

何れの場合でも湯溜の熔銑貯蔵能力、隣の高爐の出鋼作業及び製鋼工場での銑鐵の需要に依り影響を受ける。

従来豫備製銑鐵の處理は熔融状態で行つてゐるが、この場合貯蔵が問題となる。酸性爐の熔銑能力に對し少くも二つの鹽基性爐を備へ豫備製銑鐵の處理を行へば貯蔵は可能である。

本法の批判及び利用價值

上記の方法に依る豫備製銑鐵の製造は技術的には簡單且廉價である。この問題の解決は酸性銑石の強酸性製銑に關聯した問題をも最終的に解決する。本法の特殊な操業は新しい操業法と考へられる。考慮の重點が置かれるのは熔銑の組成を適當なものとするのではなく、銑滓量を出來るだけ減少しこれにより燃料消費を節約するにある。高酸性銑滓は湯溜溫度が高ければ充分流動性がある。流動性を上げるために装入物にソーダ滓を添加する。ソーダ滓添加の場合はその硫黄の一部は豫備製銑鐵中に入つて循環すると考へられる。従つて酸性装入物へのソーダ滓添加量は勝手に高くする譯には行かない。銑中に増加させない爲には過剰の硫黄は操作によつて除去する。この目的の爲に鹽基性爐の銑滓を淺くするか、或は多量のソーダを爐外脱硫に用ひて生ずるソーダ滓の一部を他の目的に使用するかは場合によつて定める。ソーダ滓の脱硫を行ひその含有するアルカリをも利用出来る新しい有望な方法がある。

コークス消費を更に低下せしめる爲には、前提として爐操業の基礎平衡條件を考慮する必要がある。この法則から外れれば爐内反應は妨げられ、銑鐵中珪素の急速な低下と、鐵分歩留の著しい減少が起る。送風溫度を出來るだけ上げれば、例へば爐内への空氣導入量の不足による溫度降下を防ぎ、熱量の急激な變動はない。併しこの爲にはコークス装入量を多くすることが必要であるので、僅少なコークス消費に依り出銑能力を高くする強酸性製銑の長所は、比較的鹽基度の高い酸性製銑の場合に發揮される。

強酸性製銑の際生ずる銑滓は酸化鐵を含むためと Al_2O_3 が高いために結晶し易く、鐵道の基礎や鋪裝用に使用しない場合には、銑滓砂として堤防工事又は撒砂として用ひる。鑄造して鋪石製造用に利用することは従來の豫備實驗によれば充分の結果を得る將來性がある。組成上餘り容易には結晶しない酸性銑滓の場合にもこれに鹽

基性銑滓を加へれば新しい性質を得ることが H. Schmachler により示されてゐるので更に利用は容易となるであらう。異つた組成の別の銑滓が生ずるので純鹽基性でも純酸性でも得られない銑滓利用の方面が拓かれた。

本法を他の工場に適用すべきか否かは一般に銑石、燃料及び利用し得る銑石の物理的及び化學的性質の如何により定まる。この關係は工場により異り相應する價值を生ずる。強酸性製銑は主として酸性夾雜物の含有量の高い銑鐵に適し、銑石の鐵分が低い場合に特に特長を發揮する。鐵分の高い酸性銑石を取扱ふ場合には、通常の銑鐵製造法の方が高硫黄の豫備製銑鐵を造る迂路よりも優れてゐる。この場合特に考慮すべきは、各高爐に於ける銑石の破壊、操業中に鐵に起る急變、鐵分回收率、脱硫剤の費用及び銑滓の經濟的價值であり、何れも燃料を節約し製造能率を上げるためである。これは酸性で特に鐵分の低い銑石の製銑法として新しい方法であり、強酸性製銑を多くの冶金工場に適用すれば經濟的に大きな利益を得ることは明かである。上記の製銑法の特記すべき長所は殆ど従來あるまゝの冶金設備を用ひて利益を得ることが出来る點である。

總 括

装入混合物の鹽基度 ($CaO: SiO_2 = P$) 0.3~0.4 で行ふ強酸性製銑では、通常の鹽基性製銑に比し、コークス消費量を 35% 減少し、燃料節約量に相應して出銑量を増す。製造された銑鐵は極めて多量の硫黄を含むので、出銑後ソーダ脱硫を行ひ製鋼工場にて直接處理を施すのは適當でない。通常組成の銑鐵に變ずる爲には、熔銑が凝固した後鹽基性操業の高爐に入れるか、又は熔融状態の銑鐵を鹽基性高爐の湯溜に移注する。出銑後の脱硫により生じたソーダ滓は強酸性操業の装入成分として使用される。アルカリの含有は高酸性銑滓の熔融點を低下し、強酸性操業を著しく容易にする。酸性爐滓は結晶能力よく鋪裝用として銑滓バラスとして利用される。この方法の利用價值は處理銑石の物理的性質及び化學的組成により左右される。良好なる操業結果を得るためには前提として嚴密なる装入、爐内の衝風及びガス分布のよきこと、湯溜が高溫に保持されることを必要とする(昭和製鋼所調査月報 3(康8) No. 9 より)。

