

Fe-Mn-S 系の共晶共役組成*

伊藤 洋一**・米澤 襄**・松原 嘉市***

Eutectic Conjugation in Fe-Mn-S System

Youichi ITO, Noboru YONEZAWA, and Kaichi MATSUBARA

Synopsis:

The conjugation of $\langle \text{Fe}-(\text{Mn}, \text{Fe})\text{S}-(\text{Fe}, \text{Mn})\text{S} \rangle$, $\langle \text{Melt}-\text{Fe}-(\text{Fe}, \text{Mn})\text{S} \rangle$ and $\langle \text{Melt}-\text{Fe}-(\text{Mn}, \text{Fe})\text{S} \rangle$ in the Fe-Mn-S ternary system with up to 4% of manganese in iron phase, was investigated as the first approach to understand kinetics of sulfide formation in steel, and the compositions of all phases were determined in the temperature range from 670 °C to 1500 °C.

The results are summarized as follows:

- (1) The three-phase conjugation among melt, iron and (Mn, Fe)S was observed in the temperature range from 1004°C to 1500°C.
- (2) No evidence was found for the intersection of the eutectic line with the miscibility gap, proposed by Wentrup.
- (3) The solubility of sulfur in iron abruptly decreased at 1371°C from 0.12% to 0.05% with the $\delta \rightarrow \gamma$ transformation of iron.
- (4) As a result of the peritecto-eutectic reaction, four phases of melt, iron, (Mn, Fe)S and (Fe, Mn)S coexisted at 1004°C.
- (5) Below the peritecto-eutectic temperature, both three-phase conjugations of $\langle \text{Melt}-\text{Fe}-(\text{Fe}, \text{Mn})\text{S} \rangle$ and $\langle \text{Fe}-(\text{Mn}, \text{Fe})\text{S}-(\text{Fe}, \text{Mn})\text{S} \rangle$ were stable. The former met Fe-FeS binary at 988°C, its eutectic temperature.

1. 緒 言

鋼中硫化物の形成機構を理解するうえで Fe-Mn-S 系状態図、特に液相 (L) \rightleftharpoons 固体鉄 (F) + MnS 系硫化物 (Q) の共晶反応についての定量的知識が不可欠である。この系の状態図は 1930 年 BENEDIGS と LÖFQUIST¹⁾ によつて最初に報告された。これに続く数年はこの系が最も精力的に研究された時代であり^{2)~6)}、その成果は 1937 年 VOGEL と HOTOP⁵⁾ さらに WENTRUP⁶⁾ によつてそれぞれ独自に集成された。これら二つの状態図は多くの点でよく一致しているが、共晶線と miscibility gap の交差に関しては大きな食い違いが見られる。すなわち WENTRUP は上記の交差によつて液相が Fe に富むもの (L_F) と S に富むもの (L_S) に分離し 1385°C で $\langle \text{L}_F-\text{L}_S-\text{F}-\text{Q} \rangle$ の四相共役が現れると述べているのに対し、VOGEL の状態図ではこのような交差は存在しないとしている。また共晶線や miscibility gap の形

に関してはかなり定量的に表現されているものの、かんじんの各相間の共役関係が全く与えられておらず、これが利用上大きな制約となっている。それにもかかわらずこれらの状態図は硫化物の挙動についての定性的理解を大いに助けてきた。

近年 XMA などの微小部分分析技術の進歩に伴い鋼中硫化物の分析精度も向上し、より定量的な状態図が要求されるに至つた。その結果 1970 年代に入つてから再びこの系、中でも $\text{L} \rightleftharpoons \text{F} + \text{Q}$ 共晶反応についての研究が盛んになり、いくつかの報告がなされつつある^{7)~16)}。しかしそれらはいずれも対象とした温度範囲が狭く断片的であり、しかも各共役相特に液相の組成に各研究者間で大きな差が認められ、液相組成の凍結並びに分析の困難さを物語っている。したがつて本実験の実施上、高温度における組成の凍結を目的として冷却速度をできるだけ大きくすることはもちろんであるが、他に急冷後の液相領域が組織的に識別できること、雰囲気からの汚染が少な

* 昭和 50 年 10 月本会講演大会にて発表 昭和 53 年 7 月 13 日受付 (Received July 13, 1978)

** 北海道大学工学部 (Faculty of Engineering, Hokkaido University, 8-chome Nishi 13-jo Kita-ku Sapporo 060)

*** 北海道大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Hokkaido University)

いことおよび各相がXMA分析に適した形状、大きさをもっていることなどの条件を備えた実験方法が必要である。これらを満足させるため、FeSおよびMnSを適量密封したFe-Mn合金容器を所定温度に加熱保持し、合金と硫化物を反応させることによつて容器内に〈L-F-Q〉をはじめとする種々の三相共役を成立させるといふ一種の拡散法を考案した。この方法により、それぞれMnS系硫化物、FeS系硫化物(P)の形成と密接な関係を持つ〈L-F-Q〉と〈L-F-P〉の二つの三相共役、さらに〈F-P-Q〉の三固相共役について、各相の組成を1500°Cから670°Cにわたつて決定した結果を報告する。

2. 実験方法

2.1 試料調整

Table 1 に示したとおり Mn 含有量の異なる四種類の Fe-Mn 合金を電気炉溶製後、鍛造によつて直径約 21mm の丸棒とし、これから Fig. 1 のような容器を削り出した。一方硫化物すなわち FeS および MnS は、それぞれ市販の電解鉄と Johnson-Matthey 社製高純度電解マンガンを用いて 1000°C で一気圧の S 蒸気と反応させ合成したもので、これらを 200 メッシュ以下の粉末として適当量配合し、前記容器内に充てんした。

