

## 砂鐵鑛製鍊に關する研究報告

梅 津 七 藏

## 目 次

## I 緒 言

## II 本研究装置及方法

(イ) 實驗設備

(ロ) 鑛滓の驗熱に就て

(ハ) 熔融爐及熔器

(ニ) 鑛滓の流動率及粘性測定装置其等の方法

(ホ) 本實驗に採用したる粘性測定法及其装置

## III 實驗結果概要

## IV 實驗結果による結論に基き含チタニウム鑛滓處理に關する考察

## V 附録流動鑄型特許公告寫

## VI 附 圖

第1圖 諸外國チタニウム含有鑛滓成分の三角形ダイアグラム

第2圖 外國チタニウム含有鑛滓成分と本實驗鑛滓成分の三角形ダイアグラム上の比較

第3圖 實驗装置の一般配置圖

第4圖 流動法粘性測定装置ノ詳細圖

第5圖 實驗結果に於ける本實驗チタニウム含有鑛滓の諸性質の數値ダイアグラム

第6圖 チタニウム含有各種鑛滓の顯微鏡的組織

## I 緒 言

砂鐵鑛製鍊に關して既に豫報したるが如く今日迄内外國に於ける其等の研究の數少く其の記録の正確を缺き確定的の要領を得るに困難なり、更に其の根本的研究に至りては其の觀るべきもの甚だ少なき事、我國の如き砂鐵鑛研究の緊急なる場合最も遺憾とするところなり、先づ本問題に對して爾來識者の研究經驗せる記録及諸說に従へば、砂鐵鑛中鐵分以外の主なる不純物チタニウムが其の製鍊に少なからず影響するものとす、殊に其の製鍊作業に於て最も肝要なる點は製鍊鑛滓中に及すチタニウムの影響即ちチタニウム含有の鑛滓の諸性質を確め其の正體を明にするにあり、而して今日迄其等の記録に於て實際實驗的研究の數字極めて少なし。

其の起因するところ多々ならんも亦本研究のチタニウム含有鑛滓は非常なる高溫度熔融點を有し且つ多種酸化物より構成せらるゝものなるを以て其の研究装置方法等に困難を來す可きに依るものと思考せらる、依て本研究に於てはチタニウム含有鑛滓の研究に際し其の流動性、粘性、比重及物理的或は化學的構成等の諸性質を可及的明白にせんとするものなり本報告は其の實驗装置方法等を主として述べ且つ今日迄の研究進行結果の概要を略記せんとす。

## II 本研究装置及方法

本研究装置及方法に就ては前述せるが如く其の目的を達せんが爲め非常なる困難を生じたるものにして、今日迄種々なる装置及方法を以て考究せられたれ共其の多くが普通金屬或は比較的低溫度の熔融點物體に對する測定装置方法のみとす。

チタニウム含有鑛滓の如き高温度の熔融點を有する而も其の構成物質が多種酸化物より成れるものに於て其物理的及化學的諸性質を研究する事は誠に周到なる注意を要するものなるを以て其等の點に就ては最も困難を感じたり。

研究概要は可及的實地に近く且つ比較的正確なる實驗結果を得んが爲めに普通チタニウムを含有せざる熔鑛爐鑛滓にして最も適當なる成分を有するものを探り之にチタニウムを混し是れを人工的加熱熔融せしめ多種チタニウム含有鑛滓を作り特種の實驗裝置方法を考究したるものなり。

#### (イ) 實驗設備

實驗設備は第三圖を以て示すが如く2本の直徑2吋なる炭素棒電極を有する、(F)なる電氣抵抗爐を使用し其の中心に熔融坩堝6番を自由に挿入し得べく、且つ其の周圍にクリプトルを詰め得る圓形の穴あり、其の6番坩堝内に更に試料を入れたる2番の坩堝を入れて上部三重の蓋をなし電氣抵抗熱を以て加熱熔融するものとす。

檢熱は北辰電機製作所製ピポットタイプの291.9 オームを有するミリボルトメーターを使用し附屬熱電偶は白金ロヂューム線直徑0.5 mm とす、此の熱電偶を(P)なる硅質保持管を以て熔融坩堝の直上より自由に上下せしめ得る裝置となし、高温度熔融物の温度を測定す(C)は其の場合のコールドジャンクション(P<sub>1</sub>)はミリボルトメーターなり、斯くして熔融したる熔體物を次に(M)なる流動性測定裝置に依りて各種のチタニウム含有鑛滓を實際に流し込み其等の流動率を測定す(T)は其場合の一定落差を有せしむる爲めのホツパーに附屬するストツパーなり、直徑4 mm の細き炭素棒の先端に黒鉛を圓錐形に附着せしめたるものにしてスプリングの裝置を以て一定速度に開孔し得るを目的とす(1)(2)(3)なる小孔は自動的に熔體流動速度を測定する爲に裝置せられたるものにして其測定器(R)は3個のマグネットを有し其の一端に夫々記録計連結し時計仕掛にて回轉するテープに自動的に曲線を記録せしむ、(1)(2)(3)の小孔には流動鑛型の底部に細きアルミニウム線を連結せる細き銅線を埋藏し1,000°C以上の熔體が流動しアルミニウム線と相接する時は此線直に加熱熔融の爲めに切斷し(E)なる蓄電池より來る電流は先づ(1)(2)(3)の順に遮斷せられ3個のマグネットは夫々一定距離の時間を示す様に裝置せり又(M)なる裝置の右端にある4個の小孔は流動鑛型の温度を自由に電氣的に加熱し得る爲めニクロム抵抗線を埋藏せるものにして(S<sub>M</sub>)なる100ボルトの交流電氣は(N)なる抵抗器及(A)なる電流計を通して之を加熱す、(P<sub>2</sub>)は鑛型温度檢熱用熱度計にしてニューヨーク、ウイルソン、マエウレン會社製ミリボルト、メーターと附屬熱電偶は白金ロヂューム線直徑0.5 m.m.なり、(S<sub>P</sub>)は電氣爐の電源220ボルトの引込線にして(T<sub>1</sub>)變壓機によりて30ボルト45ボルトに變壓し得べく(T<sub>2</sub>)變壓機によりて尙細く其の電壓を加減し得、(A<sub>1</sub>)なるアンペアメーター及(V)なるボルトメーターを通して(S<sub>S</sub>)なるスイッチによりて電氣爐に通ず流動性測定裝置内部構造は第三圖に示せるが如し其の裝置及方法の詳細なる説明は後述するものとす。

#### (ロ) 鑛滓の驗熱に就て

最も高温度の驗熱に就ては今日猶其の適當なるものあらざれども普通一般に使用せらるゝものは熱電對測定法にて白金ロヂニウム熱電偶なり、光度高熱計にては反射熱度計及びオプチカルパイロメーター等なり、然るに本實驗試料鑛滓の驗熱に於ては實際種々なる測定上の困難を生ずるものにして是等何れも充分なる良結果を得ず、使用せる白金ロヂニウム高熱計の欠點とするところは  $1,500^{\circ}\text{C}$  以下の温度測定に於てのみ使用し得べく本鑛滓の熔融點の如きは其の許容し得べき温度にあるも之を數回連續的に長時間使用する時は瓦斯の影響を蒙る事甚だしく熱電偶は直に其表面變化せられ屢々補正を行ふ必要あり殊に此の鑛滓の如き成分を有する熔體に於ては熱電偶の保護管に適當なるもの少なし、今假りに珪質管或はマグネシヤ管等を使用するも鑛滓熔體中には絶対に之を挿入すること能はず、之れ直に熱電偶を損するを以てなり、又光度高熱計にありては約  $2,000^{\circ}\text{C}$  迄の高熱度を測定するに便あるも測定物が光學上暗黒體の輻射體を完全に有するものなるか又裝置上他の反射熱の影響少なきか全々其等に關係なき場合に其の誤差を生ぜざるものにして例へば

- (a) 熾熱せる非暗黒體の周圍暗黒なる場合其の輻射能 1 よりも小なる爲め同温度の暗黒體よりも其輻射光弱く從て其の測定温度は低き價を示すべし
- (b) 熾熱せる非暗黒體の周圍明き場合例へば燒鈍爐中にありては物體自身の輻射する光と爐壁より發し物體面に當りて反射する光との和が光度高熱計に依て觀測せらるゝ事になり眞の温度より高き價を得べし

