リチウム, バリウムおよびストロンチウム をふくむマンガン合金

大日方 一 司** 竹 内 庸**
栗 原 健 助** 渡 辺 正 晴**

Ichiji Obinata, Yo Takeuchi, Kensuke Kurihara und Masaharu Watanabe: Über die Legierungen des Mangans und Siliziums mit Alkali- und Erdalkalimetallen. I. Legierungen des Mangans mit Lithium, Barium und Strontium. Bekanntlich üben die Zusätze von Alkali- und Erdalkalimetallen zu Eisenschmelzen vor allem zur Veredelung des Gußeisens durch Kugelgraphitstruktur eine beachtliche Wirkung aus. Auch wegen ihrer starken Affinität für Gase in der Schmelze hieraus folgt eine interessante Möglichkeit der Eigenschaftsverbesserung für Stähle sowie Kupferlegierungen. Dies wirft die Frage auf, wie diese Metalle zur Eisenschmelze wirksam zugesetzt werden kann. Zu diesem Zweck könnte man vorschlagen, diese Metalle in Form einer Legierung mit Mangan sowie Silizium zu verwenden. Das System Mangan-Kalzium ist kürzlich von den Verfassern (1) ausgearbeitet worden. Auf Grund der Erfahrungen wurden die Systeme Mangan-Lithium, Mangan-Barium und Mangan-Strontium untersucht und die Zustandsbilder als Entwurf aufgestellt. In diesen drei Systemen ist keine intermetallische Verbindung als dritte

** 東北大学金属材料研究所 (The Research Institute for Iron, Steel and Other Metals, Tohoku University, Sendai)

* 1963 年 10 月本会名古屋大会および 1964 年 4 月本会東京大会に発表; アルカリおよびアルカリ土類金属を含むマンガンおよび硅素合金の研究 (第 1 報)

Phase vorhanden. Die Bestandteile dieser Legierungen sind im flüssigen Zustand nur teilweise mischbar und bilden in einem breiten Konzentrationsbereich eine Mischungslücke. Die Mischungslücken dehnen sich auf das Intervall von 0.15 bis 97.0% Li bei 1253°C im System Mangan-Lithium, von 0.62 bis 97.3% Ba bei 1250°C im System Mangan-Barium und von 1.18 bis 97.8% Sr bei 1240°C im System Mangan-Strontium aus.

(Eingegangen am 23. April, 1964)

I. ま え が き

アルカリおよびアルカリ土類金属の添加によつて、鋳鉄の黒鉛組織が改良されるということは、従来よく知られている。また、この種の金属は他の金属溶湯中のガスとよく結合するところから、たとえば、鋼や銅合金の性質を向上させるのに役立つだろうと期待される。しかし、これらの金属をどのようにして添加するかということが、まづ問題となるだろう。この目的のためには、おそらく、マンガンのシリコンとの合金の形で利用するのが有効であろうと考えられる。

マンガノカルシウム系合金⁽¹⁾については、さきに著者らによつて行なわれた研究がある。リチウム、バリウムおよびストロンチウムをふくむマンガノ合金については、今日まで何も知られていない。通常の溶解法によつては、純粋な合金をつくることができなかつたためである。しかし、この困難な点も、マンガノカルシウム合金⁽¹⁾の場合と同様に、アルゴン雰囲気下のアーク溶解法によつてほぼ解決された。

るつぼとともに、鋼製容器の中に密封し、外気には全く触れない状態で 1300°C に 15 分間加熱した。生成物の観察から、この種の方法では純粋な合金は得られないことが明らかとなつた。なぜなら、いずれの金属も、熔融状態においては、るつぼ材とはげしく反応をおこし、そのため大量の氫滓をつくつてしまうからである。その上、鋼製容器自身すらかなり著しく侵されることがわかつた。

前に述べたように、この難点はアルゴン雰囲気下のアーク溶解の適用によつて解決された。この方法は、マンガノカルシウム合金⁽¹⁾の熔製のさいにはじめて試みられたが、リチウム、バリウムおよびストロンチウムをふくむマンガノ合金を熔製する目的にも十分適うことが判つた。溶解条件はつぎの通りである。電流の強さ 100~200 A, 電圧約 20 V, 溶解時間約 5 分, 溶解量 5~20 g. なお、この方法では水冷式銅るつぼの中で溶解されるので、単に一度かぎりの溶解で均質な合金を得ることはむずかしい。そのため、数回の反転溶解を行なつた。Table 1 は組成の異なつたいくつかの合金の溶解損失を示したものである。表から明らかに、これらの金属成分、とくにリチウムおよびストロ

Table 1 Schmelzverlust beim Lichtbogenschmelzen von einigen untersuchten Legierungen des Mangans mit Barium, Strontium und Lithium.