液相を伴う系、すなわち 〈L-F-Q〉と 〈L-F-P〉共役測定用試料に関しては、反応によつて生成した液相の厚さが 1.5~2.5mm になるように充てん硫化物の量を調

Table 1. Chemical composition of Fe-Mn alloys. (wt%)

Alloy	C	Si	Mn	P	S	O	Al
A	0.02	0.01	0.27	0.003	0.017	0.002	0.025
B	0.01	0.03	1.31	0.004	0.008	—	0.011
C	0.02	0.02	1.58	0.004	0.008	0.004	—
D	0.02	0.03	3.32	0.006	0.011	0.004	—

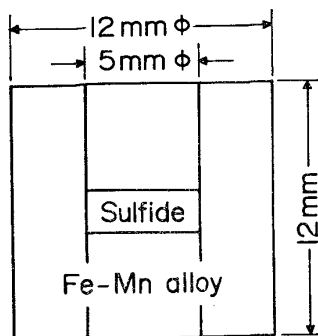


Fig. 1. Sketch of the sample.

節し、4~48h の恒温保持により XMA 分析に望ましい組織が得られるように合金の Mn 含有量および硫化物の配合比を選んだ。これに対し、固相のみからなる〈F-Q-P〉共役は合金容器と装入硫化物間の反応が固相間反応であるため、液相が関与する上記の場合に比べ三相共役に到達するまでに長時間を要する。これを短縮するため、容器を比較的 Mn 含有量の高い B 合金で作製するとともに硫化物層の厚さを 80~100 μ m (熱処理後 40~50 μ m の厚さに相当する)におさえ、また装入硫化物も 4%Mn を固溶する FeS を使用した。しかし合金および FeS の Mn 含有量をさらに高くすると、三相共役に至る時間は短縮されるが、多数の Q 相が微細に分散するようになり、XMA 分析が困難となつた。

これらの反応対を減圧下 (10^{-5} Torr 程度) 800°C で容器の高さが 2/3 になるまで圧縮成型し、負荷状態のまま 1h 保持した。この操作によつて硫化物の焼結、容器の密封および合金と硫化物の密着が達せられた。

2.2 熱処理

反応対は 5×10^{-6} Torr 以下に減圧した後、保持温度で約 1atm になるようにアルゴンを導入した石英カプセルに封入し、所定温度の炉に装入した。なお 1200°C 以下で保持する試料については一部アルゴンの導入を省略した。保持時間は同一温度でも試料ごとに異なるが、液相が関与する場合 1000°C 付近で 48h、高温になるとともに短縮して 1450°C 以上では 4h 程度を目安とした。恒温保持中に Fe-Mn 合金と装入硫化物の反応によつて生じた液相が、これと共役する鉄相および Q 相と比重差によつて分離するのを防ぐため、また合金と液相の界面を共役鉄相で被覆して急速に定常状態に到達させるため、3~4 min に一回転の速度で試料を回転させた。Fig. 2 に使用した炉の概略と試料の装入状態を示す。炉の構造上、試料装入中の回転管内温度を直接測定できないのでモニター用熱電対によつて監視し、試料装入前、取出後の二回、回転管内に標準熱電対を装入して校正した。なお標準熱電対の定期的な検定は試料と同一条件で石英カプセルに封入された Ni, Au および Ag を回転管に装入し、保持温度を 1°C きざみに変える融点法に

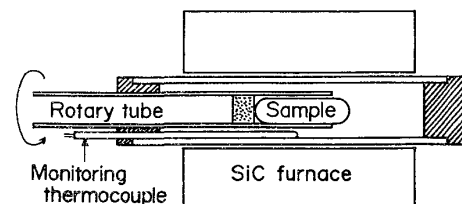


Fig. 2. Schematic drawing of the apparatus.

よって行つた。較正精度、保持中の温度変動などを考慮すると本実験における温度誤差は $\pm 2^\circ\text{C}$ 以内である。一方液相の現れない〈F-P-Q〉共役用試料の保持時間は 1000°C 付近で 65h, 670°C で 250h と前者に比べて長時間を要した。

所定時間経過後、試料は攪拌流水中に投入され、石英カプセルはただちに攪拌子によつて自動的に破壊されて試料が急冷された。

2.3 XMA 分析

試料は中心軸に沿つて切断され、切断面を研磨後 XMA 分析に供された。加速電圧 25kV, 取出角 30° , 吸収電流 $0.04\sim 0.05\mu\text{A}$, 単位測定時間 10 sec の条件で各元素につき鉄相は 50~150 点, P 相および Q 相は 20~80 点, また液相は共晶状混合組織を呈するため 100~600 点の測定を行い, それらの平均値に対して原子番号補正 (Duncumb and Reed), 吸収補正 (Duncumb, Shield and Heinrich) および蛍光励起補正 (Reed) を加えて濃度 (wt%) を求めた。

Fig. 3 に顕微鏡組織的に識別される見かけの固液界面から Fe-Mn 合金にかけての Mn 濃度分布の一例を示した。見かけの界面から約 $10\mu\text{m}$ の間に Mn 濃度の立上りが見られるが, これは急冷に際して晶出した鉄晶が真の固液界面に付着成長した領域と考えられる。この領域は 1088°C では $5\mu\text{m}$ を越えることはないが, 1350°C で $5\sim 10\mu\text{m}$, 1455°C で $15\sim 20\mu\text{m}$ にも達し, その結果界面前方の液相中に Mn 及び S の濃縮層が生じる。この層の厚さを正確に求めることはむずかしく, 少し過大な見積りではあるが 1088°C で $60\sim 100\mu\text{m}$, 1350°C で $100\sim 150\mu\text{m}$ と温度上昇に伴い増加する。しかしさらに温度が高くなるとこの層は逆に薄くなり, 1455°C では $40\mu\text{m}$ を越えないと思われた。一方 Q 相と液相間の同様な現象については定量的測定はなし得なかつたが, 顕微

