

## Fe-Cr-O 系状態図に関する研究\*

70566

岩本信也\*\*・鷹野雅志\*\*\*・金山宏志・\*\*\*\*足立 彰\*\*

## Study on Phase Diagram of Fe-Cr-O System

Nobuya IWAMOTO, Masashi TAKANO,  
Hiroshi KANAYAMA, and Akira ADACHI

## Synopsis:

To study the defect structure in tetragonal chromite, its density, thermogravimetric, property, electric resistance and thermo e.m.f. were measured.

Furthermore the influence of nitrogen or carbon on the formation of tetragonal chromite was studied.

The results obtained are as follows:

- 1) The effect of nitrogen or carbon on the formation of the tetragonal chromite was not determined.
- 2) Results from thermogravimetric studies have shown good agreement with those from X-ray studies.
- 3) Isothermal phase diagram of Fe-Cr-O system at 1600°C was established. The relationship between the chromium content of Fe-Cr melt and the oxide phase equilibrated was determined.

{ below 1%Cr—cubic chromite  
1~7%Cr— $c/a=1\sim 0.95$   
above 7%Cr— $\text{Cr}_2\text{O}_3$

- 4) From single phase region of chromite, the chemical composition of chromite having axial ratio  $c/a=0.95$  was determined as  $(\text{Fe}_{0.26}\cdot\text{Cr}_{0.74})_{3.04}\text{O}_4$ .
- 5) Defect structures in cubic and tetragonal chromites were confirmed.

(Received Dec. 5, 1969)

## 1. 緒 言

Fe-Cr合金に生成する酸化物型介在物は、結晶学的に興味ある問題をわれわれに与えてきた<sup>1)2)</sup>。

しかしながら、Fe-Cr-O系状態図については以前に、HILTY, FORGENG, FOLKMANによつて与えられた結果<sup>3)</sup>に基づくHANSENの報告<sup>4)</sup>があつただけである。

その後、KATSURA, MUAN<sup>5)</sup>により1300°C切断状態図が考えられたが、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ - $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ 領域でのクロマイトの正方晶化を示したのみでFRANCOMB<sup>6)</sup>の結果を支持するのにとどまつたにすぎない。

従来、KÖRBER, OELSENにより推定された $\text{CrO}^{\gamma}$ あるいは、HILTYらによる $\text{Cr}_3\text{O}_4$ <sup>7)</sup>の存在に関してはなお確かでなかつた。さらに、RIBOND, MUAN<sup>8)</sup>あるいはHOFFMANN<sup>9)</sup>によつて $\text{Cr}_3\text{O}_4$ の確認が認められたが明白でなく、JOHNSON, MUANによる高温での研究<sup>10)</sup>でも状態図に取り入れることができなかつた。

岩本, 鷹野, 足立は、 $(\text{Fe}\cdot\text{Cr})_2\text{O}_3$ 固溶体の還元挙動について報告し<sup>11)</sup> $c/a=0.90$ までの正方晶クロマイトの合成が可能となつた。岩本, 足立<sup>12)13)</sup>は、この試料を用いて物理的な手段で $\text{Cr}^{2+}$ の確認を試みたが決定的でなく、わずかに組成-格子定数対比図から、 $\text{Cr}^{2+}$ の推定が

なされうるといふのにとどまつた。

本論文では、Fe-Cr-O系状態図を作製するために、黒鉛による $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $(\text{Fe}\cdot\text{Cr})_2\text{O}_3$ の還元挙動、それらに対する窒素の影響を調べる一方、還元時の重量変化、正方晶クロマイトの比重測定を併用することにより非化学量論値の決定を行なつた。さらに正方晶クロマイトの欠損構造を、還元時の電気抵抗、熱起電力の測定から求め、前報告での物理的な手段による $\text{Cr}^{2+}$ の追求と対比した。

以上の結果を総合して、状態図を作製しあわせてクロムの低級酸化物について考察を下してみた。

## 2. 実験方法

$\text{Cr}_2\text{O}_3$  および  $(\text{Fe}\cdot\text{Cr})_2\text{O}_3$  固溶体の黒鉛による還元実験は、一定割合で十分混合したのち、1600~1850°Cの温度で一定時間、モリブデン・ルツボ中で保持後水銀中に落下させた。得られた試料はX線回折に供された。なお雰囲気としては精製アルゴンを用いた。さらにクロム

\* 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

\*\*\*\* 大阪大学大学院, 現在神戸製鋼所(株)

Table 1. Composition of starting materials.

	Ses 900	Ses 1000	Ses 1100	Ses 1200	Ses 1500
$\frac{N_{Cr}}{N_{Cr}+N_{Fe}}$	0.606	0.667	0.697	0.722	0.778
$N_{Cr} : N_{Fe}$	2 : 1.3	2 : 1	2.3 : 1	2.6 : 1	3.5 : 1

と親和力の強い窒素の影響を調べるために窒素雰囲気で行なつた。

実験に供した  $(Fe \cdot Cr)_2O_3$  固溶体の組成を Table 1 に示す。

$(Fe \cdot Cr)_2O_3$  固溶体の還元重量変化は、試料をモリブデン・ルツボに入れ、モリブデン線をつるして  $CO_2-H_2$  混合ガスの混合比を変えてゆき、熟天秤にて測定した。重量変化は 5 min ごとに測定をおこない、酸化物の重量が恒量となるまで測定を持続した。炉中は実験前にアルゴンガスで十分洗浄した。モリブデンルツボとつり線もあらかじめ水素還元した。

