

(様式第4号)

## 実施課題名※

佐賀藩由来の鉄製砲弾の蛍光 X 線分析

### English

X-ray fluorescence Analysis of iron cannonball found in the Saga Han (domain)

### 著者氏名

國分伸一郎、栗崎 敏、沼子千弥、脇田久伸

### English

Shinichiro Kokubu, Tsutomu Kurisaki, Chiya Numako, Hisanobu Wakita

### 著者所属

福岡大学理学部

### English

Department of Chemistry, Fukuoka University

※長期利用課題は、実施課題名の末尾に期を表す (I)、(II)、(III) を追記すること。

## 1. 概要

鉄製大砲を鑄造するために、1850年、日本最初の反射炉が佐賀藩築地に建設された。鑄造技術と原料を解明するために、佐賀藩三重海軍基地跡地から発掘された鉄製砲弾について放射光蛍光 X 線分析法を行う。

### (English)

To cast the steal cannon, the first reverberatory furnace in Japan was constructed at Tsuiji, Saga Han in 1850. To elucidate casting technology and raw materials, Iron samples found in Saga were analyzed by X-ray fluorescence analysis using synchrotron radiation.

## 2. 背景と研究目的：

歴史試料の科学的分析・評価は近年、盛んに行われるようになってきている。現在、鉄鋼試料の分析法としては、蛍光 X 線分析などを用いた元素分析や SEM-EDX を用いた不純物分析、ICP-MS による極微量元素分析などが確立されている。しかし、これらの分析法を貴重な文化財である歴史試料に適用するためには非破壊を原則としなければならない。また、歴史試料は実験室系の測定装置に入りきれない大型のものが数多く存在している。したがって、歴史試料の分析・解析方法は、そのニーズが高まっているにもかかわらず、検討すべき点が未だ多数存在している<sup>1</sup>。

近年、放射光を用いた X 線(光速に近い電子が磁場で曲げられるときに発生する光)は高輝度、連続性、偏向特性といった特徴を持つため、幅広い分野で使用されている。上記のような特徴から、放射光を用いた蛍光 X 線分析は微小領域分析や極微量元素分析を行なうことが可能であり、生体試料<sup>2</sup>から歴史試料の分析まで幅広く利用されている。また、放射光を用いた場合実験室系の装置と比較して試料周りに自由度があるため実験室系の装置では測定できない大きな試料を測定することが可能である<sup>3</sup>。本研究では、放射光蛍光 X 線(SR-XRF)を用いた歴史鉄試料の非破壊分析を行ったのでここに報告する。

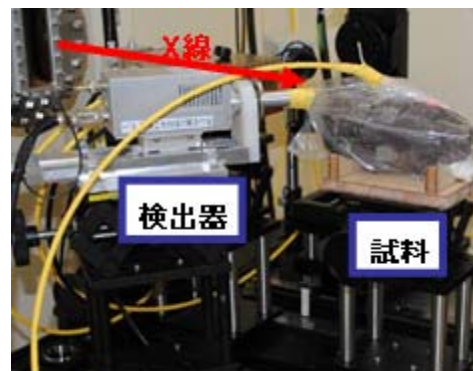
江戸幕末期の嘉永3年(1850年)、鉄製大砲を鑄造するために佐賀藩(現佐賀県)の築地に日本最初の反射炉が建設された。ところが嘉永5年(1852年)までは鉄製の砲弾はほとんど鑄造されてい

ない。この理由としては反射炉そのものの問題と大砲鑄造のための原料として良質の鉄の入手が困難であったためとされている。当時、日本の鉄はおも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ていた。砂鉄からの和鉄は大砲を鑄造できるような良質の鉄ではなく、その後、西洋から輸入した高炉銑鉄に切り替えられた。その結果、原料の問題が解決し、鉄製大砲が多く鑄造されるようになったという記録が残っている<sup>4</sup>。しかし、当時の鉄製大砲は第二次世界大戦時の金属回収令により回収されたためその当時の鑄造技術、材質の詳細は明らかにされていない。そこで、これまで反射炉跡地より出土した鉄滓・鉄塊片についてX線分析法を用いて分析を行ってきた<sup>5</sup>。ところが最近、江戸時代末期に佐賀藩が鑄造したと考えられる鉄製砲弾が存在することが確認された。

