

## 鐵・セメンタイト・硫化鐵系平衡狀態圖

(日本鐵鋼協會 第6回講演大會講演)

佐藤 知雄

ON THE EQUILIBRIUM DIAGRAM OF THE  $Fe-Fe_3C-FeS$  SYSTEM.

by Tomo-o Sato

**SYNOPSIS.** By utilizing the thermal analysis and the microscopic observation the equilibrium diagram of the  $Fe-Fe_3C-FeS$  system was thoroughly investigated.

The materials used were melted together in a Tamman furnace, under a cover of fused glass in which  $Na_2CO_3$  added in 6:1, to protect the oxidation of the melt. 75 alloys thus prepared were subjected to the thermal analysis.

In this system, there exist two liquid phases  $m_1$  and  $m_2$  in a certain composition range, which is evidently proved by two layers in the solidified mass. The upper layer  $m_2$  consists of the phase rich in  $FeS$ , while the under layer  $m_1$ , of that rich in iron and  $Fe_3C$ . Between these phases a monotectic reaction,  $m_1 \rightleftharpoons m_2 + \gamma$ , and a monotectoeutectic reaction,  $m_1 \rightleftharpoons m_2 + \gamma + Fe_3C$  at  $1,103^\circ C$  take place. A ternary eutectic reaction,  $m \rightleftharpoons \gamma + FeS + Fe_3C$ , is observable in a nearly whole area of the ternary system. The  $A_4$ ,  $A_3$ ,  $A_2$  and  $A_1$  transformations of iron are almost unaffected by addition of sulphur, showing that the sulphur is almost insoluble in the solid iron.

The binary equilibrium diagram of  $Fe-FeS$  system obtained by the present investigation agree almost with those of the former investigators; the  $A_4$ ,  $A_3$  and  $A_2$  critical points of the alloys were determined experimentally by the present writer. The existence of two polymorphic transformations at  $135^\circ$  and  $30^\circ$  in  $FeS$  was evidently shown by the thermal analysis, using a specially devised apparatus. These transformations were also observed in alloys of  $Fe-FeS$  and  $Fe-Fe_3C-FeS$  system.

From the experimental results the isothermal diagrams, sectional diagrams, and projectional diagram of the space model of this ternary system were constructed. A qualitative binary diagram of  $Fe_3C-FeS$  system was also deduced from the diagrams of the ternary system.

## I. 緒 論

鋼並に鑄鐵中に於ける硫化鐵 ( $FeS$ ) 及硫化滿俺 ( $MnS$ ) の共存に關する理論に就ては、未だ明瞭な説明が與へられて居ない。Savueur<sup>1)</sup> は鋼中の  $FeS$  は滿俺が硫黃と結合して  $MnS$  を作り、尙餘剩の硫黃が存在するときのみ現はれると述べて居る。Stead<sup>2)</sup> は硫黃が悉く  $MnS$  として結合するには、 $MnS$  となるに必要な量の 8 倍の滿俺を含有せなければ、 $FeS$  が殘存すると述べてゐ

る。Levy<sup>1)</sup> 及 Arnold<sup>2)</sup> は  $MnS$  と  $FeS$  との固溶體を認め、其後柴田理學士<sup>3)</sup> は  $MnS$  は  $1,164^\circ$  にて 75%、常溫にて 24% 迄  $FeS$  を固溶體として溶解する事を確めた。斯の如く鐵鋼中の滿俺と硫黃との關係は複雑であつて、研究者に依て各々其見解を異にして居る。硫化物殊に  $FeS$  が鋼の機械的諸性質に及ぼす影響は甚だ著しい爲に、此方面の研究は盡されて殆餘す處がない。然

1) Savueur; The metallography and Heat Treatment of Iron and Steel, 3rd. Ed. (1926), 73.

2) Stead; Stahl u. Eisen, 28 (1908), 1431.

1) Levy; Journ. Iron & Steel Inst., (1903), No. II, 33.

2) Arnold; Ditto, (1914), No. I, 396; (1915), No. I, 271.

3) 柴田; 金屬の研究 3 (1926), 403.

るに之に關する物理冶金學的研究は乏しく、著者が此研究を企てた所以であつて、其第1段として鐵・セメンタイト・硫化鐵系の平衡狀態圖を構成せんとしたのである。

鐵・硫化鐵系平衡狀態圖に關する研究は、今日迄多數發表されて居る。Treitschke 及 Tammann<sup>1)</sup>は此2元合金の全系に涉つて熱分析を遂行して、第1圖の如き狀態を構成したが、其試料中には多量の酸化鐵が混在して居つた。其後Friedrich<sup>2)</sup> Loebe<sup>3)</sup> 及 Becker<sup>3)</sup> 及宮崎理學士<sup>4)</sup>の研究がある。之等の研究者は大體に於て相似た結果を得た。而して何れも Treitschke 及び Tammann の認めたる融體に於ける2液相の存在並に鐵に於ける FeS の固溶體を否定した。第2圖は宮崎理學士の構成した狀態圖である。此圖に於てA<sub>1</sub>、A<sub>3</sub> 及A<sub>2</sub>の變態點は理論的に之を認めたるものである。猶 Tammann 並に Loebe は 130° 附近に FeS の變態點を認め、更に Loebe は 298° に於て同様の變態點を發見した。

第1圖の如き狀態を構成したが、其試料中には多量の酸化鐵が混在して居つた。其後Friedrich<sup>2)</sup> Loebe<sup>3)</sup> 及 Becker<sup>3)</sup> 及宮崎理學士<sup>4)</sup>の研究がある。之等の研究者は大體に於て相似た結果を得た。而して何れも Treitschke 及び Tammann の認めたる融體に於ける2液相の存在並に鐵に於ける FeS の固溶體を否定した。第2圖は宮崎理學士の構成した狀態圖である。此圖に於てA<sub>1</sub>、A<sub>3</sub> 及A<sub>2</sub>の變態點は理論的に之を認めたるものである。猶 Tammann 並に Loebe は 130° 附近に FeS の變態點を認め、更に Loebe は 298° に於て同様の變態點を發見した。

鐵・セメンタイト・硫化鐵系の3元狀態圖に關し

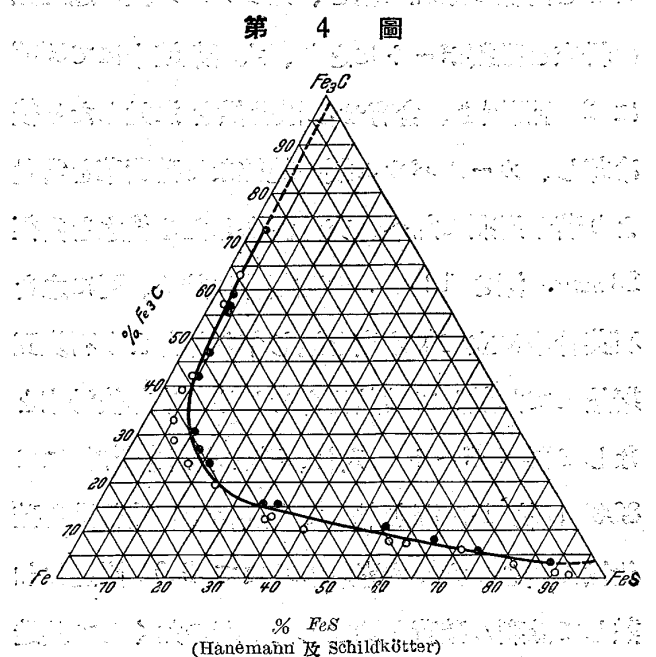
ては其研究少く、Liesching<sup>1)</sup> は0.08~4.78% C、0.01~1.14% S の範圍に亘つて熱分析を遂行した。その結果は第3圖に示す如く、1% S の添加に依りて鐵・セメンタイト系の初晶線が約50°、共晶溫度は約30° 低溫に在るが、其共晶組成には變りがない。Hanemann 及 Schildkötter<sup>2)</sup> は鐵・セメンタイト・硫化鐵系3元合金は、或組成範圍に於て融體が2相に分離する事を發見し、その範圍を實驗的に決定して第4圖

を提出した。圖に於て黒點の示す組成の合金は、融解後15分間静止せしむる事に依て2層に分離したものであり、白點は之を認め得なかつた組成を示してゐる。更に19種の合金を選び、熱分析並に顯微鏡的研究に依て、1,107° 附近に偏共晶反應

1) Treitschke & Tammann; Zeit. anorg. Chem., 49 (1906), 320.  
 2) Friedrich; Metallurgie, 7 (1910), 257.  
 3) Loebe & Becker; Zeit. anorg. Chem., 77 (1912), 301.  
 4) 宮崎; 金屬の研究 4 (1927), 198.

ては其研究少く、Liesching<sup>1)</sup> は0.08~4.78% C、0.01~1.14% S の範圍に亘つて熱分析を遂行した。その結果は第3圖に示す如く、1% S の添加に依りて鐵・セメンタイト系の初晶線が約50°、共晶溫度は約30° 低溫に在るが、其共晶組成には變りがない。Hanemann 及 Schildkötter<sup>2)</sup> は鐵・セメンタイト・硫化鐵系3元合金は、或組成範圍に於て融體が2相に分離する事を發見し、その範圍を實驗的に決定して第4圖

を提出した。圖に於て黒點の示す組成の合金は、融解後15分間静止せしむる事に依て2層に分離したものであり、白點は之を認め得なかつた組成を示してゐる。更に19種の合金を選び、熱分析並に顯微鏡的研究に依て、1,107° 附近に偏共晶反應



1) Liesching; Metallurgie, 7 (1910), 565.  
 2) Hanemann & Schiedkötter; Arch. für Eisenhütt., 3 (1929), 427.

(Monotectic reaction) を認め、又約 87%  $FeS$ 、2.5%  $Fe_3C$ 、及 10.5%  $Fe$  附近に 3 元共晶點の存在を指摘した。その温度は鐵・硫化鐵系の共晶温度より稍々低く 975° 附近であるとした。

本研究に於ては、鐵・セメントイト・硫化鐵系合金の略々全系に渉る實驗を遂行し、種々の切斷狀態圖及投射狀態圖を構成し、其平衡關係を明にした。實驗方法としては熱分析、示差熱分析、磁氣分析及顯微鏡的研究に依つた。

## II. 實驗材料の調製

本研究に用ひた合金は、純粹なる硫化鐵、白銑鐵、及電解鐵を所要の割合に調合し熔融して作つた。純粹な硫化鐵の製造は柴田理學士<sup>1)</sup>の採用せると同様の原理に基き、先づメルク製の還元鐵の粉末を磁製ポートにとり、水素氣流中にて 500° に 2 時間置き、含有せる酸化鐵を還元したる後冷却し、カールバウム製の純粹なる硫黃華を當量より若干過剰に加へ、充分混合したる後之を内徑 23 mm.、深さ 12 cm. の磁製管に詰め、更に之を石英管中に立て、水素を通じ乍ら外部より石炭瓦斯焰にて加熱して發熱化合せしめ、冷却後粉末となして再びポートに入れ、硫化水素氣流中にて 800° に約 1 時間加熱して尙殘存せる酸化鐵を硫化鐵に變じ、次に水素氣流中にて 500° 附近に加熱して餘剩の硫黃を除去した。斯の如くして製造せる約 800 gr の硫化鐵は分析の結果平均組成が 99.4%  $FeS$  なる事を確めた。

又試料調製用母合金は電解鐵と上記の如くして製造せる硫化鐵とを混じ C. Lohenz 製の高周波誘導電氣爐を用ひて、真空中にて熔融し 12.6%  $S$

のもの約 1kg を作つた。

白銑鐵はクリプトル爐中にてアームコ鐵を熔融し、純粹なる瓦斯炭素を加へて數時間放置したる後、鐵型に鑄造せるもので其含有炭素量は 3.97%、珪素及滿俺量は共に約 0.1%、磷は 0.01% 程度であつた。

## III. 熱分析—初晶面の決定

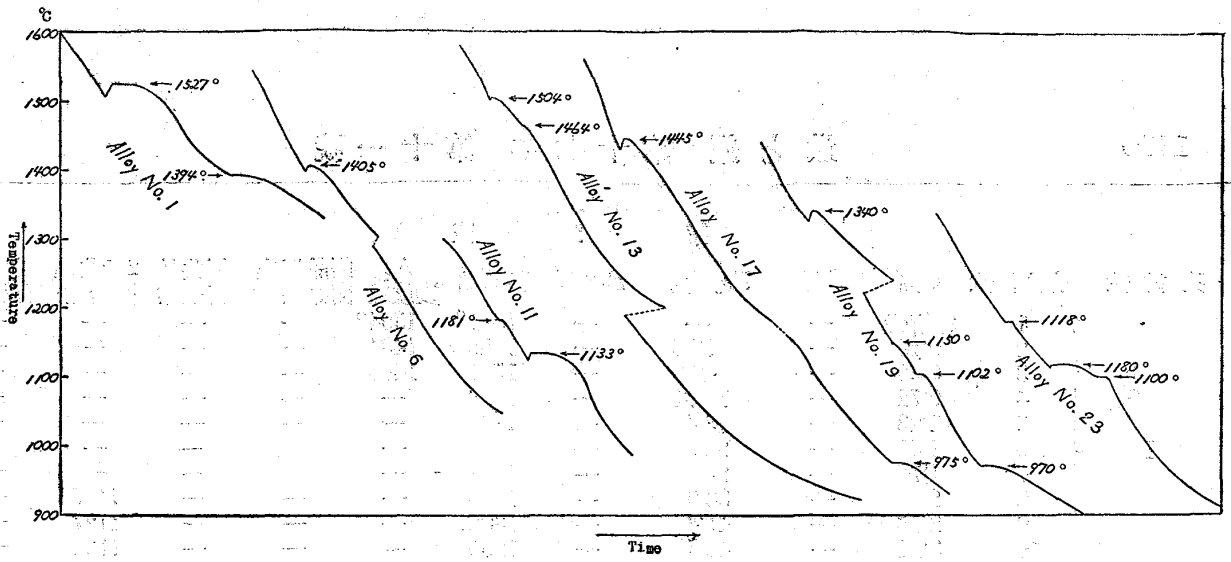
合金の熱分析にはタンマン爐を用ひ、アルミナ管中にて電解鐵並に白銑鐵を所要の割合に混じて熔融し、ガラスの粉末と炭酸曹達とを 6:1 の割合に混合した物を以て融體の表面を覆ひ、此被覆物が熔融して流動性を増したる後、豫め秤量せる硫化鐵の母合金或は硫化鐵を速に裝入し攪拌したる後、石英保護管中に入れたる白金—白金・ロヂウム熱電對を挿入して冷却曲線をとつた。1 回に熔融せる試料は 25grs 宛であつた。ガラスの粉末に炭酸曹達を混合せるはガラスの融點を低下せしめその流動性を増すためであつて、此被覆物を使用する事に依て殆全く試料の酸化を防止する事が出來た。使用した熱電對は獨逸國 Physikalisch Technische Reichsanstalt にて檢定せる白金—白金・ロヂウム熱電對と豫め比較して補正したものである。