本實驗熔融爐はクリプトルを使用し且試料鑛滓が熱傳導率の最も不良なる物體なるが爲め光度高熱計即ちフェリーラジエーションパイロメーターを使用したるに其の影響を蒙ると共に瓦斯の發生一定ならず、從て其熱吸收率も亦不定にして試験の結果に依るに其の誤差の甚だしきに至りては攝氏 50 度乃至 80 度に達せり、依て本實驗に於ては最も高温度熔融點を有するもの幸ひ  $1,400^{\circ}\text{C}$  より  $1,450^{\circ}\text{C}$  の間にある試料なるを知り白金ロヂニウム熱電偶を使用し其の熱電偶保護管をして特別の裝置を考案し鑛滓に對して耐久性を増加せしめ、且つ 2—3 回實驗使用後は必ず之が補正を行ひ正負各々  $20^{\circ}\text{C}$  以内の誤差に留まらしむるを得たり、依て本報告には熱電偶高熱計に依る實驗結果を上げたり、保護管の耐久性を増加せしむ可き特別の裝置は珪質保護管の外部に鑛滓が接觸するも容易に珪酸化合物を作らしめざる爲め黒鉛粉末の水溶解物を數回に亘りて薄く塗着せしめ其の影響を避け、一方檢熱に際して鑛滓の熔融點近くに於て最も短時間坩堝中に挿入し且つ驗熱物體表面上約 5m.m の一定場所に於て驗熱するものとし、熔滓中に熱電偶保護管を挿入せしめず、今熱傳偶を熔體中に挿入するは檢熱上最も良好なる方法なれども鑛滓にありては右の特別裝置を有する保護管と雖も高價なる珪質保護管の生命を短くし其熔體中に挿入し再び抜き取る時其れに附着試料の減量は各鑛滓試料に對し不定にして次に行ふ流動鑛滓に對ん爲めに其の量一定せず、其比較實驗に誤差を及す虞あり故に本實驗に於ては殆んど近似温度を示すべき熔體表面上の温度を測定し是れを以て各種鑛滓の熔融點と認めたり。

#### (ハ) 熔融爐及熔器

鑛滓熔融爐は前述せるが如く鑛滓自身が非常に高温度の熔融點を有する爲自然本實驗に使用したるが如きクリプトル電氣抵抗爐を使用するが最も便利なるが其の使用目的によりては亦前記の如き缺點を生じ易し、熔器は鑛滓(試料)成分以外の他元素の熔融を防ぐ爲めには必然良質の黒鉛坩堝を使用せざる可からず、本使用熔器は6番大の黒鉛坩堝の内に鑛滓試料熔器として200瓦を充分に納め得べき2番大の黒鉛坩堝を用ひ自由に其れを外側坩堝より取出さしめ得る様にせり。

坩堝内の試料を一樣に加熱せんが爲め爐中外側坩堝の周圍に比較的大粒のクリプトルを詰め而して最も此部分の電氣抵抗を大ならしめ且つ兩電極の部分に於ては最も小粒のクリプトルを詰め此部分に於ける抵抗を小ならしむる如くせり、而して鑛滓試料容器蓋及外側坩堝蓋も覆ひたる上更に大なる黒鉛蓋をなして上部三重の蓋を以て容器中の鑛滓試料に對し上下平均せる熱を與ふる様になし此の爐を用ひ實驗の結果比較的平均加熱上昇をなし遂げたり。

檢熱の場合は以上三重の蓋の儘各蓋の中心部に保護管の外徑より少し大なる孔を鑿ち置き此孔を通過せしめて驗熱測定するものとす容器の形は比較的直徑の小なるものを選べり、是れ爐の上下均一熱度を生じ得る範圍に於ては出來得べき丈熱傳導率小なる鑛滓の中心部と坩堝壁の温度を一定せしむるを目的とするにあり。

(二) 鑛滓の流動率及粘性測定装置其等の方法

是等の測定法は普通金屬及非金屬物體の如き熔融點の低きもの或は單純なる化合物に於ては今日迄其の比較的精密なる装置及方法等考案せられたるも本實驗鑛滓の如き多種酸化物を有するものにして且最も高温度の熔融點を有し、殊にチタニウム含有鑛滓にありては其等の測定装置及方法は未だ適當なるものなし、是れ本實驗に於ても此點に關し最も苦心せるところなり、抑々熔體の流動性及粘性は相關連するものにして一般に粘性大なるものは流動性良好ならざるもの多し、従て一方粘性測定に適當なる装置及方法を考ふる時は兩者の性質を共に豫知せらるゝものなり普通吾人の謂ふ粘性とは其の物質の内部を摩擦即ち液體內の一部が互ひに滑り合ふ時に之れを妨げんとする抵抗なり。

(A) 今日使用せられたる粘性測定法

是に就ては流出法と振動法の2種あるが如し、流出法にては液の内部摩擦は毛管を流出する液の速<sup>(1)</sup>率に關係するが故に粘性係數は流出速度より算出す、次にポアシユールの式を示せば

$$V = \pi \cdot P \cdot r^4 \cdot t / r \cdot L \cdot \eta$$

V.....はt秒間に流出したる液の體積(Cm<sup>3</sup>)      P.....管の兩端に於ける壓力の差(ダイ  
イン/Cm<sup>2</sup>)      L.....管の長さ      r.....管の半徑      η.....粘性係數

但し此時液體の各部分は管軸に平行に動き液は壁に於ては靜止し、中央に於ては最大速度を有するものとす、更に毛管は細くして壓力差は非常に少なる事を必要とす。

此方法にて液體及混合液の粘性を測定し好結果を得らると云ふ最近<sup>(2)</sup>プリユス (Plüss)氏は此の方法にて熔融點の低き金屬及合金の粘性係數を測定せり、而し鑛滓の如き高温度の熔融點を有し酸化物元

素の集合物にありては其の装置困難なり。

第2の振動法によりフオーシット (Fawsitt)氏は融點の低き金屬の粘性を測定し、可成の精密なる結果を得たり、使用したる粘性係數を出す算式は次の如し。 $\lambda - \lambda_0 = C_1 \sqrt{\delta \eta} + C_2 \eta + C_3 \eta \delta$

$\lambda$  ……………測定せんとする對數減衰       $\lambda_0$  ……………空氣の對數減衰       $\delta$  ……………液の比重  
 $\eta$  ……………粘性係數       $C_1, C_2, C_3$  ……………装置常數にて既知物に就て實驗を行ひ決定するもの

此の振動法によりて粘性を測定するには液中に於て一つの軸の周りに振動する物體(振子)の對數減衰を測定するものなり、對數減衰は液の内部摩擦と密接なる關係を有し、粘性の大なる液中にありては振子の鎮靜すること速かにして又從て對數減衰が大なり粘性小なる時は之と反對なり、此方法も誠に良き方法なるも高溫度に於ける測定には非常なる困難を生じ絶對値を出す事は殆んど望なしと謂ふ同氏は只比較的測定が相當精密に且つ整齊に行はれ得ば可なりとして此の實驗を行ふものなり、此の測定を精密に行ふには第1に考ふ可き事は坩堝と振子を作る耐火物にして坩堝及振子は熔融鑄滓の化學成分と作用して變化する事決してなく更に振子は其の形狀を作り易く表面が粗ならざる事を要す此點に於ては同氏はベルリンの帝國ポーセリン製造所にて上記の條件を満足したる特製品を使用したりと云ふ其の實驗装置は特種の装置をなせり。

#### (ホ) 本實驗に採用したる粘性測定法及其装置

以上述べたる2方法中第2の振動法は最も良好なるかと思せられるれども實際實驗作業に當りてフオーシット氏の謂ふが如く其の装置等を餘程完全に其の條件に満足せしむるにあらざれば高溫度熔融物測定には反つて誤差の大なるを生じ易い、加ふるにチタ=ウム含有鑄滓は實際に流動する際に諸種の粘性影響を隨伴するの傾向あり、實際製鍊に於ける出滓作業中の事を加味したる爲其等に起因する最も近き結果を比較測定し相當精密なる結果を得且つ其の流動物によりて各種生成物、成分状態をして顯微鏡的に比較研究し得るに最も便なる装置及方法を考へ一つの流動測定法を使用したるものなり、其の實驗に當り先づ本實驗に於ては最初各チタ=ウム含有鑄滓の熔體物をして一定溫度にて一定砂型に流動せしめ其の流長を以て其の流動率を比較測定したるも砂型にありては其の砂型溫度及形狀を絶對的に一定し比較する事甚だ困難にして亦他に金屬金型を使用し、前者の如き缺點を補ひ得しも流動物を急冷せしめてチタ=ウム酸化物の組織状態を顯微鏡的によりて比較考究するに其の不可能なるを知り種々是等の缺點を満足せしむる流動性測定鑄型を研究し最後に附録に詳記したるが如き鑄滓流動鑄型を考案し茲に初めて右兩者の缺點を補ふと共に作業非常に容易にして而も相當精密なる記録を取るに便利なる装置を得たり。

本流動鑄型は目下特許出願第5,905號出願公告決定第8,201號(大正15年2月23日)のものにして其の理論に基き圖面に示すが如く天然産火成岩質抗火石を長方形に切り流動鑄型に加工したるものなり、元來抗火石は其質耐火性にして能く1,300°C位までに耐ゆも其れ以上の高溫度を有する鑄滓熔融物を流動せしむる事不可能なるを以て其の加工表面に特殊の方法即ちアルミナ及