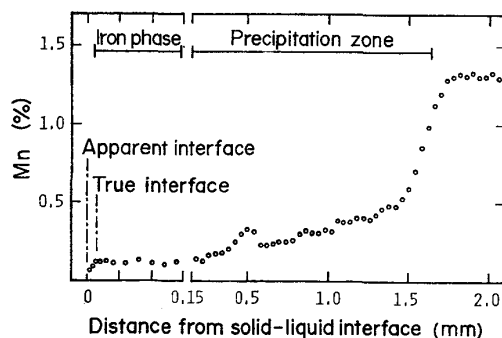


Fig. 3. Distribution of Mn content from the solid-liquid interface to Fe-1.31%Mn alloy in the sample kept for 4 hours at 1402°C .

鏡組織から判断した限りでは付着成長層および濃縮層の厚さはいずれも鉄-液界面におけるものの半分にも達しないようである。したがつて液相領域が狭く固液界面から十分離れた位置の測定が不可能な場合には, 得られた液相の組成は周囲の固相の種類によつて影響をうける。一例として 1350°C 共役の液相組成は 4%Mn, 29%S, 67%Fe であるが, 鉄相と接する厚さ約 $200\mu\text{m}$ の液相は 9%Mn, 31%S, 60%Fe となり, Mn, S の富化現象を呈する。この傾向は液相領域が狭くなる程また急冷速度の遅い程顕著である。同様に Q 相で囲まれた直径約 $100\mu\text{m}$ の液相は 1.5%Mn, 29%S, 69.5%Fe となり Mn の減少を示している。さらに急冷速度を小さくすると S 濃度の増加傾向も現れる。以上の観察結果から, 液相の組成を決定する際には他相との界面から少なくとも $250\mu\text{m}$ 以上離れた位置を測定するように注意した。

XMA 測定およびそれに続く定量補正の精度を検討するため, Fe-Mn 合金と Q 硫化物について行つた XMA 分析値と化学分析値の比較例を Table 2 に示した。この結果および他に行つたいくつかの比較例を総合すると, 両分析値の相対誤差は Q 硫化物で $\pm 2\%$, 合金中の Mn については $\pm 3\%$ 以下であつた。なお Table 2 の合金分析において S 濃度 0.06% という値を得ているが, 著者らの経験によるとこれは XMA の安定性, 試料ならびに標準物質の表面状態などの諸条件によほど恵まれない限り到達し得ない値であり, 通常の条件で高い再現性をもつて分析し得る最小限の濃度は Fe, Mn および S のいずれについても 0.01% と考えるのが妥当である。

