

まほろん 2 号炉における復元たたら製鉄からの 製鉄関連資料中の元素濃度及び金属学的組織の調査

平井昭司、加藤将彦、小椋幸司、鈴木章悟、岡田往子（武蔵工業大学）

1 調査目的

2005 年 11 月 5 日～6 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。このイベントでは、平安時代の製鉄炉を原寸大に復元し、砂鉄を原料としてたたら炉を操業する鉄作りが行われた。一昨年行われた鉄づくりイベントの際には炉の大きさ（炉長）を約半分にしてケラ押し法を試みて炉底に鉄塊を作り出すことに成功した。今回は原寸大の炉によるケラ押し法を試みて鉄塊を作り出すことを目標とした。

本報では、この鉄製錬過程において生産された製鉄関連資料中の含有元素濃度及び金属学的組織から、これらの物質を評価することを目的とした。

2 復元たたら

たたら炉は、大船迫 A 遺跡・15 号製鉄炉を原寸大（炉幅：60cm、炉長：270cm、炉高：120cm）に復元した「まほろん 2 号炉」である。原料には砂鉄（福島県白河市大信隈戸川産）、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：188.5kg と木炭：655.6kg を投入して、鉄塊：49kg が生成された。

3 資料

1) 分析試料

たたら炉より分析資料を採取した箇所の概略を図 1 に示す。鉄塊は A、B、1、2、3、4 の 6 種類と、製鉄により得られた粗鉄を後日鍛冶により精錬した鉄塊（下げ）の 1 種類、計 7 資料である。スラグは 1、2、4A、4B と鍛冶の際に得られた鍛冶滓の計 5 資料である。また、炉壁粘土 1 種類を資料とした。分析試料は、自動切断機及び手動ダイヤモンドカッターを使用して切片採取を行った。資料の概観と、分析のため切削した箇所を図 2-1 及び図 2-2 に示す。写真中に示す直線は自動切断機によって切断した部分を示し、内部の○印部分より分析に用いる試料の採取を行った。鉄塊試料については金属部より切り出したもの、スラグ及び炉壁粘土試料は約数 g の試料をメノウ製乳鉢により十分に粉碎・均

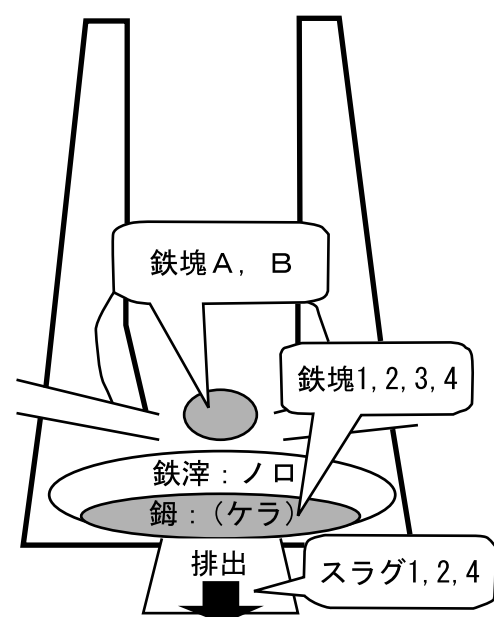


図 1 分析試料の採取場所

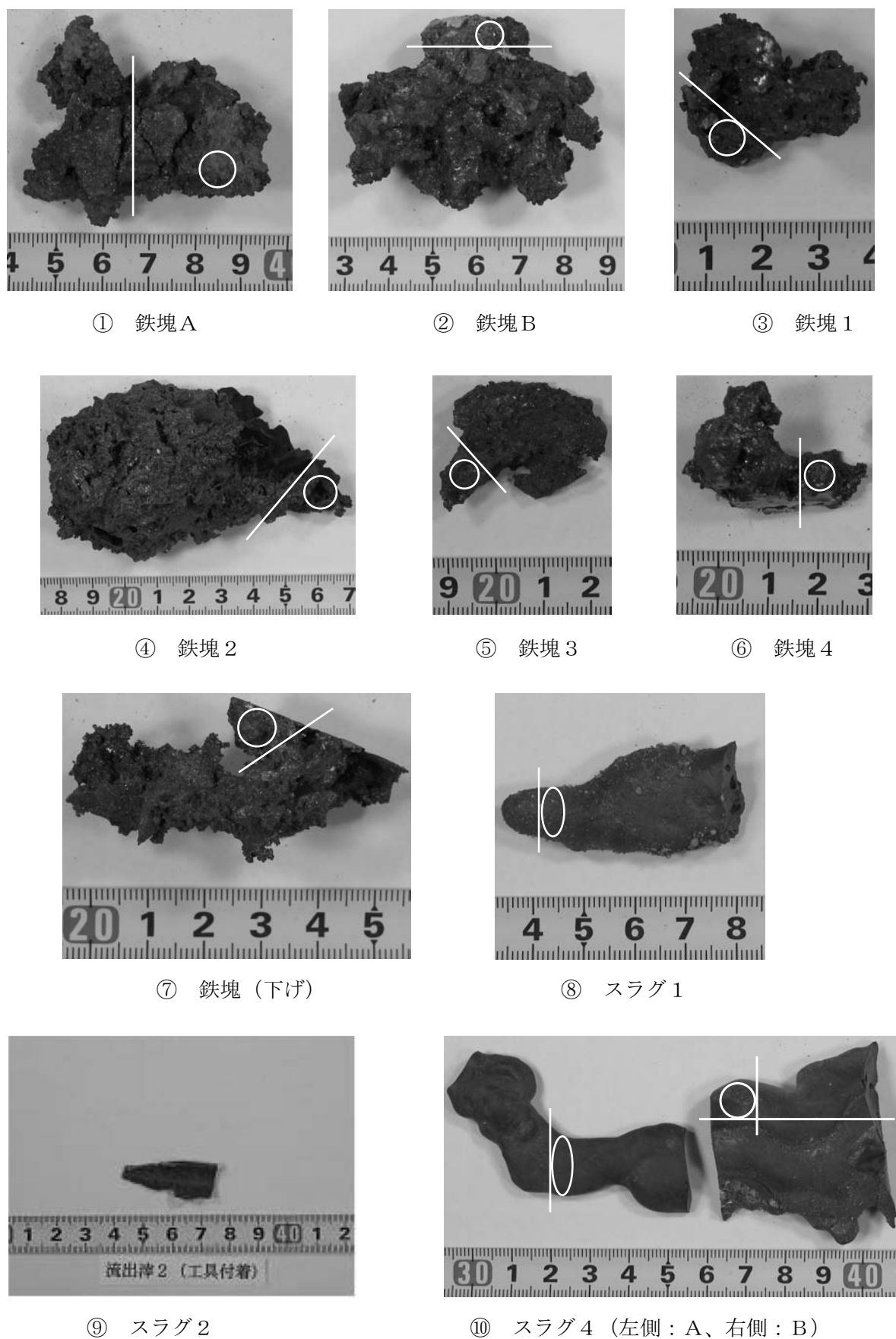


図2-1 資料概観と分析試料の採取箇所（1）

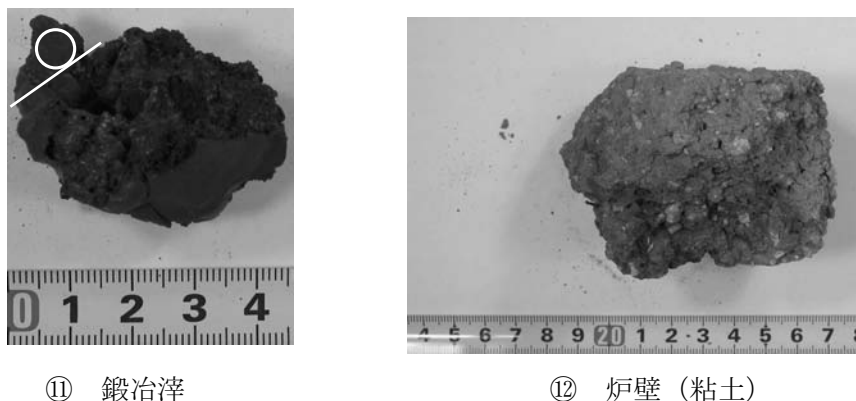


図 2-2 資料概観と分析試料の採取箇所 (2)

