

翻譯

製鋼過程に於ける炭素の化學變化

Der chemische Umsatz des Kohlenstoffs

H. Schenck: Einführung in die physikalische Chemie der Eisenhüttenprozesse.

Bd. II. Die Stahlerzeugung. S. 44—58.

Der chemische Umsatz des Kohlenstoffs.

Allgemeines. Die Kohlenstoffabscheidung bei den Herdfrischverfahren.

荒井洋一譯

I. 概 説

鋼浴から炭素が除去される事は次の様な化學方程式に依て示される。 $C + FeO \rightleftharpoons Fe + CO$

平爐鋼浴の活潑なる運動に於て認められる如く沸騰期間中の此の化學變化は大部分鋼浴の内部及鋼滓と熔鋼の境界面で行はれ、此處で溶解して居る炭素と溶解して居る酸化第一鐵が相互に反應し合ふのである。一酸化炭素發生の爲鋼浴も鋼滓も沸騰し熔鋼や鋼滓が滴状になつて飛び出しそこで加熱ガスに包まれ加熱され一部分は又酸化される。此の現象は熔鋼及鋼滓の加熱を助成する。何故なら鋼浴が動揺すると加熱ガスから輻射並に對流に依て熱の移動して来る面が大きくなり熱移動が鋼浴の深部迄促進されるからである。金屬の酸化の場合にも熱が發生するが、しかし發生した酸化第一鐵は炭素に依て再び還元されるから此の熱が加熱を助成させることは殆どない。製鍊過程の際熔酸化に依て生ずる酸化第一鐵の量だけでは多くの場合炭素量を希望濃度迄引下げるのに十分でなく、反應が始まる爲には既に金屬の熔落ち以前に加熱ガス中で固體鐵が燃焼する結果生ずる酸化鐵又は鐵石として供給される酸化鐵が存在して居なければならぬ。熔落ちの際に生ずる酸化物の量は装入物の選擇や加熱ガスに混合する空氣量を變へる事に依り或る程度迄變化させる事が出来る。

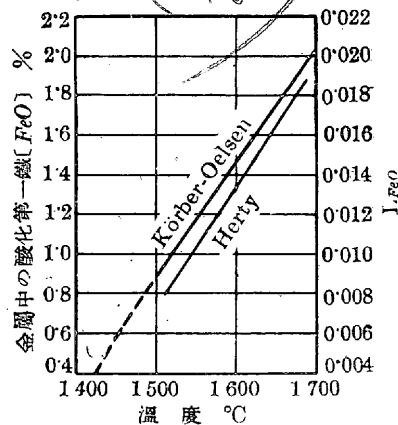
C. H. Hertzy¹⁾に依れば熔落ち時の酸化を減少させるに必要な條件は次の如くである。

1. 表面の餘り大きくない適當な鋼屑を選ぶこと。
2. 過剩空氣を減少せしめ熔酸化を減少させること。

3. 熔落ち時間を短縮させること。
4. 銑鐵の Si 量及 Mn 量の配合に就て装入物の組成を調節すること。
5. 石灰石の量を減少せしめる事即ち其の分解の際に生ずる炭酸ガスの量を減少させることになる。

熔解時間を短縮させるに必要な強い熔は強い酸化作用を呈するので、上記の 2 及 3 の點は其のまゝでは兩立し難い。

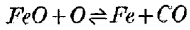
熔落後金屬が酸化第一鐵を完全に或は殆ど完全に飽和してゐると云ふことはあり得ない様である F. Körber 及 W. Oelson²⁾ 並に C. H. Hertzy³⁾ の研究より推察される様々熔鐵の酸化鐵吸收能(飽和程度)は熔落ちた時の溫度に於ては尙極めて小さい(第 15 圖に於て 1450°C の時熔鐵は凡そ 0.6% FeO を含有するが、此の量は化學量論的には 0.1% の炭素と作用して分解されてしまふ程度である)。しかしもつと本質的な事實は熔落ちの際に出来る酸化鐵は裏付材料や石灰及其他の熔落ち時の酸化生成物(酸化マンガン、珪酸)と結合し、液状の鋼滓を形成するといふ事である。この鋼滓は酸化鐵の大部分を吸収し、爾後の反應の經過するにつれて酸化現象を遂行させるのに必要な酸化鐵の貯へ場所となる。酸化鐵の濃度が未だ十分でない時は、鐵石を添加して其の酸化能力を高める。工業的に用ひられてゐる鋼滓はそこに提供される酸化鐵を全部吸収する能力は持つて居るが實際には一部分しか吸収して居らず、不飽和であり従てこれと接觸して居る鋼浴も亦酸化鐵に就て不飽和である。電氣爐法の酸化期に於ては鋼滓は同様の意味に於て酸化鐵貯藏庫の役目をする。酸化性の加熱ガスも無いし、空氣中の酸素が入つて來ること(アーク爐に於ては大氣中の酸素は一部電極と反應して一酸化炭素に變化する)も困難であるから、熔融時の酸化は平爐の場合より遙かに僅少である。従て鋼滓に酸化能力を望むとすれば鐵石を加入して、其の目的を達しなければならぬ。轉爐製鍊法の場合には、酸化現象は専ら金屬中に送り込まれる壓縮空氣中の酸素が鐵を酸化鐵にする事に依て行はれる。鋼滓はベセマー法の場合には



第 15 圖 熔鐵に於ける酸化第一鐵の溶解度及それより計算された分配係數 L_{FeO}

1) Min. Metallurg. Invest. Bull. No. 58; Stahl u. Eisen, 53 (1933) 862.
 2) Mitt. Kais.-Wilh.-Inst. Eisenforsch. Düsseldorf, (1932) 181-204.
 3) 原著, 第 1 卷 132 頁参照

装入された鉄鐵の燃焼生成物及轉爐の裏付材料のみから生成され、トーマス法の場合にはこの他に、尙、石灰の熔解に依て生成されるが、此の鋼滓は次第に生成される酸化第一鐵を金屬から分離させ様とする。従て鋼滓は過程の進むにつれて酸化第一鐵を飽和する様になり、夫々金属中に熔解せる異物質の酸化に再び關與する様になる。物理化學的論説を基礎として炭素反應を論ずる際、研究せねばならぬ問題は脱炭現象の速度及脱炭に適した鋼滓の成分である。兩者とも爐熱の利用法及操作法の問題並に金屬の歩留と關係があるから經濟的に重要な意義を有する。



