

論 說

非金屬チタン化合物の鐵に及す二三の影響に就て

(日本鐵鋼協會 第 11 回講演大會講演)

梅 津 七 藏*

SOME INFLUENCE OF NON-METALLIC COMPOUNDS OF TITANIUM FOR IRON.

By Shichizo Umezu.

SYNOPSIS:—In smelting the titaniferous iron ore in modern blast furnace, the non-metallic compounds of titanium being formed easily has been discussed in my previous papers with the results of various experiments. The reactions are based chiefly on the formation of the infusible compounds of titanium, owing to the effects of nitrogen in blast in high temperature working. Titanium as reduced exists in slag and pig iron in general in the forms of carbide (TiC) nitride (TiN) and cyanonitride (Ti_3CN_4 ?)

In this paper the author quotes the leading conclusions, which have previously been proposed about the compounds of titanium and gives a brief discussion.

To investigate the formation mechanism of non-metallic compounds of titanium from titanite oxide in the furnace atmosphere, the author has endeavoured to make the more pure one of several kinds of the compounds of titanium, and studied the effect of iron for those samples. They have been melted in a high vacuum electric furnace with iron, the products being examined both microscopically and analytically.

The author discusses also graphically the mode of change of titanite oxide into the non-metallic compounds of titanium the blast furnace, and gives his idea to smelt the titaniferous iron ore.

目 次

緒 言

緒 言

I. 高爐製鍊に於ける主なる非金屬チタン化合物の生成概要

- イ) 一酸化チタン及び窒化チタンの生成 ロ) 炭化チタンの生成
ハ) 青化窒化チタンの生成

II. 各非金屬チタン化合物の一般的諸性質

- イ) 化學的及び物理的諸性質 ロ) 熱天秤に依る酸化實驗
1) 實驗裝置及び方法 2) 實驗結果

III. 實 驗

- イ) 實驗裝置及び方法 ロ) 試料の調製 A) 母鐵材純鐵及び含炭素鐵の準備 B) 各非金屬チタン化合物の調製
ハ) 純鐵と各非金屬チタン化合物との加熔試驗
ニ) 炭素含有鐵と各非金屬チタン化合物との加熔試驗

IV. 高爐製鍊に於て非金屬チタン化合物の影響に對する考察

V. 總 括

含チタン鐵礦の高爐製鍊に於ては比較的容易に而も低溫度に於て含チタン鐵礦中の二酸化チタンが還元せられて非金屬チタン化合物を固相の状態にて構成する是等非金屬チタン化合物は實際高爐製鍊の場合の如きは、理論的順序には勿論構成せられざる事は想像せらるゝが、今日迄の本邦砂鐵礦及び二酸化チタンの諸性質に對する實驗結果を對照して各非金屬チタン化合物の鐵に及す單獨關係を探究して高爐内の變化狀態を更に考究する事は最も肝要な事と思考する。従つて先づ是等主なる非金屬チタン化合物の文獻上知られたる物理的及び化學的諸性質を調査し且つ可及的其等の純品の精製に努力したのである。次に其等製造した各化合物と熔解せる純鐵及び含炭素鐵即ち炭素約 1~5% 迄の試料と加熔相接觸せしめて各非金屬チタン化合物と母鐵が蒙る變化狀態を顯微鏡的に詳細なる検査を施行した。而

* 東京帝國大學工學部冶金學教室砂鐵研究室

して是等の結果により亦從來の砂鐵鑛の還元試験及び高爐含チタン鑛滓に對する諸實驗等を加味して高爐内に於ける非金属チタン化合物の構成推理をなしたのである。依つて識者諸兄の批判を乞ひ御教示を受くると共に含チタン鐵鑛高爐製鍊に對し多少とも御參考になれば幸甚の至りである

I. 高爐製鍊に於ける主なる非金属 チタン化合物の生成概要

普通高爐に於て含チタン鐵鑛を製鍊する場合に構成せられ非金属チタン化合物として取扱はるゝ主なる化合物は窒化チタン炭化チタン及び青化窒化チタン等である、然るに高爐内に於ては二酸化チタンは還元せられて比較的容易に其の最低酸化物である一酸化チタンを構成する而も其れは金屬チタン迄の還元は容易に固相間に於ては行はれないが斯かる低級酸化物になれば窒化チタン或は炭化チタン等に周圍の状況により直に變移¹⁾する事が認められて居るから此の一酸化チタンの鐵に及す影響をも上記三者と共に考究する事としたのである。

イ) 一酸化チタン及び窒化チタンの生成 先づ高爐内に装入せられたる二酸化チタンは固形炭素水素一酸化炭素等の主なる還元剤によりて還元作用を受け $TiO_2 \rightarrow Ti_2O_3 \rightarrow TiO$ の順に進行する是等の還元剤の實驗的單獨或は混合の場合の還元結果²⁾から考察せらるゝ所に依れば水素及び一酸化炭素等の單獨還元に於ては還元温度 $1,300^\circ C$ 以上に非ざれば TiO の生成を認めない、然るに固形炭素の還元に於て窒素瓦斯の共存する時は $1,050^\circ C$ 附近より TiO の生成すると同時に窒化チタン (TiN) を生成³⁾する固形炭素のみに於ても少くとも $1,200^\circ C$ 以上より TiO 生成は認められるのである、従つて高爐内に於て是等の非金属チタン化合物が容易に生成せらるゝ事は想像するに困難でない。

ロ) 炭化チタンの生成 高爐内本化合物の生成に就ては TiO_2 の窒素氣中固形炭素還元實驗により明なる如く高温度になるに従ひ窒素瓦斯の存在の下には窒化チタンの生成

は容易であるが此の反應の進行中固相間に於ては炭化チタンの生成は極めて少ない、炭化チタンの生成に就ては後章に於て明白ならしむる所あるが本化合物の構成は他の非金属チタン化合物即ち Ti_2O , Ti_3N , Ti_3CN 等が一旦生成せられ最も高温度なる部分に於ては炭素の爲に變移生成するものゝ様である、又高チタン含有鑛滓と熔融含炭素鐵と相接觸する時¹⁾或は含チタン鐵鑛電氣爐製鍊に依る含炭素フェロチタン²⁾等には炭化チタンが盛んに生成せらるゝ従つて高爐内では主として熔滓と熔鐵との境界面附近に生成する様である。

ハ) 青化窒化チタンの生成 元來本化合物の生成に就ては明白でないが昔より主として高爐爐底の堆積物中に發見せらるゝ非金属チタン化合物である Harly³⁾の高爐一基の爐底に約 80lb 青化窒化チタンを含有して居つたと云ふ又日本の各製鐵所の爐底に於ても少量なるが昔より屢々發見⁴⁾せられて居る、高チタン鑛滓中に然る可きものを認むるも普通の銑鐵中に發見せられたるものは未だ見當らない本化合物に就ては後章に於て論及する考へである。

以上述べたるが如き非金属チタン化合物が含チタン鐵鑛製鍊中構成せらるゝ事は實驗的にも亦實際的にも明白なる事實である。而し其等の構成状態に就ては實際問題として誠に複雑なる關係を有する事は豫想せらるゝが是等化合物の鐵に及す影響を明白ならしめる事は従つて目下の處最も肝要なる事である。

II. 各非金属チタン化合物の一般的諸性質

非金属チタン化合物即ち一酸化チタン (TiO) 窒化チタン (TiN) 炭化チタン (TiC) 青化窒化チタン (Ti_3CN_4) 等の諸性質に就ては今日に於ても未だ詳でないものが多い其れは實際是等の化合物の純粹なるものゝ製造が極めて困難なるに起因するは勿論なるが從來是等化合物は研究的立場より製造せられ且つ實用化されたる化合物でないからであると思ふ而し、是等化合物に對する文獻は古き昔に初り今日に至るのである、今此處に今日迄權威者により唱

1) 鐵鋼協會第七回講演大會講演及び商工省昭和六年度第一回報告

2) 商工省 昭和五年度第一回報告 (TiO_2 の水素還元) 同五年度第二回報告 (TiO_2 の CO 還元) 同六年度第一回より第四回報告 (TiO_2 の固形炭素還元)

鐵と鋼 第十七年 第十二號及び同第十一回講演大會講演 (二酸化チタン還元第一報第二報)

3) S. Umezu: Proceeding of the Imperial Academy. VII (1931), No. 9

1) 商工省 昭和二年第三回報告

2) 商工省 昭和四年第四回報告

3) Roscol & Schorlemmer: Treatise of Chemistry (Titanium Compound)

4) 長谷川: 一製鐵所研究報告第六卷第一號頁 167, 啓明會 昭和八年度第三回報告

5) H. Moissan: Compt Rend 115 (1892) 1034

へられて居る事實を綜合して見るに以下の如くである。

イ) 化學的及び物理的諸性質

A) 一酸化チタン：一本化合物の化學式は TiO として一般に低級チタン化合物中安定なる化合物として認められて居る。結晶形は等軸立方體説が多く H. Moissan 氏は三菱形結晶で青黛色 (Indigo blue) と云ひ H. Rose 氏は黒色と云つて居る M. Billy¹⁾ 氏は褐色であると云ふ、著者の製造したる TiO は黄褐色で比重は 4.99 (at 4°C) である此の化合物の比重は他の文獻上に見當らなかつた。

B) 窒化チタン：一本化合物の一般に認められて居る化學式は TiN , Ti_3N_4 , TiN_2 等であるが其中安定化合物として考へられて居るのは TiN (Ruff,²⁾ Moissan³⁾) である。Moissan 氏は亦 Ti_3N_4 なる銅色の化合物を得た、而して此を Wöhler⁴⁾ 氏も認めたのであるが同氏は其外に暗青色の化合物 TiN_2 を提唱した、然るに Schneider⁵⁾ 氏は Ti_3N_4 なる化合物は認めて居るが TiN_2 の化合物は全然否定して居る。

TiN の結晶形は等軸立方體で C. Friedel & J. Guerin⁶⁾ 兩氏は黄銅色で比重は 5.28 (at 18°C) と云ひ Moissan 氏は黄銅黄色で比重は 5.18 であつてルビーに傷付けダイヤモンドを切る位の非常に硬いものであると云つて居る。著者の製造せる TiN は眞鍮黄色で比重は 4.75 (at 4°C) である硬度は測定しなかつたが非常に硬い事は明である。熔融點は明でないが 2,930°C 位と稱せられて居る。

C) 炭化チタン：一本化合物の化學式は TiC で主として Frank,⁷⁾ Shimer,⁸⁾ Moissan⁹⁾ 氏等にて研究せられ殊に P. W. Shimer 氏が銑鐵中に含有せられて居る TiC を發見して其の分離に成功せし以來多數の人によりて研究せられた本結晶形は立方體であるが Wöhler, Hogg 兩氏等は鉛色を呈する六面體で Vogel 氏は等軸晶系に屬す

と云つて居る。Moissan 氏は TiC は HCl には侵されない 700°C の蒸氣にて分解するが其他の性質は金屬チタンに似て居る、比重は 4.25 と云ふ、著者の製造せる TiC は鉛灰色を呈し立方體で比重は 4.68 である硬度は測定しないが瑪瑙乳鉢に搔痕をつけカーボランダムに匹敵する、熔融點は 3180°C 位と稱せられて居る。通常の單獨酸には侵され難い、著者の實驗に依れば冷濃鹽酸並に弗化水素酸等にも侵され難い、王水には常溫にて溶解する。

D) 青化窒化チタン：一本化合物の組成に關しては今日も猶論議せられ一定した説はないか爾來權威者の諸説と對照して特に再検討して著者の試驗結果と推理を記す。1823年 Wollaston¹⁾ 氏は Wales の Merthyr Tydvil の鑛滓中に前記の銅赤色結晶物を發見し、以後 Walchner,²⁾ Zinker,³⁾ Poggendorf,⁴⁾ Hünfeld,⁵⁾ Doebereiner,⁶⁾ Werner,⁷⁾ Blumeman,⁸⁾ Langier⁹⁾ 等の諸氏が等しく之を記述したが Wöhler¹⁰⁾ 氏の研究を見る迄は多くは金屬チタンと誤信し其の性状を記載して居る。

Wöhler 氏は該結晶物を選別分離し、分析せる結果チタンの外に炭素及び窒素を検出し、之をチタンの青化窒化物と推定した。

以來 Reinhardt,¹¹⁾ Hogg,¹²⁾ Franck,¹³⁾ Huppertz,¹⁴⁾ Stead,¹⁵⁾ Osann¹⁶⁾ 長谷川¹⁷⁾ 氏等は何れも青化窒化物なる事を肯定したが Joly¹⁸⁾ 氏は窒化チタンは灼熱せる炭素に接して炭化物に變じ得ざる事實より該結晶物を單に窒化チタンと炭化チタンとの機械的混合なりと斷定し、

¹⁾ M. Billy:—Ann. Chem. 16 (1921) 23

²⁾ Ruff. Ber. 1909, 40, 900

³⁾ H. Moissan:—Ann. Chem. Phys. 7 (1896) 525

⁴⁾ Wöhler:—Annalen; 1850, 73, 34. H. Deville & F. Wöhler:—Ann. Chem.; Phys. 52, 92, (1858)

⁵⁾ Schneider:—Zeit. Anorg. Chem. 1895, 8, 81

⁶⁾ Ann. Chem. Phys. (5) 8 (1876) 24, Ber. 8 (1876) 1596. J. B. (1876) 260 Bull. Soc. Chem. 24 (1876) 530 26 (1876) 263

⁷⁾ Frank:—St. u. Eisen. 17 (1897) 449

⁸⁾ Shimer:—Proc. Ro. Soc. 42(1897)89, Chem. N. 55(1887)156

⁹⁾ Moissan:—Compt. Vend. 120(1887)290 Bull. Soc. Chim. (3) 13 (1887)959, Ann. Chem. Pyhs. [7] 9 (1896) 239

¹⁾ Wollaston:—Phil. Trans. 1823, 17, 400

²⁾ Walchner:—Pogg. Ann. 3, 1824, 176

³⁾ Zinken:—Ann. des Mines. 5, 1834, 450

⁴⁾ Poggendorf:—Pogg. Ann. 3, 1825, 175

⁵⁾ Hünfeld:—J. Chem. Phys. 50, 1827, 232

⁶⁾ Doebereiner:—Ann. des Mines. 9, 1836, 350

⁷⁾ Werner:—J. Pract. Chem. 16, 1839, 219

⁸⁾ Blumeman:—Ann. 67, 1848, 122

⁹⁾ Langier:—Bull. Phil. 1825, 102

¹⁰⁾ Wöhler:—J. Chem. Soc. 2, 1849, 352; Ann. 73, 1,850, 34; 74, 212

¹¹⁾ Reinhardt:—Zt. Angew. Chem. 1, 1888, 124

¹²⁾ Hogg:—Chem. News. 68, 1893, 163

¹³⁾ Franck:—Chem. Ztg. 21, 1897, 520

¹⁴⁾ Huppertz:—Metallurgie. 1, 1908, 362, 404, 458, 491

¹⁵⁾ Stead:—J. Iron & Steel. Inst. 97, 1918, 1, 166

¹⁶⁾ Osann:—Stahl u. Eisen. 41, 1921, 1487

¹⁷⁾ 長谷川:—鐵と鋼 7. 1921(大正 10), 1195

¹⁸⁾ Joly:—Compt. Vend. 82, 1876, 1195

Rudge 及び Arnall¹⁾ の兩氏は結晶物の選別分離に極度の注意を拂ひ混在する黒鉛を除去し分析せる結果該結晶物は窒化チタンに外ならぬと述べてゐる。近年窒化チタン及び炭化チタンの合成試料の研究又は X 線的構造研究が行はれ Becker,²⁾ Goldschmidt,³⁾ Agate 及び Moers⁴⁾ 氏等は窒化チタン及び炭化チタンは該結晶物の組成に於て正規の固熔體をなすと結論して居る、現在に至る迄提唱せられた本物質の組成は第 1 表の如くである。

