

論文

Fe-C-S 3 元系状態図のコンピュータ解析

大 谷 博 司*・西 沢 泰 二*

Calculation of Fe-C-S Ternary Phase Diagram

Hiroshi OHTANI and Taiji NISHIZAWA

Synopsis:

The Fe-C-S ternary phase diagram was studied by computer calculation on the basis of the thermodynamic analysis of the Fe-S and Fe-C binary systems, together with the thermodynamic data on the Fe-C-S ternary melt. The Gibbs energy of individual phases was described by assuming both C and S to be interstitial atoms. The influence of ferromagnetism on the Gibbs energy of ferrite was also taken into account.

The calculated results show that the remelting reaction occurs during the cooling process of Fe-C-S alloy. This fact was confirmed by scanning electron microscopy of the fractured surface of an Fe-0.93%C-0.02%S alloy. Furthermore, it was clarified that sulfur tends to reduce the single phase region of austenite significantly with its small addition, and the solidus temperature descends at a greater rate than the previous estimation made on the basis of experiment.

1. 緒 言

Fe-C-S 3 元系状態図は、鋼の凝固、圧延、熱処理等の過程における S 原子の役割を理解する上で不可欠な基礎資料であり、佐藤¹⁾をはじめとしていくつかの実験結果^{2)~5)}が報告されている。しかし、この系における相平衡、特に実用上重要な低 S 領域における平衡関係には詳細に検討すべき部分が少なくない。

一方、1973 年に開始された CALPHAD (Calculation of Phase Diagram) は、限られた実験値を最大限に活用し、さらに活量や混合熱等の熱力学データを総合して、熱力学にもとづいて状態図を計算する方法である。この方法は、微量元素を含む系の相平衡を調べる際に特に効果的であるから Fe-C-S 系は解析の対象に適した系であるといえる。

本研究では、Fe-C 2 元系、Fe-S 2 元系の熱力学的解析結果、及び Fe-C-S 3 元系融液に関する実験結果にもとづいて、Fe-C-S 3 元系状態図を計算により構成した。また、オーステナイトの液相線、固相線温度に及ぼす S の影響を定量化し、微量 S の添加にともなうオーステナイトの再融反応の存在を明確にした。

2. 各相の自由エネルギーの記述

2.1 Fe-C-S 3 元系溶体の自由エネルギーの近似式

Fe-S 系融体はイオン性融体であり、 Fe^{2+} イオンが

S^{2-} イオンによつて優先的にとり囲まれた構造をもち、両イオンは互いにその位置を交換しない。またある瞬間の各イオンの配置には、結晶内における同様の短範囲規則性が成立しているものと推定される。これらの状況は侵入型 Fe-C 系溶体における Fe 原子と C 原子との関係に類似しており、副格子を考慮しない正則溶体近似ではその挙動を十分に記述しきれない。そこで本研究では、HILLERT ら⁶⁾が提唱した two-sublattice model を用いて、主格子には Fe 原子、侵入型副格子には C、S 原子及び空孔が無秩序に配置しているものと仮定し、構成原子 1 mol 当たりの自由エネルギーを次式によつて記述した。

$$G = \left\{ x_{\text{Fe}} - \left(\frac{a}{c} \right) (x_{\text{C}} + x_{\text{S}}) \right\} {}^0G_{\text{Fe}} + \left(\frac{a}{c} \right) x_{\text{C}} {}^0G_{\text{FeC}/a} + \left(\frac{a}{c} \right) x_{\text{S}} {}^0G_{\text{FeSc}/a} + x_{\text{C}} (1 - y_{\text{C}}) L_{\text{C}}^{\text{Fe}} + x_{\text{S}} (1 - y_{\text{S}}) L_{\text{S}}^{\text{Fe}} + x_{\text{S}} y_{\text{C}} L_{\text{SC}}^{\text{Fe}} + \left(\frac{c}{a} \right) (1 - x_{\text{C}} - x_{\text{S}}) RT \{ y_{\text{C}} \ln y_{\text{C}} + y_{\text{S}} \ln y_{\text{S}} + (1 - y_{\text{C}} - y_{\text{S}}) \ln (1 - y_{\text{C}} - y_{\text{S}}) \} \dots (1)$$

ここで

${}^0G_{\text{Fe}}$: 純粋な Fe の自由エネルギー

${}^0G_{\text{FeC}/a}$: すべての侵入型副格子点が C 原子で占有された時の、Fe 原子 1 mol 当たりの自由エネルギー

${}^0G_{\text{FeSc}/a}$: S 原子が上記と同様に配置した時の、Fe 原子 1 mol 当たりの自由エネルギー

L_{C}^{Fe} : C 原子についての相互作用エネルギー

昭和 60 年 4 月日本金属学会第 96 回大会にて発表 Trans. ISIJ, 26 (1986) 7 に掲載 昭和 61 年 1 月 16 日受付 (Received Jan. 16, 1986)

* 東北大学工学部 工博 (Faculty of Engineering, Tohoku University, Aza-Aoba Aramaki Sendai 980)

L_s^{Fe} : S 原子についての相互作用エネルギー

L_{SC}^{Fe} : S 原子と C 原子間の相互作用エネルギー

なお, (c/a) は Fe 原子 1 個当たりの侵入型副格子点の数を表し, fcc 相と液相では $(c/a)=1$, bcc 相では $(c/a)=3$ である. y_C 及び y_S は侵入型副格子点での C と S の原子分率であり, 通常の原子分率 x_C , x_S と次の関係にある.

$$\begin{aligned} y_C &= (a/c)x_C/(1-x_C-x_S), \\ y_S &= (a/c)x_S/(1-x_C-x_S) \end{aligned} \quad (2)$$

なお, bcc 相と fcc 相においても液相におけると同様に, S 原子が侵入型に固溶しているものとして(1)式に準じて自由エネルギーを記述した. この場合, もし仮に S 原子が置換型に固溶するとしてもその固溶量はごく微量であり, モデルにもとづく計算結果の相違は無視できるものと考えられる.

