

V. 結 言

以上鋼材の加熱時に於ける砒素の挙動に就て二、三の實驗を行つたが、その結果を括約すれば次の如くである。

1. 含砒素鋼の加熱に當りこれが酸化性雰囲気中で行われる場合スケール直下に著しく As が濃化する。

2. 濃化部の As は Fe-As 化合物である。

3. 濃化せる As は冷間に於ける屈曲加工により龜裂の原因となる。これは Fe-As 化合物の結晶粒間への擴散によると考えられる。

終りに本研究の發表を許可せられたる株式会社日本製鋼所室蘭製作所々々長嶋下克己氏に深く御禮申上げると共に御懇篤なる御教示を賜りたる北海道大學理學部丹羽貴知藏博士、當所研究部第3課長前川博士に深甚なる謝意を表す。又本實驗の遂行に當り終始熱心に協力せられたる曾我政雄氏に厚く御禮申上げる。

(昭和 26 年 10 月寄稿)

文 献

- 1) 小林佐三郎：特殊鋼に及ぼす砒素の影響。昭和 19 年所内報告 19—46.
- 2) K. Kiwit: Mitteilungen der Kohle und Eisenforshing G. m. b. H. 1 Nr. 2 (1935)
- 3) K. Kiwit: Mitteilungen der Kohle und Eisenforshing G. m. b. H. 1 Nr. 2 (1935)
- 4) J. O. Anold A. McWilliam: J. Iron and Steel Inst. (1899) I. 85-129.
- 5) W. N. Hindley: J. Iron and Steel. Inst. (1924) I. 465-477.
- 6) P. Berthier: Ann. chim. phys. 62 (1836)
- 7) J. Liedens: St und Eis 32 2109 (1912)

Fe-As-C 三元系平衡状態圖の研究

(昭和 26 年 4 月本會講演大會にて講演)

澤村 宏*・盛 利貞*・深瀬 徹**・山本 俊二***

INVESTIGATION OF THE EQUILIBRIUM DIAGRAM OF Fe-AS-C SYSTEM

Hiroshi Sawamura, Dr. Eng., Toshisada Mori, Tōru Fukase and Shunji Yamamoto

Synopsis: The outline of the total figure of the Fe-As-C system was investigated in the 1st report. (Lecture, 6th Subcommittee, Japan Inst. Metals, Nov. 1949) The authors continued the same experiments including the long time annealing as in the 1st report on many ternary alloys, determined the compositions and temperatures of the invariant points, solubility planes etc., and completed the Fe-As-C system. We also determined the γ roop, the solidus line of ferrite, the solubility limit of Fe_2As to ferrite etc. relating to the Fe-As system and compared these results with the former data reported by authors.

I. 緒 言

第1報¹⁾に於て筆者等はFe-As-C三元系に就き7断面状態圖を決定し又此の外種々の三元合金試料により包共晶點及び三元共晶點附近の形狀を確かめC=0~6.67%, As=0~40.16%の範圍内に於ける全貌を明かにし各相の相互關係を説明したが其の後更に實驗を繼續した結果Fe-As二元系をも含めて一應此の系の状態圖を完成することが出来たので此等の結果を報告する。

II. 試料の作製並に實驗方法

前回はスエーデン炭素鋼を原料の一部として使用した

ため Si 含有量の可成り大なる試料を得たので今回はアーマコ鐵、兼二浦白鉄のみを原料としこれに金屬 As の適當量を投入配合し坩堝は總てアランダムライニングを施したものをを用いた。原料成分並に熔製方法は前回と同様で新たに熔製した試料は約 100 種類である。紙面の都合上各試料の分析値は省略するが Si 含有量は平均 0.05%程度に抑制することが出来た。

實驗装置並に實驗方法も前報と同様であるが今回は固溶限度決定のため N_2 瓦斯中に於ける長時間焼鈍をも併

* 京都大學工學部教授工博 ** 日亞製鋼 K.K.

