

## 論 說

### 滿俺の添加による鐵-セメント-硫化鐵 合金の平衡状態圖の變化

(日本鐵鋼協會 第 11 回講演大會講演)

佐 藤 知 雄

#### THE CHANGE OF THE EQUILIBRIUM DIAGRAM $Fe-Fe_3C-FeS$ ALLOYS DUE TO ADDITION OF MANGANESE.

by Tomo-o Satō

**SYNOPSIS:**—By thermal and microscopic analyses 110  $Fe-Fe_3C-FeS-Mn$  alloys containing about 0.45%, 0.88% and 1.9%  $Mn$  have been studied. As to these three series of alloys, isothermal, projectional and structural diagrams have been constructed. As the manganese content increased, the range in which two liquid phases coexisted widened in the direction of the low carbon and low sulphur composition side. The critical point of the monotectic reaction surface in alloy series containing about 1.9%  $Mn$  was about 1355°C, 7.2%  $S$  and 0.53%  $C$ , while that in those containing no manganese was 1,300°C, 8%  $S$  and 1.07%  $C$ . The experimental result has made clear the mechanism of desulphurization and the decrease of the red shortness in steel due to addition of manganese. As the manganese content increased, the monotectic temperature rose at which the sulphide-rich-melt was separated from a homogeneous melt and came up to the surface forming slag. It is a well-known fact that in steels containing some amount of manganese the manganese-rich sulphide globules exist in the austenite grains, and the red shortness is little. Moreover, as the manganese content increased, the binary sulphide eutectic temperature rose, at which the sulphides were separated on grain boundaries of austenite. Therefore the melting of the boundaries takes place at higher temperature and the red shortness is decreased.

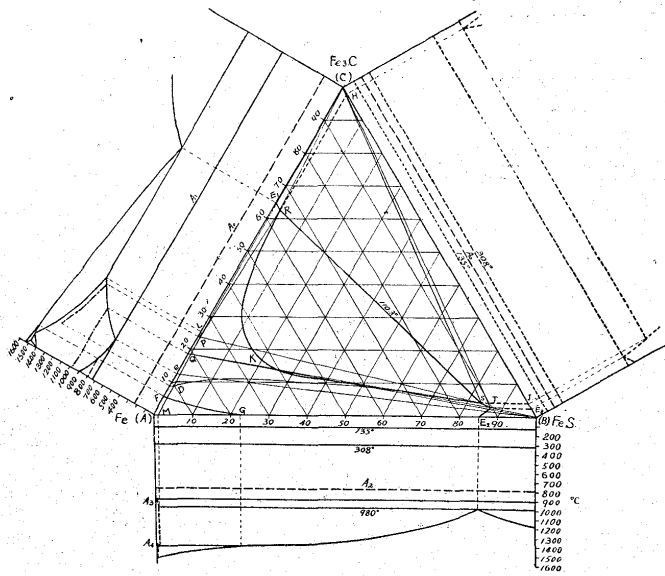
#### I. 緒 論

著者は前報に於て  $Fe-Fe_3C-FeS$  系の平衡状態圖に關する研究結果を報告した。<sup>1)</sup> 其目的は主として鋼並に鑄鐵中に於ける  $FeS$  及び  $MnS$  の存在状態並に滿俺による鋼の脱硫作用の理論を闡明せんとする第一段の研究となすためであつた。

従來製鋼操業に於て  $Mn$  を添加するときは  $MnS$  を生じ、此物は融合せざる液相となり、而も其熔融點は非常に高く約 1,600° であつて<sup>2)</sup> 球状をなして鋼滓中に浮び上るに依て脱硫の目的を達し得るものと考へられて居た。又  $Mn$  を添加せる鋼材に於て  $MnS$  が顯微鏡的に球状を呈する所以も亦融體に於て  $MnS$  が融合せざるによるためと説明されてゐた。然るに著者の前研究に於て構成せる  $Fe-$

$Fe_3C-FeS$  系の平衡状態圖によると第一圖に示す如く  $MnS$  を含有せないものに於ても、既に融體に於て二液相に分離する組成範圍 HRKSJ が存在して居る。而して此合金系に於ては  $FeS$  に富む KSJ 曲線上の融體が上層に浮ぶのである。又或界域即ち DSKRPD 内の組成を有する合金は鋼の  $\delta$ -又は  $\gamma$ -固溶體を初晶として晶出したる後、二液相に分離するため  $FeS$  に富む融體は球状となり、而も之が比較的低温度に於て起るため融體の流動性が小さく、且つ既に晶出せる樹状晶のため上層に浮ぶことを妨げられて鋼材の中に残り、球状の共晶硫化鐵として存在することを明にした。因て従來考へられて居た如く  $MnS$  のみが球状をなすものとの説は否定されなければならない。故に著者は  $Fe-Fe_3C-FeS$  系合金の平衡状態圖に比較的少量の  $Mn$  が及ぼす影響を確め、更に  $Mn$  による脱硫作用を物理

第 1 圖



冶金學的に検討するの必要を認め本研究を企つるに至つたのである。

本研究は物理冶金學的には嚴密なる意味に於ては四元系合金の平衡關係を論ずるの必要がある。然し乍ら四元系の平衡關係は極めて複雑であつて、今之を簡単に表はすことは出来ない。因て本研究に於ては滿俺量を 2% 以下とし、該三元系に及ぼす影響を準三元系として論ずることとした

實驗方法としては  $Fe-Fe_3C-FeS$  合金に 0.5%, 1.0% 及 2.0% Mn を添加せる試料に就て熱分析を行ひ、或は二液相に分離せる上下兩相に就て化學分析を行つて其組成を決定し、又顯微鏡に依て硫化物の存在狀態及び其形狀を研究した。

### 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、滿俺鐵及び電解鐵を所要の割合に調合し銑融して作つた。純粹なる硫化鐵並に其母合金は前研究に於て報告せるものと全く同一の方法に依て製造せるものを用ひた。又白銑鐵はクリプトル爐中に於てアームコ鐵を銑融し、之に純粹なる瓦斯炭素を粒狀として加へ 1,300~1,500°C 附近に數時間放置したる後鐵鑄型に鑄造して三種類を製造した。其含有炭素量は夫々 1.96%, 3.76% 及 4.3% であつた。

滿俺鐵は白銑鐵製造の場合と同様にアルミナを以て完全に裏付けせる黒鉛坩堝中にてアームコ鐵を銑融し、之に杉林製の純度の高い金屬滿俺を加へた後金型に鑄造して棒狀となし、之を破碎して使用した。斯くして調製した二種の

母合金は 4.6% 及び 12.4% Mn を含有し、其他に若干の炭素を含有して居たが、之は使用の目的には何等支障なきに由て其儘使用した。

### III. 熱分析-初晶面の決定

合金の熱分析は  $Fe-Fe_3C-FeS$  系合金の場合と全く同様にして行つた。即ちタンマン爐を用ひ、アルミナ製銑融管中にて電解鐵並に白銑鐵を所要の割合に混じて銑融し、ガラスの粉末と炭酸ソーダとの混合物を以て融體の表面を覆ひ、此被覆物が銑融して流動性を増した後豫め秤量せる硫化鐵又は其母合金及び滿俺鐵を手速く装入して出来るだけ酸化を防いだ。装入試料が悉く銑融せる後融體を攪拌し石英保護管中に挿入せる熱電對の熱接點が融體の中央部に來る様に固定して冷却曲線をとつた。使用せる熱電對は白金-白金ロヂウム熱電對であつて、豫め獨逸國 Physikalisch-Technische Reichsanstalt にて檢定せる同様の熱電對と比較して補正を施したものである。

第 1 表 (第 I 列、約 0.45% Mn)