熔融點の高い合金では爐に一定量の電流を通じたまゝ冷却すると、高温度にては適當な冷却速度であつても、低温度の部分では餘りに緩慢で、折點又は停點を充分明に認める事が出來難いに由て、適當な點で電流を減じて低温度の部分に於ても適當なる冷却速度を保つ様にして測定した。

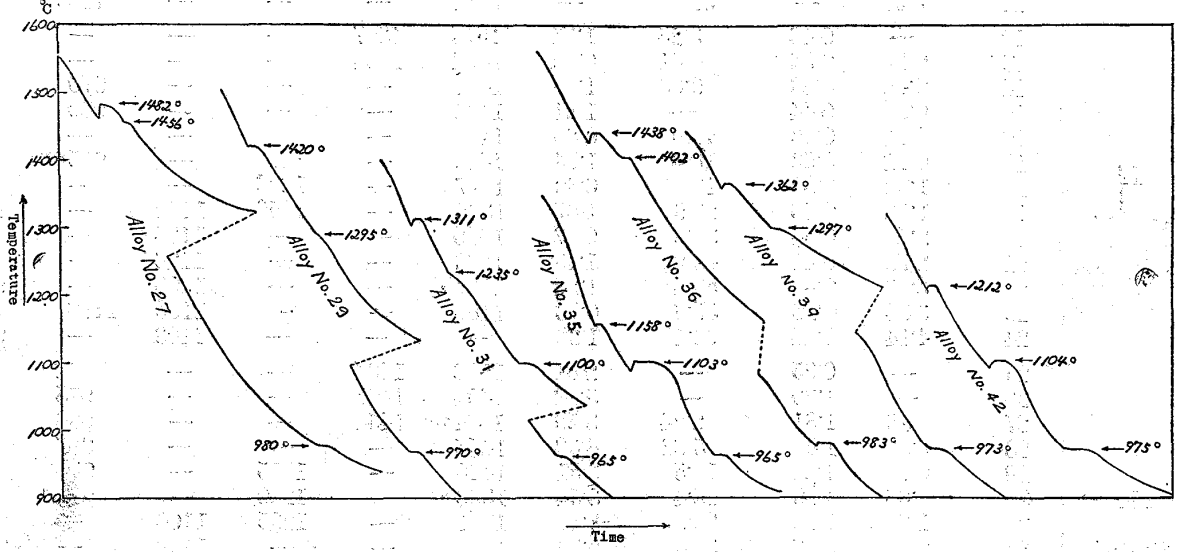
熱分析を行へるは 74 種の合金で、第 5 圖～第 8 圖は得たる冷却曲線の代表的のものを示す。又第 1 表は 74 種の合金の組成並に折點及停點の温

<sup>1)</sup> 柴田、前掲

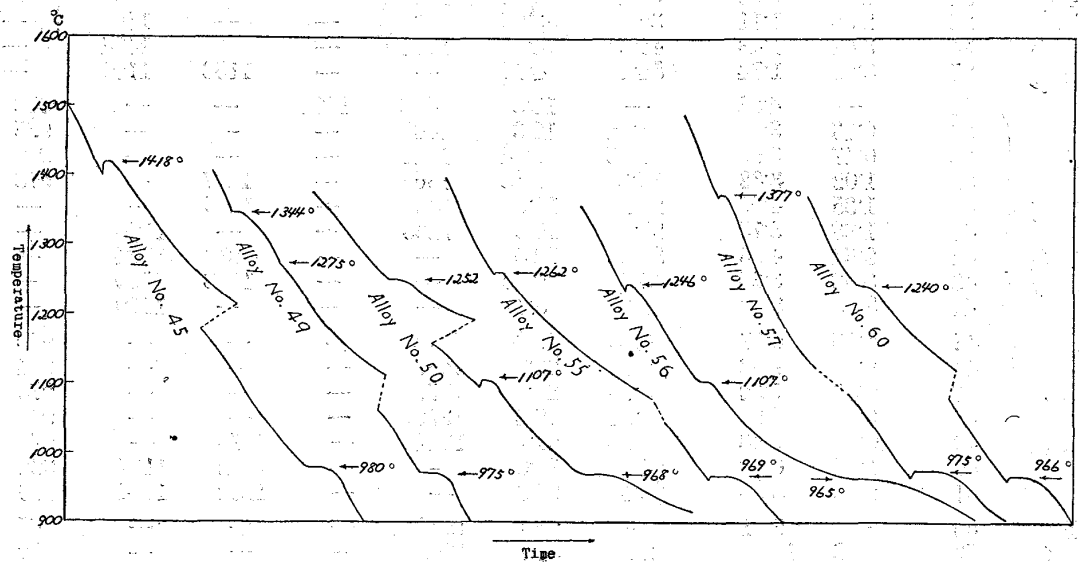
第 5 圖



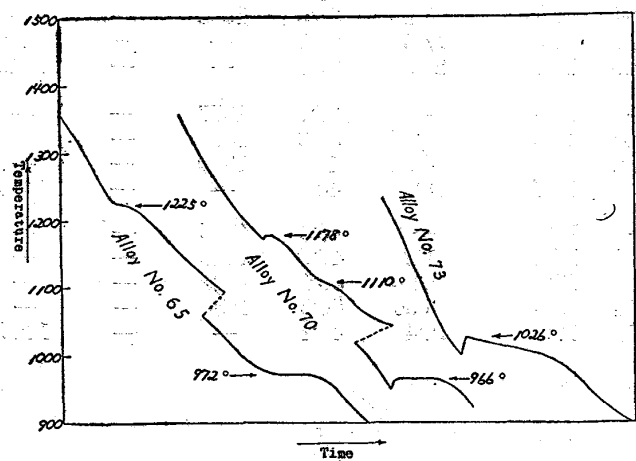
第 6 圖



第 7 圖



第 8 圖



第 1 表

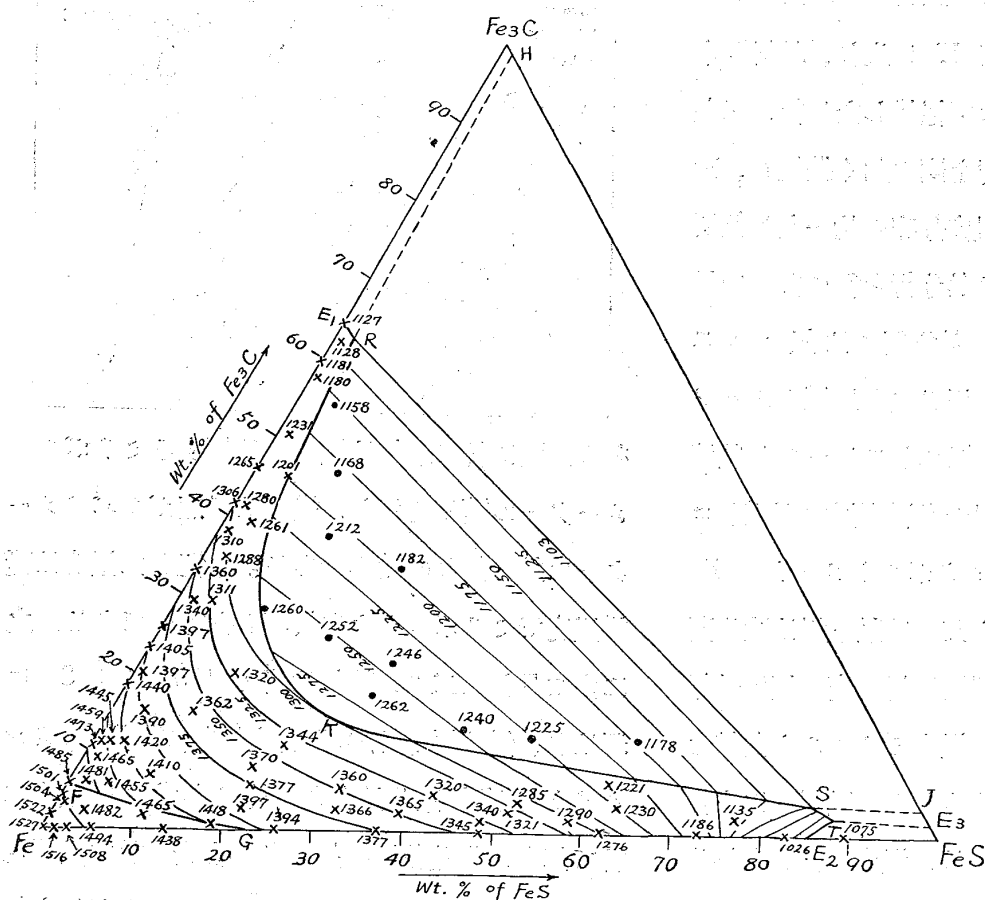
列番號	合金番號	C%	S%	Fe <sub>3</sub> C%	FeS%	初晶點	A <sub>4</sub> 變態點	偏晶反應開始點	偏共晶反應點	2元共晶開始點	3元共晶點
I	1	電解鐵	—	—	—	1527°	1394°	—	—	—	—
	2	0.10	—	1.50	—	1522	1481	—	—	—	—
	3	0.30	—	4.50	—	1501	1490	—	—	—	—
	4	0.72	—	10.81	—	1473	—	—	—	—	—
	5	1.23	—	18.4	—	1440	—	—	—	—	—
	6	1.53	—	22.9	—	1405	—	—	—	—	—
	7	1.70	—	25.5	—	1397	—	—	—	—	—
	8	2.20	—	33.0	—	1360	—	—	—	1127	—
	9	2.76	—	41.4	—	1306	—	—	—	1127	—
	10	3.11	—	46.5	—	1265	—	—	—	1132	—
	11	3.97	—	59.5	—	1181	—	—	—	1133	—
II	12	—	0.48	3.25	1.34	1516	1397	—	—	—	—
	13	0.22	0.32	6.41	0.82	1504	1464	—	—	—	—
	14	0.43	0.66	9.00	1.80	1481	—	—	—	970	—
	15	0.60	0.44	—	1.21	1465	—	—	—	980	—
	16	0.71	0.32	10.6	0.88	1459	—	—	—	—	—
	17	0.72	0.63	10.8	1.73	1445	—	—	—	975	—
	18	1.32	0.82	19.8	0.82	1397	—	1223	—	—	—
	19	1.93	0.68	28.9	1.87	1340	—	1150	1102	—	970
	20	2.53	0.34	38.0	0.93	1310	—	—	1104	—	—
	21	2.75	0.41	41.2	1.13	1280	—	—	1106	—	—
	22	3.36	0.45	50.4	1.24	1231	—	—	1100	—	970
	23	3.84	0.20	57.6	0.56	1180	—	—	1100	1118	—
	24	4.14	0.44	62.1	1.20	—	—	—	1103	—	974
	25	—	0.95	—	2.61	1508	1404	—	—	972	—
	26	—	1.90	—	5.22	1494	1407	—	—	975	—
	27	0.15	1.31	2.24	3.59	1482	1456	—	—	980	—
28	0.39	1.57	5.82	4.50	1455	—	—	—	967	—	
29	0.77	1.28	11.5	3.51	1420	—	1295	—	970	—	
30	1.03	1.29	15.4	3.54	1390	—	1280	—	972	—	
31	1.93	1.39	28.9	3.81	1311	—	1235	1100	—	965	
32	2.36	0.86	35.4	2.36	1283	—	—	1109	—	966	
33	2.62	1.11	39.3	3.05	1261	—	—	1102	—	973	
34	3.02	1.48	45.3	4.07	1201	—	—	1104	—	974	
35	3.61	1.74	54.1	4.79	—	—	1158	1103	—	966	
36	—	4.83	—	13.3	1438	1402	—	—	983	—	
37	0.13	3.75	1.92	10.3	1465	—	—	—	975	—	
38	0.47	3.00	7.05	8.24	1410	—	—	—	980	—	
39	1.02	3.32	15.3	9.13	1362	—	1297	—	973	—	
40	1.35	4.00	20.2	11.0	1320	—	1265	—	—	965	
41	1.88	3.75	23.2	10.3	1260	—	—	1100	—	968	
42	2.51	4.55	37.6	12.5	—	—	—	1212	1104	975	
43	3.03	3.35	45.4	9.20	—	—	—	1168	1100	970	
44	3.29	3.06	49.3	8.42	—	—	—	—	1110	964	
45	0.05	6.77	0.75	18.6	1418	—	—	—	980	—	
46	0.18	7.53	2.70	20.7	1397	—	—	—	964	—	
47	0.38	7.32	5.75	20.1	1377	—	—	—	975	—	
48	0.53	6.99	7.91	19.2	1370	—	—	—	970	—	
49	0.73	7.68	10.9	21.1	1344	—	—	1275	—	975	
50	1.65	6.92	24.7	19.0	—	—	—	1252	1107	963	
51	2.23	8.30	33.4	22.8	—	—	—	1182	1104	966	
52	—	9.61	—	26.4	1394	—	—	—	—	985	
53	0.18	11.3	2.70	31.1	1366	—	—	—	—	972	
54	0.34	11.1	5.10	30.5	1360	—	—	—	—	975	
55	1.17	10.0	17.5	27.5	—	—	—	1262	—	—	
56	1.44	10.1	21.6	27.8	—	—	—	1246	1107	—	
57	—	13.5	—	37.1	1377	—	—	—	—	975	
58	0.15	13.9	2.25	38.3	1365	—	—	—	—	978	
59	0.32	14.9	4.82	41.0	1320	—	—	—	—	970	
60	0.87	14.7	13.0	40.4	—	—	—	1240	—	966	
61	—	17.6	—	48.3	1345	—	—	—	—	979	
62	0.08	17.4	1.23	47.7	1340	—	—	—	—	975	
63	0.15	18.2	2.25	50.1	1321	—	—	—	—	970	
64	0.24	18.4	3.60	50.5	1285	—	—	—	—	980	
65	0.83	17.5	12.4	48.1	—	—	—	1225	—	972	

