

(122) 鉄鉄中の Ti 化合物の種類について

富士製鉄室蘭製鉄所研究所

森永孝三・杉森正和・○恵藤文二

On the Configuration of Titanium Compounds in Pig Iron.

Kōzō Morinaga, Masakazu Sugimori
and Bunzi Etō

I. 結 言

鉄鉄または鋳鉄中における Ti の影響は、その存在形態による必らずしも同一でないことについてはしばしば指摘したとおりであるが、実際に形態別 Ti 化合物の影響を系統的に調べるには、まず鉄鉄中の Ti 化合物の形態を明らかにする必要がある。

従来の文献に見られる鉄鉄中の Ti 化合物に関する報告を要約すると、a) TiC および TiN として存在する。b) ほとんどすべて TiC である。c) TiC と TiN は連続的に固溶し 両者の固溶体として存在する。d) Ti-cyanide として存在するなどである。しかしてこれら Ti 化合物の形態識別法としては Ti 化合物に特有な色調、形態を基にした顕微鏡的判定法および沢村、津田の形態別 Ti 化合物分別定量法が多く用いられている。

筆者らも鉄鉄中の Ti 化合物の形態を知る目的でまず沢村、津田の分別定量法について検討したが、この方法は Ti 化合物の酸による溶解性に対するいろいろな問題があり、鉄鉄中の Ti 化合物の定量法としては分別が充分でないという結果が得られ、さらに Ti 化合物の定量法の確立に努力したが成功しなかつた。つぎに顕微鏡下における Ti 化合物の色調により識別することを試みたが、この方法は技術的に難かしいのみでなく、たがいに固溶し合つて微妙に変化する Ti 化合物の色調のみから、Ti 化合物の形態を識別することは困難であるという結論を得た。

電子線回折による方法は試料の作成がきわめて困難であり失敗に終つた。

以上のような経過を経て最終的に鉄鉄ドライ粉の酸による溶解残渣から、遠心分離して黒鉛片を除去した Ti 化合物について、X 線回折を行ない鉄鉄中に存在する Ti 化合物の形態を確かめた。

普通成分の純鉄鉄中に 1% 以下の Ti が含有される時に存在する Ti 化合物は、ほとんどの場合わずかに TiN を固溶した TiC (TiC(N) と記す。) と、相当量の TiC を固溶した TiN (Ti-cyanonitride と記す。) の 2 固溶体が共存する。また鉄鉄中の Ti% が低い時は

Ti-cyanonitride の存在量が多く、Ti% の増加とともに TiC(N) 量が増加するなどのことを確かめた。

II. 沢村、津田の分析法の検討

沢村、津田の分析法により鉄鉄または鋳鉄中の Ti 化合物の形態を調べた研究者の多くは、鉄鉄または鋳鉄中で Ti はほとんど TiC として存在すると報告している。

沢村、津田の分析法では試料を HCl (1:1) 20 ml/g 中で 1.5 時間煮沸加熱して固溶 Ti を分融し、つぎに残渣を HNO₃ (1:1) 中で 1 時間加熱して TiC を分融しさらに残渣に Conc. H₂SO₄ 50 ml を添加して 3 時間反応させその残渣を TiN としている。すなわちこの分析法では TiN は HCl (1:1) にも HNO₃ にも Conc. H₂SO₄ にも沸点下で溶解しないとしている。

筆者らは手で合成した TiN, TiC について酸による溶解性を試験した結果 Table 1 のような結果を得た。表から明らかなように沸騰状態の 1:1 HNO₃ に対しては TiC のみでなく、TiN も完全に可溶性であつて沢村、津田の分析法による時は、TiN が存在しても TiC と誤つて定量されることになる。したがつて本分析法の結果から鉄鉄中に存在する Ti 化合物が、ほとんど TiC であると考えることには疑問がある。

Table 1. Solubility of TiN and TiC. in mineral acids.

Acids	Concentration of acids	Temp. of oil bath for heating (°C)	Solubility in acids (%)	
			TiN	TiC
HCl	conc.	40	0.1	0
	conc.	130	0.9	0
	1:1	40	0.0	0
	1:1	130	1.1	0
H ₂ SO ₄	conc.	40	0.1	0
	conc.	245	77.6	68.0
	1:1	40	0	0
	1:1	190	26.5	0
HNO ₃	conc.	40	16.7	86.3
	conc.	140	64.3	78.0
	1:1	40	17.8	54.4
	1:1	135	100.0	100.0

III. Ti 化合物の色調による識別法の問題点

H. MORROGH は鋳鉄中の Ti 化合物について顕微鏡下における形状、色調を詳細に研究し鋳鉄中の Ti 化合物の形態は明瞭に区別できると報告している。したがつて MORROGH の報告にしたがつて鋳鉄中の Ti 化合物の種類を、顕微鏡的に識別することを試みたがつぎの点で困難に遭遇した。

(1) 同一 Ti 化合物であっても使用する顕微鏡の種

Table 2. Casting conditions and chemical composition of test pieces.

