

鐵 と 鋼 第十八年 第六號

昭和七年六月二十五日發行

論 說

低級チタン酸化物の鑛滓に及ぼす影響

(日本鐵鋼協會 第7回講演大會講演)

垣内富士雄

LOWER OXIDE OF TITANIUM IN SLAG

By Fujio Kakiuchi

SYNOPSIS:- The experimental results are briefly summerized as follows;-

(1) TiO_2 in molten slag can be reduced with solid carbon and reducing gases, and the rate of reduction depends upon the chemical composition and other properties of the slag under the same conditions.

(2) In the presence of Ti_2O_3 , slag is tinged with blue or bluish black.

(3) Two new minerals were found by the auther in the slag containing Ti_2O_3 . The chemical composition of the one is $(Ca, Mg, Fe)(Ti, Al)_2(Ti, Si)_4O_{12}$ and the other probably $4CaO \cdot Ti_2O_3 \cdot 2SiO_2$.

(4) When the mixture of pig iron and slag containing titanium is melted in the reducing atmosphere mixed with nitrogengas, cyanonitride of titanium is formed in the neighbourhood of the contact surface of pig iron and slag.

目 次

- I 緒 言
- II 熔融鑛滓中に含有せらるゝ TiO_2 の還元
- III 鑛滓の色と低級チタン酸化物との關係
- IV 低級チタン酸化物を構成成分とせる鑛物
- V 含チタン鑛滓と銑鐵との分離狀況其の他
- VI 總 括

I. 緒 言

著者は前に含チタン高爐鑛滓の研究¹⁾を爲すに

當り、黒鉛坩堝を試料容器として使用せし結果、鑛滓中の TiO_2 が容器並に還元性瓦斯によつて其の一部が還元せられてゐる事を認めた。含チタン鐵鑛を高爐にて製鍊する場合に爐底故障の原因となるアンアンペアーの構成に、低級チタン酸化物の存在が重大な役目を爲すものであるから、先づ鑛滓中の TiO_2 の還元狀況を見る事とした。固体の TiO_2 に関する還元、窒化については梅津氏¹⁾

¹⁾ 梅津、垣内、含チタン高爐鑛滓の研究(第1報) 日本鐵業會誌 昭5年10月 同上(第2報) 同誌 昭5年11月 同上(第3報) 同誌 昭6年1月 同上(第4報) 同誌 昭6年2月

¹⁾ 梅津、二酸化チタンの還元(第1報) 鐵と鋼 昭6年12月 Umezū, On the Formation of Titanium Nitride by the Action of Titanium Oxide and Nitrogen. Proc. Imp. Acad. VII (1931) No. 9.

の報告によつて明らかであるから、著者は熔融状態に於る鑛滓中の TiO_2 還元につき簡單なる實驗を行ひ、併せて鉄鐵と含チタン鑛滓との分離、鐵中に於けるチタンの状態等を觀察し、次に含チタン鑛滓が青色及至青黒色を呈する原因を探り、又低級チタン酸化物を構成成分とする2つの鑛物について研究を進めた。是等は凡て未だ豫備實驗の範圍を脱しないものであるが、茲に取りまとめて報告する次第である。

II. 熔融鑛滓中に含有せらるゝ

TiO_2 の還元

鑛滓中の TiO_2 が還元せられて低級酸化物となる時は窒素と Ti の結合が容易である。従つて Ti と窒素との結合を考へる前に、先づ TiO_2 の還元状況を知ることが大切である。著者は熔融鑛滓に就き、その中に約 5% の TiO_2 を含有せる場合の TiO_2 の還元に関する實驗を行つた。其の結果を述べれば次の如し。

還元試料は $CaO MgO Al_2O_3 SiO_2$ を種々の割合に混合し、之に 5% の TiO_2 を添加せるものである。 $CaO MgO Al_2O_3 SiO_2$ の混合割合は第1表に示す如くにして、先づ此の混合物を熔融し、 $1,550^{\circ}C$ に達してから TiO_2 を 5% 添

第1表 還元試料の混合割合 (TiO_2 以外のもの)

試記料號	混合割合				備考
	CaO	Al_2O_3	SiO_2	MgO	
S	47	16	27	5	S は本溪湖鑛滓の成分に近似のもの で之を標準鑛滓とし、I, II は SiO_2 量を、III, IV は Al_2O_3 量を變へたものである。
I	47	16	33	5	
II	47	16	37	5	
III	47	6	27	5	
IV	47	26	27	5	

加し、この TiO_2 の還元程度を分析によつて測定した。 TiO_2 は添加時に一部分坩堝外に噴出した爲め、5% を添加したるも實際は 5% 以下となつた。熔融装置は縦型の炭素抵抗電氣爐、試料