$CO_2-H_2$  混合ガスは、KATSURA, MUAN の考案した混合器で作製し、ルツボの浮力を考慮して 20cc/min の割合で流した。

炉内の温度測定は、Pt30%Rh-Pt6%Rh 熱電対を用いた。

正方晶クロマイトの比重測定は、1, 1, 2, 2 テトラプロモエタンあるいは精製プロモベンゼンを使用した。

クロマイトの還元にとまなう電気抵抗と熱起電力の変化は、最初白金板を試料中に埋めこんでおこなつたが、低酸素分圧下での実験のために切断しやすく、モリブデン棒で上下両端を圧接した状態にして直流法を用い測定した。

### 3. 実験結果ならびに考察

#### 3.1 黒鉛による還元ならびに窒素の影響

$Cr_3O_4$  なる正方晶クロマイトが安定相として、1600°C 以上で存在するならば、Cr と  $Cr_2O_3$  を一定の比で混合し、不活性ガス中あるいは真空下の処理で作製することができるはずである。また  $Cr_2O_3$  を還元することで作製できるはずである。しかし Cr- $Cr_2O_3$  平衡酸素分圧は他の酸化物にくらべて低く、Cr- $Cr_2O_3$  混合物から作製する場合には雰囲気ガスの純度が問題である。また 1600°C 付近において、 $Cr_3O_4$  が  $Cr_2O_3$  と Cr に分解するとすれば、試料の冷却速度についても十分考慮されねばならない。

また  $Cr_2O_3$  の還元方法についても、 $Cr_2O_3$  は非常に安定であるために、水素ガスによつても還元することが

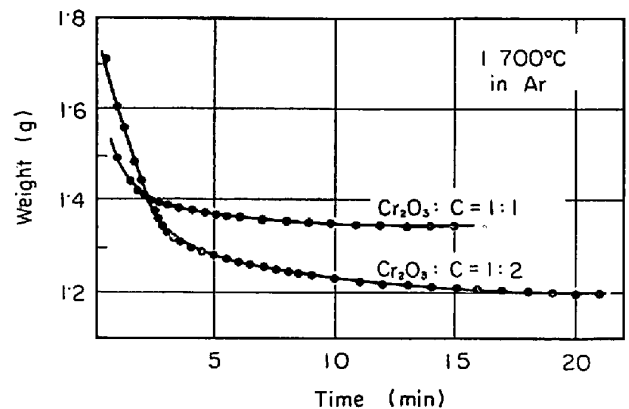


Fig. 1. Weight change of  $Cr_2O_3$ -carbon mixture.

困難である。すなわち 1800°C まで十分耐えうる再結晶アルミナ管を炉芯管として用いても、1600°C 以上の高温ではその気密性が多少失なわれ、実験上困難である。そのため黒鉛での直接還元法が必要とされた。雰囲気としてはアルゴンさらに窒素の影響をしらべるために窒素気流中で実施した。このさい、試料の還元の程度、還元反応終了時間および雰囲気試料におよぼす影響を知るために、還元による重量減少を熟天秤により測定した。Fig. 1 は、 $Cr_2O_3$  の黒鉛による還元重量減少変化をしめす。この結果から明らかなように、黒鉛の酸化速度はすみやかであり、1700°C では約 5 min で大部分の黒鉛が酸化し、その重量減少量から計算すると、黒鉛は CO として燃焼し、理論計算量と測定値の一致はかなりよい。

しかし、黒鉛の固体還元は気体還元にくらべて、その還元が局部的に行なわれると考えられるために、還元終了後の保持時間を考慮し、保持時間を最大限にのぼすため、熟天秤でチェックしながら 10~15 min 保持した。その保持時間内では、アルゴンによる酸化などからの重量増加は認められなかつた。

また使用したモリブデンルツボおよび還元により生成した金属に対する黒鉛の影響ほとんどなく炭化物も形成されなかつた。

黒鉛による還元結果を Table 2 にしめす。これから  $Cr_2O_3$  を還元しても金属 Cr が認められるだけで正方晶クロマイトは認められなかつた。 $(Fe \cdot Cr)_2O_3$  固溶体の還元にさいしても、金属相と平衡する酸化物相は  $Cr_2O_3$  のみが認められるにすぎず、正方晶クロマイトは生成されなかつた。

また、比較のために  $(Fe \cdot Cr)_2O_3$  固溶体 ( $N_{Cr}/N_{Fe} = 0.85/0.15$ , ならびに  $0.80/0.20$ ) 1 に対して 0.3, 0.4, 0.5 の割合で黒鉛を添加したものを 1800°C で水素還元した。いずれの場合も  $c/a = 0.92$  軸比を有する正方晶

Table 2. X-ray results of reduction products.

