

Table 1. Relation between the blowing conditions, temperature and composition

Test No.	O ₂ blowing pressure (kg/cm ²)	O ₂ blowing time (mn)	Number of blowing pipe	Consumed O ₂ volumes (m ³)	Temperature before the blow (°C)	Temperature after the blow (°C)	Increased temperature (°C)	C% before the blow	C% after the blow	Decreased C per O ₂ 1 m ³ (gr)	Si% before the blow	Si% after the blow	Decreased Si per O ₂ 1 m ³ (gr)
1.	6	5+3=8	2	5.3	1320	1470	150	3.72	3.57	130	1.48	0.81	570
2	5	5+5+5=15	2	9.5	1320	1460	140	3.70	3.47	110	1.97	1.19	370
3	8	3+3=6	3	7.7	1340	1510	170	3.81	3.36	260	1.36	0.75	350

450.kg treated.

Table 2. Results of No. 3 test

O ₂ bolowing time (mn)	Tem-perature after the blow (°C)	Chemical composition (%)					Mechanical properties		Structure
		C	Si	Mn	P	S	T. S. (kg/mm ²)	Hardness (RB)	
0	1340	3.81	1.36	0.49	0.10 ₆	0.06 ₄	$\frac{14.6}{14.8}$	76	G _f +p
3	1500	3.60	0.86	0.27	0.10 ₇	0.06 ₄			
6	1510	3.36	0.75	0.24	0.10 ₅	0.05 ₉			
6	*casting temp. 1350	3.45	0.99	0.92	0.10 ₁	0.05 ₅	$\frac{25.5}{26.1}$	88	G _f +p

G_f=Flaky graphite P=Pearlite

* Fe-Mn 3.5 kg and Ca-Si 2 kg addition after 6 minutes blow.

あると考えるが、この報告が実際応用への参考資料となれば幸いである。

文 献

- 1) 青木猪三雄, 鳥取友治郎, 鉄と鋼 41 (1955) 4, 407
- 2) L. A. Fuklev; Liteinoe Proizvodstvo, No. 6 (1954 年 9 月) 14~16
- 3) D. J. O. Brandt & W. S. Williams; Iron & Coal Trades Rev., 169 (1954) 4507, 516~518

(41) TiO₂を含有する鉍滓による微細化黒鉛鑄鉄に関する研究 (VI)
(S-H 鑄鉄中に含有される Ti の態別定量に関する研究)

京都大学教授 工博 沢 村 宏
京都大学化学研究所○津 田 昌 利

Investigation on Cast Iron Having Fine Graphites Produced by Melting Cast Iron Covered with Slag Containing TiO₂ (VI)

(Study on the Determination of Metallic Titanium and Non-metallic Titanium Compounds Contained in S-H Cast Iron)

Masatoshi Tsuda, et alius

I. 緒 言

我々が発表してきた第 V 報までの報告における S-H 鑄鉄中の Ti は Σ Ti 量で分析した値をもつて示してきたのであるが、本研究では更に進んで、Ti を TiC, TiN, Ti-酸化物, Ti-硫化物および固溶している Ti 等に態別定量し Ti の結合形態を実験的に明確とする目的で以下のように態別定量分析方法を創案した。以下において本分析方法およびその実験例について述べる。

II. 無機酸による金属 Ti 及び非金属 Ti 化合物の分離定量法

H. F. Beeghly¹⁾, W. Koch, J. Bruch²⁾等の研究を参考とし、また従来の諸文献にしたがつて各種の無機酸を試薬としこれらに対する Ti および Ti 化合物の溶解性

Table 1. Solubility of metallic titanium and non-metallic titanium compounds in mineral acids.