合金 番號	組成			初晶 點°C	A <sub>4</sub> 變態 點°C	偏晶 反應 開始 點°C	偏共晶 反應 開始 點°C	二元 共晶 開始 點°C	三、 四元 共晶 點°C
	Mn (%)	C (%)	S (%)						
1	0.47	0.02	—	1,525	1,409	—	—	—	—
2	0.51	0.10	—	1,520	1,480	—	—	—	—
3	0.48	0.14	—	1,508	1,479	—	—	—	—
4	0.48	0.44	—	1,490	—	—	—	—	—
5	0.50	0.80	—	1,455	—	—	—	—	—
6	0.48	1.71	—	1,390	—	—	—	—	—
7	0.47	2.32	—	1,330	—	—	—	1,112	—
8	0.50	2.77	—	1,290	—	—	—	1,125	—
9	0.52	3.69	—	1,205	—	—	—	1,135	—
10	0.44	3.24	0.51	1,200	—	—	—	1,145	—
11	0.41	—	1.6	1,480	1,415	—	—	980	—
12	0.44	—	2.6	1,460	1,407	—	—	982	—
13	0.42	0.18	1.8	1,450	1,416	—	—	980	—
14	0.41	0.32	3.9	1,405	—	—	—	985	—
15	0.40	0.65	2.2	1,405	—	1,290	—	973	—
16	0.41	1.08	3.3	1,368	—	1,310	—	970	—
17	0.43	1.62	3.1	1,320	—	1,280	1,107	—	975
18	0.39	2.28	3.6	—	—	1,265	1,115	—	970
19	0.44	1.83	5.6	—	—	1,270	1,111	—	971
20	0.40	2.37	4.1	—	—	1,250	1,110	—	974
21	0.41	2.98	4.3	—	—	1,185	1,108	—	972
22	0.45	—	7.8	1,397	—	—	—	985	—
23	0.41	0.34	7.4	1,380	—	—	—	977	—
24	0.43	1.03	7.1	1,320	—	—	1,107	—	972
25	0.43	—	9.8	1,380	—	—	—	985	—
26	0.46	0.11	8.3	1,385	—	—	—	980	—
27	0.46	1.13	9.5	—	—	1,285	—	—	970
28	0.45	0.57	11.6	1,317	—	1,250	—	972	—
29	0.44	0.08	12.4	1,375	—	—	—	975	—
30	0.47	1.15	13.8	—	—	1,240	—	—	970
31	0.46	0.35	17.3	1,292	—	—	—	973	—
32	0.49	—	18.1	1,326	—	—	—	988	—
33	0.46	0.21	22.2	1,235	—	—	—	976	—
34	0.45	0.53	23.2	—	—	1,165	—	970	—
35	0.44	—	25.1	1,310	—	—	—	984	—

熱分析を行へるは 110 種の合金で其冷却曲線の一般的





置を求めた。

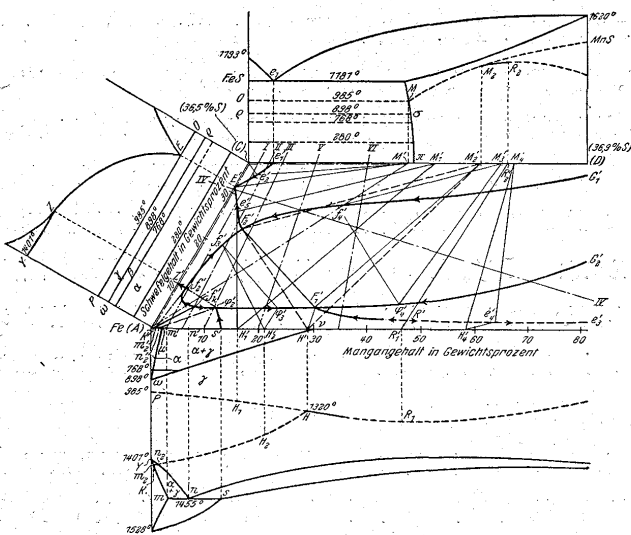
此實驗に供した試料の上下兩相の分析結果並に其保持せる溫度を第4表に記載した。又第3~5圖には種々なる符號を以て上下兩液相の組成を示した。其中同一の符號を以て示し鎖線にて連結せるは互に平衡にある組成を示す。之等を見るに鎖線は大體に於て相互に、或は偏晶反應面の等溫線と平行にあるが、第4圖に於ける二對は相互の平衡組成點を結ぶ鎖線が交叉する結果となつて居る。此事は實驗上の誤差であつて正しいものではない。

以上の如き實驗に依れば  $Fe-Fe_3C-FeS$  系に於ける偏晶反應面は  $Mn$  の添加に依て低炭素及び低硫黃の範圍に擴がり、其臨界點は之を直接實驗に依て決定することは不可能であるが、等溫線より之を推定するときは  $Mn$  の増加と共に著しく高溫度に昇る。即ち  $Mn$  を添加せざるときは臨

界點は  $1,300\text{ C}$  で  $0.45\%$ 、 $0.88\%$  及び  $1.9\%$   $Mn$  と滿俺量が増加するに従つて夫々約  $1,315\text{ C}$ 、 $1,330\text{ C}$  及び  $1,355\text{ C}$  となる。而してそれ等の點の組成は夫々  $8\% S$ 、 $1.06\% C$  ( $Mn$  を含まざる場合)  $7.8\% S$ 、 $0.98\% C$  ( $0.45\%$   $Mn$  の場合)、 $7.4\% S$ 、 $0.85\% C$  ( $0.88\%$   $Mn$  の場合) 及び  $7.2\% S$ 、 $0.53\% C$  ( $1.9\%$   $Mn$  の場合) と推定される。

此事實は最近 Vogel 及び Bauer<sup>3)</sup> に依て研究されたる  $Fe-FeS-MnS-Mn$  系平衡狀態圖の結果より容易に推定せられる。即ち此系は  $C$  を含有せざる  $Fe-S-Mn$  系の一部であるが、其投射狀態圖は第6圖に示す如く、本系には  $Fe-Fe_3C-FeS$  系の場合と同様に二液相に分離する界域を有し、其臨界點は  $5.6\%$   $Mn$ 、 $5\%$   $S$  の點に在つて其溫度は  $1,445\text{ C}$  である。従つて  $Fe-Fe_3C-S-Mn$  の四元系狀態圖に於ては、炭素量の増加に従ひ此偏晶反應面が次第に變化すると考へられるに由て  $Fe-Fe_3C-FeS$  系に  $Mn$  の加はると共に其二液相に分離する範圍が擴大し、且其臨界溫度が高溫度に昇るのである。

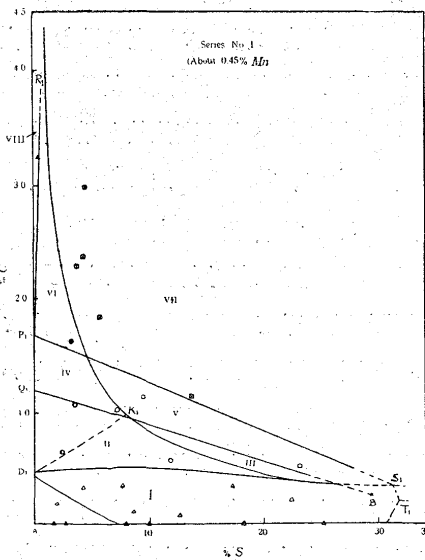
第 6 圖



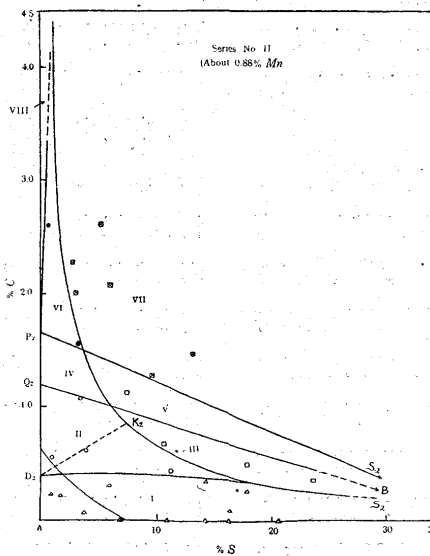
IV. 投射狀態圖及切斷狀態圖

第7~9圖は以上の實驗結果、顯微鏡組織の研究並に次に述ぶる如き考察を基礎として構成せる各列に就ての投射狀態圖で又之に由て各合金の組織を知ることが出来る。今  $Mn$  を含まざる  $Fe-Fe_3C-FeS$  三元系の投射狀態圖第1圖に於て、D 點は臨界點 K に於て晶出する  $\gamma$ -固溶體 ( $Fe+C$ ) の組成を示し、曲線 DS は二液相を生ずる組成の境界線である。之等に就ては既に前報告にて詳述したに由て、此所には其説明を省略する。第7~9圖に於ける