第 1 表

假説	組成	提唱者	比重
安定化合物説	$TiCN_2 \cdot 3Ti_2N_2$	Wöhler	1,850
	Ti_3CN_4	Reinhardt	1,889
	$TiCN \cdot Ti_4N_3$	Hupperty	1,904
	Ti_2N	Rudge-Arnall	1,928
機械的混合説	$4Ti_2N_2 + 2TiC$	Joly	1,876
固熔體説	$4TiN + TiC$	Goldschmidt	1,928

上記結晶物は等軸晶系に屬し正六面體 (Hogg 氏) 正八面體 (Hogg, Walchner, Nöggerath 氏等) 斜方十二面體 (Phillips 氏) 又は偏菱形二十四面體 (Hogg 氏) 等に晶出し銑鐵、鑛滓、フェロマンガ、又は混銑爐ライニング中 (Stead 氏) に発見された Stead⁵⁾ 氏は銑鑛爐固結物中に暗青色の微細結晶を発見し分析して $TiCN_2$ に一致するを認め之を Cochranite と名付けた。本物質は屢々青化チタンと密に混合し分離困難であると云ふ、又同氏に依れば青化窒化チタンは顯微鏡的に Soby 氏に依り最初に銑鐵中に発見せられ嘗ては之を Sorbite と稱したと云ふ。著者は未だ Cochranite を発見し得ない。

著者の得た試料は八幡、釜石、鞍山、本溪湖、久慈等の各製鐵所のものであるが是等の中本溪湖よりのものは遂に該結晶物を発見し得なかつた。

固結物は銑鐵の大部分と少量の鑛滓より成り、粗大な黒鉛片を混在するが常である。各固結物は鐵乳鉢にて 0.2~0.3mm に破碎し、冷鹽酸微温鹽酸等にて處理せる後水及びアルコールで充分洗滌、乾燥を行ひプロモホルム (比重 2.9) を用ひ混在する黒鉛を浮游除去した。粉末の色は試料に依つて異なり鞍山産のものは殊に輝赤色を八幡産のものは紫色を帯びて居る、比重は 4°C で 4.6~5.1 で之を諸報告と比較すれば第 2 表の如くである。即ち該結晶物の比重は 4.1~5.3 の相當廣い範圍内に在る事が知られる。

第 2 表

報告者	比重	報告者	比重
Vanquelin-Hecht	4.247	Rudge-Arnall	4.823
Wollaston	5.28	Goldschmidt	5.32
Nöggerath	5.28	著者 { 釜石 八幡 鞍山	4.573
Hogg	4.1~5.1		4.994
Frank	5.28		5.088
長谷川	4.35		

本試料の化學分析は次の様にして施行したのである、即ち銅赤色結晶物は通常の酸に對して極めて抵抗力強く、鹽酸、硫酸、硝酸、弗化水素酸等の單獨酸には侵されない。王水と煮沸するか、弗化水素酸及び硝酸の混液で處理すれば分解する。炭酸アルカリ又は苛性アルカリと熔融すればチタン酸アルカリに變じてアンモニヤを放出し灼熱すれば窒素及び炭酸瓦斯を放出して酸化チタンに變ずる。著者の用ひた分析方法は次の如くである。

チタン:—試料 0.2gr を秤取し弗化水素酸 5cc 濃硝酸 20cc を加へて加熱分解し、次に硫酸 2cc を加へて蒸發して硫酸の白煙を發するに至らしめ 20cc の鹽酸を加へて溶解し稀釋して 80cc とする。之を亞鉛箔又は亞鉛アマルガムにて還元し 10% ロダンアンモンを指示薬とし標準鹽化第二鐵溶液を以て滴定する。

又は試料を白金坩堝中に秤取し、灼熱して酸化物となしたる後炭酸曹達にて熔融し稀鹽酸(1:1)に溶解して上法の如く滴定する。

全炭素及遊離炭素:—鐵鋼の全炭素定量法に従ひ燃燒法に附す。遊離炭素の定量には 1~2gr を王水及び弗化水素酸にて處理し、グーチ上に濾別せるものに就て行ふ。

窒素:—過酸化鉛を酸化劑とし 1,050°C にて大體 Dumas 氏法に準じて前報二酸化チタンの還元 (二報¹⁾) 中に記載したるが如き装置にて燃燒し定量す。本分析結果は第 3 表に示す如く著者の分析結果は各權威者の値と完全に一致せず殊に該結晶物が青素基を有するや否やは疑問である。

第 3 表

分析者	Ti	CN	TiN	TiC	G.C	C.C	灼熱増量
Wöhler	77.26	—	18.30	4.56	0.92	3.64	—
Osann	77.5	—	18.4	3.6	—	—	—
長谷川	71.64	7.94	16.62	7.38	3.77	3.61	—
Rudge-Arnall	76.7	—	22.4	1.0	—	—	—
著者 { 釜石 八幡 鞍山	71.44	—	15.30	4.83	3.14	1.65	25.15
	73.77	—	15.46	4.93	0.25	4.68	28.65
	68.75	—	17.98	3.48	—	—	29.10

Wöhler 氏は該結晶物を鹽素氣流中に熱して $TiCl_4 \cdot CNCl_2$ を昇華物中に檢出して居るが近年 Rudge 及び Arnall

1) 鐵鋼協會第七回講演大會講演 (二酸化チタン固形炭素還元による窒素の影響)

1) Rudge & Annall: J. Soc. Chem. Ind. 47, 1628, 376

2) Becker:—Agate & Moers に依る

3) Goldschmidt:—Chem. Ztr. 1, 1928, 2692

4) Agate & Moers:—Zt. Anorg. Chem. 198, 1931, 233

5) Stead:—J. Iron & Steel Inst, 97, 1918, I, 171

兩氏の研究では單に $3TiCl_4 \cdot TiO_2$ を見出せるのみで青素基を認めて居ない、長谷川博士は炭酸加里及び曹達の割合で熔融し青化曹達を生成するに依り之を青化銀に變じて定量して居るが斯かる方法は炭化物及び窒化物の共存する場合は操業中に明かに青化物の生成を誘發する。既に Ludeking¹⁾氏がチタン酸及び炭酸曹達を混合しアルコール又は石油と練つてバーナー上加熱し青素基の生成を認める如く、青化物の生成には特に高温を必要としない、著者は等量の TiN 及び TiC を混合し炭酸曹達を加へて白金坩堝中に熔融し之を水に溶解せる後過剰の硝酸銀を加へ稀硝酸性として相當量の青化銀の白色沈澱を認めた。

斯の如く該結晶物中に青素基の存在する點には何等積極的な證據はない。殊更に青化物を假定する事は一般の金屬青化物の状態より見ても妥當ではないと思はれる。依つてチタンは窒化物並に炭化物として存在すると見做し炭素及び窒素量より兩者を算出すれば第4表の如き組成となる。

第 4 表

分析者	重量%		Mol%		組成	
	TiN	TiC	TiN	TiC		
Wöhler	81.66	18.34	81.15	18.85	$4TiN \cdot TiC$	
Osann	81.9	18.1	81.4	18.6	$4TiN \cdot TiC$	
長谷川	80.26	19.74	79.74	20.26	$4TiN \cdot TiC$	
Rude-Arnall	100.0	0.00①	1,000.0	0.00	TiN	
著者	釜石	89.10	10.86	88.88	11.12	—
	八幡	74.54	25.47	73.90	26.10	—
	鞍山	89.96	10.04②	89.68	10.32	—

註 ①は同氏は化合炭素を認めず ②チタンより算出

著者の結果は從來一般に信ぜられた青化窒化チタン Ti_5CN_3 換言すれば $4TiN \cdot TiC$ の組成と必らずしも一致しない。Rudge 及び Arnall 兩氏等は該組織のものは正規の固溶體をなすとの結論を得て居る。Becker 氏は $0.5 \text{ Mol } TiN + 0.5 \text{ Mol } TiC$ も亦固溶體をなすと論じ Goldschmidt 氏は銅赤色結晶物の結晶構造は $NaCl$ 型に屬し $a = 4.243 \pm 0.002 \text{ \AA}$ の常數を有し $0.8 \text{ Mol } TiN$ 及び $0.2 \text{ Mol } TiC$ の固溶體なりと報じて居る。斯如く TiN 及び TiC が $0.5 \sim 0.8 \text{ Mol } TiN$ の如き廣範圍に固溶體をなすならば鑄造爐内に生成されたものが略 $0.8 \text{ Mol } TiN$ の如き定まれる成分を持ち易い爲には何等かの因子が存すべきである。

Hanfe 及び Schwary²⁾ の兩氏の説では該結晶物の生成には KCN の生成と何等の關係を有せず炭素及窒素の直接反應に依ると言ふ。チタンの窒素に對する親和力は炭

素に比して著しく大であるが窒化チタンを炭素と共に加熱すれば一部は容易に炭化チタンに變ずる。Joly は此の理由を以て該結晶物を兩者の機械的混合物と考へた。

著者の得た試料の如きは、結晶粒の大きさ、色彩、成分等に少なからぬ異動がある。又其の組成が $1 \text{ Mol } TiN \sim 3 \text{ Mol } TiN$ の如き廣範圍に互ることは、それ自身が安定なる化合物に非ざることを意味するのであるだらう、後述する顯微鏡試験結果から著者は TiN 及び TiC の固溶體の存在することを確信した。

顯微鏡試験に於て著者の入手した固形物中、本溪湖、久慈の兩試料の外は結晶物の量極めて多く、釜石固結物中には $0.01 \sim 0.1 \text{ mm}$ 、八幡固結物にて $0.1 \sim 0.2 \text{ mm}$ 鞍山固結物にては 5 mm に達する八面體をなし、時に樹狀晶として包含されて居る。

固結物中の鉄鐵は極めてよく發達した黒鉛を含み、本溪湖固結物ではフェライトの粗大なる結晶と黒鉛よりなり殆んどセメントイトを有しない。

銅赤色結晶物は爐底固結中の鉄鐵及鑄滓中の何れにも存するが一般に鉄鐵中にその量多く且つ黒鉛の介在部に富む傾向がある。

本結晶物は硬度極めて高く且つ脆弱なる爲研磨に依つて良好な檢鏡試片を得る事は相當困難である。從來の研究報告を通覽しても之に掲載された顯微鏡寫眞は多くの搔痕裂録を有して平滑な研磨面を示せるものは全くない。

著者は最終研磨に充分なる注意をなして成功した。又結晶物を探つてスライドガラス上に膠着してプレパラートとなしたが不透明なるを確めた。

寫眞 No.1, No.2, No.3 は釜石、八幡及び鞍山各試料の研磨面を示す。

寫眞 No.4 及び 寫眞 No.5 は釜石、鞍山各試料中に見出された帶狀構造を有する一結晶である。

同寫眞中 A は帶黃銅赤色 B は灰色に幾分紫色を帯びる相である。

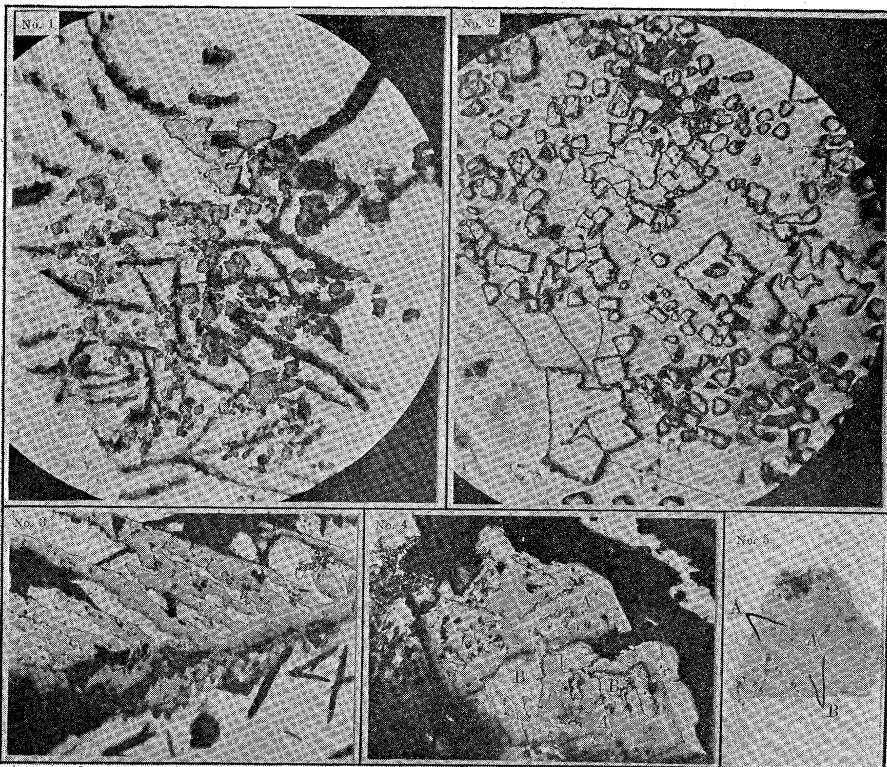
是等の結晶内の二相を注視するに A は窒化チタンに B は炭化チタンに類似の色調を示して居る。上記の二相の連晶状態は所謂固溶體よりの分相の結果として明かに説明出来る。而して固溶體よりの熔質の分離が熔媒の物理性に支配され易い状態に起生する時は規則的連晶となつて帶狀構造を示し然らざる時は不規則的連晶をなすと考へられる。是等の連晶構造は八幡試料には甚だ少ない。

1) Lüdeking:—Ann. 247, 1888, 122

2) Hanfe & Schwary:—Archiv 1, 1928, 453

No.1×100
釜石高爐爐底 固結物中の銅赤色結晶

No.2×100
八幡高爐爐底 固結物中の銅赤色結晶

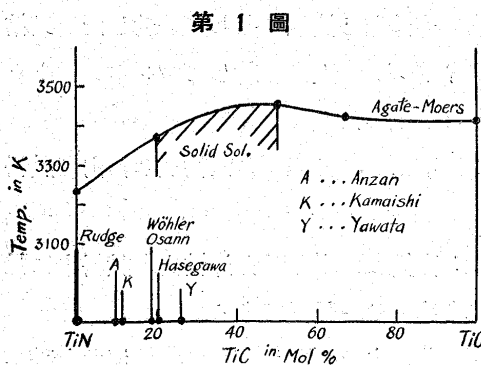


No.3×100
鞍山高爐爐底 固結物中の銅赤色結晶

No.4×100
鞍山銅赤色結晶粒

No.5×250
釜石銅赤色結晶粒

斯如き結晶内に異相の存在する状態は各結晶粒毎に多少異なるが總括的成分は既記の如くである。 $TiN \sim TiC$ 系の状態に就ては未だ明らかとされて居ないが Agate 及び Moers¹⁾ 兩氏の測定せる熔融點は第 1 圖中に示す如くである。



