

# 「角炉」の鉄滓あるいは砂鉄を用いた製鉄反応機構

永田 和宏\*

Reaction Mechanisms of “Kakuro” for Pig Iron Making from Refining Slag or Iron Sand

Kazuhiro NAGATA

**Synopsis :** The Japanese traditional ironmaking “Tatara” was the unique process using iron sand and charcoal in the world. In the middle of Meiji period, Mr. Fuyukiti Obana and Mr. Masateru Kuroda improved the Tatara furnace and constructed “Kakuro” and “Maruro” furnaces to use waste slag for refining of pig iron and/or iron sand as iron resources. Tatara furnace was a box type furnace with 1.2 m in height and reconstructed every operation. The Kakuro furnace was raised about 3 m in height using firebricks to improve the productivity. The Maruro furnace was resemble to a charcoal blast furnace. The Tatara had a fayalite slag including about 60% FeO and about 10% TiO<sub>2</sub> and the slag for Kakuro had a few percentages of FeO and about 25% of TiO<sub>2</sub> using lime with less basicity of CaO/SiO<sub>2</sub> than 1. The component of TiO<sub>2</sub> in these slags acts as a flux. The quality of steel made from pig iron produced by “Tatara”, “Kakuro” and “Maruro” was excellent in comparison with imported steels. The steel was used as a special steel for roll and blade.

**Key words:** Tatara; slag; titanium oxide; pig iron making; Kakuro; charcoal; iron sand.

## 1. 緒言

幕末を経て明治にかけ、たたら製鉄法による我国の製鉄業が次第に衰退した。たたら製鉄の問題点は、低鉄歩留、高木炭比、低稼働率、低労働生産性にあった。そこで、たたら製鉄業者の救済、国産原料として砂鉄や大鍛冶滓を使う国策、砂鉄の優れた特質に対する需要のために、明治の中頃、小花冬吉と黒田正暉は角炉と丸炉を開発した。木炭を還元剤・燃料とし、大鍛冶滓あるいは砂鉄を原料としていた。前報<sup>1)</sup>では、この角炉を炉の構造の観点から解析した。最初の角炉は方形の断面で、炉の内張りを耐火レンガにして、従来の粘土製のたたら炉の寿命3日3晩を格段に延ばした。また、炉高を高くし、送風の予熱炉を設け、水力を利用して送風した。これらの改良によりたたら製鉄の問題点を克服した。角炉は鳥取県と島根県の鉄師に砂鉄を原料とする炉として引き継がれ、昭和40年まで操業された。この角炉は砂鉄を原料としたため、たたら炉の炉底構造を継承して炉底を長方形にし、羽口を8本として低い送風圧でも羽口前で高温領域が得られるよう工夫しており、これにより砂鉄の飛散を少なくした。すなわちこの角炉は粉鉱石の砂鉄を用いた製鉄炉としては世界で唯一の商用炉である。一方、丸炉は最初の方形断面が円形になったシャフト型の炉で、塊状の大鍛冶滓や砂鉄団鉱あるいは鉄鉱石を原料とした。4本の羽口を対称的に設置して、送風圧を高くし生産効率を上げた。この炉は帝国製鉄(株)に受け継がれ昭和38年まで操業され、木炭高炉へと発展した。

本報告では、角炉および丸炉の操業方法を歴史的に明らかにし、その製鉄機構を解析する。また、生産された鉄鉄と鋼の評価も行うが、炉の構造については前報を参照されたい<sup>1)</sup>。

## 2. 角炉と丸炉の操業

### 2.1 たたら型角炉の操業

小花は、旧来のたたら炉の高さを1丈(3m)にかき上げし耐火レンガで築いた炉を用いて塊状の鉄滓を原料にする操業を研究した。この炉は高さから推定すると、門平に造られた角炉と思われる。たびたびの失敗の後、明治19年末に鉄滓に石灰を混ぜて吹くことにより、ようやく成功した。24時間操業し、鉄滓100ヰから45ヰの出鉄を得た(1ヰの重量は不明)。歩留り9割である<sup>2)</sup>。

上野作業所の角炉では、鉄鉄1tに対し、鉄滓3~3.3t、木炭5.5から5.8t、石灰石0.6tである。日産1.7tで、連続操業は15日で25t生産した。従事者は村下2人、向村下1人、炭坂1人、手子4人の計8名である<sup>3)</sup>。

島上木炭鉄工場の角炉の操業は、昭和10年当時、原料は真砂鉄と木炭のみで、石灰石は使用していない<sup>4)</sup>。1回の装入量は真砂鉄75kgと木炭75kgで、1日80~90回装入し、操業実績は日産3.7t、燃料比1720kg/t-pig、炉内容積は3.7m<sup>3</sup>なので<sup>1)</sup>、出鉄比1t/m<sup>3</sup>・dである。炉寿命は約40日である。職工12名(6名ずつ2交代)、人夫4名である。現在、島根県仁多郡仁多町に復元されている楨原製鉄所に

平成15年8月25日受付 平成16年1月5日受理 (Received on Aug. 25, 2003; Accepted on Jan. 5, 2004)

\* 東京工業大学大学院理工学研究科 (Faculty of Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology, 2-12-1 Ookayama Meguro-ku Tokyo 152-8552)

築造された角炉の説明<sup>5)</sup>では、昭和29年以降の島上木炭銑工場角炉の操業から類推して以下のように述べている。木炭に点火後、送風して1時間余熱した。銑鉄屑を少量投入し、それが溶融して底部に滴下してくるのを見て原料の投入を開始した。原料は、木炭60kg、砂鉄75kg、石灰石3kgを15分ごとに投入した。砂鉄は完全に水洗いせずかなりの砂を含んだもので、湿気を少なくしている。砂鉄と石灰石はそのまま木匙で投入した。開始後約10時間で第1回の出銑を行い、以後3時間ごとに約375kgを出銑した。銑鉄は白銑で、時には鼠銑となった。20日間の連続操業で内部の粘土がすべて溶けるので修繕した。修繕には6日間を要した。日産3tである。職工は6名である。

## 2.2 落合角炉の操業

落合作業所の角炉に関する黒田自身が残した記録はないが、助手を務めた柴田次郎の操業記録「銑鉄事業雑記録」がある<sup>6)</sup>。これは明治26年10月竣工した落合作業所の「鉄滓吹き」角炉竣工報告から始まり、明治29年5月までの3年間における18回の操業と、明治28年に行った雲母銑の製錬試験結果を記述している。小花がフランスに留学した明治20年から26年の角炉竣工までの記録はない。そして、明治26年から29年にかけての黒田の開発研究は柴

