

VI. 結 言

鋼滓の鹽基度と ΣFeO をパンケーキ試料の外観及び破面状態と粉末の色から迅速に判定する方法を確立した。所要時間約3分にして、反射顯微鏡組織に依るものに比して正確度の點に於ては稍劣るが、迅速と云う點では勝っている。

鹽基度と溶鋼との關係に就ては既に或る程度究明されているが、未だ不明の點も多々あるので、この方面の研

究を行い以つて迅速判定法の應用價値を更に高め度いと考へている。(昭和26年6月寄稿)

文 献

- 1) 新持: 鐵と鋼, 37, 4 (昭.26.4) 10~14, 又は日立評論, 32, 11 (昭.25.11) 46~52
- 2) C. R. Funk: Blast Furnace & Steel Plant (1948) 539~549
- 3) 金森: 鐵と鋼, 35, 9 (昭.24.9) 15~17

TiO₂ を含有する鑛滓による微細化
黒鉛鑄鐵に関する研究 (I)

(昭和26年10月本會講演大會にて講演)

澤 村 宏* 津 田 昌 利**

INVESTIGATION ON THE CAST IRON HAVING FINE
GRAPHITES PRODUCED BY MELTING CAST IRON
COVERED WITH SLAG CONTAINING TiO₂ (I)

Hiroshi Sawamura, Dr. Eng., and Masatoshi Tsuda

Synopsis: The conditions, necessary for the production of the cast iron having all eutectic graphites, were determined having the cast iron of common grade brought into contact with the slag of CaO-SiO₂-Al₂O₃ system containing TiO₂.

It was found that about 0.2~0.3% titanium was contained in the cast iron having all eutectic graphites, produced by the method above mentioned. This increase of titanium did not reduce the nitrogen content of the cast iron.

The authors explained the reason why the graphites in the cast iron were refined under the slag treatment as follows:

A great part of titanium contained in the molten cast iron presumably exist in the form of TiC. When the cast iron containing about 0.2~0.3% titanium solidifies, a great number of minute TiC crystals disperse into the eutectic form containing cementite or graphite, barring the development of graphite crystals.

I. 緒 言

鼠鑄鐵に所謂共晶黒鉛組織を有するものが存在することはよく知られている。この種の鑄鐵は普通の黒鉛組織を有する鑄鐵に比べて次の諸點において優れているのであるから工業上にこの特徴を十分利用するように勉むべきであると思う。

(1) 共晶黒鉛鑄鐵は質が緻密であるから耐熱性が大きい¹⁾。

(2) 同上の理由で高壓ガス或は高壓水に對し氣密度が大きい。

(3) C約3.4%以上の鼠鑄鐵ではその抗張力が普通の黒鉛組織を有するものより大きい²⁾。

(4) 普通の黒鉛組織を有するものより硬度が大きく従つて耐摩耗性も大きい。

(5) 高炭素鑄鐵は低炭素鑄鐵より一般に鑄造性がよ

いから低炭素鑄鐵で鑄造上故障を生じる怖がある場合そ

れを高炭素共晶黒鉛鑄鐵で代へ可成り抗張力の大きな良製品を得る可能性がある。

然るに共晶黒鉛鑄鐵を工業上に用いるためには何よりも常に必ず完全な共晶黒鉛組織の鑄鐵鑄物を製作することができる方法を見出すことが必要である。

古來鼠鑄鐵に常に必ず完全に共晶黒鉛組織を生ぜしめる方法として次の方法が知られている。

- (1) 鑄鐵を真空中で熔融する方法³⁾。
- (2) 鑄鐵を高温度で熔融する方法⁴⁾。
- (3) 鑄鐵を急速に凝固せしむる方法⁵⁾。
- (4) 鑄鐵浴に Ti を添加したる後直ちにその中に CO₂ を短時間通ずる方法⁶⁾。

以上の方法のうち第1の方法は工業的に實施し難い。第2の方法はこれによつて常に必ずしも完全な共晶黒鉛

* 京都大學教授, 工學部冶金學教室, 工博

** 京都大學化學研究所

組織の鑄鐵を鑄造することができるに限らないことは後述べる著者の實驗結果に徴しても明である。第3の方法は例えば京都の島津製作所で真空ポンプの排氣管の製作に應用して好成績を擧げているが特に Si の高い成分を選ぶ必要がある。金型を使用しなければならないので一般鑄物の製造には不適當と考えられる。第4の方法は Norbury-Morgan が發表した當時はこれによつて試料が 113g の少量であれば材料の如何に關せず常に共晶黒鉛組織を得たがルツボで大量熔解した鑄鐵浴或はキヌボラから取鍋にとつた大量の鑄鐵浴にこの方法を施しても同様の結果を収めることに成功しなかつた。

著者の1人⁷⁾は 1947 年鼠鑄鐵 100g 宛を黒鉛ルツボに入れ TiO₂ を種々の量配合した鑛滓 10g を以て、掩い、タンマン爐で熔融し鑄鐵浴と鑛滓とを 10min 接觸せしめたる後一定速度を以て凝固冷却せしめその組織を調べたるに TiO₂ を 8% 以上配合した鑛滓の下で熔融した試料にはいづれも共晶黒鉛が現われ、特に 12% 配合した鑛滓で處理した試料は全部完全に共晶黒鉛組織からなることを確めた。