Starting materials	Contents of mixed carbon	Atm.	X-ray results
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.0C	Ar	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Cr
0.98Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +0.02Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.0C	N <sub>2</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Cr <sub>2</sub> N
0.98Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +0.02Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.0C	N <sub>2</sub>	Cr <sub>2</sub> N, Cr
0.90Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +0.10Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.0C	N <sub>2</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , (Fe·Cr)
0.74Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +0.26Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.0C	N <sub>2</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , (Fe·Cr)
Ses 1100	0.3C	Ar	Chromite ( $c/a = 1.00 \sim 0.98$ )

クロマイトが認められたが、生成 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 量は添加黒鉛量増加にともなつて増大することがわかつた。黒鉛を最大添加した場合には金属相が出現した。この結果から、 $c/a=0.92$  以下の軸比を有する正方晶クロマイトは、黒鉛添加によつても生成されないことがわかつた。

Table 2 に、Cr 酸化物に対する窒素の影響がしめされる。この結果から、正方晶クロマイトの生成機構に窒素が関与しないものと考えられる。

### 3.2 Fe-Cr-O 系状態図

すでに、岩本、鷹野、足立により<sup>11)</sup> Fe-Cr-O 系酸化物に対する組成、酸素分圧、温度の効果が状態図として作成された。これとクロマイトの還元挙動を熱天秤で追求することによる相関係を対比させることによつて、立方晶ならびに正方晶クロマイトの関連性、そして Fe-Cr 溶液と平衡する酸化物相の相関性、をもとめ 1600°C での Fe-Cr-O 系切断状態図を作成した。

なお、Fe-Cr-O 系での最も安定な酸化物は、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> であるから、Fe-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Fe-FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cr, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-O の三領域に分割することが可能であり、溶液と平衡する酸化物相を考察する場合、Fe-FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cr についてのみ考察すればよいと考えた。

最初、実験の再現性を考察するために、還元が完了したものをもとの酸素平衡分圧の高い条件に戻し、すなわち酸化することにより、蒸発にともなう試料減、あるいはその他の条件による非可逆性をチェックした。その結果 0.1% 程度の変動が認められるにすぎず、十分本実験の精度を証明することができた。

Fig. 2 に試料 Ses 1000 に関する還元平衡曲線をしめす。これからわかるように、15~20 min で平衡に到

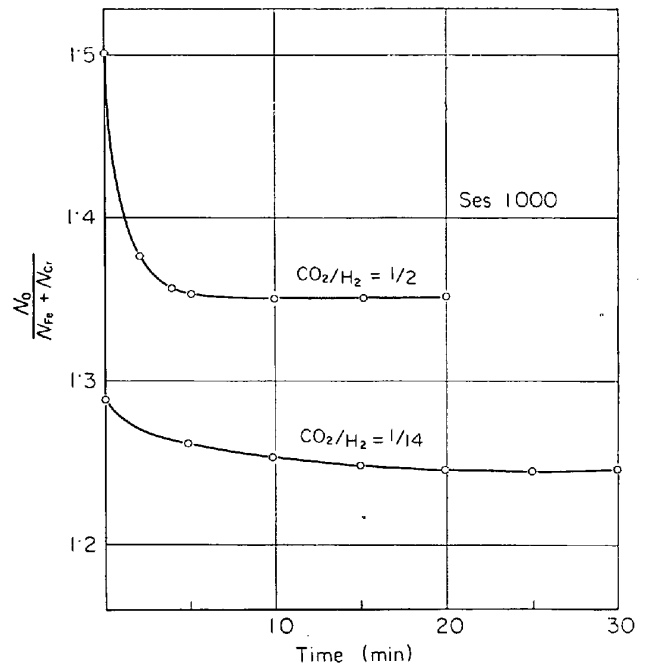


Fig. 2. Determination of the equilibrating time.

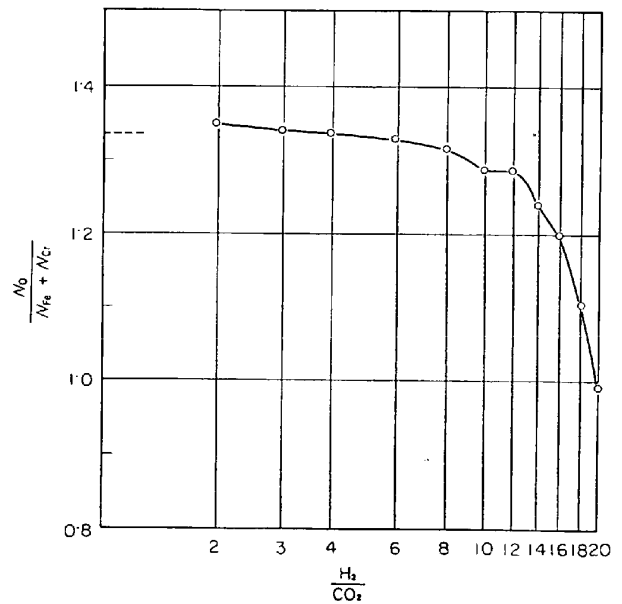


Fig. 3. Reduction curve of the specimen Ses 1000.

