

鉄の話あれこれ

金属にも「水」と「油」がある 「銅」と「鉄」の二相分離

BC19 世紀 青銅器時代の最古の人工鉄はこの技術で取り出されたとの仮説が有力に

また、都市鉱山 スクラップからの有用金属の取り出し法として現在も先端技術であり続けている

先日大阪弥生博物館での講演会「古代ユーラシア大陸のアイアン・ロード」で、
昨年トルコ アンタリア高原のカマンカレホック遺跡で出とした世界最古の
鉄滓・鉄塊(ヒッタイト以前の青銅器時代)は

「含鉄銅鉱石の鉱滓から抽出されたものではないか?」との説が有力との報告を聞いた。

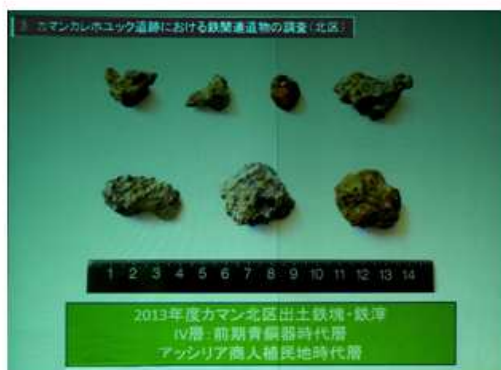


2014. 7. 19. 大阪府立弥生博物館で開催された愛媛大学 東アジア古代鉄文化研究センター
「古代ユーラシア大陸のアイアン・ロード」研究報告会で

青銅器時代の人工鉄

トルコ カマンカレホック遺跡で発掘された
ヒッタイト以前の世界最古の「鉄滓」と「鉄塊」

「この鉄滓と鉄塊は鉄を含む銅鉱石の鉱滓から抽出されたのでは?」との仮説報告



青銅器時代にどんな方法で作られたのか?
注目の的であったこの鉄滓と鉄塊

2014. 7. 19. 大阪府立弥生博物館で開催された
愛媛大学 東アジア古代鉄文化研究センター
研究報告会「古代ユーラシア大陸のアイアン・
ロード」で「この鉄滓・鉄塊は鉄を含む銅鉱石
の鉱滓から抽出された可能性が、一番近い」との
報告があった

青銅器時代にどんな方法で作られたのか、注目の的であったこの鉄滓と鉄塊 2014. 7. 19.
大阪府立弥生博物館で開催された「古代ユーラシア大陸のアイアン・ロード」 愛媛大学 東アジア
古代鉄文化研究センター 研究報告会で「この鉄滓・鉄塊は鉄を含む銅鉱石の鉱滓から抽出され
た可能性が一番近い」との報告があった。

話を聞いていて、はっと気が付いた。

「鉄」と「銅」とは 水と油。熔融状態では お互いにほとんどまじりあわず二層分離を起こす。
このため、鉄含有銅鉱石を酸化熔融すると比重の軽い鉄が上層 下層に銅の二層分離を起こし、上
層の鉄は酸化され、ほかのスラグと共に排出される。

青銅器時代 製銅プロセスの中で、ほかのスラグの中に鉄粒・鉄滓が含まれる可能性は大いにあり
うると...

話を聞いていて 昔勉強した銅と鉄の二相分離と金属状態図がすぐに頭に浮かんできた。

銅と鉄は金属の水と油。溶融すると両者はまじらず、二相に分離して、比重の大きい銅が下に鉄が上に二層分離する。

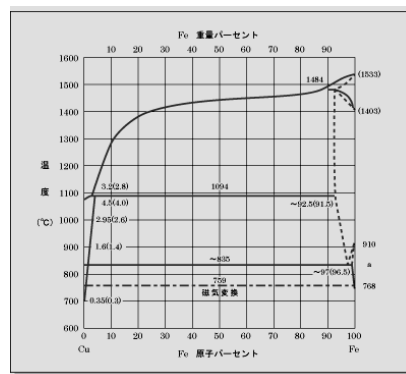
製銅のプロセスの過程で、銅鉱石に含まれた鉄が二層分離してスラグ(カラム)となつて上層に浮かぶのはよく知られている。

