

# マイクロ波加熱による砂鉄と木炭粉を利用した小鉄塊の生成

新野邊 幸市\*・山本 誠司\*・瀧山 直之\*<sup>2</sup>・武邊 勝道\*

Production of Fine Iron Ingot Using Iron Sand and Charcoal Powder by Microwave Heating

Kouichi NIINOBE, Seiji YAMAMOTO, Naoyuki TAKIYAMA and Masamichi TAKEBE

**Synopsis :** The fine iron ingot was developed by the microwave oven heating using the iron sand and the charcoal powder. In the initial stage in which the heating time was 3–6 min, the iron sand changed into the lump consisting of Fe, FeO, Fe<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> and Fe<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>. By further increasing the heating time, the iron ingot with a smooth surface and a metallic luster was formed, since the fine Fe particles in the lump aggregated and the Fe particles separated from the other constituent phases. The yield on the iron ingot formed from the iron sand was almost 50 mass%, irrespective of the weight of the iron sand. It is also found that the microstructure in the fine iron ingot changed by the microwave heating time, from the cementite and the pearlite, through the graphite and the pearlite, to the cementite and the pearlite. This suggests that the carbon content in the fine iron ingot increased by the carburization, when the fine iron ingot was just formed. However, the carbon content decreased by the decarburizing reactions with increasing the heating time, since the charcoal powder decreased, and the contact with the charcoal powder was inhibited by the slag.

**Key words :** Tataru ironmaking; microwave; magnetite; wüstite; fayalite; cast iron.

## 1. 緒言

たたら製鉄は砂鉄と木炭を利用して日本で独自の発展を遂げた製鉄法として知られる<sup>1)</sup>。その起源は古墳時代とも言われ、未だ明確な時期は明らかでないが、近世江戸期にその技術は大きく飛躍した<sup>2,3)</sup>。送風の方式は人の手による吹差ふいごから、踏み板を人間が足踏みして風を送る天秤ふいごに変化して、大きな送風量が確保できた。たたら炉は高殿とよばれる建造物内に設置されて屋内での作業が可能になり、降雪のある冬期を通した年間操業が可能となった。一方では経営面でも大きな進化が起こった。鳥根県の奥出雲地方では松江藩との連携のもと、鉄師と呼ばれる山地主が中心となって製鉄、鍛冶、砂鉄採取と山林管理などを一体化した経営体制を確立した。それより以前は砂鉄と木炭を自給した小規模なたたら製鉄が全国各地で行われていたと見られるが、鉄師が主導する企業たたらが奥出雲地方で隆盛して、明治12年の記録では国内鉄生産の50%を奥出雲地方産で占めるまでに至った。しかしながら、安価な輸入鋼が市場に入り、洋式製鉄法が国内でも導入されると、たたら製鉄は経済性を失い大正末期には商業生産が途絶えることになった。

たたら製鉄は得られる鉄の種類によりケラ押し法とズク押し法に分類されている<sup>1,4)</sup>。ケラは砂鉄から直接できた

鉄塊で、1.0 mass%から1.5 mass%の炭素濃度を有し、不純物が少ないことから鍛接性に優れる。現在、良質なケラは玉鋼と称され、折返し鍛錬で生まれる美術刀剣の原材料として用いられる。ズクの炭素濃度は3.0 mass%から3.5 mass%でケラよりも高く、不純物はケラよりも多く含まれている。ズクは高炉製鉄における銑鉄と同様に高炭素で低融点であるため、たたら炉に設けられた出銑口から熔融したまま排出され、流れズクとも言われる。これに対して、ケラはたたら炉内で固体もしくは半熔融状態であり、たたら炉を解体して取り出す。ズクは大鍛冶場で加熱と鍛錬により脱炭反応を起こさせて、包丁鉄や左下鉄などの炭素濃度の低い鋼に姿を変える。ケラ押し法は直接製鋼、ズク押し法は間接製鋼であると言われる所以である。ズク押し法は低融点の赤目砂鉄や浜砂鉄を用いて、たたら炉の羽口の位置が低くかつ羽口の傾斜角が低いなどの原材料や炉構造の違いが見出されている。しかしながら、ケラ押し法との明確な違いは砂鉄を主とする原材料に起因するのか、たたら炉の構造や操業条件によるものかは定かではない。

近年では市販の電子レンジを用いて砂鉄と木炭から鉄ができることが知られ、理科教育の教材として注目されている<sup>5)</sup>。永田は規模を拡大して、マイクロウェーブ製鉄の実用化を目指した研究を進めている<sup>6)</sup>。熱効率が高く低環境負荷型の製造プロセスとして期待される。しかしながら、

平成20年3月26日受付 平成20年7月22日受理 (Received on Mar. 26, 2008; Accepted on July 22, 2008)

\* 松江工業高等専門学校 (Matsue College of Technology, 14-4 Nishi-ikuma Matsue Shimane 690-8518)

\* 2 鳥根県産業技術センター (Shimane Institute for Industrial Technology)

電子レンジで加熱した場合の小鉄塊の形成過程については詳細に把握されていない。そこで、本研究では市販の電子レンジを用いて加熱時間を変化させ、小鉄塊が形成される過程を光学顕微鏡や走査型電子顕微鏡による組織観察により把握することにした。

## 2. 実験方法

原材料には砂鉄と木炭粉を使用した。砂鉄は鳥取県境港市の弓ヶ浜で採取したものを洗い、水洗いと日干しを施した後で磁石により選別した。木炭は岩手県産の松炭を用い、ハンマーで粉砕した後にメノー乳鉢で粉末状にした。これをふるいで選別して250  $\mu\text{m}$ から850  $\mu\text{m}$ の粉末粒径に揃えた。砂鉄と木炭粉を入れる坩堝には直径37 mm、高さ45 mmの寸法で、化学組成がSiO<sub>2</sub>: 63 mass%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 31 mass%, 耐熱温度が1050°Cの坩堝を用い、付属の蓋も合わせて用いた。坩堝だけでは木炭粉が赤熱した状態になりにくいいため、断熱性を高める工夫を2項目ほど施した。まず、直径80 mm、高さ80 mm程度に加工したシャモット質耐火煉瓦に坩堝がちょうど入る程度の溝を開け、坩堝を入れる円筒状の断熱容器とした。穴を開けたシャモット質耐火煉瓦にも同じ素材で蓋を作製して取り付けた。シャモット質耐火煉瓦の化学組成はSiO<sub>2</sub>: 1 mass%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 98 mass%で、55~60%の気孔率を有する。次に、真砂土と粘土からなる釜土を水で研いで粘りを出し、坩堝の内壁に貼り付けて1週間程度日陰で乾燥した。貼り付けた釜土の厚さは2 mmから4 mm程度であった。Fig. 1には使用した坩堝、断熱容器と電子レンジを示す。また、Table 1には使用した砂鉄と釜土の化学組成を示す。何れも蛍光エックス線分析装置(SHIMADZU XRF-1800)で測定し、0.4 gの砂鉄と釜土に対して、4.0 gの四ホウ酸リチウムを配合して加熱し、得られた熔融ガラスを測定試料とした。なお、砂鉄中の鉄成分はFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>として検出され、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/FeO(酸化度)は分かっていない。

坩堝に入れる砂鉄の重量は1.0 g, 1.5 g, 2.0 gと変化させ、木炭粉の重量は3.0 gで一定とした。内壁が貼られた坩堝に木炭粉を先に入れ、続いて砂鉄を木炭粉の上に載せるようにした。砂鉄と木炭粉を入れた坩堝はシャモット質耐火煉瓦の容器に入れて蓋をして、市販の電子レンジ(波長: 0.122 m)に入れた。電子レンジの出力は200 W, 600 W, 1000 Wと切替えが可能であるが、600 Wを使用した。加熱時間は1 minから15 minまで1 min間隔で変化させた。加熱後は坩堝が入ったシャモット質耐火煉瓦製の容器を耐熱手袋で速やかに取り出し、トンクスを用いて容器から坩堝を取り出して大気中で冷却した。なお、加熱時の温度は測定していない。

得られた鉄塊は精密天秤を用いて秤量し、研磨用の加圧・熱硬化性フェノール樹脂に埋め込んだ。120メッシュ



Fig. 1. The crucible, the brick and the microwave oven used in the present study.

