

# 鐵と鋼

第30年 第6號 昭和19年6月

## 論 說

酸化鐵と酸化マンガンの固體反應に関する研究(III) .....	有山恭藏・森川之芳	161
焼鈍による地鐵結晶粒の微細化に就て .....	茨木正雄	163
特殊鑄鋼の研究(第1報)Cr-Mo 強靱鑄鋼の鑄造組織に及ぼす Si の影響 .....	谷村 潔	166
鋼鑄物の巢に関する二三の實驗結果に就て .....	木下禾大・壺内啓一	170
低 Ni-Cr 鋼製大型鍛造品に現れる白點防止焼鈍方法に就て .....	山本信公・阿部信男	173
熔鋼の化學分析試料採取法の一考察 .....	中村文一	174
鐵鋼中の隣速速比色分析法 .....	山田孝一・新井 博	176
雜 錄 .....		179
協 會 記 事 .....		180

## 酸化鐵と酸化マンガンの固體反應に関する研究 (III)

有山恭藏\*・森川之芳\*

### I 緒 言

酸化鐵 (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) と酸化マンガンは共に常磁性物質であるが、その混合物を 1000°C 以上で焙焼すると固體反應を起し強磁性物質の生ずる事はよく知られた所である。而して W. Verway と M. G. Van Bruggen,<sup>1)</sup> A. Kussmann と H. Nitka<sup>2)</sup> の二つの研究によりその強磁性は兩酸化物の固體反應によつて生ずるスピネル型固溶體によることが明かにされた。續いて藤田、有山<sup>3)</sup>及び有山<sup>4)</sup>は酸化鐵と酸化マンガンの固體反應に就て詳細なる研究を行つた。その結果酸化鐵と酸化マンガンを含む系、即ち Mn-Fe-O 系の三元平衡状態圖の一部分が豫想されるに到つた。本研究に於ては X 線結晶分析の助を借りて、それら研究にて確定し得なかつた所を明かにすると共に上記の Fe-Mn-O 系の三元状態圖の中 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を含む一断面を決定した。而して先に藤田、有山<sup>3)</sup>が磁氣分析の結果より豫想し α 相と名附けたスピネル型固溶體と異なる一つの相の存在を確認し、その結晶型を決定した。こゝに X 線的研究の結果を述べると共に、磁氣測定の結果或は酸化還元に伴ふ重量變化、その他の事實と X 線的研究の結果を比較し、酸化鐵と酸化マンガンの固體反應に就て綜合的考察を行つた。

### II X 線 的 研 究

1 X線分析 先づ精製酸化マンガンと酸化鐵を別々に 970°C に 5h 焙焼した。X 線結晶分析によりそれ等が純粹の Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> なる事を確めた。その焙焼試料から Mn と Fe を原子比にして 10:0, 9:1, ..., 0:10 の割合を含む 11 種の試料を作り、それらを乳鉢でよく粉碎混合した後に壓縮成型して小棒狀試片とした。試片を電氣爐に入れ一定時間所定の溫度に保つた後空中放冷した物を X 線結晶分析にかけた。

この固體反應は極めて緩に進行する故、試料を標準化するには相當長時間保温しなければならない。それ故 800°C 以下の溫度に於ては 5h 以上最大 65h の保温を行つたが猶必ずしも十分だつたと云へない。その代り空中放冷により高温の状態をその儘常溫に持ち來し得る。

結晶分析は専らデバイ・シエラー法によつた。結晶分析の精度を高める爲デバイ・シエラーカメラの細隙を改造しその抜き差しを可能ならしめ、Ievins と Straumanns<sup>5)</sup> の非對稱法をこゝに應用した。非對稱法に依ると X 線フィルム伸縮の影響を完全に除き得て結晶分析の精度を著しく高め得る。對陰極には Fe を用ひ、フィルターは使用しなかつた。一枚の寫眞を撮るのに 90~120 mn の露光を要した。斯くして得た X 線寫眞を分析して結晶組織を決定した。