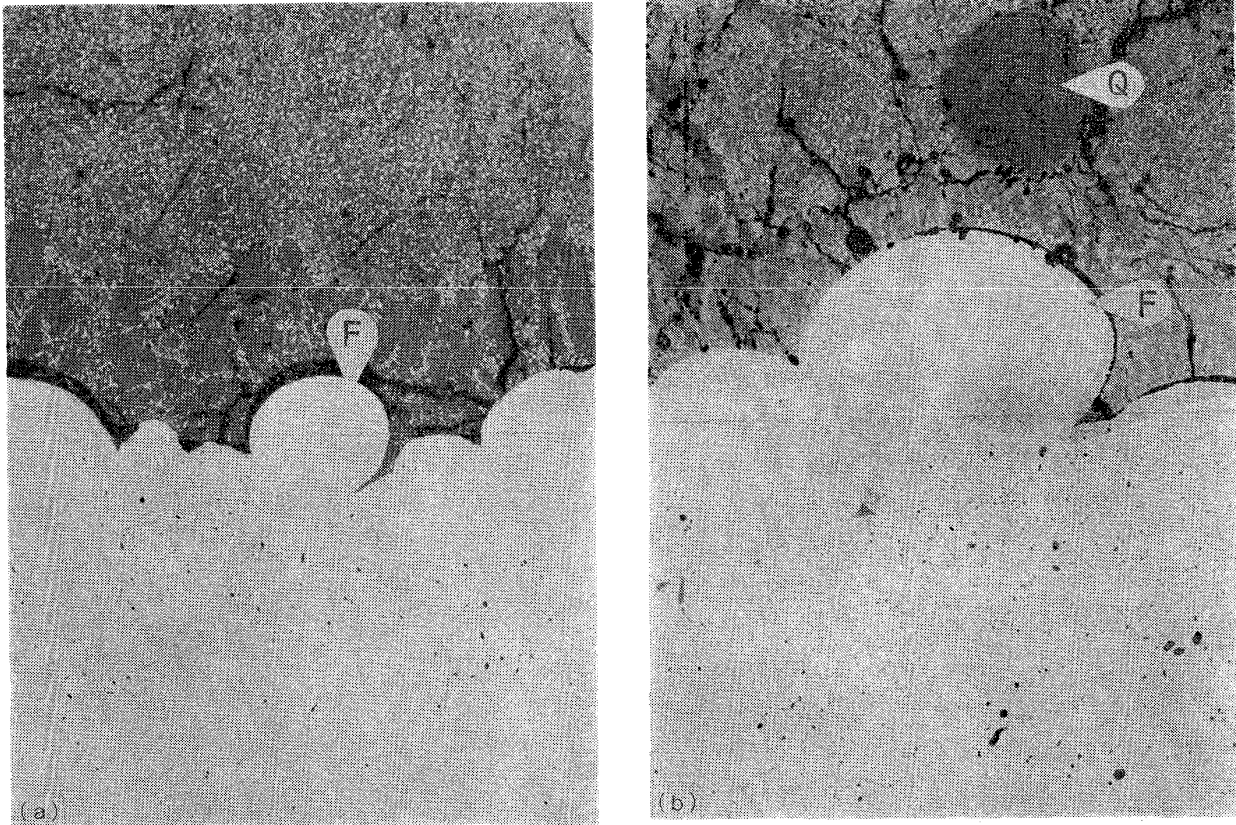
3. 結果および考察

FeS を埋めこんだ反応対を FeS の融点 (1190°C) より低い 1088°C に保持した場合を例に, 恒温保持に伴う組織ならびに反応生成相の組成の推移から, 本実験法によつて三相共役が得られる過程を考察してみよう。

恒温保持開始とともに Fe-Mn 合金から装入硫化物に

Table 2. Comparison between the results of X-ray microanalyses (XMA) and chemical analyses (CA).

	XMA		CA	
	Mn	S	Mn	S
Alloy 1	0.31 ± 0.02	0.006 ± 0.001	0.30	0.007
Alloy 2	1.60 ± 0.04	0.009 ± 0.002	1.58	0.008
Sulfide 1	19.3 ± 0.2	36.6 ± 0.3	19.2	36.8
Sulfide 2	44.2 ± 0.4	36.8 ± 0.3	44.0	36.8



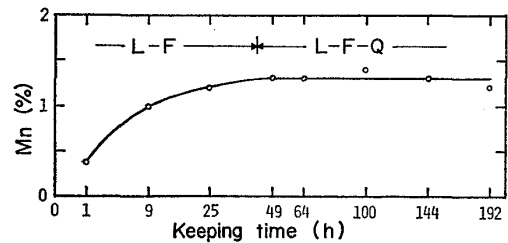
F : Iron, Q : (Mn, Fe)S.

(×150)

Photo. 1. Change of the structure during isothermal heating at 1088°C. (a) 25h, (b) 192h

向かつて Fe, Mn の拡散が起こる一方, 硫化物から S が合金へと拡散していく。その結果硫化物層の S 濃度は減少し, 融点が降下して液相が発生する。この過程は非常に速く炉内装入後 15min ですでに硫化物層は完全に液相となっていた。その後も液相からの S の流出, Fe および Mn の流入によつて液相中に Fe が, 続いて Mn が過剰になり, まず鉄相次いで Q 相が晶出する。Photo. 1 はこの過程を示したものであり, (a) は FeS を主体とした共晶状組織を持つ液相領域の周囲に, Fe-Mn 合金との界面を被覆するように薄く鉄相が晶出しており <L-F> 二相共存状態にある。なお鉄相の外側に分布する微細析出物は液相から拡散した S が合金中の Mn と反応して生じた MnS 型硫化物である。(d) はすでに Q 相も晶出し, <L-F-Q> 三相共役が成立している。(a) と比較すると鉄相および微細析出硫化物はともにその量を増しており, 反応が進行していることを示している。

前述したとおり Fig. 3 は 1402°C における三相共役下の固液界面から Fe-Mn 合金にかけての Mn 濃度分布を示しているが, これから明らかのように鉄相内で一定であつた Mn 濃度は析出硫化物層に入ると初めゆるやかに, やがて急激に増加して合金濃度に達する。析出

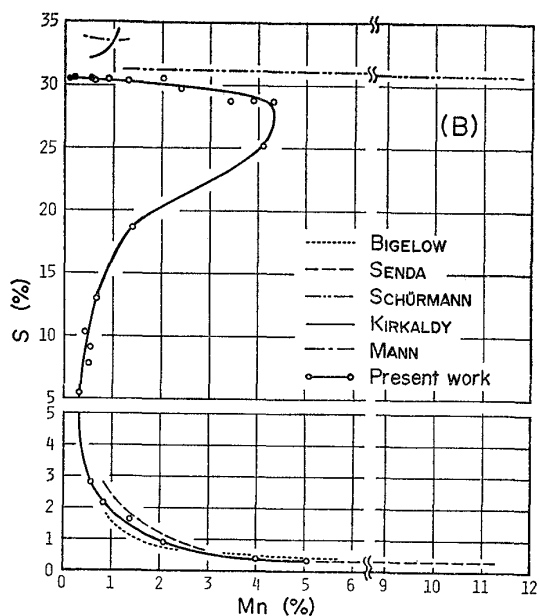
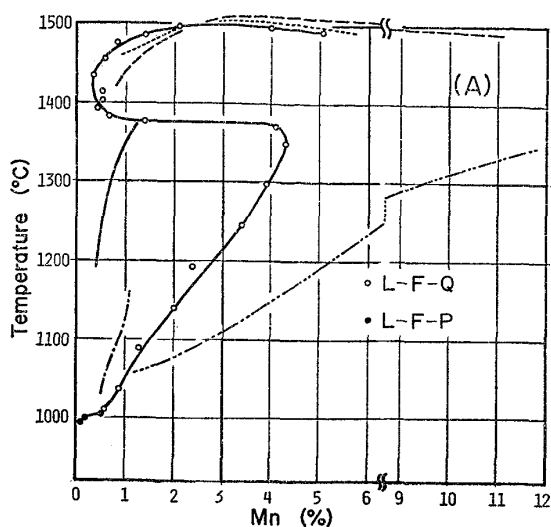


L : Melt, F : Iron, Q : (Mn, Fe)S.