2.2 Fe-C-S 系液相の自由エネルギー

Fe-FeS 2 元系についての熱力学的解析¹⁰⁾によると, 液相における相互作用エネルギー L_s^{Fe} の値は濃度依存して変化すると考えられるので, 次式のような濃度の 1 次式で表すことにした.

$$L_s^{Fe} = {}^0L_s^{Fe}(1-y_S) + {}^1L_s^{Fe}y_S \quad (3)$$

(3)式を(1)式に代入することにより, S_2 ガスと黒鉛を S と C の標準状態とする Fe-C-S 系液相の自由エネルギーが(4)式のように求められる.

$$\begin{aligned} \Delta G^L &= {}^0G_{Fe}^L(1-x_C-x_S) + \Delta G_C^{LFo}x_C + \Delta G_S^{LFo}x_S \\ &\quad - L_C^{LFo}x_Cy_C - \{ {}^0L_S^{LFo}(2-y_S) \\ &\quad - {}^1L_S^{LFo}(1-y_S) \} x_Sy_S + L_{SC}^{LFo}x_Sy_C \\ &\quad + RT\{ (1-x_C-x_S)\{ y_C \ln y_C + y_S \ln y_S \\ &\quad + (1-y_C-y_S) \ln(1-y_C-y_S) \} \} \end{aligned} \quad (4)$$

ここで ΔG_C^{LFo} と ΔG_S^{LFo} は無限希薄液相における C と S の自由エネルギーであり, (1)式中のパラメーターとそれぞれ(5), (6)式のような関係がある.

$$\Delta G_C^{LFo} = {}^0G_{FeC}^L - {}^0G_{Fe}^L + L_C^{LFo} - {}^0G_C^{gr} \quad (5)$$

$$\Delta G_S^{LFo} = {}^0G_{FeS}^L - {}^0G_{Fe}^L + {}^0L_S^{LFo} - (1/2){}^0G_{S_2}^{gas} \quad (6)$$

2.3 Fe-C-S 系オーステナイトの自由エネルギー

(1), (2)式より, γ 相 1 mol 当たりの自由エネルギーは次のように表わされる.

$$\begin{aligned} \Delta G^r &= {}^0G_{Fe}^r(1-x_C-x_S) + \Delta G_C^{rFo}x_C \\ &\quad + \Delta G_S^{rFo}x_S - L_C^{rFo}x_C^2/(1-x_C) \\ &\quad + RT\{ x_C \ln x_C + x_S \ln x_S \\ &\quad - (1-x_C-x_S) \ln(1-x_C-x_S) \\ &\quad + (1-2x_C-2x_S) \ln(1-2x_C-2x_S) \} \end{aligned} \quad (7)$$

ただし, γ -Fe に対する S の固溶度は非常に小さいので, x_S^2 や x_Cx_S 等を含む微小項は省略した. また, ΔG_C^{rFo} と ΔG_S^{rFo} はそれぞれ(8), (9)式のような内容

をもつパラメーターである.

$$\Delta G_C^{rFo} = {}^0G_{FeC}^r - {}^0G_{Fe}^r + L_C^{rFo} - {}^0G_C^{gr} \quad (8)$$

$$\Delta G_S^{rFo} = {}^0G_{FeS}^r - {}^0G_{Fe}^r - (1/2){}^0G_{S_2}^{gas} \quad (9)$$

2.4 Fe-C-S 系フェライトの自由エネルギー

α 相の自由エネルギーは, 強磁性項と常磁性項とに分離して次のように表現した. まず常磁性項は, (1), (2)式を用いて(10)式のように表される.

$$\begin{aligned} [\Delta G^a]_{para} &= [{}^0G_{Fe}^a]_{para}(1-x_C-x_S) \\ &\quad + [\Delta G_C^{aFo}]_{para}x_C + [\Delta G_S^{aFo}]_{para}x_S \\ &\quad + RT\{ x_C \ln(x_C/3) + x_S \ln(x_S/3) \\ &\quad - 3(1-x_C-x_S) \ln(1-x_C-x_S) \\ &\quad + (3-4x_C-4x_S) \ln(1-4x_C/3-4x_S/3) \} \end{aligned} \quad (10)$$

ここで $[\Delta G_C^{aFo}]_{para}$ と $[\Delta G_S^{aFo}]_{para}$ はそれぞれ(11), (12)式のような内容をもつパラメーターである.

$$\begin{aligned} [\Delta G_C^{aFo}]_{para} &= (1/3)({}^0G_{FeC}^a \\ &\quad - [{}^0G_{Fe}^a]_{para}) - {}^0G_C^{gr} \end{aligned} \quad (11)$$

$$\begin{aligned} [\Delta G_S^{aFo}]_{para} &= (1/3)({}^0G_{FeS}^a - [{}^0G_{Fe}^a]_{para}) \\ &\quad - (1/2){}^0G_{S_2}^{gas} \end{aligned} \quad (12)$$

一方, 自由エネルギーの強磁性項は, 次式のように近似した^{7)~9)}.

$$\begin{aligned} [\Delta G^a]_{ferro} &= (1-x_C-x_S)(T_c^a/{}^0T_c^a) \\ &\quad [\Delta G_{Fe}^a(T^*)]_{ferro} \end{aligned} \quad (13)$$

$$T^* = T({}^0T_c^a/T_c^a) \quad (14)$$

$$T_c^a = {}^0T_c^a + \Delta T_c^a x_C + \Delta T_S^a x_S \quad (15)$$

ここで

$[\Delta G_{Fe}^a]_{ferro}$: 純粋な α -Fe の磁気変態にともなう自由エネルギーの変化

${}^0T_c^a, T_c^a$: 純粋な α -Fe 及びその固溶体のキュリー温度

T^* : (14)式によつて表される変換温度

$\Delta T_c^a, \Delta T_S^a$: C 及び S の固溶によるキュリー点の変化率

3. 熱力学パラメーターの評価

前報⁹⁾で Fe-C 2 元系の熱力学パラメーターを評価したが, その結果を Table 1 に示した. Fe-S 2 元系及び Fe-C-S 3 元系の各パラメーターについては以下のように評価した.

