



特集記事・8

鉄～宇宙・地球・生命・文化・未来～

沸き花でみる古代・前近代的製鉄と たたら冶金理論

Metallurgy Indicated by White Sparks in Flame "Wakibana" in Tatara and
Ancient and Pre-modern Ironmaking

永田和宏
Kazuhiro Nagata

東京工業大学
名誉教授

1 はじめに

古代や前近代の製鉄や鍛冶で作った製品には、約1600年前に立てられたインドのデリーの鉄柱など大きな鉄製品が現在も存在している。直径約44cm、高さ地上約7m、重さ約7トンで約1mは地中に埋まっていると言われている。鉄の純度は99.72mass%で、平均炭素濃度は0.15mass%である。ほとんど錆が進行していない。また、鍛接面が検出されず鋳造でもない。わが国では、1300年前建造された法隆寺を修理する際発見された当時の和釘も表面は黒錆びで覆われているが錆びは進行していない。

このように大きな製品を作るには、製精錬炉で鉄を熔融する必要がある。しかし、低炭素濃度の鋼の溶解は木炭の燃焼熱だけでは不可能である。どのようにして高温を得たか、また温度計もない時代に炉内の状態をどのような方法で把握したのだろうか。

技術の伝承は基本的に口伝である。「見て覚えろ、技術を盗め」の世界である。技術は自然の摂理に従ってはいなくてはならない。鉄ができる温度や炉内雰囲気は古代においても熱力学で決定される条件を満足していることが絶対条件である。わが国の伝統的技術である「たたら製鉄」や、日本刀製作には自然の摂理に従った技術だけが伝えられている。この伝承技術と考古学で明らかな遺物の科学的解析により古代・前近代的製鉄法を明らかにすることが出来る¹⁾。

2 製鉄技術史概観

2.1 製鉄史の技術的区分

世界の製鉄の歴史は時代で区分されている。ベック²⁾は著書「鉄の歴史」の中で中世以前と中世、前近代、近代に分けて

いる。F. Tylecote³⁾の「History of Metals」によれば次のように分類されている。およそ6000年前から始まる青銅器時代に続き、3700年以前にプロトヒッタイト族が製鉄法を発見してからローマ帝国が始まった紀元前29年までを初期鉄器時代といい、この間に紀元前1200年頃にヒッタイト帝国が崩壊し、製鉄法が世界に伝わり始めた。ローマ帝国が滅亡する5世紀まではローマ鉄器時代で、西ヨーロッパに製鉄法が広まり、15世紀までの中世鉄器時代に溶鉱炉が出現した。18世紀初めまでの後期中世鉄器時代では脱炭炉が発展し錬鉄が作られた。1720年から1850年までの産業革命時代では木炭に代わりコークスを燃料とする溶鉱炉が開発され工業化が進んだ。そして1857年のベッセマー転炉の発明以後は近代で、溶けた鋼が大量生産されるようになり「鋼の時代」と言われる。

ここで鉄の歴史を技術的に見ると異なった3つに分類できる。その中で技術的特徴は4つある。1つめは、プロトヒッタイト族のボール炉から19世紀まで続くレン炉に至る炉高が約1mのシャフト炉で、赤鉄鉱石から低炭素鋼のルッペを作る製鉄法である。2つめは、14世紀から現代に至る炉高2m以上の炉で、銑鉄を製造する溶鉱炉法である。3つめは、その中で銑鉄を脱炭して錬鉄を作る方法であり、4つめは、1857年のベッセマーの転炉の発明から現代までの溶鋼を作る方法である。これらから技術的に区分すると、「古代製鉄法」と言うのは炉高約1mの製鉄炉でルッペを製造する製鉄法であり、溶鉱炉の出現から錬鉄を作っていた技術を「前近代製鉄法」と呼び、そして溶鋼を作る技術「現代製鉄法」とあわせ3つになる。

2.2 製鉄技術の伝播

製鉄技術は非常に長い時間をかけて伝播した。イギリス島には紀元前500年頃、インドには紀元前800年頃、中国には

紀元前600年頃の春秋戦国時代初期に伝わった。技術は人が伝え、原料はその土地で調達した。したがって、各地で特徴のある製鉄技術が発達した。インドではルッペをルツボで再溶解して炭素濃度約1.6mass%のウーツ鋼を製造し、この鋼を使ってダマスカス刀が作られた。この刀には表面に美しい渦巻き模様がある。スリランカではモンスーン風を利用して斜面に炉を作り、炉内を負圧にすることにより自然通風で製鉄を行った。中国では紀元前に溶鉱炉で銑鉄を製造した。わが国にはさらに1000年遅れ、紀元6世紀後半に朝鮮半島を経て製鉄技術が伝わった。奈良時代は琵琶湖周辺の赤鉄鉱石を原料に用いていたが枯渇し、奈良時代の終わり頃には微粉の難還元性の磁鉄鉱石である砂鉄を用いた「たたら製鉄」が開発された。