而して銅赤色結晶物に就て從來報告された成分並に著者の分析結果を挿入すれば TiC 約 30 Mol 以下の全

界域に散在することとなる。且つ TiC 20 乃至 50 Mol の成分にて正規固熔體の存在すとの説を容認すれば釜石並に鞍山兩試料に見る帶狀構造は低温度に於ける TiC, TiN 中への溶解度の減少の結果に據る分相反應と説明されやう

以上は著者の各高爐爐底、固結物中に含有せらるゝ銅赤色結晶物に對する實驗結果であるが總括すれば所謂 Wöhler 氏の青化窒化チタンの組成に關する諸説を紹介し該結

¹⁾ Agate & Moers:—Zt. Anorg. Chem. 198, 1931, 233

晶物の組成は青化窒化チタン(Ti_3CN or $4TiN, TiC$) に完全に一致せず TiC 30 Mol% 以下即ち TiN 70 Mol% 以上の廣範圍に互ることを明かにした、又顯微鏡的に結晶内に兩相の帶狀構造を認め $TiN \sim TiC$ 間の固熔體の存在並に分相反應を推理した。

ロ) 熱天秤に依る酸化實驗 非金屬チタン化合物の物理的性質の一つとして其の酸化状態を熱天秤に依りて實驗し固相間の變化を検した、而して高爐内にて受ける各非金屬チタン化合物の酸化推理を明白にしたのである。

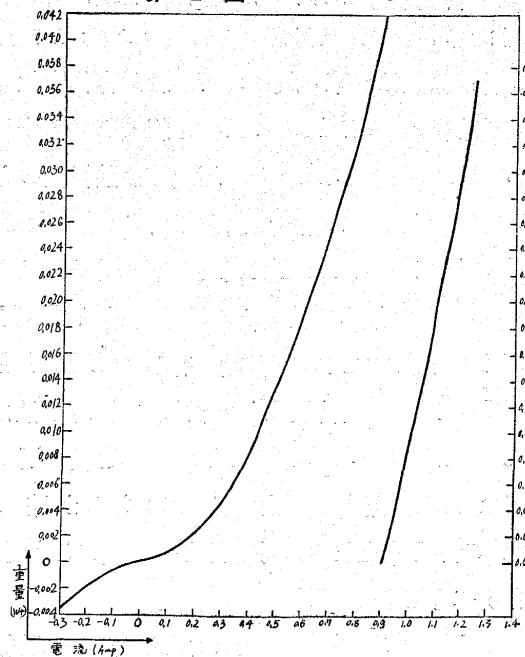
1) 實驗裝置及方法:—裝置は熱天秤を用ひて先づ試料の増減變化を詳細に觀察して試料の酸化の狀態及難易の程度を觀尙酸化増量より計算的に其の成分品位を決定し又酸化過程に於ける酸化チタン化合物の生成狀態等を考究したのである

本裝置の詳細に就ては既報する所あり、省略する、方法は先づ本裝置により試料を電氣爐中にて自然通風のもとに加熱し其の速

度は理論上より可及的に遅き方が良いが裝置の都合上約 5 分間の上昇温度を $40^\circ C \sim 50^\circ C$ とし試料の酸化重量の變化はコイル

を使用し其の電流の調節に依り秤竿永平法を採用した、其の電流と重量曲線第 2 圖に依りて試料の酸化増量を求める如くしたのである。

第 2 圖 Calibration



¹⁾ 商工省報告昭和三年第一回同四年第四回報告

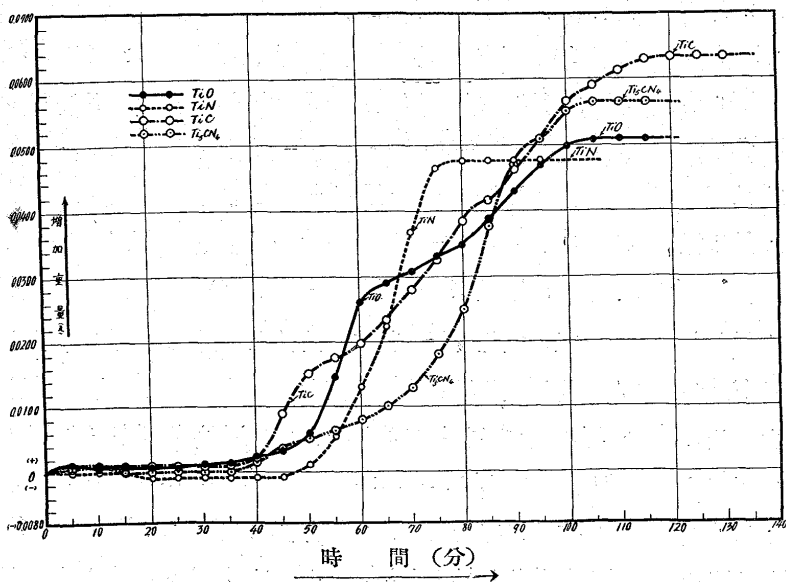
2) 實驗結果: 一以上の裝置及方法に依りて求めたる各非金屬チタン化合物の熱天秤に依る酸化實驗結果は第5表に示す如くである。

第5表 各チタン化合物の熱天秤による酸化實驗結果

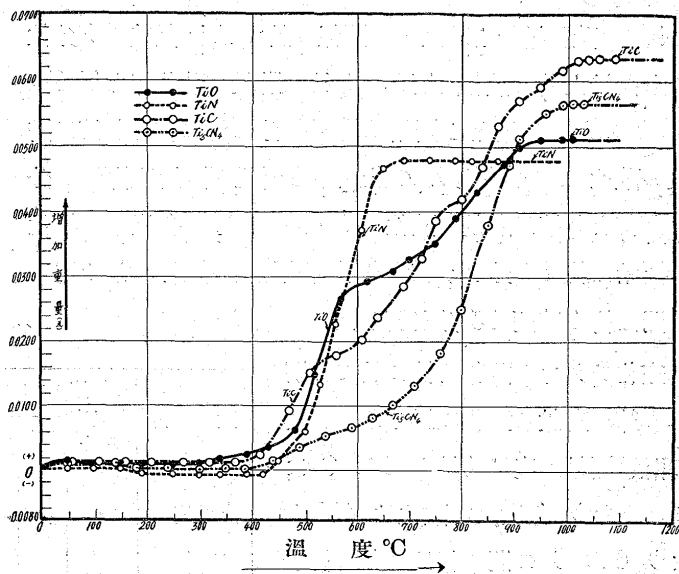
時間 分	TiC		TiN		TiO		Ti ₂ CN ₄ (?)	
	酸化 増量	温度 °C	酸化 増量	温度 °C	酸化 増量	温度 °C	酸化 増量	温度 °C
5	0.0010	60	0	50	0.0012	50	0.0007	50
10	0.0009	110	0	100	0.0007	90	0.0008	140
15	0.0009	160	0	150	0.0007	150	0	180
20	0.0009	210	-0.0009	190	0.0006	190	0	240
25	0.0009	270	-0.0009	250	0.0007	250	0	300
30	0.0009	320	-0.0009	300	0.0010	300	0	350
35	0.0010	370	-0.0009	340	0.0014	340	0	390
40	0.0021	415	-0.0008	390	0.0022	390	0.0015	440
45	0.0090	470	-0.0008	420	0.0033	430	0.0033	430
50	0.0149	510	0.0012	450	0.0060	480	0.0051	540
55	0.0176	560	0.0056	500	0.0146	520	0.0065	590
60	0.02.1	610	0.0131	530	0.0262	570	0.0080	630
65	0.0235	640	0.0225	560	0.0292	620	0.0102	670
70	0.0282	690	0.0370	610	0.0309	670	0.0129	710
75	0.0327	725	0.0465	650	0.0328	770	0.0181	760
80	0.0385	750	0.0475	690	0.0350	750	0.0249	800
85	0.0419	800	0.0478	740	0.0390	790	0.0379	850
90	0.0466	840	0.0480	790	0.0431	830	0.0470	890
95	0.0531	870	0.0480	820	0.0470	880	0.0511	920
100	0.0567	910	0.0480	870	0.0500	910	0.0552	960
105	0.0592	950	—	—	0.0508	950	0.0563	990
110	0.0615	990	—	—	0.0510	990	0.0563	1010
115	0.0630	1020	—	—	0.0510	1010	0.0563	1030
120	0.0634	1040	—	—	—	—	—	—
125	0.0635	1055	—	—	—	—	—	—
130	0.0635	1090	—	—	—	—	—	—

是れを曲線第3圖及第4圖に依りて説明するに第3圖は其等の増加重量と時間の關係を第4圖は其等の増加重量と温度との關係を示すものである。一酸化チタンの酸化曲線に於て其變化は明に二段になつて居る、即ち 325°C より酸化開始し其れより徐々に酸化進行して 475°C より 575°C 迄は急激なる酸化をなし遂に 1,000°C 附近に至りて酸

第3圖 各チタン化合物の熱天秤に依る酸化曲線 (時間と重量増加の關係)



第4圖 各チタン化合物の熱天秤に依る酸化曲線 (温度と重量増加の關係)



化終了するのである。

即ち其の第一段目の急激なる酸化進行の終了附近の酸化増量は丁度 TiO が Ti_2O_3 に酸化せらるゝ理論的酸化増量と一致し且つ第二段目の酸化終了後の酸化増量は大体 TiO_2 に酸化せらるゝ理論的酸化増量に一致して居る、従つて TiO の酸化は $TiO \rightarrow Ti_2O_3 \rightarrow TiO_2$ の如く其の酸化状態の過程を取ることが明白である、酸化時間と酸化増量との關係に依れば約 30 分にして酸化開始し約 60 分にして全部 Ti_2O_3 に變化し其後約 1 時間 45 分にして TiO_2 に酸化終了する。

炭化チタンの酸化曲線の變化は明かに三段になつて居る即ち攝氏 380° より酸化開始し其れより徐々に酸化進行して 420°C より 510°C 迄は急激なる酸化をなし其れより徐々に進行して次に 600°C より 750°C 迄は急激となり再び酸化は一時阻止せらるゝ傾向を示し更に 830°C より 900°C に至る間は急激なる酸化を示して 1,050°C 附近に至り全く酸化終了するのである、茲に於て曲線上其等變化點に於ける重量増加を検するに丁度 TiC の理論的酸化重量が第一段目は TiO に第二段目は Ti_2O_3 に第三段目は TiO_2 に相當する増量を示し以上の如く或一定の安定酸化チタン化合物に酸化する迄は極めて急激なる酸化増量を示すことが明白である。

従つて TiC は一旦 TiO となり次に TiO

の酸化状態と同様な酸化變化に進行するものである、即ち $TiC \rightarrow TiO \rightarrow Ti_2O_3 \rightarrow TiO_2$ の酸化経路を取るのである TiC の酸化増量と時間との關係に於ては加熱後 35 分位より曲線上其の酸化を明かにし第一階段の酸化即ち $TiC \rightarrow TiO$ になる急激なる開始は約 40 分に於て初まり第二段の酸化 $TiO \rightarrow Ti_2O_3$ の急激なる變化の開始は約 62 分より初まり第三階段の酸化 $Ti_2O_3 \rightarrow TiO_2$ の急激なる變化の開始は約 85 分より初まり最高酸化物 TiO_2 になる迄の時間は約 1 時間 55 分を要した。

窒化チタンの酸化曲線に於ては明かに第一階段の變化に過ぎない、其の酸化開始温度は曲線上 $420^\circ C$ にて明となり、急激なる酸化は $480^\circ C$ より $630^\circ C$ の間に行はれ其の終了温度は $740^\circ C$ である。而して其の最終酸化増量は TiN の理論的酸化増量 TiO_2 量に大體一致する従つ

て TiN は直ちに TiO_2 になる酸化過程を取るものゝ様に考へられる、然るに本試料 TiN は元來 TiO_2 からアンモニアの分解によりて還元窒化をなさしめて製造した粉末で何等熱處理を受けず非結晶状態にあるので本装置方法の如き加熱速度では $TiN \rightarrow TiO_2$ に變化途中の酸化化合物を確然と表はすことの出来なかつたものと推定せらるゝ目下其の熱處理したものについて實驗中なるが TiC と同様一旦 TiO に變じ上記 TiO の酸化過程と同様に酸化進行するものゝ様である。本試料其儘の酸化増量と時間との關係曲線に依れば割合に其の酸化開始の時間を要し加熱後約 40 分後に明に酸化増量を示して居る是れは同試料が前述せるが如き試料であるから水分の吸収多き事と元來チタンと窒素の結合力强きに原因が考へられるのである、而し曲線にて明なる如く酸化開始より終了迄の時間は逆に非常に短かく約 80 分にて終了するので結局本試料の如きは可及的加熱速度を遅くして安定中間化合物の生成變化を見る程度にする事が必要であることが明である。

青色窒化チタンの酸化曲線に於ては他の化合物と異なり其の化學式が一定して居ないので推理に困難であるが其の酸化開始温度は $390^\circ C$ にて明となり温度上昇と共に徐々に酸化し $550^\circ C$ 附近にて 1 時停滯の傾向を示して再び徐々に酸化し $690^\circ C$ 附近より急激なる酸化反應をなし、酸化終了温度は $990^\circ C$ 位で大體に於て三階段の變化は明で

ある、是等の酸化増量に就て最後の酸化増量は約 $4 TiN$, TiC の TiO_2 になる理論的酸化増量に一致して居る、先づ $550^\circ C$ 附近より $690^\circ C$ 附近迄の間に一旦 TiO に變化し更に $Ti_2O_3 \rightarrow TiO_2$ に變化するものと推定する、但し窒化チタン中の N 或は C 又は CN 或は C の何れが先に酸素と置換或は放出されるかに就ては明白でない、

以上各非金属チタン化合物の酸化状態を要約すれば第 6 表の如くである。

第 6 表 各チタン化合物の熱天秤による酸化状態

試料	加熱速度 温度 5分	酸化開始		酸化終了		酸化急激時		酸化急 激なる 時間 (分)	試料 重量 (瓦)	分析 結果 (%)	計算的 増加量 (瓦)	實驗的 増加量 (瓦)
		温度 ($^\circ C$)	時間 (分)	温 度 ($^\circ C$)	時間 (分)	温度 ($^\circ C$)	時間(分)					
TiC	40~50	380	34	1,050	120	420~510 600~750 800~900	40~50 60~80 85~95	40	0.2	88.95	0.0620	0.0635
TiO	40~50	325	30	1,000	110	475~575 750~630	50~60 80~97	27	0.2	96.77	0.0481	0.0510
TiN	40~50	420	40	740	80	480~650	50~72	22	0.2	96.23	0.0558	0.0480
$Ti_3CN_4(?)$	40~50	390	35	990	105	690~890	70~80	20	0.2	94.00	0.0556	0.0563

即ち各チタン化合物の酸化に對しては其の化合物の物理的化學的性質が大いに影響し且つ加熱速度を可及的遅くせねば實際の酸化状態が不明であると云ふ事を知つた。茲に於て本實驗の上記各試料に就て其等の酸化温度及び時間の相互關係は次の様になる(但し加熱速度は 5 分間に $40^\circ C \sim 50^\circ C$ の場合である)。