3.1 Fe-S 2 元系のパラメーター

Fe-FeS 2 元系の相平衡は, HILLERT, STAFFANSSON¹⁰⁾ が多くの実験結果^{2)11)~26)} にもとづいて正確な解析を行っている. また, Fe-S 2 元系の全組成域にわたる状態図は, SHARMA, CHANG²⁷⁾ が会合溶体モデルを用いて, また GUILLERMET ら²⁸⁾ が two-sublattice model を用いてそれぞれ解析を行っている. このうち HILLERT, STAFFANSSON¹⁰⁾ による解析結果は, 取扱いが簡単である

うえに Fe-S 系の Fe コーナーにおける相平衡を十分に表していると考えられるので、本研究ではその結果を用いて計算を行った。ただし彼らは α 相の自由エネルギーを正則溶体近似を用いて記述しているの、この点については次のような修正を行った。すなわち、彼らの論文の中では S の化学ポテンシャルが (16) 式のように表されている。

$$\Delta\mu_S^g = \Delta^0 G_S^g + RT \ln x_S^g \quad \dots\dots\dots (16)$$

$$\begin{aligned} \Delta^0 G_S^g &= {}^0 G_S^g - (1/2) {}^0 G_{S_2}^{gas} \\ &= -13\,438 + 9.41T \text{ (cal/mol)} \\ &= -56\,200 + 39.4T \text{ (J/mol)} \quad \dots\dots\dots (17) \end{aligned}$$

一方 (10)~(15) 式を用いて、S の化学ポテンシャルを G と μ の関係式²⁹⁾ にもとづいて導出すると (18) 式のようになる。

$$\begin{aligned} \Delta\mu_S^g &= [\Delta G_S^{Fe}]_{para} + ([\Delta^0 H_{Fe}^g]_{ferro} / {}^0 T_c^g) \Delta T_S^g \\ &\quad + RT \ln (x_S/3) \quad \dots\dots\dots (18) \end{aligned}$$

(18) 式の第 2 項に含まれる ΔT_S^g に関して ISHIDA ら³⁰⁾ は Ni-Co 合金における S の粒界偏析の温度依存性を解析して $\Delta T_S^g \approx -3\,000 \text{ K}$ と評価しているの、Fe-S 2 元系の ΔT_S^g の価も大きな負の値である可能性がある。しかし確かな情報を得ることが現在のところ困難なの

で、本解析では $\Delta T_S^g = 0$ と仮定した。(16)~(18) 式より $[\Delta G_S^{Fe}]_{para}$ は (19) 式のように近似される。

$$\begin{aligned} [\Delta G_S^{Fe}]_{para} &= -56\,200 + (39.4 + R \ln 3) T \\ &= -56\,200 + 48.5T \quad \dots\dots\dots (19) \end{aligned}$$

以上を総括して、Fe-S 2 元系の熱力学パラメーターを Table 1 にまとめた。液相の相互作用パラメーター ${}^0 L_S^{Fe}$ と ${}^1 L_S^{Fe}$ は HILLERT, STAFFANSSON¹⁰⁾ の論文のパラメーター L_2 と L_1 にそれぞれ対応している。また、これらの値から計算した Fe-FeS 2 元系の相境界を Fig. 1, Fig. 2 に示した。ここで破線で示されているのは、準安定の γ/L 及び α/L の相境界、ならびに液相の準安定二相分離線である。

Table 1. Evaluated parameters.

System	Phase	Parameter value (J/mol)	Reference
Fe-C	α	$[{}^0 G_{Fe}^g]_{para} - {}^0 G_{Fe}^g = 1\,145 - 11.931T + 1.797T \ln T - 0.0012T^2$ $[\Delta G_C^{Fe}]_{para} = 99\,750 - 33.6T$ $\Delta T_c^g = -500 \text{ K}$	(9)
	γ	$\Delta G_C^{Fe} = 45360 - 18.4T$ $L_C^{Fe} = -28700 - 5.6T$	(9)
	L	${}^0 G_{Fe}^L - {}^0 G_{Fe}^g = 1\,190 + 14.336T - 1.018T \ln T - 0.0041T^2$ $\Delta G_C^L = 24\,000 - 16.4T$ $L_C^L = -26 - 25.3T$	(9)
	Fe_3C	${}^0 G_{Fe_3C} - 3 {}^0 G_{Fe}^g - {}^0 G_C^g = -8\,900 + 141.1T - 18.99T \ln T$	(9)
Fe-S	α	$[\Delta G_S^{Fe}]_{para} = -56\,200 + 48.5T$ $\Delta T_S^g = 0 \text{ K}$	
	γ	$\Delta G_S^{Fe} = -47\,500 + 42.0T$	(10)
	L	$\Delta G_S^L = -120\,700 + 50.8T$ ${}^0 L_S^{Fe} = 28\,100$ ${}^1 L_S^{Fe} = 59\,800 - 35.9T$	(10)
	FeS	${}^0 G_{FeS}^{solid} - {}^0 G_{Fe}^g - (1/2) {}^0 G_{S_2}^{gas} = -175\,000 + 225T - 22T \ln T + 0.004T^2$	(10)
Fe-C-S	L	$L_{SC}^{Fe} = 147\,000$	

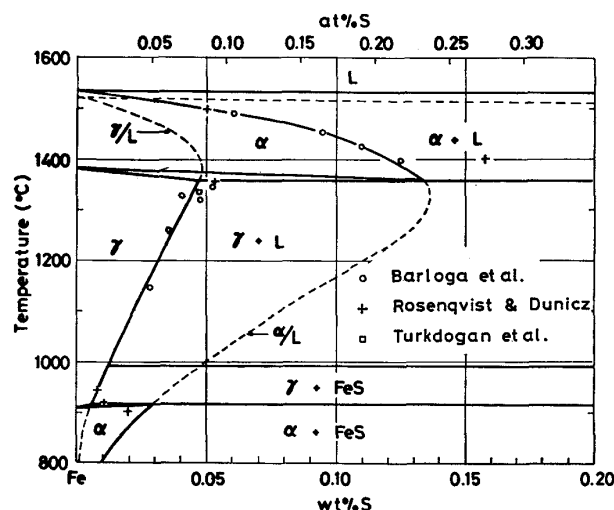


Fig. 1. Iron rich portion of calculated Fe-S phase diagram. Dotted lines show the metastable γ/L and α/L phase equilibria.

