



チタン酸化物の溶剤としての反応

羽場 睦美*

The Action of Titanous Oxide as Flux

Mutumi HABA

Synopsis : The most important mechanism in the Japanese pre-modern ironmaking method involves the action of titanous oxide as a flux on the viscosity of slag. In this paper slag excavated at historic sites was analyzed. It was concluded that the neutral or basic action of titanous oxide was a useful substitute for wustite in the slag. This paper clearly explains the mechanism involved.

Key words: slag, flux, iron sand, titanous oxide, eutectic crystal, viscosity

1. はじめに

日本の前近代製鉄技術を巨視的に把握するためには主たる原料である砂鉄の特性を明らかにする研究が重要である。特にスラグ中のチタン酸化物が製鉄機構に及ぼす作用の解明は根幹的課題の1つと考えられる。

戦前戦後の先行研究では、チタン酸化物が有益な溶剤として反応することが指摘されていた。しかし、前近代製鉄研究に関わるいくつかの学会や研究会では、高炉における高温かつ強還元域のチタン酸化物の流動性阻害イメージが強かったため、この指摘が広く認知されることがなく今日まで経過した。このため、前近代砂鉄製鉄の炉内反応に関わる有力な解明の糸口が得られないまま経緯してきた。

1997年、日本鉄鋼協会社会鉄鋼部会に「前近代鉄の歴史フォーラム」が組織され、前近代砂鉄製鉄の技術解明が本格的に再開された。筆者はこの問題について先学の路線を引継ぎ“スラグ研究の視点から前近代製鉄プロセスの解明にアプローチ”し、同時に“それらプロセスをわかりやすいモデルで示すことが必要”と考えた。1998年の第4回国際金属歴史会議¹⁾において筆者の提案の概要を示した後、鉄鋼協会講演大会において1999年から2003年まで4回にわたって前近代砂鉄製鉄におけるチタン酸化物の反応に関し一連の議論を続けてきた。

2. 砂鉄製鉄の先行研究

2.1 先行研究の概要

砂鉄製鉄滓に関連する先行研究の刊行物としては俄国「古来の砂鉄製鉄法」²⁾、前田六郎「和鋼・和鉄」³⁾、長谷川熊彦「砂鉄」⁴⁾などがある。また、近年では東工大製鉄史研

究会編「古代日本の鉄と社会」⁵⁾などがあり、それぞれ砂鉄やスラグの性質について優れた研究成果・見解が得られている。しかしながら、本稿では筆者の視点に直結する以下の先行研究について概説する。

2.1.1 山本真之助の研究

1959年、山本は、真砂砂鉄、赤目砂鉄、浜砂鉄の3種の溶融点測定を行い、真砂砂鉄 1420°C、赤目砂鉄 1390°C、浜砂鉄 1370°Cであったとしている。この実験結果から次のように述べている。

「TiO₂分は融点を低下せしめる作用のあることは、たたら操業において炉壁粘土（酸性）が造滓材となることと関連して重要な意味をもっている。すなわち、TiO₂は両性的性格をもち、酸性域においては塩基の役割を果たす。」⁶⁾

Table 1にその砂鉄の化学分析値を示した。チタン酸化物以外に、Al₂O₃が負の相関、そして特にPとSが正の相関を示しているのが、この実験だけでチタン酸化物が融点を低下させると判断することはできない。鉱物の種類と量を制御した三元系の実験を行なうか、FeOを含む多元系の状態図を完成させ、そこにプロットして考察する必要がある。しかし、この実験の範囲でもチタン酸化物の量的影響が強いことは否定できず、山本の考察は大筋で容認してよいのではないかと考える。

2.1.2 大野篤美の研究

大野は、高チタン原料を溶鉱炉に投入する際の粘性低下の最適値を実験で求めた。その結果を1964年⁷⁾、1965年⁸⁾、1966年⁹⁾に発表した。大野の研究目的は高炉技術の改善であったが、前近代製鉄の視点からみると次の2点について注目される。

1つめは中性雰囲気下のCaO-SiO₂-TiO₂三元系において1500°Cでの粘性測定の結果、TiO₂が増加するほど粘性が

Table 1. Chemical composition of iron sands by Yamamoto.

