

佐賀築地及び多布施反射炉跡地から 発掘された鉄及びスラグの分析

加藤 将彦¹⁾・平井 昭司¹⁾・鈴木 章悟¹⁾・
岡田 往子¹⁾・長野 暹²⁾

●キーワード：反射炉 (reverberatory furnace), 大砲 (cannon), 鑄造 (casting), 鑄鉄 (cast iron),
片状黒鉛 (graphite flake), ネズミ鑄鉄 (gray cast iron)

1. はじめに

江戸幕末期の嘉永3年(1850年)6月、佐賀藩(現佐賀県)の築地(ついじ)の地に我が国の最初の反射炉「築地大銃製造方」が鍋島直正公により建設された(芹澤 1991)。その後、嘉永6年(1853年)には多布施(たぶせ)の地に「多布施公儀石火矢鑄立所」が増設され、日本各地に反射炉が建設されるようになってきた。その背景として、鎖国令が敷かれている中、多くの外国船が我が国に来航し、国防政策の一環で鑄鉄製の砲を製造する必要が生じた。そのための鉄鑄造技術が要求され、反射炉の建造に至った。

反射炉は、燃料の燃焼を行う燃焼室と金属の融解を行う炉床が別室になった構造をしている。燃焼室で燃料の燃焼に伴って発生した熱をアーチ型の天井や壁で反射させ、側方の部屋の炉床へ集中させることにより、高温にする。それによって炉床の金属を融解させて鑄造を行うものである。

築地の反射炉は防備が急務となった長崎に設置する砲台のために、多布施の反射炉は幕府の砲を製造するために建造された。しかし、嘉永5年(1852年)までは鉄製の砲はほとんど鑄造されておらず、この理由には反射炉そのものの問題と砲鑄造の鉄材料として良質の鉄の入手ができなかったためとされている。当時、日本

の鉄は主に砂鉄を原料としたたたらによって生産された和鉄が使われ、また一説には刀剣が大砲鑄造のための鉄材料として使われたこともあった(長野 2000)。しかし、砂鉄からの和鉄は砲を鑄造できるような鉄ではなく、その後、西洋から輸入した高炉鉄に切り替えられた。その結果、鉄材料の問題が解決したため、鉄製砲が多く鑄造されるようになっていった(金子 1995)。

本研究では、佐賀藩の反射炉で砲鑄造の鉄材料として和鉄あるいは西洋からの輸入鉄が使用された痕跡を自然科学的手法により見出すことを目的とし、佐賀県内の反射炉が建造されていた場所やその周辺から採取された反射炉由来と思われる鉄塊や鉄滓あるいは砲が設置されていた場所より採取された鉄鑄片などを分析試料とした。自然科学的手法による説明は、燃焼赤外線吸収法による鉄鋼の性質を特徴付ける炭素及び硫黄の定量及び機器中性子放射化分析法による多元素定量並びに光学顕微鏡法による金属組織の観察及び電子プローブマイクロアナライザ分析法による微小領域における元素分布の調査である。これらの結果から反射炉由来と思われる分析試料の特徴を考察した。

2. 分析

2.1 分析試料

分析に供した試料の一覧を表1に示す。表には、試料

¹⁾ 武蔵工業大学 〒158-8557 東京都世田谷区玉堤 1-28-1

²⁾ 佐賀大学 〒840-8502 佐賀県佐賀市本庄町 1

表1 分析試料の一覧

Table 1 Samples.

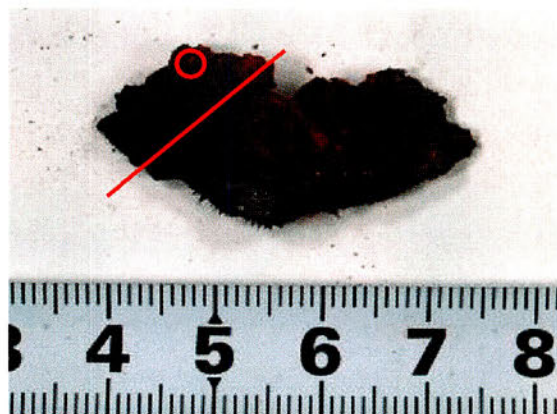
試料番号	試料の種類	採取場所	重量(g)	試料重量(g)		備考
				C/S用	INAA用	
SN-1	鉄塊	築地反射炉跡	234.2	—	—	黒色、着磁性強
SN-2	小鉄滓塊 (鉄粒を含む)	多布施反射炉跡 SX04(N0.3トレンチ)	9.7	—	—	黒色、着磁性弱
SN-3	小鉄滓塊	多布施反射炉跡 廃棄土坑	5.5	—	0.050、0.055	灰色、着磁性強
SN-4	錆鉄塊	多布施反射炉跡 柳町	229.1	—	—	黒褐色、着磁性弱
SN-5	鉄棒片	多布施反射炉跡	87.0	0.12	0.048、0.055	表面錆化、内部健全な鉄
SN-10	大砲鉄錆片(大)	武雄	21.0	0.11	0.053、0.062	赤褐色、内部黒色、着磁性強
SN-11	大砲鉄錆片	肥後	5.6	0.15	0.053、0.055	板状、黒色、着磁性強
SN-13	鉄錆片	築地反射炉跡	—	—	—	黒色、着磁性なし
SN-14	小鉄滓塊 (鉄錆粒を含む)	築地反射炉跡	16.2	—	0.048、0.052 0.048、0.053	黒色滓に白色粒状物質が混在 着磁性なし、1~2cmの鉄錆粒を含有
SN-15	鉄滓塊	築地反射炉跡	3.4	—	—	黒色滓に白色粒状物質が混在 内部に粒状金属あり



