

鐵 と 鋼 第二十年 第四號

昭和八年四月二十五日發行

論 說

二 酸 化 チ タ ン の 還 元 (II)

二酸化チタンの固形炭素還元の場合窒素瓦斯の影響に就て

(鐵鋼協會 第7回講演大會講演)

梅 津 七 藏*

目 次

緒 言

I. 實驗方法装置及試料に就て

II. 實 驗

- 1) 窒素瓦斯中固形炭素還元における補正及追加實驗 2) 窒素と一酸化炭素混合瓦斯中に於ける固形炭素還元 1) 實驗装置並に方法の概要 2) 實驗結果
- 3) 窒素と一酸化炭素混合瓦斯に依る還元 1) 實驗装置並に方法の概要 2) 實驗結果
- 4) 窒素瓦斯並に窒素と一酸化炭素混合瓦斯中に酸化チタンの固形炭素還元比較

III. 窒素の定量法

IV. 二酸化チタンの還元總括

V. 結 論

緒 言

純二酸化チタンの還元(第一報¹⁾)を以て發表したるが如く既に其の水素瓦斯一酸化炭素瓦斯及固形炭素等に依る各還元結果に就て述べたのであるが其中固形炭素に依る還元の際温度 1,200°C 4 時間以上の實驗に於て不活性瓦斯として窒素瓦斯を使用するときは脱酸量を測定して求めたる還元率測定法に依り明に窒素の影響を蒙り實際固形炭素其のもの、還元能力を定測し難き事及窒素瓦斯の影響は高温長時間なるに従ひ益々著明なる事を認定したのである。然るに實際窒素の定量的影響に就ては實驗の都合上論及しなかつた、従つて本報告に依りて更に高温なる 1,300°C の追加實驗を施行し、其の實驗後の試料に對し低

級酸化物の生成量及窒素含有量の關係を分析的に定量して其等の生成状態を詳細に考察した。次に實際高爐内に装入されたる二酸化チタンは爐内送入空氣の爲に主として窒素氣中一酸化炭素瓦斯、固形炭素等の還元剤の下に其等の影響を蒙るものであるから、實驗的に其等の各状態を考慮して上記還元剤の一定混合中二酸化チタンの還元實驗を施行した。

是等の實驗結果より大體二酸化チタンの還元状態を明にすると共に其等の諸性質を推知するを得たので茲に其結果及考察を報告する。

I. 實驗方法装置及試料に就て

是等は實驗の目的上全く第一報に發表したると同一にした、先づ方法としては固形炭素の還元作用に依りて發生し來る一酸化炭素瓦斯或は炭酸瓦斯量を測定して其の脱酸率を見其の實驗後の試料に對し前報告の如く低級酸化チタン分析法を適用して低級チタン量を定量し又後章に述べる窒素の定量法に依り窒素を定量して是等より逆に脱酸率を推算し双方の脱酸率を比較した。而して前報には 1,200°C 迄の結果を報告したのであるが窒素の影響を明にする爲に更に補正實驗を行ひ且つ 1,300°C 迄の實驗を追加した。

實驗装置も全く同様なものを使用したのであるが實驗試料に就ては前報實驗に使用したるメルク社製純二酸化チタンと同一試料(A)を採用したる以外に此度は其の物理的性質を多少異にする即ち粉末程度が前者より粒大で、約 1.66 倍に相當する別試料(A')に就て勿論其の還元状態及窒素の影響を知ると共に試料粒大に及ぶ物理的影響の如何を實

* 東京帝國大學工學部冶金學教室内砂鐵研究室

¹⁾ 鐵と鋼 第十七年 第十二號 著者

第 1 表 「A」試 料

試料 番 號	還 元 溫 度	還 元 時 間	實 測 値		計 算 値			分 析 結 果						
			CO ₂	Ti ₂ O ₃ に依り酸化されたCO ₂	還元の際に発生したCO	CO ₂ 並C O中の全酸素量	脱酸素率(還元率)	分 析 値		生成化合物推算値		原試料に對する換算値		
								N	L.Ti	TiN	Ti ₂ O ₃	TiN	Ti ₂ O ₃	脱酸素率
2 46	900°C	2 4	0.0107 0.0207	0.0182 0.0223	0.0065 0.0093	0.0086 0.0180	2.15 4.50	— —	0.22 2.08	— —	— 3.12	— —	— 5.16	— 1.30
4 7 45	1,000	1 2 4	0.0075 0.0066 0.0165	0.0437 0.0631 0.0517	0.0227 0.0351 0.0277	0.0155 0.0219 0.0255	3.87 5.47 6.38	— — —	4.03 8.48 8.53	— — —	6.04 12.72 12.79	— — —	9.97 20.60 20.75	2.49 5.15 5.19
43 42 41	1,100	1 2 4	0.0110 0.0183 0.0126	0.1235 0.2053 0.2445	0.0734 0.1306 0.1556	0.0484 0.0750 0.0896	12.10 18.75 22.40	0.09 0.78 1.52	17.89 21.22 22.88	0.40 3.45 6.73	26.37 27.82 26.50	0.72 6.18 11.85	41.70 43.55 40.22	11.14 17.07 21.90
40 38 44	1,200	1 2 4	0.0119 0.0137 0.0172	0.3325 0.4193 0.5843	0.2065 0.2616 0.3666	0.1224 0.1572 0.2198	30.60 39.30 54.95	2.85 3.95 7.10	25.17 31.00 40.73	12.62 17.49 31.44	23.10 26.19 24.33	21.56 29.02 48.25	34.27 37.15 32.06	30.13 38.32 56.26
52 51 47	1,300	1 2 4	0.0180 0.0166 0.0230	0.6717 0.7830 1.0042	0.4213 0.4930 0.6338	0.2523 0.2916 0.3756	63.07 72.90 93.91	8.66 9.91 15.06	45.14 49.31 59.91	38.35 43.89 66.69	23.17 22.99 12.42	56.85 63.42 87.50	29.60 28.44 12.50	64.25 70.53 90.62

第 2 表 「A」試 料

試料 番 號	還 元 溫 度	還 元 時 間	實 測 値		計 算 値			分 析 結 果						
			CO ₂	Ti ₂ O ₃ に依り酸化されたCO ₂	還元の際に発生したCO	CO ₂ 並C O中の全酸素量	脱酸素率(還元率)	分 析 値		生成化合物推算値		原試料に對する換算値		
								N	L.Ti	TiN	Ti ₂ O ₃	TiN	Ti ₂ O ₃	脱酸素率
33 32	1,100°C	2 4	0.0132 0.0085	0.1341 0.1770	0.0833 0.1106	0.0572 0.0694	14.30 17.35	0.19 0.58	18.72 20.18	0.67 2.57	27.11 27.29	1.21 4.66	42.91 42.42	11.94 15.26
30 29 31	1,200	1 2 4	0.0078 0.0103 0.0105	0.2270 0.2808 0.3714	0.1424 0.1787 0.2343	0.0871 0.1097 0.1416	21.80 27.42 35.40	1.46 1.65 2.21	25.17 28.52 30.79	6.47 7.31 9.79	30.24 34.26 34.82	11.35 12.66 16.70	45.92 51.23 51.48	23.83 25.47 39.57
34 36 35	1,300	1 2 4	0.0092 0.0086 0.0116	0.4725 0.6413 0.7771	0.2987 0.4067 0.4925	0.1775 0.2389 0.2900	44.37 59.72 72.50	3.34 9.30 11.63	34.95 44.52 49.72	14.79 41.19 51.50	35.25 18.96 14.77	24.49 60.59 71.62	50.17 24.07 17.75	37.41 66.61 76.06

驗する事とした。

II. 實 驗

窒素瓦斯中固形炭素還元における補正及追加實驗

二酸化チタンの還元第一報に於ける加熱温度 900°~1,200 C 迄の實驗をなしたのであるが其の數値に補正を施す必要あり、亦窒素の影響を明白ならしむる爲に更に高温 1,300°C の實驗を施行したのである。是等の補正及追加實驗に就て 900°~1,300 C 迄の結果は第 1 表及第 2 表の如し、同表に就て實驗後の試料分析結果の N は後章の窒素分析法に依りて求めたる窒素量を表し L. Ti は低級チタン化合物中の全チタン量を示す、而して其の全チタン量は TiN なる窒化物 Ti₂O₃ なる低級化合物中のチタン量を示すものである、従つて推定化合物 TiN 量は L. Ti から實測窒素量が結合す可きチタン量を減じ残りを全部 Ti₂O₃