[Quoted from S. Yamamoto: Process of Tataru Ironsmelting. *Journal of Historical Iron and Steel*, 2 (1959), 3]

Samples	T.Fe	FeO	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	MnO	Cr ₂ O ₃	TiO ₂	V ₂ O ₅	P	S	lg loss
Masa	59.00	24.72	64.45	8.40	2.24	1.54	2.34	0.05	0.089	1.27	0.258	0.064	0.009	1.75
akome	52.07	19.55	52.71	14.50	2.68	0.94	4.98	0.34	0.100	5.32	0.369	0.095	0.026	1.07
Hama	59.00	24.72	56.87	4.90	2.36	0.37	1.79	0.03	0.229	6.98	0.295	0.121	0.032	0.94

小さくなることを確かめたことである (Fig. 1)。

2つめは、還元雰囲気下の CaO-SiO₂-TiO₂ 三元系において 1600°C では、還元の進行に伴って粘性が高まることを確かめたことである (Fig. 2)。

大野はその原因を「スラグ中の酸素分圧の低下とチタンのイオンにより形成された Silicate ions 等の long chains によるもの」と推定した。極めて重要な報告である。

2.2 先行研究の成果と課題

山本と大野の研究の成果として次の推測が成立する。すなわち、「砂鉄原料中のチタン酸化物は、前近代砂鉄製錬においてスラグの流動性に一定程度寄与する溶剤として反応する」というものである。

一定程度と制限を加えているのは、全面的に有益ではなく、有害な側面をも持ち合わせていることを意味している。

これらの研究成果を前近代製鉄研究に应用する際に問題となることは、実際の遺物において実証的な考察が試みられていないという点である。

上記反応の是非を検証するにはいくつかの方法があるが、その中の有力な方法として「製鉄遺跡関連遺物、特に遺跡のスラグによる解析」があげられる。本研究はその解析を研究課題として取り組むものである。

3. 製鉄遺跡関連遺物データの解析

3.1 化学組成値によるチタン酸化物の酸化鉄置換反応の検証

3.1.1 目的と方法

チタン酸化物が FeO 等の酸化鉄を置換し溶剤として働いているか否かを検証するため、遺跡出土の古代砂鉄製錬滓のデータと、古代鉄鉱石製錬滓のデータを対比して解析する。両原鉱は、微量元素の差異はあるものの、マクロ的にはチタン以外の鉱物構成比が近似するため、砂鉄製錬滓のチタンの挙動を、それを含まない鉄鉱石製錬滓と比較検討できるからである。

上記データを加工して三元系状態図にプロットし、その相や熔融温度を推定し、それによって、量と機能の視点から置換の有無やその性質を解析するものである。

3.1.2 資料

分析資料は、大澤正己資料¹⁰⁾を引用する。一遺跡複数分析してある資料を無作為で採用し、ガラス滓のみ除外する。マンガ鉄鉱石滓については桂敬資料¹¹⁾を引用する。

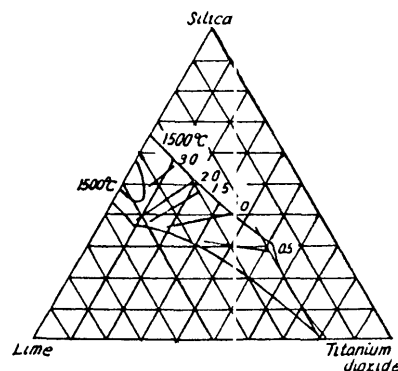


Fig. 1. Original viscosity of the slag at 1500°C, poise [Quoted from A. Ohno. *Tetsu-to-Hagané*, 52 (1966), 148]

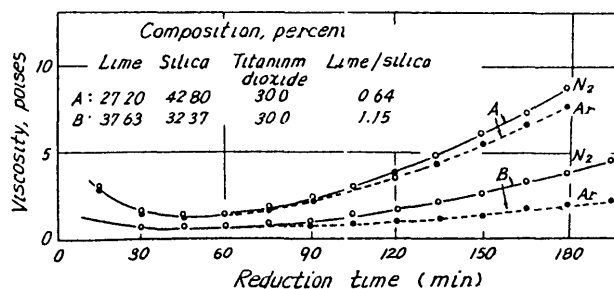


Fig. 2. Effect of nitrogen on the thickening of slag at 1600°C [Quoted from A. Ohno. *Tetsu-to-Hagané*, 52 (1966), 148]