列番號	合金番號	C%	S%	Fe <sub>3</sub> C%	FeS%	初晶點	A <sub>4</sub> 變態點	偏晶反應開始點	偏共析反應點	2元共晶開始點	3元共晶點
IX	66	—	22.5	—	61.8	1276	—	—	—	—	—
約 60% (55~65%) FeS	67	0.11	20.9	1.55	57.3	1290	—	—	—	981	—
	68	0.22	22.6	3.30	62.2	1230	—	—	—	980	—
	69	0.41	21.8	6.21	59.8	1221	—	—	—	965	—
	70	0.79	22.0	11.8	60.4	—	—	1178	1110	972	—
X	71	—	26.4	—	72.5	1186	—	—	—	—	966
65% FeS	72	0.12	27.7	1.85	76.0	1135	—	—	—	974	—
	73	—	30.0	—	82.4	1026	—	—	—	972	—
以上	74	—	32.4	—	89.0	1075	—	—	—	—	—

度を示したものである。實驗試料中、高硫黄高炭素合金が無いのは硫黄と鐵との結合力が強く、其ために高炭素を含有せしむる事が出来ないのと、融體に於て2相に分離するため Fe<sub>3</sub>C と FeS の混合が不完全で製造する事が出来なかつたためである。折點及停點に相當する反應名は後に述ぶる顯微鏡的研究と理論的推斷と相俟つて決定したものである。

相に分離せるもので、×印のものは然らざるものである。而して之等の點に附記せる數字は初晶溫度である。圖に於て FG 曲線は鐵の δ-相と包晶反應を行ふ融體の組成を示し、HRKSJ 曲線は2元偏晶反應曲線で、此範圍内の組成の合金は融體に於て2層に分離する。E<sub>1</sub>R, E<sub>2</sub>T, E<sub>3</sub>T, 及 ST は何れも2元共晶曲線、RS は偏共晶線、T 點は3元共晶點である。之等の諸反應に就ては後章に於て詳論する事とす。

第 9 圖



第9圖は此等合金の初晶面の等溫線を引いたもので、●印を以て組成を示すものは融體に於て2

IV. 固態に於ける變態點

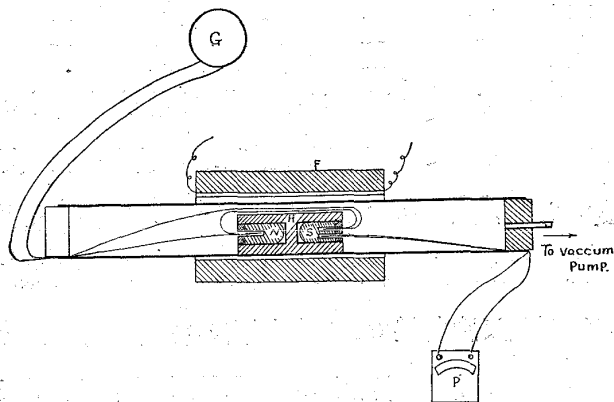
Tammann<sup>1)</sup> 及び Laebe<sup>2)</sup> は硫化鐵の 130° 附近に於ける多相變態を認め、Loebe は 298° に同種の變態を發見したが其後此兩變態點に關する詳細な研究がない。著者は硫化鐵に此變態の存在を確かめ、且つ鐵・硫化鐵系の2元合金及鐵・セメント・硫化鐵系の3元合金に就ても此

1) Tammann, 前掲  
2) Loebe, 前掲

變態の存在を確めた。

測定には松山博士<sup>1)</sup>が採用した方法に従ひ第10圖の如き敏感なる装置を用ひて示差熱分析を

第 10 圖



行つた。試料は前記の方法に依て酸化を防止して熔融し、アルミナ管中で其儘凝固せしめて製作した。斯の如くにして製作せる試料 S と中性體 N を、銅にて製作せる支持器 H に入れ、試料及中性體と支持器とは雲母板にて絶縁したる後、示差熱電對及溫度測定用熱電對を圖の如く装置し、磁性管に挿入し電氣爐内の溫度分布の均一なる個所に置き真空中で加熱し示差熱分析を行つた。中性體にはアームコ鐵を用ひ、熱電對には銀-コンスタンタンの極めて細き線を用ひ之を反照ガルバノメーター G に連結して、其振れをスケールと望遠鏡を用ひて測定した。試料の溫度測定には銀-コンスタンタンの熱電對をミクボルトメーター P に連結して其電位差を讀んだ。此熱電對は豫め蒸溜水の氷點及沸點並に米國標準局發賣の標準純鉛及純錫の熔融點を測定し、溫度ミリボルト曲線を畫き之に準據して溫度を決定した。試料並に中性體を銅の支持器に挿入せるは、溫度の分布を極めて均一にし試料中の僅少の熱變化をも測定し得る様にするためである。又硫化鐵の變態點測定には

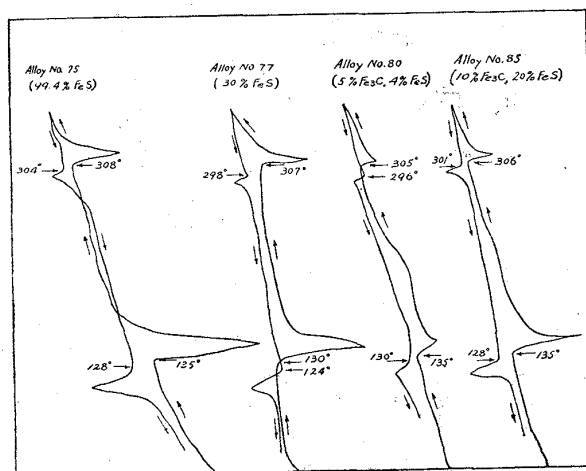
硫化鐵の粉末を中性體と略々同形同大の硬質ガラス管中に詰めて測定した。

實驗の結果は第2表に示した。猶測定に依て得たる曲線の二、三を示せば第11圖の如きもので

第 2 表

合金 番號	C% (配合 量)	S% (配合 量)	Fe <sub>3</sub> C% (配合 量)	FeS% (配合 量)	變 態 點			
					加 熱	冷 却	加 熱	冷 却
75	—	36.2	—	99.4	135°	308°	128°	304°
76	—	21.8	—	60	138	311	130	305
77	—	10.9	—	30	130	307	124	298
78	—	3.6	—	10	138	310	132	305
79	—	1.46	—	4	140	308	129	300
80	0.33	1.46	5	4	135	305	130	296
81	0.67	"	10	"	139	314	126	301
82	1.34	"	20	"	132	310	126	303
83	2.7	"	40	"	134	309	129	304
84	0.33	7.3	5	20	138	308	130	298
85	0.67	"	10	"	135	306	128	301

第 11 圖



ある。圖に於て縦軸は溫度に比例するミリボルトメーターの讀みを示し、横軸は反照ガルバノメーターの鏡の振れの讀みである。附記した溫度は變態溫度でミリボルトより換算したものである。之に由て見れば二つの變態は略々 135° と 308° に現はれ、鐵・硫化鐵系 2 元合金に於ても鐵・セメント・硫化鐵系 3 元合金に於ても常に同溫度に於て起り、且硫化鐵の量の多い合金に於て熱變化が著しいに由て硫化鐵の變態であることが知られる。而して之等 2 元系及 3 元系の合金に於ても此變態溫度が略々一定の溫度に現はるゝのは、從來

1) 松山、理研彙報、10 (1931), 639

の研究者<sup>1)</sup>が指摘せる如く、 $FeS$  が鐵ともセメントとも、認め得べき程度の固溶體を作らずに殆純粹な状態で含まれて居る事を示すものである。

鐵・硫化鐵系合金の  $A_3$  變態點並に鐵・セメント硫化鐵系合金の  $A_1$  及  $A_3$  變態點は從來餘り測定されて居ない。其理由は鐵・硫化鐵合金は前述せる如く殆固溶體を作らない含共晶合金であるに由て、鐵の  $A_3$  變態點は硫化鐵の存在に依て其溫度を著しく變ずる事がないと想像さるゝからである。又本三元系合金に於ける  $A_1$  變態點に就ても同様に考ふる事が出来る。本研究に於ては其等の變態點を示差熱分析法に依て測定した。試料は前記の方法に依り 25grs. 宛製作し、中性體としてはニッケルを用ひた。實驗裝置は前述のものと略々同様であるが、比較的高溫度であるためと之等の變態の熱變化は相當著しいために銅の支持器を用ひず、且つ示差並に溫度測定用熱電對は共に白金-白金・ロヂウム細線を用ひた。測定の結果は第3表に示した。得たる曲線は全く普通炭素

鋼の場合と同様の形であつた。硫化鐵の含量を増すに従ひ鐵の含有量を減ずるため  $A_1$  及  $A_3$  は共にその變態量を減少する。

鐵・硫化鐵系二元合金の  $A_2$  變態點及鐵・セメント硫化鐵系三元合金の  $A_0$  並に  $A_2$  變態點は本大學にて常に使用せる装置<sup>1)</sup>を用ひ真空中にて磁氣分析を行つて測定した。磁氣分析用棒狀試料を作るに、硫黃量既に1%の低炭素鋼に於ては鑄造及鍛造共に不可能である。因て前述の方法にてタンマン爐を用ひガラス粉を覆ふて所要の合金を熔融した後、真空ポンプに連結した内徑約4 mm. 長さ25cm. の石英管を豫め約1,000°に熱し、之を熔融體の中に挿入しコックを徐々に開いて融體を管中に上昇せしめ棒狀試料を作る事が出来た。此方法に依つて殆完全に酸化を防ぐ事が出来たが、棒狀試料中の氣泡を全く除去する事は出来なかつた。殊に比較的硫化鐵の高い合金に於ては其傾向が著しかつたが、磁氣分析には氣泡は差支なきため其儘用ひた。又硫化鐵の稍々高い合金は著しく脆弱で、石英管より取出すために石英管を破碎する時合金も共に破碎さるゝに由て、石英管に入つたまま測定に用ひた。試料の長さは約7cm. とした。又硫化鐵の磁氣測定には粉末とせるものを同徑の石英管に長さ7cm. 丈け詰めて測定した。

實驗の結果を第4表に示した。本表に於て  $A_0$  及  $A_2$  點は加熱の場合のみ示したが、之は兩變態點が加熱並に冷却に由て餘り相違せなからためである。第12圖は其際得られた曲線の數例を示したものである。圖に於て横軸は試料の溫度、縦軸は磁化の強さに比例する磁力計の振れの読みであ

第 3 表

合金 番號	C% (配合 量)	S% (配合 量)	Fe <sub>3</sub> C% (配合 量)	FeS% (配合 量)	Ac <sub>1</sub>	Ar <sub>1</sub>	Ac <sub>3</sub>	Ar <sub>3</sub>
86	—	0.36	—	1	—	—	906°	899°
79	—	1.46	—	4	—	—	904	897
73	—	3.6	—	10	—	—	904	898
77	—	10.9	—	30	—	—	910	896
87	0.13	0.36	2	1	733°	706°	845	820
88	0.33	"	5	"	732	711	790	768
89	1.34	"	20	"	730	718	—	—
90	2.7	"	40	"	729	721	—	—
91	0.13	1.46	2	4	730	716	836	819
80	0.33	"	5	"	734	714	792	774
81	0.67	"	10	"	731	715	—	—
82	1.34	"	20	"	732	722	—	—
83	2.7	"	40	"	728	720	—	—
92	0.13	7.3	2	20	732	716	827	813
84	0.33	"	5	"	730	712	—	—
93	1.34	"	20	"	730	720	—	—

<sup>1)</sup> Ziegler, Rev. Mét. 6 (1909), 495; Loebe & Becker, 前掲; 宮崎、前掲; Stead, Brit. Assoc. Advancement of Science, (1910).

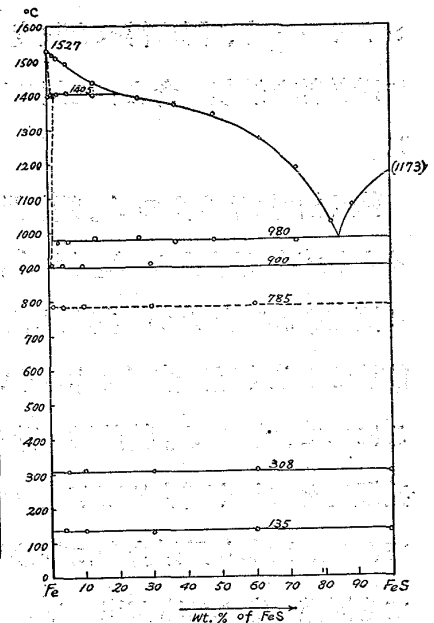
<sup>1)</sup> 本多、東北理科報告、5 (1916), 285



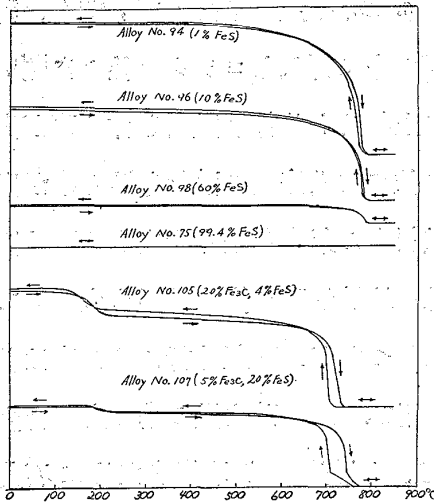
第 4 表

第 13 圖

合金番號	C% (配合量)	S% (配合量)	Fe <sub>3</sub> C% (配合量)	FeS% (配合量)	Ac <sub>0</sub>	Ac <sub>2</sub>	Ac <sub>2-3</sub>	Ar <sub>2-3</sub>	Ac <sub>1</sub>	Ar <sub>1</sub>
94	—	0.36	—	1	—	788°	—	—	—	—
95	—	1.46	—	4	—	785	—	—	—	—
96	—	3.6	—	10	—	790	—	—	—	—
97	—	10.9	—	30	—	785	—	—	—	—
98	—	21.8	—	60	—	790	—	—	—	—
75	—	36.2	—	99.4	—	—	—	—	—	—
99	0.13	0.36	2	1	220°	788	—	—	—	—
100	0.33	"	5	"	215	780	—	—	—	—
101	1.34	"	10	"	220	—	—	—	742°	712°
102	0.13	1.46	2	4	218	790	—	—	—	—
103	0.33	"	5	"	215	787	—	—	—	—
104	0.67	"	10	"	220	—	750°	730°	735	710
105	1.34	"	20	"	220	—	—	—	740	715
106	0.13	7.3	2	20	—	786	—	—	—	—
107	0.33	"	5	"	220	—	775	760	—	709
108	1.34	"	20	"	215	—	—	—	740	710