質化したものを分析試料とした。

2) 資料観察

図 2-1 及び図 2-2 に示されている鉄塊、スラグ及び粘土の分析資料の外観の様子及び特徴を以下に記述する。

① 鉄塊 A (重量 : 43.3 g 着磁性 (強))

操業終了後、炉を解体したとき炉底塊の上部から得た鉄塊試料である。表面はゴツゴツとしていて、強い着磁性を持っている。表面は黒色であるが、一部には既に酸化して赤茶色のサビが付着している。切断後、内部にはまばらに滓を含んだ金属光沢部分が存在している。

② 鉄塊 B (重量 : 99.5 g 着磁性 (強))

鉄塊 A と同様にして得られた鉄塊試料であり、表面はゴツゴツとしてところどころ空孔部分が見られ、強い着磁性を持っている。表面は黒色であるが、一部には既に酸化して赤茶色のサビが付着している。切断後、内部には空孔部分と金属光沢をした部分が存在している。

③ 鉄塊 1 (重量 : 19.9 g 着磁性 (強))

炉底に生成した大きな鉄塊をハンマー等で砕いてから採取した鉄塊である。後述する鉄塊 2、3、4 とは同一鉄塊からの粉碎した一部である。そのため、4 つ資料の外観は類似している。ゴツゴツとした表面状態でところどころ空孔部分も見られる。強い着磁性を持ち、表面の大部分が輝いた黒色をしている。黒色の部分には、ところどころ細かい白色のガラス質と見られる粒状のものが存在しているところと所々赤茶のサビが付着しているところがある。また、切断した内部には金属光沢になっているところと黒色の滓成分が混在しているところがある。

④ 鉄塊 2 (重量 : 108.7 g 着磁性 (強))

鉄塊 1 よりも大きな資料であり、表面には鉄塊 1 よりも大きめの空孔になっているゴツゴツした黒色に輝いた滓が付着している。その一部には赤茶のサビが付着しているところもある。また、写真右上の黒色部分には木炭が燃焼し切らないでそのままの状態で喰い込んでいる。切断面には、金属部分と黒色の滓部が存在している。

⑤ 鉄塊 3 (重量 : 10.0 g 着磁性 (強))

小さく平たい形状で、表面は黒色になっているが、滓が付着した様子ではない。一部、銹化

し赤茶色になっているところがある。切断すると、大部分が金属光沢を有していた。

⑥ 鉄塊 4 (重量: 21.7 g 着磁性 (強))

鉄塊 1、2、3 と同様に、表面はゴツゴツとした黒色で無数の空孔を含んだ細長い鉄塊である。切断面の大部分は、金属光沢を残している。

⑦ 鉄塊 (下げ) (重量: 20.7 g 着磁性 (強))

まほろん 2 号炉による製鉄実験の後、製鉄の際に得られた小さな鉄塊を集めて鉄塊片をまとめる下げの鍛冶作業 (精錬過程) を行って得られた鉄塊である。小ぶりの割には重量感があり、着磁性が他の鉄塊 (製錬時に得られた鉄塊) に比べて非常に強い。また、試料表面に金属光沢が多く見られ、製錬時の不純物が多く取り除かれた様子が感じられる。

⑧ スラグ 1 (重量: 16.9 g 着磁性 (無))

本操業における最初のノロ出し作業の際に得られたスラグである。炉内から流出した際に細かい砂利を含み、割れた断面には空孔が見られるが蜜になっている。全体的に黒色で表面は滑らかであり、一部は赤茶色をしている。

⑨ スラグ 2 (重量: 2.5 g 着磁性 (無))

2 回目のノロ出し作業の際に流出滓が得られず、滓を掻き出すために炉内に工具を入れた際に工具に付着した小さなスラグ試料である。全体に黒色をしている。試料量が少ないために全てを粉砕し、分析に使用した。

⑩ スラグ 4 (A(左) 重量: 23.2 g 着磁性 (無)、B(右) 重量: 54.5 g 着磁性 (無))

4 回目のノロ出し作業の際に、多量に流出したスラグの一部である。細長い部分と塊状の部分の 2 種類を採取し、共に表面は滑らかで、黒色及び赤茶色をしている。また、裏面には砂利を含み、鈍い光沢が見られる。切断面は蜜になっており、全体に重量感がある。

⑪ 鍛冶滓 (重量: 34.0 g 着磁性 (弱))

ゴツゴツした塊状のものの表面になめらかな滓成分が付着している。内部の塊状部分には褐色のサビが付着しており、その他の部分は濁った黒色の滓部分となっている。

⑫ 炉壁粘土 (重量: 224.1 g 着磁性 (無))

たたら炉に使われていた粘土ブロックの一部分である。全体の大部分が黄土色で、内部に直径数 mm 程度の白色の粒状のものが多く見られる。炉壁の内部に当たる部分には製鉄時の熱による焦げが見られ、黒ずんでいる。

表 1 EMIA-510 分析条件

燃焼管温度		1450°C
測定時間	炭素	60s
	硫黄	70s

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
JSS030-7	0.196	0.0076
JSS102-6	4.73	0.0177
JSS174-7	0.042	—
JSS242-10	—	0.030
JSS243-4	—	0.346

4 分析法

1) 燃焼赤外線吸収法

炭素及び硫黄濃度の定量のため、(株)堀場製作所製 炭素・硫黄分析装置 EMIA-510 を使用した。本装置は管状電気抵抗炉式の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、事前に表 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、補正曲線を作成した。試料重量が0.1 g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0.1 g程度になるようにした。

2) 機器中性子放射化分析法

機器中性子放射化分析法は、試料に含まれる主成分元素から微量元素を定量する方法である。鉄塊試料の分析には、できるだけ健全な金属部を削り出し、スラグあるいは粘土試料は、均一部分の約2 gを削り出し、メノウ製乳鉢で粒径が $100 \mu\text{m}^{\phi}$ ぐらいになるまで粉砕した。その後、鉄塊、スラグ及び粘土試料のそれぞれ約50mgを秤量した後、ポリエチレン袋に二重に詰めた

ものを照射・分析用試料とした。表3には、各試料の中性子放射化分析した試料量を記すが、原子炉を利用する都合上、一部の資料は同一資料の近辺から二つの試料を削り取り、一つを短寿命核種測定用、もう一方を中・長寿命核種測定用とした。定量のための比較標準試料についても同様にして試料作成を行った。比較標準試料は、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）及び国立環境研究

表3 中性子放射化分析に使用した試料重量

試料番号	試料名	試料重量(mg) 短寿命核種 測定用	試料重量(mg) 中・長寿命核種 測定用
③	鉄塊 1	61.8	52.2
④	鉄塊 2	59.1	56.0
⑤	鉄塊 3	60.7	55.4
⑥	鉄塊 4	54.8	66.7
⑦	鉄塊 (卸し)	62.4	67.5
⑧	スラグ 1	46.6	46.6
⑨	スラグ 2	48.9	48.9
⑩	スラグ 4A	49.6	49.6
⑪	スラグ 4B	59.5	59.5
⑫	鍛冶滓	57.4	60.7
⑬	炉壁粘土	64.5	58.7