本研究では、佐賀に関連する鉄製砲弾についてSR-XRFを行い、非破壊で鉄試料中に含まれる極微量元素の検出を行った。これら結果をもとに江戸時代末期に反射炉で製造された鉄がどのような材質のものであったのかを解明することを目的とした。

### 3. 実験内容（試料、実験方法の説明）

装置は、SAGA-LSに設置されているBL11を使用した。検出器はシリコンドリフト(SDD)検出器を使用した。入射X線はコリメータで1 mm×1 mmに整形し、試料の微小部分での蛍光X線測定を行った。5 keV以下の低エネルギー側においては、試料より発生した蛍光X線が空気により吸収されるため大気下での測定は困難である。そのため試料とSDDをビニールで覆いHe置換して測定を行った。また、主成分の鉄の蛍光X線が微量元素からの蛍光X線を妨げないように、鉄よりも低エネルギー側の蛍光X線のピークは6 keVの励起X線を用いて検出した。大気下の測定は、12 keVの励起X線を用いて測定を行った。測定は、試料を木製の試料台の上にセットして、表面の錆を5 mm四方程度に削った部分(研磨部)の蛍光X線分析を行った。SAGA-LSでは主に砲弾中の極微量の軽元素について検出を行った



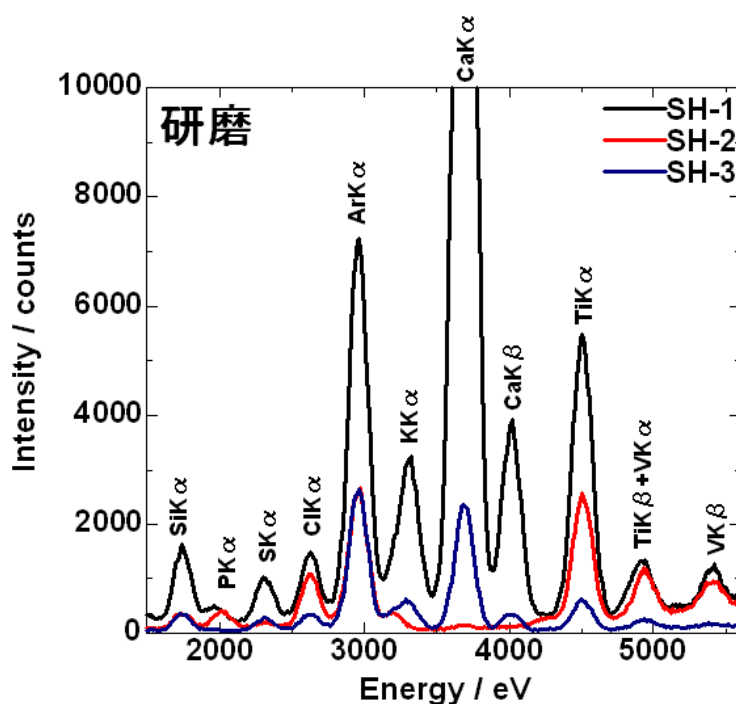
測定の概要

### 4. 実験結果と考察

軽元素について詳細に検討するために6 keVの励起X線を用いてHe中で測定を行った。その結果、各砲弾試料からSi, P, S, Cl, K, Ca, Ti, Vが検出された。空気中での測定結果とHe中での測定結果を比較すると4500 eV付近にFeのエスケープピークが検出されないことからTi K $\alpha$ 線を効率よく検出することができた。

