

- b. 油焼入後焼戻しの場合
Al $8.0 \pm 0.2\%$ C $2.0 \pm 0.1\%$
2. 最も優れた磁性の得られる合金組成の範囲は、Fe-Al-C 状態図の γ 相領域において、 $(\gamma + K)$ または $(\gamma + C)$ 相とのそれぞれの境界線に近い部分に存在している。
3. 添加元素の影響については、少量 ($0.5 \sim 2\%$) 添加して、磁性に好影響を与えるものとして、Ni, Cu, Sn などが挙げられるが、3% 以上添加すると、Co を除い

ては、磁性に好影響を与えない。

4. MT 磁石の磁性に特に悪い影響をおよぼす添加元素は、Si, Ti, V, Be および B である。保磁力のみを上昇せしめる元素は、Cr および Mn である。

(昭和 31 年 9 月日寄稿)

文 献

- 1) K. Löhberg, W. Schmidt: Arch. f. Eisenhüttenwes. 12 (1937/38) 607

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)

沢 村 宏*・盛 利 貞**・津 田 昌 利***

INVESTIGATION ON CAST IRON HAVING REFINED GRAPHITE PRODUCED BY MELTING CAST IRON COVERED WITH SLAG CONTAINING TiO₂ (VII)

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

Hiroshi Sawamura Dr. Eng., Toshisada Mori Dr. Eng. and Masatoshi Tsuda

Synopsis:

A thermodynamic study was carried out on the equilibrium of the reactions $C + Ti = TiC(s)$ and $Ti + N = TiN(s)$ in a cast iron melt containing 4% C, 0.25% Ti, 0.03% S, 0.008% N, and 0.002% O under some assumptions. The formation temperatures of TiO₂(s), TiO(s) and TiS(s) in the same melt were also determined by calculation. Ti in the form of TiC(s) was found to be about 80% of the total Ti content at 1400~1450°C. Though the result was not accurate, the behaviour of Ti in the melt during its slow cooling from about 1800°C could be approximately estimated.

I. 結 言

S-H 鑄鉄は多少にかかわらずつねに Ti を含有していることはすでに報告したとおりである¹⁾。この Ti は S-H 鑄鉄製造の際、普通成分の鑄鉄浴に含 TiO₂ 熔滓処理を施した場合に熔滓から鉄鑄浴中に移行してくるものである²⁾。著者等³⁾ はかようにして移行してきた Ti が S-H 鑄鉄中において主として純粋に近い TiC 単体の形態で存在することを分析によつて確めた。本報では S-H 鑄鉄浴中の Ti の挙動を推定する一手段として浴中に生成する TiC, TiN 等の平衡関係を熱力学的に計算した結果について述べる。計算を行うに当つては予め S-H 鑄鉄の成分を決めておかなければならない。S-H

鑄鉄は特に高炭素である点に特徴があり、今までの実験結果によると Ti は C 含有量が 3.5~4.0% の場合、普通約 0.2~0.3% である場合が多く、また N は従来の分析例によると平均 0.008% 程度である。なお S-H 鑄鉄には Si, Mn[†] および P が若干含有されているが、従来室温より 1800°C のような高温にわたる温度範囲において炭化 Ti の安定度がこれらの元素の炭化物のそれより遙かに大であり、窒化 Ti の安定度についても同様であることが知られているから、これらの元素の存在を無視してこれらの元素以外の S-H 鑄鉄浴の成分を Table 1

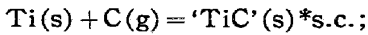
† 昭和 31 年 4 月本会講演大会にて発表
* 京都大学教授工博
** 京都大学助教授工博
*** 京都大学化学研究所

に示すように定めて計算を行うことにした。

Table 1. The presumed composition of S-H cast iron melt.