Titanium and titanium compounds	TiC	TiN	metallic Ti	TiO	Ti ₂ O ₃	TiO ₂	TiO ₃	TiS
H ₂ SO ₄	insol.	insol.	dil. (cold) sol. conc. (hot) sol.	dil. sol.	sol.	conc. (hot) sol. dil. (cold) insol.	sol.	conc. sol. dil. insol.
HNO ₃	sol.	insol.	sol.	insol.	insol.	dil. insol.	sol.	insol.
HCl	insol.	insol.	dil. (hot) sol.	insol.	insol.	dil. insol.	sol.	insol.
Aqua. reag.	sol. (slowly)	sol.	sol.	—	—	—	—	—

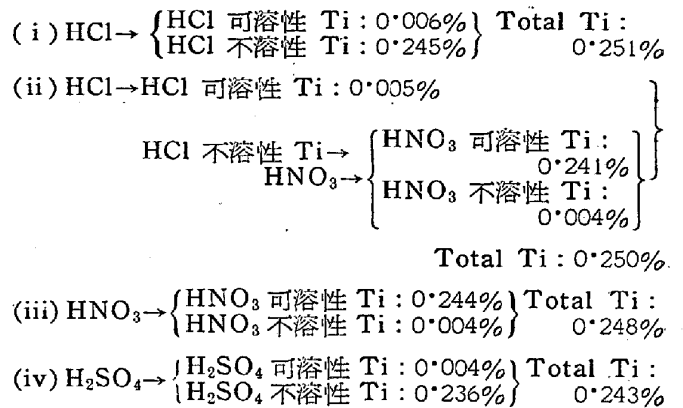
を一括すれば Table 1 に示す如くである。但し、Table 1 に示した Ti および Ti 化合物が各種の酸試薬に対する溶解性はそれらが各々単独にある場合の性状についてであるが、これが鑄鉄中にある場合に果してこの通りであると解釈してよいかどうかは不明である。またこれが著しい場合は固溶体の如きものを作つて溶解性は相当変つてくることも当然予想されるのである。Table 1 の酸化物の中で TiO₃ は S-H 鑄鉄に関しては、熔滓処理するための造滓剤中の Ti が TiO₂ でありこれが還元性炉内雰囲気中で溶解され、しかも C との接触も多いから TiO₂ よりも高級酸化物 TiO₃ に酸化する条件は認められない。つぎに Ti の硫化物であるが元来 S-H 鑄鉄を製造する条件の一つとして処理せんとする鑄鉄浴中の S 含有量が低くなれば完全或いは完全に近い共晶黒鉛組織が得られないことを既に第 III 報で明らかにした。したがつて S-H 鑄鉄に関しては一応 S が 0.05% 以下であつて他の 4 元素にくらべると微量である。Ti の硫化物は文献によれば TiS, Ti₂S₃ および TiS₂ の化合物が考えられるのであるが、茲では TiS についてのみ取扱い他の 2 つは省略する。なお後に述べる分析方法で Ti の酸化物と硫化物との分離は行わなかつた。

次に Ti と C および N との化合物例えば C. Agte u. K. Moers³⁾ のいう Ti₁₀C₂N₃ の如き化合物もここでは一応問題外とする。

III. 基本的定量法

基本的定量法に用いた S-H 鑄鉄試料は T・C : 3.38%, Si : 1.40%, Mn : 0.58%, P : 0.174%, S : 0.039%, Ti : 0.251% の成分である。この試料は約 100 mesh 程度まで細粉砕して用いた。1 分析に約 10 g 宛を精秤して分析に供した。なお、本分析法においては酸化物型