所製の粉塵認証標準物質（NIES 8）を使用した。分析試料の中性子照射には日本原子力研究開発機構の研究用原子炉：JRR-4（熱出力100kW）を使用した。放射化した試料の γ 線測定には高純度Ge検出器と4096チャンネル波高分析器よりなる γ 線スペクトロメトリーを用い、本研究室で開発したGAMA03プログラムで解析を行った。放射化するための中性子照射及び γ 線測定の条件を表4に示し、元素定量のための着目する放射性核種及び γ 線エネルギー等の核データを表5に示す。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 ($n \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) 照射場所	分析目的核種	照射時間	冷却時間	測定時間	測定位置 Ge検出器 からの距離	分析元素
9.1×10^{11} 気送管 (Pn)	S1 (短寿命核種)	60 sec	3~6 min	7 min	100 mm	Na Mg Al Cl Ca Ti V Mn
1.5×10^{12} Tパイプ(水力)(TA)	L1 (中寿命核種)	6 hr	2 days	60 min	150 mm	K Ga As Br Mo Sb La Sm W U
	L2 (長寿命核種)	6 hr	7 days	120 min	2 mm	Sc Cr Fe Co Ni Zr Sb Cs Ba Ce Yb Lu Hf Au 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	84, 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

これらの補正は、主に鉄塊試料の定量に影響を及ぼし、滓あるいは粘土の定量にはほとんど影響がない。

3) 光学顕微鏡観察

採取した試料を直径1インチの型に入れ、ウッドメタル (Bi-Pb-Sn-Cd 合金：融点70℃) で埋め込み、硬化させた後に研磨を行った。研磨後、試料表面を超音波洗浄し、鉄塊系試料については3%ナイトル液 (硝酸：エタノール=3：100) によりエッチングを行って金属組織の現出を確認し、スラグ系試料については超音波洗浄後、そのままの状態で見極顕微鏡観察を行った。観察にはNikon EPIPHOT 300を使用し、倍率100倍で行った。

4) EPMA (電子線プローブマイクロアナリシス) 法

光学顕微鏡観察を終えた後、EPMA分析のために、再度試料表面の研磨を行った。研磨後、非金属部の非導電体による帯電の影響を防ぐため、分析面に今回の分析対象元素には影響しないAuを選択して蒸着を行った。

装置は日本電子製JXA-8200を使用し、加速電圧：15kV、照射電流： $10^{-9} \sim 10^{-6}$ A (自動設定) の測定条件で行った。ここでは面分析を行い計15元素 (C、O、Na、Al、Si、P、S、Cl、Ca、Ti、Fe、Co、As、Cd、Sb) のマッピングを行った。

5 結果及び考察

1) 燃焼赤外線吸収法による結果

①鉄塊A、②鉄塊B、③鉄塊1、④鉄塊2、⑤鉄塊3、⑥鉄塊4および⑦鉄塊（下げ）資料の近接する3箇所から試料（約100～200mg）を削り取り、炭素濃度および硫黄濃度を定量した。その結果を表6に示す。また、図3に炭素濃度の定量結果を棒グラフで表したものを示す。図中の誤差棒は、3回の分析の標準偏差である。鉄塊A、B、1、2、3、4の6資料中における含有炭素濃度は約0.01～0.05%程度のものであることから炭素濃度からだけ判断すると軟鉄あるいは軟鋼に属する鉄になっている。本来、製錬において得られる鉄は銑鉄であることが望ましく、炭素濃度が高い鉄の生成を期待したが、送風量が多かったため、含有された炭素が燃焼して少ない結果になったと思われる。しかし、鉄塊（下げ）には約1%程度にまで濃度が高まった鋼になっていた。すなわち、濃度が低い鉄であっても鍛冶により、吸炭させることが可能であることをこのことは示唆している。

図4に硫黄濃度の定量結果を棒グラフで表したものを示す。今回の製鉄には砂鉄を使用しているため、いずれの試料においても硫黄濃度は0.03%以下の低い値となっている。中でも鉄塊（下げ）は鍛冶によって下げを行ったことで、製鉄後の鉄塊よりさらに不純物成分が取り除かれ、不純物成分の指標となる硫黄濃度が最も低い結果となっている。

2) 機器中性子放射化分析による結果

表7に鉄塊試料（③～⑦）を機器中性子放射化分析した定量結果を示す。また、表8にはスラグ試料及び炉壁粘土を機器中性子放射化分析した結果を示す。表7に示される砂鉄試料の分

表6 たたら鉄試料中の炭素及び硫黄濃度

試料名		1回目	2回目	3回目	平均値	標準偏差	相対標準偏差 (%)
①鉄塊A	試料重量 (g)	0.091	0.093	0.105			
	C濃度 (%)	0.020	0.021	0.019	0.020	0.0009	4.3
	S濃度 (%)	0.021	0.031	0.021	0.024	0.0059	25
②鉄塊B	試料重量 (g)	0.094	0.103	0.101			
	C濃度 (%)	0.042	0.050	0.056	0.049	0.0072	15
	S濃度 (%)	0.0059	0.0058	0.0036	0.0051	0.0013	26
③鉄塊1	試料重量 (g)	0.105	0.210	0.14			
	C濃度 (%)	0.018	0.006	0.018	0.014	0.0070	50
	S濃度 (%)	0.021	0.013	0.025	0.020	0.0063	32
④鉄塊2	試料重量 (g)	0.097	0.120	0.104			
	C濃度 (%)	0.026	0.025	0.028	0.026	0.0018	6.7
	S濃度 (%)	0.019	0.019	0.014	0.017	0.0030	17
⑤鉄塊3	試料重量 (g)	0.100	0.104	0.096			
	C濃度 (%)	0.047	0.049	0.045	0.047	0.0021	4.4
	S濃度 (%)	0.0066	0.0054	0.0075	0.0065	0.0010	16
⑥鉄塊4	試料重量 (g)	0.124	0.112	0.118			
	C濃度 (%)	0.035	0.041	0.040	0.039	0.0028	7.2
	S濃度 (%)	0.020	0.006	0.011	0.012	0.0067	55
⑦鉄塊 （下げ）	試料重量 (g)	0.143	0.101	0.162			
	C濃度 (%)	0.810	0.900	1.160	0.96	0.18	19
	S濃度 (%)	0.004	0.002	0.003	0.0027	0.0009	35