Table 1. The chemical compositions of the iron sand and the clay used in the present study (mass%).

	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	TiO <sub>2</sub>	CaO	K <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Na <sub>2</sub> O
Iron sand	88.43	0.54	5.55	0.64	0.15	4.25	1.41	0.68	0.21
Cray	3.25	0.08	0.52	1.35	2.88	67.9	18.33	0.96	3.52

から1200メッシュの耐水研磨紙で研磨して、3  $\mu\text{m}$ と1  $\mu\text{m}$ のダイヤモンド砥粒を用いて鏡面に仕上げた。研磨した小鉄塊は5 mass%の硝酸入りのナイトール溶液で腐食した。加熱時間が短く小鉄塊が未生成の試料は脆いため、常温硬化性アクリル樹脂に埋め込み、120メッシュの耐水研磨紙で研磨した後、9  $\mu\text{m}$ のダイヤモンド砥粒で再び研磨し、3  $\mu\text{m}$ と1  $\mu\text{m}$ のダイヤモンド砥粒を用いて同様に鏡面仕上げを行った。小鉄塊の組織観察には光学顕微鏡を用いた。加熱時間が短時間で小鉄塊が未生成の試料については走査型電子顕微鏡を用いて組織観察を行い、かつ付属するエネルギー分散型特性エックス線分析装置(EDX)により元素分析を行った。1部の小鉄塊に対しては燃焼-赤外線吸収法を用いてC, Sの含有量を、ICP発光分光分析法を用いてP, Si, Mnの含有量を求めた。また、小鉄塊が未生成の1部の試料に対しては、エックス線回折(Cu-K $\alpha$ 線、管電圧30 kV, 電流40 mA)により構成相の同定を行った。

## 3. 実験結果

Fig. 2には砂鉄2.0 gと木炭粉3.0 gを加熱した坩堝の内容物の時間変化を示す。Fig. 2(a)に示す加熱時間が5 minでは砂鉄と木炭粉を入れた加熱前の状態とあまり変化がないが、Fig. 2(b), (c)に示す加熱時間が6 minや7 minでは木炭粉の上部表面が坩堝の上部側へ移動していることが分かる。Fig. 2(d), (e), (f)に示すように加熱時間が8 minから10 minに到達すると、木炭粉が坩堝の高さより盛り上がっていることが分かる。

Fig. 3には加熱後の生成物と残留する木炭粉を取り除いた後の坩堝を示す。一部の試料は坩堝をハンマーで破壊して取り出した。Fig. 3(a)に示す加熱時間が4 minでは釜土に変化は見られない。ところが、Fig. 3(b)に示す加熱時間が

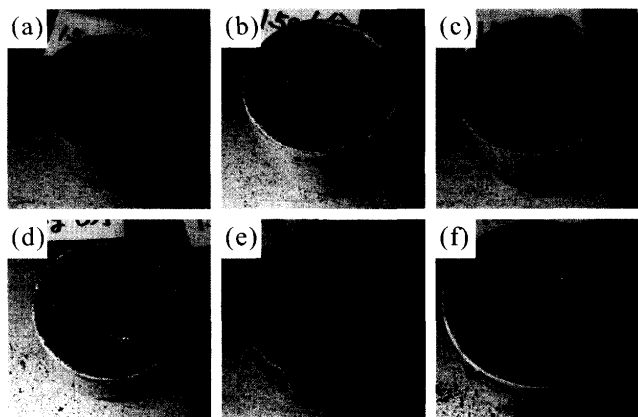


Fig. 2. The images of the crucibles heated by the microwave oven with the iron sand and the charcoal powder with the weight of 2.0 g and 3.0 g, respectively, for (a) 5 min, (b) 6 min, (c) 7 min, (d) 8 min, (e) 9 min and (f) 10 min.

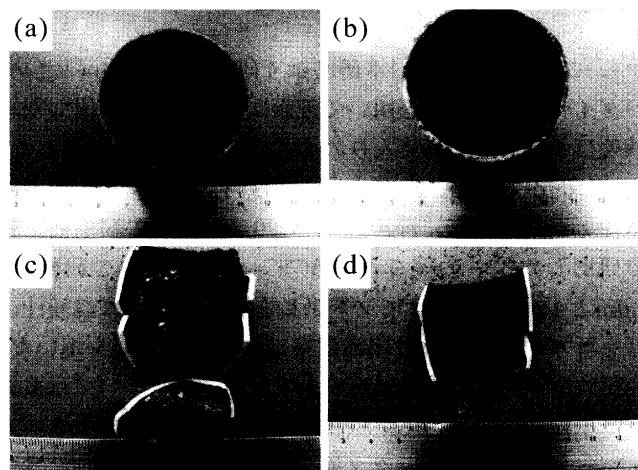


Fig. 3. The images of the crucibles from which the product and the charcoal powder were removed. They were heated by the microwave oven with the iron sand and the charcoal powder with the weight of 1.0 g and 3.0 g, respectively, for (a) 4 min, (b) 5 min, (c) 6 min and (d) 8 min.

5 minの場合には坩堝の底部で釜土が溶融してガラス質に変化している。さらに、Fig. 3(c), (d)に示すように加熱時間が6 minおよび8 minに達すると、釜土はすべてガラス質に変化して坩堝内を埋め尽くすまでに膨張し、内部には大小多数の気泡を包有する。Fig. 2(d), (e), (f)に示したように、木粉炭が坩堝の高さより盛り上がっている要因は、釜土の溶融と膨張により木炭粉が上部へ押し上げられたためと分かる。たたら製鉄では木炭による砂鉄の還元反応と、釜土と砂鉄が反応してノロと呼ばれるスラグを生成する2種類の反応が起こるが、ガスが発生する要因には木炭の酸化によるCOとCO<sub>2</sub>の生成が考えられる。生成したCOやCO<sub>2</sub>などのガスが溶融した釜土を攪拌して、冷却時に取り残されて気泡を生成したと見られる。

Fig. 4には所定の時間だけ加熱して得られた生成物の全体像を示す。生成物の下に示した数字は加熱時間(min)を

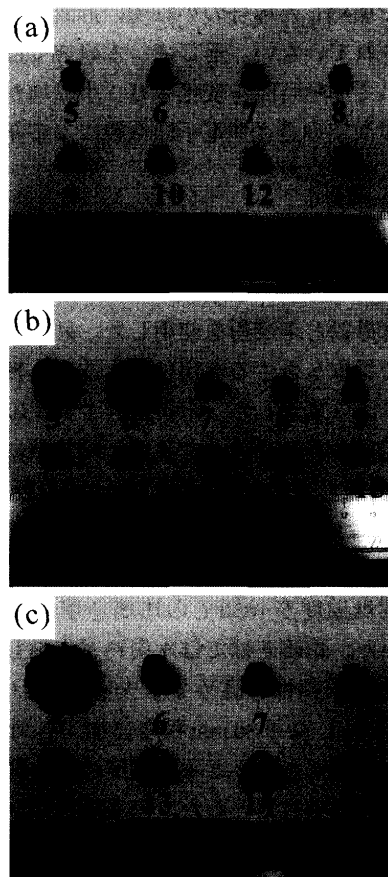


Fig. 4. The images of the products obtained by the microwave oven heating using the iron sand with the weight of (a) 1.0 g, (b) 1.5 g and (c) 2.0 g. The each value shown under the product shows the heating time (min).