第 1 表に X 線分析を行つた試料の組成を表にして示した。表

第 1 表

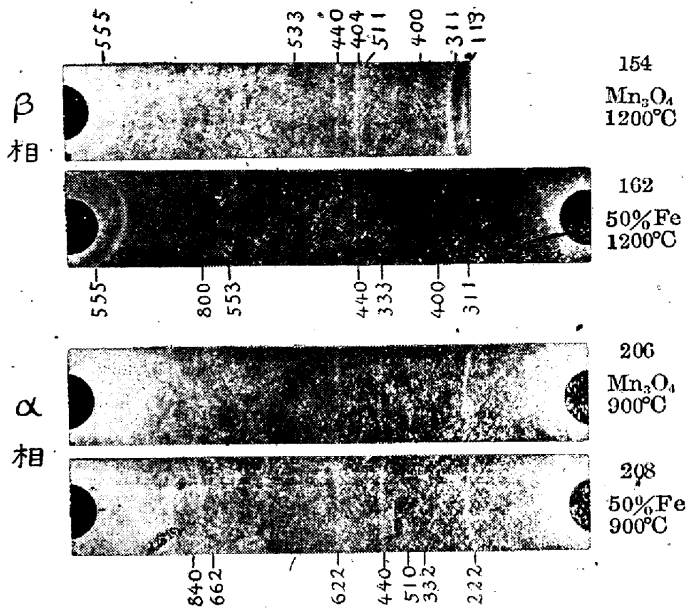
組 成 溫 度	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
1200°C	154	168	167	—	—	162	—	167	—	—	—
1100°C	—	198	199	200	201	202	203	464	—	—	—
1000°C	197	—	—	—	—	118	—	122	—	—	—
900°C	206	204	205	207	—	208	—	209	—	—	—
800°C	170	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
700°C	211	—	—	212	—	183	—	—	—	—	—
600°C	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
500°C	214	—	—	—	—	215	—	—	—	—	—

組成は鐵原子百分率、溫度は焙焼溫度

中の組成は試料中の金屬成分(鐵)の原子百分率を、溫度は試料の焙焼溫度を示す。又表中の數字は X 線寫眞番號であるが、これを以て試料番號に代用した。

X 線寫眞數枚を第 1 圖に結晶分析の結果を第 2 表に掲げた。

\* 滿洲製鐵株式會社研究所



第1圖

第2表 α相, 立方晶系,  $Mn_2O_4$  型固溶體

試料番號	組成	焙焼温度	格子定數 (aÅ°)
170.	0	800°C	9.38 <sub>1</sub>
212	30	700°C	9.37 <sub>1</sub>
208	50	900°C	9.38 <sub>1</sub>
215	50	500°C	9.38 <sub>1</sub>

β相, 正方晶系—立方晶系,  $Mn_2O_4$  型—スピネル型固溶體

試料番號	組成	焙焼温度	格子定數		
			a	c	c/a
154	0	1100°C	8.13	9.41 <sub>1</sub>	1.16
198	10	1100°C	8.19 <sub>1</sub>	9.26 <sub>1</sub>	1.13
199	20	1100°C	8.29	8.92 <sub>1</sub>	1.07 <sub>1</sub>
202	50	1100°C	8.48 <sub>1</sub>	—	1.00
118	50	1000°C	8.49 <sub>1</sub>	—	1.00
203	60	1100°C	8.49 <sub>1</sub>	—	1.00
169	70	1000°C	8.48 <sub>1</sub>	(β+γ)	1.00

170 以下の試料即ち Fe 50% 以下, 焙焼温度 900°C 以下の試料は總て  $Mn_2O_4$  と同じ結晶形を有する. この立方晶系,  $Mn_2O_4$  型の固溶體を α 型固溶體と呼ぶ. 1000°C 以上では別の結晶が安定であつてそれを β 型と名づけた. エオルト型の結晶 ( $Fe_2O_3$ ) が現れるので γ 型と名づけた. 但しこの γ はスピネル型の強磁性酸化鐵  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  を指すのではない.