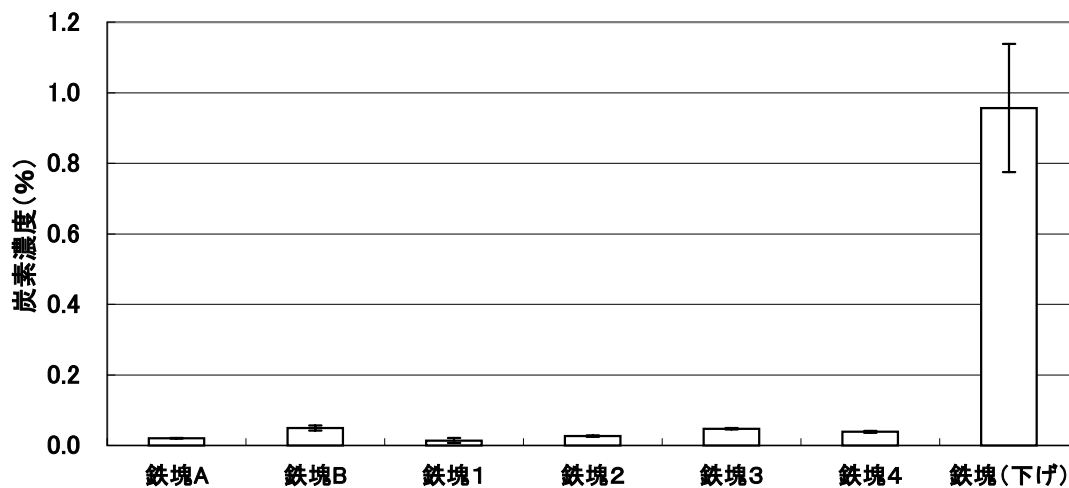


図3 鉄塊試料中の炭素濃度

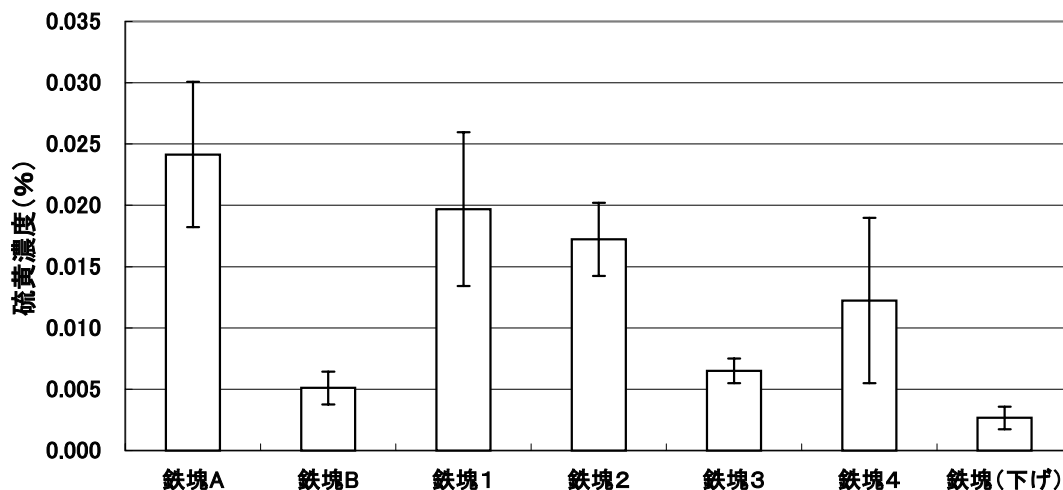


図4 鉄塊試料中の硫黄濃度

析結果は、2003年にまほろん1号炉¹⁾を操業したときの砂鉄の分析結果であり、今回使用した砂鉄とほぼ同じ所から採取した砂鉄(白河市大信を流れる隈戸川産の砂鉄)であることから参考のため記した。Fe濃度に注目したとき、全ての鉄塊試料で砂鉄試料の濃度より高く、逆にスラグ試料では低い濃度であった。すなわち、炉中での操業中にFeの分離が有効に働いていたものと思われる。また、鉄塊試料の1~4(③~⑥)を比較したとき、鉄塊3(⑤)試料が最もFe濃度が高く、鉄塊1(③)が最も低かった。試料観察のところでも記したが、Fe濃度が低い試料には金属部とスラグ部が混在しているため、混在の程度によりさまざまな値になっていたものと思われる。また、表9には製鉄過程で滓部側に、あるいは金属部側に濃集する典型的な元素V、Ti、As、Sbの濃度とTi/V濃度比、As/Sb濃度比を示した。従来からの調査・研究により砂鉄中のTi/V濃度比が、スラグ中でもほぼ等しいこと、As/Sb濃度比は砂鉄中と金属中でほぼ等しいことが明らかになっている。本実験操業においても、このことは表から明らかであるが、僅かながらスラグ中においてTi/V濃度比が高い値になっていた。恐らく、炉

表7 中性子放射化分析による定量結果(1)

(濃度: $\mu\text{g/g}=\text{ppm}$)

	③ 鉄塊1	④ 鉄塊2	⑤ 鉄塊3	⑥ 鉄塊4	⑦ 鉄塊(下げ)	*1 砂鉄
Na	4400	2050	270	2020	51.9	800
Mg	9100	<4700	<2700	10000	<630	17000
Al	24000	9900	3800	19000	150	10000
Cl	<160	<100	<54	<140	<45	-
K	9600	4500	650	4300	110	250
Ca	9000	3000	790	8300	<690	4500
Sc	41	21	3.2	20	0.62	62.00
Ti	41000	23000	6100	29000	170	69000
V	1500	970	230	640	11	2500
Cr	84 *3	55 *3	40 *3	50 *3	29 *3	44
Mn	3200	1400	500 *2	2500	<29 *2	4500
Fe	680000	870000	1000000	930000	1000000	610000
Co	340	380	910	290	580	120
Ni	<120	<110	<120	110	210	—
Cu	<270	<200	<110	<220	93	—
Zn	<69	<47	<40	<37	<34	—
Ga	50	58	68	58	67	28
As	39	19	36	32	29	3.6
Br	<2.0	<1.4	<0.83	<1.3	<0.70	—
Zr	<71	<68	<69	<63	<61	—
Mo	<44	<31	21	<28	26	—
In	<0.65	<0.52	<0.31	<0.62	<0.070	—
Sb	4.8	<2.9	2.0	2.8	2.4	0.49
I	<29	<22	<13	<27	<3.2	—
Cs	<0.76	<0.71	<0.69	<0.65	<0.62	—
Ba	120	110	<110	81	<110	—
La	8.8	4.5	0.88	4.4	0.56	7.0
Ce	27	<6.5	<5.8	<9.2	<5.2	31
Sm	3.3	1.6	0.25	1.6	<0.070	3.4
Yb	2.8	1.2	<0.32	1.7	<0.29	—
Lu	0.53	<0.090	<0.090	<0.080	<0.080	0.44
Hf	5.1	2.0	<0.090	2.3	<0.83	7.6
W	0.75	<1.10	<0.64	<1.0	<0.90	<0.53
Au	<0.0067	<0.0065	<0.0067	<0.0063	<0.0063	—
Th	3.9	2.4	<0.50	2.2	<0.44	1.0
U	<2.3	<1.6	<0.85	<1.4	<0.67	0.39

<: 検出下限値以下の値

*1: 「福島県文化財センター白河館研究紀要2004、p41」

*2: Mnの補正: $29\mu\text{g}/\text{Fe } 1\text{g}$ *3: Crの補正: $8.3\mu\text{g}/\text{Fe } 1\text{g}$

表8 中性子放射化分析による定量結果(2)

(濃度: $\mu\text{g/g}=\text{ppm}$)

	⑧ スラグ1	⑨ スラグ2	⑩ スラグ4A	⑩ スラグ4B	⑪ 鍛冶滓	⑫ 炉壁粘土
Na	2500	3900	6800	6800	3800	12000
Mg	23000	13000	15000	11000	17000	<13000
Al	25000	24000	36000	36000	38000	48000
Cl	<240	<220	<240	<220	<170	<150
K	5200	9000	15000	15000	9200	20000
Ca	13000	12000	12000	12000	11000	4100
Sc	600	61	56	58	48	15
Ti	82000	77000	73000	74000	50000	1400
V	2500	1900	2300	2200	2500	34
Cr	120	50	62	57	150	4.4
Mn	5700	5700	4900	5000	3400	100
Fe	430000	460000	340000	340000	450000	24000
Ni	<130	<130	<120	<110	15	3.4
Co	7.0	5.2	3.2	3.2	<93	<62
Zn	<27	<28	<26	<22	<410	<240
Cu	<520	<440	<500	<400	<66	<54
Ga	20	33	31	25	47	22
As	<1.1	<1.3	<1.6	<1.5	<1.1	16
Br	<1.7	<2.0	<2.6	2.9	<0.70	<2.9
Zr	<22	17	<20	<19	<59	<31
Mo	<35	<41	<50	<45	<35	<58
In	<0.65	<0.66	<0.65	<0.55	<0.80	<0.74
Sb	<0.82	<0.95	<1.2	<1.1	0.15	1.3
I	<36	<34	<33	<30	<37	<26
Ba	190	300	270	200	<0.63	2.7
Cs	<1.1	<1.1	<1.3	1.3	160	250
La	11	14	15	14	12	12
Ce	<89	32	30	32	37	43
Sm	1.8	0.61	5.3	5.1	4.3	4.0
Yb	4.1	4.5	4.5	4.3	3.0	3.3
Lu	1.1	1.0	1.0	0.91	<0.090	<0.070
Hf	9.0	9.0	8.6	8.1	5.4	5.3
W	<1.4	<1.7	<3.0	<2.0	<0.73	<2.4
Au	0.013	0.013	<0.012	<0.011	<0.0061	<0.0036
Th	3.0	3.1	5.2	5.3	4.8	11
U	<2.6	<3.1	<3.9	<3.5	<1.4	<2.1