容器は黒鉛製坩堝を使用し、特に還元劑を用ふることなく、坩堝及び爐内の還元瓦斯によつて、 TiO_2 の還元を行はしめた。尙各試料は TiO_2 添加直後 30 秒間炭素棒にて攪拌し、其の後 15 分毎に 30 秒間づゝ攪拌して還元の均一化をはかつた。此の實驗により、 TiO_2 約 5% を含有せる鑛滓の熔融時に於る TiO_2 の還元と鑛滓成分の關係について其の一部を知ることが出來た。上記の方法にて TiO_2 の還元を行ひ、爐内冷却後低級チタン酸化物の分析を行つた結果を示せば第 2~6 表の如し。

第2表 S 試料の還元結果

成分	TiO_2 添加攪拌後直ちに爐内冷却	30分後爐内冷却	60分後爐内冷却	120分後爐内冷却
全 Ti 量(%)	2.66	2.97	2.24	2.06
低級 Ti 量(%)	1.29	1.88	1.64	1.77
低級 Ti 量(%)	48.50	63.30	73.20	85.90
全 Ti 量				

第3表 I 試料の還元結果

成分	TiO_2 添加攪拌後直ちに爐内冷却	30分後爐内冷却	60分後爐内冷却	120分後爐内冷却
全 Ti 量(%)	2.94	2.91	2.55	2.33
低級 Ti 量(%)	0.92	1.84	2.41	2.88
低級 Ti 量(%)	31.40	63.20	94.50	121.50
全 Ti 量				

第4表 II 試料の還元結果

成分	TiO_2 添加攪拌後直ちに爐内冷却	30分後爐内冷却	60分後爐内冷却	120分後爐内冷却
全 Ti 量(%)	2.94	2.26	2.04	2.26
低級 Ti 量(%)	1.73	1.73	2.41	3.11
低級 Ti 量(%)	58.80	76.60	118.00	137.50
全 Ti 量				

第5表 III 試料の還元結果

成分	TiO_2 添加攪拌後直ちに爐内冷却	30分後爐内冷却	60分後爐内冷却	120分後爐内冷却
全 Ti 量(%)	2.24	3.03	1.92	1.52
低級 Ti 量(%)	0.85	1.27	0.85	0.85
低級 Ti 量(%)	38.30	41.90	44.90	55.50
全 Ti 量				

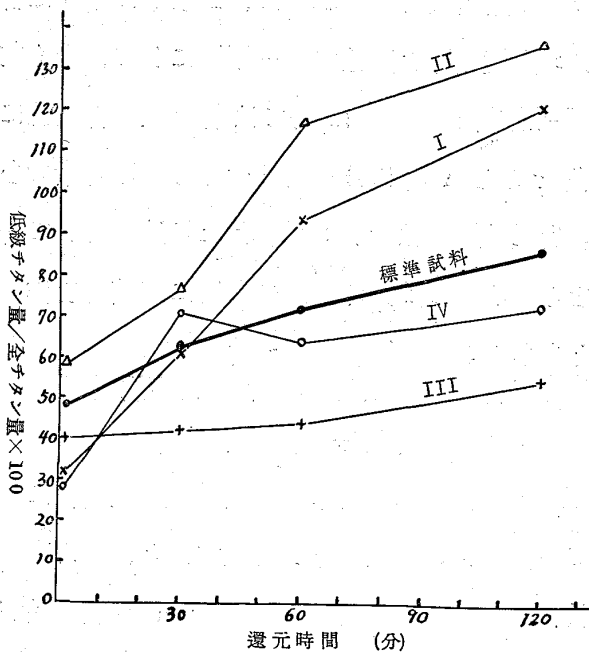
第6表 IV 試料の還元結果

成分	TiO_2 添加攪拌後直ちに爐内冷却	30分後爐内冷却	60分後爐内冷却	120分後爐内冷却
全 Ti 量(%)	3.21	2.51	2.80	3.09
低級 Ti 量(%)	0.85	1.80	1.80	2.26
低級 Ti 量(%)	26.50	71.80	64.30	73.20
全 Ti 量				

(註) 表中低級 Ti 量が全 Ti 量より多くあらはれてゐるものがある。是は一見不合理の如く見えるが分・析上より来る當然の結果に過ぎない。即ち Ti^{++} は $2Ti^{+++}$ として分析せられるため Ti^{++} 多き場合は低級 Ti が全 Ti 量より計算上多く出ることになる。(分析法は鐵と鋼、昭6年12月頁1256参照)

上記諸表を圖示すれば第1圖の如し。 TiO_2 は添加攪拌する間の僅かの時間内に約30~60%が低級酸化物に還元せられ、熔融後は時間の経過に従つて低級酸化物の生成量を増加した。還元進行の程度は鑛滓の成分によつて異り、標準鑛滓として使用したS試料は是等の中間に位し、珪酸多き

第1圖



もの即ち I, II 試料は S 試料よりも低級酸化物の生成量は大である。III, IV 試料即ち S 試料よりアルミナ量の多いものも、少きものも共に低級酸化物生成量は S 試料より低き値を示した。又一方流動性の良好なるもの程 TiO_2 の還元が早く行はれると考へることも出来る。

