

「まほろん」における復元たたら製鉄からの鉄塊と スラグ中の元素濃度及び金属学的組織

武蔵工業大学 平井昭司・加藤将彦・村岡弘一・岡田往子

1 はじめに

2003年11月1日～2日に福島県文化財センター白河館『まほろん』において、「鉄づくり」イベントが行われた。ここでは、砂鉄を原料として平安時代の炉形の大きさを復元したたたら炉を操業し、鉄作りが行われた。本研究報告は、この鉄製錬過程において生産された鉄塊及びスラグ中の含有元素濃度と金属学的組織からこれら物質を評価することを目的とした。

2 復元たたら

たたら炉（炉幅：60cm、炉長：110cm、炉高：110cm）は、大船迫A遺跡・15号製鉄炉を元に復元したものである。原料には砂鉄（福島県西白河郡大信村隈戸川産）、燃料には木炭を用い、空気供給に踏み鞆を使用して操業を行った。総計、砂鉄：132.3kgと木炭：279.1kgを投入して、鉄：34.0kgおよび鉄滓：60.2kgが生成された。

3 分析試料

本たたら炉により製鉄の操業を行い、そこから分析資料を採取した箇所を概略を図1に示す。また、分析のために試料を切削した箇所を図2に示す。なお、鉄塊（特大）の炭素及び硫黄を定量するためAとBの箇所を複数分析したので、その箇所も示す。分析試料は、手動ダイヤモンドカッターを使用して鉄塊の金属部を切削した。砂鉄及びスラグ試料は約数gの試料をメノウ製乳鉢により粉砕（100 μ m以下）・均質化したものを採取した。鉄塊（特大）は炉の底部分にあったもので、黒色部と光沢部よりそれぞれ試料採取を行った。

また、本操業とは別に、刀匠藤安将平氏が同一砂鉄を原料に鉄作りした鉄塊も分析試料、鉄塊（藤安）とした。

鉄塊A及び鉄塊Bは、操業終了時に鉄塊を割ったときに剥がれた資料である。鉄塊（特大）は、炉底に残った資料であり、川鉄テクノロジーサーチで一部を切削した資料である。スラグ5は、操業約5時間後の5回目の炉底から流れ出した鉄滓で、スラグ8は、約8時間後の8回目の炉底から流れ出した鉄滓である。

鉄塊AとBの表面は、ごつごつとし、黒色部と茶褐色の部分がある。切断すると内部は、銀色の金属部があり、Bの切断内部には小さな空洞も見られた。鉄塊（藤安）もほぼ鉄塊A、B

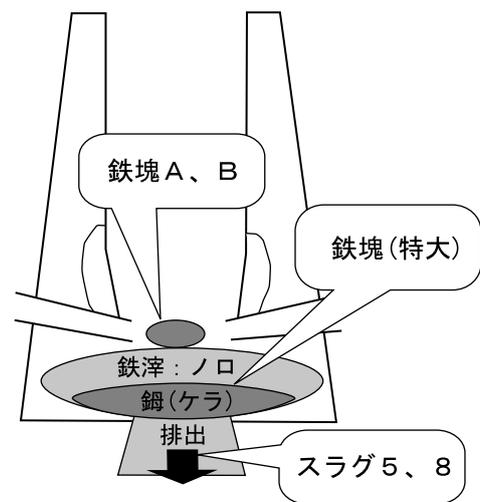


図1 たたら炉からの分析資料の採取箇所

と類似して表面がごつごつしているが、黒色部以外に少し黄色がかった金属光沢の部分も見られ、切断内部は銀色の金属部で、約1mm φ程度の小さな空洞も沢山見られた。鉄塊（特大）は、炉底に固まっていた大きな鉄とスラグの混ざった平板状の塊であり、たたら炉の端に位置したところのものである。縦に切断すると金属部と黒色のスラグ部がはっきりと分かり、また、数多くの空洞部も見られた。スラグ5と8の表面は、滑らかな黒色の表面で、流れ出した様子が残っている。その裏側には土や小さな小石が挟まりざらざらしていた。切断内部も黒色をしているが、硬い状態である。