Max. melting temp. (°C)	Casting temp. (°C)	Cooling speed	Chemical composition (%)				
			Ti	C	Si	Mn	S
1380 ~1600	1380 ~1550	Dia. of test pieces 15, 20 & 30 mm dry and green sand molds were used.	0.06 ~0.67	3.16 ~4.91	1.23 ~1.84	0.43 ~0.76	0.007 ~0.030

類, 光源, 焦点の合せ方, しぼり具合などにより色調が異なつて見える。

(2) 鉄鉄中の Ti 化合物はおもに TiN, TiC であるが両者はたがいに固溶するので色調は変化するが, このような微妙な色調の変化から固溶体の組成を判断することは不可能である。

(3) 観察した色調の表示方法がきわめて難かしくカラーフィルムによる時は, 撮影条件を一定にしてもフィルムのロットの差により必ずしも同一の色が再現できない。

(4) 色調の表示方法として JIS Z8721-1958 準拠の標準色案を採用して調べた結果, X線回折の結果同一ピークを示す鉄鉄中の Ti 化合物の色調は必ずしも同一でないことを知った。

以上の点から鉄鉄中の Ti 化合物の形態を顕微鏡における形状, 色調のみから判断することは危険であることが判った。

IV. X線回折による鉄鉄中 Ti 化合物の形態調査

(1) 実験試料

クリプトル炉を用い塩鉛坩堝中で電解鉄, 電極屑, 金属 Si, 金属 Mn を用いて熔製した純鉄鉄を母材とし, これをタンマン炉を用いてアルミナ坩堝または黒鉛坩堝中で再熔解し, 所要量の Ti をスポンジ状金属 Ti (99.8% Ti) を用いて添加し, 適当な鋳型に鋳込んで作成した試験片 72 本について実験した。試験片作成の際の諸条件を Table 2 に示す。

表で判るように試験片の熔解鋳込温度, 冷却速度, 化学成分, 熔解雰囲気 (アルミナおよび塩鉛坩堝使用) は相当大巾に変化している。

(2) X線回折の方法

実験の目的に応じ試験片の全体から均一にあるいは試験片の上下から別々に注意深く採取したアライ粉を試料の Ti% の多少に応じ約 50~200 g 秤取し, これを TiN が溶解するのを防ぐため純 N₂ 雰囲気中で約 40~60°C の 1:1 HCl 中で溶解し, 残渣から生成した SiO₂ を約 40~60°C の 5% 炭酸カリ溶液で洗浄することにより除去し, さらに黒鉛片を除去する目的でアセチレンテトラブロマイド (比重 2.95) を重液として遠心分離を行

ない Ti 化合物のみを回収した。このようにして採取した Ti 化合物の量は微量で普通の方法では回折できなかったもので, ガラス表面を HF で軽く腐食して作った孔に試料を充めて回折した。こうすることにより 10 mg 程度の微量でも比較的精度よく回折できた。

X線装置は理学電機 K. K. ガイガーフレックスを使用し, 使用 X 線: CuK_α, 使用電圧: 30 kV, 使用電流: 20 mA, 走査条件: 4-1-4, チャート速度: 1 cm/mn, 走査速度: 1°/mn, slit: 1°, 1°, 0.4 mm であった。

(3) X線回折結果

本実験試料について行なった X線回折の結果ではすべての試料において例外なくほとんど同じ回折図が得られ, これらの回折図中の回折線は明らかに立方晶系のピークを示し, しかもピークの位置はほとんど同一 2θ の位置に現かれた。これらのピークの位置は丁度 TiC のピークと TiN のピークの間中に存在し, 同一試料にはほとんど必ず TiC 側に近いピークと TiN 側に近いピークの 2 本のピークが共存した。

以上の事実から, a) 本実験試料のような成分の純鉄鉄中では TiO, Ti₂O₃, TiO₂, TiS などの Ti 化合物は存在しない。b) 純鉄鉄中には TiC に近い化合物と TiN に近い化合物の両者が共存している 2 点が明らかになった。

Fig. 1 はこれら 2 つの Ti 化合物の格子常数の測定結果を図示したものである。図から 2 つの化合物のうちの

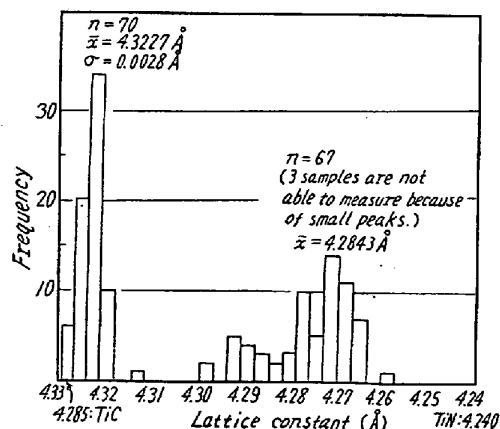


Fig. 1. Distribution of the lattice constant of titanium compounds in pure pig iron.