與 炭 と 脱 炭

(F. A. Loche: Carburization and Decarburization. *Iron Age* June 12, 1941, 41) (通俗的な參考記事)

高溫に加熱した際鋼の外殼に最初から含有されてゐる炭素を保存するといふ問題は今に始つたことではないが、近年に至つてこの問題の重要性は愈々注目せられるやうになつてきた。高溫に加熱した鋼の表面に於ける炭素に變化を及ぼす諸要素を調節することは、顧客側からの仕様書に應ずるためにも、また相互の競争に捷つたためから云つても、必須の條件事項となつてきたのである。

鋼の表面に於ける炭素含有量の増加、即ち與炭といふことは、きはめて古くから大いに研究せられた。この反對の鋼の表面から炭素を除くこと、即ち脱炭といふことは炭素に變化を與へる方法として、與炭と等しく古くから研究されたがこれが、大なる問題となるに至つたのはこの數年のことである。鋼が高溫に熱せられた際この與炭、脱炭のいづれか一方からの、乃至はその雙方からの影響を防止するためには、加熱せられた鋼の表面に於ける炭素に變化を及ぼす諸要素についての理解が必要である。

先づ第一に、表面炭素の増加、即ち與炭について考へてみる。炭素は鋼中に於ては炭化物の形で、通常炭化鐵 Fe_3C で、乃至は Cr その他の合金元素との炭化物として存在する。既に炭化物を含有してゐる鋼においては、鋼中の鐵は臨界溫度(通常の炭素鋼においては約 $1340^{\circ}F - 727^{\circ}C$) に達しないうちは、更に炭素と結合して炭化物を形成せぬ。與炭に與る諸條件は次の如くである。

- 1). 處理を受ける材料の成分。
- 2). 處理溫度。
- 3). 該溫度に於ける時間の長さ。
- 4). 與炭物質の性質。

本論文の扱ふところは、主として與炭物質の性質についてである。しかしながら、次に列擧した法則は他の因子にも大體適用されるといふことを指摘しておく。

- 1). 一定の時間および溫度に於ては、與炭の容易さは材料に含有せられてゐる既存の炭素含有量に反比例する(炭素含有量の少い鋼

は比較的容易に炭素を得ることができる)。

2). 温度が増加するにつれて、炭素も増加しその滲透深度も増す。(但しその最高限度は約 1800°F—982°C である)。

3). 温度が一定の場合、該温度に於ける時間を増加することに依つて、表面炭素量並に滲炭深度を増す。

次に、炭素の吸収を促進せしめる物質の特質について考へてみよう。本論文の目的とするのは、表面炭素量の變化を意圖せず、寧ろ最初から存在してゐる表面炭素をそのままに保存しておかうとする場合に、高温度に於ける鋼の表面の炭素に影響を與へる諸原因について論ぜんとすることにある。數年以前には、與炭に際して固態炭素はそのまゝ滲炭材から金属に入りこんでくるものと信ぜられてゐた。然しながら、最近の研究の結果、滲炭は主として炭素を含有するガスに依るものであるといふことが明かにされた。炭素を鋼に導入する主要な 2 種のガスは一酸化炭素 CO 及びメタン CH₄ である。したがつて、これら二種のガスの一又は両方を含む大氣は、接觸、時間、温度の條件が良好であるならば、鋼の表面に炭素を添加する可能性があるわけである。かゝる空氣中の不純物の及ぼす影響については、いづれのちに述べる豫定である。

高温度に於ける鋼表面の脱炭に關しては一般に、鋼表面の與炭に於ける時間と温度との條件が其儘適用される。即ち、鋼は先づその鋼の有する臨界温度に達するまで、乃至は臨界温度以上に加熱しなければならぬ。充分な時間加熱すれば猶鋼の臨界温度より稍々低い温度に於ても、鋼の表面炭素含有量を變化せしめらうといふことを指摘しておく。しかしながら、かゝる變化を支配する要素は、あらゆる温度に適合するものであるから、本論文の扱ふところは臨界温度間にとゞめなければならぬ。脱炭は次の如き諸原因に支配されるものとされてゐる。

