

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)

沢村 宏*・津田 昌利**

INVESTIGATION ON CAST IRON HAVING REFINED GRAPHITE
PRODUCED BY MELTING CAST IRON COVERED WITH SLAG
CONTAINING TiO₂ (VI)(Study on the determination of metallic titanium and nonmetallic
titanium compounds contained in the S-H cast iron)*Hiroshi Sawamura Dr. Eng., and Masatoshi Tsuda*

Synopsis:

It is well known that Ti exists in gray cast iron in the state of various kinds of compound and in solid solution in iron. The authors found a method of analysis of the Ti contained in gray cast iron in such different states separately under the following assumptions:

- (1) Ti compounds in gray cast iron were TiC, TiN, TiO, Ti₂O₃, TiO₂, TiO₃ & TiS.
- (2) These compounds existed as stoichiometric form individually. It was confirmed that about 80% of Ti contained in gray cast iron existed in the form of TiC.

I. 緒 言

S-H 鑄鉄には Ti が常に普通の鑄鉄よりも多く含有されていることは既報¹⁾のごとくである。本報告では S-H 鑄鉄中に含有される Ti がいかなる形態において存在するかを知るために研究した態別定量の結果をのべることにする。ただしここでは対象とする S-H 鑄鉄中の Ti 化合物の形は炭化物 (TiC), 窒化物 (TiN), 酸化物 (TiO, Ti₂O₃, TiO₂, TiO₃) および硫化物とし, さらに鉄に固溶している Ti を金属 Ti として付け加えた。なお Ti の硫化物としては TiS, Ti₂S₃, TiS₂ 等の存在が知られているが²⁾, 従来鋼中に Ti 硫化物は TiS として存在すると考えられているから³⁾⁴⁾⁵⁾, ここでは鑄鉄中の Ti 硫化物はすべて TiS の形態で存在するものと仮定し, さらにこれらの Ti 化合物は互に, あるいは他の物質と固溶体を形成する可能性も考えられるが⁶⁾⁷⁾⁸⁾⁹⁾, いずれも鑄鉄中に単体として存在するものと仮定して実験を進めることとした。

II. 鉍酸に対する種々の Ti 化合物及び
金属 Ti の溶解度H F. Beeghly¹⁰⁾, W. Koch, J. Bruch¹¹⁾ 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鉍酸に対する種々の Ti 化合物および金属 Ti* の溶解性を一括すれば Table 1 に示すごとくである。

III. 鑄鉄中の Ti の態別定量法の決定

(1) 分析試料

本分析に用いた試料には直径 30 mm, 長さ 200 mm の鑄造棒をドリルで穿孔してえた削屑をさらに約 100 ヶツシュ程度に粉碎したものを用いた。試料の成分は Table 2 に示すごとくである。

(2) KHSO₄ 法**の決定

この方法の決定には試料 No. 1 を用いた。その Σ Ti は 0.251% である。試料秤取量は 1 分析毎に約 10 g とした。

総合定量法 種々の基本的分析法を吟味した後 Table 3 に示す総合定量法を考案して実験を行った。

† 昭和31年4月本会講演大会にて発表

* 京都大学教授工学博士

** 京都大学化学研究所

註: * ここでは純金属チタンのことである。

** 著者が考案した KHSO₄ を熔融剤に用いる総合分析法 KHSO₄ を法と仮称する。

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

Reagents	TiC	Tin	Ti-Oxides				TiS	Metallic Ti
			TiO	Ti ₂ O ₃	TiO ₂	TiO ₃		
H ₂ SO ₄	Insol.	Insol.	Dil. Sol.	Sol.	Conc. (Hot) Sol. Dil. (Cold) Insol.	Sol.	Conc. Sol. Dil. insol	Conc. (Hot) Sol. Dil. (Cold) Sol.
HNO ₃	Sol.	Insol.	Insol.	Insol.	Dil. Insol.	Sol.	Insol.	Dil. (Hot) Sol.
HCl	Insol.	Insol.	Insol.	Insol.	Dil. Insol.	Sol.	Insol.	Dil (Hot) Sol.
Aqua regia	Sol. (slowly)	sol.	—	—	—	—	—	Sol.

Table 2. Composition of S-H cast iron sample.

Sample No.	Composition of S-H cast iron sample (%)					
	T.C	Si	Mn	P	S	Ti*
1	3.38	1.40	0.58	0.174	0.039	0.251
2	3.57	2.05	0.71	0.169	0.038	0.365
3	3.58	2.02	0.71	0.170	0.034	0.364
4	3.62	1.62	—	—	—	0.179

* Ti % was determined after the method of the Bureau of Standard of U.S.A. (1920)
Ti % in Table 15 was also determined after the same method.

この分析結果を一括整理してみると次のごとくである。

HCl → { HCl 可溶性 Ti 0.003%
 { HCl 不溶性 Ti → HNO₃ { HNO₃ 可溶性 Ti 0.245%
 { HNO₃ 不溶性 Ti → H₂SO₄ { H₂SO₄ 可溶性 Ti 0.001%
 { H₂SO₄ 不溶性 Ti 0.002% } } } Σ Ti 0.251%

この実験結果によると Σ Ti 中の態別 Ti の割合は次のごとくである。

- (a) Σ Ti の 0.80% は TiN としての Ti.
- (b) Σ Ti の 0.39% は TiO, Ti₂O₃, TiO₂, TiS としての Ti.
- (c) Σ Ti の 97.61% は TiC としての Ti.
- (d) Σ Ti の 1.20% は Metallic Ti, TiO₃ としての Ti.

上記の分析値の相互関係から考察すると著者が考案した KHSO₄ 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概ね適当なものであると思われる。

Table 3. Separation and determination of metallic titanium and nonmetallic titanium compounds by KHSO₄ method.

