

26. 間接製鉄法があったか

新井 宏 日本金属工業顧問

この「金属を通して歴史を観る」を書いているうちに、 多少まとまった論文として紹介した方が良いと思うように なった内容がいくつもあった。『バウンダリー』に発表 してからでも、別に差し支えがなかったのかも知れな いが、やはり学術論文となると「未発表のもの」という 条件が気になり、とりあえず後回しにすることにしてき た。今回から3回にわたって紹介するのは、いわばそ れらの「積み残し分」である。

書き手側から言えば、『バウンダリー』はあまり制約なしに自由に書け、論文にはない味を出せる魅力がある。今回の「間接製鉄法があったか」も、本来はちょうど1年前の第14回に紹介しようと思って執筆したものである。ところが、鉄鋼協会誌『ふぇらむ』に載せる話が急に持ち上がり、その掲載(前年10月号5巻10号)を待っていた。内容的には同じものであるが、表現等には違いがある。そのつもりで読んでいただけたら有難い。

歴史論争の楽しさ

日本の論争史上で、最も有名なもののひとつに「法隆寺再建・非再建論争」がある。明治38年(1905)建築美術様式の研究者であった関野貞や平子鐸嶺によって、「法隆寺は創建時の建物」とする「非再建論」が出され国民的な支持を得るや、これが文献史家をいたく刺激し、喜田貞吉らの反論すなわち「再建論」を呼ぶ。それに対して、関野・平子も再反論をもって応酬、さらに久米邦武・三浦周行などの日本史の研究者も加わって、大正・昭和を通じての大論争となってしまった。結局は、昭和14年(1939)の若草伽藍の発掘により、「再建論」に落ち着いたが、その間の論争は、言葉は激しいが、他を貶めて自分を高めようとするところがなく、お互い相手の学問や人格を尊重しながらおこなわれたため、学問の進歩に資するところ極めて大であった。

炒鋼法論争

近年、学問の専門化が進み、論争を生むような大胆

な仮説や主張を避ける雰囲気があるようで、さびしい 想いをしていたが、その中で、『たたら研究』誌上で 交された佐々木稔氏と村上英之助氏の間の「炒鋼法論 争」すなわち「直接法か間接法か」の論争は、刺激的で 何かと楽しませてもらった、「論争」が起こることで、 問題の核心が明らかになり、解明が急速に進む、学問 分野では、すべからく、かく有りたいと思う.

さて炒鋼法であるが、これは古代中国でおこなわれていた間接製鉄方式のことである。現代の製鉄法は、高炉で鉄鉱石をいったん還元して高炭素の溶銑を作り、その溶銑を転炉で脱炭、脱硫、脱リンなどの酸化精錬をする2段階の間接法によっているが、製鉄の歴史は、世界いずれの地域でも、固相状態あるいは半溶融状態で還元する直接法に始まっている。したがって、間接法がより進んだ技術に位置づけられており、それが中国ではすでに漢代に始まっていたのに対して、西欧では14世紀頃まで待たねばならなかったことで、西欧優位の技術史の反証としてもてはやされている。

そのような状況の中で、佐々木氏は 1983 年の「古代における炒鋼法とその製品」『日本製鉄史論集』において、日本でも間接法がおこなわれていた可能性について言及し、ついで 1985 年「ふたたび古代の炒鋼法について」『たたら研究』 27 において、改めて炒鋼法に近い間接製鉄法が日本でもおこなわれていたとする仮説を発表した。氏は、そのついでに、通説に反して古代西方社会でも間接法があったことを主張されている。

これに対して世界の製鉄史に詳しい村上英之助氏は、1990年「佐々木氏の「炒鋼」説を疑う」『たたら研究』31で、激しく反論する。もっとも村上氏が主として問題としたのは、西方社会で間接法がおこなわれていたとする佐々木説に対してであり、そのあと両者間で数回にわたり『たたら研究』誌上で論争がおこなわれている。このような論争を『たたら研究』に載せられた「たたら研究会」には拍手を送りたい気持ちである。

もちろん,この論争においても,日本で間接製鉄法

がおこなわれていたか否かについて取り上げられているが、筆者の見るところ、あまり議論は深まっていない. しかし、佐々木氏の仮説のもつ重要性あるいは影響力は、こちらの方がむしろ大きい.