一つは純 TiC に近いが、わずかに TiN を固溶したもの (TiC(N)) でその格子常数は大体 $4.323 \text{ \AA}$ 程度であり他の一つは TiN と TiC の中間の格子常数を持ち (平均約 $4.285 \text{ \AA}$)、TiN に TiC が固溶したと考えられるもの (Ti-cyanonitride) である。また Ti-cyanonitride の格子常数は相当広い範囲にバラツいているが TiN に近い範囲および TiC (N) に近い範囲の格子常数を持ったものは存在しないことが判る。

なお回折図における TiC(N) と Ti-cyanonitride のピークの高さから定性的にそれらの存在量を調べた結果 Ti% の低い試料にあつては Ti-cyanonitride の存在量が多く、Ti% の高い試料では TiC(N) の存在量が圧倒的に多いことが明瞭に認められた。これは銑鉄中の Ti がまず Ti-cyanonitride を形成しさらに Ti 含有量が多くなれば TiC(N) を形成することを示すものとする。

V. 結 言

以上の結果を要約するとつぎのとおりである。

(1) 従来発表されている沢村、津田の Ti 形態別別定量法では、銑鉄中の Ti 化合物の形態を正確に知ることは困難である。

(2) Ti 化合物に特有な色調で顕微鏡を用い銑鉄中の Ti 化合物の形態を知る方法は、技術的に難かしくまた誤りをおかす恐れがある。

(3) X 線回折の結果によれば 1%Ti 以下の含 Ti 純銑鉄中においては約 $4.323 \text{ \AA}$ 程度の格子常数を持ち、TiC にわずかに TiN を固溶していると考えられる TiC(N) と TiN と TiC の中間の格子常数を持ち、TiN に相当量 TiC が固溶していると考えられる Ti-cyanonitride の両者が共存することが多い。

(4) Ti-cyanonitride の格子常数は相当広い範囲にバラツいているが、TiN に近い範囲および TiC(N) に近い範囲の格子常数を持った Ti-cyanonitride は存在しない。

(5) 銑鉄中の Ti% が低い時には Ti-cyanonitride の存在量が多く、Ti% が高くなるにつれて TiC(N) の存在量が増加する。これは Ti-cyanonitride が優先的に生成することを示すものとする。

(123) 銑鉄の高温における各種硫黄ガスによる腐食について

早稲田大学理工学部 中 井 弘

On the Corrosion of Cast Iron by the Various Sulphuric Gases at High Temperatures.

Hiroshi Nakai.

I. 結 言

鋼や銑鉄の高温における硫化腐食についての報告は近年各方面で発表せられている。また硫黄蒸気、硫化水素ガス、亜硫酸ガスなどの硫黄ガスと金属との反応については古くから多くの研究者によつて報告されている。しかしながら同一金属について系統的に各種硫黄ガスによる腐食を検討したものはほとんど見られない。筆者は銑鉄の高温における硫化腐食について研究をつづけているが、今回は S 蒸気、CS₂ 蒸気、H₂S ガスおよび SO₂ ガスによる銑鉄の腐食について比較検討を加えた。

II. 試料調製および実験方法

試料はキューポラで熔解し、 $32 \phi \times 300 \text{ mm}$ の乾燥砂型に鑄込んで作製した。その分析結果をつぎに示す。

Table 1. Chemical composition of cast iron

C %	Si %	Mn %	P %	S %
3.35	1.40	0.36	0.208	0.077

この鑄造試料から $25 \phi \times 50 \text{ mm}$ の丸棒と $10 \times 10 \times 10 \text{ mm}$ の立方体をつくり、表面をエメリー紙 1-0 番まで研磨して硫化試験に供した。

つぎに S 蒸気は蒸溜 S をレトルトに入れ、これを 500°C に加熱して発生せしめた。その際試験室内の雰囲気は S 蒸気と置換せしめるために水流ポンプを使用した。CS₂ 蒸気はフラスコに CS₂ を入れ、これを 50°C に保持して発生せしめた。なおこの際放出蒸気はコンデンサーで回収した。H₂S ガスは Kipp 装置の改良型で FeS₂ に稀 H₂SO₄ を加えて発生せしめ、H₂O、CaCl₂、P₂O₅ を通過せしめて試験に使用した。SO₂ ガスは Kipp 装置で CaSO₃ に濃 H₂SO₄ を加えて生成し、これを濃 H₂SO₄、P₂O₅ で乾燥したものを使用した。

ガス流量は S 蒸気 0.5 l/h 、CS₂ 蒸気 30 l/h 、H₂S ガス 5 l/h 、SO₂ ガス 5 l/h である。

試料はポートにのせてエレマ炉内に挿入した石英管内に静置して試験し、エレマ炉で加熱した。加熱温度は 900°C 一定とし、硫化量は試料の単位表面積当たりの増量