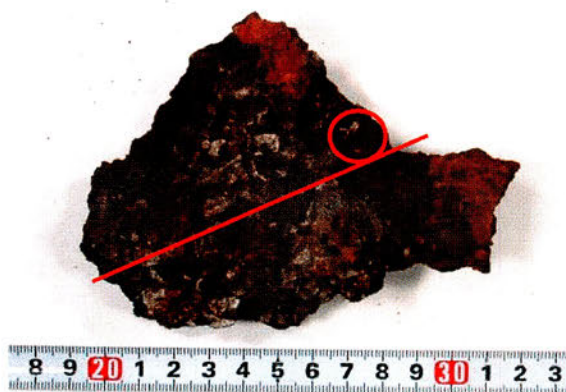
(a) SN-1



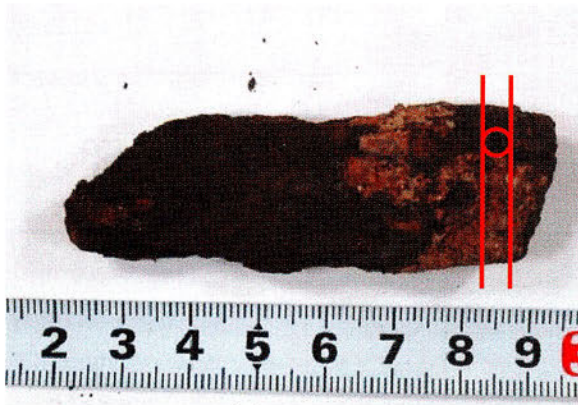
(b) SN-2



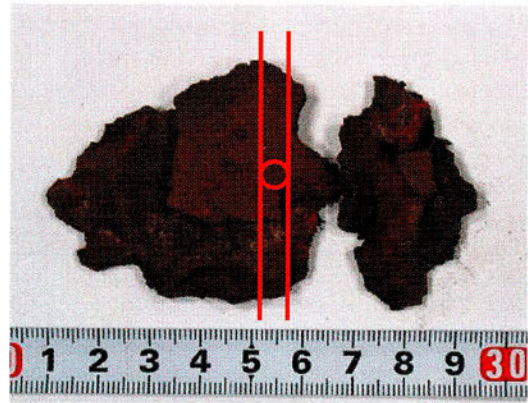
(c) SN-3



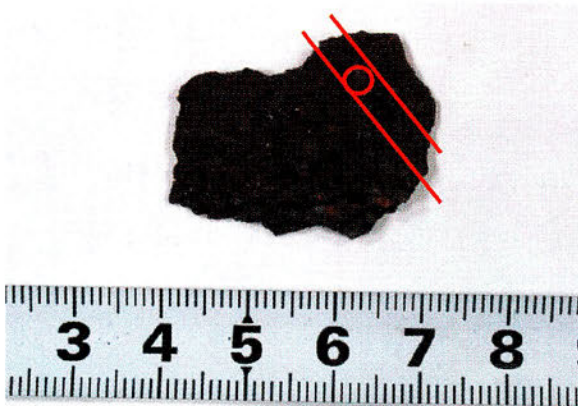
(d) SN-4



(e) SN-5



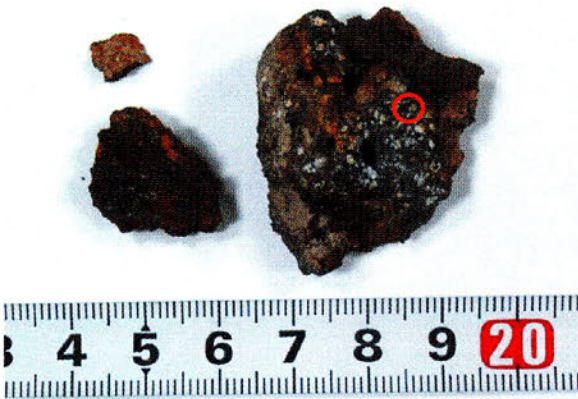
(f) SN-10



(g) SN-11



(h) SN-13



(i) SN-14



(j) SN-15

図1 試料の概観と分析用試料の採取箇所
Fig. 1 Sample images and sampling point for analysis.

番号、試料の種類、試料の採取場所、試料重量、分析用に切削した試料重量及び各特長を備考に記した。備考内の着磁性には、一般に事務的に使われているマグネットを使用し、反応を感覚により確かめた結果を示した。また、図1には試料の概観写真と写真中に直線で分析のた

めに切断あるいはタガネで砕いた箇所及び○印で試料採取箇所を示す。試料の切断は、ダイヤモンド刃の自動切断機（BUEHLER社製：Isomet LOW SPEED SAW）とハンディー用のカッター（株ミニター製：M25H）を用いて行い、自動切断機の潤滑・冷却液には、エチルア

表2 分析試料の分析方法別一覧

CS：炭素・硫黄分析，INAA：機器中性子放射化分析法，
EPMA：電子プローブマイクロアナライザ分析

Table 2 List of each analytical methods of analytical samples.
CS：Carbon and sulfur analysis, INAA：Instrumental neutron
activation analysis,
EPMA：Electron probe X-ray microanalysis

試料番号	CS	INAA	Microscope	EPMA
SN-1	—	—	○	○
SN-2	—	—	○	○
SN-3	—	○	○	○
SN-4	—	—	○	○
SN-5	○	○	○	○
SN-10	○	○	○	○
SN-11	○	○	○	○
SN-13	—	—	○	○
SN-14	—	○	○	○
SN-15	—	—	○	○