酸化温度の高低

酸化開始順序(低温→高温) $TiO \rightarrow TiC \rightarrow Ti_3CN_4? \rightarrow TiN$

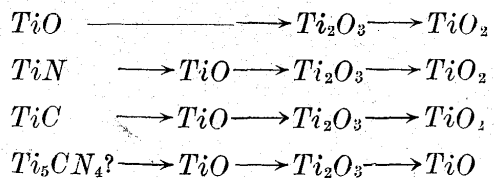
酸化終了順序(低温→高温) $TiN \rightarrow Ti_3CN_4? \rightarrow TiO \rightarrow TiC$

酸化時間の長短

酸化開始順序(短時→長時) $TiO \rightarrow TiC \rightarrow Ti_3CN_4? \rightarrow TiN$

酸化終了順序(短時→長時) $TiN \rightarrow Ti_3CN_4? \rightarrow TiO \rightarrow TiC$

次に是等の酸化過程の機構を想定すれば次の様である。



上記の酸化過程に就ては曲線上の變化點と其の酸化増量と理論的酸化増量等の比較考究の外に酸化實驗中の試料の色澤に就て(前報二酸化チタンの還元第一報に詳記す)比較したのである。

要するに非金属チタン化合物は一般に $400 \sim 500^\circ C$ 附近より酸化し最も容易なるものは $700^\circ C$ 附近に於て比較

的困難なるものに於ても 1,000°C 附近に於て加熱 1 時間半乃至 2 時間後には白色の TiO_2 に全部變化する事が明である。

以上の各非金屬チタン化合物の一般的諸性質を摘録して表記すれば第 7 表及び第 8 表の如くである。

III. 實 驗

1) 實驗裝置及方法 實驗裝置は前記に述べたるが如き非金屬チタン化合物の性質を有するものであるから純鐵或

は含炭素鐵に加熱して其の結果を検するには雙方の成分變化を絶対に起生しない様に加熱溶解する事が最も肝要である、従つて第 5 圖に示すが如きアルセム真空電氣爐を採用した此爐は同圖の如くグラフアイトヘリツクスの加熱體で 30 ボルト 150 アンペアーで 30 分位で 2,000°C 附近の高温度に加熱せられ、冷間真空度は 2~10 ミクロン位自由になし得る爐である。試料の加熱溶解温度は母鐵中の炭素含有量に依り一様ではないが大體 1,450°C~1,550°C 附近の範圍内である、母鐵中含炭素量に依りて多少熔融點を

第 7 表 化學的性質

非金屬チタン化合物	化學式	耐酸性
酸化チタン (TiO)	Ti_2O Ti_3O_3 Ti_2O_2 } 一般に認められてゐる化合物	通常の單獨酸には侵され難い、著者の實驗に依れば冷濃鹽酸に少し溶解し弗酸と鹽酸との混液には容易に侵され、王水には常温にて溶解する。
窒化チタン (TiN)	TiN (最も一般的なもの) Ti_3N_4 (Moissan Wöhler Schneider.) Ti_2N_2 {同上の人々は認めるも Schneider 氏は否定す} Ti_5N_6 (Wöhler.)	通常の單獨酸には、侵され難い、著者の實驗に依れば、冷濃鹽酸には溶解し難きも、弗酸と鹽酸の混液には溶解し、王水には常温にて溶解する。
炭化チタン (TiC)	TiC	通常の單獨酸には侵され難い、著者の實驗に依れば冷濃鹽酸並に弗化水素酸等にも侵され難い、王水には常温にて溶解する。
青化窒化チタン (Ti_3CN_4 ?)	Ti_3CN_4 (?) {一般に認められたものであるが今日も猶論議されておる例へば} 假説組成提唱者 安定化合物説 { Ti_3CN_3 3 Ti_3N_2 Wöhler, 1850 Ti_3CN_4 ... Reinhardt 1888 $Ti_3CNTi_4N_3$... Huppertz 1904 TiN ... Rudge 1928 機械的混合説 $4Ti_2N_3 + 2TiC$... July 1876 固熔體説 $4TiN + TiC$ Goldschmidt, 1928	通常の單獨酸には侵され難い、弗化水素酸にも侵されない、王水と煮沸する場合、弗化水素酸、硝酸等の混液には分解する。

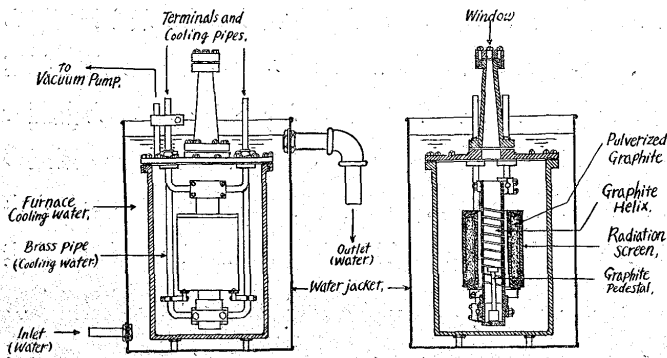
異にするから大體加熱温度を一定する必要上各試料の熔融點より少し高き位の一定温度に加熱相接觸させた、而して一試料の溶解時間は凡て約 20 分間保持したる後一定速度の爐内冷却をなさしめた。

此際試料の装入状態は先づ苦土耐火性坩堝の二重壁内に其の底部に非金屬チタン化合物を入れ其の上部に母鐵破片を裝填して先づ爐内の真空度を 30 ミクロン以下にしたる後加熱を開始した、終始加熱状態を注視して作業をなし實驗終了後冷却取出したる試料は直に縦斷に等分して顯微鏡試料及分析

第 8 表 物理的性質

非金屬チタン化合物	結晶系	X 線		色澤	比重	硬度
		對稱及組織	Å			
一酸化チタン (TiO)	等軸 {立方體 三菱形 (Moissan)}	立方體 NaCl 型	4.235 (1928) 4.22±0.03 (1933 著者)	青黛色 (Moissan) 褐色 (Billy) 黄褐色 (著者)	4.99 (著者)	脆硬
窒化チタン (TiN)	等軸 (立方體)	立方體 NaCl 型	4.23 (1924) 4.40 (1925) 4.19±0.01 (1933 著者)	薄黄銅色 (Wöhler) 黄銅色 {C. Friedel & J. Guerin 黄銅黄色 (Moissan) 真鍮黄色 (著者)	5.28 {Friedel & Guerin, 5.18 (Moissan) 4.75 (著者)	Moissan 氏は Rubie Diamond に傷ける位であると言つてゐる、著者も非常に硬いことは認める。
炭化チタン (TiC)	等軸 (六面體) Vogel	立方體 NaCl 型	4.29 (1924) 4.60 (1930) 4.31±0.07 (1933 著者)	鉛灰色 {Wöhler Hogg Vogel 著者	4.25 (Moissan) 4.68 (著者)	瑪瑙乳鉢に搔痕をつけカーボンダムに匹敵す。
青化窒化チタン (Ti_3CN_4 ?)	等軸 {正六面體 (Hogg) 正八面體 (Hogg, Wolchnet, Nöggerth) 斜方二面體 (Philips) 偏菱二十四面體 (Hog)}	立方體 NaCl 型	4.243 ±0.002 (1928)	銅色 {Wöhler Hogg Vogel. 銅赤色 {Goldschmidt. 長谷川著者 (但し帶紫色のものを認む)	4.1~5.3 (數多の外國人) 4.35 (長谷川氏) 4.1~5.1 (前田氏)	脆硬

第 5 圖



Assembly Electric Vacuum Furnace

試料に供したのである。

ロ) 試料の調製

A) 母鐵材純鐵及含炭素鐵の準備：一純鐵に就ては尾崎電解工場で製造せられた電解鐵板を破碎して苦土坩堝内にて約 900°C に焼き含有水素を除去して使用した。

含炭素鐵は同上熱處理後の電解鐵と純炭素粉末の過剰とを混合して熔解し一旦高炭素白銑(炭素 4.85%) を作りそれを細破して更に苦土坩堝に入れ適度の電解鐵を加へて炭素を低下せしめた、實驗に採用した各含炭素鐵試料は炭素 4.85%, 2.34%, 1.07% の三種が其の主なるものである。

B) 各非金属チタン化合物の調製：一本實驗試料としての各非金属チタン化合物は前述せる様に何れも其等の諸性質が一般に他の化合物に比較して詳でないので其等の製造に於ても極めて困難である。殊に高品位のものを多量に得んとすれば甚だ其の装置及操作が尋常な事ではない、従つて是等の需用は今日も尙無い状態で如何なる人も是等化合物其物 目的として製造したものは殆んどない、其の多くは是等化合物の諸性質を研究する爲の必要上製造されたるに過ぎない、従つて著者は本實驗を施行するに當り、各非金属チタン化合物の製造に就ては其等の製造上比較的少量に且つ高品位のものを一時に得らるる方法を採用する爲に今日迄識者のなしたる諸種の實驗を試みたる後本實驗試料を製造したので非常なる困難を來し本實驗の大部分が本試料調製に費された次第である。

1) 一酸化チタン(TiO)の調製：一本酸化物は酸化チタン中最低酸化チタンに屬するもので且つ比較的安定な酸化物¹⁾である、本文(1)の(イ)項に於て述べた如く二酸化チ

タンの還元によつて容易に得られるが水素或は一酸化炭素等の還元劑にて實驗的に多量の TiO を得る事は至極困難で現在の處手数はかゝるが固形炭素で高溫度にて純二酸化チタンを真空中還元する方が結果がよい様である。

Moissan¹⁾氏は電氣爐で TiO_2 を強熱して黑色の三稜形の結晶を有する TiO を得たと云ふ、又 Winkler²⁾氏は TiO_2 とマグネシウムとの相當量とを混じて加熱し TiO とマグネシウムチタン酸化合物を得て居る其の方程式は $2\text{TiO}_2 + \text{Mg} = \text{TiO} + \text{MgTiO}_3$ である、而し是等の製出 TiO の純度に就ては何れも明記して居ない、従つて本試料調製には先づ化學的純二酸化チタン粉末を其の理論的 TiO 迄の還元に所要せらるる純炭素粉末とを精密に混合してアデソン電極にて製作する特製の黒鉛坩堝に裝入してタンマン電氣爐にて加熱し大部分 Ti_2O_3 迄の低級酸化物に一旦なし是れを冷却後可及的粉末にして更に此度はアルセム真空電氣爐にて同様の黒鉛坩堝に裝填して還元を施行する然るに此際は炭素粉末を還元劑として特に使用せず、坩堝より來る炭素に依りて暫時還元せしむる様にし過剰炭素の混入を防ぎつゝ同法を繰返し純度の高まる迄一回の加熱約 $1,700^{\circ}\text{C} \sim 1,800^{\circ}\text{C}$ の高溫度にて約 2~3 時間加熱繼續し約 10 數回操作して 94% の製品を作り得た。又大部分 TiO (67.4%) で少量の TiN (32.26%) を混在する試料を作り TiN の酸化溫度を利用して $270^{\circ}\text{C} \sim 280^{\circ}\text{C}$ の一定溫度にて 4 時間加熱せしめて TiO の純度高き 97% のものを得たが本方法は其の操作が困難であるのと 1 時に多量を製造するに酸化の均一性を缺く不便があり前法を採用した。

2) 窒化チタン(TiN)の調製：一本化合物に於てチタン元素は他の元素中窒素との結合力最も強く金屬チタンと窒素との存在の下に加熱操作により容易に此の化合物を構成する其の化學式に就ては種々なるものが提唱されて居るが其中比較的安定で一般に認められて居るものは TiN である事は前述する通りで Liebig 氏³⁾は $\text{TiCl}_4, 4\text{NH}_3$ なる化合物を加熱して Ti_3N_4 なる銅色の化合物を得た其れを Wöhler⁴⁾氏も認めたるも同氏は其外に暗綠色の化合物 Ti_2N_2 をも提示して居る、而し Schneider 氏⁵⁾は後者

1) Moissan:—Compt. rend 1892. 115~1034

2) Winkler:—Ber. 23 (1890) 2658.

3) Liebig:—Pogg, Ann. 21 (1830) 259

4) Wöhler:—Annalen, 1850, 73, 34,

5) Sch eil er:—Zeit. Anorg. Chem, 8. (1895) 81.

1) M. Billy:—Contribution à l'étude due titane, Annales de chimie 1921 vol. XVI p. 5.

鐵鋼協會第 7 回講演大會講演商工省昭和 6 年第 1 回報告

次に電弧爐を用ひて製造せるものとしては H. Moissan 氏¹⁾は TiO_2 と C とを炭素製ボート又は皿にて種々なる電流電壓を用ひ電弧を作り、強熱還元によりて金屬チタンを製造せんとして實驗し 1,200 Amp 70 volt の電流を使用した際には炭化チタンが最も多量に出來たと云つて居る、此の方法にて過剰の遊離炭素が存在しないときは金屬チタンと炭化チタンが出來又電流電壓の大小を測定して實驗の結果 1,200~2,200 Amp 70 volt を用ひたる時は却つて一酸化チタン窒化チタンが多く出來たと述べて居る。

W. Hupperty²⁾ 氏は黒鉛電極と黒鉛坩堝との間に 60 Amp 40 volt の電流にて 20 分間加熱して坩堝内の二酸化チタンを炭素と混在せしめて還元して金屬チタンを得んとして結局 TiO , TiC , TiN の混合物を得たと云ふ。尙同氏は種々なるチタン酸鹽を電弧爐にて還元し $Al_2O_3 \cdot 3TiO_2$ の炭素還元を行つた場合に炭化チタンの高品位のものを得て居る、此の分析結果は Ti —72.61%, C —18.18%, Al —6.8%, Si —0.8%, Fe —1.11% の如きもので黒灰色を呈したる試料であつた、此際 Ti と C との百分率は丁度炭化チタンとして相當する故に同氏は之を炭化チタンとして居る其の品位は 90% で不純物の主なるものは Al である。

次に白熱金屬フィラメント上に瓦斯體のものを化合せしめて炭化チタンを製造せる方法として H. Fischvoigt & F. Roref³⁾ 兩氏及び A. F. Arkel & J. H. Boer⁴⁾ 兩氏が眞空管球の容器中にタングステンのフィラメントを装置し是に電流を通じて白熱せしめ此の管球内に $TiCl_4$ 及び CO と H_2 瓦斯の混合瓦斯を通ずるとフィラメント上に炭化チタンが結晶をなして生ずると云つて居る。

又 C. Agte & K. Möers 兩氏(前出)も同様にして只 $TiCl_4$ 及び toluol の氣體を入れてフィラメント上に TiC を沈澱せしめた。

以上の方法は化學的に最も純粹なる炭化チタンを得るに適するも何れも其の生成量は極めて微量で尙製造に當りて相當の手數と莫大の費用を要するのである。

又炭化チタンを含有するものより分離精選して炭化チタ

ンを得たる實驗として P. W. Shimer¹⁾ 氏はチタンを含有する銑鐵中より灰色の炭化チタンを得た、其の分析結果は Ti —71.58% Fe —3.77%, C —16.94% 其他硫黃滿庵、磷等が微量存在して居り尙 4.2% の未決定物があつた、此の場合炭素が全部チタンと化合せるものと推定すれば炭化チタンとして 84.7% の品位であると云つて居る。

