

出土鉄滓の化学成分評価による製鉄工程の分類

天辰 正義*

Classification of the Iron-making Processes for Excavated Slag by the Evaluation of Chemical Composition

Masayoshi AMATATSU

Synopsis : The results of chemical compositions for excavated slag were drawn as figures of the relation between TFe and TiO_2 , and the relation between TFe and SC (slag component defined as $SC=SiO_2+Al_2O_3+CaO+MgO$) The excavated slag can be classified to 6 regions of iron-making process and forging process as follows, 1 Smelting slag of iron-sand process, 2 Refining slag of iron-sand process, 3 Forging slag, 4 Slag adhered to refractory clay, 5 Smelting slag of iron-ore process, and 6 Semi-reduced iron-sand

The extrapolated and specified points of analyzed data as described in Fig 2 were referred to the phase diagram for $FeO-SiO_2-TiO_2$ system Resultant classification of excavated slag for the iron-making processes assisted by phase diagram was obtained as shown in Table 4

Accordingly, it may be concluded that at most high content of TiO_2 or at lower content of TiO_2 in the raw material of iron-sand, the smelting process of generated liquid-slag would be happened under nearly same conditions as smelting temperature (about $1250^\circ C$) and slag component (about $SC=30\%$ constant)

Key words: excavated slag, iron-sand, chemical composition, iron-making process, phase diagram

1. はじめに

発掘調査において出土した鉄滓がどのような製鉄工程を経て埋蔵されたかを理解できれば、製鉄遺跡・遺構の性格の把握に役立つ。そのため一般に、出土鉄滓の評価の目的で、外観観察、化学成分分析、顕微鏡組織観察、X線回折およびEPMA観察等が行われ、これらの結果を総合し、製鉄工程を考察している。鉄滓の化学成分の分析結果は、これまでは一覧表のみに示されてきた。また、出土鉄滓の主要化学成分から造滓成分を定義して、グラフに表す試みもあったが、理論的根拠の説明はなされていなかった¹⁻⁵⁾。そのため鉄滓の分析結果から製鉄工程を判別することは容易ではなかった。

本論文では、鉄滓の化学成分分析の結果をグラフ化し、平衡状態図に基づいて考察し、製鉄工程の分類を試み、出土鉄滓の化学成分から製鉄工程を分類することにより砂鉄製錬の特徴を検討する。

なお従来考古学分野では、製鉄において生成した鉄滓・鉍滓(Slag)を4種別に分類している。1)製錬滓, 2)精錬鍛冶滓(大鍛冶滓), 3)鍛錬鍛冶滓(小鍛冶滓)・鍛造剥片・粒状滓および4)炉壁付着滓である。

1) 製錬滓は、砂鉄または鉄鉍石が、炉内で木炭(C)または一酸化炭素(CO)ガスと反応して金属鉄を生成する一方で、高温領域で熔融生成した鉄滓を示す。炉内に放置された鉄滓を炉内滓、炉外に流れ出した鉄滓を流出滓と称

している。

2) 精錬鍛冶滓(大鍛冶滓)は、製錬工程で生成した半製品から鉄滓を分離する工程、すなわち大鍛冶炉で生成した鉄滓である。生成状況や形状から椀形鍛冶滓の名称が付けられている。

3) 鍛錬鍛冶滓(小鍛冶滓)は、精錬鍛冶工程で生成した金属鉄をさらに加熱・鍛造する工程で生成した鉄滓である。生成状況や形状から椀形鍛冶滓、鍛造剥片、粒状滓の名称が付けられている。ただし粒状滓は球形をした鉄関連遺物で、全ての工程で生成する可能性があり、鉄滓や鉄粒を含んでいる。

4) 炉壁付着滓は、炉壁材と鉄滓が熔融反応して生成した鉄滓である。ガラス質滓と称している。

従来、鉄滓の分析データが多く分布する領域を大まかに分類していたので、炉壁付着滓と砂鉄製錬滓の境界領域、砂鉄製錬滓の範囲、精錬鍛冶滓と鍛錬鍛冶滓の範囲などあいまいであった。したがって、出土鉄滓の製造工程を分類するためには、鉄滓が生成する条件を状態図に基づいて検討し、分類図との関係を明らかにしておくことが重要と考えている。