示している。Fig. 4(a)より砂鉄の重量が1.0 gの試料では、加熱時間が5 minから15 minのいずれの試料でも金属光沢を有して、寸法が5 mm程度の小鉄塊が得られた。加熱時間が変化しても小鉄塊の形状やサイズに顕著な変化は見られなかった。Fig. 4(b)およびFig. 4(c)に示した砂鉄の重量が1.5 gと2.0 gの試料は、加熱時間がそれぞれ7 minと6 min以上の長時間になると小鉄塊が生成した。砂鉄の重量に起因して、小鉄塊の寸法が大きくなっていることが分かる。Fig. 4(b)に示す砂鉄1.5 gの試料を5 minと6 minだけ加熱した場合とFig. 4(c)に示す砂鉄2.0 gの試料を5 minだけ加熱した場合は、砂鉄が凝集したと見られる黒色の生成物が得られた。以降、この生成物を凝集体と称する。Fig. 4(a)には示していないが、砂鉄1.0 gの試料を3 minと4 minだけ加熱した場合でも同様な砂鉄の凝集体が生成した。Fig. 3(a)より砂鉄1.0 gを用いて4 min加熱して凝集体が生成した際に、釜土に変化は見られない。従って、凝集体は釜土の影響を受けず、砂鉄だけから生成したことが言える。

Fig. 5には得られた生成物の重量と加熱時間の関係を示す。Fig. 5(a)は砂鉄の重量が1.0 gの場合で、加熱時間が4 minまでは装荷した砂鉄の重量である1.0 gに近い値を示している。ところが、加熱時間が5 minに到達すると急激

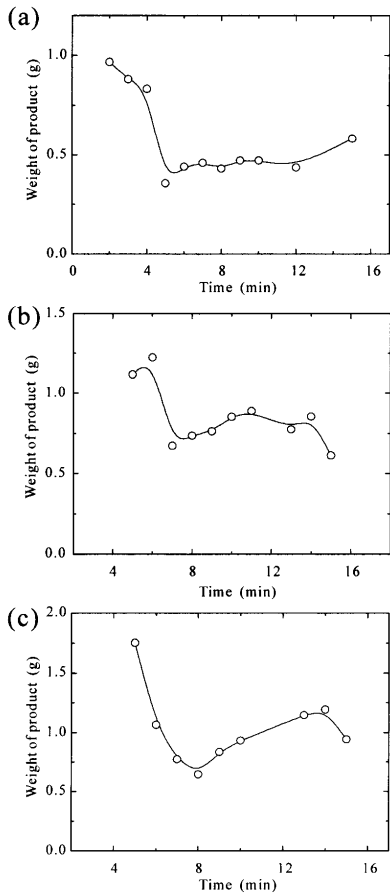


Fig. 5. The effects of the heating time on the weight of the products. The weight of the iron sand used is (a) 1.0 g, (b) 1.5 g and (c) 2.0 g, respectively.

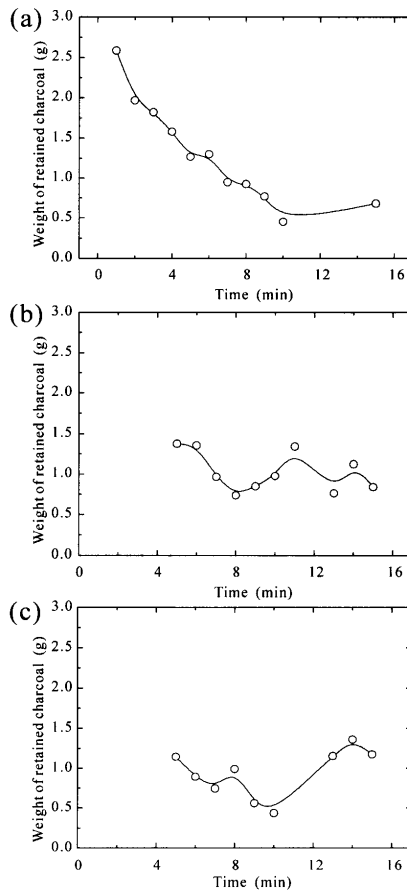


Fig. 6. The effects of the heating time on the weight of the retained charcoal powders. The weight of the iron sand used is (a) 1.0 g, (b) 1.5 g and (c) 2.0 g, respectively.

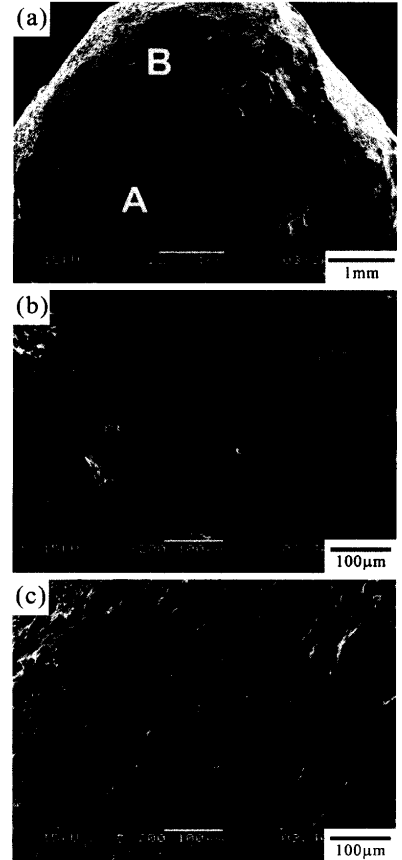


Fig. 7. (a) The SEM image of the fine iron ingot obtained by heating for 7 min using the iron sand and the charcoal powder with the weight of 2.0 g and 3.0 g, respectively. (b), (c) The high magnified images indicating the region marked with A and B in Fig. 6(a), respectively.