この反応過程で 温度や環境そして原料鉱石の不均質などで、部分的に還元雰囲気形成されると小さな鉄粒が形成され、スラグ内に取り込まれることはありうるのだらう。

青銅器時代に出現した鉄滓と鉄。 当時隕鉄素材は金よりも貴重な時代 製銅・精銅過程で偶然見つけれられた鉄滓・鉄塊が丹念に集められ、隕鉄素材に代わる人工鉄素材として 使われはじめたのか・・・。

ヒッタイト以前の鉄と 人工鉄の始まりが垣間見えてきました。

製銅の技術は一筋縄では行かぬと思ってきましたが、それが、製鐵のルーツにつながっているとの考え方 思い至らずです。 考えてみようとなつて・・・。



Cu-Fe2π 平衡状態図



含鉄銅鉱石から取り出された鉄・鉄滓はこんなプロセスか???

鉄を含む銅鉱石を無酸素状態で溶融すると比重の大きい溶銅相と比重の小さい溶鉄相に二層分離することができる。しかし、溶鉄相・溶銅層にはそれぞれ、数パーセントの銅濃度や鉄濃度があり、例えば、溶鉄相中の銅含有量を4%以下にはできない。しかし、ここに炭素(や鉛)と共に溶融すると、各々溶相中の鉄・銅濃度を著しく低減でき、ほぼ鉄・銅分離ができることが知られている。

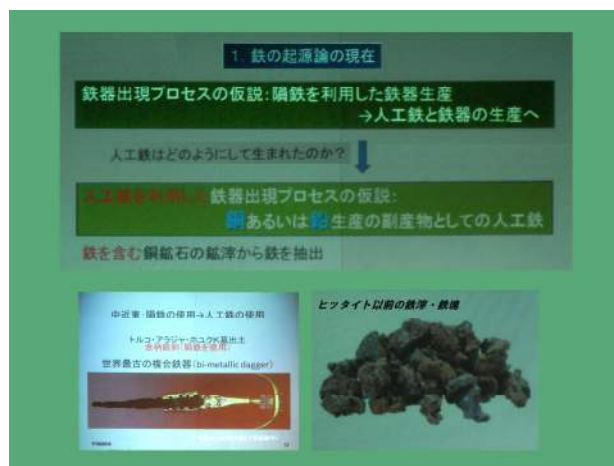
酸化雰囲気中では、上層分離された鉄は酸化され、鉄滓となつて溶銅の上に浮くことになる。

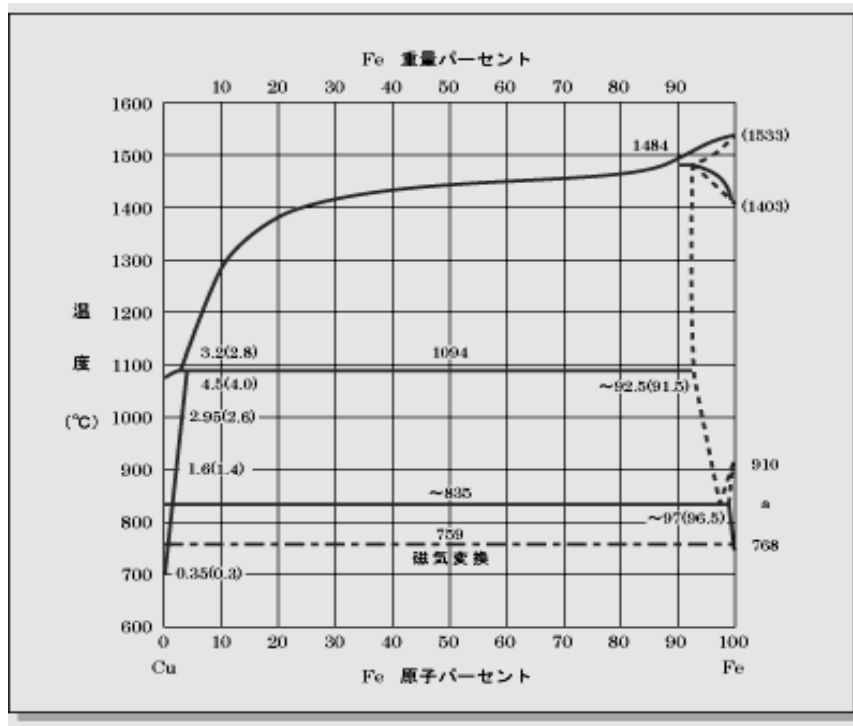
製銅プロセスを考えると原料である銅鉱石は通常 自然銅のほか、鉄を含む鉱石が主であり、木炭を加えた含鉄銅鉱石の溶融酸化反応であり、鉄分はカラムとしてスラグ排出される。ただし、部分的に高温還元雰囲気形成されている場所では、鉄は酸化されずに鉄粒などとなつて、滓中に取り込まれることになる。