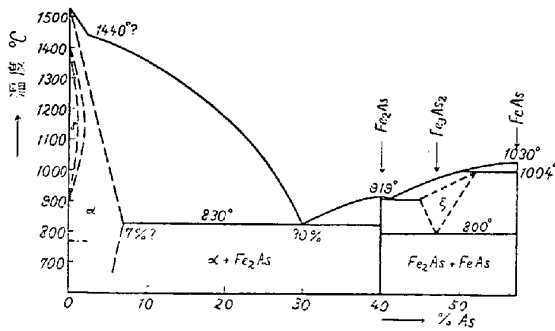
*** 神戸製鋼所

せ實施した。

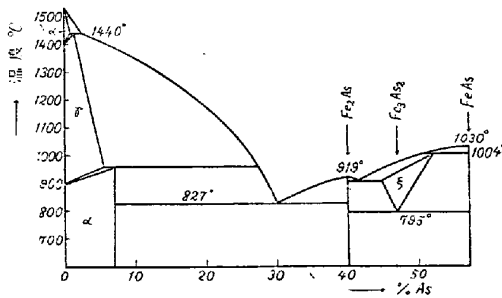
III. 實驗結果並に考察

(i) Fe-As-C 二元系に就て

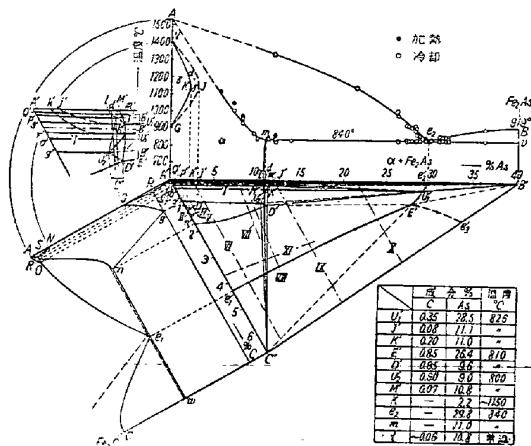
Fe-As 二元系に關しては Friedrich²⁾, Oberhoffer u. Gallaschik³⁾, Hägg⁴⁾ 等の研究があるが Hägg の報告は Fe と As との化合物に關する結晶學的研究である。Hansen⁵⁾ は此等の研究結果に基き第1圖の如き状態圖を作製した。此の圖に於ては Wever⁶⁾ の見解に従い γ 區域をループに描いているが γ -Fe に對する As の固溶限度については 1150°C に於て As=3.5~4.0% なる値を報告した Johnes⁷⁾ の研究があるのみでループの形状は知られていない。又 α -Fe に對する As の固溶



第1圖 Fe-As (Hansen)

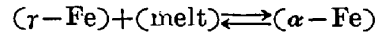


第2圖 Fe-As (Jänecke)



第3圖 Fe-As-C

限度に關しては Oberhoffer 等³⁾ によれば As=6.85% Hägg⁴⁾ によれば As=5% とされており一致していない。Jänecke⁶⁾ は又 Oberhoffer 等³⁾ の研究結果に重きをおいて 960°C 附近に



なる包晶反應を假定し第2圖の如き状態圖を提案した。

筆者等は C 含有量が 0.08% 以下の試料約 40 種類について As=0~40.16% の範圍に於て實驗を行つたが、その結果は第3圖に示す如くである。液相線は Friedrich²⁾ の結果と殆ど一致したが As 含有量が 25% 以下の部分は稍々低値となつた。但し 10% 以下の部分は液相線が高温部にあるため装置の關係上測定出来なかつた。共晶點 e₂ 附近の多數の試料より得た液相線と後述の三元系に於ける共晶線 e₂/U₁' の位置とを對稱した結果 α -Fe と Fe₂As との共晶點 e₂ として

$$e_2: \text{As} = 29.8\% \quad 840^\circ\text{C}$$

を得た。Friedrich²⁾ は As=30.3% 827°C と決定しているが同氏の實測値に於ても 840°C なる値は見受けられる。同氏は測定に當り試料 60g を使用し直接熱分析法にて時間對溫度曲線を求めその冷却速度は大で 5~10°C/min である。