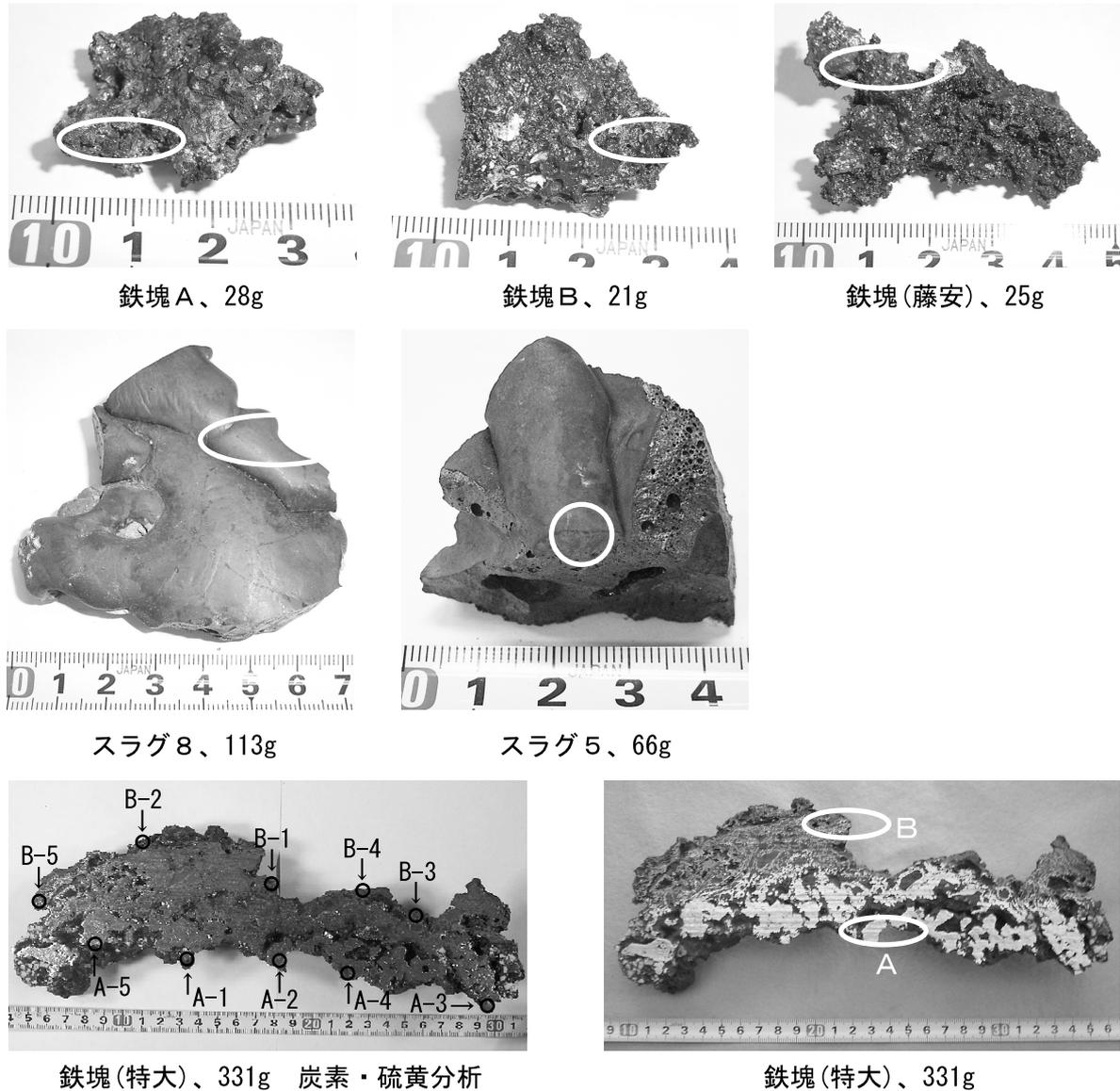


図2 分析資料と分析試料の採取箇所

4 分析法

1) 燃焼赤外線吸収法

炭素と硫黄の定量を行うために、(株)堀場製作所製 炭素・硫黄分析装置 EMIA-510 を使用

した。本装置は管状炉式燃焼赤外線吸収法を用いた装置である。分析条件を表1に示す。また、実試料の分析を行う前に、予め表2に示す(社)日本鉄鋼連盟製の鉄鋼標準物質(炭素濃度:0.042～4.73%、硫黄濃度:0.0057～0.346%)を用いて分析をし、補正曲線を作成して、試料重量が0.1g程度であれば炭素については1%以下、硫黄については5～6%程度の誤差範囲内で分析できることを確認してから分析を行った。そのため分析用の試料を手動ダイヤモンドカッターで切り出す際、各試料の重量は0.1g程度になるようにした。

2) 蛍光X線分析法

(株)島津製作所製 蛍光X線分析装置 EDX-800 を使用して表3の条件で分析を行った。鉄塊においては試料切断面の光沢部分、砂鉄及びスラグにおいては試料を粉碎し粉末状にしたものを加圧成型(5t・10秒)したもの、鉄塊(特大)からは黒部分と光沢部分よりそれぞれ分析を行った。

元素の定量には、FP(ファンダメンタル・パラメーター)法と検量線(EC)法の2種類の方法を検討し、主成分元素はFP法により、また、微量元素については検量線法を用いて行った。FP法とは測定強度から理論的に各元素ごとの感度係数を求め、検出された元素の合計で濃度を100%と計算する方法であり、エネルギー分散型の特徴である多元素定量、特に主成分の定量に効果がある分析法である。しかし、微量元素の定量においては全く利用できず、今までのデータから濃度0.1%未満の元素は解析が難しい。一方、EC法は、濃度が既知な標準試料(予め中性子放射化分析法で定量した鉄滓試料)あるいは標準物質を用いて、測定強度と濃度の間での回帰直線を算出して定量する方法で、0.1%未満の元素を定量することができる。しかし、TiとVを定量する場合、Tiの K_{β} (4.93 keV)とVの K_{α} (4.95 keV)が近接するので、共存補正のプログラムにより両ピークを分離し、解析を行わなければならない。

3) 機器中性子放射化分析法

蛍光X線分析法による定量では、分析の真度が他の分析法より劣るので、一部の試料を機器中性子放射化分析を行い、比較検討を行った。分析試料の中性子照射には日本原子力研究所のJRR-4の研究用原子炉を使用した。放射化した試料の γ 線測定は、高純度Ge検出器と4096チャンネル波高分析器からなる γ 線スペクトロメトリーにより行い、解析は、本研究室で開発したGAMA03プログラムで解析した。放射化するための中性子照射条件及び γ 線測定するための