たたら製鉄は、炉高1.2mで炉内状態から見ると古代製鉄法であるが、砂鉄を使い、銑鉄の銑(ズク)から続いて同じ炉で高炭素鋼塊の鋳(ケラ)を製造する方法で、低炭素鋼のルッペを作る製鉄法とは大きく異なっている。さらに完全に溶解せず鍛錬で錬鉄を作るところは前近代製鉄法の範疇に入る。このようにたたら製鉄は世界の製鉄法と較べて非常にユニークな技術である。

3 古代製鉄法の原理

3.1 銑鉄とルッペの生成

鉄鉱石の多くは酸化鉄で主にヘマタイト(Fe_2O_3)の赤鉄鉱石とマグネタイト(Fe_3O_4)の磁鉄鉱石がある。鉄の製造方法を最初に発見したのは紀元前2000年頃、プロトヒッタイトと呼ばれる人達である。彼らは銅精錬の過程で珪砂(SiO_2)を除去するために鉄鉱石を炉に投入し、ファイヤライト($2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$)近傍の組成のスラグを作った。硫化銅鉱石は焙焼し酸化物にした後、珪砂を投入して含まれる酸化鉄をスラグとして除去した。この過程で、炉高が1m程度になると鉄鉱石が還元され鉄ができることを発見した。

銅や鉄の製造には高温が必要である。これには樹木を蒸し焼きにして作る木炭が使われた。木炭は有史以前から使われていた。粘土や石で炉を築き木炭をふいご等で強制送風すると1300℃程度の温度を作ることが出来る。

木炭は250~300℃で発火して炭酸ガス(CO_2)を発生し、600℃以上に加熱された木炭と反応してブドワー反応が起こり一酸化炭素ガス(CO)を発生する。この CO ガスで酸化鉄の還元が起こり、鉄が生成する。しかし、鉄の融点は1536℃なので鉄を溶かすことはできない。鉄が炭素を吸収すると融点の下がる凝固点降下が起こる。炭素濃度4.2mass%の共晶点の温度は1154℃である。1300℃の温度では炭素濃度3.0mass%以上の亜共晶組成の溶鉄を得ることが出来る。

わが国のたたら製鉄では炭素濃度約3.5mass%の銑と約1.5mass%の鋼塊の鋳を作った。一方、西洋の鉄製品の炭素濃度は0.2mass%程度である。このような低炭素濃度の鋼塊はルッペと呼ばれていた。

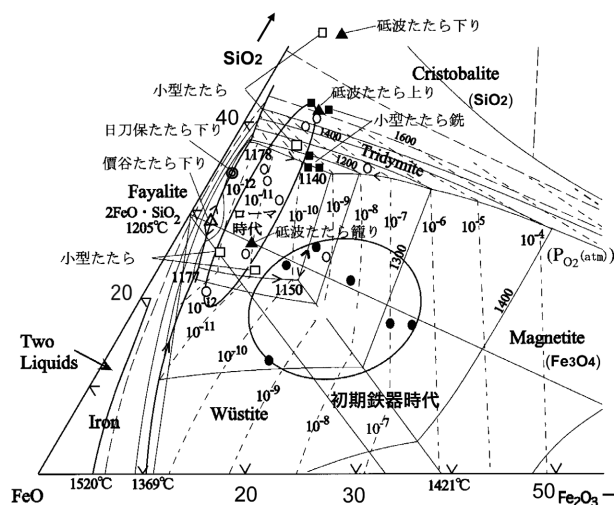
炭素を吸収して溶けた鉄の液滴は、炉底に溜まり羽口から吹き込まれた空気により再酸化する。これを防止するために炉底に熔融スラグ溜めを作る。鉄の液滴は互いに融着して銑鉄として炉底に溜まる。炉下部の温度が下がるに従い銑鉄からオーステナイトが晶出して鋼塊ができる。