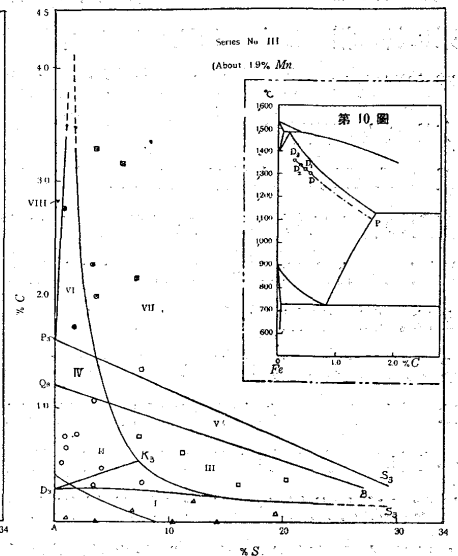
第 7 圖



第 8 圖

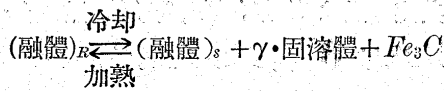


第 9 圖



$D_1$ ,  $D_2$ , 及び  $D_3$  は夫々  $Mn$  を 0.45%, 0.88%, 及び 1.9% 添加せる場合、夫々の臨界點  $K_1$ ,  $K_2$ , 及び  $K_3$  より晶出する若干の  $Mn$  を固溶せる  $\gamma$ -固溶體の組成を臨界溫度より推定した點である。此固溶體中に含まれる滿俺量の少量である事は第6圖よりも知られる所である。之を考慮して第10圖の如く  $Mn$  を含まざる場合に於て偏晶反應に依て晶出する  $\gamma$ -固溶體の組成並に溫度を示す曲線  $PD$  を延長して  $D_1$ ,  $D_2$ , 及び  $D_3$  點を推定した。

$Mn$  を含まざる  $Fe-Fe_3C-FeS$  三元系に於ては 1,103°C に於て次の如き偏共晶反應を行ふことは前報告に於て詳述した。即ち第1圖に於て、



三元系に於ては此反應は不變系反應であるに由て、一定溫度に於て進行する。然るに四元系に於ては此反應は一變系反應となる。而して此事實は理論的には疑なき所であるが本研究に於ける熱分析の冷却曲線に於ては、之を三元系の場合と比較するに其曲線の一般的の形狀に於ては殆ど差異がなかつた。唯  $Mn$  を添加せる場合の偏共晶反應の開始點は滿俺量の増加と共に高溫度に上昇することは第1表乃至第3表に於て明に知らるゝ所であつて 0.88%  $Mn$  の添加に依て約 15°C の上昇を見る。然し乍ら四元系に於ては此反應をなす融體並に反應の結果生ずる融體の組成は一定でなく、溫度と共に變化するのであつて、これを決定することは出来なかつた。Vogel及びBauerの研究に依れば、 $Fe-FeS-MnS-Mn$  系に於ても第6圖に見る如く偏共晶反應點を有し、其溫度は 1,320°C であつて  $Fe-Fe_3C-FeS$  系及び  $Fe-FeS-MnS-Mn$  系に於ける兩偏晶反應が本四元系に於て相連るものと考ふれば、本四元系に於ける偏共晶反應溫度が  $Mn$  の添加に依て上昇する事實を容易に肯定することが出来る。

更に  $Fe-Fe_3C-FeS$  系に於ては第1圖に於ける  $QBC$  の範囲内の合金は  $T$  に於て三元共晶として凝固を終り  $QBA$  の範囲内の合金は  $Fe-FeS$  なる二元共晶として凝固を終ることは、既に前報告に於て之を理論的並に顯微鏡組織の研究より論述したが、理論上  $Mn$  の添加に依て此不變系反應は一變系反應となり、更に四元共晶を以て凝固を終ると考へられる。然し乍ら此三元並に四元共晶の變化は本研究に於ては冷却曲線上に於ても顯微鏡組織に於ても識別することは全く出来なかつたのみならず  $Fe-Fe_3C-FeS$  系三元

共晶溫度は 2% 以下の  $Mn$  を添加することに依つては其溫度は第1表に於て三、四元系共晶として一括して示す如く、測定誤差の範囲内に在つて殆ど同一溫度とみることが出来る。第6圖に示した Vogel及びBauer の状態圖に依るときは、 $Fe-FeS-MnS-Mn$  系に於ては  $Fe$ ,  $FeS$  及び  $MnS$  一固液體の三元共晶點はなく、最後には  $Fe-FeS$  の二元共晶として凝固を終る。従て比較的少量の  $S$  を含有する場合には初め  $Fe-MnS$  固溶體の二元共晶を晶出し、後  $Fe-FeS$  二元共晶を晶出して凝固を終ることになつて居る。然るに本四元系に於て 0.45%  $Mn$  の合金系に於ては硫化物は顯微鏡的に一種類であつて  $MnS$  一固溶體を發見することは出来なかつた。因て四元系に於ては  $Mn$  が少量の場合には  $Fe-Fe_3C-FeS$  系の場合と同様に  $Fe-FeS$  二元共晶を晶出し、其  $FeS$  は少量の  $MnS$  を固溶體として溶解して居ると考へられる。柴田博士<sup>2)</sup>は  $FeS-MnS$  系状態圖の研究に於て  $FeS$  が若干の  $MnS$  を固溶するものとせるが、之に依ても以上の考察は妥當なものと思はれる。因て第7圖に於ては此部分の曲線を近似的に點線にて示した。然るに 0.88%  $Mn$  の列に於ては硫黄量の稍と多き合金に於て  $FeS$  及び  $MnS$ -固溶體の共存が初めて顯微鏡的に認められ 1.9%  $Mn$  の合金に於て稍と多量の  $MnS$ -固溶體を認むることが出来る。従つて第8及び第9圖に於ける此部分の四元系平衡は複雑であつて、之を確定することは頗る困難である。

更に第7~9圖に於て  $P_1$ ,  $P_2$  及び  $P_3$  點は偏共晶反應開始點に於て晶出する  $\gamma$ -固溶體の組成を示し  $Q_1$ ,  $Q_2$  及び  $Q_3$  點は三、四元共晶に於て晶出する  $\gamma$ -固溶體の近似點の組成を示す(四元系に於ける偏共晶及び三元共晶反應に依て晶出する  $\gamma$ -固溶體は嚴密に言はゞ反應の進むに従て變化する)。因て之等の點は近似的に第1圖に於ける  $P$  及び  $Q$  に相當する點である。偏共晶反應は滿俺量を増加すると共に高溫度に於て起るに由て、其反應に依て生ずる  $\gamma$ -固溶體の組成  $P_1$ ,  $P_2$  及び  $P_3$  は若干高炭素側に移るものと考へられる。又三、四元共晶點は熱分析結果より  $Mn$  を含まざる場合の三元共晶點と殆ど同溫度にて起るに由て、其反應に依て生ずる  $\gamma$ -固液體の組成は  $Mn$  を含まない場合と殆ど同一と考へて  $Q_1$ ,  $Q_2$  及び  $Q_3$  點を定めた。但し  $Fe-FeS$  二元共晶溫度は  $Mn$  の添加に依て上昇し 2%  $Mn$  にて炭素を含まざるものに於て約 1,000°C となることは第1表の示す所であるが  $C$  の増加に依て漸次低溫度となる。

