テルミット冶金の研究(第2報)* フェロチタンの製造について

岡 本 正 三** 依 田 連 平**

Masazo Okamoto and Renpei Yoda : Research on the "High Temperature Thermit Process" (2nd Report). Relations between the yield, true-or apparent-density, reaction time, hardness, microstructure as well as the chemical composition of the metallic mass obtained by the thermit processs and firing temperatures have been investigated in the manufacture of ferro-titanium containing 10~60% Ti theoretically. The thermit reaction can be started at room temperature up to the powder from which 60% Ti alloy may be manufactured theoretically.

The larger the amount of TiO_2 in the mixed powder is, the higher the appropriate temperature giving the maximum yield as metallic mass rises; about 100° at 10% Ti-powder, 300° at 30% Ti-powder and 600° at 50% Ti-powder.

The concentration of titanium in the metallic mass is the highest and that of iron is the lowest at the firing temperature giving the maximum yield. The concentration of aluminum found in the mass obtained is almost proportional to that of titanium. Metallic mass from 30% Ti-powder does not so much decrease the yield at the over-preheating of the charge because of the low melting point of the reduced product.

The higher the firing temperature is, the more both density and hardness as well as the content of titanium in the product increase. Percentage of titanium in the metallic mass obtained is about 50% of theoretical concentration of titanium. For example, the chemical composition of the metallic mass obtained from theoretical 30% Ti-powder at 300° is 15.78% Ti, 8.14% Al, 1.12% Si, Bal, Fe.

(Received October 27, 1949)

I. 緒 言

フェロチタンの製法を文献に徴するに Goldschmidt を初め Vogel 等^{(1)~(5)}の諸家が純粋な合金の調製に何れも苦心している。合金調製の大部分はテルミット法により行われているがこの合金が窒化、酸化、或いは炭化し易かつ生成合金が粘度高いため熔解損失も多い。Table 1 はテルミット法で得られたフェロチタンの分析例を示したもので表

Table 1 Chemical Compositions(%) of Ferro-Titan.

Alloy	Ti	C	Si	Mn	P	S	Al	Fe
A	25	0	1~1.5	0	0.05	0.01	5~6	Bal.
B	24.2	0.06	2.6	0.88	—	—	6.2	65.3
C	36.8	0.06	3.0	1.04	0.07	0.02	7.3	Bal.

中合金 A は R. T. Anderson⁽⁶⁾に、又 P. C は W. Jellinghaus⁽⁷⁾による。

本研究は前報についで TiO_2 を高温テルミット法で還元し、フェロチタンを得る際の加熱の諸条件と生成物の性状、収率等との関係を求めたものである。

II. 実験方法

反応の基本式は次の二つである。

使用した原料は Fe_2O_3 、 TiO_2 (各 150 mesh 以上) Al 粒 (約 40 mesh)、着火剤として BaO_2 、Mg 粉等である。 Fe_2O_3 、 TiO_2 及び Al はすべて上の反応式の計算量に従つて常に 40g のフェロチタン 10~60% Ti 理論濃度を得る配合で秤量した。例えば 30% Ti の場合は Fe_2O_3 : 40g, TiO_2 : 20g, Al: 22.5g の如くである。これを充分均一に混合して MgO でライニングした 3 号坩堝に入れ、常温~900° 各温度に加熱し、常に 8g (Mg 1g: BaO_2 7g) の着火剤を使用して反応を起させた。300° では着火剤は外部から点火する必要があるが 500° 以上は單にこれを坩堝中に投入するだけで着火

し反応が進行する。反応時間はストップウォッチで測定し、反応後坩堝の底部にある金属塊をスラグより分離秤量しこれとスラグ中に分散している金属粒とより還元遊離された全金属の量を求め収率の変化を調べた。同時に金属塊の見掛け比重、真比重、硬度、顕微鏡組織、化学分析等を行った。

III. 結果とその考察

TiO_2 の場合は B_2O_3 の場合よりもその酸化物配合量が数倍多くても即ち 0% Ti 理論濃度でも常溫着火で反応が容易に進行する。これは B_2O_3 の融点は 580° であるのに対し TiO_2 は約 1900° の高温なので撻結の恐れが全くないためと思われる。Fig. 1 は着火温度による生成物の状態を示したもので、着火温度の低い間は氣孔は金属塊とスラグとの両者に無数に存在するが、着火温度が上昇するに従

Fig. 1 Appearance of by Thermite Reaction.

