# 「鉄づくり」イベント産出鉄塊等の成分分析調査

## 川鉄テクノリサーチ株式会社 分析・評価事業部 埋蔵文化財調査研究室

#### 1 はじめに

まほろんイベント「鉄づくり」における復元炉の操業状態や鉄生産の実態を明らかにするた めの一環としてイベントで得られた鉄塊および鉄滓と、原料である砂鉄・燃料である木炭・炉 材である粘土等の化学成分分析・顕微鏡組織観察を含む自然科学的観点での調査を依頼された。 組成分析、マクロ的特徴観察、ミクロ組織観察、X線回折などを中心に調査した結果について 報告する。

なお、この調査は提供された 57 頁の 11 資料について従来から当社で行っている遺跡出土品 の分析項目にもとづき実施したもので操業条件を加味して検討したものではありません。操業 との関連については次回操業に役立つかどうか不明ですが、充填層の特徴から気づいた点など 54 ~ 55 頁に付記しました。

### 2 調査項目および試験・観察方法

1) 調査項目

調査資料の注記および調査項目を57頁の表1に示す。

調査方法

(1) 重量計測、外観観察および金属探知調査

資料重量は電子天秤を使用して計量し、少数点2位以下で四捨五入した。各種試験用試料を 採取する前に、資料の外観をmm単位まであるスケールを同時に写し込みで撮影した。資料の 出土位置や資料の種別等は提供された資料に準拠した。

着磁力調査については、直径 30mm のリング状フェライト磁石を使用し、官能検査により「強・ 稍強・中・稍弱・弱」の5ランクで表示した。産出物中の金属の有無は金属探知機(MC: metal checker)を用いて調査した。

(2) 化学成分分析

化学成分分析は鉄鋼に関するJIS分析法に準じて行っている。

・全鉄(T.Fe):三塩化チタン還元-二クロム酸カリウム滴定法。

・金属鉄(M.Fe): <u>臭素メタノール分解-EDTA</u>滴定法。

・酸化第一鉄(Fe0):二クロム酸カリウム滴定法。

・酸化第二鉄 (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>):<u>計算</u>。・化合水 (C.W.):<u>カールフィッシャー法</u>。

・炭素 (C)、イオウ (S): <u>燃焼-赤外線吸収法</u>。

・ライム (CaO)、酸化マグネシウム (MgO)、酸化マンガン (MnO)、酸化ナトリウム (Na<sub>2</sub>O)、珪

素 (Si)、マンガン (Mn)、リン (P)、銅 (Cu)、ニッケル (Ni)、コバルト (Co)、アルミニウム (A1)、ヴァナジュム (V)、チタン (Ti): ICP 発光分光分析法。

・シリカ (Si0<sub>2</sub>)、アルミナ (A1<sub>2</sub>0<sub>3</sub>)、酸化カルシウム (Ca0)、酸化マグネシウム (Mg0)、二酸
化チタン (Ti0<sub>2</sub>)、酸化リン (P<sub>2</sub>0<sub>5</sub>)、酸化カリウム (K<sub>2</sub>0): <u>ガラスビード蛍光X線分析法</u>。但し
Ca0, Mg0, Mn0 は含有量に応じて ICP 分析法またはガラスビード蛍光X線分析法を選択。
・酸化ナトリウム (Na<sub>2</sub>0): 原子吸光法。

なお、鉄滓中成分は、18 成分(全鉄 T. Fe、金属鉄 M. Fe、酸化第一鉄 Fe0、酸化第二鉄 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、シリカ SiO<sub>2</sub>、アルミナ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ライム CaO、マグネシア MgO、酸化ナトリウム Na<sub>2</sub>O、酸 化カリウム K<sub>2</sub>O、二酸化チタン TiO<sub>2</sub>、酸化マンガン MnO、酸化リン P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、コバルト Co、化合水 C. W.、炭素 C、ヴァナジウム V、銅 Cu)を化学分析している。分析は各元素について分析し、 酸化物に換算して表示している。

粘土・炉壁は、13 成分(全鉄 T. Fe、酸化鉄 FeO、シリカ SiO<sub>2</sub>、アルミナ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ライム CaO、 マグネシア MgO、化合水 C. W.、灼熱減量 Ig. Loss、二酸化チタン TiO<sub>2</sub>、酸化マンガン MnO、酸 化ナトリウム Na<sub>2</sub>O、酸化カリウム K<sub>2</sub>O、炭素 C、)を化学分析している。

鉄製品中成分の化学分析は、13 成分(炭素 C、シリコン Si、マンガン Mn、リン P、イオウ S、 銅 Cu、ニッケル Ni、コバルト Co、アルミニウム A1、ヴァナジウム V、チタン Ti、カルシウム Ca、マグネシウム Mg)を化学分析している。

(3) 顕微鏡組織観察

資料の一部を切り出し樹脂に埋め込み、細かい研磨剤などで研磨(鏡面仕上げ)する。炉壁 ・粘土などの鉱物性資料については顕微鏡で観察しながら代表的な鉱物組織などを観察し、そ の特徴から材質、用途、熱履歴などを判断する。滓関連資料も炉壁・羽口などと同様の観察を 行うが特徴的鉱物組織から成分的な特徴に結びつけ製・精錬工程の判別、使用原料なども検討 する。金属鉄はナイタール(5%硝酸アルコール液)で腐食後、顕微鏡で観察しながら代表的 な断面組織を拡大して写真撮影し、顕微鏡組織および介在物(不純物、非金属鉱物)の存在状 態等から製鉄・鍛冶工程の加工状況や材質を判断する。原則として100倍および400倍で撮 影を行う。必要に応じて実体顕微鏡(5倍~20倍)による観察もする。

(4) X線回折測定

試料を粉砕して板状に成形し、X線を照射すると、試料に含まれている化合物の結晶の種類 に応じて、それぞれに固有な反射(回折)された特性X線を検出(回折)できることを利用し て、試料中の未知の化合物を同定することができる。多くの種類の結晶についての標準データ が整備されており、ほとんどの化合物が同定される。

測定装置 理学電気株式会社製 ロータフレックス (RU-300型)、 測定条件

使用X線 Cu-Kα (波長=1.54178 Å)

