

金属を通して歴史を観る

31. 鉄遺物のSiとPの分析値

新井 宏

韓国国立慶尚大学招聘教授

筆者の考古学や歴史分野でのアプローチは大体ワンパターンである。まず関心をもった分野のデータを徹底的に集める。そしてそのデータを見てひとりで考える。その結果、おおよそ自分なりの理解ができれば、関連する定説や解説を読んでみる。自分の理解が、従来の学説に近ければ、「めでたしめでたし」である。

ところが「めでたしめでたし」と行かない場合がしばしば起こる。それは大抵、データの集め方の不足であったり、素人の思い違いであったりする場合が大部分だ。しかし、そうでない場合も時々起こる。そうなるとムキになる。なぜか、なぜか！

そしてさらにムキになってデータを集め、過去の研究結果を渉猟し始める。そうこうしているうちに、自分の推論の方が正しいのではないかとの思いに至る。

自分ではそれほど他者に対して批判的な人間ではないと思っていながら、結果的に過去の学説の批判するケースが多くなっているのは、その思考プロセスのせいもあるだろう。

さて、今回は鉄遺物中に含まれているSiとPの分析値について述べてみたい。いわば金属考古学の穴場であり、そこには不思議な世界があるのである。

SiとP量は製錬温度を反映

古代鉄に含まれているSiやMn、Sが極めて低いということは、古代鉄の耐食性が優れているという見解と共によく知られている。古代の製鉄方法では、製錬温度を高めることが困難で、SiやMnを還元する力が不足していたので当然のことであろう。この現象は傾向的にはPについてもあてはまる。逆にいえば、SiやPの分析値を調べることで古代の製錬温度を推定できる可能性もあるのである。これを利用しない手はない。特にSiの場合には、PやMnの場合と異なり、鉱石組成の影響をあまり受けない利点がある。

調べてみると、SiやPの分析値について製錬方法との関連で研究した報告書がほとんどない。製鉄法には、

いわゆる直接製鉄法と間接製鉄法があるが、その識別に役立つかも知れないSiやPの分析値についての研究がないということは、筆者にとって「批判的ではない」研究をできるチャンスである。鉄遺物中にはかなりSiが高い場合があるが、それらはたして高温製錬の間接製鉄法によったのであろうか。

ご承知のように、中国や韓国や日本では、いわゆる「炒鋼法」と称される間接製鉄法の存在が、すでに認知されているかのようであり、鉄遺物を分析しては、「炒鋼法」によって作られたものだと報告書に載せている例が多い。しかし、たしてその「炒鋼法」は現在の理解で良いのであろうか。銑鉄を溶かしてそこに酸化鉄粉を添加し空気を吹き込み脱炭して錬鉄を作るイメージをかかげる「炒鋼法」では、精錬温度を高温に維持することが極めて困難であったはずである。この点、韓国では「炒鋼法」を実験的に実証したと言っているが、それは電気炉で加熱しながら、5時間もかけて製錬した結果であり、とても実証とは言い難い。しかも電気エネルギーを補給したにもかかわらず、Siは0.05%以下まで減少したものの、肝心の炭素は0.5%程度までしか下がらなかった。

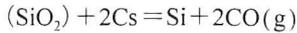
「炒鋼法」に限らないが、熔融状態で脱炭をおこなえば、脱炭の前に脱Siが起こり、Siは極めて低くなってしまふ。脱炭してもSiがあまり減少しないのは、固相域での脱炭であり、日本のたたらで言えば、左下場(0.7%程度まで脱炭)の後の本場(0.2%程度まで脱炭)がこれに相当する。この辺の精錬方法が素材鉄を作る製錬方法とどのように組み合わせられ、それがどのように分析値に反映されるかが興味の対象なのである。

製錬温度とSi量の関係

鉄中のSi量に対する製錬温度の影響がどの程度あるのか、簡単な熱力学的な検討をおこなってみよう。溶鉄中のCとスラグ中のSiO₂に平衡する溶鉄中のSiの活量は、雰囲気中のCOを1気圧とすれば、