岩鉄滓 10 件、砂鉄滓 12 件の平均値である。

Fe₂O₃ は、FeO + Fe₂O₃ × 0.89 の式で簡易に計算し FeO 値に加えて扱う。アルミナその他も計算しているが、表を単純化するために表示しない。なお分析方法についてはそれぞれの原典に譲る。

3.1.3 結果

解析のデータを集計し試算した結果、次の Table 2 を得た。

量的な置換を確認する。表は、CaO-SiO₂-FeO 三元系状態図で検討すべく上記項目を設定した。この結果、古橋・源内寺・野路小野山・広島カナクロ谷の鉄鉱石製錬滓は FeO (MnO) が約 54% であったのに対し、小杉丸山・南太閤山・石太郎 C の箱形炉の砂鉄製錬滓は 45.6% で、砂鉄滓は約 9% FeO が少ない。しかし、不足分は TiO₂ が 9.8% 増加している。すなわち量的に置換していると考えられる。

次に機能的な置換を確認する。データを状態図 (Fig. 3)

にプロットし熔融温度を読みスラグ性状との整合性を考察する。

TiO_2 9.8%を仮に酸性作用と仮定し SiO_2 に加算して平均値を出し $\text{CaO-SiO}_2\text{-FeO}$ 系状態図にプロットする。

結果は1470°Cの高温でないと溶融しないクリストバライト相線にくる (Fig. 3の①)。実際の箱形炉滓は流動性を示すので酸性作用の仮定は成立し難い。

これらを塩基と仮定して FeO 値に加算し平均値を出すと約58%となる。同状態図上では1100~1200°Cの低温で溶融する流動性のよいスラグとなる (Fig 3の②)。 CaO と合算すると約61%となり、 $\text{SiO}_2\text{-FeO}$ 系上では最も融点の低いエリアに位置する。これは他の様々な遺跡滓の分析値で

追試できる。

① FeO を置換するという推定②追試試算値③遺物の状況の3点がよく一致し、機能的にも塩基的に反応するという推定は、歴史的遺物をよく説明すると考えられる。

3・2 CMA特性X線像によるTiの分布観察

3 2・1 目的と方法

砂鉄製錬遺跡のスラグ中のどのような物質中にチタンが分布しているか、さらに踏み込んで検討することを目的として、遺跡報告書に掲載されているCMA特性X線顕微鏡写真像を観察し解析する。なお、CMAとはComputer Aided X-Ray Micro Analyzerの略で、EPMAの進化型機である。

3・2・2 資料

資料として石川県埋蔵文化財保存協会の「小松市林製鉄遺跡」¹²⁾所載の製錬滓(HYS-14)の特性X線像を取り上げる。報告書の解析は大澤正己が行っているが特にチタンに関する溶剤反応には触れていない。

3・2・3 結果

この砂鉄製滓には TiO_2 が30.78%含まれている。砂鉄製錬滓中のチタン濃度としては高い部類に属する。Fig 4で、チタンの分布を確認すると、白い棒状のイルメナイトに最も集中している。ついで角状の灰色部分のウルボスピネルに集中している。その次に分布しているのがマトリックスの暗黒色ガラス（共晶物質）中である。最も少ないのがファイアライト中である。

Table 2. Changes of chemical composition of typical slags from bloomery to blast furnace (mass%)
[Quoted from M.Haba: *CAMP-ISIJ*, 16 (2003), 267]

(mass%)								
	Site	%FeO	MnO	MgO	TiO ₂	FeO+MnO+MgO+TiO ₂	CaO	SiO ₂
Ironstone-slag	Furuhashi	55.1	0.52	1.27	0.63	57.5	2.47	28.7
	Gennaitōge	51.0	0.38	1.19	0.35	52.9	6.28	31.4
	Nojonooyama	55.3	0.47	0.86	0.68	57.3	2.51	29.4
	Hirohima Kanakurodani	21.6	31.3	0.74	0.21	53.8	4.14	29.3
Ironsand-slag	Kosugumayama	44.8	0.67	2.67	9.01	57.1	3.61	28.4
	Minamitakoyama II	42.0	0.61	2.52	9.84	54.6	0.25	29.8
	Ishitarō-C	48.2	0.66	3.13	10.8	62.7	5.37	20.9