ルコールを使用した。なお、各種分析法に用いる分析試料は、それぞれ近接した箇所から採取した。試料が貴重なことから、分析試料は各試料から燃焼赤外線吸収法用については試料重量約 100mg を 1 点、機器中性子放射化分析用については試料重量約 50mg を短寿命核種測定用に 1 点、中・長寿命核種測定用に 1 点の計 2 点ずつ、金属組織観察用には直径 1 インチの試料の埋め込み用リングに納まる大きさに少量ずつを採取した。試料番号 SN-1 及び SN-4 については、直線で示した箇所をタガネで砕いた後、ハンディー用のカッターで分析試料を採取した。SN-14 については、金属部とその周辺部を採取し、前者を SN-14m、後者を SN-14s とした。表 2 には、試料ごとに実施した各分析・観察手法の一覧を示す。

2.2 分析方法

2.2.1 燃焼赤外線吸収法

鉄試料中の炭素及び硫黄を定量するため、炭素・硫黄分析装置 EMIA-510 (株)堀場製作所製)を使用した。表 3 に分析条件を示す。一般に本法では分析対象の鉄鋼試料中の炭素又は硫黄濃度とほぼ類似した濃度の認証鉄鋼標準物質を用いて校正を行い、炭素及び硫黄を定量するが、本試料のように試料が貴重なことから多くの試料を採取できない場合には、幅広い濃度範囲を測定できる方法を適用しなければならない。そのため、予め認証鉄鋼標準物質を用いての微量試料 (0.5g 以下) で、ど

表3 EMIA-510 の測定条件

Table 3 Measurement condition of EMIA-510

燃焼管温度	1450°C
測定時間	炭素 60s 硫黄 70s

のような分析結果が出力されるかを調査し、測定値と認証値とを比較する濃度補正曲線 (加藤・平井 2007) を作成し、炭素及び硫黄濃度を算出した。助燃剤は、堀場製作所製 EMIA/EMGA 用粒状スズと C, S 定量用助燃剤タングステン粉 (WJ 1-12) の混合助燃剤であり、試料重量に対してスズを等量、タングステンを 2 倍量使用した。

金属鉄が残存していた SN-5 については、炭素濃度により鉄材質の特徴を把握することができるが、SN-10 と SN-11 については大砲の鉄錆片であるため、健全な鉄材質当時の特徴をそのまま反映しているかは分からない。一般に、鉄器が錆化すると表面で赤錆といわれる Fe_2O_3 や $FeOOH$ が発生し、その内側に黒錆といわれる Fe_3O_4 が生成する。そのため、赤錆が発生した試料表面箇所では多くの環境からの影響が現れ、鉄器が持っている特徴をあまり残していないが、試料内部にあたる黒錆では外部からの環境の影響が少なく、鉄固有の特徴を残していることが多い。このようなことを踏まえ、鉄錆片については埋蔵環境からの影響が考えられる試料表面の赤錆部分を避け、試料内部の黒錆部分より分析用試料の採取を行った。

2.2.2 機器中性子放射化分析法 (INAA)

機器中性子放射化分析法により、主成分元素から微量元素までの計 28 元素を対象として多元素定量を行った。分析試料の中性子照射は日本原子力研究開発機構の研究用原子炉：JRR-4 で行った。中性子照射用に採取した試料を秤量した後、ポリエチレン袋に二重に封入し照射・分析用試料とした。各試料の含有元素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。比較標準試料には、日本鉄鋼連盟製の高純度鉄認証標準物質 (JSS001-3, 001-4, 003-4) 及び国立環境研究所製の粉塵認証標準物質 (NIES 8) 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

表4 中性子放射化の条件とγ線測定条件

Table 4 Condition of neutron activation and measurement condition of γ-ray

熱中性子束密度 ($n \cdot cm^{-2} \cdot s^{-1}$) 照射場所	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	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)	L1 (中寿命核種)	6 hr	2 days	60 min	150 mm	Na K Ga As Br Mo Sb Ba La Sm Yb W U
	L2 (長寿命核種)	6 hr	7 days	120 min	2 mm	Sc Cr Fe Co Ni Rb Zr Sb Cs Ba Ce Yb Lu Hf Th

表5 機器中性子放射化分析に使用する核データ

Table 5 Nuclear data for INAA.

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

波高分析器よりなるγ線スペクトロメーターを用い、本研究室で開発したGAMA03プログラム(鈴木 1999)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。分析は主に金属鉄が残存している試料あるいは鉄が錆化した試料を中心に行った。

2.2.3 光学顕微鏡法

顕微鏡観察及びEPMA分析用として採取した試料を直径1インチの大きさの型に入れ、ウッドメタル(Bi-

Pb-Sn-Cd合金：融点70°C)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3%ナイトル液(硝酸：エタノール=3:100)により約5秒間のエッチング処理を行い、金属組織の現出を確認して顕微鏡観察を行った。観察には倒立型金属顕微鏡(Nikon製：EPI PHOT 300)を使用し、倍率100倍で行った。観察は、主に試料内部の健全な金属鉄を中心に行ったが、金属鉄が残存していない試料については錆化部を観察箇所とした。

2.2.4 電子プローブマイクロアナライザ分析法 (EPMA)

電子プローブマイクロアナライザー（日本電子製：JXA-8200）を使用して EPMA 分析を行った。顕微鏡観察を終えた試料を EPMA 分析のために、再度試料表面の研磨を行い、非導電体による帯電の影響を防ぐため、分析面に Au の蒸着を行った。測定は加速電圧：15kV、照射電流： 1.0×10^{-7} A、ビーム径： $1 \mu\text{m}$ の条件で、計 14 元素（C, O, Na, Al, Si, P, S, Cl, Ca, Ti, Fe, As, Co, Sb）のマッピングを行った。マッピングの条件は測定視野： $400 \times 400 \mu\text{m}$ 、画素サイズ： $1 \mu\text{m}$ 、画素数：16 万 pixel、計数時間：10msec/1 pixel である。マッピング像の明るさは、測定視野内で最も高い強度（count）を最高値とし、0（count）を最低値として示し、各元素の分布と存在量を調査した。