② K β 線の除去 グラファイト単結晶モノクロメーター

3	管電圧・管電流	55kV • 250mA
4	スキャニング・スピード	4.0°/min
5	サンプリング・インターバル	0. 020 °
6	D.S. スリット	1 °
$\bigcirc$	R.S. スリット	0.15mm
8	S.S. スリット	1 °
(9)	検出器	シンチレーション・カウンター

(5) 耐火度測定

耐火物及び耐火物原料の耐火度試験は、JIS R 2204 (耐火物及び耐火物原料の耐火度試験方法)及び JIS R 8101 (耐火度試験用標準コーン)に準拠して測定する。

資料を粉砕し、規定(量的に少量であるから寸法は第2種の小型:幅7mm、高さ27mm)の ゼーゲルコーンを成型する。このゼーゲルコーンを傾斜80°で受台に装着し、毎分5℃で加 熱する。コーンの先端が曲がり始め、受台に接触したときの温度を耐火度(溶倒温度)とする。

#### 3 調査結果および考察

分析調査結果を図表にまとめて 57 頁~60 頁に示す。表1に調査資料と調査項目をまとめた。 表2~6 は資料の化学成分分析結果を、表7 は砂鉄の粒度分布の測定結果を、表8 は耐火度測 定結果をそれぞれ示す。

全資料の外観写真を 61 ~ 68 頁に、鉧のマクロ写真と顕微鏡ミクロ写真を 64、65 頁に、砂 鉄の顕微鏡ミクロ組織写真を 65、66 頁に、流出滓の顕微鏡ミクロ組織を 66 頁に、炉壁胎土の 顕微鏡ミクロ組織を 66 頁に、木炭のマクロ写真と顕微鏡写真を 67、68 頁に、X線回折チャー トを 68 ~ 70 頁に示す。以下、資料の番号順に各資料の調査結果を述べ、最後に全体をまとめた。

#### 1) 資料番号 No.1 鉧、着磁度:強、MC:有

外観:外観写真を 61 頁に示す。総重量は 330.6 g、長さ 109mm×幅 102mm×厚さ 29mm。製 鉄実験によって得られた大鉧塊を半割し、踏み鞴側の鉧塊をさらに長軸方向と短軸方向に切断 し、うち鉧塊中央部(半割側)を化学分析対象とした。断面から、下部は黒色で硬いが、泡の 表面に還元鉄が存在しているような形状である。上部は金属光沢を持つ鉧で、切断時粘りがあ り軟らかい。炭素量がほとんどないようである。裏側は炉壁が溶けて一体化し、木炭片をかみ 込んでいる。分析は上部と下部で別々に行った。

鉄の顕微鏡組織: 鉧塊の下部で金属鉄が少なく滓が多い部分の5倍のマクロ写真と100倍、 400倍の顕微鏡写真を64、65頁に示した。5倍の写真に見られるように溶融した金属鉄が網 目状に連なって鉄滓中に懸濁しており、生成した鉄粒子が炉床に降下してきたものの滓の流動 性が低く十分凝集できなかったことを示している。これは炉床に接する部分で温度が下がりや すく滓の流動性が低下していたためと考えられる。100倍、400倍の写真では鉄粒の凝集が進 みにくく元の鉄粒子の痕跡を残している。粒界と粒内には介在物が認められる。これらの介在 物はおそらく鉄滓系の酸化物と思われるが特定できない。滓部分にはイルメナイト(Illmenite: Fe0・TiO<sub>2</sub>)とファイヤライト(Fayalite: 2Fe0・SiO<sub>2</sub>)が非晶質スラグ中に晶出しているの が観察される。

鉧塊上部の5倍のマクロ写真と100倍、400倍の顕微鏡写真を64、65頁に示した。5倍の 写真に見られるようにほとんどが金属鉄からなる鉧である。鉧塊の下部に比べ熱放散による温 度低下が少ないためと思われるが鉄粒子の凝集が進んでいる。鉄粒子の凝集の様子は100倍の 写真に見られるようにもとの鉄粒子の痕跡を残す圧着された状態になっており融けあった組織 にはなっていない。鉄そのものの組織で見るとパーライト組織は認められず、Cの非常に低い フェライト組織のみになっておりCの低い鉧塊である。鉄粒子には介在物が多く観察される。

**滓の顕微鏡組織**:鉄滓部分の顕微鏡組織写真を 66 頁に示す。非晶質スラグに断裂した棒状、 あるいは竜骨状にイルメナイトが分布し、その間を埋めるようにファイヤライトの微細な結晶 が観察される。写真の視野にはないが一部にウルボスピネル(Ulvospinel:2Fe0・TiO<sub>2</sub>)も観 察されている。これらは砂鉄を原料とした場合によく見られる組織である。

化学成分:分析結果を 57 頁の表 2 に示した。C は 0.17% と 0.12% と低く浸炭はあまり進ん でいない。顕微鏡組織がフェライトであったことと一致する。下部試料の場合、鉄以外の金属 元素として Si、Ti、Ca をそれぞれ 2.05%、0.91%、0.2% と比較的多く含んでおり、これら は分離されなかった滓成分が介在物として含まれるためと思われる。

これらの結果を総合的に見れば本資料は滓成分が介在物として含まれる C の含有量が 0.12 から 0.17%と低めの鉧塊ということができる。

#### 2) 資料番号 No. 2 砂鉄(大信村隅戸川産)、着磁度: 強、MC: 無

**外観:**外観写真を 61 頁に示す。総重量は 58.9 g、ややまとまった感じの砂鉄である。着磁力は強く磁選により採取されたもののように思われる。操業時の燃料やキラキラと輝く硅砂、大きめの石粒を含んでいる。

**顕微鏡組織**:断面の 50 倍と 100 倍の顕微鏡写真を 65 頁に示した。断面は硬質で滑らかな状態であるが内部に多量のガラス質様の微粒を含んでおり、一部には気孔が観察される。

X線回折:X線回折の結果を68頁に示す。マグネタイト(Magnetite:Fe<sub>3</sub>0<sub>4</sub>)が最強強 度を示し イルメナイトが次の強度を示している。石英(Quartz: SiO<sub>2</sub>)とこの高温型で あるクリストバライトも認められる。粘土成分のひとつであるアノーサイト(Anorthite: CaO・Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・SiO<sub>4</sub>)がわずかに同定された。