著者はその後この實驗を基として常に必ず完全に共晶黒鉛組織を得る方法を確むると共にその理論について研究したのであるが未だ満足すべき結論が得られていない。然し一應今迄に得られた研究結果を纏めて同學諸氏の参考に供したいと思ふ。

II. 鼠鑄鐵の黒鉛組織に及ぼす熔滓の TiO₂ 含有量の影響

1. 實驗方法

第1表に示す成分の原料を適量配合して水を加えてよく混和したる後乾燥して造滓材料として用いた。目標の熔滓成分は常に CaO/SiO₂=1.5, Al₂O₃=10% とし TiO₂

第 1 表

造滓原料	成分 (%) 及び純度			
	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
ポートルランドセメント	64.2	21.4	7.72	3.56
珪酸沈降性炭酸カルシウムアルミナ酸化チタン	SiO ₂ =61.89% 灼熱減量=38.20% CaCO ₃ =99.20% Al ₂ O ₃ =98% TiO ₂ =98%			

第 2 表

原料	C (%)	Si (%)	Mn (%)	P (%)	S (%)
鑄鐵	3.84	1.41	0.51	0.313	0.062
軟鋼	0.24	0.27	0.44	0.025	0.021
珪素鐵		71.0			

の量を第3表に示すように種々變化せしむるようにした。

鑄鐵試料製作用の原料としては第2表に示す成分のキ

第 3 表

試料番号		O-1	O-2	O-3	O-4	O-5	O-6	O-7	O-8
試料成分 (%)	C	3.42	3.57	3.76	3.67	3.54	3.47	2.97(?)	
	Si	1.51	1.33	1.29	1.27	1.36	1.11	1.53	
	S	0.036	0.030	0.032	0.033	0.040	0.042	0.042	
	Ti	0.060	0.117	0.200	0.210	0.175	0.322		
	可溶性 N ₂	0.0022	0.0033	0.0033	0.0026	0.0022	0.0026		
鑛滓成分 (%)	不可溶性 N ₂	0.0096	0.0107	0.0088	0.0100	0.0088			
	全 N ₂	0.0188	0.0140	0.0121	0.0126	0.0110			
	CaO	45.56	42.70	42.84	42.53	40.46	38.73	—	—
最高加熱温度 (°C)	SiO ₂	35.80	34.14	34.13	34.53	33.24	35.53	—	—
	Al ₂ O ₃	12.34	15.74	13.40	13.57	13.24	9.75	—	—
	TiO ₂	0	3.58	7.34	8.75	11.10	13.36	—	—
	脱硫率 ¹⁾ (%)	1420	1440	1450	1470	1420	1435	1400	1320
ブリネル硬度		36	46	43	41	29	25	25	
		156	187	187	207	223	197	207	
	黒鉛組織 ²⁾	A	B	C	D	D	D	A	A

註:

- 1) (原料の S% - 試料原料の S%) / 原料の S% × 100
- 2) A: 片状黒鉛組織 B: 微量の共晶黒鉛を含む片状黒鉛組織 C: 微量の片状黒鉛を含む共晶黒鉛組織 D: 完全なる共晶黒鉛組織
- 3) 鑄込温度: O-1~O-7 1300°C. O-8 1320°C

ユボラ鑄鐵, 軟鋼及び珪素鐵を用い, 試料の成分が C = 3.3%, Si = 1.5% となるように配合した。

クリプトル爐で黒鉛ルツボを用い先づ鑄鐵原料 850g を熔融し, これに軟鋼片 150g 及び珪素鐵を添加熔融したる後直ちに造滓材料を投入し, これが溶融し終るのを待ちてその上を木炭粉で掩い所要時間の後直徑 25mm の生砂型に鑄込んで鑄鐵試料を製作した。尙比較のため造滓材料を用いないで同様の方法で同一成分の鑄鐵を製作した。熔解實驗毎に造滓材料使用量は鑄鐵原料の 20% (200g), 造滓材料の熔融時間は 3~4min, 鑄鐵浴と熔滓との接觸時間は 15min, 鑄込温度は 1300°C であつた。

熔解温度は 1400~1450°C を目標とした。然し実際には第 3 表に示すように目標より稍高い場合があつたがこの程度の差異は鑄鐵試料に共晶黒鉛組織が完全に生ずるかどうかと云う問題に對しその影響を無視することができることは後で述べる通りである。

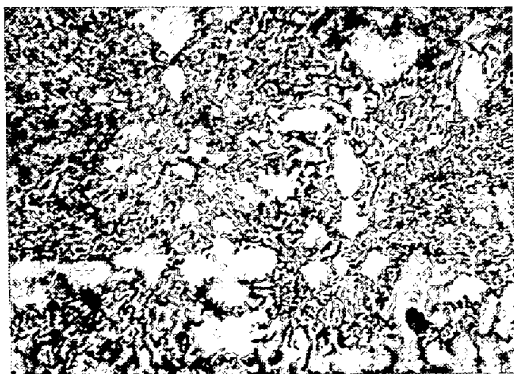
2. 實驗結果

鑄滓及び鑄鐵試料の分析結果は第 3 表の如くである。熔滓によつて黒鉛ルツボの内壁が侵蝕されたために熔滓の CaO/SiO₂ 及び TiO₂ 含有量が目標より若干低くなつている。