1). 処理せらるべき材料の成分 2) 處理温度 3) 該温度に於ける時間の長さ 4). 表面炭素除去を生ぜしめる原因物の特質

本論文の扱ふところは主として脱炭物質の性質に關してであるが次の諸法則は大體に於て他の因子にもあて嵌まる。

1). 脱炭の容易さは、處理せらるべき材料が最初から含有する炭素量に依つて、直接影響せられる(炭素含有分の高い鋼は概して比較的容易に脱炭し得る)。

2). 温度の増加に伴つて、脱炭の程度も高まる。

3). 一定温度に於ては、該温度に於ける時間を長くすることに依つて、脱炭量も増加する。

ガスの作用

與炭の場合と同様に、脱炭の直接原因はガスである。化學的に云へば、炭化鐵は二つの方法、即ち酸化乃至は還元に依つて分解し得る。炭化鐵の酸化は酸素または高温度に加熱すれば分解して酸素を放出する酸素を含有する化合ガスで行はれる。即ち酸素 O₂、水蒸氣 H₂O 及び二酸化炭素 CO₂ (この順列は酸化作用の能力に従つてならべたものである) は、酸化に依つて炭化鐵を分解する能力を有する。炭化物の還元は水素 H₂ の大氣中にも行はれる。そして水素がこの還元能力を有するためには、濕氣の存在が必要である。濕つた水素は強力な脱炭要素であるが、乾燥した水素は比較的の不活潑である。このことは即ち、濕氣の酸素はこの反應に對して觸媒の作用をなすといふことを示してゐる。接觸、時間及び温度が良好な條件にある場合、鋼の表面から炭素を除去し得るガスの鋼の脱炭力を順次に示せば次のとおりである。即ち O₂、H₂O、CO₂、H₂ (濕) である。

表面炭素を變化せしめる力を有するこれらのガスの混合比を變へ

て、その影響に注目してみるのも興味あることである。とりわけ興味あるのは、高温度に於ける鋼と接觸する大氣の H₂O/H₂ の比、及び CO₂/CO の比の効果である。1300°F(704°C)においては、H₂O/H₂ の比 0.40 以上では鋼を酸化せしめることが知られてゐる。また同温度に於て CO₂/CO の比が 0.65 以上の場合は、鋼を酸化せしめる。かゝる條件のもとに於ける酸化とは、鋼の鐵及び炭化鐵がそれぞれの酸化物、即ち所謂スケールに變化することをいふのである。しかしながら、鋼中の鐵に何等實質的影響を與へることなく、隨意に鋼中の炭化物を酸化乃至は還元せしめることが可能である。換言すれば、著しくスケールを生ぜしめることなく脱炭を行ふことが可能である。これは種々の原因に歸せらるべき冶金上の現象である。即ち 1). 高温度に於ける炭化物の移動 2). 酸素と水素との鋼表面への滲透 3). 炭化物の安定

脱炭に伴つて、炭化物が鋼の表面に移つてゆき、そこで分解されるのであるか、それとも酸素と水素とは實際に鋼中に滲透して行つて、繼起的に生ずる界面に達し炭化物を分解するものであるかを論ずるのは、本論文の範圍外のことに屬する。われわれは只、炭化物の酸化は曩に示した H₂O/H₂ 比及び CO₂/CO 比よりも著しく低い比に於て生じ、且或る一定の大氣中に於て H₂O 及び CO₂ に依る脱炭作用から比較的的安全であり得るためには、H₂ と CO との量はそれぞれ少くとも H₂O と CO₂ との量の 10 倍でなければならぬといふことを知つて居れば充分である。

高温度に於て處理せられる鋼の表面炭素含有量に著しい變化を與へることのない不動大氣を生ぜしめるには、O₂ は完全に除去せねばならぬ。そして CO₂ 及び H₂O は除去するか、或は既存の H₂ 及び CO の量に應じて、安全な最少量にまで減少せしめねばならぬ。又 CH₄ は除去してしまふか、あるひは安全な最少量に減少せしめることが必要である。これに依つて次の如き結論に達する。即ち大氣は高温度に熱せられた鋼に對して不活潑であるためには、それが大部分窒素 N₂ の如き不活性ガスから成つてゐることが必要である。これに就ては後に、鋼の加熱及び冷却中におけるマツフル乃至はレトルト型の保護物について考察してみる場合に、更に詳細に述べる豫定である。