なる反應の速度は理論的には次の如く表現することが出来る。

$$v = [FeC] \cdot [\Sigma C] \cdot k_1 - k_2 \cdot P_{CO}$$

此の式中炭素の減少速度 v は %C/mn. で測る事とする。分壓 p_{CO} に就ては尙後に詳述する。濃度 $[FeO]$ 及 $[\Sigma C]$ は鋼浴に關するものである。炭素の濃度に Σ の記號を附したのは分析的に測定される熔解金屬中の炭素は、或は炭化物として存し或は原子の形で熔解して存して居ることを想起せしむる爲である。速度恒數 k_1 及 k_2 を始めて直接に探究したのは C.H. Hertý⁶⁾ である。然し H. Schenck, W. Riesz 及 E. O. Brüggemann⁹⁾ 等が鹽基性及酸性平爐に就て更に研究を進めた所—Hertý とは反對に— k_1 及 k_2 は實際上温度並に一期待の如く一爐の裏付材料に無關係であると云ふ結果を得た。これに反して此等恒數の値は $[\Sigma C]$ に依て變るが此の事は炭素に二つの相異なる分子形が存在する事に基づくものである。普通問題にされる炭素濃度の範圍に於ける恒數の數値を第14表に示す。

更に我々が鋼滓成分の研究をするに當つて考慮すべきは鋼及鋼滓中の酸化鐵の含有量に關して分配律を適用せんとする試みである。分配律は此處では次の形に書かれる。

$$\frac{[FeO]}{(FeO)} = L_{FeO} \dots\dots\dots (V)$$

我々は F. Körber 及 W. Oelsen が $FeO-MnO$ 系鋼滓に就て測定した恒數を用ふる事とするが此の數値は鐵中の酸化鐵の飽和濃度(第15圖)を100にて除すると⁷⁾得られるものである。此の數値には次の様な簡単な直線的關係がある。

$$L_{FeO} = 0.588 \cdot 10^{-4} t^{\circ}C - 0.0793 \dots\dots\dots (Va)$$

(數値に就ては第15圖並に第15表参照)

方程式 (V) を速度方程式と結合させると次の様な式が出来る。

$$v = (FeO) [\Sigma C] \cdot k_1 \cdot L_{FeO} - k_2 \cdot p_{CO} \dots\dots\dots (1a)$$

反應速度 v が零となつて平衡状態に至ると良く知られてゐる如く次の關係が得られる。

$$\frac{p_{CO}}{(FeO) [\Sigma C]} = \frac{k_1}{k_2} \cdot L_{FeO} = K \cdot L_{FeO} \dots\dots\dots (1b)$$

但 K は平衡恒數を表し此の恒數も温度とは實際上無關係であるが、炭素量に依て變化する。(第14表)

本方程式に於ける (FeO) は鋼滓中の遊離酸化鐵濃度をあらはすに他ならず、前章にて記述した如く此の量は鐵の全含有量 (ΣFe) と濃度や他の鋼滓成分の濃度に依つて關係づけられて居るのである⁸⁾。

4) 原著. 第2卷. 197頁参照.
 5) Stahl u. Eisen 50 (1930) 1785.
 6) Z. Elektrochem. 38 (1932) 562; Stahl u. Eisen 52 (1932) 831.
 7) 原著, 第1卷137及241頁参照
 8) 原著, 第2卷6頁参照

この量と炭素反應の經過との關係を展開させるのが次章の問題であるが、鋼滓の性質も種々異つて居り、又其の過程も多種多様であるから、脱炭を詳論するに當ては酸性及鹽基性製鋼法(平爐法及電氣爐法)並に酸性及鹽基性轉爐精鍊法に分類することにする。

第14表 $FeO + C \rightleftharpoons Fe + CO$

なる反應の平衡恒數と速度恒數 (H. Schenck 及共同研究者に依る)

$[\Sigma C]$	k_1	k_2	$k_2 \cdot P_{CO}$	$K = \frac{k_1}{k_2}$	$K \cdot [\Sigma C]$
0	0.418	0.00458	0.00504	91.4	0
0.1	0.416	0.00458	0.00504	91.0	9.1
0.2	0.414	0.00457	0.00503	90.5	18.1
0.3	0.383	0.00455	0.00501	85.3	25.6
0.4	0.357	0.00453	0.00498	78.9	31.6
0.5	0.332	0.00450	0.00495	73.8	36.9
0.6	0.301	0.00446	0.00490	67.5	40.5
0.7	0.271	0.00440	0.00485	61.6	43.1
0.8	0.250	0.00435	0.00479	57.5	46.0
0.9	0.232	0.00429	0.00472	54.1	48.7
1.0	0.220	0.00424	0.00466	51.8	51.8
1.1	0.207	0.00417	0.00459	49.6	54.6
1.2	0.194	0.00412	0.00453	47.1	56.5
1.3	0.178	0.00407	0.00448	43.7	56.9
1.4	0.165	0.00403	0.00444	41.0	57.3
1.5	0.157	0.00398	0.00438	39.5	59.3

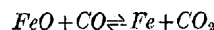
第15表 (1部) 熔鋼-鋼滓間の酸化第一鐵の分配率

$t^{\circ}C$	1477	1502	1527	1552
T	1750	1775	1800	1825
(V) L_{FeO}	0.0076	0.0090	0.0105	0.0120

II. 平爐製鋼法に於ける脱炭

1. 一酸化炭素の分壓

脱炭速度の式に現れて来る p_{CO} なる量は反應の場所即ち炭素分子と酸化鐵分子とが互に衝突する場所に直接作用して居る一酸化炭素の分壓の意味に解すべきである。既述の如く反應は主として鋼浴中及鋼滓と金屬の境界面に於て起る。沸騰過程に於ては金屬から微量の窒素や水素も放出され更に一酸化炭素及水素は酸化鐵と反應し次の式に従て炭酸ガス及水蒸氣を形成するであらう。



それ故反應場所に於てはガス混合物の全壓として次の式が成立する。

$$P = p_{CO} + p_{CO_2} + p_{H_2} + p_{H_2O} + p_{N_2}$$

さて金屬から放出された水素及窒素の量は反應に依て生成された一酸化炭素の量に比して非常に小さいから上式中の終りの三ガスの分壓は無視することが出来る。従て反應場所に作用する全壓は次式で示される。

$$P = p_{CO} + p_{CO_2}$$

然るに炭酸ガスの分壓 p_{CO_2} に就ては説明の必要があらう。 $FeO + CO \rightleftharpoons Fe + CO_2$ と云ふ反應に(越えることの出来ない)平衡状態が存する限り、分壓 p_{CO_2} の取り得る最高の値は質量作用の支配する所に従ひ (P に關する上式を考慮して) 次の形で書きあらはす事が出来る。

$$\frac{p_{CO} [FeO]}{p_{CO_2}} = K \cdot p_{CO} = \frac{p_{CO} [FeO]}{P - p_{CO}}$$

$$\text{即ち } p_{CO} = \frac{K \cdot p_{CO_2} \cdot P}{[FeO] + K \cdot p_{CO_2}}$$

