

はさらに少量でも検出可能である。

昭和33年11月18日火入以後、引続いて測定を行なつてゐるが、すでに朝顔部では炉壁約100mmを残して侵蝕されたことが測定された。これは当所では初めての試みであるため、埋込個所も1個所の埋込数も少くしたがこれが成功すれば、さらに多くの個所に多数の試料を埋込むことにより、炉壁侵蝕の進行状況が詳細にわかり、炉命延長、新しい高炉の設計などに大きな貢献をするものと思われる。

終りに本研究を行なうに当たり種々御助言、御協力を賜つた製銑課および研究所の各位、特に高炉への積込に積極的な御援助をいただいた製銑課および管組の係員諸氏に厚く感謝の意を表する。(昭和34年9月寄稿)

## 文 献

- 1) 富永、八塚、庄野: 鉄と鋼, 46 (1960) 7~11
- 2) J. Holzhey: Neue Hütte., 2 (1957)  
p. 665~70
- 3) 富永、八塚、駒木: 鉄と鋼, 44 (1958) 960~961
- 4) E. W. Voice: J. Iron Steel Inst., 167 (1951)  
p. 157~61
- 5) 科学技術庁告示第4号(昭和33年3月31日)別表  
第1
- 6) R. Mintrop und E. Roemer: Tech. Mitt.  
Rheinhausen H. W., (1955), No.4, p. 218~  
24
- 7) A. Schepers und F. R. Licht: Stahl u.  
Eisen, 79 (1959), 10, p. 669~74

## CaO-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>系の電気伝導度と酸化チタンの挙動\*

(酸化チタンを含む溶融スラグの電気伝導度—IV)

森 一 美\*\*

## The Electrical Conductivity of the CaO-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> System and the Behaviour of Titanium-Oxide.

(The electrical conductivity of molten slags containing titanium-oxide—IV)

Kazumi Mori

### Synopsis:

In order to study the behaviour of titanium-oxide in molten slags and to obtain some informations concerning the electric-smelting of titaniferous iron sand, the electrical conductivity of the CaO-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> system was measured in the temperature range 1470~1200°C. The one electrode and the crucible, which itself functioned as the other electrode, were made of platinum. The measured ranges of compositions were CaO/SiO<sub>2</sub> 0·67~1·22 at TiO<sub>2</sub> 19·5 mol%, CaO/SiO<sub>2</sub> 0·70~1·28 at TiO<sub>2</sub> 30 mol% and TiO<sub>2</sub> 24·6~46·0 mol% at CaO/SiO<sub>2</sub>=1.

The specific electrical conductivity was of the order of 0·1~1Ω<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup>, while the activation energy of conduction was 25~30 kcal/g-mol. It was presumed that the conduction mechanism was ionic and the mobile ion was Ca<sup>2+</sup>.

At a constant TiO<sub>2</sub> concentration the specific electrical conductivity was increased with CaO/SiO<sub>2</sub>, but the conductivity ( $\mu$ ) equivalent to one grammole of CaO had a maximum at near CaO/SiO<sub>2</sub>=1·1.

At CaO/SiO<sub>2</sub>=1 the conductivity was increased with the increase of TiO<sub>2</sub> content. This could be ascribed to the fact that Ti ion strongly weakend Si-O network owing to the coordination number of six and the comparatively strong Ti-O bond. It was in this respect

\* 昭和32年4月、本会講演大会にて発表 \*\*茨城大学工学部、金属工学教室

that TiO<sub>2</sub> had a behaviour different from that of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> or SiO<sub>2</sub> whose coordination number was four and which was able to form network.

Furthermore, it was presumed that if any small quantities of FeO and Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> were contained in the CaO-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> slag as in the practice of the titaniferous iron sand smelting, the electrical conductivity would be increased more sharply with the increase of the titanium-oxide content owing to the semi-conductive behaviour of titanium-oxide. This fact had great significances in the practical operation of an electric smelting furnace.

## I. 緒 言

酸化チタンを含む溶融スラグの電気伝導度はすでに著者が報告したように<sup>1)~3)</sup>, その組成により電子電導からイオン電導までの広範囲な変化を示し, 理論的ならびに実際的にきわめて興味ある問題を含んでいるが, 本研究ではさらに CaO-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 系を取り上げた. この系は電気炉による砂鉄製鍊の基礎をなすもので, 実際にからはその電導度は炉の設計, 電力消費量に關係する重要な性質であり, また理論的にはスラグの構成を通して酸化チタンの特異性を考察する上に大きな問題となる. さきに佐藤, 坂上両氏<sup>4)</sup>は鉄極, 鉄坩堝を使用し, 窒素気流中で本系の電導度を測定しているが, 本研究は白金極白金坩堝を用いて CaO-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 系の電導度を測定し, TiO<sub>2</sub> の挙動について若干の考察を加えたものである.