表1 炭素・硫黄分析装置の分析条件

燃焼管温度	1450°C	
測定時間	炭素	60秒
	硫黄	70秒
待ち時間	3秒	

表2 使用した鉄鋼標準物質

試料No.	濃度(%)	
	炭素	硫黄
JSS057-6	0.52	0.0057
JSS242-10	—	0.030
JSS030-7	0.196	0.0076
JSS102-6	4.73	0.0177
JSS174-7	0.042	—
JSS243-4	—	0.346

表3 蛍光X線分析装置の分析条件

X線管球	Rh管球(25W)
測定X線	K_{α}
印加電圧	Na-Sc: 15kV
	Ti-U: 50kV
測定時間	1000秒(Live Time)
雰囲気	真空

条件を表4に示す。また、表5には元素を定量するために注目する放射性核種とその半減期と放出する γ 線エネルギーを示す。放射化分析に使用した試料は、砂鉄、スラグ5、スラグ8、鉄塊Aを選んだ。分析に使用した試料量は、砂鉄(79.7mg)、スラグ5(78.5mg)、スラグ8(68.6mg)、鉄塊A(96.6mg)である。元素の定量は、同時に照射した標準試料の γ 線強度との比較から算出した。標準試料は、日本鉄鋼連盟製の高純度鉄認証標準物質(JSS 001-3, 001-4, 003-4)、既に定量を行った遺跡スラグ試料、国立環境研究所製の粉塵認証標準物質(NIES 8)、Ti及びV標準液、高純度鉄(Mn極微量)を使用した。なお、Mnの定量においては、 $^{59}\text{Fe}(n, p)^{56}\text{Mn}$ 反応により ^{56}Mn が生成するので、高純度鉄(Mn極微量)を用いてFeからの寄与(Mn 28.5 $\mu\text{g}/\text{Fe 1g}$)を計算し、補正を行った。また、Crの定量においては、 $^{54}\text{Fe}(n, \alpha)^{51}\text{Cr}$ 反応により ^{51}Cr が生成するので、高純度鉄(Cr極微量)を用いてFeからの寄与(Cr 8.32 $\mu\text{g}/\text{Fe 1g}$)を計算し、補正を行った。

表4 中性子照射条件及び γ 線測定条件

熱中性子束密度 ($n \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)	照射時間	冷却時間	測定時間	測定位置 Ge検出器の 垂直方向	分析元素	
9.1×10^{11} 気送管	S1 (短寿命核種)	60sec	2~15min	400sec	100, 200mm	(Na) Mg Al Ca Ti V Mn
1.5×10^{12} Tパイプ(水力)	L1 (中寿命核種)	6hr	2~3day	10000sec 1200sec	60mm 150mm	Na K Ga As Br Mo (Sb) Ba La Sm Yb W U
	L2 (長寿命核種)		8~11day	20000sec	2mm	Sc Cr Fe Co Ni Se Rb Sr Zr Sn Sb Cs Ba Ce Tb Lu Hf Ta Th

表5 中性子放射化分析に使用する核データ

元素	核反応	生成核種	半減期	γ 線エネルギー (keV)	元素	核反応	生成核種	半減期	γ 線エネルギー (keV)
Na	(n, γ)	Na-24	15.02 h	1369, 1732	Cd	(n, γ)	Cd-115	2.23 d	336
Mg	(n, γ)	Mg-27	9.46 m	1014	In	(n, γ)	In-116	54 m	417, 1097
Al	(n, γ)	Al-28	2.24 m	1779	Sn	(n, γ)	Sn-113	115 d	392
Si	(n, p)	Al-29	6.6 m	1273	Sb	(n, γ)	Sb-122	2.8 d	564
S	(n, γ)	S-37	5.1 m	3102	Sb	(n, γ)	Sb-124	60.2 d	603, 1691
Cl	(n, γ)	Cl-38	37.3 m	1642, 2168	Te	(n, γ , β^-)	Te-131	8.04 d	365
K	(n, γ)	K-42	12.36 h	1525	I	(n, γ)	I-128	25 m	443
Ca	(n, γ)	Ca-49	8.72 m	3084	Cs	(n, γ)	Cs-134	2.063 y	605, 796
Sc	(n, γ)	Sc-46	83.8 d	889, 1121	Ba	(n, γ)	Ba-131	12.0 d	496
Ti	(n, γ)	Ti-51	5.8 m	320	La	(n, γ)	La-140	40.3 h	329, 478, 1596
V	(n, γ)	V-52	3.76 m	1434	Ce	(n, γ)	Ce-141	32.5 d	145
Cr	(n, γ)	Cr-51	27.7 d	320	Pr	(n, γ)	Pr-142	19.2 h	1576
Mn	(n, γ)	Mn-56	2.58 h	847, 1811	Nd	(n, γ)	Nd-147	11.0 d	91.1
Fe	(n, γ)	Fe-59	44.6 d	1099, 1292	Sm	(n, γ)	Sm-153	46.8 d	103
Co	(n, γ)	Co-60	5.27 y	1173, 1333	Eu	(n, γ)	Eu-152	13.1 y	1408
Ni	(n, p)	Co-58	70.8 d	811	Tb	(n, γ)	Tb-160	72 d	879, 966, 1178
Cu	(n, γ)	Cu-66	5.1 m	1039	Dy	(n, γ)	Dy-165	2.33 h	95
Zn	(n, γ)	Zn-65	244 d	1116	Yb	(n, γ)	Yb-175	101 h	396
Ga	(n, γ)	Ga-72	14.1 h	630	Lu	(n, γ)	Lu-177	6.71 d	113, 208
As	(n, γ)	As-76	26.3 h	559	Hf	(n, γ)	Hf-181	42.4 d	482
Se	(n, γ)	Se-75	121 d	136, 265	Ta	(n, γ)	Ta-182	115 d	1221
Br	(n, γ)	Br-82	35.34 h	777	W	(n, γ)	W-187	23.9 h	686
Rb	(n, γ)	Rb-86	18.8 d	1077	Ir	(n, γ)	Ir-192	74.2 d	317
Sr	(n, γ)	Sr-85	64.0 d	514	Au	(n, γ)	Au-198	2.696 d	412
Zr	(n, γ)	Zr-95	64.0 h	724, 757	Hg	(n, γ)	Hg-203	46.8 d	279
Mo	(n, γ)	Mo-99	2.75 d	141	Th	(n, γ , β^-)	Pa-233	27.0 d	312
Ag	(n, γ)	Ag-110	252 d	658	U	(n, γ , β^-)	Np-239	2.35 d	106, 227, 278