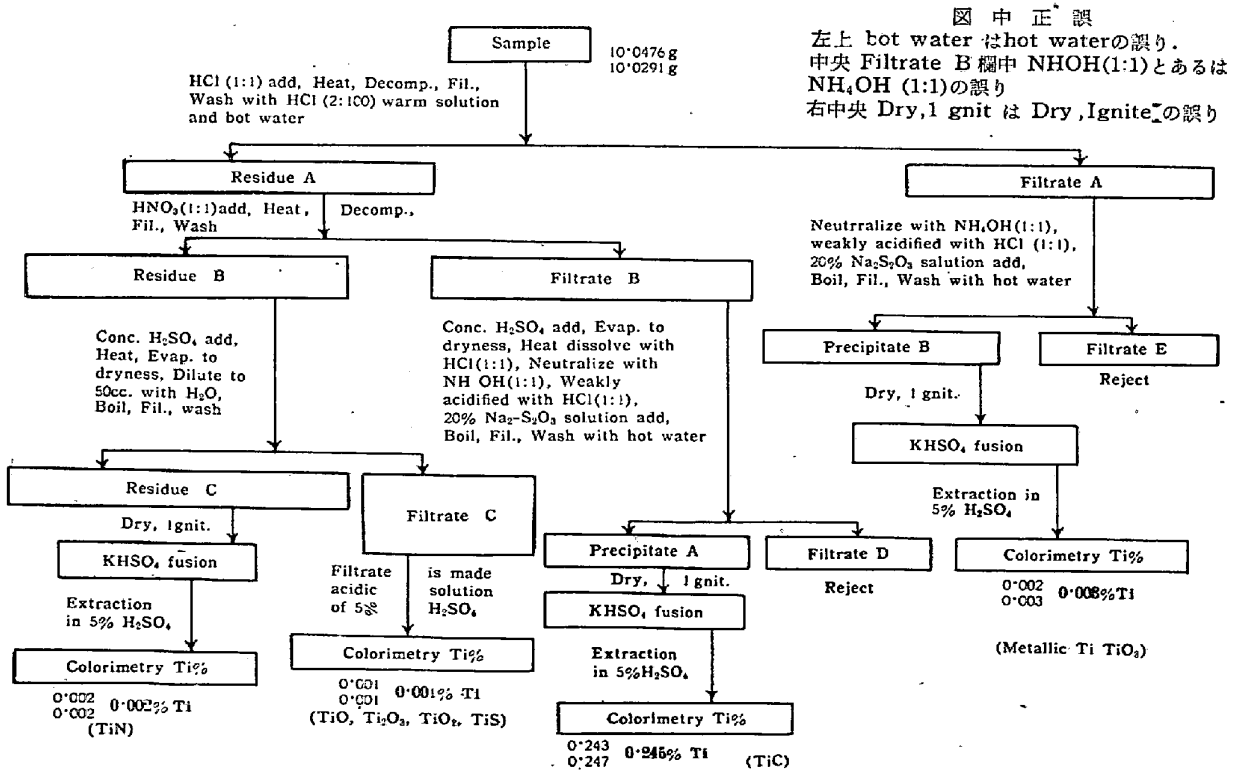


図 中正誤

左上 hot water は hot water の誤り。
中央 Filtrate B 欄中 NH₄OH (1:1) とあるは NH₄OH (1:1) の誤り
右中央 Dry, 1 gnit は Dry, Ignite の誤り

$$\Sigma \text{Ti} = 0.002 (\text{Ti as TiN}) + 0.001 (\text{Ti as TiO, Ti}_2\text{O}_3, \text{TiO}_2, \text{TiS}) + 0.245 (\text{Ti as TiC}) + 0.003 (\text{Ti as Metallic Ti, TiO}_3) = 0.251\%$$

る。

試薬の濃度の影響 この実験には試料 No. 2 を用いた。その Ti は 0.365% である。以下にのべる実験において、まず試料を HCl で分解処理して HCl の濃度が HCl 可溶性 Ti および HCl 不溶性 Ti の分析値におよぼす影響をしらべた。つぎに HNO₃ の濃度が HNO₃ 可溶性 Ti および HNO₃ 不溶性 Ti におよぼす影響の実験には、試料を 6N. HCl で前記と同様に分解してえられた HCl 不溶性残渣を用いて行つた。なお H₂SO₄ の濃度が H₂SO₄ 可溶性 Ti および H₂SO₄ 不溶性 Ti の分析値におよぼす影響の実験には上記のとおり試料を 6N. HCl で分解しその HCl 不溶性残渣を 8N. HNO₃ で分解してえられた HNO₃ 不溶性残渣を用いて行つた。

(i) HCl 濃度の影響: 試薬 HCl の濃度を变化さして分解した後 HCl 可溶性 Ti と HCl 不溶性 Ti とを態別定量した。分解条件はつきのごとくである。

分解装置: JIS による窒素分析 (蒸溜法) の分解装置 (加熱分解中における試薬の濃度の变化を防止した), 加熱時間: 1.5 h, 熱源: 電熱器 (電流を一定に保つ), HCl の濃度: 6N, 3N および 1.5N, 試料量: 約 19 g 試薬量: 約 200cc (試料 1g について 20cc). 実験結果は Table 4 のごとくである。

HNO₃ および H₂SO₄ の濃度の影響の実験においても濃度の影響の実験の場合と同様の分解装置および熱源を用い、またいずれの場合にも試料量は約 10 g とした。

Table 4. Influence of concentration of HCl

Reagents (HCl, N.)	Results obtained			Ratio to total Ti		
	HCl sol. Ti (%)	HCl insol. Ti (%)	Total Ti (%)	HCl sol. Ti (%)	HCl insol. Ti (%)	Total Ti (%)
6	0.004 0.004 0.004	0.357 0.360 0.359	0.363	1.10	98.90	100.00
3	0.004 0.004 0.004	0.358 0.358 0.358	0.362	1.10	98.90	100.00
1.5	0.003 0.003 0.003	Impos- sible	—	—	—	—

(ii) HNO₃ 濃度の影響: HCl 不溶性残渣は HNO₃ 試薬として分解し, HNO₃ 可溶性 Ti と HNO₃ 不溶性 Ti とに分離する。この場合の試薬 HNO₃ の濃度を 8N および 4N とに変化せしめてその影響をしらべた。各濃度ともに 150cc を用い加熱分解時間はそれぞれ 1 h とした。実験結果は Table 5 のごとくである。この実験結果により試薬 HNO₃ の濃度が 8N であつても 4N であつても結果としては大なる差異が生じないことが知られた。

