

製錬技術の視点から見た横大道・館越遺跡の操業技術

日本鉄鋼協会「鉄の技術と歴史研究」フォーラム顧問 (元 JFE スティール)

板谷 宏

1. 緒言

福島県浜通り地方の砂鉄はチタニア (TiO₂) が高いことで良く知られている。当然、横大道遺跡・館越遺跡も高チタニア砂鉄を原料とした製鉄を行っており、それが鉄滓生成、製錬歩留りなどの操業成績、胎土溶解などの製錬操業にどのような影響を及ぼしていたかを全国のチタニア含有量の異なる砂鉄を原料とした製鉄遺跡と比較しながらその特徴を製錬技術の視点から考察した。遺跡データは参考文献 1)~15) にもとづく。

2. 浜通り地方の砂鉄の特徴

地質的にはチタン鉄鉱系花崗岩と磁鉄鉱系花崗岩の遷移帯にある。第 1 表に横大道・館越遺跡砂鉄のチタニア含有量を他の遺跡出土砂鉄と比較して示す。比較対象として低チタニア砂鉄の岩手県子飼沢遺跡、島根県神戸川流域の遺跡、中からややチタニアの多い新潟の軽井川南遺跡と秋田県堂ノ下遺跡、高 TiO₂ の同じ浜通り地域の割田地区製鉄遺跡群、椴木沢 B 遺跡を選択した。選択には比較に耐えうるデータ量を考慮した。分析値からも横大道・館越遺跡の砂鉄は非常にチタニア (TiO₂) を多く含んでいる。

表 1 砂鉄・砂鉄焼結塊の T.Fe と TiO₂

遺跡	砂鉄		
	T.Fe	TiO ₂	TiO ₂ /T.Fe
横大道*	40.24	30.1	0.75
館越*	44.3	28.1	0.63
割田	54.1	17.3	0.32
椴木沢 B*	38.0	37.9	1.00
軽井川南	55.1	12.5	0.23
堂ノ下	49.0	16.9	0.35
子飼沢	56.1	3.5	0.06
神戸川流域	61.9	5.5	0.09

*砂鉄焼結塊の分析値を採用した

2.1 砂鉄の鉱物構成

砂鉄の含 TiO₂ 鉱物はウルボスピネルとマグネタイトの全率固溶体 (1) チタノマグネタイト、イルメナイトとヘマタイトの全率固溶体 (2) チタノヘマタイト、フェリシュードブルッカイトとフェロシュードブルッカイトの全率固溶体 (3) の集合体として構成される。図 1 は EPMA による砂鉄粒子内の成

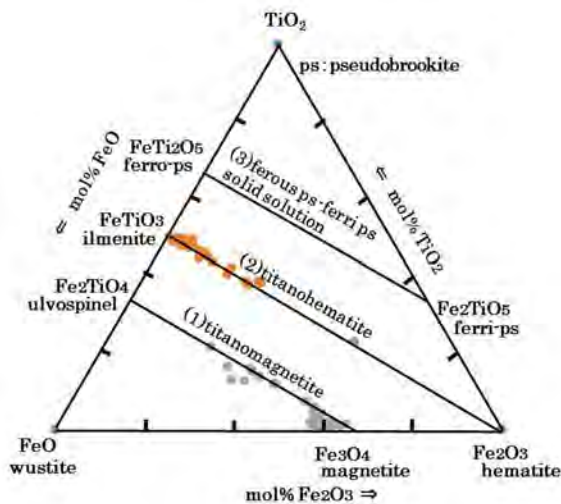


図 1 砂鉄の Fe-Ti-O の鉱物構成

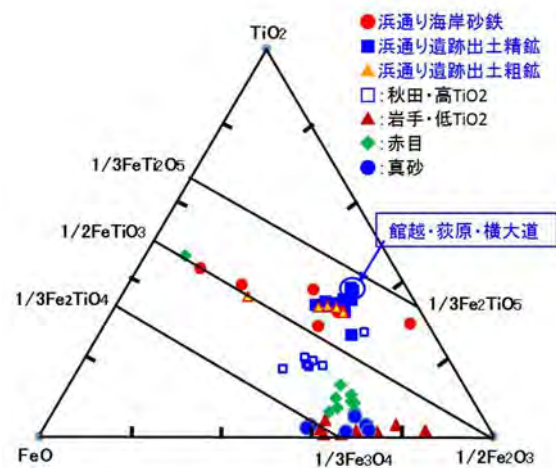


図 2 各地砂鉄の Fe-Ti-O の鉱物構成

分分析のデータ(北風ら 2015)を $\text{FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 三角図(Park 2004)上にプロットした結果で、実際の砂鉄データからも $\text{FeO}_x\text{-TiO}_2$ 鉱物が前記全率固溶体からなることが確認できる。図2に浜通り砂鉄と代表的な各地の砂鉄データをプロットした。浜通り砂鉄は単に TiO_2 濃度が高いばかりでなく全率固溶体(2)チタノヘマタイトと全率固溶体(3)フェロシュードブルッカイトーフェリシュードブルッカイトからなり鉱物構成そのものが異なる。低チタニア、中チタニア砂鉄の場合はマグネタイトを中心に全率固溶体(2)チタノヘマタイトとから構成されている。

2.2 砂鉄の選鉱

図3の $\text{FeO}_n\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$ 状態図では浜通り砂鉄の分析値はほぼ直線的に並びその先端は SiO_2 になる。比重選鉱により SiO_2 は減少するが鉄/チタニア比は変化せず、図2での■と▲のプロットが横方向に分布し鉄分は尾鉱に逃さず脈石分だけを除去したことが伺える。遺跡、時代が異なるにも関わらず一本の線に乗ることは浜通り海岸で採取される原鉱はほぼ同じであることを示す。プロットの違いは選鉱の程度を表し、図中に示すように浜通り遺跡の中でも館越、荻原、横大道ではその位置からかなり高い選鉱技術を有していた可能性を示す。種々の場面で磁力選鉱データが現れるが浜通り砂鉄と同様、遺跡で使われていたものとは全く別物と認識しなければならない。図示しないが同様に他遺跡のデータをプロットすると当然 TiO_2 の差は明瞭に表れ、プロットは比較的狭い範囲にあり選鉱は浜通り砂鉄ほど精選しないで済んでいたように見える。逆に、浜通り砂鉄はしっかり精選する必要があったのではないと思われる。

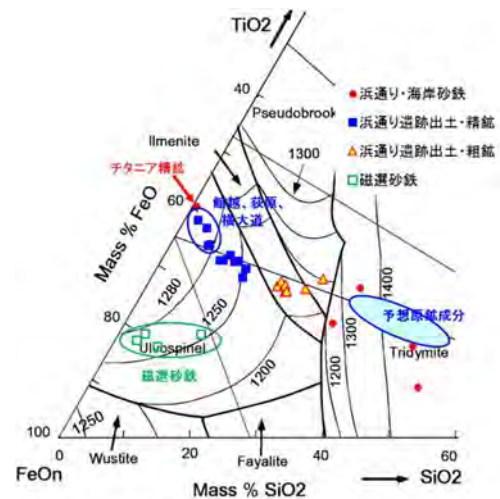


図3 浜通り地方の砂鉄成分

は全く別物と認識しなければならない。図示しないが同様に他遺跡のデータをプロットすると当然 TiO_2 の差は明瞭に表れ、プロットは比較的狭い範囲にあり選鉱は浜通り砂鉄ほど精選しないで済んでいたように見える。逆に、浜通り砂鉄はしっかり精選する必要があったのではないと思われる。