に重量の減少が起こっているのが分かる。Fig. 4(a)に示した生成物の写真と前述した加熱時間が3 minおよび4 minの場合の結果を組み合わせると、小鉄塊が生成すると急激に重量が低下することが分かる。Fig. 5(b)とFig. 5(c)に示した砂鉄の重量が1.5 gと2.0 gの場合も同様であり、急激な重量の減少は小鉄塊の生成とほぼ対応していることが分かる。また、生成した小鉄塊の重量は時間により若干のバラツキが見られるものの、ほぼ一定値で推移している。そこで、加熱時間が10 minの試料を取り上げると、砂鉄の重量が1.0 gで小鉄塊の重量は0.472 g、砂鉄重量が1.5 gと2.0 gの場合で、小鉄塊の重量はそれぞれ0.854 gと0.933 gであった。この結果、砂鉄から得られる小鉄塊の歩留まりはおよそ50 mass%であることが分かり、砂鉄の重量には依存していないことが分かる。砂鉄の重量を4.0 gに増やして追加実験を行ったところ、得られる小鉄塊の重量は2.059 gとなった。歩留まりがおよそ50 mass%であるという結果は砂鉄重量が1.0 gから4.0 gまでの広い範囲で成立することが分かった。一般に、たたら製鉄における歩留まりは20 mass%から30 mass%とされているため<sup>1)</sup>、電子レンジ加

熱による歩留まりは極めて高い値である。小鉄塊が生成する前に生成する砂鉄の凝集体の重量に関しては、砂鉄1.0 gを3 minと4 minで加熱した場合で0.8819 gと0.8339 gであった。砂鉄1.5 gを5 minと6 min加熱した場合には1.117 gと1.226 gで、砂鉄2.0 gを5 min加熱した場合で1.753 gとなった。凝集体の重量は砂鉄のおよそ80 mass%となっていることが分かった。

Fig. 6には残留する木炭粉の重量変化を示す。Fig. 6(a)より砂鉄重量が1.0 gの場合、残留する木炭粉の重量は装荷した3.0 gからなだらかに低下して、加熱温度が10 min以上になるとほぼ一定に推移することが分かる。Fig. 6(b)とFig. 6(c)より、砂鉄重量が1.5 gと2.0 gの場合ではバラツキがあるものの、坩堝内に残留する木炭の重量は1.0 g程度でほぼ一定であることがわかる。以上の結果から、加熱途中、木炭粉は残留していて完全に消費していないことが分かった。

Fig. 7には砂鉄の重量が2.0 gの試料を7 minだけ加熱して得られた小鉄塊の走査型電子顕微鏡像を示す。Fig. 7(a)の全体像より小鉄塊の表面には穴や顕著な凹凸は認められ

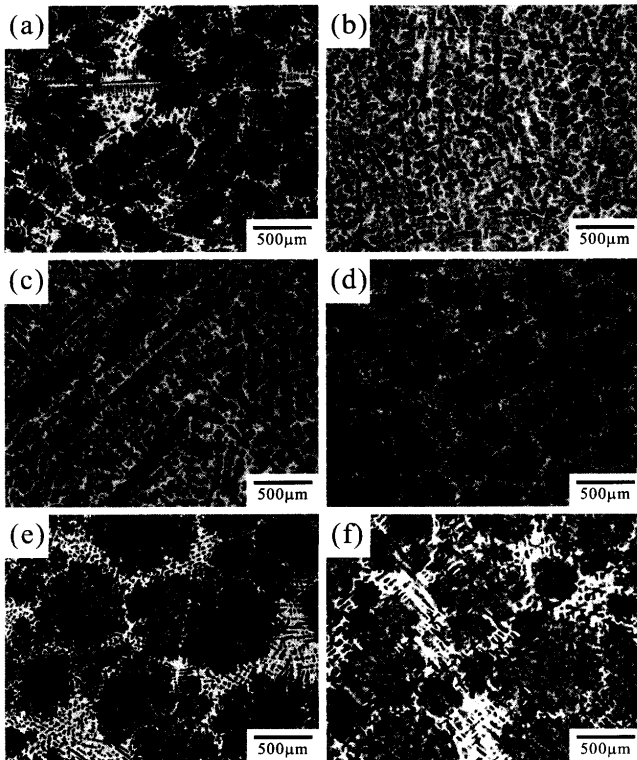


Fig. 8. The optical micrographs of the fine iron ingots obtained by the microwave oven heating for (a) 5 min, (b) 6 min, (c) 7 min, (d) 8 min, (e) 10 min and (f) 12 min, using the iron sand with the weight of 1.0 g.

ず、平滑であることが分かる。Fig. 7(b)およびFig. 7(c)の走査型電子顕微鏡像はFig. 7(a)のAおよびBで示した領域を拡大したもので、領域Aでは金属面が表面に出現していて、領域Bではスラグ（ノロ）に対応すると見られる付着物が認められる。

Fig. 8は装荷した砂鉄の重量が1.0gの試料に関する組織の時間変化を示したものである。得られた小鉄塊を機械研磨し、5mass%硝酸入りのナイトール溶液で腐食して、マイクロ組織を出現させて光学顕微鏡で観察した。Fig. 4(a)に示したように、砂鉄の重量が1.0gの場合に得られる小鉄塊の寸法はおよそ5mmである。従って、Fig. 8に示した光学顕微鏡像の視野は小鉄塊のほぼ半分の領域に対応して、小鉄塊の大部分の様子を伺うことができる。Fig. 8(b), (c), (d)に示した加熱時間が6min, 7min, 8minの試料ではマイクロ組織は均一である。Fig. 8(a), (e), (f)に示した加熱時間が5min, 10min, 12minの試料では白いコントラストを有した100 $\mu$ m以上の粗大なセメントタイトが認められるものの、セメントタイトはほぼ均一に分布している。以上より、生成した小鉄塊のマイクロ組織は均一で濃度偏析は少ないと考える。砂鉄1.0gを用いて電子レンジ加熱で得られた小鉄塊には100 $\mu$ mを超える大きな穴は認められず、かつ木炭粉やノロと呼ばれるスラグの巻き込みが全く無いことが分かる。たたら製鉄で得られる鉄塊、すなわちケラには1cmを超える粗大な穴や木炭とノロの巻き込みが頻繁に観

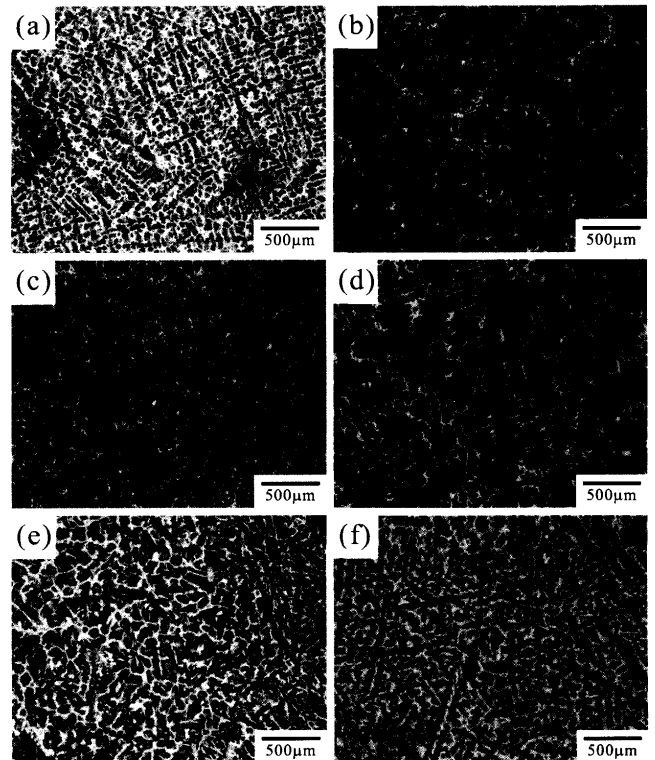


Fig. 9. The optical micrographs of the fine iron ingots obtained by the microwave oven heating for (a) 6 min, (b) 7 min, (c) 8 min, (d) 10 min, (e) 13 min and (f) 14 min, using the iron sand with the weight of 2.0 g.