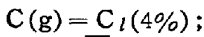
C%	Ti%	S%	N%	O%
4.0	0.25	0.03	0.008	0.002

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



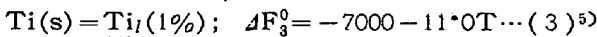
$$\Delta F_1^0 = -44600 + 3.16T \quad 1150 \sim 2000^\circ\text{K} \dots (1)^4$$

ただし 'TiC' は TiC 化合物が Ti(s) に対して固溶限度を有することを示し添字 s.c. は固溶限度を有するが (1) 式の計算に際しては純粋の TiC 化合物に関する数値を用いたことを示している。



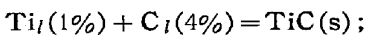
$$\Delta F_2^0 = 6400 - 4.83T \quad 1548 \sim 2273^\circ\text{K} \dots (2)^4$$

(2) 式の ΔF_2^0 は C の標準状態を C(g) にとり $\underline{\text{C}}_I(4\%)$ の活量によつて計算された式である。



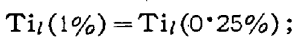
(3) 式は 1600°C の熔鉄中に Ti が含有される場合、無限稀薄溶体における Ti の活量係数を $\gamma_{1673} = 0.05^5$, 溶体を正則溶液と仮定した Ti の熔融熱を 4200 Cal/mol⁶⁾ と仮定して計算した式である。

(1)-(2)-(3)



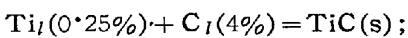
$$\Delta F_4^0 = -44000 + 18.99T \dots (4)$$

また



$$\Delta F_5^0 = 4.575 + \log 0.25 = -2.75T \dots (5)$$

(4)-(5)



$$\Delta F_6^0 = -44000 + 21.74T \dots (6)$$

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 $\Delta F_6^0 = 0$ ならしめる温度 (1751°C) において (6) 式は平衡状態にあり、したがつてこの温度 $\underline{\text{Ti}} = 0.25\%$, $\underline{\text{C}} = 4.0\%$ を含有する熔鉄の液相面の温度を示すことになる。1751°C 以下の任意の温度における $\underline{\text{Ti}}$, $\underline{\text{C}}$, TiC の量を計算すると $\underline{\text{Ti}} = 0.25\%$ のうちで TiC となつた Ti 量を $x\%$ とすると TiC となつた C 量は $12.01/47.90 \cdot x\%$ である。後記の計算結果から明らかなおり TiC が生成してもその量はきわめてわづかであり C の変化はきわめて少ない。したがつて $\underline{\text{C}} = 4\%$ の場合の活量係数を f で表わせば (6) 式

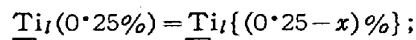
註 * 以下 TiC(s) と略記する。

の反応によつて変化する C 量の範囲では f は一定と考えて差支えない。ゆえに $\underline{\text{C}} = 4\%$ が $\underline{\text{C}} = 4 - \frac{12.01}{47.90}x$ に変化したために生ずる自由エネルギーの変化は次式であたえられる。

$$\underline{\text{C}}_I(4\%) = \underline{\text{C}}_I\left\{4 - \frac{12.01}{47.90}x\right\};$$

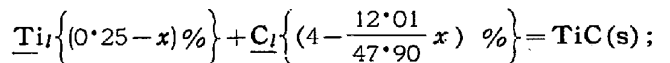
$$\begin{aligned} \Delta F_7^0 &= 4.575T \log \frac{(4 - \frac{12.01}{47.90}x)^f}{4f} \\ &= 4.575T \log \frac{4 - \frac{12.01}{47.90}x}{4} \dots (7) \end{aligned}$$

また



$$\Delta F_8^0 = 4.575T \log \frac{0.25 - x}{0.25} \dots (8)$$

(6)-(7)-(8)



$$\Delta F_9^0 = -44000 + 21.74T - 4.575T$$

$$\times \log(0.25 - x) \left(4 - \frac{12.01}{47.90}x\right) \dots (9)$$

例えば, $T = 1200^\circ\text{C} (1473^\circ\text{K})$ における平衡値を求めるときは (9) 式か (10) 式が得られるから

$$\begin{aligned} \log(0.25 - x) \left(4 - \frac{12.01}{47.90}x\right) \\ = -\frac{44000}{4.575 \times 1473} + \frac{21.74}{4.575} \dots \end{aligned}$$