2.3 砂鉄粒度

表2に浜通り地方の砂鉄粒度と低 TiO_2 砂鉄の粒度を比較して示す。中国地方では TiO_2 の低い真砂に比べ TiO_2 の高い赤目砂鉄の方がやや小さいと言われるが浜通り地方の砂鉄は低 TiO_2 砂鉄に比べ半分程度の粒度でその小ささが際立つ。炉の生産性向上には送風量増が必須だが筆者は終末速度の計算から砂鉄のような小粒径粒子の処理では飛散限界により粒子径が送風の上限を規定している可能性を指摘した。(板谷 2013) この点から考えると浜通り地方では他地域に比べ粒度の小ささが炉の生産性を強く抑制していた可能性が考えられる。

表2 砂鉄の粒径

	遺跡など	平均粒径 (μ)
高 TiO_2	横大道	164
	館越	157
	荻原	156
	割田 C	169
低 TiO_2	山口館	287
	島田 II	320
	近内館	303
	砺波・下り	255

2.4 砂鉄のまとめ

- TiO_2 が非常に高く、鉱物相はチタノヘマタイト全率固溶体とフェリシュードブルッカイトーフェロシュードブルッカイト全率固溶体からなっている
- 優れた選鉱技術を有していたと思われ浜通りの原鉱はほぼ同じものと推定される。
- 粒径的には非常に小さく、送風は飛散問題のためかなり抑制されていたと想定される。

3. 製鍊技術

以上のような特徴を持つ砂鉄を製鍊した操業はどのようなものであったかを以下に検討した。

3.1 鉄滓の種別判定とデータの

取捨選択

出土鉄滓の種別や成分データにもとづき操業技術を検討するには製鍊滓などの鉄滓の種別を確認し、分析データが技術的検討に耐える妥当性を持つか判断する必要がある。鉄滓の種別判断は基本的に出土遺構の性格によるが、時には判別に苦慮するものもある。種別判定には図4

のような大量の蓄積データや同図の推定還元曲線を利用している。今回は図示し

なかったが同様の T.Fe と造滓成分量との関係も使用してきた(天辰 2005)。この方法の問題点は低 TiO₂ 砂鉄の製鍊滓と精鍊滓の識別が必ずしも明瞭でない点にある。図5は鉄滓の MnO/T.Fe と TiO₂/T.Fe の関係から製鍊滓と精鍊鍛冶滓を識別する方法の例で、始発原料の砂鉄に関する情報も得られ、遺跡による砂鉄の違いも識別できる。製鍊滓は砂鉄や砂鉄焼結塊よりも TiO₂/T.Fe、MnO/T.Fe の大きい側に位置し、精鍊鍛冶滓はこれよりも小さい側に位置する。分析値が無くても実際に使われた砂鉄の MnO と TiO₂ の比率はその傾きとして把握できる。例えば横大道、館越、割田に使われた砂鉄はまほろんの実験に使われたものとはその傾きが大きく異なり別な砂鉄と判断できる。さらに V/T.Fe と TiO₂/T.Fe の関係も考慮するとさらに砂鉄の微妙な差異も識別できる。これらは基本的に製鍊・精鍊に伴う MnO、TiO₂、V の物質バランスから導かれるもので明瞭な理屈に裏付けられた判別である。図は省略したが他の遺跡においても全く同様な直線関係が成立している。横大道と館越について少し詳しく見た結果では堅型炉では遺構に依らず資料番号 1 の砂鉄が使われたと推定された。なお、錆は Fe₂O₃・nH₂O として存在するため鉄滓の分析では錆化鉄の巻

き込みによりしばしば全鉄分 (T.Fe) に本来は滓でない鉄分が分析され、鉄バランスなどの計算による評価に大きく影響する。錆の Fe₂O₃ は直接分析できないが結合水 (CW) である程度の判断は出来る。CW の分析は必須で、その分析値の使用可否を慎重に検討し取捨選択することが重要である。

3.2 製鍊滓の特徴 (状態図上に見る製鍊滓)

過去には FeO_n-TiO₂ 二元系状態図を用いて鉄滓の性状が論じられた時期もあったが FeO_n-SiO₂-TiO₂

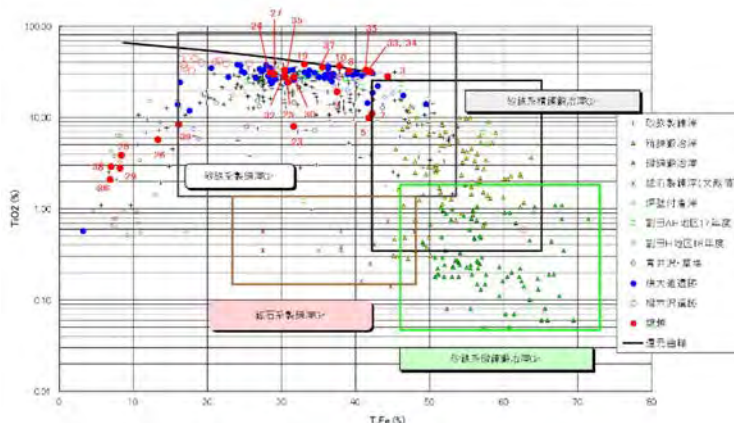


図4 鉄滓の T.Fe と TiO₂ 濃度

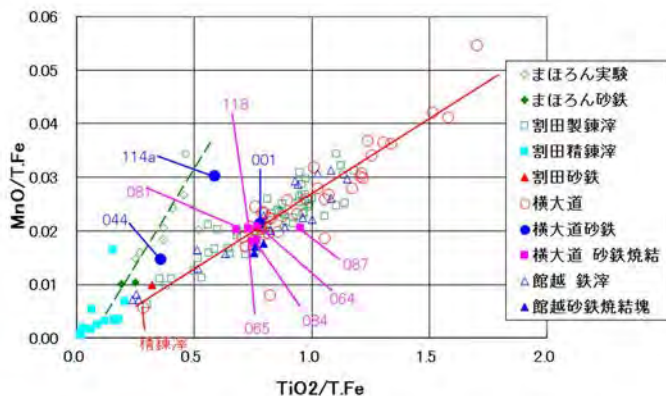


図5 砂鉄・鉄滓の MnO/T.Fe と TiO₂/T.Fe の関係

状態図（ドイツ鉄鋼協会 1995）が発表されて以降この3元系状態図が使用されてきた。しかし、状態図から読み取れる高チタニア砂鉄の鉄滓では融点が1500℃、1600℃を超えるようなものも多く、往時の操業としては非現実的であった。筆者は鉄滓の実態を種々検討し5%のAl₂O₃を含むFeO_n-SiO₂-TiO₂系状態図を熱分析実験・熱力学計算により作成した。（板谷 2015）以下、本稿では5%Al₂O₃を含む状態図を用いた。状態図で見ると生成鉄滓は低TiO₂砂鉄ではウスタイト、ファイヤライト主体、中TiO₂砂鉄ではウルボスピネル、ファイヤライト、一部イルメナイトからなり、高TiO₂砂鉄ではイルメナイト、シュードブルッカイト主体の組織となり、これらは顕微鏡観察と一致する。