達することが確認された。この結果に基づき、安全性を考慮して 1 hr 保持を実験に適用した。

Fig. 3 に、試料 Ses 1000 の種々の還元雰囲気での重量減少をしめす。H<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> 比が 2~6 にわたつてほぼ水平であるが、8~10 でゆつくり下降し、10~12では水平になる。12以上では、重量減少が急激である。この結果をX線解析結果と対比すると、H<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> 比が 2~6 の還元条件では立方晶クロマイト一相平衡領域である。6~14 ではクロマイトと Fe-Cr 融体の二相平衡をしめし、10 以上ではクロマイトが正方晶化し、10~18 では

軸比  $c/a=0.95$  のクロマイトと Fe-Cr 融体と  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  の三相平衡となる。20 では、Fe-Cr 融体と  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  の二相平衡をしめす。

還元経路が、三相共存領域にはいると、その系の自由度は相律  $f=4-n$  において、 $n$  が 3 になるから  $f=1$  となり一変系平衡になり、したがって温度を決めると酸素分圧が一定となり、三相平衡領域の三成分の組成が決まる。

また還元経路が二相平衡領域にはいると自由度が 2 になり 2 変系平衡から、温度と酸素分圧を決めると平衡する二成分の組成が決まる。

また一相領域にはいると温度と酸素分圧が決まると一相領域内の一点が決まる。

そのため、縦軸に重量、横軸に還元条件をとると、三相領域では酸素分圧が一定ゆえ、重量曲線は急激に落下することになる。二相平衡領域においては、曲線はある勾配を有し、一相領域では曲線はほとんど水平になる。

以上の平衡相条件を適用し X 線解析結果と比較するとよい一致をしめす。ただ三相平衡領域が  $\text{H}_2\text{-CO}_2$  比が 16~18 のある幅の酸素分圧のもとに存在するのはおかしいが、その幅での酸素分圧の差はわずかと考えると理解できる。

立方晶クロマイトの組成は、ほぼ  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  とみなされるが、後述の電気抵抗研究からもわかるように酸素欠損のある幅を有するものと考えられる。

Fig. 4 に 試料 Ses 1100 の還元結果をしめす。  $\text{H}_2\text{-CO}_2$  比が 6~12 では曲線はほとんど水平になり、14 から曲線は落下している。 X 線解析結果と対比すると、  $\text{H}_2\text{-CO}_2$  比が 2~4 では立方晶クロマイトと  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  の二相平衡をしめすが、6~12 では正方晶クロマイトと一相が平衡することになる。16~18 では正方晶クロマイトと Fe-Cr 融体と  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  の三相平衡をしめし、よく相律の解釈と一致している。クロマイトの一相領域の組成も  $(\text{Fe}\cdot\text{Cr})_3\text{O}_4$  の線上にある。

Fig. 5 に 試料 Ses 1200 の還元結果をしめす。  $\text{H}_2\text{-CO}_2$  比が 8~14 では還元曲線の勾配が少しゆるやかに一相領域であることをしめしている。16~18 では急激に重量減少を示して三相領域であることをしめしている。 X 線解析結果と対比すると、  $\text{H}_2\text{-CO}_2$  比が 2~6 ではクロマイトと  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  の二相が平衡するが、8~14 では正方晶クロマイト一相を示す。16~18 では  $c/a=0.95$  正方晶クロマイトと Fe-Cr 融体と  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  の三相平衡する。また 20 になると Fe-Cr 融体と  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  の二相が共存する。なお、 $c/a=0.95$  の軸比を有する正方晶クロマイト領域が  $(\text{Fe}\cdot\text{Cr})_3\text{O}_4$  の値以下に存在することがわかる。

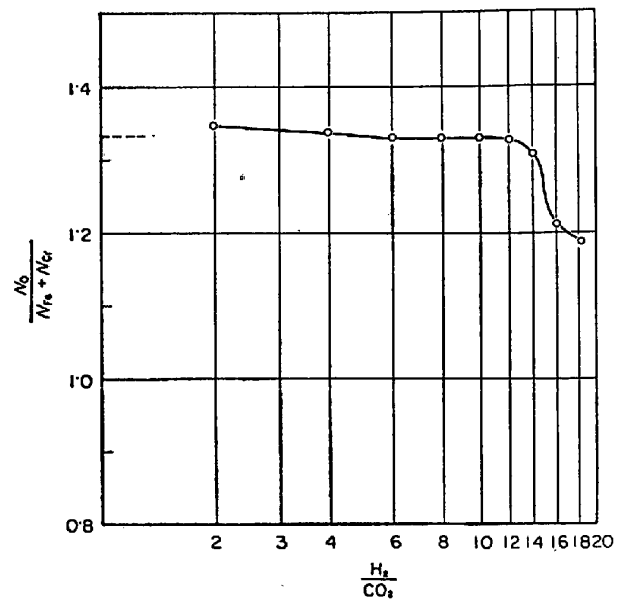


Fig. 4. Reduction curve of the specimen Ses 1100.

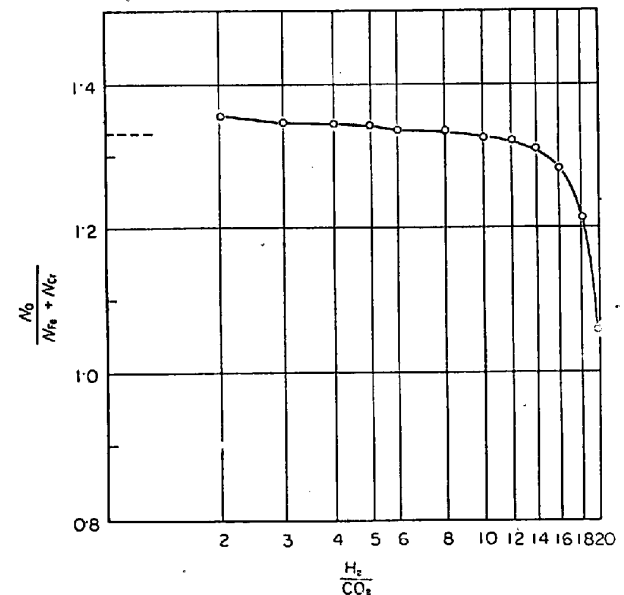


Fig. 5. Reduction curve of the specimen Ses 1200.