3. 分析結果及び考察

3.1 燃焼赤外線吸収法による炭素及び硫黄の定量結果

表 6 に炭素の及び硫黄の定量結果を示す。燃焼赤外線吸収法により分析を行った 3 試料のうち、健全な金属鉄と思われる試料は SN-5 だけであり、他の SN-10, 11 の 2 試料は錆化した試料である。

表 6 に示すように炭素濃度は 2.6% から 4.7% である。一般に、現在でいう鉄とは炭素及びケイ素を主成分とした鉄合金で、炭素濃度が 2.1% 以上のものを総称して呼んでいる。それゆえ、これらの 3 試料は現在でいう鉄に分類される。SN-5 は、健全な鉄材質であるので、炭素濃度により鉄材質の特徴を把握することができるが、SN-10 と SN-11 は錆化した鉄材である。健全な鉄材質当時の状態をそのまま反映しているかどうかは分からないが、鉄材質の特徴をおおよそ示しているものと思われる。

表 6 鉄錆及び鉄中の炭素及び硫黄濃度

Table 6 Concentration of carbon and sulfur in iron rust and metallic iron.

試料番号	濃度 (%)	
	C	S
SN-5	4.7	0.089
SN-10	3.0	0.056
SN-11	2.6	0.050

る。

硫黄濃度については 0.05% から 0.09% である。SN-10 及び SN-11 についての錆化前の硫黄濃度は不明であるが、SN-5 の Fe 濃度はほぼ 100% で、硫黄濃度が 0.09% である。一般に、鉄鉱石を原料とした鉄は、近代製鉄において製錬にコークスを使用するため、その中に残留する硫黄の影響によって生成した鉄中の硫黄濃度が高くなるが、一方、たたら製鉄などの砂鉄を原料とした鉄は硫黄をほとんど含まない木炭を使うため、鉄中の硫黄濃度は低くなる。多くの分析結果として、砂鉄を原料とした鉄中の硫黄濃度は、0.03% 以下の値（平井 2002, 平井・加藤・村岡・岡田 2005, 平井・加藤・小椋・鈴木・岡田 2007）が示されている。

3.2 機器中性子放射化分析法による定量結果

表 7 に機器中性子放射化分析法により多元素を定量した結果を示す。表中の元素濃度のうち、Mn の定量においては、 ^{56}Mn の核種に注目して、その強度から含有量を算出する。しかしながらマトリックスの Fe からは $^{56}\text{Fe} (n, p) ^{56}\text{Mn}$ 反応が生じ、Mn の定量には妨害反応となる。そのため高純度鉄（JSS001-4 : Mn 極微量 (0.03ppm)）を用いて Fe からの寄与を算出した。その寄与率は、Mn 濃度に換算してプラス 15 ($\mu\text{g}/\text{Fe} 1\text{g}$) であり、Mn の定量ではこの値の補正を行った。表 6 中の試料 SN-3, 5 ではその影響が大きく現れたが、他の試料では無視できた。

表 7 から明らかのように、Fe 濃度に着目すると、SN-5 と SN-14m は、ほぼ健全な鉄であるように思える。しかし、環境の影響による錆化の指標となる Cl 濃度を見ると、いずれも数 100ppm 以上の値であり、僅かながら錆化が進行している。また、健全な鉄の Fe 濃度が 100% であることを考えると、Fe が錆化して FeOOH , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 等になると、Fe 濃度は見かけ上 63%, 70%, 72% と減少する。表中の SN-10 と SN-11 の Fe 濃度が 70% であることは、 Fe_2O_3 あるいは Fe_3O_4 または、これらが混在した形になっているためと考えられる。SN-3 の Fe 濃度が 83% であることは、Fe が単純に上記のような酸化物になっておらず、金属鉄が錆化していく過程のものか、あるいは鉄に滓や錆化に伴い混入した土

表7 機器中性子放射化分析法により定量された多元素濃度

Table 7 Analytical results for concentrations of multi-elements determined by INAA.

	(μg/g : ppm)					
	SN-3	SN-5	SN-10	SN-11	SN-14m	SN-14s
Na	110	5.2	840	190	9.3	8900
Mg	<630	<1200	<1600	<2300	<5600	<12000
Al	430	15	18	72	150	51000
Cl	420	2200	2200	1800	640	<270
K	270	—	360	170	—	15000
Ca	<990	<810	<770	1100	<1200	6.6
Sc	—	—	0.04	—	0.043	6.6
Ti	<79	<110	<240	<350	570	4400
V	12	49	64	150	1600	530
Cr	67	69	78	120	570	180
Mn	27	120	1600	2900	3900	7200
Fe	830000	1000000	700000	700000	990000	92000
Ni	310	—	360	150	680	—
Co	220	200	110	100	240	15
Cu	230	610	260	110	590	<340
Ga	4.8	52	15	53	75	—
As	26	36	310	22	410	14
Br	5.2	2.0	6.6	3.7	1.1	—
Sb	2.0	3.4	17	3.6	12	0.44
Cs	—	—	—	—	—	1.9
Hf	—	—	—	0.71	0.26	3.9
Ce	—	—	—	—	—	32
Yb	—	—	—	—	—	1.5
La	0.50	0.36	—	0.34	—	12
Sm	—	—	—	0.71	0.15	2.5
W	7.8	9.2	110	2.3	4.9	2.0
Th	—	—	—	—	—	4.6
U	0.43	0.50	0.49	0.42	0.72	1.3
As/Sb	13	11	18	6	34	32