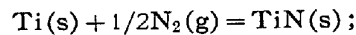
(10) 式を解けば, $x = 0.2450\%$

ゆえに

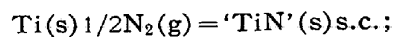
$$\underline{\text{Ti}} = 0.0050\%, \quad \underline{\text{C}} = 3.9384\%, \quad \underline{\text{TiC}} = 0.30$$

同様にして種々の温度における平衡値を求めることき, その結果を Fig. 1 に実線で示した。

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



$$\Delta F_{10}^0 = -80300 + 21.0T \dots (11)$$



$$\Delta F_{11}^0 = -80250 + 22.20T \quad (298 \sim 1155^\circ\text{K}) \quad (12)$$

$$\Delta F_{12}^0 = -80930 + 22.79T \quad (1155 \sim 1500^\circ\text{K}) \quad (13)$$

Pearson-Ende⁷⁾ によると (12), (13) 式の正確度は $\pm 3\text{kcal}$ 以下である。しかも (11) 式と (12) 式 (13) 式とは 1600°C 以下では 3kcal 以内でよく一致しているから計算には (11) 式を用いることにした。

$$1/2\text{N}_2(\text{g}) = \underline{\text{N}}_I(1\%); \quad \Delta F_{13}^0 = 2580 + 5.02T \dots (14)^5$$

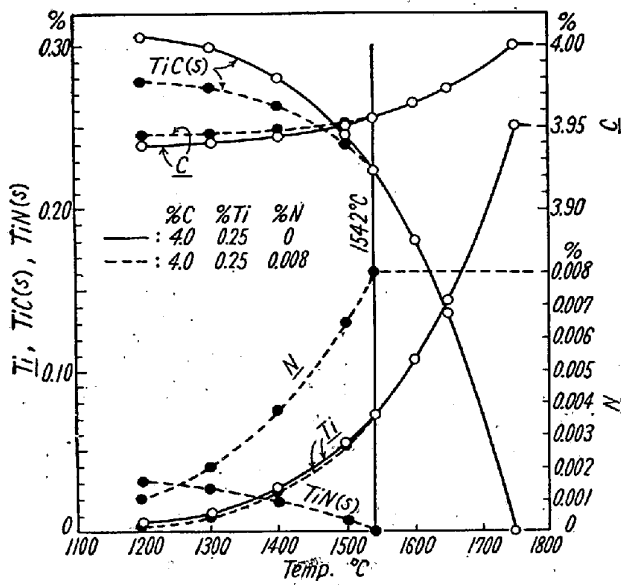


Fig. 1. Relation between the equilibrium contents of $\underline{\text{Ti}}$, $\underline{\text{C}}$, TiC(s) TiN(s) and temperature.

(11)-(3)-(14)

$$\underline{\text{Ti}}_l(1\%) + \underline{\text{N}}_l(1\%) = \text{TiN(s)};$$

$$\Delta F_{14}^0 = -75880 + 26 \cdot 98T \dots (15)$$

ゆえに

$$\underline{\text{Ti}}_l(0 \cdot 25\%) + \underline{\text{N}}_l(0 \cdot 008\%) = \text{TiN(s)};$$

$$\Delta F_{15}^0 = -75880 + 39 \cdot 32T \dots (16)$$

Ti, N を含有する鉄浴に対する TiN の溶解度がきわめて小であると仮定すれば, $\Delta F_{15}^0 = 0$ ならしめる温度 (1657°C) において (16) 式は平衡状態にあることは前と同様である。したがって 1657°C 以下になると TiN が析出するのであるが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) 鉄浴に TiC, TiN が共存する場合

$\underline{\text{C}} = 4\%$, $\underline{\text{Ti}} = 0 \cdot 25\%$, $\underline{\text{N}} = 0 \cdot 008\%$ を含有する鑄鉄浴を高温度から徐冷するとまず 1751°C から次式にしたがつて TiC が析出し,

