

(175) 正方晶度におよぼす添加物の影響について

(正方晶クロマイトの生成機構に関する研究—Ⅶ)

大阪大学工学部

○岩本信也 金山宏志

足立 彰

1. 緒言

クロム鋼・ステンレス鋼に生成するクロマイトに関して、工学的にはその挙動が、学術的には立方晶—正方晶変化の機構あるいは Cr^{2+} の状態の可能性の是非が解明されなければならない。本報告においては、他種酸化物の添加の正方晶度におよぼす影響についてのべ、クロマイト正方晶機構の解明について考察を下してみた。

2. 実験方法

Fe_2O_3 と Cr_2O_3 から作製した $(FeCr)_2O_3$ 固溶体^①に、 MgO , Al_2O_3 , Co_2O_3 , ZrO_2 , CaO の種々の割合によく混合したものを $1600 \sim 1750^\circ C$ の温度にて種々の CO_2/H_2 混合ガスあるいは H_2 ガスを用いて、還元し一定時間保持後、水銀中に落下急冷させ正方晶度の変化と格子定数の測定からとめた。

3. 実験結果

MgO 添加の場合、 $CO_2/H_2 = 1/20$, $T = 1750^\circ C$ の条件において添加量増大にともない正方晶度(%)は1に近づくことがわかる。 Al_2O_3 添加の場合、 $CO_2/H_2 = 1/4$, $T = 1600^\circ C$ の条件において、添加量増大につれて同様に1に近づく。

最近アメリカで $MgCr_2O_4$ の正方晶化の研究が実施された^②、還元条件は定量化されておられないので、 $N_{Cr}/N_{Mg}+N_{Cr}$ の種々の比に変え、 $1600^\circ C$ で H_2 還元し既に報じた $N_{Cr}/N_{Fe}+N_{Cr}$ の関係と対比してみた。図1は $N_{Cr}/N_{Mg}+N_{Cr}$ と正方晶度(%)の関係を示してみた。

これから化学量論値以上のクロム含有の場合、両方共立方晶—正方晶変化が起こることはわかる。図2に a_0 , c_0 値と $V^{1/3}$ との関係を示す。双方共 $FeCr_2O_4$, $MgCr_2O_4$ に就いて対比して示す。双方共 a_0 (化学量論値) 以上では、 a_0 , c_0 値共に急激に増大する。ただし $V^{1/3}$ は略一定に立方晶—正方晶変態にさいして保持される。この結果を $CuFe_2O_4$ — $CuCr_2O_4$ 固溶体の立方晶—正方晶変態の結果^③と比較した場合とよく一致を示し、クロマイト正方晶化に Jahn-Teller 変態が寄与しているのではないかと考えられる。しかしながら Dunitz-Orzel の法則^④に従うと、4配位位置 Fe^{2+} また Mg^{2+} への Cr^{2+} の置換を考へる場合 $\% < 1$ となり上述の結果と一致する。また6配位位置での Cr^{2+} の占有では $\% > 1$ となるが、我々の正方晶クロマイトの比重測定^⑤あるいは電気伝導度あるいは起電力の測定^⑥と対応させると金属イオン過剰すなわち、interstitial位置の占有を認める必要がある。

4. 文献

- ① N. Iwamoto, M. Takano & A. Adachi: Technol. Repts. Osaka Univ., 18 (1968), p. 37
- ② V. S. Stubican & C. Graskovich: J. Phys. Chem. Solids, 27 (1966), p. 1379
- ③ H. Donishi & T. Teramishi: J. Phys. Soc. Japan, 16 (1961), p. 35
- ④ J. D. Dunitz & L. E. Orzel: J. Phys. Chem. Solids, 3 (1957), p. 20
- ⑤ N. Iwamoto, M. Takano, H. Kanayama & A. Adachi: to be published
- ⑥ N. Iwamoto, M. Takano & A. Adachi: Unpublished data

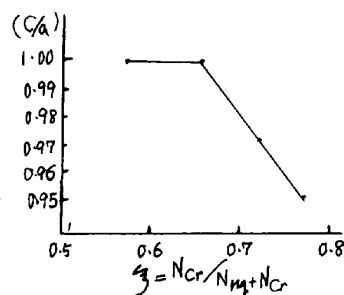


図1. 正方晶度—組成図

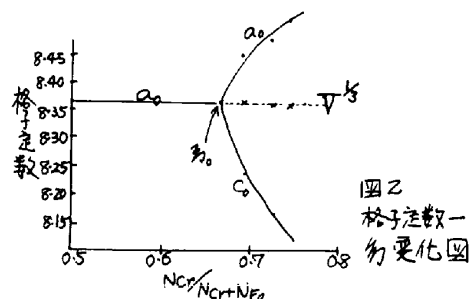


図2. 格子定数—組成変化図