—:検出されず <:定量下限値以下の値

壤が混在しているものと思われる。

鉄鉱石あるいは砂鉄を始発原料物質として製鉄を行うと、始発原料物質中に含まれている元素は、金属鉄中あるいは鉄滓中に分配してゆく。一般に地球科学でいう親石元素は鉄滓中に濃化しやすい傾向があり、表7中のNa, Mg, Al, K, Ca, Sc, Ti, V, Mn, Cs, Hf, Ce, Yb, La, Sm, Dy, W, Th, Uがこれに該当する。また、親鉄元素および親銅元素は金属鉄中に濃化しやすい傾向があり、表7中のNi, Co, Cu, Ga, As, Sb, Wがこれらの元素である。また、これらの元素の分配の傾向は、鉄が錆化する過程でも起こり、親石元素

は濃度が増加する傾向があり、逆に親鉄元素と親銅元素は減少する。特にこれらの元素のうちAsとSbの元素濃度の比は、製錬過程や錆化過程を通じて始発原料物質中と金属鉄中でほとんど変化がないことから、始発原料物質の産地推定(平井・岡田 2007, 藤尾・齋藤 1996)に使用できる指標になる。また、親石元素のうちTiとVの濃度比は、砂鉄製錬過程の砂鉄の産地推定の指標(平井・岡田 2007)になっている。Tiは砂鉄中にイルメナイト(FeTiO_3)、あるいはウルボスピネル(Fe_2TiO_4)などの鉄チタン酸化物として存在し、またVもTiよりは低濃度であるが砂鉄中には存在している。多くの場合、

砂鉄中では Ti 濃度の方が V 濃度より高いので、鉄滓および金属鉄中でも Ti 濃度の方が V 濃度より高くなっている。しかし、SN-3, SN-5, SN-10, SN-11 の試料の Ti 濃度は定量下限値以下の値であり、砂鉄であるかどうか判断できないが、SN-14m については SN-14s と異なり V 濃度の方が Ti 濃度よりも高くなっている。また、定量された濃度も鉄鉱石由来の値（数 10ppm）よりは高く（平井 2002）なっている。

鉄鉱石中には Cu や As が高濃度で存在することもあり、また低濃度の Cu や As を含有する鉄鉱石を製錬した場合には、これらは親銅元素であることから鉄中に濃化する。SN-5 及び SN-14m 中の Cu が 600ppm と高く、さらに As が 100ppm 以上の値になっていることを考えると、これらの試料は鉄鉱石由来であると考えられる。

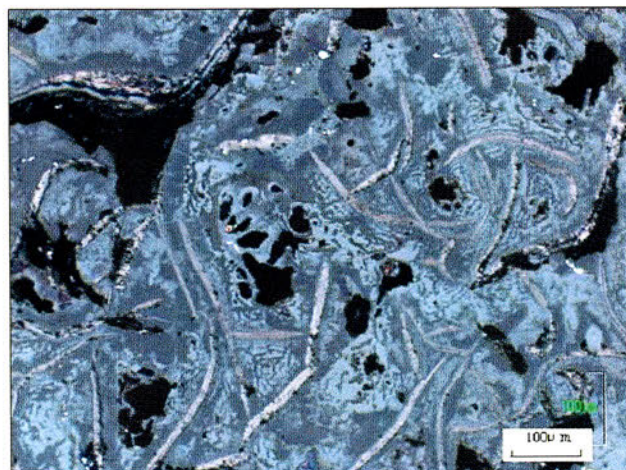
表 7 中の As/Sb 濃度比を見ると、SN-3 と SN-5 とが類似した 13 と 11 の値を示しているが、Fe 濃度及び他の元素濃度を比較すると、必ずしも同一ともいえない。また、SN-10 と SN-11 は、武雄と肥後の大砲の錆びた箇所であり、両試料で Fe 濃度は似ているが、As/Sb 濃度比の値は、明らかに異なる。また、他の多くの元素濃度も異なっていることから、両試料に同一性がないことは明らかである。一方、同一の試料から切り取った金属鉄（錆化部を含む）部 SN-14m と滓部 SN-14s の As/Sb 濃度比をみると、前者は 34、後者は 32 とほぼ似た値となっている。このように、試料の性格が異なっても同一の始発原料物質であれば As/Sb 濃度比は、両者で等しくなることが示されている。

3.3 光学顕微鏡及び EPMA 法による金属学的組織の解析結果

3.3.1 健全な金属鉄及び錆中の炭素分布

図 2 に錆塊の SN-4 と金属鉄が残存している鉄棒の SN-5 についての光学顕微鏡観察像を示し、図 3 にそれぞれの EPMA 解析像を示す。図 2 (a) に示す SN-4 の内部では片状黒鉛と思われる線状の物質が見られた。この部分に注目し EPMA 分析を行うと、図 3 の (a) より、全体に Fe, O, Cl が分布し、鉄が錆化していることがわかる。しかし、Fe の強度の弱い線状の部分では C が多く存在していることもわかる。このことから、錆

(a)



(b)

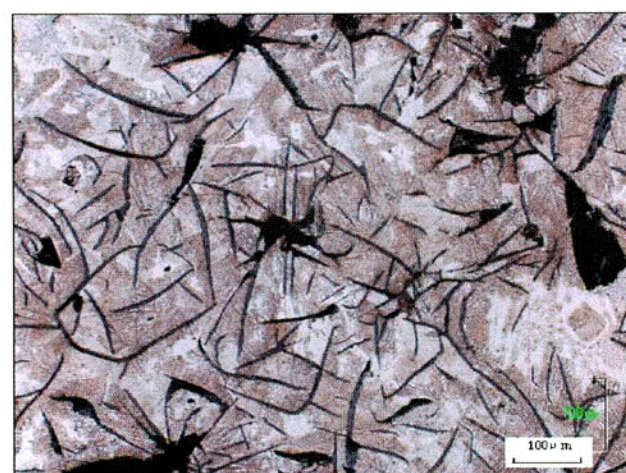


図 2 鉄金属及び錆片の光学顕微鏡観察像 (a) SN-4 (b) SN-5
Fig. 2 Optical microscope images. (a) SN-4 (b) SN-5

