ₀	0.98 ₁	—
C-58	1/12	1.492 ₃	1.474 ₆	8.42 ₅	8.22 ₃	0.97 ₆	—
C-59	1/14	1.489 ₃	1.475 ₂	8.44 ₄	8.20 ₂	0.97 ₁	Metal
C-59	1/14	1.499 ₅	1.468 ₆	8.48 ₃	8.05 ₈	0.95 ₀	Metal
C-60	1/16	1.505 ₃	1.465 ₈	8.51 ₅	8.08 ₅	0.94 ₉	Metal Sesquioxide

Table 5. X-ray results of the specimens C-63~71.

Specimen No	Gas-mixing ratio (CO ₂ /H ₂)	Lattice spacing		Lattice parameter		Tetragonality <i>c/a</i>	Coexisting phases
		<i>d</i> ₄₄₀	<i>d</i> ₀₄₄	<i>a</i>	<i>c</i>		
C-63	1/1	1.481 ₃	—	8.37 ₉	—	1.00	—
C-64	1/2	1.479 ₄	—	8.36 ₉	—	1.00	—
C-65	1/4	1.480 ₄	—	8.37 ₅	—	1.00	—
C-66	1/6	1.480 ₁	—	8.37 ₃	—	1.00	—
C-67	1/8	1.480 ₂	—	8.37 ₃	—	1.00	—
C-67	1/8	1.490 ₀	1.477 ₇	8.43 ₄	8.28 ₆	0.98 ₂	—
C-68	1/10	1.489 ₇	1.475 ₇	8.42 ₁	8.27 ₁	0.98 ₂	—
C-69	1/12	1.491 ₂	1.473 ₀	8.43 ₅	8.23 ₄	0.97 ₆	—
C-70	1/14	1.502 ₃	1.468 ₆	8.50 ₁	8.12 ₇	0.95 ₆	Metal
C-71	1/16	1.506 ₄	1.466 ₈	8.52 ₂	8.09 ₀	0.94 ₉	Metal Sesquioxide

d_{440} , d_{044} より求めた. 試料 Ses 1000 を CO₂/H₂=1/1~1/16 の混合ガス中で還元した場合の挙動を Table 3 にしめた.

CO₂/H₂=1/1~1/4 の場合, 立方晶クロマイトが単に生成され, その格子定数は 8.375~8.380Å となる.

CO₂/H₂=1/6~1/10 の場合, 格子定数は 8.379Å の立方晶クロマイトと鉄-クロム金属相の相が共存するが, CO₂/H₂ が 1/10 の場合, 立方晶クロマイトと格子定数

8.43Å, 軸比 $c/a=0.97_8$ の正方晶クロマイトの 2 相が認められた. CO₂/H₂=1/10~1/14 の場合, クロマイトより, Fe-Cr 金属相を融出するとともに, 正方晶クロマイトの軸比は小さくなり, CO₂/H₂=1/16 の場合, Fe-Cr 金属相は軸比 0.95 の正方晶クロマイトおよび Cr₂O₃ と共存する. ところが試料 Ses 1027 では Table 4 にしめすように, CO₂/H₂=1/8 でクロマイトの正方晶化が起こり, しかも CO₂/H₂=1/10 まで金属相の融出は

Table 6. X-ray results of the specimens C-74~82.

Specimen No	Gas-mixing ratio (CO ₂ /H ₂)	Lattice spacing		Lattice parameter		Tetragonality c/a	Coexisting phases
		d_{440}	d_{044}	a	c		
C-74	1/1	1.482 ₄	—	8.38 ₅	—	1.00	Sesquioxide
C-75	1/2	1.480 ₈	—	8.37 ₆	—	1.00	Sesquioxide
C-76	1/4	1.480 ₄	—	8.37 ₅	—	1.00	—
C-77	1/6	1.488 ₁	1.478 ₃	8.41 ₈	8.30 ₈	0.98 ₇	—
C-78	1/8	1.488 ₀	1.481 ₀	8.41 ₈	8.25 ₄	0.98 ₁	—
C-79	1/10	1.489 ₉	1.474 ₂	8.42 ₈	8.25 ₄	0.97 ₉	—
C-80	1/12	1.499 ₄	1.473 ₁	8.45 ₄	8.13 ₃	0.96 ₂	—
C-81	1/14	1.492 ₆	1.473 ₃	8.44 ₃	8.23 ₀	0.97 ₅	—
C-82	1/16	1.500 ₈	1.469 ₈	8.49 ₀	8.14 ₉	0.96 ₀	—
				8.51 ₃	8.09 ₀	0.95 ₀	Metal Sesquioxide

Table 7. X-ray results of the specimens C-109~116.

Specimen No	Gas-mixing ratio (CO ₂ /H ₂)	Lattice spacings		Lattice parameter		Tetragonality c/a	Coexisting phases
		d_{440}	d_{044}	a	c		
C-109	1/4	1.481 ₃	—	8.37 ₉	—	1.00	Sesquioxide
C-110	1/6	1.490 ₉	1.477 ₁	8.43 ₄	8.19 ₅	0.97 ₂	—
C-111	1/8	1.491 ₇	1.475 ₀	8.43 ₃	8.25 ₂	0.97 ₈	Sesquioxide
C-112	1/10	1.498 ₆	1.472 ₉	8.47 ₇	8.19 ₅	0.96 ₇	—
C-113	1/12	1.502 ₄	1.471 ₀	8.49 ₉	8.15 ₅	0.96 ₀	—
C-114	1/14	1.502 ₅	1.470 ₈	8.49 ₉	8.15 ₂	0.95 ₉	—
C-115	1/16	1.500 ₄	1.469 ₈	8.48 ₈	8.15 ₂	0.96 ₀	—
C-116	1/18	1.506 ₄	1.467 ₇	8.52 ₁	8.10 ₀	0.95 ₁	Metal Sesquioxide
				8.53 ₂	8.05 ₈	0.94 ₄	Metal Sesquioxide

Table 8. X-ray results of the specimens C-122~127.