Fig. 4. Change in Mn content in the liquid phase during isothermal heating at 1100°C.

層の厚さおよび層内の濃度分布は刻々と変化するのに対し, 鉄相の組成は保持時間とは無関係に一定値を保つ。このような組成の安定性は鉄相に限らず液相, Q 相にも共通しており三相共役が成立している間, 各相の組成は変化しない。その一例を Fig. 4 に示した。<L-F> 三相共存期には液相の Mn 濃度は時間とともに増加するが, 一度 <L-F-Q> 三相共役が成立すると組成は一定となりこの状態は液相が消失し <F-Q> 二相共存となるまで続く。

以上述べてきたように, 本実験で得られた三相共役は各相の量的関係が時間とともに変化するところから平衡状態にないことは明らかであるが, 各相の組成は長時間



L : Melt, F : Iron, Q : (Mn, Fe)S, P : (Fe, Mn)S

Fig. 5. The eutectic line in (L-F-Q) and (L-F-P) conjugations on Fe-Mn-S diagram. (A) Projection on the Fe-Mn side plane. (B) Projection on the horizontal plane.

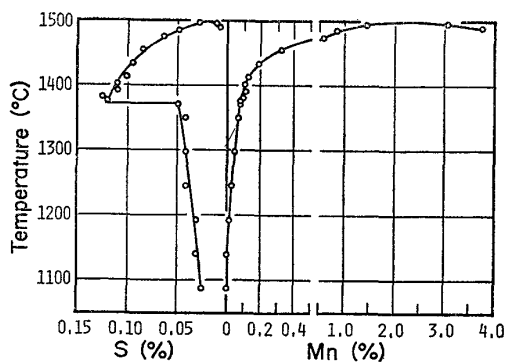


Fig. 6. Composition of iron in the (L-F-Q) conjugation at various temperatures.

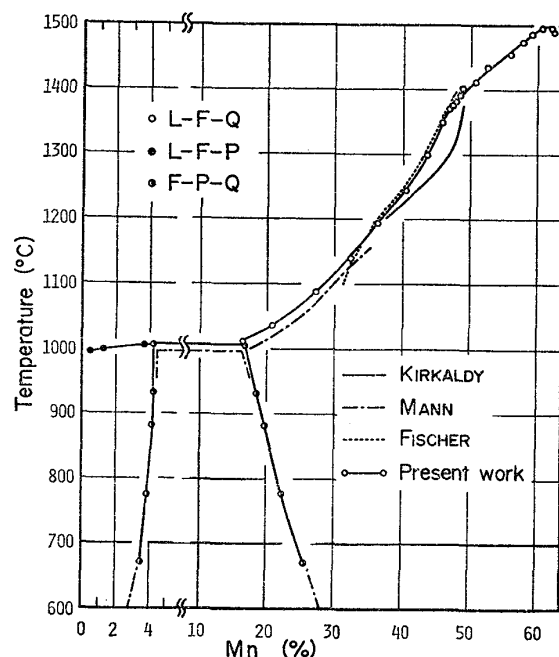


Fig. 7. Composition of both MnS-type (Q) and FeS-type (P) sulfides in (L-F-Q), (L-F-P) and (F-P-Q) conjugations respectively, at various temperatures.

にわたって安定しており、少なくとも組成的には平衡状態図における三相共役関係を表現しているものである。

各温度における共役相の組成を Fig. 5~7 に示した。本系状態図の大きな特徴は Mn-MnS 二元共晶点に始まり Fe-FeS 二元共晶点に至る共晶線が、途中鉄隅付近で最高温度(以下この点を共晶線の峠と呼ぶ)を有することである。著者らは内そりにより、この峠の温度ならびに共役三相の組成を次のように求めた。すなわち 1500±3°C において、

	Fe(wt%)	Mn(wt%)	S(wt%)
液相	96.3	3.2	0.5
鉄相	97.7	2.3	0.02
Q相	1.8	61.3	36.9

峠付近の共晶線に関する定量的な報告としては BIGELOW ら¹¹⁾ が 1460°C について、また仙田ら¹²⁾ が 1420°C 以上について求めている。Fig. 5 に示したように両者とも峠の温度は 1500~1510°C、組成は Mn 3~5%、S 0.5% と読みとられ、著者らの結果とよく一致する。

共晶線の峠から Fe-FeS 共晶点に向つて温度が下がるとともに液相中の Mn 濃度は減少し、1430°C 付近で 0.35% の極小値に到達後増加に転じ、1350°C 以下で再び減少するという複雑な挙動を示すこと、および温度降下に伴い急激に増加してきた S 濃度が 1350°C 以下でほとんど変化しなくなることは、低温域における硫