化した鉄中でも片状黒鉛が残存しているの、錆化前には、炭素濃度の高いネズミ鋳鉄であったことが分かる。

図 2 (b) に示す SN-5 の内部は、金属鉄部の箇所を観察している。(a) SN-4 と同様に線状の片状黒鉛が均一に分布している様子が見られ、また、表 6 に示した燃焼赤外線吸収法による炭素の定量結果とも合わせて考えると、炭素濃度が 4.7% のネズミ鋳鉄であることが分かる。この部分について EPMA 分析を行った結果が図 3 (b) であり、観察面には Fe と C のみが分析され、O の存在が見えないことから、錆化していない健全な鉄であることが分かる。

3.3.2 滓中に存在する鉄と白色析出物

SN-15 の金属部分の SN-15m では、鉄の結晶と結晶の間に板状の結晶を含んだ組織が析出しており、エッチング処理を行ったところ、図 4 (a) に示すように薄片

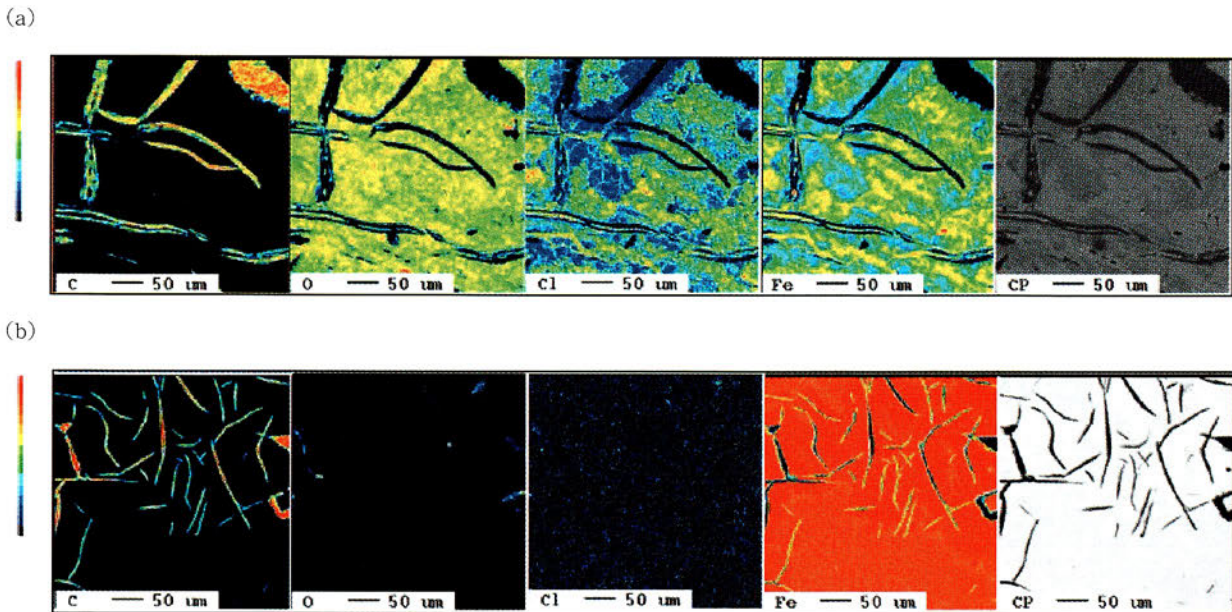


図3 EPMA 解析像 (a) SN-4 (b) SN-5
Fig.3 EPMA images. (a) SN-4 (b) SN-5

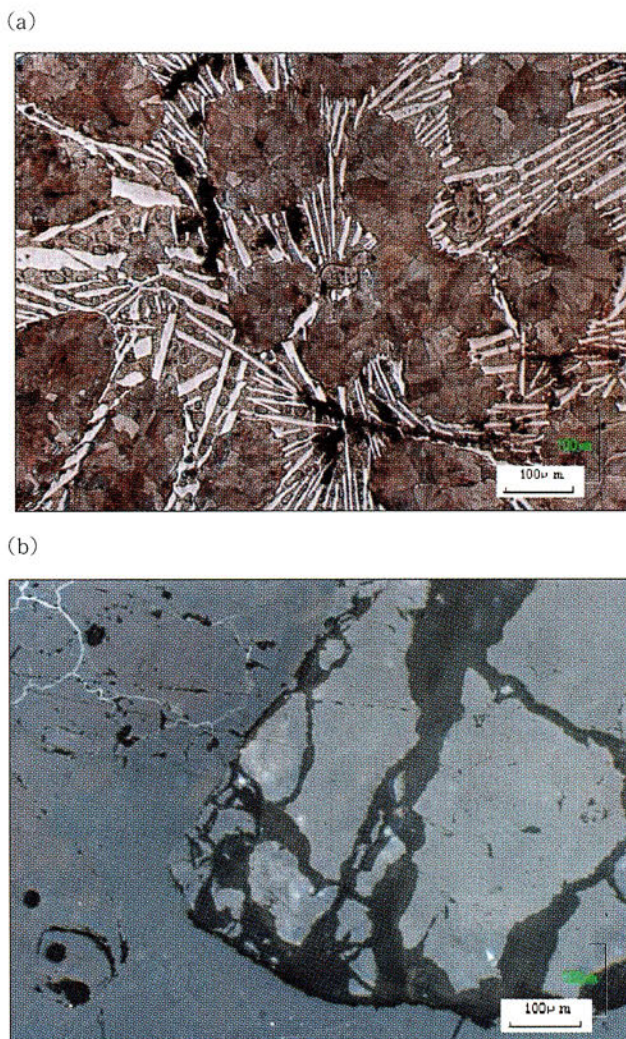


図4 SN-15の光学顕微鏡像
(a) 金属部：SN-15m (b) 滓部：SN-15s

Fig.4 Optical microscope images.
(a) Metal part: SN-15m (b) Slag part: SN-15s