Specimen No	Gas-mixing ratio (CO ₂ /H ₂)	Lattice spacing		Lattice parameter		Tetragonality c/a	Coexisting phases
		d_{440}	d_{044}	a	c		
C-122	1/8	1.492 ₆	1.473 ₁	8.44 ₃	8.23 ₀	0.97 ₅	Sesquioxide
C-123	1/10	1.502 ₇	1.468 ₄	8.50 ₁	8.15 ₆	0.95 ₉	Sesquioxide
C-124	1/12	1.500 ₂	1.469 ₈	8.48 ₇	8.15 ₂	0.96 ₁	Sesquioxide
C-125	1/14	1.504 ₇	1.469 ₈	8.51 ₂	8.12 ₅	0.95 ₄	Sesquioxide
C-126	1/16	1.508 ₄	1.465 ₇	8.53 ₃	8.10 ₆	0.95 ₀	Metal Sesquioxide
C-127	1/18	1.510 ₇	1.464 ₇	8.54 ₆	8.04 ₄	0.94 ₂	Metal Sesquioxide

認められない。試料 Ses 1057 では Table 5 にしめすように、CO₂/H₂=1/8 にて同様に正方晶化が起こり、CO₂/H₂=1/12 まで金属相の融出は認められなかった。さらに試料 Ses 1088 では CO₂/H₂=1/1~1/2 の場合、立方晶クロマイトと sesquioxide が共存し、CO₂/H₂=1/4 でクロマイトの正方晶化が起こる。Table 6 から明らかなように CO₂/H₂=1/4~1/14 の場合、正方晶クロマイトのみが生成される。その軸比は 0.98₇~0.96₀ まで変化した。しかし試料 Ses 1200 の場合 Table 7 にしめすように CO₂/H₂=1/4 にて正方晶化が起こり、

CO₂/H₂=1/6 の場合、正方晶クロマイトと sesquioxide が共存する。この場合、CO₂/H₂=1/8~1/14 の範囲にて正方晶クロマイト 1 相が得られた。試料 Ses 1300 の場合、Table 8 にしめすように、もはやクロマイト相 1 相は生成されず、CO₂/H₂=1/14 までは正方晶クロマイトと sesquioxide が共存する。そして試料 Ses 1000 から Ses 1300 までの全組成については、CO₂/H₂=1/16 の場合、Fe-Cr 金属相と軸比 0.95 の正方晶クロマイトおよび Cr₂O₃ が共存する。

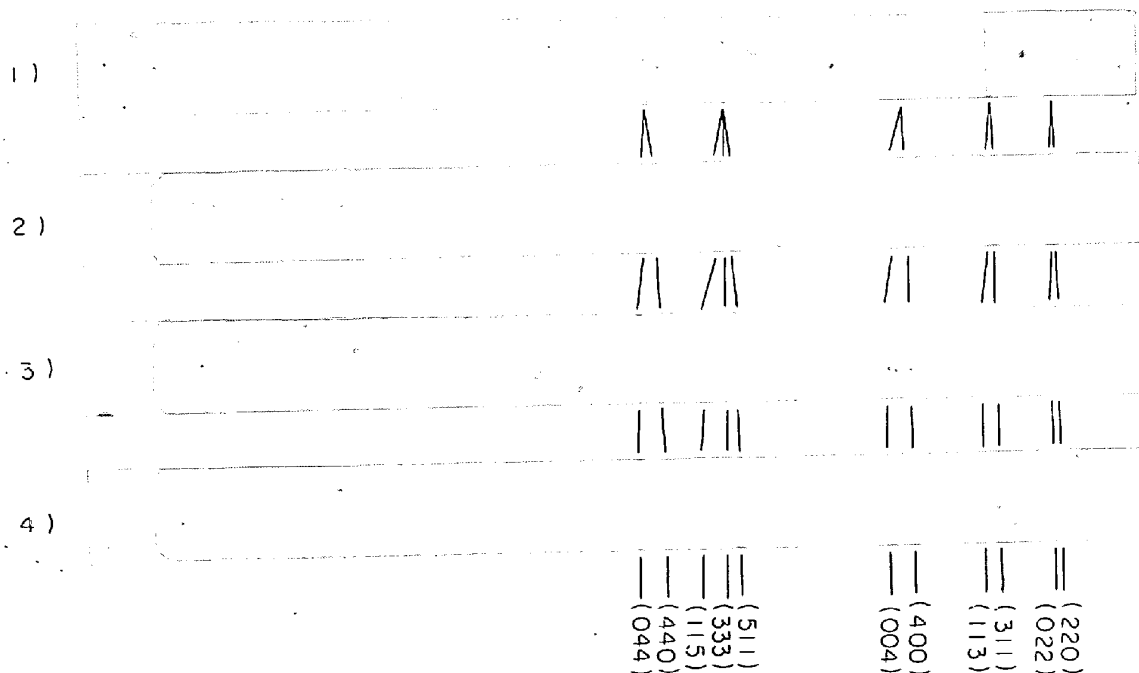
つぎに、同様の実験を試料 Ses 1000, Ses 1100, Ses

Table 9. X-ray results of the reduction products at 1700°C.

Gas mixing ratio (CO ₂ /H ₂)	Ses 1000			Ses 1100			Ses 1200			Ses 1300		
	Lattice parameter <i>a</i>	Tetragonality <i>c/a</i>	Coexisting phase	Lattice parameter <i>a</i>	Tetragonality <i>c/a</i>	Coexisting phase	Lattice parameter <i>a</i>	Tetragonality <i>c/a</i>	Coexisting phase	Lattice parameter <i>a</i>	Tetragonality <i>c/a</i>	Coexisting phase
1/14	8·37 ₈	1·00	—	8·45 ₆	0·97 ₄	—	8·47 ₂	0·96 ₅	—	8·50 ₆	0·95 ₁	Sesquioxide
1/18	8·43 ₇	0·98 ₂	—	8·47 ₇	0·96 ₄	—	8·48 ₅	0·96 ₄	—	8·51 ₆	0·95 ₁	Sesquioxide
1/25	8·47 ₇	0·96 ₆	Metal	8·48 ₆	0·96 ₀	—	8·51 ₆	0·95 ₃	—	8·55 ₇	0·93 ₅	Sesquioxide
1/30	8·47 ₇	—	Metal	8·50 ₆	0·95 ₇	Metal	8·50 ₆	0·94 ₉	Metal	8·50 ₆	0·94 ₈	—

1200, Ses 1300 について, 1700°C で行なつた. その結果を Table 9 にしめす. Table 9 より, 正方晶クロマイトは N_{Cr}/N_{Fe} が 2 以上の場合にのみ生成され, 1600°C の処理結果と同様の傾向を得た. しかし, CO₂/H₂=1/30 の条件においても, Fe-Cr 金属相と正方晶クロマイト, および Cr₂O₃ の 3 相が共存する酸素分圧に達せず, 得られる正方晶クロマイトの軸比も 1600°C の場合と比較して, 変化は大きくなかつた. しかし, 正方晶クロマイトの生成領域は少し大きくなり, 試料 Ses 1300 にて軸比 0·95 の正方晶クロマイト 1 相を得ることができた. しかし, 1600°C の Fe-Cr 合金に生成される正方晶クロマイトの軸比は Fe-Cr 融体との平衡酸素分圧の低下とともに小さくなり, Fe-18%Cr 合金では