察される<sup>4,7-10</sup>。ケラ押し法のたたら製鉄では炉頂から装荷された砂鉄が還元されて鉄となり、生成した鉄は吸炭することで融点が低下して液滴状の融液となり炉底に降下する。炉底ではオーステナイト+液相の2相領域もしくはオーステナイト単相領域の温度と組成を有するケラが生成して、降下した液滴状の鉄はケラに付着してケラを成長させる。液滴状の鉄がケラに付着するのは半溶融状態で起こるため、木炭やノロの巻き込みが発生する。一方、電子レンジ加熱で生成した小鉄塊はFig. 7に示したように平滑な表面を有していて、内部のマイクロ組織は均一であることから、完全に融液となってから凝固したと考える。

Fig. 9には砂鉄の重量が2.0gの時に得られた小鉄塊の光学顕微鏡像を示す。Fig. 9(a), (c)に示した加熱時間が6minと8minの試料には、100 $\mu$ mを超える粗大な穴が存在している。他の試料でも撮影した視野には含まれていないが小鉄塊の周辺部に穴が生成しているのが確認された。Fig. 4(c)に示した砂鉄が2.0gの場合の小鉄塊は、砂鉄が1.0gの場合の小鉄塊に比較して扁平な形状をしている。重量が増加した鉄塊は球状にまとまることができず、内部に穴が生成したと見られる。砂鉄の重量が2.0gの場合に得られたマイクロ組織は1.0gの場合と比べてより均一な形態であり、数100 $\mu$ mもある粗大なセメントタイトは認められない。

## 4. 考察

### 4.1 小鉄塊の形成過程

電子レンジで加熱して小鉄塊を生成した際、砂鉄は一度凝集してから小鉄塊に変化することが分かった。そこで、凝集体の組織観察と構成相の同定をエネルギー分散型特性エックス線分析装置(EDX)とエックス線回折装置を用いて行った。Fig.10とFig.11には凝集体を走査型電子顕微鏡で観察したマイクロ組織を示す。Fig.10(a), (b)とFig.10(c), (d)の試料は砂鉄1.0gを用いて、それぞれ3minと4minだけ電子レンジで加熱したものである。このうち、Fig.10(b)とFig.10(d)のマイクロ組織はFig.10(a)とFig.10(c)の視野を高倍率で撮影したものである。同様に、Fig.11(a), (b)と

Fig.11(c), (d)の試料は砂鉄2.0gを用いてそれぞれ4minと5minだけ電子レンジで加熱したものである。Fig.10(a), (c)およびFig.11(a), (c)より凝集体の内部には100 $\mu\text{m}$ から200 $\mu\text{m}$ 程度の穴が多数存在していて、COガスやCO<sub>2</sub>ガスが発生して、凝集体内部を攪拌していたものと見られる。凝集体の内部には反応前の砂鉄や木炭粉は全く確認されない。また、たたら製鉄におけるノロに類似した形態を呈している。ノロは低融点の酸化物からなるスラグであることから、凝集体は加熱時に融液となっていたと考える。

コントラストと組織形態から判断して4種類の構成相が素地中に分布していることが分かる。すなわち、Aで示す白いコントラストの球状な相、Bで示すデンドライト状の相、Cで示す角状の形態を有する相、Dで示すデンドライ

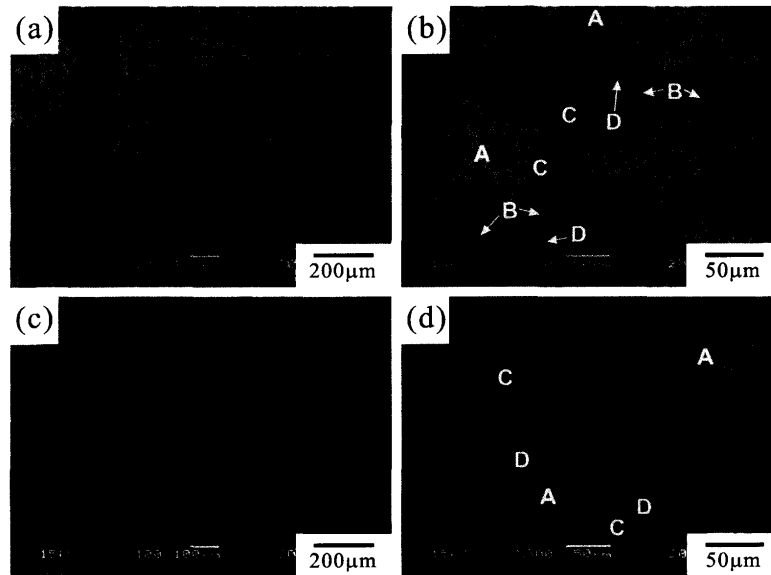


Fig. 10. The low and high magnified SEM images of the products heated for (a, b) 3 min and (c, d) 4 min, respectively, using the iron sand with the weight of 1.0 g.

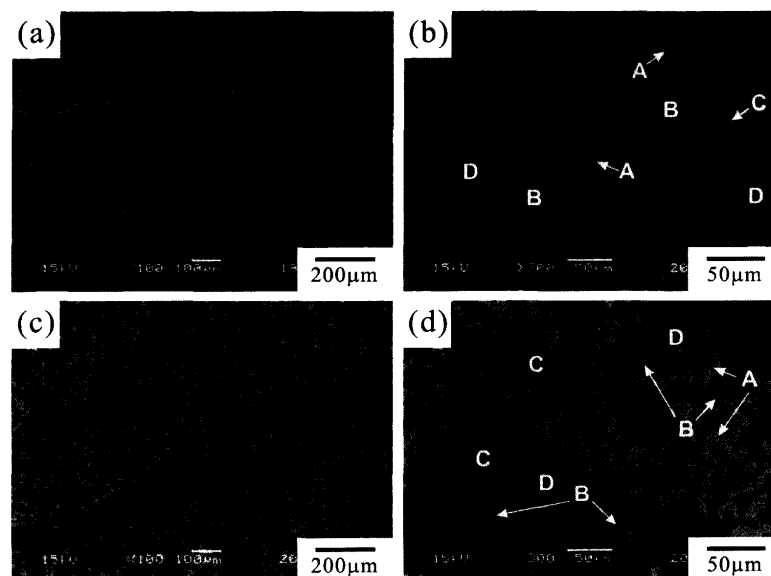


Fig. 11. The low and high magnified SEM images of the products heated for (a, b) 4 min and (c, d) 5 min, respectively, using the iron sand with the weight of 2.0 g.