田次郎の操業記録「銑鉄事業雑記録」に詳しい。以下、操業方法を検討する。なお、Table 1に操業結果を一覧表にまとめた。なお、正確さを期すために記録に従って重量が「貫」で示されている所はそのまま表記するが、1貫は3.75kgとして換算されたい。

落合作業所の角炉の第1回操業は、明治26年9月30日午前6時開始、原料の初期の配合は、鉄滓8.5に石灰石1.5の調合物10貫(37.5kg)と同量の木炭が基本で、これを20から25分間隔で炉に投入した。後に述べる砂鉄団銑の大きさから、鉄滓の大きさは5歩(約1.5cm径)程度と推定できる。午前9時40分からは調合物20貫と木炭5貫を投入した。午後7時30分にスラグ流出、午後11時に出銑、海鼠形2本を得たが、水火口から漏水したので終了した。

第2回は10月7日午前6時開始、午後8時40分にスラグが、10時35分に銑鉄が流出した。8日午後になると炉底に大鉞塊が生成し、炉底が冷えて出銑が不可能になった。

第3回は10月14日午前6時開始、午後2時25分から調合物20貫と木炭15貫を投入した。午後9時50分スラグ、11時40分銑鉄が流出した。15日午前9時に、羽口先端に銑鉄が付着したが、投入物を減らして炉況を回復させた。16日午前8時には水車の歯車のボルトに狂いを生じたため、

Table 1. Data of Kakuro furnace operation (1894–1897 : 明治26年~29年).

No	Y/M/ D,年 月日	Run Time (hr)	Slag, (kg)	Iron sand (kg)	Lime (kg)	Charcoal (kg)	Pig Iron (kg)	Produ ctivity /day	Ore Ratio	Fuel Ratio	Products of pig iron (kg)
1	94/ 9/30	19					2bars				G.P.I.
2	10/7	48					1 bar ~750				G.P.I. Big bloom
3	10/14	54					71.25				G.P.I.
4	11/15	75	19,901		1,924	16,268*	3,911	1,738	5.09	3.58	G.P.I.
5	12/3	146	22,601		4,205	35,055	7,725	1,270	2.93	4.25	1 <sup>st</sup> grade 6,786 3 <sup>rd</sup> grade 939
6	12/13	336	51,608		9,555	82,035	18,982	1,356	2.72	4.20	G.P.I. 15,927 Piece 3,055
7	95/ 1/10								2.68		Non
8	1/12	33D (775)	118,065		21,802	157,592	44,078	1,365	2.66	3.52	G.P.I. 34,415 W.P.I. 9,531 Fine 132
9	4/13	5D (117)	14,854	1,995	2,634 (180)	27,536	5,582	1,145	2.66	4.53	G.P.I. 2,253 W.P.I. 3,329
10	4/27	22D (512)	80,528	383	14,940	121,113	32,466	1,522	2.48	3.66	1 <sup>st</sup> grade 27,035 Piece 5,431
11	9/21	5D (106)	13,388		2,481	24,911	4,526	1,025	2.96	5.01	1 <sup>st</sup> grade ,450 Piece 1,076
12	10/5	8D (177)	21,611		4,005	35,154	7,482	1,015	2.89	4.40	1 <sup>st</sup> grade 6,680 Piece 502
13	10/19	60D	215,183		39,738	284,841	82,505	1,375	2.61	3.43	1 <sup>st</sup> grade 78,185 2 <sup>nd</sup> grade 2,945 Piece 2,945 Fine 313
14	96/ 2/2	21D	77,966		14,447	109,758 <sub>s</sub>	30,731	1,463	2.54	3.48	1 <sup>st</sup> grade 29,644 2 <sup>nd</sup> grade 182 Piece 905
15	4/23	24D	91,800		17,010	128,835	35,727	1,489	2.57	3.53	1 <sup>st</sup> grade 30,276 2 <sup>nd</sup> grade 990 Piece 4,461
16	11/15	30D	115,388		21,889	168,509	42,129	1,404	2.74	3.93	1 <sup>st</sup> grade 37,255 2 <sup>nd</sup> grade 258 Piece 4,616
17	97/ 1/10	56D	231,660	1,500	22,893	172,395	83,716	1,495	2.77	2.03	1 <sup>st</sup> grade 76,205 2 <sup>nd</sup> grade 3,091 Piece 4,352
18	5/12	27D	97,373		17,858	134,946	37,757	1,398	2.58	3.50	1 <sup>st</sup> grade 33,262 Piece 4,494

Note : D:day, \* : Including charcoal for preheating, 2,250kg, \$ : same, 2,813kg

G.P.I.: Grey pig iron(鼠銑)、W.I.P.: White pig iron(白銑)

午後5時に銑鉄を出し終了した。

第4回は11月15日午前7時開始、10時から小塊銑鉄と木炭各10貫を5回投入し、11時30分から調合物と木炭を10貫づつ、午後3時20分からそれぞれ20貫と5貫を投入した。午後11時にスラグ、12時に銑鉄が流出した。17日午前10時から投入量を多くして、調合物10貫と木炭9貫を2回続けて投入した。これを「畳掛け」と称した。午後9時50分までさらに「淘銑」1.5貫を加え20回投入した。炉況好調。18日午後5時、羽口先端に銑鉄付着、水漏れを起こしたので終了した。

第5回は12月3日午前6時開始、9時40分から小塊銑と木炭各10貫に石灰石1貫を加えたものと、調合物と木炭各10貫を交互に投入した。12時50分からは調合物10貫と木炭9貫を「畳掛け」で投入した。午後6時30分にスラグと銑鉄が流出、操業好調。9日午前10時、シリンダー弁（小ジタ）が破損したので終了した。

第6回は12月13日午前7時開始、前回と同様に原料を投入した。午後8時スラグ、同20分に銑鉄流出、操業好調。18日午後11時30分から荒砕きの鉄滓（1寸（約3cm））を投入したところ、19日午前4時にスラグ、銑鉄共流出量が減ったので、午後1時10分から細砕きの鉄滓に戻した。27日午前8時にシリンダーのバネが破損したので終了した。