最近の研究の結果は、高温度の鋼の表面に與炭し、又は脱炭を助ける因子について多數の報告を具ふることとなつたが、これらの諸因子を調節するために時間と金錢とを費して、或る方法に依つて鋼を加熱し冷却するに當つて實用的であるとは限らないのである。鋼の加熱及び冷却は多くの場合 2 種の型の爐内に於て行はれる。即ち、直接火熱(Open-fired) 及びマツフル乃至レトルトである。直接火熱爐に於ては、如何なる燃料が用ひられるにせよ、その燃焼の生成物は直接に加熱せられる鋼に接觸する。然るに、レトルト型の爐は容器を備へてあり、加熱される鋼はその中に入れられ、燃料の燃焼生成物は鋼と接觸しない。

直接火熱爐(但し電氣は除く)の燃料は固體、液體乃至はガスで、この種の爐においては、使用燃料の燃焼生成物は鋼と直接接觸するため表面炭素の變化はこの大氣に依つて促進せられる。この大氣に影響を與へるものに二つの因子がある。一つは燃焼の程度であり、他の一つは使用燃料の化學成分である。

燃焼の第一の條件は空氣の分子(酸素)と燃料の分子との密接な接觸、所謂燃料の原子化といふことである。ガス狀燃料は最もこの原子化を生じやすく、燃料油の如き液體燃料はこれに次ぎ、石炭の如き固態燃料は最も原子化が困難である。したがつて、ガス狀燃料を

以てすれば完全燃焼は比較的容易に行はれ、液態、固態燃料になるにつれて漸次困難となる。

これらの燃料を燃やした結果生じた大気は、これらの特質をも受け継ぐ(爐の能力や操業者等に關係する)。固態燃料の燃焼に依つて生じた大気は、炭素分子や一酸化炭素ガスの如き未燃焼の燃料を含有する可能性多く液態乃至氣態燃料を燃やして生じた大気は、完全燃焼の生成物、即ち水蒸氣と二酸化炭素を含有してゐるわけである。燃焼といふ觀點からすれば、石炭の如き固態燃料の燃焼に依つて生じた大気は與炭性のものであり、燃料油乃至はガスの燃焼に依つて生じた大気は脱炭性のものであるが、この二つのうちでもガス燃料から生じた大気は最悪のものである。

燃料の成分が重要

これら三種の燃料の燃焼に依つて生ずる空氣の型を決定するに、今一つ重要な役割をなすものは燃料の化學成分である。例へば石炭はその大部分が炭素であり、水素の含有量は極めてわづかである。燃料油は石炭の二倍の水素を含有してをり、天然ガスは三者のうちで最も多量の水素を含有してゐる。水素の燃焼に依つて水蒸氣が生じこれは炭素の完全燃焼に依つて生ずる二酸化炭素よりも強力な脱炭作用を有してゐる。化學成分の觀點からすれば、石炭を燃やして生じた大気は、燃料油から生じた大気に比して脱炭作用の傾向が少いが、然し天然ガス燃焼に依つて生じた大気に比すれば脱炭性傾向は少いであらう。

直接火熱の場合において、大抵の爐の操業者は出來得る限り火焰に煙をたて、おくやうにしてゐる。かうするのは勿論これに依つて幾分か未燃焼燃料を残しておかうといふのである。そしてかゝる大気を以てすればスケールのつくことも少く、且恐らくは脱炭を防止し得るであらう。然しながら、概してスケール片は脱炭片ほどには損失とならぬといふことを記憶しておく必要がある。したがつてもし製品がスケールに抵抗できるものであつたならば、やゝ多量の大気を以て火熱し、鋼の成層を完全に酸化せしめ、かくしてスケール化をして脱炭部分を吸収せしめ、それを酸洗に依つて全部除去してしまふのである。餘り酸化力の多くない CO_2 と H_2O の水蒸氣と結合した、少量の未燃焼燃料を含んだ大気の場合に於ては、多量の脱炭が生じスケールの生成は少量である傾向がある。ところで、この脱炭された成層の一部分はスケールを酸洗して除去したのちまでも残留する。

レトルト型の爐では、容器に入れて調節された大気中で操作される。こゝに問題とするのは、鋼の表面の炭素に變化を生ぜしめぬやう、容器内に特別に調節した大気を用意したものについてである。今日もつとも普通に行はれてゐる大気は分解アンモニア及び半燃焼燃料ガスである。

先づ最初、75% H_2 と 25% N_2 とから成る分解アンモニア NH_3 を調べてみることにしよう。濕氣を有する水素は強力な脱炭作用があるから、このガスは極度に乾燥してゐないと成功しない。この乾燥法としては、ガスを活性化されたアルミナを含む室を通過せしめればよいのである。この活性アルミナは、水分は全部吸収し、これも亦好ましくない非分解 NH_3 も吸収する。分解アンモニアを以てする場合液態に水封された、完全に密閉されたレトルトが必要である。即ち大気中の酸素と結合して水蒸氣となる危険があるからである。このガス中には何れも與炭的要素を含んでゐないので、鋼表面に生ずる炭素量の變化と云へば即ち脱炭作用のみである。分解アンモニアは正しく用ひれば鋼に對して不動的なものである。それは乾燥窒素も乾燥水素も完全に不活性である事實に依る。