状の結晶を除いた部分が褐色に着色した。このことから、本試料中に残存している鉄は比較的炭素を多く含んだパーライトとセメンタイトが混在した組織であることが分かった。このような箇所についてEPMA法による面分析を行った結果が図5である。全体にFeのX線像においてX線強度が高く表れており、その中でも強度の高い部分と低い部分が見られ、反射電子像(CP)中の薄片状部分とも対応している。褐色に染まった部分ではFeのX線強度が若干低く、FeとCの化合物及びFeとPの化合物となって存在しているが、CとPは同じ箇所には存在していない。FeとCが共存している箇所ではセメンタイト(Fe_3C)、Pの存在する箇所ではリン共晶となっていると推察される。この様にパーライト組織の間隔が粗く、結晶粒の境界に板状セメンタイトとリン共晶を含んでいることから、ステダイトと呼ばれる組織となっていることが確認できた。また、反射電子像(CP)中の中央部分に見られる黒色部分ではFeの強度が低い非金属介在物で、S強度が高く表れていた。砂鉄を原料とした鉄滓中には、Sの分布はほとんど見られず(平井・加藤・村岡・岡田 2005, 平井・加藤・小椋・鈴木・岡田 2007)、Pの存在を含めて、鉄鉱石を原料とした鉄を加工する過程で生成した鉄滓であると推測された。

目視で試料表面及び断面に確認できた白色で粒状の析出物部分は、図4(b)に示すように素地部分よりも淡

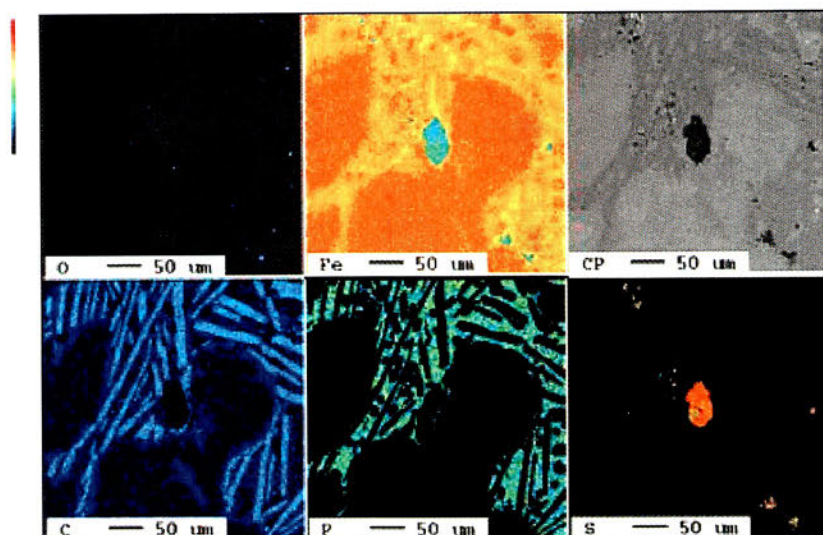


図5 SN-15mのEPMA解析像
Fig.5 EPMA image of SN-15m.

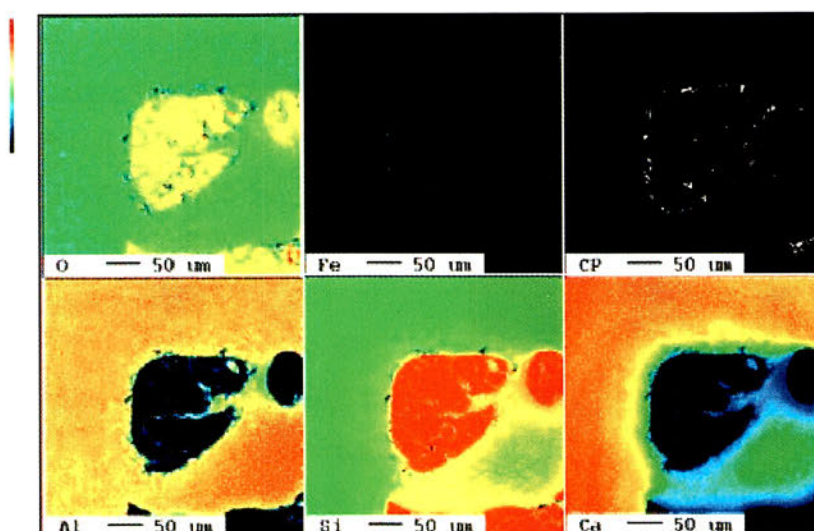


図6 SN-15sのEPMA解析像
Fig.6 EPMA image of SN-15s.