2. 鉄滓の化学成分分析

鉄滓の化学成分分析は、JIS法に基づいて行われている。Table 1, 2に著者が所属する事業所で分析した結果の例を示

Table 1. Chemical composition of excavated slag analyzed in our laboratory

No	T·Fe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	MnO	K ₂ O	Na ₂ O	SC	Classification	
											AC	ES
1	22.1	31.4	8.69	2.86	2.20	21.4	0.61	0.96	0.50	45.2	1	1
2	23.8	31.6	7.57	2.12	2.56	21.0	0.70	0.64	0.78	43.9	1	1
3	24.6	30.0	8.59	3.43	3.04	21.5	0.74	1.03	0.47	45.1	1	1
4	25.5	20.0	4.95	5.89	3.89	27.6	0.98	0.86	0.34	34.7	1	1
5	25.7	39.1	10.0	1.13	0.17	3.81	0.10	0.88	0.78	50.4	1	1
6	26.2	35.4	8.74	2.50	1.26	12.6	0.48	0.92	0.84	47.9	1	1
7	26.8	21.6	5.00	3.75	4.36	25.7	0.88	0.90	0.31	34.7	1	1
8	27.1	20.0	4.28	2.29	3.47	30.2	0.91	0.58	0.26	30.0	1	1
9	27.5	19.6	4.64	6.53	3.23	24.9	0.95	0.95	0.33	34.0	1	1
10	27.6	24.6	5.53	4.18	3.62	23.1	0.89	0.94	0.43	37.9	1	1
11	28.3	17.7	5.60	2.42	2.09	26.3	1.27	0.72	0.45	27.8	1	1
12	28.5	20.4	3.93	3.16	3.59	24.9	0.74	0.45	0.30	31.1	1	1
13	28.7	25.3	4.89	3.12	5.03	20.8	0.88	0.67	0.38	38.3	1	1
14	28.8	21.5	6.13	1.55	1.51	26.0	1.15	0.90	0.50	30.7	1	1
15	29.3	15.2	3.84	2.37	2.46	29.8	0.81	0.50	0.32	23.9	1	1
16	29.9	19.8	4.87	3.91	2.46	27.1	0.86	1.05	0.36	31.0	1	1
17	30.3	19.4	4.41	2.39	2.79	26.1	0.65	0.64	0.39	29.0	1	1
18	30.4	26.6	8.27	1.94	3.74	15.7	0.75	1.07	0.61	40.6	1	1
19	30.6	30.5	8.29	1.10	2.77	13.0	0.61	1.02	0.57	42.7	1	1
20	31.2	22.7	6.13	1.98	4.12	23.4	0.84	0.79	0.25	34.9	1	1
21	31.5	25.8	5.67	1.81	1.71	19.5	0.58	0.58	0.51	35.0	1	1
22	32.0	15.8	3.55	1.50	2.07	25.4	0.59	0.32	0.28	22.9	1	1
23	32.0	13.6	3.61	2.58	1.92	31.2	1.13	0.88	0.28	21.7	1	1
24	32.2	29.9	5.66	2.93	3.91	13.8	0.79	0.95	0.39	42.4	1	1
25	32.5	34.2	8.53	1.69	0.20	2.80	0.10	0.60	0.76	44.6	1	1
26	32.9	12.1	2.79	2.61	2.84	31.1	0.92	0.41	0.23	20.3	1	1
27	33.7	15.8	3.98	2.96	2.44	28.5	0.85	0.86	0.26	25.2	1	1
28	34.3	18.2	7.43	1.68	3.20	21.1	0.89	0.94	0.37	30.5	1	1
29	34.7	22.8	7.21	1.34	0.77	10.6	0.27	0.67	0.44	32.1	1	1
30	34.8	23.0	7.16	1.27	2.83	14.8	0.59	0.84	0.54	34.3	1	1
31	36.1	13.9	3.07	2.09	2.34	29.1	0.89	0.51	0.28	21.4	1	1
32	36.5	26.4	6.59	4.86	1.36	10.6	0.35	1.17	0.55	39.2	1	1
33	36.8	6.92	2.66	0.95	3.36	30.6	0.81	0.14	0.10	13.9	1	1
34	37.7	10.5	3.33	0.98	2.25	22.9	0.55	0.18	0.14	17.1	1	1
35	37.8	22.2	7.02	1.05	2.73	14.5	0.65	0.80	0.56	33.0	1	1
36	38.4	21.1	6.96	1.19	2.40	14.8	0.60	0.78	0.54	31.7	1	1
37	39.1	25.7	6.33	1.70	0.67	5.29	0.20	0.86	0.45	34.4	1	1
38	39.3	23.3	6.86	2.15	2.76	12.1	0.68	0.74	0.27	35.1	1	1
39	39.8	8.51	1.94	1.60	3.03	28.6	0.85	0.33	0.14	15.1	1	1
40	40.4	12.3	3.96	2.23	1.00	17.8	0.47	0.45	0.21	19.5	1	1
41	41.4	21.8	5.45	2.14	3.24	9.95	0.66	0.68	0.43	32.6	1	1
42	42.4	17.1	6.37	0.96	2.97	15.7	0.58	0.61	0.46	27.4	1	1
43	43.6	16.6	6.36	1.18	2.93	14.2	0.57	0.56	0.49	27.1	1	1
44	45.9	9.89	2.42	0.34	2.63	19.0	0.48	0.40	0.16	15.3	1	1
45	46.6	10.2	3.11	4.33	1.15	9.62	0.35	0.21	0.24	18.8	1	1
46	48.5	14.7	4.14	1.11	0.20	3.68	0.10	0.44	0.28	20.2	1	1
47	49.9	11.3	2.97	0.96	1.66	13.3	0.46	0.22	0.12	16.9	1	1
48	50.5	15.6	4.22	1.92	1.31	6.76	0.26	0.69	0.45	23.1	1	1
49	51.9	20.0	4.33	0.81	0.62	3.29	0.25	0.92	0.30	25.8	1	1
50	45.8	26.7	6.17	0.50	0.23	1.62	0.20	0.87	0.77	33.6	2	2
51	47.0	19.2	3.95	2.27	2.05	7.89	0.32	1.02	0.40	27.5	2	2
52	48.0	25.7	5.15	1.21	1.36	3.30	0.18	-	-	33.4	2	2
53	48.6	25.4	4.01	0.69	0.45	1.24	0.14	1.04	0.35	30.6	2	2
54	49.9	17.4	3.85	0.75	0.67	6.49	0.23	0.55	0.40	22.7	2	2
55	51.3	16.6	5.89	0.70	0.58	1.69	0.09	0.77	0.34	23.8	2	2
56	51.7	15.1	3.15	1.12	0.75	8.28	0.29	0.58	0.36	20.1	2	2
57	52.6	19.1	2.46	0.78	0.62	5.15	0.15	0.76	0.42	23.0	2	2
58	53.7	10.0	4.87	0.73	1.36	8.12	0.27	0.20	0.12	16.9	2	2
59	54.3	15.8	4.20	0.77	0.55	2.34	0.13	0.72	0.17	21.3	2	2
60	54.9	12.2	3.20	0.48	0.75	3.58	0.14	0.37	0.20	16.6	2	2
61	55.6	15.4	3.11	0.48	0.41	1.70	0.23	0.85	0.14	19.4	2	2
62	56.3	12.9	2.59	1.37	0.51	1.86	0.10	0.65	0.20	17.4	2	2
63	56.8	11.2	2.24	1.02	0.79	6.25	0.18	0.57	0.28	15.3	2	2
64	57.2	13.7	3.39	0.97	0.54	1.51	0.10	0.49	0.21	18.6	2	2

Notice: SC Slag component=SiO₂+Al₂O₃+CaO+MgO(%), AC Archaeological criterion of excavated slag and ES Estimated classification obtained by this research, 1=Smelting slag of iron-sand process, 2=Refining slag of iron-sand process, 3=Forging slag, 4=slag adhered to refractory clay, 5=Smelting slag of iron-ore process quoted data⁴⁾, 6=Semi-reduced iron-sand quoted data⁵⁾

す。500点以上の分析結果の中から、1 砂鉄系製錬滓は（分類データの20%）49点、2. 砂鉄系精錬鍛冶滓は（同25%）19点、3. 鍛錬鍛冶滓は（同30%）29点、4. 付着滓は（同25%）10点、5 鉱石系製錬滓は（大澤の解析データ^{4,5)}を引用、Table 1のNo. 108~No. 122) 15点、6 半還元砂鉄（含鉄滓）は（大澤の解析データ⁵⁾を引用、Table 2のNo. 123~No. 128) 6点をそれぞれ採用し表に示す。

また、表にまとめる関係から本論文では、9成分の結果のみを示すが、通常18成分（全鉄T.Fe、金属鉄M.Fe、酸化第一鉄FeO、酸化第二鉄Fe₂O₃、シリカSiO₂、アルミナAl₂O₃、ライムCaO、マグネシアMgO、酸化ナトリウム

Na₂O、酸化カリウムK₂O、二酸化チタンTiO₂、酸化マンガンMnO、酸化リンP₂O₅、化合物C.W.、炭素C、ヴァナジウムV、銅Cu、コバルトCo)を化学分析している。