平衡恒数 K_{CO_2} は第 136 圖(原著 239 頁)に示した通りである¹⁾。金屬中の酸化鐵の濃度は非常に小さいものであつて、平爐法の條件の下では 0.3% を越えることは稀であるから p_{CO} は P よりも極く僅かに小さいだけである。

例: $P=1.1 \text{ atm}$ とすれば、 1620°C の時、 $K_{CO_2}=\text{約}20$ で従て p_{CO} の最高値として

$$p_{CO} = \frac{20 \cdot 1.1}{0.3 + 20} = 1.08 \text{ atm} \text{ が得られる。}$$

上の如く計算された P と p_{CO} との差は重要なものではないが、温度の下降するに従て K_{CO_2} が小さくなる爲に次第に大になる。然し低温に於ては鋼は前例に於けるよりも更に酸化鐵含有量が少くなると云ふ事情があるから、これは打消され、そこで吾人は $P=p_{CO}$ と置き従て反應場所に發生したガスは實際的に純粋な一酸化炭素であると假定する²⁾。ガスが生成する場合には反應場所に存する熔融金屬及熔融鋼滓の静水壓力 P_M 及 P_S 並に加熱ガスの壓力 p_H に相當する壓力を受けてゐると云ふ事を考慮すれば p_{CO} の絶対値が得られる。

$$\text{即ち } p_{CO} = p_M + p_S + p_H$$

それに加へて理論的には更に摩擦壓の大きさも加へられるべきであるが、これは無視する事が出来る。平爐に於ては p_H は實際上大氣壓と等しい。鋼滓及金屬の密度を S 、厚さを h (m) で表せば静水壓力は次の如し。

$$p_M = \frac{h_M \cdot S_M}{10} \text{ 及 } p_S = \frac{h_S \cdot S_S}{10}$$

$S_M = \text{約} 7$, $S_S = \text{約} 3$ とすれば鋼浴内部の一酸化炭素の壓力は、

$$p_{CO} = \frac{h_M \cdot 7}{10} + \frac{h_S \cdot 3}{10} + 1 \text{ となる。}$$

脱炭は鋼浴の種々の深さに於て行はれるから反應場所として鋼滓と金屬の境界面を考へるか或は爐床を考へるかに依り p_{CO} は夫々變つて来る。然し H. Schenck, W. Reß 及 E. O. Bruggemann³⁾ に依る平爐法の實驗的研究に於ては

$$p_{CO} = 1.1 \text{ atm}$$

なる平均値にて計算すれば觀察事項が總て十分に説明される事が示され、又 H. C. Vacher 及 E. H. Hamilton⁴⁾ の實驗室的測定も良く結論づけることが出来る。此の數値は譬へば反應場所の上に 10cm の厚さの鋼浴があり、更に同じく 10cm の厚さの鋼滓層のある事に相當する。鋼滓の厚さを同一とし反應場所の深さが熔鋼面下 20cm の時は $p_{CO} = 1.17$ と計算される。然し此の他、著者及共同研究者の多數の測定が示して居る様に、大きな平爐の際には、浴の種々な深さに於ける p_{CO} の値を求めるには及ばずどの場合でも $p_{CO} = 1.1 \text{ atm}$ なる平均値にて満足すべき結果が得られる。更に脱炭速度が普通の範圍にある時は、反應速度の式から判る様に p_{CO} の比較的小さい變動は殆ど注目するに及ばない。上記の式に於ては p_{CO} は K_2 と共に $k_2 \cdot p_{CO}$ なる積として現れるから、第 14 表及び其の他にも此の積の値が ($p_{CO} = 1.1 \text{ atm}$ として) 記載されて居るが、強調したい點は、平爐法に對する此等の數値は決して轉爐製鍊法の場合の計算には用ひられぬことである。然し電氣爐法に對しては $p_{CO} = 1.1 \text{ atm}$ としても一向に差支へない。

1) 原著第 1 卷 292 頁及第 23 表 (K_2' として記載してある) 参照

2) 次章参照

3) Z. Elektrochem. 38 (1932) 569; Stahl u. Eisen 52 (1932)

831

4) Stahl u. Eisen, 51 (1931) 1033-1034

沸騰期間には鋼浴を覆ふ鋼滓層の上に滴狀の金屬が飛び出し加熱ガスの中に入るので、此處でも鐵の脱炭の幾分かが行はれる譯であるが此の場合の p_{CO} の値を想像することは出来ない。滴狀の金屬から發生する反應ガスが加熱ガスと金屬との間に丁度緩衝層として挿入されると假定すれば、 $p_{CO} = \text{約} 1 \text{ atm}$ と見積るのが正しい。然し十分抵抗力のある緩衝層を構成させる程ガスの發生が十分でないならば一而もこの緩衝層は焔に依て行はれる金屬の酸化の爲取り去られるに違ひない。加熱ガスは p_{CO} なる分壓の大きさに著しい影響を與へる。同一爐内にあつても焔ガスは場所に依て成分を異にし⁵⁾。更にガス及送風の選擇並に爐の構造及偶然に起る色々な事情例へば扉が密着しないとか、傾注爐に於ける隙間等と關係がある爲に、斯る場合には無雜作に取扱ふわけには行かない。然し雰囲気内での脱炭は鋼滓の下に行はれる脱炭に比しては第二義的な役目をするに過ぎない。

2. 鋼滓中の遊離酸化鐵が脱炭に及ぼす影響

鋼滓の組成や温度の及ぼす影響から脱炭現象を論述するには、次の脱炭速度式から始めなければならない。(前頁参照)

$$v = (FeO) [\Sigma C] \cdot k_1 \cdot L_{FeO} - k_2 \cdot p_{CO} \dots \dots \dots (1a)$$

式中 $[\Sigma C]$ は鋼浴の炭素量を、又 (FeO) は鋼滓中の“遊離”酸化鐵を意味する。この式より、温度一定の時は脱炭速度 v ($\% \text{ C/mm}$) は鋼滓中の遊離酸化鐵の濃度に比例して上昇すると云ふ結果が得られ、更に亦炭素量が増大しても k_1 及 k_2 は $[\Sigma C]$ と關係があるから¹⁾ 脱炭速度は上昇するが比例するわけではない。