鑄鐵試料の組織を檢鏡した結果は第 3 表に示す如くである。即ち造滓材料を用いないで熔融した試料 O-7 及び O-8 並びに TiO₂ を含まない熔滓で處理した試料



寫眞 1 ×100



寫眞 2 ×100

O-1 の黒鉛組織は寫眞 1 に示すように比較的大きい片狀黒鉛のみからなつてゐるが試料中に寫眞 2 に示す共晶黒鉛は TiO₂ = 3.58% の熔滓で處理した試料 O-2 に現はれ始め, TiO₂ = 7.34% の熔滓で處理した試料 O-3 の大部分を占めるに至るのであるが未だこれにあつては片狀黒鉛が幾分混在する。TiO₂ = 8.75% 以上の熔滓で處理した試料においてのみ試料全部に亘り共晶黒鉛組織が生ずることを知る。尙試料全部に完全に共晶黒鉛鑄鐵が生じた鑄鐵はドス黒色の破面を有し且つ破面上に網目組織が觀察され一見して普通の黒鉛組織の鑄鐵と區別することができる。

以上の實驗結果を考察するに當り考慮に入れなければならぬ問題は鑄鐵浴の最高加熱温度の試料の黒鉛組織に及ぼす影響である。獨逸の Maschinenfabrik Esslingen の測定結果⁶⁾ に従えば加熱のみの効果として鑄鐵に共晶黒鉛が生ずることがある。上記工場の測定結果はこれを直ちに本實驗の結果に結びつけることはできないが少くとも本研究において一應加熱温度の影響を檢討する必要があることを指示している。

そこで著者は第 3 表中の試料 O-8 を採りその 200g 宛を黒鉛ルツボに入れ蓋を施し, タンマン爐で種々の温度迄熔融加熱し同温度を 20min 保持したる後ルツボ諸共生砂中に埋めて冷却しその組織を調べた。實驗結果は第 4 表の如くである。

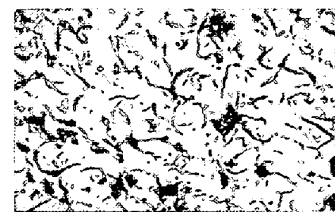
この實驗結果によるとこの實驗条件の下では寫眞 3~6 に示すように加熱温度が高くなるに従つて片狀黒鉛組織が稍微細化するのみで寫眞 2 に示すような共晶黒鉛は

第 4 表

試料 番 號	試料成分 (%)		最高加熱 温 度 (°C)	黒鉛組織
	C	Si		
H-1	3.20	1.40	1400	B
H-2	3.22	1.41	1450	B
H-3	3.11	1.70	1500	B
H-4	3.06	1.91	1550	B

註:

B: 微量の共晶黒鉛を含む片狀黒鉛組織



寫眞 3 ×50

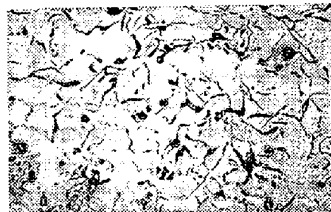
試料 H-1 (1400°C 加熱)



寫眞 4 ×50
試料 H-2 (1450°C 加熱)



寫眞 5 ×50
試料 H-3 (1500°C 加熱)



寫眞 6 ×50
試料 H-4 (1550°C 加熱)

微量含まれているに過ぎない。上記獨逸工場の測定結果に従えば本実験に用いた成分の試料は 1470°C 以上に加熱すれば完全に共晶黒鉛組織で満されなければならぬ筈であるのに本実験の結果がこの豫想に反するのは多分熔解条件の差異によるのであろう。

いづれにしてもこの実験結果から第3表に示す結果が明に熔滓に含有された TiO₂ の影響であることが確認される。

本問題に関しては神戸鑄鐵所において更に多数の実験を行つたのであるがその結果現在迄のところでは普通成分の鑄鐵を熔滓成分を CaO/SiO₂=1.5, TiO₂=10% を目標として処理し適當なる鑄造方法を以つてすれば鑄物の厚さが餘り大きくない限り常に殆んど全部共晶黒鉛組織からなる鑄物が製作できることが確められている。

III. TiO₂ を含有せる熔滓に接觸した鑄鐵に微細化黒鉛が生ずる理由

鑄鐵に共晶黒鉛が生ずる原因については従來鑄鐵浴中に黒鉛が晶出する際にその核として作用する物質が無いから鑄鐵浴が過冷現象を起すためであると説明されている⁹⁾。然るに今の場合には鑄鐵浴を TiO₂ を含む熔滓で