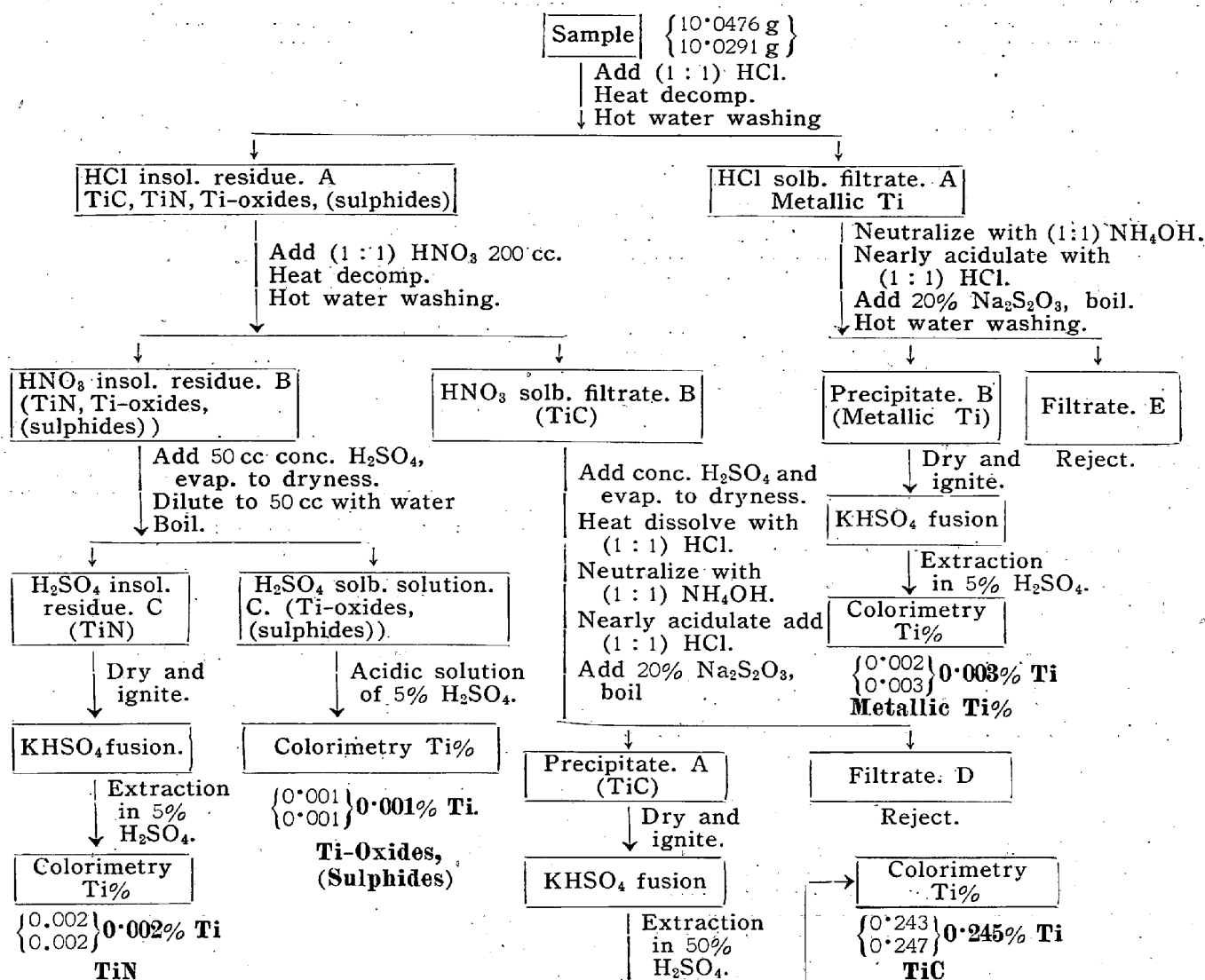
Ti と硫化物型 Ti とは分離しないで合計量で定量している。基本的定量法では (i) HCl 可溶性 Ti と HCl 不溶性 Ti との分離定量, (ii) HCl 不溶性 Ti 化合物の HNO₃ による分離定量, (iii) HNO₃ 可溶性 Ti と HNO₃ 不溶性 Ti との分離定量, (iv) H₂SO₄ 可溶性 Ti と H₂SO₄ 不溶性 Ti との分離定量等の 4 種の分離定量について実験した。ここでは各分離定量方法の記述を省略し、各分析結果を次に示す。