として計算したのである。

本結果から見るに或温度時間に於ける試料中には其等化合物以外に多少の TiO の存在も認められたるも其の量は極めて僅少で且つ殆んど TiN に變移し計算上煩雜を避けるため其の數値を計上しない。

分析結果値は原試料に對する實際値に換算し脱酸素率は前報に述べたる分析方法にて求めたる低級チタン分析値から逆に原試料に對する脱酸素率を算出した數値である。

斯如くして考察した結果に就て實測脱酸素率と分析上からの脱酸素率とを比較するに其の數値が何れも近似値を示すは是れ即ち本實驗上脱酸素率の測定並に分析上に於ても大過なき事を證するものであつて一面亦同表中の推定化合物の實在を明に肯定せしむるものである。即ち前報にも論議したる如く 1,200°C 以上に於て脱酸素率の急増する理由が明に窒素の影響を蒙り窒化チタンの生成を如實に證明するもの

である。

即ち第1表 A 試料の実験により高温長時間になるに従ひ窒素の影響が大である事が明白に認められる。又 1,100°C 以上の温度では温度及時間に比例して窒化チタンの量は増加し、其の量に比例して又窒素の爲め酸化チタンから遊離された酸素は過剰の炭素と化合して一酸化炭素瓦斯を発生し(此の際炭酸瓦斯の生成も考へられるが実験上之は極く僅少である。)實際炭素が還元せる酸素以外に脱酸が行はれて實測脱酸率を増加せしめた事が明かに観取される。窒素瓦斯が酸化チタンと作用して窒化チタンを構成する過程に就ては未だ発表せられたる文獻はないが本實驗結果から見ても二酸化チタンが或一定の低級酸化チタンに變じたる後窒素が元來チタン元素と最も結合し易き元素なるが爲に或程度の酸化物中の酸素を遊離せしめてチタン元素と結合するものなる事は明かに推定される。

其の最も卑近なる理由としては普通二酸化チタンが炭素のみの還元にて容易に金屬チタン迄還元し得ざる事實と後述する TiO_2 , Ti_2O_3 , TiO 等の單獨酸化物と窒素瓦斯との關係實驗に依りて容易に推定せられる、A 試料の結果に依れば 1,000°C 以下の温度では殆んど窒化物を構成せず 1,100°C 1 時間にて始めて明かに窒素の影響を認める本實驗の最大脱酸率は約 91% で此の場合の窒化チタンの生成量は約 88% 弱で Ti_2O_3 の生成量は約 13% 弱である、即ち大部分が窒化チタンで少量の Ti_2O_3 を含有する事になる。

第2表は即ち A' 試料の實驗結果で試料の條下に述べた

る如く本試料は A 試料よりも粒大なる粉末程度で其の化學成分は同一なるも單に物理的性質を異なる試料の實驗結果である。是に従へば一般に A 試料に對して同温度同時間の場合其の還元率が僅少であると云ふに過ぎず、全く其れが物理的性質の相違に起因するものである事が明である。

A' 試料の結果に依れば 1,000°C 以下の温度では勿論窒化物を構成せず本試料では 1,100°C 2 時間にて始めて明かに窒素の影響を認める其の最大脱酸率は約 76%

で此の場合の窒化チタンの生成量は約 72% で Ti_2O_3 の生成量は約 18% である、即ち A 試料と同様に大部分が窒化チタンで少量の Ti_2O_3 を含有するのである。

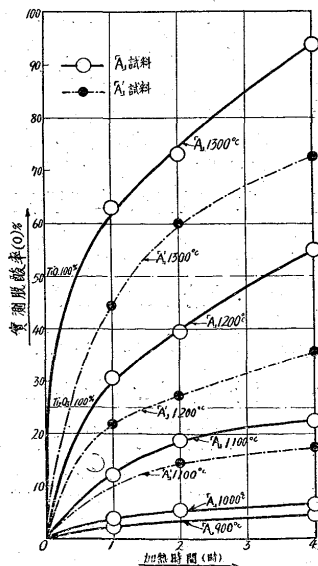
以上は A 及 A' 兩實驗の最大脱酸率即ち 1,300°C 4 時間の場合の数値であるが脱酸率に於て A' 試料は A 試料より約 15% 窒化チタン約 16% 減少し Ti_2O_3 量は約 15% の増加を招來する事を知つた即ち同一化學成分を有する二酸化チタン粉末でも僅かの物理的性状の相違が斯の如く影響するものである。

以上の結果を曲線に依りて考察するに第1圖は A 及 A' 試料の各温度に於ける時間と脱酸率との關係曲線である何れも各温度共時間の増加に従ひ同一なる傾向の脱酸率の増加をなし 1,200°C 以上は最初の 1 時間及び 1,100°C 以下は最初の 2 時間迄は急激なる増加を見るも以後は漸増する特に異なる點は 1,100°C 以下 2 時間後は長時間の割合に脱酸率の増加は僅少なる事である。

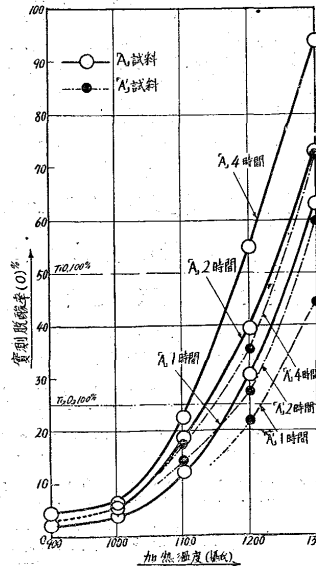
第2圖は A 及 A' 試料の各時間に於ける温度と脱酸率の關係曲線である、温度 1,050°C 附近迄は脱酸率は漸増するが其れ以上の温度になりては極めて急激なる増加をなし、温度上昇と時間の増加に従ひ脱酸率の急増する事が明白である、上述する如く是れ全く還元劑の作用のみでなく窒素瓦斯の脱酸助長に起因するものである。

第3圖及第4圖は何れも A 試料に於ける窒化チタン (TiN) と低級酸化チタン (Ti_2O_3) との生成量の比較曲線である即ち第3圖は其等の生成量と時間との關係を示し 1,100°C で 1 時間以上より明かに TiN の生成を見其れ

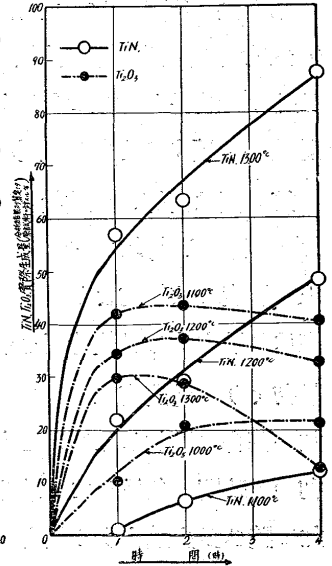
第1圖「A」試料各温度に「A'」試料に於ける時間と實測脱酸率との關係曲線



第2圖「A」試料各時間に「A'」試料に於ける温度と實測脱酸率との關係曲線



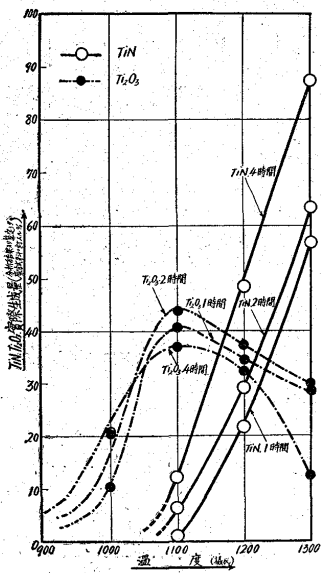
第3圖各温度に於ける TiN 「A」試料 Ti_2O_3 生成量と時間との關係曲線



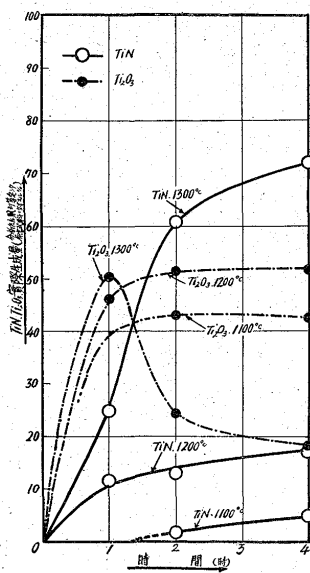
以上の温度では最初より其れが生成せられ長時間になるに従ひ急増する Ti_2O_3 の量は $1,000^{\circ}C$ では2時間迄は急増し以後時間を増すも漸増するが以上の温度では大體約1時間迄は急増するも以上時間を増すに従ひ減少し殊に高温になるに従ひ急減する。