遊離酸化鐵濃度が變化しない鋼滓の下に炭素量一定の鋼浴があるならば、分配係數 L_{FeO} が温度に比例するから²⁾ 脱炭速度は温度に比例して上昇する。

(1a) を (FeO) に就て變形すれば、

$$(FeO) = \frac{v + k_2 \cdot p_{CO}}{[\Sigma C] \cdot k_1 \cdot L_{FeO}} \dots \dots \dots (1C)$$

となり、炭素量及温度一定の時、脱炭速度が v である爲に必要な鋼滓中の遊離酸化鐵の濃度が得られる。先づ、鋼の炭素含有量、脱炭速度、温度及鋼滓中の遊離酸化鐵の濃度の間に存する數量的關係を示さう。

最も簡単な場合は鋼滓と鋼とが平衡を保つてゐる場合、即ち炭素の變化が全く停止して居る状態である。製鋼者は斯る状態の鋼浴を“鎮靜”と呼んでゐる。(1C) 式より、平衡状態にある ($v=0$) 鋼滓の遊離酸化鐵含有量は、沸騰中のものに比して小さい筈であると思ふことが知られる。沸騰過程を維持する爲には (FeO) は平衡濃度よりも大でなければならない。換言すれば (FeO) の平衡濃度とは或る炭素量の鋼浴を沸騰状態に保つに必要な鋼滓中の遊離酸化鐵の最少濃度、最小要求量³⁾ である。

例: 鋼浴は 0.5% C を含有し温度は 1577°C とする。第 14 及 15 表より斯る條件の場合には、(1C) に代入すべき數値は次のやうになる。 $k_1 = 0.332$, $k_2 \cdot p_{CO} = 0.00495$, $L_{FeO} = 0.0134$ 。斯くて鋼滓中の遊離酸化鐵の最少要求量は $v=0$ として次の値が得られ

5) 例へば S. Scheicher, F. Lütz の測定参照 (Berichte des Stahlwerksausschusses des Ver. dtsh. Eisenh. Nr. 142.)

1) 第 14 表参照

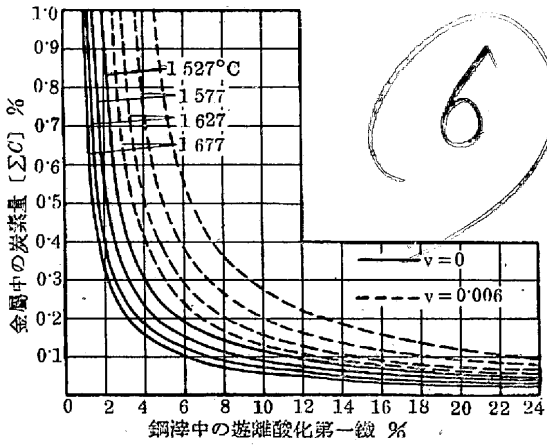
2) 第 15 表参照; 加之同じ組成の鋼滓では温度が高くなると (FeO) が増加する。

3) 或る過程で (FeO) が平衡濃度より小さくなると、適當な條件の下では、 V が (1a) に依つて負になるから復炭が行はれる。

る。

$$(FeO) = \frac{0 + 0.00495}{0.5 \cdot 0.332 \cdot 0.0134} = 2.25\%$$

斯様な濃度の時は鋼浴は鎮靜する。此の温度にて脱炭作用を続行させるにはどうしても遊離酸化鐵の濃度を幾分高目にしなければならぬ。



第16圖 v=0 及 v=0.006% C/mn なる時種々の温度に於ける鋼の炭素量と平爐浴中の酸化鐵との關係

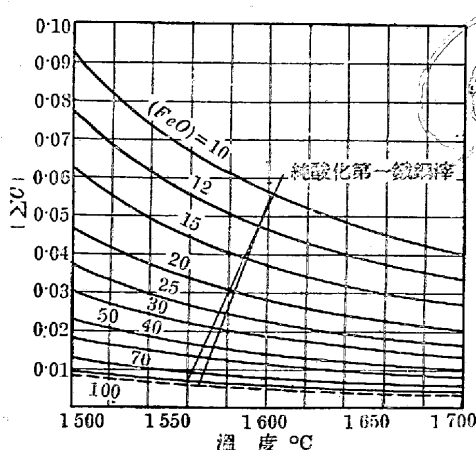
同時に (FeO) の平衡濃度に對應する [ΣC] の値は此の (FeO) の濃度にて得られる最少の炭素量を示すものなることは明かである。

前例に倣つて v=0 (平衡) 及、v=0.006 なる時の鋼の炭素含有量と遊離酸化鐵の濃度 (FeO) との關係を求め第16圖に掲げた。脱炭速度を 0.006% C/mn に維持する爲には、鋼浴の遊離酸化鐵の濃度は平衡時の規準濃度より遙かに多量を要する。

脱炭速度が増大すれば、鋼浴中の遊離酸化鐵が増加するといふ事は次の様に考へると最も簡単に判る。即ち炭素の濃度範圍が 0~0.5% C ならば $K_2 \cdot p_{CO}$ は 0.005 附近にある (第14表) 炭素量がこの範圍内で脱炭速度が v=0.005% C/mn の値を有するものとすれば (FeO) はこの炭素量で平衡状態の時の2倍である。これは式(1C)より直ちに得られる。

種々の遊離酸化鐵濃度の鋼浴の下で炭素が何の位減少して行くかといふ問題は、反應は平衡状態 (V=0) にて終了すると云ふ點を考慮するならば、既に第16圖に依つて十分解答が得られてゐる。が更にそれ以上の説明は同様にして計算せられた第17圖に依つて得られる。

第17圖は炭素量が非常に低い場合に就て炭素量と温度との關係を圖示したものである。この圖に依れば温度を高くすることは鋼の脱炭を助長する。鋼浴が示し得る遊離酸化鐵の最高量は



第17圖 種々の濃度の(遊離)酸化鐵鋼浴の下に於て到達しうる鋼の最小炭素量(平爐法に對してのみ)