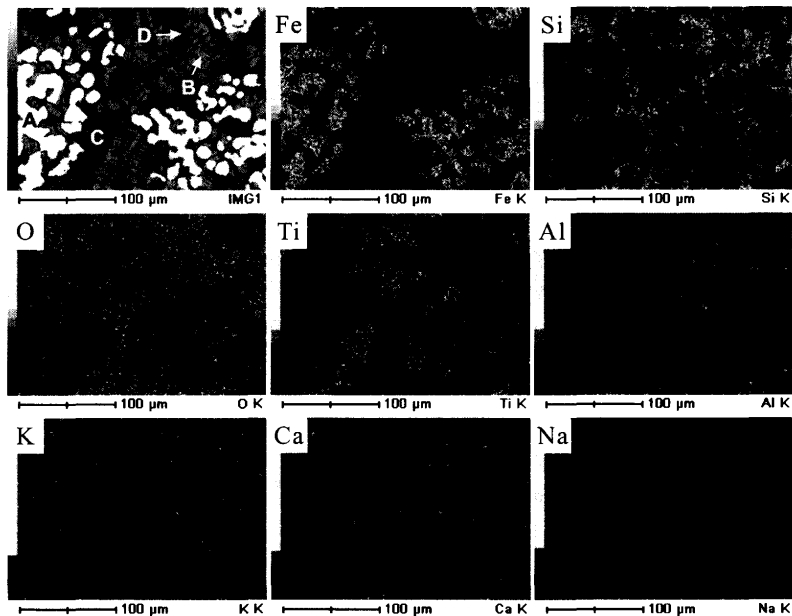


Fig. 12. The EDX images of the product obtained by the microwave oven heating for 3 min using the iron sand with the weight of 1.0 g, showing the distributions of Fe, Si, O, Ti, Al, K, Ca and Na.

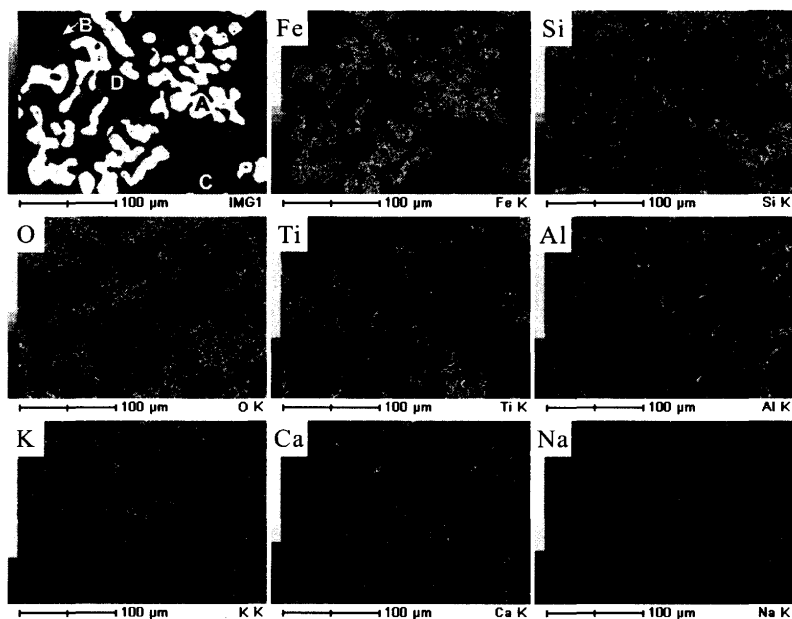


Fig. 13. The EDX images of the product obtained by the microwave oven heating for 5 min using the iron sand with the weight of 2.0 g, showing the distributions of Fe, Si, O, Ti, Al, K, Ca and Na.

ト状の相である。そこで、Fig.12とFig.13には走査型電子顕微鏡に付属するEDXで求めたFe, Si, O, Ti, Al, K, Ca, Naの分布状態を示す。Fig.12は砂鉄の重量が1.0gの試料を3minだけ加熱して得られた凝集体を、Fig.13には砂鉄の重量が2.0gの試料を5minだけ加熱したものを示す。いずれの場合でも、Aで示す相にはFeのみが分布している。Bで示した dendrait 状の相にはFeとOが含まれる。CおよびDで示した相にはFe, O, TiとFe, Si, Oがそれぞれ分布する。Fig.14には砂鉄の重量が2.0gの試料を5minだけ加熱して得られた凝集体のエクス線回折プロファイルを示す。同定できた結晶構造はフェライト( $\alpha$ -Fe)

とウスタイト(FeO)、ファヤライト( $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ )とウルボスピネル( $\text{Fe}_2\text{TiO}_4$ )であることが分かる。従って、Aで示す相は生成した鉄であるフェライト、Bで示す相はウスタイトであると特定できる。また、Cで示すTiが濃化した相がウルボスピネル、Dで示すSiが濃化した相がファヤライトである。

たたら製鉄におけるノロは降下した鉄成分とシリカ( $\text{SiO}_2$ )やチタニア( $\text{TiO}_2$ )、アルミナ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )などを主成分とする釜土が反応して生成したもので、この結果として操作時間の経過と共に釜土は浸食されていく。一方、永田は耐火煉瓦のみでたたら炉を製作して、炉床に釜土が無い場合

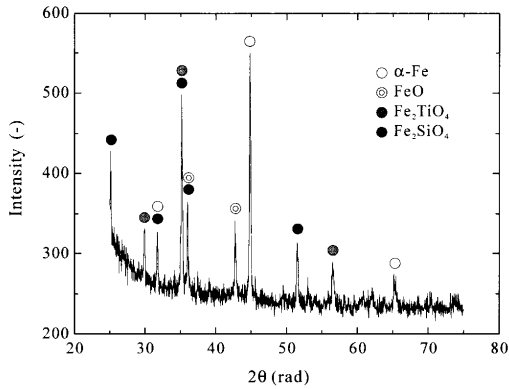


Fig. 14. The X-ray diffraction pattern obtained by the product formed by the microwave oven heating for 5 min using the iron sand with the weight of 2.0 g.

でもノロが生成することを見出した<sup>4,7)</sup>。すなわち、砂鉄中に含まれるシリカなどの成分だけでノロが生成することを示している。本研究で行った電子レンジ加熱による砂鉄の還元反応でも、砂鉄中に含まれるシリカ成分などがノロと類似する凝集体を生成させ、さらに凝集体内部にできた小粒状の鉄が凝集して小鉄塊になったと言える。

本研究では木炭粉を坩堝に入れてから砂鉄を装荷している。ところが、Fig. 2に示したように加熱後の試料の上部表面には木炭粉が見られ、凝集体は木炭粉の上で生成していない。凝集体は加熱時にノロと同じように流動性の高い融液となったため、木炭粉の隙間をたどって下部へ降下したものと見られる。電子レンジで加熱されている間、凝集体を構成するノロは融液となり、攪拌を続けていて、ウスタイトやファヤライト、ウルボスピネルはその後の冷却時に生成したと見られる。このように判断したのは、ウスタイトやファヤライト、ウルボスピネルが凝固形態を呈して生成したためである。Fig.10(b)とFig.11(b)に認められるウスタイト、ファヤライト、ウルボスピネルのサイズを比較すると、砂鉄の重量が2.0gのFig.11(b)に示した方が大きいことが分かる。砂鉄重量が2.0gの方が1.0gの場合に比べて凝集体のサイズが大きいため、ゆっくりと冷却され、凝固組織が粗大化したものと考えられる。特に、ファヤライトで寸法差が大きいのは、ファヤライトの融点が最も低く、急冷されるとあまり成長できないためと言える。

一般に、砂鉄の鉄成分であるマグネタイトは容易に還元されウスタイトへ遷移して、最終的に鉄へと変化する。ところが、凝集体に認められるウスタイトと小粒状の鉄はそれぞれ単独で存在していて、ウスタイトと小鉄球の界面が接触して、ウスタイトが小鉄球に変化しているような場所は観察されない。従って、凝集体に見られる小鉄球は既にウスタイトから還元した鉄であり、凝集体のウスタイトは融液の中から生成したと考える。ウスタイトがデンドライトの形態であることも、この説を支持するものである。特徴的なことに、砂鉄重量が1.0gと2.0gの何れの場合でも、