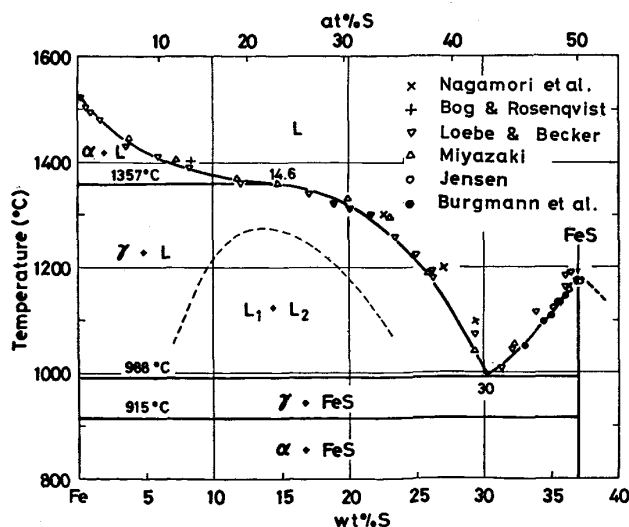


Fig. 2. Calculated equilibria in Fe-FeS phase diagram. Dotted line shows the metastable miscibility gap in liquid.

3.2 Fe-C-S 3 元系のパラメーター

Fe-C-S 3 元系液相については, γ 相ならびに α 相の液相面²⁾⁴⁾⁵⁾³¹⁾, 液相の二相分離面^{1)3)5)31)~34)}, 黒鉛の飽和溶解度^{2)35)~38)} などの実験結果が報告されている. また, 液相中での C と S 原子間の相互作用母係数の測定も行われている^{39)~41)}. 本研究では(4)式の 3 元系パラメーター L_{SC}^{LF0} を, 融鉄の黒鉛飽和溶解度に及ぼす S の影響から次のようにして評価した.

まず, 黒鉛と液相の平衡条件は(20)式で表される.

$$\mu_C^L = {}^0G_C^{gr} \dots \dots \dots (20)$$

上式を x_S で微分すると, 黒鉛の飽和溶解度 $x_C^{L/gr}$ の変化率を規定する式が(21)式のように得られる.

$$\left(\frac{\partial x_C^{L/gr}}{\partial x_S^L} \right)_{x_S^L=0} = - \left(\frac{\partial \mu_C^L}{\partial x_S^L} / \frac{\partial \mu_C^L}{\partial x_C^L} \right)_{x_S^L=0} \dots \dots \dots (21)$$

ここで ${}^0x_C^L$ は Fe-C 2 元系での黒鉛の飽和溶解度を表す.

一方, C と S 原子間の相互作用母係数は定義により次式で表される.

$$\varepsilon_C^S = \left(\frac{\partial}{\partial x_S^L} \ln \frac{a_C^L}{x_C^L} \right)_{x_C^L=x_S^L=0} = \frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \mu_C^L}{\partial x_S^L} \right)_{x_C^L=x_S^L=0} \dots \dots \dots (22)$$

$$(\varepsilon_C^S)^* = \left(\frac{\partial}{\partial x_S^L} \ln \frac{a_C^L}{x_C^L} \right)_{x_S^L=0} = \frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \mu_C^L}{\partial x_S^L} \right)_{x_C^L=0, x_S^L=0} \dots \dots \dots (23)$$

ここで ε_C^S と $(\varepsilon_C^S)^*$ は, それぞれ無限希薄溶体及び黒鉛飽和溶体中での相互作用母係数である. (4), (21), (22) 及び (23) 式より次の関係式が得られる.

$$(\varepsilon_C^S)^* = \left(\frac{\partial x_C^{L/gr}}{\partial x_S^L} \right)_{x_S^L=0} \left[2 \frac{L_C^{LF0}}{RT} \left(\frac{1}{1-{}^0x_C^L} \right)^2 - \frac{1}{(1-2{}^0x_C^L){}^0x_C^L} \right] \dots \dots \dots (24)$$

$$\varepsilon_C^S = (\varepsilon_C^S)^* (1-{}^0x_C^L) + 2 \frac{L_C^{LF0}}{RT} \left(\frac{{}^0x_C^L}{1-{}^0x_C^L} \right) - \frac{2{}^0x_C^L}{1-2{}^0x_C^L} \dots \dots \dots (25)$$

$$L_{SC}^{LF0} = RT(\varepsilon_C^S - 2) \dots \dots \dots (26)$$

TURKDOGAN, HANCOCK³⁵⁾ 及び NEUMANN, SCHENCK³⁸⁾ によれば, 黒鉛の飽和溶解度に及ぼす S の影響が 1500 °C で次のように求められている.

$$\left(\frac{\partial \ln x_C^{L/gr}}{\partial x_S^L} \right)_{x_S^L=0} = \frac{1}{{}^0x_C^L} \left(\frac{\partial x_C^{L/gr}}{\partial x_S^L} \right)_{x_S^L=0} = -4.96 \dots \dots \dots (27)$$

(27) 式を (24), (25) 式に代入すると, 1500 °C で $(\varepsilon_C^S)^* = 17.8$ 及び $\varepsilon_C^S = 12.0$ が得られるが, これらの値は Table 2 に示した文献値と良く一致している.

Table 2. Interaction coefficient between S and C in liquid Fe.

Temp. (°C)	$-\frac{\partial \ln x_C^{L/gr}}{\partial x_S^L}$	$(\varepsilon_C^S)^*$	ε_C^S	References
1 500	4.96	17.8*	(12.0)	TURKDOGAN & HANCOCK ³⁵⁾ NEUMANN & SCHENCK ³⁸⁾
1 540	4.78~5.54	17.3~20.0*	(11.6~13.7)	SANBONGI & OHTANI ³⁶⁾ SANBONGI, OHTANI & TOITA ³⁷⁾
1 560	—	—	12.0	FUWA & CHIPMAN ³⁹⁾ SCHENCK & STEINMETZ ⁴¹⁾
1 600	—	—	14.79	SCHENCK & HINZE ⁴⁰⁾

* Calculated from eq. (24), () Calculated from eq. (25)

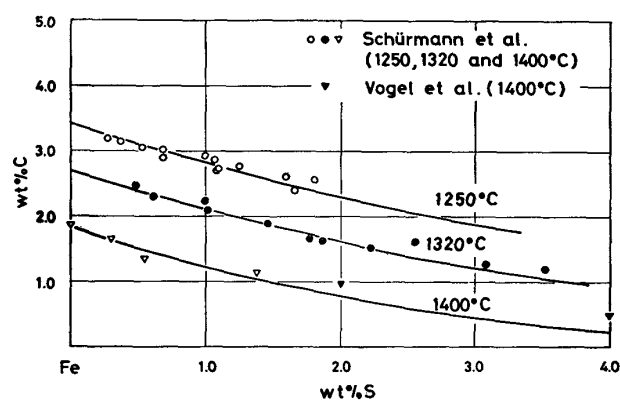


Fig. 3. Calculated liquidus lines of austenite compared with some experimental data.