第7回は明治27年1月10日午前6時半開始、初期は調合物と木炭各10貫を、午後1時55分から調合物10貫と木炭9貫を「畳掛け」で投入した。午前中と午後8時にもシリンダーのバネが破損したため終了した。

第8回は1月12日午前7時開始、初期は調合物と木炭各10貫を「畳掛け」に、午後1時15分から調合物10貫と木炭9貫を「畳掛け」で投入した。午前中にシリンダーの空気吸入弁が故障したが、操業は好調で、午後11時半にスラグが、12時に銑鉄が流出した。13日には鉄滓が荒砕きのためか白銑となったので、細砕きにしたところ漸次鼠銑に戻った。度々シリンダー弁が破損、修理して操業を継続したが、木炭が欠乏したため終了した。

第9回は4月13日午前5時20分開始、初期は、小塊銑、調合物および木炭を各10貫づつ「畳掛け」に投入した。午後5時10分にスラグ、銑鉄が流出した。午後4時25分より14日午前4時25分まで、砂鉄9、石灰1を粘土水で固め5歩立方（約1.5cm）に製塊した団鉱の20貫と木炭18貫を「畳掛け」に投入した。その間白銑が得られたので、その後は鉄滓に戻した。15日午後4時には鼠銑に変わった。15日午後から原料投入の合間に小塊銑を2貫づつ入れたためか、16日午後5時より白銑になった。熱風炉の温度を上げ、水車の回転数を上げて送風量を増加させ、原料投入を「三度の畳掛け」で増量したところ、17日午後1時に鼠銑に変わった。18日午後5時、水車が破損し終了した。

第10回は4月27日午前5時半開始、初期は調合物と木炭各10貫を「畳掛け」に投入し、午後4時40分スラグと銑

鉄が流出した。その後、小塊銑を2貫づつ投入した。28日午前0時より「三度の畳掛け」を行ったところ、4割ほど白銑が混じるようになったため、熱風炉の温度を上げ、送風を強化した。5月1日正午頃上等の鼠銑が得られ、操業好調。17日午前8時20分から鉄滓8.5、砂鉄8.5、石灰石3の調合物10貫に木炭9貫を「三度の畳掛け」で投入、午後1時15分に初期の投入方法に戻した。午後3時から4時に炉内が粘り、スラグ、銑鉄の流出が少なくなった。黒田は石灰石の調合が少ないと指摘した。18日になり木炭欠乏のため終了した。

第11回は9月21日午前5時40分開始、初期は調合物と木炭各10貫を「畳掛け」で、午前11時20分からは各15貫に増量、12時40分からはそれぞれ10貫と9貫を「三度の畳掛け」で投入し、午後7時30分スラグが、午後10時には銑鉄が流出した。22日に2度シリンダー空気吸入蓋が破損し、修理した。炉況異常なし。銑に白銑が少し混じったが、23日午前までに鼠銑に戻った。午後1時に水車の歯車が壊れ、またシリンダーの蓋も壊れた。いずれも修理したが、午後6時水車が破損し終了した。

第12回は10月5日午前6時開始、初期は調合物と木炭各10貫を「畳掛け」で、ついでこれを各5貫にし、午前11時からそれぞれ10貫と9貫を「三度の畳掛け」で投入した。午後6時20分スラグ、午後8時30分銑鉄が流出した。8日に後ろ羽口先端に銑鉄付着、「淘銑」10貫を加えるが効果なし。10日から羽口2本で操業した。11日に後ろ羽口先端の付着の塊が大きくなったため終了した。

第13回は10月19日午前6時20分開始、シリンダーのシールド用の皮取替え後、前回と同様に原料を投入した。しかし、シリンダーの不調から風力が弱い。修繕の結果、午後11時にはスラグが、20日午前1時50分には銑鉄が流出した。22日にはシリンダーの皮をゴムに取替えたため、風力が増した。そこで28日に調合物中鉄滓の割合を8.5から9.5に増量したところ白銑になった。11月30日に調合物中の鉄滓の割合を8.5に戻したところ鼠銑になった。10日には水車の小歯車が破損したので取替えた。水車を止めたため炉内が冷え、銑鉄が固まったので終了した。

第14回は明治28年2月2日午前7時開始、初期は調合物と木炭各10貫を「畳掛け」で、ついでそれぞれ10貫と9貫を「三度の畳掛け」で投入した。午後10時10分スラグが、3日午前1時半に銑鉄が流出した。以後、好調。22日に木炭欠乏のため終了した。

第15回は4月23日午前5時20分開始、第12、13回と同様に原料を投入した。午後5時スラグが、8時に銑鉄が流出した。たびたび羽口先端に銑鉄が付着したので除去したが、14日頃より炉内で銑鉄が冷結、次第に大塊になったため終了した。

第16回は11月15日午前7時開始、第14回と同じ方法で原料を投入した。午後6時30分スラグが、7時半銑鉄が流

出した。12月2日午前11時20分、後ろ羽口先端に銑鉄付着除去のため水車を20分止めた。午後6時頃白銑となり、炉内で銑鉄が冷結した。3日正午頃には80%が冷結したが、5日には溶解した。この後、たびたびシリンダー空気吸入弁のゴムを取り替え、炉況好調となった。12日午前、羽口先端に銑鉄付着し除去したが、炉底で銑鉄が冷結、白銑が得られたが次第に溶解した。14日午前11時40分水車が破損したので終了した。

第17回は明治29年1月10日午前7時開始、前回と同じ方法にて原料を投入した。午後6時スラグが、8時銑鉄が流出した。炉況好調。25日正午から鉄滓の割合を10にし調合物23貫とした。さらに3月4日午前6時40分から鉄滓の半分を砂鉄に置き換えた調合物を投入した。午後4時頃流出スラグに変調をきたし出銑量が減少かつ流動性が悪く海鼠に鑄込めず、スラグは炉内に粘着した。木炭を22貫に増量したが回復せず、終了した。

第18回は5月12日午前5時半開始、第14回と同じ方法で原料を投入した。午後7時スラグが、10時銑鉄が流出した。11時40分海鼠に少々白銑が混じる。14日に炉内の1/3の銑鉄が冷結、白銑となった。温風炉の温度を上げ、送風を強めた結果、徐々に溶解し、16日正午頃には鼠銑になった。シリンダーの空気吸入ゴム破損し取り替え、羽口先端に銑鉄付着がたびたび起こり除去した。6月2日午後10時35分から調合物を11貫に増加した。炉内の銑鉄が冷結したため、調合を元に戻したが、事態回復せず、7日に操業を終了した。

