

「鉄づくり」イベント産出鉄塊等の分析調査

J F E 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、鉄滓、炉材原料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、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 50 頁の 7 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化学成分、顕微鏡観察から前回操業との差について簡単な考察を加えた。

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 50 頁の表 1 に示す。

2) 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、6 mm を 1 単位として 35cm の高さから吊した磁石が動きは始める位置を着磁度として数値で示した。遺物内の残存金属の有無は金属探知機 (MC : metal checker) を用いて調査した。金属検知にあたっては参考標準として直径と高さを等しくした金属鉄円柱 (1.5mm φ x1.5mmH、2.0mm φ x2.0mmH、5mm φ x5mmH、10mm φ x10mmH、16mm φ x16mmH、20mm φ x20mmH、30mm φ x30mmH) を使用し、これとの対比で金属鉄の大きさを判断した。

(2) 化学成分分析

化学成分分析は鉄鋼に関する J I S 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) : 臭素メタノール分解－EDTA 滴定法。
- ・酸化第一鉄 (FeO) : 二クロム酸カリウム滴定法。

- ・酸化第二鉄 (Fe_2O_3) : 計算。
- ・化合水 (C. W.) : カールフィッシュレー法。
- ・炭素 (C)、イオウ (S) : 燃焼一赤外線吸収法。
- ・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_2O)、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 (Al)、ヴァナジウム (V)、チタン (Ti) : ICP 発光分光分析法。
- ・シリカ (SiO_2)、アルミナ (Al_2O_3)、酸化カルシウム (CaO)、酸化マグネシウム (MgO)、二酸化チタン (TiO_2)、酸化リン (P_2O_5)、酸化カリウム (K_2O) : ガラスピード蛍光X線分析法。
但し CaO 、 MgO 、 MnO は含有量に応じて ICP 分析法またはガラスピード蛍光X線分析法を選択。
- ・酸化ナトリウム (Na_2O) : 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 FeO 、酸化第二鉄 Fe_2O_3 、シリカ SiO_2 、アルミナ Al_2O_3 、ライム CaO 、マグネシア MgO 、酸化ナトリウム Na_2O 、酸化カリウム K_2O 、二酸化チタン TiO_2 、酸化マンガン MnO 、酸化リン P_2O_5 、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_2 、アルミナ Al_2O_3 、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_2 、酸化マンガン MnO 、酸化ナトリウム Na_2O 、酸化カリウム K_2O 、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 Al、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) 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。

資料を粉碎し、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°C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50頁～54頁に示す。表1に調査資料と調査項目をまとめた。表2に金属鉄の化学成分分析結果を、表3-1、表3-1に滓の化学成分分析結果を、表4に粘土の化学成分分析結果を、表5は耐火度測定結果をそれぞれ示す。本調査では資料1、資料3、資料7は試料採取に際しメタルと滓の分離が難しく、滓中に金属鉄が多く含まれている。滓としての性格を明瞭にするため金属鉄(M.Fe)を0%に補正した分析値を表3-2に示した。

全資料の外観写真を54～62頁に、資料の切断位置を56頁に、顕微鏡試料の埋込写真を57頁に、金属鉄試料のマクロ写真を57、58頁に、滓の顕微鏡組織写真を58～60頁に、金属鉄の顕微鏡組織写真を61、62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。なお、炉底上部で形成された資料No.1(MH06001-1)では十分な金属鉄が得られなかつたため、炉底下部から採取された資料MH06001-2を資料No.7として追加調査した。

1) 資料番号No.1(MH06001-1) 鉄塊(⇒製錬滓)、着磁度：5、MC:16mm大相当

資料の概要：本資料は「まほろん2号炉」の操業で炉底上部に生成した鉄塊である。

外観：総重量111.3g、長さ67.5mm、幅35.2mm、厚さ62.3mm。レンガ部分、長さ63.3mm、幅32.1mm、厚さ21.0mm。炉壁に溶着した鉄塊資料であるが、鉄塊部分には滓の巻き込みも多く、通常の鉄塊に比べ重量感がない。鉄塊部分の破面は発泡した黒色の滓である。炉壁胎土には白色の珪砂が多量に混ぜられており、滓が5～8mm位胎土側に侵入している。滓部分には16mm大相当のメタル反応があり、着磁度5の強い磁着がある。滓を分析し、検鏡はメタルと滓について行う。

顕微鏡組織：断面の概要を埋込試料写真(試料No.1)に、断面の5倍の低倍率組織をマクロ写真1(資料No.1)に示す。試料全体は滓であり、白く輝く金属鉄は埋込試料写真にも見られるように試料下側の周囲と空隙の周りに薄皮状に分布しているのみである。通常の鉄塊に比べ重量感が無かつたのは空隙が多く、滓が主体のためと判断できる。また、メタル反応と磁着力が比較的大きく現れたのは薄皮状に金属鉄が表面側に広く分布した結果と思われる。

(滓の組織)：滓組織を顕微鏡組織写真1-1、1-2(資料No.2)に示す。試料のほぼ全面が写真1-1の組織である。多角形が崩れた様な形状で微細な気孔を含むあばた状のウルボスピネルが圧倒的に多く、その背後に沈むようにやや薄い灰色のファイヤライトが観察される。そのほかはガラス質で、顕微鏡で観察される鉱物組織としてはこの2種類のみである。資料中には写真1-2に示すような棒状ファイヤライトが多く、小さな骸晶状ウルボスピネルが観察される部分もあるが資料全体をとおしても数カ所と少ない。

(鉄の組織)：金属鉄の組織を鉄組織写真1（資料No.1）に示す。100倍の写真に見られるようにウルボスピネルの周囲に金属鉄が未凝集状態で存在している。金属鉄そのものはCをほとんど含まないフェライト（ α 鉄）である。滓の中には金属鉄粒はほとんど観察されないので還元が不十分と言うよりはむしろ金属鉄の大部分が滴下した後の残りと見られる。

化学成分：滓の分析結果を表3-1と表3-2に示す。既述の通り、資料1、資料3、資料7は試料採取に際しメタルと滓の分離が難しく、滓中に金属鉄が多く含まれた分析となっている。滓としての性格を明瞭にするため金属鉄(M.Fe)を0%に補正した分析値を表3-2に示した。以下、補正した表3-2の結果をもとに考察した。全鉄34.35%で、FeOは43.86%、 Fe_2O_3 は0.37%で Fe_2O_3 とFeOの比率は99.2:0.8で鉄酸化物としては還元側によっている。 SiO_2 は22.7%で Al_2O_3 は6.48%である。 TiO_2 は17.9%で高 TiO_2 砂鉄を使用した滓の特徴がよく現れている。 $FeO_n-TiO_2-SiO_2$ の3成分系に換算するとそれぞれ52.4%、26.8%、21.1%となり、参考の $FeO_n-TiO_2-SiO_2$ の3元系平衡状態図ではイルメナイトとクリストバライトとの境界に近い組成である。状態図からはイルメナイト、ウルボスピネル、ファイヤライトが晶出すると見られるが、顕微鏡観察ではイルメナイトが見られず、この差は資料の不均質によるものと思われる。

図1は各地の遺跡から発掘された鉄滓についてT.Feと TiO_2 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鍊滓の領域にある。図2は同じくT.Feと造滓成分量の関係から砂鉄系製鍊滓、砂鉄系鍛冶滓・鉱石系製鍊滓の判別を検討する図であるが図中の位置から見ると本資料はT.Feに対して造滓成分が多い製鍊であったことを示している。資料4と比べると資料1の方が TiO_2 、T.Feが高く、造滓成分が少なくなっている。発泡していることを考慮すると資料1の滓の方が流動性は悪かった可能性や融点が高かった可能性などが考えられる。

これらの結果を総合的に見れば本資料は、金属鉄が流下して残ったやや発泡している造滓成分が比較的多い炉底上部の製鍊滓と見ることができる。良好な製鍊滓とは言い難い。

2) 資料番号 No. 2 (MH06002) 卸鉄塊、着磁度：5～6、MC：16～30mm相当

資料の概要：2号炉で生成した鉄塊を卸炉で精鍊した精鍊鉄塊である。資料5 (MH06005) はこの精鍊時に生成した滓である。

外観：重量31.3g、長さ38.2mm、幅25.9mm、厚さ21.9mm。不定形な鉄塊で、切断面でみると滓などの巻き込みは少ない鉄塊である。折られた破面はにぶく輝いている。メタルについて分析し、組織観察はメタルを検鏡するが滓が残っていれば滓も観察する。

顕微鏡組織：断面のマクロ組織をマクロ写真2（資料No.2）に、埋込試料の概観を埋込試料写真（試料No.2）に示す。空隙、気孔が非常に多く、凹凸の著しい鉄塊である。滓は大きな窪み部分に少量観察される。（鉄の組織）：顕微鏡組織を鉄組織写真2（資料No.2）に示す。鉄そのものはCをほとんど含まない純鉄(C<0.02%、 α 鉄)である。素材の鉄塊は資料7(C=0.25%)なので脱炭されている。資料全体を観察しても脱炭途中の組織は観察されず、脱

炭がほとんど完全に起こっていると判断される。

(滓の組織)：鉄塊中に残っていた滓の組織を顕微鏡組織写真2-1、2-2(資料No.2)に示す。微細な樹枝状のウルボスピネルが主要鉱物相となっている。資料4の流出滓と比較すると(顕微鏡組織写真4-1、4-2参照)ウルボスピネルの大きさにやや差はあるものよく似た組織である。一方、本資料の精錬滓である資料5と比べると(顕微鏡組織写真5参照)ウルボスピネルは形状が多角形状と微細な樹枝状の違いがあり、本資料ではファイヤライトが観察されない。このことは鉄塊中に残留している滓は精錬時に生成したものではなく、製錬滓が除去されずに残った可能性が高い。

化学成分：金属鉄の化学成分分析結果を表2に示した。Cは0.01%と非常に低く、素材である資料7のCは0.25%なので精錬工程で脱炭したと見られる。Siは0.097%含まれているがTiも0.087%含まれていることから砂鉄由来の製錬滓が分離できずに介在物として含まれていたものと思われる。その他のCa、Mg、Alも同様である。Pは0.099%含まれている。Sは0.005%と低く、Cuも0.007%と少ない。

以上を総括すると本資料は製錬滓が少し残り、ほぼ完全に脱炭が進んだ鉄塊である。

3) 資料番号 No. 3 (MH06003) 鉄滓、着磁度：3、MC：10～16mm 大相当

資料の概要：2号炉のプレ操業で生成した鉄滓である。羽口角度を12°と浅くし、銑押しをねらって操業した滓である。

外観：重量58.9g、長さ78.2mm、幅68.0mm、厚さ38.2mm。資料全体にわたって10mm大相当以上のメタル反応があり、位置によっては16mm大に近い反応がある。10～20mm大の木炭を巻き込んでいる滓で、激しく発泡している。発泡した破面でみると滓は黒く輝いている。メタル検知反応の状況からは数mm大の金属鉄が結合し網目状になっているのではないかと思われる。分析はメタルを出来るだけ除いて滓を分析し、検鏡は滓を中心に観察する。