要するに、熔融鑛滓中に於ても酸化チタンの還元は時間と共に進行し、其の進

行程度は鑛滓の成分又は流動性等によつて異なるものである。

III. 鑛滓の色と低級チタン酸化物との關係

含チタン高爐鑛滓が青色及至青黑色に着色せらるゝ事は古くより認められてゐる事實であるが、著者従來の諸實驗により、大體低級チタン酸化物に依つて斯く着色せられる事が容易に推定し得られる。此の推定の正否を確める爲に此の如き實驗を行つた。即ち鑛滓中に存在せる Ti が TiO_2 として存在せる場合と、 Ti_2O_3 として存在せる場合の、2つの場合について鑛滓着色の事實を比較したものである。

研究の複雑を避けるために、試料としては CaO , SiO_2 及び TiO_2 の混合物を採用し、其の割合は第7表に示す如く、比較的熔融點低きものを採用した。第7表は3成分をよく混合したる後分析せるものである。

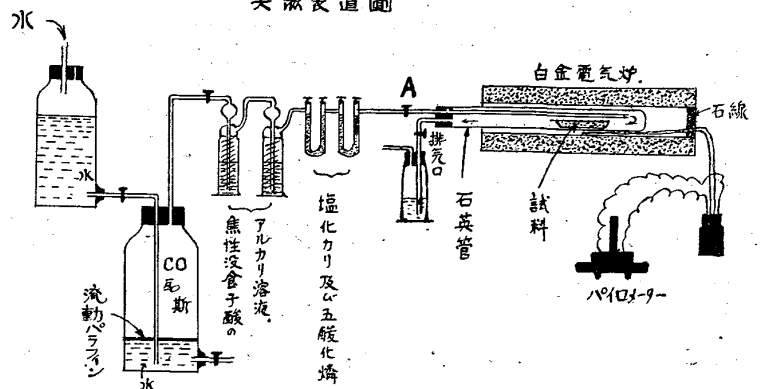
第7表 試料の成分

成分	TiO_2	CaO	SiO_2
含有量%	21.81	29.65	43.54

實驗装置は第2圖に示す如し。電氣爐内に一端を封じた石英管を挿入し、同管内で爐の中心に當る所に試料を白金ボートに入れたまゝ置いて加熱

第2圖

實驗裝置圖



熔融した。

試料中の TiO_2 を還元せしめないで熔融する時には A より左方の装置を取りはづし、即ち空氣中で熔融し、又試料中の TiO_2 を還元せしめる實驗には A より左方に在る装置を取り付けて、CO 瓦斯を爐内に送入しながら熔融を行ふ事とした。還元を程度を種々變へるためには CO 瓦斯の送分量或は加熱時間を調節して目的を達する様に勉めた。試料の熔融冷却後は低級チタン酸化物の分析を行ひ、 Ti_2O_3 量と試料着色の状況を比較した。實驗の結果は次の如し。

第 8 表 試料中の Ti_2O_3 量

試料番號	$Ti_2O_3\%$	試料番號	$Ti_2O_3\%$
1	0.18	5	2.61
2	0.37	6	2.80
3	0.55	7	3.36
4	0.56	8	4.86

(1) 空氣中にて熔融せる試料、即ち低級チタン酸化物を含有せざるものは淡桃色を呈し、還元氣中にて熔融せられたる含チタン高爐鑛滓の如く青色及至青黑色を呈しない。(2) 然るに空氣中にて熔融せるものと同成分の試料を CO 瓦斯中にて熔融せしもの、即ち第 8 表に示す所の低級チタン酸化物を含有せる試料は青色を呈した。(1)(2) の 2 つの事實から低級チタン酸化物が鑛滓を青色及至青黑色に着色せしむるものである事が明らかである。試料 1 の如きは僅かに Ti_2O_3 0.18% を含有するのみにて既に試料が淡青色に着色せられてゐる事實より見れば、少量の Ti_2O_3 の存在と雖も鑛滓の着色に關して著しき影響を與へることが解る。尙 Ti_2O_3 の含有量が増加するに従つて色が濃厚となる。

次に CaO 40%, TiO_2 30%, SiO_2 30% の試料に就ても上記の場合と同じ結果を得ることが

出來た。又 TiO_2 $CaOTiO_2$, $CaOTiO_2SiO_2$ も空氣中で合成熔融せるものと、還元氣中で熔融せるものとの間には上記諸試料と同様の色の差異を認むることが出来る。此の場合熔融物中に生じたる低級チタン酸化物は $CaOTiO_2SiO_2$, $CaO-TiO_2$, TiO 中に固溶體として含有せられ、其の爲めに $CaOTiO_2SiO_2$, $CaOTiO_2$, TiO_2 が變色するものゝ如く、又 $MgOTiO_2$, $MnOTiO_2$ も還元氣中で熔融せるものは天然のものと同じ透明となる。是も亦低級チタン酸化物の生成に基因するものと考へられる。