処理すると上記の核が消失すると云う理由が見出せないから問題の原因を他に求め考察することにした。

1. TiO₂ を含有せる熔滓に接觸した鑄鐵の特異成分

鑄鐵に共晶黒鉛が生ずる原因に関連する特異成分と考えられるものは従來の文献によると N₂ と Ti である。

鑄鐵の黒鉛組織に及ぼす N₂ の影響については幾多の研究があるが著者が本研究を行うに當り特に注目ししたのは宮下氏¹⁰⁾の研究である。同氏は銑鐵を Ti, Va, Zr, B 等の酸化物を含んだ熔滓と高温度で還元状態に保てば銑鐵の脱窒が行われ、よく脱窒された銑鐵は空氣中熔解で共晶黒鉛を生ずると報告している。同氏の研究から推論すれば鑄鐵浴を TiO₂ を含んだ熔滓に接觸せしめると鑄鐵がよく脱窒されることが原因で共晶黒鉛が生ずることが考えられる。勿論同氏の論文には果して如何なる熔滓処理を施せば同氏の云われる「よく脱窒された」銑鐵が得られるか明かにされておらず、同氏の論文から著者が目的とする常に必ず完全なる共晶黒鉛組織を有する鑄鐵鑄物を製作する方法は全く知られない。

次に鑄鐵浴を強還元性雰囲気中において TiO₂ を含んだ熔滓に接觸せしめると Ti が熔滓から鑄鐵浴中に移動する。これは第3表に示す実験結果に明示されている。即ち TiO₂ を含まない熔滓で処理した試料の Ti は 0.06% であるが TiO₂ 7.34%~13.36% の熔滓で処理した試料即ち殆んど全部共晶黒鉛からなる試料の Ti は約 0.2%~0.3% である。

そこで著者は TiO₂ を含有する熔滓に接觸した鑄鐵の黒鉛が微細化する原因を究明するに當り先づこれが鑄鐵の脱窒にありや否やの問題、引いては問題の處理を施した鑄鐵内において Ti が如何なる形態にあるかと云う問題を解決する必要に迫られた。

2. TiO₂ を含有せる熔滓に接觸した鑄鐵の N₂ 及び Ti の含有量

i) 鑄鐵の N₂ 定量法について：鑄鐵試料の N₂ 含有量を決定するに先ち鼠鑄鐵の N₂ 含有量をできるだけ正確に分析する方法について研究することにして種々の実験を行つた。こゝにはその結果の要點を述べるに止める。

著者が本研究を開始したのは昭和 22 年 (1947) 4 月頃であつて當時の我國の事情の下で最適方法と考えられる方法を學振法¹¹⁾を基準として探求した。その結果は次の如くである。

(1) 學振法により試料を 6N. HCl 90cc を用い分解時間を 60min として處理すれば酸に可溶性の窒化物の N₂ (以下これを可溶性 N₂ と呼稱する) は殆んど全部溶液中にきたることを確めた。

(2) 上記の HCl に不可溶性の窒化物の N₂ (以下これを不可溶性 N₂ と呼稱する) の定量法として Kempf-Abresch¹²⁾ の K₂SO₄-H₂SO₄ 法を採用することにした。その理由は次の如くである。

a) 本研究開始當時の我國の事情の下では高純度試薬の入手が極めて困難であつて研究室で試薬の精製を必要とするもの多く、K₂SO₄ の精製は學振法が規定する 60% 過鹽素酸 (HClO₄) のそれより容易であつたこと。

b) K₂SO₄-H₂SO₄ 法と過鹽素酸法とを Ti 含有量の知られたる鼠鑄鐵に用いて HCl に不溶解な残渣の上記藥品による分解速度を測定したるに、この残渣は前方法においては後方法におけるよりも速に容易に分解することを確めた。

c) K₂SO₄-H₂SO₄ 法が過鹽素酸法よりも低廉に實施することができること。

(3) NH₃ 定量用の指示薬として學振法が規定するアリザリンスルホン酸ナトリウムと Kempf-Abresch が用いた「Tashiro」指示薬及び Sørensen 指示薬を比較検討した結果 Sørensen 指示薬を用いると最も顕著な變色を示し且つ CO₂ の影響も殆んど認められないことを確めたので以下述べる N₂ 分析には常にこの指示薬を採用することにした。

本研究における試料の N₂ 定量は學振法を上記の點で改變した方法で行つたのであるが豫め八幡製鐵所から提供されたる N₂ 含有量及びその他の成分が知られたフェロバナデウム、フェロモリブデン及びフェロチタンを試料として充分分析技術の練習を積みたるうえ研究試料の分析に着手したことは云う迄もない。

ii) 熔滓の TiO₂ 含有量と鑄鐵試料の N₂ 及び Ti の含有量との關係: 第 3 表に示す實驗において鑄鐵試料の Ti 含有量については前述の如くであるがその N₂ 含有量について見るに鑄鐵浴に接觸した熔滓の TiO₂ 含有量の如何に關せず可溶性 N₂、不可溶性 N₂、從つて全 N₂ 共殆んど變化がないことが知られる。著者はこの關係を確めるために次の實驗を行つた。

a) 鑄鐵試料の製作: 鑄鐵原料として第 5 表に示す電

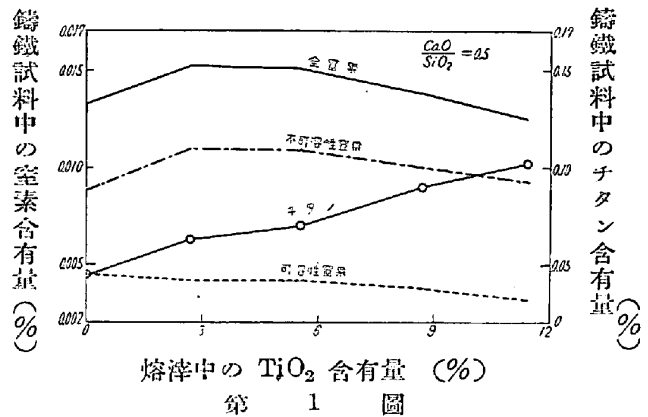
第 5 表

C (%)	Si (%)	Mn (%)	P (%)	S (%)	Ti (%)	N ₂ (%)		
						可溶性	不可溶性	全
3.37	2.21	0.58	0.26	0.071	0.036	0.0033	0.0081	0.0114