3.2 高酸素ポテンシャル製鉄

スラグは鉄鉱石の還元の過程で生成する FeO と珪砂が反応して羽口上部で生成する。図1の $\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系状態図ではファイヤライトと FeO の共晶点及び SiO_2 との共晶点の温度はそれぞれ1177℃と1178℃である。これに木炭灰に含まれる石灰(CaO)や粘土中のアルミナ(Al_2O_3)が溶解して熔融スラグを生成した。古代製鉄やたたら製鉄のスラグは鉄と共存する状態にあることが分かる。たたら製鉄では「ノロ」と呼んでいる。

このように鉄とファイヤライト系スラグが共存する状態の酸素分圧は1350℃で 1×10^{-12} atm近傍にあり、鉄中の炭素の活量はゼロに近い。すなわち CO ガスからの浸炭は起こらない。しかし、鉄と木炭の接点では鉄-炭素の共晶組成の銑鉄液滴が生成する。この液滴には鉄あるいは炭素との界面張力差から大きなマランゴニー対流が起こり、この流れに乗って急速に炭素が鉄に移動し銑鉄が生成する。

ルッペの製造では、羽口が外に開かれており、ジャバラ型の送風機の出口の内径1cm程の細い管が羽口前に置かれてい



注：スラグは鉄と平衡する近傍の組成になっている。初期鉄器時代のスラグは長年月の間に酸化している。

図1 古代・前近代の製鉄スラグ組成 (mass%)

る。この送風機は重しの作用で一定速度の送風ができる。送風機から吹き込まれる風は周りの空気を引き込み、滴下してくる銑鉄粒表面を酸化しかつ脱炭してそれらの反応熱で温度が上昇する。脱炭した鉄の液滴は羽口の直ぐ下のファイヤライトスラグで覆われたルッペ塊に融着する。

4 炉内状態の把握

4.1 「しじる音」と「沸き花」

ルッペ製造炉やたたら炉での製鉄では、炎がナトリウムの炎色反応のため黄色くなる。これはスラグ中に含まれる木炭灰中の酸化ナトリウムの活量がFeOの溶解に伴い上昇し、蒸気圧が上がるためである。すなわちファイヤライト系のスラグが生成したことを示している。また、ファイヤライト系スラグは銑鉄や鋼塊中の炭素と反応しCO気泡を発生する。この時、炉内から気泡が発生する音、すなわち沸騰するような音が聞こえる。たたら製鉄ではこの音を「しじる音」と呼んだ。さらに鉄塊の表面が溶融すると気泡発生時に取込んだ微細な鉄粒がスラグ流出と共に炉外に出て、空気に触れ酸化して高温の白色の火花「沸き花」が発生する。この火花は鋼の炭素濃度を推定する火花試験と同じであり、火花の形状から炭素濃度を推定できる。このように、古代製鉄では、炎の色や炉内から聞こえる音、炎中の「沸き花」およびノロの状態から炉内状態を把握していた。

4.2 スラグ中の酸素の高速移動

羽口前では鉄粒表面は酸化される状態にあり、FeOやファイヤライト系スラグに覆われている。FeO含有スラグは鉄イオンの原子欠陥を多く含み、鉄イオンが動き易く、鉄イオンの2価と3価の存在により電子欠陥であるホールも高速で移動するので、電気的中性条件を満たしながら酸素イオンは玉突き現象のように見かけ上高速で移動し鉄の酸化が進行す



図2 鍛錬時に炎中に発生する「沸き花」

る。温度が1371℃を超えるとFeOは溶解し始め、さらに原子欠陥や電子欠陥の移動が促進され鉄の酸化が加速される。

4.3 鉄の溶融と酸素の過飽和固溶

鉄が酸化するとき大きな反応熱を発生する。その熱は鋼材中に熱伝達で散逸するが、その速度は遅く、界面には熱が溜まり温度が急速に上昇する。鉄の熱伝導率は銅と較べると6分の1程度である。その温度上昇をフーリエの熱伝導方程式から計算すると8分で200℃以上上昇する。羽口前の温度は1300から1400℃になるので、鉄粒表面の温度は200℃以上上昇する。表面では脱炭が起こり、炭素濃度は0.1～0.2mass%になると同時に溶融FeOと平衡する溶鉄中の酸素濃度も0.17mass%以上になる。古代や前近代製鉄法では、鉄塊が完全に溶解する熱量は得られなかったので、溶融鉄は温度低下と共に直ぐに凝固した。そのため鉄中の酸素濃度は大きな過飽和固溶状態になった。