(iii) H₂SO₄ 濃度の影響: 試薬 H₂SO₄ の濃度を 36 N, 18N および 9N に変化せしめて, HNO₃ 不溶性残渣を処理し H₂SO₄ 濃度の影響をしらべた。各濃度ともに 50cc を用いて白煙発生まで加熱分解し, これに要した時間は約 3 h 以上であつた。実験結果は Table 6 に示すごとくである。この結果によると H₂SO₄ 濃度は 36 N あいは 18N が適度であるが分析操作上の問題を考慮

Table 5. Influence of concentration of HNO₃

Reagents (HNO ₃ , N.)	Results obtained				Ratio to total Ti (%)			
	HCl insol. residue		HCl sol.	Total	HNO ₃ sol.	HNO ₃ insol.	HCl sol.	Total
	HNO ₃ sol. Ti (%)	HNO ₃ insol. Ti (%)	Ti (%)	Ti (%)	Ti (%)	Ti (%)	Ti (%)	Ti (%)
8	0.347 0.346 0.347	0.010 0.010 0.010	0.007 0.007 0.007	0.364	95.33	2.75	1.92	100.00
4	0.345 0.345 0.345	0.011 0.013 0.012	0.006 0.006 0.006	0.363	95.04	3.31	1.95	100.00

Table 6. Influence of concentration of H₂SO₄.

Reagents (H ₂ SO ₄ , N.)	HCl sol. Ti (%)	HCl insol. residue			Total Ti (%)	Ratio to total Ti (%)				
		HNO ₃ sol. Ti (%)	HNO ₃ insol. residue			HCl sol. Ti	HNO ₃ sol. Ti	H ₂ SO ₄ sol. Ti	H ₂ SO ₄ insol. Ti	Total Ti
			H ₂ SO ₄ sol. Ti (%)	H ₂ SO ₄ insol. Ti (%)						
9	0.006 0.006 0.006	0.336 0.335 0.336	0.004 0.004 0.004	0.007 0.007 0.007	0.352	1.42	95.45	1.14	1.99	100.00
18	0.006 0.007 0.007	0.349 0.347 0.348	0.003 0.004 0.004	0.007 0.007 0.007	0.366	1.91	95.09	1.01	1.91	100.00
36	0.006 0.007 0.007	0.346 0.349 0.346	0.004 0.004 0.004	0.008 0.007 0.008	0.364	1.65	95.05	1.10	2.20	100.00

すれば 18N が最適と思われる。

(3) Ethylenediaminetetraacetic Acid 法 (E.D.T.A. 法*)

上記の KHSO_4 法は Ti を順次分離してゆく過程で Ti の損失を招くおそれがある。また KHSO_4 熔融操作の反覆繰返しのためにかなり長時間を要する欠点がある。そこで Ti の迅速分離について検討を進めた結果、最近 W.F. Pickering²¹⁾ およびその他の人々²²⁾²³⁾²⁴⁾ が発表した Ethylenediaminetetraacetic Acid Disodium Salt ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_8\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, E.D.T.A. 試薬) を用いて Ti の迅速分離およびその定量を試みこれが鑄鉄中に含有する Ti についても定量可能であることを認めた。以下その実験結果についてのべる。

E.D.T.A. 試薬による S-H 鑄鉄中の Σ Ti の定量

この定量を行うにさきだち 1cc 中に Ti 0.00011 g を含有する 5% H_2SO_4 溶液および 1cc 中に Fe 0.26 g を含有する FeCl_3 溶液とを調製した。Ti 含有量が常に

0.0033 g 一定となるように採取した上記の溶液中に Fe 量を 0, 0.52 g, 1.30 g, 2.60 g および 5.2 g とそれぞれ変化せしめて添加し E.D.T.A. の 5% 溶液を用いて各々の場合について Ti を比色検量した。その結果 Fe 0.26 g, 5.20 g の場合には Fe イオン多量のため Ti と Fe との分離は困難であるがその他の場合には分離可能であることが知られた。さらにこれと類似の予備実験を重ねたのであるがこれについては省略する。つぎに試料 No. 2 を用いて Table 7 にしたがってまず Σ Ti を定量した。その結果は Table 8 に示すごとくである。

この結果から知られるように分析試料は約 0.2~0.3 g が適当であつて、1 g 前後あいはそれ以上では分析操作中 NH_4OH 添加による $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 等の水酸化物の沈澱量が極めて多く不良な分析結果がえられることを認めた。

E.D.T.A. 法による Ti の態別定量法 分析方法は

Table 7. Rapid separation and estimation by means of ethylenediaminetetraacetic acid.

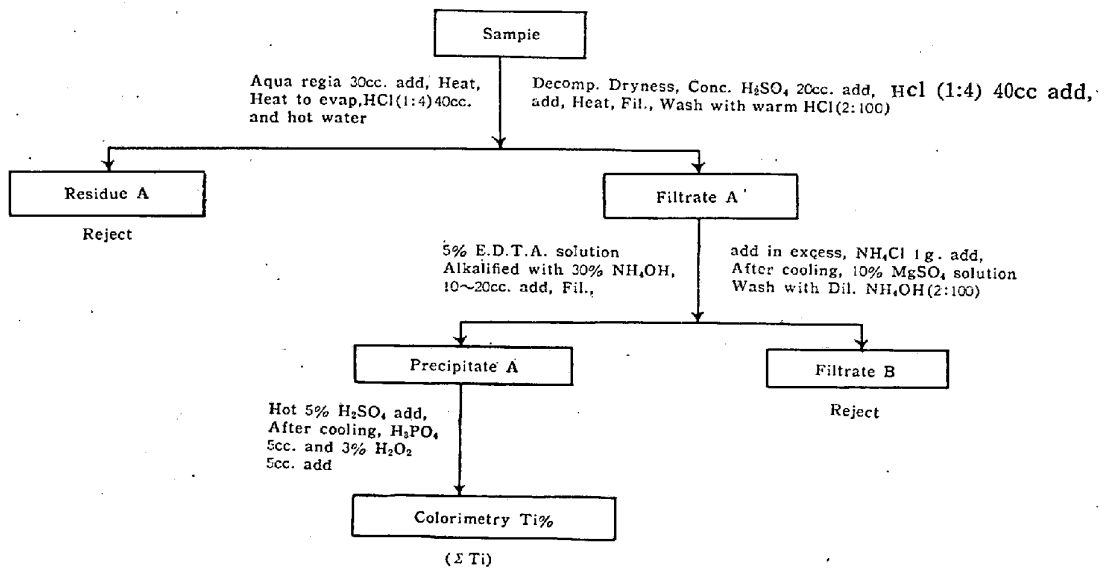


Table 8. Influence of weight of sample.