斯の如く炭化チタン製造に對する實驗的文獻は多數にあるのであるが何れも高品位のものを1時に比較的容易に多量を得らるゝが如き方法なく従つて著者は次の如き實驗の結果本實驗試料に相當する量の炭化チタンを製造した。即ち、化學的製法に依る金屬チタン粉末²⁾とメルク製炭素粉末とを 3:1 の割合に緻密に混合して約 16~20 瓦の資料を純黒鉛坩堝に入れアルセム炭素電氣抵抗爐中に裝入して先づ爐内を 15~20 ミクロンの眞空度としたる後水素瓦斯を入れ次に又眞空となして水素瓦斯を入れ斯くする事數回にして爐内の空氣を完全に置換したる後最初徐々に加熱して赤熱以上になりて約 20~30 分間にして 1,700~1,800 C に達せしめた、此の溫度を約 1 時間半保持したる後冷却し試料を取出す更に乳鉢にて是れを微粉末として此度は少量の炭素粉末を追加して又前述の方法にて加熱炭化を繰返す如くするのである、斯如く、7 回目の操作後試料の分析結果は次の如し。

全チタン	低級チタン中のチタン量	一酸化チタン	全炭素量	遊離炭素	化合炭素	炭化チタン
71.30	9.80	13.07	18.43	2.18	16.25	81.25

以上に於て明かなる如く分析結果に依れば猶不純物として一酸化炭素及遊離炭素を可成含有することが認められた、然るに一酸化炭素及び炭化チタンは化學的性質中耐酸性を大いに異にする所あるので是れを利用し次に化學的濕式精選法を採用して以上の製品を處理する事としたのである。此の精選法は先づ上記分析成分を有する粉末を更に磨碎して微粉となし、濃鹽酸と弗化水素酸(2:1)の溶液にて 72 時間浸し其間 36 時間は徐々に加熱し他の 36 時間は其儘放置して一酸化チタンのみの溶解除去に勉め一方遊離炭素の除去に就ては Thoulet solution (比重 2.7) を利用して比重選別法をなし此際多少炭化チタンの損失を犠牲にすれば其の目的を達せられる事を確認した以下は是れ等の處理法を行つた分析結果で次の如し。

1) H. Moissan:—Ann. Chim. Phys. 9 (1896) 299.

2) W. Huppertg:—Metallurgie: 1 (1904) 362, 384, 404.

3) H. Fishvoigt & F. Koref:—Zt. tech. physik. 6.(1925)296,

4) A. F. Arkel & J. H. Boer:—Zt. anorg. u. allg. Chemic, 148 (1925) 345.

1) P. W. Shimer:—Chem. News. 53 (1887.) 156.

2) Maker:—J. D. Riedel-E. d. Haen A. G Titan pulb.

處理回数	全チタン	低級チタン中のチタン量	一酸化チタン	全炭素量	遊離炭素	化合物炭素	炭化チタン
	%	%	%	%	%	%	%
1	76.11	6.12	8.16	18.21	0.92	17.29	86.45
2	79.55	6.39	8.52	19.20	1.73	17.47	87.35
3	77.63	4.41	5.88	19.22	1.43	17.79	88.95

以上の分析結果に於て明かなる如く濕式精選に依りて一酸化チタン及遊離炭素の不純物が其の處理回数毎に減少し炭化チタンの品位が向上することを明白に認めたので約90%の品位を有する炭化チタン粉末を約20gr製造した、第三回目の處理後の全チタン量の減少は多分、分析誤差に依るものと思ふ。

4) 靑化窒化チタン(Ti_3CN_4)の調製:一本化合物の製造に就ては前述せる如く其の組成に就て今日も猶定説なく又文獻上より見るも人工的製造の困難なる事は明白である従つて著者は本邦各製鐵所高爐底に堆積したる固結物を取寄せて其の中に含有せらるる銅赤色結晶物を前述せる方法にて精選したるものを本實驗に採用したのである。

ハ) 純鐵と各非金屬チタン化合物との加熔試験

1) 一酸化チタンの場合:一酸化チタンと純鐵の混合割合は純鐵に對して一酸化チタン 6~10%の範圍である、其の全量 50 瓦内外を裝入熔解した加熱前爐内に 30 ミクロンの真空加熱に依り兩者の酸化を防ぎ得た。

爐の溫度は漸昇せしむる様注意し加熱に依る試料の變化を觀察するに鐵の熔解直前迄一酸化チタンは鐵粉内に包含されて居るが鐵の熔解と同時に兩者は大部分分離し一酸化チタンは鐵の表面に浮び上つて終ふ、而して兩者の間には 1,800°C 附近に至る迄別段特異な變化は起らない、然し乍ら其れ以上に上昇するときは一酸化チタンの幾分は鐵との接觸面から鐵中に機械的に混入して行く様である、此の場合相互の混合状態を觀察するに一酸化チタンが鐵の熔液面に縞状を呈し乍ら浮動して居る。

斯かる試料を冷却し其の縦断面を検するに寫眞 No. 6 No. 7 に於けるが如く加熔一酸化チタンの大部分は試料の上部に集結して容易に鐵中に熔解せられざるは明白である

其の上部集結部に於ても仔細に擴大して檢鏡するときには寫眞 No. 8 に於て見る如く一酸化チタンと鐵との緻密なる混合をなし多少一酸化チタンの變化らしきものを見受けるが大體に於て二相よりなり、地の白色部は鐵にて他は一酸化チタン其のものである。

然し斯る部分は試料の上部に限られ下部に於ては寫眞 No. 6 に於て明なる如く大體一樣なる組織状態を呈して居る其の部分の擴大組織は寫眞 No. 9 に示すが如く、恰も

鐵中少量の炭素含有するが如き狀況にて一酸化チタンの微粒が鐵粒間に介在して居るのである、一見一酸化チタンが一度鐵に熔解し冷却の際に凝離したものと様に思はるれども仔細に檢鏡すれば全く最初から混熔されたものなることを認むる又其の部分の地鐵を鹽酸にて溶解し夾雜物を沈澱せしめて其の溶液中のチタンを分析せる結果は殆んど痕跡に過ぎず又同試料を 1,000 C にて 3 時間焼鈍したるも何等地鐵及夾雜物に變化を認めない。

是等の點に従つて考察すれば一酸化チタンと純鐵とは真空中 1,800°C 内外に熱するも兩者が容易に化合物を構成しないものと認定せらる。

2) 窒化チタンの場合:一窒化チタンと純鐵との加熔割合、全量及操作等に就ては前記一酸化チタンの場合と可及的の同様にした。

熔解の際に窒化チタンは大部分熔鐵の表面又は其の周圍或は鐵中に集結して一部分のものが鐵中に上部より下部に従ひ漸減して介在する状態となつた。

上部窒化チタンの集結部は寫眞 No.10 に示す如く一酸化チタンの場合と異なり、窒化チタンのみがヘテロフェースの状態に大部分集結し鐵との境界に於て鐵中に窒化チタンの完全なる立方體結晶を作り且つ其れが比較的發達したる結晶粒を發見した、本結晶は同寫眞にて明なる如く窒化チタンの集塊と連續するところにあり、一見鐵に溶解して後凝離せられたるもの、如く見ゆれども然らず明かに窒化チタン粉末粒の發達結晶と考察せらる。

試料下部の比較的均質部に於ては極めて微細なる窒化チタン結晶粒の均一的な散點介在を認めた、寫眞 No. 11 は之を示し白色部の微粒黒點は其れである兎に角窒化チタンが純鐵に加熔されたる場合一酸化チタンの如く或は其れ以上に殆んど變化を受けないで鐵中に入り而も相當完全なる結晶發達をなすことは明白に認むることが出來たのである寫眞 No. 11' は地鐵部の擴大腐蝕面で純鐵組織中黒點の TiN 結晶粒を示す純鐵に窒化チタンを加熔する場合以上は真空中であるが更に此の場合窒素氣中に於て加溶して見たが多少鐵との混合状態が良好となり母鐵の結晶粒が明に真空中より細くなり、急冷の氣味がある點が異なるのみである事を知つた。

3) 炭化チタンの場合:一本實驗試料の割合は 70 瓦の純鐵に對し炭化チタン 2 瓦を加へて加溶した真空度は 20 ミクロンのとき加熱を始め 1,650~1,700 度に加熱熔解を

行つた、其際炭化チタンの大部分は 1,600°C 附近で熔鐵の表面に浮上げられて 1,650 度附近に熱すると此の炭化チタンの幾分は母鐵と混合する様になる 1,650 度以上に至れば熔鐵の表面に浮動する炭化チタンが時々熔鐵との間に沸騰状を呈する斯る状態が激しき時は鐵粒及び炭化チタンの小部を逸散する慮ひがある最も注意を要する此の状態を約 30 分間繼續して両者が稍混合せるものと認められた後、冷却して試料の状態を檢鏡した。

斯して得られた試料の研磨面は寫眞 No.12 の如くである同寫眞に依りて知らるゝ通り鐵粒間に介在する炭化チタンは大體一様に擴散したのを認める、此れを仔細に擴大檢鏡すると寫眞 No.13 に示す様な網狀組織を呈する即ち炭化チタンは寫眞に依りて明なる如く鐵粒間に微粒の集合となつて介在し大なる結晶の發達は認められない。

又此の鐵粒間に介在する小粒中には鏡檢上多少の一酸化チタンを伴ひ地鐵中にも其の散點的に介在するを見受けた、従つて此の試料を約 2 瓦秤量し冷濃鹽酸(比重 1.19)にて一晝夜處理して鐵の全部を溶解し溶液中のチタンと不溶殘渣中のチタンの量とを分析した結果可溶性のチタン量は 0.42% で不溶殘渣中のチタン量は 0.73% となり即ち全チタン量は 1.15% である、次に本試料の炭素含有量を定量した結果全炭素 0.2% を含有する事を知つた、今試料の有する炭素を全部炭化チタンの有する炭素として計算し此の炭素の取るチタン量を全チタン量より差引たる殘チタン量を一酸化チタンとするときは全炭化チタン量は 0.9% 一酸化チタン量は 0.49% となる依つて加溶前には炭化チタンは約 89% の品位を保持して居たものが實驗後の品位は分析推算値より考へると約 67% になつて居る、之れは試料檢鏡の際認めたる如く實驗操作中幾分酸化を蒙つたものに非ざるかと思考する。

次に鹽酸に溶解したチタンを全部鐵と固溶して居るチタンと考へる事は正鵠を缺く嫌がある、其れは一酸化チタンは炭化チタンと異なり冷濃鹽酸(比重 1.19)で 24 時間も處理する時はチタン量で約 5.12% 位鹽酸に溶解する結果を知つた、然し今計算より來る一酸化チタンを 0.49% とすれば試料 2 瓦中にある一酸化チタンの全量は約 0.01 瓦である、故に之が全部鹽酸に依つて溶解した場合には分析値には一酸化チタンとして 0.5% チタンとして 0.34% として計量され又一酸化チタンの 5% が溶解したとすれば分析値にはチタンとして 0.019% として表はれるのである

から、少くとも本試料中の炭化チタンの溶解しない限り然る可き固溶チタンの存在は肯定されないのである。

故に本試料を水素瓦斯中の 1,150 C に 3 時間加熱した後爐内冷却を行ひ熱處理試驗後其の組織變化を調べて見た、其の結果母鐵中に現はれて居た網狀組織は寫眞 No.14 に示す如く少しく變化を來し、鐵粒間に介在して居た炭化チタン及び僅少な一酸化チタン等が一部地鐵に溶解した様な傾向がある、又別試料を取り同様な實驗をなし、此際加熱溫度を 1,200 C に高める爲に組織上大體同様な傾向を示し熱處理前の炭化チタン量は 1.05% 一酸化チタン量は 0.57% 合計 1.62% で熱處理後の炭化チタン量は 0.9% に減じ一酸化チタンの量は 0.76% に増加し合計 1.66% となつた、又鹽酸に溶解したチタン量が熱處理前は 0.54% で熱處理後チタン量が 0.64% に増加した結果等を考ふれば熱處理に依りて多少地鐵に固溶される事が考へられるのである、若し此の變化に基くものとすれば固溶するチタン量は又加熱溫度に従つて變化するものと考へられる

何れにしても炭化チタンは何れかの形態で鐵に多少固溶され其の量は溫度の上昇と共に若干増加して行く事は確である、次に熔融状態に於て鐵に溶解する炭化チタンの量が幾何であるかと言ふ點に就ては目下不明であるが先づ以上の實驗結果に依れば 1,700°C 内外の溫度では 1% 以上に達することはないものと想定せらるゝのである。

4) 青化窒化チタンの場合：一本實驗に用ひた青化窒化チタンは八幡製鐵所の高爐爐底固結物より前章記載の精製法に依り求めたるもので其の品位は全チタン 74.27% で本報前項所載の青化窒化チタン化學的構成研究試料と同様な品位を保持するものである、之と純鐵との混熔割合は純鐵を 50 瓦と青化窒化チタン 1 瓦とし爐内眞空度は 6 ミクロンになしたる後 1,650 度附近に約 30 分間同溫度を持續混熔を行つた。

斯如くして數試料を作り兩者の混熔状態を觀取したるに兩者は單に機械的混合をなす以外に特殊な變化は認められなかつた、而してその混合は極めて困難で數試料中母鐵の一部に密集介在する状態のものは僅かに一試料に過ぎないのであつた、寫眞 No.15 は青化窒化チタンの集塊と母鐵の境界を示し白色部は母鐵で黑色部は青化窒化チタンの粉末粒と鐵の強腐蝕を受けたのを示す、寫眞 No.16 は兩者境界面に於ける混合状態を擴大したものである、寫眞 No.17 は母鐵中に微細なる小結晶の青化窒化チタンの散點介在す

るを示すもので純鐵の鐵粒中黑色小斑點は其れである。

加熱前青化窒化チタンの色澤は銅赤色なりしものが加熱後に於て黄金色に變じたものであるが其の變化は結晶粒の表面のみに起生し居る點より前述せる如く本化合物は安定なるものに非ず、加熱變化に依る分相反應より來るものと思考されるのである。

以上に於て明なる如く純鐵と青化窒化チタンとは容易に混合せず、混合性状は窒化チタンに類似し一酸化チタン及炭化チタン等とは全然異なる又混熔の難易は寧ろ窒化チタンの其れよりも困難で前述せる各種非金屬チタン化合物中最も至難に屬するものである。

5) 小 結: 一酸化チタンを純鐵に加熔し 1,800°C 附近迄熱すると一部は無定形の狀態を以て機械的に鐵と海绵狀に混合し又地鐵に擴散した少量のものは比較的均一な狀態で地鐵粒間に介在し網狀組織を呈して居る後者の混合狀態は稍炭化チタンに類似し全體として青化窒化チタン、窒化チタン等の混合狀態とは全く異なる雙方の固熔關係は詳かでないが固熔するものとしても極めて僅少である。