軸比 0·89 の正方晶クロマイトが共存しているにもかかわらず, (Fe·Cr)₂O₃ の還元によつて得られた Fe-Cr 融体と平衡する正方晶クロマイトは, 1600°C において, 軸比 0·95 であり, CO₂/H₂=1/16~1/18 では前述したように 3 相が共存し, さらに還元すれば, 融体との平衡酸化物相は Cr₂O₃ となる. このむじゆんは Fe 融体に Cr が添加されたとき, 融体に Cr が溶解すると同時に形成されると思われる酸化物の生成熱による, 溶液-酸化物界面の発熱から, 熱的不平衡を生ずる結果, 1600°C では存在しない軸比の小さい正方晶クロマイトがあたかも平衡酸化物相のように生成されるのではないかと考えられる. なお, 1600°C における (Fe·Cr)₂O₃ の還元生成物の Debye-Scherrer 写真を Photo. 1, Photo. 2,



Gas mixing ratios
 1) CO₂/H₂=1/6
 2) CO₂/H₂=1/10
 3) CO₂/H₂=1/14
 4) CO₂/H₂=1/16

Phases
 cubic iron chromite
 tetra. iron chromite (*c/a*=0·98)+metal
 " (*c/a*=0·96)+metal
 " (*c/a*=0·95)+metal+Cr₂O₃

Photo. 1. Reduction products of specimen Ses 1000.

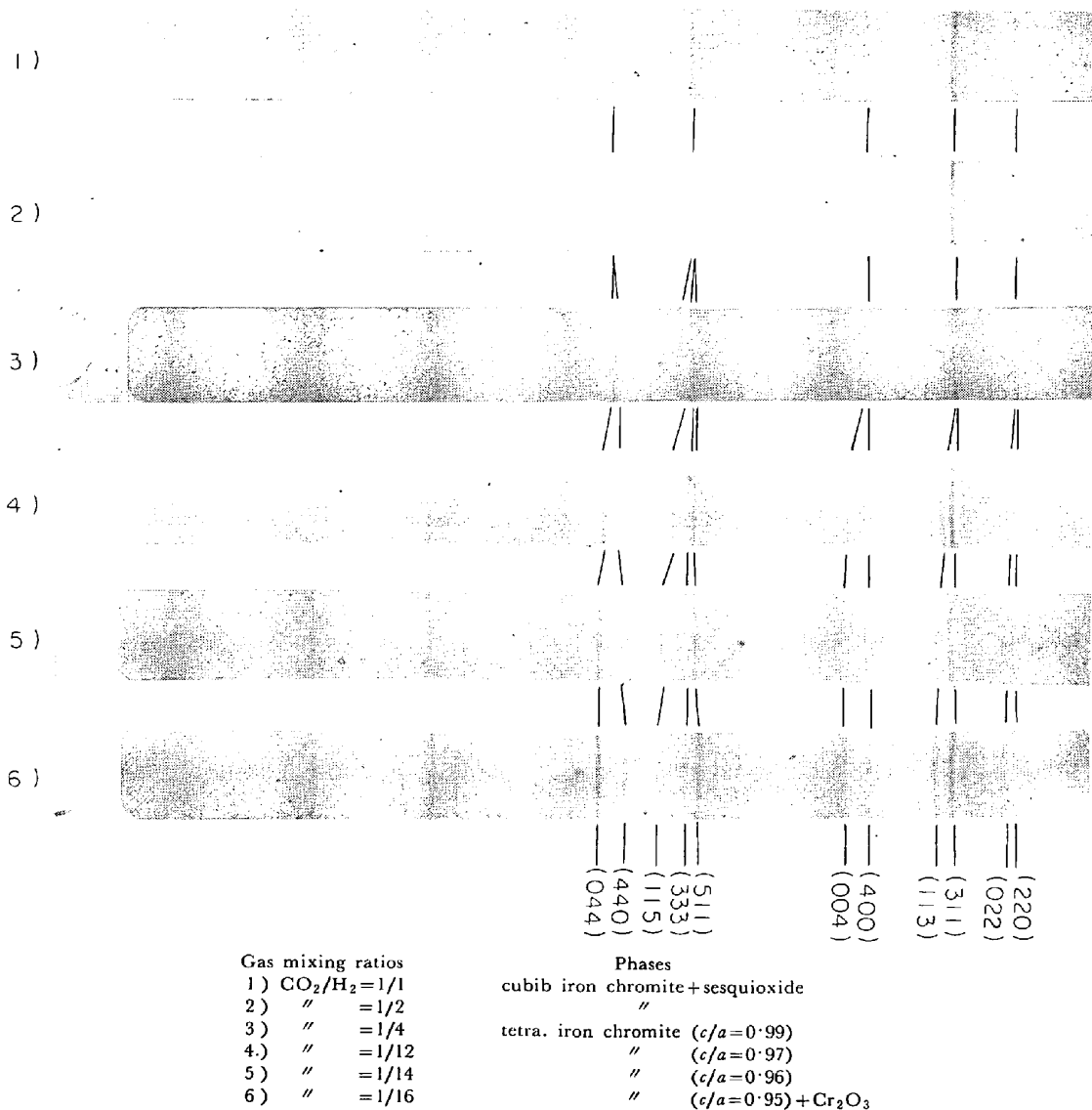


Photo. 2. Reduction products of specimen Ses 1088.

Photo. 3 にしめした.

3.2 正方晶クロマイト

$(\text{Fe}\cdot\text{Cr})_2\text{O}_3$ を還元することにより得られる正方晶クロマイトは、Fe イオンと Cr イオンの濃度、および平衡酸素分圧に依存して、格子定数 a および c が変化する。

種々の $(\text{Fe}\cdot\text{Cr})_2\text{O}_3$ を $\text{CO}_2\text{-H}_2$ 混合ガスを用いて、 1600°C で還元した後、水銀中に急冷して得たクロマイトの格子定数 a と CO_2/H_2 との関係を Fig. 1 にしめした。Fig. 1 において点線で示した部分はクロマイトと金属相、あるいはクロマイトと sesquioxide が共存する領域にある。したがって、点線で示した部分についてはクロマイト中の $N_{\text{Cr}}/N_{\text{Fe}}$ が一定ではなく、金属相あるいは sesquioxide と平衡するクロマイト相の境界線上の挙動をしめしている。Fig. 1 より明らかなように正方晶クロマイトの格子定数 a はクロマイト中の Fe イオンと

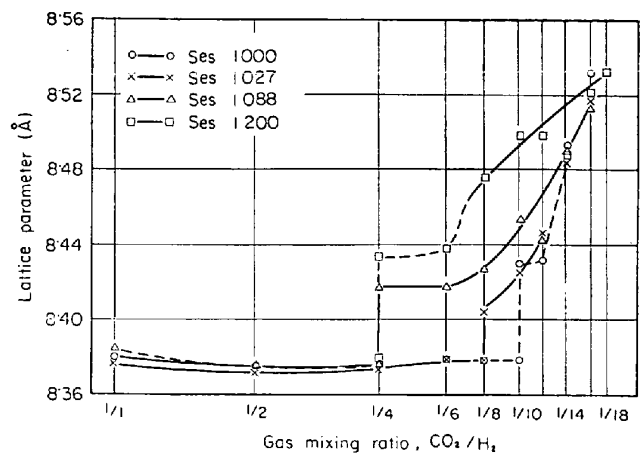


Fig. 1. Relationship between lattice parameter and gas mixing ratio at 1600°C .