この細かい鉄粒を集めて、それを鍛冶技術で不純物を排除して、鉄素材に仕上げることは可能と考えられる。

最初の人工鉄 アナトリア高原 カマンカレホユック遺跡で出土した最古の鉄滓・鉄塊はそんなプロセスの中で青銅器時代の中に出現したのであろうか・・・。

また、現在都市鉱山として スクラップからの有用金属取り出し法として、この二層分離技術は先端技術として躍進をつづけている。





Cu-Fe₂π 平衡状態図

金属の「水と油」 製銅プロセスでの「鉄」と「銅」の二層分離技術

金属の「水と油」 お互いにまじりあわぬ金属としてよく知られ、金属分離の重要技術として、用い続けられてきた。

銀の取り出し法として 有名な南蛮吹き

銀を含んだ粗銅と鉛を溶融し急冷して作った合金を加熱し、銅の融点以下で溶け出た含銀鉛を灰の上で加熱すると鉛は灰に吸収され、最後に銀だけが残る。これによって純度の高い精銅を得ると共に、銀を採集する。

現在も金属分離法の先端技術として進化を続け、今都市鉱山・スクラップからの銅などの金属や有用レア金属の取り出し法として、脚光を浴びている。

◆ 現代の先端技術 銅と鉄の溶解分離技術 <1>

銅と鉄の溶解分離技術 岩手大学工学部材料物性工学科 材料学助教授 山口勉功

http://www.ccrd.iwate-u.ac.jp/pc/event/041101/pdf/ma_16.pdf

開発の背景

銅品位の高い含銅鉄スクラップは、銅製錬工程に戻し処理されて、銅が回収されているが、低品位の銅スクラップは本来の銅製錬の効率を低下させる等の問題を生じるため、銅品位が約30%Cu 以上のスクラップしか処理できない。

一方、ごみ処理施設やシュレッダーダスト焼却施設から出る焼却灰中の金属残渣等の低品位銅スクラップも今後はかなり発生することが予想され、低品位の銅スクラップをそのまま処理することは効率が悪いので、スクラップの銅品位を高める方法の開発が望まれている。

内容

ごみ処理施設やシュレッダーダスト焼却施設等から出る焼却灰中の金属残渣等の低品位銅スクラップから、銅を濃縮分離し銅を回収する。

炭素飽和下で、Cu-Fe-C 3 元系融体は 鉄が富化した溶鉄相と銅が富化した溶銅相の 2 液相に分離する



図 1 銅相と鉄相の二相分離

この現象（図1）を利用し、低品位の含銅スクラップから銅を濃縮する。

炭材共存下でスクラップを溶解するという極めて簡単な方法で、銅と鉄を分離し高品位（97%Cu）の銅を回収できる利点があり、この銅は銅スクラップとして市場価値がある。