黒鉛粉末の水溶解物を薄く數回に渡りて塗り其の耐火性を増さしむると共に加工表面の摩擦を除去し且つ其の鑄型溫度を自由に希望溫度に平均に高熱せしめ得る様ニクロム抵抗線を利用して加工鑄型の周圍に圖面に示すが如く埋藏せしめ電氣的に加熱し得る装置となせり、抗火石の保溫性の特質及加工容易なるを利用して流動物平均の冷却を謀り且つ流動鑄型を同質抗火石を以て密閉し一部實際流動状態を検し得る様透明雲母板を挿入す、然るときは流動物の接する外氣も鑄型と同一溫度に保たしむるを得たり、而して此の鑄型の流動口は一定量の熔融鑄滓一旦一定の落差を以て流動せしむ可く黒鉛製の坩堝に注入す、而して同時に装置略圖に示せるが如き一つのストップパーを以て一定速度に開孔せらるゝ仕掛とせり、而して此時ストップウオッチ及自動的速度測定機を以て一定距離に於ける流動速度を測定すストップウオッチは注入の際と流動最終の間の時間を計る、鑄型は約3度の傾斜をなさしむるものとす、斯如くして可及的物理的影響を除く装置となし各チタニウム含有鑄滓の流動性を測定する時は今日迄普通使用せられたる測定法の缺點も補ひ比較研究に可成精密なる結果を得たるのみならず本實驗の目的とする顯微鏡組織上の比較を容易ならしめたり、一般に粘性大なるものは其の流動率減少し、流動率と粘性とは相關連し其の密接なる關係を示すものにして此の粘性が其の化學成分溫度の重要關係を有する事は明白なる事實とす、其他物理的關係は實際高爐出滓作業に於て少なからず影響するものならんかと思はる、是れ一定溫度に於て結晶は生じ初め溫度が下降するに従ひて結晶量増加し、母液中に固體結晶が生ずれば其の液の粘性増加すべきを以て結晶が生じ初むる時期より其の粘性質は間斷なく増加す可き道理なり、茲に於て本實驗に於ける粘性測定は實際流動せしめたる場合に於ける粘性を測定せんが爲め取りたる方法とす、即ち本實驗粘性測定方式は次の算法に依れり

$$V = T/L \times 100$$

$V$  ..... 粘性割合       $T$  ..... 要したる時間(秒)       $L$  ..... 流動全長(mm)

但し本報告は右式中の $T$ をストップウオッチによりて測定したる結果を以てし自動的測定装置によるものは目下測定中にして其の結果完成せざるを以て茲に省略す。

### III 實驗結果概要

以上の装置及方法に依る今日迄實驗したるチタニウム含有鑄滓の諸性質の進行程度を以て論ずれば大略次の如し。

(イ) 本實驗装置方法(特許出願第5,905號公告決定第8,201號)はチタニウム含有鑄滓の如き高溫度熔解點を有し且つチタニウム酸化合物の如き結晶質鑄滓を構成するが如き場合に於て其の實際的に近きチタニウム酸の鑄滓中に及ぶ影響を知るに最も簡單にして而も相當精密なる比較を考究する事を得

次に本實驗生成チタニウム含有鑄滓は本溪湖鑄滓を 100 メッシュ以下に碎きメルク製純酸化チタニウムを之に混和して熔融したるものとす、而して本溪湖鑄滓成分左の如し

珪酸	27.43	礬土	16.03	石灰	48.53	苦土	4.77	酸化鐵	0.53	酸化滿俺
1.47	燐	痕跡	硫黃	2.93	比重	2.83				

附加したる酸化チタニウムの量は此實驗に依り生成せる鑛滓100分中酸化チタニウム含有量を1%より16%迄1%毎に増加する様に加減し外に其量25%を有する鑛滓を實驗せり

尙右成分以外に礬土のみ20%に全部増加し他成分割合は同様にしたる成分鑛滓及礬土25%或は29%のものを試みたり。

(ロ) チタニウム含有鑛滓の熔融點は普通チタニウム酸を含有せざる鑛滓よりも一般に其の増加に従ひて降下す、例へば本溪湖高爐鑛滓成分の如き鑛滓に於てチタニウム酸を加熔せんかチタニウム酸16%迄の鑛滓に就て其の降下の割合は小なれども約100°C位の範圍に於て夫々降下の變化を認む、而しチタニウム酸が著しく増加する時は多少熔融點高まるものと豫想せらる、各鑛滓の熔融點の數値に就ては別紙ダイアグラムを参照せられたし。

(ハ) チタニウム含有鑛滓の粘性割合に就ては本文に記載せる方法によれば次の如し。

チタニウム酸%	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
粘性割合	76.33	28.16	79.36	47.84	31.00	28.05	27.93	45.45	41.32	60.97
チタニウム酸%	10	11	12	13	14	15	16	25		
粘性割合	60.42	44.05	51.28	44.64	23.64	44.44	24.50	48.07		

普通鑛滓に對しチタニウム酸含有量16%迄の結果に於て其の増大する影響を認めず、反つて減少し特に4%、5%、6%及14%より16%のものにありては其の減少著しき結果を得たり、而してチタニウム酸が増加し25%に達する時急に亦粘性を害する事實に依り20%位以上の場合多少粘性に影響するものならんと豫想す。

(ニ) チタニウム含有鑛滓の破斷面の色は明に着色するものにしてチタニウム酸の増加に従ひ淡青色より青色、青藍色の順に變化するものゝ如し、而しチタニウム酸を25%に増加する時は少し黄鼠色を呈す、鑛滓の色に就てはチタニウム酸含有に従ひ以上の色を呈すれども其れを高温度に於て長時間永く加熱(酸化氣帯に於て)する時は其等の色を變じて灰白色になるを認めたり、而して又其等の鑛滓中に顯微鏡的に存在せらるる金屬鐵の散在が全く消失す、是等其の特色たる青色は鑛滓の或低級なるチタニウム酸化物状態より來るものにして之が高熱に曝されたる爲め高酸化物に變したるものと推定せり。

(ホ) チタニウム含有鑛滓の眞比重は一般にチタニウム酸の含有の爲に増加し殊にチタニウム化合物初期結晶の比較的判然に粗大なる組織を有する2%附近と及13%附近に於て特に比重は重くなれり。硬度は一般にチタニウム酸増加すれば硬く且つ脆性を生ず、脆性は比較的組織の微密なる7%、8%、9%、10%附近のものが大なるが如し、有孔率は組織の比較的粗大なる2%、3%及び13%以上16%のもの大にして其の微密なる4%より12%位の處は減少す。

(ヘ) チタニウム含有鑛滓の加熱熔融に對する成分變化は作業をして最も注意して行ふ時は熔融前の試料重量と熔融後に於ける重量の差は極めて少なく自然化學成分としても大なる變化なきが如し、而し過度の高熱に長時間熱するが如き事あれば其の變化甚だしきを認む又チタニウム含有鑛

滓は特に其冷却速度即ち温度の變化する程度が種々なる化合物を形成する度合に影響す、即ち其の流動時間等に大差を來たす可し、是れ流動速度を左右する結晶物の多少に依るものと想像すべく而して鹽酸に於ける溶解度は一般にチタニウム酸の増加に従ひ困難なるも尙 7%位迄のものは確たる其影響なし、8%位より少しく影響表はれ 12%位よりチタニウム化合物の不溶解物質極めて少量なれども残留し來るが如し故に溶解の際には一旦媒融劑を加へて處理したる後溶解する必要あり。

(ト) チタニウム含有鑛滓の顯微鏡的組織上其の増加に伴ひ確にチタニウム酸化合物の初期結晶物増加し來るを認む(是れは鑛滓顯微鏡寫眞参照)金屬鐵の散在は普通鑛滓に散在するが如き粒大なるものにあらず、結晶物の生成と共に非常に細粒として介在せらる、是れ鑛滓比重の關係なるかと思はる。

(チ) チタニウム含有鑛滓に就て含有酸化アルミニウム量の多少が及ぼす實驗は目下其途にあるも今日迄の結果によれば前記チタニウム含有鑛滓生成物に酸化アルミニウムを加へ其の酸化アルミニウムを 20%に増加一定し實驗したる結果前實驗(酸化アルミニウム約15%)結果の粘性大なるチタニウム含有鑛滓に於ては其の粘性割合減少し之に反し粘性小なりし鑛滓に於ては大なる粘性を示したり、且つ其の減少増大の變化は比較的チタニウム含有量の多量なる鑛滓に於て其の影響大なる結果を得たり、此の事實は恰も酸化アルミニウムを約 5%増加したる結果と一致するを以て、一面チタニウム酸と酸化アルミニウムは其の性質を相似せるを示せるものにあらざるかと想像する次第なり。

#### IV 實驗結果による結論に基き含チタニウム鑛滓處理に關する考察

本實驗今日迄の結果に依れば本邦産砂鐵鑛のチタニウム酸含有量の 14%乃至 15%位含有するものにありても其の製鍊に當りて全部を鑛滓として除去するに何等困難なる特別の影響を認めず、而し砂鐵鑛よりチタニウムを含まざる鐵を製し得るや否に就ては未だ確定し得ず。

(4) バヒマン (Bachman) 氏は含チタニウム鑛滓の流動性に就てチタニウム酸の 3/4 を酸性に考へ酸性成分を珪酸礬土チタニウム酸とし其量によりて實驗結果を報告するものあり、チタニウム含有鑛滓の比重に就ては同氏と同じ結果を示しチタニウム酸含有鑛滓は比重大となり、熔融點に就ては同氏の難溶性なりとする其の結果は本實驗の範圍に於て之を否定するものなり、但しチタニウム酸著しく増加する時は熔融點高まれり。