鉄滓を代表する成分は、鉄成分（全鉄、酸化第一鉄と酸化第二鉄）と造滓成分（酸化鉄以外の酸化物）である。本論文では、鉄成分として全鉄(T.Fe)で代表し、造滓成分(Slag Component SC=SiO₂+Al₂O₃+CaO+MgO)として、主成分である、シリカ・アルミナ・ライム・マグネシアで代表する。二酸化チタンは、パラメーター成分として扱う。砂鉄中に含まれる二酸化チタンの影響を明確にすることを目的としている。

Table 2 Chemical composition of excavated slag analyzed in our laboratory and quoted data ^{4,5)}

No	T·Fe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	MnO	K ₂ O	Na ₂ O	SC	Classification	
											AC	ES
65	58.0	8.29	2.44	0.69	1.08	8.92	0.28	0.28	0.16	12.5	2	2
66	59.9	13.1	2.23	0.48	0.50	1.32	0.01	0.30	0.16	16.3	2	2
67	62.2	9.24	2.68	0.54	0.40	1.05	0.07	0.35	0.17	12.9	2	2
68	63.7	6.96	1.96	0.76	0.25	3.64	0.26	0.34	0.08	9.93	2	2
69	61.4	13.1	2.12	0.82	0.35	0.07	0.06	0.73	0.30	16.4	3	3
70	52.2	24.1	2.63	1.18	0.32	0.87	0.08	0.87	0.43	28.2	3	3
71	56.4	19.2	2.19	0.72	0.32	1.06	0.07	0.84	0.36	22.4	3	3
72	55.5	17.1	3.98	1.63	0.66	0.24	0.15	1.77	0.40	23.4	3	3
73	66.9	4.30	1.09	0.12	0.21	1.08	0.10	0.16	0.09	5.72	3	3
74	53.0	20.1	5.40	1.18	0.26	0.18	0.07	1.03	0.50	26.9	3	3
75	56.9	16.1	3.84	1.45	0.56	0.48	0.06	0.94	0.43	22.0	3	3
76	49.2	24.0	4.64	0.56	0.59	0.40	0.11	0.52	0.15	29.8	3	3
77	55.5	19.2	4.10	1.83	0.82	0.22	0.05	-	-	26.0	3	3
78	51.2	20.6	2.90	1.20	0.63	0.19	0.07	-	-	25.3	3	3
79	63.5	8.69	2.40	0.38	0.26	0.45	0.08	0.22	0.11	11.7	3	3
80	49.9	21.6	7.00	2.50	0.94	0.49	0.10	1.46	0.57	32.0	2	3
81	62.2	7.96	2.89	1.25	0.43	0.22	0.04	0.60	0.16	12.5	3	3
82	54.0	19.2	3.92	0.98	0.43	0.24	0.03	0.99	0.42	24.5	3	3
83	57.6	17.2	3.67	0.75	0.44	0.19	0.05	0.88	0.35	22.1	3	3
84	65.1	8.32	1.12	0.18	0.14	0.06	0.04	0.25	0.07	9.76	3	3
85	68.1	4.29	1.29	1.07	0.44	0.35	0.11	0.56	0.05	7.09	3	3
86	61.1	9.65	3.20	1.46	0.52	0.20	0.04	1.12	0.19	14.8	3	3
87	66.7	6.13	1.61	0.57	0.27	0.19	0.08	0.25	0.06	8.6	3	3
88	55.5	14.6	2.50	0.42	0.25	0.08	0.07	0.82	0.19	17.8	3	3
89	56.6	11.9	3.14	1.40	0.85	0.22	0.17	1.18	0.23	17.2	3	3
90	49.1	19.3	5.80	1.90	1.10	0.43	0.22	1.63	0.49	28.1	3	3
91	56.4	7.53	3.45	0.48	0.55	0.27	0.15	0.36	0.24	12.0	3	3
92	69.4	4.09	0.92	0.19	0.29	0.06	0.05	0.09	0.03	5.49	3	3
93	55.9	16.9	3.31	0.73	0.21	0.94	0.16	0.85	0.37	21.2	3	3
94	55.6	15.9	2.80	1.26	0.31	0.78	0.13	1.14	0.27	20.3	3	3
95	52.9	46.6	13.1	3.11	1.45	0.76	0.12	2.00	1.88	64.3	3	3
96	51.8	21.5	5.20	0.66	0.83	0.96	0.14	0.50	0.46	28.2	3	3
97	53.7	15.3	3.12	0.71	0.47	0.27	0.13	0.47	0.41	19.6	3	3
98	19.6	39.9	9.57	2.05	1.78	17.0	0.55	0.81	0.92	53.3	1	4
99	10.6	55.6	16.6	2.47	1.08	5.02	0.27	1.66	1.00	75.8	1	4
100	4.5	67.3	18.3	2.41	0.11	0.94	0.09	1.26	1.44	88.1	4	4
101	10.9	55.8	18.1	2.06	0.65	3.36	0.14	1.87	1.10	76.6	4	4
102	7.0	63.0	15.4	1.98	0.58	4.23	0.22	1.44	1.70	81.0	4	4
103	13.6	50.9	13.1	2.14	1.32	8.91	0.31	0.98	1.40	67.5	4	4
104	18.2	49.7	12.0	1.97	1.16	6.21	0.27	0.77	0.99	64.8	1	4
105	19.0	38.1	12.7	4.75	1.77	14.3	0.53	1.96	0.94	57.3	1	4
106	7.4	54.9	16.5	8.47	3.33	0.76	0.16	3.09	1.66	83.2	4	4
107	10.7	60.1	13.9	2.87	1.70	0.68	0.08	3.34	1.90	78.6	4	4
108	35.8	29.4	4.16	0.46	0.83	0.55	8.95	-	-	34.9	5	5
109	33.5	32.0	5.21	14.9	0.67	0.17	0.94	-	-	52.7	5	5
110	41.4	28.0	4.55	10.1	1.08	0.14	1.20	-	-	43.8	5	5
111	36.0	30.3	4.94	13.1	0.82	0.10	1.17	-	-	49.2	5	5
112	32.1	32.3	6.02	13.2	0.95	0.01	1.25	-	-	52.5	5	5
113	43.8	26.7	9.02	2.80	1.74	0.53	0.66	-	-	40.3	5	5
114	37.6	28.1	6.61	4.97	1.61	0.17	0.27	-	-	41.3	5	5
115	38.3	33.3	7.60	3.85	1.06	0.81	0.58	-	-	45.8	5	5
116	42.2	27.9	7.65	6.85	0.70	0.38	0.42	-	-	43.1	5	5
117	42.4	25.4	5.13	2.20	1.28	0.22	2.80	-	-	34.0	5	5
118	49.8	25.9	3.58	3.47	0.95	0.23	0.54	-	-	33.9	5	5
119	45.2	31.2	5.01	2.85	0.89	0.26	0.98	-	-	40.0	5	5
120	38.0	27.8	5.35	10.3	1.08	0.38	4.04	-	-	44.5	5	5
121	35.0	31.1	6.24	9.24	0.91	0.35	3.97	-	-	47.5	5	5
122	31.6	27.1	12.6	5.33	0.36	0.23	0.62	-	-	45.4	5	5
123	53.7	9.32	4.01	0.10	2.64	10.6	0.51	-	-	16.1	6	6
124	55.4	9.38	3.12	1.05	1.01	5.17	0.26	-	-	14.6	6	6
125	48.2	21.3	5.27	0.34	2.76	5.63	0.39	-	-	29.7	6	6
126	49.1	13.3	5.20	3.96	2.49	5.27	0.57	-	-	25.0	6	6
127	48.8	21.4	5.79	0.01	0.40	3.80	1.00	-	-	27.6	6	6
128	56.9	2.46	4.12	0.77	3.65	9.65	0.72	-	-	11.0	6	6