Zusammensetzung der Legierungen in Gew.-%				Einsatzmenge in gr.	Gewicht der Knopfproben in gr.	Schmelzverlust in %
Mangan	Barium	Strontium	Lithium			
20	80			10	9.9	1.0
50	50			20	19.9	0.5
90	10			20	19.95	0.3
50		50		6	5.9	1.7
70		30		10	9.8	2.0
20			80	5	4.95	1.0
50			50	6	5.95	0.8
90			10	10	9.85	1.5

こうして得られたいわゆるボタン試料の組織観察と化学分析、熱分析の結果にもとづいて、マンガノリチウム、マンガノバリウムおよびマンガノストロンチウム各二元系の平衡関係を明らかにしたので、ここに報告する。

II. 実 験 方 法

合金の熔製に用いられた金属地金の純度はつぎの通りである。99.9% Mn, 99.9% Li, 99.9% Ba および 99.0% Sr.

最初、ベリリヤとかアルミナのるつぼを用いて、合金を熔製する試みを行なつた。この場合、所定量の装入物を、

ンチウムは高温で高い蒸気圧をもつにもかかわらず、アーク溶解のさいの損失は予想以上に少ない。したがつて、望み通りの組成をもつ合金をつくることは容易であつた。

こうして得られたボタン試料を切断した後、組織観察に供した。バリウムおよびストロンチウムをふくむ合金の研摩は酸化クロムの粉末と無水アルコールを用いて行なえばうまくいく。一方、リチウムをふくむ合金の場合には、この種の研摩剤を用いても効果はないので、よく乾いた上質の布で注意深く磨くしかない。

後述するように、リチウム、バリウムおよびストロンチウムをふくむマンガノ合金は、融液において二液相に分離する。この両者の凝固後の組成を化学分析によつて決定した。マンガノ富相中のリチウム、バリウムおよびストロ

(1) I. Obinata, K. Kurihara, Y. Takeuchi and M. Watanabe: Metall, 17 (1963), 1205 および 本誌, 27 (1963), 251.

チウムを分析する場合には、まず、ボタン試料中のマンガ
ン富相を蒸留水に浸漬して表面に付着しているリチウム、
バリウムおよびストロンチウムを除去した後、溶けずに残
ったマンガンを分析した。一方、同じボタン試料からリ
チウム、バリウムおよびストロンチウム富相を注意深く切
り出し、それぞれの相にふくまれているマンガンを分析
した。

これらの合金の熱分析用るつぼとして、本研究におい
ては、タングステンるつぼを用いた。タングステンがマン
ガン融液によつて侵されないということは、D. Kremer⁽²⁾
や U. Zwicker⁽³⁾ によつて確かめられている。このタング
ステンるつぼは焼結ブロックを放電加工によつてくり抜い
てつくつたものである。Abb. 1 は用いたタングステン
るつぼとそれを保護するための鋼製密閉容器の略図であ
る。なお、このさい熱電対の鋼製保護管を、リチウム、バ

の場合の温度変化を自動平衡式 X-Y 記録計によつて測定
した。

マンガンと他の成分間の溶解度をもとめるために、ボタ
ン試料をいろいろな温度に加熱した。1000°C 以下の熱処
理のさいは、熱分析の場合と同様、ボタン試料をタングス
テンるつぼの中に入れて加熱したが、1000°C 以下の場
合には、タングステンるつぼは用いず、単に鋼製密閉容器の
みを用いた。1000°C 以下では、鋼と合金との反応はきわ
めてゆっくりと進むので、鉄による合金の汚染は、問題に
するほど著しくないからである。

Abb.1 Skizze des Stahlbehälters mit Wolfram
tiegel für die thermische Analyse
der Manganlegierungen mit Barium,
Strontium und Lithium. (Einheit; mm)