Cr イオンの割合、および還元酸素分圧に依存する。すなわち、クロマイトの $N_{\text{Cr}}/N_{\text{Fe}}$ が一定の場合、ガス混

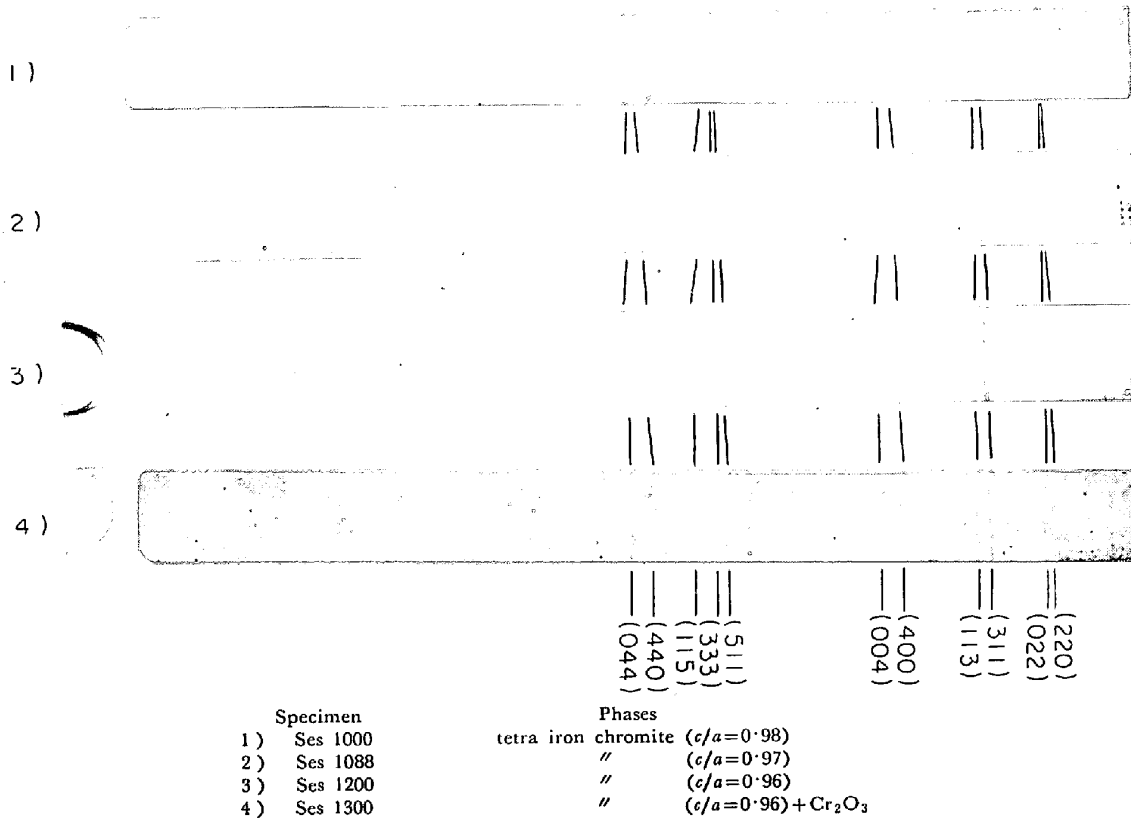


Photo. 3. Reduction products of $(Fe \cdot Cr)_2O_3$ at $CO_2/H_2=1/10$.

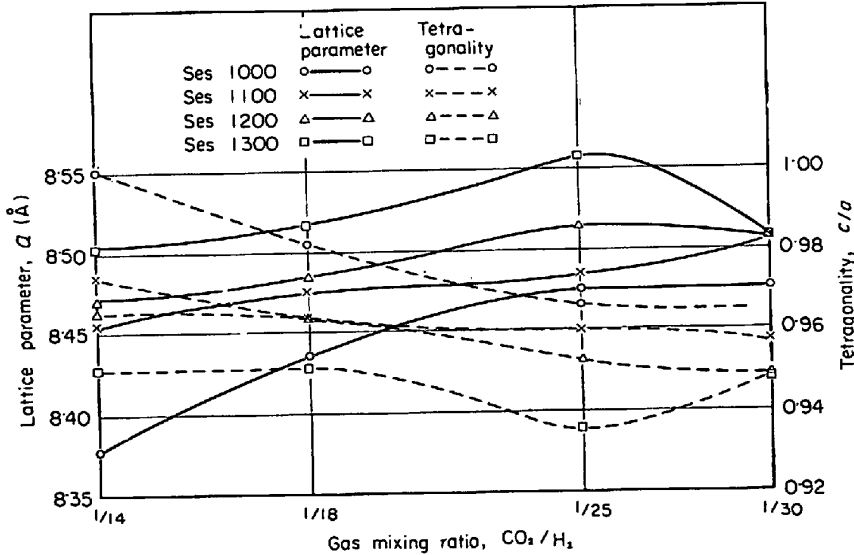


Fig. 2. Variation of lattice parameter or tetragonality with gas mixing ratio at $1700^\circ C$.