<: 検出下限値以下の値

表9 鉄塊、スラグ、砂鉄及び炉壁中の Ti/V 濃度比及び As/Sb 濃度比

試料番号	試料名	Ti	V	Fe	As	Sb	Ti/V	As/Sb
		(濃度: $\mu\text{g/g}=\text{ppm}$)						
③	鉄塊1	41000	1500	680000	39	4.8	27	8
④	鉄塊2	23000	970	870000	19	2.9	24	7
⑤	鉄塊3	6100	230	1000000	36	2.0	27	18
⑥	鉄塊4	29000	640	930000	32	2.8	45	11
⑦	鉄塊 (下げ)	170	11	1000000	29	2.4	15	12
*1	砂鉄	69000	2500	610000	3.6	0.49	28	7
⑧	スラグ1	82000	2500	430000	<1.1	<0.82	33	—
⑨	スラグ2	77000	1900	460000	<1.3	<0.95	41	—
⑩	スラグ4A	73000	2300	340000	<1.6	<1.2	32	—
⑩	スラグ4B	74000	2200	340000	<1.5	<1.1	34	—
⑪	鍛冶滓	50000	2500	450000	<1.1	0.15	20	—
⑫	炉壁粘土	1400	34	24000	16	1.3	41	12

*1: 「福島県文化財センター白河館研究紀要2004、p41」

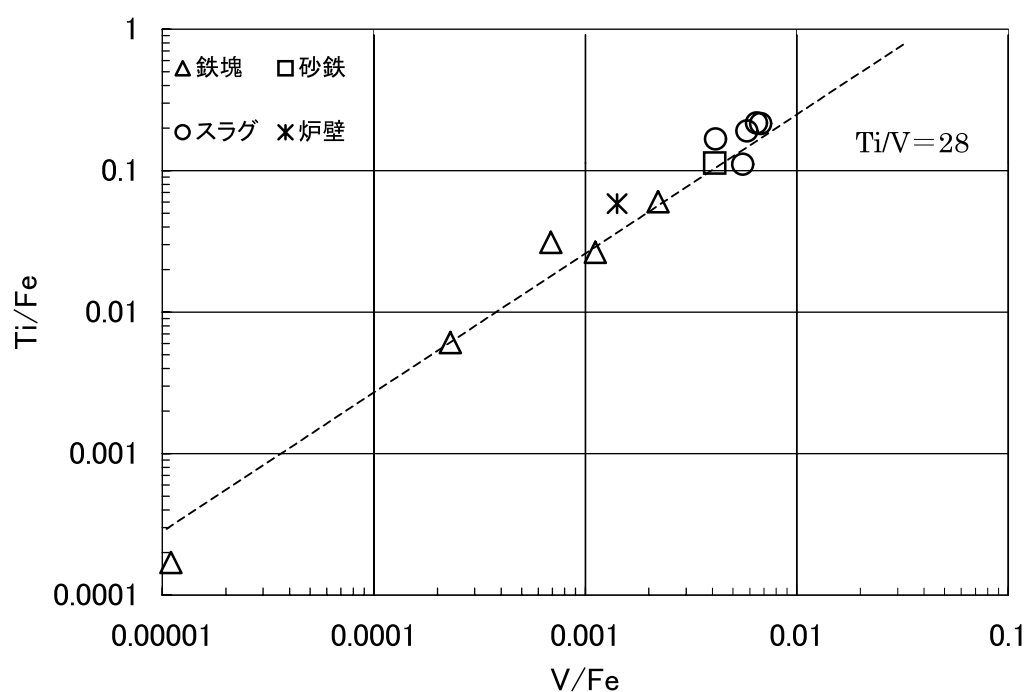


図5 各試料中の V/Fe 濃度比と Ti/Fe 濃度比の相関図

壁粘土の Ti / V 濃度比が砂鉄よりは高い値を示していたため、この影響があったためかとも思うが、粘土中の Ti や V 濃度が砂鉄よりは低いことを考えると、粘土からの寄与の仕方があまりにも大きすぎる。これらの関係を図に示したのが、図5である。縦軸及び横軸の値は、それぞれの濃度を Fe 濃度で除している。図中の直線は、Ti/V 濃度比が 28 の 45 度の直線である。前述したように、砂鉄を原点に考えてこの直線上の右側には、Ti と V とが同じ割合で滓側に濃集することを表わしている。鉄塊の場合は、直線の左下側であるが、直線上よりは少し下側に分布する。しかし、図から明らかなように多くの鉄塊試料もこの直線上にほぼ位置している。このことは、滓の部分も含有して分析してしまった結果、このようになっていると推察される。表7における鉄塊試料の多くの微量元素で濃度が高くなっているのは、この滓部の濃度の影響が現れている証拠である。

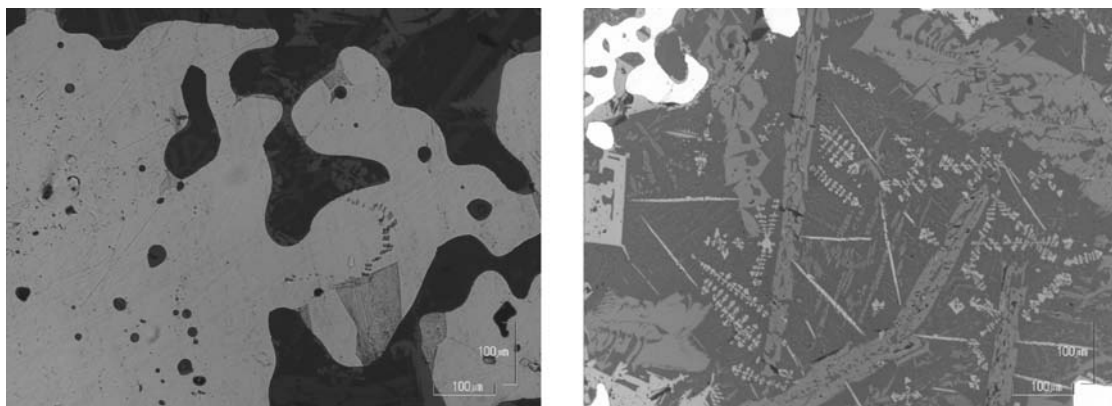
一方、鉄金属部に濃集する As と Sb の濃度比 (As/Sb) を注目すると、鉄塊3の試料を除いて砂鉄とほぼ同様な値になっていた。Fe 濃度と As 濃度とは、ほぼ相関関係が成り立っていることから、鉄塊3における Sb 濃度が半分近く下回っていた。なぜこのような値になったか不明である。

3) 光学顕微鏡による組織観察及び EPMA 解析結果

全ての試料につき、光学顕微鏡による観察と EPMA による解析像を得ているが、紙面の都合上、光学顕微鏡は鉄塊1、スラグ1、スラグ4B、鉄塊(下げ)、鍛冶滓の写真を示した。また、EPMA 解析像も同様な試料を分析し、O、Na、Al、Si、Ca、Ti、Fe の元素に着目し、元素分布を求めた。検出されなかったが、C、P、S、Cl、Co、As、Cd、Sb についても分析を行った。

(1) 鉄塊試料

鉄塊1を操業後の炉から採取された鉄塊の代表として示す。図6の(a)に金属部分、(b)にスラグ部分の光学顕微鏡観察像を、図7に滓部の EPMA 解析像を示す。図6をみると明らかなように金属と滓成分が混じった状態になっており、大部分で(b)のように滓成分中に鉄が存