4) 組織観察及びEPMAによる分析

鉄塊（特大）について、黒部分及び光沢部分から、直径1インチ以内の大きさに切り出したものを型に入れ、エポキシ系樹脂で埋め込み、硬化させた。その後、表6の条件で研磨を行い、顕微鏡で組織観察するとともにEPMA（電子プローブマイクロアナリシス）により組織の画像を測定した。EPMAの装置は、日本電子（株）製のJXA-8100/8200で電子顕微鏡の機能とエネルギー分散型の特性X線スペクトロメトリーの機能を有している。試料の測定は、加速電圧；15 kV、照射電流； 1.8×10^{-7} Aの条件で行った。

表6 研磨の条件

	ペーパー・バフ	砥粒とサイズ	伸展液	1箇所当たりの 圧力（ポンド）	研磨機の 回転数（rpm）	試料ホルダー の回転方向	研磨時間 （分：秒）
粗研磨	耐水研磨紙	#320 #400 #600 #800	水道水	5	120	時計回り	1:00
中間研磨	テクスメット1000	ダイヤモンドペー スト3ミクロン	メタダイ液	5	120	反時計回り	2:30
最終仕上げ 研磨	マイクロクロス	マスターポリッシュ	ラッピングオ イル蒸留水	5	120	時計回り	2:00

5 結果及び考察

1) 炭素および硫黄の定量結果

原料である砂鉄、鉄塊（藤安）、鉄塊A、鉄塊B、スラグ8、鉄塊（特大）A及び鉄塊（特大）B試料の3箇所乃至5箇所から炭素及び硫黄用の試料を採取あるいは削り出し、分析を行った。表7にはそれぞれの分析結果を示した。また、図4及び図5にはそれぞれのデータを棒グラフで表示した。

表7 たたら鉄試料中の炭素及び硫黄濃度

		1回目	2回目	3回目			平均値	標準偏差	相対標準 偏差(%)
原料：砂鉄	試料重量（g）	0.104	0.107	0.102	—	—	0.031	0.001	3
	C濃度（%）	0.030	0.031	0.032	—	—	0.031	0.001	3
	S濃度（%）	0.027	0.026	0.027	—	—	0.027	0.000	1
鉄塊（藤安）	試料重量（g）	0.107	0.140	0.117	—	—	0.653	0.090	14
	C濃度（%）	0.586	0.618	0.755	—	—	0.653	0.090	14
	S濃度（%）	0.002	0.002	0.002	—	—	0.002	0.000	14
鉄塊A	試料重量（g）	0.151	0.160	0.096	—	—	0.256	0.040	11
	C濃度（%）	0.267	0.212	0.290	—	—	0.256	0.040	11
	S濃度（%）	0.016	0.014	0.015	—	—	0.015	0.001	8
鉄塊B	試料重量（g）	0.151	0.142	0.134	—	—	0.333	0.045	13
	C濃度（%）	0.343	0.284	0.371	—	—	0.333	0.045	13
	S濃度（%）	0.018	0.019	0.016	—	—	0.018	0.002	12
スラグ8	試料重量（g）	0.103	0.101	—	—	—	0.097	0.010	5
	C濃度（%）	0.089	0.104	—	—	—	0.097	0.010	5
	S濃度（%）	0.058	0.066	—	—	—	0.062	0.006	10
鉄塊（特大）A	試料名	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5			
	試料重量（g）	0.118	0.128	0.120	0.167	0.150			
	C濃度（%）	0.033	0.075	0.249	0.154	0.328	0.168	0.122	73
	S濃度（%）	0.036	0.015	0.013	0.013	0.021	0.020	0.010	50
鉄塊（特大）B	試料名	B-1	B-2	B-3	B-4	B-5			
	試料重量（g）	0.149	0.139	0.168	0.103	0.118			
	C濃度（%）	0.027	0.101	0.056	0.040	0.069	0.058	0.029	49
	S濃度（%）	0.007	0.014	0.024	0.012	0.012	0.014	0.006	45