この酸素過飽和固溶状態の鉄は、570℃以下では α -鉄とFe₃O₄に分解し、いわゆる黒錆を生成して耐食性や自己修復性を高める。また、800℃近傍の鍛造工程ではFeO介在物が生成するが軟らかいので機械的性質に大きな影響を及ぼさない。

5 高炉の出現

5.1 スラグ中の酸化鉄濃度

欧州で発達した古代製鉄炉から19世紀まで操業されていたレン炉のルッペ製造炉はシャフト型で炉高は1m程度である。図1に示すローマ時代の製鉄スラグ組成で明らかのように、生成するスラグは全てファイヤライト組成に近い値で酸化鉄は50～60mass%含まれている。ところが紀元前後の中国漢時代のスラグ中の酸化鉄は数%に激減しており、銑鉄を製造していたことが分かる。ヨーロッパで発展した溶鉱炉は2m以上あり、スラグ中の酸化鉄も数%と低く、シリカ(SiO₂)と石灰、アルミナからなるスラグに変わっている。この1mから2mの間にはシュトゥック炉があり、ルッペあるいは銑鉄を作っていた。

5.2 炉高と酸素ポテンシャル

発掘されるスラグや鉄製品の組成から温度や酸素ポテンシャルを推定し、製鉄炉の高さと炉下部の温度と酸素分圧の関係を図3に示した。

鉄器時代初期のボール炉は、深さ50cmほどの穴に高さ50cm程度の椀形炉で覆うように作られている。炉床からの高さは1m程度で、スラグの組成から推定される酸素分圧は 1×10^{-10} atmで炉下部の温度は約1200℃と推定される。この当時の送風機はヤギの皮袋を手動で動かしていたと考えられる

ので、送風能力はそれほど大きくない。先に述べたように発掘されたスラグは長年月の間に酸化された可能性がある。操業当時のスラグ組成は鉄と共存する値であったとすると酸素分圧は約 1×10^{-12} atmとなる。図4にはレン炉を示す。

ローマ時代のシャフト炉の炉高は約1mで、スラグはシリカ(SiO_2)と共存する組成近傍にあり、酸素分圧は約 1×10^{-12} atmである。人力送風で炉内の温度は約1300℃である。

13世紀の初期の溶鉱炉であるラピタンとビナリタンのスラグ中の酸化鉄濃度は4～6%で、 SiO_2 が多く粘性が高い。銑鉄中の炭素濃度を3.6%、温度を1300℃として計算するとそれぞれ 3.0×10^{-14} atmと 4.8×10^{-14} atmになる。

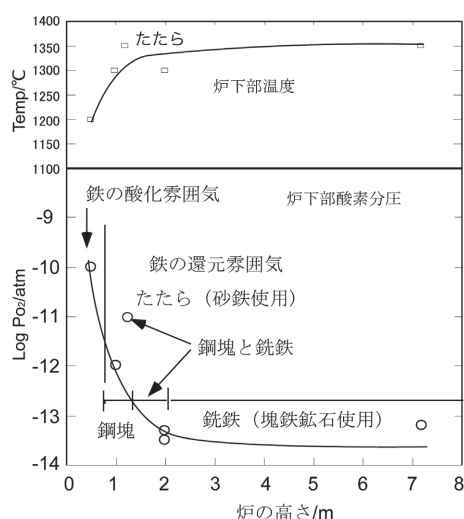


図3 炉高と炉内の酸素分圧と温度の関係



レン炉 (A)
スラグ (C)
低炭素鋼塊ルッペ (D)

図4 15世紀レン炉ルッペ製造 (De Re Metallica より)

図5に示す中世後期の16世紀の溶鉱炉の炉高は4～6m、17世紀には6～9mになり、水車動力による大きな蛇腹式送風機で送風していた。炉底は絞られて銑鉄溜があり高温を得られた。さらに炉腹が膨らんで炉底に向けボッシュが出来、装入物の荷重を受けている。この頃の木炭高炉ではCaOの濃度が高くなり50% SiO_2 -30% CaO-20% Al_2O_3 近傍の組成のスラグを使っていた。融点は1307℃にあり、粘性は低くなって流れ出したことが分かる。酸素分圧は 5.8×10^{-14} atmである。現代の溶鉱炉スラグは40% SiO_2 -40% CaO-20% Al_2O_3 でCaO濃度の高いスラグになっている。これはコークスから入る硫黄を除去するためである。融点は1265℃であり銑鉄の温度は1550℃なので粘性は低く流動性は良い。現代では1200℃の熱風を羽口から吹き込む。銑鉄中の酸素分圧は 1×10^{-16} atmと低くなっているがスラグ中は1桁高い値である。