## II. 実験方法

使用した白金坩堝はFig.

1 に示すように径 33mm 高さ 34mm のもので, 底部に 2 本の白金線をつけておき, 坩堝そのものを一方の電極に兼用させる. 2 本の白金線をつけたのは他の実験にも用いられるようにしたため別に深い意味はない. スラグは約 40g を用いたが, この量はスラグの深さが 18mm になるよう組成によつて加減している. もう一方の電極としては径 2 mm の白金棒を用いた. 電極のスラグ挿入の深さは 7mm とした. 電気炉は 6 本のエレマを有するもので, その中心部にアルミナ管を台として白金坩堝をおく. 測温は Pt-Pt-Rh 熱電対で, 保護管の先端がスラグ表面直上にくる位置で行なつた. 電導度測定は第 1 報<sup>1)</sup>と全く同じ方法によつた. すなわち 700 サイクルの交流ブリッヂ法により電気抵抗を測定し, 导線および電極を含め

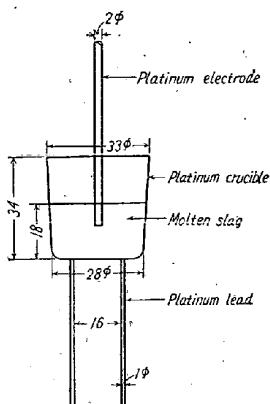


Fig. 1.  
Conductivity cell.

た配線抵抗を差し引き, 0.1N KCl 溶液により求めた容器恒数の値から比電導度を算出した.

測定したスラグは TiO<sub>2</sub> を 19.5 mol% に一定にして CaO/SiO<sub>2</sub> (mol%) を 0.67~1.22 に変化させた系列 I, TiO<sub>2</sub> を 30 mol% に一定にして CaO/SiO<sub>2</sub> を 0.70~1.28 に変化させた系列 II, および CaO/SiO<sub>2</sub> = 1 に一定にして TiO<sub>2</sub> を 24.6~46.0 mol% に変化させた系列 III である. 秤量混合した粉末試料をタンマン炉で黒鉛坩堝に入れて溶かしたもの急速冷し, これを粉碎し, エレマ炉で約 1000°C に加熱酸化させたものを実験に供した. これを前述のように白金坩堝に入れて溶かした後約 1470°C に保ち, 気泡のないのを確かめてから電極を入れ, 温度を下げながら測定を行なつた.

## III. 実験結果

Fig. 2 (a), (b), Fig. 3 (a), (b), および Fig. 4 にそれぞれの系列について比電導度と温度の関係を示した. 電導度は温度の下るとともに小さくなつているが, TiO<sub>2</sub> = 19.5 mol% の CaO/SiO<sub>2</sub> の高いもの, および TiO<sub>2</sub> = 30 mol%, CaO/SiO<sub>2</sub> = 1 の系列ではある温度で電導度が急激に減少する. この異常点はスラグの凝固完了点に相当するところである. なおこの異常点よりも高い温度でやはり小さい異常変化を示すものがあるが, これはスラグの凝固開始点に相当するところと思われる.

Fig. 5 は TiO<sub>2</sub> 19.5 および 30 mol% で一定のとき CaO/SiO<sub>2</sub> を変えた場合の電導度の変化である. 電導度は CaO/SiO<sub>2</sub> が高くなるほど高くなるが, ただ両系列とも CaO/SiO<sub>2</sub> = 1.1 以上では CaO/SiO<sub>2</sub> 増加による電導度の上昇が頭打ちになる傾向が明らかに認められる. なお TiO<sub>2</sub> 30 mol% のものは 19.5 mol% に比して CaO/SiO<sub>2</sub> による電導度の変化が小さい.

Fig. 6 は CaO/SiO<sub>2</sub> = 1 で一定のときであるが, 電導度は TiO<sub>2</sub> の増加とともに急激に大きくなつてゆく. Fig. 5 と比べてみるとわかるようにこの CaO-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 系の電導度は CaO/SiO<sub>2</sub> の影響よりは TiO<sub>2</sub> の濃度変化の影響がより大であることが注目される.