空気中の測定結果をもとに鑄造場所について検討を行った。砂鉄や鉄鉱石などの原料、反射炉などの金属融解炉を用いて鑄造された鑄造物やその過程で排出された鉄滓中のTiとVの比(Ti/V)はほとんど一定であるということが明らかになっている<sup>7,8</sup>。そこで、He中と空気中での測定により得られ

た蛍光 X 線スペクトルについて解析ソフト PyMca<sup>9</sup> を用いてフィッティングを行い、各砲弾試料の Ti / V 比を算出した。なお、空気中での測定結果については Fe のエスケープピークの影響を考慮した。その結果、He 中と空気中での測定結果に大きな違いが見られなかったことから空気中での値も参考程度には使用可能であることが示された。また、同様に大分県安心院反射炉由来の鉄塊と鉄滓および佐賀藩築地反射炉由来の鉄滓についても空気中での測定結果をもとに Ti / V 比を算出した。佐賀藩製と考えられる鉄製砲弾である SH-3 は築地反射炉由来の鉄滓と比較して約 10 分の 1 の値を示したため、築地反射炉で製造したものではない可能性が高いと考えられる。



各砲弾試料の XRF スペクトル(He 中)

各試料の Ti / V 比

試料(He中)	Ti / V
SH-1	14
SH-2	3.8
SH-3	5.1

試料(空気中)	Ti / V
SH-1	6.8
SH-2	3.8
SH-3	3.3

試料(空気中)	Ti / V
安心院(鉄塊)	10
安心院(鉄滓)	14
築地(鉄滓)	34

#### 5. 今後の課題：

今後、築地反射炉、多布施反射炉、三重津海軍所、精錬方などの佐賀藩の鉄製造場所の試料や原料と考えられる国産の砂鉄、外国産の鉄鉱石、輸入鉄などに対して同様の条件で分析を行なうことで原料および製造場所について解明できると期待される。

## 6. 論文発表状況・特許状況

栗崎 敏、國分伸一郎、脇田久伸、小川博司、長野暹、歴史試料の科学分析・評価における放射光蛍光 X 線分析法の検討 — 佐賀藩由来の鉄製砲弾の分析 —、*幕末佐賀科学技術史研究* 6号(2011) 印刷中

## 7. 参考文献

- 1 田口 勇、*鉄の歴史と化学*、1988.
- 2 沼子 千弥、中井 泉：蛍光XAFS法による生体鉱物の非破壊状態分析、*X線分析の進歩*, Vol.27, 221～234頁, 1996年
- 3 中井 泉『*蛍光X線分析の実際*』（2005）
- 4 金子功、『*反射炉：大砲をめぐる社会史*』、1995
- 5 栗崎 敏、國分伸一郎、脇田久伸、小川博司、長野暹、歴史資料の科学分析・評価におけるX線吸収分析法適用の検討(その1)、*幕末佐賀科学技術史研究* 5号(2010) 1～17頁
- 6 庄野利之、脇田久伸編著、『*入門機器分析化学*』、988)、(三共出版).
- 7 平井昭司、加藤将彦、村岡弘一、岡田往、「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、p.35-44、2005年
- 8 平井昭司、加藤将彦、村岡弘一、岡田往、「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および金属学的組織」、*福島県文化財センター白河館研究紀要*2006、p.63-80、2007年
- 9 V.A. Solé, E. Papillon, M. Cotte, Ph. Walter, J. Susini, A multiplatform code for the analysis of energy-dispersive X-ray fluorescence spectra, *Spectrochim. Acta Part B* 62 (2007) 63-68.

## 8. キーワード（試料及び実験方法を特定する用語を2～3）

・ 蛍光 X 線

物質を X 線で照射したときに原子の内殻軌道の電子を励起放出し、この空準位に高い準位の電子が移るときに放射される特性 X 線のこと。

・ Ti / V

Ti と V の濃度比(Ti / V)は、製錬過程や精錬過程を通じて製錬・精錬の前後の始発原料中と鉄滓中でほとんど一定であることが判明していることから、始発原料の産地推定の指標に使用することができる。