つて反応が激しくなり、氣孔は一つに集合してスラグの表面を膨脹させるが、遂に爆発的反應で氣孔は吹き飛び底部の金属塊は露出し金属粒も多数スラグ中に混入する。10% Ti 理論濃度では 600° で爆発的反應を起しているが、30% Ti では 900° でこれが起り、50% Ti になると著しい爆発的反應は見られず氣孔は蜂の巣の如き状態を示し、スラグの色も今迄の灰黒色とは異り、美しい黄金色乃至桃藍色を示して多量の未還元チタン低級酸化物及び窒化物らしいものを見る。即ち、Ti 理論濃度の増大が反應を極めて抑制するからである。Photo. 1 は 30% Ti 配合の金属塊であるが、600~900° では放出された氣孔が見られ極めて緻密である。また表面は多少酸化して荒れている。

常溫着火における還元金属と配合 Ti% (TiO_2 が完全に還元されると看做した場合の%，以下同様) との関係は Fig. 2 の如くである。Ti% の配合を増す程金属塊、全金属共に収率は減少し反應時間は長くなる。60% Ti では殆んど金属塊らしきものを認めず大部分は窒化物、酸化物の状態で粒となつてスラグ中に混在している如くである。

Fig. 3 は 10, 30, 50% Ti (配合) の着火温度を変えた場合

** 東京工業大学金属工学科

* 昭和23年10月本會福島大會に発表

(1) H. Goldschmidt, *Dieb. Ann.*, 301 (1898), 19.

(2) W. R. Hulbert, *Iron Age*, 87 (1911), 1538.

(3) E. Piwowarsky, *Stahl und Eisen*, 43 (1923), 1491.

(4) H. Witte, H. J. Wallbaum, *Z. Metall.*, 30 (1938), 100.

(5) R. Vogel, R. Ergang, *Arch. Eisenhüttenwes.*, 12 (1938/1939), 149; Gruppe E, Nr. 692.

(6) R. T. Anderson, *J. Franklin. Inst.*, 184 (1917), 500.

(7) W. Jellinghaus, *Z. Anorg. Chem.*, 227 (1936), 62.

の金属塊の収率で、10%Ti では常溫着火でも反應激しく、100° 附近で収率は最大となり、Al の融点以上では爆発的反應のために著しい減少を示す。30% Ti では常溫より次第に収率は増加し 700° で最大となり、以後減少するもその減少割合は極めて少く、爆発的反應が起つても余り低下し

Photo. 1 Metallic Mass and Yield at Various Firing Temperatures (30% Ti charge).

Fig. 2 Percentage of Ti Charged and Yield of Metallic Mass, Yield of Total Metal or Reaction Time.

Fig. 3 Change of Metallic Mass due to Firing Temperatures.

ない。これは顕微鏡組織及び分析より知られるように30% Ti理論濃度の還元金属は Fe-Ti二元系の Ti 13.2%に存在する ($\alpha + \text{Fe}_2\text{Ti}$) 共晶附近の組成を示し、その融点 1298° 附近で最も低いため得られる金属は流動性に富み爆発的反應によつてもスラッグ内に飛散した金属粒は容易に坩堝の

底まで滴下し金属塊に合することが可能となる結果と思われる。50%Ti の場合は600° で収率は最大で、700° 以上ではやはり減少する。これは還元金属が Fe_2Ti なる化合物に富むため融点が1530° 附近の高温度に上昇するので、10% Ti の場合と同様爆発的反應により著しく減少するのである。

しかし、反應は10%Ti より非常に困難であるから低温着火では収率は著しく減少しており、高温着火では10%Ti の場合より逆に増加する。着火温度による反應時間の変化は Ti% の多い場合は

Fig. 4 True Density and Apparent Density at Various Firing Temperatures.

低温では相当時間の相違が認められるが300° 附近の加熱より殆んど類似の反應時間約15秒前後となる。金属塊の真比重、見掛比重、有孔率は常溫着火においてはいずれも Ti% 理論濃度の配合の増す程減少する。これは Ti% の増加する程 Fe の合金化が少くなるので当然比重は減少して行くが同時に有孔率も著しい減少を示すのは Ti 自身の脱ガス作用が盛んになることと Al 混入の増加が原因していると思われる。Fig. 4 は着火温度による各種金属塊の真、見掛両比重の変化で高温着火程両者の差が少く金属塊は緻密になって行く。比重の上昇は Fe の増加、降下は Fe の減少によることは Fig. 7 の分析結果と比較すれば知られる。

Fig. 5 Vickers Hardness (5kg) of Metallic Mass at Various Firing Temperatures.