Fig. 6 に 試料 Ses 1500 の還元曲線をしめす。  $\text{H}_2\text{-CO}_2$  比が 2~4 では立方晶あるいは正方晶クロマイトと  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  の二相が平衡し、6~14 では正方晶クロマイトと  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  の二相が平衡する。16~18 では正方晶クロマイトと Fe-Cr 融体と  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  の三相が平衡する。20 になると Fe-Cr 融体と  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  の二相平衡となる。

Fig. 7 に 試料 Ses 900 の還元曲線をしめす。  $\text{H}_2\text{-CO}_2$  比が 6~8 の還元条件下においては立方晶クロマイトと Fe-Cr 融体の二相が平衡する。10~14 では正方晶クロマイトと Fe-Cr 融体の二相平衡となる。16~18 では立方晶クロマイトと Fe-Cr 融体と  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  の三相平衡となる。20 では  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  と Fe-Cr 融体の二相共存領域とな

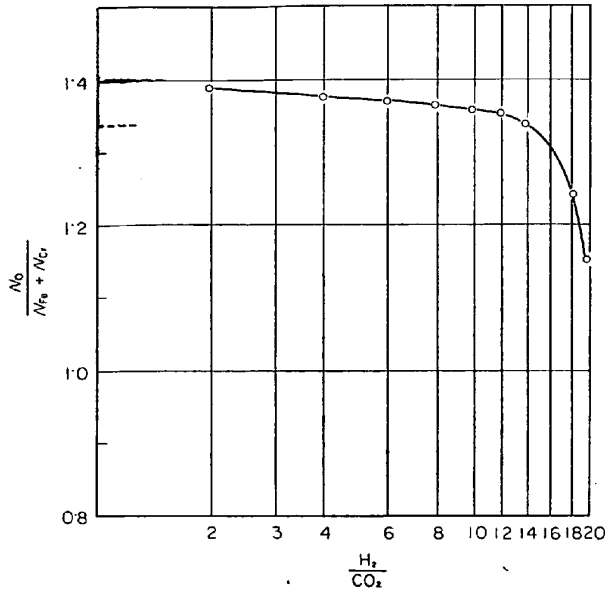


Fig. 6. Reduction curve of the specimen Ses 1500.

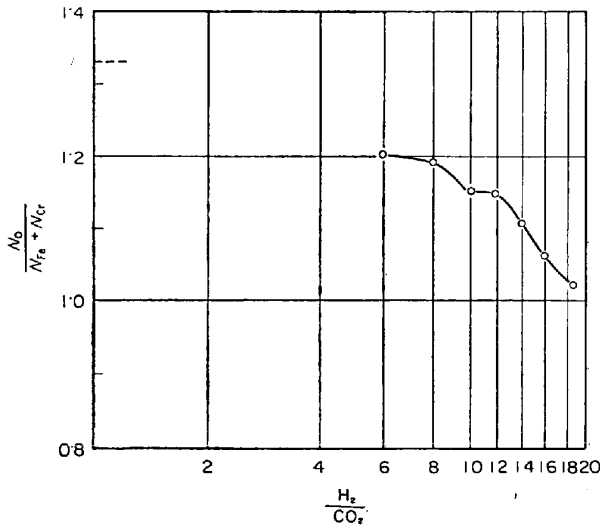


Fig. 7. Reduction curve of the specimen Ses 900.

る。

Ses 900~Ses 1500 の試料を用いた還元重量変化の結果から、試料組成を三元系状態図に図示し等酸素分圧線を結びあわせてX線解析の結果から状態図を作成した。

Fig. 8 はクロマイト近傍の拡大状態図である。各試料の等酸素分圧線を Fe-Cr 融体の方へ延長し、酸化物と平衡する Fe-Cr 融体の含有量を得ることができた。その結果、 $H_2-CO_2$  比が 6 の場合 0.5%Cr, 8 では 1% Cr, 10, 14 では 4%Cr, 14 では 7%Cr, 20 では 7% Cr 融体と平衡することがわかった。また平衡酸化物相は、 $H_2-CO_2$  比が 6~8 では立方晶クロマイト, 14 では  $c/a=0.95$  の軸比を有する正方晶クロマイトとなり, 20 では  $Cr_2O_3$  となる。