顕微鏡組織：顕微鏡試料は2個使用した。断面の概観を埋込試料写真(試料No.3-1、3-2)示す。資料全体は滓でこの中に薄皮状の金属鉄(試料No.3-1)や粒状化した金属鉄(試料No.3-2)が存在している。

(滓の鏡組織)：試料3-1では顕微鏡組織写真3-1に見られるようにガラス質主体の中に薄灰色の針状イルメナイトと薄褐色の棒状ファイヤライトが観察され、未凝集の金属鉄が網の目状に連なっているのが観察される。また、組織写真3-2では基本的には同じ組織であるが多角形が崩れたウルボスピネルも見られる。組織写真3-3(試料3-2)の組織も本質的に前2者と同じである。ガラス質が多く、ファイヤライトが多いことから SiO_2 が高濃度に含まれると推察される。

(鉄の組織)：鉄組織写真3-1に試料3-1の薄皮状金属鉄の組織を示す。Cをほとんど含まないフェライト(α 鉄)で、結晶粒の中に多量の微細な空孔や介在物を残している。鉄組織写真3-2(試料3-2)に粒状金属鉄の組織を示すが3-1と同じ特徴を持つフェライト(α 鉄)である。

化学成分：滓の化学成分分析結果を表3-1、3-2に示した。以下、補正した表3-2の結果をもとに考察した。全鉄は20.14%に過ぎずFeOは20.67%、 Fe_2O_3 は5.82%で Fe_2O_3 とFeOの比率は78:22である。 SiO_2 は40.9%と多量に含まれており、顕微鏡観察と一致している。 Al_2O_3 は7.49%で、 TiO_2 は9.3%である。 $FeO_n-TiO_2-SiO_2$ の3成分系に換算するとそれぞれ34.5%、53.3%、12.2%となり、参考の $FeO_n-TiO_2-SiO_2$ の3元系平衡状態図ではクリストバライト領域にあり、ガラス質滓になりやすいと思われる。本資料の成分的特徴はCaO、MgOがそれぞれ5.09%と4.89%と非常に高い点にある。この成分の由来物質としては砂鉄、耐火材の炉壁が考えられる。しかし、砂鉄由来とすると平成15年度の分析結果（参考表1）で TiO_2 11.0%、CaO 0.5%、MgO 1.49%が得られており、還元されない TiO_2 に対するCaO、MgOは高過ぎ、資料3の高CaO、高MgOの説明にならない。一方、耐火材由来とすると同じく、平成15年度の分析結果（参考表2）で SiO_2 に対するCaO、MgOは砂鉄よりも相当小さく砂鉄の滓を耐火材が溶けて薄めたとしては説明が付かない。木炭灰分の可能性もあるが、この場合には資料1、4、7との差が説明できない。プレ操業の最初にノロ作り促進のため長石類を含む砂を4.5kgずつ2回、計9kg装入していることであるが、長石類はCaO、MgOに比べ Na_2O や K_2O の方が多く含まれているのが一般的で滓の成分としては K_2O 、 Na_2O に比べCaO、MgOの方が遙かに高濃度でこれも原因としては考えにくい。資料3の特徴として高CaO、高MgOをあげられるがその原因は明らかにできない。

T.Feと TiO_2 の関係から製造工程を分類する図1では砂鉄製鍊滓では炉壁との反応が多い炉壁付着滓に近い組成になっている。図2は同じくT.Feと造滓成分量の関係から砂鉄系製鍊滓、砂鉄系鍛冶滓・鉱石系製鍊滓の判別を検討する図であるが本資料は造滓成分量が60%を越えており、炉壁付着滓に近い製鍊滓であったことを示している。

資料4との差異について：資料4の調査結果は後述するが、化学成分、顕微鏡組織の観点からは資料3の SiO_2 と造滓成分が高く、その結果として砂鉄由来の TiO_2 が低くなり、 TiO_2 含有鉱物量が少ない組織になっている。また、理由ははつきりしないがCaO、MgOが高い特徴がある。溶融状態に関しては明らかに資料3の方が溶融不十分である。本資料は炉内から採取されたものであり、十分溶融・流動化しなかったために炉内に残ったと考えれば流出滓である資料4とは流動性の差は明らかである。しかし、プレ操業における羽口角度を浅くして銑押しをねらった操業の結果かどうかに関しては現時点では判断は困難である。

以上から本資料はCaO、MgOが高い特徴を持ち、炉壁との反応が多い製鍊滓である。また、流動性は余り良くなく激しく発泡している。

4) 資料番号 No. 4 (MH06004) 流出滓（最終ノロ出し）、着磁度：<1、MC：無

資料の概要：2号炉操業の最終ノロだしで流出した鉄滓である。

外観：重量131.5g、長さ51.8mm、幅45.6mm、厚さ29.6mm。破面は3を持つ典型的な流出滓で黒光りし緻密である。2号炉の最終ノロ出しで出したもので前回と同様原料のため、成分比較を行う。

滓の顕微鏡組織：顕微鏡組織を顕微鏡組織写真4-1、4-2に示す。両組織とも視野全面に小さな樹枝状のウルボスピネルが発達し、小さな金属鉄粒子が散見される。ガラス質の中にファイヤライトではないかと思われるやや褐色の部分が観察されるがファイヤライトと同定できるほど明瞭ではない。写真4-1、4-2ともに本質的な差はなく、同質である。樹枝状ウルボスピネルの小ささやファイヤライトが明瞭に観察されないのは比較的冷却速度が速かつたためと見られる。

化学成分：分析結果を表3-1、3-2に示した。金属鉄を0%に補正した表3-2の結果をもとに考察した。化学成分としては SiO_2 、 TiO_2 に多少の差は見られるが資料1と同質である。全鉄は32.62%と少ない。また、 FeO は39.72%、 Fe_2O_3 は2.50%で Fe_2O_3 と FeO の比率は94.1:5.9で SiO_2 は29.7%である。 $\text{FeO}_{\text{n}}-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ の3成分系に換算するとそれぞれ50.2%、35.3%、14.6%となり、参考の $\text{FeO}_{\text{n}}-\text{TiO}_2-\text{SiO}_2$ の3元系平衡状態図ではウルボスピネルの境界によったクリストバライト領域にある。ガラス質主体の滓となりガラス質の中にウルボスピネル、ファイヤライトが晶出すると想定される。顕微鏡観察と概略一致している。

T.Feと TiO_2 の関係から製造工程を分類する図1、T.Feと造滓成分量の関係から製造工程を分類する図2で、本資料は当然ながら砂鉄系製錬滓の領域にあり、資料1と比較的近い位置にある。前回操業（図中15-4、15-5のプロット）と比較すると図1では TiO_2 がやや高く、T.Feがやや低い位置にあり、図2では造滓量がやや高い位置づけにある。

前回操業との比較：平成15年度の4回目と7回目のノロ出し時の流出滓と比較する。このときの滓の分析結果を参考表3に示す。同一の原材料を使用した操業なのでT.Fe、 TiO_2 、 SiO_2 、造滓成分量を比較することにより操業状態を比較し、評価することができる。砂鉄中の鉄の還元状態はT.Fe/ TiO_2 で判断できる。今操業ではT.Fe/ TiO_2 は2.65であるのに対して、前回の4回目と7回目はそれぞれ4.00と3.68で、今回の方が小さくより多く還元して鉄を作ったことを示している。 TiO_2 のソースが砂鉄のみと仮定し、物質収支がとれないと仮定すると砂鉄のT.Fe/ TiO_2 は5.25なので、これとの差が鉄生産歩留まりとなる。本操業の場合歩留まりは約50% ($1-2.65/5.25=0.50$) であるのに対して、15年度の4回目と7回目のノロ出しではそれぞれ23.8%、30%となる。絶対値の比較は問題はあるかもしれないが大幅な操業改善が認められる。一方、造滓量に關係する TiO_2 あたりの SiO_2 量と造滓量を比較すると今回操業では $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ は2.41であるのに対し、15年度の4回目と7回目はそれぞれ2.56、2.92となり、造滓量/ TiO_2 は3.53に対して3.80と4.35と高い。すなわち、今回の操業の方が砂鉄あたり(TiO_2 当たりと等価)の炉壁溶解量が少なく操業できていることを示している。

以上を総括すると、今回の操業では大幅な操業改善が図られ、鉄歩留まりの向上と炉壁溶損の抑制ができたと言える。

5) 資料番号No. 5 (MH06005) 精錬滓、着磁度：2、MC:10mm 大相当

外観：重量46.6g、長さ46.9mm、幅42.2mm、厚さ32.0mm。No. 2の卸し金を精錬した鉄滓である。ウスタイトやマグネタイトなど、鉄が酸化溶融して生成するガス溶断時のスラグと同じ

やや暗褐色や黒褐色を呈する滓で不斷に滓が滴下した様子が明瞭である。メタル反応も比較的強く、最大の場所で 10mm 大相当のメタル反応がある。

滓の顕微鏡組織：ミクロ組織を顕微鏡組織写真 5（資料 No. 5）に示す。多角形が崩れた様なやや乳白色のウルボスピネルとその背後の棒状のファイヤライト、ガラス質からなる組織である。部分的に金属鉄粒子も見られる。

化学成分：化学成分分析結果を表 3-1, 3-2 に示す。表 3-2 で考察する。全鉄 41.89% で FeO は 50.7%、 Fe_2O_3 は 3.54% で Fe_2O_3 と FeO の比率は 93.5 : 6.5 で SiO_2 は 20.2% である。造滓成分量は 32.57% である。 $FeO_n-TiO_2-SiO_2$ の 3 成分系に換算するとそれぞれ 64.0%、23.9%、12.1% となり、参考の $FeO_n-TiO_2-SiO_2$ の 3 元系平衡状態図ではファイヤライトとの境界に近いウルボスピネルの領域にある。ウルボスピネルとファイヤライト主体の組織になると推察され、顕微鏡観察と概略一致している。製錬滓である資料 4 と比較すると T.Fe と FeO が高く SiO_2 が低く、 TiO_2 もやや低くなっている。資料 4 の滓が酸化鉄 FeO で薄められた感の強い滓である。鉄が一部酸化されて生成した溶融酸化鉄と製錬滓が反応しながら滴下した精錬初期の滓の様相を示している。

T.Fe と TiO_2 の関係から製造工程を分類する図 1、T.Fe と造滓成分量の関係から製造工程を分類する図 2 で見ると精錬滓と言うよりも製錬滓に分類できる位置にある。図 3 で見ると製錬滓に近い精錬鍛冶滓の位置にあり、精錬初期の滓に分類するのが妥当ではないかと思われる。