佐々木氏の提言すなわち「日本における間接製鉄法」は、極めて斬新であり、おそらく関係者の間では、大きな議論を呼んだに違いない。しかし、表立って「反論」などがおこなわれた様子は見受けられない。むしろ、佐々木氏の仮説を、そのまま受け入れた形で、赤沼英男氏が一連の論文を発表し、それを文献史家の福田豊彦氏が高く評価しているのが、現在までの経過である。

それでは、佐々木氏の仮説は、十分に専門家の間に受け入れられたのであろうか。筆者の見るところ、佐々木氏の仮説やその後の赤沼氏らの主張には、それが斬新であるだけに、問題点も数多くあるように思われるのである。しいて言えば、中には黙殺している方もいるのではなかろうか。それならば、筆者もこの論争に参加してみようというのが、本稿の長い前置きである。

砂鉄による脱炭精錬説の概要

佐々木氏は、鉄遺物中の介在物調査を早くから手がけた方であるが、その介在物の成因についての考察の中で、この砂鉄等による脱炭精錬説を唱える。すなわち、介在物の組成には、CaO等を含むものが多いが、そのような介在物は、銑鉄を再溶解し砂鉄等の鉄鉱石粉を脱炭材として造滓材と共に投入したとする時、最も合理的に説明できるとした。そして、広島県豊平町吉木の中世鍛冶滓に多量のTiO2が含まれていたことなどを「脱炭精錬法」の傍証として挙げておられる。明らかに、製鉄遺跡ではないところにも、TiO2を含む鉄滓が出ているというのである。

その仮説を受けて、赤沼氏が1990年『北の鉄文化』の中で「古代から中世における北の鉄の変遷」を発表し、高P一含 Ti 系の鋼が関東甲信地方の平安期遺跡から見つかっていることから、これを砂鉄脱炭による間接法の証拠だとされた。通常、砂鉄中にはPが少なく、砂鉄製錬すなわち直接法ではこのようなことが起こらないというのが論拠である。

続いて赤沼氏は、1992 年新潟県豊浦町教育委員会の『北沢遺跡』において、現地から出土した砂鉄には、Pが 0.017%しか含まれていないのに、出土銑鉄には 0.176%も含まれており、鉄滓にも P の高いものがあることから、P の高い銑鉄を外部から持ち込んで、これを砂鉄脱炭精錬したものだと主張した、『北沢遺跡』には、

その製鉄遺跡部分を調査した欠沢義功氏らの報告も掲載されているが、その報告では本遺跡を砂鉄製錬遺跡 (直接法)としており、判定をめぐって意見の対立があった模様である。

この赤沼報告を高く評価したのが、福田豊彦氏である.氏は1993年「鉄滓による鉄関連遺跡の性格判定の見直し」『たたら研究』34において、北沢遺跡を製錬遺跡とする穴沢氏らの報告に対してかなり激しい攻撃をおこなっている.たとえば「精錬炉であればなぜウスタイト(FeO)がなければならないのかという証拠の提示もなく、これは独断としかいいようがない」とか、一般論ではあるが「そうした依頼分析はしばしば経済的な営業活動としておこなわれ、そのために自然科学的には断定できないことまでももっともらしく断定され、学問的批判から除外されている場合がある」と述べている.もっとも穴沢氏らの報告が、そのような経済的利益と結びついた活動ではないことは、福田氏も附記している.

福田氏は御承知のように高名な中世文献史家である. 前掲論文中にも、砂鉄製錬の理論解明として知られる 桂敬氏の論文「砂鉄製鉄の原理について」『古代日本の 鉄と社会』を詳しく紹介するなど、金属製錬にも造詣 が深い.しかし、砂鉄脱炭反応を発熱反応としたり、 一酸化炭素を炭酸ガスと誤記したり、あるいは「防湿・ 断熱の地下構造がなければ、鉄をつくることはできな い」などと断定的に述べており、専門家との十分な議 論を経て書かれた論文ではないようにも見受ける.し かし、歴史学者としての大きな影響力を考慮すると、 氏が赤沼論文を評価し、氏の歴史学的な主張の根拠と されていることを軽視できない.