以上の結果と (26) 式により L_{SC}^{LF0} の値が 147 000 J/mol と推定された. この値を用いて計算した液相面の等温断面は Fig. 3 に示すように, 従来の実験値と良く一致している.

4. 状態図の計算

Table 1 に示したパラメーターを用いて, 最急降下法の一つであるシンプレックス法により計算した Fe-C-S 3 元系状態図を Fig. 4, Fig. 5 に示した. ここで L_1 と L_2 はそれぞれ C rich, S rich な液相を示す. これら 2 つの液相は, 液相中で C と S 原子間及び Fe と S 原子間に強い反発力が生ずるためにおこる二相分離の結果生成するものである.

Fig. 5 (b) に示した 0.02 wt% S の等濃度断面についてみると, S rich な液相 L_2 は 1000 °C と 1100 °C の温度範囲でのみ生成することがわかる. これはすなわち, Fe-C-S (≈ 0.02 wt%) 合金は冷却に際してこの温度範囲で再融反応を起こすことを示している. この事実を確かめるために, Fe-C-S 合金の粒界破面を走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて観察し, 再融反応の有無を調べ

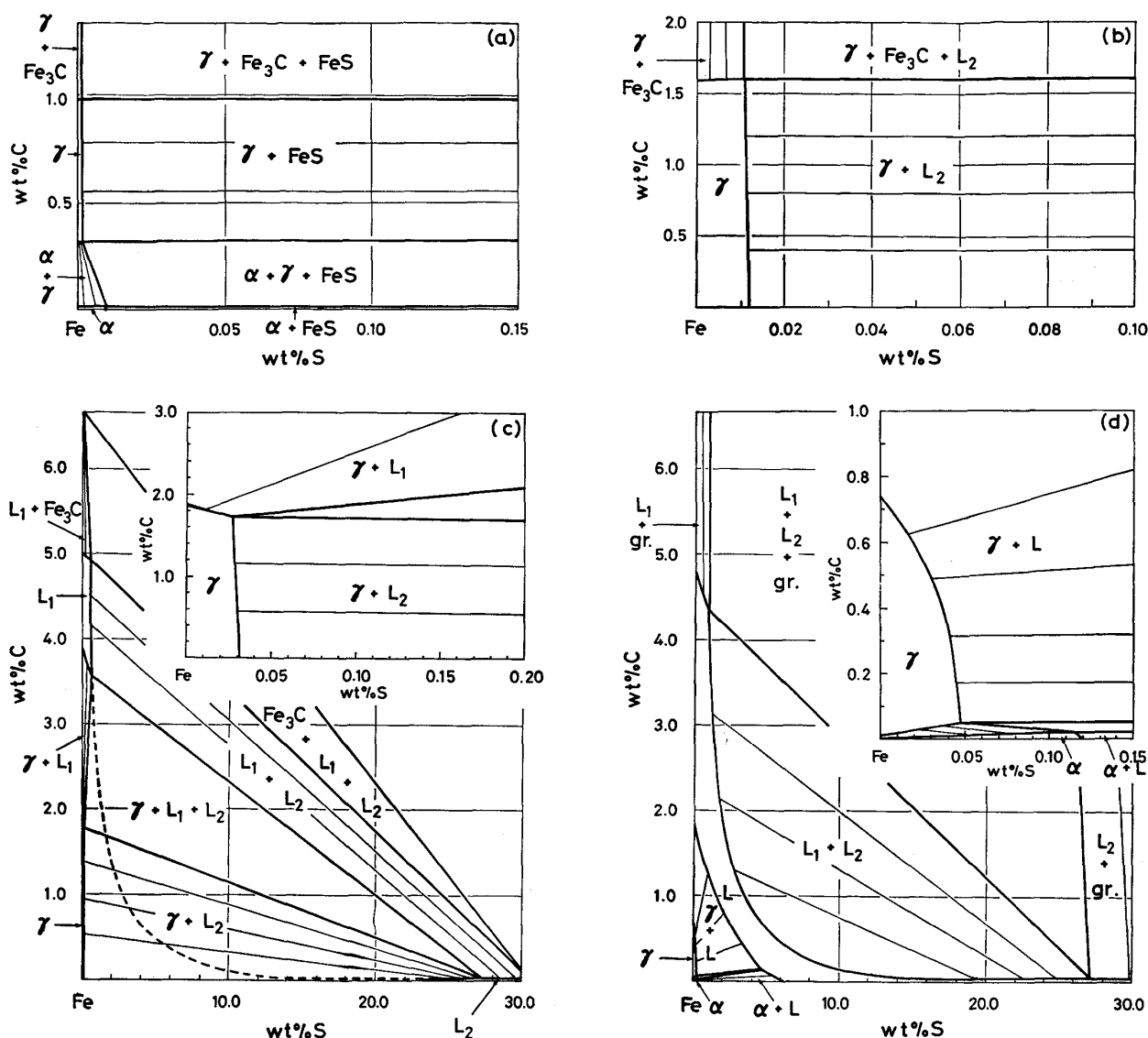


Fig. 4. Isothermal section diagrams for iron-corner of Fe-C-S system at (a) 800°C, (b) 1000°C, (c) 1200°C and (d) 1400°C.

た。実験の方法は次のとおりである。Fe-0.93%C-0.02%Sの組成の試料を電解鉄(99.95%),硫化鉄(36.5%S),及び高純度黒鉛(99.99%)を素材としてアルゴン雰囲気中で高周波溶解し、熱間鍛造及び表面切削により直径4mmの丸棒とした。これを15mmの長さに切断して石英管にアルゴン封入した後、900, 950, 1000, 1050, 1100, 1150, 1300及び1350°Cの各温度に30minから24h保持し、石英管を割って水中に焼入れた。これらの試料を-196°Cで破断しその粒界破面をSEMにより観察した。Photo. 1 (a)は1350°Cで40min加熱した試料の破面であり、粒界が一部溶解していることがわかる。Photo. 1 (b), (c)は1300°C及び1150°Cに加熱した試料の破面であり、粒界が溶解した様子は見られず、 γ 単相である。しかし1100, 1050,