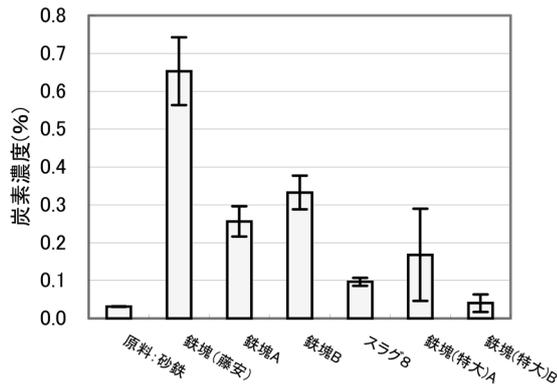


図4 たたら鉄試料中の炭素濃度

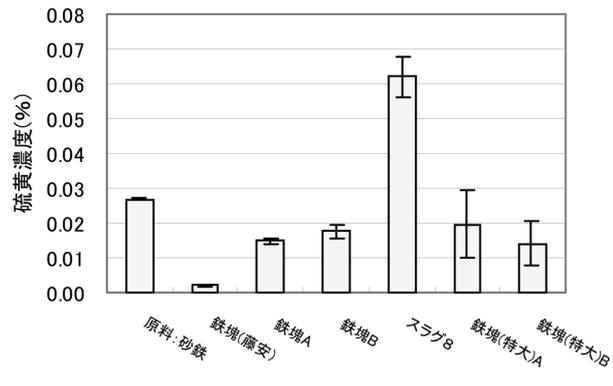


図5 たたら鉄試料中の硫黄濃度

図4は試料中の炭素濃度、図5は硫黄濃度で、各濃度は分析結果の平均値である。また、誤差棒は標準偏差を示している。図4から今回作られた鉄の炭素濃度が約0.2～0.3%であったことから軟鋼に近い鉄であった。別なところで同様な方法で作られた鉄塊(藤安)と比較すると、約0.7%より半分以下とかなり低い炭素濃度であることが分かる。恐らく、供給された空気量が過剰に多く、鉄塊中の炭素が燃焼してしまった現われかと思う。鉄塊(特大)についての結果を見ると、黒色部分(B)では0.1%を大きく下回っていて炭素濃度が低く、スラグ8の結果と同様な濃度であった。一方、光沢部分(A)は約0.17%の炭素濃度が得られ、鉄塊A、Bより低い濃度になっていた。鉄塊(特大)の誤差棒をみると50%を越す値で、分析する箇所ごとに大きな違いがあることが分かり、比較的高い濃度の箇所は、鉄塊AあるいはBの試料とも類似していた。後に述べるが鉄塊(特大)の分析箇所にはスラグ分が含まれているところもあり、低濃度であった。すなわち、この鉄塊(特大)試料中には鉄部分とスラグ状の部分が同時に存在する試料であることからこのようなことが生じた。さらに、原料の砂鉄と鉄塊中の炭素濃度を比較すると、製錬後は反応原理に従い鉄塊中に炭素が取り込まれ炭素濃度が高くなっている様子が分かった。

図5の硫黄濃度については、鉄塊(特大)Bのスラグ部分があるがどの鉄塊試料においてもほとんどが0.02%以下と低く、流出滓のスラグ8の場合のみ0.06%程度と明らかに鉄塊試料よりも高い濃度であった。また、砂鉄と鉄塊を比較すると、製錬後は炭素とは逆に硫黄濃度が低くなっていた。さらに硫黄は排出されスラグ中に取り込まれ高濃度になっていた。

2) 蛍光X線分析による結果

蛍光X線分析法によりFe濃度を測定した結果が図6である。主成分は、FP法により解析の精度は高いが、微量なSiをFP法で解析するため、感度係数を微量成分に合わせ、変化させている。しかし、Fe濃度は真の値より、多少低めである。後述する放射化分析法の値がより真の値に近い。鉄塊(藤安)、鉄塊A、鉄塊BのFe濃度は、約94%程度と比較的濃度が高く、Fe金属ができていることが分かった。また、鉄塊(特大)の光沢部分(A)も93%の濃度であり、Fe金属部であることが分かった。次に、スラグ8のFe濃度は、約47%程度で、砂鉄濃度約61%より低かった。製錬過程でFeが鉄金属部に集まり、スラグ部に不純物が多く集まるこ

とを考えると Fe 濃度が減少し、砂鉄の濃度より低くなることは予想がつく。また、鉄塊（特大）の黒色部分 (B) の Fe 濃度が、59%であることは、この部分がスラグと鉄金属あるいは鉄酸化物との混合成分であるように推察できる。

図 7 には各試料中の Si 濃度の様子を示している。図から明らかなように鉄塊中における Si 濃度は 0.2 ~ 0.6%程度と砂鉄の 1%よりも低いが、鉄塊中には依然としてこれら元素が含有している。スラグ 8 での Si 濃度は約 7%と砂鉄に比較してかなり高い。この大部分は炉壁（粘土）からのものが大部分であると推察できる。鉄塊（特大）の黒色部分 (B) の部分では、スラ