第 12 圖



は普通炭素鋼の場合と全く同形であつてセメンタイトを含むものにあつては A<sub>0</sub> 變態を現し、亞共析鋼に於ては炭素の含有量に依て A<sub>2</sub> 又は A<sub>2-3</sub> 變態を現す外 A<sub>1</sub> 變態をも現す。

V. 鐵-硫化鐵系平衡狀態圖

第 III 節に於ける熱分析結果及第 IV 節に於ける固態に於ける諸變態點の測定結果を鐵・硫化鐵系 2 元合金のみに就て圖示すれば第 13 圖の如くなる。但し本研究に用ひた硫化鐵は其純度が 99.4% であつたため、硫化鐵の熔融點としては柴田理學士の測定せる 1,173° を採用した。

本平衡狀態圖に示された如く本系には 980°、85% FeS の點に共晶點がある。之は宮崎理學士の結

果と若干の相違があるが大體に於て一致した。本 2 元系に於ける A<sub>2</sub> 變態點、A<sub>3</sub> 並に 308°、135° の變態點は從來單に理論的に之を推論したに過ぎなかつたものを實驗的に證明した。

る。此等の曲線に依て明に知らるゝ如く、磁化の強さは硫化鐵の増加と共に著しく減少し終に純硫化鐵に於て非強磁性となる。曲線

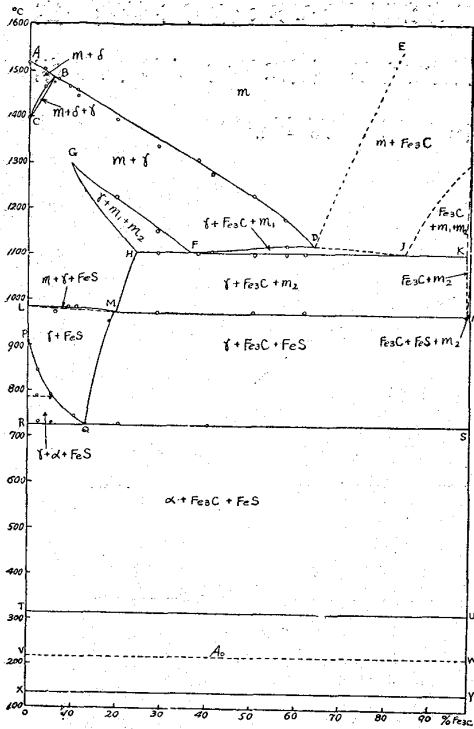
本狀態圖に於ては γ-鐵が若干の硫化鐵を固溶體にして溶かすものと考へた。γ-鐵が硫化鐵を溶かす量は極く微量であつて恐らく 0.1% S 程度であらう。之は鐵・セメント系に於て γ-鐵が相當多量のセメントを溶解し、硫化鐵は殆ど溶け込まないと考へらるゝが、理論的に考察して微量の溶解度を認め、鐵の A<sub>4</sub> 變態點に極めて接近した溫度で包晶反應をなし、鐵の A<sub>3</sub> 變態點に近く共析反應を爲すものと假定した。

VI. 本 3 元系の切斷狀態圖、

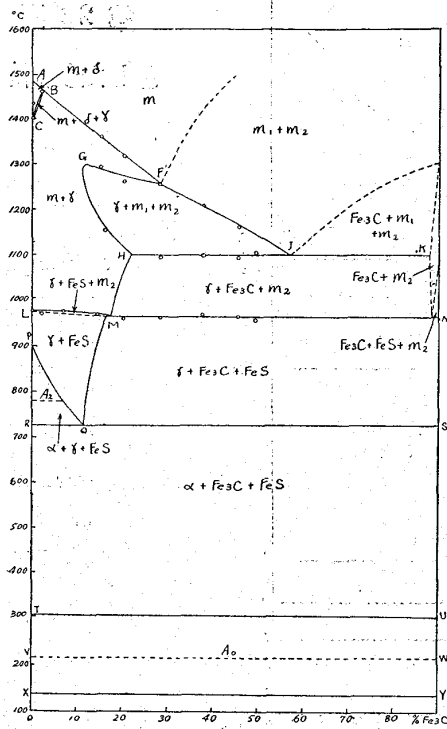
投射狀態圖並に結晶の過程

以上の實驗結果より本系の立體模型の切斷狀態圖を構成する事が出来る。第 14 圖乃至第 21 圖は硫化鐵量を一定とした時の切斷狀態圖である。1% FeS の切斷狀態圖 (第 14 圖) に於ては FDJ なる 2 元共晶の溫度區間を有して居るが、それ以

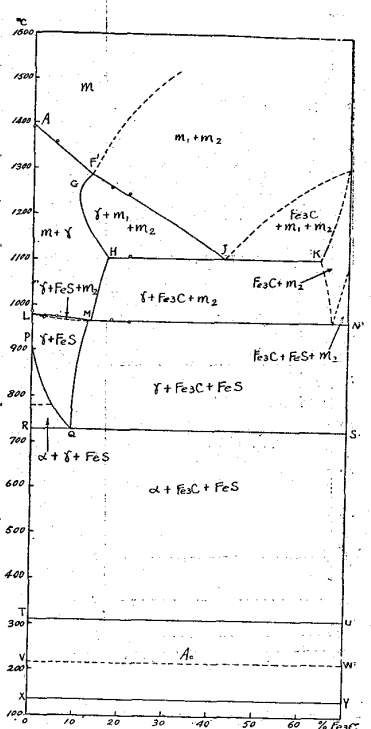
第 14 圖 (1% FeS)



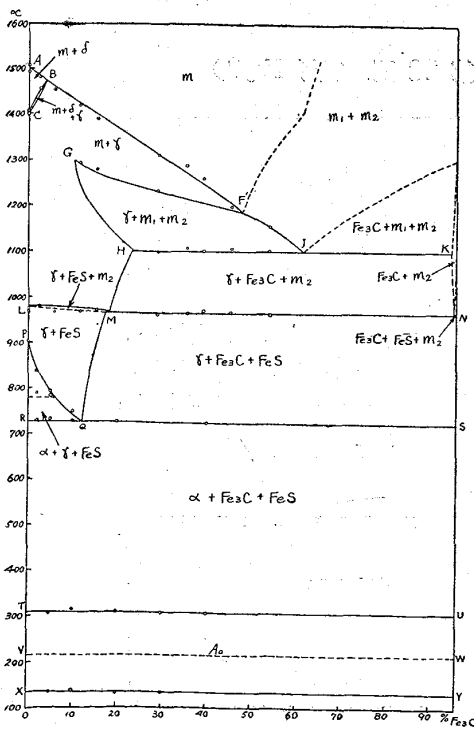
第 16 圖 (10% FeS)



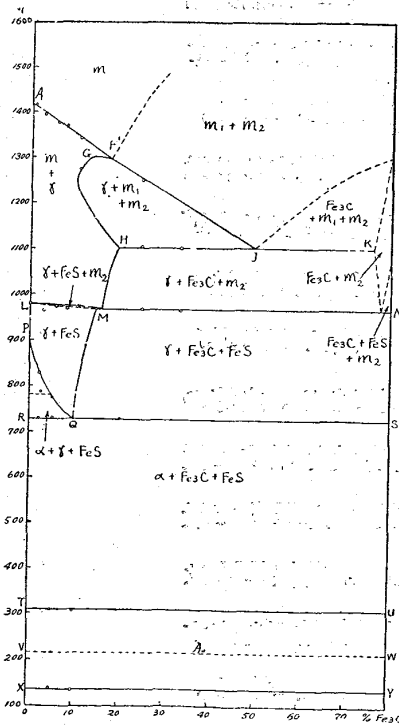
第 18 圖 (30% FeS)



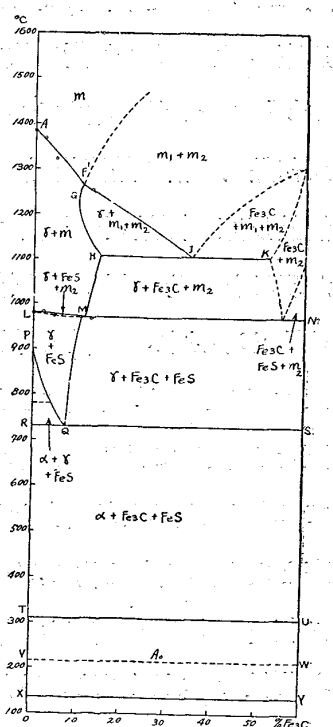
第 15 圖 (4% FeS)



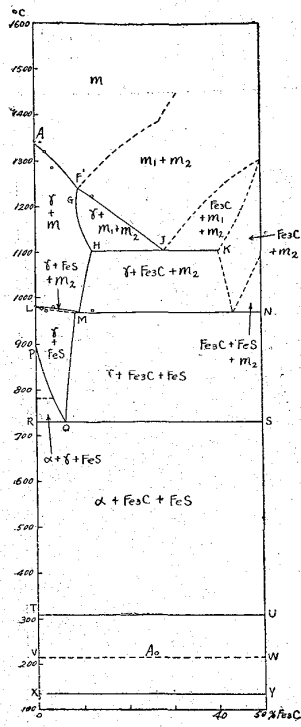
第 17 圖 (20% FeS)



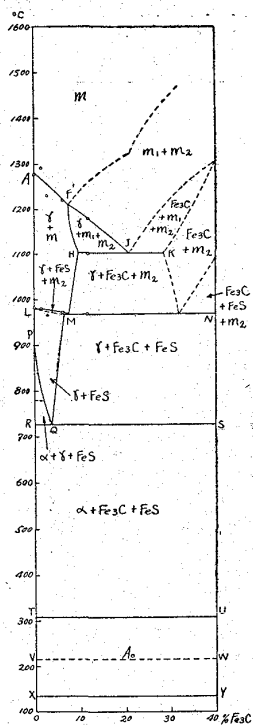
第 19 圖 (40% FeS)



第 20 圖 (50% FeS)



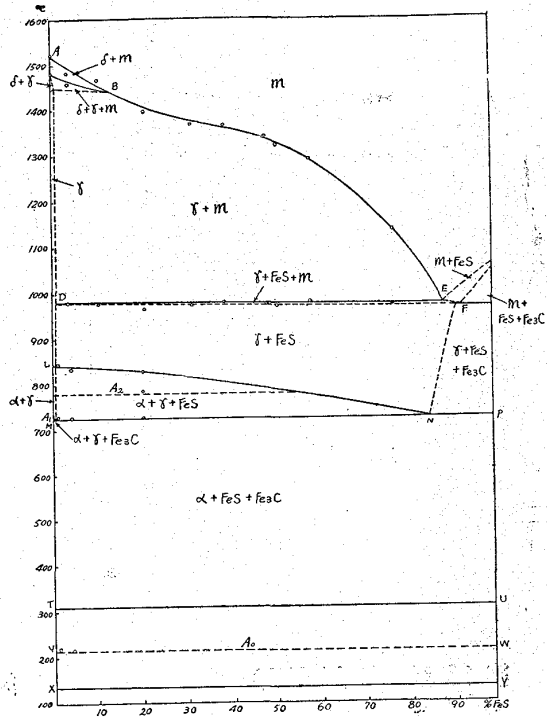
第 21 圖 (60% FeS)



する A<sub>3</sub> 反應 TU 及 XY 兩直線は FeS の多相變態 VW 直線は Fe<sub>3</sub>C の A<sub>0</sub> 變態を表す。

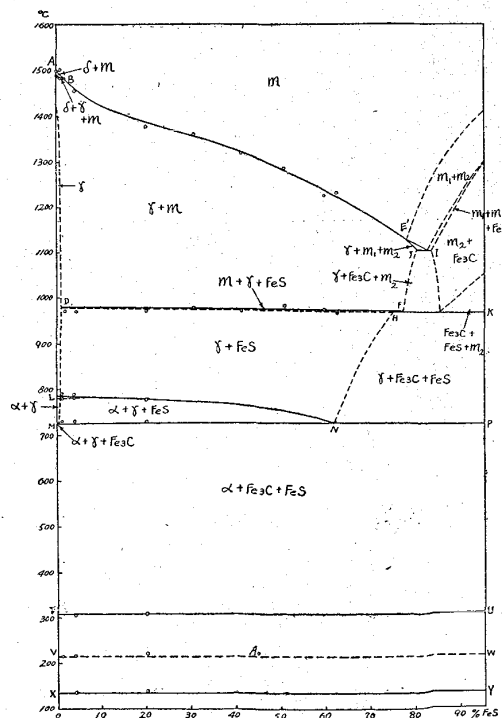
第 22 圖乃至第 25 圖はセメントライト量を一定とした切斷狀態圖である。圖に於て AB は  $\delta$ -相

第 22 圖 (2% Fe<sub>3</sub>C)