6) 資料番号 No. 6 (MH06006) 粘土(原町遺跡採取)、着磁度: 無、MC: 無

外観：重量 112.2 g 黄土色をした山土風の粘土である。原町火力発電所関連遺跡から採取した粘土である。生の粘土で粒子は小さく粒状物は少ない。

化学成分：分析結果を表 4 に 15 年度に調査した粘土、割田遺跡から出土、採取した粘土とともに示す。比較材 1 は 15 年度に調査した粘土採掘坑から採取した粘土で、割田遺跡の別調査で分析した粒状鉱物を余り含まない田圃の土のような粘土の分析値である。 SiO_2 と Al_2O_3 以外の成分に関しては余り大きな差はないように見える。 SiO_2 は 64.0% と通常の粘土の約 60% より高く、アルミナは 18.4% と通常の粘土の約 15 ~ 18% の高い側にあり、耐火度面では有利である。一方、造滓成分 ($SiO_2+Al_2O_3+CaO+MgO+Na_2O+K_2O$) 中の軟化性を持つアルカリ土類成分 ($CaO+MgO$) は 1.98% とやや低く、耐火度を低下させる Na_2O+K_2O は 2.53% と一般的な範囲にある。軟化性に不利な T.Fe は 3.46% とやや高めである。 Al_2O_3 はやや高いものの SiO_2 はそれほど高くなく化学成分的には耐火度はあまり高くないと思われる。

耐火度：耐火度の測定結果を表 5 に表 4 に引用した他の粘土の測定値とともに示す。耐火度は 1250°C で余り高くなく、他の資料とほぼ同じである。本資料、比較材 2、比較材 3 はいずれも石英粒のような粒状物は観察されず粘土そのものであるのに対して比較材 4 は粒状物が観察されている。炉壁材として使用するには石英粒の配合など耐火度向上対策が必要な粘土の可能性がある。

7) 資料番号 No. 7 鉄塊 (MH 06001-2)、着磁度: 6、MC : >30mm

資料の概要:本資料は「まほろん2号炉」で生成した鉄塊で炉底最下部に形成されたものである。

外観:重量 122.8 g、長さ 61.4mm、幅 53.0mm、厚さ 32.0mm。資料 1 に比べ遙かに重量感のある鉄そのもののイメージを持つ鉄塊資料である。2号炉の炉底最下部で採取されたものでメタルの凝集が十分進んでいると見られる。メタル反応は 30mm 大相当以上あり、磁着も強く着磁度は 6 ある。

顕微鏡組織 (鉄の組織):顕微鏡試料の概観を埋込試料写真 (試料 No. 7) に、5倍のマクロ組織をマクロ写真 (資料 No. 7) に示す。資料の凹部にわずかに滓が見られるが黒色の孔や空隙を除き全て金属鉄である。金属鉄で白く見える部位分は C をほとんど含まないフェライト (α 鉄) で暗く見える部分はパーライト組織 (フェライトとセメンタイト (Fe_3C) の層状組織) である。フェライト部分とパーライト部分が共存しており、浸炭の不均一性を示している。金属鉄のミクロ組織を鉄顕微鏡組織 7-1、7-2 に示す。鉄組織写真 7-1 は大部分がフェライトで一部にパーライト組織の結晶粒が観察される部分で、鉄組織写真 7-2 はパーライト結晶粒が多くフェライト結晶粒が少ない部分である。

(滓の組織):顕微鏡組織写真 7 (資料 No. 7) に金属鉄の凹部に付着していた滓の組織を示す。100 倍の写真ではあばた状の大きなウルボスピネルが観察され、細い針状のイルメナイトも観察される。ガラス質の中に小さな樹枝状ウルボスピネルと板が崩れた形状のファイヤライトが観察される。製錬滓などに見られる組織である。

化学成分:分析結果を表 2 に示す。C は 0.25% で亜共析鋼の組成である。Si、Ti、Al は通常では還元できない成分なので滓が介在物として分離できず混入したと思われる。Mn、Cu なども含まれるが 0.003%、0.004% と低い。

以上を総括すると本資料は炭素を 0.25% 含む低炭素の亜共析鋼の鉄塊で比較的良好な鉄塊と思われる。

4 まとめ

1) まほろん2号の操業について (成分・組織面から)

得られた鉄は組織的にはフェライト主体の部分とパーライト主体の部分とが観察されるが C は 0.25% 含まれる良好な鉄である。踏み轍の弁が破損したため操業を早めに終了したが操業は定常状態に達していたとみられ、一昨年度に比べ炉壁の浸食も少なく、鉄歩留まりも約 50 % と推定され、良好な操業であったと考えられる。

2) 個別資料

(1) 資料 No. 1 (MH06001-1) 鉄塊 (\Rightarrow 製錬滓)

金属鉄が流下して残ったやや発泡している造滓成分が比較的多い炉底上部の製錬滓である。良好な製錬滓とは言い難い。

(2) 資料 No. 2 (MH06002) 卸鉄塊

製錬滓が壅みにわずかに残る程度まで除去され、ほぼ完全に脱炭が進んだ卸鉄塊である。

(3) 資料 No. 3 (MH06003) 鉄滓

CaO、MgO が高い特徴のある炉壁との反応が多い製錬滓である。また、流動性は余り良くなく激しく発泡している。

(4) 資料 No. 4 (MH06004) 流出滓（最終ノロ出し）

ウルボスピネルとガラス質主体の良好に溶融した TiO₂ を約 12% 含む製錬滓で、砂鉄成分からは鉄歩留まりは約 50% と推定される。15 年度の 7 回目のノロ出しでは歩留まりは 30% と比べ大幅な操業改善が見られる。また、炉壁の溶損も改善が認められる。

(5) 資料 No. 5 (MH06005) 精錬滓

高温加熱により生成した酸化鉄と製錬滓が反応して滴下した製錬滓に近い成分の精錬鍛冶滓である。

(6) 資料 No. 6 (MH06006) 粘土（南相馬市遺跡採取）

耐火度は 1250°C で余り高くなく、他の割田地区から採取した資料とほぼ同じである。炉壁材として使用するには石英粒の配合など耐火度向上対策が必要とおもわれる。

(7) 資料 No. 7 (MH 06001-2) 鉄塊

炭素を 0.25% 含む低炭素の亜共析鋼の鉄塊で比較的良好な鉄塊と思われる。

5 参考

(1) 鉄滓の顕微鏡組織について

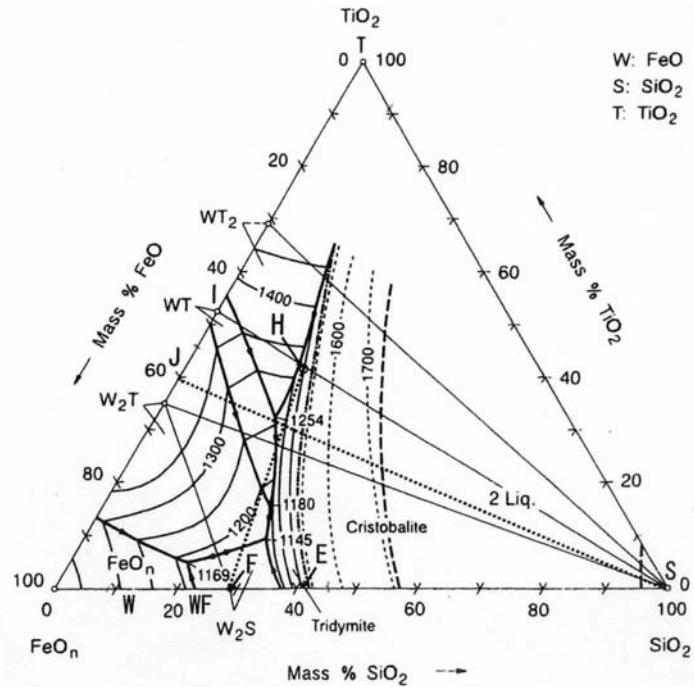
鉄滓を構成する化合物結晶には、一般的に表 A1 のような鉱物組織がある。酸化鉄 (Fe₂O₃、Fe₃O₄、FeO)、二酸化ケイ素 (シリカ : SiO₂)、アルミナ (Al₂O₃) および二酸化チタン (TiO₂) を

表 A1 鉄滓の顕微鏡鉱物組織とその観察状況

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	α -Fe2O3	赤褐色～赤紫色
マーゲマイト	Maghemite	γ -Fe2O3	赤紫色～黒紫色
マグнетタイト	Magnetite	Fe3O4	白青色、四角または多角盤状
ウスタイト	Wustite	FeO	灰白色、繭玉状または樹枝状
ファイヤライト	Fayalite	2FeO·SiO2	薄い青灰色、短冊状の長い結晶
ウルボスピネル	Ulvöspinel	2FeO·TiO2	白色、四角～角形板状結晶
イルメナイト	Ilmenite	FeO·TiO2	白色、針状・棒状の長い結晶
シュードブルッカイト	Pseudobrookite	FeO·2TiO2	白色、針状の結晶
ハロイサイト	Halloysite	Al2O3·2SiO2·2H2O	X線で同定できたが組織は不明
ハーシナイト	Hercynite	FeO·Al2O3	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。

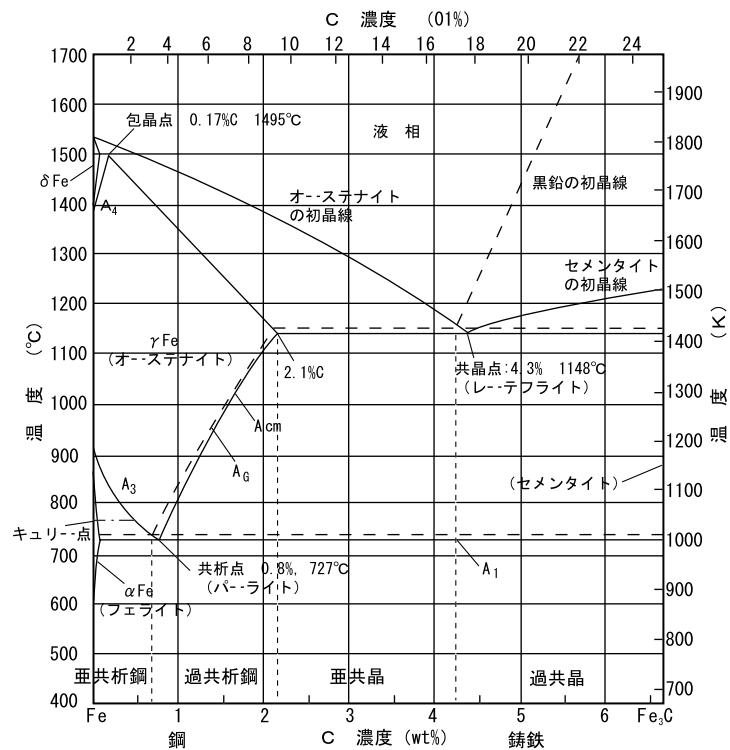
組み合せた化合物（固溶体）が多く、これら鉱物結晶は含有量にも依存するが、X線回折により検出され確認できる。鉄滓中の低融点化合物はガラス相（非晶質）を形成する傾向があり、X線回折では検出されない場合が多い。