さて、赤沼氏はその後も1995年の「いわゆる半地下式 竪型炉の性質の再検討」『たたら研究』35、1996年の 「遺物の解析結果からみた半地下式竪型炉の性格」および「城館跡出土遺跡の組成からみた鉄器製作とその流 通」(いずれも『季刊考古学』57に掲載)、そして1997年の「"みちのく"の地から中世の鉄をみる」『ふえらむ』2-1や福田豊彦氏と共著の「鉄の生産と流通からみた北方世界」『国立歴史民俗博物館研究報告』72集などで、広く自説を展開しておられる。もちろん、そもそもの砂鉄脱炭説の提唱者である佐々木氏も「遺跡をはなれて製錬滓と断定できるか」『たたら研究』34などで、赤沼論文を支持している。

以上のような状況に対して,関係者間では個々に意 見が交されていると思うが,まとまった反論等はみられ ない. 前出の一連の赤沼論文でも、「反論」があったことに直接的触れている個所は見られない。したがって、このままでは製鉄技術を知らない歴史関係者の間に、 砂鉄脱炭説が定着してしまう恐れがあると思われる。

筆者も、大胆な仮説を好み、自分でも多くの仮説を 提出している。したがって、単に仮説の問題点をあげつ らうような態度は取りたくない。まして、砂鉄脱炭説は それなりに魅力的な仮説である。しかし、砂鉄脱炭説 を例証する諸事実の理解には、かなり問題が多いように 思われる。以下、赤沼氏らの論証プロセスを検討しな がら問題点を述べてみたい。

砂鉄脱炭説の根拠

まず、いままでに述べられている砂鉄脱炭説の主要な金属学的な根拠(遺跡の考古学的な根拠は不案内なので除く)を整理してみると次のようになっている.

- (1) 高Pー含Tiの鉄が中世遺跡から、数多く見つかっている。その場合のPは0.2~0.3%に達している場合もある。低Pの砂鉄原料を用いたとしては理解し得ない。
- (2) 新潟県の北沢遺跡からは、P & 0.176%含む銑鉄塊と、 $P & 0.006 \sim 0.034\%$ と低いがTi を含む鋼塊およびP & 0.064%含む鉄滓が出土している。同時に出土した砂鉄のP & 0.017%であるから、砂鉄による製錬(製鉄)とは考えられない。[以上は、赤沼氏の『北沢遺跡』掲載論文によっているが、同氏の「いわゆる半地下式……」論文では掲載分析値が異なり、砂鉄の場合 P_2O_3 で0.078%と0.142%(P 換算で0.034, 0.062%)となっている。この他にも、鉄滓のP分析値が、一連の報告書で大幅に異なり混乱していて、どの値を採るかで論旨が異なるであろう。注記 1 を参照されたい]
- (3) 北沢遺跡に限らず、青森県の杢沢遺跡や熊本県の狐谷遺跡でも、炉遺跡近辺に、砂鉄と鉄滓が同時に見つかっているが、いずれの場合も、砂鉄中の P_2O_5 に比較し、鉄滓中の P_2O_5 は2~4倍と高くなっている。これは鉄塊中からスラグ融液中にP分が移行したことを示すものであり、砂鉄を始発原料としての製鉄遺跡としては説明困難である。

なお、赤沼氏自身、1997年の『ふえらむ』に、「解析

結果は、……微量試料に基づくものである。したがって、 得られた結果が炉内全体の状況を反映しているという 保証はない。それ以前に、脱炭材として砂鉄や鉄鉱石 といった少量の鉄酸化物の使用を想定した場合の、鋼 精錬温度の維持という技術的な問題が存在する。これ らに、Ti(C,N)の生成経路の問題も加わって、鋼精錬 の実施を疑問視する見方もとれる。」と述べておられ、 砂鉄脱炭における吸熱反応などについての批判があっ たことをうかがわせている。

さて、それでは以上のような各論拠に対して筆者の 意見を述べたい。

砂鉄製錬材はPが低いか

佐々木稔氏は1996年の「遺跡が語る古代日本の鉄」『ふえらむ』1-4の中で、「砂鉄の含有量(0.0数%以下)から、鋼中のP分が0.1%を越すことはない」と述べ、他にも「0.1%を基準にとれば、原料鉱石を磁鉄鉱と判定しても誤ることがない」と述べておられる。