(5) チーエー、ヘスケット (T. A. Heskett) 氏は曾てニュージーランド砂鐵鑛製鍊に於て其の鑛滓中に 20%チタニウム酸含有せしめて何等差支へなしと唱ふるも其の鑛滓の有する他の性質上實際作業に於て困難を招致するものと思ふ。

既に豫報したるが如く諸外國に於て發表したるチタニウム含有鑛滓の數十種の鑛滓に對し其等成分



及流動性、熔融性等の最も文獻上明記せるものを摘出して三角形ダイアグラム上にて考究し鑛滓の性質に及すチタニウムの影響を知り而して最も良好なる鑛滓成分を決定し以て實際其の實驗を行ひたる結果によれば次の如し。

(イ) チタニウム酸の性質に就ては諸外國に於ける鑛滓は<sup>(6)</sup>オーサーエツチレー氏、<sup>(7)</sup>デーエスタンレー氏或は<sup>(8)</sup>ジンマーバツファ氏等が唱ふるが如く構成鑛滓成分の酸性度の充分なるか否かによりてチタニウム酸が或は鹽基性或は酸性に働くべしとの説は大體に於て之を容認すべし。

(ロ) 亦諸外國チタニウム含有鑛滓數十種の良否兩鑛滓成分を三角ダイアグラム上にて考察するにチタニウム酸以外の鑛滓成分をして100としてチタニウム酸の或一定量を含むせしめんとする時は他の鑛滓成分割合は

(A) チタニウム酸	11%の場合	珪酸	34%、	礬土	2%	他のRO	46%
(B) チタニウム酸	25%の場合	珪酸	28%、	礬土	25%	他のRO	47%
(C) チタニウム酸	42%の場合	珪酸	23%、	礬土	29%	他のRO	48%

斯如き鑛滓成分に於ては例へチタニウム酸が多量なるにも拘はらず他の鑛滓生成物質の割合をして適當ならしめなばチタニウム酸含有鑛滓の流動性には何等差支へなきが如き結果を得たるものなるが本實驗結果に依れば(A)成分に於ては其の流動性普通鑛滓に對して大なる影響なく其の粘性割合は普通鑛滓成分にチタニウム酸を3%位含むせしめたる鑛滓と殆んど等しき値を得たり、然るに(B)及(C)成分の鑛滓實驗にありては全く本實驗の結果に依れば其の流動性殆んどなく熔融點は(A)成分に於て1,385°C(本實驗含有チタニウム酸鑛滓に比して割合に高し)(B)成分に於ては1,420°C(C)に於ては1,410°Cの非常に高き記録を得、粘性の如きは(B)(C)成分は非常に悪き結果を得たり(但し本實驗は(A)(B)(C)各成分構成をして化學實驗用珪酸粉、礬土粉及石灰粉を調合したるものにしてROの如きは實際の鑛滓及前記本實驗鑛滓中には實際酸化鐵、酸化滿俺、酸化マグネシウム等の少量を含むするものなるが以上(A)(B)(C)の成分中ORは石灰粉のみを以て調合したるものなり)

附圖3 三角形ダイアグラムに就て第1圖は其等の成分中良鑛滓成分の平均成分(前記(A)(B)(C)成分を示す)即ちPQ線は其れに相當すm.n線上の各點成分は本實驗チタニウム含有鑛滓成分とす。

一方本邦産砂鐵鑛を考ふる時は其のチタン含有量はチタニウム酸として11%内外の砂鐵鑛最も多量にして是等の砂鐵中のチタニウムをして其の精鍊鑛滓中に全部含むせしめて珪酸礬土及鹽基性を本實驗試料の範圍に留まらしめたる場合其の流動性には餘り差支へなき理なり。然るに銑鐵製造上鑛石、燃料及チタニウム含有鑛滓の化學的、物理的性質を本實驗の結果に依り考察すればチタニウムを鑛滓中に含む除去せしむるに最も適當なるは4%より6%位の量が製鍊上良好なる可きかと推定せらる。

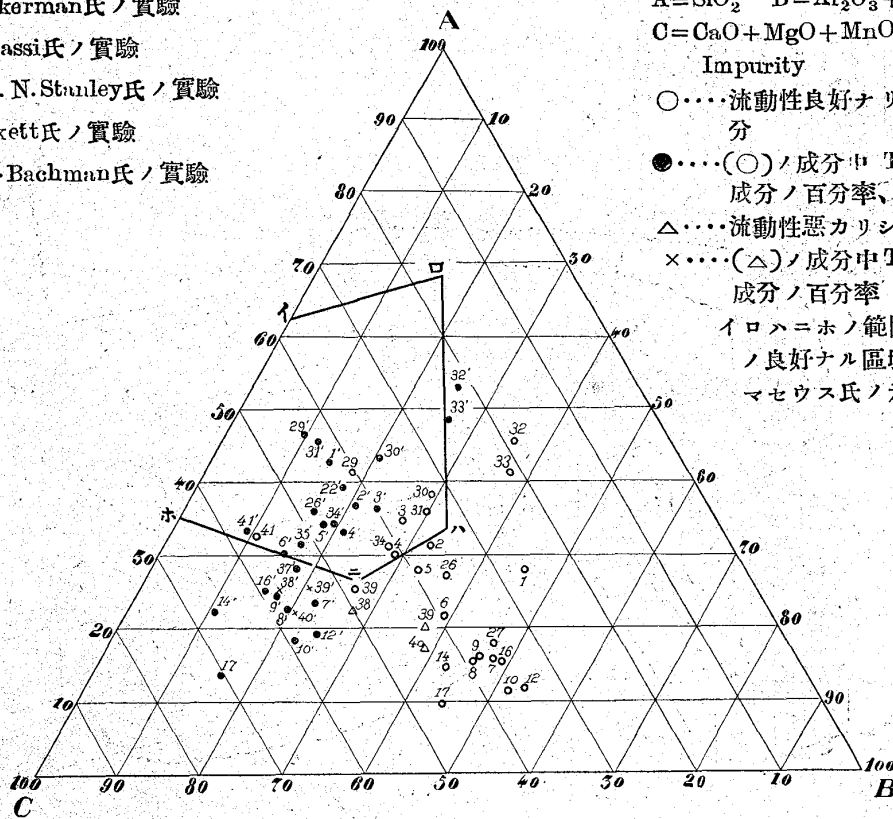
以上の實驗報告に於て砂鐵製鍊を行ふに際し其の含むせるチタニウム量に關して許容す可き範圍を擧げたり、然れども是れ單に熔鑛爐に於て生ず可き鑛滓の流動性、粘性等に關する場合のみを論じたるものとす、而して他に砂鐵製鍊の困難とする點はフェロチタン等を生成する爲め爐底漸次高まり從

第一圖 諸外國チタニウム含有鑛滓成分ノ三角形ダイアグラム

自No. 1至No. 6... Akerman氏ノ實驗  
 No. 7及No. 8... Rassi氏ノ實驗  
 自No. 9至No. 14... G. N. Stanley氏ノ實驗  
 No. 15... Heskett氏ノ實驗  
 自No. 16至No. 41... Bachman氏ノ實驗

A=SiO<sub>2</sub> B=Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+TiO<sub>2</sub>  
 C=CaO+MgO+MnO+FeO+他ノ  
 Impurity

○...流動性良好ナリシト云フ鑛滓成分  
 ●... (○)ノ成分中 TiO<sub>2</sub>ヲ減ジタル殘成分ノ百分率、  
 △...流動性悪カリシト云フ鑛滓成分  
 ×... (△)ノ成分中 TiO<sub>2</sub>ヲ減ジタル殘成分ノ百分率  
 イロハニホノ範圍ハ普通鑛滓成分ノ良好ナル區域  
 マセウス氏ノ示セルモノ