**化学成分**:化学成分分析結果を 57 頁の表 3 に示した。全鉄 57.7%で Fe0 は 33.1%、Fe<sub>2</sub>0<sub>3</sub> は 45.7%で Fe<sub>2</sub>0<sub>3</sub> と Fe0 の比率は 42 : 58 で SiO<sub>2</sub> は 3.13%である。砂鉄に多量に含まれる TiO<sub>2</sub> は 11.0%であった。59 頁の図 1 に見られるように東北地方の砂鉄群の中では TiO<sub>2</sub>/T. Fe は低 いほうで V/TiO<sub>2</sub> は高い部類にあり、中国地方の赤目砂鉄に近い成分となっている。

**粒度分布**:砂鉄の粒度分布を58頁の表7に示す。0.5mmを超えるものはわずかに0.7%と少

なく 0.25mm 以上の粒子が約 73%を占める比較的粗い砂鉄で平均粒径は 0.378mm である。

#### 3) 資料番号 No. 3 砂鉄(相馬市古磯部浜産)、着磁度: 稍強、MC: 無

外観:外観写真を 61 頁に示す。総重量は 49.0 g、微粒子の砂鉄である。硅砂や貝殻の微小 片が多く混入しており、資料2に比べ白っぽい。着磁力はやや強で精選された砂鉄に比べ磁着 力は弱く砂が多く含まれている。

顕微鏡組織:断面の 50 倍と 100 倍の顕微鏡写真を 66 頁に示した。資料 2 に比べ緻密で気孔 やガラス質粒子は少ない。資料には多量の珪石が混入している。

X線回折:X線回折の結果を 69 頁に示す。フェロシライト (Ferrosilite:Fe0・Mg0・2SiO<sub>2</sub>) が最強強度を示し、マグネタイトと イルメナイトが次の回折強度を示している。そのほかに 石英が同定されている。

化学成分:化学成分分析結果を 57 頁の表 3 に示した。全鉄は 24.6%に過ぎず Fe0 は 7.17%、 Fe<sub>2</sub>0<sub>3</sub> は 27.2%で Fe<sub>2</sub>0<sub>3</sub> と Fe0 の比率は 21:79 である。Si0<sub>2</sub> は 41.4%と多量に含まれており、 Mg0 も 14.2%と多量に含まれておりフェロシライトが最強強度で同定されたこととよく一致し した結果である。59 頁の図 1 に見られるように東北地方海岸砂鉄とほぼ同じ成分である。

**粒度分布**:砂鉄の粒度分布を58頁の表7に示す。平均粒径は0.224mm であった。0.5mm を 超えるものはなく0.25mm 以下で約83%を占める。

#### 4) 資料番号 No. 4 流出滓(4回目ノロ出し)、着磁度:弱、MC:無

**外観:**外観写真を 61 頁に示す。総重量は 195.7 g、長さ 72mm×幅 63mm×厚さ 34mm。三方 に割欠面のある肉厚な流出滓である。上部は滑らかで平坦。凹部に土が固着している。破面は 青鉄色で光沢があり、大きなガス孔や空洞が認められ、よく溶融しており緻密である。底部は 白色の石英粒を含む床材が一面に付着している。床材部と空孔は避けてサンプリングした。

**滓の顕微鏡組織:**断面の100倍と400倍の顕微鏡写真を66頁に示した。崩れた多角形状で 内部に空孔や欠落部を持つ典型的なウルボスピネルと薄い暗褐色をした板状のファイヤライト で構成される組織である。また、ファイヤライトの間には樹脂状の小さなウスタイト(Wustite: Fe0)が観察される。これらはX線回折の結果とよく一致する組織である。金属鉄もわずかに みられる。この顕微鏡組織は砂鉄を製錬した際に見られる典型的な組織の一つである。

X線回折:X線回折の結果を 69 頁に示す。ウルボスピネル(Ulvospinel: 2Fe0・TiO<sub>2</sub>)が 最強強度を示し、ファイヤライトが2番目の強度で明確に同定された。わずかに石英も同定さ れているがおそらく床材が混入したものと思われる。

**化学成分**:分析結果を 57、58 頁の表 4 に示した。全鉄 39.5%に対して金属鉄は 0.36%と少 ない。また、Fe0 は 46.0%、Fe<sub>2</sub>0<sub>3</sub> は 4.79%で Fe<sub>2</sub>0<sub>3</sub> と Fe0 の比率は 9.4:90.6 で Si0<sub>2</sub> は 25.3 %である。56 頁に示した Fe0- Fe<sub>2</sub>0<sub>3</sub> -Si0<sub>2</sub> の 3 元系平衡状態図ではウスタイトと鉄の境界に 近い組成である。図 2 は各地の遺跡から発掘された鉄滓について T.Fe と Ti0<sub>2</sub> の関係から製造 工程を分類した図で、本資料は当然ながら砂鉄系製錬滓の領域にあり、やや Ti が低い位置に

ある。原料砂鉄のTiが11%であることを考慮すると造滓材が多い製錬をしたことを意味する。 図3は同じくT.Feと造滓成分量の関係から砂鉄系製錬滓、砂鉄系鍛冶滓・鉱石系製錬滓の判 別を検討する図であるが本資料はT.Feに対して造滓成分が多い製錬であったことを示してい る。すなわち、後述の木炭灰分は1.7%と1.9%で非常に少ないため木炭灰からの造滓成分の 供給は少なく、また炉壁の耐火度も1310℃、1340℃とあまり高くないため多量の炉壁粘土が 侵食溶融されたことが化学成分の面から示されている。

#### 5) 資料番号 No.5 流出滓(7回目ノロ出し)、着磁度:弱、MC:無

外観:外観写真を 62 頁に示す。総重量は 104.5 g、長さ 61mm×幅 48mm×厚さ 25mm。割欠 面が 4 面ある流出滓。上部は滑らかで平坦。破面は緻密で微細な発泡痕がある。底部は青鉄色 の光沢のある表面に床材が付着している。床材の大きな石英粒や黒い石粒、木炭小片等をかみ 込んでいる。床材を除去してサンプリングした。