窒化チタンを純鐵に加熔し 1,850°C 附近に熱しても殆んど鐵に固熔しない、又炭化チタン一酸化チタン等の如く鐵粒間に小粒となつて介在混合する量も問題外である、大體は集結塊となるか單結晶となつて母鐵中に介在するその混合狀態は青化窒化チタンに類似す。

炭化チタンは 1,700°C 附近に熱すれば網狀組織を呈し微細粒となり、鐵粒間に介在し、分析結果、熱處理結果等より見て僅少ながら明に鐵に固熔する様である、而して各非金屬チタン化合物中此れは最も鐵と均一混合をなし易い性質を具備する。

青化窒化チタンは鐵に容易に混合しない 1,700°C 以上に熱するとき母鐵の周邊に僅かに混合部を作り又加熱に依りて青化窒化チタン自身が熱分解し變色を呈する現象がある、之れが純鐵に加熔する性状は窒化チタンに類似するも混合はより困難である。

要するに本實驗の範圍では以上の各チタン化合物を純鐵に加熔しても只機械的に混合するものが大部分で特に集結して母鐵に介在されて居るものが多く純鐵との顯著なる反應を見ない。

又均様な擴散狀態で鐵に介在する量は或一定溫度に於ては夫々或る限度を有する、而し其の量僅少である。

鐵に固熔する量は何れも極めて僅少で問題外に屬する程

度であるが但し炭化チタンに於ては明に其れが認められた

二) 炭素含有鐵と各非金屬チタン化合物との加熔試驗

1) 一酸化チタンの場合: 一本實驗に採用した、含炭素鐵は 4.85%, 2.34%, 1.07% の 3 種とし之を各々 30 瓦に對し一酸化チタンの品位 93% のものを 2 瓦の割合に混熔した加熱前の眞空度は 30 ミクロンとし苦土坩堝の三重壁内に裝入して高炭素のものは大體 1,450°C 附近、低炭素のものは 1,550°C 附近に加熱し約 20 分間同溫度に保持したる後爐内冷却をなした本實驗後の試料及熔解狀況は以下の如くである。

炭素含有量 4.85% の試料に對する實驗後の試料縦斷面は寫眞 No.18 に示す如く純鐵の場合と大略同様なる組織をなすも其の熔解狀況に於ては大いに趣を異にして居る先づ母鐵が熔解すると同時に一酸化チタンと熔鐵の一部は混合し始め其の部分は粘狀泡沫狀を呈して沸騰狀をなし、純鐵の場合より猛烈を極め高温になる程甚だしく加熱操作は一層困難である。

即ち含有せらるゝ炭素の爲に一酸化チタンが一部還元せられ且つ炭素と化合する爲に起因する現象と思考す。

寫眞の縦斷面の上部組織は即ち一酸化チタンの集結部であつて下部は比較的均一に一酸化チタン及炭化チタンに變化したる微粒の散點介在が認められる、上部集結部は寫眞 No.19 に示す如く一酸化チタンを主とせる鐵との混合物である多少一酸化チタンの周邊に淡紫褐色の變化物らしきものあれども其量は僅少である、其の性質に就ては明白ならざれども多少酸化を受けたるか又は鐵或は他の非金屬チタン化合物との固熔體ならんかと想像する。

試料上部の一酸化チタン集結部と下部比較的均一組織を示す境界に近き處には一酸化チタンが含炭素の爲に炭化チタンに變化したる結晶粒が多量に認められる寫眞 No.20 及び No.21 は其れを示すもので地鐵細かき遊離炭素の析出中灰白色の等軸六方晶形の完全結晶粒は即ち炭化チタンである。本結晶粒が炭化チタンなることは色澤結晶形析出狀態及硬度等から見て明白であるが寫眞 No.20 に於て明なる如く一酸化チタンの各集結塊の下部に於て特に其れが構成せらるゝ現象で是れ最も興味ある結果である、而して又其の炭化チタン結晶の發達生成部に遊離炭素の比較的減少を來すことである、之に就て著者は斯かる高炭素鐵を眞空熔解を施行する場合は熔體中に含有せらるゝ所謂ニークリアス炭素がある場合は比重の關係以外に上部に多少引揚

げられる働をなす關係上一酸化チタンの集結塊の下部に作用し易き現象を呈するものにあらざるかと思考する、若し斯かる現象が實際あるものとなれば高炭素鐵を真空熔解することに就ては餘程考慮すべき場合が實際に依りては多々あると思はれる。

次に試料の下部比較的均一な部分を示す檢鏡組織は寫眞 No. 22 及び No. 23 に示す如くである、即ち No. 22 は研磨面で地鐵の微細なる遊離炭素及び白色のパーライト中に灰白色の炭化チタンの晶出せる状態が明白である、地の白色の部分がパーライト組織であることは No. 23 の腐蝕面にて明確である。

次に含炭素 2.34% の鐵に對する一酸化チタンの集結部は下部に位し上方は比較的均一組織を呈する 寫眞 No. 24 に示す如し其の集結部の状態は前述高炭素の場合寫眞 No. 19 と全く同様である一酸化チタンの比重輕きにも拘はらず試料底部に其の集結部を生じたは前實驗と趣を異にしたところなるが之は試料の性質に依るものと考へらる。上部均一組織に於ける檢鏡寫眞は No. 25 及び No. 26 に示すが如く本母鐵の含炭素減少と共に一酸化チタンの炭化チタン變化量は極めて減少し、炭化チタンの小結晶は連鎖狀の析出をなし、少量の散點介在を見るのみである、他は寫眞 No. 26 にて明なる如くパーライトとセメンタイト組織である、而して此の部分には炭化チタンの微晶粒は認められるれども一酸化チタンとして單一なる小粒は存在しない、即ち鐵中に均一的に包含された一酸化チタンのみ炭化チタンに移行し多量に集結した部分には炭化の影響著明でないことは明である。

更に炭素少なき 1.07% の母鐵に對し同様の實驗を行つた、本試料断面状態は炭素 2.34% の場合と同様下部に一酸化チタンの集結が存在し其の状態も全く同一の組織状態である、然るに上部均質部は鐵粒間に一酸化チタンの少量が介在せられ其の組織は全く純鐵の場合と同一の一酸化チタン網狀組織を示し、此の場合一酸化チタンの炭化チタンに移行する結晶は殆んどなく、點々と其れらしき微晶を檢鏡的に認むるのみである、斯かる少量の含炭素鐵に一酸化チタンを加熔しても炭化チタンに其れが移行することは殆んど困難なることを確認したのである。

以上含炭素の異なる三種の母鐵と一酸化チタンとの加熔状態を檢鏡したる結果に依れば一酸化チタンは一般に鐵中の過剰炭素に依りて還元せられ直に又炭化せられ炭化チタ

ンを構成することが認定される、殊に高炭素の場合に此の反應が著大で地鐵中には非常に明白なる等軸六方晶形の結晶を構成する、低炭素程其れが少なく 1% 以下の含炭素鐵に於ては殆んど認めない。雙方の混和状態は高炭素のもの程良好で固熔體の量に就ては明白ならざるも極めて困難で僅少なものと推定せらる。

窒素氣中、雙方の加熔實驗結果に依れば真空中實驗した同一炭素の場合に比し一酸化チタンが炭素の影響を受け難い點は明である。

2) 窒化チタンの場合：一含炭素鐵と窒化チタンとの加熔操作は一酸化チタンの場合と殆んど同様にした、只本實驗に供した、含炭素鐵は炭素 4.85%, 2.43%, 1.07%, 0.08% の 4 種とし加熔割合は鐵 30 瓦に對し窒化チタン 2 瓦の割合とした。

炭素 4.85% の高炭素鐵に窒化チタンを混合し 1,400°C 附近に約 20 分間保持して取出した、其の試料の縦断面は寫眞 No. 27 に示す如く上下窒化チタンの集結部を認めた溶解状態は矢張り沸騰狀を呈し作業の困難を感じた、而し純鐵の場合に比較すれば容易である、窒化チタンの鐵との混合部を精査して見ると其の大部分は遊離炭素に依つて變化を受け赤褐色及び薄紫灰色を呈するものとなり又一部は炭化チタン等に變じて居る事を檢鏡的に明白に認めた、寫眞 No. 28 及び No. 29 は試料の上部窒化チタンの集まる附近に生じた其等の介在を示すものである No. 28 は研磨面で完全結晶粒は炭化チタンにて黒色斑點狀を示すは窒化チタン及其の周邊に色澤の多少變化せるもの或は炭化しつつあるものを示し地は微細なる黒鉛析出をなし白色斑點狀は No. 29 の腐蝕面にて明なる如くパーライト組織である。

次に試料中部附近の組織は寫眞 No. 30 に示すが如く、大小の炭化チタンの結晶が地の微細なる黒鉛析出とパーライト組織上に比較的均一に散布して居る此の部分に包含せられた窒化チタンは殆んど炭化チタンに移行して居ることが明である、窒化チタンとしての固熔體は考へられない様である。

次に含炭素 2.42% の母鐵に對する窒化チタンの實驗に於ては大體前者と同様なる現象を示すも、比較的炭化チタンの生成量並に炭素に依る窒化チタンの變化は激減する、又黒鉛の析出を生せず窒化チタンの色澤に於ても幾分赤褐色を帯びる程度で紫灰色に變ずるものは極く少量である、窒化チタンと母鐵との混合部は前者と同様組織をなし、比

較的均一部分の組織は寫眞 No.31 に示す如くセメンタイトとパーライト組織上に極めて微細なる炭化チタンの結晶介在する且つ其の量は前者に比して非常に少量である。

次に含炭素 1.07% の母鐵に對する窒化チタンの實驗に於ては含炭素に依る窒化チタンの變化が猶一層の減退を來して居る、又更に炭素の少量なる 0.085% の母鐵に對する實驗結果其の檢鏡結果は全く純鐵の場合と同様なる現象を呈して居る。

即ち高炭素の母鐵に窒化チタンを加熔する場合其の變化甚だしく従つて炭化チタンへの變化量も増大する、遊離炭素の析出を見なかつた、炭素 2.42% 以下の實驗試料中には炭化チタンの生成は僅少である、一般に含炭素鐵より受ける窒化チタンの影響は其の度合は一酸化チタンよりも少なきことは明白である。

3) 炭化チタンの場合：一炭素含有鐵と炭化チタンの加熔割合は母鐵試料を 30g 炭化チタンを 2g とし加熱前 20 ミクロンの真空度として加熱溶解した。

炭素含有量 4.85% の母鐵と炭化チタンとの加熔實驗に於て其の試料の縦断面は寫眞 No.32 に示すが如く試料の上部と中部附近に炭化チタンの密集介在部を生じ上部と中部との中間及び下部には比較的炭化チタンの介在少なき地鐵を示せる状態であつた、寫眞 No.33 は試料中部の炭化チタンの密集部を示し其の周邊に炭化チタンの完全結晶粒の多量に生成せらるゝを認める、其の結晶粒の擴大は寫眞 No.34 に示す如く多少の遊離炭素中に灰白色立方體結晶即炭化チタンの結晶發達せるものが無數に認められる、試料上部炭化チタンの密集部は前述の場合と同様母鐵と炭化チタンの混合である。

次に試料下部の比較的炭化チタンの介在量少なき部分の組織は寫眞 No.35 及 No.36 に示す如く微細なる黒鉛析出と白色の斑状は No.36 の腐蝕面にて明なる如くパーライト組織より成り其の中に炭化チタンの完全結晶の發達せるものを示すものである、此の部分の組織は前述一酸化チタン窒化チタンの高炭素の場合と外觀的には殆んど類似して居るが只微細なる炭化チタンの結晶發達粒が多量に散點介在さるゝ點が異つて居る、又母鐵との混合状態が容易である。

本試料 3g を精秤して冷鹽酸（比重 1.19）40 cc に一晝夜處理したる結果、溶解したるチタン量は 0.28% 不溶チタン 2.85% 全炭素 4.15% であつた、尤も試料の組織一

様ならず確言せられないのであるが純鐵の場合多少固熔チタンの存在を認めたことより豫想するも此の場合多少の固熔チタンを認める様である。更に高炭素 5.25% の母鐵に就て特に炭化チタンの加熔實驗を施行したる結果に依れば何等上記實驗と特異なる點を見出さなかつた、即或遊離炭素量以上の含炭素の影響は餘り著しき影響を及さない様である。

次に炭素含有量 2.54% の母鐵に對する炭化チタンの加熔割合は 30g に對し 1g にして實驗後の試料の縦断面に依れば試料の上部 3分の1 は炭化チタンの密集部であつて檢鏡の結果は母鐵との緻密なる混合状態である、其の下部は比較的均一組織をなし寫眞 No.37 及 No.38 に示す如く極めて小さな炭化チタンの結晶粒が介在し大體に於て之が均様な混合をなして居る事が窺はれる No.37 の黒色の部は炭化チタンで地はセメンタイトとパーライト組織なる事は No.38 の其の腐蝕面にて明である、前實驗の如き炭化チタンの結晶發達せる大なる完全結晶粒は認めない。本試料 2g を精秤して之を冷鹽酸（比重 1.19）30 cc にて前述同様に一晝夜處理したるに鹽酸に溶解したるチタン量は 0.14% 不溶残渣のチタン量は 2.62% 全炭素量は 2.59% であつた、試料組織の不平均ではあるが大體に於て前記高炭素の場合より溶解チタン量は半減して居ることは明である、而し加熔炭化チタン量半減して居るから大體溶解割合は同じである、全炭素の原母鐵中の炭素より増加したることは該試料より分析試料の採取に於ける誤差に依るものと信ずる。

次に更に含炭素低き 1.15% の母鐵に對する炭化チタンの加熔は母鐵 30g に炭化チタン 1g を混熔したのであるが其の試料の縦断面に依れば大體上下二相に別れて趣を異にし上部は大體母鐵と炭化チタンの混合で下部は鐵粒間に網状組織に介在する寫眞 No.39 及 No.40 に示すが如くである。組織は鐵粒間に介在する炭化チタンとパーライト及びフェーライトであつて本試料は實驗操作上の誤差に依るものが脱炭甚だしく炭素半減し分析上全炭素 0.45% であつた、其の理由は不明であるが加熔中酸化したか或は試料の損失に起因するものとし考へられない。

以上含炭素鐵に炭化チタンの加熔實驗に依れば炭化チタンの一部は密集状として混在せられ、其の周邊は高炭素のもの程完全結晶粒の大なる發達を生成する之は黒鉛析出以上の含炭素の場合である、而して微細なる炭化チタンの或

る一定量は鐵粒間に網狀組織をなし比較的均一状態に混在する、加熔炭化チタンの大部分は機械的混合をなすが少量の固熔チタンを認める其の量は僅少なることは明か度合は母鐵の炭素含有量に關してあまり甚だしき増減はない様である。

4) 青化窒化チタンの場合：一炭素含有鐵と青化窒化チタンとの加熔割合は母鐵 30g に對し青化窒化チタン 1g を混合し真空度 20 ミクロンにして加熱した其の操作は前述と同様である。