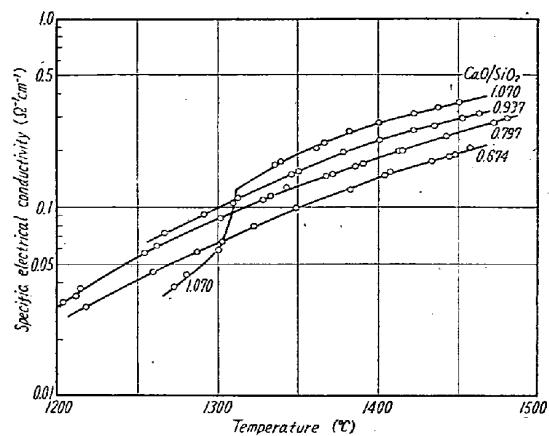


Fig. 2(a) Dependence of specific electrical conductivity on temperature for the series I ( $\text{TiO}_2$  19.5 mol%).

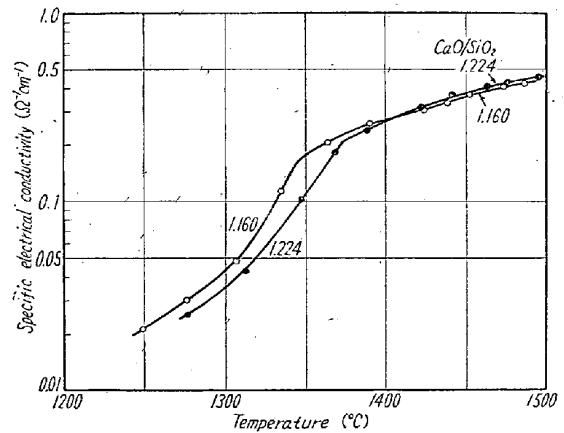


Fig. 2(b) Dependence of specific electrical conductivity on temperature for the series I ( $\text{TiO}_2$  19.5 mol%).

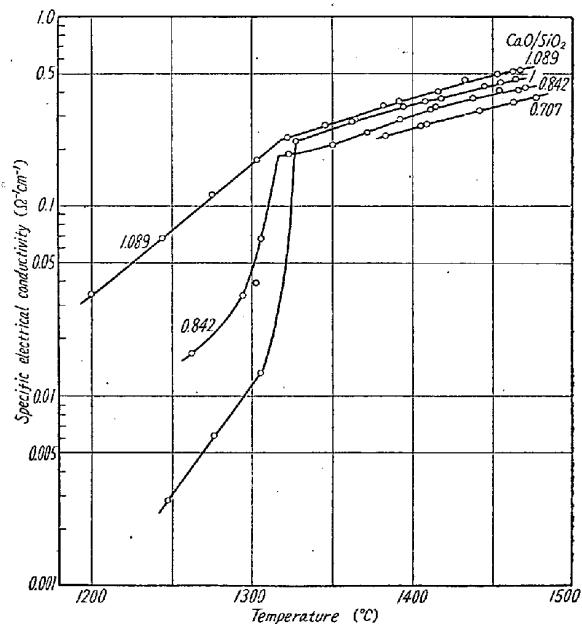


Fig. 3(a) Dependence of specific electrical conductivity on temperature for the series II ( $\text{TiO}_2$  30 mol%).

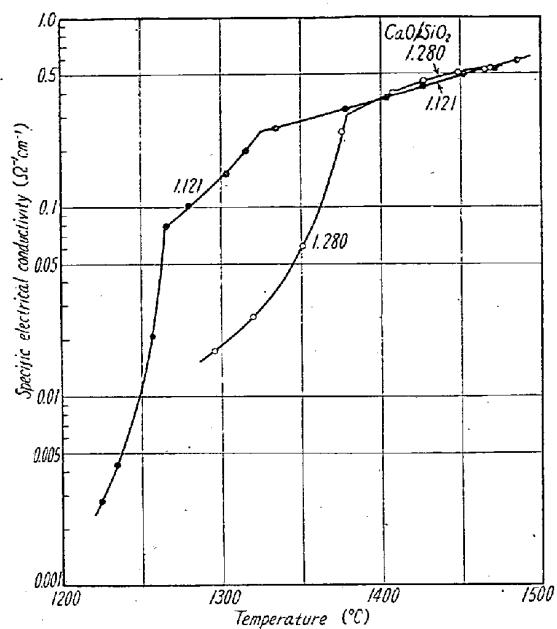


Fig. 3(b) Dependence of specific electrical conductivity on temperature for the series II ( $\text{TiO}_2$  30 mol%).