Exp. No.	Wt of sample (g)	Total Ti (%)
1	0.2039	0.365
2	0.2033	0.365
3	0.2064	0.364
4	0.5139	0.365
5	0.5124	0.365
6	0.4995	0.364
7	1.0224	0.364
8	1.0026	0.364
9	1.0030	0.364
10	1.5361	—
11	1.5293	—
12	1.5338	—

Table 9 に示すごとくである。これにしたがつて試料 No. 3 および No. 4 を用いて態別定量した結果は、Table 10 に示すごとくである。なお同表には Table 3 に示した方法で分析した値も記した。この結果によれば E.D.T.A. 法は前述の KHSO_4 法とほとんど変わらない分析値を示している。E.D.T.A. 法は前法にくらべて分析試料が少なくてよいこと、熔融操作がないこと、分析時間が短縮できること等の諸点においてまさっている。なお、分析に要する時間は KHSO_4 法の約 70 h に対し E.D.T.A. 法は約 35 h で足りる。

註: * E.D.T.A. 試薬を用いる方法を E.D.T.A. 法と仮称する。

Table 9. Separation and determination of metallic titanium and nonmetallic titanium compounds by E.D.T.A. method.

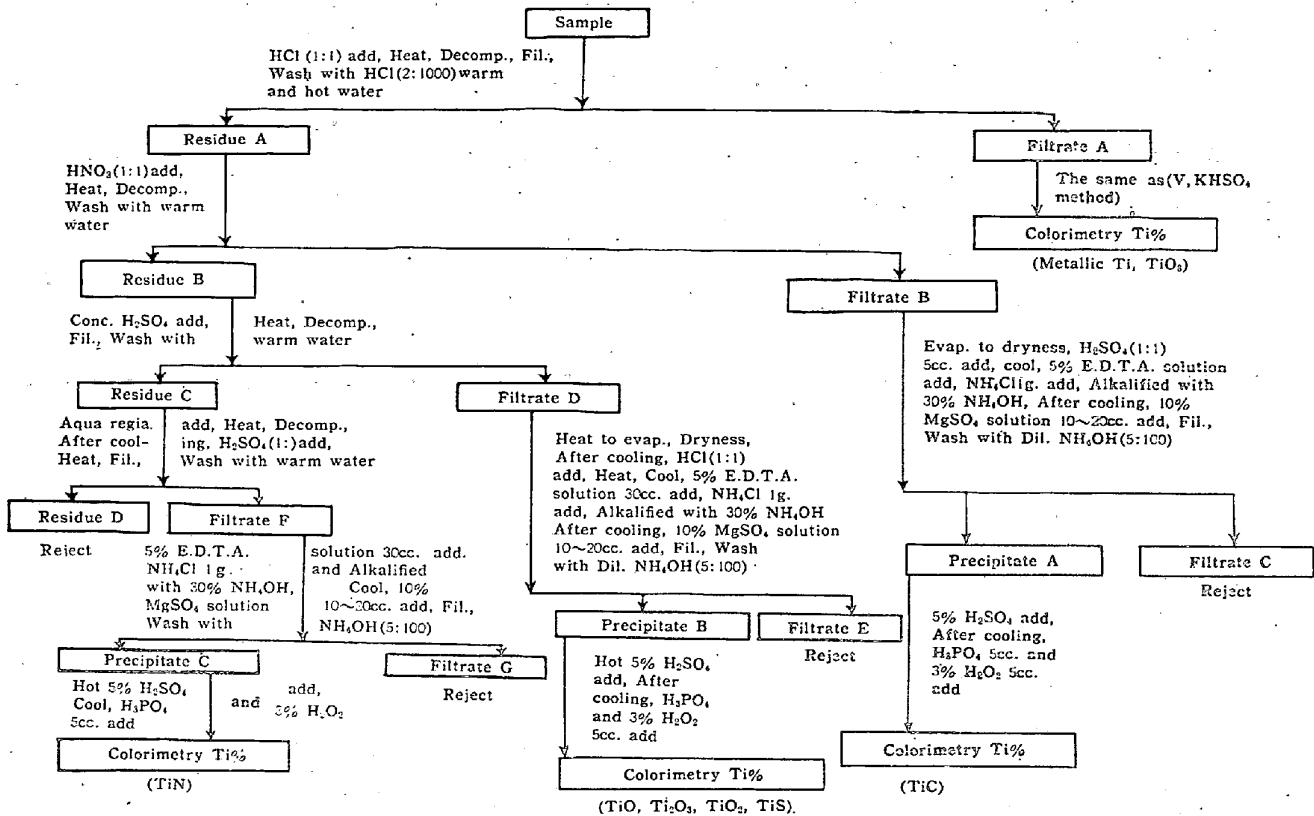


Table 10. Results obtained by E.D.T.A. method and KHSO₄ method.

No. of sample	Results obtained by E.D.T.A. method						Result obtained by KHSO ₄ method					
	Wt of sample (g)	Ti as TiC (%)	Ti as TiN (%)	Ti as metallic Ti and TiO ₃ (%)	Ti as TiO, Ti ₂ O ₃ , TiO ₂ and TiS (%)	Total Ti (%)	Wt of sample (g)	Ti as TiC (%)	Ti as TiN (%)	Ti as metallic Ti and TiO ₃ (%)	Ti as TiO, Ti ₂ O ₃ and TiS (%)	Total Ti (%)
3	5.0106	0.349	0.008	0.007	0.004	0.368	8.8380	0.345	0.008	0.006	0.004	0.363
	5.0122	0.350	0.007	0.007	0.004	0.368	8.8367	0.347	0.007	0.007	0.004	0.365
4	3.0026	0.132	0.007	0.043	0.003	1.185	10.0476	0.131	0.002	0.044	0.003	0.180
	3.0044	0.131	0.007	0.043	0.003	1.184	10.0291	0.130	0.002	0.043	0.003	0.178

IV. 著者が考案せる定量法の確認に関する実験

上記の実験結果により著者が考案した分析法に誤りがないことが知られるのであるがさらにこれを確認するためにつぎの実験を行つた。

(1) 鼠鑄鉄と TiC との混合物中の TiC および金属 Ti の定量

試料および分析方法 Table 11 に示す成分の Ti を含有していない鼠鑄鉄の削粉 4.98 g に対し微粉状態の 99.53% 純度の TiC 0.02 g 混合したものを試料として上記の E.D.T.A. 法にしたがつてその TiC および Metallic Ti の分析を行つた。

分析結果 実験結果は Table 12 のごとくである。

すなわち本実験では実際に加えた TiC 量よりやや高

Table 11. Materials employed for analysis.