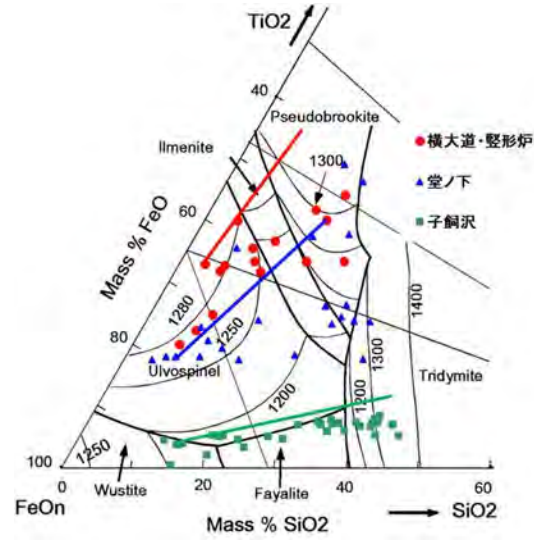


図6 5%Al₂O₃-FeO_n-SiO₂-TiO₂ 状態図上での鉄滓の位置

図6に横大道、堂ノ下、子飼沢出土鉄滓の成分をプロットした。図中矢印は砂鉄を起点として金属化（還元）に伴う製錬滓の理論的成分変化を示す。実際の製錬滓はTiO₂濃度に依らず矢印に比べSiO₂が高い側に偏奇し、金属鉄生成と胎土溶解が同時進行していることを示す。矢印と実際の鉄滓とのずれは高TiO₂濃度の方が大きくなる傾向があり、胎土を十分溶解させ融点を下げなければ操業が出来なかったであろう。製錬に伴う胎土の溶解は後述するが金属化と胎土溶解が同時に起こることは間接還元の寄与が大きいことを意味する。製錬には生焼けの炭は水素発生があり還元により有利であるとの説は根拠を失う。

横大道遺跡の場合、竪形炉と箱形炉では鉄滓が異なり箱形炉の方が胎土を多く溶解している。（図7）ここでも銹化を十分把握して除外しないと全体の解釈を誤らせることになる。箱形炉では1号廃滓場と10号ではやや胎土溶解に差がありそうである。後記の図11に見られるように箱形炉では金属化が

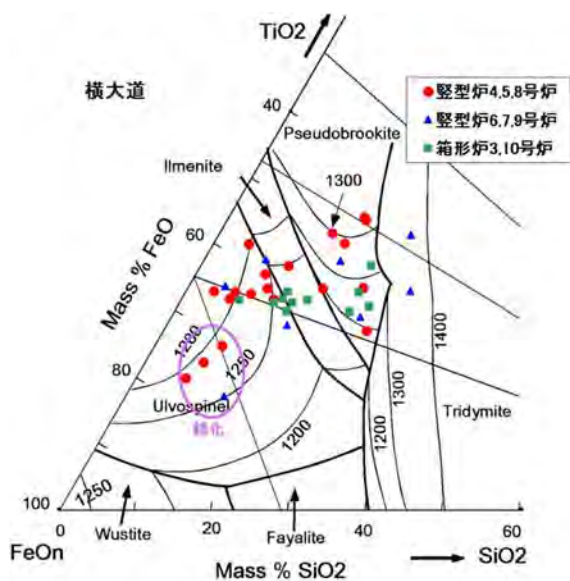


図7 5%Al₂O₃-FeO_n-SiO₂-TiO₂ 状態図上での横大道遺跡竪形炉と箱形炉の鉄滓の比較

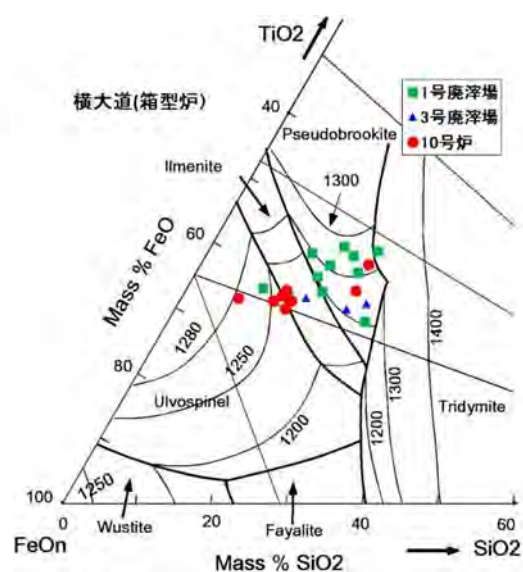


図8 5%Al₂O₃-FeO_n-SiO₂-TiO₂ 状態図上での横大道遺跡箱形炉の鉄滓の位置

進む様子はなくほとんど胎土溶解のみが起こった様相を呈している。館越遺跡の場合も(図9)1号炉(箱形)と2号炉(竪型)では成分範囲が異なり、1号炉の方が多く胎土を溶解しているとみられる。2号炉はほとんど胎土が溶けておらずかなり融点の高い鉄滓を処理せざるを得ない操業であったと推察される。この図においても資料5、7、23は精錬鍛冶滓ではないかと想定される位置づけにある。紙面の制約によりすべての遺跡について図示できないが割田遺跡ではE遺跡出土鉄滓は製錬炉出土でありながら精錬鍛冶滓ともとれる位置づけであった。箱形炉で見ると鞆の有無により胎土溶解の様子は異なって見える。子飼沢が鉄滓熔融の点で最も負荷が軽かったと想像できる。融点は還元の進行に依らず1200°C以下の領域にあり、胎土溶解が進み過ぎてSiO₂リッチなガラス質滓にならない限り流動性は確保できたと考えられる。神戸川流域では近世と中世でかなり異なった操業であったことが読み取れる。(図10)

3.3 還元と金属化率

3.3.1 還元状況

図11は図7と同じデータをFeO-Fe₂O₃-TiO₂三角図(mol分率)にプロットしたもので竪型炉と箱形炉で異なる様相を呈し還元が異なっていたことは明らかである。金属鉄が生成するとプロットは砂鉄を起点