加熱時間が短い方がウスタイトの体積率が高く、加熱時間が長くなるとウスタイトは急激に減少する。加熱時間が長くなるとノロの融液中の鉄成分が減少して鉄成分が供給できなくなり、ウスタイトが生成できなくなったと考える。

Fig.10(a), (c)およびFig.11(a)を確認すると、Aで示した小粒状の鉄はあたかも球状のクラスターを形成するように分布している。クラスターのサイズは約100  $\mu\text{m}$ から200  $\mu\text{m}$ であり、約120  $\mu\text{m}$ から150  $\mu\text{m}$ の砂鉄の粒径とほぼ一致している。加熱時に砂鉄の粒子からシリカなどのノロ成分が融液として溶け出してマグネタイトだけが残留する。このマグネタイトは還元反応でウスタイトさらには鉄へと変化して、Fig.10(a), (c)やFig.11(a)に示されるクラスター状の形態を呈したと言える。小粒状の鉄は凝集体が形成された加熱時間で融液であったかは定かでないが、これらが凝集することで小鉄塊が形成されたことは容易に想定される。Fig.14に示したエックス線回折の結果によると小粒状の鉄はフェライトだけで、セメンタイトに対応するピークは認められない。さらに、5 mass%硝酸入りのナイトール溶液で凝集体を腐食したところ、フェライト相の結晶境界に対応する境界線のみが小粒状の鉄球内に観察され、パーライトやセメンタイトに相当する組織形態は形成されていない。凝集体が形成された加熱時間で吸炭反応は起こらず、小粒状の鉄は純鉄に近い炭素濃度を有していると見られる。前述のようにクラスター状の小粒の鉄が小鉄塊へ遷移するには、小粒の鉄が溶融して集合して、溶融した球状の小鉄塊に変化する必要がある。純鉄の融点を超えるまでに温度が上昇して小粒状の鉄が流動性のある融液へと変化するか、小粒ゆえに表面積が大きく吸炭反応が起こり、炭素濃度が増加して鉄の融点が低下して融液となったかの可能性がある。これについては加熱時の温度を測定したより詳細な実験が必要であると考えられる。

本研究では境港市弓ヶ浜で採取した浜砂鉄を使用した。浜砂鉄にはチタン分が多く<sup>1)</sup>、実際にこの砂鉄を用いて小型炉によるたたら製鉄を行うと、ウルボスピネルの多いノロが生成する。凝集体に多数のウルボスピネルが確認できるのは原材料が浜砂鉄であることに起因している。また、K, Ca, Naなども島根県斐伊川産の川砂鉄や山砂鉄を用いた場合に比べて多量に含まれている。これらの元素はFig.12とFig.13に示すように素地のガラス質に偏析する。

#### 4・2 小鉄塊のマイクロ組織

Fig. 8およびFig. 9に示したように、砂鉄の重量が1.0gと2.0gの違いに関わらず小鉄塊のマイクロ組織は均一であり、ノロや木炭粉の巻き込みがほとんど見られない。さらに特徴的なこととして、加熱時間に対応してマイクロ組織の形態が変化していることが分かる。そこで、Fig.15には2.0gの砂鉄を電子レンジで加熱して得られた小鉄塊を高倍率で撮影した光学顕微鏡像を示す。Fig.15(a)より、砂鉄2.0gを6minだけ加熱した試料のマイクロ組織は、白地で



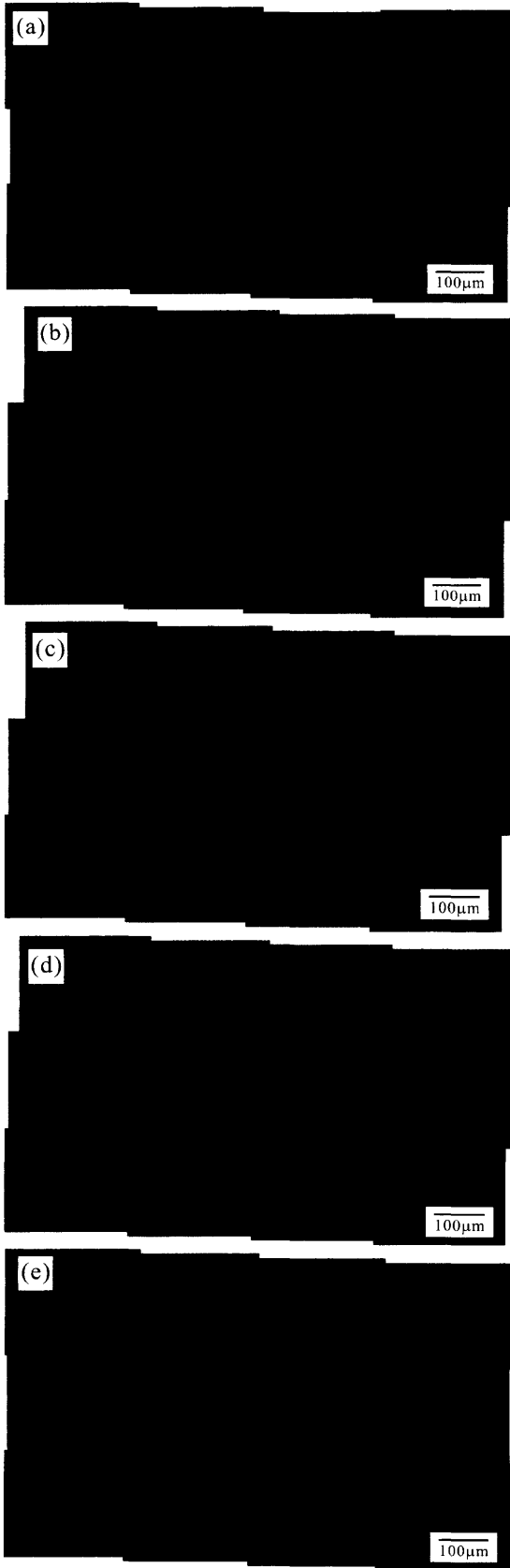


Fig. 15. The high magnified optical images of the fine iron ingots obtained by the microwave oven heating for (a) 6 min, (b) 7 min, (c) 8 min, (d) 9 min and (e) 14 min using the iron sand with the weight of 2.0 g.

100 μm 程度の粗大なセメンタイトと黒色や茶褐色の色彩を持つパーライト領域から構成されている。セメンタイトは長さが 50 μm 程度の針状の形態を有したのも見られ、パーライト中に分布している。Fig.15(b)より、加熱時間が 7 min の小鉄塊では、粗大なセメンタイトがほとんど消滅して、黒地と茶褐色地のパーライト領域がほぼ全域を占めている。パーライト中には針状のセメンタイトの他に、片状黒鉛が多数分布している。Fig.15(c)より、加熱時間が 8 min では 7 min と同様に黒地と茶褐色地のパーライト領域がほぼ全域を占めているが、片状黒鉛が粗大化して長さになると 100 μm 程度になる。ところが Fig.15(d)より、加熱時間が 9 min では粗大な片状黒鉛が消滅して、粗大なセメンタイトが再度生成する。さらに加熱時間を 14 min まで延長すると、Fig.15(e)に示すように粗大なセメンタイトは消滅して、オーステナイト粒界に僅かにセメンタイトが生成して、それ以外はパーライトとなる共析鋼に近い組織が生成する。