同図において、 $H_2-CO_2$  比が 2 と 4 の等酸素分圧線は

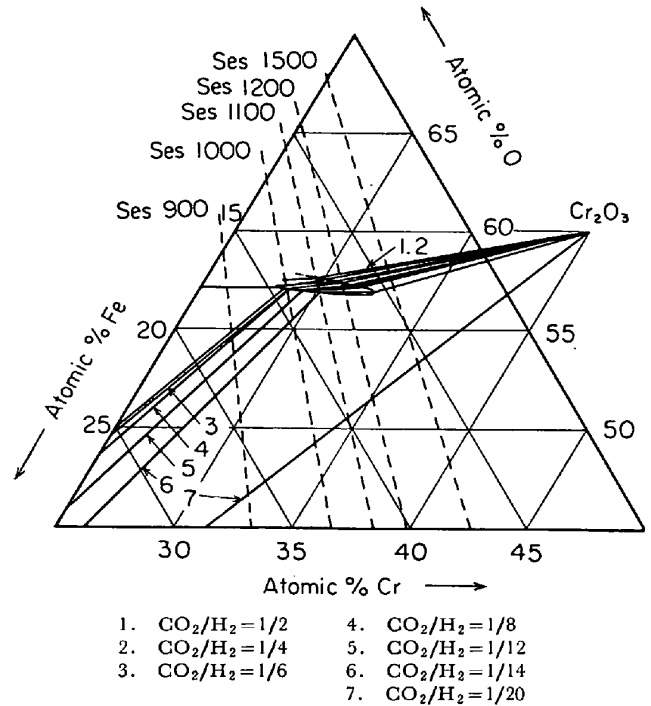


Fig. 8. An enlarged portion of Fe-Cr-O diagram at 1600°C.

Fe-Cr 溶液の方へ延びず  $FeCr_2O_4$  の付近より、Fe-Fe  $Cr_2O_4-Cr_2O_3-Cr$  系より外へ向かっていることがわかる。おそらく  $Fe_3O_4$  近傍のスラグ相に向かうと考えられる。

$H_2-CO_2$  比が 16 あるいは 18 の場合、三相領域にあるから等酸素分圧線は組成が定まらず引くことができなかった。

$H_2-CO_2$  比が 10 と 12 の等酸素分圧線がほとんど一致した。これは混合比がよく類似しているためと考えられる。同図から、三相三角形の成分の Fe-Cr 融体の Cr% を求めることができた。 $H_2-CO_2$  比が 14 と 20 の等酸素分圧線の延長が共に 7%Cr 付近の Fe-Cr 融体と交わった。

このように求めた立方晶ならびに正方晶クロマイトと平衡する Fe-Cr 融体の Cr 含有量と、著者の一部が求めた抽出介在物の結果を対比してみる。 $c/a=0.95$  の正方晶クロマイトと平衡する Fe-Cr 融体の Cr 含有量とほぼ一致する。しかしながら、 $c/a=0.95$  以下の軸比を有する正方晶クロマイトを生成するためには、1600°C 以上の高温を必要とすることが判明したが、1600°C での Fe-Cr 融体と平衡する介在物については、7~8% Cr 以上の融体の場合に  $c/a=0.95$  以下の正方晶クロマイトが生成する。この結果から、Fe 融体に Cr を添加したとき、クロマイトが生成されるが、その生成熱のために介在物近傍では 1600°C 以上の温度となり、介在

物が平衡するものと考えられる。

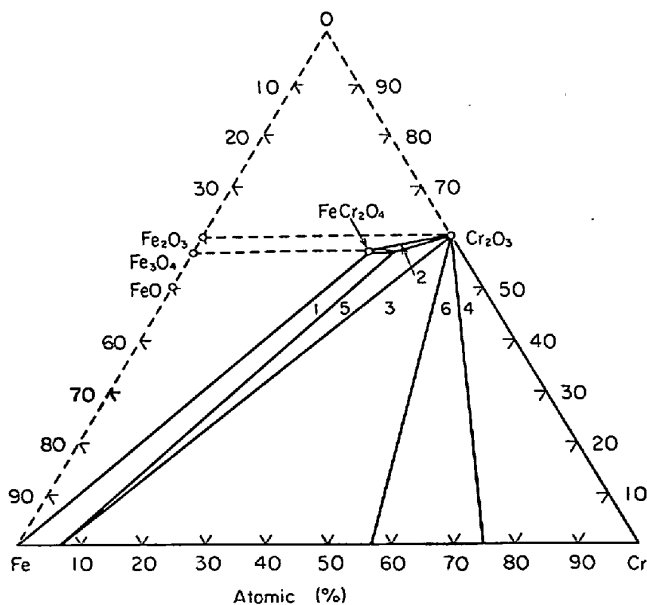
本研究から、クロマイトの一相領域の存在範囲が明らかになり、同図中に点線で囲んでしめしている。その存在範囲は  $(\text{Fe}\cdot\text{Cr})_3\text{O}_4$  の線上の上下に幅を有し、その一相領域の伸びる方向は  $(\text{Fe}\cdot\text{Cr})_3\text{O}_4$  の線より少しく下に伸びていることがわかる。この結果から、正方晶クロマイトの一つの end member には  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  をとつてよいが、もう一方の end member は  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  でないことがわかった。しかし  $1600^\circ\text{C}$  切断状態図では  $\text{Cr}_3\text{O}_4$  ではないと考えられる。

$c/a=0.95$  の軸比を有する正方晶クロマイトは、比重測定の前用から  $(\text{Fe}_{0.26}\text{Cr}_{0.74})_{3.04}\text{O}_4$  のような酸素欠損の形を示すことがわかった。このことから、三相三角形の正確な存在範囲が定まり、その各成分は Fe-7%Cr 融体、 $(\text{Fe}_{0.26}\text{Cr}_{0.74})_{3.04}\text{O}_4$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  である。

この三相三角形の存在ならびに立方晶クロマイトと軸比  $c/a=0.95$  の正方晶クロマイトが連続した一相領域に存在することは、すでにわれわれが実証してきた X 線結果と一致し、HILTY らの報告した結果<sup>3)</sup>と非常に異なっている。