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

さらに温度が降下すると上式と次式にしたがつて TiC, TiN が同時に析出する。

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

TiC と TiN が同時に析出しはじめる温度を求めるには次のごとくすればよい。すなわち $\underline{\text{N}} = 0 \cdot 008\%$ とした場合に種々の温度において TiN が生成するために必要な $\underline{\text{Ti}}$ 量 x' を求めると (15) 式から次式が得られる。

$$\log(x' \times 0 \cdot 008)^* = -\frac{75880}{4 \cdot 575T} + \frac{26 \cdot 98}{4 \cdot 575} \dots (17)$$

また一方 $\underline{\text{Ti}} = 0 \cdot 25\%$, $\underline{\text{C}} = 4\%$ の熔鉄において種々の温度における TiC と平衡する $\underline{\text{Ti}}$ 量は Fig. 1 に示したとおりである。この両者の $\underline{\text{Ti}}$ 量が相等しくなる温度がいま求めんとする温度であつて計算の結果 1542°C である。1542°C 以下の任意の温度における $\underline{\text{Ti}}$, $\underline{\text{C}}$, $\underline{\text{N}}$, TiC, TiN の平衡値を求めるには次のごとくすればよい。すなわち $\underline{\text{Ti}} = 0 \cdot 25\%$ のうちで TiC となつた $\underline{\text{Ti}}$ 量を $x\%$, TiN となつた $\underline{\text{Ti}}$ 量を $y\%$ とすれば TiC となつた C 量は $\frac{12 \cdot 01}{47 \cdot 90} x$, TiN となつた N 量は $\frac{14 \cdot 008}{47 \cdot 90} y$ % である。したがつて (9) 式を導いたと同様にして次式が得られる。

$$\underline{\text{Ti}}_l\{(0 \cdot 25 - x - y)\% \} + \underline{\text{C}}_l\left\{4 - \frac{12 \cdot 01}{47 \cdot 90} x\right\}\% = \text{TiC(s)};$$

$$\Delta F_{16}^0 = -44000 + 21 \cdot 74T - 4 \cdot 575T$$

$$\times \log(0 \cdot 25 - x - y)\left(4 - \frac{12 \cdot 01}{47 \cdot 90} x\right) \dots (18)$$

$$\underline{\text{Ti}}_l\{(0 \cdot 25 - x - y)\% \} + \underline{\text{N}}_l\left\{0 \cdot 008 - \frac{14 \cdot 008}{47 \cdot 90} y\right\}\% = \text{TiN(s)};$$

$$\Delta F_{17}^0 = -75880 + 26 \cdot 98T - 4 \cdot 575T$$

$$\times \log(0 \cdot 25 - x - y)\left(0 \cdot 008 - \frac{14 \cdot 008}{47 \cdot 90} y\right) \dots (19)$$

T°K において両式がともに平衡状態にあれば (18) (19) 式の ΔF はいずれも 0 であるから次式が得られる。

$$\log(0 \cdot 25 - x - y)\left(4 - \frac{12 \cdot 01}{47 \cdot 90} x\right) = -\frac{44000}{4 \cdot 575T} + \frac{21 \cdot 74}{4 \cdot 575} \dots (20)$$

$$\log(0 \cdot 25 - x - y)\left(0 \cdot 008 - \frac{14 \cdot 008}{47 \cdot 90} y\right) = -\frac{75880}{4 \cdot 575T} + \frac{26 \cdot 98}{4 \cdot 575} \dots (21)$$

(20) (21) の連立方程式を 1542°C 以下の各温度について解けば x および y が求められこれから $\underline{\text{Ti}}$, $\underline{\text{C}}$, $\underline{\text{N}}$, TiC, TiN の量が得られる。計算の結果は Fig. 1 に破線で示したとおりである。