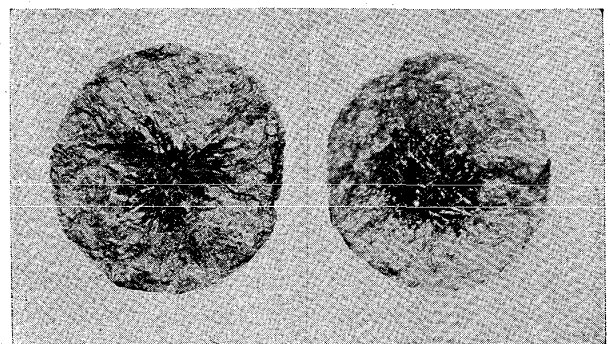
以上の諸實驗より考ふるに、 Ti_2O_3 の存在は含チタン高爐鑛滓を着色する一原因にして、少く共 $CaO-TiO_2-SiO_2$ 系に於ては青色及至青黑色に着色せらるゝ爲には必要且つ充分なる要素である。尙 Ti_2O_3 はチタン鑛物内に固溶體として含有せられるものゝ如く、或ひは別に新鑛物を作ることもある。

IV. 低級チタン酸化物を構成成分とせる鑛物

(A) 含チタン高爐鑛滓中に生ずる針狀鑛物に就て 含チタン高爐鑛滓を熔融すると、其の冷却後試料中の胴腔内に屢々第 3 圖の如き針狀結晶が析出してゐるのを認むる事が出来る。著者は此の結晶につき其の性質、成分を知らんが爲めに次の

第 3 圖

含チタン高爐鑛滓中に析出せる針狀結晶の 1 例



実験を行つた。

本溪湖鑛滓(第9表) 30% に TiO_2 70% を混合して、之れを黒鉛製坩堝に入れ電氣爐で熔融徐冷を行ひ、多量の針狀結晶を採取することが出来た。

第9表 本溪湖鑛滓の成分

成分	含有量%	成分	含有量%
SiO_2	26.70	MgO	5.01
Al_2O_3	15.65	S	2.78
MnO	0.32	P_2O_5	—
CaO	46.81	Fe	0.79
TiO_2	0.31	灼熱減量	0.93

此の針狀結晶の成状は次の如し。

色	黒褐色(但し不透明)
光澤	金屬光澤
條痕	黒色
破断面の形	平行四邊形
結晶癖	針狀

HCl , HNO_3 王水には殆んど不溶解なるも FH には溶解す。尙ほ空氣中にて焼けば黒褐色より漸次青色に變り、遂に色を失ひ重量を増加す。

分析成分は第10表の如く之れを RO , R_2O_3 , RO_2 に分類せば第11表の如し。

第10表 針狀結晶の成分

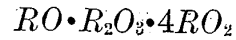
成分	含有量%	成分	含有量%
TiO_2	59.40	Al_2O_3	4.68
Ti_2O_3	20.72	SiO_2	3.96
CaO	4.83	FeO	1.48
MgO	3.84	計	98.93

第11表 RO , R_2O_3 , RO_2 に分類

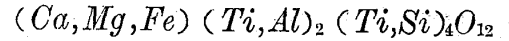
成分	重量%	分子比	分子比の和
RO_2 { TiO_2 SiO_2	59.40 3.96	0.742 0.066	0.808 ÷ 0.8
R_2O_3 { Ti_2O_3 Al_2O_3	20.72 4.68	0.144 0.045	0.189 ÷ 0.2
RO { CaO MgO FeO	4.83 3.84 1.48	0.086 0.096 0.021	0.203 ÷ 0.2

即ち $RO : R_2O_3 : RO_2 = 1 : 1 : 4$ にして RO , R_2O_3 , RO_2 の間には簡單なる比が成立する。要するに此の結晶は次の形にて書き表すことが出来

