

では、これが含有する Ti 中で酸化物型 Ti および硫化物型 Ti、或いは窒化物型 Ti が、A 或いは B のように良好な共晶黒鉛組織を有する S-H 鑄鉄試料よりも多いように思われた。

VII. 総 括

従来我々は S-H 鑄鉄中の Ti を取扱う場合に全 Ti を定量してきたのであるが、この Ti を態別して TiC としての Ti、TiN としての Ti、酸化物或いは硫化物としての Ti および固溶している Ti 等に態別定量することを目的とし、HCl、HNO₃ および H₂SO₄ の無機酸を試薬としてこれらに対する溶解性を利用して総合態別定量分析法案をつくり、本法による実験例を述べた。その結果、S-H 鑄鉄が含有している Ti の主成分は予想の如く TiC であることが認められた。

文 献

- 1) H. F. Beeghly: *Analy. Chem.*, 24(1952)11
- 2) W. Koch, J. Bruch: *Arch.Eisenhüttenw.* 12, (1938)33
- 3) C. Agte u. K. Moers: *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 198(1931)233; A. B. Beach and R. W. Heine: 1954 A. F. S. Annual Meeting-Preprint No. 54-1

(42) TiO₂ を含有する鉍滓による微細化黒鉛鑄鉄に関する研究 (VII)
(S-H 鑄鉄中の Ti に関する熱力学的考察)
Investigation on Cast Iron Having Fine Graphites Produced by Melting Cast Iron Covered with Slag Containing TiO₂ (VII)

(Thermodynamic Study on Titanium Contained in S-H Cast Iron)

Toshisada Mori, et alii

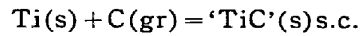
京都大学教授 沢 村 宏
京都大学助教授 〇盛 利 貞
京都大学化学研究所 津 田 昌 利

前報において S-H 鑄鉄中に含有される Ti の態別定量を行つたのであるが得られた分析結果が果して妥当であるかどうかを熱力学的に検討するため代表例としてつぎのごとき鑄鉄成分について計算を行つた。

C=4.0%, Si=1.7%, Ti=0.25%, N=0.008%

この化学成分を有する S-H 鑄鉄浴中に生成する固体化合物としては TiC、TiN およびこれらの固溶体が考えられるのでこれらの化合物の生成量を求めてみた。

(1) $\underline{\text{Ti}} + \underline{\text{C}} = \text{TiC(s)}$ の平衡

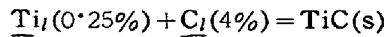


$$\Delta F_1^0 = -44600 + 3.16T \quad (1)$$

$$\text{C(gr)} = \underline{\text{C}}_l(4\%) \quad \Delta F_2^0 = 6400 - 4.83T \quad (2)$$

$$\text{Ti(s)} = \underline{\text{Ti}}_l(1\%) \quad \Delta F_3^0 = -7000 - 11.0T \quad (3)$$

以上の式から次式が得られる。



$$\Delta F_4^0 = -44000 + 21.74T \quad (4)$$

Ti、C を含有する熔鉄に対する TiC の溶解度がきわめて小であると仮定すれば $\Delta F_4^0 = 0$ ならしめる温度 (1751°C) において (4) 式は平衡状態にある。1751°C 以下の種々の温度における $\underline{\text{Ti}}$ 、 $\underline{\text{C}}$ 、TiC の平衡値を求めた結果を Fig. 1 に実線で示した。

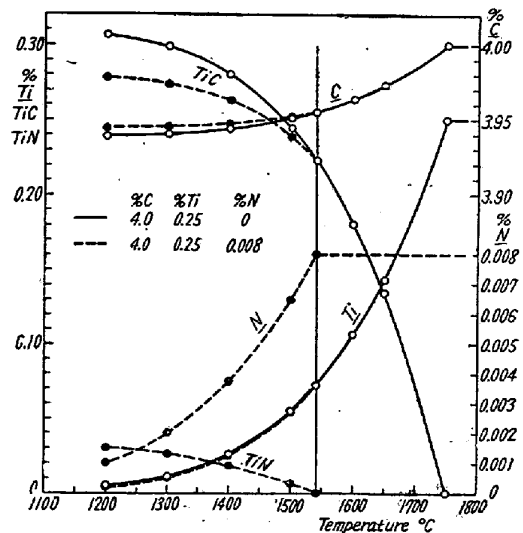
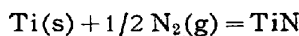
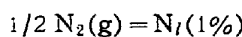


Fig. 1. Relation between the equilibrium contents of $\underline{\text{Ti}}$, $\underline{\text{C}}$, TiC, TiN and temperature.