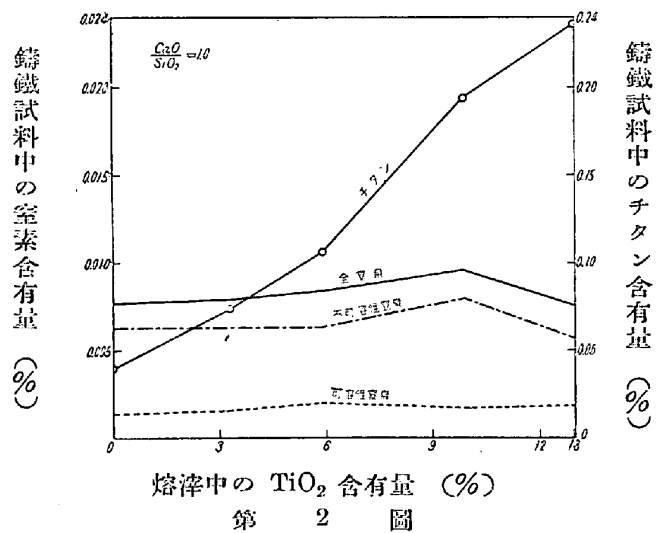
氣爐鑄鐵を用い、造滓材料としては第 1 表に示す純度の珪酸、沈降性炭酸カルシウム、アルミナ及び酸化チタン

を適當に配合し、これを炭素ルツボで熔融合成したるものを用いた。但しその成分は Al₂O₃ は常に 10%, TiO₂ は種々異りたる量、CaO/SiO₂ は 0.5, 1.0 或は 1.5 となることを目標とした。

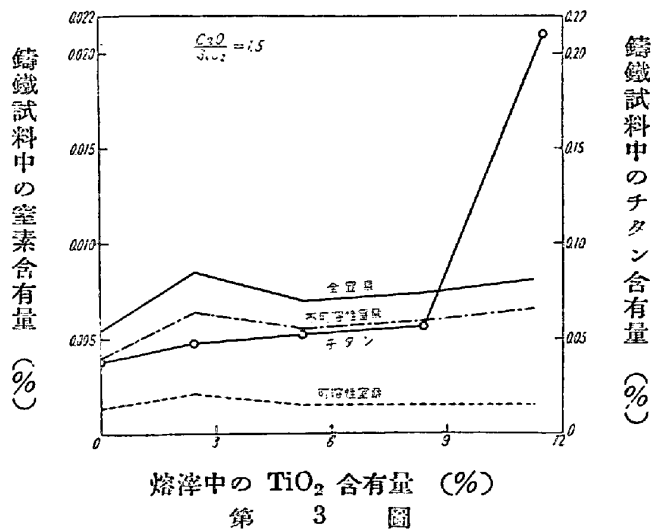
内徑 30mm、内側高さ 70mm の炭素ルツボに鑄鐵原料 100g を入れその上を前記原料の 20% の量の造滓材