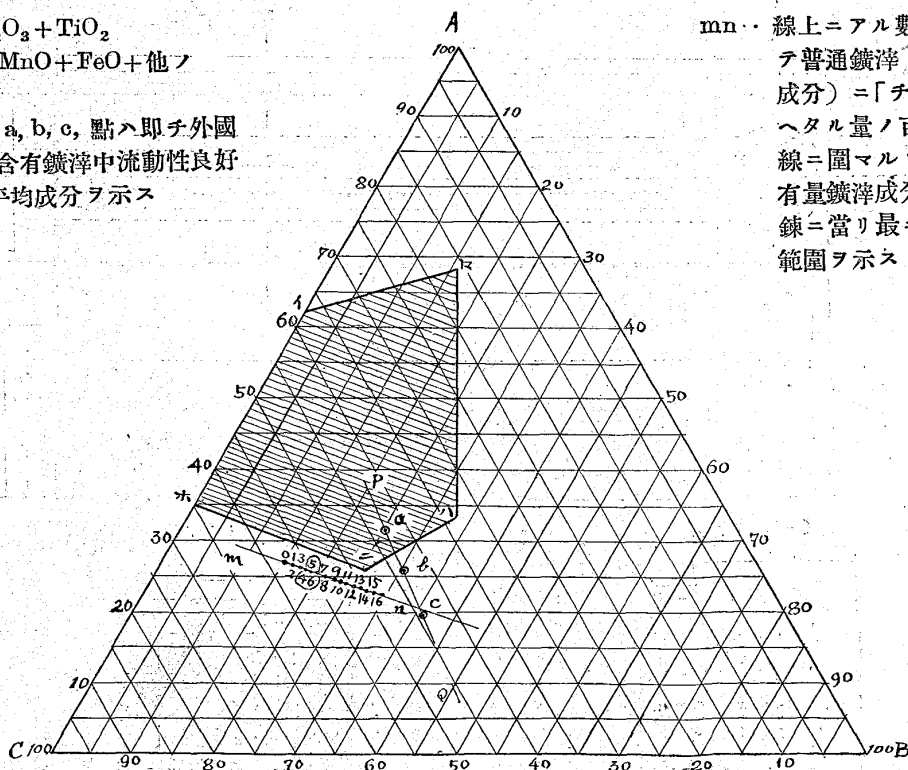


第二圖 外國チタニウム含有鑛滓中流動性良好ナリシ成分ノ平均成分ト本實驗鑛滓成分ノ三角形ダイアグラム上ノ比較

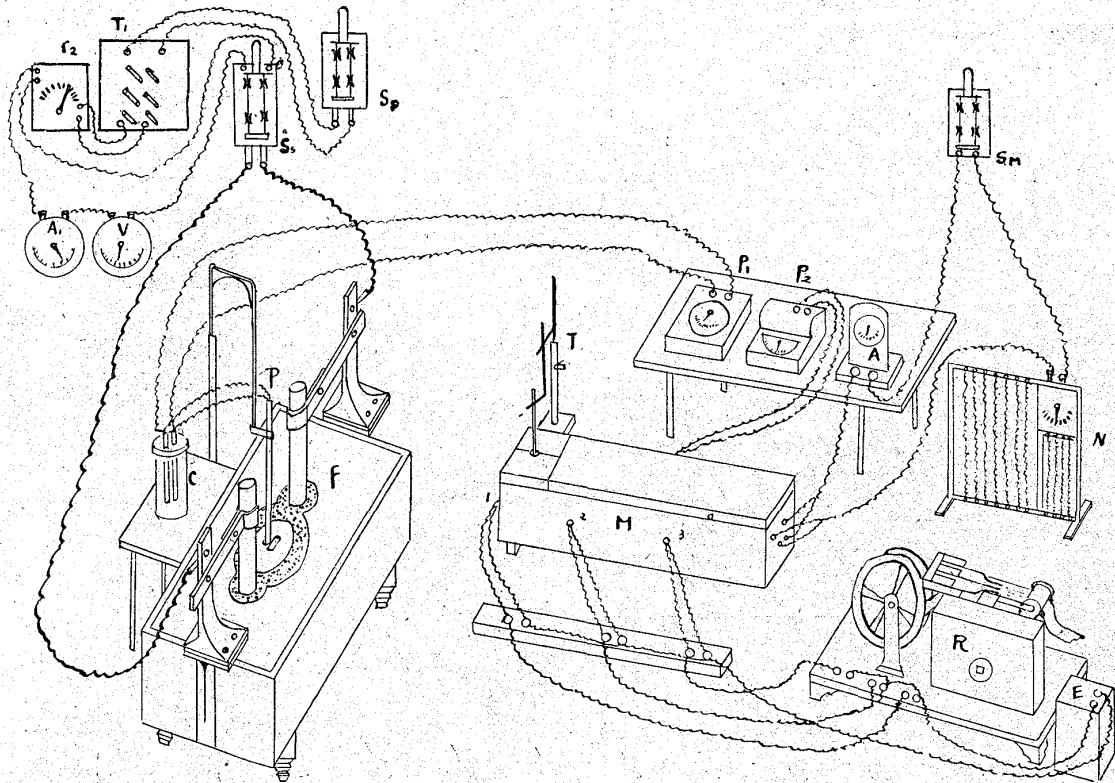
A=SiO<sub>2</sub> B=Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+TiO<sub>2</sub>  
 C=CaO+MgO+MnO+FeO+他ノ  
 Impurity

PQ...線上ニアル a, b, c, 點ハ即チ外國「チタニウム」含有鑛滓中流動性良好ナリシ成分ノ平均成分ヲ示ス

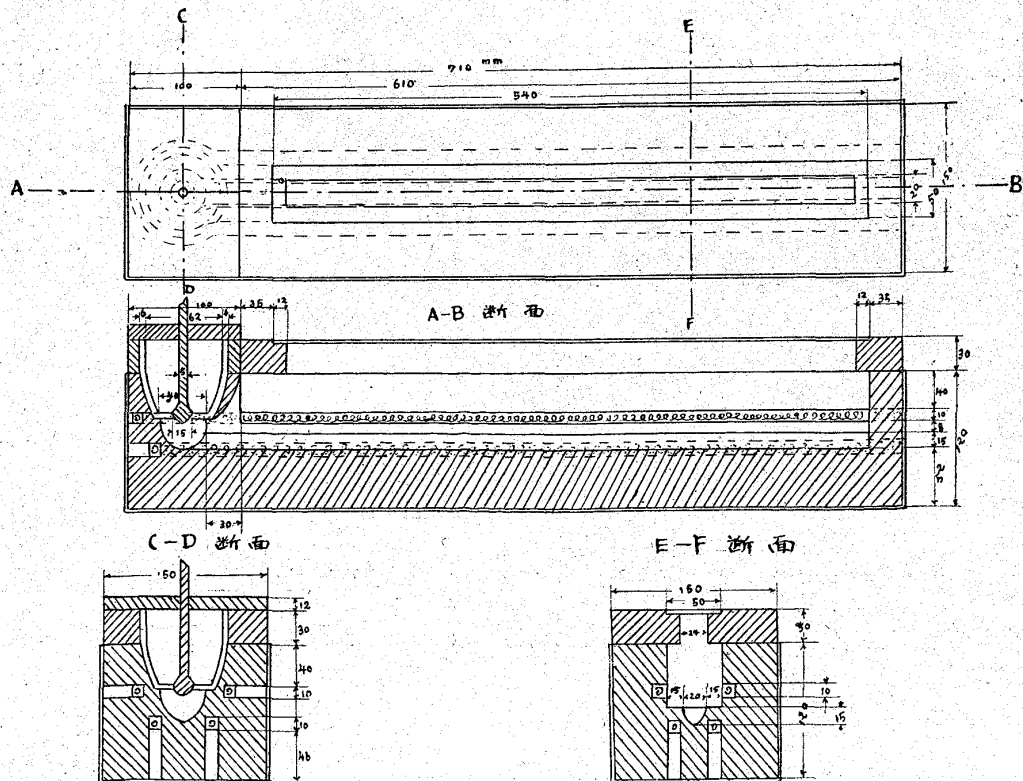
mn...線上ニアル數字ハ本實驗ニ於テ普通鑛滓(本溪湖高爐鑛滓成分)ニ「チタニウム」酸ヲ加ヘタル量ノ百分率ヲ示ス  
 線ニ圍マル「チタニウム」含有量鑛滓成分ハ本邦砂鐵鑛製鍊ニ當リ最モ適當ト思ハル、範圍ヲ示ス