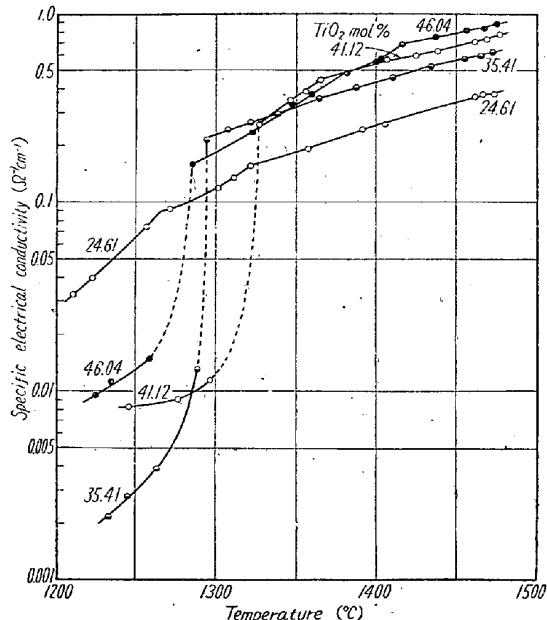


Fig. 4. Dependence of specific electrical conductivity on temperature for the series III ( $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 1$ ).

#### IV. 考察

##### (1) 電導の機構

本系の電導度の活性化エネルギーは 25~30 kcal/g-mol で  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{TiO}_2$  系<sup>1)</sup> の 8~14 kcal/g-mol よりは大きく、 $\text{CaO}-\text{SiO}_2$  系<sup>5)</sup> の 26~38 kcal/g-mol と同じ程度の大きさである。また比電導度は普通のイオン性のスラグ（たとえば  $\text{CaO}-\text{SiO}_2$  系）と同じ程度の大

きさであるからこの系もイオン電導の機構が主体になつていることは確かである。Ti<sup>4+</sup>はイオン半径小でイオン価が大きく電導に与ることができるないから、本系も Ca<sup>2+</sup>によるイオン電導が主として行なわれるものと思われる。

つぎに以上の考え方のもとに CaO に関する分子伝導度 ( $\mu$ ) を求め、これを Fig. 7 に示した。この  $\mu$  はつぎの式によつた。

$$\mu = \kappa M/dn$$

$\kappa$ : 比電導度  
M: CaO の分子量

d: (常温におけるスラグの密度) × 0.9

n: (CaO wt %) 100

図でわかるように CaO/SiO<sub>2</sub> = 1.1 付近までは CaO/SiO<sub>2</sub>とともに  $\mu$  は大きくなるが、それ以上では逆に小さくなる傾向がでている。この分子伝導度はそのまま Ca<sup>2+</sup> の易動度に対応しているわけである。分子伝導度が CaO/SiO<sub>2</sub> = 1.1 付近までは CaO/SiO<sub>2</sub> とともに大きくなるのは

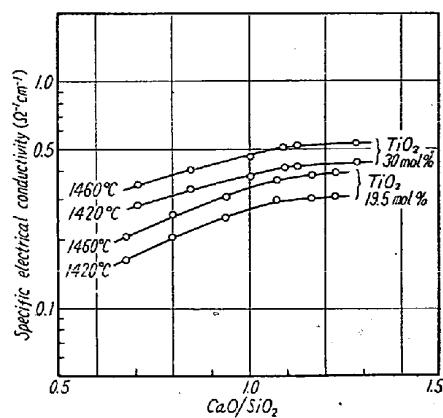


Fig. 5. Change in specific electrical conductivity with CaO/SiO<sub>2</sub> for the series I and II.

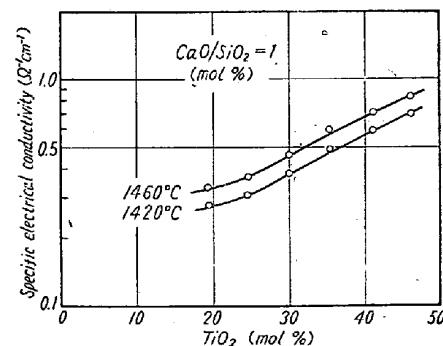


Fig. 6. Change in specific electrical conductivity with concentration of TiO<sub>2</sub> for the series III.

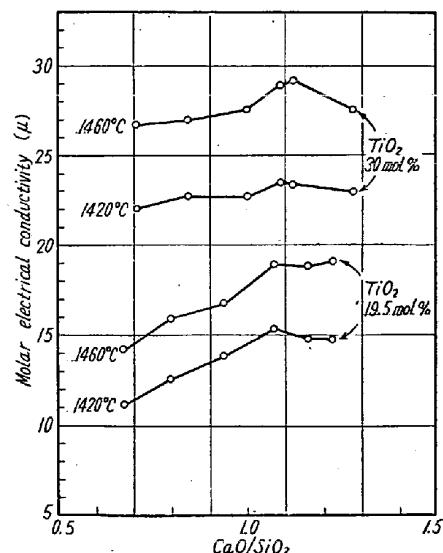


Fig. 7. Molar electrical conductivity of CaO for the series I and II.