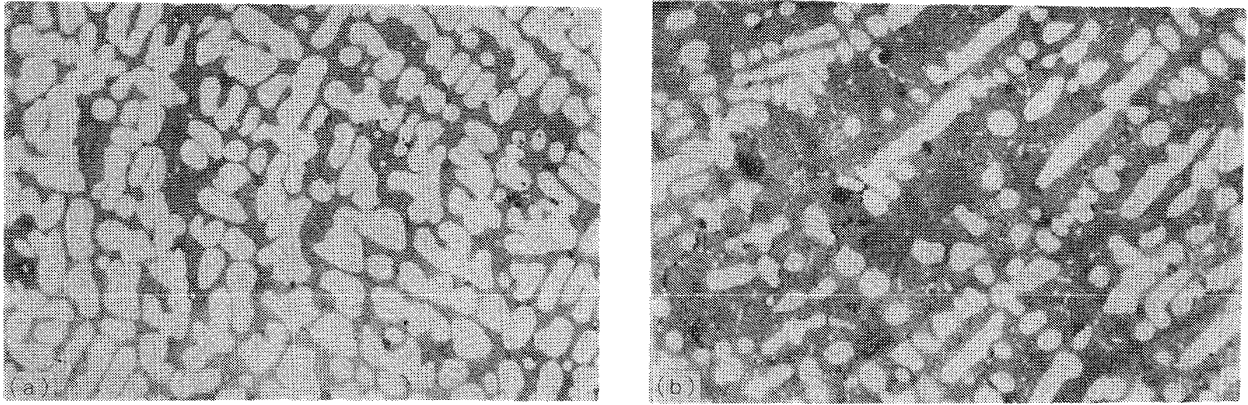


Photo. 2. Microstructures of the liquid phase in quenched samples after being kept for 4 hours at (a) 1381°C and (b) 1371°C.
White dendrite : Iron, Dark-grey dendrite : (Mn, Fe)S, Matrix : FeS. ($\times 400$)

化物の晶出挙動を考える上で興味深い。特に 1381°C から 1371°C にかけての液相組成の変化は劇的であり、わずか 10°C の温度差で Mn は 0.7% から 4.2% へ、また S は 15% から 25% へとそれぞれ増加する。Photo. 2 は両温度における液相の急冷組織であるが、急激な組成変化とよく対応している。近年、SCHÜRMANN¹³⁾ は 1457~1385°C の miscibility gap および 1356~1055°C の共晶線を決定し、それに基づいて 1390°C で両者が交差すると推測して、この点に関する前述の WENTRUP⁶⁾ の提案を支持した。しかし著者らは 1381~1371°C の間の液相の組成ならびに急冷組織を精細に検討した結果、この交差によつて生じるべき四相共役 $\langle L_F-L_S-F-Q \rangle$ が存在する証拠は見出せなかつた。

Fig. 6 に示したように、鉄相の Mn 濃度は峠の温度における 2.3% から 1455°C で 0.32%、1402°C で 0.10% と急激に減少し、1140°C 以下では XMA の検出感度以下になつた。これに対し、S 濃度は温度が下がるにつれて増加し、1376°C で 0.12% に達するが、鉄の δ - γ 変態に伴い 1371°C の 0.05% へと不連続的に減少する。1371°C に保持した一連の試料の中に、数は少ないながらも $\langle L-F(\delta)-Q \rangle$ 共役を持つものが観察され、したがつて δ - γ 変態温度、すなわち $\langle L-F(\delta)-F(\gamma)-Q \rangle$ の四相共役温度は $1371 \pm 3^\circ\text{C}$ と推定され、共役各相の組成は次のように決定された。

	Fe(wt%)	Mn(wt%)	S(wt%)
液相	70.7	4.1	25.2
δ 鉄相	99.8	0.08	0.12
γ 鉄相	99.9	0.08	0.05
Q相	16.5	47.0	36.5

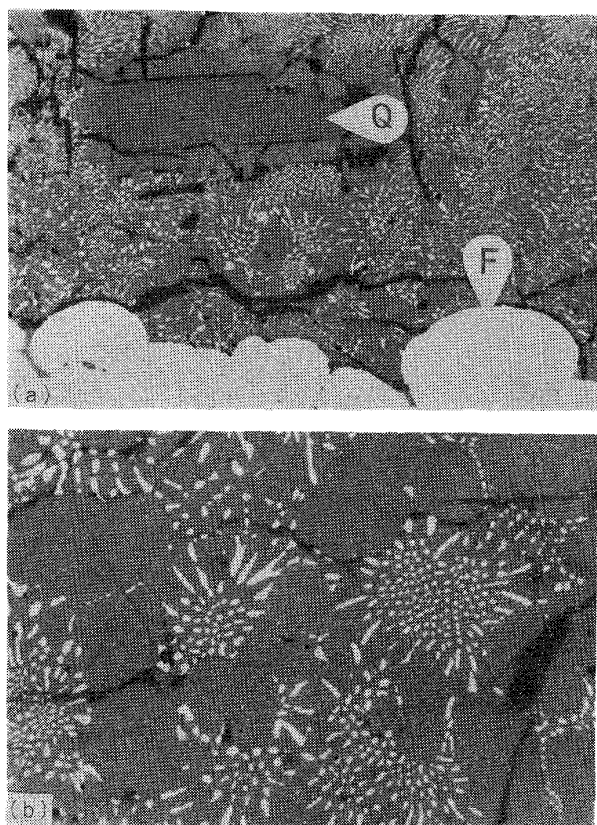
なお 1371°C における鉄相組成を検討した結果、 δ から γ への変態に伴い Mn が多少増加する徴候は認め

られるが、その差は 0.01% 以下であるため上表では両相を同一濃度とした。 δ - γ 変態温度ならびに共役鉄相の S 固溶限を BARLOGA¹⁷⁾ が Fe-S 二元系について求めた値と比較すると、変態温度は二元系より約 5°C ほど高いが、S 固溶限はおおよそよい一致を示す。TURKDOGAN¹⁸⁾ によると、 $\langle F-Q \rangle$ 二相共役下における鉄中の S 固溶限は Mn の共存により大きく減少することが報告されているが、三相共役下ではあまり Mn の影響が認められなかつたことは予想外の結果であつた。

1100°C 以下の試料分析においては、鉄相の成長が遅く広い測定面積が得にくいのみならず、高 S 含有量の液相と鉄相の硬度差のため、研磨による固液界面近傍の非平面化などが測定精度を低くしている恐れがあるので Fig. 6 への記載を省略した。