第7圖に於て、曲線  $R_1 K_1 S_1$  は二液相共存の範圍を示す境界線で、面  $R_1 K_1 S_1$  は偏晶反應面、又  $P_1 R_1 K_1 S_1 D_1$  は偏晶反應開始面  $D_1 S_1 P_1$  は同終結面  $C_1 P_1 R_1 C_1$  は  $\gamma$ -固溶體と  $Fe_3C$  との共晶反應面  $S_1 P_1 C_1$  は偏晶反應に與る範圍  $C_1 P_1 Q_1 B$  は三、四元共晶に與る範圍、更に  $BA D_1 Q_1 B$  は準二元共晶 (融體  $\rightarrow \gamma + FeS$ ) を以て凝固を終る範圍で、其の中  $BA D_1 S_1$  の範圍は二液相に分離することなく融體は終始單相であるが、其の他の部分は一度二液相に分離するが、偏晶反應に依て一方が消費され最後に準二元共晶として凝固を終る。以上の事柄は第8及び9圖に於ても近似的に同様に言ひ得る。之等の圖に於て各界域の合金の常溫に於ける顯微鏡組織を硫化物の晶出の形狀に依て區別し、之を符號を以て示した。

界域 符號	硫化物の形狀
I $\triangle$	硫化物は總て共晶として網狀に晶出せるもの
II, IV $\circ$	球狀及び網狀に晶出せる硫化物が共存するもの
III, V $\square$	二液層となれるもの、但偏共晶反應の痕跡を有せざるもの
VI $\bullet$	粒狀硫化物を有し又偏晶反應の證據を有するもの
VII $\boxtimes$	二液層となれるもの、但偏共晶反應に依て晶出せるレデプライト狀共晶組織を有するもの
VIII $\blacktriangle$	粒狀硫化物存在せず、レデプライト共晶並に偏共晶反應の證據を有す。

各界域に屬する合金の凝固の過程に就ては  $Fe-Fe_3C-FeS$  系の場合と同様に考へらるゝに由て、此所には其説明を省略する。

以上の考察を綜合し、熱分析の結果得たる熱變化點より各列の合金系に就て  $S$  約 4% とせる場合の切斷状態圖を構成した。第11~13圖は此切斷状態圖である。但此等の圖に於ける三、四元共晶反應以下の變化は充分確定せられ

### V. 顯微鏡組織

寫眞 Nos. 1~8 は第1列 (約 0.45%  $Mn$ ) に屬する合金、同 Nos, 9~14 は第2列 (約 0.88%  $Mn$ ) 寫眞 Nos. 15~21 は第3列 (約 1.9%  $Mn$ ) に屬する合金の顯微鏡組織である。

寫眞 No.1 (合金 No.13)、第7圖の界域 I に屬する合金であつて、凝固後眞空中に於て約 800°C に 30 分間焼鈍し、ピクリン酸のアルコール溶液を用ひて約 20 秒間腐蝕せる組織である。白色の組織成分は初晶  $\delta$  及び  $\gamma$ -相より變態せる  $\alpha$ -相で其中の黑色組織はパーライトである。結晶粒の境界に晶出せる淡褐色の組織成分は二元共晶反應 (融體  $\rightarrow \gamma + FeS$ ) に由て晶出した  $FeS$  ( $MnS$  を若干固溶せる) である。此界域は二相に分離することなく凝固する範圍なるに由て、球狀の硫化物は存在せない筈である。然るに此組織中に一個の粒狀硫化物を見る。之は二液相に分離したために生じたものではなく、焼鈍に際し結晶粒の境界に晶出した共晶硫化物が其表面張力に依て粒狀となつたものと考へられる。

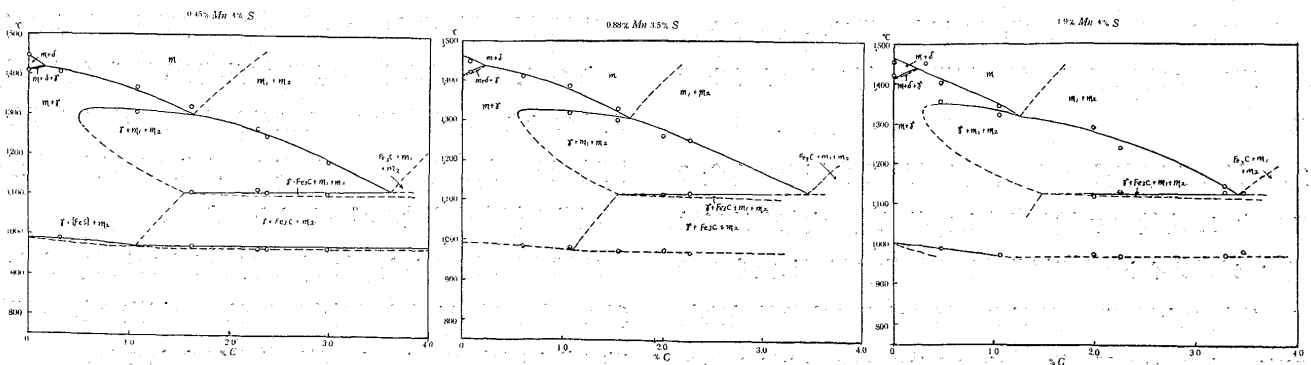
寫眞 No.2 (合金 No.26)、寫眞 No.1 と同様に界域 I に屬する合金であるが、 $C$  含有量少く  $S$  の含有量が著しく多い。白色の樹狀晶は均一融體より初晶として晶出せる  $\gamma$ -相より變化せる  $\alpha$ -鐵であつて、其基質中に黑色に散在せる組織成分は微量のパーライトである。硫化物共晶は悉く結晶粒の境界に晶出し、球狀をなして居るものはない。

寫眞 No.3 (合金 No.15)、界域 II (第7圖) に屬する合金であつて、均一融體より  $\gamma$ -鐵の初晶を晶出したる後融體は偏晶反應に依て二相に分離し、其のため球狀をなす

第 11 圖

第 12 圖

第 13 圖



ないに依て省略した。之に由て  $Fe-Fe_3C-FeS$  三元系の偏晶反應の溫度に及ぼす少量の  $Mn$  の影響をよく知ることが出来る。

硫化物を認むることが出来る。此寫眞は腐蝕せざる組織であつて、硫化物を明に現はすため撮影に際し長く露出したため、硫化物が黑色に現はれて居る。大なる球狀硫化物の



中心部は穴となつて居るが、之は硫化物が極めて脆弱なるため研磨に際して脱落したものである。

寫眞 No. 4 (合金 No. 15). 寫眞 No. 3 と同一の試料の同一個所をピクリン酸溶液で腐蝕した組織であつて、No. 3 に於ける白色の組織成分は No. 4 に於ては殆ど全部がパーライト組織を示し、若干の地鉄を残す。共晶硫化物が比較的白い組織成分として現はれて居るのは、基質がパーライトであるに由て露出時間を短くしたためである。

寫眞 No. 5 (合金 No. 30)、界域 VII に屬する合金であるに由て、融體に於て既に二液相に分離したものである寫眞は下層に於ける比較的上の組織であつて、硫化物は極めて大なる球状をなして上部に浮び上つて居る。而して球状の硫化物は共晶組織を明瞭に現はして居る。此球状硫化物の周圍を包む白色の組織成分は共晶の成分であるセメンタイトが外周に凝集したものと考へられる。此合金の平均組成は  $P_1S_1$  直線に極めて接近して居るに由て、換言すれば、偏共晶反應をなす融體の量が極めて僅少であるため、少量の偏共晶組織が現はれて居るに過ぎない。又黒色部分はパーライトで針状に現はれて居るのはオーステナイトより析出した初析セメンタイトである。又融體に於ける上層は殆んど硫化物のみより成るに依て研磨に際して脱落し、殊に水分を吸収するときは速に粉末状となるに由て、上層を寫眞に撮影することは困難である。