第 1 圖



第 2 圖



第 3 圖

料で掩い、豫め 1420°C に加熱したクリプトル爐内に入れ鑄鐵原料及び造滓材料が熔融合成した後 1400°C におい

て 15min 置きたる後ルツボを爐外に取出しその儘空中放冷した。

b) 實驗結果: 熔滓處理後における鑄鐵試料と熔滓の成分は第 6 表の如くである。熔滓をその CaO/SiO₂ によ

つて 3 群に分ち各群について熔滓の TiO₂ 含有量と試料の N₂ と Ti の含有量との關係を圖示すれば第 1 圖, 第 2 圖及び第 3 圖となる。

以上の實驗結果から次の事實が確認される。

第 6 表

試料番號	鑛 滓 成 分 (%)					試 料 成 分 (%)					
	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	CaO/SiO ₂	C	Si	Ti	N ₂		
									可溶性	不可溶性	全
A-1	29.89	60.20	9.91	0	0.50	3.88		0.044	0.0045 0.0044 0.0045	0.0088 0.0087 0.0088	0.0133
"-2	30.42	57.12	9.74	2.72	0.53	3.80	2.09	0.053	0.0040 0.0043 0.0042	0.0108 0.0111 0.0110	0.0152
"-3	29.24	55.68	9.52	5.56	0.53	4.01	2.06	0.070	0.0040 0.0043 0.0042	0.0107 0.0111 0.0109	0.0151
"-4	27.84	54.26	9.18	8.72	0.51	3.98	2.13	0.090	0.0037 0.0038 0.0038	0.0099 0.0101 0.0100	0.0138
"-5	25.67	53.00	9.97	11.36	0.48	4.06	2.04	0.102	0.0035 0.0034 0.0029 0.0032	0.0091 0.0095 0.0093	0.0125
B-1	45.36	44.60	10.04	0	1.01	4.06	2.18	0.040	0.0012 0.0017 0.0014	0.0063 0.0062 0.0063	0.0077
"-2	44.86	41.91	9.93	3.30	1.07	4.11	2.18	0.073	0.0015 0.0017 0.0016	0.0062 0.0064 0.0063	0.0079
"-3	43.33	41.28	9.51	5.90	1.05	4.14	2.11	0.106	0.0021 0.0020 0.0021	0.0063 0.0062 0.0063	0.0084
"-4	41.07	39.18	9.90	9.90	1.05	4.17	2.13	0.194	0.0018 0.0015 0.0017	0.0079 0.0079 0.0079	0.0096
"-5	39.71	37.80	9.55	12.94	1.07	4.36	2.07	0.236	0.0018 0.0020 0.0019	0.0060 0.0054 0.0057	0.0076
C-1	53.28	37.60	10.01	0	1.41	3.58	2.15	0.038	9.0015 9.0013 9.0014	0.0038 0.0042 0.0040	0.0054
"-2	53.78	34.89	9.21	2.47	1.54	3.63	2.12	0.048	0.0020 0.0021 0.0021	0.0064 0.0063 0.0064	0.0085
"-3	51.44	33.33	9.87	5.25	1.54	3.74	2.12	0.052	0.0014 0.0015 0.0015	0.0052 0.0057 0.0055	0.0070
"-4	49.39	32.78	9.50	8.62	1.50	3.81	2.10	0.056	0.0014 0.0015 0.0015	0.0058 0.0060 0.0059	0.0074
"-5	45.22	32.70	9.93	11.27	1.38	3.88	2.05	0.210	0.0014 0.0016 0.0015	0.0067 0.0065 0.0066	0.0081

註: ボシツク字は平均値

(1) 試料の Ti 含有量は概して熔滓の TiO₂ 含有量が增加するにつれて大となり本実験の範囲では最高 0.24% に達した。

(2) 試料の可溶性 N₂, 不可溶性 N₂, 従つて全 N₂ の含有量は熔滓の CaO/SiO₂ により幾分變化するようであるがその TiO₂ 含有量が増減してもその影響を受けない。第 3 表の実験結果に示された通りである。

即ち著者の実験条件の範囲内では普通成分の鑄鐵浴を還元性雰囲気内で TiO₂ を含んだ CaO-SiO₂-Al₂O₃ 系熔滓に接觸せしめると Ti が熔滓から鑄鐵浴中に移動しその量が約 0.2%~0.3% に達したるものを適当な方法で鑄造すると殆んど完全に共晶黒鉛組織からなる鑄物が得られる。而してこの際共晶黒鉛の生成には鑄鐵浴の脱窒に全く無関係であつて熔滓から鑄鐵浴中に移動した Ti は鑄鐵浴に全々脱窒作用を及ぼさないことを知る。

尙本実験に用いた熔滓を鑄鐵浴に接觸せしめると鑄鐵は著しく脱硫されることは第 3 表に見る通りである。然しこの現象が共晶黒鉛の生成に関係があるとは考えられない。

3. TiO₂ を含有せる熔滓に接觸した鑄鐵浴内における Ti の形態

第 6 表から試料 A-5, B-5 及び C-5 の Ti 含有量及び不可溶性 N₂ 含有量を別表に示すと第 7 表の如くである。

第 7 表

試料番号	原料	A-5	B-5	C-5
Ti 原料及び試料中 (%)	0.036	0.102	0.236	0.210
熔滓から移動してきた (%)	—	0.076	0.200	0.174
不可溶性 N ₂ (%)	0.0081	0.0093	0.0057	0.0066
不可溶性 N ₂ が TiN なる形にあると假定したときその N ₂ に相等する Ti (%)	—	0.032	0.020	0.023

今鋼浴中の可溶性 N₂ は Ti で TiN の形で脱窒されたと考えられているから今の場合でも不可溶性 N₂ が全部 TiN の形で存在すると假定してそれに相當する Ti 含有量を計算すると第 7 表の如くなる。この數値を熔滓から試料に移動してきた Ti 含有量 (第 7 表参照) と比較すると尙後者は前者より遙に大なることが知られる。前実験の結果によつて試料の可溶性 N₂ は上の假定に反して Ti によつて殆んど脱窒されていないことが知られているから熔滓から鑄鐵浴中に移動してきた Ti の少くとも大部分が TiN 以外の形で存在することが確認される。

然らばこの Ti が鑄鐵内で如何なる形態で存在するで

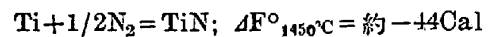
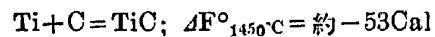
あろうか。以下少しくこの問題について考察して見よう。

さて Ti を鋼浴に添加すると Ti の脱窒作用によつて鋼の可溶性 N₂ 含有量が減少することは古くから知られている¹³⁾。一方において例えば 18-8 不銹鋼に Ti を適當添加すると TiC を生じ粒間腐蝕に對し安定化することが知られている¹⁴⁾。又 Becket-Franks¹⁵⁾ によれば普通の Cr 鋼に Ti を適量添加すると TiC を生ずるがためにその自硬性がなくなる。かような研究結果の例は他にもあるがこゝでは Ti が高温度において N₂ に對しても又 C に對しても強大な化學親和力を有することを實證する小數例を挙げれば足りる。