る。



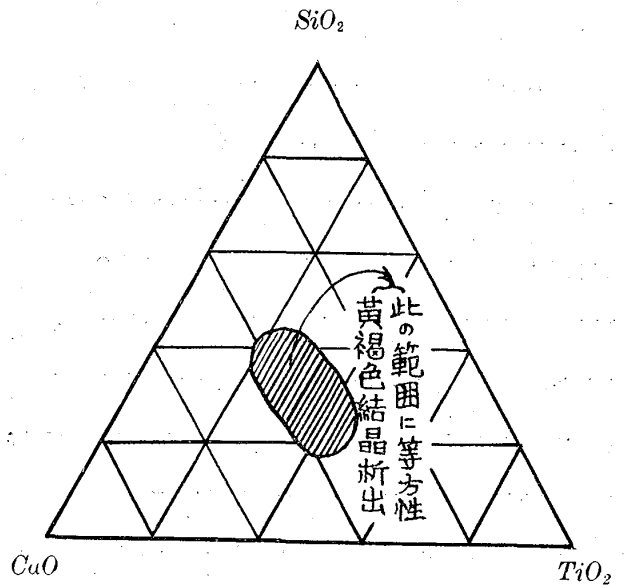
書き換へれば



(B) $CaO-TiO_2-SiO_2$ 系を還元氣中にて熔融せる場合に構成せられたる等方性黄褐色結晶に就て

著者が以前 $CaO-TiO_2-SiO_2$ 系に於て実験を行つた場合第4圖に示す範圍に等方性の黄褐色結晶の析出するを認めた。即ち第5圖に示す結晶である。内眼で見れば濃褐色なるも薄片として檢鏡すれば黄褐色を呈し、極めて薄くすれば黄色に見える。本鑛物の化學成分を決定するために種々合

第4圖 黄褐色結晶の析出範圍



第5圖 黄褐色結晶析出の一例(×100)



成分	含有量%
CaO	29.80%
TiO_2	28.72%
SiO_2	41.16%
x	は黄褐色結晶

成を試みたるも、試料の全部を此の鑛物となすことが出来ず、又分析を爲し得る程度のもも未だ作り得るに至らない。従つて確定的の事は云ひ得ないが推論すれば大體次の如し。

$CaO-TiO_2-SiO_2$ 系試料の熔融には炭素抵抗電氣爐を使用し、又容器も黒鉛製のものを使用した爲め、試料中の TiO_2 が還元せられたことは明かなる事實にして、低級チタン酸化物が本鑛物の構成に必要なものであることは容易に考へられる。そこで之れを確めるために、 CaO 、 Ti_2O_3 、 SiO_2 の混合粉末を白金皿に入れて空氣中並に CO 氣中に於て熔融して本鑛物の構成條件を調べた。其の装置及び實驗法は“鑛滓の色と低級チタン酸化物との關係”の項に於て記載せるものと全く同一である。

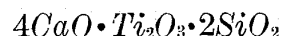
上記3成分の混合粉末を空氣中で熔融せるものには本鑛物を認むることは出来ない。故に CaO 、 Ti_2O_3 、 SiO_2 のみでは此の鑛物は構成せられない事が明らかである。第8表中試料 6, 7, 8 の3試料即ち上記3成分の外に Ti_2O_3 を或る一定量以上を含有せるものに於て、始めて本鑛物の析出を見ることが出来た。且つ Ti_2O_3 量の多い程析出量を増加する。試料 1, 2, 3, 4, 5 は Ti_2O_3 量が少きため、其の全量が他の鑛物中に固溶體として溶解したる結果本鑛物を構成すべき Ti_2O_3 が不足したものと考へられる。以上の實驗により本鑛物の構成には Ti_2O_3 が必要なる要素であることが明らかである。

次に CaO 、 Ti_2O_3 、 SiO_2 に就て考へるに $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ 系、 $Al_2O_3-TiO_2-SiO_2$ 系の諸試料を $CaO-TiO_2-SiO_2$ 系の場合と同方法で熔融した際に於て本鑛物の生成を見る事なく、又 $CaO-$

TiO_2 系、 $CaO-SiO_2$ 系の場合も同様である。以上より考へるに Ti_2O_3 の外に CaO と SiO_2 が同時に存在することも、本鑛物の構成に必要な條件である。

TiO_2 が必要なる要素なるや否やはまだ明確を期し難い。何となれば Ti_2O_3 の純粹なものが得られず、従つて Ti_2O_3 、 CaO 、 SiO_2 のみの熔融物を作り得ずして、 $Ti_2O_3+TiO_2$ を常に使用したから TiO_2 が果して不要なるか否かは断定出来ない。然れ共 CaO 、 SiO_2 、 $Ti_2O_3+TiO_2$ の混合熔融物を作るに當り Ti_2O_3/TiO_2 の比が大なる程、本鑛物の析出量を増加する事實がある。此の事實だけでは不充分ではあるが、恐らく TiO_2 は本鑛物の構成に關係なきものと考へられる。

茲に於て CaO 、 Ti_2O_3 、 SiO_2 の3成分によつて構成されるものと考へ、是等3成分の分子割合を定め様として種々實驗を行つて見たが、前述の如く純粹な Ti_2O_3 が得られないため是亦推定の範圍を脱し得ない。 $Ti_2O_3+TiO_2$ の混合物に於て可及的 Ti_2O_3 含量の多いものを作り、 CaO 、 SiO_2 と種々の割合に組合せて合成を試みたが CaO_4 、 SiO_2_2 、 $Ti_2O_3+TiO_2_1$ の割合の場合最も多量に本鑛物の生成を認むることが出来、又同割合に於ても Ti_2O_3/TiO_2 の大なる程其の析出量を増した。従つて本鑛物の組成は恐らく次の如くであると考へられる。