第4圖は其等の生成量と温度との關係を示すもので TiN が $1,050^{\circ}C$ 附近より明かに生成せられ $1,100^{\circ}C$ より急激に増加する事が明かである其の最大量は約90%に達する Ti_2O_3 は前述せる如く比較的低温度より生成せられ $950^{\circ}C$ 附近迄は漸増するも $1,000^{\circ}C$ 附近より急激なる増加をなし $1,100^{\circ}C$ では其の量の最大となり以上温度の増加に従ひ急減する其の最大量は約44%で2時間の場合が一番多く次に1時間、4時間の順である。

第4圖 各時間に於ける TiN 「A」試料 Ti_2O_3 生成量と温度との關係曲線



第5圖 各温度に於ける TiN 「A'」試料 Ti_2O_3 生成量と時間との關係曲線

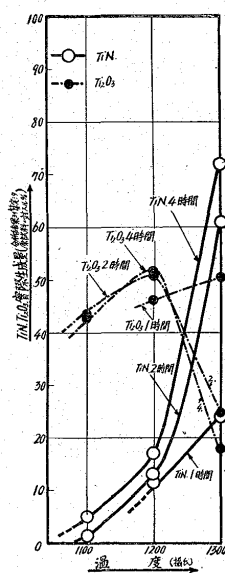


の1時間迄は極めて急増をなし以後時間を増すに随ひ極めて僅少ななる増加をなす $1,300^{\circ}C$ の場合は最初の1時間に於て激烈なる増加をなし以後2時間迄は逆に急激なる減少をなし以後時間の増加に随ひ漸減する傾向を示す。

第6圖は其等の生成量と温度との關係を示すもので TiN 量は $1,200^{\circ}C$ 附近迄漸増し其れ以上の温度にては極めて急激なる増加を示す、但し1時間の場合は猶漸増の傾向がある。 Ti_2O_3 量は温度上昇と共に1時間の場合は漸増を示すも以上の時間に於ては $1,200^{\circ}C$ 迄急激なる増加をなし以後温度上昇するに従ひ極めて急激なる減少を示す。

以上曲線に於て明なる如く脱酸率の急増と窒化チタンの生成量は比例的に増加し Ti_2O_3 の量は比較的低温度より生成するも窒化チタンの急増するに當り逆に急減する傾向

第6圖 各時間に於「A'」試料ける TiN Ti_2O_3 生成量と温度との關係曲線



を示すのである。是等は勿論温度時間及試料の物理的性質に關與せらるゝ處が大であるが此の點が全く二酸化チタンの窒素氣中固形炭素還元の際最も興味ある結果である。

茲に於て二酸化チタン還元機構は $TiO_2 \rightarrow Ti_2O_3 \rightarrow TiO$ の順に還元進行するものと考へられるが Ti_2O_3 100% に達せざるにも拘はらず TiN を認める事は二酸化チタンの還元に於て窒素が作用する温度及時間に達し且つ TiO の生成せらるゝ状態に於て直に窒素は其の酸素を遊離し直接チタンと結合し TiN を生成するに起因するものと推定せらる。

此の事實を更に明確に説明する爲に普通安定なる酸化チタン化合物と想定せらるる TiO_2, Ti_2O_3, TiO なる3種の異なる酸化チタンに對し單に窒素瓦斯の結合難否を實驗した。即ち其の方法は上記各試料に對し先づ TiO_2 は本實驗 A 試料と同一試料を用ひ Ti_2O_3 及 TiO なる試料は A 試料を還元して生成量は僅少ななるも夫々理論的 100% に近き試料を作り是等の各試料を舟皿に一定量精秤して白金電氣爐に挿入し純粹なる窒素瓦斯を1時間 10 リーターの割合に通じつゝ高温に加熱し可及的窒素が作用せしむる様になさしめた。斯くして其の實驗後の各試料に對し窒素含有量を定量して其の影響如何を検じたのである。其の結果は次の如し

第5圖及第6圖は A' 試料に於ける TiN と Ti_2O_3 との生成量の關係を示す曲線である、一般に其の生成關係は全く A 試料と同様であるが同試料は粉末程度大なる爲に脱酸率低減すると共に其等の生成量も減少する。

第5圖は其等の生成量と時間との關係を示すもので TiN の生成は $1,100^{\circ}C$ で約2時間後明かに認められ以上の温度では最初より生成せられて $1,200^{\circ}C$ では1時間迄は急増するも以後時間を増すも漸増する $1,300^{\circ}C$ では最初より2時間迄は特に急激なる増加をなし以後時間の増加の割合に増加しない、 Ti_2O_3 量は $1,100^{\circ}C$ の場合最初の1時間は急増して2時間迄は漸増を示し以後時間の増加に随ひ多少減少する傾向を示す $1,200^{\circ}C$ の場合は最初

酸化チタンの種類	加熱温度攝氏	加熱時間	定量窒素量%	生成TiN量%
TiO ₂	1,300	2	0	0
Ti ₂ O ₃	1,300	2	0.15	0.66
TiO	1,300	2	2.88	12.76

以上の結果に於て二酸化チタンの如き、高級酸化物は勿論窒化チタンの生成は見ずして Ti₂O₃ の如き低級酸化物に於ても実験後試料中の生成窒化チタン量は極めて僅少で誠に実験誤差を脱せざる範囲にあり、然るに TiO なる最低酸化物でありては既に約 13% の TiN の生成量である單に是を以ても窒素瓦斯が明かに或程度の酸化物になれば明かに TiN が容易に構成せられ其の含有酸素を遊離せしむると云ふ事が實證されるのである。

而して其の遊離されたる酸素は前記実験の如く過剰の炭素の存在の下に在りては CO 或は CO₂ 瓦斯となり、脱酸量を測りて還元率を測定するが如き場合は實際固形炭素直接に依る還元脱酸量と窒素瓦斯の爲に遊離されたる脱酸量とが加算せられて實測せらるゝ事となり、従つて其れより求めたる還元率は單に固形炭素の還元能力を示すものではない、故に二酸化チタンの還元に於て窒素氣中高温に於て他に還元剤のある場合其の還元剤の能率を知るが如きは大いに考慮すべきである。

窒素瓦斯が TiO なる低級酸化物に作用する場合は勿論發生機に窒素瓦斯及 TiO の状態なる程以上の反應速度は偉大である、従つて前記実験の如く窒素瓦斯中二酸化チタンの固形炭素還元に於ては実験後の試料に金属チタンは勿論 TiO の存在も殆んど認められず、生成残留する化合物は主として Ti₂O₃ 或は TiN 等の化合物の混合に止る事が明かに肯定せらるゝのである。

2) 窒素と一酸化炭素混合瓦斯中に於ける固形炭素還元 二酸化チタンに對して個々單一なる還元剤の與ふる影響に就ては以上の実験に於て大體其の理論的實驗を施行して明白にしたのであるが、實際高爐内にありては其の趣を大いに異にし或種還元剤の混合状態に於て作用せらるゝのである。故に實際普通高爐内の還元圈氣に對する今日迄の經驗結果に従ひ先づ窒素瓦斯を 60% 一酸化炭

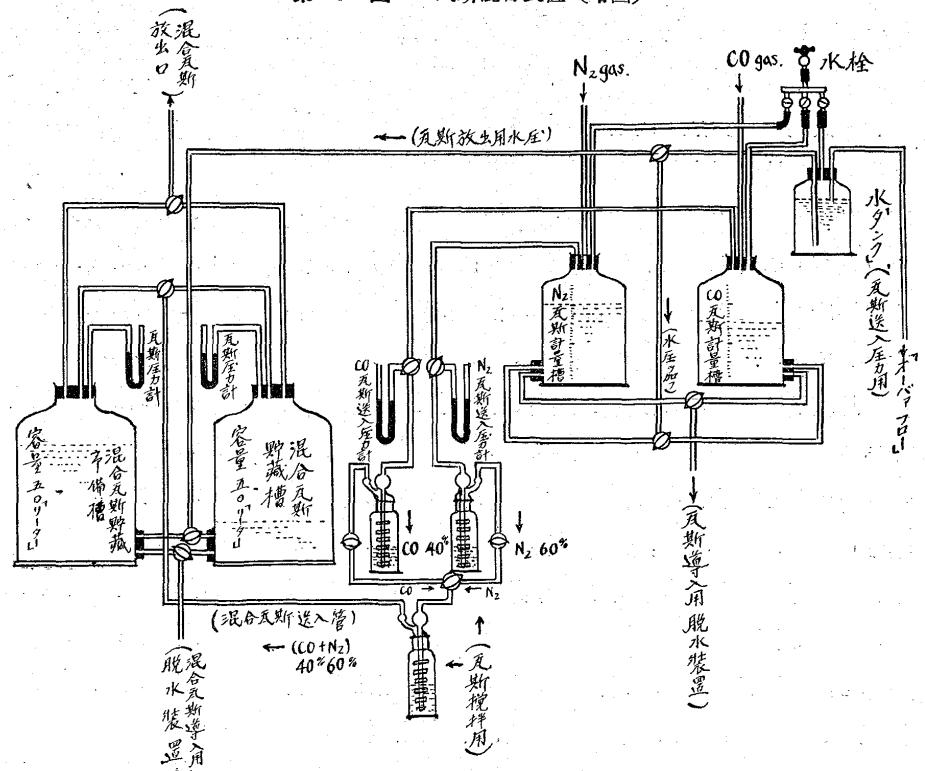
素瓦斯を 40% の割合に混合し此の混合瓦斯氣流中に於て二酸化チタンと固形炭素との混合物を各温度に加熱する事に依りて更に其等の還元状況を考察する事にした。