塊状部分として観察された。このような部分についてEPMA法により面分析を行った結果が図6である。全体にO及びSiが分布している様子が確認できる。Siについては中央の塊状部分で非常に高い強度となっており、同時にOも周囲よりも比較的高い強度で存在している。塊状部分内部ではその他の元素の分布が見られないことから石英(SiO_2)となって析出していることが分かる。また周囲の素地部分ではO、Siの他にAl、Caも共存している様子が見られ、 SiO_2 と共に Al_2O_3 、 CaO といった化合物で構成されたガラス質である。

4. まとめ

我が国最初の反射炉である佐賀県反射炉跡地あるいはその周辺より採取された反射炉由来の鉄塊、鉄片や鉄錆、スラグを分析試料として、燃焼赤外線吸収法及び機器中性子放射化分析法による含有元素分析と光学顕微鏡法及びEPMA法による金属学的組織の調査を行い、分析試料の特徴の評価及び考察を行った。

含有元素分析からは燃焼赤外線吸収法より健全な金属鉄試料から約4.7%、大砲の錆片からは約2.6~3.0%の濃度の炭素がそれぞれ検出され、これらの結果からいずれも鑄鉄製であった。INAA法による多元素定量の結

果からは、鍍片、健全な金属鉄に関わらず錆化の指標となるCl濃度が高かった。またSN-3, SN-5, SN-10, SN-11, SN-14mのCu濃度がいずれも100ppm以上の値であり、始発原料物質とも関係付けられる。CuやAsは多くの場合、鉄鉱石を始発原料物質としたときには金属鉄中に濃化することが多く、特に、SN-5及びSN-14mはCu濃度が500ppm以上であることから、始発原料物質が鉄鉱石であると思われる。また、鉄始発原料物質の産地推定をするのに、As/Sb濃度比が有効であるが、分析した試料ではほとんど異なった値を示した。一部ではSN-3とSN-5が類似した様相もあったが、As及びSb以外の元素濃度を比較すると同一とは見えず、必ずしも同一原料由来とはいえない。金属学的組織からは健全な金属鉄のSN-5で片状黒鉛が存在しており、

SN-4は錆化していたが、片状黒鉛が残存していたことから、いずれもネズミ鑄鉄であることが分かった。また、SN-15の鉄滓試料中に含まれていた金属鉄はパーライト、セメントタイト及びリン共晶から成るステダイト組織を示した。

これらの含有元素及び金属組織の分析結果から、分析を行った反射炉由来の鉄関連資料は鑄鉄製のもので、リンや硫黄を始めとした不純物元素の存在から鉄鉱石由来のものとして推定され、砂鉄由来の和鉄を使用していた痕跡は見られなかった。また、始発原料物質の推定の指標となるAs/Sb濃度比からはほとんど同一性が見られないことから様々な鉄材、すなわち西洋から輸入した高炉鉄も含めた産地が異なる多くの鉄材が使用されていたものと思われる。

文 献

- 加藤将彦・平井昭司 2007「管状炉・燃焼赤外線吸収装置を用いた微量鉄鋼試料中の微量炭素及び硫黄の定量」『鉄と鋼』93 pp.182-186
- 金子 功 1995『反射炉Ⅰ 大砲をめぐる社会史』法政大学出版
- 鈴木章悟 1999「放射化分析のためのγ線スペクトル解析」『RADIOISOTOPES』48 pp.341-351
- 片澤正雄 1991『洋式製鉄の萌芽（蘭書と反射炉）』アグネ技術センター アグネ業書4
- 長野 暹 2000『佐賀藩と反射炉』新日本新書 p.501
- 平井昭司 2002「実験たたらにおける鉄関連物質中の含有元素の挙動」『交野市埋蔵文化財調査報告 2001-Ⅲ 古墳時代の鉄製錬・鍛冶再現実験記録』pp.127-138
- 平井昭司・加藤将彦・村岡弘一・岡田往子 2005「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河館研究紀要 2004』pp.35-44
- 平井昭司・加藤将彦・小椋幸司・鈴木章悟・岡田往子 2007「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」『福島県文化財センター白河館研究紀要 2006』pp.63-80
- 平井昭司・岡田往子 2007「中性子放射化分析と即発ガンマ線分析の基礎と応用」『ふゑらむ』12 pp.282-290
- 藤尾慎一郎・齋藤 努 1996「日本・韓国の鉄生産技術〈調査編〉補遺」『国立歴史民俗博物館研究報告』66 pp.1-68

(2008年4月25日受付, 2008年12月6日受理)

Analysis of iron and slag excavated from the Tuiji and the Tabuse reverberatory furnace site in Saga

Masahiko KATO¹⁾, Shoji HIRAI¹⁾, Shogo SUZUKI¹⁾, Yukiko OKADA¹⁾ and Susumu NAGANO²⁾

¹⁾ Musashi Institute of Technology, Tamazutsumi 1-28-1, Setagaya-ku, Tokyo 158-8557, Japan.

²⁾ Saga University, Honjo-machi 1, Saga-city, Saga 840-8502, Japan.

Some lumps of iron, rusted iron and slag were excavated from the Tuiji and the Tabuse reverberatory furnace site in Saga. These reverberatory furnaces were worked to melt iron for casting of cannons at the end of the Edo period. The samples cut from these lumps were analyzed by natural scientific analytical methods. Concentrations of carbon in both fresh and rusted iron samples were measured as 2.6~4.7% by a furnace – combustion infrared absorption method. Graphite flakes in metal parts and rusted parts of metal structures were observed by an optical microscope and an EPMA (Electron Probe Micro Analysis). As the results, we found that these iron samples were a kind of the gray cast iron or the rusted gray cast iron. Twenty-eight trace elements in the samples were determined by an INAA (Instrumental Neutron Activation Analysis). As the As/Sb ratios of concentration in the samples which serves as an indicator for estimating the place of production of the materials used to make the iron, were different in each other, the materials produced from various places were supposed to be used as the raw materials. As Ti concentration in the samples, which serves as an indicator for estimating the iron sand used to make the iron, was low, the raw materials of the iron were supposed to be the iron ore.