V. 含チタン鑛滓と銑鐵との分離狀況其の他

含チタン鑛滓と銑鐵との分離狀況或は鑛滓中及び銑鐵中にチタンが如何なる状態で含有せられるか等に就て簡單なる實驗を行つた。

實驗に使用せる銑鐵は本溪湖製のもので其の成

分は第 12 表の如く、鑛滓はやはり本溪湖のもの(第 9 表参照)に TiO_2 を加へて一度熔融せるものである。此の含チタン鑛滓の TiO_2 含有量は第 13 表の如く、是等は $1,300\sim 1,400^\circ C$ の間で熔融した。

第 12 表 本溪湖 銑 成分

成分	Fe	T.C	G.C	C.C	Si	S	P	Mn	Ti
含有量%	93.98	3.76	3.41	0.35	2.93	0.005	0.0066	0.29	痕跡

第 13 表 鑛滓の TiO_2 含有量

番號	TiO_2 %	番號	TiO_2 %	番號	TiO_2 %
1	1.97	6	9.63	11	45.07
2	4.66	7	12.57	12	66.09
3	6.62	8	14.48	13	82.73
4	6.99	9	21.39		
5	7.91	10	25.80		

熔融に使用せる電氣爐は黒鉛抵抗式、試料容器も黒鉛製であるから試料は還元性雰囲気内に在ると同時に爐内には窒素も存在するものである。本溪湖銑鐵の粉末と第 13 表の鑛滓の粉末を 30 瓦づよく混合したるものを坩堝に入れ、電氣爐で熔融した。常溫より熔融するまでに要した時間は 20~40 分間にして、熔融後は熔融點より少しく高き溫度で、充分に流動性を有する程度の溫度に 30 分間保持し其の後可及的徐冷を行つた。此の實驗の結果を略述すれば次の如し。

銑鐵と鑛滓の分離狀況は鑛滓中の TiO_2 含有量によりて異り、分離の難易は第 14 表に示す如

第 14 表 銑鐵・鑛滓中の Ti 量及び銑鐵の分離

試料番號	鑛滓中の TiO_2 %		銑鐵中の TiO_2 %	銑鐵の分離量 (瓦)
	實驗前	實驗後		
1	1.97	1.14	0.22	20.70
2	4.66	3.05	0.18	21.90
3	6.62	3.13	0.25	26.40
4	6.99	3.51	0.25	26.20
5	7.91	4.58	0.21	非分離
6	9.63	7.02	0.32	"
7	12.57	11.30	0.34	"
8	14.48	7.71	0.32	"
9	21.39	14.72	0.35	"
10	25.80	16.93	0.39	24.00
11	45.07	39.08	0.42	26.30
12	66.09	53.53	1.42	31.00
13	82.73	84.68	1.06	非分離

(銑鐵 30 瓦、鑛滓 30 瓦を混合せるもの)

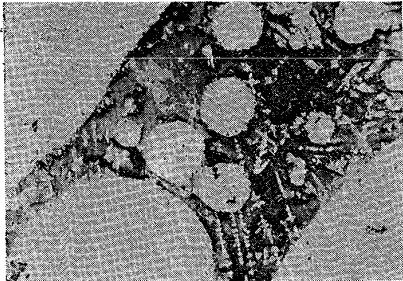
し。原鑛滓中に TiO_2 を約 8~20% を含有する範圍に於ては銑鐵と鑛滓の分離が不可能であつた。是れは銑鐵粒が鑛滓中に浮遊せる儘凝固した爲で、第 6 圖は其の一例を示したものである。

銑鐵及び鑛滓の成分は熔融の前後に於て變化を來した。其中 Ti に就て云へば、熔融後は鑛滓中の TiO_2 量は減少し、銑鐵中の Ti 量は鑛滓中の TiO_2 量の多いもの程多量の増加を見た。併し銑鐵中に含有せられた Ti は必ずしも金屬 Ti ではなく、寧ろ其の大部分は青化窒化物或は炭化物であることが顯微鏡試験によつて明らかである。是等の非金屬化合物は試料の周邊及び鐵塊と鑛滓の接觸面に多く集り、其の結晶は大きく、鐵塊の内部に進むに従つて其の大きさ及び量が減少してゐる。第 7 圖は鐵塊の周邊に析出せる青化窒化物を示したもので、第 8 圖は鐵塊の内部に析出せるものを示す。又此の青化窒化物は銑鐵の黒鉛片に接觸して析出せることあり、第 9 圖は其の一例である。又青化窒化物に交つて鉛灰色の炭化物も所々に析出せるを認めることが出来る。第 10 圖は其の例を示したものである。第 14 表中實驗後の鑛滓中の TiO_2 量と鐵中の Ti を TiO_2 として計算した和が實驗前の鑛滓中の TiO_2 量と一致しないのは、上記の如くチタン化合物が鐵塊と鑛滓の接觸面付近に多量析出せる結果、鐵塊と鑛滓を分離する時に機械的に失はれた爲であると考へられる。鑛滓は濃青色を呈し、 TiO_2 少きものは其の TiO_2 は $CaOTiO_2$ を、 TiO_2 多きものは“低級チタン酸化物を構成々分とせる鑛物”の項 A に記載せる所の針狀結晶をも作つてゐる。第 11 圖は前者を、第 12 圖は後者を示す。