寫眞 No. 6 (合金 No. 17)、界域 VI に屬する合金で、初晶  $\gamma$ -鐵の晶出せる後融體が二液相に分離して生じた球状の硫化物共晶及び偏共晶反應に依て生じたレデブライト組織が現はれて居る。此のレデブライト組織中には硫化物が挟まれて居るがこれは偏共晶反應に依て生じた硫化物に富む融體より晶出したものであつて、寫眞 No. 7 に於て一層明に見ることが出来る。又基質の黒色組織はパーライト、其中に現はれて居る白色の針状組織は初析セメンタイトである。

寫眞 No. 7 (合金 No. 10)、界域 VIII に屬する合金であるに由て、少量の  $\gamma$ -鐵が晶出した後融體の大部分は二元共晶(レデブライト)及び偏共晶反應に依て凝固したものである。寫眞の上及び下に現はれて居る大なる白色結晶は共晶反應(融體  $\rightarrow \gamma + Fe_3C$ )に由て生じたセメンタイトであつて、其の間には比較的細く現はれたレデブライト組織は偏共晶反應に依て晶出したものである。此組織中にて淡褐色の硫化物が介在して居るのを明に認むることが出来る。

此硫化物は前にも述べた如く偏共晶反應で生じた硫化物に富む第二の融體より最後に凝固した共晶である。猶此界域 VIII に屬する合金は偏共晶反應をなさず二元共晶反應後偏共晶反應をなすに由て、球状の硫化物は存在しない。

寫眞 No. 8 (合金 No. 10)、寫眞 No. 7 と同一の試料を  $750 \sim 800^\circ C$  に 30 分間焼鈍した組織であつて、セメンタイトは大部分黒鉛化し硫化物は球状化して居る。 $Mn$  並に  $S$  は共にセメンタイトの黒鉛化を妨ぐるものであるが、其量少くて多量のセメンタイトが存在する場合には、共晶セメンタイトの黒鉛化は短時間の焼鈍で完全に進行するものである。又硫化物は寫眞 No. 7 では全くレデブライト共晶中に挟まれて居るが、焼鈍せるものに於ては粒状化して居る。これは表面張力に因るのであつて融體の二相分離に因る球状硫化物ではない。又硫化物の周圍の白色の組織成分はセメンタイトである。

寫眞 No. 9 (合金 No. 46)、第 2 列(約 0.88%  $Mn$ )に屬し第 8 圖に於て界域 I に屬する合金の腐蝕せざる組織である。白色の組織成分は初晶  $\gamma$ -鐵より變化せるもので腐蝕するときは地鉄及びパーライトが現はれる。結晶粒の境界に晶出せるは硫化物共晶であるが、此程度に硫黄の含有量の少いものでは  $MnS$ -固溶體を認めることは出来ない。

寫眞 No. 10 (合金 No. 55) 寫眞 No. 9 と同様に界域 I に屬する合金であつて、約 1% の  $Mn$  を含有するも此界域に屬する組成では球状硫化物は出来ない。初晶オーステナイトは樹状に晶出しそれより普通の亞共析炭素鋼の如く地鉄及びパーライトに變じ其樹状晶の間に硫化物が晶出したものである。此硫化物中には少量の  $MnS$ -固溶體を顯微鏡的に認めることが出来るが  $MnS$ -固溶體の量が僅少であるために之を寫眞に現はすことは出来なかつた。

寫眞 No. 11 (合金 No. 68) 之も亦界域 I に屬する合金であつて、炭素量少く之に反して硫黄を可なり多量に含んだものである。之に依るときは硫化物中に  $FeS$  と  $MnS$ -固溶體とが共存することが出来る。白色の地鉄中に散在する黒色の組織は少量のパーライトである。

寫眞 No. 12 (合金 No. 47) 界域 II に屬する合金で、稍多量に硫黄を含む炭素鋼に現はるゝ組織である。球状硫化物を明瞭に現はすため腐蝕を施さなかつた。

之をピクリン酸液で腐蝕するときは白色の基質は大部分がパーライト組織となり若干の地鉄が白色に残る。球状硫化物は初晶  $\gamma$ -鐵の晶出後生じた第二の液相より晶出した



ものであるに由て、合金全體に亘つて散在して居る。此球狀硫化物の中心に白色組織の存在するものがある。之は融體より比較的急冷せる熱分析試料に於ては稀に現はれる組織であるが、之は初晶として晶出せる $\gamma$ -鐵の周圍に偏晶反應に依て生成せる硫化物に富む融體が凝集せるものと考へられる。

寫眞 No. 13 (合金 No. 48)、界域 VI に屬する合金で初晶  $\gamma$ -鐵が晶出した後、比較的低温度に降つて二液相に分離し、其後間もなく偏共晶反應をしたものである。因て球狀硫化物は偏共晶反應に依て晶出したレデブライト共晶中に挟まれてゐる。但し此球狀硫化物と別にレデブライト中に角形をなして介在する硫化物は偏共晶反應に依つて生じた第二液相より晶出したものである。

寫眞 No. 14 (合金 No. 56)、界域 VII に屬する合金、即ち初晶晶出前融體に於て二液層に分離する組成範圍に屬する合金の下層の組織である。球狀硫化物は温度の降下と共に偏晶反應に依て生成せる硫化物に富む融體より晶出せるものである。又偏共晶反應に依て生成せるレデブライト共晶中には硫化物の介在して居ることは寫眞 Nos. 7 及び 13 に於けると同様である。又大部分の地は初晶オーステナイトより變化したパーライト及び初析セメントイトである。

寫眞 No. 15 (合金 No. 83)、第 3 列 (約 1.9% Mn) に屬する合金であつて、第 9 圖に於ける界域 I に屬するものである。2% Mn を含有するものであるが炭素含有量の少いものに於ては此合金の如く硫化物は球狀とならずして、悉く網状をなして連る。此事實は從來唱へられた如き S を含むものに Mn を添加するときは  $MnS$  を生じ之が球狀となつて浮遊するとの簡單なる學説を否定するものである。

寫眞 No. 16 (合金 No. 109)、界域 I に屬し S を多量に含む合金の腐蝕せざる組織であつて、樹狀に晶出せる白色の結晶は地鐵である。ピクリン酸溶液で腐蝕すると少量のパーライトを認むることが出来る。基質は硫化物共晶である。

寫眞 No. 17 (合金 No. 91)、界域 II に屬するもので初晶として  $\gamma$ -鐵を晶出し、後偏晶反應に依て二液相に分離したものであるが、其組成が  $D_3$ 、 $S_3$  曲線に極めて接近して居るため、間もなく偏晶反應は終結するに由て球状をなす硫化物は甚だ少量で大部分は樹狀晶を埋むる網狀硫化物共晶となつて居る。又オーステナイトより變化せる地鐵とパ

ーライトとの量の比は結晶粒に依て著しく異なつて居る。其の理由は高温度に於て晶出するオーステナイト中には炭素量が少く、一層低温度に於て晶出するオーステナイト中には其量が多いことは容易に首肯し得る所である。而して各結晶粒は晶出後硫化物に富む融體に依て、更にその融體の凝固後は硫化物共晶に依て境せられて居るため各結晶粒中の C が擴散して相互に平均することができない。因て常温に於て各結晶粒の炭素含有量が著しく異なるものと考へられる。

寫眞 No. 18 (合金 No. 84)、界域 II に屬する合金で普通の亞共析炭素鋼の組織と同様である。硫化物は球状を呈し結晶粒の境界に現れて居るものは甚だ少い。