(2) $\underline{\text{Ti}} + \underline{\text{N}} = \text{TiN(s)}$ の平衡

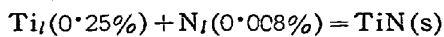


$$\Delta F_5^0 = -80300 + 21.0T \quad (5)$$



$$\Delta F_6^0 = 2580 + 5.02T \quad (6)$$

以上の式から次式が得られる。



$$\Delta F_7^0 = -75880 + 39.32T \quad (7)$$

熔鉄に対する TiN の溶解度がきわめて小であると仮定すれば (7) 式から 1657°C 以下になると TiN を析出

することがわかり種々の温度における $\underline{\text{Ti}}$, $\underline{\text{N}}$, TiN の平衡値は TiC の場合と同様にして計算することができる。

(3) 熔鉄と TiC , TiN が共存する場合

鑄鉄浴が $\text{C}=4.0\%$, $\text{Ti}=0.25\%$, $\text{N}=0.008\%$ を含有する場合にこれを高温から徐冷するとまず 1751°C から TiC を析出しさらに温度が低下すると TiC , TiN が同時に析出する。この共存平衡が始まる温度は 1542°C である。この温度以下では



の 2 平衡反応が同時に成立するわけでこの場合の $\underline{\text{Ti}}$, $\underline{\text{C}}$, $\underline{\text{N}}$, TiC , TiN の平衡値を求めた結果を Fig. 1 に破線で示した。

ただし (i) TiC と TiN とが固溶体を形成する場合、(ii) TiC , TiN が Ti あるいは Fe に対し大なる固溶限度を有する場合、(iii) TiC , TiN が分子状態で熔鉄に溶解する程度が無視できない場合は以上の計算結果はそれだけ誤差を生ずることになる。しかしながら第 II 報で述べたとおり S-H 鑄鉄を最適条件のもとで製造したとすればその溶解温度は $1400\sim 1450^\circ\text{C}$ であるから上記の結果によるとこの温度範囲における鑄鉄浴中に含有される Ti の形態別割合はおよそつぎのとおりである。

温度 $^\circ\text{C}$	炭化物 Ti	窒化物 Ti	固溶 Ti
1400	84	6	10
1450	81	4	15

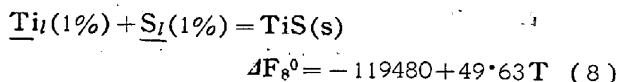
すなわち上記の条件のもとにある S-H 鑄鉄浴中の Ti の大部分は TiC として存在することがわかる。

さて試験溶解による S-H 鑄鉄中の Ti を態別定量した結果は前報のとおりでその数値を Table 1 (省略) に示した。この両者を比較すると定性的に一致していることは明らかである。同表に見られるとおり酸化物型または硫化物型 Ti が多くなると共晶組織が少なくなること、A クラスの試料では概して酸化物型または硫化物型の Ti の合計量は窒化物型 Ti の量と同程度あるいはこれよりやや低値となつていくことがわかる。

つぎに S-H 鑄鉄中に含有される O 量についてはまだ分析値がないため実験的数値は不明であるが $\text{C}=4.0\%$ とほぼ平衡状態にあると仮定すれば熱力学的計算によると O は 0.001% 以下で N 量に比較してかなり小であると想像される。いま $\text{O}=0.001\%$ として $\underline{\text{Ti}}=0.25\%$, $\underline{\text{Si}}=1.7\%$ を含有する熔鉄から TiO_2 , SiO_2 , FeO 等の析出する温度を熱力学的数値を用いて計算するとそれぞれつぎのごとくなり、これらはいずれも TiC , TiN に比較して生成し難いことがわかる。

	$\text{TiO}_2(\text{s})$	$\text{SiO}_2(\text{s})$	$\text{FeO}(\text{l})$
析出温度 $^\circ\text{C}$	1573	1458	829

Ti の硫化物については元来 S-H 鑄鉄は S 量が低くなければ良好な共晶組織が得られないので概して S は 0.05% 以下である。 Ti の硫化物はきわめて安定な化合物で鉄鋼中に生成する場合は TiS であるといわれている。有川、成田両氏の実験結果から次式が導かれる。



$\underline{\text{Ti}}=0.25\%$, $\underline{\text{S}}=0.05\%$ の場合について (8) 式から TiS の析出しはじめる温度を求めると 1775°C となり TiC の析出温度よりも高い。また活量係数の変化を考慮するとさらに高温から析出することになる。S-H 鑄鉄中の S 量が大となると共晶組織が得られなくなるのは鉍滓から鑄鉄浴へ移行する Ti が TiS の生成によって消費されるためであるかも知れないが TiS に関する熱力学的数値は現在上記以外には見当たらないので将来さらに検討することにしたい。

つぎに Fe-Ti-C 3 元系平衡状態図との関係を検討すると W. Tofaute u. A. Büttlinghaus の状態図では筆者等の鑄鉄浴の成分範囲は 1400°C では“溶液”の範囲内にあるが、かような成分については同氏等は実験を行っていないと考えられる。

$\underline{\text{Ti}}$, $\underline{\text{C}}$, $\underline{\text{N}}$ の活量係数について共存元素の影響を考慮すると結局 $\underline{\text{C}}$ の活量係数は Fe-C 2 元系の場合と大差はなく、 $\underline{\text{Ti}}$ のそれは Fe-Ti 2 元系の場合より減少し、 $\underline{\text{N}}$ の活量係数の変化は不明ということになった。

さてかような成分の S-H 鑄鉄を鑄造するとすでに生成した TiC , TiN (ただし主として TiC) が共晶反応に際して核作用をなし微細な共晶黒鉛組織を生ずるものと考えられる。S-H 鑄鉄中の TiC , TiN の存在については顕微鏡組織的にも認められていることは第 III 報で述べたとおりである。以上の熱力学的計算から判断すると前報の態別定量結果は一応合理的な値を示しているものといえる。