(2) 鉄滓の平衡状態図



FeO-SiO₂-TiO₂ 系平衡状態図

(3) 鉄-炭素系状態図



6 図表・写真

・調査資料と調査項目

表1 調査資料と調査項目（鉄づくりイベント産出鉄塊等）

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	耐火度
1	炉底上部生成鉄塊	111.3	○	○	○	○	○	○	
2	精錬鉄塊	31.3	○	○	○	○	○	○	
3	プレ操業時生成の鉄滓	58.9	○	○	○	○		○	
4	流出滓（最終ノロ出し）	135.1	○	○	○	○		○	
5	精錬滓（No. 2 精錬時）	46.6	○	○	○	○		○	
6	粘土（原町火力関連遺跡採取）	1122.2	○	○	○	○			○
7	炉底最下部生成鉄塊	122.8	○	○	○	○	○	○	

・化学成分分析結果

表2 鉄塊の化学成分分析結果（%）

資料No.	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Co	Al	V	Ti	Ca	Mg
2	0.01	0.097	0.006	0.099	0.005	0.007	0.018	0.07	0.084	0.005	0.087	0.024	0.015
7	0.25	0.022	0.003	0.094	0.004	0.004	0.009	0.041	0.008	0.003	0.032	0.005	0.007

表3-1 鉄滓の化学成分分析結果（%）

資料No.	T. Fe	M. Fe	FeO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	比率(%)	
											FeO	Fe ₂ O ₃
1	42.5	12.5	38.3	0.33	19.8	5.66	1.12	1.61	1.21	0.71	99.2	0.8
3	39.5	24.3	15.6	4.39	30.9	5.65	3.84	3.69	1.24	0.89	78	22
4	33	0.56	39.5	2.48	29.5	7.18	1.7	2.07	1.75	1.04	94.1	5.9
7	46.5	8	46.6	3.26	18.6	6.63	1.44	1.56	1.11	0.6	93.5	6.5

資料No.	TiO ₂	MnO	P ₂ O ₅	Co	C. W.	C	V	Cu	TiO ₂ /T. Fe	MnO/TiO ₂	造滓成分%
1	15.6	0.61	0.222	0.018	0.26	0.04	0.63	0.005	0.367	0.039	30.11
3	7.05	0.52	0.469	0.018	0.3	0.13	0.12	0.005	0.178	0.074	46.21
4	12.2	0.68	0.322	0.013	0.25	0.03	0.23	0.004	0.37	0.056	43.24
7	9.4	0.48	0.308	0.014	0.28	0.43	0.26	0.005	0.202	0.051	29.94

C. W.= 化合水、造滓成分= SiO₂+ Al₂O₃+ CaO+ MgO+ Na₂O+ K₂O

表3-2 鉄滓の化学成分分析結果 (M. Fe を 0%に補正) (%)

資料No.	T. Fe	M. Fe	FeO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	比率(%)	
											FeO	Fe ₂ O ₃
1	34.35	0	43.86	0.37	22.7	6.48	1.28	1.84	1.39	0.81	99.2	0.8
3	20.14	0	20.67	5.82	40.9	7.49	5.09	4.89	1.64	1.18	78	22
4	32.62	0	39.72	2.5	29.7	7.22	1.71	2.08	1.76	1.05	94.1	5.9
7	41.89	0	50.7	3.54	20.2	7.21	1.57	1.7	1.21	0.65	93.5	6.5

資料No.	TiO ₂	MnO	P ₂ O ₅	Co	C. W.	C	V	Cu	TiO ₂ /T. Fe	MnO/TiO ₂	造滓成分%
1	17.9	0.7	0.2542	0.021	0.298	0.046	0.721	0.006	0.52	0.039	34.48
3	9.3	0.69	0.6213	0.024	0.397	0.172	0.159	0.007	0.464	0.074	61.22
4	12.3	0.68	0.3238	0.013	0.251	0.03	0.231	0.004	0.376	0.056	43.48
7	10.2	0.52	0.3351	0.015	0.305	0.468	0.283	0.005	0.244	0.051	32.57

C. W.= 化合水、造滓成分 = SiO₂+ Al₂O₃+ CaO+ MgO+ Na₂O+ K₂O

表4 粘土化学成分分析結果 (%)

資料No	T. Fe	FeO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO
6	3.46	0.11	4.11	64	18.4	1.09	0.89
比較材1	2.82	0.54	3.43	70.5	14.8	1.86	0.89
比較材2	2.99	0.39	3.84	65.9	17.3	1.02	0.96
比較材3	3.63	0.55	4.58	68.4	16.1	1.09	0.59
比較材4	4.14	0.36	5.52	62.9	17.4	1.03	1.07

資料No.	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	MnO	化合水	C	強熱減量
6	1.19	1.34	0.7	0.04	5.68	0.44	7.42
比較材1	1.02	1.51	0.73	0.06	3.72	0.53	4.81
比較材2	1.29	1.67	0.72	0.04	5.39	0.13	8.19
比較材3	1.03	1.45	0.65	0.02	3.1	0.19	5.95
比較材4	1.26	1.63	0.66	0.09	6.11	0.43	7.33

比較材1:「鉄づくり」イベント産出鉄塊等分析調査（平成17年3月）の資料No. 7（粘土・南相馬市鹿島産）、比較材2、3:割田C,D,E,G遺跡出土製鉄関連遺物分析調査（平成17年3月）の資料No. 1（粘土）とNo.17（粘土）、比較材4：原町火力発電所関連遺跡（割田C遺跡）出土製鉄関連遺物分析調査（平成16年3月）の資料No. 1（粘土）

・耐火度

表5 粘土の耐火度試験結果

資料番号	耐火度 SK番号	耐火度(℃)	備 考
6	SK8	1250	試験方法：耐火煉瓦の耐火度の試験方法 (JIS R2204)に準拠
比較材1		測定なし	試験条件：酸素プロパン炉法
比較材2	SK8	1250	*耐火温度：下表のゼーガルコーン溶倒温度比較表を参照
比較材3	SK7+ 1240		
比較材4	SK13 1380		

参考表1 砂鉄（大信村・隅戸川産）の化学成分分析結果 (%) 平成15年度調査

資料No.	T. Fe	FeO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	比率(%)	
										Fe ₂ O ₃	FeO
2	57.7	33.1	45.71	3.13	2.06	0.5	1.49	0.06	0.05	42	58

資料No.	TiO ₂	MnO	P ₂ O ₅	V	C. W.	TiO ₂ /T. Fe	MnO/TiO ₂	V/TiO ₂	造滓成分%
2	11	0.58	0.346	0.24	0.24	0.19	0.01	0.0218	7.29

C. W.= 化合水、造滓成分 = SiO₂+ Al₂O₃+ CaO+ MgO+ Na₂O+ K₂O

参考表2 粘土（大信村産）化学成分分析結果 (%) 平成15年度調査

資料 No.	T. Fe	FeO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	C. W.	灼熱減量
6	0.81	0.46	0.65	78	11.9	0.26	<0.1	1.13	1.64

資料 No.	TiO ₂	MnO	Na ₂ O	K ₂ O	C
6	0.17	0.03	2.18	4.44	0.08

参考表3 流出滓の化学成分分析結果 (%) 平成15年度調査

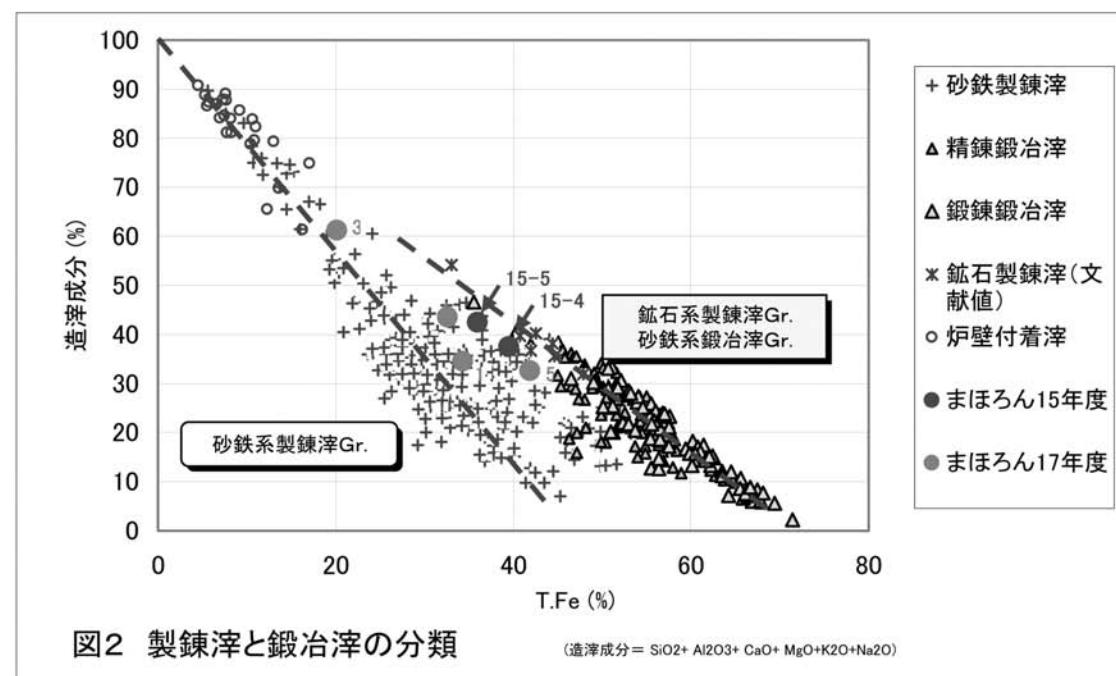
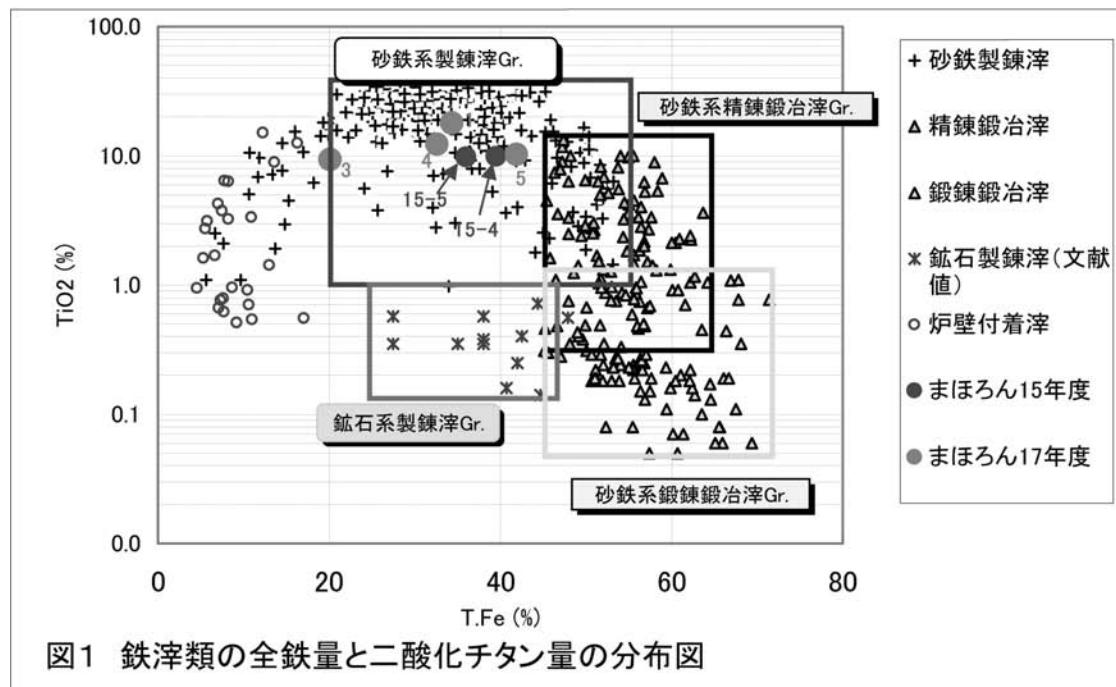
資料No.	T. Fe	M. Fe	FeO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	比率(%)	
											Fe ₂ O ₃	FeO
4	39.5	0.36	46	4.79	25.3	6.97	1.63	1.58	0.72	1.36	90.57	9.43
5	36	0.28	44.2	1.89	28.5	8.01	1.95	1.82	0.8	1.4	95.9	4.1