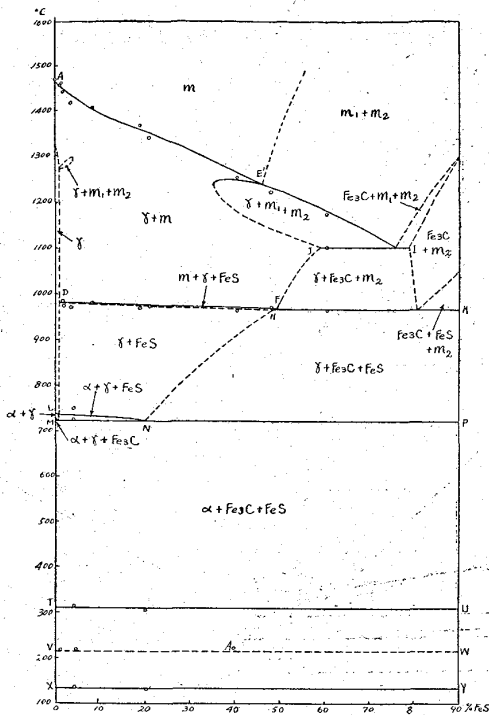


上 FeS を含む断面には最早この區間を有せない。之に反し 2 元偏晶反應面の切斷に依て生ずる曲線 F'J は、1% FeS の断面には現はれないが、其以上 FeS を含む断面に現はれる。HJK は偏共晶反應の水平面の切斷に依て生ずる直線であつて FeS の含有量の増加と共に左方に延びて居る。又初晶  $\gamma$ -相の晶出後融體が 2 相に分離する 2 元偏晶反應の開始面の切斷に依て曲線 GF 又は GF' が現はれ、その反應の終結面の切斷に依て曲線 GH が現はれる。從て界域 HGF 或は HGF'J は  $\gamma$ -相と 2 液相の共存する範圍である。之等の圖を比較して見るに、FeS の含有量を増すに従て F' 點は漸次高溫度となり、約 22% FeS で最高となり其溫度は約 1,300° である。曲線 LM は  $\gamma$ -相と FeS との 2 元共晶の開始及終結面を表す 2 曲線で、其區間は 2 元共晶の溫度範圍である。又 MN は 3 元共晶反應、RQS は共析反應を示す直線である。PQ 曲線は  $\gamma$ -相より  $\alpha$ -相の析出

第 23 圖 (5% Fe<sub>3</sub>C)

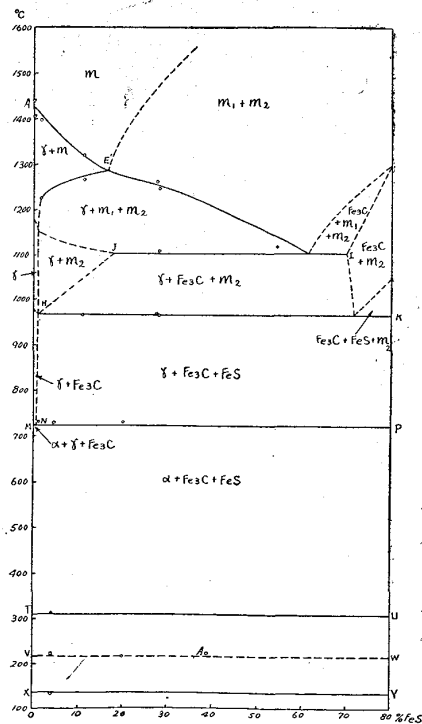


第 24 圖 (10%  $Fe_3C$ )



の初晶面の切  
断に依て現は  
れる曲線で  
BE 又は AE'  
曲線は  $\gamma$ -相  
の初晶面のそ  
れである。10  
%  $Fe_3C$  迄の  
断面では  $\gamma$ -  
相と  $FeS$  を同  
時に晶出する  
2 元共晶區間  
DEF 又は  
DFH が現は

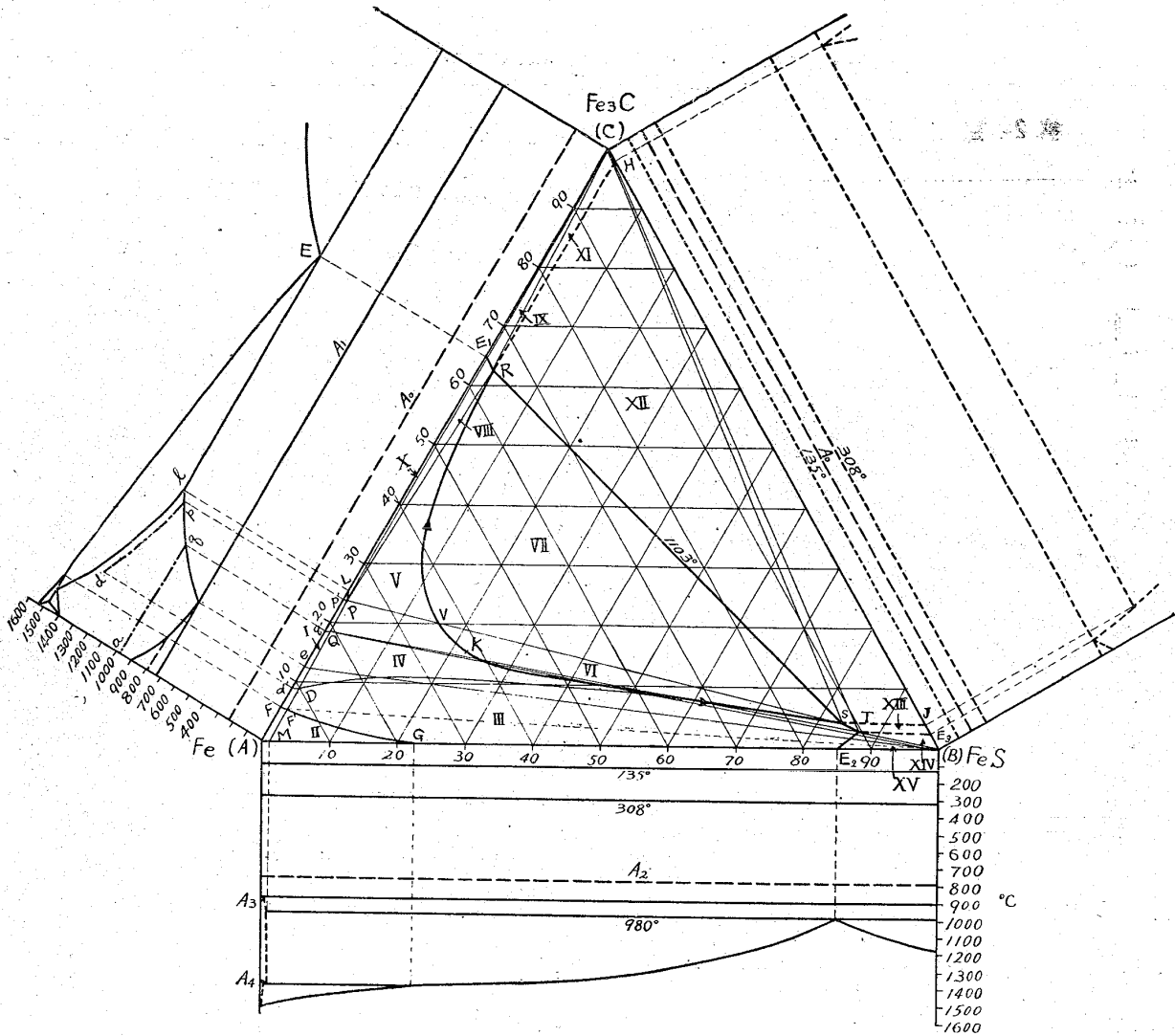
第 25 圖 (20%  $Fe_3C$ )



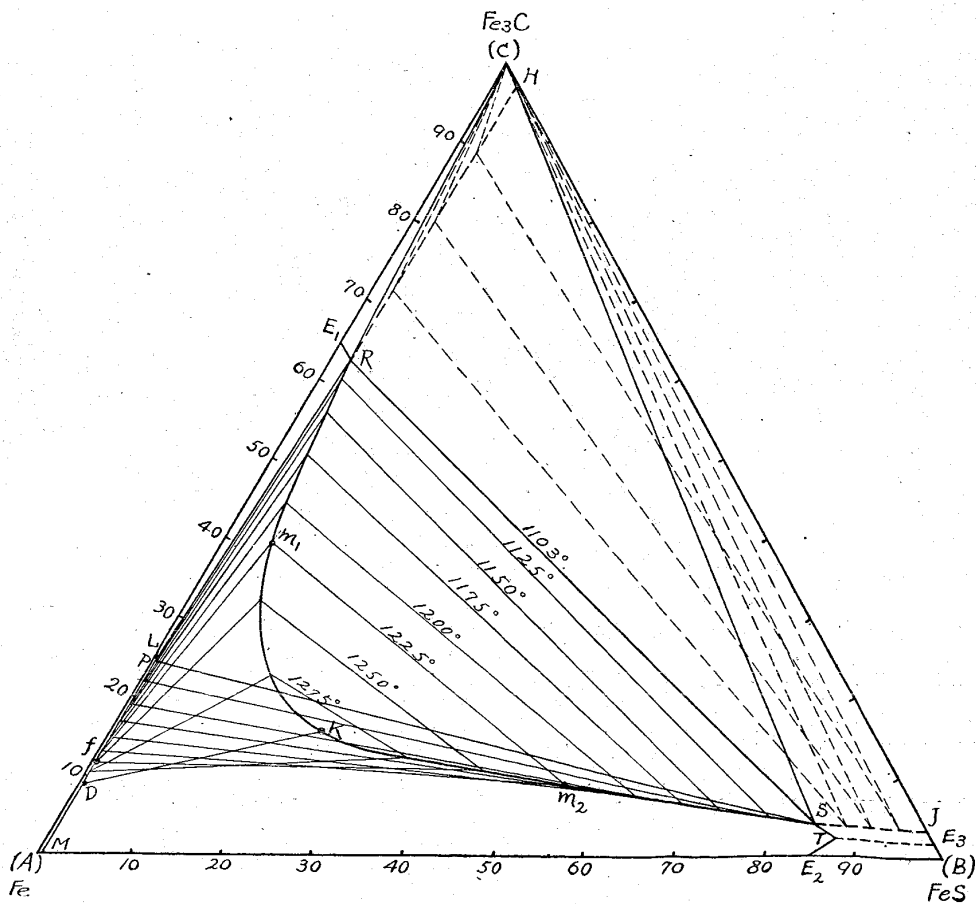
れるが、それ以上  $Fe_3C$  を含むものには現はれな  
い。JI は偏共晶面の切斷によつて生ずる直線で  
HK 直線は 3 元共晶反應面のそれを示し、 $Fe_3C$   
を多く含むもの程急に左方に延びて居る。即ち

$Fe_3C$  を多く含むのは少量の  $FeS$  を含むもので  
もこの反應を爲す事を示して居る。LN は  $\gamma$ -相  
より  $\alpha$ -相を析出し、HN は  $Fe_3C$  を析出する面  
を表して居る。又 MNP は共析反應面である。  
又第 26 圖は之等切斷狀態圖を綜合して得べき本  
系の立體模型に於ける空間曲線を三角柱の底面に  
投射した處の狀態圖である。AC 邊に鐵・セメン  
タイト系平衡狀態圖、AB 邊に鐵・硫化鐵系平衡  
狀態圖を附記した。BC 邊には本 3 元系狀態圖よ  
り導き得た所のセメンタイト・硫化鐵系の定性的  
狀態圖を附記した。

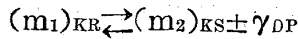
第 26 圖に於て曲線 FG は包晶反應、融體 +  
 $\delta \rightleftharpoons \gamma$  に與る融體の組成を示す。曲線 HRKSJ 内  
は Hanemann 及 Schildkötter の報告せる 2 液相  
の共存する範圍である。本實驗に於ては之を確む  
るため、合金 No. 34, 35, 65 及 69 を熔融した  
る後、熔融點以上  $50^\circ \sim 60^\circ$  の溫度に酸化を防止  
し乍ら 15 分間靜止せしめ、後空中冷却をなし 2  
層に分離せしや否やを檢したるに、Hanemann 及  
Schildkötter の結果と同様なるを認めたるを以て、  
此曲線を採用する事とした。曲線上 K 點は臨界  
點で第 9 圖で明なる如く  $1,300^\circ$  に相當し、其組  
成は約 22%  $FeS$ 、16%  $Fe_3C$  の點である。今曲線  
KR 並に KS の表す反應を考ふるに (第 27 圖  
參照)、KR 曲線上の融體 ( $m_1$ ) は冷却に際して  
は其溫度に於ける飽和組成の  $\gamma$ -相 (f) と KS  
曲線上の融體 ( $m_2$ ) とを同時に生ずる所の 2 元偏  
晶反應をなす。AMDPL は 3 元系に於ける  $\gamma$ -相  
の範圍であつて、極めて微量の  $FeS$  を固溶體と  
なすものと考へらる。而して融體  $m_1$  及  $m_2$  は溫  
度の降下と共に其相互溶解度を減少するもので、  
其共軛兩液相の組成の變化は夫々曲線 KR 及 KS



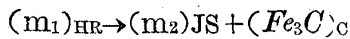
第 27 圖



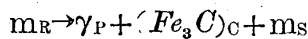
に由て表はさる。又各溫度に於て此兩液相と平衡を保つ  $\gamma$ -相の組成の變化は曲線 DP に由て表はさる。故に 2 元偏晶反應面 RKS に於て起る反應は次の如く表はす事が出来る。



茲に  $(m_1)$ 、 $(m_2)$  及  $\gamma$  の右下に記載せる文字は溫度の變化に從て各相の組成の變化を表す曲線を示す。曲線 HR 及 JS は共に實驗結果より得られたものではなく、理論的に構成したものであるが、此場合の反應は次の如く示される。



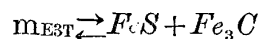
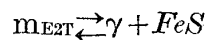
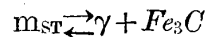
$E_1R$  は融體より  $\gamma$ -相及セメントを同時に晶出する 3 元共晶(即レデブライト) 反應曲線で、曲面  $PLE_1RP$  及  $CE_1RC$  は其反應の開始面、 $PLCP$  面(第 26 圖)は其終結面である。又 R 點は 2 元共晶反應と 2 元偏晶反應とが同時に起る點即ち偏共晶反應點 (Monotecto-eutectic Reaction) であつて、其溫度は熱分析の結果  $1,103^\circ$  となつた。この點に於て起る反應は不變系反應であつて次の如く表はさる。



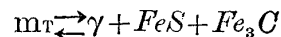
此反應に依て晶出する  $\gamma$ -相の組成を考ふるに、第 26 圖に於て  $Fe \cdot Fe_3C$  系の共晶點 E は  $1,127^\circ$  (第 1 表参照) であつて、其反應に因て生ずる  $\gamma$ -相の組成は L 點に依て示さる。從て  $E_1R$  なる曲線に沿ふて晶出する 2 元共晶の成分  $\gamma$ -相の組成は LP、其溫度は IP に沿ふて變化するものと考へらる。從て偏共晶反應に依て生ずる  $\gamma$ -相の組成は P 點に相當する。又  $\gamma$ -相には硫化鐵を溶解する事極めて微量なるに由て、曲線 KR 及 KS 上の兩融體と平衡を保つ所の  $\gamma$ -相の組成及溫度の關係は略 Pd 曲線に依て表はさるゝもの