次に α -Fe に對する Fe₂As の固溶限度に關しては約 1at の N₂ 瓦斯中に於て

$$900^\circ\text{C} \times 10\text{hr} \text{ 又は } 830^\circ\text{C} \times 20\text{hr}$$

の焼鈍後示差熱膨脹實驗を 2~3 回繰返した試料の顯微鏡組織を調査した結果 As=9.69% 以下の試料はフェライトのみで As=10.03% の試料に於ては Fe₂As の確認は困難で As=11.33% の試料に於てはフェライトの粒界に僅少乍ら Fe₂As が認められた。更に後述する三元系の α -Fe に對する Fe₂As の飽和固溶面とも對稱して Fe-As 二元系に於ける α -Fe に對する Fe₂As の固溶限度は

$$d: \text{As} = 10.8\% \quad \text{常溫}$$

と決定した。此の固溶限度は 840°C に於ては

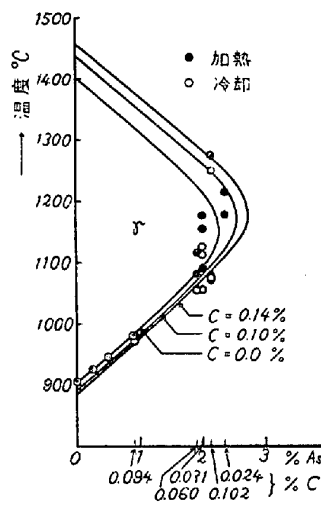
$$m: \text{As} = 11.0\%$$

となる。Oberhoffer 等³⁾ は As=6.8%, Hägg⁴⁾ は As=5% と決定しているが前者の場合は冷却速度が 1°C/min であり長時間の焼鈍を實施していない。同氏等の報文中に掲載されている顯微鏡寫眞 Abb.5 に見られる如くフェライトの樹狀晶が幅の廣い帯で圍まれているがこれは最初に析出したフェライトと最後に生成したフェライトとが As 含有量を大に異にするため生ずるのであつて此の帯狀の層は長時間の焼鈍を行えば消失すると同時にフェライトの部分が增加し共晶部分が減少するので

ある。これより判断して同氏等の決定した $As=6.8\%$ なる固溶限度は焼鈍不完全に歸因すると考えざるを得ない。Hägg の報告は熱處理に関する記述が無いので詳細は不明である。

尙 Jänecke⁶⁾ の提案した包晶反應による一定温度は觀察されなかつた。

次に γ ループに関しては試料の熔製にタンマン爐を使用したため C 含有量の充分小なる試料を得ることが出来なかつた。併し乍ら前報に於て求めた $C=0.14\%$ の断面 I に於ける γ ループは γ -Fe の As 最大固溶限度が約 2.7% ($1180^\circ C$) であつた。第 4 圖に於ける最も外側のループはこれを示したものである。 $C \approx 0.10\%$ の断



第 4 圖 γ ループ

面に於ける γ ループは示差熱分析法に依つて求めたため總て測定結果が不明瞭であつたが併し $C=0.053\%$, $As=2.68\%$ の試料では $1000 \sim 1300^\circ C$ の範圍に於て何等の變態點を認め得ず従つて γ -Fe の As 最大固溶限度は $C=0.10\%$ の断面に於て $As \approx 2.6\%$ ($1170^\circ C$) と考えられる。第 4 圖に於ける中間のループはこれを示したものである。前報に於て求めた断面 II, III, IV V (後掲) より得られる Fe-As 二元系に於ける γ ループの位置 (第 4 圖中◎印で示した) を對稱して上に得た 2 本のループを Fe-As の面に外挿すると第 4 圖に於ける最も内側のループが得られた。これより γ -Fe に対する As の最大固溶限度は