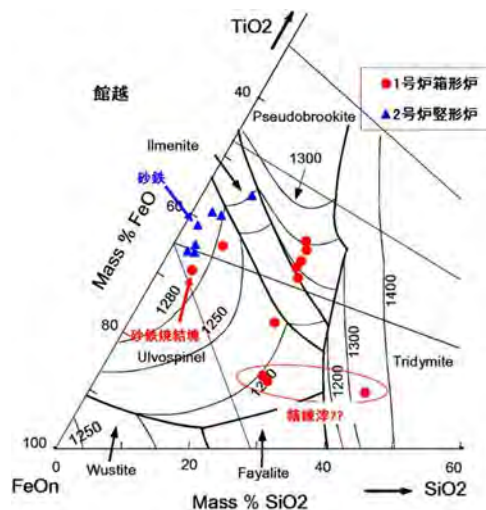


図9 5%Al₂O₃-FeO_n-SiO₂-TiO₂ 状態図上での館越遺跡の鉄滓の位置

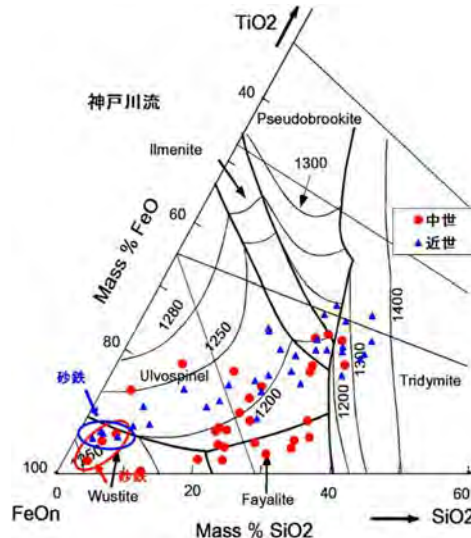


図10 5%Al₂O₃-FeO_n-SiO₂-TiO₂ 状態図上での神戸川流域遺跡の鉄滓の位置

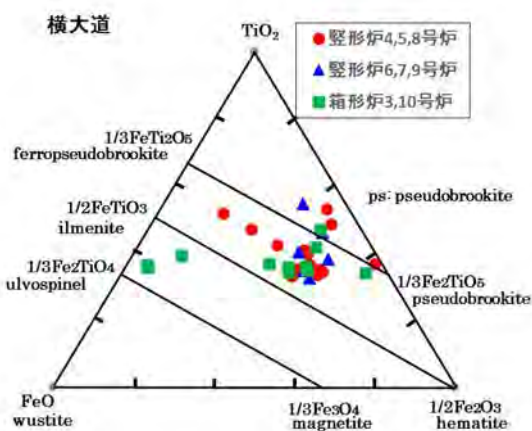


図11 FeO-Fe₂O₃-TiO₂ 三角図上での横大道遺跡の鉄滓の位置

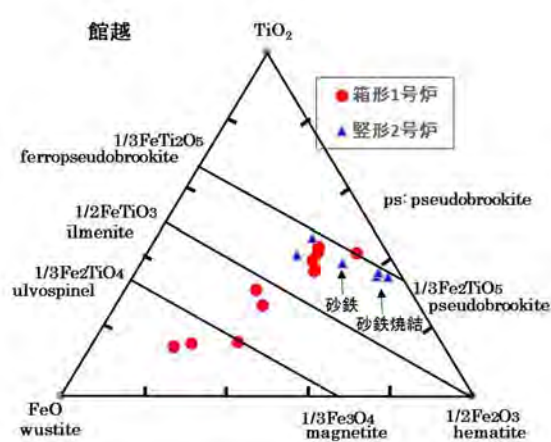


図12 FeO-Fe₂O₃-TiO₂ 三角図上での館越遺跡の鉄滓の位置

として左上方向に分布するが箱形炉ではデータは水平に分布し、金属鉄生成は非常に少なかったと判断できる。同じ堅型炉でも踏み鞆付きの4、5、8号炉と鞆末検出の6、7、9号炉とでは大きな差があるか判断は難しい。館越の場合（図12）、堅型の2号炉では金属鉄生成の可能性を示唆するが1号堅型炉では奇異なプロットとなっている。砂鉄を起点として左下がりととなり、FeOを主体とする鉄分増加を示す。単純に製錬炉としては理解できない。図示しないが割田E遺跡1号炉でも館越1号炉と同様に製錬滓を酸化鉄で薄めなければ起こらない位置にある。なぜ、このようなことが起こるのか今後の研究を待ちたい。

他の遺跡の検討結果は以下のようなものである。榎木沢B遺跡では砂鉄からいきなり鉄生成が始まるようにみえる。軽井川遺跡ではTiO₂が増加する方向に分布せず金属化があまり進まなかったことを示す。堂ノ下はかなりばらつきがみられ、神戸川流域では中世に比べ近世の操業では金属化が良好になっている。

3.3.2 操業成績（金属化率）

金属鉄にまで還元された砂鉄中铁分の比率（ η ）は砂鉄を基準としてFeとTiO₂のバランスから計算することが出来る。遺跡毎に資料数が異なるため表示は比率（%）で示した。結果は一括して表3に示す。

横大道遺跡では金属化率10%以下が4割近くを占め、平均でも22%と相当難しい操業を強いられたように見える。館越の場合でも30~50%に集中し平均でも31%程度である。

これに対して割田では50%以上に集中し70%代が65%を占めている。横大道と割田を比較すれば（図13）その差は歴然である。状態図でも触れたがTiO₂が低く、胎土の溶解もあまり必要とせず融点も低くなる子飼沢の場合のデータは50%以上に集中し高い歩留りを得ている。砂鉄中のTiO₂が低い神戸川流域では同様に高い歩留りを示し、技術革新があったのかどうかは別にして中世に比べ近世の方が明瞭に高成績となっている。

図14に砂鉄のTiO₂と金属化率の関係を示す。夾雑物の影響を排除するため横軸はTiO₂/T.Feでとってある。明らかにTiO₂/T.Feの増加とともに金属化率（歩留り）は低下し、TiO₂が高いほど胎土を多く溶解させる必要があるなど操業の難しさを示しているように思われる。榎木沢Bに関しては高TiO₂にもかかわらず高歩留りを得ているがFeO-Fe₂O₃-TiO₂の3元図に見たようにならかなり異なった挙動を示し、操業技術などに特別な工夫があったかもしれないが詳細は不明である。より正確な検討のためには炉内滓は避け流出滓のみを対象とすることが望まれるが、現実には難しく資料数多いものを対象として検討した。

表3 砂鉄成分と金属化率

遺跡	原料砂鉄			金属化率 η (%)
	T.Fe	TiO ₂	TiO ₂ /T.Fe	
横大道	40.2	30.1	0.749	22.0
館越	44.3	28.1	0.634	31.2
割田	54.1	17.3	0.320	63.9
榎木沢B	38.0	37.9	0.997	59.3
軽井川	55.1	12.5	0.227	34.2
堂ノ下	48.97	16.92	0.346	51.5
子飼沢	56.1	3.51	0.063	53.5
神戸川近世	61.93	5.52	0.089	72.2
神戸川中世	61.93	5.52	0.089	56.0

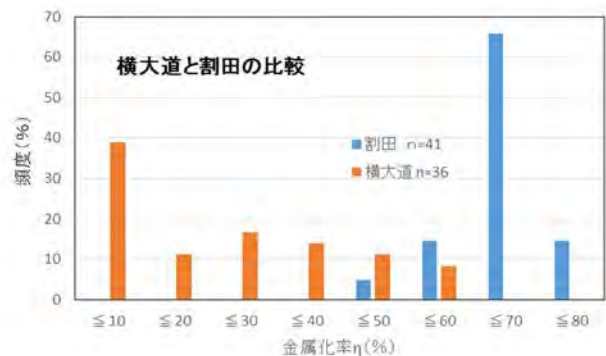


図13 横大道と割田の金属化率の比

前述のように金属化は溶融状態で起こっていると判断できる。反応としては、
 $\text{FeO}(\text{slag}) + \text{C}(\text{charcoal}) = \text{Fe}(\text{金属化}) + \text{CO}(\text{gas})$ で表され、逆反応は起こりにくいので
 反応速度は $V = k \times a_{\text{FeO}} \times a_{\text{C}}$ で表される。

ここで V : 反応速度、 k : 反応速度定数、 a_{FeO} : 鉄滓中の FeO の活量、 a_{C} : 炭素(木炭)の活量である。木炭は C の純物質とみなせるから $a_{\text{C}} = 1$ で、反応速度(金属鉄生成速度)は $V = k \times a_{\text{FeO}}$ となり FeO の活量に比例する。