1. Schutzrohr für das thermoelement
2. Stahlbehälter
3. Wolframtiegel

リウムおよびストロンチウム富融液とのみ接触し、マンガ
ン富融液とは接しないように配置した。F. Wever⁽⁴⁾, N.
V. Ageev および M. I. Zamotorin⁽⁵⁾ らによれば、鋼はリチ
ウム、バリウムおよびストロンチウムの各融液に対して
は、事実上安定だからである。むしろ、この方法だとマン
ガン融液の凝固熱は間接的に捉えられることになるが、凝
固過程を追求する上では何らの支障もおこらなかった。こ

- (2) D. Kremer : Abhandl. Inst. Metallhütt. u.
Elektromet. Tech., Hochsch., Aachen, 1 (1916), 1.
- (3) U. Zwicker : Z. Metallkunde, 42 (1951), 251.
- (4) F. Wever : Arch. Eisenhütt., 2 (1928-29), 739.
- (5) N. V. Ageev, and M. I. Zamotorin : Izvest.
Leningrad. Politech. Inst., Otdel. Mat. Fiz.
Nauk, 31 (1928), 183.

(a) 90% Mn-10% Li-Legierung

(b) 50% Mn-50% Ba-Legierung

(c) 70% Mn-30% Sr-Legierung

Photo. 1 Aussehen der Knopfproben des Mangans
mit Lithium, Barium und Strontium.

III. 組 織 の 観 察

Photo. 1 (a)～(c)は、それぞれ10% Li, 50% Ba および30% Sr をふくむマンガン合金のボタン試料の外観を示す。明らかに、いずれの合金も二つの異なつた分離相から成り立っていることがわかる。その一つはマンガン富相(白色)であり、他はリチウム、バリウムもしくはストロンチウム富相(暗色)である。ところで、人はつぎの奇妙な事実に気づくだろう。それはマンガンの比重は他の三つの金属の比重にくらべて非常に大きいにもかかわらず、マンガ

(a) 90% Mn-10% Li-Legierung

(b) 50% Mn-50% Ba-Legierung

(c) 70% Mn-30% Sr-Legierung

Photo. 2 Trennflächen der zwei Schichten in Manganlegierungen mit Lithium, Barium und Strontium. ($\times 100$)

ン相は底部に偏析することなく、むしろ大きな粒滴となつて他の相の上に集まつてくるという事実である。これとよく似た現象はマンガン-カルシウム合金⁽¹⁾の場合にも観察された。その原因については明らかでないが、恐らくアーキの電気的な吸引ないしは反撥作用とか、金属融液の物理的性質たとえば表面張力、熱伝導などの合成効果とみなすことができるだろう。いずれにせよ、リチウム、バリウムおよびストロンチウムをふくむマンガン合金は、マンガン-カルシウム合金と同じく、熔融状態において分離し、しかも、合金成分はたがいにぐわずかしき溶け合わないということがわかつた。**Photo. 2** (a)～(c)は、**Photo. 1** (a)～(c)に掲げた各合金の二相境界面の顕微鏡組織である。図において白色部がマンガン富相であり、黒色物がリチウム、バリウムおよびストロンチウム富相にあたる。もつとも、マンガン富相中にみられる無数の黒色物は実は金属相ではなく大部分は孔である。なぜなら、この種の黒色物はアーキ溶解された純マンガン中にも多量に存在するからである。これらの黒色物は再溶解を重ねることによつて次第に消失する。**Photo. 2** から、いずれの境界部にも第三相は現われないということ、いいかえれば、これらの合金系には、中間化合物は存在しないということが結論される。

IV. 偏 晶 反 応

以上の組織観察から、リチウム、バリウムおよびストロンチウムをふくむマンガン合金はいずれも、熔融状態において二液相に分離することがわかつた。それ故、これらの合金系においては、ある特定の温度で偏晶反応がおこるはずである。それぞれの偏晶反応温度を決定するために、一連の熱分析を行なつた。**Tabelle 2** は上記の3種の合金と使用した純金属の熱分析の結果をまとめたものである。純マンガンの融点は1258°Cと決定された。一方、合金の停

Tabelle 2 Ergebnisse der thermischen Analyse der verwendeten Metallen und der Legierungen des Mangans mit Barium, Strontium und Lithium.