資料No.	TiO ₂	MnO	P ₂ O ₅	Co	C. W.	C	V	Cu	TiO ₂ /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 = SiO₂+ Al₂O₃+ CaO+ MgO+ Na₂O+ K₂O

資料4：4回目ノロだし時の流出滓、資料5：7回目ノロだし時の流出滓

・製造工程上の鉄滓分類



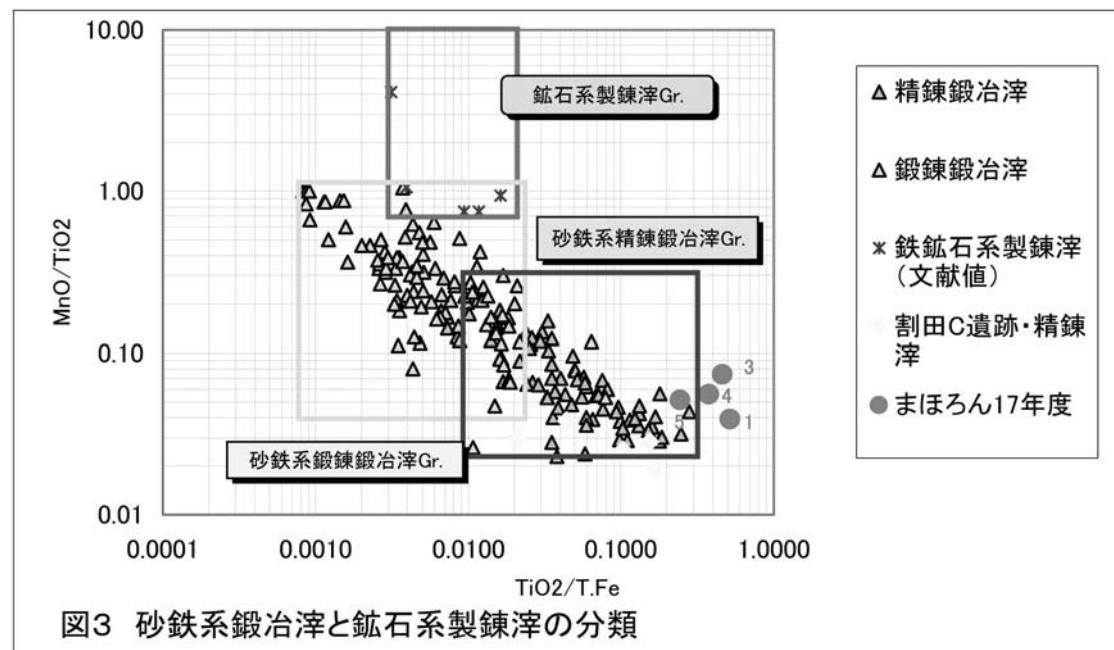


図3 砂鉄系鍛冶滓と鉱石系製鍊滓の分類

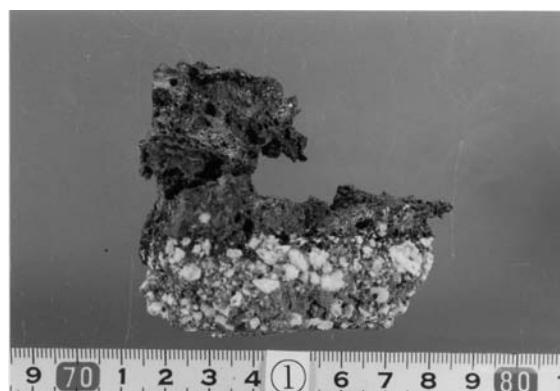


写真1 資料No.1 外観1

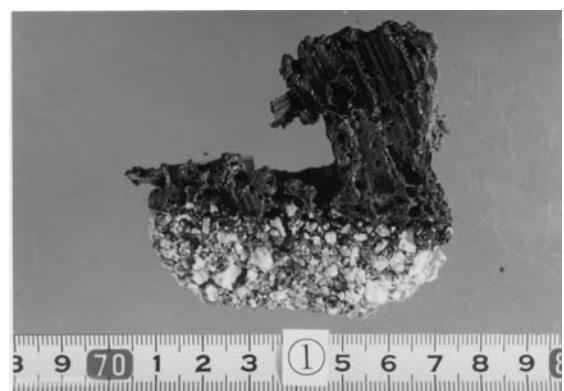


写真2 資料No.1 外観2

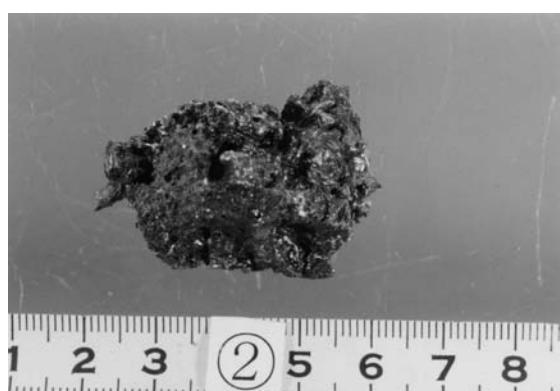


写真3 資料No.2 外観1

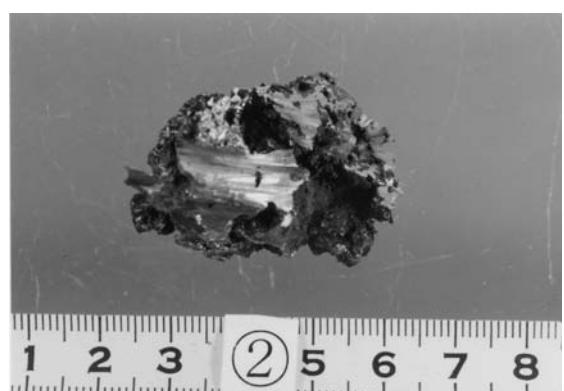


写真4 資料No.2 外観2

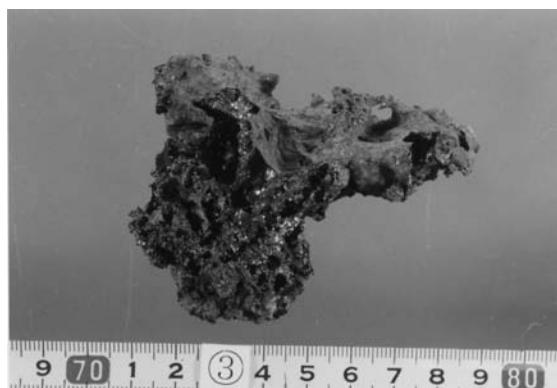


写真5 資料No.3 外観1

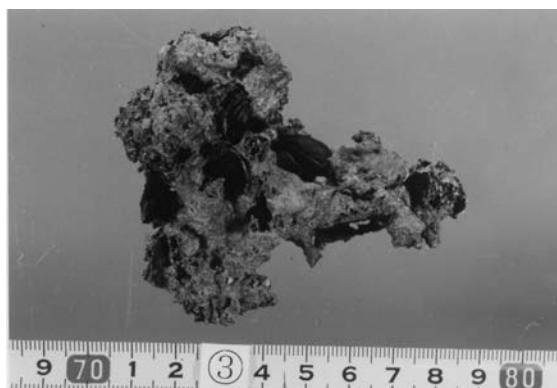


写真6 資料No.3 外観2

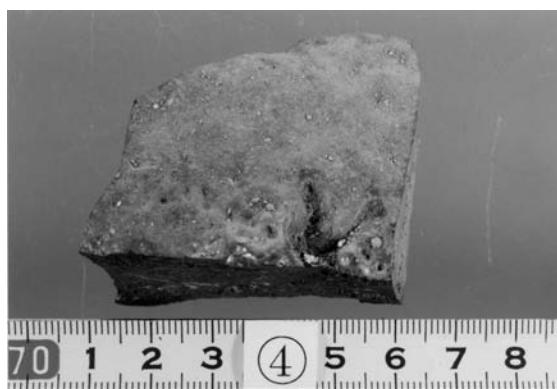


写真7 資料No.4 外観1

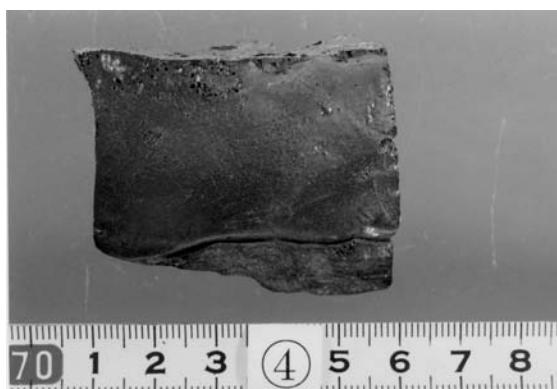


写真8 資料No.4 外観2

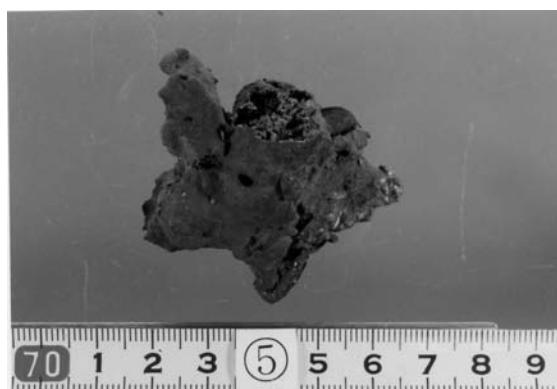


写真9 資料No.5 外観1

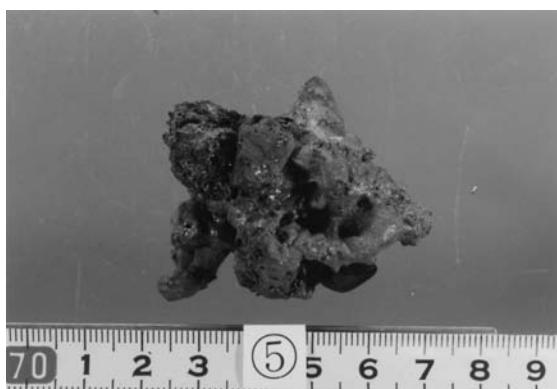


写真10 資料No.5 外観2



