Ti-Fe-C 三元系平衡状態図の研究 (第2報)*

村上陽太郎*** 木村 啓造** 西村 義雄****

Yôtarô Murakami, Hirozô Kimura and Yoshio Nishimura : An Investigation on the Titanium-Iron-Carbon System (2nd Report). The solid solubility ranges of the phases and their equilibrium relationships in the Ti-Fe-C system were studied by microscopic examinations and X-ray analysis. The results of investigation indicate that the following solid

** 京都大学工学部 *** 金属材料技術研究所
**** 住友金属工業株式会社

* 1957年4月本会東東大会に発表

phases exist in this ternary system: titanium-rich solid solutions α or β , graphite, δ phase known as titanium carbide phase, TiFe phase, TiFe_2 phase and iron-rich solid solution α or γ , but no ternary compound is detected. The δ phase region is given as from 13 to 20 weight % C and the maximum solid solubility of Fe in this phase is about 15 weight %. A change of the C concentration in the δ solid solution has a greater effect upon the lattice parameter of the δ phase than that of Fe concentration. The solid solubility of ternary TiFe phase is given as from 52 to 54 weight % of Fe and the maximum solubility of C is considered to be less than 0.1 weight % Fe. The ternary TiFe_2 phase has a wide range of solubility of iron which extends from 69 weight pct to 77 weight pct of iron, and the maximum solid solubility of carbon in the TiFe_2 phase is considered to be less than 0.2 weight pct of carbon. The δ solid solution is in equilibrium with α or β titanium, TiFe phase, TiFe_2 phase, α or γ iron and graphite, and there exist two quasi-binary eutectic reactions of liquid $\rightleftharpoons \delta + \text{TiFe}_2$ and liquid $\rightleftharpoons \delta + (\text{Fe})\alpha$.

(Received August 2, 1957)

I. 緒 言

Ti-Fe-C 系は 1938 年 Tofaute ら⁽¹⁾により Fe 隅状態図が研究されている。当時は Fe-Ti 二元系において TiFe_3 相が存在するものと考えられていたが、前報⁽²⁾で述べたように TiFe_3 相は認められず、従つて本研究はすでに明らかとなつた Ti-C 系⁽³⁾および Ti-Fe 系⁽²⁾⁽⁴⁾を基礎としてこの三元系に存在する各相について検討を加え、それらの平衡関係を X 線分析、顕微鏡検査、その他の方法により究明した。本研究では、Fe-C 系として安定平衡状態図⁽⁵⁾を採用したので Fe_3C およびその他の鉄の炭化物は準安定相として取扱つた。

II. 実験試料および方法

1. 試料

Ti は品位 99.7% の Kroll Ti を、Fe は前報⁽²⁾と同じく精製した電解鉄を、炭素は分光分析的に純粋である人造黒鉛電極棒を粉砕して用いた。試料の調製は前報と同様にそれぞれ計算量を加圧成型したのちアルゴンアーク炉で溶解した。C 含有量が約 5% 以上の試料では溶解に先立ち、アルゴン囲気中で空気酸化を防ぎながら 1200° に約 10 hr 予備焼結を行うことにより配合炭素の損失を防ぎ、予定成分に近い試料を得た。なお C 含有量が多くなれば融点は極めて高くなるため、使用した電弧炉は高温に耐えるよう保護を完全に行い、ルツボは黒鉛製を用いた。試料の偏析をさけるため、本装置により完全溶解が可能なよう試料の総量は 10 g の少量に限定した。

2. 融点の測定

Ti ならびにその合金は通常の金属の溶解に用いられる耐火物と反応し汚染をうけるため、また融点が極めて高く 2000~3000° にわたるものが多く通常の方法は応用することが出来ない。故に著者の一人が報告⁽³⁾した融点測定のため設計した真空電気抵抗炉を用いた。直径約 16 cm の真空

容器内に 2 本の電極を具え、モリブデン板または黒鉛製の発熱体を取付けて、それ自身の抵抗を利用して 200~400 A の電流によつて加熱する。黒鉛発熱体の場合には試料はその横穴中に入れて横から観測を行つた。光高温計を用いて試料の温度を測定しながらその形状を観察し、溶解に伴う形状の変化を基にして融点を求めた。