表1 飽和C銑鉄または飽和C固体鉄に平衡するSi (%)

温度 (°C)	SiO ₂ の活量=0.3		SiO ₂ の活量=0.6	
	飽和C銑鉄	γ相平衡C	飽和C銑鉄	γ相平衡C
1250	0.06 %	0.02 %	0.12 %	0.04 %
1300	0.40 %	0.06 %	0.80 %	0.12 %
1350	2.10 %	0.13 %	4.20 %	0.26 %
1400		0.26 %		0.52 %



$$\Delta G_0 = 174300 - 90.6T \text{ (cal/gr. atom)}$$

の関係から、

$$\log(\text{Siの活量}) = (-38098/T + 20.803) + \log(\text{SiO}_2\text{の活量}) - 2\log(\text{Cの活量})$$

で与えられる。もっともこれらの熱力学的関係は1500°C以上の高温が対象で、古代製鉄の場合のような低温に適用できる保証はないが、とりあえず我慢せざるを得まい。

ところで、溶鉄中の希薄Siの活量係数は、おおよそ0.0015 (1500~1600°C)程度なので、溶鉄中のSiの計算結果は次のようになる。なお、各温度の固体鉄γ相に平衡するCの活量は、1250°Cで0.55、1300°Cで0.38、1350°Cで0.25、1400°Cで0.16として計算した。(表1)

この表で、飽和C銑鉄の欄は、銑(高炭素溶融鉄)と平衡するSiを意味し、γ(オーステナイト)相平衡Cの欄は鉬(半溶融鉄)と平衡するSiを意味している。すなわち、高温で銑をつくる時にはSiが高くなり、低温で鉬しか作れない時にはSiが著しく低くなること、おおよそ示されたと見えよう。

古代鉄復元操業のSi

はたして、実際の鉄遺物中のSiはどうであろうか。しかし、その前に今までいろいろな形でおこなわれた古代鉄の復元操業実験の結果を見ておきたい。対象とした実験別にSi量の分布を表として示す。(表2)

表2 各種古代製鉄復元実験におけるSi量 (%)

Si (%)	~0.05	~0.10	~0.20	~0.30	~0.50	~1.00	~2.00	2.01~
横井時秀実験	3	1						
鉄鋼協会の鉬	5	1	1		2			
同 銑	3							
同 玉鋼	17							
横川清志実験	4	1						
永田グループ	26	1			1			
長谷川熊彦実験	1	2	1					
小塚壽吉実験	4							

表3 中国・韓国・日本出土の鉄遺物中のSi量 (%)

Si (%)	~0.05	~0.10	~0.20	~0.30	~0.50	~1.00	~2.00	2.01~
中国の鉄遺物	3	15	19	7	3	2	1	5
韓国の鉄遺物	20	12	22	14	19	39	21	22
日本の鉄遺物	27	9	23	6	11	7	12	12

総じて、Siは0.1%以下であり、時に0.3%を超える場合もあるが、それらは例外的である。おそらく、非金属材料として含まれていた部分が分析値に反映したものであると思われる。

各国の鉄遺物中のSi量

次に日本、韓国、中国から出土した鉄遺物中のSi量の分布を調べてみた結果を表3に示す。データは各種報告書からの抜粋であるが、関連する報告書の本数は50編以上あり、出典は明示できないが、いずれも筆者がムキになって収集したデータベースによっている。

さて、この結果を見ると、日本・中国・韓国ともにSi量に著しく高いものがあり、高温で作られた銑鉄を原料として固相域での脱炭精錬をおこなったかのように理解しにくくなる。

しかし、これらの結果は表2の古代製鉄復元炉の結果ともあまりにも異なる。とてもそのまま鵜呑みにできないというのが直観である。分析値に異常があるのではないか。

もって回った言い方をしたが、じつは分析値に異常があるのである。それは、鉄遺物が銹を含む場合には、土壌等からSiO₂を拾ってSiが増える傾向があるからである。その状況を確認するために、日本と韓国の鉄遺物のうち、鉄分が定量分析されているものを選んで、鉄分とSi量の関係をグラフ化してみた。結果を図1に示すが、鉄分が少ないほど、すなわち銹が著しいほどSiの分析値が高くなっていることが分る。ついでにPの場合についても図2に示す。Pの場合も銹の影響を受けているようであるが、Siほど顕著ではない。