写真11 資料No.6 外観1



写真12 資料No.6 外観2

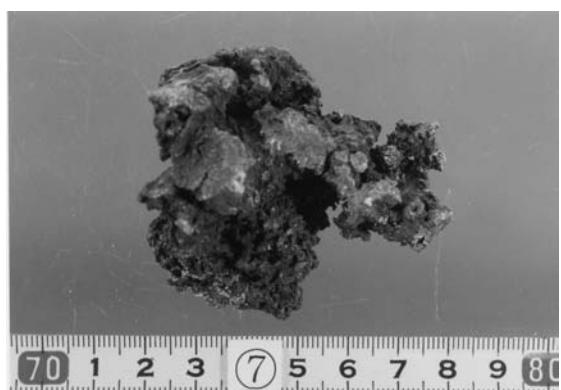


写真 13 資料 NO. 7 外観 1

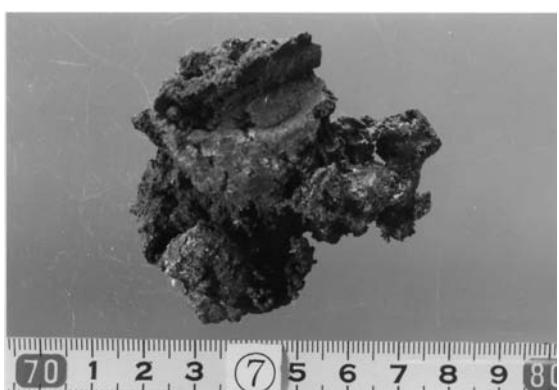


写真 14 資料 NO. 7 外観 2

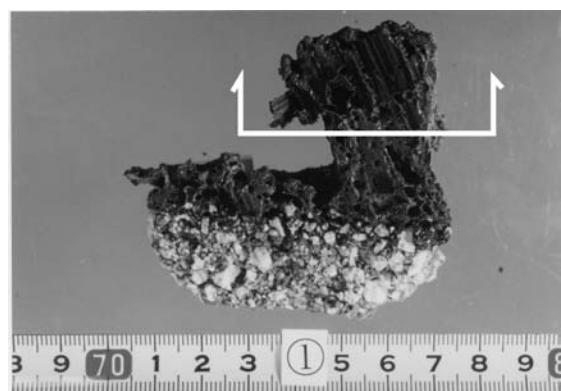


写真 15 資料切断位置 (NO. 1)

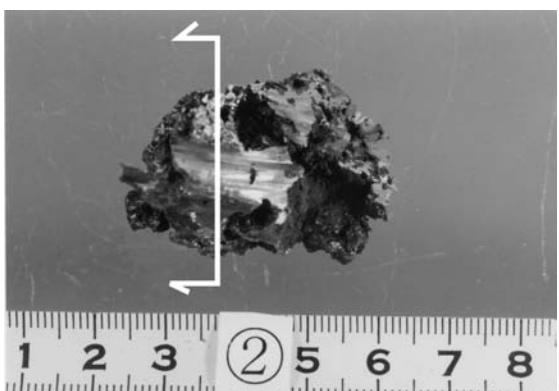


写真 16 資料切断位置 (NO. 2)

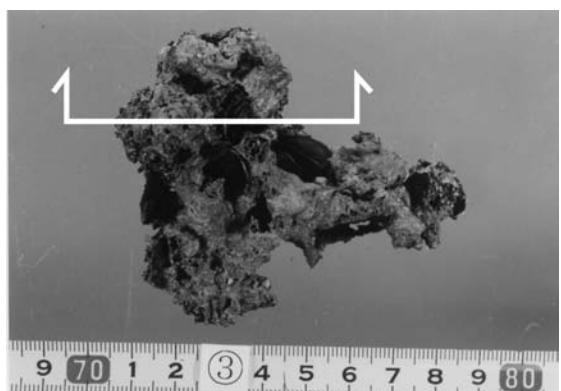


写真 17 資料切断位置 (NO. 3)

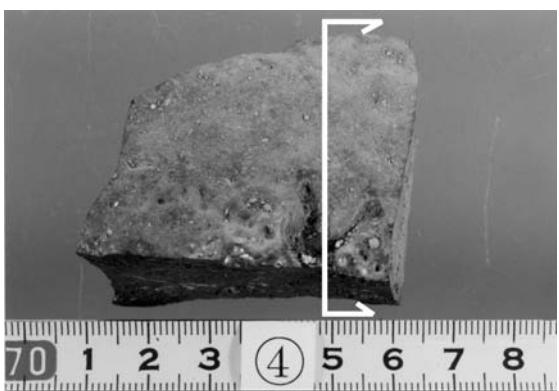


写真 18 資料切断位置 (NO. 4)

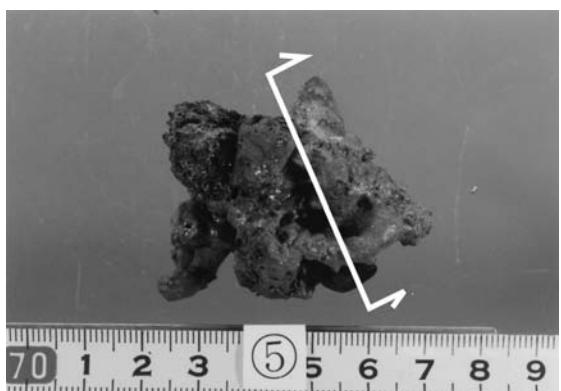


写真 19 資料切断位置 (NO. 5)

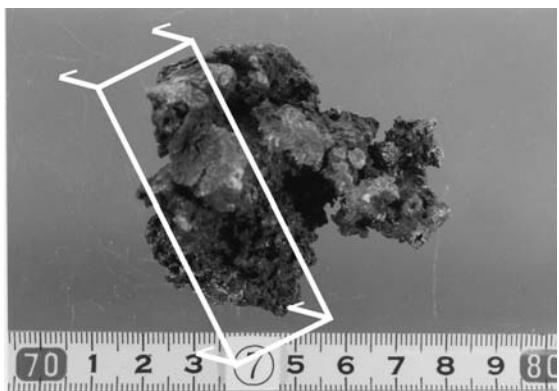


写真 20 資料切断位置 (NO. 7)

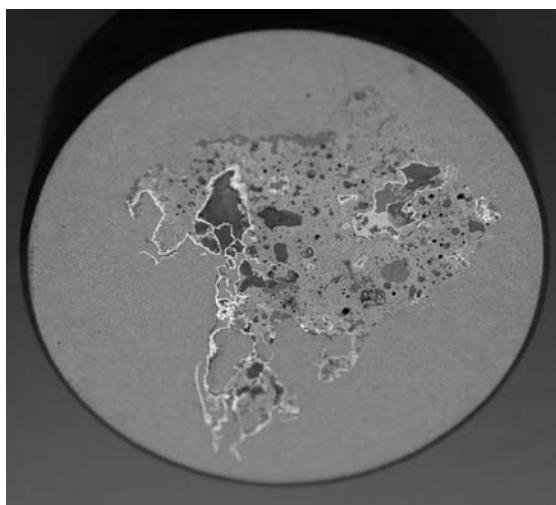


写真 21 埋め込み資料 (No. 1)

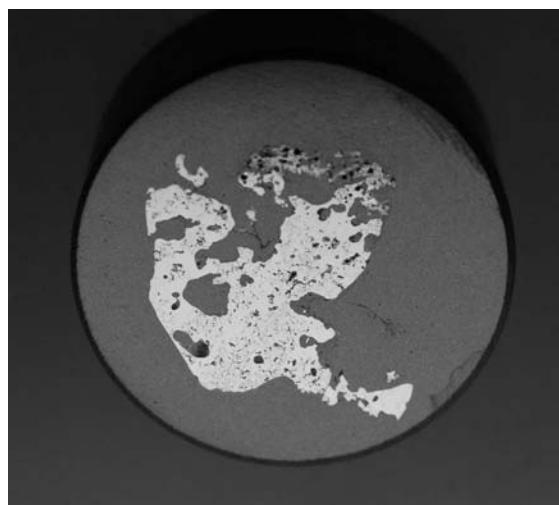


写真 22 埋め込み資料 (No. 2)

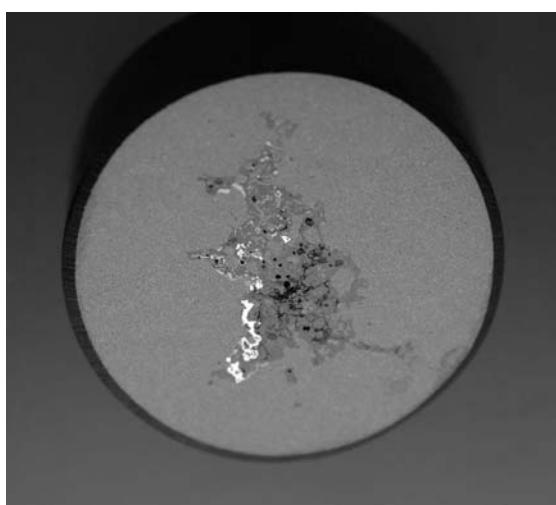


写真 23 埋め込み資料 (No. 3-1)

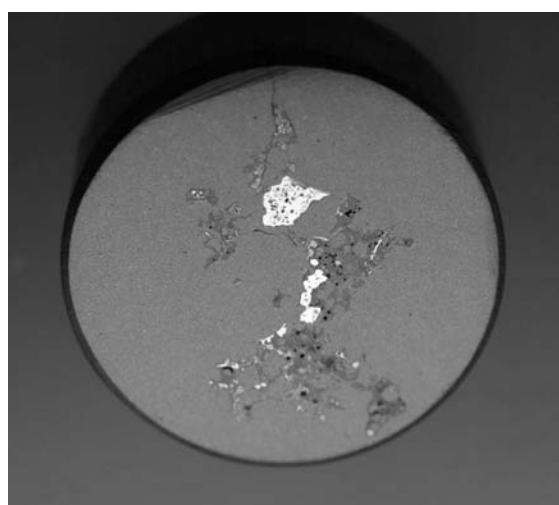


写真 24 埋め込み資料 (No. 3-2)



写真 25 埋め込み資料 (No. 7)