1) 實驗装置並に方法の概要 實驗試料及其の加熱装置瓦斯洗滌装置、脱酸量の測定法等は全く第 1 報所載と同様に施行した。然るに一定の混合瓦斯を連続的に長時間通ずる事に關しては特に瓦斯の性質上最も適當なる方法なく實に苦心したのである、然るに種々考慮したる結果本實驗に於ては第 7 圖の如き瓦斯混合装置を使用し先づ本實驗の目的上差支へなき一定の混合瓦斯を連続的に反應管に送入する事を得た。

即ち本装置に依る混合瓦斯の試料反應管直前にて採集したる瓦斯の瓦斯分析に依る數回の平均値は窒素瓦斯約 61% で一酸化炭素瓦斯約 39% であつて大體本目的に相當する近似値の混合瓦斯なる事を認めた、實際其の装置上或は混合瓦斯は性質上殊に一酸化炭素瓦斯の如きは水槽中僅少ではあるが、水に吸収されるので其の誤差を生じ易く従つて完全なる一定混合瓦斯を連続的に長時間送入せしめる事は甚だ困難なる事である。

次に實驗試料量に就ては前記 A 試料と同質の純二酸化チタン粉末 66.67% と炭素粉末 33.33% とを可及的完全に混合して 1.5 瓦精秤し磁性舟皿に入れて反應管中に挿入

第 7 圖 瓦斯混合装置 (略圖)



し所要各温度に加熱した、其温度の範圍は 1,000°C から 1,300°C である此際混合瓦斯の通過量は 1 時間 5 リーターの割合とした、然るに本實驗に於ては混合瓦斯中既に一酸化炭素瓦斯の還元瓦斯を多量に含有し固形炭素と二酸化チタンとの還元反應により生成せらるゝ一酸化炭素瓦斯との精密なる連続的定量區別は本装置の關係上頗る困難を伴ひ測定上反つて其の誤差の大なるを知つたので其れを中止し單に炭酸瓦斯量の變化を測定して前記實驗結果と比較するに止め全く脱酸率の測定は實驗試料の分析結果に依り逆に算定した數値にて論及する事とした。

第 3 表

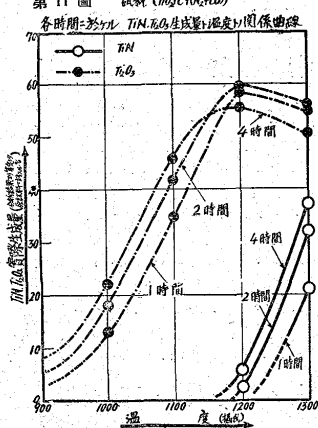
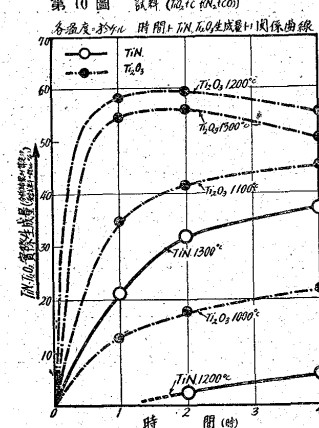
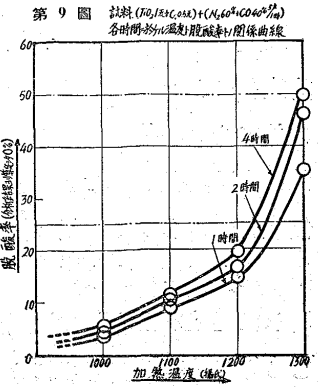
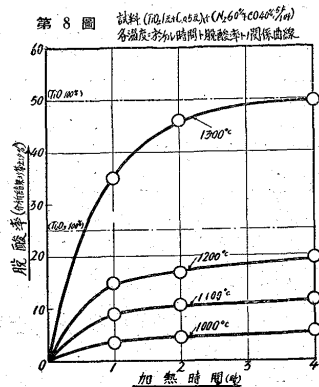
試料 番號	還元 温度	還元 時間	實測値		分析結果に 依る計算値				原試料に對する 實際生成量		分析結果より 算出した 脱酸率
			CO ₂	N	L.Ti%	Ti ₂ O ₃	TiN	Ti ₂ O ₃	TiN	%	
17	1,000	1	0.0485	—	5.20	7.80	—	12.8	—	3.2	
19		2	0.0513	—	7.28	10.91	—	17.7	—	4.4	
18		4	0.0748	—	8.94	13.41	—	21.8	—	5.5	
27	1,100	1	0.0452	—	14.59	21.78	—	34.7	—	8.7	
9		2	0.0505	—	17.47	26.20	—	41.6	—	10.4	
14		4	0.0781	—	19.14	28.71	—	45.3	—	11.3	
7	1,200	1	0.0562	—	24.96	37.45	—	58.2	—	14.6	
13		2	0.0538	0.27	26.42	38.25	1.19	59.4	2.3	16.6	
15		4	0.0556	0.72	26.63	36.24	3.19	55.4	5.7	19.5	
21	1,300	1	0.0301	2.86	35.53	38.58	12.67	54.6	21.1	34.8	
26		2	0.0370	4.52	42.65	40.74	20.01	55.92	31.9	45.9	
24		4	0.0434	5.34	42.92	36.92	23.63	50.5	37.1	49.7	

口) 實驗結果 本實驗結果は第 3 表に示す如く窒素瓦斯と一酸化炭素瓦斯との混合瓦斯を通じて固形炭素にて二酸化チタンを還元する場合は其等の單獨瓦斯を通ずる場合に比して一般に還元度合が良好でない事は明白なる事實である、又實測した炭酸瓦斯量は前述の窒素瓦斯單獨を通じたる場合より遙かに多量である其れは混合瓦斯中の一酸化炭素が試料の還元に働きたる炭酸瓦斯量をも此の場合加算せられたるものであつて、而も其量が一般に低温度に於て多く高温度に於て多少減少するのは明かに一酸化炭素瓦斯が主として低温度に於て其の反應が盛んで高温度に於ては低減し比較的固形炭素の反應が旺盛である事を意味するものである。

以上の如き混合瓦斯に於ては脱酸率も従つて減少し還元率も良好でないから窒素瓦斯の影響も従つて 1,100°C 以下にては殆んど認められない。今其れを曲線によりて考察するに第 8 圖及第 9 圖は其の脱酸率を示すものである。

即ち第 8 圖は脱酸率を時間にて表はし第 9 圖は脱酸率を温度によりて表はしたるものである、第 8 圖曲線によりて明なる如く 1,200°C 迄は脱酸率は最初の 1 時間は極めて