5.3 たたらの炉内状態

一方、たたら炉のスラグ組成はローマ時代のシャフト炉に近い値であるが、少し酸素分圧の高い状態にあり 1×10^{-11} atm程度である。温度は1350℃から1400℃である。たたらではスラグをノロと呼ぶ。

明治期に開発された角炉では、鉄原料には当初、脱炭工程で廃棄された酸化鉄を多量に含む大鍛冶滓を用いた。その後、たたら炉の炉高を3mにし、砂鉄を原料に用いた角炉に発展した。スラグ中の酸化鉄濃度は数%に下がりスラグの粘性が上がったためスラグ中に粒鉄が残留した。そこで、石灰石を投入しスラグの粘性を下げた。スラグの組成は西洋の木炭高炉に近い。昭和40年まで稼働した鳥上の角炉は昭和10年頃のデータで、炉下部の温度は1350℃で酸素分圧は 1.1×10^{-13} atm、昭和40年頃のデータで $2.1 \sim 5.5 \times 10^{-14}$ atmである。

図3から分かるように、炉高が1m以上では炉下部の温度

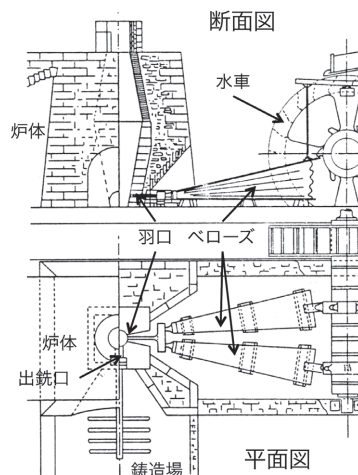


図5 16世紀の溶鉱炉³⁾

は1300~1350℃に高くなるがそれ以上には上がっていない。しかし、酸素分圧は下がる。炉高1mでは銅塊が生成し、2m以上では銑鉄が生成する。たたら製鉄では銑鉄と高炭素銅塊を製造した。この違いはヨーロッパでは赤鉄鉱石の塊が使われたが、たたら製鉄では難還元性の磁鉄鉱の微粉である砂鉄を使っているところにある。

6 炉高1mと2mの間では何が起きているか

羽口上部の600℃以上の高温部の領域ではブードワー反応が起これ、酸化鉄の還元が始まる。1200℃近傍では鉄鉱石の酸化鉄と脈石のシリカが反応してファイヤライト系スラグが生成する。酸化鉄の酸化還元反応速度はブードワー反応速度より速いので、酸素分圧はFe/FeO平衡近傍に保たれる。したがって、炉高1mの炉では炉下部の酸素分圧は高く維持される。たたら炉でも同様である。炉高を高くすると、炉底温度が上がり羽口前の温度に近づく。さらに羽口上部の600℃以上の高温部の領域が広がる。炉高が2m以上では、スラグが木炭の間を流れ落ちる間に還元が進みスラグ中の酸化鉄濃度が急激に減少する。図1で分かるように、スラグ中の酸化鉄濃度が40mass%から50mass%より低くなるとシリカ中には酸化鉄はほとんど溶解しなくなる。そのため、炉下部では、Fe/FeOの酸化還元反応は酸素ポテンシャルを支配する要因とならなくなり、炭素とCOガスの反応が支配する。酸素分圧は急速に下がり 1×10^{-13} atmから 1×10^{-14} atmの範囲になる。

このように、ファイヤライト系のスラグを生成する炉高1m程度の炉では炉内の酸素分圧は 10^{-12} atmの程度で、酸化鉄が還元して鉄だけが生成する値である。脈石成分の還元はほとんど起こらない。したがって、鉄中のシリコンやマンガンなどの不純物、特にリンや硫黄の濃度が低くなった。特に高リン含有鉄鉱石が多いヨーロッパでは、レン炉や農夫炉など炉高の低い炉が20世紀初頭まで使われていた。ところが炉高が2m以上の溶鉄炉になると炉内の酸素分圧は 10^{-14} atm程度と低くなる。スラグ中の酸化鉄は還元されてシリカ成分が多くなり粘性が急激に高くなり、流れ出なくなる。また、脈石の還元が起これ、特にリンや硫黄が還元されて鉄中に溶解した。そこで石灰石を加えてスラグの粘性を下げた。