**滓の顕微鏡組織:**断面の100 倍と400 倍の顕微鏡写真を66 頁に示した。組織はメタルと滓 の境界部を調べた。崩れた多角形状で内部に空孔や欠落部を持つ典型的なウルボスピネルと薄 い暗褐色をした板状のファイヤライトと非晶質ガラスで構成される組織である。これらはX線 回折の結果と完全に一致する組織で、典型的な砂鉄製錬滓の組織の一つである。

X線回折:X線回折の結果を70頁に示す。ウルボスピネルとファイヤライトのみが同定された。

化学成分:化学成分分析結果を 57、58 頁の表4に示した。全鉄 36.0%に対して金属鉄は 0.28%と少ない。また、Fe0は44.2%、Fe<sub>2</sub>0<sub>3</sub>は1.89%でFe<sub>2</sub>0<sub>3</sub>とFe0の比率は4:96でSi0<sub>2</sub> は 28.5%である。56 頁に示した Fe0-Fe<sub>2</sub>0<sub>3</sub>-Si0<sub>2</sub>の3元系平衡状態図ではウスタイトと鉄の 境界に近い組成である。さらに使用している砂鉄原料の割には Ti0<sub>2</sub>が9.77%と低く、造滓成 分が42.48%と高い。図2は各地の遺跡から発掘された鉄滓について T.Feと Ti0<sub>2</sub>の関係から 製造工程を分類した図であるが本資料は砂鉄系製錬滓の領域にあり、やや Ti が低い位置づけ となる。原料砂鉄の Ti が11%であることを考慮すると造滓材が多い製錬をしたことを意味す る。図3は同じく T.Fe と造滓成分量の関係から砂鉄系製錬滓、砂鉄系鍛冶滓・鉱石系製錬滓 の判別を検討する図であるが本資料は T.Fe に対して造滓成分が多い製錬をしたことを示して いる。資料4と同様に炉壁粘土が多量に侵食溶解したと考えられる。表3、表4、表5の化学 分析結果を用いて Ti0<sub>2</sub>、Si0<sub>2</sub>の物質収支から炉壁の溶損量を推算すると砂鉄100 に対して 37 程度溶損したことになる。

資料4に比べFe<sub>2</sub>0<sub>3</sub>とFe0の比率が4:96とFe0側に来ていることは4回目に比べ7回目の ノロ出しの方が酸素ポテンシャルがより還元側に変化したことを示している。

#### 6) 資料番号 No. 6 粘土(大信村産)、着磁度:無、MC:無

外観:外観写真を 62 頁に示す。総重量は 536.4 g 長さ 94mm ×幅 84mm ×厚さ 68mm。操業炉 壁用の材料で明るい黄土色の粘土である。白色の石英粒や黒色の石粒等の混入が多い。手で触 ると崩れやすく脆い。

化学成分:分析結果を 58 頁の表 5 に示した。シリカは 78%と通常の粘土の約 60%よりかな り高く、アルミナは 11.9%と通常の粘土の約 15 ~ 18%よりも低い。これは外観観察で見られ たように石英粒の混入が多いためと考えられる。一方、造滓成分 (Si0<sub>2</sub>+A1<sub>2</sub>0<sub>3</sub>+Ca0+Mg0+Na<sub>2</sub>0+K<sub>2</sub>0) 中の軟化性を持つアルカリ土類成分 (Ca0+Mg0) は 0.26%と低いものの、耐火度を低下させる Na<sub>2</sub>0+K<sub>2</sub>0 は 6.6%と高く化学成分的には耐火度はあまり高くないことを示唆している。この粘 土を使用した炉壁 (資料 No.8、9)の耐火度が 1310℃、1340℃と比較的低かったことと一 致する。灼熱減量は 1.64%、結合水は 1.13%と粘土としては低い。

7) 資料番号 No. 7 粘土 ( 鹿島町産 )、着磁度: 無、MC: 無

**外観**:外観写真を 62 頁に示す。総重量は 71.1 g、長さ 67mm×幅 53mm×厚さ 28mm。平安 時代の製鉄遺跡粘土採掘坑より採取した資料である。黄土色の粘土で軽い。資料 6 に比べ混入 物は少なく、緻密である。植物根をかみ込み、微細な硅砂もわずかに含んでいるため、表面は キラキラしている。

**化学成分**:分析結果を 58 頁の表 5 に示した。シリカは 70.5%と通常の粘土の約 60%より高 く、アルミナは 14.8%と通常の粘土の約 15 ~ 18%の低い側にある。一方、造滓成分(Si0<sub>2</sub>+Al 20<sub>3</sub>+Ca0+Mg0+Na<sub>2</sub>0+K<sub>2</sub>0)中の軟化性を持つアルカリ土類成分(Ca0+Mg0)は 2.7%とやや高く、ま た耐火度を低下させる Na<sub>2</sub>0+K<sub>2</sub>0 も 2.5%と通常の範囲で化学成分的には耐火度としてはあまり 高くないことを示唆している。灼熱減量は 4.8%、結合水は 3.7%で通常の粘土よりもやや低い。 資料 6 に比べ褐色が濃いのは鉄分の違いによるものと思われる。

8) 資料番号 No. 8 炉壁(炉下部、羽口付近)、着磁度: 強、MC: 有(黒色溶融部)

外観:外観写真を62、63 頁に示す。総重量は765.5 g、長さ111mm×幅92mm×厚さ79mm。 大きめの炉壁である。炉内側は厚さ10mm程度の黒色溶融部があり、石英粒が溶け込みゴマ塩 状の光沢のあるガラス質となっている。端部はMC反応があり、着磁力強である。砂鉄焼結塊 と思われる。この部分の組織観察を行う。溶融部表面はガラス質滓の上に鮮やかな赤色が付着 している。裏面の炉壁材は明るい橙色の部分が厚さ20mm程度残っている。炉材は脆く崩れや すく、石英粒を多くかみ込み、粘土と混合して作られた炉材である。被熱影響の比較的少ない 橙色の部分から調査試料は採取した。