急激なる増加を見るも以後時間を増すも漸増する然るに 1,300°C に於ては最初 2 時間迄は特に急激なる増加をな



し以後時間を増すも漸増する、而して第 9 圖にて、明かなる如く各時間とも脱酸率は約 1,200°C 附近迄は漸増するも以上温度上昇するに従ひ急激なる増加を示す。

第 10 圖及第 11 圖は還元後の試料に於ける生成化合物量を曲線に依りて表はしたものである。

即ち第 10 圖は其生成量と時間の關係を示すもので此際窒化チタンの生成は 1,200°C に於て 2 時間目に明かに認められ以後時間を増すに従ひ漸増する而して 1,300°C に於ては最初より窒化チタンの生成を見最初 2 時間迄は極めて急増し以後時間を増すも漸増する。而して Ti₂O₃ 量は 1,100°C 以下の温度に於ては全部 Ti₂O₃ のみを生成し最初 2 時間迄は急増するも以後時間を増すも漸増する然るに 1,200°C に於ては最初の 1 時間は極めて急激なる増加を示し其れより 2 時間迄は漸増して最高約 60% の生成量となり以後時間を増すに従ひ漸減するのである 1,300°C に於ては全く同様な傾向を有するも還元良好となり窒素瓦斯の作用の爲に Ti₂O₃ 量は反つて減少する。第 11 圖は其等の生成量と温度との關係を各時間によつて表はしたもので窒化チタンの生成は約 1,150°C 附近に初まり 1,200°C にて明かに認められ其れ以上の温度上昇に於ては極め

て急激なる増加をなす Ti_2O_3 量は約 950°C 迄は漸増するも其以上の温度になりては其上昇と共に急激なる増加をなし 1,200°C 附近に於て一般に最高て達し以後温度上昇するに従ひ漸減する。

以上の結果は全く前章窒素瓦斯單獨の場合に比して窒素瓦斯の濃度を一酸化炭素瓦斯にて或程度稀薄ならしめたるに過ぎず此の場合固形炭素還元剤の外に一酸化炭素瓦斯の還元剤を附加したる状態にあるも反つて其等の脱酸率及生成化合物の状態に於ては非常に異なり、一般に低減する是は全く混合瓦斯の影響するところであつて其内窒素瓦斯の影響より一酸化炭素瓦斯の影響するところが偉大なるものと推定される、其れは一酸化炭素が比較的低温度にて還元して炭酸瓦斯を生成し且つ高温度に於て固形炭素が還元して生成する一酸化炭素或は炭酸瓦斯との間に容易に瓦斯の平衡状態に達するが如き關係に起因するものではないかと思考するのである。

3) 窒素と一酸化炭素混合瓦斯に依る還元 二酸化チタンの還元に対し窒素瓦斯中固形炭素の還元剤がある場合其の或温度時間に於ては甚だしく窒化チタン化合物が構成せらるゝことは前述した通りである然るに窒素氣中一酸化炭素のみの還元剤があり固形炭素のなき場合に於ては如何なる結果を及ぼすか即ち前述せる一酸化炭素單獨還元に対し其の濃度を窒素瓦斯にて稀薄ならしめたる結果に就て論及するものである。

イ) 實驗装置並に方法の概要 實驗装置並に方法は全く前章と同様で試料も A 試料と同一のものを採用した、但し其の試料量は 1 gr を精秤して窒素瓦斯 60% 一酸化炭素瓦斯 40% の割合に前述せる混合瓦斯と同様に大體高爐瓦斯の成分に類似せしめて約 1 時間に 5 リーターの速度で通じつゝ 1,000°C より 1,300°C 迄の各温度の加熱實驗をなした。而して前記と同様に實測値の脱酸率及分析値の脱酸率とを比較し且つ其の試料の生成化合物の状態を考究したのである。

ロ) 實驗結果 本實驗結果は第 4 表に掲げる如き數値であつて實測脱酸率と分析結果より換算した脱酸率は完全に一致はしないが兩者の間に大差なく還元された二酸化チタンが殆んど Ti_2O_3 を構成するのみで此際窒化チタンの生成が認められないことが明白である。

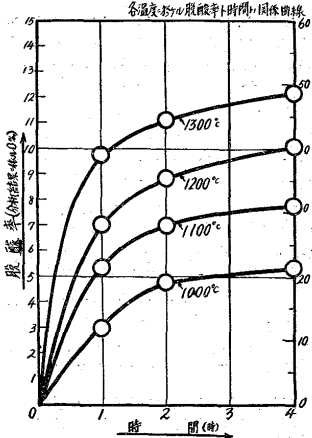
今曲線第 12 圖及第 13 圖によりて見るに第 12 圖は各温度に於ける脱酸率と時間の關係を示すものである。即ち

第 4 表

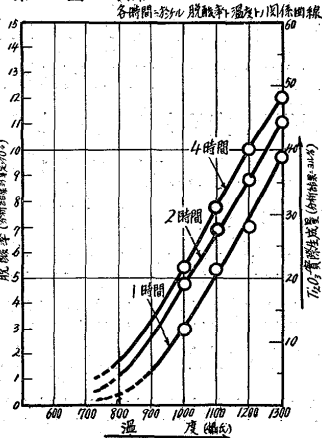
試料番號	還元温度	還元時間	實測値		分析値		換算値 Ti_2O_3 實際量	分析結果より算出した脱酸率
			CO_2	脱酸率 %	L.Ti	T_2O_3		
19	1,000	1	0.0491	4.45	7.18	10.76	11.81	2.95
11		2	0.0590	5.40	11.77	17.65	19.24	4.81
7		4	0.0886	6.56	13.24	19.86	21.59	5.39
20	1,100	1	0.0605	5.50	13.09	19.62	21.33	5.33
8		2	0.0801	7.27	16.52	25.78	27.84	6.96
10		4	0.1006	9.07	19.33	28.99	31.20	7.80
13	1,200	1	0.0900	8.17	17.36	26.04	28.11	7.03
21		2	0.0984	8.93	22.06	33.09	35.46	8.86
14		4	0.1245	11.32	25.30	37.95	40.44	10.11
22	1,300	1	0.1121	10.19	24.62	36.62	39.09	9.77
17		2	0.1346	12.25	27.95	41.93	44.51	11.12
18		4	0.1556	14.15	30.37	45.45	48.07	12.02

脱酸率は各温度共時間の増加に従ひ殆んど同一なる傾向にて増加を示し、加熱約 2 時間迄は急激なる増加をなすも以後時間を増すも次第に漸増する、而も 1,300°C の高温度に於ても最高 4 時間の場合約 12% の脱酸率に過ぎない、之を第 13 圖の温度との關係曲線によりて見るに大體各時間共約 800°C 附近より温度上昇に伴ひ還元反應は急激に行はれ急増する事が明である。

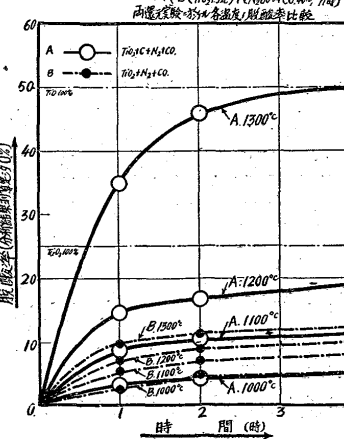
第 12 圖 試料 (TiO₂ 15%)(N₂ 60%)(CO 25%)



第 13 圖 試料 (TiO₂ 15%)(N₂ 60%)(CO 25%)



第 14 圖 試料 A (TiO₂ 15%)(N₂ 60%)(CO 25%)



即ち前報に述べたる一酸化炭素單獨還元の場合と全く同様な傾向を示し只脱酸率が各温度及時間共一般に低減して居る、従つて Ti_2O_3 の生成量も減少を來たして勿論窒化チタンの生成は起つて居ない。

是れは全く一酸化炭素瓦斯の濃度が稀薄になりたる爲に他の實驗の場合の如く高温度長時間に於ても其れ程還元が

進行しなかつたものと思考するの外はない、斯かる還元度合にありては例へ窒素瓦斯が存在しても窒化物を生成せず單に一酸化炭素瓦斯の濃度を稀薄ならしめたに過ぎない。

結局二酸化チタンの還元に於ては強力なる還元剤があつて TiO 迄の還元が進行せぬ範囲にありては窒素瓦斯が存在しても何等脱酸の役をなさず、又窒化物の生成は容易に行はれない事が明である。

二酸化チタンの固形炭素還元の場合同一成分の混合瓦斯を通ずる場合と固形炭素なく混合瓦斯のみにて反應なすしめたる場合の脱酸率を比較して見るに第 14 圖に示す如くである。