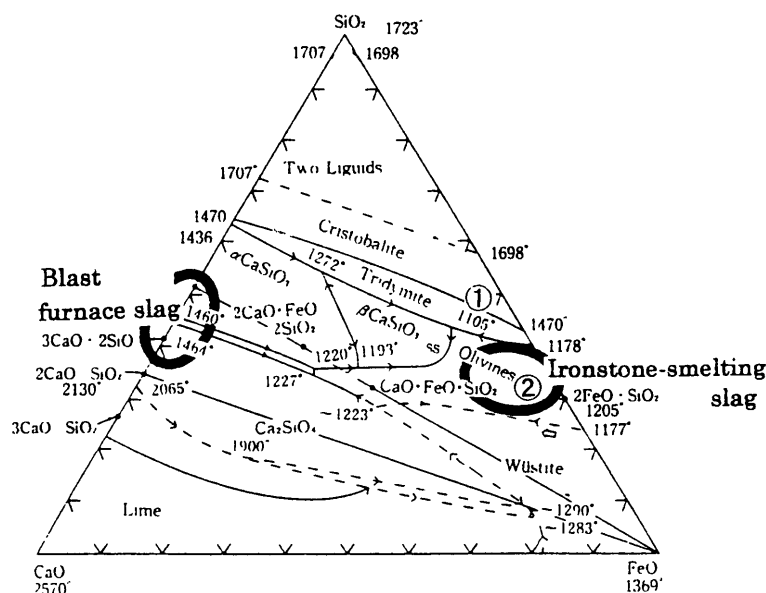


Fig 3 $\text{CaO-SiO}_2\text{-FeO}$ system phase diagram

[原典：羽場睦美：伊那谷における製鉄実験，信州の人と鉄，信濃毎日新聞社，長野，(1996)]

Table 3 Chemical composition of the slag HYS-14 (mass%).

[原典：石川県埋蔵文化財保存協会：小松市林遺跡，(1993)]

Samples	T.Fe	FeO	Fe_2O_3	SiO_2	CaO	MgO	Al_2O_3	MnO	Cr_2O_3	TiO_2	V	P_2O_5	S
HYSS-14	28.45	22.20	15.39	18.37	1.06	2.99	6.13	0.72	0.071	30.78	0.173	0.137	0.008

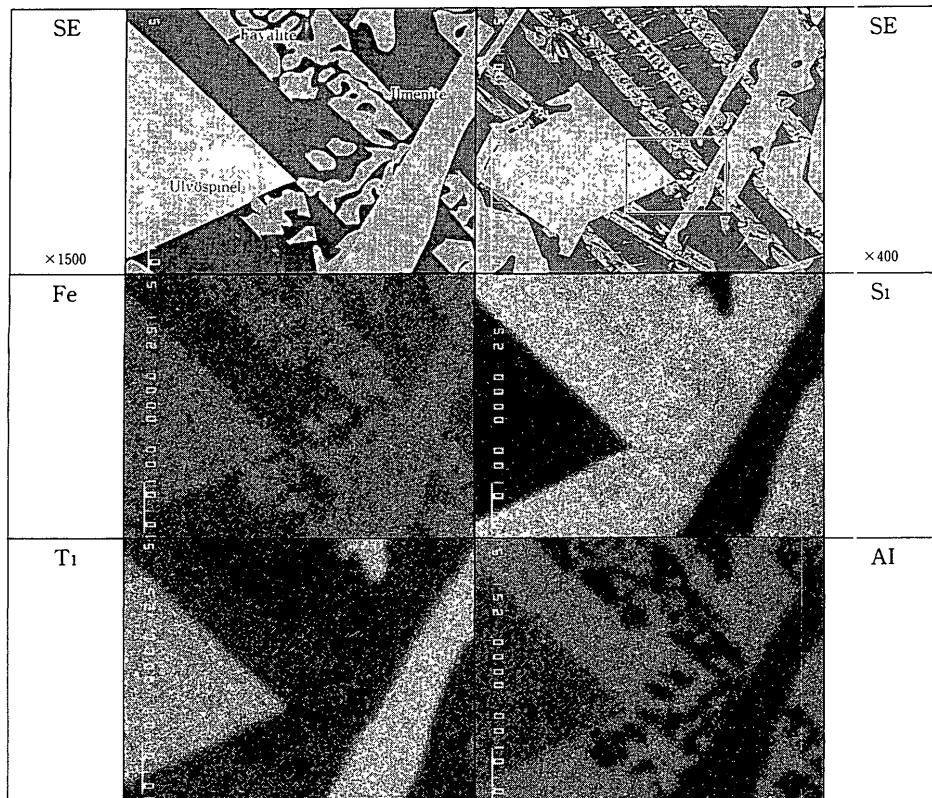


Fig. 4. CMA photograph of the slag HYS-14
[原典：石川県埋蔵文化財保存協会：小松市林遺跡，(1993)]