と考へらる。因て臨界點 K より晶出する  $\gamma$ -相の組成は Pd 曲線上  $1,300^\circ$  の點 d に相當す。此組成は放射狀態圖上 D 點に依て表さる。第 27 圖は  $\gamma$ -相、 $m_1$  及  $m_2$  兩融體の平衡關係を圖示したものであつて、各三角形(例へは  $fm_1 m_2$ ) の頂點に相當する 3 相が各溫度に於て平衡に在る事を示す。故に偏晶反應の開始面は曲線 dP と曲線 RKS とに接しつゝ底面に平行に動かして生ずる曲面 DPRKSD であつて、此反應の終結面は曲線 dP と曲線 KS に由て生ずる曲面 DPSD である。同様にして  $Fe_3C$  を晶出する偏晶反應の開始面は曲面 CRHC であり、其終結面は CJSC 面である。而して偏共晶反應の溫度は水平面 PRCSP に由て表はさる。

ST,  $E_2T$  及  $E_3T$  は何れも 2 元共晶反應曲線であつて、此等の曲線に沿うて夫々次の反應が起る、



T 點は 3 元共晶點であつて此點に於ては次の反應が起る。



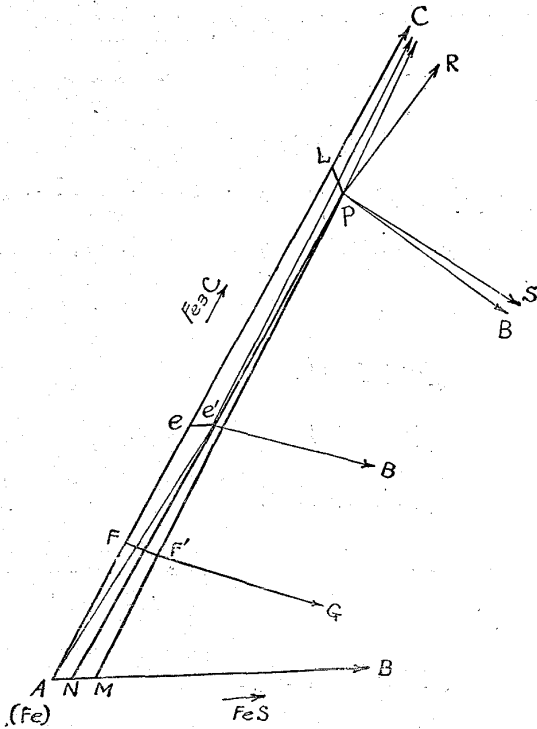
其溫度は熱分析の結果  $968^\circ$  であつた。此點は著しく  $FeS$  に接近した點であるために、之を直接決定する事は甚だ困難であるが Hanemann の推定した  $87\% FeS$ 、 $2.5\% Fe_3C$  及  $10.5\% Fe$  の點が大體に於て適當なる事を確めて之を採用する事にした。2 元共晶反應曲線 ST と平衡を保つ  $\gamma$ -相の組成は  $P_1 Q_1$  曲線に相當し、 $Q_1$  點は 3

1)  $P_1 Q_1 M_1$  は夫々  $P_1 Q_1 M$  點に近く  $FeS$  の溶解度一層小なる點を示す。

元共晶の成分である所の  $\gamma$ -相の組成である。又  $E_2T$  曲線と平衡を保つ  $\gamma$ -相の組成は  $M_1Q_1$  曲線に相當す。従て  $\gamma$ -相と  $FeS$  の二元共晶開始面は  $Q_1TE_2M_1Q_1$  曲面及  $BTE_2B$  曲面で、その終結面は  $M_1Q_1BM_1$  面である。又三元共晶水平面は  $Q_1P_1CBQ_1$  面である。

$\gamma$ -相は前記の如く極めて微量の  $FeS$  を溶解するに過ぎずと考へらるゝに由て  $Fe \cdot Fe_3C$  系の共析點は硫化鐵の添加に由て殆んど變化せず。第28圖は  $\gamma$ -相のみより成る範圍を擴大したるもので

第 28 圖



あるが、 $e'$  點は  $\gamma$ -相より  $\alpha$ -鐵、 $Fe_3C$  及  $FeS$  を同時に析出する三元共析點であつて、鐵・セメント系  $A_1$  點に相當す。其點の溫度及組成は二元共析點と殆ど一致するのである。而して三元共析變化は  $ABC$  全面 (第26圖) に渉る。又  $N$  點は鐵・硫化鐵系に於ける共析點の組成を示す、従て  $ee'NA$  面は炭素鋼の  $A_3$  變態曲線に相當する所の  $\gamma$ -相より  $\alpha$ -鐵の析出する面であり、 $ee'PL$  面

は  $A_{cm}$  變化に相當する所の  $\gamma$ -相より  $Fe_3C$  が析出する面である。同様にして  $Ne'PM$  は  $\gamma$ -相より  $FeS$  の析出する面である。 $\gamma$ -相より  $\alpha$ -相と  $Fe_3C$  とが共析する  $A_1$  變態は  $ee'$  曲線で表され、同じ相より微量の  $FeS$  と  $\alpha$ -相又は  $Fe_3C$  が共析する反應を示す曲線は  $Ne'$  又は  $e'P$  で表はさる。

$A_2$  磁氣變態は  $\alpha$ -鐵に於てのみ起る現象であつて、其溫度は  $ABF$  の範圍は (第26圖)  $785^\circ$  の水平面  $FBe$  の範圍は曲面  $eBC$  の範圍は三元共析變態に相當する  $726^\circ$  附近の水平面で表はされる。更に  $FeS$  の  $308^\circ$  及  $135^\circ$  の兩變態  $Fe_3C$  の  $A_2$  變態は共に全系に涉つて存在するに由て各々其溫度に相當する水平面を以て表はさる。

以上の説明に依て第14圖乃至第25圖の切斷狀態圖に於ける各線の表す意味も明である。又此等の圖に於て各狀態界域の組織成分は附記せる通りである。因て本三元系合金の融體より冷却する際に起る凝固並に變態の過程は、次の如く考ふる事が出来る。

界域 I ( $AMF'DQPLFA$ ) 第28圖は此界域の擴大圖であつて  $e$  は  $Fe \cdot Fe_3C$  系の共析組成、 $N$  は  $Fe \cdot FeS$  系のそれを示す點である。従て  $e'$  點は三元共析組成を表す。此界域に屬する合金の中  $AFF'MA$  の範圍のものは、初晶として  $\delta$ -相を晶出し約  $1,405^\circ$  にて  $\delta + m_{FF'} \rightarrow \gamma$  なる包晶反應をなして  $\gamma$ -相に變化す。但し其内の或範圍のものは微量の融體を残すが之は  $980^\circ$  の二元共晶點に達する迄に全部均一な  $\gamma$ -相と成る。其後  $Aee'N$  の範圍内の合金は此曲面に交る溫度にて  $A_3$  變化をなし  $ee'PL$  内の合金は  $A_{cm}$  變化をなす。又  $Ne'PM$  の範圍内の合金は  $\gamma$ -相より微量乍ら  $FeS$

を析出す。其後何れも 2 元共析變態、續いて  $726^{\circ}$  附近にて 3 元共析變態をなして  $\gamma$ -相は  $\alpha$ -相、 $Fe_3C$  及  $FeS$  となる。其後更に溫度降れば  $FeS$  は  $308^{\circ}$  及  $135^{\circ}$  にて多相變態をなして常溫に至り、 $Fe_3C$  は  $215^{\circ}$  にて  $A_0$  變態をなす。故に常溫に於ける組織成分は  $\alpha$ -鐵と微量の  $Fe_3C$  及  $FeS$  より成る。

界域 II ( $M_{F'G}M$ )。此界域に屬する合金は  $A F F' M A$  内の合金と同様に初晶として  $\delta$ -相を晶出し、約  $1,405^{\circ}$  にて  $\delta + m_{F'G} \rightarrow \gamma$  なる包晶反應をなすが、この範圍の合金は包晶反應の後尙融體を残し、溫度の降下するに従て融體より  $\gamma$ -相を晶出し、共晶開始面  $MQ_1TE_2M$  に交る溫度に至れば、融體は  $E_2T$  曲線上に達し  $\gamma$ -相と  $FeS$  を 2 元共晶として晶出し始め、共晶終結面  $MQ_1BM$  に交る點にて 2 元共晶反應を完結して凝固し終る。斯くして晶出せる  $\gamma$ -相は曲面  $Ne'PMN$  に沿ふて微量の  $FeS$  を析出し乍ら 3 元共析點に達し大部分は  $\alpha$ -相と  $Fe_3C$  とになり一少部が  $FeS$  に變化す。其後の變化は界域 I と同様である。

界域 III ( $F'DSTE_2GF'$ )。均一なる融體より初晶として  $\gamma$ -相を晶出したる後、2 元共晶開始面  $MQ_1TE_2M$  に交る點にて  $\gamma$ -相と  $FeS$  を同時に晶出し始む。而して此界域に屬する合金にて  $Q_1B$  直線より  $Fe \cdot FeS$  側のものは 2 元共晶に依て凝固を完結するが  $TQB$  三角形内に屬する合金は 2 元共晶を晶出しつゝ  $T$  點に至つて 3 元共晶を晶出して凝固を終る。更に  $QT$  直線より高炭素の合金は、初晶  $\gamma$ -相を晶出したる後曲線  $ST$  に達して  $\gamma$ -相と  $Fe_3C$  との 2 元共晶を晶出したる後融體は  $T$  點に達して 3 元共晶として凝固を終る。其後の變化は界域 I 及 II の場合と同様で

ある。

界域 IV ( $DSKVPD$ )。此界域に屬する合金は均一なる融體より先づ  $\gamma$ -固溶體が晶出し、溫度が降下して 2 元偏晶開始面  $DSKVRPD$  に達したる時融體の組成は 2 元偏晶曲線  $RKS$  上の 1 點に由て表はさるるものとなる。茲に於て此融體は溫度の降下と共に偏晶反應を起して  $m_1$  及  $m_2$  の 2 液相となり、同時に  $\gamma$ -相を晶出し續く。但し此際生じたる新液相は比較的低温にあるため母液相の流動性が小であり、且つは晶出したる  $\gamma$ -相の樹狀晶が妨げとなつて 2 層に分離する事が出來ず新液相は球狀となつて存在す。更に溫度が降つて偏晶反應終結面  $DSPD$  に交る點にて此反應は全く終結し、融體  $m_1$  は消失して  $\gamma$ -相と  $m_2$  のみより成る。此界域に屬する合金の中直線  $QB$  より低炭素のものは溫度が降下して融體  $m_2$  は  $E_2T$  曲線に達して  $\gamma$ -相と  $FeS$  の 2 元共晶を晶出し始め、共晶終結面  $MQ_1BM$  に於て此反應を完結し凝固を終る。爲るに三角形  $TQB$  内に屬するものでは融體  $m_2$  が前記の 2 元共晶反應を續け乍ら  $T$  點に達して 3 元共晶として凝固を終る。又  $QT$  直線と  $PS$  直線とに夾まれた部分の組成を有する合金では、2 元共晶開始面  $QTSPQ$  に交る溫度に至れば融體の組成は  $ST$  線上来り、2 元共晶として  $\gamma$ -相と  $Fe_3C$  を同時に晶出し、最後に  $T$  點に至つて 3 元共晶として凝固を終る。其後の變化は前記の場合と同様に考ふる事が出来る。

界域 V ( $PRVP$ )。此界域に屬する合金は均一なる融體より初晶として  $\gamma$ -相を晶出し、溫度降下して 2 元偏晶開始面  $DSKRPD$  に達した時融體の組成は 2 元偏晶曲線上に在り、此處に於て融體



は  $m_1$  及  $m_2$  の 2 相となり、2 元偏晶反應に由て  $\gamma$ -相を晶出しつゝ、液相は夫々 KR 及 KS 曲線に沿ふて其組成を變化す。而して  $1,103^\circ$  に達せば  $\gamma$ -相の組成は P 點  $m_1$  及  $m_2$  の組成は夫々 R 及 S 點にて表はさる。此處に於て偏共晶反應  $(m_1)_R \rightarrow \gamma + Fe_3C + (m_2)_S$  をなし、融體 R が消失し終る迄此溫度を保つ。更に此反應が完結したる後残りの融體 S は曲線 ST に沿ふて  $\gamma$ -相及び  $Fe_3C$  なる 2 元共晶を晶出し、最後に T 點に達して 3 元共晶として凝固を終る。

界域 VI (VKSV)。此界域に屬する合金は融體に於て既に 2 相に分離す。此 2 液相は溫度の降下と共に互に其溶解度を變じ RKSR なる 2 元偏晶反應面上の溫度に達したる瞬間に於ては、2 液相の組成は夫々 KR 及 KS 兩曲線上の點を以て表はさる。此時  $m_1$  は其比重大なるため下層となり、 $m_2$  は上層となつて分離す。此處に於て 2 元偏晶反應を開始して  $\gamma$ -相を晶出し乍ら兩液相は KR 及 KS に沿ふて變化す。然し乍ら溫度が 2 元偏晶反應終結面 DSPD に達すると、此反應は終結して  $m_1$  は消失し  $m_2$  のみとなる。此界域に屬する合金の中 QB 直線より低炭素の組成のものは、2 元偏晶反應終結後融體  $m_2$  は  $\gamma$ -相の初晶面に來て之を樹枝狀に晶出し、終に  $E_2T$  曲線に達して  $\gamma$ -相と  $FeS$  を共晶として晶出するが、3 元共晶點に達する事なく凝固を終る。然るに三角形 TQB 内に屬するものに在つては、2 元偏晶反應後融體より  $\gamma$ -相の初晶を晶出し續いて  $\gamma$ -相と  $FeS$  の 2 元共晶を晶出するは前と同じであるが、其後 T 點に達して 3 元共晶として凝固を終る。更に QS 直線と PVS 直線とに夾まれた部分のものでは、2 元偏晶反應終結後融體より