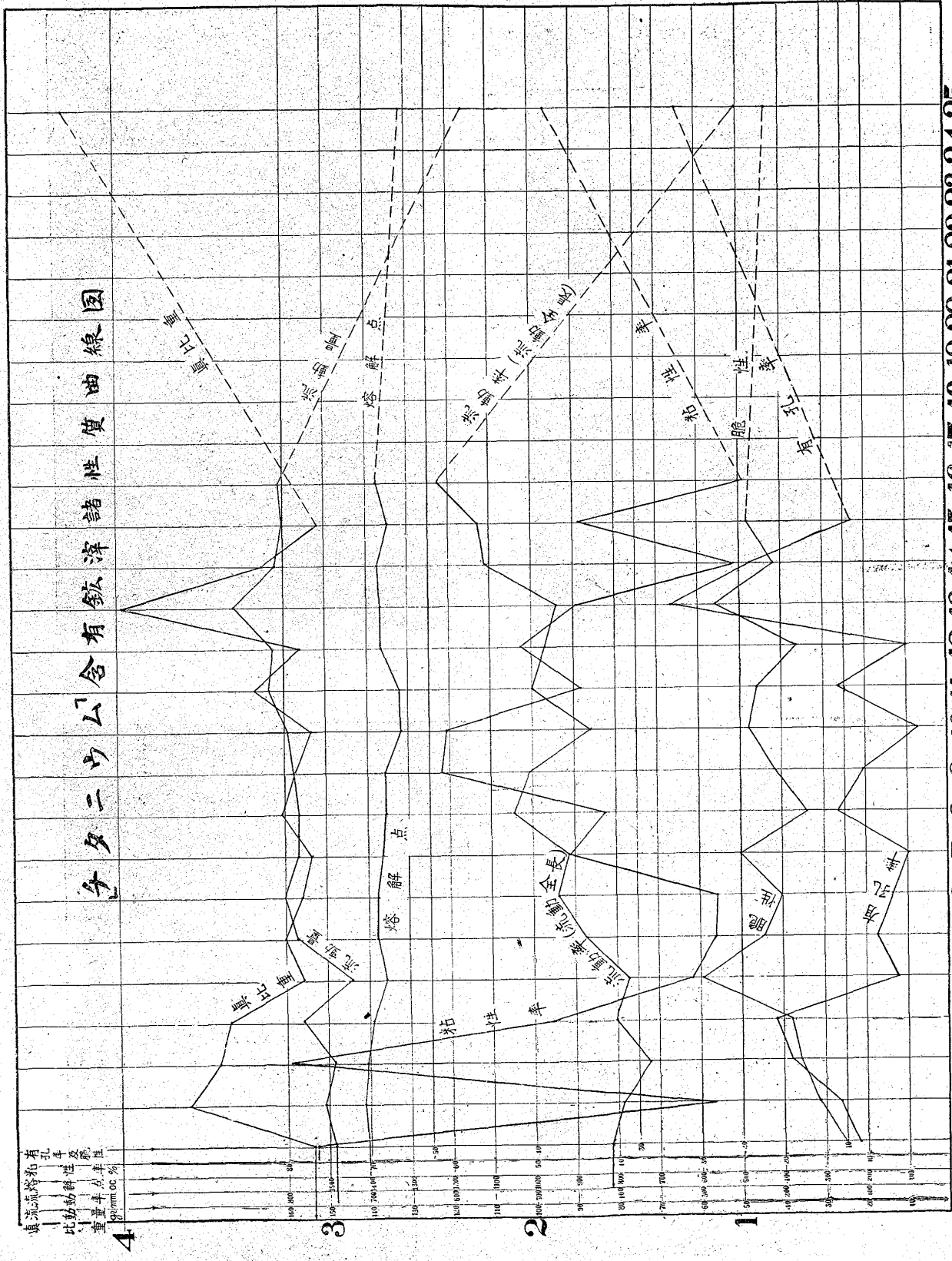


第三圖 電氣爐及流動性測定裝置略圖



第四圖 抗火石流動鑄型



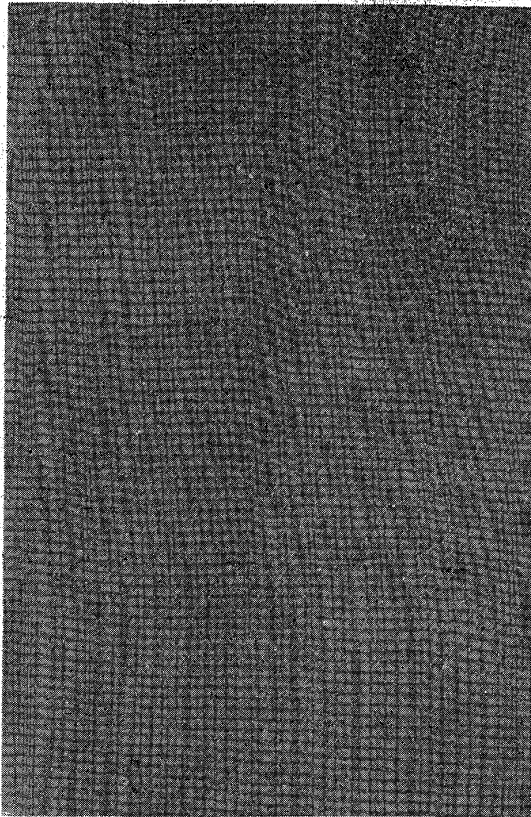


0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25

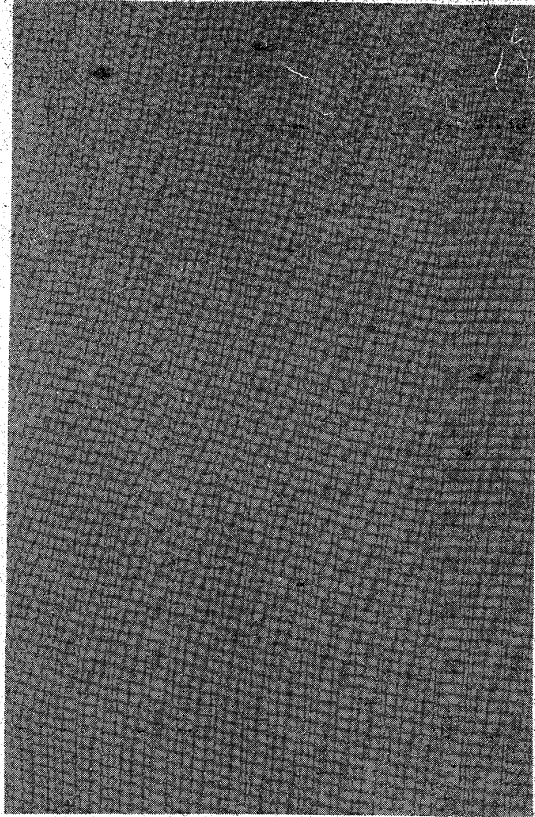
Phot 1 × 350 標準鑛滓組織

成分	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	MnO
	26.93	15.737	47.653	4.683	1.443
	FeO	S	TiO <sub>2</sub>		
	0.678	2.876	0		

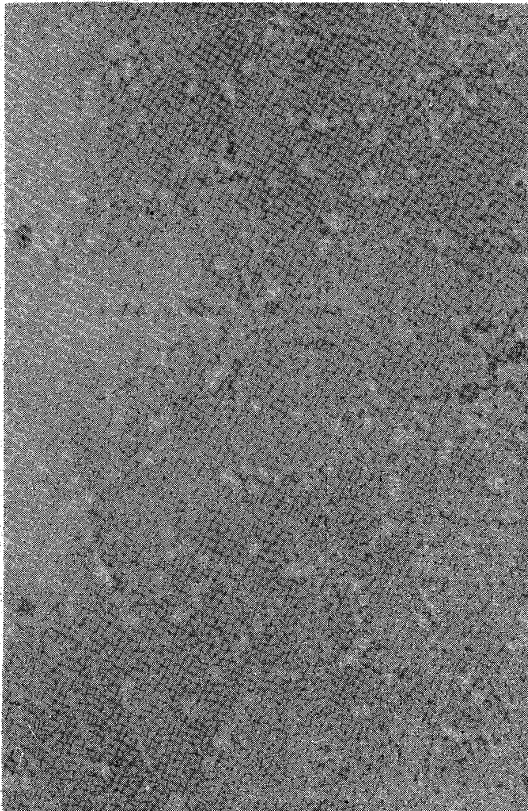
腐蝕ナシ



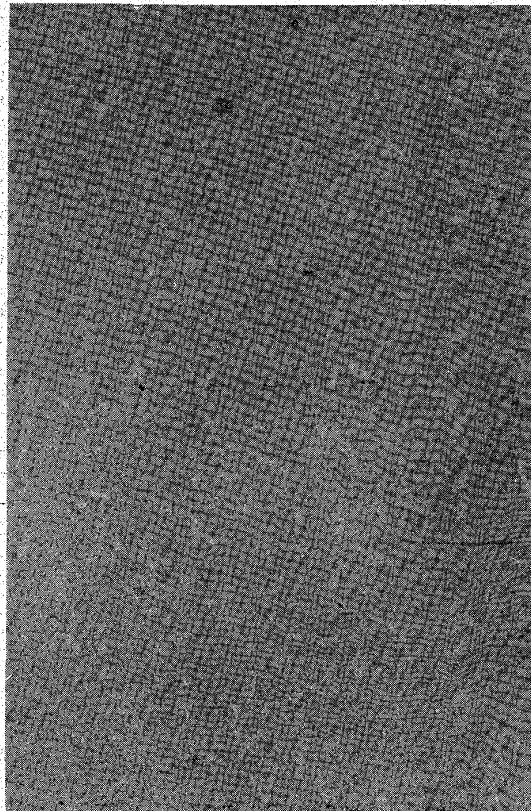
Phot 2 × 350  
TiO<sub>2</sub> 1%  
腐蝕ナシ



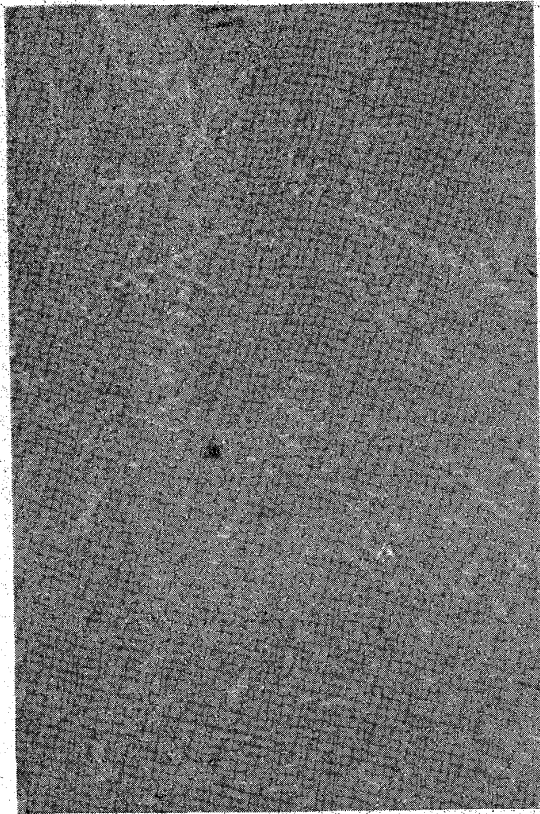
Phot 3 × 350  
TiO<sub>2</sub> 2%  
腐蝕ナシ