(a) 鉄塊1 金属部分

(b) 鉄塊1 スラグ部分

図6 鉄塊1の光学顕微鏡観察像

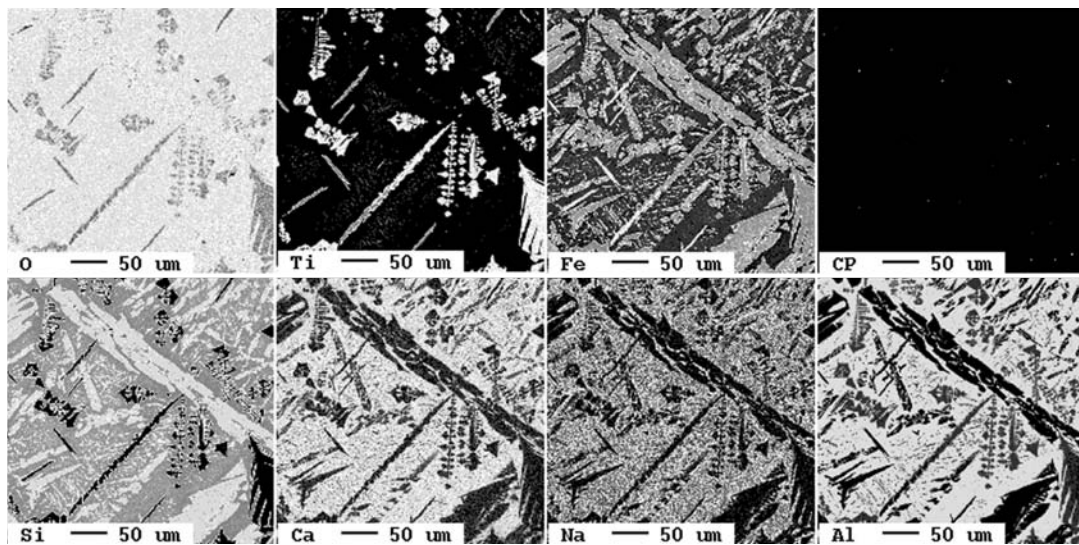


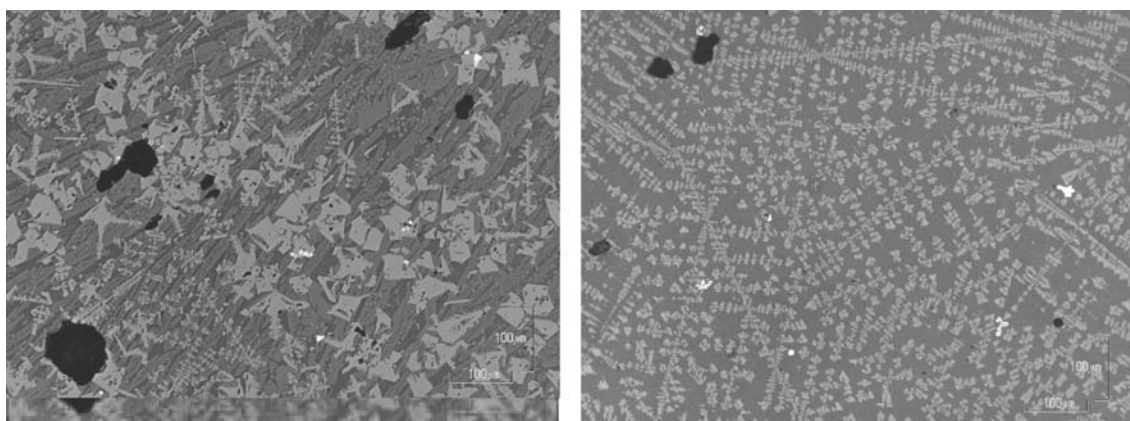
図7 鉄塊1のEPMA解析像

在している状態となっている。このことは、中性子放射化分析の結果とも一致する。

図7に示すEPMA解析像より、針状部分及び多角形状部分ではTiの分布しており、それぞれイルメナイト (Ilmenite: FeTiO_3) 及びウルボスピネル (Ulvospinel: Fe_2TiO_4) が析出していると思われる。また、薄片状のSiの強度が比較的弱い箇所にはFeの存在も見られ、ファイヤライト (Fayalite: Fe_2SiO_4) となっている様子が窺える。また、これらのFe化合物の周囲部分にはO、Na、Al、Si、Caが分布していることが確認でき、Siの最も強く現れている部分ではガラス質の SiO_2 となっており、 Al_2O_3 、 CaO といった化合物も混在していることが推察される。Naについては分布しているように見られるが、測定強度が弱く、ほとんど分布していないと考えられるが、もし微量に存在するのであれば Na_2O といった化合物となっている可能性がある。この他の鉄塊A、B、2、3、4でも同様な結晶の析出傾向が見られた。

(2) 製錬滓試料

スラグ1及びスラグ4Bの試料を製錬滓の代表として取り上げ、ここでその観察像を示す。



(a) スラグ1

(b) スラグ4B

図8 製錬滓試料の光学顕微鏡観察像

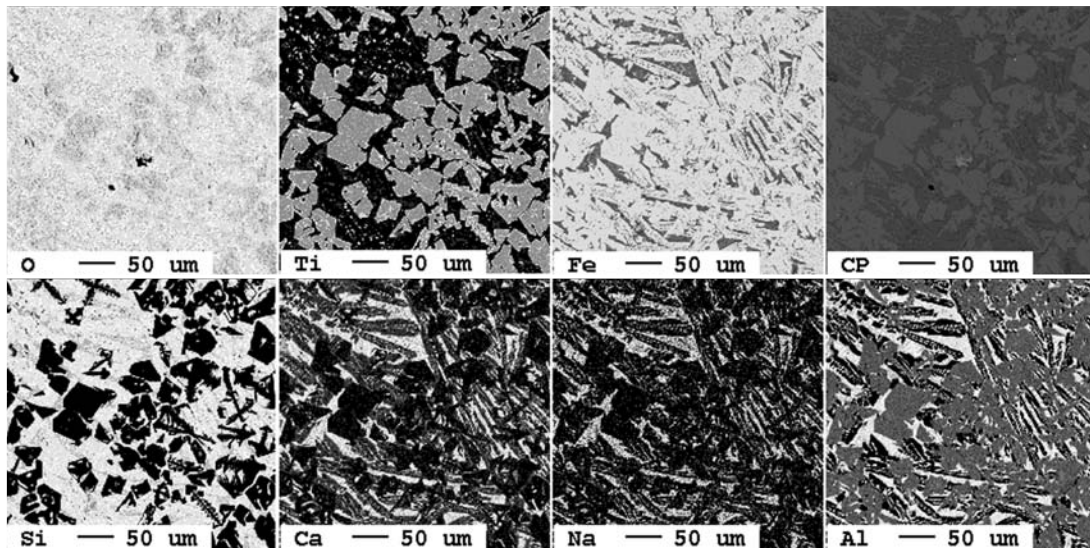


図 9 スラグ 1 の EPMA 解析像

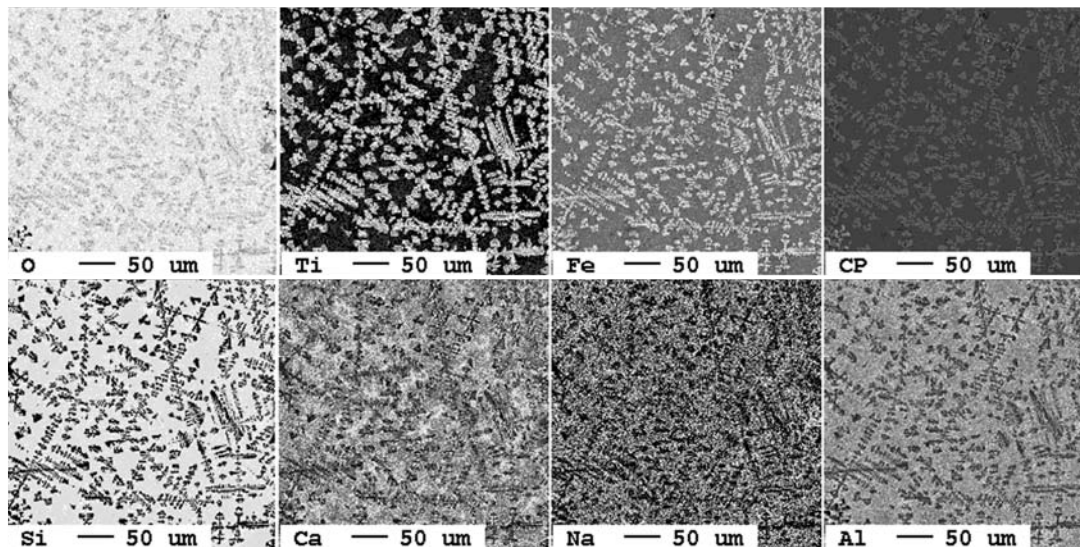


図 10 スラグ 4B の EPMA 解析像

図 8 の (a) にスラグ 1、(b) にスラグ 4B の光学顕微鏡写真を示す。また、図 9 にスラグ 1 の EPMA 解析像、図 10 にスラグ 4B の EPMA 解析像をそれぞれ示す。図 8 の (a) のスラグ 1 では多角形状及び樹枝状の結晶が析出しており、(b) のスラグ 4 では細かい樹枝状の組織が多数析出している様子が見られる。図から明らかなように、スラグ 4B の方が結晶の大きさが小さい。