Notice: SC Slag component=SiO₂+Al₂O₃+CaO+MgO(%), AC Archaeological criterion of excavated slag and ES Estimated classification obtained by this research, 1=Smelting slag of iron-sand process, 2=Refining slag of iron-sand process, 3=Forging slag, 4=slag adhered to refractory clay, 5=Smelting slag of iron-ore process quoted data¹⁾, 6=Semi-reduced iron-sand quoted data³⁾

Table 1の鉄滓の分類では、従来の分類（ACで表示）と本研究で推定した分類（ESで表示）を示す。

3. 鉄滓の分類

鉄滓は、生成状況や形状から考古学分野では製錬滓と鍛冶滓（精錬鍛冶滓と鍛錬鍛冶滓）に分類されていた。また、製鉄の始発原料には砂鉄と鉄鉱石があり、砂鉄系と鉄石系に分類される。すなわち、砂鉄系は二酸化チタン含有量が高いこと、造滓成分は製鉄工程によって変化することから、鉄滓を分析評価的に分類することができると考える。

Table 1, 2に示す分析結果は著者が所属する事業所で分析した結果であって、Fig 1にTiO₂-T.Feの関係、およびFig 2に造滓成分(Slag Component SC=SiO₂+Al₂O₃+CaO+MgO)-T.Feの関係を小川¹⁾が分類・図示した。

本論文では、FeO-TiO₂-SiO₂系状態図において特定できる組成（特異点）と分類図との関係を明らかにしようとしているので、鉄滓の分類は従来と同様に砂鉄系製錬滓、鉄石系製錬滓と砂鉄系精錬鍛冶滓、砂鉄系鍛錬鍛冶滓および附着滓とする。金属鉄と鉄滓が混在している鉄塊系や半還元砂鉄の含鉄率は、半還元砂鉄（含鉄率）で表示する。

概して、Fig 1に示すように同種の鉄滓の分析値は一定

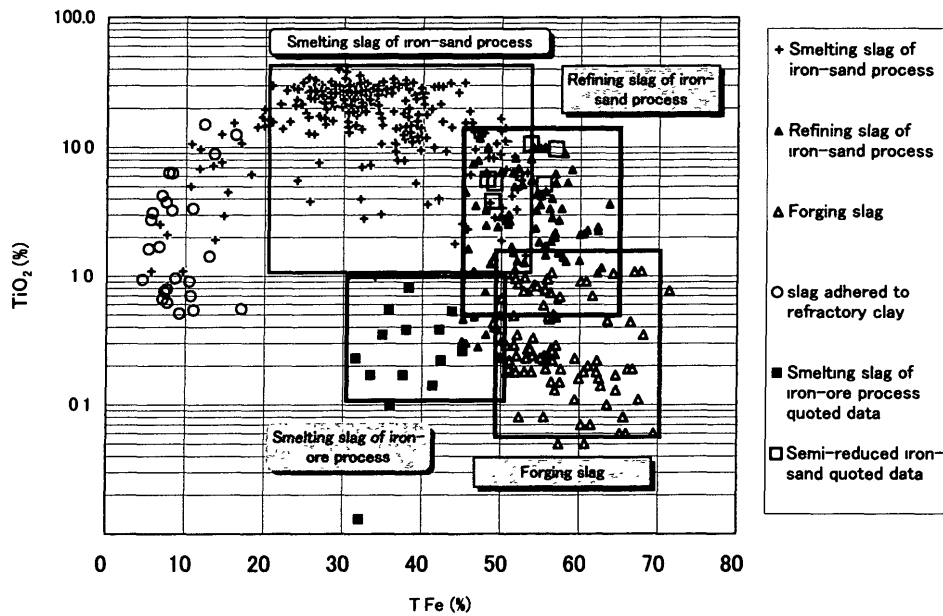


Fig. 1 Relation between TFe and TiO₂ content of excavated slag.

の範囲に分布している。しかし、離散しているデータも見られるので、全ての結果を詳細に検討すべきであるが、ここでは、鉄滓の分類に主眼を置くこととし、製鉄工程で生成した鉄滓の分類を矩形の範囲で示し、状態図と比較検討する。Fig 1において各製鉄工程の6種鉄滓の成分(T.Fe, TiO₂)は、結果的に以下のように得られた。

- 1) 砂鉄系製錬滓 (+で表示) は、 $20\% \leq T.Fe \leq 55\%$ で、 $1\% \leq TiO_2 \leq 40\%$ の範囲にある。
- 2) 砂鉄系精錬鍛冶滓 (▲で表示) は、 $45\% \leq T.Fe \leq 65\%$ で、 $0.5\% \leq TiO_2 \leq 15\%$ の範囲にある。
- 3) 砂鉄系鍛錬鍛冶滓 (△で表示) は、 $50\% \leq T.Fe \leq 70\%$ で、 $0.5\% \leq TiO_2 \leq 1.5\%$ の範囲にある。なお、 $TiO_2 \leq 0.5\%$ では、砂鉄系と鉍石系の鍛冶滓の判別は難しいが、成分比 MnO/TiO_2 のグラフにすることにより判別できる場合がある¹⁾。
- 4) 付着滓 (○で表示) は、 $T.Fe \leq 20\%$ で、 $0.5\% \leq TiO_2 \leq 10\%$ の範囲にある。Fig. 2では、 $60\% \leq SC \leq 90\%$ の範囲にある。
- 5) 鉍石系製錬滓 (■で表示) は、 $30\% \leq T.Fe \leq 50\%$ で、 $TiO_2 \leq 1\%$ の範囲にある。
- 6) 半還元砂鉄 (含鉄滓) (□で表示) は、Fig. 1の砂鉄系製錬滓と砂鉄系精錬鍛冶滓の範囲にある。分析値の判断からは製錬滓とも鍛冶滓とも判断される可能性がある。すなわち、金属鉄と鉄滓が共存している鉄塊系遺物(含鉄滓)や不均質な鉄滓(銹化鉄があれば化合物の影響がある)の分類は、化学成分の分析結果だけの鉄滓評価・分類は難しい。X線回折や顕微鏡組織観察の結果も加え、さらに資料の考古学的検討の結果も配慮する必要がある。