**顕微鏡組織**: 断面の 100 倍と 400 倍の顕微鏡写真を 66 頁に示した。顕微鏡組織は外観から も見られたように全面にガラス化しており発泡による球形の気泡を多量に内包している。一 部に珪石の未溶融部分が観察される。400 倍の写真は溶融滓と接触したと思われる部分を観察 しているがウルボスピネルと思われる組織がガラス質の中に観察され鉄滓と反応したことが分 る。

**化学成分**:化学成分分析結果を 58 頁の表 5 に示した。シリカは 77.0%と通常の粘土の約 60%より高く、アルミナは 13.7%と通常の粘土の約 15 ~ 18%よりも低く耐火度的には不利

である。一方、造滓成分中の軟化性を持つアルカリ土類成分(Ca0+Mg0)は0.67%とやや低い ものの耐火度を低下させるNa<sub>2</sub>0+K<sub>2</sub>0は6.58%と高い。化学成分的にはアルミナが低いことと Na<sub>2</sub>0+K<sub>2</sub>0が高いため耐火度としては低くなることが示唆される。58頁に示した耐火度が1310 ℃と低めであることと一致している。成分的には大信村の粘土に比べFe分がやや高いのは自 然物としての粘土の成分的変動と考えられる。

#### 9) 資料番号 No. 9 炉壁(炉上部)、着磁度: 稍弱、MC: 無

外観:外観写真を 63 頁に示す。総重量は 391.7 g、長さ 95mm×幅 59mm×厚さ 83mm。上部 は黒色の砂鉄がはり付き、茶色の微細な土も付着している。MC 反応なく、着磁力はやや弱で ある。裏面は淡橙色の部分があるものの、ほとんど熱影響を受けていない白っぽい黄土色の胎 土が残っている。資料 8 と同様、大きめの石英粒を多量に含み、植物繊維痕も見られる。胎土 は脆く崩れやすい。黄土色の部分をサンプリングした。

**化学成分**:化学成分分析結果を 58 頁の表 5 に示した。化学成分的には SiO<sub>2</sub> が 74.6%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> が 15.2%で基本的には資料 6 と同じものである。一方、造滓成分中の軟化性を持つアルカリ 土類成分 (CaO+MgO) は 0.77%と低く、耐火度を低下させる Na<sub>2</sub>O+K<sub>2</sub>O は 7.06%と高い。58 頁に 示した耐火度は 1340℃と低めである。鉱物組織的にはムライト(3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>・2SiO<sub>2</sub>)と遊離した 石英粒で構成されていると思われる。同定にはX線回折などの解析が必要となるが今回は実施 していない。

#### 10) 資料番号 No.10 木炭 (マツ材)、着磁度:無、MC:無

外観:外観写真を 63、64 頁に示す。総重量は 52.9 g、長さ 134mm ×幅 58mm ×厚さ 44mm × 外径 60mm。操業時の燃料。年輪が鮮明で、表皮も残存している木炭である。全体に光沢があり、 清浄な資料である。断面は緻密で詰まっており、しっかり焼かれている。

顕微鏡組織:横断面のマクロ写真(5倍)を67頁に示した。晩材部の50倍、100倍、400 倍の顕微鏡写真を67頁に、早材部の50倍、100倍、400倍の顕微鏡写真を67頁に示した。疎 な早材部と緻密な晩材部から構成される年輪がきれいに観察される。中央の白色に見える部分 や右上部に見える白色部は減圧含浸させた樹脂である。晩材部の幅は狭く仮道管の早材部から 晩材部への移行は緩やかである。孔圏部は1~2列である。晩材部の組織は緻密で整然として いる。早材部の放射組織は破損したものが多い。

化学成分:化学成分と発熱量の測定結果を58頁の表6に示した。固定炭素は(F.C)は81.8%である。揮発分(V.M)は16.3%で木炭としてはやや高く炭化が少ないようである。P、Sはそれぞれ0.006%で低い。灰分は1.9%と非常に低く、発熱量は7860cal/gで木炭としては高発熱量である。

#### 11) 資料番号 No.11 木炭(コナラ)、着磁度:無、MC:無

外観:外観写真を 64 頁に示す。総重量は 62.7 g、長さ 112mm×幅 46mm×厚さ 48mm×外径

120mm以上。年輪が鮮明で、表皮も残存している木炭片。資料10に比べて重量感がある。全体に光沢があり、横に大きく割れが入っている。砂礫の付着のない清浄な資料である。

顕微鏡組織:横断面のマクロ写真(5倍)を67頁に示した。年輪や維管束が明瞭に観察される。 50倍、100倍、400倍の顕微鏡写真を68頁に示した。孔は丸みを帯びた環孔材で、孔圏部は 2列である。維管束は火炎状に外部に向かって伸びている。この火炎状の孔圏の伸びからコナ ラと判断される。

化学成分:化学成分と発熱量の測定結果を58頁の表6に示した。固定炭素は(F.C)は89.5%である。揮発分(V.M)は8.8%である。P、Sはそれぞれ0.025%と0.024%で高い。発熱量は7860cal/gである。

4まとめ

(1) 鉧(資料番号1)

得られた産出物は C の含有量が 0.12 から 0.17%と炭素が低めの鉧塊である。

(2) 砂鉄(資料番号2、3)

大信村産の砂鉄は品位も高くマグネタイトとイルメナイトが主成分である。古磯浜産の砂鉄 は東北地方の浜砂鉄と似た成分で夾雑物を非常に多く含む。

(3) 流出滓(資料番号4、5)

砂鉄製錬の典型的な鉱物組織の一つである Fe、Ti の複合酸化物であるウルボスピネル、Fe と Si の複合酸化物であるファイヤライトと非晶質ガラスで構成され、Fe0- Fe<sub>2</sub>0<sub>3</sub> -SiO<sub>2</sub>の3 元系平衡状態図ではウスタイトと鉄の境界に近い組成である。炉壁粘土が多量に溶解したと考 えられる。

(4) 粘土(資料番号6、7)