SiO<sub>4</sub> network が小さくなり Ca<sup>2+</sup> が移動しやすくなるためである。また CaO/SiO<sub>2</sub> が 1.1 以上になると分子伝導度が下る傾向にあるのは、逆に Ca<sup>2+</sup> の酸素による束縛が次第に大きくなるためである。塩基度が高くなつた場合に陽イオン-酸素イオン間の静電引力による束縛が大きくなるというスラグの一般性が現われたものである。

つぎに CaO/SiO<sub>2</sub> が一定の場合の TiO<sub>2</sub> の増加による電導度の変化であるが、元来 TiO<sub>2</sub> を含まない CaO-SiO<sub>2</sub> 二元系では Ca<sup>2+</sup> は比較的強く SiO<sub>4</sub> network で束縛されているが、これに TiO<sub>2</sub> が加わると SiO<sub>4</sub> network がゆるめられ、Ca<sup>2+</sup> が解放されて移動しやすくなり、電導度は TiO<sub>2</sub> 増加とともに大きくなるのである。しかもこの TiO<sub>2</sub> の増加による電導度の増大が大きいのは Ti<sup>4+</sup> の SiO<sub>4</sub> network をゆるめる性質が顕著であることを物語つており、実際に TiO<sub>2</sub> が増加すると一般にスラグの粘性は減少してゆくことが知られている<sup>12)</sup>。なお CaO/SiO<sub>2</sub> が一定の場合の電導度における TiO<sub>2</sub> 増加の影響が第 1 報<sup>11)</sup>の Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 系と逆であるのは Na<sup>+</sup> と Ca<sup>2+</sup> の O<sup>2-</sup> との間の結合力の相違によるもので、Na<sub>2</sub>O のときはもともと SiO<sub>4</sub> network による Na<sup>+</sup> の束縛が弱く、Na<sup>+</sup> が非常に移動しやすい状態にあるので、TiO<sub>2</sub> を添加してゆくとかえつて TiO<sub>2</sub> から供給される O<sup>2-</sup> によって Na<sup>+</sup> がだんだん大きく束縛されるようになつたものである。

## (2) 構造化学論的にみた TiO<sub>2</sub> の挙動

著者は第 1 報<sup>11)</sup>において、スラグ中の TiO<sub>2</sub> の特異な挙動は二つの点にまとめられることを述べたが、本実験の結果は全く第一の Ti<sup>4+</sup> が SiO<sub>4</sub> network をゆるめる働きをすることに由来する。この点を構造化学論的に考察してみる。

構造化学論的考察で第一に問題になるのは陽イオン-酸素イオン間の引力の大きさであるが、これは  $I = 2Z/a^2$  (ただし、Z は陽イオンのイオン価、a は陽イオン-酸素イオン間の距離) で表わされる。この I の大きさは Ti<sup>4+</sup> は 2.08 で、これは Al<sup>3+</sup> (配位数 6 のときは I = 1.66, 配位数 4 のときは I = 1.90) と Si<sup>4+</sup> (I = 3.16) の中間に位置する。したがつて Ti-O 間の結合の強さは非常に強いことになる。

第二は陽イオンのまわりの酸素イオンの数、すなわち配位数である。これはイオンの一価半径をとつたときの陽イオンと酸素イオンの半径比 ( $\rho = R_+/R_-$ ) で示されるが、Ti<sup>4+</sup> は  $\rho = 0.55$  で配位数は 6 をとる。これに対して Si<sup>4+</sup> は  $\rho = 0.37$  で配位数は 4、また Al<sup>3+</sup> は

$\rho=0.41$ で配位数は4および6の両方をとりうる。 $Ti^{4+}$ と $Al^{3+}$ のこの配位数の相違はガラスについては分子屈折からつつきりと示されている<sup>8)9)</sup>。

このようにして $Ti^{4+}$ はTi-O間の引力が非常に大きく、しかもイオンの大きさに由来して配位数が6であることは溶融スラグの構造に対して重要な意味をもち、これが前述の $TiO_2$ の特異性となつて現われるのである。 $Ti^{4+}$ はIの大きさのみをみれば $Al$ と同様なnetwork-formerの働きをするように思われるが、実際は配位数として6をとるので、 $Al^{3+}$ と異なつてnetworkの形成に与ることができず、逆に $SiO_4$  networkをゆるめる作用を示す。また $Ti^{4+}$ は $Na^+$ や $Ca^{2+}$ とも異つてIが大きいため電導には与らない。