及び1000°Cの各温度で加熱した試料ではPhoto. 1 (d)に示したように、液相が粒界面上に液滴状に出現していることが確認された。以上の結果は花井、須藤⁴²⁾がFe-0.6%C-0.3%Si-1%Ni-3%Cr-0.012%S合金において見出している再融反応と一致し、また再融温度範囲もFig. 5 (b)に示した計算結果と良く符合している。

Fe-C 2元系 γ 相領域の収縮の度合に及ぼすSの効果を実験した結果をFig. 6に示した。この図からもわかるとおり、Sは低温域で液相 L_2 を生成させることにより、 γ 領域を著しく縮小させる傾向をもつ。

実際の製鋼過程においては液相 L_2 の出現は適当量のMnの添加により完全に抑えられると考えられるが、S添加にともなう液相線温度の低下は避け得ないものであり、特に鋼の凝固過程において重要な意味をもつ。凝

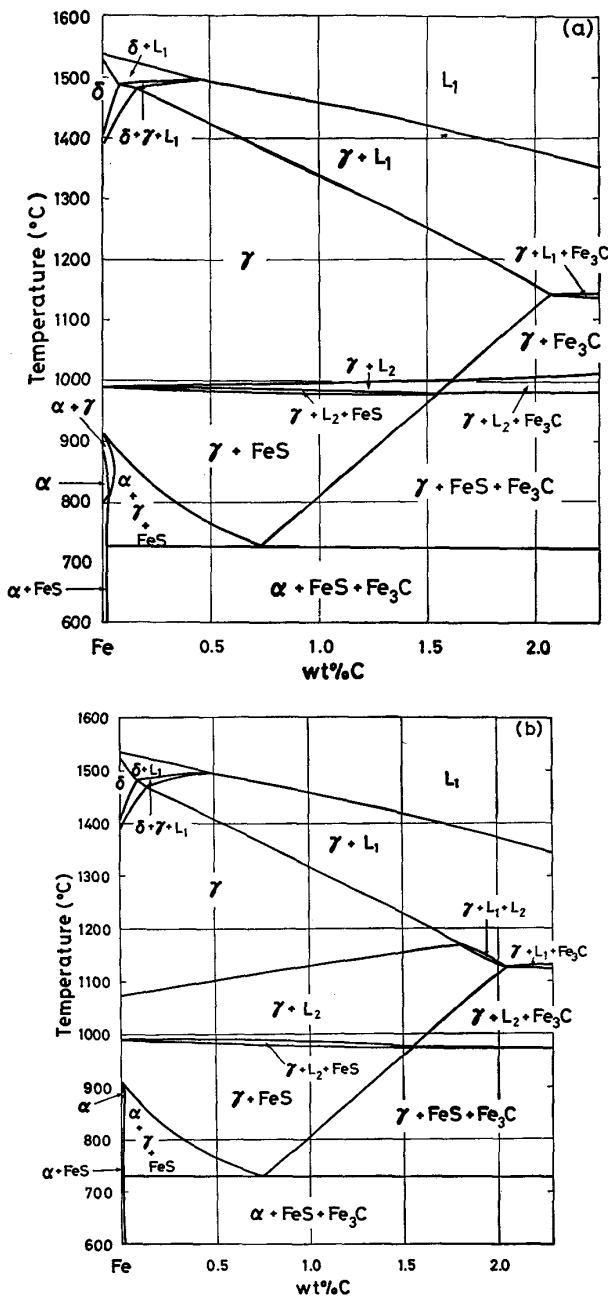


Fig. 5. Vertical section diagrams for iron-corner of Fe-C-S system at (a) 0.01wt%S, (b) 0.02wt%S.

固の進行にともなつて、Sは液相と γ 相（あるいは α 相）の固液界面で次式にしたがつて分配される。

$$\mu_s^L = \mu_s^{\gamma} \quad (\text{or } \mu_s^{\alpha}) \quad (28)$$

初晶が γ 相であると仮定すると、(4)、(7)、(18)及び(28)式から、Sの分配係数が(29)式のように近似できる。

$$k_s^{\gamma/L} = \frac{x_s^{\gamma}}{x_s^L} \approx \exp \left(\frac{\Delta G_s^{LFe} - \Delta G_s^{\gamma Fe}}{RT} \right) \approx \exp \left(1.06 - \frac{8800}{T} \right) \quad (29)$$

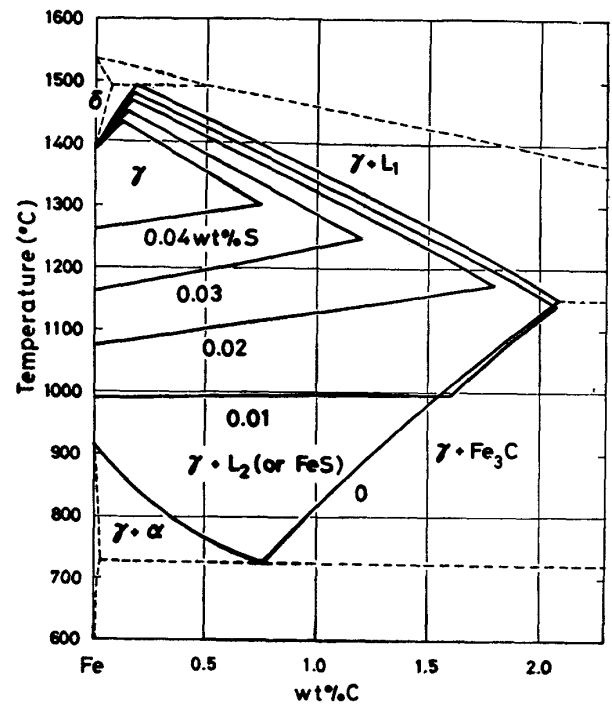


Fig. 6. Effect of sulfur contents on the carbon limitations for pure austenite.