IV. 綜合態別定量分析方法

以上の基本的分析法 (i)~(iv) を総合して系統だてた方法は次に示す如くである。本実験においても先と同じ S-H 鑄鉄試料を用いた。綜合分析法は Table 2 に示す如くである。Total Ti = 0.002(a) + 0.001(b) + 0.245(c) + 0.003(d) = 0.251%, Total Ti : 0.251% 中の態別 Ti の賦存割合は次の如くである。(a) : Σ Ti 量の 0.80% は TiN としての Ti, (b) : Σ Ti 量の 0.39% は酸化物型 Ti および硫化物型 Ti の合計量, (c) : Σ Ti 量の 97.61% は TiC としての Ti, (d) : Σ Ti 量の 1.20% は metallic Ti としての Ti (固溶している Ti)。

Table 2. Determination of metallic titanium and non-metallic titanium compounds contained in S-H cast iron.



酸化物型 Ti の中で TiO_2 は前記の理由で S-H 鑄鉄に関しては考える必要がない。但し、酸化物型 Ti および硫化物型 Ti に関しては更に検討を要する。

以上、ⅡおよびⅣの各分析値の相互関係から考察すると、この総合分析法は S-H 鑄鉄中の Ti の形態を明らかにせんとする目的に対し相対的な意味において大体適当なものであると思われる。

V. 分析試料の粒度の影響及び試薬の濃度が及ぼす影響についても実験を行った。

VI. 総合分析法による態別定量の実験例

この態別定量分析に供した試料は含 TiO_2 熔滓処理を施して得られた種々の S-H 鑄鉄、鑄鉄浴に金属チタンを添加処理して得られた共晶黒鉛鑄鉄およびこれの原料銑等 10 数種である。これを態別定量した各分析値の記

述は省略するが、次のことが知られた。即ち、S-H 鑄鉄の含有している ΣTi 量の約 70% 以上は炭化物型 Ti として存在し、約 20% 前後の Ti が固溶している Ti である。そしてその残りが窒化物型 Ti 或いは酸化物型 Ti および硫化物型 Ti である。したがって S-H 鑄鉄中に含まれている Ti の主成分は予想の如く TiC としての Ti であり、これが ΣTi 量に対して占める割合は最高約 97%、最低約 69% であつた。同じ共晶黒鉛鑄鉄であつても金属チタン添加処理によつて製造した試料の Ti は上記の S-H 鑄鉄の場合とほぼ同様であつた。さてこの態別定量した実験範囲の結果では A クラスの共晶黒鉛組織を有する試料では概して酸化物型 Ti、硫化物型 Ti の合計量が窒化物型 Ti の量と同程度或いはこれよりやや低値となつているようである。また、C 或いは D の如く不完全な共晶黒鉛組織を有する S-H 鑄鉄試料

では、これが含有する Ti 中で酸化物型 Ti および硫化物型 Ti、或いは窒化物型 Ti が、A 或いは B のように良好な共晶黒鉛組織を有する S-H 鑄鉄試料よりも多いように思われた。

VII. 総 括

従来我々は S-H 鑄鉄中の Ti を取扱う場合に全 Ti を定量してきたのであるが、この Ti を態別して TiC としての Ti、TiN としての Ti、酸化物或いは硫化物としての Ti および固溶している Ti 等に態別定量することを目的とし、HCl、HNO₃ および H₂SO₄ の無機酸を試薬としてこれらに対する溶解性を利用して総合態別定量分析法案をつくり、本法による実験例を述べた。その結果、S-H 鑄鉄が含有している Ti の主成分は予想の如く TiC であることが認められた。

文 献

- 1) H. F. Beeghly: *Analy. Chem.*, 24(1952)11
- 2) W. Koch, J. Bruch: *Arch.Eisenhüttenw.* 12, (1938)33
- 3) C. Agte u. K. Moers: *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 198(1931)233; A. B. Beach and R. W. Heine: 1954 A. F. S. Annual Meeting-Preprint No. 54-1