従来スラグを構成する成分のうちで、 $TiO_2$ は $Al_2O_3$ と同じくintermediatesとして分類されてきたが、構造論的にみた場合は両者はかなり異つた性質のものでこのことは粘性に端的に現われ<sup>6)</sup>、前述のように $TiO_2$ は一般にスラグの粘性を減少させるのに対し、 $Al_2O_3$ は逆に $SiO_2$ と同じように粘性を増加させるのである。

つぎに構造化学論的に説明される問題として $CaO-SiO_2-TiO_2$ 系の状態図<sup>10)</sup>をとりあげてみる。この系で特に目立つことは $SiO_2$ と $CaO-TiO_2$ の初相析出の範囲が大きく拡がり、低融点の範囲が狭く、いわば両側にそびえ立つ山に挟まれた谷間のようになつていていることこれは実際にも関連する重要な問題である。このうち $SiO_2$ の溶解度曲線を考えてみる。

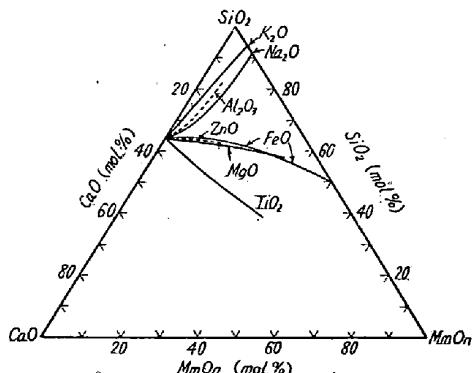


Fig. 8. Solubility curves of silica in the  $CaO-SiO_2-MmOn$  systems ( $MmOn=K_2O$ ,  $Na_2O$ ,  $FeO$ ,  $ZnO$ ,  $MgO$ ,  $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$ ) at  $1550^\circ C$ .  
 K<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O, ZnO, MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Reference 11)  
 FeO Reference 12)  
 TiO<sub>2</sub> Reference 10)

Fig. 8 は各三元系の  $1500^\circ C$  における  $SiO_2$  の溶解度曲線を比較したものである。陽イオン-酸素イオン間の引力の大きさ(I)は  $K_2O$ ,  $Na_2O$ ,  $FeO$ ,  $ZnO$ ,  $MgO$ ,  $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$  の順に大きくなるから、Fig. 8において、 $Al_2O_3$  を除いては第三成分の I が大きくなるほど  $SiO_2$

の溶解度は小となつていて、 $Al_2O_3$  のときは  $Al$  が配位数に4をとりうるため四面体 network の形成に与る。しかも  $Al$  が3価であるためそれだけ不飽和のO原子が多くなり、均一液体においても  $Ca$  の配位は容易であるため、 $SiO_2$  の溶解度は大きくなつていて、このようにして  $CaO-SiO_2-TiO_2$  系において  $SiO_2$  の初晶析出の範囲が他の系に比してかなり広いことは、Ti-O間の引力が強く、しかも Ti の配位数が6であることに起因していることがわかる。

なお以上の考察から、 $SiO_2$  や  $Al_2O_3$  は  $[SiO_4]$ ,  $[AlO_4]$  錯イオンになるが、 $TiO_2$  はすべて  $Ti^{4+}$  の単純な陽イオンの形のみで存在するものと推定される。

### (3) 佐藤、坂上両氏の結果との比較

本実験の結果を佐藤、坂上両氏<sup>4)</sup>の結果と比較すると比電導度の大きさは同程度であるが、つぎの2点において差異がみられる。すなわち、(a) 同氏らの結果では  $TiO_2$  一定の場合、 $CaO/SiO_2$ (wt%)  $1.0 \sim 1.1$  に極大が存在していること、(b) Fig. 9 に示したように

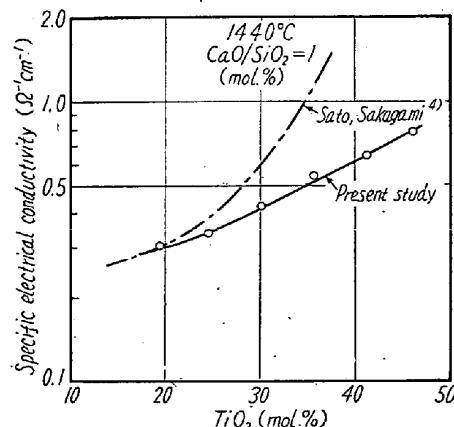


Fig. 9. Comparison of electrical conductivity results obtained in the two studies.