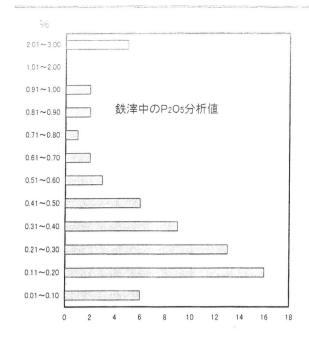
これが正しければ、赤沼氏の示した事実は、砂鉄脱炭説の有力な証拠となる。

しかし,1971年の日本鉄鋼協会特別報告書『たたら製鉄の復元とその鉧について』によれば、Pが0.035%の赤目砂鉄を原料としていながら、得られた銑ではPが0.109%あるいは0.117%に上昇している。また、加藤誠氏らの1983年の「古代たたらを想定した小たたら炉の実操業」『日本製鉄史論集』によれば、Pが0.022%の砂鉄を用いて、Pが0.114%の鉧を得ている。実験たたらでは、砂鉄中のPが銑や鉧になると3~5倍になっているのである。

また後で示すが、日本の砂鉄には、通説どおりPの少ないものもあるが、Pが0.15% (P_2O_5 で0.34%)を超える場合も10%近くあるのである。さらにいえば、燃料兼還元材として使用された木炭中にもPは含まれており、石炭ほどではないにしても、無視できるほど少なくはない。そのため近世たたら製錬や刀鍛冶では、Pが0.02%以下の松炭や槙炭を選んで使っている。

古代や中世に用いられた木炭中の P 分析例では, 0.01 $\sim 0.13\%$ にばらついており、平均的には0.06%程度である(注記 2). 古代製鉄では木炭比が $5\sim 10$ 倍と高く、木炭から入ってくる P が製品鉄に濃化したとすれば、直ちに 0.2%は越えてしまうであろう.

以上によって, 銑や鉧に P が高いものが存在しても, それが「砂鉄原料でなかった」直接的な証拠とはなりえ ないことが明らかであろう. なお逆に, 鉄鉱石を使用



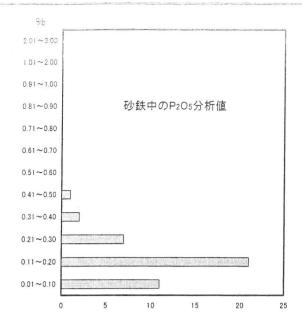


図1 鉄滓中と砂鉄中のPO分析値分布

したからと言って、かならずしも P が高くなると短絡することもできない。日本の古代製鉄遺跡として知られる、滋賀県の野路小野山遺跡出土の岩鉄は、砂鉄よりも P が低く 0.007% であり、同じく滋賀県牧野鉱山の P も 0.033%と、砂鉄並みなのである。極言すれば、P の値をもって製鉄原料が砂鉄であったか鉄鉱石であったかは議論できないのである。

次に製鉄原料の砂鉄のPと鉄滓のPの関係を見てみよう。こちらの場合、残念ながら実験で砂鉄と鉄滓中のPの関係を追いかけた事例は見当たらない。そのため間接的な証明になるが、関連する各種報告書(注記3)から、砂鉄中のP含有量分布と、各地から出土している砂鉄始発の鉄滓中のP含有量の分布を調べてみた。砂鉄製錬の鉄滓であるか否かは、鉄滓中にTiO2が5%を超えるか否かによって判定している。そのため、赤沼氏が主張する砂鉄精錬滓と論理的に区分できないが、おおまかな比較としては許されるであろう。結果を対比して図1に示す。

明らかに砂鉄に比べて鉄滓中の P は高めを示しており、平均値では2倍を越えている。したがって、Pが砂鉄より数倍高くなっているからといって、それは砂鉄製錬においては通常的に起こっていたことであり、砂鉄脱炭説の証拠とはなり得ない。

滓·銑·鉧間のP分配理論

それでは、製錬中のPの挙動に関して製錬理論的に はどうなっているであろうか、鉄滓と溶銑のあいだにP がどのように分配されるか熱力学的に検討してみたい。 しかし残念ながら、古代製鉄を模した FeO- SiO_2 系鉄 滓に関する P_2O_5 の活量について信頼できる数値は得ら れていない。そのため、外挿的になるが、高炉スラグ を対象としたTurkdogan の方法(『鉄鋼便覧 I 基礎』にも 紹介されている)によって検討を進める。