また、実際の溶解分離方法としては、低品質の鑄鉄を溶解するようなキューボラ型の炉で溶解できる。

この溶解分離プロセスの実用化にはそれほど多額の設備費を要さず、極めて単純な装置で実現できることが予想される。

◆ 現代の先端技術 銅と鉄の溶解分離技術 <2>

卵型二液相分離合金 東北大学大学院工学研究科 及川 勝成・大沼 郁雄

<http://web.bureau.tohoku.ac.jp/manabi/manabi47/mm47-1.html>

「水と油」は、仲が悪いものの代名詞としてよく用いられます。

これは、水に対して油は溶け込まないし、逆に油にも水は溶け込まないためです。

また、両者を機械的に混合しても、時間がたつと水と油の2つに分離してしまうことは、サラダドレッシングなどでもよく見られます。

このような現象は二液相分離と呼ばれ、金属材料学的にも非常に重要な現象です。

金属で「水と油」の関係にある元素として、「鉄」と「銅」があります。

これらの合金では1,430℃以上の高温ではどんな割合でも溶け合いますが、低温では仲が悪く、「鉄」を多く含む相と「銅」を多く含む相へ二液相分離してしまいます。

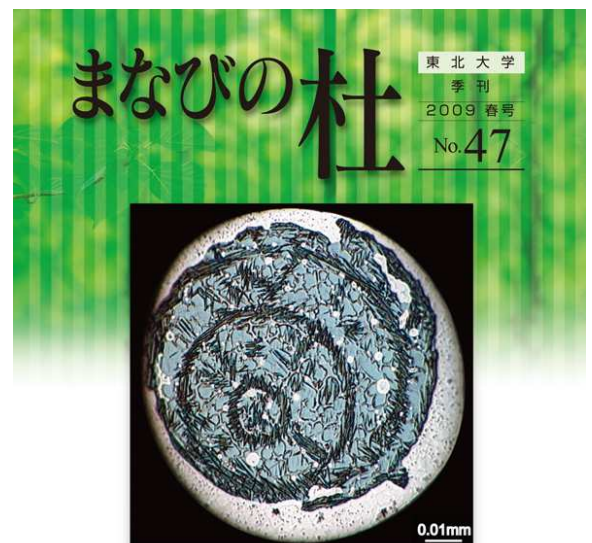
写真は、鉄-銅基合金の液滴を1秒以内に室温まで急冷することができるアトマイズ法で作製した粉末の断面を、光学顕微鏡で撮影したものです。外側が銅に富む相で内側が鉄に富む相です。

通常の方法で冷却した場合、地上では上下に分かれてしましますが、無重力状態の宇宙実験でこのような構造が得られることが知られていました。

この写真は、地上の実験でも形成されることを私たちが世界に先駆けて示したものです。（文献参照）このような特異な構造は分離する2つの液体間の表面張力が温度によって大きく変化するためと考えられ、「鉄」と「銅」だけでなく二液相分離する合金系において生じる現象であり、鉛を使用しない環境に優しいハンダ材料、高性能触媒など多くの用途が期待されます。

C. P. Wang, X. J. Liu, I. Ohnuma, R. Kainuma and

K. Ishida, Science, 297(2002) 990.



参考 和鉄の道 Iron Road

1. 和鉄の道【8】口絵 2008 1. 鉄器時代の幕開け【1】

器時代を開いたヒッタイトの「鉄」 その強さの秘密は良質の鉄「鋼」

世界最古の人工鉄 その中味は「鋼」だった BC19世紀

<http://www.infokkna.com/ironroad/dock/iron/8iron00.pdf>

2. 愛媛大学東アジア古代鉄研究所 第6回国際シンポジウム「鉄と匈奴」聴講記録

東西ユーラシア大陸を結ぶ金属器・鉄器文化の道《Metal Road & Iron Road》探求

<http://www.infokkna.com/ironroad/2013htm/iron9/1311kyoudo00.htm>

3. 日本最古の銅山 奈良の大仏の銅を産出した「長登銅山」を訪ねて 2008. 6. 10.

長登銅山の銅鉱床・銅鉱石の変遷と銅製錬技術 銅の製錬も鉄と同じく一筋縄ではなかった

<http://www.infokkna.com/ironroad/2008htm/iron4/0808naga00.htm>

【参考図面】

鉄の話あれこれ

金属にも「水」と「油」がある「銅」と「鉄」の二相分離

都市鉱山 スクラップからの有用金属の取り出し法として先端技術に

先日大阪弥生博物館での講演会「古代ユーラシア大陸のアイアン・ロード」で、昨年トルコ アナトリア高原のカマンカレホ ユック遺跡で出た世界最古の鉄滓・鉄塊(ヒッタイト以前の青銅器時代)は「含鉄銅鉱石の鉱滓から抽出されたものではないか?」との説が有力との報告を聞いた。

聞いていて 昔勉強した銅と鉄の二相分離と金属状態図がすぐに頭に浮かんできた。
銅と鉄は金属の水と油。溶融すると両者はまじらず、二相に分離して、比重の大きい銅が下に鉄が上に二層分離する。製銅のプロセスの過程で、銅鉱石に含まれた鉄は二層分離してスラグ(カミ)となって分離する。この過程で 部分的に還元雰囲気形成されると鉄粒がスラグ内に取り込まれるだろう。