(FeO)=100 であるがこれは鋼浴が酸化鐵のみからなる事に相當し

實際の平爐操業に於て現れて來ることはない。それにしても平爐に於ては鋼は純酸化鐵鋼浴の下にても完全に脱炭せられないと確認して良いであらう。

第17圖中 (FeO)=100 の場合の點線は前に考察したやうに CO の他に CO₂ も生成される事を計算に入れたものである。これに依れば、斯様に FeO-濃度の高い場合でさへ實際上 CO₂ の生成は吾々の觀察によつて何の役割をも演じてゐないのである。

以上説明せる所は酸性及鹽基性平爐法の何れの場合にも適用して良い。何故ならば先づ考慮されるのは鋼浴中に遊離状態で存在する酸化鐵だけであり我々は既に前章に於て鋼浴中に遊離酸化鐵と其の全成分との關係を明かにしたのであるから酸性或は鹽基性鋼浴の下で脱炭過程を研究するには最早何等原理的な困難は無い譯である。

3. 鹽基性平爐に於ける炭素の反應

第 II-IV 表) と前頁に述べた所とを考へ合せると、鹽基性鋼浴中に含まれる遊離酸化鐵の量を定める事が出来る。従つて或る温度に於ける或る組成を持つ鋼浴に就てこれ等の表より遊離酸化鐵の濃度 (FeO) を推定し前章で行つた様に此の (FeO) 値にて脱炭が如何に行はれるかを研究することが出来る。逆に或る温度にて炭素量及脱炭速度一定なりとすれば、斯る條件の時の鋼浴中の遊離酸化鐵量 (FeO) を計算に依りて求め、且此の (FeO) 値には如何なる鋼浴が相應するかを證明する事も出来る。兩方法は次の様にして行はれる。

先づ鋼浴と鋼中の炭素との間の化學變化は v=0 なる平衡に達する迄行はれると假定すれば、(1C) 式に従ひ鋼の夫々の炭素量 [ΣC] に對して温度に依り決まる (FeO) の値がある。

第18圖(原著第2卷42頁)を得た考へ方に倣つて珪酸量 (ΣSiO₂) 及石灰量 (ΣCaO)' が種々變化する場合炭素と平衡にある鋼浴中の全鐵量 (ΣFe) が如何になるかと云ふことを研究し様と思ふ。(ΣCaO)' + (ΣSiO₂) の總和を 50 及 60% と假定し温度が 1527°C と 1627°C の場合の結果として第18圖が得られる。平衡の法則に従つて鋼の脱炭量が多ければ多い程鋼浴の遊離酸化鐵量は多くなければならぬものであるから、鋼浴の鐵量 (ΣFe) も炭素量の低下に伴つて益々上昇する。更に鋼浴の鐵量は温度一定としても石灰及珪酸の量に従つて、著しく變動し得るものであることは注意すべきである。尙亦温度が上昇する程此の量は減少する。

第18圖 a 乃至 d に示した鋼浴中全鐵量 (ΣFe) は一定の炭素量に到達する爲に必要な鋼浴中の鐵の最少要求量を示すもので、これは製鋼者が鎮靜熔解 ("Ausgekochte") かキルド熔解 ("to'gekochte") (即ち平衡状態の事) と名づけてゐる状態に相當する。

沸騰過程を更に繼續させるには鐵量をこの最少限度以上に高めなければならぬ。これは或場合には鎮石を投入する事に依つて行はれるが、鹽基性鋼浴の範圍内では管へば砂を投入して珪酸含有量 (ΣSiO₂) の増加を圖つても同じ結果を得る。

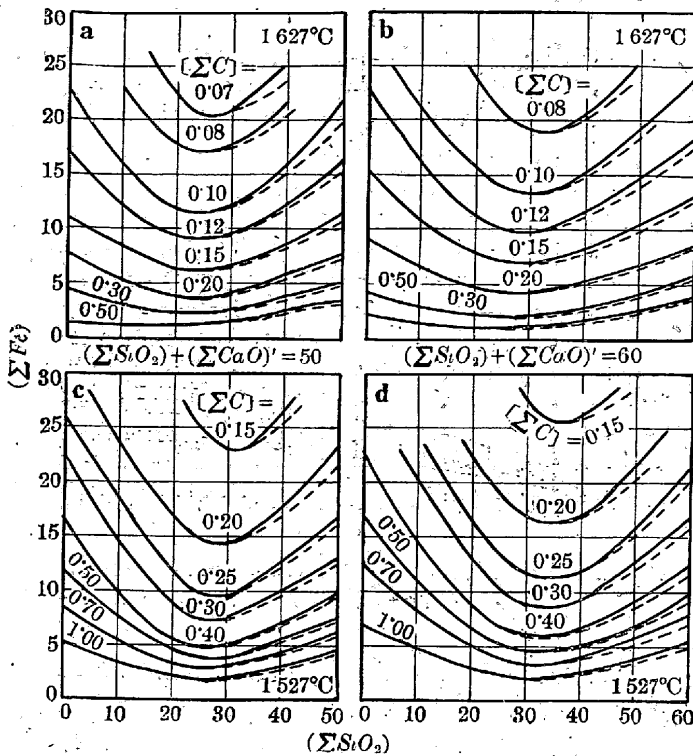
管へば第18圖 b に就て見るに 1627°C に於て 0.15% C の熔鋼は (ΣFe)=10% とすると (ΣSiO₂)=12% にして (ΣCaO)'=48% なる鋼浴の下に鎮靜することが知られる。鋼浴中全鐵量 (ΣFe)