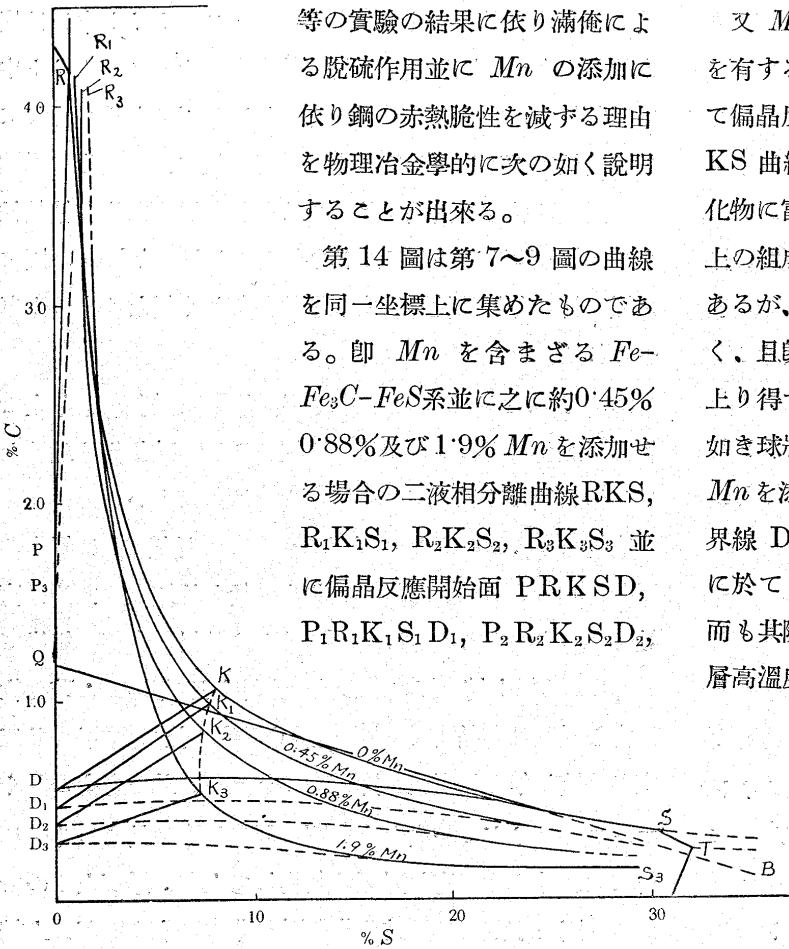
寫眞 No. 19 及 20 (合金 No. 93) 界域 II に屬する過共析鋼であるが、寫眞は硫化物の量を比較するために腐蝕せないものである。即ち No. 19 は試料の底部の組織で No. 20 は最上端の組織である。之等を比較するに硫化物に富む融體は初晶  $\gamma$ -相晶出後偏晶反應に依て生成し、此反應が繼續し乍ら低温度に降るのであるが、此の合金の如くオーステナイトの晶出が少い間に偏晶反應の始まるものに於ては、硫化物に富む融體は凝集して上部に浮び上るのである。因て下部は球狀硫化物の形が非常に小さいが、上部に至るに従つて其形は著しく大きくなる。猶 No. 20 の上部の黒色部は融體の表面に覆ふに硝子浴が凝固し研磨に際して脱落せる部分である。

寫眞 No. 21 (合金 No. 97)、此合金は界域 VII に屬するもので融體に於て二層に分離し而も偏共晶點の組成に近い。因て下層には若干の球狀硫化物が存在するが、大部分はレデブライト共晶である。上層は前述せる如く研磨が困難で明に現れないが硫化物共晶である。

## VI. 満俺による鋼の脱硫

既に述べた如く從來製鋼操業に於て Mn を添加して脱硫せしむる機構は Mn の添加に依て融體中の S は  $MnS$  となり、此  $MnS$  は熔融點が極めて高く従つて鑄鋼中に球状をなして浮遊し、終に其の比重の小なるに由て鑄鋼の上面に浮び上つて鋼滓中に入るものとされた。然るに著者は前研究に依て満俺を含有せざる  $Fe-Fe_3C-FeS$  系に於ても硫化物が球状をなし、或は二液層に分離する組成範圍の存在することを確めた。更に之に Mn を添加して實驗せる本研究に依て該三元系の平衡状態に及ぼす Mn の影響

第 14 圖



$P_3R_3K_3S_3D_3$  を示す。之に依て見れば明なる如く  $Mn$  の含有量が増加するに従つて二液相分離曲線は著しく低炭素低硫黄の側に移る。即ち  $Mn$  を添加せざる際には融體に於て單相であつた組成の合金も  $Mn$  を添加することに依て硫化物に富む融體と、之に乏しい  $Fe-Fe_3C$  側の融體とに分離することになる。換言すれば  $Mn$  を含有せざる場合には曲線  $RKS$  よりも  $S$  及  $C$  に富む合金でなければ融體に於て二液層とならなかつたものが  $1.9\% Mn$  の添加に依て二液相分離の範圍が  $R_3K_3S_3$  まで擴がり、一層低炭素、低硫黄のものでも二液相に分離する。又初晶晶出後二液相に分離する範圍は低炭素のものにまで擴がる。而して硫化物に富む液相は上部に浮ぶに由て  $C$  並に  $S$  を多量に含有する場合には  $Mn$  の添加に依て脱硫の目的を達することになる。而も  $Mn$  を添加した場合には此二液相分離の温度は高くなり、其臨界温度は  $Mn$  を添加せざる場合には約  $1,300^\circ C$  であるが、約  $1.90\% Mn$  に依て  $1,355^\circ C$  となる即ち二液相分離が高温度に於て起れば融體の流動性が大きく、二液層への分離が極めて容易に行はれて下層なる  $Fe-C$  融體中に残留する硫化物の量が僅少となるものと考へら

る。又  $Mn$  を含まざる場合に於て  $PRKSD$  の範圍の組成を有する融體は先づ  $\gamma$  固溶體を晶出し、然る後温度が降つて偏晶反應開始面  $PRKSD$  に達せば、融體の組成は  $PKS$  曲線上の一點に來り、融體は初めて二液相に分離し硫化物に富む融體は球狀となる此際分離せる液相 ( $KS$  曲線上の組成) は密度が小さいに由て、上層に浮び上るべきであるが、此時は既に温度も低く従つて融體の流動性が小さく、且既に晶出せる  $\gamma$  固溶體の樹狀晶に妨げられて浮び上り得ず、其の儘樹狀晶の間に挾つて顯微鏡寫真に見るが如き球狀の硫化物共晶として凝固するのである。然るに  $Mn$  を添加すれば、其量の増すと共に偏晶反應開始面の境界線  $DS$  は  $D_1S_1, D_2S_2$  及  $D_3S_3$  となつて低炭素の合金に於ても  $\gamma$  固溶體を晶出せる後球狀の硫化物共晶を作る。而も其際の温度が前述の如く  $Mn$  を含まざる場合に比し一層高温度なるに由て樹狀晶も少く、且融體の流動性も大きく、析離した球狀硫化物が比較的容易に上部に浮び上つて脱硫の目的を達するものと考へられる。寫真 No. 19 及 20 に於て見られる如く上部は著しく硫化物が増大せるはこのためである。曲線  $D_1S_1, D_2S_2$  及  $D_3S_3$  より  $C$  及  $S$  量の少い場合には  $Mn$  に依て脱硫せしめ、又硫化物を球狀化せしめることは出來ない。然し乍ら  $Mn$  の添加に依て之等の鋼の赤熱脆性も減少せしめ得ることは既によく知られた事柄である。鋼の赤熱脆性は硫化物共晶の形狀及硫化物の性質に原因すること多く、結晶粒境界に晶出せる硫化物は球狀として晶出せるものに比し赤熱脆性を著しく現はすことは容易に考へられる所である。因て  $Mn$  を添加せる鋼に於ては硫化物が球狀となり、而も  $MnS$ -固溶體として晶出するに由て、 $FeS$  に比し著しく粘性に富み赤熱脆性を減ずることは從來の諸學者が唱ふる所である。更に低炭素鋼に於ては球狀硫化物共晶を晶出せず  $2\%$  程度の  $Mn$  を添加するも約  $0.3\% C$  以下のものに於ては、硫化物は常に網状をなして結晶粒の境界に晶出することは既に屢々説述した所である然し乍ら  $MnS$ -固溶體は  $FeS$  に比し粘性に富み脆性を著しく減ずるものと考へられる。更に  $QB$  直線より低炭素低硫黄の合金程硫化物が二元共晶として晶出する温度は滿俺量の増加に依て著しく高温度となる(第 1 表参照)。即ち三、四元共晶温度は  $Mn$  に影響せられることが少いが、普通の炭素鋼に於