第1~2表から 900°C 以下で安定な α 型の結晶が  $Mn_2O_4$  中の Mn 原子を Fe 原子で置換して出來た固溶體なる事は明かである. 但し Mn を Fe で置換した時, X 線回折線の強度の變化は認められず, 組成による格子定數の變化は全く存在しないと謂つてよい. α 中の Fe 原子の溶解限は大約 50% であつて, それ以上 Fe が含まれる時は γ の回折線が現れる.

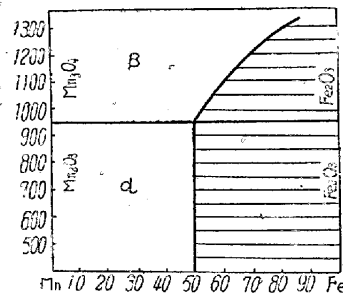
950°C 以上で安定な β 型固溶體は  $Mn_2O_4$  中の Mn 原子を Fe 原子で置換したものであつて, 第2表に示した如く,  $Mn_2O_4$  中に Fe が固溶するにつれて正方晶系の軸比は純粹なる  $Mn_2O_4$  の c/a = 1.16 から次第に 1 に近づき Fe 40% で既にそれは完全に 1 になる. 軸比が 1 なる結晶が即ちスピネル型固溶體であつてこれが強磁性物質である. 組成と格子定數の關係は第2表に示した通りであつて正方晶系から立方晶系への移行は連続的である. 立方晶

系の格子定數は組成の如何に拘らず一定である.

それ故この β 型固溶體に於ても, 先の α の場合と同様に, 固溶體の溶解限度を Vegard の圖形から決定する事は望めない. 故に X 線寫眞上に γ の現れ始める點を求め, 有山, 藤田の磁氣分析の結果を参照してそれを決定した. β の溶解限は大約 950°C Fe 50% の點と 1300°C 80% の點を結ぶ曲線によつて與へられる.

## 2 平衡狀態圖の決定

以上の實驗事實を綜合して第2圖を畫いた.



第2圖 Fe-Mn-O の平衡狀態圖の一断面

この平衡狀態圖には α, β, γ の三相があり五領域を含む. α 相は Fe 0~50%, 900°C 以下に擴り, β 相は Fe 0~80%, 970°C 以上に擴る. β 相中の Fe の溶解限度は温度により著しく變る. α, β 兩相に續く領域は夫々 α 相と γ 相, β 相と γ 相の共存する領域である.

γ 相の擴りに就ては目下の所も云へない. 唯 X 線寫眞より判斷するに γ 中の Mn の溶解度は極めて僅少である.

相の轉移温度, 溶解限度は餘り正確ではない, この場合轉移温度の測定に熱分析その他の補助手段を用ひるのも有效ではなく, 溶解限度の決定に普通の X 線分析法 (Vegard の法) を用ひ得ないことは先に説明した通りである. 尙第3圖は1氣壓に於ける酸化マンガンと酸化鐵の平衡狀態を示すものではあるが, 然しこれを二元平衡狀態圖と解する事は許されない. 何故なら圖にも明示した如く, α, β 相の轉移は同素轉移ではない. 藤田・有山の重量測定的事實より見るも明かなる如く, その轉移には酸素の出入を伴ふ. それ故この圖は Mn-Fe-O 三元素の狀態圖の一断面であつて, 此には反應に與る酸素が常に在るものと考へなければならぬ.

## III. 磁氣分析, 熱分析と X 線分析との比較

1 磁化の強さと狀態圖との關係  $Mn_2O_4$  と  $Fe_2O_3$  の混合物を加壓成型して焙焼した場合, 900°C より 1000°C の間で磁化の強さが急激に増大する事は先に報告した通りであるが, この變化は明かに α 相から β 相への變化に對應し, 逆に 1000°C 以上で焙焼して強磁性とした試料を 300°C~900°C に加熱すると磁化の強さが減少するといふ事實は, β 相から α 相への轉移に對應する. 尙 α, β 相の溶解限に關する X 線分析の結果は磁氣測定的事實とよく一致する. 例へば Fe 50% 以上の任意の試料を焙焼する時磁化の強さは焙焼温度の上昇と共に増大するが, 溶解限曲線に到達すると以後は加熱温度に無關係に一定値になるといふ事實, 又 900°C 以下で焙焼した試料の磁化の強さと組成との關係を表す圖に於て, 最大の磁性を示す點が常に Fe 50% に當る事實等は, この狀態圖により十分説明される.