3. 顕微鏡検査、X 線分析および化学分析

顕微鏡検査は前報と同様にして研磨を行つたが、Fe 含有量の多い試料では腐蝕液として 2% Picral を用い、その他は弗酸、硝酸およびグリセリンの混液を用いた。

X 線分析は直径 90 mm の Debye カメラを用いて行い、相の確認を行つた。20% Fe 以上の試料に対しては Fe の $K\alpha$ 線を、20% Fe 以下の試料には Cu の $K\alpha$ 特性線を用いて撮影した。

化学分析法は Ti および Fe の定量については前報と同じく、C の分析は燃焼重量法により全炭素量を求めた。装置は JIS の鉄鋼中の炭素分析装置に準じたものを用い、燃焼温度は約 1300° とし時間は 25~30 min で行つた。

III. 実験結果ならびに考察

1. Ti-Fe-C 三元 δ 相について

Ti-C 二元系において TiC なる化合物は広い範囲の固溶体を作り δ 相と呼ばれ、1750° (包晶温度)において 11~20 wt %, 低温ではその範囲はやや狭く 13~20 wt % の C を固溶し、その結晶構造は NaCl 型の立方晶である。その格子常数は TiC すなわち、C 20 wt % において最大で 4.325 Å であるが、C 量の減少と共に格子常数は 4.30 Å まで変化することが知られておる⁽³⁾。

TiC を基点とし C 約 10~20%, Fe 約 20% 以下の各種組成の試料 42 個を溶製し、1900° に熱処理したのち水焼入して顕微鏡検査によつて δ 相の境界を求め、X 線分析によつて δ 相の格子常数におよぼす Fe および C の影響を検討した。

Photo. 1 は Fe 7.55%, C 13.63% の試料の顕微鏡組織で δ の単相である。さらに Fe 含有量が増加しても約 Fe 15% までは Photo. 3 および 8 に示すように δ の単相である。Fe の固溶量が増加すれば δ 相の C 固溶範囲は小となり、C 含有量の少い側にては粒界に β -Ti が、Fe およ

(1) W. Tofaute, A. Büttinghaus: Arch. Eisenhütt., **12**(1938), 33.

(2) 村上, 木村, 西村: 本誌, **21**(1957),

(3) 西村, 木村: 本誌, **20**(1956), 528.

(4) 西村, 亀井: 京都大学工学研究所集報, **6**(1954), 38;

(5) J. B. Austin: Metals Handbook (1948), 1181.

び C の増加に伴い TiFe が現われ、さらに Fe, C が増加すれば **Photo. 2** に示すように粒界に TiFe_2 が認められる。高炭素側では初晶 δ 相の粒界に黒鉛と δ との共晶が現われている。これらの試料の顕微鏡検査の結果 δ 単相の試料を○印で、2 相共存を●印、3 相共存を△印で図示すれば **Fig. 1** の如くなる。

Fig. 1 Phase boundaries of the ternary δ phase at 1000° .

Table 1 Chemical analysis and Lattice parameter of the ternary δ phase (Ti-Fe-C).

Specimen No.	Chemical analysis (wt %)			Lattice constant in Å
	Ti	Fe	C	
2A	86.20	1.77	12.06	4.313
2B	83.29	2.57	14.33	4.311
2C	80.89	2.45	15.96	4.321
4B	81.45	3.70	14.66	4.315
4C	80.30	3.20	16.96	4.319
4D	77.74	3.81	18.06	4.320
6A	84.16	5.19	10.12	4.308
6B	82.23	5.33	11.86	4.307
6C	80.30	4.95	14.12	4.317
6D	78.75	5.50	16.13	4.318
12C	72.40	9.88	16.49	4.310
1N	76.07	5.67	18.03	4.317
2N	74.71	9.16	16.27	4.320
1P	75.75	6.65	17.36	4.318
2P	69.55	15.23	10.16	4.321

ばす Fe の影響は C の影響に比べて小である。融点は後

述するように TiC の 3150° を極大点とし、C 含有量の減少並びに Fe 含有量の増加によつて低くなつてい

2. TiC-TiFe 間の平衡関係について

TiC と TiFe とを結ぶ直線上の組成の 16 個の試料について、 1000° に焼鈍したのち水焼入を行い、顕微鏡検査、X 線分析により検討を加えた。

Fig. 2 X-ray diffraction patterns of alloys situating on a section of TiC-TiFe.