$CaO/SiO_2$  一定 (=1) における電導度は  $TiO_2$  の少ないところでは本実験の結果と一致しているが、 $TiO_2$  が多くなると両者の差は大きくなり、 $TiO_2$  増加による電導度の増大が本実験の結果よりもいちじるしくなつていて、このうち(b)については電子電導と関連して次項で述べる。(a)の極大は本実験の結果では認められず、ただ分子伝導度では  $CaO/SiO_2=1.1$  附近に小さい極大が現われた。同氏らの研究は  $CaO/SiO_2$  (wt%)  $0.6 \sim 1.3$  の広い範囲で行なわれているが、 $CaO-SiO_2-TiO_2$  系状態図<sup>10)</sup>によると  $CaO/SiO_2=1.3$  では溶融点が  $1450^\circ C$  以上のところにあり、極大の存在を断定するにはスラグが均一な液体になつてゐるかどうかよく検討しなければならない。

## (4) 電子電導について

TiO<sub>2</sub> は元来 *n* 型半導体で電子電導を行なうものであり、本系でも TiO<sub>2</sub> が高いところではイオン電導のほかに電子伝導が次第に重畠してくる可能性を全く無視してしまうことはできないが、本実験の段階ではこの点について詳細には論じられない。前述の佐藤、坂上両氏の実験は鉄坩堝、鉄極を用い、窒素気流中で測定を行なつたものであり、本実験の条件とは大いに異つている。すなわち同氏らのスラグでは FeO の存在、TiO<sub>2</sub> から還元された Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の生成を当然考慮しなければならない。半導体の電導機構からみて Ti<sup>4+</sup> のほかに多少とも Fe<sup>2+</sup> Ti<sup>3+</sup> が存在すると電子のエネルギーレベルが異つてきて、電子電導が行なわれやすくなる。実際に同氏らの研究では TiO<sub>2</sub> 35% 以上で電子電導が次第に増加してゆくことが述べられている。TiO<sub>2</sub> 増加による電導度の増大が著者の結果よりもいちじるしいのはこのためである。

砂鉄の電気炉製錬スラグ中には Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、FeO が存在し、したがつて佐藤、坂上両氏の測定は本実験の場合よりも実際操業の条件に近い。この意味で Fig. 9 の比較は実際操業上大きな意味をもつている。

## (5) 実際操業における意義

現在わが国で行なわれている砂鉄の電気炉製錬は一般に開放式の直接抵抗炉によるものである。この場合発熱部分は主として溶融スラグであり、したがつてこの電導度が炉の操業上重要な意味をもつている。

CaO-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 系の電導度は CaO/SiO<sub>2</sub> が一定の場合 TiO<sub>2</sub> 増加とともに次第に大きくなり、しかも実際の場合には前項で述べたように Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、FeO が存在するため電導度の増大がさらにいちじるしくなる。したがつて砂鉄製錬スラグの電導度は酸化チタンを含まないスラグよりも高くなることが予想される。実際に電気銑スラグの比電導度は 1400~1450°C において 0.4~0.8 Ω<sup>-1</sup>cm<sup>1</sup> であり<sup>13)</sup>、TiO<sub>2</sub> を含まない CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 系スラグの 0.2 Ω<sup>-1</sup>cm<sup>1</sup> 程度の値<sup>14)</sup>よりかなり高い値である。この事実は砂鉄の電気炉製錬において、局部的な高温加熱をするアーケ加熱ではなく、スラグを発熱体とした抵抗加熱が行なわれる要因となつてゐる。

スラグの抵抗加熱は炉中の熱分布が比較的一様で安定な低温操業を行なうのを可能にし、またこれによつて炉内の還元進行度をある程度にとどめ、Ti の難溶融化合物の生成を防止することも実現されているわけである。

## V. 結 言

本研究を要約するとつきのようになる。

(1) CaO-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 系スラグの電導度を 1470~1200°C において白金坩堝および白金極を用いて測定した。

(2) 比電導度は 0.1~1Ω<sup>-1</sup>cm<sup>-1</sup> 程度の値であり、また電導の活性化エネルギーは 25~30kcal/g-mol であつた。電導は Ca<sup>2+</sup> によるイオン電導の機構をもつてゐる。

(3) 電導度は TiO<sub>2</sub> が一定の場合は CaO/SiO<sub>2</sub> が高くなるとともに、また CaO/SiO<sub>2</sub> が一定の場合は TiO<sub>2</sub> が増加するとともに大きくなる。このうち後者の TiO<sub>2</sub> の濃度変化の影響がより大きく、特に FeO、Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が存在する場合はいちじるしい。

(4) TiO<sub>2</sub> が一定の場合について CaO に関する分子伝導度を求めた。分子伝導度は最初 CaO/SiO<sub>2</sub> とともに大きくなるが、CaO/SiO<sub>2</sub>=1.1 付近で極大を示しそれ以後は減少する傾向がある。