1) 原著、第2卷附録圖表第2參照

2) (ΣFe) と云ふのは酸化物の形で存在せる鐵の事だけである。

3) 原著、第2卷44頁參照

28 x 31 = 868 6



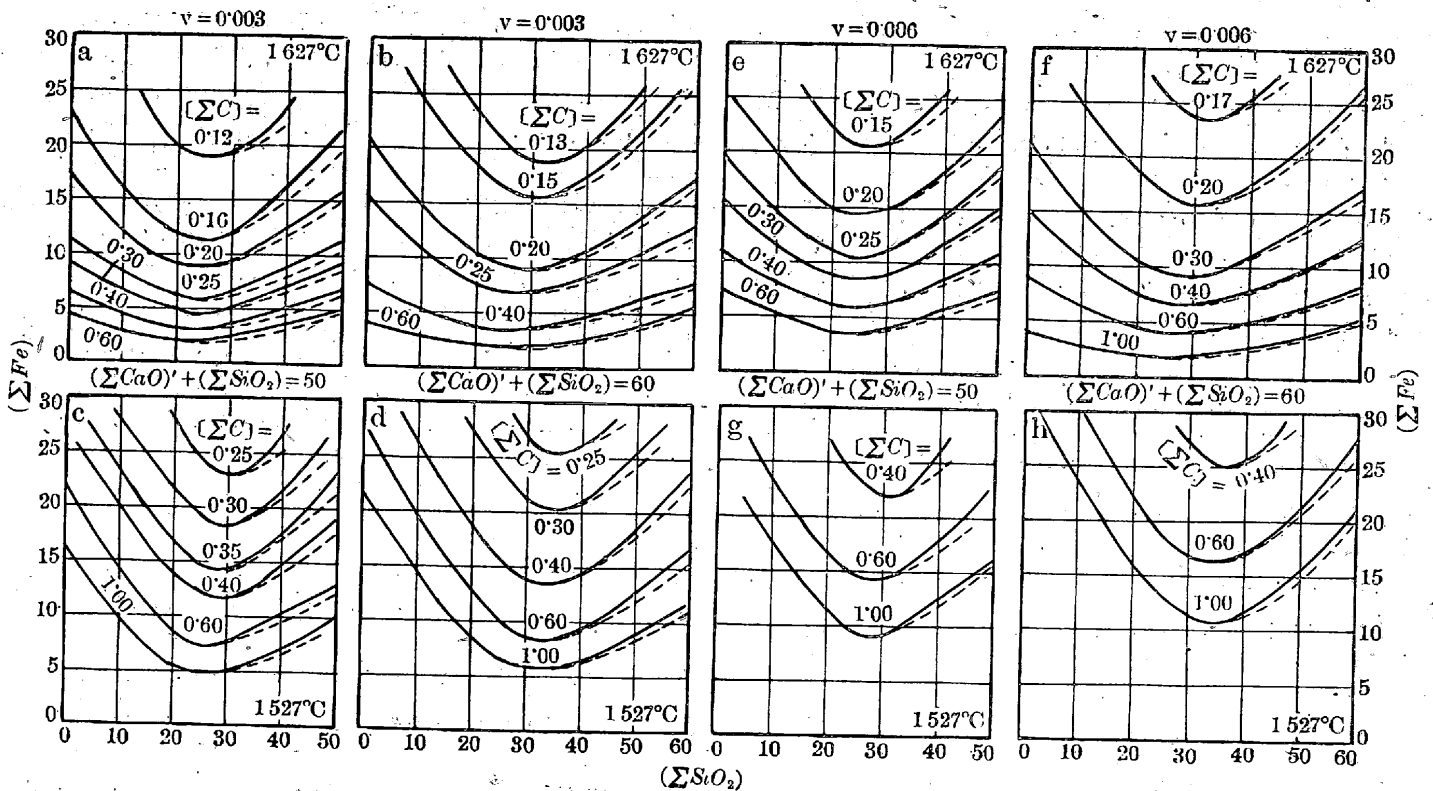
第 18 圖 炭素量の種々異なる鋼が平衡状態 ($v=0$) にある時、鋼滓中の全鉄量と石灰量及珪酸量との関係。實線は $(\Sigma MnO)=10\%$ の時、点線は $(\Sigma MnO)=20\%$ の時を示す (平爐作業にのみ適用)

を 15% に上昇させることに依り炭素量は 0.12% に低下させられる。鋼滓の鉄含有量を 10% 以上にせず、鋼を 0.12% C で鎮静させるには、石灰量 $(\Sigma CaO)'$ 及珪酸量 (ΣSiO_2) を次々 36% 及 24% に變へなければならぬ。

平衡状態になつた過程に再び精錬作用を繼續させ得る第 3 の方法は温度を上昇させることである。しかし平爐の場合には鋼浴の加熱が著しく進捗するのは沸騰期間の間だけであるから³⁾これは唯理論的性格のものに過ぎない。しかし電氣爐の場合には温度上昇は電力を増大すれば可能である。

脱炭を活潑にする爲に普通に用ひられる方法は鐵礮を附加することである。これに依つて鋼滓中の全鉄量 (ΣFe) 並に遊離酸化鐵の濃度が高められる。此の場合にも鋼滓の鉄所要量は温度、石灰及珪酸量、浴の炭素量及目的とする脱炭速度に依つて決められる。第 18 圖と同様にして得られた第 19 圖 a-h は脱炭速度を $v=0.003$ 及 0.006 に保持するに必要な鐵量を、温度 1527° 及 1627°C に於て記載したものである。曲線の性質は第 18 圖 ($v=0$) に比して定性的には不變であるが、鋼滓の鉄所要量は脱炭速度の増大に伴つて著しく上昇する。其の他の關係は其の儘變らない。

温度 1627°C $(\Sigma SiO_2)=15\%$, $(\Sigma CaO)'=35\%$ なる時は 0.20% C の熔鋼は $(\Sigma Fe)=45\%$ にて鎮静し得るが ($v=0$, 第 18 圖 a), 同一炭素量のものが $v=0.003$ 或は $v=0.006$ にて精錬をうける場合には、同じ温度、同じ珪酸量及石灰量に於ては $(\Sigma Fe)=10\%$ 及 $(\Sigma Fe)=17\%$ が必要である (第 19 圖 a 及 c)。

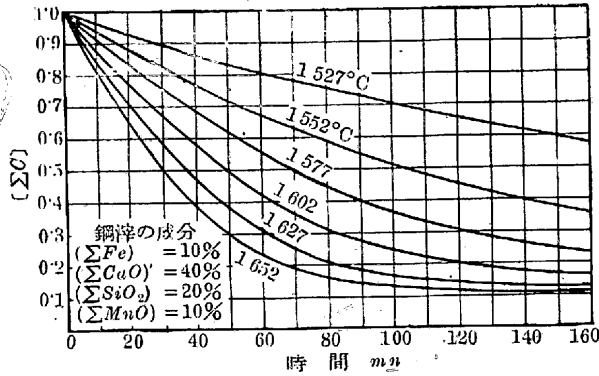


第 19 圖 種々の炭素量の鋼の速度 $v=0.003$ 及 $v=0.006\%$ C/mn にて精錬をうける時に於ける鋼滓の全鉄量 (鉄所要量)、石灰及珪酸量の關係

實線は $(\Sigma MnO)=10\%$ 点線は $(\Sigma MnO)=20\%$ (平爐作業にのみ適用)

5 x 32 = 160

總てが同一の場合には温度が上昇すると、鋼滓の鐵所要量は低下する。鋼滓の酸化マンガ量は鹽基性鋼滓の鐵所要量によつて實際上は無意義なることが判る(第18圖及19圖)。これは遊離酸化鐵の濃度が殆ど影響を受けて居ない點を考へても理解出来る¹⁾。脱炭作用がマンガン鐵に依つても促進せられると云ふ事實は後述する現象に起因するものである²⁾。