III. $\text{TiO}_2(\text{s})$, $\text{TiO}(\text{s})$ および $\text{TiS}(\text{s})$ の生成温度

鼠鑄鉄中の O の含有量については現在正確に知られていないが以下次の仮定を設けてこれらの化合物が含 Ti 鼠鑄鉄浴中に独立相として生成する概略の温度を算出す

註 * この x' は (9) 式の $0 \cdot 25 - x$ に等しい。

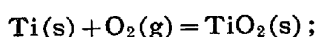
ることとした。

(仮定 1) 鑄鉄浴に Table 1 に示すように $Ti=0.25\%$, $S=0.03\%$, $O=0.002\%$ が含有されている。

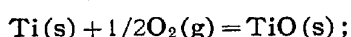
(仮定 2) 上記成分の鑄鉄浴から析出する酸化 Ti および硫化 Ti は TiO_2 , TiO および TiS で示される化合物である。

(仮定 3) これらの化合物の鑄鉄浴に対する溶解度は零である。

TiO_2 , TiO の標準生成自由エネルギーはそれぞれ次式で与えられている。



$$\Delta F_{18}^0 = -217500 + 41.4T \dots\dots\dots (22)^9$$



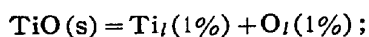
$$\Delta F_{19}^0 = -122300 + 21.3T \dots\dots\dots (23)^{10}$$

次に

$$1/O_2(g) = \underline{O}_I(1\%); \quad \Delta F_{20}^0 = -28220 - 0.57T \dots\dots\dots (24)^{11}$$

ゆえに (3) (22) (24) および (3) (23) (24) 式から $TiO_2(s) = \underline{Ti}_I(1\%) + 2\underline{O}_I(1\%);$

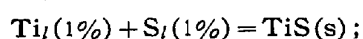
$$\Delta F_{21}^0 = 154060 - 53.54T \dots\dots\dots (25)$$



$$\Delta F_{22}^0 = 87080 - 32.87T \dots\dots\dots (26)$$

(25) および (26) 式を基として $Ti=0.25\%$, $O=0.002\%$ なる成分の鑄鉄浴から $TiO_2(s)$ および $TiO(s)$ が生成する温度を計算すると, $TiO_2(s)$: $1629^\circ C$, $TiO(s)$: $1542^\circ C$ となる。

次に有川一成田氏¹²⁾によると



$$\Delta F_{23}^0 = -122820 + 51.46T \dots\dots\dots (27)^*$$

(27) 式を基にして $Ti=0.25\%$, $S=0.03\%$ なる成分の鑄鉄浴から $TiS(s)$ が生成する温度を求めると $1725^\circ C$ となる。これらの温度の求め方は前記と同様であるから省略する。

IV. 考 察

以上の計算結果から考察すると Table 1 に示す成分の鑄鉄浴を高温度から徐冷するとまず $1751^\circ C$ のごとき高温度で $TiC(s)$ の析出が始まりその後 $TiS(s)$, $TiN(s)$, $TiO_2(s)$, $TiO(s)$ 等の析出が続いて起る可能性が認められるが S , O , N の含有量は微量であるから鑄鉄内に析出する Ti 化合物は大部分 $TiC(s)$ であ

ることが容易に推定される。たとえば $1400^\circ C$ および $1450^\circ C$ において平衡状態にある $C=4.0\%$, $Ti=0.25\%$, $N=0.008\%$ なる成分の鑄鉄浴中に存在する $TiC(s)$ および $TiN(s)$ の形態の Ti の全 Ti 含有量に対する割合を Fig. 1 から求めると Table 2 のごとくである。

Table 2. Ratio of Ti as TiC and TiN forms to total Ti at $1400^\circ C$ and $1450^\circ C$.