横軸に各 Debye 輪より算出した $\sin \theta$ の値をとり、縦軸に Debye 輪の強度をとつて X 線分析の結果を図示すれば **Fig. 2** の如くであつて、この直線上の試料はすべて δ 相の NaCl 型立方晶と TiFe 相の体心立方晶との混合より

Photo. 3 Fe 9.16%, C 16.27 % 1000° W.Q. Primary $\delta + a$ few of TiFe. $\times 400$

Photo. 4-6 に示すように初晶 δ の粒界に TiFe 相が認められ、この初晶 δ 相の量は TiFe の配合量の増加すなわち Fe 量の増加並びに C 量の減少に伴つて少くなつてい

マイクロビッカース硬度計により、荷重 100 g を用いて初晶と他の部分の硬度を測定した結果は **Photo. 7** に示すよう

なり、他の三元化合物の存在は認められない。

顕微鏡検査の結果 TiC 80 %、TiFe 20 % までの試料は **Photo. 3** に示すように殆んど δ の単相であり、このことは δ 相が Fe に対し広い範囲の固溶度をもっていることを示し、前節の結果と一致している。さらに TiFe の配合の増加に伴い

初晶と他の部分の硬度を測定した結果は **Photo. 7** に示すよう

で、初晶の硬さは約 VHN 3000~3400 であつて、こ

れは TiC 単相の硬度 VHN 3400 と一致し、粒界の存在する TiFe 相の硬度は VHN 850 で TiFe 単相の硬度 VHN 860 とよく一致している。

Photo. 4 Fe 20.09%, C 1.78 % 1000° W. Q., δ + TiFe.

Photo. 5 Fe 37.02%, C 5.71 % 1000° W. Q., δ + TiFe.

Photo. 6 Fe 49.75 %, C 1.91 % 1000° W. Q. δ in the TiFe matrix.

Photo. 7 Fe 43.31 %, C 3.74 % 1000° W. Q. hardness of TiFe and δ phases was measured by a microvic-kers hardness tester.

C 0.1 % 以上の試料では極めて微細であるが初晶として δ 相が認められ、従つて TiFe 相の C 固溶量は極めて少く 0.1 % 以下であると考えられる。

TiC-TiFe 直線上の組成をもつ試料の融点は後述のように TiC の 3150° より TiFe の 1910° に向つて連続的に低くなつていく。

3. TiC-TiFe₂ 間の平衡関係について

前節と同様に TiC と TiFe₂ を結ぶ組成に相当する 14 個の試料を熔解して平衡関係を検討した。1000° より水焼入を行つた試料の X 線分析の結果は Fig. 3 に示すよう、 δ 相の NaCl 型立方晶と TiFe 相の六方晶との混合より三元化合物は存在しない。

顕微鏡検査の結果 TiC 80 %, TiFe₂ 20 % までの試料は δ の単相であるが、TiFe₂ が 30 % の試料では粒界に TiFe₂ が認められ、さらに TiFe₂ 量の増加と共に初晶 δ の領域は小となり、粒界の面積が広がつて来るが、C 0.2 % 以上の試料では初晶に δ が認められる。これらは Photo. 8~10 に示すようである。TiFe₂ 60 % を配合した Ti 48.71 %, Fe 42.25 %, C 7.95 % 合金について初晶と粒界の硬度をマイクロビッカース硬度計で測定した結果は Photo. 11 に示すよう、初晶は VHN 3400~3000 で粒界の硬度は VHN 約 1000 であり、これらはそれぞれ δ 相および TiFe₂ の硬度と一致している。

この断面上の試料の融点も前節と同様の傾

向を示し TiC より TiFe₂ の 1530° に向つて連続的に低くなり、C 約 0.2~0.3 % に極小を持つていようである。

C 0.2 % (TiC 1 %, TiFe₂ 99 %) の試料の融点は TiFe₂ に

極めて近く両者の融点の差はこの実験では決定することは出来なかつたが、TiFe₂ と 0.2 % C の試料を並べて同時に加熱すれば、C 0.2 % 試料の方が早く熔解し融点が低いことが判明した。Ti-Fe-C 三元系における各相の平衡関係より理論的に考察を加えると、この断面において TiC と TiFe₂ は擬二元系をな

し、約 0.3 % C, 1520° において擬二元共晶反応があるもの

Fig. 3 X-ray diffraction patterns of alloys situating on a section TiC-TiFe₂.