図 15 は(松崎 1997)による $\text{FeO}-\text{SiO}_2-\text{TiO}_2$ 三元系スラグの FeO (本報告の FeO と同義) 活量測定結果で FeO の活量は SiO_2 、 TiO_2 濃度にはあまり影響を受けず FeO 濃度とともに大きくなっている。したがって FeO 濃度の高い方が反応速度は速くなる。図 6 に見られるように TiO_2 の低い砂鉄の方が高 TiO_2 状態で反応が始まり還元が進むため金属化率も高くなるはずでその結果が図 14 として表れたものと考えられる。

4. 胎土溶解

砂鉄製錬では溶剤としての胎土溶解が重要と認識されている。図 6 で触れたように TiO_2 の高い砂鉄の方が多量に胎土を溶解しているように見える。砂鉄の TiO_2 と胎土溶解量の関係を検討した。まず、胎土溶解と製錬滓成分の関係について見てみる。代表例として図 16、図 17 に横大道、神戸川流域の遺跡について $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ に対して $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ をプロットした。いずれも両者はきれいな直線をなす。 Al_2O_3 と SiO_2 の増分源は炉壁などの胎土でありその傾きは溶解した胎土の主要鉱物相である Al_2O_3 と SiO_2 の比を示し、各遺跡とも同質の胎土が使用されその比がそれぞれ 0.29、0.24 ということを示す。逆にこの比の胎土が

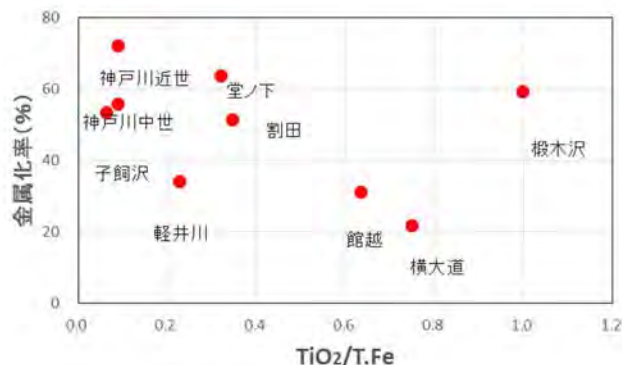


図 14 金属化率に及ぼす砂鉄の $\text{TiO}_2/\text{T.Fe}$ の影響

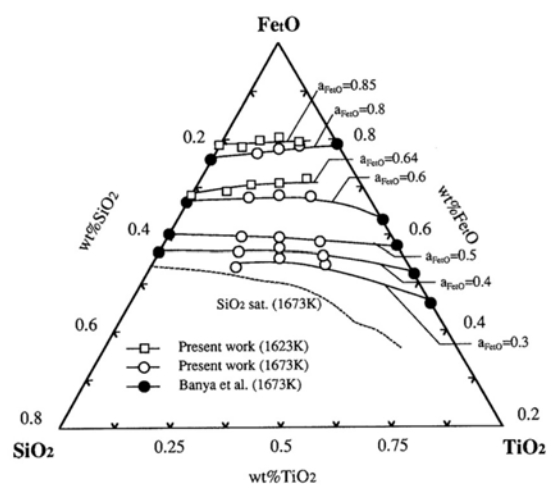


図 15 固体鉄との接触状態での FeO の等活量線(Matuzaki 1997)

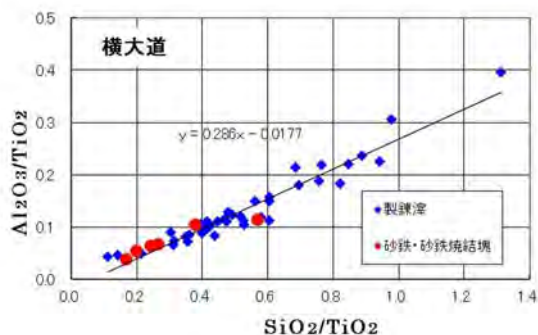


図 16 横大道の $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ と $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ の関係

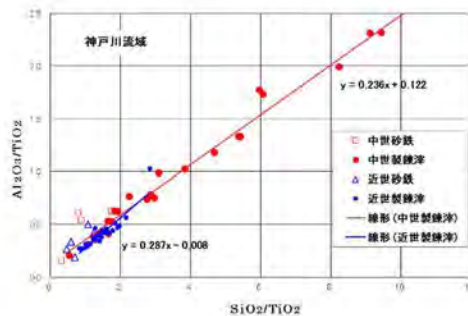


図 17 神戸川 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ と $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ の関係

溶解したことになる。遺跡ごとに大きな差のない胎土使われたことを示す。図示していないが館越、割田、榎木沢B、軽井川、堂ノ下、子飼沢でも両者は良い直線性を示している。表4に図の傾きから求めた Al_2O_3/SiO_2 の比と炉壁胎土の分析値から計算した比を対比して示す。館越については差があるがその他はよく一致している。以上から各遺跡ともほぼ同質の粘土が炉壁などに使われていたものと推察される。

前述のように TiO_2 の高い砂鉄ほど胎土溶解量は多いように見える。鉄、 SiO_2 、 TiO_2 の物質収支から砂鉄1に対する胎土の溶解率 β は下式で計算できる。ここで金属化率は α (-)、砂鉄の鉄分を TFe° (%)、シリカ分を SiO_2° (%)、粘土のシリカ分を $SiO_2\text{-cray}$ (%)、鉄滓の鉄分とシリカ分を TFe (%), SiO_2 (%) とする。

$\beta = (SiO_2 \times (1 - \alpha) \times TFe^\circ / TFe - SiO_2^\circ) / SiO_2\text{-cray}$

胎土溶解率 β と TiO_2/TFe の関係を図18に示す。

TiO_2 を高濃度に含む砂鉄ほど多量の胎土を溶解して操業されたとみられる。状態図からも分かるように融点の低い流動性の高い滓とするためには温度を高め、胎土を多量に溶かしていたであろうとの想定と一致する。

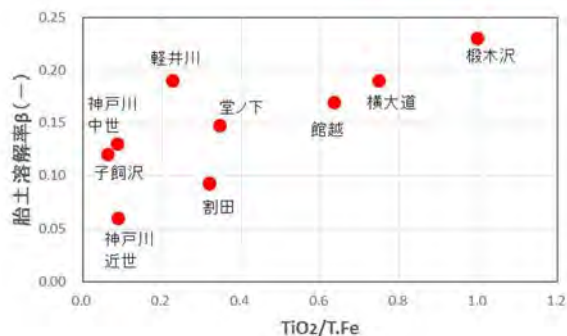


図18 胎土溶解率と $TiO_2 / T.Fe$ の関係

5. 胎土の選択と性状

5.1 成分的特徴と耐火度

全国的にみて、古代箱形製鉄炉では単に炉壁に搾孔し送風しているのが主流であるのに対して浜通り地方の製鉄遺跡の箱形炉では多数の羽口が設置されている。高チタニア砂鉄を製錬するには多量の炉壁や炉底胎土を溶解する必要がある、鉄滓の融点を抑えるために炉壁胎土を溶解せざるを得なかった結果であろう。羽口などの送風部材の耐火度を高め、炉壁溶解を進めながらも末期まで送風を可能とし、溶融しやすい炉壁胎土の使用を可能とした。このような視点で胎土類の耐火度、成分について検討した。