Turkdogan の考え方は、溶銑中のPとOの活量とスラグ中の P_2O_5 の活量間に熱力学的な平衡関係を想定し、実験結果からスラグ中の P_2O_5 の活量係数を求める方法である。筆者が Turkdogan の考え方とデータをもとにして、溶銑中の [%P] と鉄滓中の $[P_2O_5$ 活量] の関係式を導出した結果は、次のとおりである。なお導出過程は注記 4 に示す。

 $Log(\%P) = 0.5 Log(\%P_2O_5) - 2.5 Log(a_{FeO})$ + $(16.962 - 0.56F - 21,142/T) + Log(\gamma_p)$ ここにFはスラグの組成で決まるファクターで、各組

 $F=22N_{\rm CaO}+15N_{\rm MgO}+12N_{\rm FeO}-2N_{\rm SiO2}$ である。また, $\gamma_{\rm p}$ は C 飽和の溶銑中の P の活量係数,あるいは γ 鉄中の P の活量係数で,これらも注記 4 C

成をモル比で示すと

示す

今, N_{Cao} =0.05, N_{MgO} =0.01, N_{FeO} =0.50, N_{SiO2} =0.40 とすると, F=6.5 となる. またその場合の (a_{FeO}) は約0.5 であるから, 鉄滓中の%PO に平衡する銑鉄中の%Pと γ 鉄中の%P を計算すると表 1 の結果が得られる.

計算結果は、スラグ中の P₂O₅活量を外挿値で求めた ものなので、絶対値には信を置けないが、それでも実

marine at	John Strader on 12	O 1130 - L	or also take take the travel over the	1 Marks to D (n/)
衣!	一跃発出のア。	O - (Yo) 4- 僕门	つ俗跳甲の ヒイタシノ	とッ鉄中の P(%)

鉄滓中 P.O ₅ (%)		1150 C	1200 C	1250°C	1300 C	1350°C	1400°C
0.03%の時	溶	0.003	0.009	0.030	0.087	0.242	0.632
0.10%	銑	0.005	0.017	0.054	0.160	0.443	1.154
0.30%	中	0.008	0.029	0.093	0.277	0.766	1.999
1.00%	%	0.015	0.053	0.170	0.505	1.399	3.650
0.03%	γ	0.002	0.005	0.011	0.027	0.059	0.125
0.10%	鉄	0.003	0.008	0.021	0.049	0.108	0.229
0.30%	中	0.006	0.015	0.036	0.085	0.188	0.397
1.00%	%	0.010	0.027	0.066	0.154	0.342	0.724

例と対比して大きな違和感がない.

おおまかに言えば、鉄滓と溶銑間のPの配分には温度の影響が極めて大きく、1250℃以下では鉄滓に、1300 ℃以上では溶銑に配分される結果となっている。

しかも、古代の直接製鉄では溶融銑鉄を経ずに、固相あるいは半溶融状態で鉄や鉧を作ることがむしろ般的であった。その場合の固相の鉄は温度的にはγ鉄である。当然のことながら、γ鉄は溶融状態の銑鉄などに比較すると P を固溶しにくい、すなわち、γ鉄中では P の活量係数が極めて大きいのである。結果を上表に併記しているので、様子が分かるであろうが、銑鉄に比べて 3 分の 1 程度しか P を固溶しない。

もちろん、鉧には、銑鉄を経てできる場合もあろう。 その場合は、溶銑に含まれていた P を引き継ぐことになるが、他方、固相還元のみでできた鉄も入ってくるはずである。固相還元でできた γ 鉄では、P が極めて低いから、鉧中のP分はいちじるしく下がるに違いない。すなわち、低温製錬になればなるほど、二重の意味で低 P 化が推進されのである。

この結果から、古代鉄に含まれる P%を見て、砂鉄が用いられたとか、鉄鉱石が用いられたとか議論すること自体、意味をなさない場合があることに留意しなければなるまい。たとえ原料中のPが高くとも、低温で製錬している限り、溶銑側や γ 鉄側に Pが移行することはなく、低 P材となり得るからである。

砂鉄で脱Pは可能か

次に、高Pの銑鉄を再溶解して、砂鉄で脱炭するとして、はたして脱Pが十分に起こり得るか否かについても検討してみよう。赤沼氏が、北沢遺跡の考察で、原料銑鉄中のPが砂鉄脱炭によりほとんどすべて鉄滓中に移行するという質量バランスを考えておられるからである。すなわちデータに沿って言えば、0.176%のPを含む銑鉄を始発原料として、砂鉄脱炭によってPを0.006~

0.037%程度まで下げ得ると考えて おられるわけである.