上記の例を参考にして鑄鐵浴の場合について考へるに假え 1450°C において或る Ti 以外の普通成分を有する鑄鐵が含む各種元素が N₂ に對する化學親和力を比較すると Kelley¹⁶⁾ に従えば Ti のそれが最大であると推定せられる。

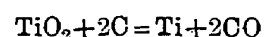
又上記成分の鑄鐵が含む各種元素が C に對する化學親和力を比較すると Kelley¹⁷⁾ に従えば矢張り Ti のそれが最大であると推定せられる。

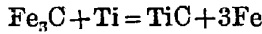
然らば 1450°C の鑄鐵浴中において Ti が C と N₂ とに對する化學親和力のうち、いづれが大きいかに對して比較するに Kelley¹⁶⁾ に従えば



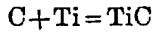
従つて今の場合 Ti の C に對する化學親和力が N₂ に對するよりも大きいことが推定せられる。加うるに鑄鐵浴の可溶性 N₂ 含有量に對し Ti 含有量が遙に大きく、特に C の含有量が極めて大であるから下記の如き TiC 生成反應が優先的に進行して TiN は殆んど生ぜず、Ti の殆んど全部が TiC の形態になるものと推定される。Shimmer¹⁸⁾ は Barrow 1 號鉄に含有された Ti (0.2%) は全部 TiC の形態で存在すると報告し、Bastien-Guillet²⁰⁾ は Ti を含んだ鼠鑄鐵内で Ti の大部分が TiC の形となりその微量が成分の異なる窒化物の形で存在すると述べているのであるが、いづれも著者の考察に大なる誤なきことを裏付ける文献であると思う。

TiO₂ を含有する熔滓と鑄鐵浴とを接觸せしめ熔滓上を炭素粉で掩うた場合 Ti が熔滓から鑄鐵浴中に移動しそのうちで TiC が生ずる機構は次の如く考えられる。即ち熔滓中の TiO₂ が炭素粉で還元されて Ti が生じこれが鑄鐵浴中に吸収されそのうちの Fe₃O₄ 或は C に作用して次式に従い TiC が生ずる。

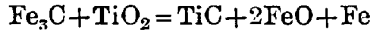




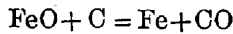
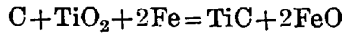
又は



或は熔滓中の TiO₂ 又は Nernst の分配律に従つて鑄鐵浴中に熔滓から移動してきた TiO₂ と鑄鐵浴中の Fe₃C 或は C が反應して TiC が生じ、同時に生じた FeO が炭素粉で還元される。即ち



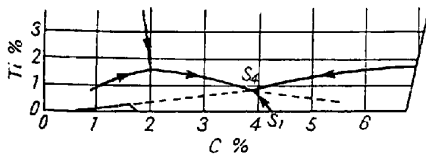
又は



熔滓中或は鑄鐵浴中に存在する TiO₂ 或は FeO の還元 C 以外の鑄鐵浴中の強還元性元素特に Si の作用も考えられる。

4. TiO₂ を含有せる熔滓に接觸した鑄鐵に微細化黒鉛が生ずる理由

今 Tofaute-Büttinghaus²¹⁾ によつて求められた Fe-Ti-C 3 元系平衡状態圖の略圖を示すと第 4 圖の如くである。



S₄: 共晶 (C=3.9%, Ti=0.8%)

第 4 圖

Ti 約 0.2%~0.3% の亞共晶成分の Fe-Ti-C 系鑄鐵が凝固するときは先づ一次オーステナイトが晶出し、次にオーステナイト-Fe₃C 2 元共晶の凝固が始まつて凝固が進行するに従い融體の成分が曲線 S₁S₄ に沿うて變化し S₄ 點に達するとオーステナイト-Fe₃C-TiC 3 元共晶が凝固して凝固の過程が終る。普通成分の鑄鐵には可成り多量の不純物が含有されているのであるからその凝固は第 4 圖に示されるものとは異つた更に複雑な過程を辿る筈であるが結局は TiC を含んだ共晶が凝固するものと推定され、結果から想像して本實驗の條件の下では Ti を除く普通成分の鑄鐵が Ti を約 0.2%~0.3% 含有しておれば凝固した共晶の大部分が TiC の獨立固相を混じえたものであり、この TiC が共晶内に極めて微細な微粒子として數多く分散されているがために凝固の際 Fe₃C 結晶の發達並びに Fe₃C の分解によつて生じた黒鉛結晶の發達が阻害される結果として黒鉛が微細化し所謂共晶黒鉛組織が生ずるものと考えられる。

鋼に Ti を添加して TiC を生ぜしめるとそのオース

テナイトの結晶粒が微細化するか²²⁾、或は TiC を含んだ鋼のオーステナイト結晶粒の成長が極めて困難である²³⁾とか云う現象の原因はこゝに問題の現象の原因に一脈相通するものがあるように推察される。