2 Curie 點と狀態圖の關係 第1報に於て X-Y 900°C 焙焼物と X-Y 1100°C 焙焼物の Curie 點が違ふ事及び, 2XY, 3XY, 4XY 等の 1100°C 焙焼試料の Curie 點が皆等しいといふ事實は第2圖の狀態圖から見れば當然豫想される. X 線分析法により相の限界を決定し得ないとすれば, この際には寧ろ Curie 點を組成との關係を示す圖形から相の限界を決定すればよい.

3 還元及び酸化の實驗に就て β 相で還元すると重量が 6~10% 減少して NaCl 型の結晶となるが, これを低温度 (400°C~

500°C)で再酸化する場合には初め磁性の強いスピネル型の物質を得る。次で酸化温度を 600°C~950°C にすると磁性は再び減少してそれに對應して重量は増すといふ事實は第 3 圖の状態圖を念頭に置いて考へる時は容易に領ける事である。又  $\beta$  相の還元により重量が減少する事は、 $\beta$  相より NaCl 型への移行によるものであつて第 3 圖の状態圖とは無關係である。

4  $\alpha$  相と磁性との關係  $\beta$  相に於て強磁性となつた酸化マンガンと酸化鐵の結合物を 950°C 以下の温度で長時間加熱して徐冷すれば  $\alpha$  相へ轉移し磁性を減少する事は既に明かとなつたが、 $\alpha$  相自身が果して磁性を有するや否やに關しては更に注意深く考慮すべきである。第 1 報に於ては含水二酸化マンガンを 900°C に 2h 以上加熱した酸化物を  $Mn_2O_3$  とし取扱つたが、これは第 2 報及び X 線分析により明かにされた如く完全な  $Mn_2O_3$  と考へられず、尙僅少の  $Mn_2O_3$  を含有する事が明かになつた。而も斯様な酸化物は炭酸マンガンを 500°C~700°C に加熱して得らる  $Mn_2O_3$  とはその性質が異り、再度 700°C 近くで加熱される時は  $MnO_2$  へ可逆的に移行する性質を具備してゐる事が明かとなつた。従て第 1 報の酸化鐵と酸化マンガンの 950°C 以下の温度に於ける固體反應に於て生じた強磁性が、 $\alpha$  相の強磁性であると遽かに斷定し得ない點も考へられた。乃て炭酸マンガンを 500°C~700°C で加熱して得らる  $Mn_2O_3$  を使用して、950°C 以下で固體反應を研究した結果の一部が第 2 報第 10 圖に示してある。これに依ると斯る  $Mn_2O_3$  を用ひても猶 900°C 以下で強磁性を示し、その磁性の強さが  $MnO_2$  より出發した  $Mn_2O_3$  を使用した場合より幾分小さい事が明かとなつた。これ等の事實によつて  $\alpha$  相は強磁

性を有すると斷定しても差支へないと思はれる。

## IV 結 言

第 1~3 報に述べた酸化鐵と酸化マンガンの固體反應の研究に於ては未解決の問題を多少残してゐるが、反應の概要と反應による生成物に就ては大體満足すべき解決が得られた。唯第 1 報に於ては  $Mn_2O_3$  を含む試料を純粹の  $Mn_2O_3$  と考へた爲 X 線分析と磁氣分析の結果を比較する時組成上僅の喰違ひが認められた。

斯る固體反應の直接的な應用に就ては既に、貧マンガン鑛よりマンガンの選鑛に、その工業的可能性ある事が知られてゐるが<sup>9)</sup> 又斯る固體反應の研究が、冶金學及び鑛業方面に基礎的な役割を果すべき事を希望するものである。

