

緒言 VogelとHotop並びにWentrupをはじめ、従来報告されたFe-Mn-S状態図はすべて($L \rightleftharpoons Fe + FeS + Q$)三元共晶反応の存在を示している。例えばVogelはこの反応が $1000^{\circ}C$ で起り、その時の液相組成はFe-FeS二元共晶組成に極めて近いと述べている。一方Wentrupも三元共晶点とFe-FeS二元共晶点とはほぼ一致した状態図を提案している。しかし、実験を進めて行くにつれて、次のようないくつかの疑問が生じてきた。即ち(1)すでにVogelも指摘しているように、Fe-FeS二元共晶($988^{\circ}C$)よりも三元共晶($1000^{\circ}C$)の方が高温で起る。(2)三元と二元的共晶点組成が極めて近接しているならば、FeSはMnをほとんど固溶しないはずであるが、著者らの実験では $1000^{\circ}C$ で5%近い固溶度を持つ。(3)従来の状態図では、三元共晶点組成の試料は($Fe + FeS + Q$)の三相から成っていなければならないが、実際に光学顕微鏡下で観察されるのは($Fe + FeS$)のみであり、Qが三元共晶組織として確認された例はない。以上の諸点から三元共晶反応の存在について検討を行った。

実験方法 三元共晶点は4個の三相共役領域($L + Fe + Q$), ($L + Fe + FeS$), ($L + FeS + Q$)及び($Fe + FeS + Q$)の接点である。それゆえ前報で報告した($L + Fe + Q$)共役の他に、少なくとも2個、即ち($L + Fe + FeS$)及び($Fe + FeS + Q$)の領域を求め、この三者の相互関係(温度・組成)を知ることによって、三元共晶点の存在を確認することができる。

前報に述べたように、恒温反応対中に生成した共役三相の組成が極めて安定であることを利用して、本実験においても($L + Fe + FeS$)並びに($Fe + FeS + Q$)共役の測定を恒温反応対を用いて行った。

反応対は、次の二点を除いて、前報と同様に焼結硫化物層をFe-Mn合金中に圧入して作成した。

1. ($L + Fe + FeS$)測定用試料として、Fe-1.3%^{Mn}合金の他に一部Fe-0.25%Mn合金を使用した。

2. ($Fe + FeS + Q$)測定用試料の硫化物層厚を約0.02mmと薄くして、反応完結時間の短縮を促した。

恒温処理は、($L + Fe + FeS$)測定用試料では $990 \sim 1000^{\circ}C$ を $5^{\circ}C$ 間隔で16~64時間、($Fe + FeS + Q$)測定用試料は $700^{\circ}C \sim 1000^{\circ}C$ を $50 \sim 100^{\circ}C$ 間隔で60~200時間保持した。組成はXMA分析によって測定した。

結果 図1に本実験で求められた $1005^{\circ}C$ における($L + Fe + Q$)及び $1000^{\circ}C$ における($L + Fe + FeS$)と($Fe + FeS + Q$)の共役三角形を実線で示す。三元共晶反応では、($L + Fe + Q$)及び($L + Fe + FeS$)領域が($Fe + FeS + Q$)領域よりも高温側に位置しなければならない。即ち、図1のように($L + Fe + FeS$)領域と($Fe + FeS + Q$)領域が共晶温度以外の同一温度で併存することはありえないはずである。このことから三元共晶反応の存在は否定され、図2の等S組成断面図に見られるように、一種の包晶反応であることが明らかとなった。

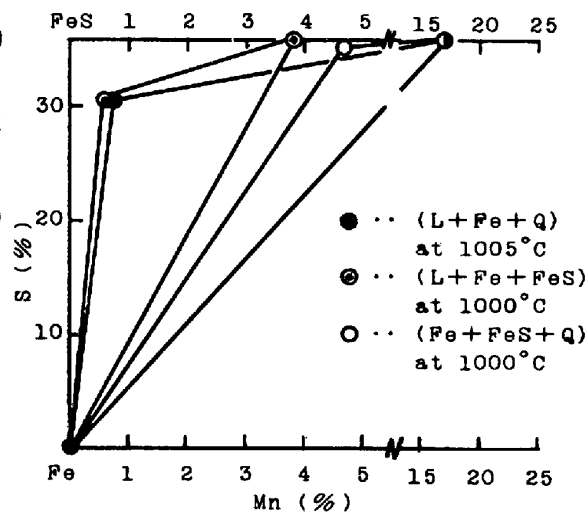


図1 $1000^{\circ}C$ における三相共役の相互関係

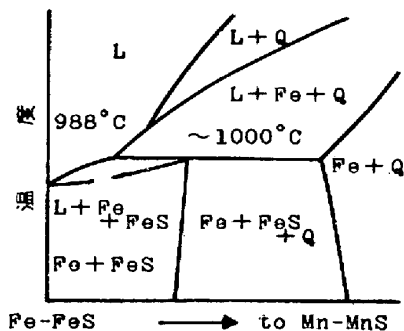


図2 Fe-FeS二元共晶点を等S断面模式図