Fig. 2は物質収支に関連する図であり、造滓成分量、全鉄量および鉄と結合している酸素量の総計を示している。

したがって、造滓成分には全成分を含める方が望ましい。しかし、分析試料量(最少量10g)が確保されない場合(分析項目に制限)もあるので、鉄成分と二酸化チタンを除く造滓成分はSiO₂, Al₂O₃, CaOとMgOとした。

Fig. 2のデータ群は、三角形の外挿点であるS点、W点とI点を結ぶ範囲で得られた。Fig. 2の三角形SWIの外挿点とその中間の特異点を状態図から比較検討すると、データが存在する三角形の頂点のS点は造滓成分の外挿点(T.Fe=0%, SC=100%), W点は鉄-酸素系の外挿点(T.Fe=74%, SC=0%)およびI点は最高含有量の二酸化チタンの外挿点(T.Fe=36%, SC=0%)から構成されている。

S-W点を結ぶ直線関係は、二酸化チタンを含まない鉄鉍石系の鉄滓成分を示している。W-I点を結ぶ直線関係は、造滓成分を含まない砂鉄系の鉄滓成分(仮定の始発原料組成)を示している。I点は、始発原料として二酸化チタン含有量が最高を示すイルメナイト(Ilmenite: FeO TiO₂)組成を示している。

S点とJ点(T.Fe=47%, SC=0%)を結ぶ直線関係は、二酸化チタン含有量が高い砂鉄系製錬滓であり、これまでに分析されたデータが最も多数得られている。これらの中間にある特異点と平衡状態図との関係を考察するため、Fig 2の外挿点および状態図の特異点から得られるスラグ組成をTable 3にまとめた。

4. 考察—平衡状態図との関係

(1) Fe-O系状態図

Fig. 2データ群の三角形右上辺からの外挿点であるW点は、造滓成分がゼロで、鉄-酸素2元系を表す。Fig 3に示すFe-O系状態図⁶⁾のW点に相当する組成である。外挿点

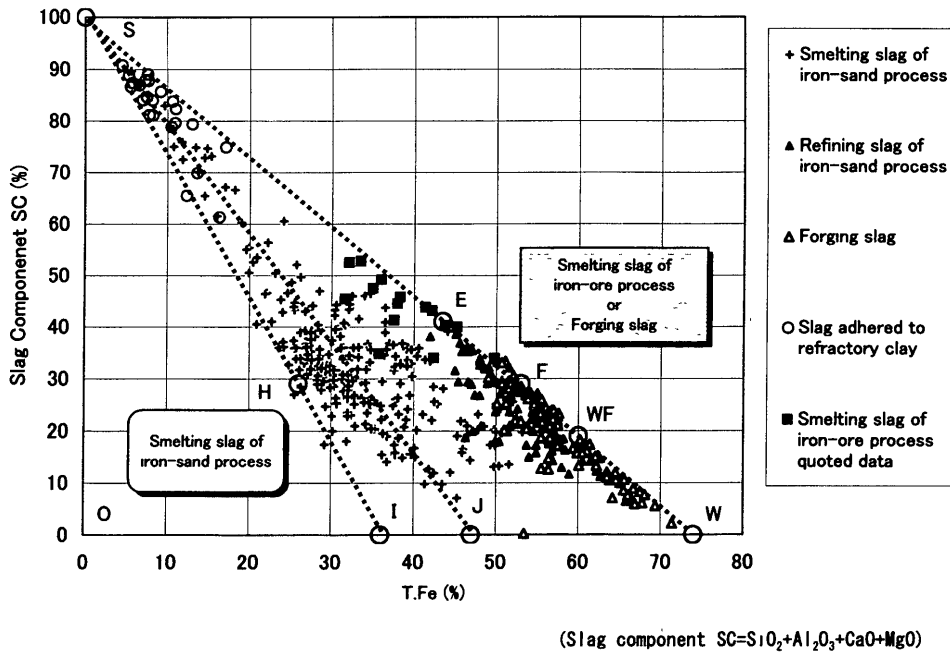


Fig 2 Classification of excavated slag for smelting slag of iron-sand process and forging slag.

Table 3 Estimated slag composition SC of specified points in Fig. 2, defined as $SC = SiO_2 + Al_2O_3 + CaO + MgO$ (%).

Point	T Fe(%)	FeO(%)	SC(%)	Estimated slag composition and remarks
S	0	0	100	Melt slag saturated with Tridymite (extrapolated point)
W	74	95	0	Wustite+Magnetite for Fe-O system as content Oxygen=26% (extrapolated point)
I	36	46	0	Ilmenite for FeO-TiO ₂ system as content TiO ₂ =53% (extrapolated point to plotted data as max content of TiO ₂)
J	47	60	0	Ulvospinel+Ilmenite for FeO-TiO ₂ system (greatest number of data points for smelting slag of iron-sand process) as content TiO ₂ =40% (extrapolated point)
WF	60	77	19	Line W-WF of Wustite for Fe-O system
F	53	68	28	Line WF-E of Fayalite for FeO-SiO ₂ system in Fig 5 & Fig 6
E	44	56	41	Melt slag saturated with Tridymite as content SiO ₂ =44%
H	26	34	29	Estimated max content of TiO ₂ for smelting slag of data obtained in Fig 2 corresponded to the point H in Fig 5

W点はTFe=74%であることから、酸素O=26%となる。したがって、状態図からウスタイト(Wustite: FeO)とマグネタイト(Magnetite Fe₃O₄)の混晶であることが理解できる。すなわち、W点に近い組成の鉄滓は、鍛造剥片(酸化鉄薄膜・スケール)や粒状鉄・粒状滓が多い。鍛錬鍛冶工程で生成する鍛錬鍛冶滓で、ウスタイトを主成分としマグネタイトを含み磁性がある。

(2) FeO-Fe₂O₃-SiO₂系状態図

Fig 2のF点の値は、TFe=53%で、造滓成分SC=28%である。これは、Fig. 5の三元系FeO-TiO₂-SiO₂状態図⁷⁾に示す底辺のW₂SおよびFig. 6三元系FeO-Fe₂O₃-SiO₂状態図⁶⁾左辺に示すF点に相当する組成で、ファイヤライト(Fayalite: 2FeO·SiO₂, FeO=70%, SiO₂=30%)を主成分とする鉄滓で、鉍石系製錬滓と低二酸化チタン含有の砂鉄系精錬鍛冶滓に含まれる。