合比 CO_2/H_2 が小さくなるとともにその格子定数 a は大きくなり、逆に格子定数 c は小さくなる。また、ガス混合比 CO_2/H_2 が一定の場合クロマイト中の Cr イオンの増加とともに格子定数 a は大きくなる。さらに、 $(Fe \cdot Cr)_2O_3$ の $1700^\circ C$ における還元より得られたクロマイトも同様の傾向をもつことは Fig. 2 より明らかである。

以上の結果から、クロマイトの正方晶化には組成的要因が考えられる。正方晶クロマイトは $FeCr_2O_4$ にくらべて N_{Cr}/N_{Fe} が2より大きいときのみ生成され、この过剩の Cr イオンが正方晶化に大きな影響を与えていると思われる。さらにクロマイト中の N_{Cr}/N_{Fe} が一定の場合に還元酸素分圧の低下とともに、より正方晶クロマイトの軸比が小さくなる事実はクロマイト中の酸素の欠損、および Fe イオンと Cr イオンの原子価変化を考える必要がある。最近、Gene C. ULMER と W. B. WHITE⁹⁾ は $1300^\circ C$ において金属相と共存する $FeCr_2O_4$ あるいは $FeCr_2O_4-MgCr_2O_4$ 固溶体中に Cr^{2+} イオンが存在することを赤外線吸収の結果に

よつて論じた。また、V. S. STUBICAN と C. GRESKO-VICH⁹⁾ は $1950^\circ C$ の還元雰囲気*中にて、 MgO と Cr_2O_3 より $(Mg_{8-x}Cr_x^{2+})^{IV}Cr_6^{VI}O_{32}$ を作製し**、 Cr^{2+} イオンの存在量と比例的に正方晶化がおこる。すなわち、ス

* 試料の支持台は黒鉛で作られ、その内部にシリコニア管を装入したものであり、還元雰囲気はその黒鉛の酸化によつて得られているため酸素分圧は明らかでない。

** クロマイト中の酸素欠陥の有無について考察されていない。

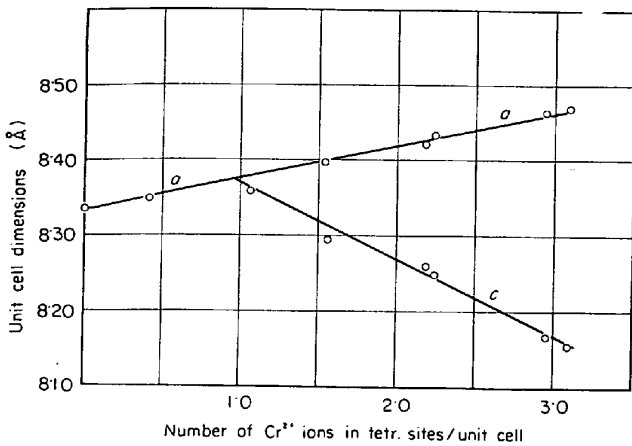


Fig. 3. Relationship between unit cell dimension and Cr²⁺ ions⁹⁾.

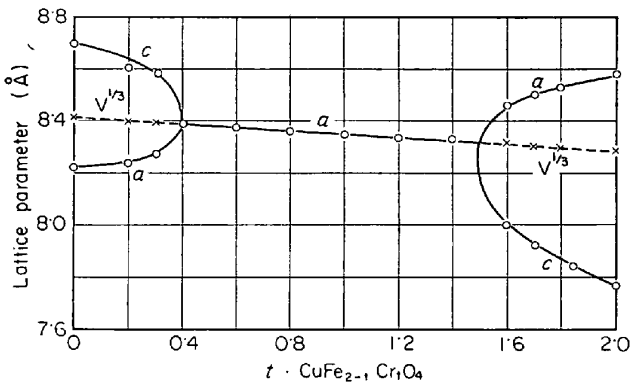


Fig. 4. Lattice parameter and *t* relation on CuFe_{2-t}Cr₁O₄¹⁰⁾.

スピネルの酸素イオンによつて囲まれた四面体位置における Cr²⁺ イオンの Jahn-Teller 歪みにより、クロマイトの正方晶化がおこることに説明を加えている。しかし、Fig. 3 にしめすように、その格子定数 *a* および *c* の変化は Jahn-Teller 歪みを起こす。Cu²⁺ イオンをもつ Cu²⁺Cr₂⁺O₄ の場合の変化¹⁰⁾にくらべて、少しく状態が異なるように思われる。すなわち、Fig. 4 にしめすように、スピネル型酸化物が Jahn-Teller 歪みを起こす場合、立方晶—正方晶遷移温度以下では Jahn-Teller 歪みを起こす金属イオンが格子中に一定量以上含まれると格子定数 *a* および *c* が急激に変化し、正方晶の単位胞の体積は立方晶から連続して、その変化がほとんどない。それは Jahn-Teller 歪みを起こす金属イオンの電子分布が遷移温度以下でより安定な状態に分裂し、その金属イオンの結晶格子中における数が一定量以上になると結晶全体に変形が生じるために、正方晶の単位胞の体積は温度が一定の場合、固溶金属イオンのみに依存すると考えられる。ところが Fig. 3 では Cr²⁺ イオンの増加とともに正方晶化がすすんでも、格子定数 *a* には急激な

変化がなく、むしろ、結晶の単位胞の体積に変化が認められる。これは他の多くの Jahn-Teller 歪みを起こすスピネル型酸化物と異なる傾向を示している。また、本研究で得られた正方晶クロマイトについても Cr²⁺ イオンの存在を推定することはできるが、一方、酸素イオンの欠損もクロマイトの正方晶化に寄与すると考えられる。

つぎに、以上の還元実験によつて得られたクロマイトの格子面間隔 *d*₂₂₂, あるいは *d*₃₃₃ を diffractometer によつて測定した結果、格子定数 *a* および *c* の著しい変化にもかかわらず、ほとんど変化しないことが明らかになり、その結果、つぎのような事実が明らかになった。すなわち、正方晶クロマイトの正方晶度と結晶格子の *a* 軸、*c* 軸の変化率との関係、および正方晶度と *a* 軸、*c* 軸との関係をつぎのように導いた。

正方格子について、任意の (*hkl*) 面に対して (1) の一般式が成立する。

$$1/d^2_{hkl} = (h^2 + k^2)/a^2 + l^2/c^2 \dots \dots \dots (1)$$

今、*c/a* = 1.00 の立方格子から連続的に *c/a* が 1 より小さい正方格子に変化したとき、その *d*_{hhh} は一定であるとすれば、

$$1/d^2_{hhh} = h^2(2/a^2 + 1/c^2) = h^2 \cdot 3a_0^2 \dots \dots \dots (2)$$

(ただし、*a*₀ は立方格子定数)

$$\therefore 3/a_0^2 = 2/a^2 + 1/c^2 \dots \dots \dots (3)$$

ここで *a*₀ を定数、*a*, *c* を変数とし、*a* および *c* の変化率をとると、

$$(-4/a^3)\delta a + (-2/c^3)\delta c = 0 \dots \dots \dots (4)$$

$$\therefore dc/da = -2(c/a)^3 = -2\gamma^3 \dots \dots \dots (5)$$

(ただし、 $\gamma = c/a$ は正方晶度)

(5)式より正方格子の *c* 軸の *a* 軸に対する変化は 2 (*c/a*)³ の割合で小さくなり、*c/a* ≈ 1 の近傍では *a* 軸ののび率に対して、*c* 軸はその 2 倍の長さで縮むことになる。