Metall od. Legierung	Haltepunkt in °C
Mangan	1258
Barium	705 $\pm$ 5
Strontium	760 $\pm$ 5
Lithium	180
Mangan-50% Barium	1250 und 690 $\pm$ 5
Mangan-30% Strontium	1240 und 740 $\pm$ 5
Mangan-10% Lithium	1253 und 180

止点は、マンガン-リチウム系では1253°C、マンガン-バリウム系では1250°C、マンガン-ストロンチウム系では1240°Cにあらわれた。いうまでもなく、これらの停止点が各合金系の偏晶反応温度に相当する。また、リチウムの融点はマンガンの添加によつてほとんど影響されないに反し、バリウムおよびストロンチウムの融点は約20°C低下することがわかつた。

ボタン試料中の二つの分離相を別々に分析することによって、各偏晶反応温度において平衡すべき二液相の組成を近似的に求めることができる。Tabelle 3はこの目的のために行なった化学分析の結果を示す。これらの分析値はいずれも5箇の測定値の平均である。むろん、ボタン試料は

Tabelle 3 Ergebnisse der chemischen Analyse der entmischten Schichten in den Knopfproben des Mangans mit Barium, Strontium und Lithium.

System	Chemische Analyse in Gew.-%	
	Manganreiche Schicht	Barium-, strontium- und lithiumreiche Schicht
Mangan-Barium	0.62±0.12% Ba	2.25±0.28% Mn
Mangan-Strontium	1.18±0.16% Sr	2.10±0.17% Mn
Mangan-Lithium	0.15±0.05% Li	2.51±0.24% Mn

水冷式銅鑄型の中で急冷されながら凝固したはずであるから、Tabelle 3に示した値をただちに平衡状態における値とみなすわけにはいかない。しかし、いずれにしても、両者の差異はごくわずかであろうと考えられる。このことについては後程ふたたび触れる。Tabelle 3から各2元素の偏晶反応温度近傍における2液相の分離領域が明らかにされる。すなわち、その領域はマンガン-リチウム系においては0.15~97.5% Li、マンガン-バリウム系では0.62~97.8% Ba、マンガン-ストロンチウム系においては、1.18~98% Srに拡がっている。

V. マンガンとリチウム、バリウムおよびストロンチウムとの相互溶解度

各種のボタン試料を鋼製密閉容器—場合によつてはタンダステンるつぼが併用された—につめ、所定の各温度に長

Tabelle 4 Ergebnisse der chemischen Analyse der auf verschiedene Temperaturen erhitzten Knopfproben des Mangans mit 50% er Barium, Strontium und Lithium.

System	Gleichgewichtstemperatur in °C	Erhitzungszeit in Std.	Barium-, Strontium- und Lithiumgehalt der manganreichen Schicht in Gew.-%			Mangangehalt der barium-, strontium- und lithiumreichen Schicht in Gew.-%
			Barium	Strontium	Lithium	
Mangan — Barium	1100	2	0.41			1.84
	1000	4	0.36			1.43
	900	10	0.33			1.24
	800	20	0.28			0.83
Mangan — Strontium	1100	2		0.58		1.70
	1000	4		0.66		1.37
	900	10		0.52		1.20
	800	20		0.25		0.75
Mangan — Lithium	1200	1			0.043	2.75
	1100	2			0.038	2.10
	1000	4			0.035	1.57
	900	10			0.027	1.21
	800	20			0.024	0.95

時間加熱した後、水中に急冷した。こうして得られた内容物について、前述と全く同じ方法で化学分析を行なった。

Tabelle 4はその化学分析の結果を示す。表示の値はいずれも4箇の分析結果の平均値である。Tabelle 4からマンガンにたいするリチウム、バリウムおよびストロンチウムの固溶度と温度との関係は、Abb. 2のように示される。なお、比較のために、マンガンにたいするカルシウムの固溶度も⁽¹⁾掲げてある。図から明らかに、これらの固溶度

Abb. 2 Löslichkeiten von Lithium, Barium, Strontium und Kalzium im festen Mangan.