水車やシリンダーの蓋、羽口の水漏れなど付帯設備に問題が起り操業を終了せざるを得ない場合が多いが、次第に操業も順調に行われるようになり、1日の出銑量や燃料比の改善が見られる。生産能力は銑鉄日産1.5t、燃料比3,500kg/t-pig程度である。第9回では鉄滓の代わりに砂鉄を投入している。10回および17回では鉄滓と砂鉄を混合している。傾向として、鉄滓や砂鉄の投入量が多すぎると温度が低下するためか白銑が生成している。

### 2.3 雲母鉍の製錬

門平作業所の角炉の操業に関しては、明治28年に雲母鉍試吹きの記録がある<sup>9)</sup>。黒田はこの雲母鉍石は埋蔵量が多くないので採算に合わないことを指摘した上で、製錬実験を行っている。第1回は明治28年2月20日午前5時開始、鉍石の大きさは鉍滓の大きさである。初期は雲母鉍8.5石灰石1.5の調合物を10貫と木炭15貫を投入し、次第に送風量を上げながら、調合物15貫と木炭20貫、さらに調合物17貫にした。11時50分にスラグが出、調合物を18貫に増した。炉内に「黒光りのブツ沸き」するスラグが出来たので、午後5時10分からは木炭を26貫に増した。午後8時35分に銑鉄が流出し、以後2~2.5時間銑鉄が流れ出し炉況好調であった。

第2回目は3月20日午前5時開始、それ以前に34時間炉

を乾燥した。前回と同様に調合物と木炭を投入した。午前12時30分にスラグが出たが、調合物の割合を増すと「悪質なる海綿状の黒泡スラグ」が出たので、調合物18貫と木炭26貫にした。スラグは「青色の粘着力ある」ものになり炉況好調となった。午後8時30分に銑鉄が34~35貫流出し、以後銑鉄を間欠的に取り出した。3月22日午前6時に原材料をすべて使い尽くしたので終了した。雲母鉍約6,750kgから銑鉄1,650kgを生産した。

### 2.4 丸炉の操業

門平作業所の丸炉は、銑鉄1tに対し、鉄滓3.1t、木炭4.2t、石灰石0.46tを要した。日産1.575tで、30~40日間連続して操業した。職工は頭取、村下、向村下、炭坂各1人および炭焚4人の計8名である<sup>3)</sup>。

神武製鉄場の丸炉では、銑鉄1tに対し、鉄滓2.3~3.0t、木炭2.0~2.8t、石灰石0.3~0.4tを要した。鉄滓は1cmあるいはそれ以下の大きさに砕き、3時間ごとに約375kgを出銑した。炉は40日の連続操業の後修理した。日産3tで主に鼠銑を生産した<sup>3)</sup>。

竹森木炭高炉では、昭和10年当時は鉄滓を用いていた。そして鉄滓が不足する場合にはズングン鉄鉍石をも使用した<sup>4)</sup>。しかし、銑鉄の増産に伴い鉄滓が不足するようになり、昭和13年に砂鉄焼結法が完成するとこれに切り替えた。いずれも石灰石を媒溶剤として用いた<sup>7)</sup>。

## 3. 角炉の製鉄反応機構

砂鉄にはマグネタイト粒にシリカ粒が5mass%（以後同様）程度、チタン酸化物はTiO<sub>2</sub>やイルメナイト粒(FeO·TiO<sub>2</sub>)として数%から10数%程度混入している。これをたたら炉で製錬するとTiO<sub>2</sub>を含むファイヤライト組成のスラグが生成し鉄と平衡する。ファイヤライトスラグは62%FeO-38%SiO<sub>2</sub>の共晶組成で、温度1177°Cで溶解する。この時、FeO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>状態図では、鉄と平衡する酸素分圧は約1×10<sup>-12</sup>atmである<sup>8)</sup>。このスラグは炉内酸素分圧を下げてスラグ中の酸化鉄はほとんど還元されず、1350°CでFeO濃度が2%低下するとシリカ飽和になる。したがって粘性が高くなり操業が困難になる。ファイヤライトにTiO<sub>2</sub>が加わると12.5%近傍に共晶点があり<sup>9)</sup>、共晶温度は1135°C(±5°C)に下がり粘性もほとんど変わらない。すなわち、TiO<sub>2</sub>はファイヤライトスラグを希釈している。

落合角炉の操業は午前6時くらいから始められ、前入れの木炭を挿入、点火した後、約1時間後に送風を開始している。送風は最初弱め（水車回転数6~7回/分）で次第に強くしている（10~11回/分）。12~13時間後にスラグが流出し、その30分~1時間後に銑鉄が流出し始める。溶銑の温度は鳥上製鉄工場の角炉の実測では1340°Cである<sup>10)</sup>。

落合作業所の角炉で用いた鉄滓は大鍛冶滓である。

Table 2. Compositions of refine slags and iron sand as resources for Kakuro furnace (mass%).

Slag compositions		T.Fe	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	MnO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TiO <sub>2</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Refine slags (大鍛治滓)	都合山(Ref.13) Tsugouyama	53.42	63.17	6.18	17.82	0.63	6.12	1.74	0.88	0.19	0.64	0.09
	坂の鍛冶(Ref.13) Sakanokaji	48.02	59.22	2.87	21.16	0.33	7.02	2.56	1.04	0.20	2.56	0.53
	奥州(Ref.13) Ohsyu	52.5	64.81	3.03	18.40	2.16	3.09	4.76	0.98	0.62		
	竹森丸炉用# (Ref.4) Takemori Kakuro	50.81	51.09	14.89	18.62	0.46	5.86	1.72	0.84	0.263	2.09	0.07
鳥上角炉真砂砂鉄 (Ref.4) Masa iron sand for Torigami Kakuro		64.49	20.02	69.97	4.88	0.42	1.53	0.52	0.39	0.106	1.49	0.09