れる。

る。又  $Mn$  を含まざる場合に於て  $PRKSD$  の範圍の組成を有する融體は先づ  $\gamma$  固溶體を晶出し、然る後温度が降つて偏晶反應開始面  $PRKSD$  に達せば、融體の組成は  $PKS$  曲線上の一點に來り、融體は初めて二液相に分離し硫化物に富む融體は球狀となる此際分離せる液相 ( $KS$  曲線上の組成) は密度が小さいに由て、上層に浮び上るべきであるが、此時は既に温度も低く従つて融體の流動性が小さく、且既に晶出せる  $\gamma$  固溶體の樹狀晶に妨げられて浮び上り得ず、其の儘樹狀晶の間に挾つて顯微鏡寫真に見るが如き球狀の硫化物共晶として凝固するのである。然るに  $Mn$  を添加すれば、其量の増すと共に偏晶反應開始面の境界線  $DS$  は  $D_1S_1, D_2S_2$  及  $D_3S_3$  となつて低炭素の合金に於ても  $\gamma$  固溶體を晶出せる後球狀の硫化物共晶を作る。而も其際の温度が前述の如く  $Mn$  を含まざる場合に比し一層高温度なるに由て樹狀晶も少く、且融體の流動性も大きく、析離した球狀硫化物が比較的容易に上部に浮び上つて脱硫の目的を達するものと考へられる。寫真 No. 19 及 20 に於て見られる如く上部は著しく硫化物が増大せるはこのためである。曲線  $D_1S_1, D_2S_2$  及  $D_3S_3$  より  $C$  及  $S$  量の少い場合には  $Mn$  に依て脱硫せしめ、又硫化物を球狀化せしめることは出來ない。然し乍ら  $Mn$  の添加に依て之等の鋼の赤熱脆性も減少せしめ得ることは既によく知られた事柄である。鋼の赤熱脆性は硫化物共晶の形狀及硫化物の性質に原因すること多く、結晶粒境界に晶出せる硫化物は球狀として晶出せるものに比し赤熱脆性を著しく現はすことは容易に考へられる所である。因て  $Mn$  を添加せる鋼に於ては硫化物が球狀となり、而も  $MnS$ -固溶體として晶出するに由て、 $FeS$  に比し著しく粘性に富み赤熱脆性を減ずることは從來の諸學者が唱ふる所である。更に低炭素鋼に於ては球狀硫化物共晶を晶出せず  $2\%$  程度の  $Mn$  を添加するも約  $0.3\% C$  以下のものに於ては、硫化物は常に網状をなして結晶粒の境界に晶出することは既に屢々説述した所である然し乍ら  $MnS$ -固溶體は  $FeS$  に比し粘性に富み脆性を著しく減ずるものと考へられる。更に  $QB$  直線より低炭素低硫黄の合金程硫化物が二元共晶として晶出する温度は滿俺量の増加に依て著しく高温度となる(第 1 表参照)。即ち三、四元共晶温度は  $Mn$  に影響せられることが少いが、普通の炭素鋼に於

る。又  $Mn$  を含まざる場合に於て  $PRKSD$  の範圍の組成を有する融體は先づ  $\gamma$  固溶體を晶出し、然る後温度が降つて偏晶反應開始面  $PRKSD$  に達せば、融體の組成は  $PKS$  曲線上の一點に來り、融體は初めて二液相に分離し硫化物に富む融體は球狀となる此際分離せる液相 ( $KS$  曲線上の組成) は密度が小さいに由て、上層に浮び上るべきであるが、此時は既に温度も低く従つて融體の流動性が小さく、且既に晶出せる  $\gamma$  固溶體の樹狀晶に妨げられて浮び上り得ず、其の儘樹狀晶の間に挾つて顯微鏡寫真に見るが如き球狀の硫化物共晶として凝固するのである。然るに  $Mn$  を添加すれば、其量の増すと共に偏晶反應開始面の境界線  $DS$  は  $D_1S_1, D_2S_2$  及  $D_3S_3$  となつて低炭素の合金に於ても  $\gamma$  固溶體を晶出せる後球狀の硫化物共晶を作る。而も其際の温度が前述の如く  $Mn$  を含まざる場合に比し一層高温度なるに由て樹狀晶も少く、且融體の流動性も大きく、析離した球狀硫化物が比較的容易に上部に浮び上つて脱硫の目的を達するものと考へられる。寫真 No. 19 及 20 に於て見られる如く上部は著しく硫化物が増大せるはこのためである。曲線  $D_1S_1, D_2S_2$  及  $D_3S_3$  より  $C$  及  $S$  量の少い場合には  $Mn$  に依て脱硫せしめ、又硫化物を球狀化せしめることは出來ない。然し乍ら  $Mn$  の添加に依て之等の鋼の赤熱脆性も減少せしめ得ることは既によく知られた事柄である。鋼の赤熱脆性は硫化物共晶の形狀及硫化物の性質に原因すること多く、結晶粒境界に晶出せる硫化物は球狀として晶出せるものに比し赤熱脆性を著しく現はすことは容易に考へられる所である。因て  $Mn$  を添加せる鋼に於ては硫化物が球狀となり、而も  $MnS$ -固溶體として晶出するに由て、 $FeS$  に比し著しく粘性に富み赤熱脆性を減ずることは從來の諸學者が唱ふる所である。更に低炭素鋼に於ては球狀硫化物共晶を晶出せず  $2\%$  程度の  $Mn$  を添加するも約  $0.3\% C$  以下のものに於ては、硫化物は常に網状をなして結晶粒の境界に晶出することは既に屢々説述した所である然し乍ら  $MnS$ -固溶體は  $FeS$  に比し粘性に富み脆性を著しく減ずるものと考へられる。更に  $QB$  直線より低炭素低硫黄の合金程硫化物が二元共晶として晶出する温度は滿俺量の増加に依て著しく高温度となる(第 1 表参照)。即ち三、四元共晶温度は  $Mn$  に影響せられることが少いが、普通の炭素鋼に於

て見る如き組成の合金に於ては、三、四元共晶點に達することなく、二元共晶を以て凝固を完結するに由て、鋼の加熱に際して硫化物共晶の融解點が高温度となる故に、此ためにも赤熱脆性は減少するものと考へられる。之に依て考察すれば鋼の赤熱脆性が *Mn* の添加に依て減少するは以上の如き諸原因の綜合せるものと考へられる。

### VII. 總 括

(1) *Fe-Fe<sub>3</sub>C-FeS* 系合金に約 0.45%, 0.88% 及 1.9% *Mn* を添加せる 110 種の合金に就て熱分析を行ひ、其冷却曲線をとつて初晶點及其他の反應點を測定した。融體の表面は前研究の場合と同様に硝子の粉末及び炭酸ソーダの混合物を以て覆ひ酸化を防止した。