のうち、ストロンチウムのそれが最大で、それについてカルシウム、バリウム、リチウムの順に小さくなっている。マンガンにたいするリチウムの固溶度はストロンチウムのそれにくらべて実に10分の1にもみえない。もう一つの特徴は、リチウムおよびバリウムの溶解度曲線はほとんど直線をなしているにたいし、ストロンチウムおよびカルシウムのそれはある温度で不連続となる。この不連続性

は恐らくマンガンの固相変態に起因するものと考えられる。一方、リチウムおよびバリウムの溶解度にたいするマ

マンガンの変態の影響はきわめて小さいと考えてよいだろう。

同様に Tabelle 4 からリチウム、バリウムおよびストロンチウムの各熔融金属にたいするマンガンの溶解度と温度との関係を図示すると **Abb. 3** のようになる。図からわかるようにいずれの熔融金属もほぼ同じ程度にマンガンを溶解し、その間に大きな差異はない。強いていえばマンガ

ンの溶解量を求めてみると、リチウムにたいしては約 3% Mn, バリウムの場合には約 2.7% Mn, ストロンチウムにたいしては約 2.25% Mn という値が得られる。これらの値は、Tabelle 2 に掲げた値とくらべて、大きな差はないことがわかる。したがって、Tabelle 2 の分析値は、たとえ急冷試料から得られたものであるにせよ、結果的には、ほぼ平衡値に近い値を示しているとみなすことができよう。

Abb.3 Löslichkeiten des Mangans in den Schmelzen von Lithium, Barium, Strontium und Kalzium.

は熔融リチウムに最も多く溶解し、ストロンチウム融液にたいしては最も少ない。今、Abb. 3 の各曲線をそれぞれの偏晶反応温度まで外挿し、それらの温度におけるマンガ

Abb.4 Zustandsdiagramm des Systems Mangan-Lithium.

Abb.5 Zustandsdiagramm des Systems Mangan-Barium.

VI. マンガン-リチウム, マンガン-バリウム, およびマンガンス-ストロンチウム各二元系状態図

以上述べた組織観察、熱分析および化学分析の結果から、各二元系合金の状態図を作製することができる。

Abb. 4 はマンガンス-リチウム系、Abb. 5 はマンガンス-

Abb.6 Zustandsdiagramm des Systems Mangan-Strontium.

リウム系および Abb. 6 はマンガン-ストロンチウム系各合金の状態図を示す。いずれの合金系にも中間化合物は存在しない。また、いずれの合金も熔融状態においては 2 液相に分離する。各偏晶反応温度における 2 液相の分離領域は、マンガン-リチウム系においては 0.15~97% Li, マンガン-バリウム系では 0.62~97.3% Ba, マンガン-ストロンチウム系においては、1.18~97.8% Sr にひろがる。マンガンは 1000°C において少なくとも 0.035% Li, 0.36% Ba および 0.66% Sr を固溶する。リチウムの融点はマンガンの添加によつてほとんど影響されないが、バリウムおよびストロンチウムの融点は約 20°C 低下する。

VII. む す び

アルゴン雰囲気下のタングステン電極アーク溶解によつて純粋なマンガン-リチウム, マンガン-バリウムおよびマンガン-ストロンチウム各合金を得ることができた。得られた各合金のボタン試料の組織観察, 熱分析ならびに化学分析の結果から, 各合金系の状態図をそれぞれ Abb. 4, Abb. 5 および Abb. 6 のように作製した。マンガンはリチウム, バリウムおよびストロンチウムのいずれとも中間化

合物をつくらないばかりでなく, これらの合金は, 熔融状態において 2 液相に分離することが明らかとなつた。すなわちマンガン-リチウム系においては, 1253°C で 0.15%~97% Li の広い組成範囲にわたつて 2 液相に分離する。同様にマンガン-バリウム系およびマンガン-ストロンチウム系における 2 液相の分離領域は, それぞれ 1250°C で 0.62~97.3% Ba および 1240°C で 1.18~97.8% Sr にひろがる。マンガンは 1000°C において少なくとも 0.035% のリチウム, 0.36% のバリウムおよび 0.66% のストロンチウムを固溶する。一方, リチウム, バリウムおよびストロンチウムにたいするマンガンの溶解度は, 1000°C において, それぞれ 1.57%, 1.43% および 1.37% 程度である。リチウムの融点はマンガンの添加によつてほとんど変化しないにたいし, バリウムおよびストロンチウムのそれは, いずれも約 20°C 低下する。

本研究の成果はつぎの諸氏の御厚意と御協力に負うところ多大である。ここに心から感謝の意を表する。貴重な指示と激励を与えられた W. J. Kroll 博士, 数々の試料の化学分析を担当された武山主郎講師および実験結果の整理総括に協力された大原節嬢。