大信村産の粘土は通常の粘土と比べSi0<sub>2</sub>が高く、Al<sub>2</sub>0<sub>3</sub>が低く、Na<sub>2</sub>0 + K<sub>2</sub>0の高い粘土で、 資料番号8、9の耐火度からみて耐火度1300℃強の粘土である。鹿島町産の粘土は大信村産 のものに比べSi0<sub>2</sub>が低く、Al<sub>2</sub>0<sub>3</sub>が高い粘土で耐火度は大信村産に比べ高いと予想される。

(5) 炉壁(資料番号8、9)

耐火度は1310℃、1340℃で、炉下部の炉壁は滓と反応し溶融している。

(6) 木炭(資料番号10、11)

資料 No. 10 の木炭は年輪が明確に分る晩材部の薄い松を原料とする炭で、資料 No. 11 の木炭 はコナラと判断される。いずれも灰分は2%弱で非常に低く、発熱量は7860cal/gと木炭と しては高い。 付 記

以上、提供いただいた資料について解析できることを報告いたしましたが、以下に測定温度 が高かった割に得られた鉧が必ずしも温度高く製錬された鉧でなかった要因について推定も交 えて、1.ガス流れ分布と温度、2.砂鉄の降下速度と還元反応、3.送風量などの観点から 考えを述べさせていただきます。

(1) ガス流れ分布と温度

基本的にたたらのような充填層では層内をガスが流れることによって対流伝熱により熱が供 給され装入物の温度が上がります。たたらのように粗い木炭と細かな砂鉄を供給しますと砂鉄 のある部分はガス流れが阻害され砂鉄の存在する部分を避けるようにガスは上昇するため温度 上昇が周りに比べ遅くなります。したがって砂鉄の存在する部分は炉の上から下まで温度が周 りよりも低くなります。これはまったく避けようのない現象で、ある程度砂鉄の存在する部分 にもガスが流れるようにして温度を上げ、さらに炉内の還元ガスと砂鉄の接触を図って酸化鉄 の間接還元を進めることが必要です。あまり一度に、一箇所に砂鉄を供給するとこの部分には ガスが流れなくなり(還元ガスも供給されないことになる)温度上昇は伝導伝熱のみになり温 度上昇は非常に遅くなるばかりでなく還元も非常に遅れる結果となります。当然、浸炭も少な く、Cの低い温度の低い鉄粒子が生成することになります。最悪の場合はほとんど還元されな いまま砂鉄が炉床に降下してしまう結果にもなります。

また、充填層の特徴として炉内のガスは壁際を多く流れる傾向があり、中央付近に砂鉄を集 中させると周辺にばかりガスが流れ炉壁の過大な溶融を引き起こす結果となります。充填層の 特徴として充填材(たたらの場合は木炭)の大きさを小さくすることは壁際での空隙を小さく するため、壁際のガス量を抑制するのに有効と考えられています。

(2) 砂鉄の降下速度と還元反応

たたらにおいては砂鉄の降下速度は木炭の消費速度によってほぼ決まります(勿論、棚つ りなどの異常降下が起こっていない場合です)。すなわち、羽口前で消費される分だけ木炭が 下がり、これに伴って砂鉄も降下することになります。したがってあまり多量に送風をする と木炭と砂鉄は炉内を速い速度で降下することになり、伝熱や間接還元反応が追いつかなくな り当然還元が遅れて未還元のまま砂鉄は滓となり炉下部にたまることになります。伝熱や間接 還元反応は炉内を上昇するガス量には比例しませんので適正量以上の送風をすると必ず還元遅 れ、昇温遅れが起こります。これに対処するには砂鉄と木炭の比率を下げる方向に操作しなけ ればなりません。一度滓化してしまうとガスによる還元は期待できず直接還元反応しか進まず、 しかもこの反応は大きな熱を奪う吸熱反応で木炭と滓の接触面積が小さいことから実質的には 滓化した後は還元反応は起こらないことになります。したがって、砂鉄の昇温遅れ、還元遅れ が起こらない程度の送風をする必要があります。この現象も砂鉄が適切に装入されている場合 でも起こるので上記1のようなガス流れの不均質が問題になるような状況では一層これは顕在 化するであろうとおもいます。

(3)送風量

炉壁の厚みなどが大幅に変化しない程度の時間内であればその時間での壁を通したり、炉床 を通しての単位時間当たりの熱放散速度は一定と考えられます。したがって、送風量を上げれ ば時間当たりの熱発生量は送風量に比例して増えるのでその差としての温度は上昇し、理論的 な燃焼温度に近づくことになり炉下部の温度を上げるには有利になります。しかし、上記しま した1,2のような状況が存在すると炉壁側の温度は十分高いのに砂鉄の存在する部分は温度 が上がっておらず、温度が低く浸炭もあまり進んでいない鉄粒子が出来る結果になります。

(4) 操業について

炉全体として温度が上がっても反応すべき砂鉄や出来た鉄粒子・鉧がそれほど温度が高くな らない場合があることを示しました。上記のいずれでも起こる現象と言えます。

今回の操業で測定された温度は1400℃、あるいは1500℃にも達したと伺っておりますがその割りに生成した鉧は温度が高いようには見えず、浸炭もあまり進んでいなかったこと、炉壁が多量に溶融したことなどは上に書きました要因が複合して起こったのではないかと思えます。島根県吉田村の例で見ますと羽口の径は1 cm くらい、間隔は実質的に 20 から 30 cm くらいになっているようです。一方、今回のイベントを見ますと羽口径は 2.4 cm、羽口間隔は 10 cm 以下となっており相当大きな風量が入ったのではないかという気がいたします。(あくまで推察です)

また、吉田村でも毎年実施してもなかなか安定して来ないのは以上のような難しさがあるた めではないかと考えております。

以上

#### 5 参 考

(1) 鉄滓の顕微鏡組織について

鉄滓を構成する化合物結晶には、一般的に表 A1 のような鉱物組織がある。酸化鉄(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、FeO)、二酸化ケイ素(シリカ:SiO<sub>2</sub>)、アルミナ(A1<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)および二酸化チタン(TiO<sub>2</sub>)を 組み合せた化合物(固溶体)が多く、これら鉱物結晶は含有量にも依存するが、X線回折によ り検出され確認できる。鉄滓中の低融点化合物はガラス相(非晶質)を形成する傾向があり、 X線回折では検出されない場合が多い。