Composition (%)	T.C	Si	Mn	P	S	TiC
Gray cast iron	3.38	1.60	—	—	—	—
TiC ^{a)}	—	—	—	—	—	99.53

a) Supplied by Sumitomo Denkkogyo Co.

Table 12. Results of analysis.

Analysis No.	Ti as TiC (%)		Metallic Ti (%)	
	By analysis	By calculation	By analysis	By calculation
M-1	0.3280	0.3184	0.002	0.002
M-2	0.3280	"	0.002	"
M-3	0.3300	"	0.002	"

い分析値がえられたのであるが上記の分析法が含 Ti 鋳鉄中の TiC および金属 Ti の態別定量法としては満足すべき方法であることが確認される。

(2) 含 Ti 鋳鉄を HCl で処理してえた残渣の X 線分析

実験材料 本実験に用いた材料は Table 11 に示した純度 99.53% の TiC および Table 13 に示す成分の S-H 鋳鉄である。後者の削屑を約 100 メツシュの大きさに細粉して TiC の抽出実験に供した。

Table 13. The composition of S-H cast iron specimen.

Sample No.	T.C (%)	Si (%)	Mn (%)	ΣTi (%)	N ₂ (%)		
					N in HCl soluble	N in HCl insoluble	ΣN
6	3.58	2.35	0.44	6.264	0.0013	0.0017	0.0030

Ti % in various forms					Ti % in all Ti compounds				
Ti as TiC (A)	Ti as TiN (B)	Ti as metallic Ti and TiO ₃ (C)	Ti as TiO, Ti ₂ O ₃ , TiO ₂ and TiS (D)	Ti (A+B+C+D)	Ti as TiC	Ti as TiN	Ti as metallic Ti and TiO ₃	Ti as TiO, Ti ₂ O ₃ , TiO ₂ and TiS	Total
0.253	0.003	0.003	0.005	0.264	95.83	1.14	1.14	1.89	100.00

X線分析試料の製作 上記のように細粉した S-H 鋳鉄約 250~300 g を前記におけると同様の方法で 6N. HCl 2.5~3 l をもって加熱分解しウィット氏濾過装置を用いて迅速濾過し、Fe イオンがなくなるまで(2:100) HCl 温液および温水で洗滌したる後不溶性残渣を乾燥した。この黒灰色残渣 R-1 の成分は Table 14 のごとくであつて大部分は黒鉛であり Si の 1 部および TiC 化合物の大部分がそのうちに含まれているはずである。

Table 4. The composition of residue.

Residue No.	ΣTi (%)	ΣSi (%)	Rest (%)*
R-1	3.735	26.75	69.515
R-2	3.925	26.28	69.795

* The rest consists of almost graphite.

この残渣からさらに TiC 化合物を分離するために重液分離法を試みることにした。TiC, TiN, 黒鉛の比重はそれぞれ 5.01, 5.4²⁶⁾, 2.55²⁷⁾ であるから重液として KI と Hgl₂ との錯塩の水溶液である比重 2.9 の K₂Hgl₄ 重液²⁸⁾を採用した。ところがこの重液中に上記の残渣をいれ 3,000 r.p.m. の遠心分離器を用いて選別したが液の上層部に残渣が凝集して容器の底部には肉眼で認められる程度のもを見出すことができなかった。

つぎにあらためて直径約 4cm, 長さ約 15cm の分液漏斗に重液をとりこれに残渣をいれガラス棒で充分攪拌

したる後、懸濁物を静置して分別を行つた。これを 24 h 以上放置すると上記の遠心分離器による場合と大同小異の現象を呈するがただ極めて微量ではあるが底部に鋼灰白色の沈降物が認められた。しかしながらこれを探つてつぎの実験に供するにはあまり微々たるものであつた。そこで懸濁物を静置する時間を数時間に短縮した。この場合には液の最上層部には Sp. gr. 2.9 以下のものが凝集して浮き、重液と充分に分離しない混濁層が中間層を形成し最下層が清澄な重液層となつた。この中間層を

他の容器にとりこれを濾過し充分洗滌し濾紙とともに乾燥した。この抽出物 R-2 は暗灰白色でありその成分は Table 14 のごとくであつて同表に示した残渣 R-1 とほとんど同様で Ti 含有量について両者の間に大差が認められない。したがつて残渣 R-1 と R-2 とはほとんど同一物でただ大きさが異なる点のみが異なるものであることが想像される。そこで止むをえず残渣 R-1, R-2 を X 線分析用試料にとり Table 11 に示す TiC を標準として比較検討するにした。

X線分析法およびその結果 粉末状態の上記の R-1, R-2 および標準 TiC を鉄製型を用いて直径約 1.5 mm の棒を造りこれに X 線を入射せしめて干渉写真を撮影しまた同時に島津自記 X 線分析装置により回折 X 線スペクトルを記録紙上に描かせた。これらの干渉写真をみると残渣 R-1, R-2 の写真に標準 TiC の写真における同一の位置に TiC の干渉輪線が現われており明らかにこれらの残渣中に TiC が含有されていることが認めれる。Fig. 1-a は標準 TiC の、b は残渣 R-1 の X 線スペクトルを自記させたものでこの事実を明瞭に証明している。なお、これらの干渉写真に他の Ti 化合物と考えられるものの干渉輪線が現われていない事実から少なくとも上記の残渣中の Ti は大部分が TiC の形態で含有されていることが推定される。

さらにまた残渣 R-1, R-2 に含有されている TiC の干

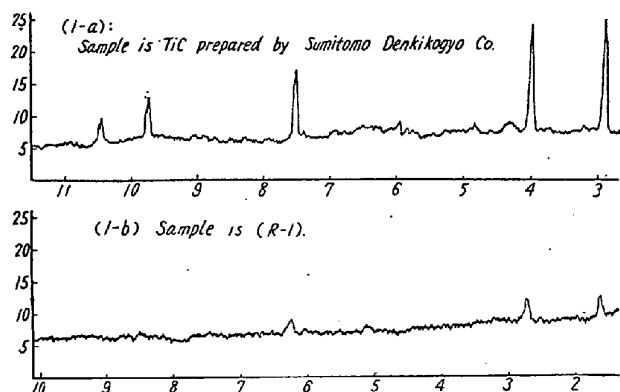


Fig. 1. Results obtained by recording X-ray diffractometer.