いま一つの一般に用ひられてゐる大気は、たとへば天然ガスの如き燃料ガスを部分的に燃焼せしめて特につくつたものである。燃焼

に依る生成物たる CO_2 及び H_2O は除去し、 CO 、 H_2 、 CH_4 及び N_2 を残す。これら各々の存在量は、燃焼の程度に依つて支配される。この燃焼を適當に調節して、ごく少量の CO 及び H_2 は別として、殆ど全く窒素から成るガスをつくることも可能である。分解 NH_3 の場合に於けると同様の脱炭の事實は、このガス中に存在してゐる水素及び水素と H_2O 蒸氣との結合にも當てはまる。この種の大気の今一つの活潑な成分は CO であつて、これは與炭の作用をする。分解 NH_3 の場合に於ける如く、密閉したレトルトが必要でも少しだけでも酸素が存在して居れば、それは H_2 及び CO と結合して H_2O 蒸氣及び CO_2 が生ずるからである。しかしながら、與炭成分としてのこのガスに對しては、分解 NH_3 に對して用ひるのに比して、水封乃至レトルト効果は稍低くともよい即ち CO 及び CH_4 が存在してゐれば、これらは一定の限界内に於て、脱炭の成分と均衡を保たうとする傾向がある。 CO と H_2 との両者が存在してゐるため、もしこの種のガスを含んだ空氣を適當に使用しないと、處理を受ける鋼が與炭或は脱炭されることになる。

保護ガスとして使用すべき純粋窒素の製造が實行し得るものとして、かゝる大気の効果を考へてみる必要がある。レトルト内で使用すべき大気は、レトルトの裝入乃至は液封の際或ひは不完全なレトルトや水封の結果集められた空氣の酸素と濕氣を逐出すなり、消滅せしめるなりするために、押出または清掃を必要とする。純粋の窒素は不活潑であるから既存の酸素に對しては反應を呈しない。したがつて、かゝる大気ガスは機械的にかゝる不純物をレトルトから押出すことが出来るのみである。しかしながら、もし保護大気として用ひられてゐるガス中に H_2 か CO か、乃至はこの両者が存在してゐるとすれば、それらは化學的に酸素と結合する。かくて H_2 及び CO は清掃物として作用する。そしてこれらの二つの成分を含む氣體ガスは存在する酸素を押し出すことが出来ると同時に、これを消費せしめることも出来るのである。

結論として、高温度に於ける鋼の表面炭素に影響を及ぼす主要な因子を次に一括列挙しよう。

- 1). CO と CH_4 ガスは與炭の原因となる。
- 2). O_2 、 H_2 (濕)、 H_2O 及び CO_2 ガスは脱炭の原因となる。
- 3). H_2O 及び CO_2 に依る脱炭作用を免れるためには H_2 及び CO はそれぞれ H_2O 及び CO_2 の 10 倍づなければならぬ。
- 4). 鋼の成分に質的影響を與へずして任意に鋼の炭化物を分解することも出来るし、またはスケールを生ぜしめることなく脱炭せしめ得る。
- 5). 直接火熱の場合に於ては、還元大気を以て操作してスケールを少し多量の脱炭部(これは酸洗に依つて除去することはできぬ)を生ずるよりも酸化性大気をつくつて、スケールをして脱炭された區域を吸収せしめる方がまさつてゐる。
- 6). 保護大気として分解アンモニアを使用する場合には、液封されたレトルトを用ひることゝ、その分解アンモニアが完全に乾燥してゐることが必要である。
- 7). 保護大気として部分的に燃焼した燃料ガスを用ひる場合には、分解アンモニアの場合よりも、水封とレトルトとは効果が多少乏しくてもさしつかへない。しかしながら、この種のガスは與炭と脱炭との兩方を生ぜしめることに注意せねばならぬ。
- 8). 保護大気としての純粋な窒素は、比較的少量に用ひねばならぬ。なぜかと云へば、該窒素が既存の酸素を除去し得るのは、たい機械的な押出作用に依るのみであるからである。純粋窒素を用ひる場合に於ける、これに代る方法と云へば、比較的これより低廉にして而も活潑な、何か他のガスを以て清掃することである。(昭和製鋼調査月報 3(康 8)9月號より、字句多少略)