(5) TiO<sub>2</sub> 添加により電導度が増大するのは Ti<sup>4+</sup> が SiO<sub>4</sub> network をゆるめるためである。それについて構造化学論的考察を加え、TiO<sub>2</sub> の特異な挙動を明らかにした。またこれに関連して CaO-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 系の状態図を説明した。

(6) 砂鉄の電気炉製錬スラグの電導度は炉の安定な低温操業を行なうのに重要な意味をもつてゐることを述べた。

本研究は当時学生だった茂木邦男君の助力に負うところが大きく、同君に謝意を表する。また終始御指導御鞭撻をいただいた東京大学松下幸雄先生に深く感謝する。

(昭和 34 年 10 月寄稿)

## 文 献

- 1) 森: 鉄と鋼, 42 (1956) 8, p. 633~638
- 2) 森: 鉄と鋼, 42 (1956) 11, p. 1024~1029
- 3) 森: 日本金属学会誌, 22 (1958) 3, p. 144~148
- 4) 佐藤、坂上: 電気化学, 26 (1958) 11, p. 569~573
- 5) 森、松下: 鉄と鋼, 38 (1952) 5, p. 283~288
- 6) K. Endell, G. Brinkmann: Stahl und Eisen, 59 (1939) 49, p. 1319~1321
- 7) G. Behrendt, T. Kootz: Stahl und Eisen, 69 (1949) 12, p. 399~403
- 8) H. W. Safford, A. Silverman: J. Amer. Ceram. Soc., 30 (1947) 7, p. 203~211
- 9) R. C. Turnbull, W. G. Lawrence: J. Amer.

- Ceram. Soc., 35 (1952) 2, p. 48~53 (1956)
- 10) R. C. Devries, R. Roy and E. F. Osborn: 12) 西岡卯三郎: 人工鉱物および鉱滓の状態図  
J. Amer. Ceram. Soc., 38 (1955) 5, p. 158  
~171 13) 森: 昭和28年4月, 本会講演大会にて講演
- 11) E. M. Levin, H. F. McMurdie and E. P. 14) A. E. Martin, G. Derge: Trans. AIME,  
Hall: Phase Diagrams for Ceramists, 154 (1943) 105~115

## 軟鋼の衝撃試験における遷移温度について\*

(シャルピー衝撃試験における荷重一時間曲線の研究—I)

作井誠太\*\*・中村正久\*\*\*・大森正信\*\*\*

## On the Transition Temperatures of Mild Steel.

(Studies of load-time relations under Charpy impact test—I)

*Seita Sakai, Tadahisa Nakamura and Masanobu Omori*

### Synopsis:

The study of the load-change of a low-carbon killed steel containing 0.17% C under the impact bending load was carried out in the transition temperature range from ductile to brittle fracture. At the test, a miniature Charpy impact testing machine, being of 2kg-m capacity, was used and the load acting on the specimen was measured by the use of piezoelectricity of quartz crystals and a cathode-ray oscillograph. In this apparatus there was no electric disturbance between the quartz and the oscillograph, and then the precise load-time curve was recorded on the film inside the oscillograph.

The states of the specimens were: (i) cold-drawn state and the state normalized at 950°C. (ii) the states annealed at 700°, 800°, 920° and 1000°C respectively after cold drawing. (iii) the states quenched in water from 700°, 800° and 920°C respectively after normalizing at 950°C and (iv) the states aged at room temperature (about 25°C), 50°C and 100°C for various durations after the quench from 700°C of normalized specimens.

The results in this investigation were summarized as follows:

(1) The load-time curves in the range from ductile to brittle fracture were classified into five types.

(2) The definition of transition temperature, the temperature at which the crack appeared at first, was reasonable not only theoretically but also in practice. And it was concluded that this transition temperature was very sensitive to the heat-treated states of specimens.

(3) A characteristic load-time curve was recorded in the test of cold-drawn specimen. This curve showed that the crack was propagated intermittently and then the specimen was fractured.

(4) Specimen annealed at 700°C had a low transition temperature (-70°C), while that annealed at 800°C had much higher one (10°C). The transition temperature thereafter rose slightly with the annealing temperature.

(5) Specimens quenched from higher temperatures (800° and 920°C) than the transformation point had not definite transition temperatures and showed much greater work-hardening than that of other specimens.

(6) Among three kinds of quench-age-hardened specimens, the specimen aged at room temperature showed the most remarkable change in transition temperature. This change was parallel to the marked change in Vicker's hardness number.

\* 昭和34年11月本会講演大会にて発表 \*\* 東京工業大学, 工博 \*\*\* 東京工業大学