7 たたら製鉄の特異性

7.1 銑と鋳の生産

江戸中期に技術的に完成したたたら炉は、炉高1.2m、長さ約3m、幅約1mの箱型である。直径0.1mm程度の微粉の砂鉄を用いたので比表面積が大きく、砂鉄が難還元性であることを

考慮しても赤鉄鉱石塊より20倍以上反応が早い。したがって、還元・吸炭反応が速く30分程度で炭素濃度約3.5mass%の銑鉄が生成する。融点の低い銑鉄粒は羽口前で表面が酸化され、温度が上がった状態で炉底の溶融ノロ溜に落ち、COガス気泡を発生させながらノロを攪拌する。羽口前の熱が炉底に伝達され、溶融銑鉄が炉外に流出する。これを流れ銑と呼び、凝固時にCOガス気泡が多く残るので蜂目銑と言う。

たたら製鉄は1操業72時間で、その前半では流れ銑を製造し、炉壁の侵食が進んだ後半では流れ銑を作りながら同時に炉底に鋳と呼ぶ高炭素銅塊を成長させた。炉壁下部が薄くなると操業を終了し、炉を解体して鋳を引き出した。水中に投入して冷却した鋳を水刃鋳、そのまま空冷したものを火刃鋳と称した。炉底に残った銑鉄はCOガスが抜けており緻密な凝固銑鉄塊が在られた。これを氷目銑と呼び、流れ銑よりリン濃度が少し高くなった。鋳の下側に張付いた銑鉄は鋳銑と呼ばれた。製品は12トンの砂鉄と12トンの木炭から1.5トンの銑と1.5トンの鋳を製造した。

7.2 微粉鉄鉱石の利用

砂鉄のような微粉鉄鉱石は炉内の通気性を阻害する。したがって、溶鉄炉では使えない。なぜたたら製鉄では可能なのか。これは図6に示すように独特の工夫がなされているためである。

微粉の砂鉄を飛ばさないようにするには弱い送風が重要である。ソフトブローである。弱い送風で高温を得るためには木炭に強い風を当てる必要がある。そこで、羽口の形状を円錐形にして、先端を数mmに絞った。さらに、粘土製の炉の内部の下部(元釜)をV字型にし、一対の羽口を炉底に向かっ

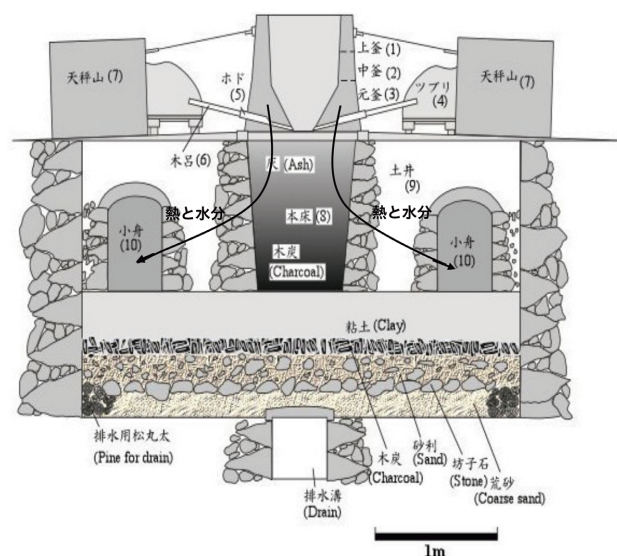


図6 たたら炉の地下構造

て斜めに作り対向させ近づけた。これにより狭い炉底を加熱し温度を上げることが出来る。大量生産するためには断面積を広げる必要がある。そこで、対の羽口を約15cm間隔で平行に並べた結果、炉は箱型になった。これに対し、西洋の炉は塊鉾を用い強く吹くことが出来たので羽口は筒形を用いた。