最後に本研究に當り終始御指導を戴いた秋田研究所長並に三田藤田兩次長に厚く感謝の意を表するものである。

## 文 獻

- 1) E. J. W. Verwey and M. G. van Bruggen: Zs. Krist. Bd. 92 (1935) 136
- 2) A. Kussmann und H. Nitka: Phy. Zs. Bd. 39 (1938) 208
- 3) 藤田守太郎, 有山恭藏: 鐵と鋼 29 (昭 18 年) 483
- 4) 有山恭藏: 鐵と鋼 30 (昭 19 年) 5 月號
- 5) A. Ievins und M. Straumanis: Zs. Krist. Bd. 95 (1936) 451
- 6) 藤田守太郎, 有山恭藏: 鐵と鋼 29 (昭 18 年) 101

## 焼鈍に依る地鐵結晶粒の微細化に就て

茨 木 正 雄\*

### I 緒 言

鋼材が再結晶したり、過熱されたりすると、結晶粒が著しく大きくなる。斯の如き粗大結晶をもつ鋼材を  $A_1$  點以上の温度で焼鈍すると、結晶は微細化し且齊粒する。

斯様な焼鈍作業は、熱處理又は加工作業の豫備處理として、最も一般に普通の作業として行はれるものである。而して焼鈍作業による粒子の改善及び整齊の良否は、爾後の作業結果に重大な影響を及ぼすものである。現場作業、就中鍛造作業に於ては、その仕上温度が良好でない爲、屢甚しい粗粒の製品が現れる。これは小能力の鍛造機械で容量以上の生産を企てる時、鍛造温度を高め過ぎる爲屢現れる事實である。従來の觀念よりすれば、斯の如き鍛造品の粗大粒度も、鍛造材が燃焼してゐない限り、焼鈍により容易に粒度の改善が行へる様に考へられるが、併ししかく簡単に粒度の改善は行へるものであらうか。

扱て焼鈍効果に及ぼす因子に次のものを考へる必要があらう。

1. 加熱速度      2. 加熱温度      3. 均熱時間
4. 冷却速度      5. 焼鈍雰囲気

この中加熱温度、冷却速度、品物の容積に對する均熱時間に就ては、諸先輩の研究が多々あるが、その他は比較的少い様である。

焼鈍による粒子改善の過程に就て考察するに、先づ鋼を加熱すれば、その鋼にマルテンサイト、トルースタイトの組織が存在せず、且加工歪等による鋼材の内部應力が存在しなければ、 $A_1$  點以下の温度では、少くとも顯微鏡組織に於ては何等の變化が現れない。 $A_1$  點に於て初めて鋼の組織中のパーライトがオーステナイトになり、温度上昇するに従ひ、亞共析鋼なれば、地鐵が次第にオーステナイトになり、 $A_1$  で完全にオーステナイトになることは状態圖の示す如くである。適當な焼鈍温度で加熱し、鋼中の炭素が十分擴散して、均一なオーステナイトになるのに必要な時間均熱すれば、こゝに均質なオーステナイトが得られる。著者の考では均一なオーステナイトが得られるれば、これを冷却すれば、亞共析鋼に於ては均一地鐵+パーライトの混合組織が得られると思つてゐる。冷却速度を稍大にすると、微細な結晶組織が現れる事は、先人の示す通りである。焼鈍によつて鋼の粒度の均齊を企てるには、炭素その他の鋼に含有される鐵以外の諸元素の擴散が重要な問題であるに相違ない。然しオーステナイト粒を作る核の發生速度及びオーステナイトの結晶成長速度等に影響する加熱速度は、その遲速によつて粒度を變化せしめる事は豫想し得る。又變態時の核の發生は、熱流の方向即ち鋼材の表面から内部に向つて進むと考へられる。従つて焼鈍雰囲気は最初の核の發生—鋼材表面の核の發生—に影響を及ぼし、この核の發生によつて生じたオーステナイト粒は、爾後の核の發生及び結晶成長に影響

\* 大阪帝國大學産業科學研究所