(42) TiO₂ を含有する鉍滓による微細化黒鉛鑄鉄に関する研究 (VII)
(S-H 鑄鉄中の Ti に関する熱力学的考察)
Investigation on Cast Iron Having Fine Graphites Produced by Melting Cast Iron Covered with Slag Containing TiO₂ (VII)

(Thermodynamic Study on Titanium Contained in S-H Cast Iron)

Toshisada Mori, et alii

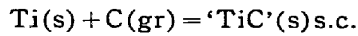
京都大学教授 沢 村 宏
京都大学助教授 〇盛 利 貞
京都大学化学研究所 津 田 昌 利

前報において S-H 鑄鉄中に含有される Ti の態別定量を行つたのであるが得られた分析結果が果して妥当であるかどうかを熱力学的に検討するため代表例としてつぎのごとき鑄鉄成分について計算を行つた。

C=4.0%, Si=1.7%, Ti=0.25%, N=0.008%

この化学成分を有する S-H 鑄鉄浴中に生成する固体化合物としては TiC、TiN およびこれらの固溶体が考えられるのでこれらの化合物の生成量を求めてみた。

(1) $\underline{\text{Ti}} + \underline{\text{C}} = \text{TiC(s)}$ の平衡

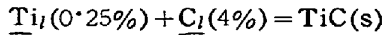


$$\Delta F_1^0 = -44600 + 3.16T \quad (1)$$

$$\text{C(gr)} = \underline{\text{C}}_l(4\%) \quad \Delta F_2^0 = 6400 - 4.83T \quad (2)$$

$$\text{Ti(s)} = \underline{\text{Ti}}_l(1\%) \quad \Delta F_3^0 = -7000 - 11.0T \quad (3)$$

以上の式から次式が得られる。



$$\Delta F_4^0 = -44000 + 21.74T \quad (4)$$

Ti、C を含有する熔鉄に対する TiC の溶解度がきわめて小であると仮定すれば $\Delta F_4^0 = 0$ ならしめる温度 (1751°C) において (4) 式は平衡状態にある。1751°C 以下の種々の温度における $\underline{\text{Ti}}$ 、 $\underline{\text{C}}$ 、TiC の平衡値を求めた結果を Fig. 1 に実線で示した。

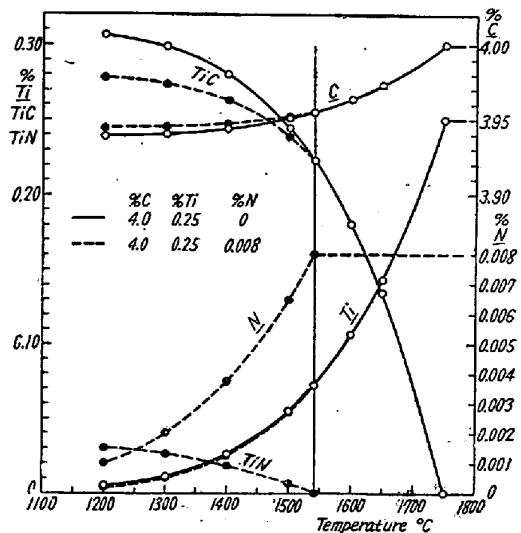
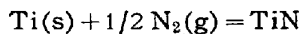
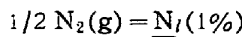


Fig. 1. Relation between the equilibrium contents of $\underline{\text{Ti}}$, $\underline{\text{C}}$, TiC, TiN and temperature.

(2) $\underline{\text{Ti}} + \underline{\text{N}} = \text{TiN(s)}$ の平衡

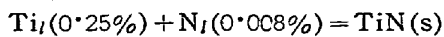


$$\Delta F_5^0 = -80300 + 21.0T \quad (5)$$



$$\Delta F_6^0 = 2580 + 5.02T \quad (6)$$

以上の式から次式が得られる。



$$\Delta F_7^0 = -75880 + 39.32T \quad (7)$$

熔鉄に対する TiN の溶解度がきわめて小であると仮定すれば (7) 式から 1657°C 以下になると TiN を析出