以上の結果に基づき、Fe- $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ - $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Cr 系の  $1600^\circ\text{C}$  切断状態図を作成したのが Fig. 9 である。

同図から、1つの一相領域、4つの二相領域、2つの三相共存領域が存在することがわかる。この一相領域は、



- 2 Phases regions  
 1  $(\text{Fe}\cdot\text{Cr})\text{Melt}(\text{below } 7\%\text{Cr})-(\text{Fe}\cdot\text{Cr})_3\text{O}_4$   
 2  $(\text{Fe}\cdot\text{Cr})_3\text{O}_4-\text{Cr}_2\text{O}_3$   
 3  $(\text{Fe}\cdot\text{Cr})\text{Melt}(7\sim 57\%\text{Cr})-\text{Cr}_2\text{O}_3$   
 4  $(\text{Fe}\cdot\text{Cr})\text{Alloy}(\text{above } 75\%\text{Cr})-\text{Cr}_2\text{O}_3$   
 ○ 3 Phases regions  
 5  $(\text{Fe}\cdot\text{Cr})\text{Melt}(7\%\text{Cr})-(\text{Fe}_{0.26}\text{Cr}_{0.74})_{3.04}\text{O}_4-\text{Cr}_2\text{O}_3$   
 6  $(\text{Fe}\cdot\text{Cr})\text{Melt}(57\%\text{Cr})-(\text{Fe}\cdot\text{Cr})\text{Alloy}(75\%\text{Cr})-\text{Cr}_2\text{O}_3$

Fig. 9. The  $1600^\circ\text{C}$  isothermal section.

クロマイトであり、4つの二相領域の平衡成分としては

I Fe-Cr 融体(7%Cr 以下)- $(\text{Fe}\cdot\text{Cr})_3\text{O}_4$

II  $(\text{Fe}\cdot\text{Cr})_3\text{O}_4-\text{Cr}_2\text{O}_3$

III Fe-Cr 融体(7~57%Cr)- $\text{Cr}_2\text{O}_3$

IV Fe-Cr 合金(75%Cr以上)- $\text{Cr}_2\text{O}_3$

があげられる。三相領域の平衡成分は、

V Fe-Cr 融体(7%Cr)- $(\text{Fe}_{0.26}\text{Cr}_{0.74})_{3.04}\text{O}_4-\text{Cr}_2\text{O}_3$

VI Fe-Cr 融体(57%Cr)-Fe-Cr合金(75%Cr)- $\text{Cr}_2\text{O}_3$  があげられる。

なお、57%Cr と 75%Cr は Fe-Cr 状態図<sup>13)14)</sup>で  $1600^\circ\text{C}$  の線で固相線と液相線を切るときの Cr% を示し、固相線は 75%Cr、液相線は 57%Cr と交わる。

本研究の精度として、誤差の要因としては秤量精度、ガス平衡、浮力、温度の測定、酸化物ならびに熔融金属の蒸発、ルツボの問題がある。

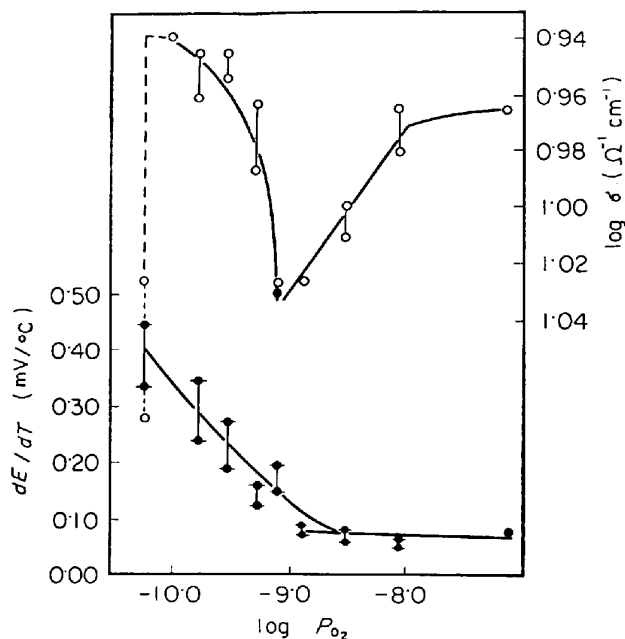
秤量精度としては、自動天秤を使用しているので問題はないと考えられる。ガス平衡の問題は、重要である。 $\text{H}_2-\text{CO}_2$  混合ガスが理論酸素分圧を示すとは考えられないが、本研究では酸素分圧を正確に決定することは必要でなく、 $\text{H}_2-\text{CO}_2$  混合比を正確に決めておけばよいことになる。またガスを流通させることにより生ずる浮力の問題も、各実験を通して一定のガス流量に統一しているのでその影響は相対的なものと考えられる。つぎに酸化物あるいは融体の蒸発の問題についても、実験途次にもとの  $\text{H}_2-\text{CO}_2$  混合条件比に戻し以前の重量への還元性をしらべたが、1.5g の試料について 1~2mg の誤差であり、問題にならなかった。モリブデンルツボの問題についても、実験前後の重量変化は 2~3mg で問題でなかった。1つの試料についての実験を 3~4 回行なったが、誤差は最大  $\pm 2\text{mg}$  であり再現性についても十分と考えられた。

つぎの実験として、立方晶クロマイトならびに正方晶クロマイトを酸化させその重量増加をしらべた。Table 3 に示すが、立方晶、正立晶クロマイト共に酸素欠損であることをしめしている。

Table 3. Oxidation weight gain of chromite ( $1070^\circ\text{C}$ ,  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ).