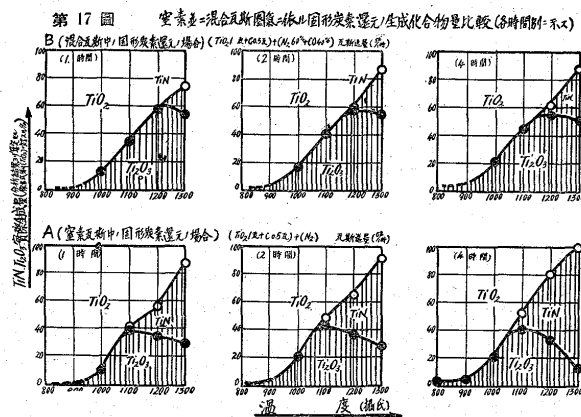
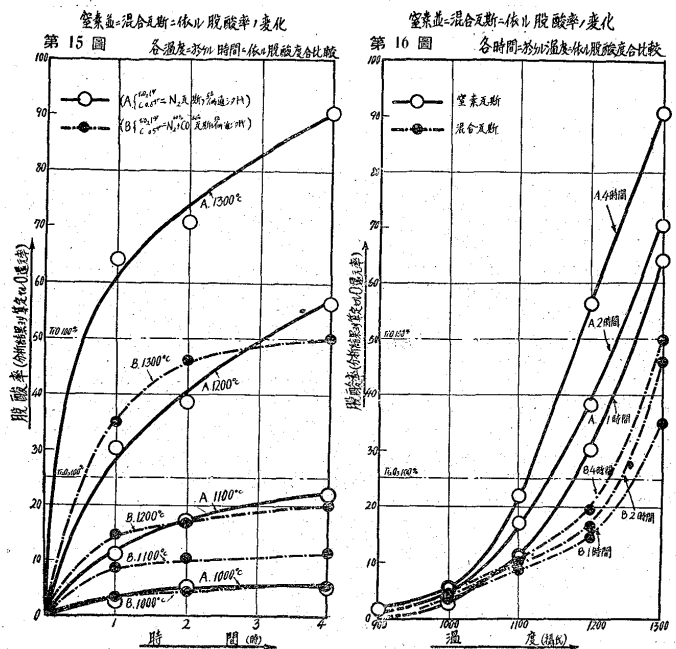
同圖に於て明なる如く固形炭素のある場合と然らざる場合とは脱酸率に非常なる差異がある、殊に高温度になるに従ひ其の差は大で固形炭素ある場合の如きは然らざる場合より最高脱酸率に於て約 40% の増加をなす即ち曲線 A の場合の $1,100^{\circ}C$ の脱酸率と B の場合の $1,300^{\circ}C$ の脱酸率に殆んど匹敵するのである。而し $1,000^{\circ}C$ 附近の低温度に於ては雙方一致し反つて B の場合が良好なる傾向がある。是れは前述せるが如く固形炭素が高温度に於て還元作用甚だしく一酸化炭素が低温度に於て還元能率が良好なる結果を實證するものである。

4) 窒素瓦斯並に窒素と一酸化炭素混合瓦斯中二酸化チタンの固形炭素還元比較表 二酸化チタンの固形炭素還元の場合全く窒素圈氣中なる時即ち上記實驗 (II) の (1) なる場合と窒素と一酸化炭素混合瓦斯中なる時實驗 (II) の (2) なる場合との還元状態を比較考究せんに換言すれば前者は固形炭素還元剤と窒素瓦斯の濃度最も高き場合、後者は固形炭素還元剤と窒素瓦斯の濃度多少稀薄にて他に一酸化炭素還元瓦斯が混合する場合の二者である。

實際高爐内に於ては二酸化チタンの受ける作用は一般に後者に近き影響ならんかと想像せらるゝも高爐の或る部分的には前者に近き作用も起らざるとも限らず、又窒素の濃度による影響等を知り其等状態の前後關係をも推知するの便ならしめたのである。

即ち上記前者の場合を A とし後者の場合を B とし曲線によりて脱酸率を比較するに第 15 圖は各温度に於ける脱酸率と時間との關係を示し第 16 圖は各時間に於ける脱酸率と温度との關係を示すものである。

第 15 圖に於て明なる如く A 及 B とともに何れも時間の増加と共に脱酸率増加し且つ高温に従ひ短時間に急増して



次第に時間の増加に伴ひて漸増する而し A なる場合は B より漸増する程度は極めて大である。B の場合は $1,200^{\circ}C$ 以下の温度では一時間以上 $1,300^{\circ}C$ 以上に於ては 2 時間以上は時間の増加と共に極めて僅少な漸増をなし A と大いに異にするところである、而して A に於ては $1,200^{\circ}C$ 3 時間以上 $1,300^{\circ}C$ では約 30 分以上に於て既に TiO 100% 以上の脱酸率となり B に於ては $1,300^{\circ}C$ 4 時間にて初めて TiO 100% に近き脱酸率を示し丁度 A の $1,200^{\circ}C$ 3 時間の脱酸率に匹敵するに過ぎない、而し $1,000^{\circ}C$ 以下の低温度に於ては反つて B の場合が脱酸率の増加傾向を示す是れは前述せるが如く一酸化炭素瓦斯の影響によるものである。

是れを第 16 圖に於て示す如く脱酸率と温度との關係を見るに A 及 B は何れも高温度になるに従ひ其の量増加し A に於ては $1,100^{\circ}C$ 附近 B に於ては $1,200^{\circ}C$ 附近より極めて急激なる増加を示す。

以上の曲線によりて明なる如く A と B との脱酸率は炭素還元剤の存在の下に窒素瓦斯の濃度を異にするのみであるが其の差は甚だしく、雙方の最高脱酸率に於て約 40% A の場合が増加して居る、而し何れも脱酸率は窒素瓦斯の影響を受けて多く A に於ては最高約 90% B に於ては最高約 50% に達して居る茲に於て前述の窒素瓦斯の濃度は一定して炭素還元剤の有無の二つの場合を比較したるが、此の際に於ては断然炭素還元剤のある場合が脱酸率は多く其の差も約 40% 増加を示したのである、而し此の場合は何れも最高脱酸率は非常に低下し最高 50% と 10% に過ぎなかつた、然るに以上の事實を総合するに如何に窒素の濃度及炭素の存在が二酸化チタンの還元に影響するかと云ふ事及窒素と炭素が其の還元に対し密接なる関係を有するかが明白である。

次に A と B なる場合に於ける還元生成化合物量を第 17 圖によりて見るに同圖は A 及 B の各還元時間別に化合物生成量を各温度にて表はし其の生成化合物の状態を示したものである、圖中縦のハッチングの長さは即ち各化合物の生成量に相當するものであつて A 及 B 何れも生成化合物は TiN 及 Ti_2O_3 である、而して其等の含量は大體一定して居る只 TiN 量は長時間高温になるに従ひ何れも増加し Ti_2O_3 量は同様に増加するが A に於て約 1,100°C B に於て約 1,200°C が其の最高量を示し以上高温長時間になるに従ひ一般に急減する事が大いに趣を異にして居る、即ち毎度論及したるが如く TiN の生成と同時に Ti_2O_3 量は減少し大部分が TiN に迄達するのである。

換言すれば TiN の構成せらるゝ状態にありては生成化合物は主として TiN と Ti_2O_3 との混合であつて高温長時間になるに従ひ雙方の生成量に變移するのみである。

同圖 A 及 B なる場合の各時間に於ける化合物生成量にて明なる如く其等の最高温度例へば 1,300°C の場合を考ふるに還元生成量百分率は次の様である。

化合物	還元 1 時間	還元 2 時間	還元 4 時間
A Ti_2O_3	13%	9%	0%
A TiN	57	63	88
A Ti_2O_3	30	28	12
B Ti_2O_3	24	12	12
B TiN	21	32	37
B Ti_2O_3	55	56	51

以上に於て明なる如く A 及 B なる状態による二酸化チタンの脱酸率には非常なる差を生ずるも生成化合物の含量には大差を生じない。

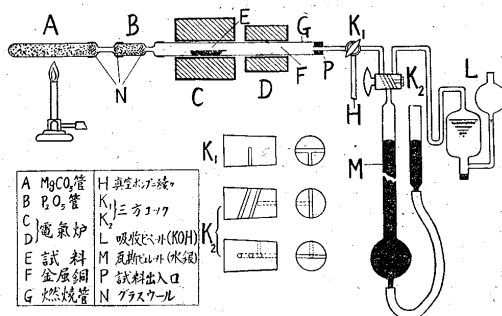
二酸化チタンの還元状態は其の圈氣の状態及物理的性質

等が大いに關係するは勿論なるが窒素瓦斯が如何に或温度及時間に於て又炭素の存在に對して脱酸率及生成化合物量に影響するものなるかが確證されるのである。

III. 窒素の定量法

從來窒化物又は窒素化合物中の窒素の定量には通常酸に可溶のものは溶解蒸溜法に附し不溶のものに對しては燃燒法が用ひられて居る、窒化チタン青化窒化チタン等は通常酸に不溶性なる爲め後者に依るが便である。依つてデューマ氏法に準據して是の定量法を研究し装置の改良と操作の簡便誤差の僅少とを主眼とし第 18 圖の如き装置により微量の窒素の検出も容易ならしめた、進んで是等装置方法の改善を計りつゝあり、其の好結果を得、詳細は窒素の定量法として一括して報告することある可きも本實驗にて施行したるものは同圖の如く其の装置の全容積は約 50cc である

