

成功大学鑛冶系
東京大学工学部

周 釋善
○ 塩見純雄 松下幸雄

1. 緒言

従来のFe-Cr-O系の平衡に関する研究で、溶融メタルと平衡する酸化物は、1600°Cでは[Cr]<3でFeCr₂O₄ (Chromite), 3~9, >9で夫々distorted spinel, Cr₂O₃であると言うHilty⁽¹⁾等に代表される結果と、岩本等⁽²⁾による<7でFeCr₂O₄, 7で軸比c/a=0.95の正方晶ChromiteおよびCr₂O₃ 7~57ではCr₂O₃であると言う結論に分れていて、実験方法は溶融Fe-Cr alloyに酸化鉄、又はH₂O/H₂で雰囲気酸素分圧を調整して、酸化物を生成し、それと融体を平衡させるもの、あるいは、いろいろの酸素分圧で種々の組成の(FeCr)₂O₃固溶体を還元し、その生成物をX線回折する方法が主なものであるが、著者等は予めCr₂O₃とFeCr₂O₄の混合物を坩堝にスタンプし、この2相の酸化物と溶融メタル共存下(全圧=1で自由度=1)の平衡[Cr], [O]値および酸化物相の検討を行った。

2. 実験方法

CO₂/H₂=1/1雰囲気、900°CでFe₂O₃から得たwüstiteとCr₂O₃を混合、加圧、タブレットに成型し、CO₂/H₂=1/1雰囲気、1350°Cで2hr.加熱により製造したFeCr₂O₄とCr₂O₃, 1:1の混合物10gを底部にスタンプした、2.35φ×53のsinter MgO坩堝(MG12)で、mother alloy ([Cr]=8.33~8.91 [O]=0.0101~0.0151) 40gを、Mg炉で脱酸したAr雰囲気中で高周波融解し、所定の温度に2.5hr.保持後電源を断つてそのまま冷却し、界面附近のメタル、および酸化物試料についてCr, O分析、X線回折を行った。実験温度は1550°C, 1600°Cで、10分ごとにPt-PtRh(13%)熱電対を浸漬してチェックした。Cr分析はJIS過マンガン酸カリウム酸化容量法、Oは真空溶融法によった。

3. 実験結果および考察

Cr, Oについては図1に示してあるが、他の研究者のものを比較のため併記した。酸化物相については、実験開始前のX線回折により、FeCr₂O₄は立方晶、Cr₂O₃についてはASTM Cardsによりnormalのものであることを確認したが、実験終了後では、両実験温度におけるものとも、Cr₂O₃には変化が認められないうが、chromiteは軸比c/a=0.95の足立等⁽³⁾の[Cr]=5の場合に生じた一次生成酸化物に近い正方晶Chromiteに変化した事が認められた。Oは両実験温度において、従来の研究者の結果より高い値を示し、O₂についても1600°Cで見ると、2Cr+3O=Cr₂O₃反応のΔG°=-33,876 cal/mol, a_{Cr₂O₃}=1と本実験の[Cr]=8.6から求めたO₂=1.15×10⁻²と、L₀^(Cr)=-0.047⁽⁶⁾および実験値[O]=0.0463から得たO₂=1.75×10⁻²向に差が認められ、此の実験条件による酸化物のメタル試料への巻込みも考えられるが、[Cr]値が妥当ならば、O₂=1.15×10⁻²から[O]=0.0303であり、岩本等⁽²⁾の1600°Cでの結果を考慮すれば、1600°Cでは2相の酸化物(Cr₂O₃, c/a=0.95のchromite)と平衡する溶融メタルの組成は[Cr]=8.6, [O]=0.03~0.046近傍であらうと思はれる。

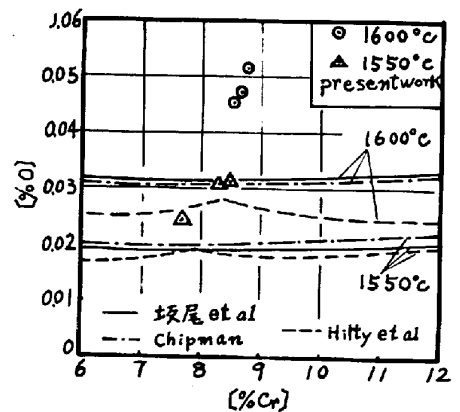


図1 [Cr]と[O]の関係

文献 1) D.C.Hilty et al.: Trans AIME 203(1955)253 2) 岩本、鷹野、金山、足立: 鉄と鋼56(1970)6, 727
3) 足立、岩本、上田: 日本金属学会誌29(1965)7, 691 4) J.F.Elliott Thermochemistry for steelmaking Vol.2
5) 坂尾、佐野、小島、高見: 学振19季-8/29 6) 坂尾、佐野: 日本金属学会誌26(1962)4, 236