Sample	Initial weight (mg)	Weight gain	$W_{\text{Calc}}$
$\text{FeCr}_2\text{O}_4$	114.9	5.8	4.08
$\text{Fe} + \text{Cr}_2\text{O}_3$	128.7	14.0	14.0
$c/a=0.97^*$	52.4	3.9	
$c/a=0.95^*$	108.0	8.3	

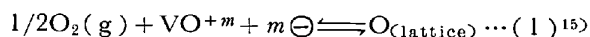
\* Denote tetragonality of chromite

Fig. 10.  $\log \sigma$  and  $dE/dT - \log P_{O_2}$ .

### 3.3 クロマイト還元にさいしての電気抵抗ならびに熱起電力変化

つぎに、クロマイトの電気抵抗ならびに熱起電力を測定し、その欠損型を決定することを試みた。

Fig. 10 に  $P_{O_2}$  変化に伴う抵抗値と熱起電力変化をしめしている。立方晶クロマイトの一相領域において  $n$  型の挙動をしめしているが、完全な酸素欠損型であることをしめすには変化は少ない。



$$\text{さらに } (\ominus) \propto P_{O_2}^{-1/2(n+1)} \dots (2)$$

(ここに  $m$  はイオン価の程度を表わす)

から、 $-1/2$ ,  $-1/4$ ,  $-1/6$  のときは酸素欠損と考えられるが、本結果からはその価が得られなかった。

正立晶クロマイトの領域では、欠損型は P 型に変化し熱起電力の傾向も一致する。この領域では、酸素欠損と金属元素の蒸発も少しく重複しているものとも考えられよう。正立晶クロマイトの欠損構造解明にはさらに他の手段も必要と考えられる。

## 4. 結 言

正立晶クロマイトの欠損構造を、比重測定、酸化ならびに還元による重量変化、電気抵抗ならびに熱起電力測定から調査した。さらに窒素ならびに炭素によるクロマイトの正方晶化の影響をもとめた。

1)  $Cr_2O_3$  を出発物質として、炭素の還元による  $Cr_3O_4$

あるいは  $CrO$  の生成は認められず、窒素の影響も認められなかった。

2)  $H_2-CO_2$  混合ガスを用いて、 $(Fe \cdot Cr)_2O_3$  の還元重量変化を測定した。相律から求められる相関係と著者が X 線的に求めた傾向とよく一致をしめた。

3) 以上の結果を基として、Fe-Cr-O 系  $1600^\circ C$  切断状態図を作製し、酸化物相と平衡する Fe-Cr 融体の Cr 含有量を求め得た。その結果 1%Cr までは立方晶クロマイト、7%までの Fe-Cr 溶液と平衡する酸化物相は軸比  $c/a=0.95$  までの正方晶クロマイト、また 7%Cr 以上では  $Cr_2O_3$  と平衡することがわかった。

3) クロマイト一相領域の先端が求められ、その組成は  $(Fe_{0.26}Cr_{0.74})_{3.04}O_4$  であることがわかった。

4) Fe-Cr 融体-クロマイト- $Cr_2O_3$  と平衡する三相三角形の存在が確認された。

5) 立方晶ならびに正方晶クロマイトの欠損構造が確認された。

## 文 献

- 1) A. ADACHI and N. IWAMOTO: Trans. ISIJ, 6 (1966), p. 188
- 2) N. IWAMOTO and A. ADACHI: ibid., 9 (1969), p. 59
- 3) D. C. HILTY, W. FORGENG, and R. L. FOLKMAN: Trans. Met. Soc. AIME, 203 (1955), p. 253
- 4) M. HANSEN: Constitution of Binary Alloys, 2nd ed., (1958), McGraw-Hill, New York
- 5) T. KATSURA and A. MUAN: Trans. Met. Soc. AIME, 230 (1964), p. 77
- 6) M. H. FRANCOMBE: J. Phys. Chem. Solids., 3 (1957), p. 37
- 7) F. KÖRBER and W. OELSEN: Mitt-Kais-Wilh-Inst. Eisenforsch., 17(1935), p. 231
- 8) P. V. RIBOND and A. MUAN: Trans. Met. Soc. AIME, 230 (1964), p. 88
- 9) A. HOFFMANN: Arch. Eisenhüttenw., 36 (1965), p. 155
- 10) R. E. JOHNSON and A. MUAN: J. Amer. Ceram. Soc., 51(1968), p. 430
- 11) N. IWAMOTO, M. TAKANO, and A. ADACHI: Technol. Rept. Osaka Univ., 18(1968), p. 339
- 12) 岩本, 足立: 鉄と鋼, 投稿中
- 13) F. ADCOCK: J. Iron Steel Inst., 124 (1931), p. 99
- 14) J. W. PUTMAN, R. D. POTTER, and N. J. GRUNT: Trans. Amer. Soc. Metals, 43 (1951), p. 824
- 15) R. W. VEST, N. M. TALLAN, and W. C. TRIPP: J. Amer. Ceram. Soc., 47 (1964), p. 635