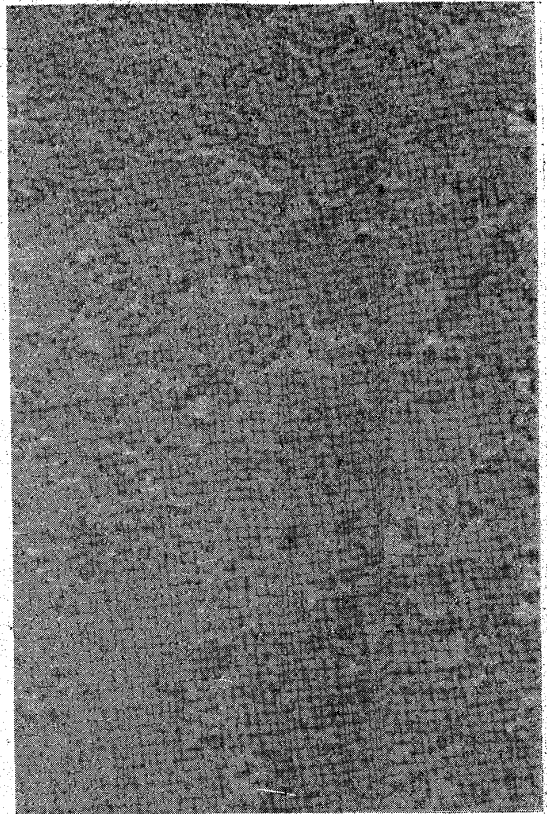
Phot 4 × 350  
TiO<sub>2</sub> 3%  
腐蝕ナシ



Phot 5 × 350  
TiO<sub>2</sub> 4 %  
腐蝕ナシ



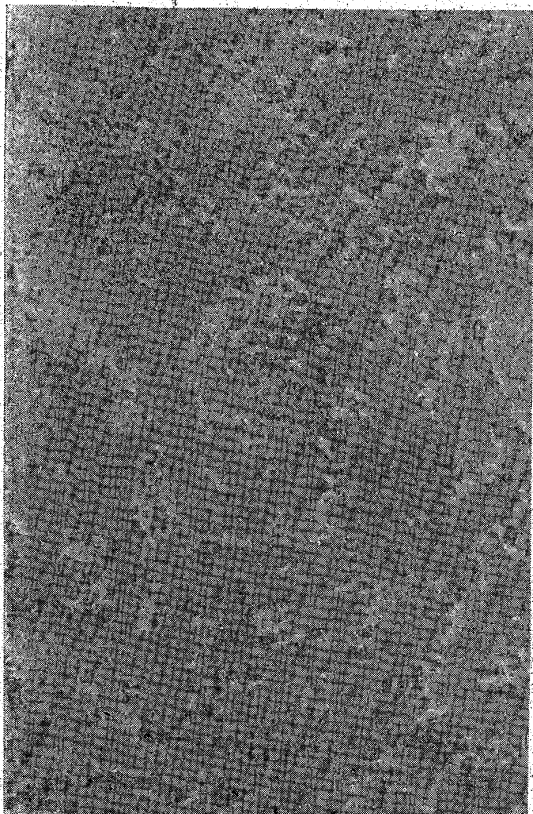
Phot 6 × 350  
TiO<sub>2</sub> 5 %  
腐蝕ナシ



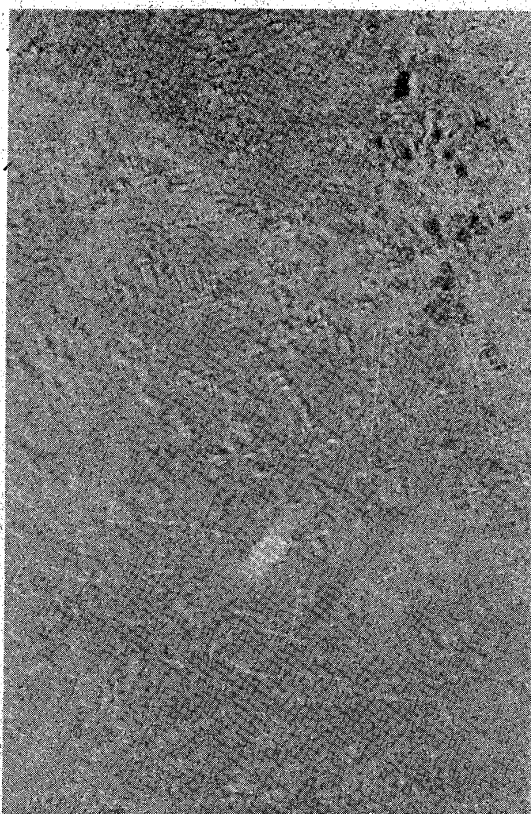
Phot 7 × 350  
TiO<sub>2</sub> 6 %  
腐蝕ナシ



Phot 8 × 350  
TiO<sub>2</sub> 7 %  
腐蝕ナシ



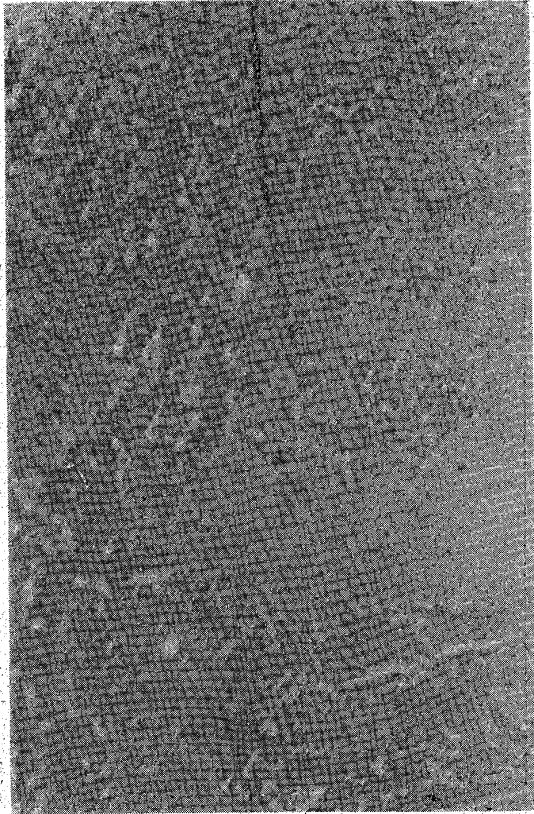
Phot 9 × 350  
TiO<sub>2</sub> 8 %  
腐蝕ナシ



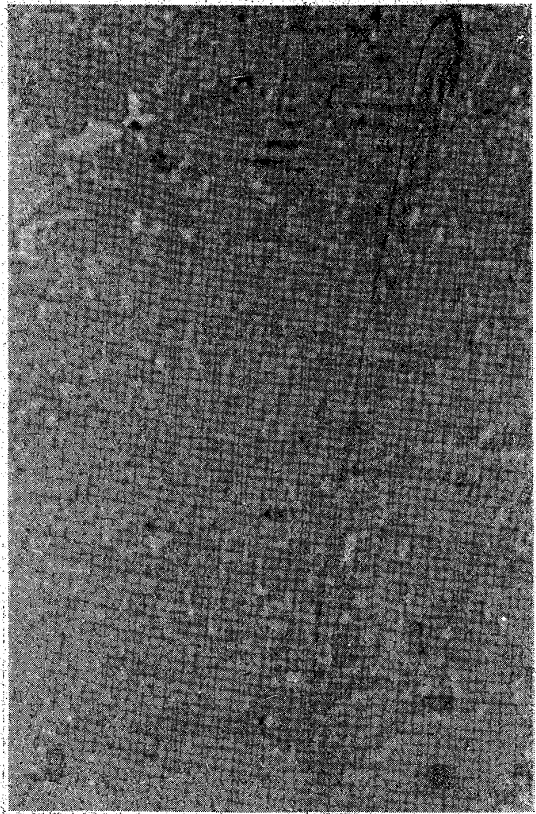
Phot 10 × 350  
TiO<sub>2</sub> 9 %  
腐蝕ナシ