$$K: As \approx 2.2\% \quad 1150^\circ C$$

なる値を得た。Johnes⁷⁾ は純鐵に As を擴散固溶せしめて生成した所謂 diffusion boundary の部分を切削し分析して

$$As = 3.5 \sim 4.0\% \quad 1150^\circ C$$

なる値を得ている。

次に α -Fe に対する γ -Fe (何れも As を固溶) の固溶限度即ち外側のループは僅少の C が含有せられると急激に廣く擴大し $C=0.07 \sim 0.08\%$ に於て既に第 3 圖に示す如く S' J'M' P' の線に到達するため決定出来なかつた。

(ii) Fe-As-C 三元系に就て

前報に於ては断面 I, II, III, IV, V, IX, X (後掲) の 7 断面の外 10 數種類の試料について夫々の變態温度を決定したが今回は更に VI, VII, VIII, XI (後掲) の 4 断面を追加決定し又包共晶點, 三元共晶點附近の試料約 30 種類によつて此等の不變點附近の形狀を詳細に研究した。更に γ -Fe 及び α -Fe に対する Fe_2As の固溶限度を決定するために As が 9, 10, 11% で C が夫々 0.1, 0.3, 0.6, 0.9, 1.2, 1.5% (何れも配合値) なる合計 18 種類の試料につき約 1 at の N_2 瓦斯中に於て次の如き焼鈍を施し其の顯微鏡組織を檢討した。

第 1 回 焼鈍

$850^\circ C \times 10hr \rightarrow$ 徐冷 ($1^\circ C/min$) $\rightarrow 810^\circ C \times 3hr \rightarrow$ 徐冷
 $1^\circ C/2min \rightarrow 770^\circ C$ 以下爐冷

鑄造のままの試料に於ては此等は何れも夫々の C 含有量に應じ二元共晶或は三元共晶組織が存在するが第 1 回焼鈍後の顯微鏡検査による Fe_2As の有無は第 1 表中 A 欄の如くである。同表に於て + は Fe_2As の存在を意味し - は存在しないことを示し ± は有無の確認困難なものである。

第 1 表 焼鈍後の Fe_2As の残留狀況

C %	As %	A	B
0.10	9.12	-	-
0.26	9.32	-	-
0.50	9.08	-	-
0.76	9.61	-	-
1.07	9.00	-	-
1.36	9.29	+	+
0.090	9.65	-	-
0.24	9.88	-	-
0.50	10.05	-	-
0.80	9.91	+	±
1.08	10.07	+	+
1.31	10.18	++	++
0.069	11.13	+	±
0.20	11.09	+	+
0.46	11.37	++	++
0.74	11.38	++	++
1.05	11.30	++	++
1.32	11.50	++	++

更に別の試料につき焼鈍時間を 2 倍に延長し第 2 回焼鈍を行つた結果は同表中 B 欄の如くであつた。尙更に確實を期するために熱分析に使用した後の

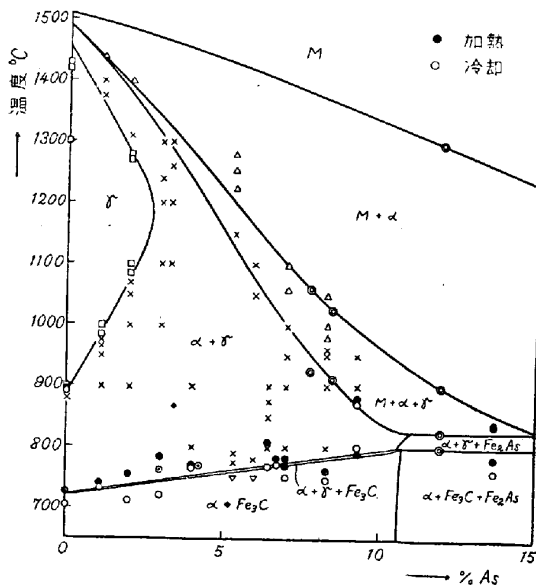
$$(C=3.40\%, As=3.35\%),$$

(C=3.46%, As=4.30%),
 (C=3.40%, As=5.31%),
 (C=3.26%, As=6.04%).