渉輪線は TiC 標準試料のそれより遙かに不明瞭に拡散しているのであるがこれは残渣に含有されている TiC 粒の大きさが極めて微細であるか、あるいはそのうちに TiN のごとき物質が固溶しているがためであると考えられる。しかしながら上記あるいは後述の態別定量の結果を基にして考えると含 Ti 鑄鉄内の Ti は大部分 TiC の形態にあつてその他の形態の Ti の量は極めて微量であるから残渣 R-1, R-2 の TiC の干涉輪線から含 Ti 鑄鉄中の TiC は極めて微細な状態で存在していることが推定せられる。しかのみならず含 Ti 鼠鑄鉄の組織を詳細に調査すると TiC 粒は Photo. 1 および 2 に示すようにほとんどすべての黒鉛片に接触して存在しこれが黒鉛結晶発達の核として作用していることがよく観察される。含 Ti 鼠鑄鉄の HCl 不溶性残渣から TiC を重液分離することが前述のように困難な原因の 1 つがここにあると推察されるわけである。

V. 主として S-H 鑄鉄の Ti 態別定量結果

(1) 分析試料

前記の総合定量法に準拠して各種の試料の Ti を態別定量した。試料を採取した鑄鉄試片の種別および成分は Table 15 のごとくであり試料の大きさはⅢ, (1) のべたと同様である。

(2) KHSO₄ 法による定量結果

上記の試料について KHSO₄ 法により定量した結果は Table 16 のごとくである。

この実験結果によれば TiC としての Ti 量が多く、その他の形態の Ti が極めて小である。つきにこれらの試料が含有する化合窒素を蒸溜法で定量した。分析法の要旨は第 1 報³¹⁾と同様である故に省略する。分析結果は Table 17 に示すごとくである。

これによると試料 No. 12 (原料鉄として用いた普通の片状黒鉛を有する鼠鉄) 以外のものは、すべて

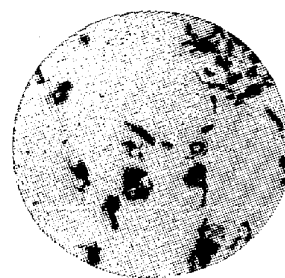


Photo. 1. ×1200(1/2)

Microstructure of S-H cast iron. Eutectic graphite structure: (A)

Composition: T.C=3.58%, Si=2.06%,
Σ Ti=0.398%

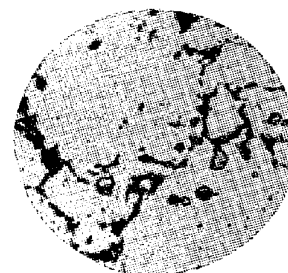


Photo. 2. ×1200 (1/2)

Microstructure of S-H cast iron. Eutectic graphite structure: (A)

Composition: T.C=3.59%, Si=1.74%,
Σ Ti=0.187%

HCl 不溶性 N の方が HCl 可溶性 N よりも大である。TiN としての N はこの HCl 不溶性 N 中に含まれているのであるが、Ti の分析値から換算した N の値と実際に定量した N の値との間にはかなりひらきがある点から考えて、Si 等と結合している N 量が多いのではないかと考えられる。しかしながら S-H 鑄鉄中には極めて微量ではあるが TiN としての Ti が存在することは確かである。Table 16 の結果によると試料の Σ Ti の約 70% 以上は炭化物型 Ti として存在し、約 20% 前後の Ti が鉄に固溶しているいわゆる金属 Ti であり、その残りが窒化物型 Ti, 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 TiC 型の Ti であり、これが Σ Ti に対して占める割合は最高約 97%, 最低約 69% であつた。またおなじ共晶黒鉛鑄鉄であつても金属 Ti 添加処理によつて製造した試料の Ti はほぼ上記の S-H 鑄鉄の場合と同様の割合で存在し Ti の主成分は TiC 型の Ti であることに変わりない。

さてこの態別定量の分析例において不完全な共晶黒鉛組織を有する試料では良好な共晶黒鉛組織のものよりもこれが含有する Ti 中、炭化物型 Ti 量が小で酸化物型 Ti および硫化物型 Ti, あるいは窒化物型 Ti が多い

Table 15. Cast iron specimens for sampling and their composition.

No. of sample for analysis	Cast iron specimens for sampling			Composition of cast iron specimens (%)					
	Kinds		Ratio of eutectic graphite to total graphite carbon*	T.C	Si	Mn	P	S	Ti
5	S-H cast iron	(a)	A	3.93	1.53	—	—	—	0.290
6	"	(b)	"	3.10	1.60	—	—	—	0.150
7	"	(c)	B	2.73	1.65	—	—	—	0.130
8	"	(d)	A	3.38	2.34	—	—	—	0.140
9	"	(e)	"	3.60	1.77	—	—	—	0.220
10	"	(f)	"	3.45	1.66	—	—	—	0.180
11	"	(g)	D	3.61	1.25	—	—	—	0.140
12	Common gray pig iron	(h)	Flaky	3.49	1.76	0.03	0.008	0.016	0.010
13	S-H cast iron	(i)	A	3.62	1.62	—	—	—	0.179
14	Eutectic graphite cast iron	(j)	"	3.62	1.79	—	—	—	0.348
15	The same as (j)	(k)	C	3.45	1.76	—	—	—	0.038
16	S-H cast iron	(l)	A	3.38	1.40	0.58	0.174	0.039	0.251

* See the 2nd report.²⁹⁾(a) Sample obtained in the experiment No. 96 in the 3rd report.³⁰⁾

(b) Sample obtained in the experiment No. 99 in the 3rd report.