EPMA 像の図 9 よりスラグ 1 の結晶部分には Fe と共に Ti の高い強度と O の強度も表れている様子が確認できる。これらの元素の分布状態より、チタン鉄鉱であるイルメナイトあるいはウルボスピネルといった化合物となっていることが考えられる。また、素地部分には Si、O が高い強度で表れている様子が見られ、 SiO_2 といったガラス質の化合物となっている様子が窺える。またこの濃い灰色部分には黒色に近い灰色部分も僅かに見られ、その部分では Si、O に加えて Al、Ca や僅かに Fe といった元素の分布が見られた。この部分では SiO_2 に加えてファイ

ヤライトや Al_2O_3 、 CaO といった化合物が混在していることが推察される。

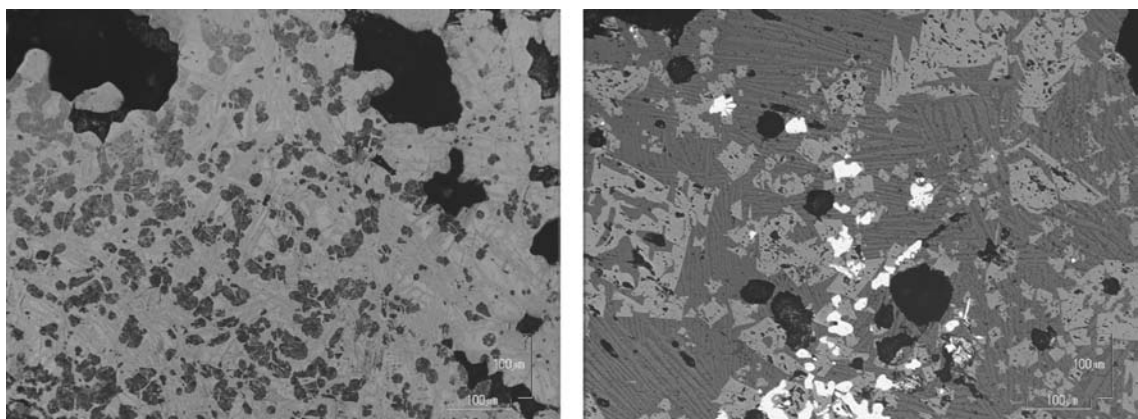
図 10 よりスラグ 4B の樹枝状の結晶部分には Ti、Fe と O の分布が見られ、ここでもチタン鉄鉱となっている様子が分かり、結晶の形状からウルボスピネルとなっていることが推察される。素地部分ではスラグ 1 とほぼ同様な傾向が現れており、Si、O が強い強度を示す部分で SiO_2 のガラス基質となっていることが分かる。また、Al、Ca も僅かに分布しており、 Al_2O_3 、 CaO といった化合物も混在していることが推察される。

(3) 鍛冶試料

鍛冶試料については、図 11 の (a) に鉄塊（下げ）を (b) に鍛冶滓の光学顕微鏡写真を示す。また、図 12 に鉄塊（下げ）の EPMA 解析像、図 13 に鍛冶滓の EPMA 解析像をそれぞれ示す。図 11 (a) の金属部分からはパーライトの析出が、図 6 (a) の鉄塊 1 と比べて多く見られ、不純物成分の存在がほとんど見られない。(b) の鍛冶滓からは鉄滓組織中に鉄が僅かに取り込まれている様子も見られた。

図 12 の鉄塊（下げ）の EPMA 解析像は、試料内部について解析したものであり、Fe が全体的に強い強度で表れている中で、Fe 強度の弱い部分の存在が見られる。この部分では O、Ti の強度が高く、チタン鉄鉱であるイルメナイトやウルボスピネルといった Fe、Ti、O からなる化合物となっていることが推察される。また、Al、Si、Ca も弱い強度ながら表れている事から、ファイヤライトや SiO_2 、 Al_2O_3 、 CaO といった滓成分も僅かに混在している様子が窺える。また、鍛冶過程を経て製錬直後の鉄塊試料よりも非金属介在物の大きさが細かく細分化されている様子も見られる。

図 13 の鍛冶滓の EPMA 解析像では、多角形状の結晶が存在し、そこには Si、Ti、Fe と O の分布が見られ、チタン鉄鉱であるイルメナイトあるいはウルボスピネルといった化合物に加え、ファイヤライトが混在していることが推察される。素地部分には Si、O の分布が見られガラス基質となっている様子が見られる。同時に Al、Ca も僅かに分布しており、 Al_2O_3 、 CaO といった化合物も若干混在していることが考えられる。また、所々に黒色の空孔と白色の Fe の存在