一方 Q 相は全温度領域でほぼ化学量論的な S 濃度を持ち、峠の温度で 61.3% であつた Mn 濃度は温度の下降につれて、ゆるやかな S 字曲線を描きながら減少し、1009°C で 16.5% となる。Q 相に関しては KIRKALDY¹⁰⁾ が 1379~1190°C、MANN¹⁵⁾ が 1157~1029°C また FISCHER¹⁶⁾ が 1400~1100°C の範囲について測定している。これらの結果はいずれも Fig. 7 に示したように著者らの結果とよく一致している。

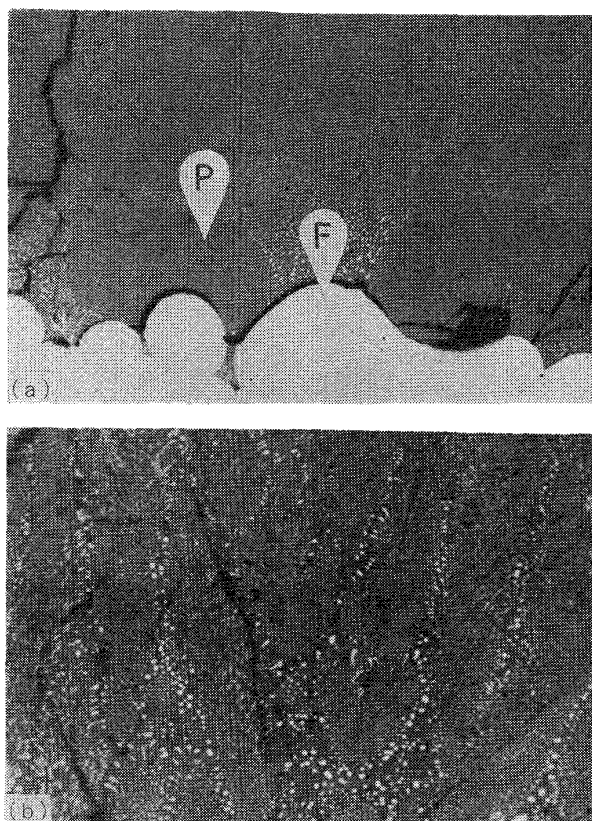
1005~1003°C の間を 1°C きざみに保持温度を変えて、顕微鏡組織を観察した結果、 $\langle L-F-Q \rangle$ 三相共役は $1004 \pm 2^\circ\text{C}$ で終わり、 $\langle L-F-P \rangle$ および $\langle F-P-Q \rangle$ の二つの三相共役へと移行する。Photo. 3~5 にこれら三つの三相共役の組織を示す。Photo. 3(b) に見られるように、 $\langle L-F-Q \rangle$ 共役の液相が一見 FeS の初晶と Fe-FeS 共晶から構成されているかのように見えるのに対し、Photo. 4 (b) に示す $\langle L-F-P \rangle$ 共役の液相は Fe-



Q : (Mn, Fe)S, F : Iron.

Photo. 3. Microstructures of (L-F-Q) conjugates in the sample kept for 15 hours at 1009°C.

- (a) Three phases in conjugation (L-F-Q). (×150)
- (b) Liquid phase in conjugation (L-F-Q). (×400)



P : (Fe, Mn)S, F : Iron.

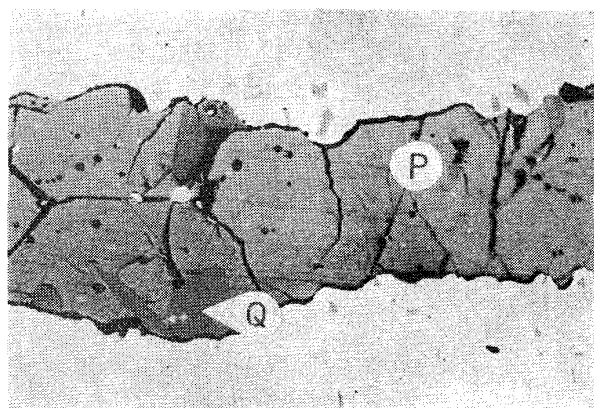
Photo. 4. Microstructures of (L-F-P) conjugates in the sample kept for 20 hours at 1003°C.

- (a) Three phases in conjugation (L-F-P). (×150)
- (b) Liquid phase in conjugation (L-F-P). (×500)

FeS 共晶のみからなっており、この間に FeS を晶出する反応が存在することを暗示している。Fig. 5~7 に示された各相の組成および Photo. 3~5 の組織を総合すると 1004±2°C で <L-F-P-Q> 四相共役が存在し、その組成は次のとおりである。

	Fe(wt%)	Mn(wt%)	S(wt%)
液相	69.0	0.6	30.4
液相	47.2	16.5	36.3
P相	59.4	4.3	36.3
鉄相	100.0	—	—

VOGEL ら⁶⁾ は熱分析により 1000°C に不変系反応を見出し、これを三元共晶点と考えるとともに組織観察とあわせて、その組成は Fe-FeS 二元共晶点に非常に近いと結論した。このことから彼らは当時報告されていた Fe-FeS 二元共晶温度 (985°C) が酸素などの不純物元素の影響により低く見積られていると推測しているが、JENSEN¹⁹⁾ の精密な測定によつても 988°C と大きな違いは見られず、彼らの推測を裏付ける結果は得られていない。



P : (Fe, Mn)S, Q : (Mn, Fe)S (×150)

Photo. 5. Microstructure of (F-P-Q) conjugates in the sample kept for 66 hours at 1003°C.