銹がSiO₂を拾ってSi分析値を高める傾向は、他にも検証できる。それは鉄分を分析していなくとも、原報告書に銹部または銹を含む部分を分析したと明記され

ている場合があり、それらのデータを解析することからも得られる。特に、日本の分析の場合には、銹の注記が大抵おこなわれており、ある程度の信頼性を有している。

表4は日本出土の鉄遺物について、明らかに銹を含む場合と、そうではない場合(一応は金属鉄と考えるが、銹を含むものもあると思われる)に分けてSi量の分布を調べたものである。

このように比較してみると、明らかに銹を含む場合のSi分析値は異常に高くなっており、この結果から推定すると、銹の存在が

明示されていない場合でも、Si が高い場合には錆の混入の影響を完全には否定できない。

古代製鉄復元実験で Si がほとんどが 0.2% 以下であった事実や、江戸から明治にかけて生産された包丁鉄や銑、玉鋼の Si 値が 0.2% を越える例が見当たらないこと、あるいは文化大革命時に中国でおこなわれた土法高炉の場合でも、Si 量が 0.2% 程度であったことにも留意すれば、やはり古代の製錬では現代高炉のように 1% 以上に達するほどの Si 量にはなかなか到達しなかったのではなかろうか。もっとも、表 1 の計算のように、1350℃ 以上の温度で銑鉄をつくれれば、Si が入ってくるのが十分にあり得るが・・・。

なお、多少くどくなるが、村上英之助氏がおこなった韓国福泉洞古墳出土の鉄遺物分析値も参考にすべきであろう。分析資料 6 件のうち、金属部では 0.05% の Si 量であったが、錆部では、0.11、0.56、0.97、1.00、3.16% で平均 1.16% を示している。もっともこれらは同一の試料ではない。同一遺物の例としては愛媛県の文京遺跡の例がある。この場合には、金属部の Si は 0.66%、黒錆部で 11.34%、赤錆部では何と 33.56% であった。こうなると金属部の Si 分析値でさえ、錆の影響を受けていないか疑りたくなる。

かくして、Si 分析値から古代鉄製錬温度を推定しようという筆者の当初の目論見は、Si 分析値の信頼性の問題で一頓挫してしまった。

そうなると過去の研究者たちに非難がましいことを言いたくなるのが人の性である。日本の分析値の場合にはあ

表 4 明らかに錆を含む場合とそれ以外の場合の Si 量 (日本出土鉄)

Si (%)	~0.05	~0.10	~0.20	~0.30	~0.50	~1.00	~2.00	2.01~
錆部を含む場合	1		7	2	3	4	12	12
それ以外	26	9	16	4	8	3		

表 5 韓国出土鉄遺物の Si 分析値の研究グループ差

Si (%)	~0.05	~0.10	~0.20	~0.30	~0.50	~1.00	~2.00	2.01~
尹東錫グループ	4	3	11	9	13	28	18	17
上記外錆なし	15	9	9	5	5	4		