しかし我々は、酸性転炉では脱 Pができなかったことをよく知っている。 高 CaO 滓を使用できる塩基性転炉でさえ、吹錬で最初に除かれるのは C であり、脱 P は C が 0.5%以下になってからしか起こらない。 古代の鉄滓は $FeO-SiO_2$ 系であり、本質的には酸性転炉の場合と異ならないのであ

るから、とても脱P反応が十分に起こるとは思えない.

古代製鉄がいくら脱 Pに有利な低温操業であったとは言っても、脱炭が始まれば直ちに融点上昇が起こり凝固してしまい、脱 P 反応は停止してしまう。もし仮に、十分に昇温が可能であったとすれば、今度は平衡論的に復 P が起こりやすくなるであろう。どちらにしても、十分に脱 P を起こす条件の設定はできないのである。

しかも、酸化鉄による脱炭反応は吸熱反応であり、よほどの熱源を持たないと温度低下を防止できない。今 $100 \log$ の銑鉄から $1 \log$ すなわち 1% の C を脱炭するとして、簡単な計算をしてみよう。1% の C の脱炭に要する理論 Fe_3O_4 量は約 $3 \log$ で、その反応の吸熱は $2800 \log$ である。これによって温度は約 100 % 下がる。さらに、添加された Fe_3O_4 分を加熱するのに $1000 \log$ 程度を要する。実際的には鉄滓にゆく分や造滓材分も含めると、この 2 倍は必要であろう。これにより約 70 % の温度低下があろう。さらに C が 1% 下がることで融点が約 100 % 上昇する。以上を合計すると、C を 1% 低減するのに実質的には約 300 % の温度補償を必要とする。

もっとも、砂鉄脱炭時の吸熱反応を CO 基準で計算しているが、その CO の一部は、系外に出る時に空気中の酸素で酸化され、間接的には発熱に寄与し得る. したがって、温度補償として 300℃まるまる必要とすることもなかろうが、高温維持の難しかった古代にあって、この数値は無視しえない大きな壁である. 砂鉄脱炭説が成立するためには、その具体像がどうしても必要であろう.

Ti(C,N)等の存在原因

また、鉄滓中に TiO_2 や Ti(C,N)が存在したことが、砂鉄脱炭精錬の証拠とされている。たしかに、気相還元においては、 CO_2 分圧を数%以下に維持しなければならず、このようなことは極めて起こり難い。もちろん、炉内には白熱木炭も共存しているので、いわゆる Carbon

Solution 反応が起こり、平衡論的にはTiO₂やTi(C,N)ができる。しかし、反応速度を考慮するとおそらく実際的ではあるまい。しかも、赤沼氏の報告にもあるように、これらの鉄滓中のTi化合物は銑鉄に接した部分に多く存在すると言う。したがって、「銑鉄浴と砂鉄の使用により形成されたスラグ浴との接触」により、これらが生成されたとする見解に異論はない。

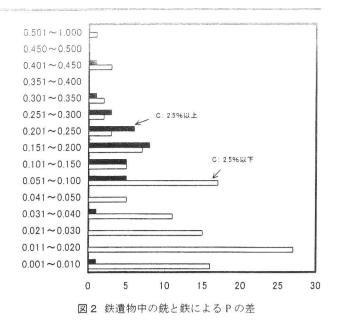
しかし、銑鉄浴と砂鉄スラグ浴の接触は、何も「砂鉄脱炭法」特有の現象ではない、砂鉄を使用した、たたら製鉄でも、銑の生成は起こり得るし、その銑に生鉱下りが起これば、状況は同じことである。それ以前に、たたら製鉄では鉄滓中に Ti を多量に含み、何も生鉱下りではなくとも、鉄滓と溶銑の接触は起こり得るであろう。したがって、Ti(C,N)等が鉄滓中に存在したからと言って、それが砂鉄脱炭精錬の証拠とはなり得ない。