澤村一堀田一澤田一岡氏²⁴⁾の實驗結果によれば Ti を除く普通成分の鑄鐵が Ti を約 0.2%~0.3% 含有していてもこれを餘り徐々に凝固せしめると共晶黒鉛が生じ難い。これは鑄鐵の凝固速度が小となる程共晶をなす Fe₃C の結晶が大きくなり、その分解によつて生ずる黒鉛の結晶も従つて大きくなる傾向が強くなる。特に黒鉛結晶の發達を阻害する役目を持つ TiC の結晶自體が大きくなり従つてその數が少なくなつて遂にはその存在が黒鉛結晶の發達に無關係になるためであらうと想像される。

尙以上は鑄鐵の黒鉛が二次的に Fe₃C の分解によつて生じるものであるとの説に基いて説明したのであるが黒鉛が直接融體から晶出するものであると假定しても類似的に説明されると思う。

勿論上記の著者の説は十分なる實驗的根據をもたない假説に過ぎない。將來更にこれを確かめるために研究を続けることにしている。

IV. 總 括

本研究の結果を總括すれば次の如くである。

(1) TiO₂ を含有する CaO-SiO₂-Al₂O₃ 系熔滓に普通成分の鑄鐵浴を接觸せしめ常に必ず完全なる共晶黒鉛組織からなる鑄鐵鑄物を製作するに必要な條件を決定した。

(2) 上記の方法で得たる鑄物に共晶黒鉛組織が生ずる原因は本實驗の範囲内では鑄鐵浴の脱窒に無關係であることを確めた。

(3) TiO₂ を含有する熔滓を強還元性雰囲気の下で鑄鐵浴に接觸せしめると Ti が熔滓から鑄鐵浴中に移動し來りその Ti 含有量が約 0.2%~0.3% になると適當なる鑄造方法により全部完全に共晶黒鉛組織からなる鑄物が得られることを確めた。

(4) 上記のように熔滓から鑄鐵浴中に移動してきた Ti はそのうちで大部分 TiC の形態にあると推定した。

(5) Ti を約 0.2%~0.3% 含む Ti を除く普通成分の鑄鐵が凝固するときに生ずる Fe₃C 或は黒鉛を混える共晶の大部分はその組成の一つとして TiC を含んでおり、この數多く微粒子として存在する TiC が黒鉛結晶の發達を阻害するために黒鉛が微細化し所謂共晶黒鉛が生成するものと推定した。

尙今後本研究におけるが如き鑛滓處理を施して得たる共晶黒鉛鑄鐵を便宜上「S-H」鑄鐵と呼稱することにする。

終りに本研究の一部は文部省科學研究費の援助によつて行われたることを記し終始熱心に實驗を手傳つて戴いた助手富田昭津君に深甚なる謝意を表したいと思ふ。

(昭和 26 年 11 月寄稿)

文 献

- 1) Kennedy-Ostwald: T. A. F. A., **34** (1926) 871
- 2) 澤村-堀田-澤田-岡: 昭和 26 年 10 月本會講演大會にて發表
- 3) Bardenheuer-Zeyen: Mitt. Kais.-Wilhelm-Inst. Eisenforsch., **10** (1928) 23
澤村: 水曜會誌, **6** (1929) 212
田中: 鐵と鋼, **18** (1932) 690; **22** (1936) 487
佐藤-錦織: 同上, **21** (1935) 887
Boyles: T.A.I.M.E. (Iron & Steel Div.), (1937) 141
- 4) Piwowarsky: Hochwertiger Grauguss, (1929) 279, Abb. 248
- 5) Schütz: Stahl u. Eisen, **45** (1925) 144
- 6) Norbury-Morgan: J. Iron & Steel Inst., (1936) II 327
- 7) 澤村: 鑄鐵の研究, (1950) II 56
- 8) Piwowarsky: 前出 (4)
- 9) Piwowarsky: 前出 (4) 84
- Norbury-Morgan: 前出
- 10) 宮下: 木炭鉄鐵の研究, (1944) 66
- 11) 依: 鐵と鋼, **22** (1936) 837
- 12) Kempf-Abresch: Arch. Eisenhüttenw., **10** (1939) 419; **14** (1940) 255
- 13) Comstock: Metal Progress, **55** (1948) 319
- 14) Bain-Aborn-Rutherford: T.A.S.S.T., **21** (1933) 481
- 15) Becket-Franks: T.A.I.M.E. (Iron & Steel Div.), (1934) 126
- 16) Kelley: Contributions to the data on theoretical metallurgy VIII, U. S. Bureau of Mines Bulletin **407** (1937)
- 17) Kelly: 同上
- 18) Kelley: 同上
- 19) Simmer: T. A. F. A., **15** (1886) 455
(Norbury-Morgan; 前出 338)
- 20) Bastien-Guillet: Rev. Metallurgie, **36** (1939) 222
- 21) Tofaute-Büttinghaus: Arch. Eisenhüttenw., **12** (1938) 33
- 22) Comstock-Clark: Metals and Alloys, **8** (1937) 42
Bannon: T. A. S. M., **25** (1937) 737
- 23) 村上-今井-中島: 日本金屬學會誌, **7** (1943) 33
Comstock: T. A. S. M., **28** (1940) 608
- 24) 澤村-堀田-澤田-岡: 前出 (2)