(2) *Mn* 量を略一定とせる前記三列の合金系に就て初晶面の等温線圖を構成した。猶全試料の顯微鏡試験と相俟つて、常温に於ける組織並に投射状態圖を描き、更に各列の合金系に就て切斷状態圖を構成した。

(3) 是等に依れば *Fe-Fe<sub>3</sub>C-FeS* 系に於ける偏晶反應面は *Mn* の添加に依て著しく低炭素、低硫黄の側に移り、同一の硫黄及び炭素量のものも *Mn* の添加に依て、偏晶反應温度は高温度となる。即ち其臨界點は *Fe-Fe<sub>3</sub>C-FeS* 系に於ては約 1,300°C 8% *S*, 1.07% *C* の點であるが、1.9% *Mn* の列に於ては其點は約 1,355°C, 7.2% *S*, 0.53% *C*, となる。

(4) 各列の合金に就て其顯微鏡組織を説明し、且つ其組

織の成因を明にした。

(5) 是等の實驗結果より比較的高炭素高硫黄の鋼に於ては *Mn* によつて脱硫の目的を達し得るゝことを物理冶金學的に説明した。即ち *Mn* の添加に依て偏晶反應が一層高温度に於て起り、硫化物に富む融體を容易に上層に浮び上らしむることが出来る。

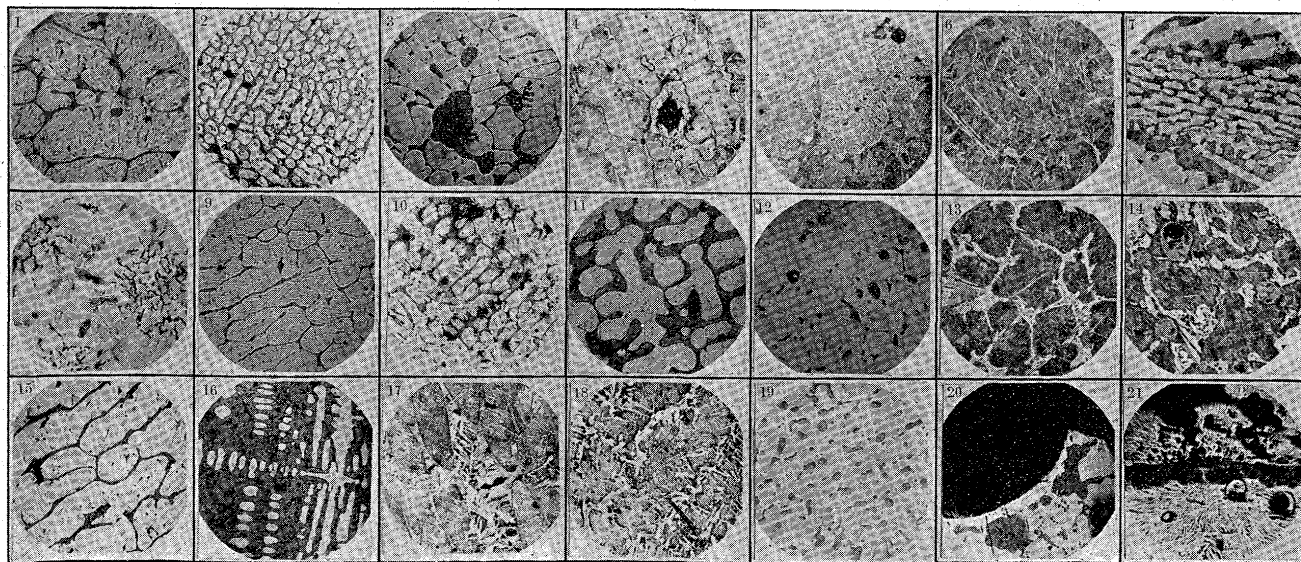
(6) 猶鋼の赤熱脆性が *Mn* の添加に依て減少する理由を説明した。即ち *Mn* の添加に依り偏晶反應の結果として硫化物は比較的低炭素、低硫黄の合金に於ても容易に球狀となり、又球狀とならざる一層低炭素の合金も硫化物が準二元共晶として晶出する温度が著しく高温度となり、而も *MnS* は *FeS* に比して著しく粘性に富むに由て、赤熱脆性を減少するものとした。

本研究は専ら村上武次郎先生の御懇篤なる御指導の下に成る。記して深厚なる感謝の意を表す。又武田工學博士の有益なる御助言に對して感謝し、併せて工學士渡邊巖君及び我妻善一君の實驗上の熱心なる助力に對し謝意を表す。

又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。

### 文 献

- 1) 佐藤、本誌、17(1931)、1126.
- 2) 柴田、金屬の研究、3(1926)、405.
- 3) Vogel u. Bauer, Arch. Eisenhüttenwesen, 6 (1933)495



(縮寫 1/2)

- |   |   |
|---|---|
| No. 1 (合金 No.13) 0.42% <i>Mn</i> 0.18% <i>C</i> , 1.8% <i>S</i> 焼鈍 ×250     | No.12 (合金 No.47) 0.90% <i>Mn</i> 0.55% <i>C</i> , 0.85% <i>S</i> 腐蝕せず ×150  |
| No. 2 (合金 No.26) 0.46% <i>Mn</i> 0.11% <i>C</i> , 8.3% <i>S</i> ×100        | No.13 (合金 No.48) 0.90% <i>Mn</i> 2.60% <i>C</i> , 0.55% <i>S</i> ×150       |
| No. 3 (合金 No.15) 0.40% <i>Mn</i> 0.65% <i>C</i> , 2.2% <i>S</i> 腐蝕せず ×150   | No.14 (合金 No.56) 0.86% <i>Mn</i> 2.61% <i>C</i> , 5.2% <i>S</i> 下層 ×150     |
| No. 4 (合金 No.15) No.3 と同一試料、ピクリン酸にて腐蝕 ×150                                  | No.15 (合金 No.83) 2.0% <i>Mn</i> 0.03% <i>C</i> , 0.95% <i>S</i> ×150        |
| No. 5 (合金 No.30) 0.47% <i>Mn</i> 1.15% <i>C</i> , 13.8% <i>S</i> 下層の上部 ×200 | No.16 (合金 No.109) 1.9% <i>Mn</i> 0.07% <i>C</i> , 19.5% <i>S</i> 腐蝕せず ×150  |
| No. 6 (合金 No.17) 0.43% <i>Mn</i> 1.62% <i>C</i> , 3.1% <i>S</i> ×120        | No.17 (合金 No.91) 1.8% <i>Mn</i> 0.32% <i>C</i> , 3.4% <i>S</i> ×150         |
| No. 7 (合金 No.10) 0.44% <i>Mn</i> 3.24% <i>C</i> , 0.51% <i>S</i> ×200       | No.18 (合金 No.84) 1.9% <i>Mn</i> 0.52% <i>C</i> , 0.60% <i>S</i> ×150        |
| No. 8 (合金 No.10) No.7 と同一試料、焼鈍、緩徐冷却 ×200                                    | No.19 (合金 No.93) 2.1% <i>Mn</i> 1.06% <i>C</i> , 3.4% <i>S</i> 腐蝕せず、下部 ×150 |
| No. 9 (合金 No.46) 0.88% <i>Mn</i> 0.21% <i>C</i> , 1.7% <i>S</i> 腐蝕せず ×150   | No.20 (合金 No.93) 2.1% <i>Mn</i> 1.06% <i>C</i> 3.4% <i>S</i> 腐蝕せず、上部 ×150   |
| No.10 (合金 No.55) 0.82% <i>Mn</i> 0.30% <i>C</i> , 5.8% <i>S</i> ×150        | No.21 (合金 No.97) 1.8% <i>Mn</i> 3.48% <i>C</i> , 3.9% <i>S</i> ×200         |
| No.11 (合金 No.68) 0.85% <i>Mn</i> 0.09% <i>C</i> , 16.4% <i>S</i> ×150       |   |