上述の如く鐵と鑛滓とが同時に存在せるときは

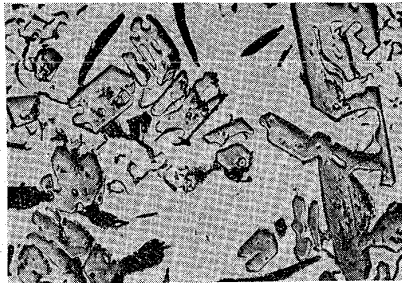
第 6 圖 ×70

試料 No.8 鐵粒及び鑛滓
白色部は鐵粒、黑色部は鑛滓、
白色デンドライトは $CaO \cdot TiO_2$



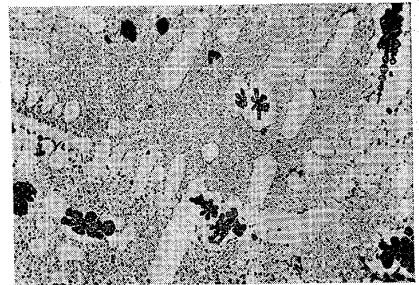
第 7 圖 ×70

試料 No.11 鐵塊
結晶は青化窒化物



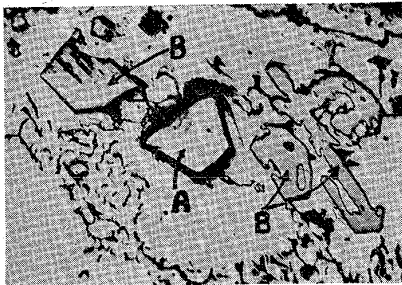
第 8 圖 ×40

試料 No. 13 鐵粒
黑色デンドライトは青化窒化物



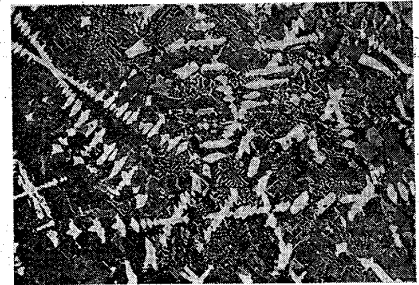
第 9 圖 ×143

試料 No. 1 鐵塊
黑色は黒鉛片、之に接觸して析
出せる灰白色結晶は青化窒化物



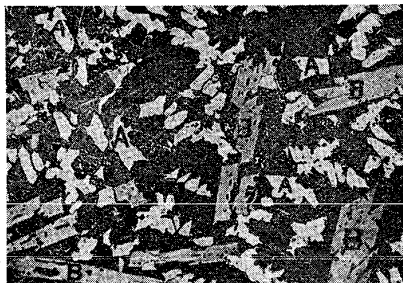
第 10 圖 ×214

試料 No. 13 鐵塊
A は炭化物 B は青化窒化物



第 11 圖 ×70

試料 No. 7' 鑛滓
白色デンドライトは $CaO \cdot TiO_2$



第 12 圖 ×70

試料 No. 11 鑛滓
A は $CaO \cdot TiO_2$
B は $(Ca, Mg, Fe) (Ti, Al)_2 (Ti, Si)_4 O_{12}$

青化窒化チタンを構成するが、若し鐵が共存せざる場合は青化窒化物の構成が左程容易でないこと云ふことが次の諸實驗より明かである。即ち $CaO-TiO_2-SiO_2$, $CaO-Al_2O_3-TiO_2$, $Al_2O_3-TiO_2-SiO_2$ 系の熔融實驗に於ては熔融物を檢鏡せしに青化窒化物を認めず、又本溪湖鑛滓 55%, TiO_2 45% の混合物、本溪湖鑛滓 50%, TiO_2 50% の 2 種混合試料を熔融せる場合に於ても、短時間の加熱に在りては青化窒化物の構成を認めなかつた。

次に前者と同成分の混合試料を熔融状態に 1 時間 20 分保持した時に試料が稍々流動性不良となりたる爲め之れを冷却檢鏡せし所、青化窒化物を認むることが出来た。又本溪湖鑛滓 60% TiO_2 40%、本溪湖鑛滓 55% TiO_2 45% の 2 種の試料につき、 N_2 瓦斯を通じながら熔融せしに熔融時間約 15 分の後には流動性著しく不良となり、温度を更に上昇するも舊態に復せず、1 時間後には全く流動性が無くなつた。檢鏡の結果是等の試料には多量の青化窒化物が認められた。