さらに、(3)式より

$$a = a_0/\gamma \cdot \{(1 + 2\gamma^2)/3\}^{1/2} \dots \dots \dots (6)$$

$$c = a_0 \cdot \{(1 + 2\gamma^2)/3\}^{1/2} \dots \dots \dots (7)$$

(6), (7)式の正方格子の *a* 軸、および *c* 軸は立方格子の格子定数 *a*₀ を定数とし、正方晶度 γ を変数とする式である。本研究で得られた正方晶クロマイトの格子定数および Fe-Cr 合金に介在物として生成された正方晶クロマイトの格子定数について、その *a* 軸、*c* 軸の長さの変化と、正方晶度 γ との関係を図 5 にしめす。Fig. 5 において、(6), (7)式を実線で示した。この場合、立方晶クロマイトの格子定数として、8.37 Å を選んだ。Fig. 5 より、(6), (7)式は (Fe·Cr)₂O₃ の還元によつて得られた正方晶クロマイト、および介在物としての正方晶クロマイトに対してよく一致することがわかる。し

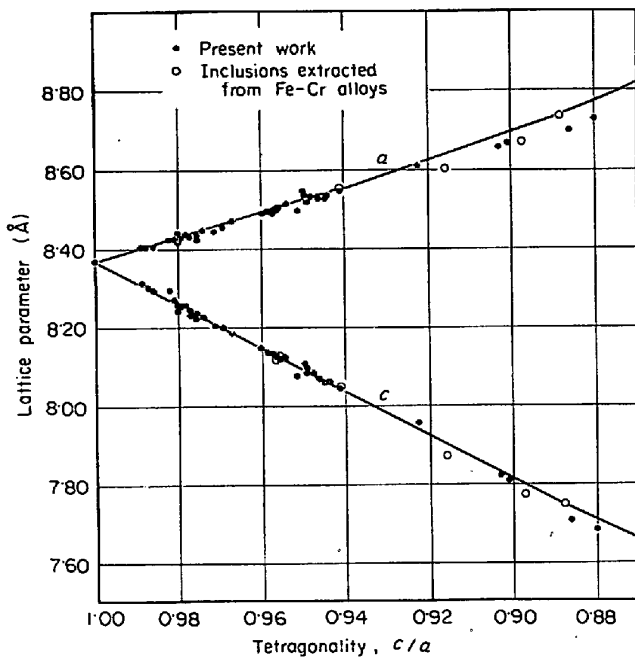


Fig. 5. Relationship between lattice parameter and tetragonality.

かし、高 Cr-Fe 合金に生成された軸比の小さい正方晶クロマイトについては、かならずしも一致せず、 a 軸、 c 軸ともに(6)、(7)式よりも小さくなる傾向がある。すなわち軸比の小さい正方晶クロマイトの単位胞は立方晶クロマイトから軸比 0.94 の正方晶クロマイトの単位胞にくらべて小さくなる傾向にある。しかも、後述するように、Ses 1000、および Ses 1300 を 1800°C 、 1850°C の水素雰囲気中で還元後、急冷して得た正方晶クロマイトについても、Fig. 5 にしめたように、介在物と同様の傾向をしめた。

3.3 Fe-Cr-O 系状態図

Fe-Cr 合金に生成される正方晶クロマイトの生成機構を考察する場合、Fe-Cr 融体と平衡する正方晶クロマイトの組成が明らかでなければならず、Fe-Cr-O 系の状態図を確立する必要がある。しかし、Fe-Cr-O 系については完全な状態図が作製されておらず、R.V. RIBOUD A. MUAN⁸⁾、および A. HOFFMAN⁹⁾ によつて与えられた FeO-Cr₂O₃ 擬二元系状態図については、FeO を end member とするところに疑問の点があり、また、D.C. HILTY¹⁰⁾ によつて与えられた 1600°C の三元系状態図についても、Cr₃O₄ なる正方晶クロマイト相が存在していると仮定している点、および立方晶クロマイト軸比 0.98~0.95 の distorted spinel が連続した 1 相でない点など、疑問の点がある。しかし A. MUAN, T. KATURAI¹¹⁾ によつて与えられた、 1300°C における Fe-Fe₂O₃-Cr₂O₃ 三元系状態図から、 1600°C における状態を推定

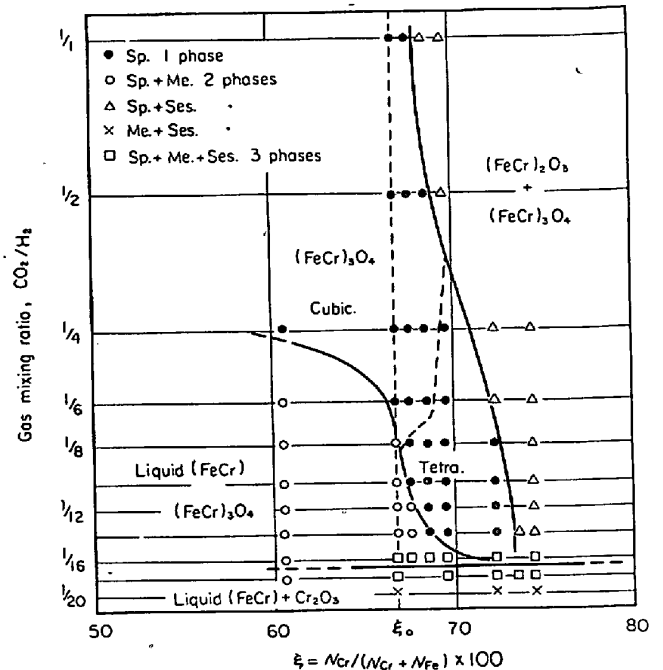


Fig. 6. Isothermal phase diagram at 1600°C .