炭素 5.25% を含有する母鐵に青化窒化チタンを加熔したる試料は其の縦断面に於て試料の上部は其の密集部が認められ下部大半は其の炭化チタンに變化したる微晶粒の散點介在する状態である上部の青化窒化チタンの密集部と其の下部母鐵との境界面には頗る多量の化成せる炭化チタンの晶出を認めた、其れは寫眞 No.41 に示す如くである、其の一部結晶粒の擴大は寫眞 No.42 及 No.43 に示す如く同寫眞中黒灰色は青化窒化チタンの結晶發達するもので之が周圍より遊離炭素の爲に滲炭せられ灰白色の炭化チタンの結晶粒に移行する有様を示すものである、地は微細なる黒鉛析出を示す。試料下部に於ける組織は寫眞 No.44 及 No.45 に示す如く炭化チタンの完全結晶粒と地の大部分は析出黒鉛とパーライト組織である No.45 は腐蝕面であるが僅かにフェライトの部分が認められる、本母鐵組織は同一條件で單獨熔解したる際と特異なる變化はないが非金属チタン化合物を加熔したる場合は部分的に若干の影響は明に受けて居る様である。

斯かる高炭素鐵に青化窒化チタンを混熔すると熱及び含炭素の爲に二次的變化を受ける事が判明した、即ち分相反應を起して居る又其の炭化を受ける度合は一酸化チタンよりも容易なる傾向がある。

本試料の鹽酸に溶解せらるゝチタン量は 0.02% 不溶残渣中のチタン量は 2.32% 全炭素 4.41% であつて母鐵に固熔せらるゝ青化窒化チタン量があつても先づ問題外の數値と豫想せらる。

次に炭素含有量少なき 1.16% の母鐵に對する青化窒化チタンの加熔試料に於ては外觀的には前試料に類似して居るが仔細に檢鏡するときは母鐵より受ける青化窒化チタンの變化は殆んど問題にならず原質を保持し炭化チタンに移行し前述の如き其の大なる結晶發達をなすものは全然介在しない状態である。

試料上部密集部は大部分の青化窒化チタンと少量の母鐵との混在であつて下部は寫眞 No.46 及び No.47 に示す如く、地鐵中に網狀介在する青化窒化チタンの微粒中少量の炭化チタンの微晶粒を包含するのみである、No.47 は其の腐蝕面にて地はパーライト及フェライトより成つて居る要するに炭素 1% 前後の母鐵と青化窒化チタンとの混熔結果は殆んど純鐵の場合に類似し、只多少混熔が容易なるは僅少なれども炭化チタンの微晶粒が認められる點が異なるのみである。

以上の結果より含炭素鐵と青化窒化チタンの混熔に於ては炭化チタンの構成及び青化窒化チタンの蒙る影響は勿論熱的變化大なるも母鐵の含炭素量に密接なる關係を有し其の度合は炭素量に比例することが明である。

青化窒化チタンと鐵とは殆んど相互固熔することなく機械的混合をなす様である。

5) 小 結：一含炭素鐵と各非金属チタン化合物の加熔實驗に於て母鐵の保有する炭素は一酸化チタン、窒化チタン、青化窒化チタン等を炭化チタン又は之に移行する中間物に轉化構成させる作用をなす、又黒鉛を析出するが如き高炭素母鐵に於ては構成炭化チタンの結晶發達が極めて甚大である。然し乍ら母鐵炭素量が 2.5% 附近より漸次低下するに従ひ其等を炭化する反應が減少し且つ結晶發達も不活潑である、此の場合母鐵中に介在する非金属チタン化合物の集結塊及密集混合をなす部分を除外すれば母鐵に比較的均様なる介在擴散をなし其の多くは炭化チタンの形態をとり之に各非金属チタン化合物の不變化物が少量隨伴して介在する。各非金属チタン化合物が鐵に混合する状態は殆んど機械的であつて鐵に固熔する量は問題とするに足りない量である。

母鐵に介在する非金属チタン化合物が炭化チタンの形態を保持する場合には 0.5% 附近迄は母鐵に均等に散布し母鐵に對し影響を與へない。

非金属チタン化合物の少量が母鐵に存在しても其の組織上及び性質上に餘り影響を及さない、少なくとも 2% 以上越すときは其の甚しきを確認した。

低炭素と高炭素の母鐵に於ける影響の相違は前者が割合混合至難の點から見て被影響が多少少ないものと考へらる、後者は少量の場合其の影響されること少ないが多量となれば低炭素母鐵より鐵の質を一層惡化するものと思料せられる。

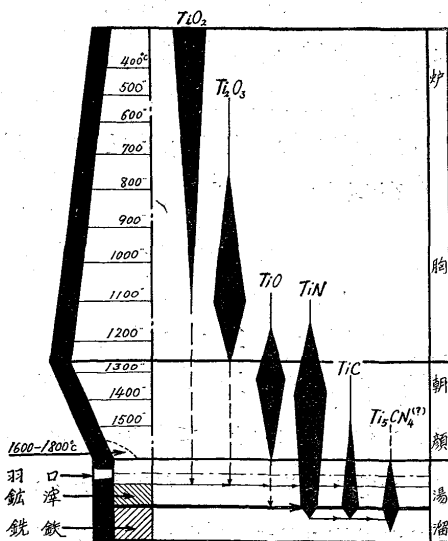
IV. 高爐製鍊に於て非金属チタン化合物の影響に對する考察

含チタン鐵鑛高爐製鍊に對し非金属チタン化合物が容易に構成せらるゝ事に就ては本會誌前號に記載した其の實驗に於ても明かなる如く、三酸化チタンの固相間單獨の還元機構は大體 $TiO_2 \rightarrow Ti_2O_3 \rightarrow TiO \rightarrow Ti$ の如く、進行するのであつて、此場合炭素及び窒素瓦斯充分存在し $1,300^\circ C$ の高溫度なるときは實驗的に全 TiO_2 に對し約 88% の TiN を生成し又實際高爐内の如き窒素及び一酸化炭素の混合瓦斯状態に於ては約 37% の TiN を既に固相状態で構成するのである此際 TiO は一旦構成するも直接窒素の雰囲気中では TiN に變化するから其の存在を殆んど認めない位である、又 TiC の構成は例へば炭素の存在充分であつても TiN の構成せられる間は固相間に於て其の構成極めて困難で誠に僅少である其の構成の多くは更に高溫度の場合で青化窒化チタン (Ti_3CN_4) と共に湯溜の上部即ち熔滓及び熔鐵の接觸面附近に主として生成し是等の非金属チタンは各々鑛滓に或は鐵に混入して化合物或は混合物として例へば鑛滓の流動性を悪くし、鐵に混入して固結物を形成し従つて爐底隆起の惡現象を伴ふものである。

茲に於て高爐裝入物中の二酸化チタン (TiO_2) が爐内の固相間より熔體に至る迄の變化を論及すると共に此際構成せられる各非金属チタン化合物の鑛滓及び鐵に及す影響を今日迄著者が數項に涉りて實驗的に研究し來る結果を總合して第7圖の如き其等化合物の生成關係を推理したのである。

第7圖 高爐内非金属チタン化合物生成推理圖

即ち同圖に於て略示する如く高爐の爐口に裝入された、含チタン鐵鑛中の TiO_2 は下降するに従ひ次第に還元されて $900^\circ C$ 附近より還元明白となり、 $1,100^\circ C$ 附近に至れば TiO_2 の



〔註〕 本推理圖はチタン化合物の量的變化よりも其等の變移狀態の關係を主眼とす

迄の還元變化を受ける、次に TiO 迄の還元進行し更に理論上は金屬チタン迄の還元が起生すべき筈である、然るに事實は前報の二酸化チタンの還元實驗に於て屢々論述したるが如く TiO の生成と同時に TiN の生成をなし $1,100^\circ C$ 以上の溫度に於ては金屬チタンの生成を實際見ない、其れは高爐内に在りては多量の窒素瓦斯が存在する爲に TiO は直ちに TiN に固相間において轉化するに起因する故に $1,300 \sim 1,400^\circ C$ 附近即ち朝顔の上部に於ては主として TiN の状態を取るものと推定される、而して朝顔の中部附近にありては既に $1,400 \sim 1,500^\circ C$ に近き高溫に達し窒化チタン (TiN) の生成最大を占むるものと思考する。次に TiC は實驗上に於ても窒素の存在の下には $1,300^\circ C$ に於て痕跡位に生成せらるゝ點から考へても、其れ以上の溫度に於て、其の構成は起生するものと容易に想像せられる。更に高溫度なる熔解帯附近に於て TiO , TiN , TiC 等は多少に拘はらず其等の存在は明に想像せらるゝも金屬チタンの生成は實驗上及び高爐内の雰囲気状態から考へて全く認め難いのである。實驗上金屬チタンを得んが爲に真空電氣爐で TiO_2 を炭素と共に $1,800 \sim 2,000^\circ C$ の高溫度に數時間加熱しても容易に金屬チタンを製造し得なかつた事實から見ても高爐内の如き溫度及び状態に於ては到底其存在は想定せられない。従て又高爐内に於てフェロチタンの生成が起生しない事は容易に推知し得られるのである。

實際含チタン鐵鑛高爐製鍊の際銑鐵中にチタンを含有して居るが普通 0.5% 内外のものである特に 1.7% 或は 2.5% も含有することもあるが其量は裝入 TiO_2 量に比して極めて僅少で假令其の全部が實際に金屬チタンと考へても爐内特別な反應にて生成したと見ても差支へない範圍量である。而し Heskett 氏は 16% のフェロチタンを得たと云ひ Bachman 氏の如きはチタン 59% も含有したのを見出したと云ふ記述あるも同氏等の結果は特に高チタン含有の部分进行分析したるか然らざれば分析試料の全チタン量を測定して非金属チタン化合物中のチタンをも全部金屬チタンとして誤認したのではないかと想像する。元來銑鐵の如き高炭素含有物に於ては其の含有チタンは殆んど金屬チタンとして存在する事少なく非金属チタン化合物主として炭化チタンの形態にて介在するものであるからである。

長谷川博士は曾て含チタン鐵鑛を高爐製鍊し其際得られたる鐵中に最高 0.4% のチタンを含有したる事ありとせらるゝも同氏は爐内に於てフェロチタンの生成は筆者と同様

否定されて居る。

高爐内の溶解帯附近の熔滓及び熔鐵の混合状態の部分に於ては前述したるが如く大部分の TiN と TiO 及 TiC の幾分かは明かに存在し其等は次第に下降して遂に羽口面に達する、此際是等の非金属チタン化合物は酸素の爲に一部酸化せられ、再び酸化物となつて鐵滓を作るものもある可く又其れを免かれたるものは更に降下して熔滓及び熔鐵中に混入する、而し此際其等の局部的に多量に混入する場合ありて障害を伴ふことあるは豫想せらるゝ、實際操業に於て羽口面附近に高チタン鐵滓の生成することあるは之に起因するものでないかと思考する、又其の殘餘の TiN , TiC , TiO 等の非金属チタン化合物は自然熔鐵中に混入せらるゝのであるが此の場合は本報告中の含炭素鐵に及す非金属チタン化合物の加熔實驗結果と同様なる結果を及し TiN 及 TiO の大部分或は其の一部は容易に炭化チタンに變移することは明白である、従つて熔滓或は熔銑及び其の接觸面附近に於て TiC の構成が一番盛んであらうと云ふことは想像される、次に青化窒化チタン (Ti_3CN_4 ?) の生成に就ては種々なる議論があるが長谷川博士の其の生成に對する推理の一例に従へば溶解帯附近に於て $TiO_2 + C = Ti + CO_2$ なる反應をなし次に $Ti + N = TiN$ なる反應が朝顔附近にて最も著しく又 $C + N = CN$ 或は $2TiO_2 + 3C + 2N = 2CO_2 + TiN + TiCN$ 又は $TiCN + 3TiN + TiO_2 + C = Ti_3(CN)N_3 + CO_2$ なる諸反應に依りて青化窒化チタンの生成を推理せられて居る、然るに以上の諸反應に於て、溶解帯附近に於ける金屬チタンの生成を考ふる事は前述せる高爐の状態及び温度の關係上考へられない。従つて朝顔附近に於て TiN の生成盛んなる事に就ては同氏と同感なるも其の反應は $Ti + N = TiN$ にあらず $TiO + N = TiN + O$ なる、反應生成に依るものが大なりと信するのである、又高爐内に於て CN なる青素基の生成は認むるも之が果して青化窒化チタンの構成に對して必須のものなるか、不明であるが前述せる如く著者は單に TiN 及び TiC の加熱實驗に依り青素基 (CN) の發生せられる事實からして高爐内熔滓及び熔銑の境界面の如く TiN 及び TiC の共存せらるるが如き状態の下に於ては、例令其の構成が青素基を必要としても青化窒化チタンの構成は容易に成立するものなることを信する。

以上に述べたる如く現在の高爐操業に於ては非金属チタン化合物の生成は免れ難く其の影響するところは亦甚大で

ある、而しながら其等非金属チタン化合物が酸化容易なるを利用して再び操業中酸化せしめて滓化抽出する事も一方法であると思考する。

曾て八幡製鐵所にて含チタン鐵滓の高爐製鍊實驗をせられた際其の作業中一時粘性鐵滓及び爐底隆起物の如きもの生じ、作業を困難ならしめたことあり、其際に應急手當として羽口から特に酸素を吹込みて容易に其等を溶解及び滓化して作業を繼續せられたと云ふ記述がある、是れは多分酸素を羽口より吹込みたる爲に勿論高熱となり、相當難溶性のものも確かに溶解したには相違ないが其他考へられることは粘性鐵滓及び固結物の生成に最も關係深き非金属チタン化合物が其の酸素の爲に酸化されて滓化に好結果を與へたものではないかと思ふのである、若し其等粘性物及固結物が單に溶解せられたるのみであるなれば其等に含有される非金属チタン化合物は勿論其の熔融點高きものであるから、其物は決して熔融せず分離の状態にあつて其の一部は殘留し再び出滓及び湯出作業後羽口或は爐壁等に附着し又殘留鐵滓及び鐵等に混入して同様の害を伴ふものと思考する。以上の如く含チタン鐵滓の高爐製鍊に於ては爐内非金属チタン化合物の生成が最も害するところ甚大で特に窒素の影響は最も大である、従つて將來若しも酸素を經濟的に高爐の空氣の代りに使用出來得る時代到來せば必ず其等の障害を防止し得ると確信するものである、現時酸素は固體窒素の製造盛んとなり、其の際徒らに放出されつゝある状態なれば是れが利用は考慮す可き重大問題である、實際高爐使用空氣の全部を酸素に代用せずとも以上の障害を減少せしめて作業の可能を計る目的に於ては從來使用空氣の一部を代用せしむることによりても本問題の解決に容易ならんかと信する次第である。

又現時高爐作業にて其の裝入物中に非金属チタン化合物の生成を起生せしめざるが如き物を同時に裝入するが如きも將來の研究問題であらう。

V. 總 括

1) 本邦に於て含チタン鐵滓として取扱はるゝものは砂鐵滓であるが今日其の高爐製鍊に際し生成せらるゝ非金属チタン化合物は主として窒化チタン、炭化チタン、青化窒化チタン等である、其他低級酸化チタンも生成せらるるのであるが是等に就ては既報するところあり、其の中最低級酸化チタンである一酸化チタンは實際其のものとしてより他