Fig. 2のE点の値は、TFe=44%で、造滓成分SC=41%である。Fig 5とFig 6のE点で、FeO=56%とトリジマイト(Tridymite SiO₂=44%)が平衡する組成に相当する。

Fig 2の線分F-Eの鉄滓は、Fig. 5の線分F-Eの平衡組成

から、ファイヤライトを主成分とし、造滓成分が30%~44%の鉄鉍石系製錬滓である。それはFig 2線分F-Eの近傍に鉄鉍石系データがあることから確認できる。また、SC >44%の分析データは、製錬温度がより高温で進行した結果を示し、高濃度のシリカがクリストバライト(Cristobalite: SiO₂=56%)と平衡していると推察される。したがって、鉍石系製錬滓は、30%≦TFe≦50%にあると推察される。分析データにおいても、鉍石系のSCが砂鉄系より高い値を示している。

Fig. 2の線分F-WFの鉄滓は、Fig 5およびFig 6の平衡組成(線分F-WF)から、ファイヤライトとウスタイトを主成分とし、造滓成分が30~20%の鉄鉍石系または低二酸化チタン含有の砂鉄系精錬鍛冶滓と推察される。

Fig 2の線分WF-Wの鉄滓は、Fig 5およびFig. 6の平衡組成(線分WF-W)から、ウスタイトを主成分とし、造滓成分が20%以下の鍛錬鍛冶滓と推察される。

(3) FeO-TiO₂-SiO₂系状態図

Fig. 2データ群の三角形中間部に表す直線SJは、砂鉄系製錬滓のデータで、最も多数見られる鉄滓の成分関係を示

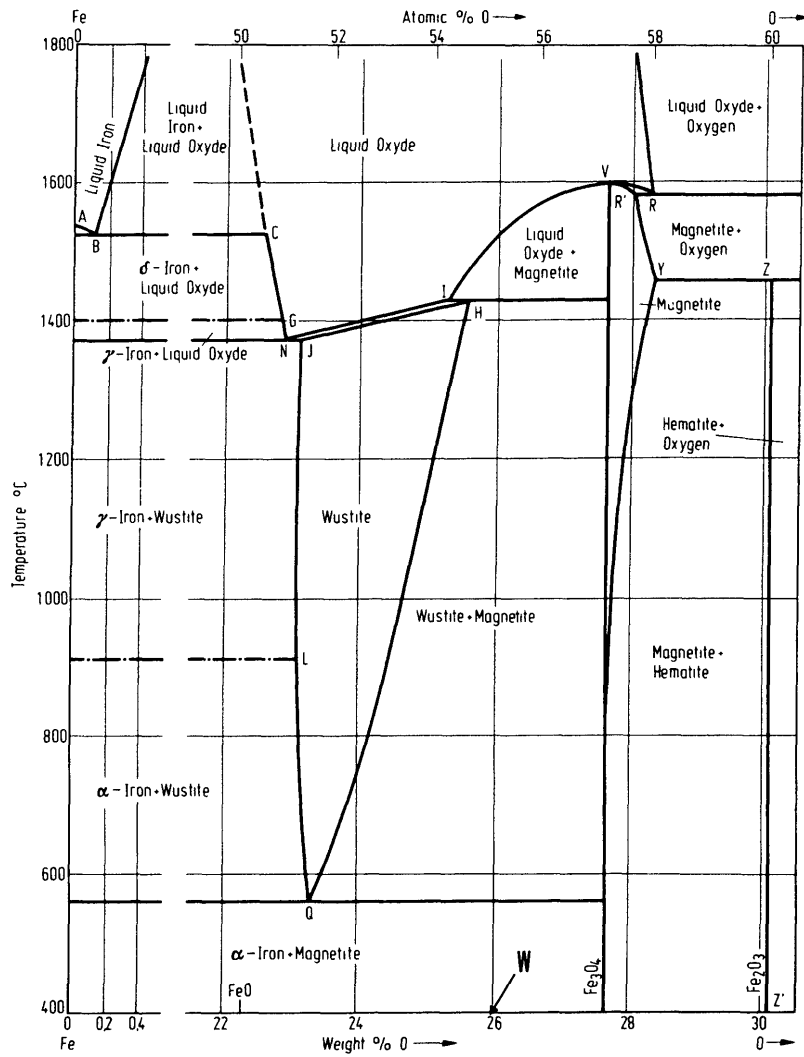


Fig. 3. Phase diagram for Fe-O system after Darken & Gurry cited Ref. 6) in p. 41.

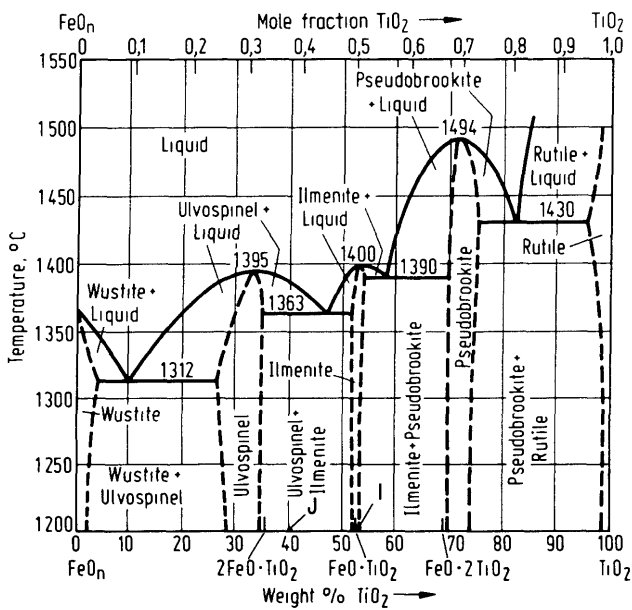


Fig. 4. Phase diagram for FeO-TiO₂ system after McChesney & Muan cited Ref. 6) in p. 46.