表5に横大道での胎土類分析値を示す。着色は相対的な濃度分布を示す。色別は「緑：少ない、黄：中間、ピンク：多い」である。CaO、Na₂Oなどのアルカリ、アルカリ土類成分が低く、 Al_2O_3 が20%以上と高い羽口類やLIV層グループとCaOとNa₂Oが高く、 Al_2O_3 が18%前後とやや低いグループに分かれ、T.Feも考慮すると表の着色のように3グループに分けられる。羽口、通風管などの耐火度は1350℃~1500℃、平均でも1367℃と明らかに高く、アルカリ、アルカリ土類の多い炉壁などは1200℃前後で平均でも1199℃である。T.Feの高い中間グループは平均で1312℃である。異なる胎土を使い分け耐火度を変えていたことは明らかである。特筆すべきは地表面から約50cm下のローム粘土(LIV層粘土)の耐火度は1300℃であるのに対して炉壁胎土としてこれよりもさらに深い地表から1m下の耐火度が1120~1200℃と低いLIV層の粘土を使用していることである。わざわざ採掘が難しい深い位置の耐火度が低い粘土を炉壁として選択的利用している。炉壁溶解を強く意識した胎土選択が行われていたことを示す。今回、表では示していないが割田、館越遺跡、榎木沢B遺跡などの場合も羽口などは高 Al_2O_3 、低アルカリ・低アルカリ土類で耐火度が高くなる胎土成分で構成されている。特に、 Al_2O_3

表4 溶解胎土の Al_2O_3/SiO_2

遺跡	推算値	分析値
横大道	0.29	0.30
割田	0.20	0.25
館越	0.24	0.34
榎木沢B	0.23	0.23
軽井川	0.21	0.24
堂ノ下	0.23	0.25
子飼沢	0.33	0.38
神戸川流域	0.24	0.25

表 5 横大道の胎土成分

横大道遺跡の胎土の成分的な特徴 (表25を再検討)															
資料 No.	種別	出土	CaO	Na ₂ O	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	T.Fe	Fe ₂ O ₃	MgO	TiO ₂	MnO	Na ₂ O+K ₂ O	耐火度	耐火度平均値
35	羽口	SW01H	0.59	1.54	17.3	70.9	2.12	2.73	3.50	0.89	0.98	0.05	3.66	1240	1367
36	羽口	SW01H	0.55	1.40	17.8	70.5	2.04	2.84	3.74	0.86	1.07	0.04	3.44	1250	
37	羽口	SW01H	0.51	0.99	22.2	65.5	1.58	3.44	4.52	0.59	0.83	0.03	2.57	1500	
38	羽口	SW03H	0.53	1.06	20.3	63.3	1.16	4.11	5.60	0.48	0.92	0.03	2.22	1335	
39	羽口	SW03H	0.62	1.22	19.3	64.1	1.23	3.95	5.33	0.47	0.88	0.03	2.45	1350	
125	羽口	SW10	0.39	0.85	21.7	60.9	1.65	3.05	4.19	0.59	1.06	0.03	2.5	1500	
109	通風管	SW04	0.54	1.16	21.4	61.2	1.42	3.24	4.31	0.68	0.81	0.02	2.58	1300	
110	通風管	SW05	0.44	1.06	23.0	62.7	1.45	3.45	4.41	0.71	0.87	0.02	2.51	1460	
40	LIV粘土	基本土層	0.94	1.18	19.7	62.0	1.35	4.11	5.28	0.89	0.76	0.04	2.53	1250	1312
126	LIV粘土	SC17	0.69	0.85	21.0	58.3	1.28	5.27	7.36	0.89	0.65	0.03	2.13	1300	
19	炉底	SW03H	0.59	1.05	26.5	59.4	1.07	5.46	7.28	0.89	0.68	0.07	2.12	1470	
105	炉壁	SW10	0.64	1.02	21.8	63.2	1.31	5.73	7.55	1.09	0.89	0.06	2.33	1190	
123	炉壁	SW10	0.62	0.91	22.9	61.5	1.24	6.04	8.38	1.20	0.95	0.05	2.15	1380	
124	炉底粘土	SW10	1.44	1.08	20.7	57.8	1.16	5.47	7.33	1.01	0.92	0.08	2.24	1280	
41	LIVa粘土	SW01H	1.45	2.28	18.0	66.5	1.55	2.45	3.10	0.57	0.56	0.04	3.83	1200	1199
42	LIVa粘土	SW07	1.47	2.28	16.5	67.7	1.66	2.84	3.66	0.59	0.55	0.04	3.94	1120	
43	LIVa粘土	SI01	1.52	2.36	17.7	66.3	1.60	2.66	3.40	0.65	0.55	0.04	3.96	1120	
31	炉壁	SW01H	1.26	1.93	19.6	62.9	1.35	3.92	5.13	0.59	0.78	0.03	3.28	1215	
32	炉壁	SW01H	1.58	2.22	17.2	67.5	1.50	3.12	4.06	0.48	0.58	0.05	3.72	1200	
33	炉壁	SW01H	1.50	2.17	18.1	67.3	1.55	3.96	5.06	0.67	1.15	0.06	3.72	1200	
18	炉底	SW01H	1.50	2.30	18.1	68.1	1.64	3.83	4.68	0.65	0.92	0.06	3.94	1160	
34	炉壁	SW03H	1.59	1.92	18.3	67.3	1.40	3.74	4.87	0.89	0.75	0.04	3.32	1215	
95	炉壁	SW04	1.22	2.24	19.3	67.5	1.52	3.42	4.47	0.75	0.63	0.03	3.76	1230	
93	炉壁	SW04	1.14	1.94	19.0	63.7	1.44	3.98	5.28	0.48	0.87	0.05	3.38	1190	
98	炉壁	SW05	1.12	1.92	18.1	64.9	1.45	3.28	4.39	0.34	0.57	0.03	3.37	1200	
97	炉壁	SW05	1.35	2.34	18.1	67.5	1.55	3.19	4.25	0.53	0.52	0.03	3.89	1230	
100	炉壁	SW06	1.18	2.08	19.1	64.5	1.36	3.44	4.63	0.39	0.54	0.03	3.44	1200	
102	炉壁	SW07	1.10	1.98	19.7	66.3	1.40	3.96	5.50	0.69	0.72	0.04	3.38	1200	
104	炉壁	SW08	1.06	1.83	20.1	67.7	1.49	3.66	5.07	0.77	0.64	0.03	3.32	1300	

は耐火度への影響が大きく、試料 No35、36 の羽口、No104 の炉壁で明瞭に表れている。

Al₂O₃ と SiO₂ の関係では図 19 のように胎土類全般としては SiO₂ が多くなると Al₂O₃ が減少するが羽口類には同じ SiO₂ 濃度に対して Al₂O₃ が高くなる成分選択が現れている。胎土そのものでは表 4 にも見られたように館越では SiO₂ が低く、Al₂O₃ が高い胎土が使用されている。

カリ長石、曹長石、灰長石の量に密接に関係するアルカリ・アルカリ土類の多寡も耐火度に影響すると思われる。図 20 に CaO+MgO と K₂O+Na₂O の関係を示す。全体的にはアルカリ土類の増加とアルカリ土類の量は比例的に増減する。しかし羽口類と炉壁類では明瞭に位置が異なり、両者が少ない領域に羽