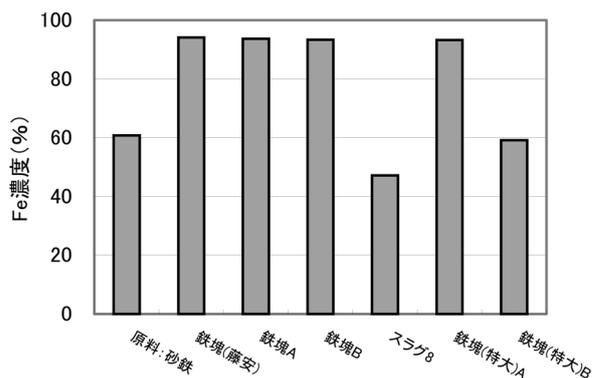


図 6 各試料中の Fe 濃度

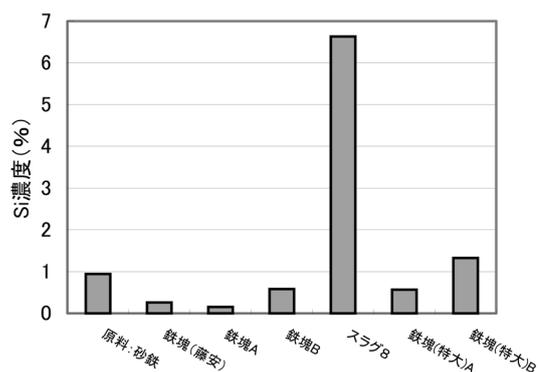


図 7 各試料中の Si 濃度

グ 8 ほどではないが、1%を超えた程度の濃度である。

3) 機器中性子放射化分析による結果

表 8 に機器中性子放射化分析した結果を示す。分析試料として 4 試料のみを分析したが、微量元素を含めて 30 元素を定量した。先に蛍光 X 線分析法による Fe 濃度を示したが、真値としては、中性子放射化分析法の方が信頼性高く、鉄塊 A で約 100% になっていることから、蛍光 X 線分析法の約 95% の値は本来 100% に近い値であることが推測できる。また、砂鉄の特有な Ti 及び V の濃度変化を見た場合、スラグ 5 と 8 の濃度は、砂鉄より見かけ上小さくなっている。一般には、製錬反応により Ti 及び V は砂鉄から除去され、スラブ部に濃集してくるので、今回の結果は逆のようであるが、全てのデータを Fe 濃度で除した値で見ると、スラグ中の Ti/Fe 及び V/Fe の

表 8 中性子放射化分析の結果

元素	鉄塊A	スラグ5	スラグ8	砂鉄
Na	5.6	4900	7200	800
Mg	-----	15000	18000	17000
Al	200	35000	43000	10000
K	-----	9800	14000	250
Ca	-----	10000	9900	4500
Sc	0.13	61	61	62
Ti	610	63000	63000	69000
V	67	2300	2200	2500
Cr	490	41	48	44
Mn	10	4100	4200	4500
Fe	1000000	440000	360000	610000
Co	330	28	26	120
Ni	-----	-----	-----	-----
Ga	110	82	67	28
As	23	-----	-----	3.6
Mo	23	-----	-----	-----
Sb	2.2	-----	-----	0.49
Cs	0.082	0.073	-----	-----
La	0.66	13	13	7.0
Ce	-----	38	44	31
Sm	-----	5.6	6.0	3.4
Eu	-----	0.82	0.61	0.80
Lu	-----	0.43	1.9	0.44
Hf	-----	7.5	7.3	7.6
Ta	-----	< 2.8	< 2.8	< 3.1
W	1.5	< 0.79	320	< 0.53
Th	-----	4.7	5.1	1.0
U	-----	-----	3.1	0.39

値は、砂鉄よりも大きくなっている。これを分かりやすく示したのが、図8である。縦軸、横軸とも対数で目盛っている。丁度45度の直線上に乗っていると、それらの試料のTi/V比が全て同じことを意味し、原料の砂鉄を中心に直線上の右上方は製錬滓が位置することが知られている。本結果によるとスラグ及び砂鉄のTi/V比は約28である。

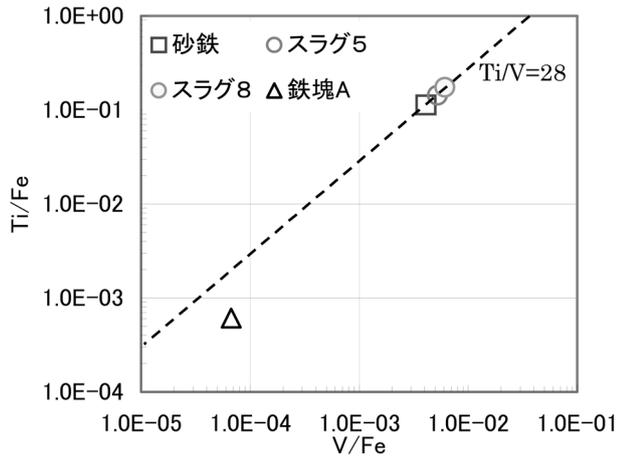


図8 試料中のV/FeとTi/Feとの相関図

使用した砂鉄は、西白河郡大信村を流れる隈戸川から採取したものであり、隈戸川は権太倉山から流れ出、須賀川市を通り、阿武隈川に合流する。以前、須賀川市にある阿武隈川沿いにある関林D遺跡および狐山遺跡から発掘した砂鉄を分析した。Fe濃度は、関林D遺跡^(註1)が34%、狐山遺跡^(註2)が8.9%とどちらも砂分が多く、本砂鉄の61%よりはるかに小さい。今回の砂鉄は、磁石により選別を行ったものであるがこのように高い。一方、Ti/V濃度比をみると、それぞれ36、26と本砂鉄の28に近い値である。このことは、この付近一帯がほぼ同一のTi/V濃度比であることが分かり、原町市や相馬市等の海岸から産出する砂鉄^(註3)(Ti/V濃度比：92±8)とは明らかに違いがあることが分かる。