鉱物組織名(和)	鉱物名 (英)	化学式	偏光顕微鏡観察状況
ヘマタイト	Hematite	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> 0 <sub>3</sub>	赤褐色~赤紫色
マーゲマイト	Maghemite	$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	赤紫色~黒紫色
マグネタイト	Magnetite	$Fe_3O_4$	白青色、四角または多角盤状
ウスタイト	Wustite	Fe0	灰白色、繭玉状または樹枝状
ファイヤライト	Fayalite	2FeO · SiO <sub>2</sub>	薄い青灰色、短冊状の長い結晶
ウルボスピネル	Ulvospinel	2FeO ⋅ TiO <sub>2</sub>	白色、四角~角形板状結晶
イルメナイト	Ilmenite	FeO•TiO <sub>2</sub>	白色、針状・棒状の長い結晶
シュードブルッカイト	Pseudobrookite	FeO · 2TiO <sub>2</sub>	白色、針状の結晶
ハロイサイト	Halloysite	A1 <sub>2</sub> O <sub>3</sub> • 2SiO <sub>2</sub> • 2H <sub>2</sub> O	X線で同定できたが組織は不明
ハーシナイト	Hercynite	$Fe0 \cdot A1_2O_3$	ウスタイト中に析出、ごま粒状。
アカゲナイト	Akagenite	β -FeOOH	X線で同定できたが組織は不明
ゲーサイト	Goethite	α -FeOOH	白~黄色、リング状が多い。

表A1 鉄滓の顕微鏡鉱物組織とその観察状況

(2) 鉄滓の平衡状態図



FeO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>系状態図(by Osborn and Muan):Slag Atlas [ドイツ鉄鋼協会](1981)[Verlag Stahleisen]Düsseldorf, Fig. 106, p. 76

## 6 図表・写真

・調査資料と調査項目

資 料 No	種別 位置等	重量 g	着磁度	M C 反応	化学成分	外観写真	マクロ写真	ミクロ写真	X 線 回 折	耐火度	発熱量	粒度分布
1	鉧	330.6	0	0	0	0	0	0				
2	砂鉄 大信村:隅戸川産	58.9	0	0	0	0		0	0			0
3	砂鉄 相馬市:古磯部浜産	49.0	0	0	0	0		0	0			0
4	流出滓:4回目ノロ出し	195.7	0	0	0	0		0	0			
5	流出滓:7回目ノロ出し	104.5	0	0	0	0		0	0			
6	粘土:大信村	536.4	0	0	0	0						
7	粘土:鹿島町産	71.1	0	0	0	0						
8	炉壁(炉下部:羽口付近)	765.5	0	0	0	0		0		0		
9	炉壁(炉上部)	391.7	0	0	0	0				0		
10	木炭(松材	52.9	Ó	Ó	Ó	Ó	Ō	Ó			Ó	
11	木炭(クヌギ・コナラ)	62.7	0	0	0	0	0	0				

表1 調査資料と調査項目(鉄づくりイベント産出鉄塊等)

·化学成分分析結果

表2 鉄塊(鉧)の化学成分分析結果(%)

資料 No.	С	Si	Mn	Р	S	Cu	Ni	Со	Al	V	Ti	Ca	Mg
1上	0.17	0.038	0.002	0.255	0.012	0.010	0.002	0.034	0.017	0.006	0.044	0.007	0.007
1下	0.12	2.05	0.24	<0.002	0.034	0.006	0.001	0.008	0.042	0.053	0.91	0.20	0.084

表3砂鉄の化学成分分析結果(%)

資料	ТБо	Fall	Fo 0	SiO	110	6	-0	Math	Na <sub>2</sub> 0	KO	比	率 (	%)
No.	I. Fe	reo	re <sub>2</sub> 0 <sub>3</sub>	5102	A1203	00	40	MgO	Na <sub>2</sub> 0	К <sub>2</sub> 0	Fe <sub>2</sub> 0	Fe <sub>2</sub> 0 <sub>3</sub>	
2	57.7	33.1	45.71	3.13	2.06	0.	50	1.49	0.06	0.05	42.	0	58.0
3	24.6	7.17	27.2	41.4	1.65	2.	71	14.2	0.12	0.04	20.8	36	79.14
資料 No.	${\rm TiO}_2$	MnO	P <sub>2</sub> 0 <sub>5</sub>	V	С. 1	W.	Ti0	<sub>2</sub> /T.Fe	MnO/TiO <sub>2</sub>	V/T	iO <sub>2</sub>	万	造滓 戈分 %
2	11.0	0.58	0.346	0.2	4 0.1	24	0	. 19	0.010	0. 02	218	,	7.29
3	7.31	1.03	0.114	0. 03	36 0.1	23	0	. 29	0.042	0.00	049	6	60.12

C.W=化合水、造滓成分=SiO\_2 + Al\_2O\_3 + CaO + MgO + Na\_2O + K\_2O

表4 流失滓の化学成分分析結果(%)

資料	<b>T D</b>	N D	D.O.	<b>D</b> 0	a: 0	11.0		м. о	N	W O	比率	(%)
No.	T. Fe	М. Ге	FeO	Fe <sub>2</sub> 0 <sub>3</sub>	S10 <sub>2</sub>	$A1_2O_3$	Ca0	MgO	Na <sub>2</sub> 0	K <sub>2</sub> O	$Fe_20_3$	Fe0
4	39.5	0.36	46.0	4.79	25.3	6.97	1.63	1.58	0.72	1.36	90. 57	9.43
5	36.0	0.28	44.2	1.89	28.5	8.01	1.95	1.82	0.8	1.40	95.90	4.10

資料 No.	TiO <sub>2</sub>	MnO	P <sub>2</sub> 0 <sub>5</sub>	Со	C.W.	С	V	Cu	TiO <sub>2</sub> /T.Fe	$MnO/TiO_2$	造滓 成分 %
4	9.88	0.56	0.32	0.008	0.25	0.01	0.22	0.001	0.25	0.014	37.56
5	9.77	0.58	0.294	0.008	0.26	0.01	0.21	0.001	0.27	0.016	42.48