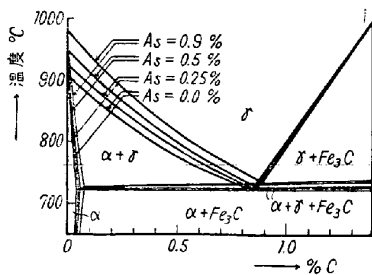
の4試料を 785°C×30hr
 焼鈍後爐冷した結果は前2試料は Fe₂As が消失し (C=3.40%, As=5.31%) の試料は Fe₂As の有無の判定困難で最後の試料は Fe₂As の残留が1ヶ所認められた.

以上の結果より次の 11 断面圖が得られた

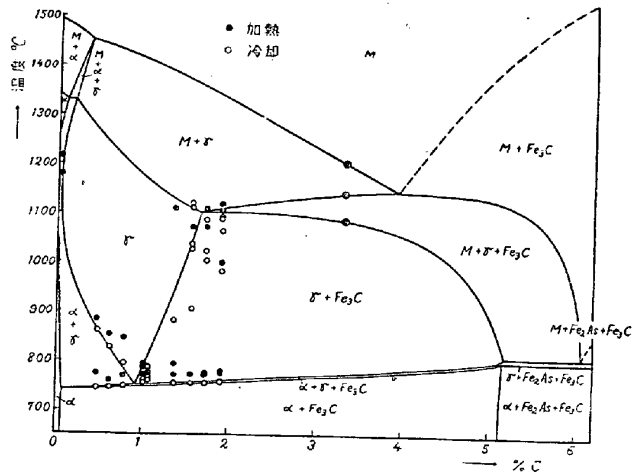
断面	C%	As%
I*	0.14	0~14
II*	0~1.26	0.0
III*	0~1.20	0.25
IV*	0~1.16	0.5
V*	0~1.31	0.9
VI	0~1.90	2.5
VII	0~0.61	≈7.5
VIII	0~1.49	≈8.5
IX*	0~2.43	12
X	0.135	21.5
XI	(C=3.70~C=2.43 As=0.0~As=11.87)	



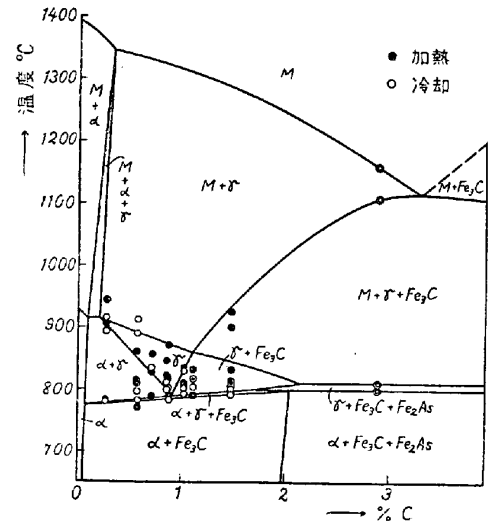
第5圖 断面 I (C=0.14%)



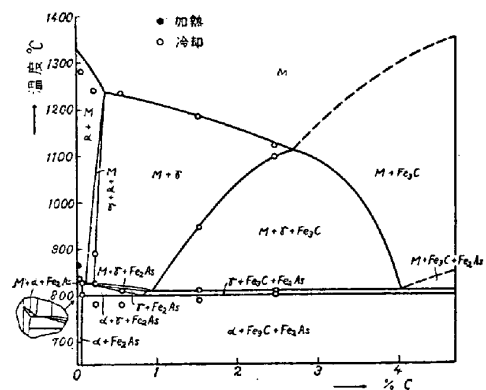
第6圖 断面 II~V



第7圖 断面 VI (As=2.5%)