第 18 圖 窒素定量装置

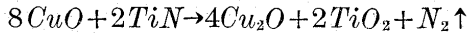


- A. G. …… 内徑 19 mm の石英管で燃焼管とする
- B. …… 内徑 15 耗の硬質硝子管で之に無水磷酸を満す
- C. D. …… 電気爐
- A. …… には炭酸苦土を充し加熱して炭酸瓦斯を隨時發生せしむ
- E. …… 試料
- F. …… 金属銅網 (一部を酸化せるもの)
- K₁ K₂ …… 共に三方コック
- H. …… 真空ポンプに連り
- M. …… 瓦斯ビュレット 刻度 1/100 全容 50° 水銀を盛る
- L. …… ヘンペル瓦斯ピペット 是れに濃度苛性加里を満たし炭酸瓦斯を吸収せしむ。

操作法 …… 磁製小舟皿に 0.2~0.3 瓦の粉末試料を相當過剰の酸化銅と混合せるものを探り P を開けて電気爐 C の中央に置き次に金属銅網を電気爐 D の中央に置き P を閉し K₂ を閉し H を真空ポンプに連結して A. B. G. K₁ ~ K₂ 間を真空とし次に A 部を熱して炭酸瓦斯を發生せしめて管内に満たし更に再び真空とする此の操作を數回繰返す時は管内を悉く純炭酸瓦斯にて置換し得らる。

次に炭酸瓦斯を發生せしめつゝ管内の瓦斯をピュレット中に引入れピペットに通じ残留瓦斯量を 100cc に就き 0.1cc 以下に減ぜる後瓦斯の發生を中止し爐に電流を通じ銅網を赤熱以上に熱せる後試料を加熱し 900°C~1,000°C に於て分解せしむ。

本實驗試料は 700°C 附近より酸化銅に依りて酸化せられ次の反應式の如く窒素を放出する。



依つて充分反應の終了せると見るや(約 5 分間この温度に保てば殆んど全く反應を終る)。300cc~400cc の瓦斯を吸引し(勿論此時は A を加熱し吸引毎に炭酸瓦斯を發生せしむ)これを苛性加里に通じて炭酸瓦斯を吸引せしめ残留する窒素をピュレットにて讀み取る此の容積を標準狀況に換算し補正を施して其の重量を算出し百分率を求める。

還元試料は遊離炭素を含有するも之等は過剰に存在する酸化銅に依り



等の反應に依り悉く炭酸瓦斯に變化する又酸化銅の解離に依りて生じたる酸素は赤熱せる金屬銅に接して悉く亞酸化銅として固定せらる CO 瓦斯は又亞酸化銅に接して炭酸瓦斯に變ずる其他有機性の瓦斯も悉く銅網に依つて分解せらるゝ故本法の誤差中に混入しない。

本測定には可成的純なる藥品と装置の完全を期し試料が TiN なる純なる試料なるを以て殆んど装置に依る誤差を有せず。誤差の範圍は ±0.05% 以下である。

IV. 總 括

二酸化チタンの還元過程並に其の組成に對しては以上論述したる實驗結果の通り水素一酸化炭素等の瓦斯體並に固形炭素等の如き固體狀還元劑が各々單獨或は一定の混合狀態にて二酸化チタンに與へる影響の大略は判明したのである。

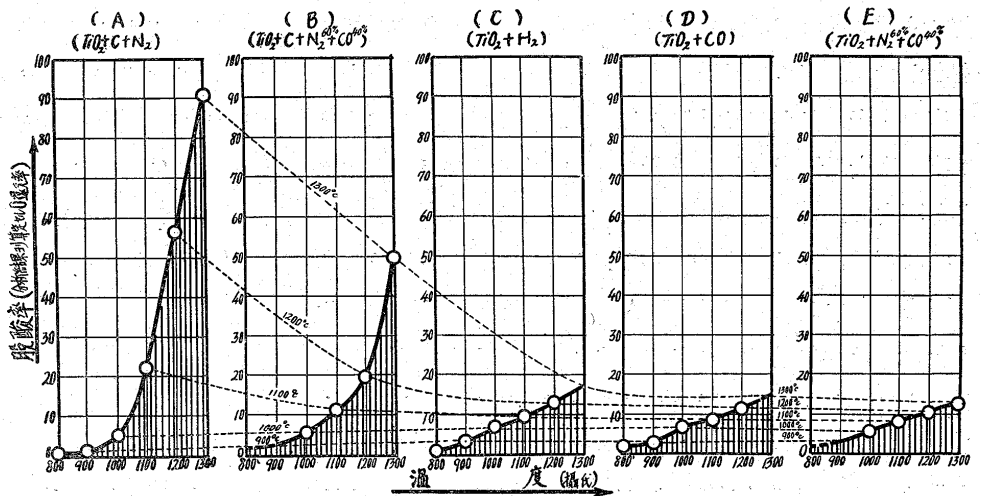
是等還元劑が 1,200°C 以下にあつて二酸化チタンと反應するときは特殊な條件の下に曝されざる限り専ら TiO₂

より Ti₂O₃ に變ずる還元程度に止まるのである 1,200°C 以上では猶進んで TiO の少量を生じ Ti₂O₃ と混存する様になる、勿論試料の二酸化チタンの性質並に還元劑の種類等により亦還元温度時間等に従つて多少の上下はある。

即ち第 19 圖は其等各還元状態に於ける二酸化チタンの還元脱酸率を總括的に圖表にして明白ならしめたのである。

A 二酸化チタンに一定の炭素を加へ窒素瓦斯を充分

第 19 圖 各状態に於ける二酸化チタンの還元脱酸率



通したる場合

- B 二酸化チタンに一定の炭素を加へ窒素瓦斯 60% と一酸化炭素瓦斯 40% の混合瓦斯を通じたる場合
- C 二酸化チタンに水素瓦斯を通じたる場合
- D 二酸化チタンに一酸化炭素瓦斯を通じたる場合
- E 二酸化チタンに窒素瓦斯 60% と一酸化炭素瓦斯 40% との混合瓦斯を通じたる場合

同圖は何れも是等實驗結果の各温度に於ける 4 時間の最高脱酸率の場合を比較したのである。

茲に於て明なる如く A, B, C, D, E の順に脱酸率は低減し殊に C 以下にありては甚だしく急減する、而して 1,100°C 以上の温度にありては上記の順に減少を示すも 1,000°C 以下の低温度にありては E を除き一般に上記の順に反つて僅少なれども増加する傾向が明白である。

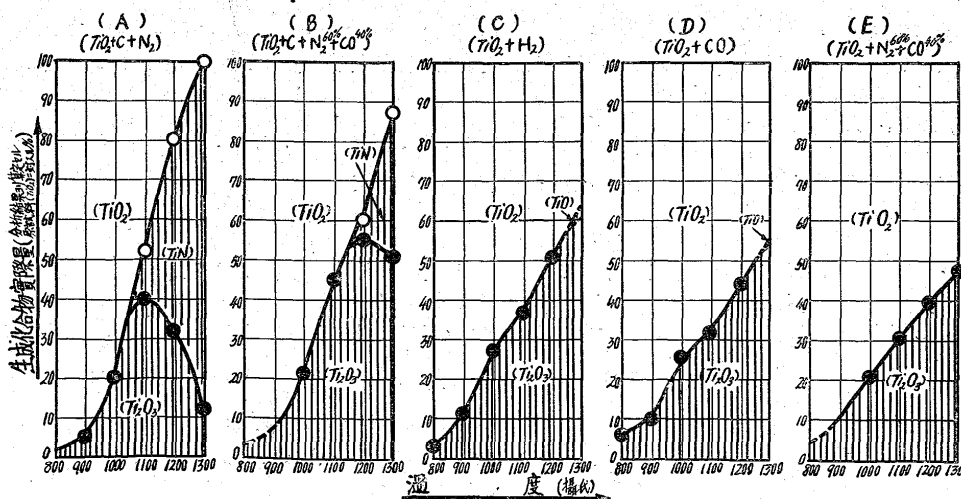
即ち以上の場合にありては何れも約 1,000°C を境として高温度なる場合低温度なる場合の還元に對して脱酸率は非常なる差異を生ずると共に其の趣を異にする事が明白である。是れは全く二酸化チタン還元に於ては其の圈氣狀態の如何に起因するものであつて A と B とは B が A よりも窒素瓦斯が一酸化炭素瓦斯の爲に稀薄にせられたるに過ぎず E は B の場合の炭素の存在がない場合に過ぎないのである、然るに脱酸率の點から申せば圖表の如く格段の減