近年 MANN ら¹⁵⁾ は熱分析および組織観察から 997±3°C において <L-F-Q> 共役から不変系反応により

〈F-P-Q〉共役への遷移が起こることを明らかにし、さらに 1157°C から 503°C にわたって求めた各相の組成から不変系反応に關与する共役四相の組成を内そうした。その結果、この温度が Fe-FeS 二元共晶温度よりも高いこと、液相組成が〈F-P-Q〉共役三角形内に位置せず〈L-F-P-Q〉共役四辺形を構成することなどからこの不変系反応を三元包晶反応であると述べている。

著者らもかつてこれを包晶反応と考えたが²⁰⁾、共役四辺形が Mn-MnS 二元共晶点に始まる〈L-F-Q〉ならびに FeS-MnS 擬二元共晶点に始まる〈L-P-Q〉の二つの共晶パイプが合致した結果生じたものであり、正しくは包共晶反応 (peritecto-eutectic reaction) と考えるべきであろう。

先に述べた 1004°C 以下の温度領域に現れる二つの三相共役のうち、〈L-F-P〉共役は Fe-FeS 二元共晶点までの 20°C にも満たない狭い温度範囲に存在する。この液相組成から外そうして得た二元共晶点は 990°C、30.5%S となり、現在までに知られている 988°C、約 31%S²¹⁾ とよく一致する。

もう一つの三相共役〈F-P-Q〉における P 相および Q 相への Mn 固溶限は Fig. 7 に明らかなように 1004°C から温度が下るにつれ、P 相ではわずかに減少し、Q 相では大きく増加してゆく。これらの値は不変系反応温度付近における小差を除けば Mann らの報告と非常によく一致する。

4. 結 言

Fe-Mn-S 系状態図において、4% 以下の Mn を含有する固体鉄相を一つの共役相とする三つの三相共役、すなわち〈L-F-Q〉、〈L-F-P〉および〈F-P-Q〉について各相の組成を 1500~670°C の温度範囲にわたって決定し、次の結果を得た。

(1) 〈L-F-Q〉共役の存在する温度範囲は 1500 ± 3°C から 1004 ± 2°C の間である。

(2) 1371 ± 3°C において鉄相は δ から γ に変態し、それに伴って S の固溶限は 0.12% から 0.05% に減少する。

(3) 共晶線と miscibility gap の交差は起こらない

(4) 1004 ± 2°C において包共晶反応が生じ、〈L-F-P-Q〉の四相が共役する。

(5) 〈L-F-P〉共役は包共晶温度から Fe-FeS 二元共晶温度の間に存在する。

(6) 〈F-P-Q〉共役は包共晶点以下の温度領域に存

在し、P 相の Mn 固溶限ならびに Q 相の Fe 固溶限はともに包共晶点で最大を示す。

終わりにあたり、本実験に使用した Fe-Mn 合金を提供していただいた(株)日本製鋼所、室蘭製作所に対し厚くお礼申し上げます。また研究費の一部は日本鉄鋼協会、鉄鋼基礎共同研究会、凝固部会の援助によつたことを記し、感謝の意を表します。

文 献

- 1) C. BENEDICKS and H. LÖFQUIST: Non Metallic Inclusion in Iron and Steel, (1930), p. 34 [Chapman and Hall]
- 2) R. VOGEL and H. BAUR: Arch. Eisenhüttenw., 6 (1932/33), p. 495
- 3) O. MEYER and F. SCHULTE: Arch. Eisenhüttenw., 8 (1934/35), p. 187
- 4) F. KÖRBER: Stahl u. Eisen, 56 (1936), p. 433
- 5) R. VOGEL and HOTOP: Arch. Eisenhüttenw., 11 (1937/38), p. 41
- 6) H. WENTRUP: Technische Mitteilungen Krupp, 5 (1937), p. 131
- 7) E. T. TURKDOGAN and G. J. W. KOR: Met. Trans., 2 (1971), p. 1561
- 8) G. J. W. KOR and E. T. TURKDOGAN: Met. Trans., 3 (1972), p. 1269
- 9) 佐野信雄, 岩田瑞子, 細田秀人, 松下幸雄: 鉄と鋼, 57 (1971), p. 1984
- 10) J. S. KIRKALDY, H. NAKANO, I. S. R. CLARK, and P. N. SMITH: Canadian Metallurgical Quarterly, 12 (1973), p. 45
- 11) L. K. BIGELOW and M. C. FLEMINGS: Met. Trans., 6B (1975), p. 275
- 12) 仙田富雄, 松田福久, 中川博二, 西野俊一: 溶接学会誌, 43 (1974), p. 275
- 13) E. SCHÜRMAN and H. J. STRÖSSER: Arch. Eisenhüttenw., 46 (1975), p. 761
- 14) M. HILLERT and L. I. STAFFANSON: Met. Trans., 7B (1976), p. 203
- 15) G. S. MANN and L. H. VAN VLACK: Met. Trans., 7B (1976), p. 469
- 16) M. FISCHER and K. SCHWERDTFEGER: Met. Trans., 8B (1977), p. 467
- 17) A. M. BARLOGA, K. R. BOCK, and N. PARLEE: Trans. Met. Soc. AIME, 221 (1961), p. 173
- 18) E. T. TURKDOGAN, S. IGNATOWICZ and J. PEARSON: JISI, 180 (1955), p. 349
- 19) E. JENSEN: Amer. J. Sci., 240 (1942), p. 695
- 20) 伊藤洋一, 松原嘉市: 鉄と鋼, 61 (1975), S 504
- 21) H. HANSEN: Constitution of Binary Alloys, (1958), p. 704, [McGraw-Hill]