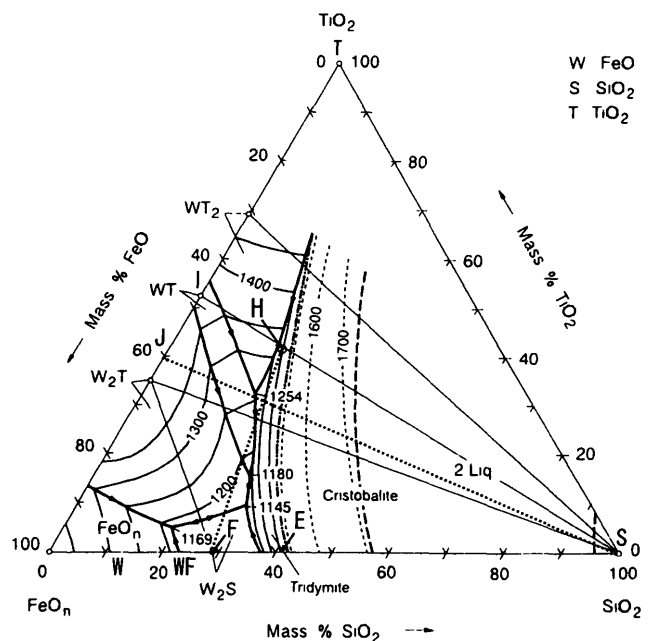


Fig. 5. Phase diagram for FeO-SiO₂-TiO₂ system after Lamprecht & Woermann cited Ref. 7) in p. 148.

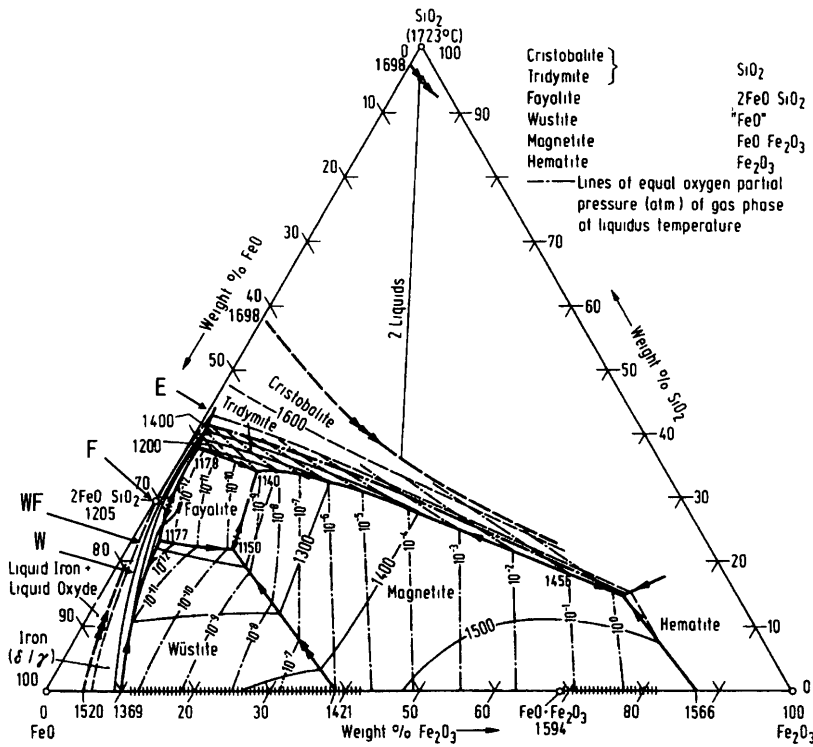


Fig 6 Phase diagram for FeO-Fe₂O₃-SiO₂ system after Osborn and Muan cited Ref 6) in p. 76.

す。その外挿点であるJ点は、TFe=47% (FeO=60%)である。Fig. 4の二元系FeO-TiO₂状態図⁶⁾とFig. 5の三元系FeO-TiO₂-SiO₂状態図⁷⁾に示すJ点に相当する組成である。したがって、ウルボスピネル(Ulvospinel: 2FeO·TiO₂)とイルメナイト(Ilmenite: FeO·TiO₂)の混晶の鉱物組成であることが理解できる。

一方、Fig. 2データ群の三角形左辺SIの外挿点であるI点は、TFe=36% (FeO=47%)である。すなわち、Fig. 4とFig. 5に示すFeO-TiO₂系状態図のI点に相当する組成である。したがって、二酸化チタンTiO₂=53%のイルメナイトと推察される。

Fig 2に示す三角形SOI領域で、これまでの分析では検出されていない。Fig. 4とFig. 5に示すFeO-TiO₂二元系状態図のイルメナイトよりも二酸化チタン含有量が高い鉱物組成で、TiO₂=70%、TFe=23% (FeO=30%)のシュードブルッカイト(Pseudobrookite FeO·2TiO₂)を始発原料とする砂鉄の化学成分は分析されていないことになるが、Fig 5のFeO-TiO₂-SiO₂系状態図のI-S点を結ぶ直線関係からシュードブルッカイトが析出する可能性がある。

すなわち、Fig 5のI点のイルメナイトを始発原料とする砂鉄(FeO-TiO₂系)とシリカ(Silica: SiO₂)を主成分とする炉壁材の融体化反応では、液相線のH点(1330~1200°C)付近で融体(melt)を生成する。イルメナイト系砂鉄の還元反応や造滓(溶融)過程で、そのプロセス(経路)は変化するとみられるが、Fig 5のH点の概略組成はTiO₂=40%、FeO=40%、SiO₂=20%と推定される。Fig. 5の線分H-Iは、融体の凝固過程で、シュードブルッカイト(WT₂)とイルメナイト(WT)が同時に析出する可能性を示している。Fig. 5

平衡状態図のH点は、Fig 2分析データのH点に相当する組成で、TFe=26% (FeO=34%)、SC=29%と推定される。したがって、砂鉄系製錬滓中の二酸化チタン含有量は、概略TiO₂=40%が最高値と理解できる。すなわち、砂鉄系製錬滓はFig. 2のH点とF点の間にあり、20%≤TFe≤55%と推察される。

なお、Fig. 5状態図の液相線(中間部縦線: 三角形FHE近傍)は、砂鉄中酸化鉄の還元反応が進行し、金属鉄が凝集し、造滓成分中の二酸化チタンがさらに濃縮され含有量が高くなっても、トリジマイト(Tridymite: SiO₂)と平衡する濃度まで炉壁材の主成分であるシリカ(Silica: SiO₂)と融体化すれば、液相線温度1180~1250°C以上で鉄滓は金属鉄から分離し、鉄滓は流下する可能性を示している。

一方、Fig. 5のE点からH点の液相線は、二酸化チタンを含有しない鉱石系から二酸化チタン含有量が高くなる砂鉄系の製錬滓において、二酸化チタン成分が0%から40%に増加しても、シリカ成分は40%から30%に徐々に減少して鉄滓の融体化反応が進行することを示している。すなわち、Fig 5の液相線から、砂鉄中の二酸化チタン含有量が高い始発原料であっても、融体化は類似の造滓成分と温度条件(約1250°C)で可能であることを示している。しかもFig. 5の線分F-H上に存在する鉱物組成は、二酸化チタン含有量の増加につれて、ファイヤライトからウルボスピネル、イルメナイト、シュードブルッカイトへとシフトすることが理解できる。

また、Fig. 2のF点とH点を結ぶ直線の範囲では、造滓成分が概略SC=30%と一定であり、鉄滓中TFeが減少し、TiO₂が増加している。Fig 2とFig 5に示す線分WF-Hと

Table 4 Resultant classification of excavated slag for the iron-making processes assisted by phase diagram for FeO-SiO₂-TiO₂ system.