$\gamma$ -相を晶出し、後曲線 ST に至つて  $\gamma$ -相及び  $Fe_3C$  の 2 元共晶を晶出し、終に T 點に達して 3 元共晶として凝固を終る。

界域 VII (RVSR)。融體に於て 2 液相を生じ、2 元偏晶反應に依て 2 液相が  $\gamma$ -相を晶出して夫々其組成を變ずる事は界域 VI の場合と同様であるが、此界域に屬する合金に於ては 2 元偏晶反應に依て 1 液相  $m_1$  が消失する事なく、 $1,103^\circ$  に達して界域 V の場合と同様に偏共晶反應をなす。此際各相の組成は  $\gamma$ -相は P 點  $m_1$  は R 點、 $m_2$  は S 點にて表はさる。而して此反應は  $m_1$  を消失する迄繼續する。反應完了後は融體 S は曲線 ST に沿ふて 2 元共晶として  $\gamma$ -相及  $Fe_3C$  を晶出して T 點に至り 3 元共晶反應をなして凝固を終る。

界域 VIII ( $PE_1RP$  中界域 X に屬する部分を除く)。此界域に屬する合金は均一なる融體より初晶として  $\gamma$ -相を晶出し、溫度降下して曲線  $E_1R$  に達して 2 元共晶反應を起し、此反應を續け乍ら R 點に達す。此處にて前記偏共晶反應を起し、融體の全部が S 點にて表はさるゝ組成となる迄此反應は繼續し、其後は再び曲線 ST に沿ふて 2 元共晶を起し、最後に T 點にて 3 元共晶として凝固を終る。

界域 IX ( $CE_1RC$  中界域 X に屬する部分を除く)。此界域に屬する合金は、均一なる融體より  $Fe_3C$  を初晶として晶出する事のみ界域 VIII の合金と異なり他は全く同様である。

界域 X (PLCP)。初晶として  $\gamma$ -相又は  $Fe_3C$  を晶出し、後  $E_1R$  に達して 2 元共晶を晶出する事界域 VIII 又は IX と同様であるが、此界域に屬する合金は溫度降下して R 點に達する事な

く、共晶終結面 PLCP に達して2元共晶反應を完了し凝固し終る。

界域 XI (CRHC)。均一なる融體より初晶として  $Fe_3C$  を晶出し、其後溫度が2元偏晶開始面 CRHC に達すれば、融體の組成は曲線 HR 上の點で表はされる。此處に於て次の如き2元偏晶反應をなす。 $(m_1)_{HR} \rightarrow Fe_3C + (m_2)_{JS}$ 、而して直線 SC より  $FeS \cdot Fe_3C$  側の合金は此反應に依て融體  $(m_1)$  を消失するも、其他の範圍の合金は此反應を續け乍ら R 點に達し、前記と同様なる偏共晶反應となして融體 R を消失し、残れる融體  $(m_2)_S$  は曲線 TS に沿ふて  $\gamma$ -相と  $Fe_3C$  を2元共晶として晶出し、T 點に達して3元共晶を作つて凝固を終る。又 SC 及 TC 兩直線に夾まれた部分の合金は、前記の如く2元偏晶反應を爲すが、既に此反應にて融體  $(m_1)$  を消失し、他の融體  $(m_2)$  は溫度の降下と共に  $Fe_3C$  を晶出し乍ら  $Fe_3C$  の初晶面 JSTE<sub>3</sub> に沿ふて變化し、後曲線 ST に達して2元共晶、T 點に達して3元共晶を晶出し其凝固の過程を終る。又曲線 CT より  $FeS \cdot Fe_3C$  側の合金は前記の如く融體  $(m_1)$  が消失したる後曲線 E<sub>3</sub>T に達して  $Fe_3C$  と  $FeS$  の2元共晶を晶出し、最後に T 點に達して凝固を完結す。

界域 XII (HRSJ)。融體に於て2液相を生じ、後2元偏晶反應をなす事は界域 VII と同様であるが、此時晶出する結晶は  $Fe_3C$  である。又其後の變化は界域 XI の夫々の場合と同様である。

界域 XIII (JSTE<sub>3</sub>J)。均一なる融體より  $Fe_3C$  を初晶として晶出したる後、TC 直線より右方の範圍の合金は2元共晶曲線 E<sub>3</sub>T に達し、左方の範圍の合金は ST に達して前者は  $Fe_3C$  と  $FeS$

後者は  $Fe_3C$  と  $\gamma$ -相を晶出し最後に T 點に達して3元共晶として凝固を終る。

界域 XIV (BE<sub>3</sub>TB)。初晶として  $FeS$ 、次に2元共晶として  $FeS$  と  $Fe_3C$  を晶出し後3元共晶點 T に達し凝固を終る。

界域 XV (BE<sub>2</sub>TB)。初晶として  $FeS$ 、次に2元共晶として  $FeS$  と  $\gamma$ -相を晶出す。但し此中曲線 BQ より  $Fe \cdot FeS$  側の合金は2元共晶に依て凝固を終るが、其他の組成のものは3元共晶點に達して凝固を完結す。

## VII. 顯微鏡組織

寫眞 No. 1 (合金 No. 25)。界域 I に屬する  $Fe \cdot FeS$  2元合金であつて、5% ピクリン酸のアルコール溶液を用ひ數秒腐蝕したものである。白色の組織成分は初晶  $\delta$ -相より變化せる  $\alpha$ -鐵であつて、結晶粒の境界に晶出せる淡褐色の組織成分は  $Fe \cdot FeS$  の2元共晶である。此共晶は其組成が著しく  $FeS$  に豊富なため共晶組織の特徴を明に現さない。

寫眞 No. 2 (合金 No. 62)。界域 III に屬する合金であつて白色球狀の組織成分は、均一融體より初晶として樹狀に晶出せる  $\gamma$ -相より變化せる  $\alpha$ -鐵にて微量のパーライトを含有して居る。褐色の組織は  $\gamma$ -相と  $FeS$  より成る2元共晶である。

寫眞 No. 3 (合金 No. 46)。界域 III に屬するものであるが、炭素の含有量が多いため初晶  $\gamma$ -相は  $\alpha$ -鐵と稍々多量のパーライトとに變化して居る。此部分の組織は亞共析炭素鋼と同様である。此結晶粒境界に晶出せるものは寫眞 No. 2 (合金 No. 62) と同様な2元共晶である。

寫眞 No. 4 (合金 No. 54)。前二者と同一界域に屬するが、炭素含有量多く初晶  $\gamma$ -相は大部分

パーライト組織となり、硫化鐵の量稍と多く結晶粒の境界に幅廣く擴つて居る。

寫眞 No. 5 (合金 No. 68)。界域 III に屬す。白く現はれて居るのは硫化鐵で、黒く腐蝕されてゐるのは  $\gamma$ -相より變化したパーライトである。初晶  $\gamma$ -相は樹狀に晶出し全部パーライトに變化して居る。地は  $\gamma$ -晶と硫化鐵との 2 元共晶である。

寫眞 No. 6 (合金 No. 72)。界域 III に屬する 3 元共晶點に近い組成の合金の腐蝕せざる組織である。初晶  $\gamma$ -相は樹狀に晶出し他は 2 元及 3 元共晶である。此組成の合金は緩冷すれば 3 元共晶を作らず 2 元共晶反應に依て凝固を完了する組成範囲のものであるが、其組成が 3 元共晶に接近してゐるため普通の冷却速度では 3 元共晶點まで達して凝固するのである。又 3 元共晶の組成は状態圖 (第 26 圖) 上 T 點の位置に由て知られる如く、著しく硫化鐵に富み  $Fe_3C$  の量は微量であるために鏡檢上  $Fe_3C$  を明に識別する事は困難である。

寫眞 No. 7 (合金 No. 30)。界域 IV に屬するもので初晶  $\gamma$ -相が晶出し始めた後 2 元偏晶反應に依て融體は 2 相となり、球狀をなしたる融體 ( $m_2$ ) が溫度の降下と共に變化して終に 2 元共晶 ( $Fe+FeS$ ) を作れるものである。又初晶  $\gamma$ -相は過共析組成であるため凝固後初析セメンタイトを析出し地はパーライト組織となつて居る。球狀組織の周圍に白色輪狀をなして居るのはセメンタイトである。

寫眞 No. 8 (合金 No. 32)。界域 V に屬する合金で初晶として  $\gamma$ -相を晶出し始めた後、融體が 2 相に分離して球狀をなし、之等は 2 元偏晶反應を

續けて終に偏共晶反應をなせるものである。故にレデブライต์共晶中には 3 元共晶に依て晶出した硫化鐵が夾まれて居る。

寫眞 No. 9 (合金 No. 60)。界域 VI に屬するもので、融體に於て既に 2 層に分離し 2 元偏晶反應に依て  $\gamma$ -相を晶出するも、偏共晶反應をなすに至らずして此反應は完結し、融體  $m_2$  より再び初晶  $\gamma$ -晶を晶出し續いて 2 元並に 3 元共晶反應をなす組成範囲である。寫眞に於て上層は融體  $m_2$  より變化したもので、2 元及 3 元共晶 (此兩共晶は組成が甚接近して居るため判然と區別する事は出来ない) 中に  $\gamma$ -相の樹狀晶が發達して居る。又下層は  $\gamma$ -相より變化したパーライトで、其間に存在せる球狀の硫化鐵は 2 元偏晶反應に依て生じた融體  $m_2$  より變化した共晶である。

寫眞 No. 10 (合金 No. 35)。界域 VII に屬する合金で融體にて 2 層に分離せるもの、寫眞は兩相の接觸部分を示したものである。上層中には若干の  $\gamma$ -相の樹狀晶が含まれて居るが主として融體  $m_2$  から變化した 3 元共晶であり、下層は殆んど偏共晶反應に由て生じた共晶組織であつて、此反應に依て生じた融體 S はレデブライต์共晶に夾まれそれより 3 元共晶を作つたのである。

寫眞 No. 11 (合金 No. 41 の下層)。此合金は寫眞 No. 10 と同様界域 VII に屬するものであるが、炭素含量稍と少く 2 元偏晶反應曲線の臨界點に近い組成を有して居る。従て下層の融體  $m_1$  は  $\gamma$ -相の晶出が始つて後、尙長い溫度區間に涉つて融體  $m_2$  を分離する反應を續くるに由て、球狀の融體  $m_2$  より變化した 3 元共晶を多量に含んで居る。然るに偏共晶點に達した時は融體  $m_1$  が少量となるに由てレデブライต์共晶は少量であ

る。而してレデブライト共晶中に含まれて居る硫化鐵は偏共晶反應に依て分離された融體 S より生じた 3 元共晶である。

寫眞 No. 12 (合金 No. 51 の上層)。界域 VII に屬する合金の上層で大部分 2 元及 3 元共晶より成り其間に  $\gamma$ -相の樹狀晶が現れて居る。之は冷却速度が稍速であつた爲に、上層の融體  $m_2$  は 2 元偏晶反應を續くる途中に其組成が  $\gamma$ -相の初晶面上に移り、之を樹狀に晶出し、後 2 元共晶續いて 3 元共晶を晶出したものと考へらる。

寫眞 No. 13 (合金 No. 51 の下層)。同一合金の下層の組織であつて、球狀の硫化鐵は 2 元偏晶反應に由て生ぜる融體  $m_2$  より變化した共晶で、レデブライト中の硫化鐵は偏共晶反應後に晶出した共晶である。

寫眞 No. 14 (合金 No. 22)。界域 VIII に屬する合金であつて、均一なる融體より  $\gamma$ -相を晶出し、續いてレデブライト共晶を晶出した後融體は終に 3 元共晶として凝固を終れるものである。故に 2 液相分離の特徴たる球狀硫化鐵共晶を見る事なく、レデブライト中に 3 元共晶の硫化物が夾まれた組織を現して居る。又此合金は黒鉛を含有する。即ち硫黄の存在に於ても稍多量の炭素を含有するものはセメントの黒鉛化が起るのである。

### VIII. 試料の化學分析

硫化鐵、其母合金並に熱分析に供した 74 種の合金は悉く化學分析に由て含有炭素量及硫黄量を決定した。試料中の炭素及硫黄は其熔融調製に際して損失する量が比較的不定なため分析に由て決定する必要がある。然し乍ら固態に於ける變態點の測定に供した試料は、熔融時間が短く且つ其等

の含有量の多少の變化が變態點に著しい影響を及ぼすことが少いために化學分析を省略した。

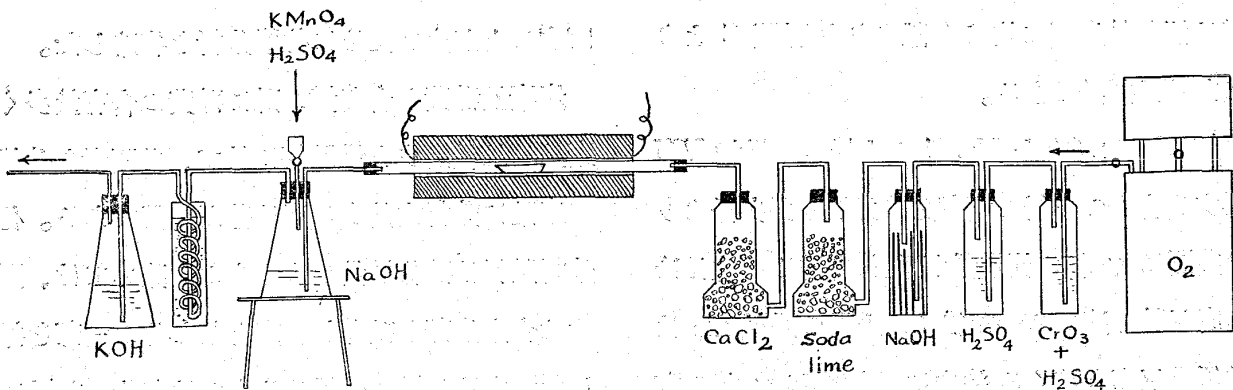
炭素及硫黄を含む鐵、殊に硫黄の含有量多く炭素量は比較的少き鐵及鋼に於て、此兩者を分離して正確に分析定量する事は甚だ困難である。化學分析試料は硫化鐵量の少きものを除いては、調製せる合金全部を破碎し粉末となしその一部を採取した。之は 2 層に分離せるものは勿論、2 層に分離せざるものも球狀硫化鐵共晶が上部程多く偏析して居るために、一部分からの試料採取に依ては其合金の平均の組成を知る事は出来ないからである。

硫黄の分析は Schulte<sup>1)</sup> の方法に依つた。硫黄量の増加に従ひ分析試料の採取量を漸次少量とし充分の注意を拂つて分析せなければ満足すべき結果は得られなかつた。

炭素の定量には Haneman 及 Scheldkötter の報告せる原理に基き第 29 圖の如き装置を用ひて分析した。試料はアルミナ製ボートに入れ之を燃焼管中に置き、充分清淨にし且つ乾燥した酸素を通じつゝ約 950° に 1 時間加熱し、含有炭素及硫黄を  $CO_2$  並に  $SO_2$  として導き出し、之を  $CO_2$  を含まない純粹な 1N の  $NaOH$  に吸収せしめた後、上部より濃硫酸を加へて酸性となし更に少量の過マンガン酸加里を加へ加熱し、 $SO_2$  を  $SO_3$  となし再び  $CO_2$  を導き出し冷却したる後既知濃度 (約 0.1N) の既知量の純粹なる  $KOH$  に吸収せしめ、然る後之を蓆酸溶液に滴定して炭素量を算出した。苛性曹達及苛性加里中には一般に空氣中より吸収せる  $CO_2$  を多量に含有し居るに由て、

<sup>1)</sup> Schulte: A. Ledebur, Leitfaden f. Eisenhütten-Laboratorien, II auflage. (1922), 112.