要するに鑛滓中に低級チタン酸化物存在するも流動性不良となる恐れは無いが、此の Ti が青化窒化物を構成すると流動性を著しく不良ならしめる。青化窒化物の構成には N_2 瓦斯の多いことが、其の生成を促進するは勿論であるが鐵の存在も亦其の生成を促進せしむるものゝ如し。

VI. 總 括

(1) 鑛滓中の TiO_2 は熔融状態に於ても還元せられ、其の還元の進行は鑛滓の成分その他の性質に依つて左右せられる。

(2) 含チタン鑛滓が青色及至青黒色に着色せらるゝは Ti_2O_3 の存在に基因する。

(3) 含チタン鑛滓中には其の成分によつて(Ca, Mg, Fe) $(Ti, Al)_2 (Ti, Si)_4 O_{12}$ なる組成の針状結晶を析出し、又等方性黄褐色の結晶を析出することあり。後者の成分は恐らく $4CaOTi_2O_3 \cdot 2SiO_2$ であらふと推定される。兩者共 Ti_2O_3 を其

の1成分とせるものである。

(4) 銑鐵と含チタン鑛滓を N_2 存在の下に還元氣中で熔融すると銑鐵と鑛滓の接觸面に青化窒化チタンを多量に生成す。

終に臨み依教授の御懇篤なる御指導に深謝し、又梅津氏の終始御親切に御指導下された事に對し深く謝意を表すると共に前田、岡村、遠間3氏の御援助に厚く御禮を申上げる次第である。(終り)

(東大、工學部冶金學教室内砂鐵研究室報告 第13號)

主要製鐵所に於ける鐵鋼材生産 (單位噸) - 減 (商工省鑛山局調)

品 目	3 月 分			1 月 以 降 累 計					
	昭和7年	昭和6年	比較増減	昭和7年	昭和6年	比較増減	%		
銑鐵 { 内地朝鮮 滿洲鋼片 通鋼 賣向鋼 販賣向シート 販鍛造 普通鋼壓延鋼材	103,831	89,467	14,364	284,620	260,252	23,368	9.0		
	30,466	32,916	- 2,450	87,126	93,113	- 5,987	6.0		
	198,399	143,890	54,509	527,679	392,519	135,160	34.0		
	6,113	5,123	990	14,272	10,264	4,008	39.0		
	14,530	3,491	11,039	35,637	18,076	17,561	37.0		
	1,982	—	1,982	4,680	—	4,680	—		
普通鋼壓延鋼材	163,124	126,967	36,157	458,399	350,288	108,111	30.0		
普通鋼壓延鋼材内譯									
厚0.7mm以下鋼板	27,681	20,788	6,893	74,164	59,787	14,377	24.0		
其他鋼板	22,977	28,957	- 5,980	67,836	66,902	934	1.0		
棒形鋼	41,158	31,941	9,217	122,280	83,683	38,597	46.0		
軌線鋼	20,560	16,691	3,869	67,171	47,967	19,204	40.0		
鋼材	20,189	7,147	13,042	46,922	31,674	15,248	48.0		
管	20,279	15,626	4,653	53,187	43,411	9,776	22.0		
其他	8,689	4,781	3,908	22,487	13,726	8,756	63.0		
其	1,591	1,036	555	4,357	3,138	1,219	38.0		

品 目	4 月 分			1 月 以 降 累 計					
	昭和7年	昭和6年	比較増減	昭和7年	昭和6年	比較増減	%		
銑鐵 { 内地朝鮮 滿洲鋼片 通鋼 賣向鋼 販賣向シート 販鍛造 普通鋼壓延鋼材	102,787	87,761	15,026	387,026	348,013	39,994	11.0		
	31,113	28,649	2,464	118,239	121,762	- 3,523	2.0		
	198,558	153,940	44,618	726,237	546,459	179,778	32.0		
	6,768	4,846	1,922	21,040	15,110	5,930	39.0		
	16,665	3,385	13,280	52,302	21,461	30,841	143.0		
	2,149	—	2,149	6,829	—	6,829	—		
普通鋼壓延鋼材	161,133	136,676	24,457	619,533	486,964	132,568	27.0		
普通鋼壓延鋼材内譯									
厚0.7mm以下鋼板	28,028	23,445	4,583	102,192	83,232	18,960	22.0		
其他鋼板	25,592	29,691	- 4,099	93,428	96,593	- 3,165	3.0		
棒形鋼	43,168	32,596	10,572	165,448	116,279	49,169	42.0		
軌線鋼	20,850	21,520	- 670	88,021	69,487	18,534	26.0		
鋼材	16,573	7,151	9,422	63,495	38,825	24,670	63.0		
管	15,878	15,241	637	69,065	58,652	10,413	17.0		
其他	8,411	4,972	3,439	30,893	13,698	12,195	65.0		
其	2,633	2,060	573	6,990	5,198	1,792	34.0		