この結果は装荷した砂鉄の重量が 1.0 g の場合もほぼ同様で、Fig. 8(a)に示したように加熱初期には粗大なセメンタイトが生成し、Fig. 8(d)に示した加熱時間が 8 min では片状黒鉛が生成して、セメンタイトがほとんど消滅する。ところが、Fig. 8(e),(f)に示したように加熱時間が 10 min や 12 min まで長時間になると黒鉛が消滅してセメンタイトが生成する。

加熱初期にセメンタイトとパーライトから構成されたミクロ組織は途中で片状黒鉛とパーライトのミクロ組織へと変化する。この結果は小鉄塊に含まれる C や Si などの含有元素との関係があるかを調べるため、1 部の小鉄塊の化学組成を調査した。Table 2 には砂鉄の重量が 2.0 g の試料を 6 min および 8 min だけ加熱して生成した小鉄塊の化学組成を示す。加熱時間が 6 min で得られた小鉄塊の炭素濃度が 2.45 mass% であるのに対して、加熱時間が 8 min の場合では 4.95 mass% まで 2 倍に増加していることが分かる。さらに、加熱時間が 6 min のときに 0.01 mass% 未満で検出できなかった Si の濃度が、加熱時間が 8 min になると 0.09 mass% にまで増加している。Fig.15(b), (c) に示したように、加熱時間が 7 min や 8 min になると片状黒鉛が生成した要因は、炭素濃度の倍増と Si の含有が影響して、黒鉛化が促進されたためと考える。一方で、Mn, P, S の濃度は加熱時間が 6 min と 8 min の場合であまり変化していない。Fig.15(d) に示したように加熱時間が 9 min まで長くなると片状黒鉛は消滅してセメンタイトが再度出現し、

Table 2. The chemical compositions of the fine iron ingots obtained from the iron sand with the weight of 2.0 g (mass%).

Heating time	C	Si	Mn	P	S
6 min	2.45	<0.01	0.017	0.114	0.045
8 min	4.95	0.09	0.023	0.122	0.053

Fig.15(e)に示したように加熱時間が14 minまで到達するとセメンタイトも消滅してパーライトを主とするマイクロ組織が生成する。以上のことから、2.0 gの砂鉄を用いた場合、加熱時間が8 minになるまで小鉄塊は吸炭反応を起こし、炭素濃度が顕著に高くなったため片状黒鉛が生成する。ところが、加熱時間が8 minを過ぎると脱炭反応が起こり、小鉄塊の炭素濃度は減少していく。加熱時間が14 minまで到達するとパーライトを主な組織とする共析鋼に近い炭素濃度にまで減少すると言える。

Table 2より加熱時間が6.0 minの試料は炭素濃度が2.45 mass%で、Fe-Fe<sub>3</sub>C系状態図によれば亜共晶組成となる。凝固初期に初晶オーステナイトが生成して、共晶温度に到達すると残留した融液部がオーステナイトとセメンタイトの共晶であるレデブライトに変化する。さらにA1温度に到達すると初晶オーステナイトとレデブライト中のオーステナイト領域がパーライトに変態する。従って、元々高温で初晶オーステナイトであった領域はパーライトとなり、元々レデブライトの領域はパーライトとセメンタイトになる。ところが、Fig.15(a)に示した光学顕微鏡写真では黒色や赤褐色のパーライトと白色のセメンタイトからなるマイクロ組織に見える。白色のセメンタイトに注目すると、セメンタイト周囲にごく薄い輪郭状の領域が存在している。この領域に光学顕微鏡では確認できない僅かなパーライトが生成しているか、セメンタイトに炭素が吸収されてフェライト単相が生成していると思われる。加熱時間が6.0 minの小鉄塊は白鉄で、加熱時間が8 minの小鉄塊はねずみ鉄に分類できる。

前述のように、凝集体から小鉄塊ができる際、凝集体中に含まれる小粒状の鉄が集合する。集合しようとする鉄もしくは集合した鉄は、融液となっている他の成分、すなわちノロに比べて比重が大きいため、自重により坩堝の底の方へ降下する。一部の試料で漏斗の形状をしたノロの下に小鉄塊が付着した形態を確認していることから、落下した小鉄塊はノロから分離すると見られる。Fig. 7(b), (c)に示した小鉄塊の表面が金属面であることやノロがあまり付着していないことも、この結果を支持するものである。これにより、小鉄塊はノロを介在することなく木炭粉と直接に接触することができる。凝集体中の小粒の鉄は純鉄に近い化学組成であったが、小鉄塊が一度形成されると急激に炭素濃度が上昇する。砂鉄重量が2.0 gである場合、加熱時間が5 minで純鉄に近い凝集体中の鉄が、6 minでは

2.45 mass%の炭素濃度を有する小鉄塊になる。この要因はノロと小鉄塊が分離して、直接木炭やCOガスから吸炭反応を起こすためと考える。小鉄塊が加熱時に熔融していることも吸炭反応を促進していると考えられる。加熱時間が10 minを超えると、残留する木炭粉も減少し、さらに釜土が小鉄塊の周囲を覆うために炭素の供給源が絶たれてしまう。このため、脱炭反応で炭素濃度が低下すると考える。

## 5. 結言

電子レンジを用いて砂鉄と木炭粉から小鉄塊を生成し、加熱時間と砂鉄の重量を変化させて、小鉄塊の形成過程を調査した。得られた結果を以下に示す。

(1) 生成する小鉄塊の歩留まりは砂鉄に対しておよそ50 mass%で、装荷する砂鉄の重量に依存せずほぼ一定であった。

(2) 砂鉄は加熱時間が3 minから6 minの間で凝集体へ変化して、加熱時間が5 minから7 minを経過すると凝集体は小鉄塊に変化した。

(3) 小鉄塊の内部はほぼ均一な組織から構成され、木炭粉やノロの巻き込みがない。特に砂鉄重量が1.0 gの場合は穴がほとんど見られない。

(4) 小鉄塊には生成初期にセメンタイトが生成するが、途中で片状黒鉛に変化する。さらに長時間保持するとセメンタイトに変化する。

(5) 小鉄塊の組織変化は含有する炭素濃度に関係して、生成初期には吸炭反応により炭素濃度が上昇し、その後は脱炭反応により炭素濃度が減少する。

## 文 献

- 1) K.Kiyonaga: *Materia Jpn.*, **33** (1994), 1453.
- 2) I.Takahashi: *Bull. Iron Steel Inst. Jpn.*, **1** (1996), 854.
- 3) H.Katayama, T.Kitamura and I.Takahashi: *Tetsu-to-Hagané*, **87** (2001), 122.
- 4) K.Nagata: *Tetsu-to-Hagané*, **86** (2000), 633.
- 5) 杉原先生の理科教室, <http://web.kyoto-inet.or.jp/people/sugicom/index.html>, アクセス日2008年3月20日.
- 6) K.Nagata: *Bull. Iron Steel Inst. Jpn.*, **9** (2004), 549.
- 7) K.Nagata: *Tetsu-to-Hagané*, **84** (1998), 715.
- 8) Y.Kubo, Y.Sato, Y.Murakawa and K.Kubota: *Tetsu-to-Hagané*, **91** (2005), 83.
- 9) E.Yamasue, H.Hayashi and K.Ishihara: *Tetsu-to-Hagané*, **91** (2005), 68.
- 10) J.Tanabe, S.Kishi, S.Sato and K.Nagata: *Tetsu-to-Hagané*, **87** (2001), 515.