第 29 圖



之を避くるため柴田博士<sup>1)</sup>の報告せる方法に従て純粹なる溶液を調製した。即ち金屬ナトリウム及金屬カリウムを夫々流動パラフィンで以て覆ひ、之に水銀を滴下してアマルガムを作り、豫め充分に沸騰せしめて  $CO_2$  を除去した蒸留水中にアマルガムの小片を投入して所要の濃度の溶液を調製して之を Treadwell<sup>2)</sup>の方法に依て貯藏して使用した。然し乍ら之等の溶液には分析操作の途中尙微量の  $CO_2$  を空氣中より吸收するに由てブランクテストを行つて補正を施した。

### IX. 總 括

前述せる本研究結果を總括すると次の如くなる。

1)  $0\sim 62.1\% Fe_3C$ 、 $0\sim 89.0\% FeS$  の合金 74 種に就て熱分析を遂行しその初晶點並に變態點を測定した。此際硝子の粉末と炭酸曹達の混合物を以て試料を覆ひ、充分酸化を防止する事が出来た。

2) 此實驗結果に基き  $Fe\cdot Fe_3C\cdot FeS$  3 元系に於ける初晶面の等溫線圖を構成した。且つ顯微鏡組織の研究と相俟つて本系には Hanemann 及

Schildkötter の報告せる如き 2 液相分離の範圍の存在を確めた。而して 2 元偏晶反應をなす範圍は鐵の  $\gamma$ -相とセメントイトの兩初晶面に擴り、又  $1,103^\circ$  にて偏共晶反應をなす事を明にした。

3) 特別に敏感なる装置に依て示差熱分析をなし、Tammann 並に Lo. be の報告せる如く、硫化鐵には  $135^\circ$  と  $308^\circ$  に於て熱現象を現はす事を確かめた。更に  $Fe\cdot FeS$  系 2 元合金、並に  $Fe\cdot Fe_3C\cdot FeS$  系 3 元合金 11 種に就いて測定せる結果此熱變化を認むる事が出来た。而して此熱現象は硫化鐵の多相變態に因るものとした。

4) 16 種の合金に就て示差熱分析をなし  $Ac_1$ 、 $Ac_2$ 、 $Ar_2$  及  $Ar_1$  を測定した。尙 16 種の合金に就て磁氣分析を遂行し  $A_2$  及  $A_0$  變態點を測定したるに、何れも普通炭素鋼の場合と殆ど差異がなかつた。之等の結果より鐵の  $\gamma$ -及び  $\alpha$ -相に溶解する硫化鐵量は極めて微量である事を推知した。

5) 以上の中  $Fe\cdot FeS$  系 2 元合金に關するものより本 2 元系の平衡狀態圖を構成した。本系の合金中  $FeS$  約 22% 迄の合金は約  $1,405^\circ$  附近にて鐵の  $A_4$  變化に相當する熱變化をなす。之は  $\delta$ -並に  $\gamma$ -鐵は極めて微量の  $FeS$  を溶解し得るもので之が  $\delta$ -鐵と融體との包晶反應をなすと考へらる。又  $85\% FeS$ 、 $980^\circ$  の點に共晶點を有し、約

1) 柴田; 日本化學會誌 49 (1928), 523

2) Treadwell, Treadwell and Hall; Analy. Chem. Vol. II. (1924), 481

900° に於て A<sub>3</sub> 變態をなす。之は微量の硫化鐵を溶解せる γ-相が共析反應に由て α-鐵と FeS とを析出するによる。更に 785° に α-鐵の磁氣變態點 308° 及 135° に硫化鐵の多相變態に相當する水平線を有して居る。

6) 以上の實驗結果より本三元系平衡狀態の立體模型に於て FeS 及 Fe<sub>3</sub>C を夫々一定とせる切斷狀態圖並に放射狀態圖を構成し、之より誘導して FeS-Fe<sub>3</sub>C 系平衡狀態圖を推定した。更に全系の組成範圍を XV の界域に分ちて各界域に屬する合金の凝固並に變態の過程を述べ更に顯微鏡組織に由て其變化を明にした。

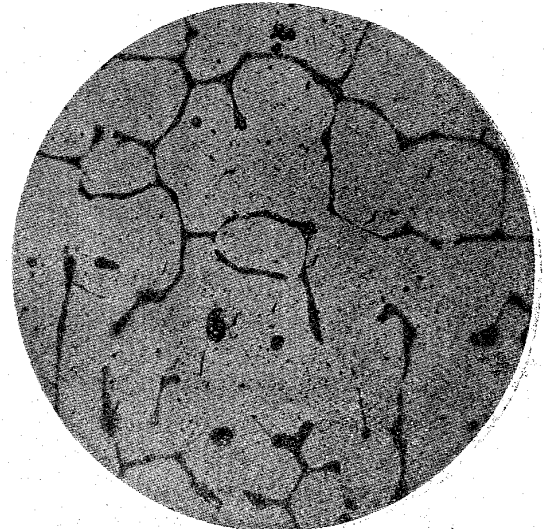
7) 顯微鏡組織の研究に因れば、融體に於て既に 2 液相を生ずるものには 2 層に分離するが、γ-相を初晶として晶出したる後 2 元偏晶反應に依て融體が 2 相に分離するものは球狀をなす事を確めた。又偏共晶反應に依て生じた新液相はレデブライト共晶中に夾まれ後 3 元共晶を作る。

本研究は専ら教授村上武次郎博士の御懇篤なる御指導の下に成る、又教授岩瀬慶三博士の御教示に預る所も多い、記して深厚なる謝意を表す。猶我妻善吉君の實驗上の助力を謝す。

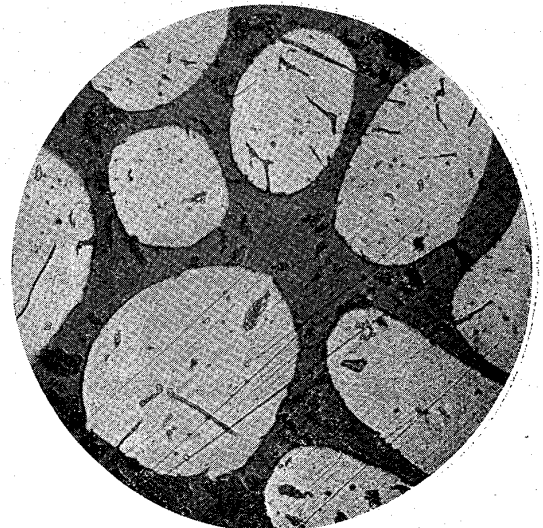
本研究は財團法人齋藤報恩會の研究費補助に依て遂行した。記して感謝の意を表す。

(東北帝國大學工學部金屬工學科教室にて)

No. 1 合金 No. 25  
(0% Fe<sub>3</sub>C, 2.61% FeS)  
× 70



No. 2 合金 No. 62  
(1.23% Fe<sub>3</sub>C, 47.7% FeS)  
× 280



No. 3 合金 No. 46  
(2.70% Fe<sub>3</sub>C, 20.7% FeS)  
× 100

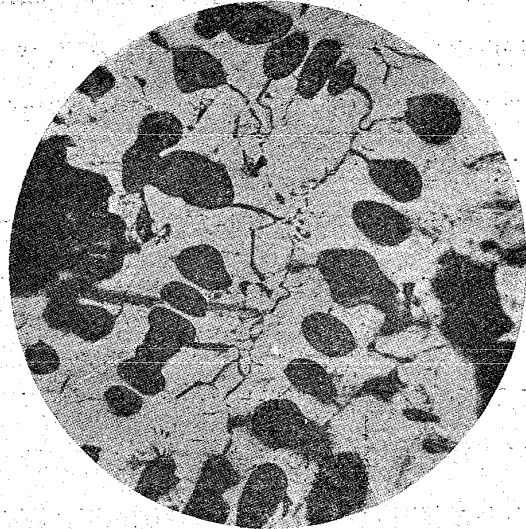




No. 4 合金 No. 54  
(5.10%  $Fe_3C$ , 30.5%  $FeS$ )  $\times 100$



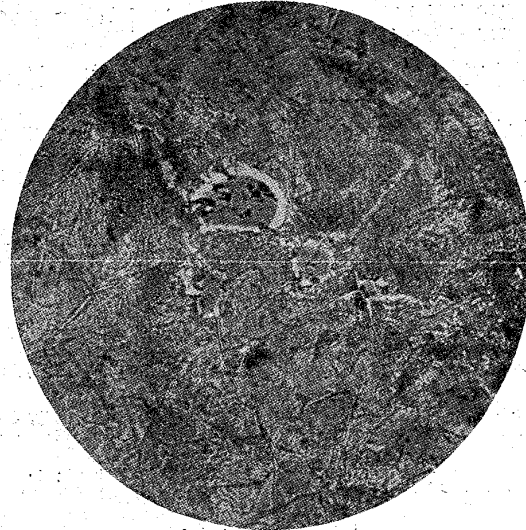
No. 5 合金 No. 68  
(3.30%  $Fe_3C$ , 62%  $FeS$ )  $\times 100$



No. 6 合金 No. 72  
(1.85%  $Fe_3C$ , 76.0%  $FeS$ ) 腐蝕せず  $\times 70$



No. 7 合金 No. 30  
(15.4%  $Fe_3C$ , 3.54%  $FeS$ )  $\times 150$



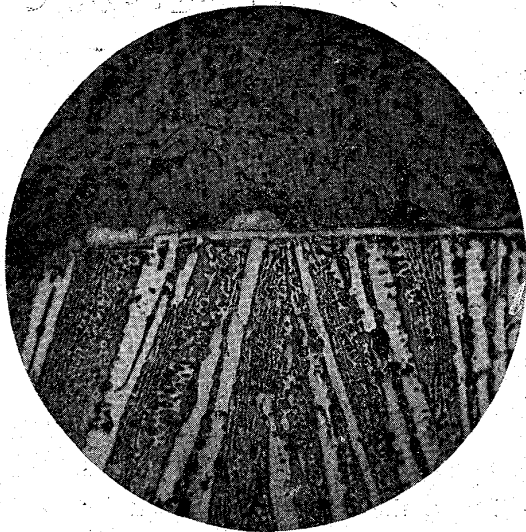
No. 8 合金 No. 32  
(35.4%  $Fe_3C$ , 2.36%  $FeS$ )  $\times 280$



No. 9 合金 No. 60  
(13.0%  $Fe_3C$ , 40.4%  $FeS$ )  $\times 100$



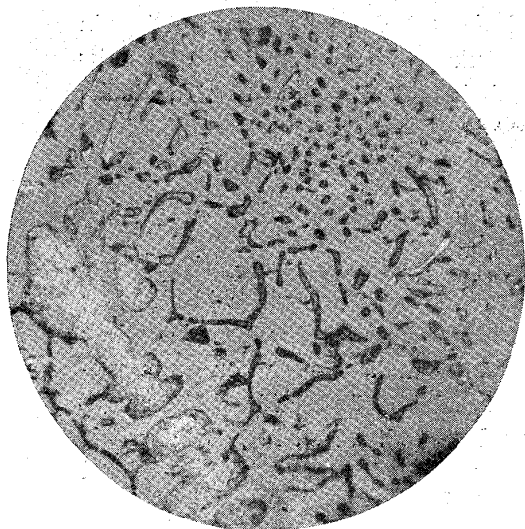
No. 10 合金 No. 35  
(54.1%  $Fe_3C$ , 4.79%  $FeS$ ) ×100



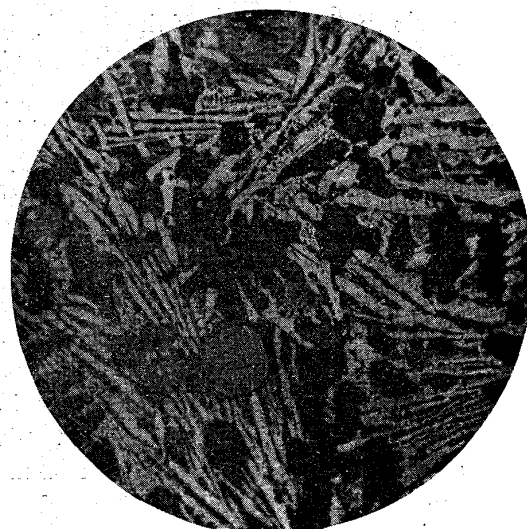
No. 11 合金 No. 41 の下層  
(23.2%  $Fe_3C$ , 10.3%  $FeS$ ) ×100



No. 12 合金 No. 51 の上層  
(33.4%  $Fe_3C$ , 22.8%  $FeS$ ) ×200



No. 13 合金 No. 51 の下層  
(33.4%  $Fe_3C$ , 22.8%  $FeS$ ) ×100



No. 14 合金 No. 22  
(50.4%  $Fe_3C$ , 1.24%  $FeS$ ) ×200