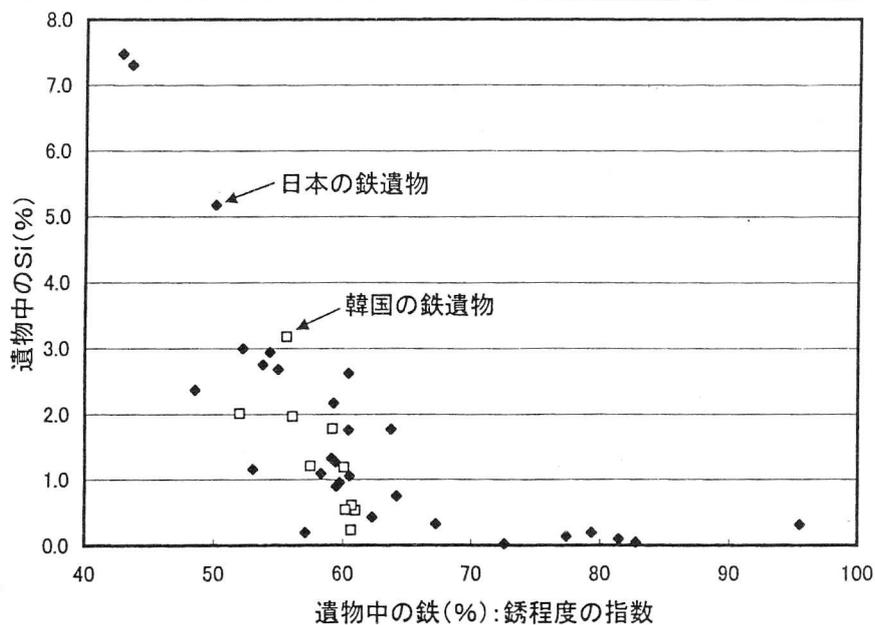


図 1 鉄分析値と Si 分析値の関係

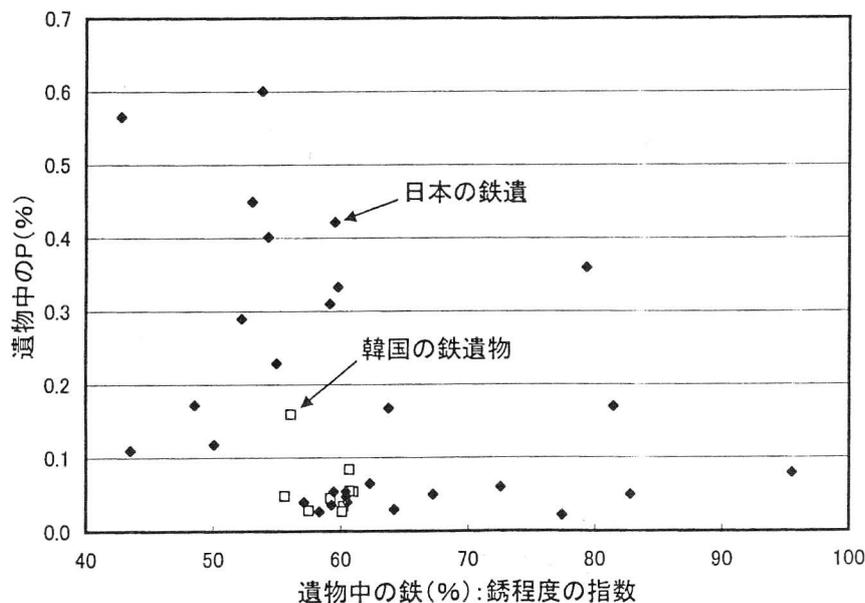


図 2 鉄分析値と P 分析値の関係

る程度の信頼性を維持しているが、日本の製鉄技術のルーツと目される肝心の韓国の場合に問題が多いのがまことに残念である。特に 1980 年代から韓国の古代鉄研究をリードしてきた金属系研究者の尹東錫らのグループの分析値は、ほとんど参考にできないのが痛い。それは彼らのグループの分析が、各地の博物館等に保

管されていた鉄遺物を主として対象としており、錆の影響の他に、保存処理剤の影響も危惧されているからである。

ちなみに、韓国出土の鉄遺物について、尹東錫のグループのおこなった Si 分析とそれ以外の所でおこなわれた Si 分析 (錆明記分は除く) を比較して表 5 に示す。

尹東錫らのグループの分析値に問題が多いのが一目瞭然であろう。なお、韓国の場合も比較的信頼性の高い分析値のみを対象にすると、表4の日本の場合とほとんど同一の分布を示している。それにしても両者共に銹の影響から完全に逃れ得ないデータであることは言うまでもない。