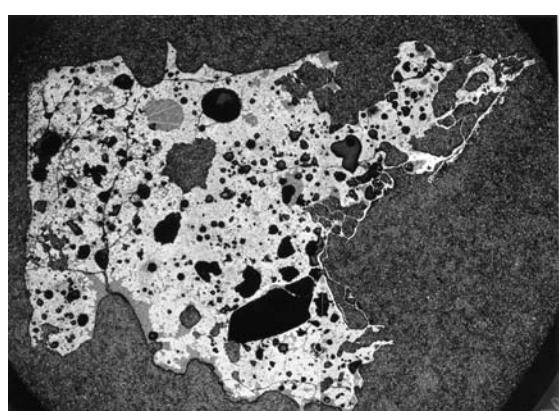


写真 26 マクロ写真 (No. 1) × 5

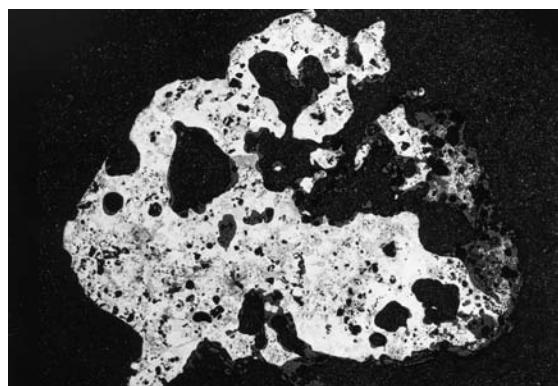


写真 27 マクロ写真 (N0. 5) × 5

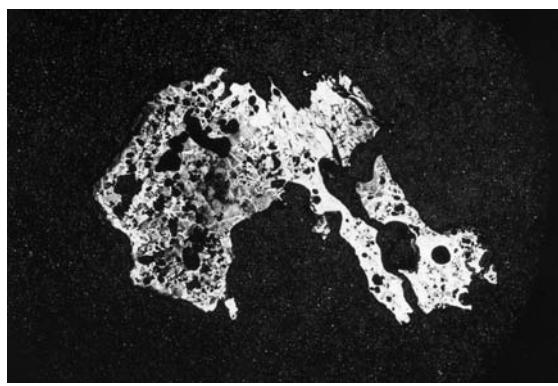


写真 28 マクロ写真 (N0. 7) × 5

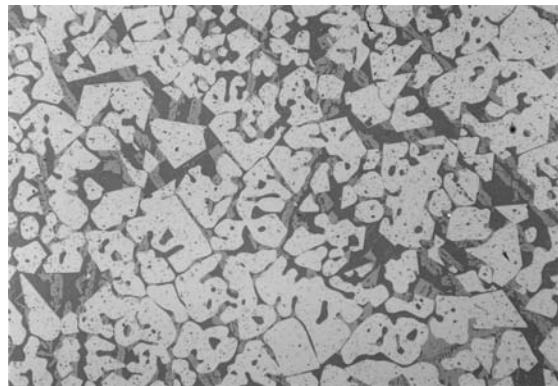


写真 29 顕微鏡写真 (資料 N0. 1-1) × 100

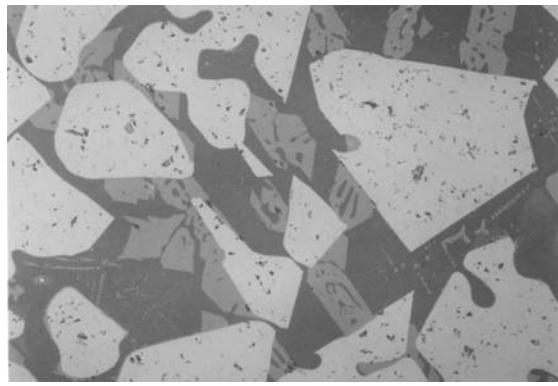


写真 30 顕微鏡写真 (資料 N0. 1-1) × 400

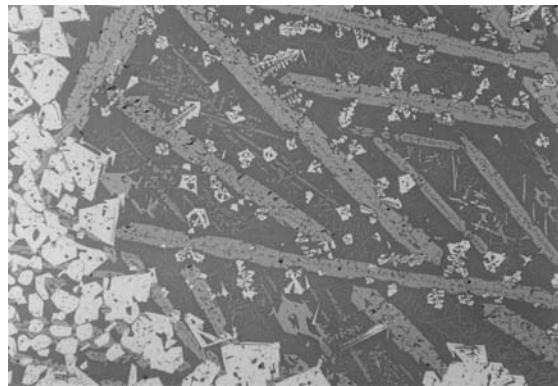


写真 31 顕微鏡写真 (資料 N0. 1-2) × 100

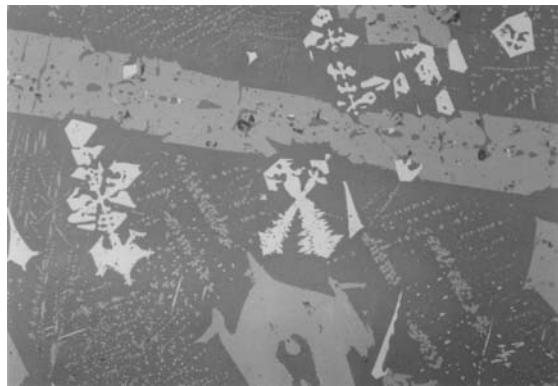


写真 32 顕微鏡写真 (資料 N0. 1-2) × 400

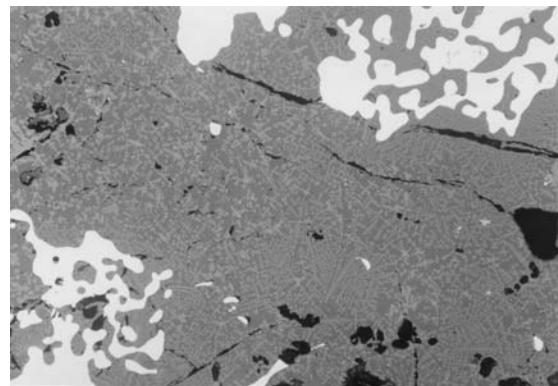


写真 33 顕微鏡写真 (資料 N0. 2-1) × 100



写真 34 顕微鏡写真 (資料 N0. 2-1) × 100

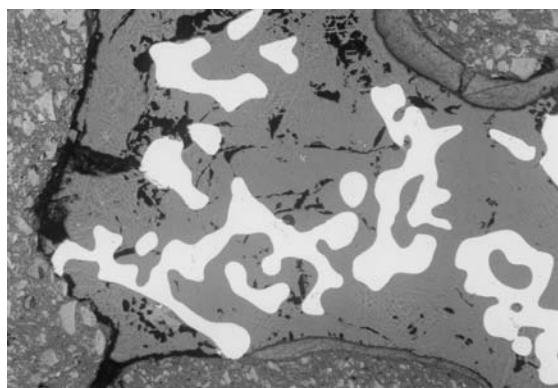


写真 35 顕微鏡写真（資料 N.O. 2-2） $\times 100$

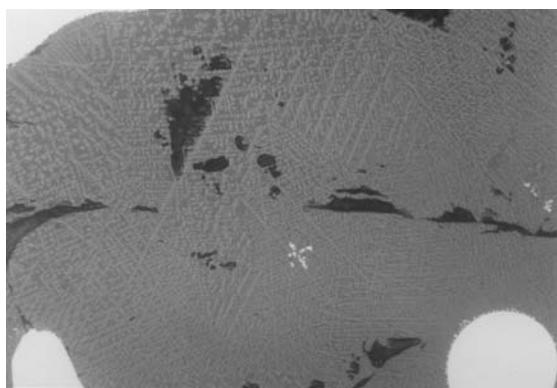


写真 36 顕微鏡写真（資料 N.O. 2-2） $\times 400$

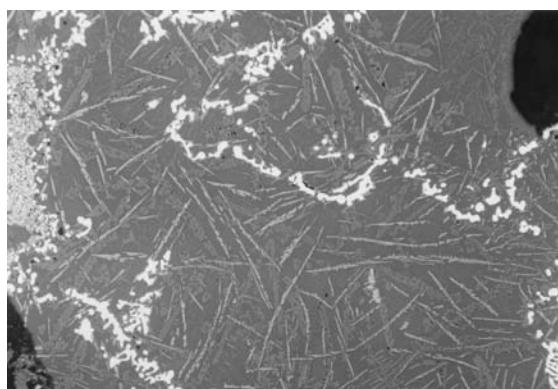


写真 37 顕微鏡写真（資料 N.O. 3-1） $\times 100$

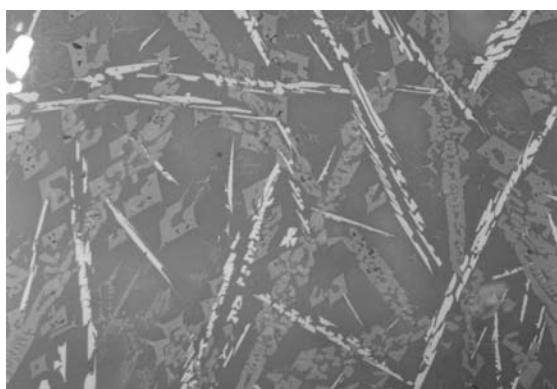


写真 38 顕微鏡写真（資料 N.O. 3-1） $\times 400$

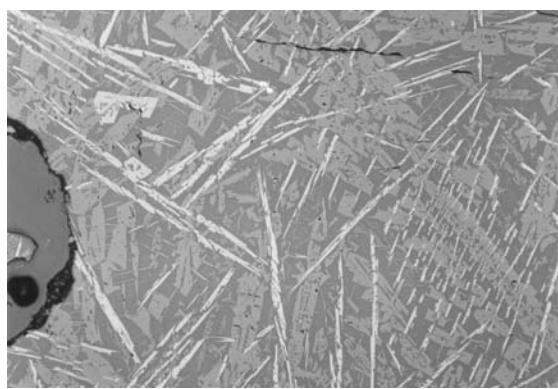


写真 39 顕微鏡写真（資料 N.O. 3-2） $\times 100$

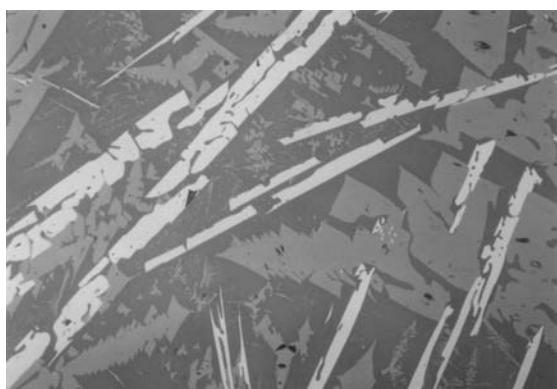


写真 40 顕微鏡写真（資料 N.O. 3-2） $\times 400$

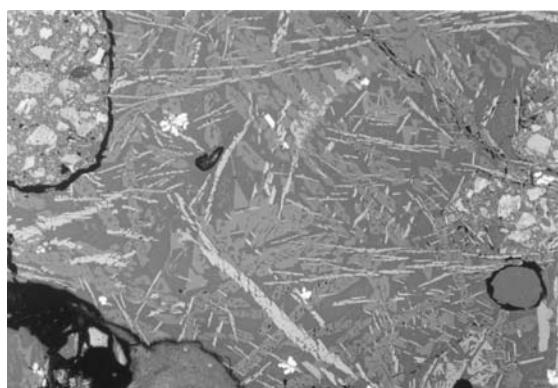


写真 41 顕微鏡写真（資料 N.O. 3-3） $\times 100$