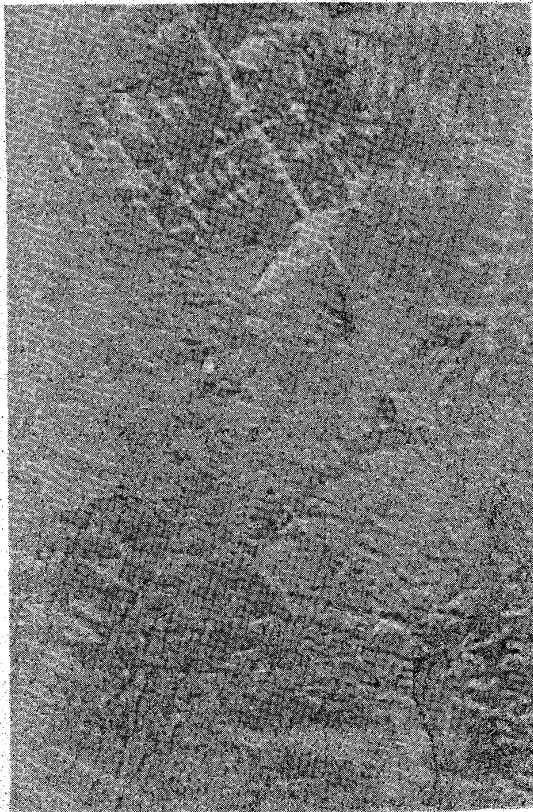
Phot 11 × 350  
TiO<sub>2</sub> 11%  
腐蝕ナシ



Phot 12 × 250  
TiO<sub>2</sub> 11%  
腐蝕ナシ

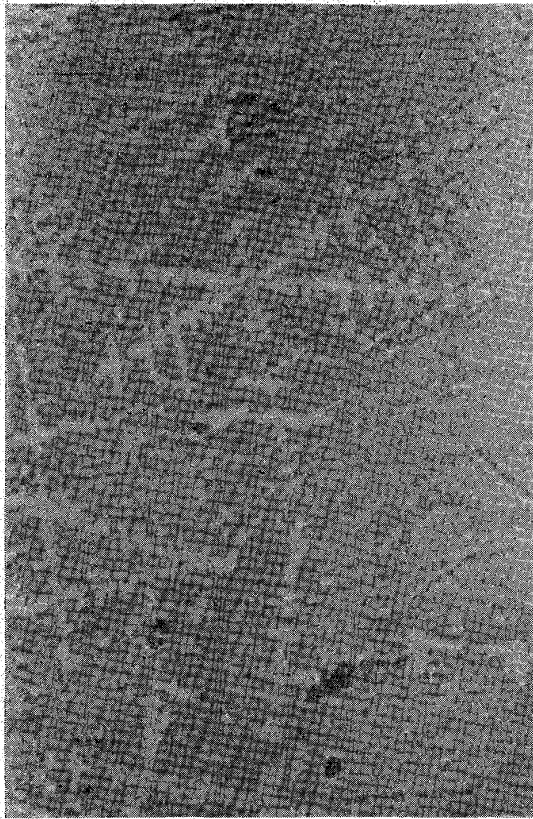


Phot 13 × 350  
TiO<sub>2</sub> 12%  
腐蝕ナシ

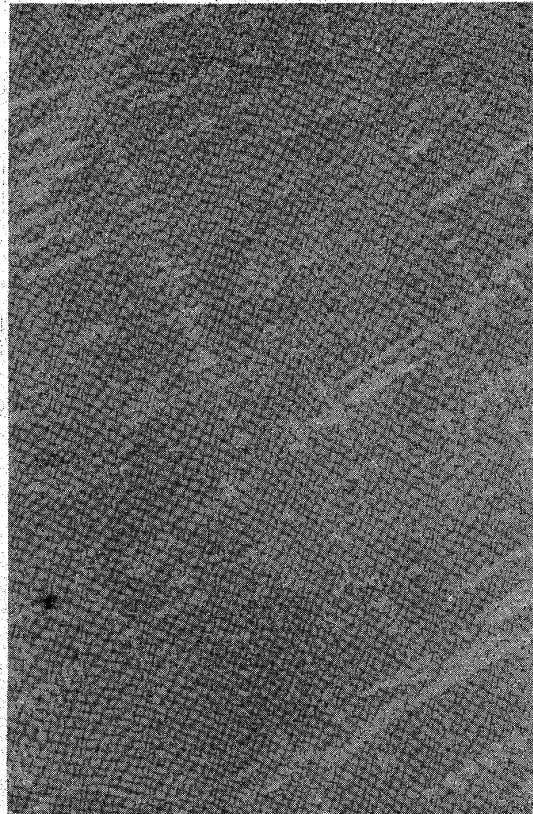




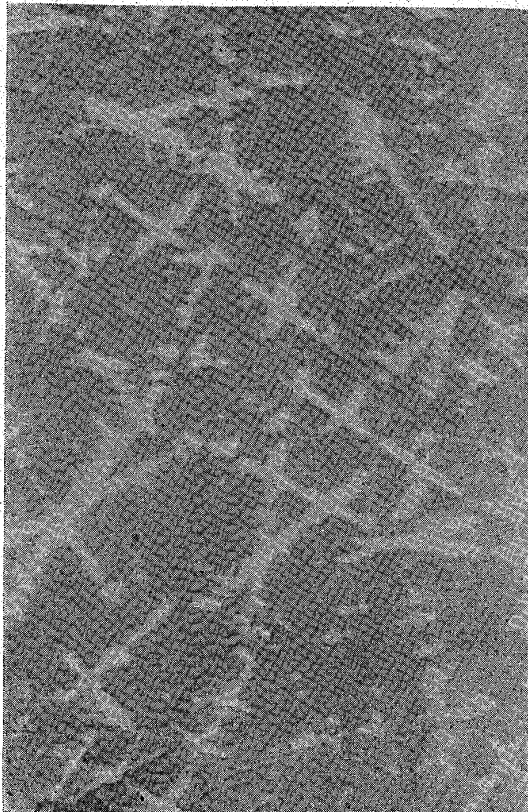
Phot 14 × 350  
TiO<sub>2</sub> 13 %  
腐蝕ナシ



Phot 15 × 350  
TiO<sub>2</sub> 14 %  
腐蝕ナシ



Phot 16 × 350  
TiO<sub>2</sub> 15 %  
腐蝕ナシ



Phot 17 × 350  
TiO<sub>2</sub> 16 %  
腐蝕ナシ



て種々の故障を起すことあり此等に關しては含チタニウム砂鐵を還元して如何なる場合此等の堆積物を生ず可きかを決定する必要あり。

〔註〕

- ①. Paul Oberhoffer, und Anton Wimmer.  
Stahl und Eisen. 18 Juni 1925. pp. 969-977.
- ②. Z. anorg. Chem. 93 (1915). S. 1.
- ③. J. Chem. Soc. 93 (1908). S. 1299.
- ④. Year Book of Amer. Iron and Steel Inst. 1914.
- ⑤. Iron & Steel Institute, 1920.
- ⑥. Year Book of Amer. Iron and Steel Inst. 1914.
- ⑦. Stahl und Eisen 1910. S. 534.
- ⑧. Stahl und Eisen 1914.  
Iron Age, Vol 93, Oct. 21. 1909. P. 1223.

本實驗は陸軍科學研究所の補助に俟つ所最多く又常盤商會の援助を受け殊に科學研究所員川上中佐の指導を受け同所雇員河越利夫君の助力を得たること大なり、茲に記して感謝の意を表す。

V 附 錄 (流動鑄型特許公告寫)

大正十五年特許出願公告第8,201號 第56類 11、鑄型及原型  
願書番號 大正14年第5,905號  
出願 大正14年 6月12日  
公告 大正15年 3月26日

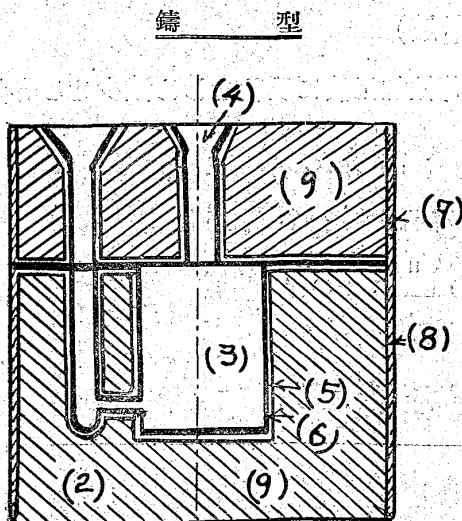
東京府豊多摩郡代々幡町字北笹塚1,341

出願人 發明者 梅津七藏

鑄 型

發明の性質及目的の要領

本發明は天然産の火成岩より切取りたる石材なる抗火石を用ひ所要鑄型に加工せるものにして其の鑄型加工表面にアルミナ粉末及黒鉛粉末の水溶解物を數回に渡りて極めて薄く塗付し製したる鑄造用抗火石鑄型に係り其の目的とする處は最も高温度の鑄造品をして鑄型を損することなく鑄造物質均等に



して且つ其の表面平滑にて完全なる鑄造品を得るのみならず本鑄型は容易に電氣的裝置に基き所要温度に自由に加熱し得る便あり特に保温性に富み鑄造物の急冷を避く可き場合の鑄型として最も適當す而して同一鑄型を以て從來見ることを得ざる多數の製品を鑄出し得るに在り。

特許請求の範圍

本文所載の目的を以て本文に詳記したるが如く抗火石を使用して所要の鑄型を造り其の内面包被としてアルミナ粉末及黒鉛末の水溶解物を塗りて最も高温度の鑄造に對し耐熱及び強靱性を有せしめ且つ平滑なる鑄造物を永く無數に造り得る鑄型なり