することは、ある程度可能である。この場合、とくに 1300°C において、 FeCr_2O_4 よりも過剰の Cr イオンと酸素イオン欠損をもつクロマイト相が見い出されている。Fe-Cr-O 二元系において、室温にて安定な酸化物である Fe_3O_4 、 FeCr_2O_4 、 Cr_2O_3 によつて、Fe- Fe_3O_4 - FeCr_2O_4 、Fe- FeCr_2O_4 - Cr_2O_3 -Cr、および Fe_3O_4 - FeCr_2O_4 - Cr_2O_3 -O の 3 領域に分割することが可能であると考えられる。Fe-Cr 融体と平衡する酸化物相を考察する場合、Fe- FeCr_2O_4 - Cr_2O_3 -Cr についてのみ考察すればよいと思われる。 1600°C におけるクロマイト相を中心とする状態図を Fig. 6 にしめた。Fig. 6 において、縦軸にはガス混合比 CO_2/H_2 を対数でとり、横軸には金属イオンの原子比 $N_{\text{Cr}}/N_{\text{Cr}}+N_{\text{Fe}}$ をとつた。図より、相境界線(A)は Fe-Cr 融体とクロマイトが平衡し、相境界線(B)はクロマイトと sesquioxide が平衡している。そして、 $\text{CO}_2/\text{H}_2=1/16\sim 1/18$ において、Fe-Cr 融体と正方晶クロマイト(軸比 0.95) および Cr_2O_3 の 3 相が平衡している。また、相境界線(C)よりも酸素分圧が低くなると、Fe-Cr 融体は Cr_2O_3 と平衡する。この 3 相平衡酸素分圧は相律から、系の全圧が 1 気圧の場合一定温度で一定の酸素分圧が決定されねばならない。したがって、 $\text{CO}_2/\text{H}_2=1/16\sim 1/18$ の範囲を持つているのは、 CO_2 ガスと H_2 ガスの混合比のばらつきによると考えられる。この状態図より、正方晶クロマイトの存在領域は酸素分圧の低下とともに、クロマイト中の Cr イオン量を富化する方向にのび、3 相共存線において、

$N_{Cr}/N_{Cr}+N_{Fe}$ は約 0.73 に達した。しかし、この状態図ではクロマイト中の酸素イオン濃度が明らかでなく、したがって、Fe イオンおよび Cr イオンの原子価についても明らかではない。最近、われわれは $(Fe \cdot Cr)_2O_3$ の 1600°C における還元によつて得られたクロマイトの重量変化を、熱天秤によつて測定した結果、T. KATURA, A. MUAN¹¹⁾によつて与えられた 1300°C における状態図と比較的よく似た傾向を示した。そして、1300°C の場合に比べて、そのクロマイトの存在領域は大きく、 $FeCr_2O_4$ よりも過剰の Cr イオンを含み、しかも酸素イオンの欠損か、あるいは金属イオンの格子間侵入を有しているものと考えられる。また、Cr-O 二元系酸化物について、D. C. HILTY ら¹²⁾によつてのべられた Cr_3O_4 を確認するために、 Cr_2O_3 粉末を黒鉛によつて還元した結果、1600°C ~ 1800°C の範囲において認められなかつた。しかも、本実験での急冷試料の冷却速度は、Fe-Cr 合金の冷却速度にくらべて、十分速いと考えられるから、 Cr_3O_4 が Cr と Cr_2O_3 に分解したと考えることはむずかしい。しかし、正方晶クロマイトの組成は $Fe_{1-x}Cr_{2+x}O_4$ に近い組成を有している。

なお、比較のために 1700°C での状態図を Fig. 7 にしめす。

3.4 Fe-Cr 合金に生成する介在物との対応

上述したように 1600°C の合金に生成される正方晶クロマイトの正方晶度は合金の Cr 含有量に依存し、Fe-5%Cr 合金では 0.95, 18%Cr で 0.89 と小さくなるのに対して、 $(Fe \cdot Cr)_2O_3$ の還元によれば、0.95 より

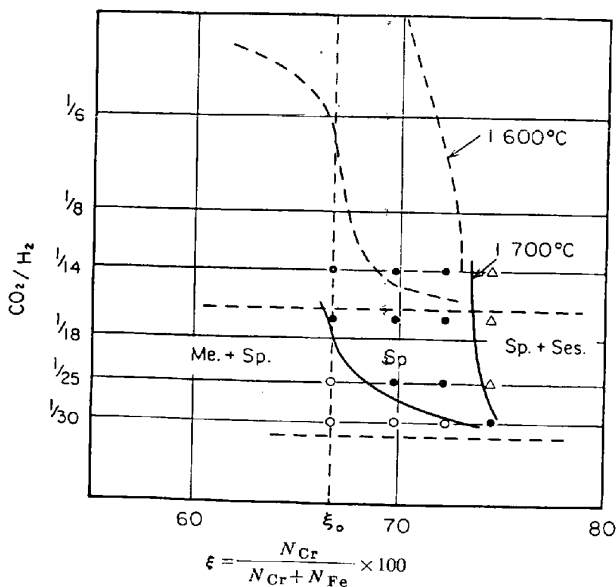


Fig. 7. Composition, gas mixing ratio and temperature diagram.

Table 10. Comparison of interplanar spacings of reduction products and inclusions extracted from 18 Cr alloy.

Lattice spacings	I	Tetra. spinel	Cr_2O_3	Inclusion extracted from 18% Cr-alloy
3.07 ₀	M	(220)		3.07 ₂
2.90 ₈	M	(022)		2.91 ₄
2.67 ₀	W		(104)	
2.59 ₀	V S	(311)		2.60 ₁
2.48 ₇	W		(110)	
2.39 ₆	M	(113)		2.39 ₆
2.17 ₂	M	(400)	(113)	2.16 ₇
2.03 ₄	V S			
1.81 ₃	VW		(024)	
1.73 ₇	MW	(422)		1.73 ₈
1.67 ₃	W		(116)	
1.65 ₉	M	(511)		
1.60 ₆	W	(333)		1.60 ₇
1.532	M	(440)		1.532
1.464	VW		(214)	
1.450	M	(044)		1.447
1.437	VW		(300)	
$c/a=0.90$				$c/a=0.90$
$a=8.66_6$				$a=8.66_6$
$c=7.80_2$				$c=7.77_6$

も小さい軸比をもつ正方晶クロマイトは認められずさらに平衡酸素分圧を低くすると、Fe-Cr 金属相が Cr_2O_3 と平衡する。このむじゆんに対して、われわれは Fe-Cr 融体に形成される酸化物の生成熱が酸化物自体に影響を与え、融体と酸化物との界面について、熱的不平衡が生じているのではないかと考えた。そして、試料 Ses 1000, Ses 1100, Ses 1200, Ses 1300 を 1800°C, 1850°C の水素雰囲気中で還元し、急冷した。試料 Ses 1000 を 1850°C, 水素雰囲気中で還元し、水銀中に急冷して得た生成物の X 線回折結果を Table 10 にしめた。これから、多量の金属相と軸比 0.90 をもつ正方晶クロマイト、および Cr_2O_3 が認められた。また、1600°C の Fe-18%Cr 合金に生成される正方晶クロマイトの X 線回折結果を対応のため併記した。その結果、非常によく一致することが明らかとなり、Fe-Cr 合金に生成する酸化物生成時の発熱が酸化物自体に影響をおよぼし、熱的不平衡が存在しているものと考えられる。また、上述したように、この 1800°C, 1850°C の水素還元によつて得られた正方晶クロマイトの格子定数 a および c と正方晶度 γ との関係は Fig. 5 にしめたように、いずれも Fe-Cr 合金に生成される正方晶クロマイトと同様の傾向をしめた。