常溫着火における金属塊の硬度は Ti% 理論濃度の増加と共に高くなる。Fig. 5 は着火温度と硬度との関係である温度迄は Ti の合金化の増加のために硬度は上昇するが反應が更に激しくなると Ti の合金濃度を低下させるために硬度は減少する。

Fig. 6 は常溫着火における金属塊の分析結果で Fe, Ti と殆んど直線的に減少又は増加しているが、Ti はいずれも

理論濃度の約 50% しか還元されていない。Al も著しい増加は示さない。なお、C は常に 0.06% 以下で問題とするに足らない。又 Si は 1.5% 前後である。Fig. 7 は着火温度を異にする場合の分析値で、Ti% 理論濃度が増すに従つて Ti の極大点、或いは Fe の極小点を示す着火温度が次第に

Fig. 6 Composition of Metallic Mass.

Fig. 7 Composition of Metallic Mass. Ti とは相対的な増減を示す結果となる。しかしながら反応がある程度以上急激になると還元遊離された金属塊は永く熔融状態を保ち盛んにガスの放出を行つて攪拌されるのでその間 Ti は酸化物、窒化物となつて浮び上り Ti 濃度の減少を示すに至る。このことは 30% Ti 理論濃度のものが融点最も低く、長く熔融状態に置かれるので他に比べて Ti の減少割合が激しいことから推測される。一方 Ti の活性化が反応により助長されて一旦還元された Ti が滴下の途中 Fe_2O_3 を

逆に還元することも考えられる。又 Al が Ti と同様の増減を示す点から見て Ti は Al と合金化し易い傾向を持つことが知られる。

Photo 2 は各種着火温度で得られた金属塊の顕微鏡写真で括弧内は Ti% 理論濃度とその着火温度を示す。いづ

Photo. 2 Micro-photograph of Metallic Mass. Etched 50% HNO_3 .

れも実際に合金化する Ti は理論濃度の約 50% である。a は 30% Ti 理論濃度 300° 着火のもので殆んど共晶組織 ($\alpha + \text{Fe}_2\text{Ti}$) であるが、わずかに過共晶で白く Fe_2Ti の化合物が見られる。しかるに b の 500° になると Ti 濃度減少の結果亜共晶となり、 α 相が黒く初晶として出ている。この相違は硬度変化でも現われる。着火温度が 500° 以上になると α 相が益々多くなる。

Fe_2Ti は酸に腐蝕され難く常に白く現われる。c は殆んどが Fe_2Ti であり、わずかに共晶が出ている。この組織は 600° ぐらいまで変わらないが、700° 以上になると共晶の部分が增加し始める。d はその 900° のもので、高温着火により Ti 濃度の減少を來たしている。

III. 総 括

前報に続いてフェロチタン調製の際の諸現象を研究して次の結果を得た。

- (1) 常温着火では 60% Ti 理論濃度まで反応が進行する。
- (2) Ti% 理論濃度の高まる程予熱による金属塊の最高収率温度は高温側に移動し、10% Ti では 100°, 30% Ti では 300°, 50% Ti では 600° となる。爆発的反應は 10% Ti では 600° 以上、30% Ti では 900° で生ずるが、50% Ti では 900° に至るもかゝる現象は生じ難い。
- (3) 実際合金化する Ti の濃度は理論濃度の約 50% 迄である。
- (4) 最高収率を得る温度附近において Ti の濃度は最高を示し、Fe の濃度は最低となるが、それ以上の温度では、Ti は減少し Fe は増加する。
- (5) Al は大体 Ti と増減を共にする。
- (6) 30% Ti 理論濃度の配合より生ずる金属塊は Al の融点以上の爆発的反應によつても著しい減量を示さない。その理由はこの

合金組成のものが融点最も低く、反應によりスラッグ内に飛散した金属粒が容易に坩堝の底部に滴下して金属塊に合するからである。(7) 高温着火においては Fe が増加する結果比重は大きくなる。有孔率は一般に Ti 含量の多いも

の程少くなり、かつ高温着火程ガス放出が完全に行われて金属塊は緻密となる。又硬度は Ti 含有量の増加する程高くなる。