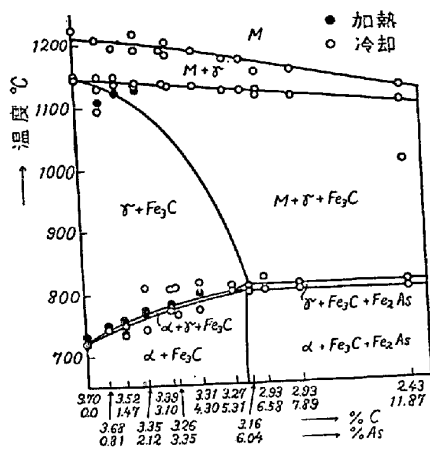
第8圖 断面 VII (As≈8.5%)



第9圖 断面 IX (As=12%)

此等の断面圖は夫々第5~10圖の如くである。但し断面VII及びXは純面の都合上省略した。第3, 4, 5, 7及び8圖に於ける◎印は他の断面と對稱した場合の夫々對應點を示した。

* 第1報に於て求めた断面であるが其後の實驗により一部分訂正再掲した。



第10圖 断面 XI

以上の結果を総合すると C=0~6.67%, As=0~40.16% の範囲内に於ける Fe-As-C 三元系が確定せられこれを第3圖に示した. 各不変點の成分並に温度は同圖に併記した通りである. 三元共晶點附近の試料を多數熔製したが如何にしても熱分析後に於て三元共晶のみの組織の試料を得ることが出来なかつた理由は冷却速度が緩慢なため熱分析の途中に於て浮遊黒鉛を生成し従つて最初は略々三元共晶のみの成分であつた場合に於ても冷却時にC含有量が減少したためである. Fe₃C と Fe₂As との共晶線を決定し得なかつた理由も浮遊黒鉛の生成によるのである.

(iii) 試料の成分變化に就て

As 含有量の大なる試料の熔製に際する As 及びCの著しい減少については前報に於て述べた通りである.

C<1.5%, As<12% の試料は N₂ 瓦斯中で長時間の焼鈍を行つても C, As 共に殆ど變化しない.

C>3%, As=0~12% の試料は熱分析の途中或は長時間の焼鈍中にCは可成り減少し As は殆ど變化しない. 従つて測定によつて得られた變態點は果して如何なる成

分の場合であつたかを正確に知ることは出来ない故にC%については測定前後に於ける平均値を採用する等適宜な補正を施した.

IV. 結 論

總計約 200 種類の試料を熔製し示差熱分析, 示差熱膨脹實驗を行い又種々の熱處理を施した試料の顯微鏡組織を検討して Fe-As 二元系, Fe-As-C 三元系に於ける 11 箇の断面状態圖を作製しこれ等によつて Fe-As-C 三元系平衡状態圖を完成した. 但し Fe₃C と Fe₂As との共晶線及び Fe-As 二元系に於ける α -Fe に對する γ -Fe の溶解度曲線は決定出来なかつた.

此の研究を纏めるに當り種々御助言を賜つた西村秀雄教授に感謝する. 尙本研究は文部省科學研究費の援助を受けた. (昭和 26 年 10 月寄稿)

文 献

- 1) 澤村 宏, 盛 利貞: 昭和 24 年 11 月, 日本金屬學會第 6 分科講演
- 2) K. Friedrich: Metallurgie, 4 (1907) 129
- 3) P. Oberhoffer u. A. Gallaschik: Stahl u. Eisen, 56(1923) 398
- 4) G. Hägg: Zeit. Krist., 68 (1928) 470, 71 (1929) 134
- 5) M. Hansen: Der Aufbau der Zweistofflegierungen (1936) 180
- 6) F. Wever: Naturw., 17 (1927) 304, Arch. Eisenhüttenw., 2 (1928) 739
- 7) W. D. Johnes: J. Iron and Steel Inst., 130 (1934) 429
- 8) E. Jänecke: Kurzgefasste Handbuch aller Legierungen, (1937) 199