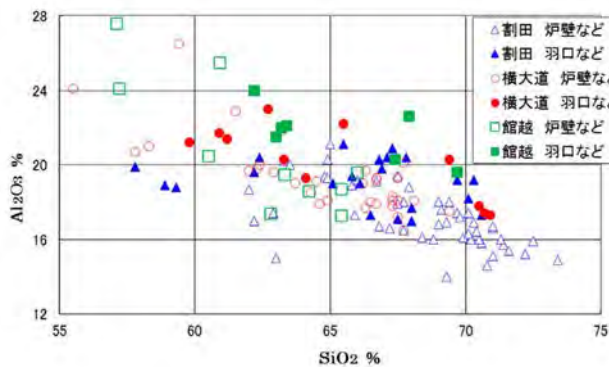


図 19 胎土の Al₂O₃ と SiO₂ の関係

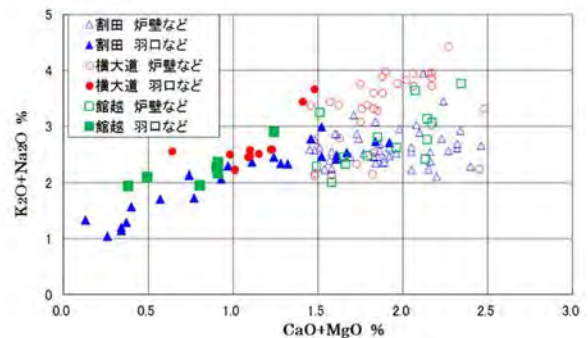


図 20 胎土の K₂O+Na₂O と CaO+MgO の関係

口類の分析値は位置し、これらの少ない胎土を選択使用していたと判断できる。

さらに CaO、Na₂O、K₂O の 3 元図から見ると図 21 のように下層の LV 層粘土は LIV 層に対して CaO 濃度はあまり変わらないが Na₂O が多く、K₂O が少ない。竪形炉と箱形炉で見ると図 22、図 23 に示すように炉壁には LV 層が使われている。羽口類は CaO が少なく K₂O の多い胎土が使われ、LIV 層とも異なる胎土で、遺跡外から持ち込まれた可能性をうかがわせる。

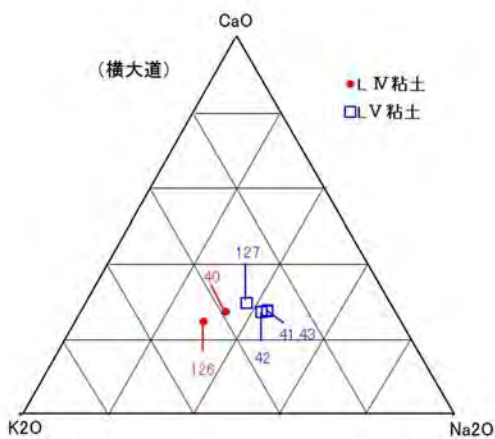


図 21 粘土の CaO-K₂O-Na₂O 3 元分布

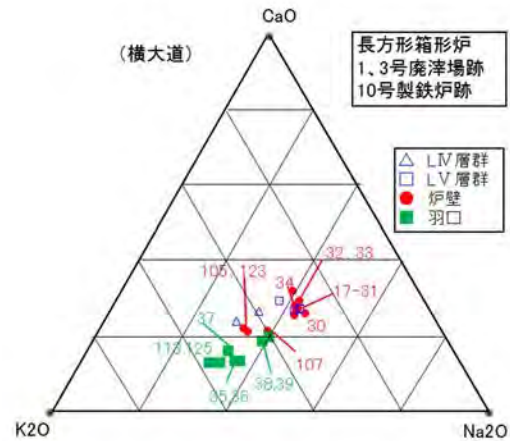


図 22 箱形炉の CaO-K₂O-Na₂O 3 元分布

5.2 ゼーゲル式による総合的な胎土の評価

以上述べてきたように炉壁や羽口類の胎土に関して Al₂O₃、SiO₂、アルカリ類、アルカリ土類成分が溶解性に影響を及ぼしている。これら成分に関して、個々の影響は上述の通りであるが全成分的な評価も必要である。鉱物学的にはノルム計算法を元に検討することも可能であるがここではゼーゲル式を用いて的確にまとめられている（門脇 2017）の結果を参考にした。その概念は個々の成分をモル分率に換算し、酸化物の融点を下げる効果を持つアルカリとアルカリ土類の塩基性酸化物と一般には融点を上げる中性酸化物のアルミナ、P₂O₅ や SiO₂ などの粘性を上げるネットワークフォーマーである酸性酸化物に分類する。次いでアルカリ成分（アルカリとアルカリ土類）に対する Al₂O₃ の比率と SiO₂ の比率を求め、この両者の相対的な位置から釉薬の性質を推察する手法である。

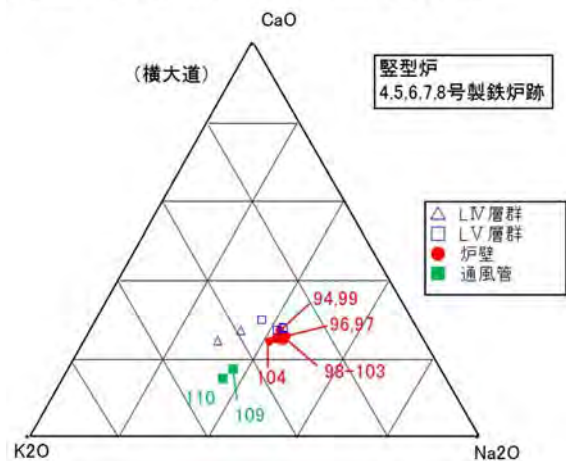


図 23 竪形炉の CaO-K₂O-Na₂O 3 元分布

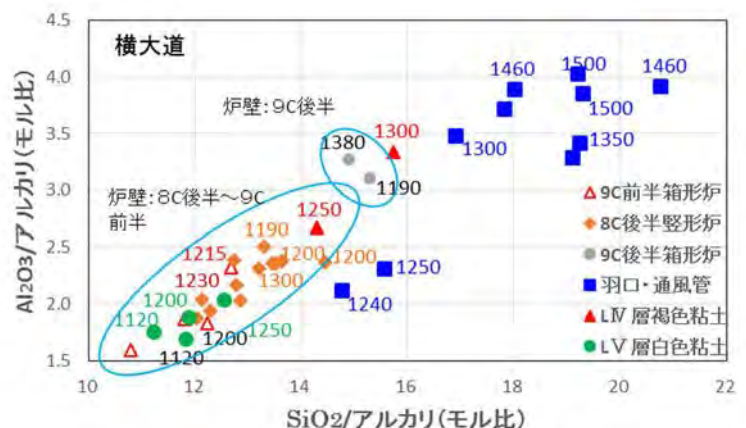


図 24 横大道遺跡出土の炉壁・羽口胎土成分比較
(門脇 2017 を再プロット)