この式によると、Sの分配係数はたとえば1500°Cにおいて $k_s^{\gamma/L} = 0.020$ で、これはCの分配係数 $k_c^{\gamma/L} \approx 0.30$ よりもはるかに小さい値である。いかえると、Sは凝固の際に液相に著しく濃縮する元素であるといえる[†]。

固相線温度に対するSの影響はFeについての化学ポテンシャルの平衡条件式 $\mu_{Fe}^L = \mu_{Fe}^{\gamma}$ より、次のように求められる。

$$\begin{aligned} (^0G_{Fe}^L - ^0G_{Fe}^{\gamma})_{T=T_s} &= RT_s [(x_c^L - x_c^{\gamma}) + (x_s^L - x_s^{\gamma})] \\ &= RT_s \left[\left(\frac{1}{k_c^{\gamma/L}} - 1 \right) x_c^{\gamma} + \left(\frac{1}{k_s^{\gamma/L}} - 1 \right) x_s^{\gamma} \right] \quad (31) \end{aligned}$$

ここで T_s はFig. 7に示したように、Fe-C-S合金の固相線温度である。同様の式が、同量のCを含むFe-C 2元合金についても成立する。

$$(^0G_{Fe}^L - ^0G_{Fe}^{\gamma})_{T=T_s} = R^0 T_s \left(\frac{1}{k_c^{\gamma/L}} - 1 \right) x_c^{\gamma} \quad (32)$$

[†] (29)式は無限希薄溶体に対する大まかな近似式である。Cの影響を考慮した、より正確な式は以下のようになる。

$$k_s^{\gamma/L} = \frac{x_s^{\gamma}}{x_s^L} \approx \frac{1 - 2k_c^{\gamma/L} x_c^L}{1 - 2x_c^L} \exp \left[\frac{\Delta G_s^{LFe} - \Delta G_s^{\gamma Fe} + L_{sC}^{Fe} x_c^L}{RT} \right] \quad (30)$$

(30)式において[]内の分子の値は負であるが、 L_{sC}^{Fe} は大きな正の値であるので、C量の増加とともに分子の絶対値は減少する。一方、凝固温度 T もそれとともに急激に低下するので、分母も同様に減少する。結局、 $k_s^{\gamma/L}$ はC量が増加してもさほど変化しないことになる。

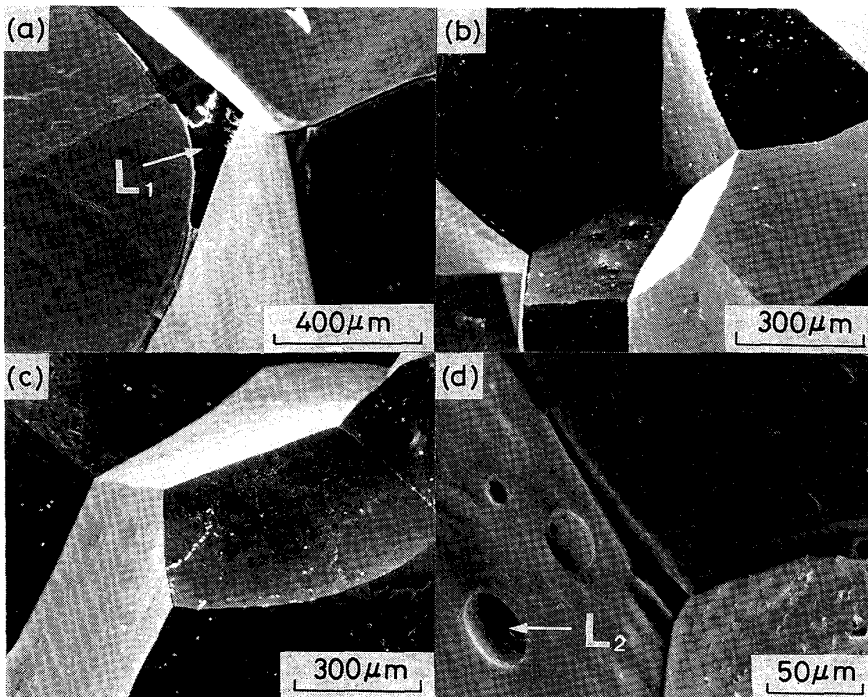


Photo. 1. Fractured surfaces of an Fe-0.93%C-0.02%S alloy heated at (a) 1350°C for 40min, (b) 1300°C for 30min, (c) 1150°C for 2h and (d) 1050°C for 30 min.

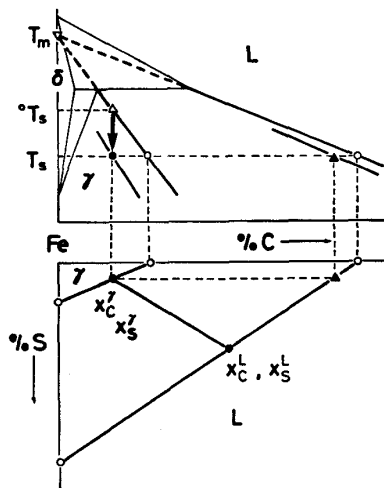


Fig. 7. Effect of S on solidus temperature
Lower figure shows equilibrium between liquid and austenite at T_s , which satisfies eq. (31) for the given values of x_C^L and x_S^L .

(31) 式と (32) 式の左辺は融点近傍においては次の式で近似することができる。

$$^0G_{Fe}^L - ^0G_{Fe}^{\gamma} \approx \Delta S_m^{L/\gamma} [T_m - T_s (\text{or } ^0T_s)] \dots\dots\dots (33)$$

ここで $T_m (=1525^\circ\text{C})$ と $\Delta S_m^{L/\gamma} (=9.05 \text{ J/mol}\cdot\text{K})$ は γ -Fe の仮想的な融点及び融解のエントロピーである⁹⁾。

(31)~(33) 式から、固相線温度に対する S の影響を表わす式として (34) 式が得られる。

$$T_s \approx ^0T_s - \frac{RT_s^2}{\Delta S_m^{L/\gamma} T_m} \left(\frac{1}{k_s^{L/\gamma}} - 1 \right) x_S^L \\ = ^0T_s - 1400 [\text{wt}\% \text{S}] \dots\dots\dots (34)$$

平井ら⁴³⁾は熱分析法を用いて (34) 式の係数を測定しているが、その値 ($=700$) は本研究結果のちょうど半分である。いずれが正しいかを断定することは困難であるが、一般に熱分析法では、固相線温度での冷却曲線の屈曲点は不明瞭であり、この点で実験結果よりも (34) 式の計算結果の方が事実をよく反映しているものと考えられる。

5. 結 言

Fe-C-S 3 元系状態図を、Fe-S, Fe-C 各 2 元系の解析結果と、Fe-C-S 3 元系液相に対する黒鉛の飽和溶解度についての実験結果にもとづいて計算した。各相の自由エネルギーを記述する際に、液相, γ 相, α 相ともに C 原子と S 原子が侵入型位置に配置しているものと仮定して、Two-sublattice model により近似した。なお、自由エネルギーに対する強磁性の効果も考慮して解析を行った。