C.W=化合水、造滓成分=SiO\_2 + Al\_2O\_3 + CaO + MgO + Na\_2O + K\_2O

表5 粘土·炉壁化学成分分析結果(%)

資料 No.	T. Fe	Fe0	Fe <sub>2</sub> 0 <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	A1203	Ca0	MgO	C. W.	灼熱減量
6	0.81	0.46	0.65	78.0	11.9	0.26	<0.1	1.13	1.64
7	2.82	0.54	3.43	70.5	14.8	1.86	0.89	3.72	4.81
8	1.34	0.21	1.68	77.0	13.7	0.46	0.21	0.37	0.43
9	1.49	0.57	1.50	74.6	15.2	0.52	0.26	0.6	0.64
資料 No.	TiO <sub>2</sub>	MnO	Na <sub>2</sub> 0	K <sub>2</sub> 0	С				
6	0.17	0.03	2.18	4.44	0.08				

表6 木炭の化学成分、発熱量(%, cal/g)

1.02

4.13

4.39

0.53

0.03

0.03

資料 No	Ash	V. M	F. C	水分	Р	S	発熱量
10	1.9	16.3	81.8	2.8	0.006	0.006	7860
11	1.7	8.8	89.5	3.5	0.025	0.024	7860

・砂鉄の粒度分布

7

8

9

0.73

0.28

0.31

0.06

0.03

0.04

1.51

2.45

2.67

表7 砂鉄の粒度分布(%、µm)

資料 No.	-100	+100	+150	+250	+500	+1000	平均粒度
2	0.3	1.4	25.0	60.5	12.1	0.7	380
3	0.4	8.2	74.1	17.3	0.0	0.0	224

·耐火度

表8 粘土・炉壁の耐火度試験結果

資料番号	耐火度	耐火度						
	SK番号	(°C )						
8	S K 10+	1310						
9	S K 12-	1340						
[備考] 試験方法:耐火煉瓦の耐火度の試験方法 (JIS R2204) に準拠								
試験条件:酸素プロパン炉法								
*耐火温度:下表のゼーゲルコーン溶倒温度比較表を参照								

ゼーゲルコー	ン	溶倒温	<b> </b> 度比較表
--------	---	-----	---------------

温度	コーン	温度	コーン	温度	コーン	温度	コーン
(°C)	番号	(°C)	番号	(°C)	番号	(°C)	番号
600	022	960	07a	1,280	9	1,650	29
650	021	980	06a	1,300	10	1,670	30
670	020	1,000	05a	1,320	11	1,690	31
690	019	1,020	04a	1, 350	12	1,710	32
710	018	1,040	03a	1, 380	13	1,730	33
730	017	1,060	02a	1, 410	14	1,750	34
750	016	1,080	01a	1, 435	15	1,770	35
790	015a	1,100	1a	1,460	16	1,790	36
815	014a	1, 120	2a	1,480	17	1, 825	37
835	013a	1,140	3a	1,500	18	1,850	38
855	012a	1,160	4a	1, 520	19	1,880	39
880	011a	1,180	5a	1, 530	20	1,920	40
900	010a	1,200	6a	1, 580	26	1,960	41
920	09a	1,230	7	1,610	27	2,000	42
940	08a	1,250	8	1,630	28		
註:コーンは正確な温度を測定するものではない。							
耐火度の数値を概略の温度で示す場合にのみ上の温度表が使われる。							
この表はJIS RO305付表による。 コーン番号=SK番号							

・砂鉄の分類



図1 砂鉄中の酸化チタンとバナジウムの分布図

#### ・製造工程上の鉄滓分類







図3 製錬滓と鍛冶滓の分類



写真1 鉧塊1



写真2 鉧塊2



写真3 資料 No.1 鉧塊(切断面) 1





写真4 資料 No.1 鉧塊(切断面) 2



写真8 資料 No.4 流出滓(4回目ノロ出し)2







- 64 -



写真 33 資料 No.1 鉧の下部 × 100



写真 35 資料 No.1 鉧の上部 × 100



写真 37 資料 No.1 鉧の下部(滓部分) × 100



写真 39 資料 No. 2 砂鉄(大信村: 隈戸川産) × 50



写真 34 資料 No.1 鉧の下部 × 400



写真 36 資料 No.1 鉧の上部 × 400



写真 38 資料 No.1 鉧の下部(滓部分) × 400



写真 40 資料 No. 2 砂鉄(大信村: 隈戸川産) × 100



写真 41 資料 No. 3 砂鉄(相馬市:古磯部産) × 50



写真 43 資料 No. 4 流出滓 × 100



写真 45 資料 No. 5 流出滓 × 100



写真 47 資料 No. 8 炉壁(炉下部:羽口付近) × 100



写真 42 資料 No. 3 砂鉄(相馬市:古磯部産) × 100



写真 44 資料 No. 4 流出滓 × 400



写真 46 資料 No. 5 流出滓 × 400



写真 48 資料 No. 8 炉壁(炉下部:羽口付近) × 400



写真 49 資料 No. 10 木炭(マツ材 横断面)×5



写真 51 資料 No. 10 木炭(松材:年輪の晩材部分) × 50



写真 53 資料 No. 10 木炭(松材:年輪の晩材部分) × 400



写真 55 資料 No. 10 木炭(松材:年輪の早材部分)× 100



写真 50 資料 No. 11 木炭(コナラ) × 5



写真 52 資料 No. 10 木炭(松材:年輪の晩材部分)×100



写真 54 資料 No. 10 木炭(松材:年輪の早材部分) × 50



写真 56 資料 No. 10 木炭(松材:年輪の早材部分) × 400



写真 59 資料 No. 11 木炭(コナラ:維管束部) × 400

写真 60 資料 No. 11 木炭 (コナラ:維管束部の外) × 400



図4 資料 No.2 砂鉄(大信村:隈戸川産)



図5 資料 No.3 砂鉄(相馬市:古磯部産)



図6 資料 No.4 流出滓(4回目ノロ出し)



図7 資料 No.5 流出滓(7回目ノロ出し)