Photo. 8 Fe 15.23 %, C 16.10 % 1000° W. Q. δ .

Photo. 9 Fe 36.62 %, C 10.08 % 1000° W. Q. δ + TiFe₂.

Photo. 10 Fe 59.77 %, C 3.92 % 1000° W. Q. δ + TiFe₂.

と考えられる。

4. TiC と Fe 間の平衡関係について

TiC と Fe との断面についても 1000° に焼鈍，水焼入して同様の検討を加えた。X 線分析の結果は Fig. 4 に示

Photo. 11 Fe 42.25%, C 7.95 % 1000° W. Q. hardness of TiFe_2 and δ phases was measured by a microvickers hardness tester.

すようで δ 相の NaCl 型の立方晶と α -Fe の体心立方晶との混合であつて三元化合物は認められなかつた。顕微鏡組織もまた Photo.

12~14 に示すように TiC より Fe に向うに従つて初晶 (δ 相) の量を減じ地は δ と Fe との共晶組織を示している。

TiC 10 %, Fe 90 % を配合した試料の分析結果は Ti 7.10 %, C

1.74 %, Fe 91.24 % であり若干配合炭素の損失があり、その組織は Photo. 14 に示したように微量の δ 相と初晶として含んでいるが殆んど δ と α -Fe との共晶組織である。これは Tofaute の

Fig. 4 X-ray diffraction patterns of alloys situating on a section of TiC-Fe.

結果とは一致していて TiC と Fe とは凝二元共晶をなし、共晶点は Ti 約 7 %, C 約 1.7 % の位置であることを確めた。

5. Ti-Fe-C 三元系の 1000° の等温断面について

TiC と Fe 99 %-C 1 % の断面および TiC と Fe 93.3 %-C 6.7 % (Fe_3C に相当) の断面の試料について 1000° で焼鈍したのち水焼入を行つた。Fe-C 二元系の近くにおいて 1000° で安定相である γ -Fe (オーステナイト) は、この実験で行つた焼入条件では常温まで保持することは出来なかつた。従つて観察されるパーライトおよび Fe_3C は冷却の途中で γ -Fe より生じた非平衡相と考えた。

以上前節までの実験結果および Tofaute らの Fe 側の研究を参考として 1000° の等温断面を考えると Fig. 5 のようになる。

IV. 結 言

Ti-Fe-C 三元系においてはそれぞれの二元面に添つて δ 相, Ti (α または β), TiFe , TiFe_2 , Fe (α または γ) および黒鉛が存在し、三元化合物は存在しない。

TiC 化合物 (δ 相) は Ti-C 二元系においては 13~20 % C を固溶し、C 17 % において最大約 15 % の Fe を固溶する広い範囲の固溶体を作る。 δ 相は α -Ti, β -Ti, TiFe , TiFe_2 , α -Fe, γ -Fe および黒鉛と平衡関係にあり、 δ と TiFe_2 および δ と α -Fe は凝二元共晶を作っている。

TiFe 相は二元系では 52~54 % Fe の範囲を占めているが、C の固溶限は約 C 0.1 % 以

Fig. 5 Schematic isothermal section of the Ti-Fe-C system at 1000°.

Photo. 12 Fe 51.70%, C 10.49 % 1000° W. Q. δ + eutectic.

Photo. 13 Fe 57.40%, C 8.04 % 1000° W. Q. δ + eutectic.

Photo. 14 Fe 91.24 %, C 1.74 % 1000° W. Q. Eutectic of δ and α -Fe.

内である。

TiFe_2 相は同様に 69~77 % Fe の領域を占めているが、その最大の C 固溶限は 0.2 % 以内である。

本研究の遂行に当り種々御援助を賜つた西村秀雄名誉教授に厚く感謝を捧げる。なお本研究費の一部は文部省科学試験研究費によつた。