P の場合はどうか

鉄製錬温度のパラメーターとして最適な Si 分析値がこのようにして利用できないとなると、次善策は P 分析値の活用である。P の場合は、Si と異なり鉍石に含まれる P 量の影響を強く受けるので議論が複雑になるが、製錬温度の影響は、鉍石組成の影響を上回るほど大きいのである程度の成果は期待できる。このことについて、第26回の「間接製鉄法があったか」で述べた。その際に示した鉄と鉄滓の中の P の分配比率についての計算表を表6に示す。

この表から明らかなように、P については1300°Cの場合の溶銹への分配に比べ、1250°Cの場合のγ鉄(鉍)への分配比は1桁も低い。それに図2に示したように、銹による P 分析値に対する影響も Si ほどには深刻ではなく、前述の愛媛県文京遺跡の例でも Si の場合20~50倍にも達したのに比べ、P の場合は2~4倍程度に納まっていて、定性的な議論はできそうである。

さて、表6のようにPの場合も Si と同様に銹と鉍ではその分布に違いが生ずると考え、鉄遺物を低炭素材(C:0.5%以下)と中炭素材(C:0.51~1.0%)と鑄鉄(C:3.0%以上)に分類して、各々について Si-P の散布図を作成し

表6 鉄滓中のP₂O₅(%) 平衡する溶銹中のP(%)とγ鉄中のP(%)

鉄滓中 P ₂ 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%	銹	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

てみた。中国の場合を図3、韓国の場合を図4、日本の場合を図5に示す。

鑄鉄と低炭素材で異なるP

これら中国、韓国、日本の場合を通して共通する傾向は、鑄鉄ではPの含有量が0.1%以上が主なのに対して、低中炭素材では逆に0.1%以下がほとんどとなっていることである。分析値の信頼性に欠ける高 Si 材を除いても傾向は変わらない。

これらの結果から何が言えるであろうか。

まず常識的にいって、鑄鉄の素材は銹であったと思われる。問題は、低炭素鋼や中炭素鋼の素材が何であったかである。考え方には大きく分けて3つある。ひとつは、銹を素材にして、「炒鋼法」で作ったとする考えであり、もうひとつは銹を素材にして大鍛冶的な精錬をおこなったとする考えであり、3つ目は、銹ではなく直接製鉄的な鉍を素材としたとする考えである。

まず「炒鋼法」であるが、一般的に理解されているような方法、すなわち銹鉄を溶かしそこに酸化鉄粉や空気を吹き込んで脱炭するとしたら、温度維持をどう

したかの問題は除いても、はたしてPが1桁近く下がるであろうかという問題がある。我々は、ベッセマー酸性転炉で脱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-SiO₂系であり、本質的には酸性転炉の場合と異なるのであるから、とても脱P反応が十分に起こったとは思えない。

もし脱Pが起こったとするならば、それはパドル法のように固液共存状態の低温で攪拌を伴いながら精錬した場合であり、それならばある程度まで脱P

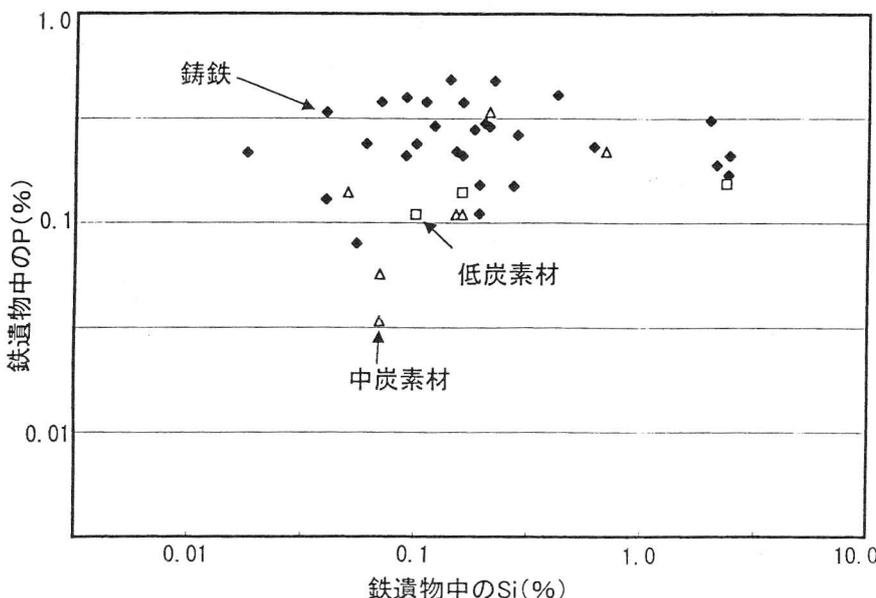


図3 炭素量別のSi-P散布図(中国)