第20圖 種々の温度の一定成分の鋼滓下に於ける鹽基性平爐の炭素減少量の時間的經過

概して鋼滓は長時間経つた後にも餘り變化しないから實際的に同一な成分をもつとして論じて良い。斯様な状態で脱炭作用がどの様になつて行くかを研究することは甚だ示唆に富むところである。第20圖に於ては最初1%の炭素を含む鋼が次の様な一定成分の鋼滓と接してある場合を假定し、種々の温度に就て脱炭の時間的經過を計算したものである。

$$(\Sigma Fe) = 10\%, (\Sigma CaO) = 40\%, (\Sigma SiO_2) = 20\%, (\Sigma MnO) = 10\% \text{)}$$

計算は次の様である。即ち第 II 乃至 IV 表に依り、表に無い温度に對しては内挿法を用ひ上述の鋼滓に應ずる遊離酸化鐵の濃度 (FeO) を求める。等へば次の様になる。

t°C	1527	1552	1577	1602	1627	1652
(FeO)	3.65	4.20	4.70	5.25	5.80	6.30

(FeO) 一定の時、炭素量を $[\Sigma C]_0$ から $[\Sigma C]$ に下げるのに必要な時間 z (單位一分) は次の式に依りて求められる³⁾。

$$z = \frac{2.303}{k_1 \cdot L_{FeO} \cdot (FeO)} \cdot \log \frac{[\Sigma C]_0 - \frac{k_2 \cdot p_{CO}}{k_1 \cdot L_{FeO} \cdot (FeO)}}{[\Sigma C] - \frac{k_2 \cdot p_{CO}}{k_1 \cdot L_{FeO} \cdot (FeO)}} \quad (2)$$

k_1 及 $k_2 \cdot p_{CO}$ は $[\Sigma C]$ に依つて變化するから(第14表)、炭素減少量を少し宛區切つて段々に計算を行ひ次々の區間の始めと終の炭素量に相當する恒數 k_1 及 $k_2 \cdot p_{CO}$ の平均値を適當に上式に代入する。

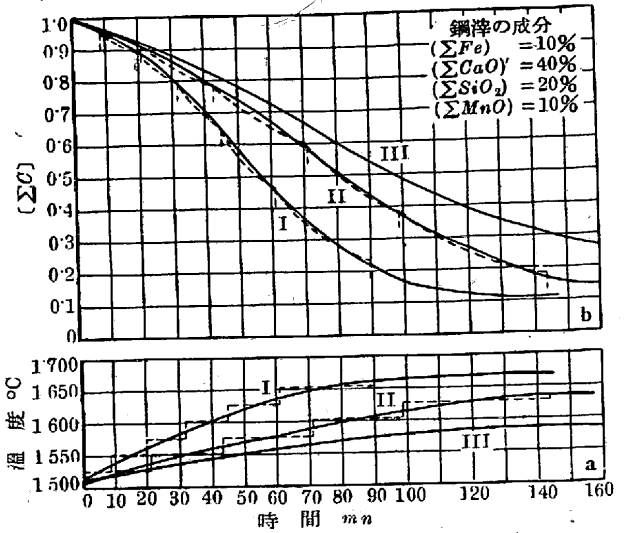
全曲線は炭素量が低下する程平たくなり結局平衡 ($v=0$) に相當

1) 鹽基性鋼滓で (ΣMnO) が增加すると (FeO) が少し減少するから鋼滓の鐵所要量 (ΣFe) は幾分増加する。しかし此の所要量の増加は極く僅であるから、第18-19圖のスケールではあらはれて來ない。

2) 次回翻譯参照

3) (ΣMnO) は實際上意義は無い。

4) 此の式の導き方に関しては原著第1卷108頁参照。但此處では $[FeO]$ の代りに分配律に依り $(FeO) L_{FeO}$ を使用してある。



第21圖 一定成分の鋼滓の存在下で鹽基性平爐の脱炭曲線。I) は温度上昇良好。II) は普通。III) は不良の場合である。

する水平線へ漸近的に近附いて行くのである。炭素の平衡濃度は温度の上昇するに従て低下する。即ち鋼滓の組成が變らぬ時は温度の高い鋼浴は温度の低い鋼浴に比して炭素量が少なくなつてから鎮靜する。何故ならば温度が上昇する時には遊離酸化鐵(酸化鐵化合物の解離が増大する結果)及分配恒數 L_{FeO} が増大するから、同じ理由により、同一の炭素量、及鋼滓の時は熔解温度の高い程脱炭速度は大となる。

脱炭作用中温度は連續的に上昇するものであるから第20圖に示した等温脱炭曲線は實用の目的に對して擴張を必要とする。第21圖 a 及 b に於ては斯様な關係を考慮に入れ、爐(I)は浴の加熱が非常に良好なもの、爐(II)は普通のもの、爐(III)は熱の傳はり方が悪いものと假定した。a 圖には斯くの如く假定した之等の爐の温度の時間的經過を示した。第21圖 b はこれ等の三通りの爐に對して豫期される脱炭曲線を示すが、全期間中を通じて其の成分に變化のない鋼滓が存在することが前提とされて居る。

第21圖 b に示された脱炭曲線は第21圖 a に爐(I)及(II)に就て示せる如く温度上昇が段階的に起ると考へると極めて近似した値で得られる。此の階段は、温度-時間曲線が各階段を底邊とする二つの三角形の斜邊になるやうに選ぶ。第20圖に依つて、最低温度段階(1,527°C)の時の脱炭曲線と到達する炭素量 $[\Sigma C]_1$ を求める。斯くて次の温度段階(1,552°C)の時には $[\Sigma C]_1$ からこの段階の終炭素量 $[\Sigma C]_2$ 迄の精錬過程が得られ、次々と同様に行ふ。箇々の各段階の脱炭曲線を相互に結びつけることに依つて相連續した等温線の鎖(第21圖 b に點線で示す)が出来、これに依つて實際に連續して居る脱炭曲線が得られる。

熱效率が良いと脱炭を急速に行ふことが出来、従て時間が節約せられると云ふ經濟的利點が明らかに認められる。これに對し鋼の品質上の理由からあまり高度の精錬を行ひたくない場合には、調子の良い爐に於ては、石灰量の増加或は全鐵量の減少或は其の兩者の併用に依つて遊離酸化鐵(FeO)を減少させ脱炭曲線を平滑化することが可能となる。従つて脱炭曲線が同一である限り、充分温度をあげ得る爐は調子の悪い爐に比して、石灰量及珪酸量同一の時の鋼滓