青銅器時代に出現した鉄滓と鉄。当時隕鉄素材は金よりも貴重な時代 製銅・精銅過程で偶然見つけられた鉄滓・鉄塊が丹念に集められ、隕鉄素材に代わる人工鉄素材として 使われはじめたのか……。

ヒッタイト以前の鉄と 人工鉄の始まりが垣間見えてきました。

2014.7.19. 大阪府立弥生博物館で開催された
「愛媛大学 東アジア古代鉄文化研究センター 「古代ユーラシア大陸のアイアン・ロード」研究報告会」



ヒッタイト以前の青銅器時代(前期青銅器時代 BC3000~2000)の鉄滓・鉄塊

製銅の技術は一筋縄では行かぬと思ってきましたが、それが、製鉄のルーツにつながっているとの考え方 思い至らずです。考えてみよう……。

青銅器時代の人工鉄

トルコ カマンカレホ ユック遺跡で発掘された ヒッタイト以前の世界最古の「鉄滓」と「鉄塊」

「この鉄滓と鉄塊は鉄を含む銅鉱石の鉱滓から抽出されたのでは?」との仮説報告



青銅器時代にどんな方法で作られたのか?
注目の的であったこの鉄滓と鉄塊

2014.7.19. 大阪府立弥生博物館で開催された
愛媛大学 東アジア古代鉄文化研究センター
研究報告会「古代ユーラシア大陸のアイアン・ロード」で「この鉄滓・鉄塊は鉄を含む銅鉱石の鉱滓から抽出された可能性が、一番近い」との報告があった

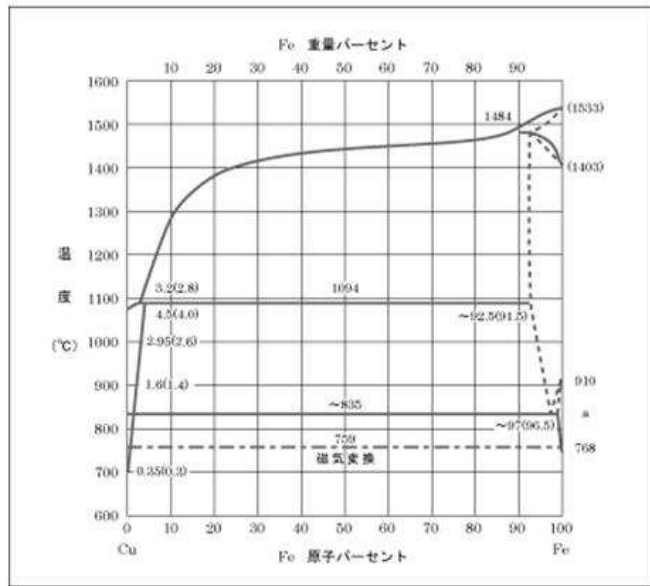
青銅器時代にどんな方法で作られたのか、注目の的であったこの鉄滓と鉄塊 2014.7.19. 大阪府立弥生博物館で開催された「古代ユーラシア大陸のアイアン・ロード」 愛媛大学 東アジア古代鉄文化研究センター 研究報告会で「この鉄滓・鉄塊は鉄を含む銅鉱石の鉱滓から抽出された可能性が一番近い」との報告があった。

話を聞いていて、はっと気が付いた。

「鉄」と「銅」とは 水と油。溶融状態では お互いにほとんどまじりあわず二層分離を起こす。このため、鉄含有銅鉱石を酸化溶融すると比重の軽い鉄が上層 下層に銅の二層分離を起こし、上層の鉄は酸化され、ほかのスラグと共に排出される。

青銅器時代 製銅プロセスの中で、ほかのスラグの中に鉄粒・鉄滓が含まれる可能性は大いにありうると……

含鉄銅鉱石から取り出された鉄・鉄滓はこんなプロセスか???