Note : #Including 0.7mass%M.Fe

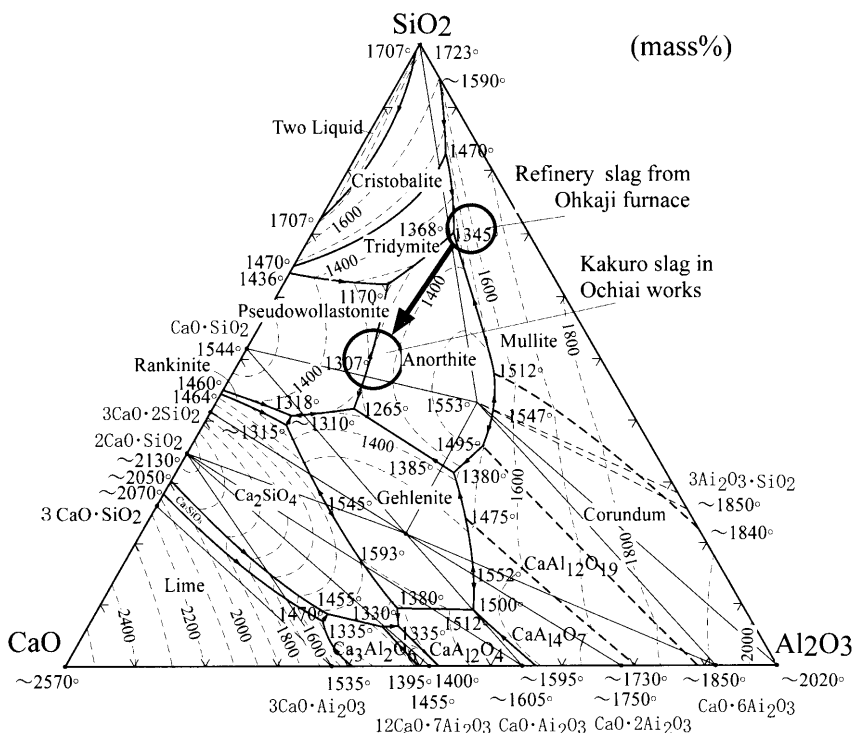


Fig. 1. Slag composition of Kakuro slag in Ochiai works and a refinery slag from Ohkaji furnace as a resource, shown on the CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phase diagram.<sup>11)</sup>

Table 2には「都合山」(鳥取県日野郡都合山)と「坂の鍛冶」(石見国邑智郡市木村坂)の大鍛冶本場滓のスラグ組成を示した。大鍛冶では銑の脱炭を行うが、銑の中にTiがほとんど入っていないので、スラグ中のTiO<sub>2</sub>の濃度は0.26~2.56%と非常に小さい。この鉄滓をそのまま角炉に装入すると酸化鉄が還元し、10%(CaO+MgO)-67%SiO<sub>2</sub>-23%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のスラグ組成に近づく。Fig. 1に示すCaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系状態図<sup>11)</sup>で見ると、この組成は近似的に1345°Cの共晶点近傍にあり、融点は低い。Fig. 2に示すように、粘性係数は1500°Cでも約1000Pあり非常に粘性が高い<sup>12)</sup>。したがって、1350°C程度の低い温度では羽口先が詰まり操作が不可能になるであろう。小花は、これに石灰石を加えることで操作を可能にした。鉄滓と石灰石(52.69% CaO小花分析)の比が8.5:1.5の割合である調合物からスラグが生成すると、その組成は34.3%(CaO+MgO)-48.9%SiO<sub>2</sub>-16.8%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>になり、融点は1307°Cである。この組成は木炭高炉スラグに近い組成で、粘性係数は1500°Cで約10Pと100分の1に小さくなる。小花は高炉系スラグ組成を意図して石灰石を加えたことは明らかである。

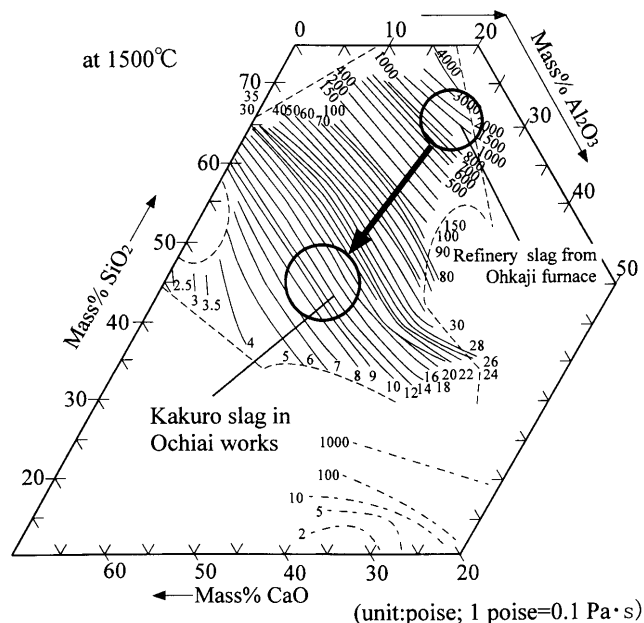
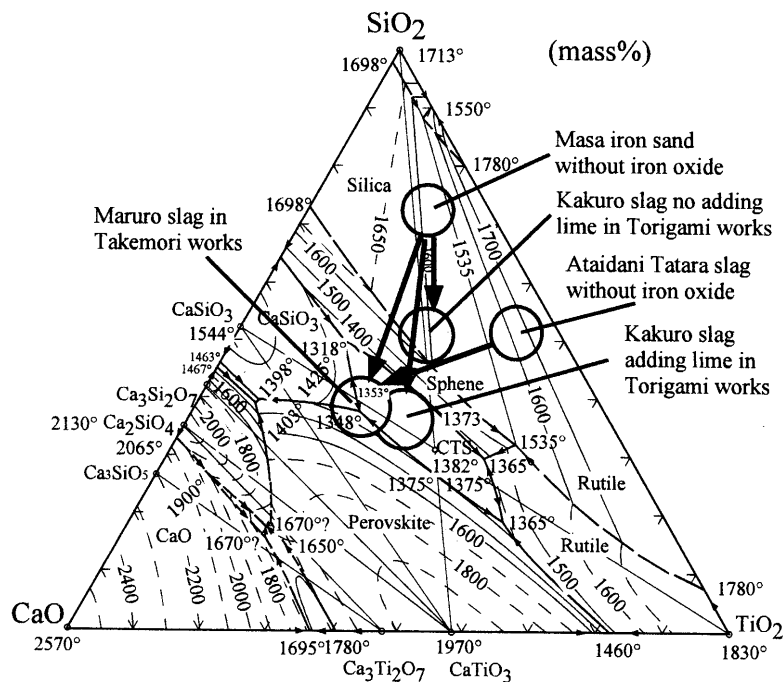


Fig. 2. Viscosity change of CaO-SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> slags from refinery of Ohkaji to Kakuro in Ochiai works.<sup>12)</sup>

Table 3. Slag compositions for producing pig iron by Kakuro, Maruro, Tataru and Charcoal blast furnace and that by Finery furnace (mass%).