4) EPMA分析による画像解析の結果

鉄塊(特大)の試料のFe金属部で非金属介在物がある(A部分)とスラグ部分である(B)部分およびスラグ8の試料をEPMA分析し、図9に各組織の反射電子像を示す。金属部中の非金属介在物の種類に、濃淡の違いがある2種類の非金属介在物があることが確認できる。また、これらの非金属介在物は、スラグ部の(B)あるいはスラグ8の組織とは明らかに違うことが分かる。すなわち、(A)部分での非金属介在物は、丸みを帯びているのに対し、(B)部分あるいはスラグ8では針状の結晶が見えている。

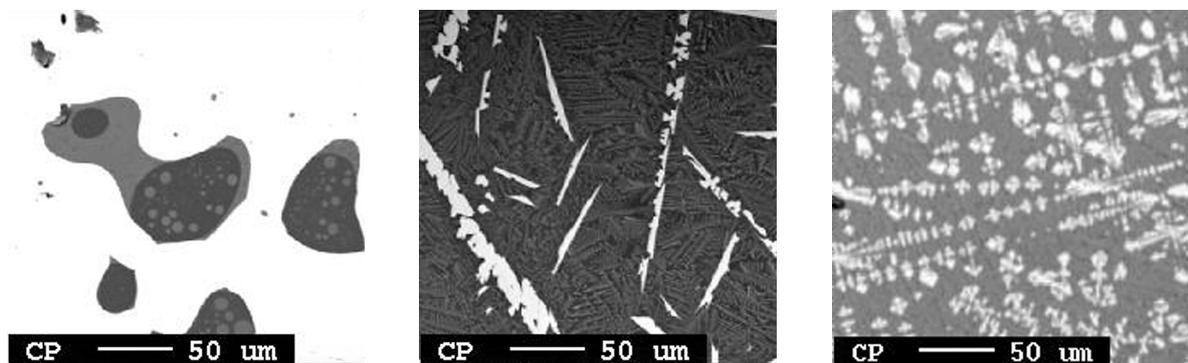


図9 EPMAによる反射電子像

(左から鉄塊(特大)(A部分)、鉄塊(特大)(B部分)、スラグ8)