第1図 Cu-Fe₂π 平衡状態図
注1 ()内の数字は、含量%を示す

鉄を含む銅鉱石を無酸素状態で溶融すると比重の大きい溶銅相と比重の小さい溶鉄相に二層分離することができる。しかし、溶鉄相・溶銅層にはそれぞれ、数パーセントの銅濃度や鉄濃度があり、例えば、溶鉄相中の銅含有量を4%以下にはできない。しかし、ここに炭素(や鉛)と共に溶融すると、各々溶相中の鉄・銅濃度を著しく低減でき、ほぼ鉄・銅分離ができることが知られている。

酸化雰囲気中では、上層分離された鉄は酸化され、鉄滓となって溶銅の上に浮くことになる。

製銅プロセスを考えると原料である銅鉱石は通常、自然銅のほか、鉄を含む鉱石が主であり、木炭を加えた含鉄銅鉱石の溶融酸化反応であり、鉄分はカラムとしてスラグ排出される。ただし、部分的に高温還元雰囲気形成されている場所では、鉄は酸化されずに鉄粒などとなって、滓中に取り込まれることになる。細かい鉄粒を集めて、それを鍛冶技術で不純物を排除して、鉄素材に仕上げることは可能と考えられる。

最初の人工鉄 アナトリア高原 カマンカレホック遺跡で出土した最古の鉄滓・鉄塊はそんなプロセスの中で青銅器時代の中に出現したのであるか……。

また、現在都市鉱山として スクラップからの有用金属取り出し法として、この二層分離技術は先端技術として躍進をつづけている。



この製銅プロセスでの「鉄」と「銅」の二層分離

金属の「水と油」 お互いにまじりあわぬ金属としてよく知られ、金属分離の重要技術として、現在も金属分離法の先端技術として、進化を続け、今 都市鉱山・スクラップからの銅などの金属そして有用レア金属の取り出し法として、脚光を浴びている。

● 銀の取り出し法として 有名な南蛮吹き

銀を含んだ粗銅と鉛を溶融し急冷して作った合金を加熱し、銅の融点以下で溶け出た含銀鉛を灰の上で加熱すると鉛は灰に吸収され、最後に銀だけが残る。これによって純度の高い精銅を得ると共に、銀を採集する。

「水と油」あまり印象のいい言葉ではありませんが、4000年も前から磨かれ続けてきた金属の二層分離技術。こんな技術もたたら製鉄の周辺にはあったのだと……。

岩手大学工学部 材料物性工学科 材料学助教授・山口 勉功

銅と鉄の溶融分離技術

http://www.ccrd.iwateu.ac.jp/pc/event/041101/pdf/ma_16.pdf

開発の背景

銅品位の高い含銅鉄スクラップは、銅製錬工程に戻し処理され銅が回収されている。しかしながら低品位の銅スクラップは本来の銅製錬の効率を低下させる等の問題を生じるため、銅品位が約30%Cu以上のスクラップしか処理できない。一方、ごみ処理施設やシュレッダーダスト焼却施設から出る焼却灰中の金属残渣等の低品位銅スクラップも今後かなり発生することが予想される。低品位の銅スクラップをそのまま処理することは効率が悪いので、スクラップの銅品位を高める方法の開発が望まれている。

内容

ごみ処理施設やシュレッダーダスト焼却施設等から出る焼却灰中の金属残渣等の低品位銅スクラップから、銅を濃縮分離し銅を回収する。炭素飽和下でCu-Fe-C3系系融体は、鉄が富化した溶鉄相と銅が富化した溶銅相の2液相に分離する現象(図1)を利用し、低品位の含銅スクラップから銅を濃縮する。



卵型二液相分離合金

東北大学大学院工学研究科 及川 勝成・大沼 郁雄

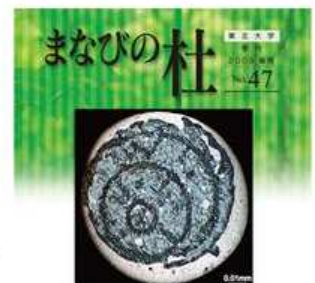
<http://web.bureau.tohoku.ac.jp/manabi/manabi47/mm47-1.html>

「水と油」は、仲が悪いものの代名詞としてよく用いられます。これは、水に対して油は溶け込まない。逆に油にも水は溶け込まないためです。また、両者を機械的に混合しても、時間がたつと水と油の2つに分離してしまうことは、サラダドレッシングなどでもよく見られます。このような現象は二液相分離と呼ばれ、金属材料科学的にも非常に重要な現象です。