Slag	T.Fe	M.Fe	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	MnO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TiO <sub>2</sub>	
Torigami	*	19.09	15.54	3.95	0.69	23.16	1.93	9.19	6.50	2.25	0.040	20.23
Kakuro	+	2.23		1.72	1.28	31.28	1.54	9.91	24.09	5.00		25.00
鳥上角炉		1.92		2.76	Tr	28.00	1.00	3.23	21.55	3.69		25.45
Takemori Maruro		2.02	0.52	1.78	0.17	37.92	1.42	10.43	29.41	2.08	0.021	11.25
竹森丸炉*												
Ataidani Tataru		34.82		43.64	1.24	17.42	1.92	5.32	0.54	0.71	0.21	19.08
價谷たたら銑押												
Charcoal B.F.		3.0		—	4.30	52.5	1.86	20.17	17.0	4.57	0.32	S 0.01
木炭高炉(英国)												
Finery				50.4	33.6	8.16		4.65	2.60	0.54	0.25	
製鉄炉												

Note : \*:1935 (Ref.4) ; +:1979 (Ref.10) ; Charcoal B.F.:Charlot(England), Cold blast, 1700-1792 (Ref.21, p.126) ; Finery : Sparke Forge(England), about 1770 (Ref.21, p.127)

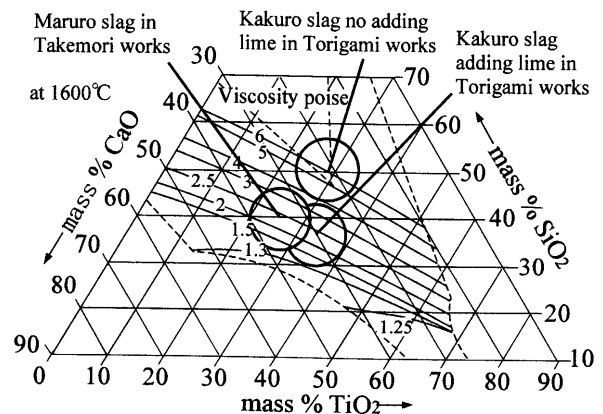
Fig. 3. Slag compositions of Kakuro and Maruro furnaces on the phase diagram of CaO-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> system.<sup>14)</sup>

一方、砂鉄を旧来のたたら炉で製錬すると Table 3 の價谷たたら炉スラグ<sup>13)</sup>に見るようにファイヤライト系スラグが生成する。TiO<sub>2</sub>が19%含まれており、融点は低い<sup>9)</sup>。このスラグは竹森丸炉の原料にも用いられた。このスラグがさらに還元されると50% FeO程度でSiO<sub>2</sub>の固相が晶出し、スラグが固まってしまう。したがって、石灰石を加える必要がある。竹森丸炉のスラグは(CaO+MgO)-(SiO<sub>2</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)-TiO<sub>2</sub>で整理すると Fig. 3<sup>14)</sup>に示すように、CaSiO<sub>3</sub>-CaO·TiO<sub>2</sub>·SiO<sub>2</sub>-CaO·TiO<sub>2</sub>の3元共晶点(1348°C)近傍の組成に調整されている。

砂鉄を原料とした鳥上角炉では、昭和10年当時真砂砂鉄だけを使用していた。真砂砂鉄から鉄分を除くと Fig. 3 に示すようにシリカの多い組成になるが、シリコンの一部が溶銑中に移行するので、CaO/TiO<sub>2</sub>比は変わらないでSiO<sub>2</sub>が減少し約50%程度になる。この組成は Fig. 4<sup>15)</sup>に示す粘性係数から分かるように1600°Cで約6Pである。この図の表にある粘性係数の温度依存性の値は図中の値より小さい。これは測定者が違うためである。いま、粘性係数の

Viscosities of CaO-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> melts

Composition, mole fraction			Viscosities (poise)			
CaO	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	1400°C	1450°C	1500°C	1550°C
0.35	0.30	0.35	0.87	0.69	0.56	0.46

Fig. 4. Viscosities of slags of Kakuro and Maruro furnaces in CaO-SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> system<sup>15)</sup>; preferred value is lower than contour measured by different researcher (1 poise=0.1 Pa·s).

対数を絶対温度の逆数との関係で表し、この傾向が他の濃度でも成立すると仮定すると、1350°Cの値は1600°Cの値の約2.2倍になり、このスラグでは約22P程度になる。これはやや粘性の大きいスラグとなり、Table 3に示すようにスラグ中に残留する金属鉄が多くなる。そこでその後、粘性を下げるために砂鉄75kgに石灰石3kgを加えている。砂鉄を原料とした鳥上角炉の代表的なスラグ組成はTable 3に示すように、24%CaO-25%SiO<sub>2</sub>-31%TiO<sub>2</sub>-10%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-5%MgOで酸化鉄は3%程度である<sup>10)</sup>。このスラグを30%(CaO+MgO)-37%·(SiO<sub>2</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)-33%TiO<sub>2</sub>としてFig. 3の状態図で表すと1343°Cの共晶点よりTiO<sub>2</sub>が少し多い組成近傍にあり、竹森の丸炉のスラグとほとんど同じ組成である。Fig. 4によると1600°Cの粘性係数はこのスラグ組成近傍で約2P程度であり温度依存性を考慮すると1350°Cで約7Pである。これは高炉系スラグより小さい値である。TiO<sub>2</sub>濃度が高くなると粘性はほとんど変化しないかむしろ少し小さくなる傾向がある。すなわち、原料に鉄滓と砂鉄を使った場合の違いは、後方でTiO<sub>2</sub>の濃度が大きい。このTiO<sub>2</sub>は溶剤として作用している。

落合作業所の角炉の操業で温度が少し下がるとスラグが出なくなるのは粘性が大きくなるためで、石灰石の配合が少ない場合にも顕著に起こった。第10回操業で黒田はこのことを指摘している。結局、鉄滓を原料に用いた場合は温度を高めしないとスラグが固まってしまう操業が困難になるのに対し、砂鉄を使った場合は石灰石の他、TiO<sub>2</sub>も溶剤になるので操業はむしろ容易であったと思われる。