ここで注目すべきは、共晶物質中の鉄濃度とチタン濃度がほぼ同じ程度に観察されることである。スラグ中の酸化鉄合計が約37%、 TiO_2 合計が約30%であるが、ほぼその比に準じて低融点ガラス質に鉄とチタンが分布している。これは前述の化学組成値の解析結果によく対応する。化学組成値の検討ではどの部分にチタンが濃集するかを具体的に知ることはできなかったが、X線顕微鏡写真によって、鉄チタン酸化物以外にもガラス状の共晶物質中に分布することが確認できた。これはチタン酸化物を10%以上含む他の砂鉄製錬滓の特性X線像で確認できる。すなわちチタン酸化物は、スラグ中で鉄酸化物を置換し、低融点マトリックス形成に寄与していることが確認される。

なお、珪素とチタンのみの組合せで構成される結晶が見当たらないことから、Si-Ti二元系においては、チタンは塩基的に反応していないことが推測される。このことも他の遺跡スラグの特性X線像で追認される。

3・3 世界の製鉄遺跡出土スラグとの比較

3・3 1 目的と方法

日本の砂鉄製錬滓の特徴を抽出することを目的にして、世界の「塊鉄直接製鉄法」すなわち「ブルーマリー製錬法」による代表的スラグの化学組成値の表ならびにグラフを作成して比較検討してみる。なお、参考までに高炉の発展経緯を示すデータとも比較してみる。

Table 4. Trial balance on substitution of titania for wustite (mass%)

[Quoted from M. Haba: M. Haba Proc. 4th Int Conf. on the beginning of the Use of Metals and Alloys (BUMA IV), ed. by the Japan Institute of Metals, Sendai, (1998) 29-34]

No	Date	Typical Slags	FeO	Fe_2O_3	CaO	TiO ₂	SiO ₂	Origin
1	7th century BC	Turkey, Sirzi	55.65	13.96	5.16	8.6	13), T 27	
2	400BC	Austria, Noreia	55.39	12.62	1.99	24.48	13), T 27	
3	Roman period	Socham beck	54.30	16.90	1.1	18.9	13), T 36	
4	Roman period	Poland N Sulpa	52.08	7.38	1.05	25.21	13), T 36	
5	11th century	Shimizu (fig.23-15,SF3)	34.70	7.72	1.86	16.9	21.2 14), T2-19	
6	Modern	Tonami (Iudari)	30.76	4.02	1.49	9.51	41.3 3),	
7	1150-1350	Vinarhyttan Serning	4.74	1.34	4.23	0.27	69.27 13), T 42	
8	1150-1350	Lapphyttan Bjorkenstamr	3.50	-	12.1	53.9	13), T 42	
9	1736-1866	Durdon(charcoal)	2.60	-	14.6	1.2	56.4 13), T 45	
10	1st century BC	Chungchou(Han)	3.74	-	22.7	53.74	13), T 36	
11	1850	Tipton (coke, cold blast)	2.02	-	32.52	39.52	13), T 60	

3・3 2 資料

資料としてタイルコートの「冶金学の歴史 第二版」¹³⁾に含まれる各国のスラグ化学分析値を採用する。また、日本のものとしては「清水製鉄遺跡」¹⁴⁾所載の製錬滓データと前田六郎「和鋼・和鉄」³⁾所載の製錬滓データを採用する。以上をTable 4ならびにFig. 5にまとめる。

3 3 3 結果

ユーラシア大陸のブルーマリー製錬と日本の前近代製錬の炉内温度は後者の方がやや高いことが想像されるものの、高炉などと比較すると、共に低温で操業する部類に属

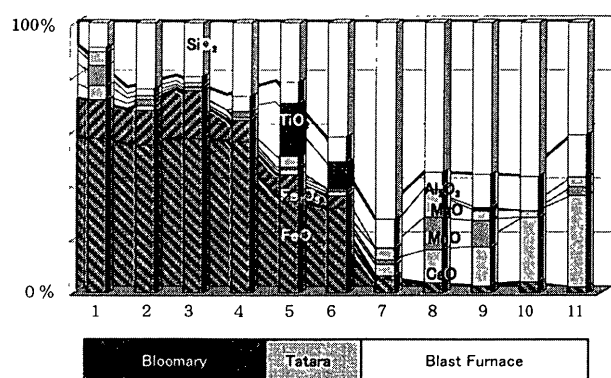


Fig. 5 Situation of the slags of Japanese Tataro (mass%).
[Quoted from M.Haba: *CAMP-ISIJ*, **16** (2003), 267]