1) 原著、第2卷189頁以下参照

中酸化鐵量は少なくて済むのである。

これに反して調子の悪い爐に於いては脱炭速度を高めるには鋼滓中の遊離酸化鐵を増大しなければならぬ。此の目的の爲の規準の方法は次の如くである。即ち鑛滓中の石灰量を減少させ、珪酸量を増大させることであり、結局普通用ひられる手段としては鑛石を附加することである。總てこれ等の規準方法にはその缺點は免かれぬ。即ち珪酸量が増大する程磷と硫黃の除去が困難となり²⁾、マンガン減量が増大する³⁾。又多量の鐵鑛を附加すると熔鋼を或る程度冷却する結果脱炭速度に著しい悪影響を及ぼし屢々希望の作用の得られないことがある。最後手段としては尙鋼を加炭して (FeO) の低い時にも無理に沸騰作用を起さしめ、それに依つて熱の経過を良好にし高温の精鍊を適當に繰返し行ふ方法がある。

第 18~21 圖に導く考へ方の根柢は、脱炭速度と鋼の炭素量及酸化鐵量間の關係の測定並に鋼滓の組成と遊離酸化鐵の濃度の關係の研究であり⁴⁾、更に此の兩研究を結び合わせる爲に Körber 及 Oelsen⁵⁾ が定めた恒數 $L_{FeO} = [FeO] : (FeO)$ の數値を採用し分配の法則の助を借りた。

この結合が許容される爲には分配平衡は十分な速度で成立し、鋼中に炭素との作用に依て消費される酸化鐵は直に再び供給せられ、 L_{FeO} に依て支配されてゐる濃度比が十分保たれてゐると云ふことを前提とする。斯る前提が實際の状態とどの程度一致するか否

²⁾ 原著、第 2 卷 159 頁及 173 頁以下参照。

³⁾ 原著、第 2 卷 96 頁以下参照。

⁴⁾ 原著、第 2 卷 46 頁以下参照。

⁵⁾ 原著、第 2 卷 36-43 頁参照。

⁶⁾ 原著、第 2 卷 47 頁参照。

かに就ては、諸文獻に掲載されて居る經驗と見解を手引として適當に研究を進めよう。唯此處に注意すべきは種々の觀察者に依り其の結論を批判するのに必要な量が必ずしも全部報告されて居ないと云ふことである。溫度及試料採取に就ての報告は既に述べた如く極めて重要なに拘はらず多くの論文に於て掲載されてゐない。炭素の分析定量を鎮靜試料に就て行つたか或は非鎮靜試料に就て行つたかも大抵報告されて居ないがこれも上述の考察にとつて重要な役割を演ずるものである。11 頁に述べた如く¹⁾ 非鎮靜試料が鋼中に溶解せる酸化鐵や大氣の酸化の影響を受ける爲に炭素損失の變動することは殆ど避くべからざることである。要するに我々が上に得た様な結果は唯實際の製鋼研究の結果であつて何等理論的な思索ではないが多くの製鋼者の經驗に依て少くとも定性的には證明せられて居り、從て實際的利益には十分役立つものである。

鹽基性平爐中の炭素反應の経過に影響を及ぼす事情に就て今迄に得られた知識を綜合すると、次の様な箇々の量が相互に密接な關係を持つてゐることが明かになる。

- a) 脱炭速度 v
- b) 鋼の炭素量 $[\Sigma C]$
- c) 鋼滓の全鐵量 $[\Sigma Fe]$
- d) " 石灰量 (ΣCaO)
- e) " 珪酸量 (ΣSiO_2)
- f) 溫度

此等諸點の内始めの三點は經濟的見地から特に興味あるものであるから我々は、此の三點に就き他のすべての量を一定に保ち、箇々の量の特性を検討し、より精密なる觀察をしたいと思ふ。

¹⁾ 原書、第 2 卷 11 頁参照。

最近の大型壓延機の趨勢

Erich Howahr: Das Walzen von

Grob-und Mittelblechen. St. u. E. 61 (1941) 73~83, 100~107

佐々川 清・茂又 弘徳 譯

厚板及中板の壓延

過去 10 年間に厚板及中板の壓延方面に於ては著しい變化を來した。此處 1 世紀餘り第 1 次歐洲大戰の前後を通じ 3~3.5 m 以下の厚板及中板の製造には 3 重壓延機、夫以上のものには 2 重逆轉壓延機を使用するのが大工場一般の傾向であつたが夫も別段判然としたものでもなく、例へば歐洲諸國及米國は厚板用 3 重壓延機を使用するのに対し英國は依然 2 重逆轉壓延機を使つてゐる有様であつた。

第 1 次歐洲大戰中或は夫以後建設せられた大規模の厚板及中板の壓延設備の特殊の例を二、三列挙して見ると

3 重壓延機: ロールの徑... 950-700-950 mm, ロールの胴の長さ... 3,300 mm, 原動機... 電動機, ハヅミ車及ローブ減速裝置付 1918 年 Avesta (瑞典) の Avesta Jernverks A. B 會社に設置

2 重逆轉壓延機: 2 組, ロールの徑... 約 960 mm, ロールの胴の長さ... 約 3,350 mm 1921 年 Appleby-Frodingham 會社(英

國) に設置

中板用 2 重壓延機: ロールの徑... 915 mm, ロールの胴の長さ... 2,130 mm 1921 年同上に設置

厚板及中板用 3 重壓延機: ロールの徑... 900-600-900 mm, ロールの胴の長さ... 2,740 mm 1921~1923 年 David Colvilles Ltd. 會社に設置 本裝置は原動機として 140 ml の回轉力及最高 110 rpm の回轉數を有する Ilgner-Leonard 制御方式の逆轉電動機を使用してゐるのが特色である。

3 重壓延機は原動機にハヅミ車を使用すると壓延の際に非常に強い衝撃を生ずる缺點があることは早くより明かなる缺點として認められて居た。C. Kiesselbach¹⁾ も今後ハヅミ車式の厚板用 3 重壓延機はハヅミ車なしの逆轉裝置に變つて行くべきものであると謂ふことを既に述べてゐる。壓延機の傾向が今日既に斯る方向に進んでゐるが 4 重逆轉壓延機を直に採用する迄には至らず英國の如きは前述の如く 2 重逆轉壓延機を固守し新式のものでも Colville の例