以上の解析の結果から、たとえば Fe-C-S (0.02 wt %) 合金を冷却する際に、1000~1100°C の温度範囲で再融反応が生ずることがわかったが、この事実を SEM を用いた Fe-0.93%C-0.02%S 合金の破面観察により確かめた。さらに S による Fe-C 系 オーステナイト領域の収縮の割合について考察したが、この結果、固相線温度は従来実験的に決定されていたものより大きい割合で低下することが結論づけられた。

本研究は鉄鋼基礎共同研究会 (介在物の形態制御) か

らの要請にもとづいて行われたものである。同研究会の委員各位に記して謝意を表する。また、本研究に御協力をいただいた東北大学工学部 石田清仁助教授ならびに長谷部光弘博士に感謝する。

文 献

- 1) 佐藤知雄: 鉄と鋼, 17 (1931), p. 1126
- 2) A. M. BARLOGA, K. R. BOCK and N. PARLEE: Trans. AIME, 221 (1961), p. 173
- 3) E. SCHÜRMANN and K. SCHAFER: Giessereiforschung, 20 (1968), p. 21
- 4) E. SCHÜRMANN and H. D. KUNZE: Giessereiforschung, 21 (1969), p. 65
- 5) E. SCHÜRMANN and V. NEUBERT: Giessereiforschung, 32 (1980), p. 1
- 6) M. HILLERT and L.-I. STAFFANSSON: Acta Chem. Scand., 24 (1970), p. 3618
- 7) T. NISHIZAWA, M. HASEBE and M. KO: Acta Metall., 27 (1979), p. 817
- 8) T. NISHIZAWA, S. M. HAO, M. HASEBE and K. ISHIDA: Acta Metall., 31 (1983), p. 1403
- 9) H. OHTANI, M. HASEBE and T. NISHIZAWA: Trans. ISIJ, 24 (1984), p. 857
- 10) M. HILLERT and L.-I. STAFFANSSON: Metall. Trans., 6B (1975), p. 37
- 11) S. BOG and T. ROSENQVIST: Thermodynamics of Metal Sulphides I, A Thermodynamic Study of the Iron Sulphide-Iron Oxide Melts (1958) [Meddelelse nr 12 Fra Metallurgisk Komite, Trondheim, Norway]
- 12) S. BAN-YA and J. CHIPMAN: Trans. TMS-AIME, 242 (1968), p. 940
- 13) W. BURGMANN, G. URBAIN and M. G. FROBERG: Mem. Sci. Rev. Met., 65 (1968), p. 567
- 14) M. NAGAMORI, T. HATAKEYAMA, and M. KAMEDA: Trans. JIM., 11 (1970), p. 190
- 15) C. W. BALE and J. M. TOGURI: Can. Metall. Quarterly, 15 (1976), p. 305
- 16) E. M. COX, M. C. BACHELDER, N. H. NACHTRIEB and A. S. SKAPSKI: J. Met., 1 (1949), p. 27, Trans. AIME, 185 (1949), p. 27
- 17) K. SUDO: Sci. Rept. Tohoku Univ. A2 (1950), p. 312
- 18) C. B. ALCOCK and F. D. RICHARDSON: Nature, 168 (1951), p. 661
- 19) T. ROSENQVIST: JISI, 176 (1954), p. 37
- 20) K. FRIEDRICH: Metall., 7 (1910), p. 257
- 21) R. LOEBE and E. BECKER: Z. Anorg. Chem., 77 (1912), p. 301
- 22) K. MIYAZAKI: Sci. Rept. Tohoku Univ. Ser. 1, 17 (1928), p. 877
- 23) E. JENSEN: Amer. J. Sci., 240 (1942), p. 695
- 24) T. ROSENQVIST and B. DUNICZ: Trans. TMS-AIME, 194 (1952), p. 604
- 25) E. T. TURKDOGAN, S. IGNATOWICZ and J. PEARSON: JISI, 180 (1955), p. 349
- 26) W. H. HERRNSTEIN, F. H. BECK and M. G. FONTANA: Trans. TMS-AIME 242 (1968), p. 1049
- 27) R. C. SHARMA and Y. A. CHANG: Metall. Trans., 10B (1979), p. 103
- 28) A. F. GUILLERMET, M. HILLERT, B. JANSSON and B. SUNDMAN: Metall. Trans., 12B (1981), p. 745
- 29) T. NISHIZAWA: Thermodynamics of Fe-C-Mn, Fe-C-Cr and Fe-C-Mo Systems. Report 4602 to the Swedish Council for Applied Research (1967), p. 4
- 30) K. ISHIDA, S. YOKOYAMA and T. NISHIZAWA: Acta Metall., 33 (1985), p. 255
- 31) R. VOGEL and G. RITZAU: Arch. Eisenhüttenwes., 4 (1931), p. 549
- 32) H. HANEMANN and A. SCHIEDKÖTTER: Arch. Eisenhüttenwes., 3 (1929), 427
- 33) Ya. N. MALINOGHKA, S. A. ZDOROVETS and L. N. BAGNYUK: Izv. AN. SSSR., Met., 2 (1983), p. 210
- 34) E. SCHÜRMANN and H.-C. GROTH: Giessereiforschung, 15 (1963), p. 183
- 35) E. T. TURKDOGAN and R. A. HANCOCK: JISI, 179 (1955), p. 155
- 36) 三本木貢治, 大谷正康: 選研彙報, 11 (1955), p. 217
- 37) 三本木貢治, 大谷正康, 戸板公志: 選研彙報, 12 (1956), p. 97
- 38) F. NEUMANN and H. SCHENCK: Arch. Eisenhüttenwes., 30 (1959), p. 477
- 39) T. FUWA and J. CHIPMAN: Trans. TMS-AIME., 215 (1959), p. 708
- 40) H. SCHENCK and H. HINZE: Arch. Eisenhüttenwes., 37 (1966), p. 545
- 41) H. SCHENCK and E. STEINMETZ: Stahl Eisen-Sonderberichte, 7 (1966), p. 1
- 42) 花井義泰, 須藤 一: 日本金属学会誌, 43 (1979), p. 647
- 43) 平井正純, 金丸和雄, 森 久: 学振第19委-No. 8837 (昭和43年12月)