の非金屬チタン化合物に容易に變化し鐵に及す影響が大なる點から、以上の4種の非金屬チタン化合物に對し鐵に及す影響を實驗した。

2) 元來是等のチタン化合物は其等の諸性質極めて明白でなく殊に青化窒化チタンの如きは不明の點が多い、普通一般的の化學式は一酸化チタン TiO , 窒化チタン TiN , 炭化チタン TiC , 青化窒化チタンに就ては本文に記述せるが如く今日迄普通一般に多く認められて居た化學式は Ti_3CN_4 であるが著者の顯微鏡的及び分析的の結果に依れば本化合物は TiC 30Mol%以下即ち TiN 70Mol%以上の廣範圍に亘る、化合物を生じ一定の安定化合物に非ずして $TiN \sim TiC$ 間に固熔體の存在することを明白にした、又其の化合物の構成に就て單に TiN と TiC なる、化合物の作用によりて CN なる青素基の發生を認め必ずしも CN を必要とせざる事を知つた。

3) 元來青化窒化チタンは安定化合物説及び機械的混合説等が唱へられ、次に固熔體説 ($4TiN + TiC$) が提唱せられたが著者の實驗結果に基けば TiN 及び TiC の或範圍の固熔體説が肯定せられ一定の安定化合物を作らざることを認めた。

4) 非金屬チタンの酸化は比較的容易であつて勿論其の物理的性質に依りて大いに異なるが大體其の開始温度は TiO は $325^\circ C$ TiC は $380^\circ C$ TiN は $420^\circ C$, Ti_3CN_4 は $390^\circ C$ 附近なることを確めた、又酸化機構は $TiO \rightarrow Ti_2O_3 \rightarrow TiO_2$, $TiN \rightarrow TiO \rightarrow Ti_2O_3 \rightarrow TiO_2$, $TiC \rightarrow TiO \rightarrow Ti_2O_3 \rightarrow TiO_2$ $Ti_3CN_4 \rightarrow TiO \rightarrow Ti_2O_3 \rightarrow TiO_2$ に變化する様である、實驗的不明瞭のものもあつたが先づ以上の過程を取るものと信ずる。

5) 各非金屬チタン化合物の最も純粹なるものを相當多量に調製することは非常に困難である、而し純度 90% 以上のものを本文に詳記したるが如き手段に依りて作り得た

6) 各非金屬チタンが純鐵に加熔せられる場合は其の大部分は試料上部に集結塊となり、其の一部が比較的均様な機械的混合の擴散状態となる、其の量は各々一定限度を有する様である、鐵と固熔體となる量は各化合物が諸變化を蒙らない以上は極めて僅少で問題外である、而し炭化チタンは僅少なれども固熔體の存在を明に認めた。

7) 各非金屬チタンが含炭素鐵に加熔せられる場合は大體純鐵の場合に類似して居るが含炭素量に比例して高炭素のもの程炭化チタンに轉化する量多く且つ結晶發達をなす

母鐵炭素量 2.5% 以上の遊離炭素の存在に於て甚大で殊に真空溶解に於ては遊離炭素存否が影響大なる事を確認した。含炭素 1% 以下に於ては炭化チタンへの轉化も殆んど認められない様である、母鐵に介在する炭化チタンの微細粒が 0.5% 附近迄は母鐵に均等に散布し母鐵にあまり諸影響を及さない、非金屬チタン化合物としての介在は少くとも 2% 以上を越す時は甚だしく影響し其れ以下に於て均一擴散状態の時はあまり影響を及さない様である。

8) 低炭素と高炭素の母鐵に對する非金屬チタン化合物の影響の相違は前者が割合に混合至難な點から見ても其の被影響が少ないことは考へられる、後者は含炭素少量の場合其の影響は少いが多量の場合は低炭素母鐵の場合より一層鐵の質を悪化せしむる。

9) 含チタン鐵鑄高爐製鍊に於て含有 TiO_2 の還元變化状態を説明し、爐口より次第に降下するに従ひ Ti_2O_3 に變化し爐胸下部約 $1,100^\circ C$ 附近に於て最大となり、次に TiO 及び TiN を構成して朝顔上部約 $1,300^\circ C \sim 1,400^\circ C$ 附近に於て最大となり、羽口面に於ては既に TiN 及び TiC の少量を構成し其れ以下に於ては TiC の構成盛となり、遂に鑄滓及び熔鐵接觸面に存在する TiN 及び TiC によりて青化窒化チタンの構成が起生せられる事を推理した。

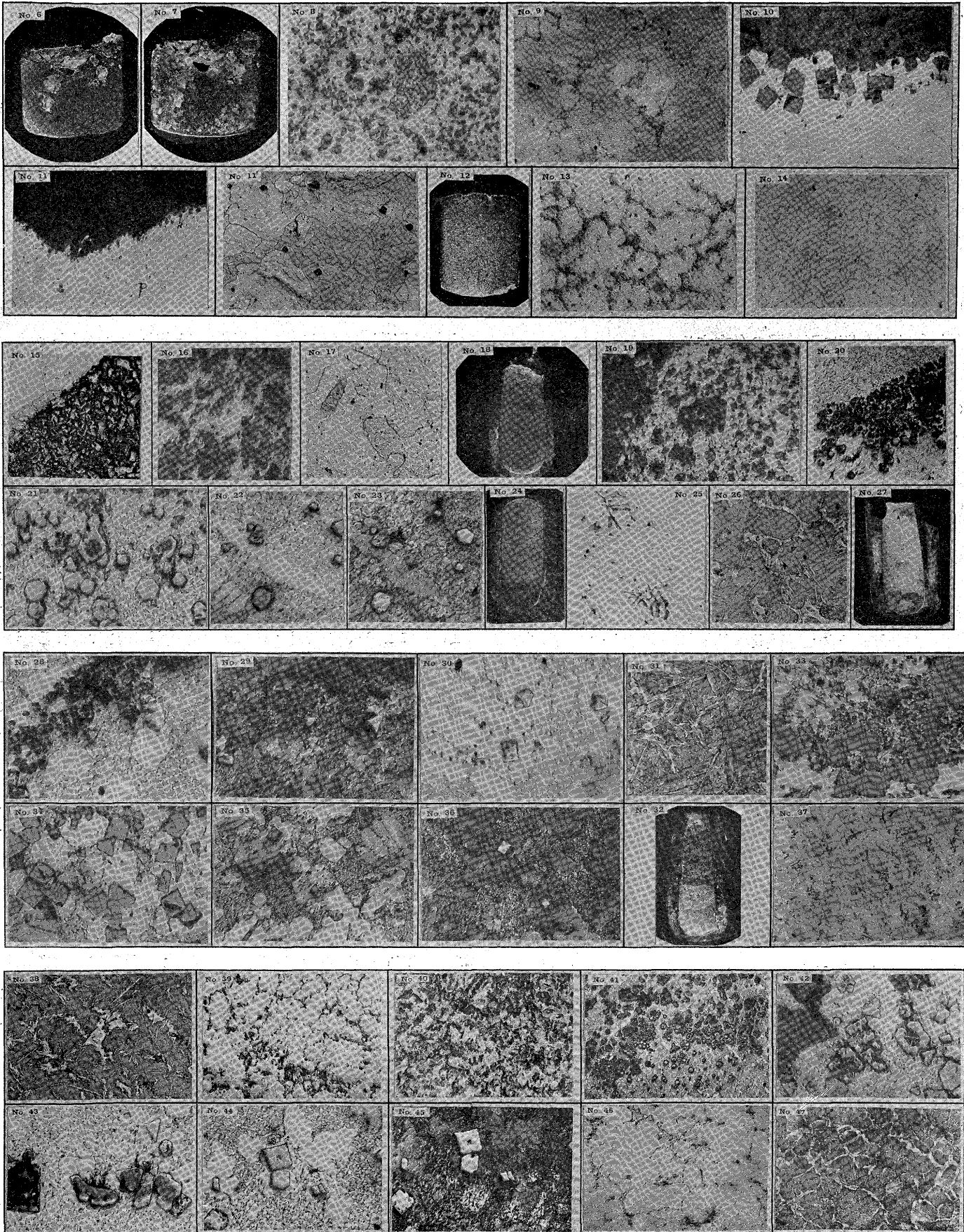
10) 現時高爐作業の状態では非金屬チタン化合物の構成は止むを得ない状態が多量の空氣を吹込む高爐にては窒化物の影響が最も甚大である。

11) 非金屬チタン化合物中窒化物の影響を防止するには高爐内に吹込む空氣の代りに酸素或は其の多量を有する瓦斯を以てすれば其の影響は除去せられ且つ他の非金屬チタン化合物の生成も從つて減少せられることを確信する。

12) 又一旦高爐内にて構成せられたる非金屬チタン化合物も其等の性質上容易に酸化し易きことを利用して若し可能なれば羽口面附近に於て比較的酸化氣に觸れしめて直に滓化せしむる様にする事も一方法かと思ふ、又以上の方法以外に最初より高爐内に装入せられた、酸化チタンを或る觸媒を装入して非金屬チタン化合物の構成を防止する操作を將來考へる事も一方法であり又將來の研究問題であると思ふ。

終りに臨んで、名譽教授俵博士の深厚なる御指導を謝し併せて前田工學士、岡村工學士及遠間駒五郎氏の御助力に對し感謝の意を表す、又本研究が全く啓明會の御援助により、完成されたる事を深謝する次第である。

寫眞 NO. 6.—NO. 47. (縱横 $\frac{1}{2}$ に縮寫)



- 寫眞 No. 6. $\times 1.5$ TiO と純鐵の加熔試料縱斷面
- 寫眞 No. 7. $\times 1.5$ No. 6. の硝酸腐蝕面
- 寫眞 No. 8. $\times 200$ 試料上部の TiO と鐵の密集混合部の擴大
- 寫眞 No. 9. $\times 100$ 試料下部の均等なる組織部の擴大硝酸腐蝕面、鐵粒間の不純物は TiO
- 寫眞 No. 10. $\times 200$ 試料上部窒化チタンの集結部鐵との境界面に其の結晶發達粒を示す
- 寫眞 No. 11. $\times 30$ 地鐵中窒化チタン結晶粒の散在を示す、黒色部は TiN の密集部白色部は地鐵
- 寫眞 No. 11'. $\times 100$ No. 11. P 部擴大腐蝕面、黒點は TiN 結晶
- 寫眞 No. 12. $\times 1.2$ TiC と純鐵の加熔試料の縱斷面
- 寫眞 No. 13. $\times 100$ 試料均様組織部の擴大網狀組織は炭化チタン
- 寫眞 No. 14. $\times 100$ 試料を水素瓦斯中 $1,150^{\circ}C$ 3 時間加熱爐内冷却せる組織鐵粒間 TiC 量の變化を示す
- 寫眞 No. 15. $\times 100$ 青化窒化チタンと純鐵との加熔試料中其等の接觸面を示す、硝酸腐蝕白色部鐵黒色部青化窒化チタンの密集部
- 寫眞 No. 16. $\times 200$ 青化窒化チタン密集部の研磨面擴大
- 寫眞 No. 17. $\times 100$ 地鐵中微細なる青化窒化チタンの散在鐵粒間黒點は其れを示す、硝酸腐蝕
- 寫眞 No. 18. $\times 1.5$ TiO と含炭素鐵 ($C \sim 4.85\%$) との加熔試料縱斷面
- 寫眞 No. 19. $\times 200$ No. 18. 試料上部の TiO の密集部擴大
- 寫眞 No. 20. $\times 100$ TiO と含炭素鐵 ($C \sim 4.85\%$) との混合部附近に生ずる TiC 結晶粒
- 寫眞 No. 21. $\times 200$ No. 20. 中の $TiO \rightarrow TiC$ に變化したる TiC 結晶の擴大
- 寫眞 No. 22. $\times 200$ No. 18. 試料の下部研磨面
- 寫眞 No. 23. $\times 200$ No. 22. の腐蝕面 TiC の完全結晶粒と黒鉛及パーライト組織を示す
- 寫眞 No. 24. $\times 1.5$ TiO と含炭素鐵 ($C \sim 2.34\%$) との加熔試料縱斷面
- 寫眞 No. 25. $\times 200$ No. 24. 試料中均様組織部に於ける TiC の微粒品の散在を示す
- 寫眞 No. 26. $\times 200$ No. 25. の腐蝕面 C はセメント P はパーライト黒點は TiC の微晶粒
- 寫眞 No. 27. $\times 1.5$ TiN と含炭素鐵 ($C \sim 4.85\%$) との加熔試料縱斷面
- 寫眞 No. 28. $\times 200$ No. 27. 試料に於ける TiN 集合部と其の附近に $TiN \rightarrow TiC$ に變化せる TiC の結晶粒を示す
- 寫眞 No. 29. $\times 200$ No. 28. の硝酸腐蝕面。組織微細なる黒鉛析出を示す
- 寫眞 No. 30. $\times 100$ No. 27. 試料の中部組織 TiC 結晶白色部はパーライト及微細なる黒鉛析出を示す
- 寫眞 No. 31. $\times 100$ 含炭素 2.42% の鐵と TiN の加熔に於て均様組織部の硝酸腐蝕面、セメント、パーライト及 TiC の微晶介在を示す
- 寫眞 No. 32. $\times 1.2$ TiC と含炭素鐵 ($C \sim 4.85\%$) との加熔試料縱斷面
- 寫眞 No. 33. $\times 100$ No. 32. 試料中 TiC の集塊及鐵との混合部附近に TiC 結晶の發達せるを示す
- 寫眞 No. 34. $\times 200$ No. 33. 中 TiC の結晶發達粒の擴大を示す
- 寫眞 No. 35. $\times 100$ No. 32. 試料中均様組織部の研磨面
- 寫眞 No. 36. $\times 100$ No. 35. の硝酸腐蝕面、白色の TiC 完全結晶粒と微細なる黒鉛析出及パーライト組織を示す
- 寫眞 No. 37. $\times 100$ 含炭素 2.54% の鐵と TiC との加熔試料中均様組織部の研磨面、黒色網狀は TiC
- 寫眞 No. 38. $\times 100$ No. 37. の硝酸腐蝕面、白色部セメント地はパーライト黒色斑點は TiC
- 寫眞 No. 39. $\times 100$ 含炭素 1.15% の鐵と TiC との加熔試料の研磨面
- 寫眞 No. 40. $\times 100$ No. 39. の硝酸腐蝕面
- 寫眞 No. 41. $\times 30$ 青化窒化チタンと含炭素 5.25% の鐵との加熔試料中青化窒化チタンの密集部及其の TiC 轉化結晶粒を示す
- 寫眞 No. 42. $\times 200$ No. 41 の TiC 結晶粒の擴大
- 寫眞 No. 43. $\times 200$ 高炭素の場合青化窒化チタンが炭化チタンに變化する状態を示す、結晶の暗色部は青化窒化チタン灰白色部は炭化チタン
- 寫眞 No. 44. $\times 200$ No. 41. と同一試料の下部均様部研磨面組織微細なる黒鉛析出と TiC 完全結晶粒を示す
- 寫眞 No. 45. $\times 200$ No. 44. の硝酸腐蝕面、其のデンドリチックの白色はパーライト析出黒鉛中僅かにフェーライトを示す
- 寫眞 No. 46. $\times 100$ 含炭素 1.16% の鐵と青化窒化チタンの加熔試料の研磨面、網狀組織は青化窒化チタンの微粒
- 寫眞 No. 47. $\times 100$ No. 46. の腐蝕面、地はパーライト及フェーライト組織