永田ら<sup>16)</sup>は溶鋳炉の溶鋳樋で溶融スラグ中の酸化鉄濃度と酸素ポテンシャルを測定してそれらの関係を求めている。その計算式を角炉に外挿して用いる。酸化鉄濃度を3%とし、温度を1340°Cとして溶鋳とスラグに平衡する酸素分圧を計算すると約5×10<sup>-14</sup> atmとなる。この酸素分圧では酸化鉄は十分還元するが、炭素飽和の溶鋳が出来る条件にはなっていない。一方、この温度で炭素とCOガス

1 atmに平衡する酸素分圧は約1×10<sup>-16</sup> atmである。したがって、この高い酸素分圧下ではSiO<sub>2</sub>はほとんど還元しない。また、SiO<sub>2</sub>の還元速度は化学反応律速なので、炉の温度が低くなると還元速度がさらに遅くなり、溶鋳中のSi濃度が低く維持されて白銑になる。たたら炉では羽口前の温度は1350°Cで、酸素分圧は約1×10<sup>-13</sup> atmであり、炉高が低いほど酸素分圧は高くなる。一方、溶鋳炉のように炉高が高くなると酸素分圧は低くなる。また、たたら炉では溶鋳を炉の中に長く置かず、短い間隔で出すので、銑鉄にSiがほとんど入らず白銑になる。

日刀保たたら村下木原明氏の角炉操業経験によると、しばしば炉内に「ベアー」呼ぶ炭窒化チタンが壁に生成し操業を困難にしたので、掻き落したとのことである。砂鉄団銑を鉄源に用いた溶鋳炉の炉底の銑鉄に混入していた銅赤色小斑点と薄被覆物を分析した長谷川<sup>17)</sup>はこれらがTi<sub>3</sub>(CN)<sub>3</sub>N<sub>3</sub>あるいはTi<sub>10</sub>(CN<sub>2</sub>)<sub>6</sub>N<sub>6</sub>であると、他の研究者らの結果でも炭窒化チタンが生成すると述べている。これは炉内雰囲気窒素ガスおよびCOガスが含まれることにより生成する。

#### 4. 木炭銑の評価

幕末に反射炉で大砲を製造した際、たたら炉で製造した和銑(わずく)を用いると破裂してしまった。大島高任は「鉄砂は西洋にてチタン酸化鉄と相唱へ、この酸気はなほだ鉄性を脆弱にし」と述べ、磁鉄銑や血石銑(赤鉄銑)を原料にして高炉で銑鉄を造るべきであるとしている<sup>18)</sup>。しかし、Table 4の價谷たたら銑の組成が示すように、たたら炉の高い酸素分圧下での操業では、銑鉄中のチタンもシリコンも濃度はトレース程度であり還元されない。したがって、このような銑鉄は製造すると一般に「白銑」になる。破面が白く、結晶が密になっている。その質は脆く、非常に硬い。ねずみ銑より低温で溶解して流動性が少なく鋳物

Table 4. Composition of pig iron from Kakuro, Maruro, Charcoal blast furnace and Tatara furnace, pig iron made in Sweden and Coke blast furnace (mass%).

Works	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	V	Cu	Ti	
Ochiai 落合作業所	2.332	0.512	0.086	0.479	0.029				Nil.		Kakuro <sup>#</sup>
Torigami 鳥上木炭銑	3.15	0.164	0.17	0.106	0.019	Nil.	0.05	0.18	0.05	0.08	Kakuro <sup>+</sup>
	3.27	0.25	0.21	0.057	0.005	Nil.	0.01	0.12	Nil.	0.08	Kakuro <sup>*</sup>
Ohgure 大暮木炭銑	3.50	0.10	0.20	0.060	0.008		0.03		Nil.	0.05	
	4.10	0.25	0.17	0.176	0.019	Nil.	0.05	0.07	0.03	0.160	Maruro
Takemori 竹森木炭銑	3.73	0.196	0.15	0.135	0.019	Nil.	0.05	0.12	0.02	0.09	Charcoal B.F. <sup>%</sup>
Iwate 岩手木炭銑	4.17	2.34	0.52	0.126	0.008	0.002	0.034	0.067	0.010	0.251	Charcoal B.F.
Ataidani 價谷たたら銑	3.63	Tr.	Tr.	0.10	0.003			Nil.	Tr.	Tr.	Tatara <sup>&amp;</sup>
Sweden スウェーデン木炭銑	4.60	0.62	0.39	0.028	0.004	Nil.	Tr.	0.08	Tr.	0.07	Charcoal B.F.
Yawata 八幡コークス銑	4.00	2.34	0.75	0.132	0.022	0.052	0.010	0.011	0.234	0.047	Coke B.F.

Note : # : Grey pig iron in Run No.8, Free C 1.900%, Compound C 0.432% (Analysis by Osaka Military Works for Cannon;大坂砲兵工廠分析); + : (Ref.9); \* : Use iron sand, temperature of pig iron was 1340°C (Ref.12); % : Use iron sand; % : Use refinery slag (Ref.10); & : Use iron sand (Ref.13); B.F. : blast furnace

には適さない。その組織には遊離炭素がほとんど無く、 $\text{Fe}_3\text{C}$ の炭化物になっている。これに対し、岩手木炭高炉銑はシリコン2.34%、チタン0.251%であり、八幡製鉄所のコークス高炉銑は、シリコン2.34%、チタン0.047%である。このようにSiやTiが溶解している銑鉄では鑄造により「鼠鑄鉄」になる。これは炭素が片状黒鉛として存在するので破面はねずみ色をしている。鑄造性、切削性、機械的性質に優れている。このように、和銑は大砲鑄造用材料としては不評であったが、大砲鑄造はすぐに時代遅れとなり鋼砲に移った。

銑鉄の組成は、落合作業所の角炉では炭素濃度が2.33%で、鳥上の角炉と比べると1%程度小さく木炭高炉よりさらに小さい。一方でシリコン、リン、硫黄濃度は鳥上の角炉が最も少なく、落合の角炉は多い。これは、Table 2に示すように鉄滓中のリン濃度が砂鉄より高いためである。鉄滓中のリンや硫黄は炉底で溶銑とスラグが接触している間にすべて溶銑中に入るが、硫黄は木炭を使っているため少ない。