7.3 高温を得る方法

炉は粘土製で水分が多量に入っている。元釜と中釜を作った後、一晚薪を燃焼させて乾燥し、翌朝、上釜を作って直ぐに操業を開始した。この程度では表面が乾燥するだけで中の水分は多量に残っている。この水分が操業中に炉内で蒸発すると熱を取られ温度が上がらない。そこで、炉は地下構造の上に作られた。炉の下には木炭を1.5mの深さに詰めた本床を作り断熱している。さらに、その両脇に小舟という空洞のトンネルがある。炉下部の温度は1400℃で小舟の温度は40℃に保たれており、熱が炉から小舟に流れる。この熱流に従って水蒸気が炉壁から小舟に流れ、さらに小舟と地下構造の壁の石組みから水分が外部に散逸する。本床の周り和小舟は乾燥した粘土で埋められ良く叩き締めて炉床を作っている。本床と小舟は「かわら」と呼ぶ透水性のない粘土層の上に作られており、その下は木炭層、さらに坊主石と呼ぶ玉石の層がある。その下に溝があり、地下水を排水する。たたら炉の初期の構造は既に炉の下に木炭層があってこれが本床になり、小舟の原型として炉の周りに溝が掘られておりこれが地下の空洞に発展した。かわらから下の構造は当初は無く、江戸初期に天候の悪い時期があり、地下水が上昇したために作られた。かわらから下の構造を含め地下構造を「床釣り」と呼ぶ。西洋の炉にはこのような地下構造はない。

7.4 脈動風の利用

たたら製鉄のもう一つの特徴は脈動風にある。たたら炉の形状は箱型である。長い炉壁の下部にそれぞれ20本ずつの羽口が並んでいる。したがって、両側にそれぞれ1台の送風機を設置した。送風機は初期には吹差轡を用いたが、次に板の中心に支点を置き両側で人が踏む踏み轡が開発された。1719年に板を2分割し、支点を両端に置き、天秤で支えた2枚の板を1人で踏む天秤轡が開発された。これにより省力化と送風能力が向上した。さらに、たたら歌を歌って2台の送風機を同期させ脈動風を送った。

木炭の装荷は壁際から行われ、長壁に沿う炉中心部は木炭層が凹んでいる。したがって、高温の還元ガスは炉中心部を吹き上がる。砂鉄は長壁に沿って15cmから20cm辺りに木製の種鋤^{たねすき}で入れる。したがって、風は直接砂鉄に当たらない。舞い上がった砂鉄は脈動風の風が弱まった時に炉内に落ちるので不明分は約2%であった。一方、昭和44年に日本鉄鋼協

会が行った復元実験では連続風で行ったため約11%の砂鉄が不明になった。脈動風は風が弱まった時、高温ガスが中心から壁際に流れ砂鉄の還元に寄与する。燃料比は、たたらの3.8トンに対し、西洋の木炭高炉は約5トンであった。炉高の低い炉の場合は脈動風の効果は大きい。

8 脱炭

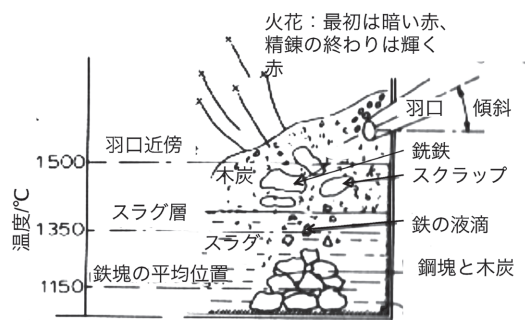
8.1 西洋の精錬

前近代的製鉄法では銑鉄を精錬炉で脱炭して低炭素鋼の銑鉄を製造した。さらに加熱炉で加熱し、水車動力のハンマーで鍛造して銅板や棒鋼などの半製品を製造した。精錬炉では羽口の前に銑鉄棒を挿入し溶解させた。この時、図7に示すように「沸き花」が発生した。滴下する銑鉄は脱炭すると同時に表面の鉄が酸化し、その酸化熱で温度が上昇した。鉄液滴は炉底のスラグ中に落ち、凝集して銅塊を生成した。この時の鉄の歩留まりは60%程度である。

1784年にヘンリー・コートは、反射炉内で銑鉄を溶融させて鉄棒でこね回し、銑鉄表面に生成するスラグ中のFeOと反応させて脱炭する「パドリング法」を発明した。半溶融状の銅塊は再加熱後直ぐに型ロールに入れレールや棒鋼等を製造した。しかしこれは鋼中に繊維状のスラグを含み耐摩耗性に劣る他、効率が悪かった。