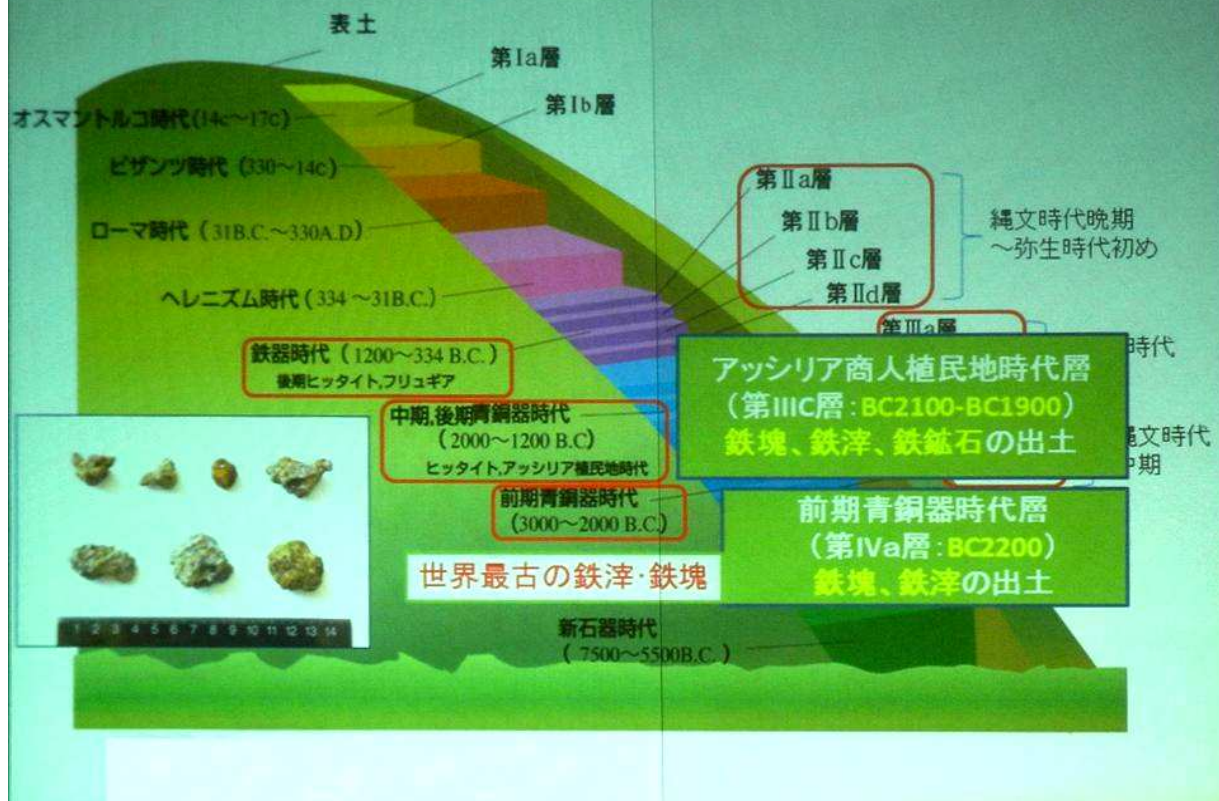
金属で「水と油」の関係にある元素として、「鉄」と「銅」があります。これらの合金では1430℃以上の高温ではどんな割合でも溶け合いますが、低温では仲が悪く「鉄」を多く含む相と「銅」を多く含む相へ二液相分離してしまいます。写真は、鉄-銅合金の液滴を1秒以内に室温まで急冷することができるアトマイズ法で作製した粉末の断面を、光学顕微鏡で撮影したものです。外側が銅に富む相で内側が鉄に富む相です。

通常の方法で冷却した場合、地上では上下に分かれてしましますが、無重力状態の宇宙実験でこのような構造が得られることが知られていました。この写真は、地上の実験でも形成されることを私たちが世界に先駆けて示したものです。(文献参照)このような特異な構造は分離する2つの液体間の表面張力が温度によって大きく変化するためと考えられ、「鉄」と「銅」だけでなく二液相分離する合金系において生じる現象であり、鉛を使用しない環境に優しいハンダ材料、高性能触媒など多くの用途が期待されます。

C.P. Wang, X.J. Liu, I. Ohnuma, R. Kainuma and K. Ishida, Science, 297(2002) 990.



2. カマンカレホユック遺跡とアナトリア考古学研究所



1. 鉄の起源論の現在