(c) Sample obtained in the experiment No.101 in the 3rd report.

(d) Sample obtained in the experiment No. 111 in the 3rd report.

(e) Sample obtained in the experiment No. 113 in the 3rd report.

(f) Sample obtained in the experiment No. 119 in the 3rd report.

(g) Sample obtained in the experiment No. 121 in the 3rd report.

(h) Sample obtained by melting the common gray pig iron as raw material in our experiment (unpublished)

(i) Sample obtained in our experiment (unpublished).

(j,k) Sample obtained in our experiment treated with the metallic titanium (unpublished).

(l) Sample obtained from the S-H cast iron specimen prepared by K.K. SHIMADZU.

Table 16. Results obtained by the KHSO₄ method.

Sample No.	Ti % in various forms					Ti % in all Ti compounds				
	Ti as TiC (A)	Ti as TiN (B)	Ti as Ti-oxides and TiS (C)	Metallic Ti (D)	Total Ti (A+B+C+D)	Ti as TiC	Ti as TiN	Ti as Ti-oxides and TiS	Metallic Ti	Total Ti
5	0.150	0.005	0.004	0.058	0.217	69.69	2.71	1.81	25.79	100.00
	0.158	0.006	0.004	0.056	0.224					
6	0.154	0.006	0.004	0.057	0.221	77.70	3.38	3.38	15.54	100.00
	0.114	0.005	0.004	0.023	0.146					
7	0.084	0.006	0.003	0.025	0.118	71.10	5.08	2.54	21.28	100.00
	0.084	0.006	0.003	0.025	0.118					
8	0.092	0.005	0.005	0.028	0.130	70.15	4.48	4.48	20.89	100.00
	0.095	0.006	0.006	0.028	0.136					
9	0.137	0.005	0.003	0.039	0.184	72.58	3.23	2.15	22.04	100.00
	0.133	0.006	0.004	0.043	0.186					
10	0.135	0.006	0.004	0.041	0.185	60.23	6.43	4.09	29.25	100.00
	0.105	0.011	0.007	0.047	0.171					
11	0.100	0.011	0.006	0.052	0.169	71.68	7.81	3.13	17.20	100.00
	0.103	0.011	0.007	0.050	0.170					
12	0.093	0.009	0.004	0.021	0.127	41.67	16.67	8.33	33.33	100.00
	0.091	0.010	0.004	0.023	0.128					
13	0.092	0.010	0.004	0.022	0.128	72.78	1.11	1.67	24.44	100.00
	0.005	0.002	0.001	0.004	0.012					
14	0.005	0.002	0.001	0.004	0.012	91.33	0.18	0.69	7.80	100.00
	0.005	0.002	0.001	0.004	0.012					
15	0.131	0.002	0.003	0.044	0.180	69.44	2.78	5.56	22.20	100.00
	0.130	0.002	0.003	0.043	0.178					
16	0.131	0.002	0.003	0.044	0.179	97.61	0.80	0.39	1.20	100.00
	0.511	0.001	0.004	0.047	0.563					
16	0.542	0.001	0.003	0.043	0.589	97.61	0.80	0.39	1.20	100.00
	0.527	0.001	0.004	0.045	0.576					
16	0.025	0.001	0.002	0.007	0.035	97.61	0.80	0.39	1.20	100.00
	0.025	0.001	0.002	0.008	0.036					
16	0.025	0.001	0.002	0.008	0.036	97.61	0.80	0.39	1.20	100.00
	0.243	0.002	0.001	0.002	0.248					
16	0.247	0.002	0.001	0.003	0.253	97.61	0.80	0.39	1.20	100.00
	0.245	0.002	0.001	0.003	0.251					

Table 17. Determination of nitrogen contained in cast iron.

Sample No.	HCl soluble N (%)	HCl insoluble N (%)	Total N (%)	Ti as TiN in table 12 (%) (A)	TiN pct calculated from (A) (%) (B)	N (%) (B-A)
5	0.0020	0.0081	0.0101	0.006	0.008	0.002
	0.0020	0.0079	0.0099			
	0.0020	0.0080	0.0100			
6	0.0030	0.0091	0.0121	0.005	0.006	0.001
	0.0035	0.0085	0.0120			
	0.0033	0.0088	0.0121			
7	0.0030	0.0131	0.0161	0.006	0.008	0.002
	0.0035	0.0130	0.0165			
	0.0033	0.0131	0.0163			
8	0.0030	0.0081	0.0111	0.006	0.008	0.002
	0.0030	0.0081	0.0111			
	0.0030	0.0081	0.0111			
9	0.0030	0.0081	0.0111	0.006	0.008	0.002
	0.0030	0.0081	0.0111			
	0.0030	0.0081	0.0111			
10	0.0030	0.0071	0.0101	0.011	0.014	0.003
	0.0040	0.0071	0.0111			
	0.0035	0.0071	0.0106			
11	0.0030	0.0071	0.0101	0.010	0.013	0.003
	0.0030	0.0071	0.0101			
	0.0030	0.0071	0.0101			
12	0.0024	0.0022	0.0046	0.002	0.003	0.001
	0.0024	0.0021	0.0045			
	0.0024	0.0022	0.0046			
13	0.0006	0.0040	0.0046	0.002	0.003	0.001
	0.0009	0.0040	0.0049			
	0.0008	0.0040	0.0048			
14	0.0010	0.0189	0.0199	0.001	0.001	0
	0.0010	0.0191	0.0201			
	0.0010	0.0190	0.0200			
15	0.0020	0.0202	0.0222	0.001	0.001	0
	0.0021	0.0200	0.0221			
	0.0021	0.0201	0.0222			
16	0.0013	0.0022	0.0035	0.002	0.003	0.001
	0.0010	0.0029	0.0039			
	0.0012	0.0026	0.0037			

傾向があるように思われる。試料 No. 12 の Σ Ti は 0.01% 程度ではあるがこの Ti を態別分析した結果、TiC 型の Ti は約 40%、固溶している Ti は約 33% であつて上記の S-H 鑄鉄における割合と全く異なつてゐる。