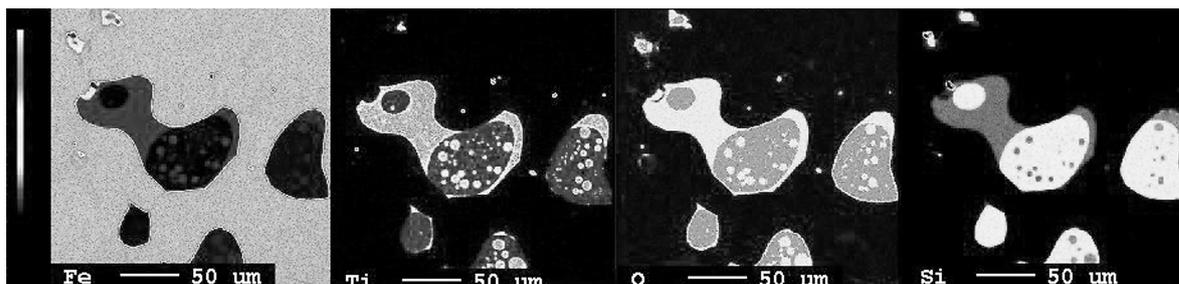


図 10 鉄塊（特大）(A) 部分の EPMA 解析像

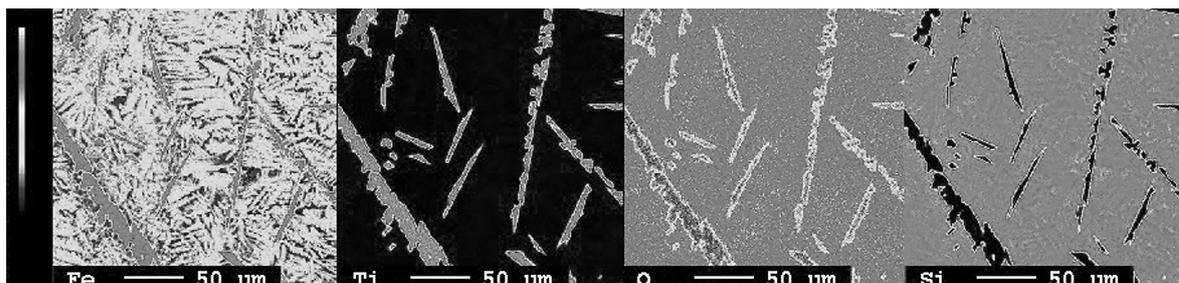


図 11 鉄塊（特大）(B) 部分の EPMA 解析像

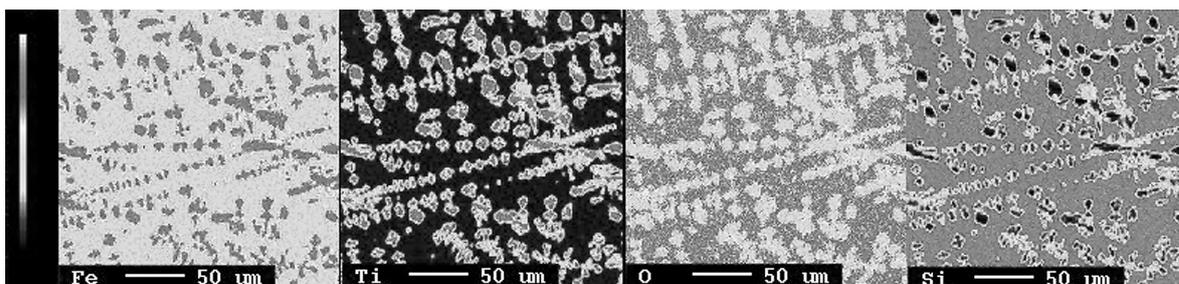


図 12 スラグ 8 の EPMA 解析像

図 10 には鉄塊（特大）(A) 部分を Fe、Ti、O、Si で解析した EPMA 解析像を示す。丸みを帯びたものは非金属介在物で、その周囲が Fe であることはこの図から明らかである。非金属介在物中には、O の存在があるが、そこには Si も多く存在している。すなわち、 SiO_2 の生成も見られ、さらにそれ以外 Ti の多いところもあり、特に、Ti があるところには Fe も存在し、Ti と Fe との酸化物から構成されていた。このように Fe 金属部には非金属介在物が存在していた。

図 11 は、鉄塊（特大）(B) 部分を Fe、Ti、O、Si で解析した EPMA 解析像を示す。(A) 部分とは異なって、針状の特徴的な組織が観察できた。全体には Si および O が占める SiO_2 と Fe、Si、O でできているファイヤライト (Fe_2SiO_4) で構成されているが、この針状部分には Fe と Ti、それに O からなる化合物が推察でき、恐らくイルメナイト (FeTiO_3) が生成されたものと思われる。また、 SiO_2 が主成分となっているところには、ここには示さないが Ca が多く検出されていた。すなわち、 SiO_2 や Ca は造滓成分として機能していた表れかと思う。

図 12 は、スラグ 8 を Fe、Ti、O、Si で解析した EPMA 解析像を示す。図 9 の反射電子像および図 11 の鉄塊（特大）(B) 部分と比較して、スラグ 8 試料にも類似した針状に近い組織が観察された。鉄塊（特大）(B) 部分と同様に全体は SiO_2 や Fe_2SiO_4 の造滓成分からでき、針状組織は、

Fe と Ti、それに 0 からなる化合物であることが分かり、イルメナイト (FeTiO_3) やウルボスピネル (Fe_2TiO_4) が生成されたものと思われる。図 10 から図 12 にかけての結晶形については、他の分析例を参考に推察した。

6 おわりに

中性子放射化分析法及び炭素と硫黄を定量する燃焼赤外線分析法による分析結果より、鉄塊中に含まれている鉄は約 100%程度と多少不純物はあるものの鉄はできていた。また、炭素濃度が 0.2 ～ 0.3%程度と軟鋼に属する鉄鋼であることが分かった。同じような砂鉄を使い、別な場所で製鉄した鉄塊（藤安）の炭素濃度は、0.7%であることを考えると、今回の鉄鋼はかなり燃えてしまったものと考えられる。硫黄濃度については、砂鉄に僅かしか含有されていないことから、鉄塊中にも 0.02%以下と低かった。また、スラグあるいはスラグ質と思われる箇所 Fe 濃度は、50 ～ 60%程度で、砂鉄濃度 60%を考えるとあまり製錬が行われていなかった。そこでの炭素濃度は 0.1%以下であった。しかし、スラグ中の硫黄濃度は、0.06%程度と砂鉄および鉄塊試料の金属部よりも高い濃度であった。なお、鉄塊のスラグ質のところでは、砂鉄の濃度と同程度であった。製錬反応では、Ti と V の挙動がほぼ同様で、スラグ内に一定の割合で濃集することが確認された。今回の砂鉄原料の Ti/V 比が 28 であることは、福島県の海岸にある砂鉄の Ti/V 比；約 90 とは異なり、両者の砂鉄を使った製鉄過程で排出される鉄滓区別を Ti/V 比を指標としてできることが明らかとなった。

<参考文献>

- (註 1) 平井昭司「関林D遺跡から出土の鋤先および砂鉄の中性子放射化分析」『福島県文化財調査報告書第 358 集』p243、1999 年
- (註 2) 平井昭司「狐山遺跡から出土の鍛冶関連遺物および砂鉄の中性子放射化分析」『福島県文化財調査報告書第 384 集』p71、2001 年
- (註 3) 平井昭司「原町市金沢地区製鉄遺跡群から出土の製鉄関連遺物の中性子放射化分析」『福島県文化財調査報告書第 310 集』p1305、1995 年