Temp. ($^\circ C$)	Ti (%)	
	Ti as TiC form	Ti as TiN form
1400	84	6
1450	81	4

以上の計算結果は勿論正確なものではない。その第 1 の原因は本計算を問題の Ti 化合物はすべてこれらの化合物の化学分子式で表わされる物質として析出するものと仮定して行つた点にある。ところがたとえば Hume et al¹³⁾ が TiC と TiN とはすべての割合で固溶体を形成するといっているように含 Ti 鑄鉄浴中に析出する Ti 化合物は仮定したような簡単な化合物でなくして複雑な成分の化合物あるいは固溶体かも知れない。しかしながら著者等の研究⁹⁾によつて普通成分の S-H 鑄鉄に含有されている炭化 Ti に関する限り大部分純粋に近い TiC なる化合物であることが推定されている。第 2 の原因は或種の成分の活量係数におよびその成分の影響を全く無視して行つたことである。鑄鉄浴に含有される諸成分の活量係数を定めるのに必要な相互作用係数がまだ正確な計算ができる程充分に知られていないからである。したがつてこれによる誤差はある程度大きいことは止むを得ない。第 3 の原因は鑄鉄浴より析出する前述の Ti 化合物は鑄鉄浴に全く溶解しないことを仮定したことである。しかしながら現在のところ Ti 化合物の溶解度の程度を知る正確な実験的資料が見当たらないので仮定が計算結果にいかなる程度の誤差をもたらすかは予想されない。

Tofaute-Büttinghaus¹⁴⁾ の Fe-C-Ti 3 元系状態図に関する研究によると本計算の対象とした $C=4.0\%$, $Ti=0.25\%$ の鑄鉄は $1400^\circ C$ において液相単一相の分野にあつて $TiC(s)$ は存在していないことになつている。この点は著者等の計算結果と大いにことになつているが、同氏等はかような成分のものについてはおそらく実験を行つておらず、したがつて同氏等によつて示されている上記の点については大なる疑問があると考えられる。

註 *原著者の結果に多少の修正を加えてある。

なお、著者等が前研究において造つた砂型鑄造のS-H 鑄鉄試片のTiCの形態のTiはTable 2に示した量におおむね近く全Ti含有量の80%内外であることは興味ある事実である。これは本計算結果に密接な関係があることが推察される。現在本計算結果を確める実験を行つているのでその結果をもつて上記の関係を明らかにしようと思う。

V. 総 括

1) Si, Mn および P 以外に $C=4.0\%$, $Ti=0.25\%$, $S=0.03\%$, $N=0.008\%$, $O=0.002\%$ なる成分の鑄鉄浴が徐冷する間にTiC(s)およびTiN(s)が析出する道程を熱力学的に明らかにした。

2) 1) の計算によると $1400\sim 1450^{\circ}\text{C}$ において平衡状態にある上記成分の鑄鉄浴中には全Ti含有量の約80%のTiがTiC(s)の形態において存在することを知つた。

3) 上記成分の鑄鉄浴からそれぞれ $TiO_2(s)$, $TiO(s)$ あるいは $TiS(s)$ が生成する温度を熱力学的計算によつて求めた。

4) 本計算結果の正確度を種々の点から検討した。

5) 上記の計算結果は余り正確とはいえないがこれによつてS-H鑄鉄浴中におけるTiの挙動の概略の傾向を知ることができた。(昭和31年8月寄稿)

文 献

- 1) 沢村宏, 津田昌利: 鉄と鋼, 40 (1954) 622
- 2) 沢村宏, 津田昌利: 鉄と鋼, 38 (1952) 150
- 3) 沢村宏, 津田昌利: 日本鉄鋼協会第51回講演会において発表 (1956年4月), 本誌寄稿中.
- 4) F. D. Richardson: J. Iron & Steel Inst., 175 (1953) 33
- 5) A.I.M.E.: Basic Open Hearth Steel Making, (1951) 638
- 6) 同 上 669
- 7) 同 上 573
- 8) J. Pearson and V. J. C. Ende: J. Iron & Steel Inst., 175 (1953) 52
- 9) F. D. Richardson and Jeffes: J. Iron & Steel Inst., 160 (1948) 261
- 10) O. Kubaschewski and W. A. Dench: J. Inst. Metals, 83 (1953/54) 87
- 11) J. Chipman, J. C. Fulton, N. Gokun and G. Casky, Jr.: Acta Metallurgica, 2 (1954) 439
- 12) 有川正康, 成田貴一: 鉄と鋼, 39 (1953) 352
- 13) W. Hume-Rothery, G. V. Raynon and A. J. Little: J. Iron & Steel Inst., 145 (1942) 129
- 14) W. Tofaute und A. Büttinghaus: Arch. Eisenhüttenw., 12 (1938) 33