No	Slag	Chemical composition of excavated slag: T Fe, TiO ₂ and SC		
		Total Fe (T Fe)	TiO ₂ *)**)	SC ***)
1	Smelting slag of iron-sand process	20% ≤ T Fe ≤ 55%	1% ≤ TiO ₂ ≤ 40%	SC = 30%
2	Refining slag of iron-sand process	45% ≤ T Fe ≤ 65%	0.5% ≤ TiO ₂ ≤ 15%	20% ≤ SC ≤ 30%
3	Forging slag	50% ≤ T Fe ≤ 70%	TiO ₂ ≤ 1.5%	SC ≤ 20%
4	Slag adhered to refractory clay	T Fe ≤ 20%	-	60% ≤ SC ≤ 90%
5	Smelting slag of iron-ore process	30% ≤ T Fe ≤ 50%	TiO ₂ ≤ 1%	30% ≤ SC ≤ 56%
6	Semi-reduced iron-sand	Region between No 1 and No 2 based on chemical composition should be assisted by the result of X-ray diffraction and micro-structure		

*) Lower limit TiO₂ contents of slag are obtained by the results of chemical analysis, however not be recognized by phase diagram

**) In the case of TiO₂ ≤ 0.5%, No 3 and No 5 would be difficult to classify, but be useful by an index of ratio MnO/TiO₂

**) SC Slag Component defined as SC=SiO₂+Al₂O₃+CaO+MgO (%)

F-Jとの交点付近(温度により変化する)が、Fig. 1に示す砂鉄系精錬鍛冶滓の二酸化チタン含有量の最高値(TiO₂=15%)を示し、Fig. 5からウルボスピネルを主成分としファイヤライトを含んでいる鉱物組成と推察される。

各製鉄工程に分類される鉄滓の二酸化チタン成分の下限値を状態図のみから推定することは困難であるので、これまでの成分分析結果や顕微鏡観察の結果から判断した。すなわち、砂鉄系製錬滓ではTiO₂ ≥ 1%で、鉱石製錬滓ではTiO₂ ≤ 1%である。砂鉄系精錬鍛冶滓ではTiO₂ ≥ 0.5%である。鍛錬鍛冶滓のTiO₂下限値を判断することは困難である。分析試料を十分に確保できる場合は、顕微鏡組織とX線回折による両試験を実施して確認する方が望ましい。

出土鉄滓の化学成分(T Fe, TiO₂およびSC)とFeO-TiO₂-SiO₂系状態図との関係を検討し、各製鉄工程で生成した鉄滓の分類をTable 4にまとめた。

5. まとめ

(1) 出土鉄滓の化学成分と製鉄工程の分類

出土鉄滓の製鉄工程上の分類は、鉄滓の化学成分の分析結果によりT FeとTiO₂との関係図、および造滓成分(Slag Component SC=SiO₂+Al₂O₃+CaO+MgO)とT Feとの関係図から、砂鉄系製錬滓、鉄鉱石系製錬滓、砂鉄系精錬鍛冶滓、砂鉄系鍛錬鍛冶滓および附着滓に判別が可能であり、FeO-TiO₂-SiO₂系状態図に基づいて検討した結果、以下の成分範囲に分類された。

砂鉄系製錬滓は、20% ≤ T Fe ≤ 55%で1% ≤ TiO₂ ≤ 40%の範囲にあって、SC=30%である。また鉄石系製錬滓は、30% ≤ T Fe ≤ 50%でTiO₂ ≤ 1%の範囲にあって、30% ≤ SC ≤ 56%の範囲にある。

砂鉄系精錬鍛冶滓は、45% ≤ T Fe ≤ 65%で、0.5% ≤ TiO₂ ≤ 15%の範囲にあって、20% ≤ SC ≤ 30%の範囲にある。

砂鉄系鍛錬鍛冶滓は50% ≤ T Fe ≤ 70%で、TiO₂ ≤ 1.5%の

範囲にあって、SC ≤ 20%の範囲にある。

附着滓は、T Fe ≤ 20%で、60% ≤ SC ≤ 90%の範囲にある。

TiO₂ ≤ 0.5%では、砂鉄系と鉄石系の鍛冶滓の判別は難しいが、成分比MnO/TiO₂のグラフから判別ができる場合がある。半還元砂鉄(含鉄滓)、金属鉄と鉄滓が共存している鉄塊系遺物や錆化鉄を含む不均質な鉄滓の判別では、化学成分の分析結果のみでは鉄滓の分類は難しい。X線回折や顕微鏡組織観察の結果も加え、さらに資料の考古学的検討の結果も配慮する必要がある。

(2) 砂鉄製錬の特徴

造滓成分をSC=SiO₂+Al₂O₃+CaO+MgOで代表し、T Feとの関係を図示し、得られた分析データ群から平衡状態図において特定できる組成の特異点や外挿点との関係を解析した。砂鉄系製錬滓のSCは、鉄石系製錬滓のSCより低くなるが、TiO₂=0%から40%に増加しても、シリカ成分は40%から30%に減少するだけで鉄滓の融体化反応が維持されていたと推定された。すなわち、砂鉄中の二酸化チタン含有量が高い始発原料であっても、融体化反応は類似の造滓成分(SC=30%一定)と同じような温度条件(約1250°C)で可能であるという砂鉄製錬の特徴が、平衡状態図の液相線と分析データの解析から得られた。

文 献

- 1) 小川 太一:『分析側から見た鉄遺物発掘調査への期待—鉄滓を例として—,『鉄関連遺物の分析評価』研究グループ第1回講演会, (2002), 31
- 2) H Arai et al. "On Criterion for Smelting or Refining Slag in Ancient Iron Making" The Fifth International Conference on The Beginnings of the Use of Metals and Alloys (BUMA-V), Gyeongju, Korea, 2002, 145
- 3) 新井 宏:『鉄滓・鉄遺物の分析をめぐって』,『鉄関連遺物の分析評価』研究グループ講演論文集, (2003), 15
- 4) 大澤正己:『出土鉄滓からみた古代製鉄』, 日本製鉄史論集, (1983), 85
- 5) 大澤正己:『日本古代製錬遺構出土鉄滓の金属学的調査』, たら研究, 第29号(1988), 327
- 6) Slag Atlas ドイツ鉄鋼協会, Verlag Stahleisen, (1981)
- 7) Slag Atlas 2nd Ed ドイツ鉄鋼協会, Verlag Stahleisen, (1995)