Pは製鉄反応のパラメーター

以上のように、佐々木稔氏が唱え、赤沼英男氏がその実証をしてきた砂鉄脱炭精錬法について、冶金学的な面からの反論をおこなった。しかし、これは必ずしも砂鉄脱炭仮説を全面否定するものではない。正確に言えば、砂鉄脱炭仮説を論証している論考の中に、事実認識の誤りがあることを指摘しただけに過ぎない。論証のプロセスに誤りのあることは指摘したが、それが直ちに砂鉄脱炭仮説の全面否定につながるわけではないのである。

それでは、単に批判したにすぎないことになる。そう思われるのも、筆者としては面白くない。それでは というので、次のような提言をしてみたい。

① 完全に固相還元であれば、どのような鉱石原料を用いても P は極めて低くなるので、このような観点から過去の資料を見直してはいかがか。



② 同じ鉧でも、溶銑を経てできたものと、半溶融状態でできたものでは、Pの分布に(ミクロ的にも)差があり、これをもとに製錬プロセスを復元できる可能性を探ってみてはいかがか。

このような検討のための予備的な調査として、古代出土の鉄遺物の P 分布を、その C 量別に調べてみた. 資料は注記 3 の資料に朝鮮半島の資料として東潮氏の収録(「鉄挺の基礎的研究」『考古学論攷』12)を加えた. 結果を図2に示すが、C の2.5%以上のグループすなわち銑と、C が2.5以下のグループの鉧を比較すると、明らかに前者の P 量が高い. これは前述した熱力学的な検討結果と一致しており、著者の提案にも大きなチャンスがあることを示唆している. この分野では、まだまだ金属学的な知識が生かせそうである. 一緒に楽しみませんか.

0000000	
=	0
70	/

	分析資料名	T.Fe	Mn	P_2O_5	TiO_2	SiO ₂	CaO	Al_2O_3	MgO	V_2O_5
1	鉄滓 GK H22	46.26	0.901	0.064	13.9	42.05	1.40	3.71	2.51	0.606
	鉄滓 GK H25	15.53	0.310	0.008	5.25	35.49	0.641	2.93	0.825	0.220
	排滓場砂鉄	61.93	0.379	0.017	7.05	1.97	0.096	1.37	0.858	0.362
2	鉄滓 GK H22	20.65	0.400	0.027	9.15	53.01	0.88	15.61	1.54	
	鉄滓 GK H25	29.58	0.920	0.233	20.60	26.71	2.44	14.21	4.86	
	排滓場砂鉄	61.93	0.379	0.078	11.76	1.97	0.13	2.59	1.42	0.646
	排滓場砂鉄*	54.65	0.333	0.142	8.60	8.7	0.20	4.00	1.44	0.577
3	鉄滓 GK H22	20.65	0.400	0.117	5.49	53.01	0.88	15.61	1.54	0.606
	鉄滓 GK H25	29.58	0.920	0.014	12.35	26.71	2.44	14.21	4.86	0.220
	排滓場砂鉄	61.93	0.379	0.039	7.05	1.97	0.13	2.59	1.42	0.362

① 赤沼英男「北沢遺跡出土"鉄滓"の金属学的解析」『北沢遺跡群』1992

② 同「いわゆる半地下式竪型炉の性格の再検討」『たたら研究』35, 1995 同、福田豊彦「鉄の生産と流通からみた北方世界」『国立歴史民俗博物館研究報告』第72集, 1997

[注記1] 赤沼論文における北沢遺跡出土品のP関連分析値は、 表2のように推移している。表示の単位は"であるが、イ タリック体の数値は金属分としての表示。 見して金属% から金属酸化物%への換算ミスが含まれていることは確か であるが、その他にも誤記、錯綜などがある模様、

[注記2] 総社市教育委員会編『水島機械金属工業団地協同組 合西団地内遺跡群』1991 に,藤原遺跡(P=0.09~0.13%), 洞山遺跡 (0.04~0.06%), 平城京出土 (0.105%), 群馬県金 井遺跡、福岡県門田遺跡、埼玉県大山遺跡(0.008~0.046%) たどの紹介がある.

