

## (66) 鉄-クロム-酸素系状態図について

(正方晶クロマイトの生成機構に関する研究—Ⅲ)

大阪大学工学部 足立彰・岩本信也・鷹野雅志・金山宏志

## 1 緒言

Fe-Cr合金に生成する正方晶クロマイトの生成機構を考察するにあたっては、Fe-Cr融液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、その上鉄-クロム-酸素系状態図を作製する必要がある。しかし鉄-クロム-酸素系状態図はいまだ完全ではなく、擬二元系状態図についてFeOを構成体とするもの<sup>(1)</sup>、正方晶のCr<sub>3</sub>O<sub>4</sub>が存在しているとするもの<sup>(2)</sup>など疑問の点を有している。鉄-クロム-酸素系について、もっとも安定な酸化物は、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、およびFeCr<sub>2</sub>O<sub>4</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、Fe-Cr合金に生成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良いと考え、その系について考察を下した。

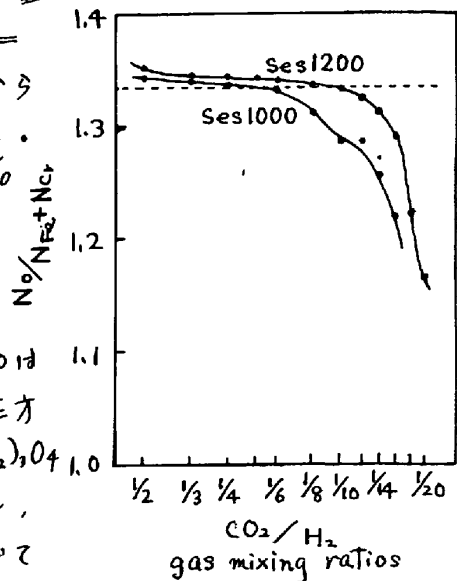
## 2. 実験方法

Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>とCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>から作製した(FeCr)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>固溶体を粉末状でモリブデン坩堝に入れ、モリブデン線で吊し、種々のCO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>混合ガスを用いて1600℃で還元し、重量変化を熱天秤で測定した。なお、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、および(FeCr)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>固溶体の作製方法は前回報告した通りである<sup>(3)</sup>。このようにして得たCO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>ガス混合比に対する $N_O/N_{Fe+N_{Cr}}$ の変化量と、前回報告した<sup>(4)</sup>相関係数を利用して、Fe-FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cr系状態図を作製した。

## 3. 実験結果

(FeCr)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>固溶体のCO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>混合ガス中での還元重量

変化の一例を右に示す。試料Ses1000は $N_O/N_{Fe+N_{Cr}} = 0.667$ であり、CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> = 1/2 ~ 1/4においてはX線解析から立方晶クロマイトとなり、組成はほぼFeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>である。しかし、CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> = 1/6 ~ 1/4では金属相を融出し、CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> = 1/10からクロマイトは正方晶化する。CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> = 1/16 ~ 1/18に達すると軸比 $c/a = 0.95$ の正方晶クロマイトとFe-Cr金属相、およびCr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の三相が認められ、右図より急激な重量減少が認められる。試料Ses1200は $N_O/N_{Fe+N_{Cr}} = 0.722$ であり、CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> = 1/8 ~ 1/4の間では正方晶クロマイト-相が得られ、その組成は約(Fe<sub>0.20</sub>Cr<sub>0.80</sub>)<sub>2</sub>O<sub>4</sub>となり、FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>よりもCrイオンが過剰の組成を有し、(Fe<sub>1-x</sub>Cr<sub>2x</sub>)O<sub>4</sub>の形をとる。このことは、すでに述べてきたように、立方晶クロマイトから $c/a = 0.95$ の正方晶クロマイトが連続相であることを説明する。参考文献：(1) P.V. Riboud & A. Muan



Trans. AIME 230 (1964) 88. (2) D.C. Hilly, W.D. Forqeng & R.L. Folkman; Trans. AIME. 203 (1955) 253  
(3) 足立, 岩本, 北村: "鉄と鋼". 52 (1966) 544.