4. Cr^{2+} イオンの定性分析について

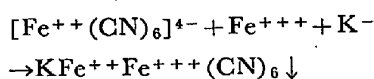
岩本, 足立は、クロマイトの正方晶化にさいして、そ

の構成元素である Cr が 2 価の状態をとるのでないかと物理的手段を用いて研究した¹²⁾。メスバウアー共鳴研究からの結晶場球対称の乱れあるいは X 線ピークシフトからその可能性が認められた。なお不完全であるが Jahn-Teller 効果の寄与があるやもしれないことが証明でき、このことから Cr^{2+} イオンの存在が考えられる。

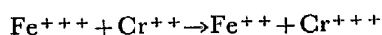
岩本・鷹野・金山・足立は、熱天秤による還元重量変化ならびに比重測定からも、 Cr^{2+} イオンの存在の可能性をしめした¹³⁾。

本論文では、化学的に Cr^{2+} イオンの決定ができるかどうかを検討した。その方法はつぎのようである。

黄血塩 ($\text{K}_4\text{Fe}^{++}(\text{CN})_6$) は水溶性であり、微量の Fe^{+++} イオンに対して非常に敏感に反応し青色のプルシアンブルーの沈殿物となる。



一方、希塩酸水溶液 (90°C) 中で Cr^{++} イオンのみが溶けるという報告⁸⁾があるから、もしも正方晶クロマイトの Cr^{++} イオンがとけるとすると、塩化第二鉄を添加しておく、つぎの反応がおこるものと予想される。



したがって、この水溶液に黄血塩を添加しても、上記の反応に十分な Cr^{++} イオンが存在すれば、プルシアンブルーの青色呈色をしめさないものと考えられる。

実験方法としては、3NHCl 水溶液 (50cc) 中に塩化第二鉄水溶液 (0.5mg/cc) を 1cc 添加し、正方晶クロマイト 100mg を添加後、1hrして黄血塩を添加した。一方、ブランクテストをおこない比較した。その結果、前者は後者に比べて青色呈色が薄く差異が認められた。しかしながら、予想されたほど Fe^{+++} イオンは減少せずこの方法について考慮の必要性を感じた。問題点としては、HCl 水溶液の規定度、溶解温度、溶液表面での大気からの酸化があげられる。

5. 結 言

Fe-Cr 合金に生成する正方晶クロマイトの生成機構を追求するために、 $(\text{Fe}\cdot\text{Cr})_2\text{O}_3$ を 1600~1850°C において、 H_2 - CO_2 混合ガス中で還元し、得られた正方晶クロマイトの正方晶度の変化におよぼす平衡酸素分圧とクロマイト中の金属イオン濃度の影響、および還元温度の影響を調べた。

(1) 1600°C において、Fe-Cr 金属相と平衡する酸化物は平衡酸素分圧に依存し、立方晶クロマイト→正方晶クロマイト→ Cr_2O_3 と変化した。そして、正方晶クロマイトは $\text{CO}_2/\text{H}_2=1/8\sim 1/16$, $N_{\text{Cr}}/N_{\text{Cr}}+N_{\text{Fe}}=0.67\sim 0.73$ において存在し、 FeCr_2O_4 よりも Cr イオンを過

剰に含み、しかも酸素イオン欠損を有している。そして Cr_2O_3 は $\text{CO}_2/\text{H}_2=1/18$ 以下で生成された。

(2) クロマイト相領域は平衡酸素分圧低下とともに、Cr イオンの富化される方向に延び、その正方晶度は $N_{\text{Cr}}/N_{\text{Cr}}+N_{\text{Fe}}$ が一定のとき、酸素分圧の低下とともに小さくなり、酸素分圧が一定のとき、過剰 Cr イオンの増加とともに小さくなる。そして、1600°C においてもつとも正方晶度の小さい正方晶クロマイトは $N_{\text{Cr}}/N_{\text{Cr}}+N_{\text{Fe}}=0.73$, $\text{CO}_2/\text{H}_2=1/16\sim 1/18$ の場合に生成され、正方晶度は約 0.95 である。しかし、1850°C では、正方晶度 0.90 の正方晶クロマイトが認められた。

(3) クロマイトの正方晶化にさいして、その格子定数 a , および c と正方晶度 γ との間にはつぎのような関係がある。

$$a = a_0/\gamma \cdot \{(1+2\gamma^2)/3\}^{1/2} \\ c = a_0\{(1+2\gamma^2)/3\}^{1/2} \\ (\text{ただし}, a_0=8.37\text{\AA})$$

しかし、正方晶度が小さくなると、この関係からずれる傾向にある。

(4) 1600°C の Fe-Cr 合金に生成される正方晶クロマイトはクロマイト生成時の生成熱による融体-酸化物界面の熱的不平衡の状態で存在したものと考えられ、そして、Fe-18%Cr 合金に生成された正方晶クロマイトと $(\text{Fe}\cdot\text{Cr})_2\text{O}_3$ を 1850°C、水素還元により作製した正方晶クロマイトは非常によく一致した。

謝 辞

Cr^{2+} イオンの化学分析法についてご教示いただいた東京工業大学、柱敬博士に御礼申し上げます。

文 献

- 1) D. C. HILTY, W. D. FORGENG, and R. L. FOLKMAN: J. Metals, 7 (1955), p. 253
- 2) H. M. CHEN and J. CHIPMAN: Trans. Amer. Soc. Metals, 38 (1947), p. 70
- 3) R. V. RIBOUD and A. MUAN: Trans. Met. Soc. AIME, 230 (1964), p. 88
- 4) A. HOFFMAN: Arch. Eisenhüttenw., 36 (1965), p. 155
- 5) A. ADACHI and N. IWAMOTO: Trans. ISIJ, 6 (1966), p. 188
- 6) A. ADACHI, N. IWAMOTO, and M. KITAMURA: Tetsu-to-Hagané, 52 (1966), p. 544
- 7) A. ADACHI, N. IWAMOTO, and M. TAKANO: ibid., 53 (1967), S30
- 8) G. C. ULMER and W. B. WHITE: J. Amer. Ceram. Soc., 49 (1966), p. 50
- 9) V. S. STUBICAN and C. GRESKOVICH: J. Phys. Chem. Solids, 27 (1966), p. 1379
- 10) H. OONISHI and T. TERANISHI: J. Phys. Soc. Japan, 16 (1961), p. 35
- 11) T. KATSURA and A. MUAN: Trans. Met. Soc. AIME, 230 (1964), p. 74
- 12) N. IWAMOTO and A. ADACHI: Trans. ISIJ, 9 (1969), p. 59
- 13) 岩本・鷹野・金山・足立: 鉄と鋼, 投稿中