することが推測されている。すなわち、ブルーマリー製錬法と砂鉄製錬法の温度・酸素分圧は比較的近い条件であったと推察されるのである。これらのスラグの主要成分はFeO-SiO₂系の酸化物であったことが広く指摘されている。

ところが日本の砂鉄製錬の特徴はFig. 5で確認できるように鉄酸化物が10~20%少なく、その不足分をチタン酸化物が置換していることにある。このことは前記3・1・3および3・2・3の解析で確認してきたこと、すなわち両性的性格を有するチタン酸化物は砂鉄製錬において一部の鉄酸化物を置換して溶剤として作用していたことを、世界の前近代製錬法との比較においても再確認するものである。

4. まとめ

筆者は、山本・大野らの先行研究を受け、砂鉄原料中のチタン酸化物は前近代砂鉄製錬にとって一定度有益な溶剤として反応すると推測した。それを検証するために製鉄遺跡出土滓等のデータをもとに3つの解析を行った。

その結果、チタン酸化物が砂鉄製錬滓中で鉄酸化物を置換し共晶物質を形成して低融点マトリックスを生成するのに寄与していることを突き止めた。これは塩基的な反応と

推測されるがその決定にはさらに研究が必要である。

一方、鉄とチタンの二元系の化合物はCMA特性X線像では確認されず、両元素間においてチタンは塩基的に反応していなかったことが推測された。

また、世界のブルーマリー製錬滓と比較した結果、それらの主要塩基性溶剤がファイアライト類似鉱物であるのに対し、砂鉄製錬滓ではその5~20%のFeO分がTiO₂分に置換されていたことを抽出し示した。

これらによって、チタン酸化物がスラグの流動性に一定度寄与する溶剤として反応していたことを明らかにした。ただし、これも、詳細についてはさらなる研究が必要である。

以上の遺跡製錬滓の解析の結果、これまで糸口が得られなかった前近代砂鉄製錬の炉内反応の議論に具体的な視点を提供することになった。これは学界に新たな問題解決のステージを形成することに貢献すると考える。

本研究は館充博士・穴澤義功氏・大澤正己氏のご指導に支えられた。雀部實博士・寺島慶一博士・片山裕之博士・永田和宏博士・高橋禮二郎博士、そして特に大野篤美博士・清永欣吾博士・松本建速博士・堀川循正博士からご教示と励ましをいただいた。深甚なる謝意を表する。

文 献

- 1) M Haba: Proc. 4th Int. Conf. on the Beginning of the Use of Metals and Alloys (BUMA IV), ed. by the Japan Institute of Metals, Sendai, (1998), 29-34
- 2) 俵 国一: 古来の砂鉄製錬法, 丸善, 東京, (1933)
- 3) 前田六郎: 和鋼・和鉄, 河出書房, 東京, (1943)
- 4) 長谷川熊彦: 砂鉄, 技術書院, (1963)
- 5) 東京工業大学製鉄史研究会編: 古代日本の鉄と社会, 平凡社, 東京, (1982)
- 6) S Yamamoto: *Tatara Kenkyu*, **2** (1959), 3
- 7) A Ohno: *Tetsu-to-Hgané*, **50** (1964), 1641
- 8) A Ohno: *Tetsu-to-Hgané*, **51** (1965), 654
- 9) A Ohno: *Tetsu-to-Hgané*, **52** (1966), 148
- 10) 大澤正己: 北陸の鉄生産, たたら研究会, 広島, (1986)
- 11) T Katsura: *Archaeol Q*, **8** (1984), 54
- 12) 石川県埋蔵文化財保存協会: 小松市林遺跡, (1993)
- 13) R F Tylecote: *A History of Metallurgy*, 2nd ed., Inst. Mater., (1992)
- 14) 日本道路公団: 清水製鉄遺跡大穴遺跡, (1997), Table 2-19