図 24、図 25 に横大道、館越のゼーゲル式による SiO₂/アルカリ成分（モル比）と Al₂O₃/アルカリ成分（モル比）の関係を示す。これまでの検討結果と同じく羽口類はシリカ比率、アルミナ比率が高く高耐火度グループに属し、LIV層よりアルミナ、シリカが高く本遺跡と別な胎土が使用されたとみられる。一方、炉壁は LV 層の耐火度の低いグループに属す。表 5、図 24、図 25 はアルカリ、アルカリ土類が少なく、Al₂O₃、SiO₂ の高いほど融点は高くなることを示し、羽口、通風管はその目的のため外部から持ち込んだことを示す。

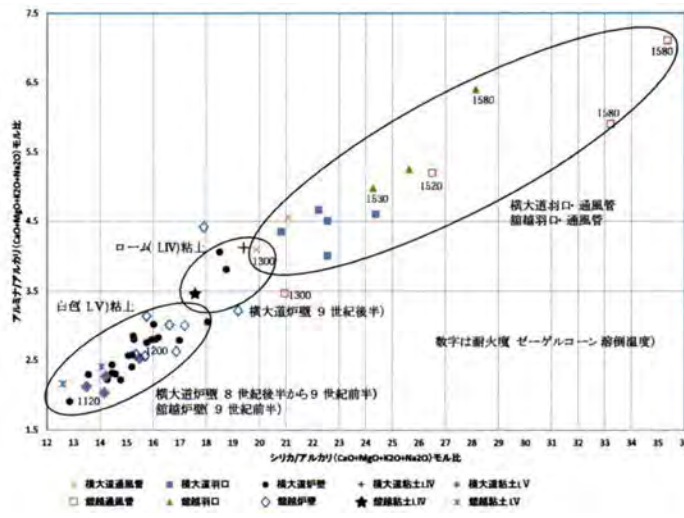


図 25 横大道・館越遺跡出土の炉壁・羽口胎土成分比較（門脇 2017）

今回の検討では実施しなかったがノルム的な考えをベースに 150 試料の耐火度データを重回帰し下図のように耐火度を推算する方法もあり、各成分の持つ意味を考える方策としたいと考えている。

$$f(x) = (aAl_2O_3 + bSiO_2) / (cCaO + dMgO + eMnO + fT.Fe + gTiO_2)$$

係数 a ~ g は重回帰係数として求めている。本式の分母は軟化性成分であり、分子は融点を上げる成分であることを意味する。

6. まとめ

本検討結果は以下のようにまとめられる。

1. 横大道、館越など浜通り地方の砂鉄は極めて TiO₂ 濃度が高く、チタノヘマタイト系列とフェロシュードブルッカイト-フェリシュードブルッカイト系列の鉱物相からなる。
2. 高 TiO₂ 砂鉄を処理するためと思われるが選鉱技術のレベルは高かったと想定される。

磁選砂鉄は遺跡使用の砂鉄とは全く異なると認識しておく必要がある。

3. 金属化率（製錬歩留り）の視点では横大道、館越の操業はあまり良くない。速度論的にみて金属鉄生成は熔融状態で進み、高 TiO₂ 砂鉄であるがゆえに FeO の活量が下がるためと考えられる。
4. 生成する鉄滓は状態図的に見ても低 TiO₂ 砂鉄はウスタイト、ファイヤライト主体、中 TiO₂ 砂鉄ではウルボスピネル、ファイヤライト、一部イルメナイトからなり、高 TiO₂ 砂鉄ではイルメナイト、シュードブルッカイト主体の組織となる。
5. 砂鉄の TiO₂ 濃度と炉壁胎土の溶解量には相関が認められ、高 TiO₂ 砂鉄を処理し、鉄滓の溶解性を確保するため他地域に比べ多量の炉壁胎土の溶解が強いられている。その結果、炉壁や羽口な

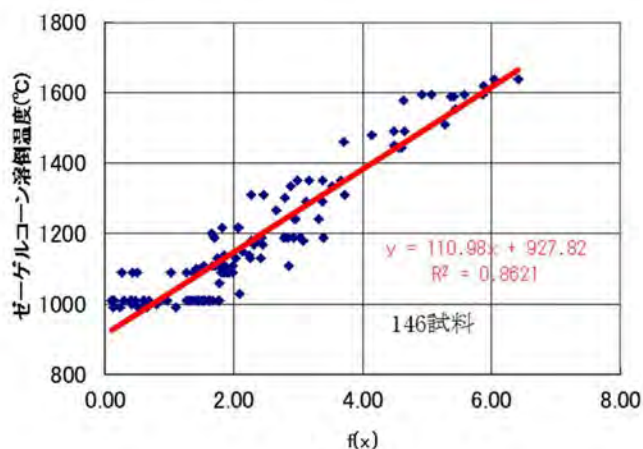


図 26 粘土遺物の耐火度と化学組成の関係

どの粘土利用技術がかなり高かったと推察される。

6. 上記5のため横大道ではあえて深い層から耐火度が低い粘土を採掘し炉壁として使用している。

7. 羽口、通風管などは Al_2O_3 、 SiO_2 が高く、アルカリやアルカリ土類の低い粘土を使用し高耐火性を確保している。外部から調達したと思われる。

8. 箱形炉と豎形炉で操業成績に差が認められた。

7. 参考文献

遺跡発掘調査報告

- 1) 秋田県教育委員会：秋田県文化財調査報告書 377 集（堂ノ下遺跡Ⅱ）2004 年
- 2) 岩手県文化振興事業団：子飼沢Ⅰ・Ⅱ遺跡発掘調査報告 2011 年
- 3) 柏崎市教育委員会：柏崎市埋蔵文化財調査報告書 59、60（軽井川南遺跡群）2010 年
- 4)～10) 島根県教育委員会：志津見ダム建設予定地内埋蔵文化財発掘調査報告書 5（板屋Ⅲ遺跡）1998 年、同上 9（戸井谷尻遺跡・長老畑遺跡）2001 年、同 10（丸山・大槇鉦跡）2001 年、同 11（檀原遺跡）2002 年、同上 15（殿淵山遺跡・獅子谷遺跡）2002 年、同上 19（戸井谷遺跡）2003 年、同上 21（貝谷遺跡（2）他）2003 年
- 11)～15) 福島県文化振興財団：原町火力発電所関連遺跡調査報告 10（割田 A～H 遺跡）2007 年、常磐自動車道遺跡調査報告書 59（荻原遺跡）2010 年、同 60（横大道遺跡）2010 年、同 61（榎木沢 B・他）2011 年、同 62（館越遺跡）2011 年

論文、出版物等

- 16) 天辰正義：鉄と鋼 Vol.91（2005） p 47
- 17) 板谷宏：第 25 回「鉄の技術と歴史」研究フォーラム講演会、日本鉄鋼協会、（2013） p 37
- 18) 板谷宏、他：第 31 回「鉄の技術と歴史」研究フォーラム講演会、日本鉄鋼協会、（2015） p 39
- 19) 門脇秀典：第 22 回「鉄の技術と歴史」研究フォーラム公開研究発表会、日本鉄鋼協会、2017） p 35
- 20) 北風 嵐、他：山口大学工学部研究報告、Vol.66（2015） p 53
- 21) E.Park and O.Ostrovski, ISIJ Int. 44(2004) p74
- 22) K.Matuzaki and K.Ito : ISIJ Int. 37(1997) p562
- 23) VdEh（ドイツ鉄鋼協会）Slag Atlas 2nd ed、Sept 1995