なお、以上の結果は緒言でのべた仮定の下に行われたものであるから正確なものとはいへないが、これによつて S-H 鑄鉄内における Ti の態別定量的相対関係の概略を知ることができよう。さらにまた TiC に比し他の形の Ti がいちじるしく小なる点より考へて S-H 鑄鉄中の Ti の大部分は最初設けた仮定のごとく単体の TiC の形態で存在することが推定される。なお、E.D.T.A. 法の検討は KHSO₄ 法の実験を終つた後に行つたのでこれによつて Table 16 に示す各種鑄鉄の Ti 態別定量について改めて行わなかつたのであるが前述の実験結果より、この方法によるも KHSO₄ 法を用いた場合と同様の結果がえられることは確実である。

VI. 総 括

以上の実験結果を総括すればつぎのごとくである。

(1) つぎの仮定の下に鑄鉄に含まれる Ti の態別定量法について研究を行つた。

i) 鑄鉄中の Ti は炭化物、酸化物、窒化物、硫化物

および鉄との固溶体の形態で含有されている。

ii) 鑄鉄中に含有される以上の Ti 化合物は、炭化物は TiC、酸化物は TiO、Ti₂O₃、TiO₂ および TiO₃、窒化物は TiN、硫化物は TiS なる単体として存在する。

(2) 上記 Ti 化合物の各種試薬に対する溶解度を従来の文献によつて確かめこれに基いて鑄鉄中の Ti 態別定量法を創案した (KHSO₄ 法)。

(3) 別に Ethylenediaminetetraacetic acid disodium salt を用い鑄鉄中の Ti の態別定量法を定めた (E.D.T.A. 法)。

(4) KHSO₄ 法と E.D.T.A. 法とにより同一結果がえられるが後者は種々の点で有利であることを確かめた。

(5) 上記の方法によると S-H 鑄鉄が含有する Ti の大部分は TiC の形態で存在し他の形態の Ti 化合物の量は TiC 含有量に比べて無視し得る程度に小であることを知つた。

(6) 上の事実から S-H 鑄鉄中に Ti は仮定のごとくほとんど純粋に近い TiC なる単体で含有されていることを推定した。

(7) S-H 鑄鉄を HCl で処理しその不溶解残渣の X線分析を行つた結果、そのうちに含有される Ti 化合

物はほとんど全部 TiC なることを確認した。

(8) 上記X線分析により S-H 鋳鉄に含有されている TiC は極めて小さな微粒子であることが推定された。

(9) S-H 鋳鉄の詳細な顕微鏡試験を行つた結果、ほとんど全部の黒鉛片は TiC 粒に接触していることを認め TiC 粒が黒鉛結晶の生長に核として作用している事実を観察した。

謝 辞

本研究を行うに当り終始熱心に助力された京都大学化学研究所中川三三、和田竜也および平井彩子諸氏、ならびに御指導と御助言を賜つた京都大学教授舟阪渡博士に深甚なる謝意を表したいと思う。なお、本研究におけるX線分析は K.K. 島津製作所井上友喜博士の御好意により同製作所研究室で行つて頂いたものでありまた本研究費の一部は K.K. 神戸鋳鉄所の援助によるものであつてあわせて謝意を表する次第である。(昭和31年8月寄稿)

文 献

- 1) 沢村 宏, 津田昌利: 鉄と鋼, **38** (1952) 150; **39** (1953) 984; **40** (1954) 622, ; **40** (1954) 986
沢村 宏, 井上友喜, 津田昌利: 鋳物, **28**(1956) 3, 1
- 2) J. Barksdale: Titanium, (1949) 88
- 3) W. P. Fishel, W. P. Roe and J. F. Ellis: J. Metals, **3** (1951) 674.
- 4) 有川正康, 成田貴一: 鉄と鋼, **39** (1953) 352
- 5) 斎藤利生: 鉄と鋼, **39** (1953) 29
- 6) C. Agte u. K. Moers: Z. Anorg. Allg. Chem., 198 (1931) 233
- 7) A. B. Beach and R. W. Heine: (1954), A.F.S. Annual Meeting-Preprint No. 54~1
- 8) 前出 2)
- 9) E. Piwowarsky: Stahl u. Eisen, **43** (1923) 1491
- 10) H. F. Beeghly: Analy. Chem., **24** (1952) 11
- 11) W. Koch, J. Bruch: Arch. Eisenhüttenw., **12** (1938) 33
- 12) J. Barksdale: Titanium, (1949) 41, 56, 90, 94, 97
- 13) J. W. Mellor: a Comp. Treatise Ing. Theo. Chem., **5** (1924) 884; **7** (1927) 18, 27, 41, 90; **8** (1928) 117
- 14) C. D. Hodgmann: Handbook of Chem. and Physics, (1947) 510
- 15) 梅津七蔵: 鉄と鋼, **17** (1931) 1232
- 16) H. F. Roscoe and C. Schorbmmer: Treatise on Chem., **2** (1923) 831/848
- 17) W. Hofmann u. A. Schrader: Arch. Eisenhüttenw., **10** (1936) 65
- 18) W. Baukoch u. R. Duner: Stahl u. Eisen, **60**, 1 (1940) 12
- 19) 加藤虎郎: 標準定量分析法, (1937) 775
- 20) 俵国一監修: 鉄鋼化学分析全書, 下巻 (1952) 289
- 21) W. F. Pickering: Analytica Chimica Acta, **9** (1953) 324
- 22) A. L. Underwood: Analyt. Chem., 25(1953) 1910
- 23) R. C. Vickery: J. Chem. Soc., **6** (1952) 4357
- 24) 水田邦彦, 本田雅健: 化学の領域, **9** (1953) 233; 354
- 25, 26) International Critical Tables, vol. 1, 341
- 27) 斎藤, 沢村, 森田: 金属材料およびその加工法, 鋳鉄篇 (1953) 178
- 28) 嶺, 山手, 秋山: 化研講演集, **19** (1949) 52
- 29) 沢村 宏, 津田昌利: 鉄と鋼, **39** (1953) 984
- 30) 沢村 宏, 津田昌利: 鉄と鋼, **40** (1954) 622
- 31) 沢村 宏, 津田昌利: 鉄と鋼, **38** (1952) 150