少を示すのである、今其の三者に就て 1,300°C 4 時間に於ける最高脱酸率を見るに A は約 90% B は約 50% E にありては僅かに 12% である、又 D は E の場合の一酸化炭素瓦斯の濃度高き場合と考へらるゝが其の最高脱酸率は E より多少多く大體 15% 位である、C は單に水素の還元能力を検したるに過ぎないが其の最高脱酸率は大體 17% で D 及 E より少し結果が良い、是等の差異は單に還元瓦斯の濃度及炭素還元劑の有無等のみ起因するものでなく二酸化チタンの還元に対して窒素瓦斯が或る還元温度及時間に於ては自ら脱酸に作用する事が大いに脱酸率に關係するものである。

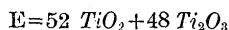
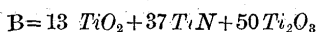
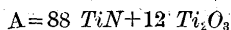
窒素瓦斯一酸化炭素瓦斯及固形炭素が存在する場合、一酸化炭素瓦斯が固形炭素の還元作用に對し生成瓦斯の平衡關係上多少還元作用を妨げるが窒素の作用を妨げることは出来なくして寧ろ窒素の作用する程度迄一酸化炭素が還元に働かないものと認める。一酸化炭素瓦斯は一般に固形炭素より、高温度にては還元能率悪しく低温度にては反つて良好である、従つて高温度に於て炭素と窒素瓦斯の存在は脱酸率の増大に關して密接なる關係を有して居る。

次に各還元状態に於ける二酸化チタンの還元後の試料に對し其の生成化合物に就て之を總括して圖表すれば第 20 圖に示す如くである。

第 20 圖 各状態に於ける二酸化チタンの還元生成チタン化合物量



同圖は各温度に於ける生成化合物の最高量の場合(即ち還元 4 時間)を以て表はしハツチングの長さは各化合物量を示すものである、従つて大略其等の量を一例を以て摘記すれば次の様な割合の混合状態である。



即ち大體以上の如き化合物の混合状態にあるのである。抑も二酸化チタンに就ては種々其の性質を第 1 報にて論述したのであるが其の還元機構は TiO₂ → Ti₂O₃ → TiO → Ti の如く進行し A の如きは TiO₂ が殆んど全部 Ti₂O₃ になり更に還元せられて TiO を生ずるも窒素の爲に勿論金属チタンの生成を見ずして其の TiO は直に TiN に變移し單に Ti₂O₃ と TiN の二者が混在する事となる。

B の如きは TiO₂ が大部分 Ti₂O₃ になり其の一部が TiO 迄還元せらるゝも同時に其れが TiN に變移し少量の TiO₂ を残し TiN と過半の Ti₂O₃ との混在となる。C 及 D に於ては TiO₂ の過半は Ti₂O₃ 迄還元せられ高温度に於て少量の TiO を認むる。

E に於ては TiO₂ の約過半が Ti₂O₃ 迄の還元に止まり此際全々 TiO の生成を認めない、此の場合窒素が存在しておつても炭素がなく 1,300°C の高温度に於ても其れ迄の還元程度に進まず従つて窒素の作用も進行しなかつた事が明白である。

二酸化チタンの還元生成物には其の還元程度と其の圈氣の状態が大いに關係するものである。

V. 結論

1) 二酸化チタン理論的還元状態を研究する爲に還元劑として水素一酸化炭素、固形炭素等を使用し實驗した、此の場合窒素瓦斯の存在の下に其の影響をも明白ならしめた。

2) 二酸化チタンの還元状態は其のものの物理的性質が大いに影響し熱處理を受けたるもの或は粒大なもの程還元率は悪い。

3) 還元率は還元劑の種類に依りて異なるが一般に單獨還元劑の場合には低温度にて水素一酸化炭素、固形炭素の順に高温度の場合には固形炭素水素一酸化炭素の順に還元率は低下する事を認めた、然るに混合還元劑の場合には大いに趣が異なり、大體此の場合は單獨の時より結果が悪い、還元劑と窒素瓦斯とが共存する場合、瓦斯還元の際は 1,300°C の相當高温度に於ても窒素の影響は僅少である、

然し乍ら固形炭素と共存する場合は高温度になるに従ひ脱酸率が急に増大する、即ち固形炭素が TiO_2 の理論的還元量より以上にあり、同時に窒素瓦斯が充分なる場合は $1,100^\circ C$ 以上の温度に於て其の上昇と共に脱酸率は急激なる増加をなす。

4) 窒素瓦斯は $1,050^\circ C$ 位より、他の強力なる還元劑と共存すれば TiO_2 が TiO 迄の低級酸化物に還元する時其のチタンと直接結合して TiN を構成すると同時に其れが脱酸作用として働く。

5) 通常二酸化チタンの還元機構は $TiO_2 \rightarrow Ti_2O_3 \rightarrow TiO \rightarrow Ti$ の順に還元進行し、此等の中間化合物の安定なるものを認めず $1,600^\circ C$ 附近の高温度に於ても金属チタン迄の還元は困難なるを知つた。

6) TiO_2 の白色は還元によりて Ti_2O_3 の帯青黒色より TiO の帯赤褐色に變化する従つて是等各種の還元化合物の混合状態にありては其の混合色を呈する。

7) X線及熱天秤によりて還元化合物の固相間の關係を明白にした。

8) 二酸化チタンの還元生成物に對し特殊の分析法を研究し其の還元試料の定量的分析結果により各化合物を知り逆に脱酸率を算定する事を可能ならしめた。

終りに臨んで依名譽教授の御指導下さつた事に對し感謝の意を表すと共に本實驗の遂行に當り御努力下さつた遠間駒五郎氏に對し其の勞を謝し本研究の一部の費用を御援助下さつた啓明會に對し深く御禮申上ぐる次第である。

内部組織研究用の新しき X 線管と其應用

(日本鐵鋼協會 第 10 回講演大會講演)

篠田 軍 治^{*}

NEW X-RAY TUBE FOR INTERNAL STRUCTURE ANALYSIS AND ITS APPLICATION.

Gunji Shinoda

SYNOPSIS:—The author constructed a new X-ray tube which is very convenient to take Debye-Scherrer photographs of large angle of reflection. It is an electron tube made from brass and its anticathode is a flat copper or iron block and X-rays are reflected by the specimen, which is set as close as to the window of the X-ray tube, and travels through the back side of the anticathode and reach to the photographic plate. As the distance between the source of the X-ray beam and the specimen is only about 2 cms, we can take a photograph within a few minutes.

With this new X-ray tube, the author investigated the age-hardening of duralumin and obtained the following results: (a) the lattice constant of duralumin becomes large when it was quenched and aged at room temperature and its amount finally reaches to 0.040%. The increase of the hardness number is almost parallel to the dilatation of the lattice, (b) in the artificial aging at 100° , the lattice contracts and, at the final state, the contraction reaches to 0.210% and, the change of the lattice is also parallel to the increase of the hardness number.

The author also studied the concentration of Sn in the dendrite of the cast bronze containing 5.5% Sn. Its Debye-Scherrer photographs show (a) the maximum of the intensity corresponds to 3.9% Sn, (b) between 3.9% Sn and 15% Sn, there exists no maximum and the intensity is almost uniform showing uniform distribution of each compositions and (c) when it is annealed the change of the breadth of the band spectrum appears at about 500° and at 800° the breadth becomes almost equal to that of pure Cu.

目 次

- I. 緒 言
- II. X線管の構造
- III. デュラルミンの時効硬化
- IV. 青銅の樹状晶

I. 緒 言

大なる反射角を利用するデバイ・シエラー法は X 線分

析の方法の中で現今材料學上最も應用の廣いものである。然るに此の方法に於ては 90° に近い反射角を利用する爲めに寫眞板が X 線管と材料との中間に来るので試料と X 線の出る光源との距離が相當大になつて、寫眞撮影に可成りの時間を要するといふ缺點がある。此の缺點を除く方法は種々あらうが其等の中で比較的實行し易いのは試料と對陰極との距離を出来るだけ接近させることである。其の爲めには對陰極を試料と寫眞板との中間に置いたならよいの

* 大阪帝國大學工學部