大暮木炭銑は、リン濃度が0.176%で低リン銑(0.03%以下)とは言えない。しかし、鑄物用としてその流動性と可鍛性、耐磨耗性に優れており、ロール用として需要があった<sup>19)</sup>。この理由として、この銑鉄原料が鉄滓と砂鉄であるためTiやV等稀金属が含まれているためとしている。この木炭銑は普通鋼屑と50%づつ混合して塩基性エルー電気炉で精錬され鋼に溶製された。ピストン鋼材および軸受球鋼材として住友金属、日鉄八幡の同種製品と比較試験を行い、①熱処理が極めて容易、②材質軟くかつ均一にして機械加工が容易、③機械的諸試験において優秀という評価を得ている。その結果、この木炭銑の単価は第1期(昭和6年9月12日~7年7月31日)が117円であるが次第に高騰し第12期には300円にもなっている。このように非常に高価な木炭銑であったが、その品質の良さにより、チルドロール用材料としてだけでなく、特殊鋼原鉄、高級工作機械、兵器製作、高級鑄物、航空機用原材料などに不可欠のものであった。

安来鉄鋼合資会社製造の砂鉄を原料とした鋼は、打刃物用、工具用炭素鋼として需要があったが、大正6年頃からは高速度鋼、発條鋼、不錆鋼、航空機用鋼などの軍需があった。また、鳥上木炭銑工場の白銑は「ホットロール」に最適として需要があった<sup>20)</sup>。

## 5. 結言

たたら製鉄の問題点は、低鉄歩留、高木炭比、低稼働率、低労働生産性にあった。小花が発案し黒田が開発した安価な鉄滓を原料とした角炉の技術は、炉の内張りを耐火レンガにして従来の粘土製のたたら炉の寿命3日3晩を格段に延ばした。また炉高を高くし、送風の予熱炉を設け水力を

利用して送風した。これらはたたら製鉄の問題点を克服するためであった。角炉の原料は当初鉄滓であったが、鉄鉱石や砂鉄になった原因は鉄滓の資源量の制約にもよるが、砂鉄を原料とした鋼の優秀さが評価されたことによる。砂鉄中の $\text{TiO}_2$ はスラグの溶剤として働き、スラグの融点と粘性を下げるが、角炉ではしばしばペアーと呼ばれる炭窒化チタンが壁に生成し操業を困難にした。大鍛冶滓は $\text{TiO}_2$ をわずかしき含まないため、石灰石を多めに使用して木炭高炉組成に近いスラグを用いた。出雲に受け継がれた角炉は砂鉄粉を原料としたため、 $\text{TiO}_2$ を溶剤としたスラグを利用した。さらに石灰石を使用し、 $\text{CaO-TiO}_2\text{-SiO}_2$ 系スラグの塩基度が1より小さい組成を用いた。この領域では粘性も比較的低い。一方、広島帝国製鉄に受け継がれた丸炉は塊状の鉄滓や鉄鉱石、団鉱にした砂鉄を石灰石と共に投入し、 $\text{CaSiO}_3\text{-CaO}\cdot\text{TiO}_2\cdot\text{SiO}_2\text{-CaO}\cdot\text{TiO}_2$ の3元共晶点(1348°C)近傍の組成のスラグを用い、炉の形態は木炭高炉に近づいていった。

## 文 献

- 1) K.Nagata: *Tetsu-to-Hagané*, **90** (2004), 220.
- 2) 近藤孝四郎家文書「往復書翰集」, (1886. 6. 7付).
- 3) G.Yamada: *Tetsu-to-Hagané*, **4** (1918), 348.
- 4) S. Yagi: *Seitetsu Kenkyu*, No. 145 (1935), 103-116.
- 5) 角炉説明書, 仁多町たたら角炉伝承館, 島根県仁多郡仁多町.
- 6) 東城町史 備後鉄山資料編, 東城町史編纂委員会, 東城町, (1991), 976-997.
- 7) 大暮木炭銑: 帝国製鉄(株), (1952), 11.
- 8) *Phase Diagrams for Ceramists*, Vol. I, ed. by E.M.Levin, C.R.Robbins and H.F.McMurdie, coppiled at the National Bureau of Standards, Amer. Ceram. Soc., Ohio, (1964), 60.
- 9) 宇津野伸二: 千葉工業大学大学院工学研究科修士論文, (2001), 169; 宇津野伸二, 山下智司, 雀部 実: 日本鉄鋼協会社会鉄鋼工学会「前近代における鉄の歴史」フォーラム第6回講演会「たたら製鉄の炉内反応を探る」予稿集, 日本鉄鋼協会社会鉄鋼工学会「前近代における鉄の歴史」フォーラム, (2000), 10.
- 10) 木原明氏より提供, (2002年2月).
- 11) *Phase Diagrams for Ceramists*, Vol. I, ed. by E.M.Levin, C.R.Robbins and H.F.McMurdie, coppiled at the National Bureau of Standards, Amer. Ceram. Soc., Ohio, (1964), 219.
- 12) *Slag Atlas*, 2nd ed., Verein Deutscher Eisenhuettenleute, Dusseldorf, (1995), 364.
- 13) 俵 国一: 明治時代における古来の砂鉄精錬法, 丸善, 東京, (1933), 105.
- 14) *Phase Diagrams for Ceramists*, Vol. I, E.M.Levin, C.R.Robbins and H.F.McMurdie, coppiled at the National Bureau of Standards, Amer. Ceram. Soc., Ohio, (1964), 230.
- 15) *Slag Atlas*, 2nd ed., Verein Deutscher Eisenhuettenleute, Dusseldorf, (1995), 374.
- 16) K.Nagata, A.Tsuchiya, M.Sumito and K.Goto: *Tetsu-to-Hagané*, **68** (1982), 2271.
- 17) 長谷川熊彦: 砂鉄, 技術書院, 東京, (1963), 232.
- 18) 大橋周治: 幕末明治製鉄論, アグネ, 東京, (1991), 264; 大島高任行実, 402.
- 19) 大暮木炭銑: 帝国製鉄(株), (1952), 20.
- 20) 25周年記念戸畑鑄物(株)要覧, 戸畑鑄物, 安来, (1935), 144.
- 21) R.F.Tylecote: *A History of Metallurgy*, 2nd ed., The Institute of Materials, London, (1992), 126, 127.