[注記3] 資料は次の文献に(引用)掲載されていたもの。もち ろん重複は除く.

大沢正己「古墳出土鉄再からみた古代製鉄」『日本製鉄史論 集』1983

佐々木稔「古代における炒鋼法とその製品」『日本製鉄史論

佐々木稔「古代日本における製鉄の起源と発展」『季刊考古 学』8, 1984

窪田蔵郎『改訂鉄の考古学』1987

堀川一男ほか『鉄と鋼』48-1, 48-2

赤沼英男「"みちのく"の地から中世の鉄をみる」『ふぇらむ』 2-1. 1997

佐々木稔「遺物が語る古代日本の鉄」『ふえらむ』1-4, 1996 佐々木稔「ふたたび古代の炒鋼法について」『たたら研究』27, 1985

赤沼英男「いわゆる半地下式堅型炉の性格の再検討」『たた ら研究』35、1995

赤沼英男「城館跡出土遺物の組成からみた鉄器製作とその流 通|『季刊考古学』57, 1996

高塚秀治他「金属組織観察による古代鉄器の研究」『国立歴 史民俗博物館報告』21,1989

桂敬ほか「広島県と滋賀県における岩鉄製鉄」『日本歴史』448,

大沢正己「環日本海地域の鉄の金相学的調査」『鉄鋼協会社 会鉄鋼工学部会シンポジウム』1999 小塚寿吉「日本古来の 製鉄法"たたら"について」『鉄と鋼』52-12, 1966

窪田蔵郎「化学成分・鉱物組織面から見た日本と外国の古代

鉄澤|『日本製鉄史論集』1983

桂敬「製鉄遺跡で採取される鉄滓の組成」『季刊考古学』8,

岡田広吉「幕末から明治の北上山地における製鉄法の2,3 について| 『ふぇらむ』 4-1, 1999

[注記4] 鉄滓・C 飽和溶鉄・γ鉄の間の P に関する熱力学 的な関係式は、E.T.Turkdogan の方法を参考にして、次のよ うにして求めた。

 $P_1 + 2.5O_2 = P_2O_5$

 $\Delta G = -1.546,600 + 515.9T$ (J/mole)

5FeO $=5Fe+2.5O_3$ $\Delta G=1.296.845-312.46T$

=P2P

 $\Delta G = 244,340 + 38.5T$

 \therefore 2P+5FeO=P₂O₅+Fe Δ G=-5,415+241.96T

 $\log \% p = 0.5 \log \% P_2 O_5 - 2.5 \log \% FeO + (6.35 - 142 / T)$

ここで、鉄滓中の P₂O₅活量系数を γ P₂O₅とすると、E.T.Turkdogan が求めた結果は次のようになっている.

 $\log \gamma P_2 O_5 = -1.12F - 42,000 / T + 23.58$

ただし、F=22NCaO+15NMgO+12NFeO-2NSiO2である.

:. $\%P_2O_5 = \gamma P_2O_5 NP_2O_5 = \gamma P_2O_5 [\% P_2O_5] /200$

ここに得られた活量は,CaO の多い高炉滓を対象としたもの であって、FeO-SiO2系まで、拡張して適用するには問題が あるかも知れない。しかし、神林らが、純 FeO 系で測定し た結果(『鉄と鋼』71-16, 1985)によく合っているので、お そらく大きな誤差はないものと思われる.

次に、C 飽和の溶鉄中の P の活量係数 y P については、Frohberg ら(Metall.Tras.,1B,1970)が 1600°Cで Ln y P = 1.80 と求め た結果を利用して、正則溶液モデルに基づき

LogyP = 1465/T と求めた.

また、y鉄中のyPは、岩崎ら(『鉄と鋼』67,1981)の求めた Fe-P-C 合金中のモル分率ヘンリー基準による P の化学ポ テンシャルから,

 $Log(\gamma P) = 0.4343 (16.598 + 2.403T/100000 - 9537/T - 12505)$ /T2 - 0.9836Ln(T)

とした.

以上を整理すると、

 $Log(\%P) = 0.5Log(\%P_2O_5) - 2.5Log(\%FeO) + (16.962 - 0.56F$ -21,142/T) - Log(yp)

となる.