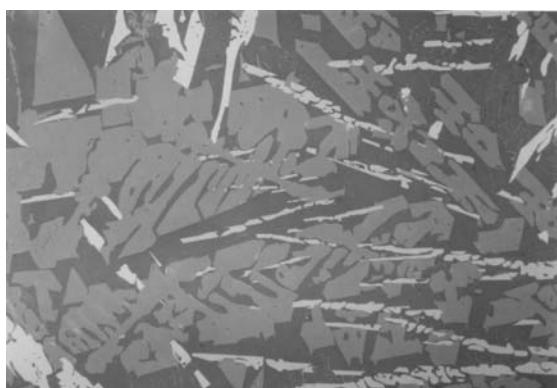


写真 42 顕微鏡写真（資料 N.O. 3-3） $\times 400$

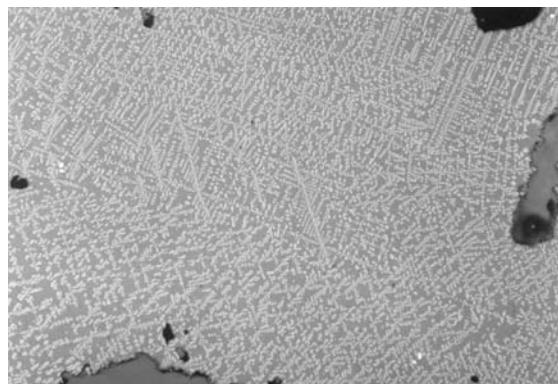


写真 43 顕微鏡写真（資料 NO. 4-1）× 100



写真 44 顕微鏡写真（資料 NO. 4-1）× 400



写真 45 顕微鏡写真（資料 NO. 4-2）× 100



写真 46 顕微鏡写真（資料 NO. 4-2）× 400

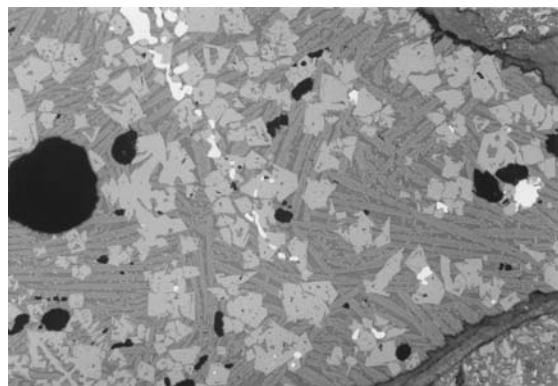


写真 47 顕微鏡写真（資料 NO. 5）× 100

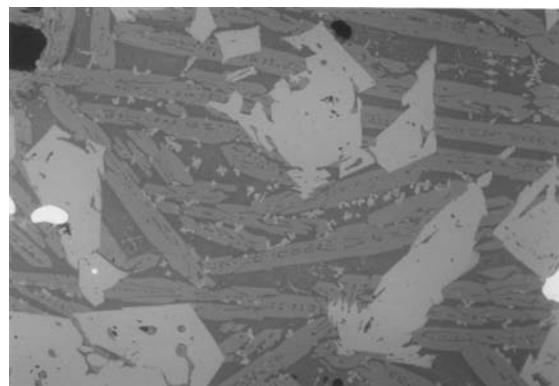


写真 48 顕微鏡写真（資料 NO. 5）× 400



写真 49 顕微鏡写真（資料 NO. 7）× 100

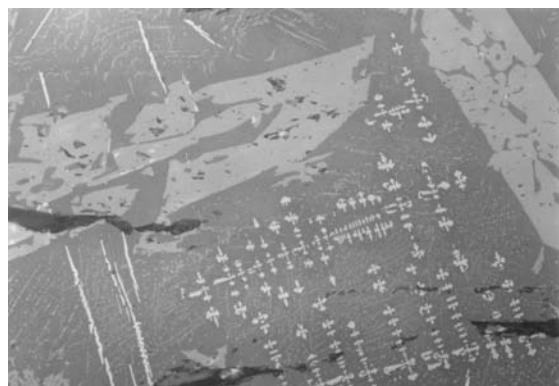


写真 50 顕微鏡写真（資料 NO. 7）× 400

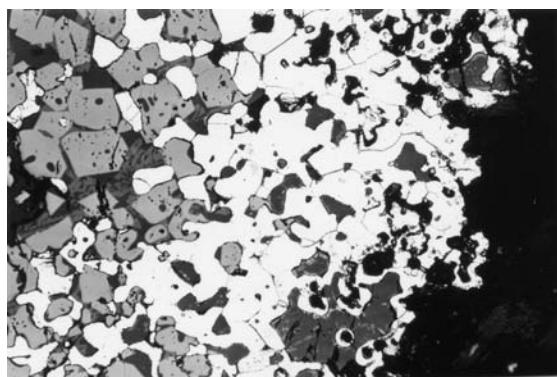


写真 51 鉄組織写真（資料 No. 1）× 100

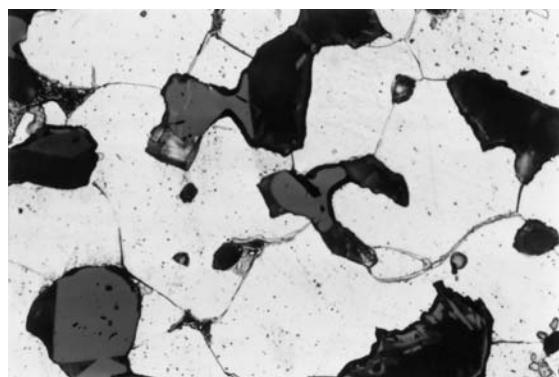


写真 52 鉄組織写真（資料 No. 1）× 400

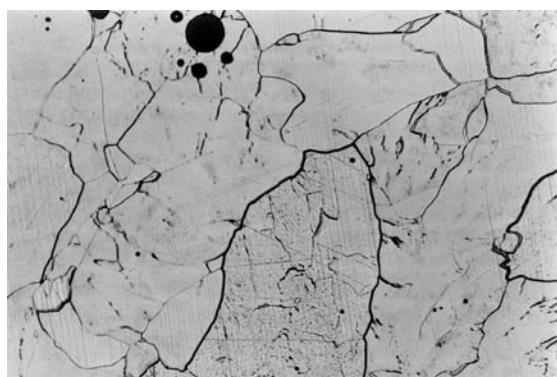


写真 53 鉄組織写真（資料 No. 2）× 100



写真 54 鉄組織写真（資料 No. 2）× 400



写真 55 鉄組織写真（資料 No. 3-1）× 100



写真 56 鉄組織写真（資料 No. 3-1）× 400

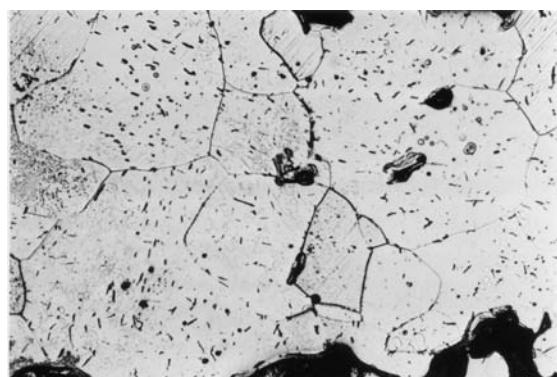


写真 57 鉄組織写真（資料 No. 3-2）× 100

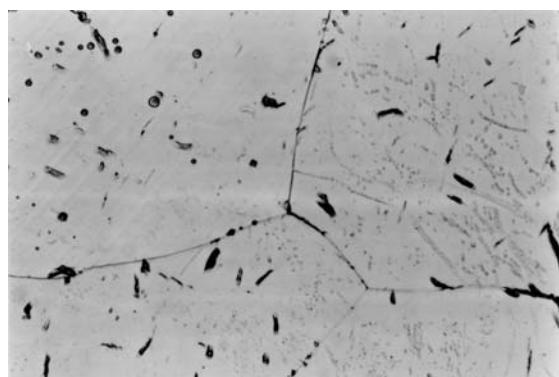


写真 58 鉄組織写真（資料 No. 3-2）× 400

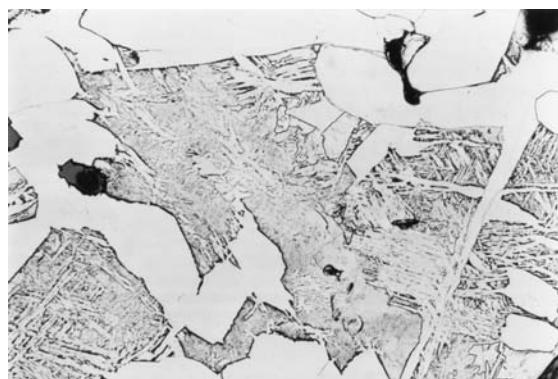


写真 59 鉄組織写真（資料 NO. 7-1）× 100

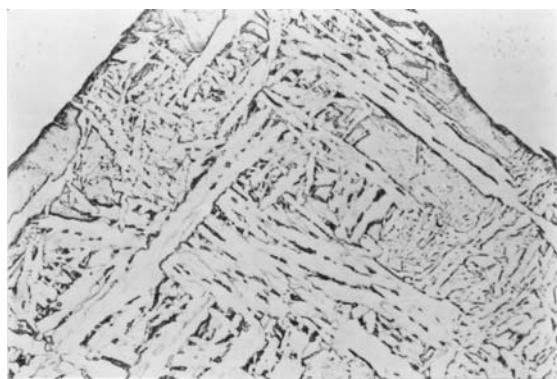


写真 60 鉄組織写真（資料 NO. 7-1）× 400



写真 61 鉄組織写真（資料 NO. 7-2）× 100

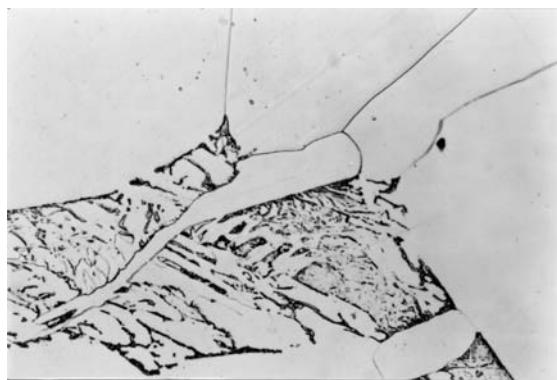


写真 62 鉄組織写真（資料 NO. 7-2）× 400