(a) 鉄塊（下げ）

(b) 鍛冶滓

図 11 鍛冶試料の光学顕微鏡観察像

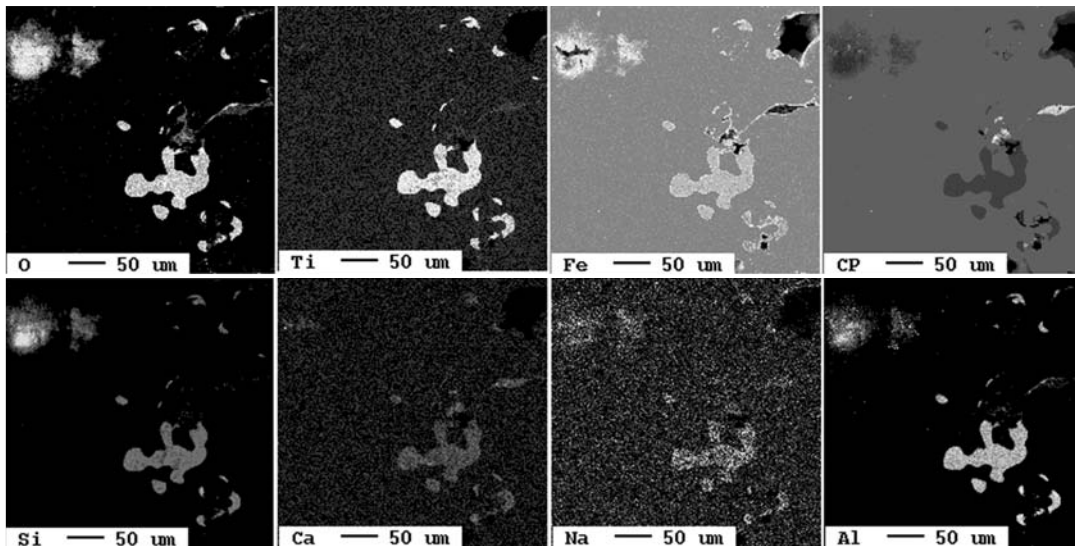


図12 鉄塊（下げ）のEPMA画像

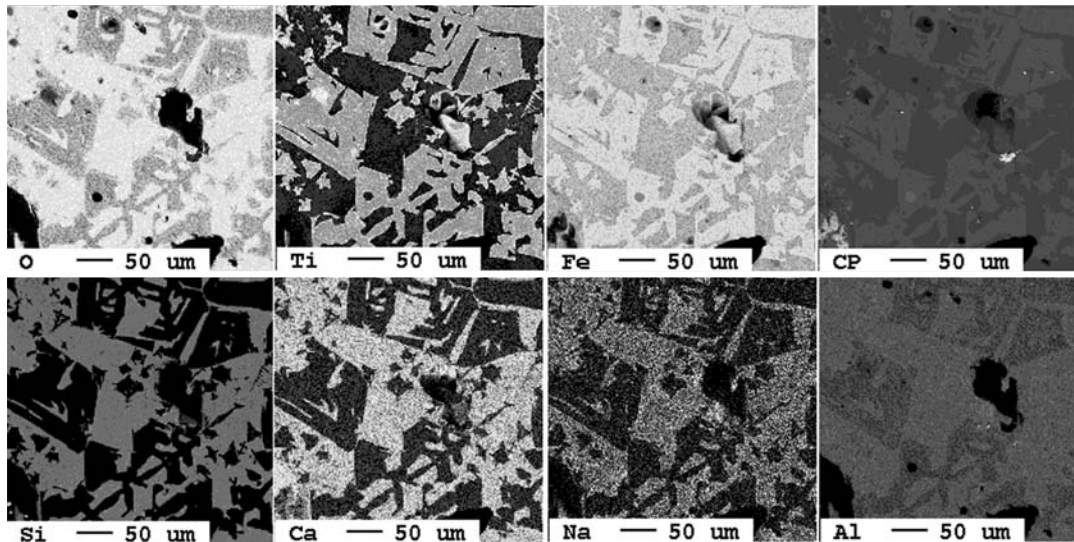


図13 鍛冶滓のEPMA画像

が確認できる。

6 まとめ

まほろん2号炉による製鉄実験では、原寸大で復元した炉によるケラ押し法であり、炉底に銑鉄（ズク）を生成するつもりであったが、結果的には炉底に鉄塊と鉄滓が明瞭に分離できない状態で生成した。また、鉄滓を混合した鉄塊の金属部分を燃焼赤外線吸収法により各試料中の炭素の定量分析の結果、製錬で得られる銑鉄の炭素濃度（約2%以上）から大幅に低い、約0.01～0.05%の軟鉄あるいは軟鋼に属する鉄が生産されたことが分かった。この結果は、2003年のまほろん1号炉から生産された鉄塊よりも低い炭素濃度¹⁾であった。その理由としては送風量の影響が考えられ、炉内へ送る風が多過ぎ、一度は鉄中に吸炭した炭素が再度燃焼してしまったことが考えられる。

中性子放射化分析からは炉内より採取した鉄塊からは約 100%の Fe 濃度が定量されたが、100%に満たない 90%前後のものや、砂鉄 (61%) とさほど変わらないものも存在した。これらの結果より、鉄金属と滓 (スラグ) との分離があまりうまくいかなかったためかと思う。そのことを裏付けるように、光学顕微鏡観察及び EPMA 分析からは、大部分の鉄塊で鉄滓中に鉄が取り込まれている様な鉄と鉄滓が入り混じったような状態が見られた。

これらの理由としては、製鉄中に炉内で鉄が反応を始めた頃に、踏み軸が壊れてしまったことが考えられる。そのため炉への送風を継続することができなくなってしまい、反応始めに生成した少量の小さな鉄塊のみしか今回の操業では得られなかったことになる。

また、生産された鉄塊を集めて鍛冶を行った下げ鉄では、炭素濃度が約 1%まで上昇しており、鋼となっていた。鉄塊から多く存在していた鉄滓成分が取り除かれ、鍛冶滓中には鉄とチタンの酸化物結晶である、イルメナイトあるいはウルボスピネルのような結晶が見られた。鍛冶滓中に通常多く見られるようなウスタイト (FeO) の結晶は確認できなかった。

7 補 足

2003 年のまほろん 1 号炉による製鉄実験では、製鉄に伴い生産される鉄塊やスラグ等を蛍光 X 線分析法により、主成分元素を定量した。今回も前回同様に蛍光 X 線分析を行い、定量値を表 10 に示したが、その値に多少の疑問があるので参考とした。すなわち、本分析では、標準岩石試料 ((独) 産業技術総合研究所 : <http://www.aist.go.jp/RIODB/geostand/>) の JA-1、

表 10 蛍光 X 線分析法 (WDX 及び EDX) と中性子放射化分析法 (INAA) による定量値の相違 (濃度 : %)

	砂鉄				スラグ1				スラグ2			
	WDX	EDX	EDX共存補正	INAA	WDX	EDX	EDX共存補正	INAA	WDX	EDX	EDX共存補正	INAA
Na	0.12	—	—	0.08	0.28	—	—	0.25	0.24	—	—	0.39
Mg	0.78	—	—	1.7	1.0	—	—	2.3	0.95	—	—	1.3
Al	0.89	—	—	1.0	2.2	—	—	2.5	1.9	—	—	2.5
Si	8.0	7.8	—	—	13	12	—	—	12	12	—	—
K	0.0078	0	—	0.025	1.1	0.75	—	0.52	0.98	0.68	—	0.90
Ca	0.67	0.41	—	0.45	1.7	1.4	—	1.3	1.6	1.4	—	1.2
Ti	9.9	9.6	9.1	6.9	11	11	10	8.2	11	10	9.8	7.7
V	0.55	0.51	0.79	0.25	0.46	0.56	0.71	0.25	0.46	0.50	0.70	0.19
Cr	0.0036	0.0021	—	0.0044	0.0024	0.0024	—	0.012	0.0021	0.0031	—	0.005
Mn	0.43	0.26	0.46	0.45	0.51	0.36	0.46	0.57	0.51	0.36	0.42	0.57
Fe	47	45	—	61	35	33	—	43	36	35	—	46

	スラグ4A				スラグ4B			
	WDX	EDX	EDX共存補正	INAA	WDX	EDX	EDX共存補正	INAA
Na	0.5	—	—	0.68	0.35	—	—	0.68
Mg	1.1	—	—	1.5	0.85	—	—	1.1
Al	3.0	—	—	3.6	2.5	—	—	3.6
Si	16	16	—	—	15	16	—	—
K	1.7	1.4	—	1.5	1.5	1.4	—	1.5
Ca	1.5	1.3	—	1.2	1.4	1.3	—	1.2
Ti	9.7	9.4	8.9	7.3	9.1	9.2	8.8	7.4
V	0.46	0.46	0.63	0.23	0.43	0.45	0.71	0.22
Cr	0.0026	0.0031	—	0.0062	0.0022	0.0059	—	57
Mn	0.47	0.33	0.41	0.49	0.44	0.33	0.32	0.50
Fe	29	27	—	34	28	27	—	34

JA-2、JA-3、JB-1、JB-1a、JB-3、JF-1、JF-2、JG-1、JG-1a、JG-2、JG-3、JGB-1、JP-1、JR-1、JR-2 の 16 種類を検量線作成の試料として用いた。各標準岩石試料に示されている推奨値（濃度%）の検量線を作成した範囲と、実際試料を測定したとき得られた値が、大きく濃度範囲を超えた場合にも得られた検量線を使用して濃度を算出したので、これらの元素の濃度に対しては信頼がおける値ではないが、参考として示した。分析した試料はスラグと砂鉄試料で、約 2 g を削り出し、メノウ製乳鉢で $100 \mu\text{m}^{\phi}$ まで粉碎し、その内 1 g を塩化ビニール製（内径 13mm、厚み 5mm）容器に入れ、7 t・10 秒の加圧成型で測定試料とした。蛍光 X 線分析では、エネルギー分散型の装置（EDX: 島津製作所製、EDX-800）と波長分散型の装置（WDX: 理学電機製、RX-3000）によって行った。EDX では、注目する X 線のピークが重なり、相互に影響するので、一部の元素についてその補正（共存補正）を行って濃度を算出した。V に対する Ti の重なり及び、Mn に対する Fe と Cr の重なりである。表 10 には共存補正前の値と共存補正した値を参考に示している。また、比較のため、機器中性子放射化分析（INAA）した値も示している。前回の報告書¹⁾には Si と Fe しか示さなかったが、Si の検量線範囲は 20 ~ 36%、Fe の範囲は 0.001 ~ 11%であることを記しておく。

<参考文献>

- 1) 平井昭司、加藤将彦、村岡弘一、岡田往子「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」『福島県文化財センター白川館研究紀要 2004』 p 35、2004 年