8.2 たたら製鉄の脱炭と包丁鉄

たたら製鉄では大鍛冶と呼ばれる工程で銑鉄の脱炭が行われた。大鍛冶では左下（さげ）と本場（ほんば）の2工程で銑鉄を約0.1mass%の「包丁鉄」あるいは「割鉄」と呼ぶ軟鉄銅板にした。左下工程では、300kgの銑鉄塊を羽口前にトンネル状に積み小炭を掛けて燃焼させる。左下師は、発生する沸き花と鉄鉤で調べる内部の状態により脱炭の度合いを判断して逐次「左下鉄」と呼ぶ銅塊を取り出す。平均炭素濃度は0.7mass%である。流れ落ちる銑鉄は、空気中で表面が酸化さ



鼠鑄鉄の精錬過程の状況

図7 中世の精錬炉内の脱炭と火花（沸き花）³⁾



図8 左下工程で銑の溶解を示す沸き花

れて溶融FeOのノロを形成し、COガスで激しく泡立った溶融ノロの層で覆われ脱炭する。図8に示すように、この時激しく「沸き花」が発生する。溶融FeOは還元されるので、鉄の歩留まりは100%である。

本場では、左下鉄を30kgずつに分け左下と同様の方法で脱炭を行う。鉄鉤で銅塊をまとめ、向きを変えながら空気に当て脱炭を行う。「沸き花」の火花の形態から炭素濃度を把握し、炉から取り出して直ちに大工に渡す。大工は4人の向う槌で鍛造し、銅板にした。本場では、鉄を酸化燃焼させて温度を上げ表面を溶融しながら脱炭が進行する。鉄中の炭素濃度が低いので生成した溶融FeOは還元されず、鉄の歩留まりは60から70%であった。

9 溶鋼の時代

1740年に英国のハンツマンは浸炭した錬鉄をルツボに入れて加熱・溶解するルツボ製鋼法を発明した。この鋼はスラグを含まず高品質な鋼を製造できたが、小規模生産であった。

1857年に英国のベッセマーは「転炉」の発明を発表した。ルツボに入れた溶融銑鉄に底から空気を吹き込むことにより、炭素や不純物元素を燃焼させ、燃料を用いないで短時間に溶鋼を得た。1864年に、ジーマンスとマルチンは蓄熱法による高温加熱炉でスクラップを溶解する「平炉」を発明した。これらの脱炭反応では鉄が酸化して生成する高濃度FeOス

ラグが重要な役割をしている。1900年にはエルーが「アーク式電気炉」を発明した。これらの画期的発明により溶鋼の大量生産が可能になり、現在は「鋼の時代」と呼ばれている。

溶鋼の生産で最初に起きた問題は、脱炭が進行すると酸素が溶解し、これが凝固時にCOガスを発生して気泡の多い銅塊になるリミングアクションである。そこで、高炭素鉄マンガ合金を添加して脱酸を行った。その後、フェロシリコンやアルミニウムが用いられ、鉄中の酸素濃度は大きく下がり、黒錆でなく赤錆が生成するようになった。また、脱酸生成物として硬いアルミナの極微粒子の介在物が鋼中に分散し機械的強度に影響を与えている。

ベッセマーの転炉の内張りは珪砂成分の酸性耐火物なのでリンが除去できなかった。1878年にトーマスは塩基性耐火物で内張をし、塩基性スラグを使って脱リンに成功した。しかし、塩基性耐火物やスラグは水分を吸収するので、水素が溶鋼に溶け込み、水素脆性を起こす原因となっている。

10 おわりに

大きな銅塊や銑鉄を作るには、鉄が溶解する高温を得る必要がある。木炭の燃焼熱だけでは不足し、鉄の酸化熱を利用した。溶融FeOで覆われた銅塊が溶解する時、脱炭と共にCOガス気泡の発生と共に必ず「沸き花」が発生する。溶融FeOに覆われた銅塊は部分的に溶融し酸素を溶解し、銅は過飽和の酸素を固溶する。現代製鉄法では溶鋼の脱酸工程で酸素をほとんど除去している。古代・前近代的製鉄と現代製鉄で製造される鉄の性質の違いは固溶酸素濃度に起因している。

参考文献

- 1) 永田和宏：人はどのように鉄を作ってきたか、ブルーバックス、講談社、(2017)
- 2) L.Beck：Geschichte des Eisens, Braunschwig, (1897)：中沢護人訳、鉄の歴史, vol.1-5, たたら書房, (1973)
- 3) R.F.Tylecote：A History of Metallurgy, 2nd ed. Inst. Mater., (1992)

(2017年8月16日受付)