ができるであろう。しかし我々が知っているパドル法の錬鉄は通常 0.2~0.3%の P を含んでおり、決して 0.1%以下の P ではない。したがって「炒鋼法」の定義を多少変えてみても、銑に含まれている 0.1%以上の P を 1桁下げるのは極めて困難であったと考える。大鍛冶による脱Pにしても同様であろう。

やはり炒鋼法は疑問だ

そうなれば消去法で、鉄遺物中の低中炭素材は、最初から直接製鉄的な鋳によって作られた可能性が高くなる。少なくとも、直接製鉄的な鉄が存在していたと考える方が素直な理解であろう。かくして今回もまた「炒鋼法」に対して否定的な見解を述べることになったが、これはPの解析からの結論であり、より正確な議論のためには、やはり正しい Si 分析値を集めて検討すべきだと思っている。

その場合の分析方法としては、SEMのEDX法など手軽なマイクロ分析がかえって威力を発揮するのではないかと考えている。それは、多量に存在する噛み込みスラグの影響から逃れることができるばかりでなく、噛み込みスラグの組成とマトリックスの組成の関係を熱力学的に考察するのに便利だからである。それから従来あまり注目されていない鉄滓中に存在する鉄粒の分析にも威力を発揮するであろう。これらの分析が強化されれば、鉄の考古学の実力が飛躍的に増大すると信じている。

そろそろ終りにしよう。今回は、過去の学説を直接批判するようなことにはならなかったが、結局、鉄遺物の成分分析について文句をつけるような形になってしまった。何をやっても、批判的な人と見られるのはアプローチの方法が悪いためであろうか。

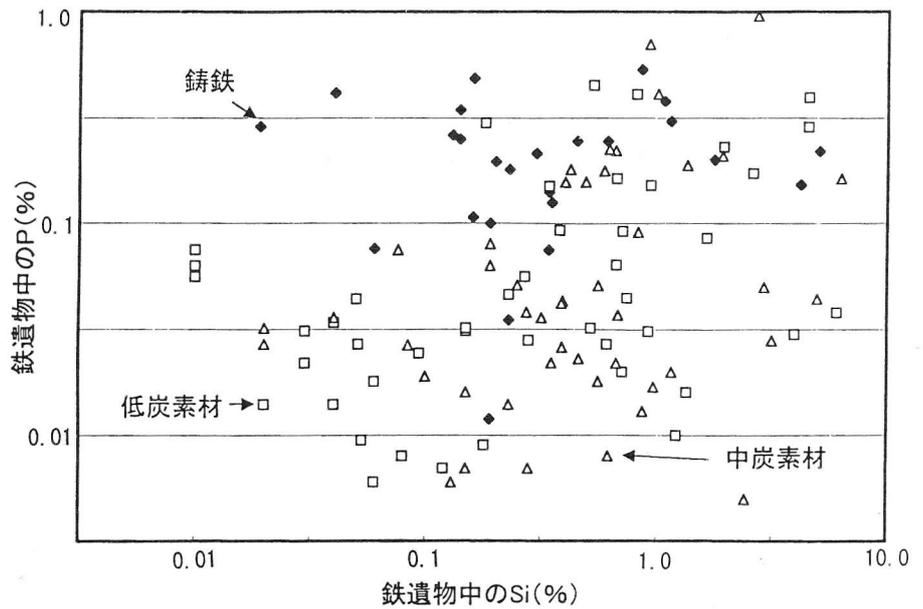


図4 炭素量別のSi-P散佈図(韓国)

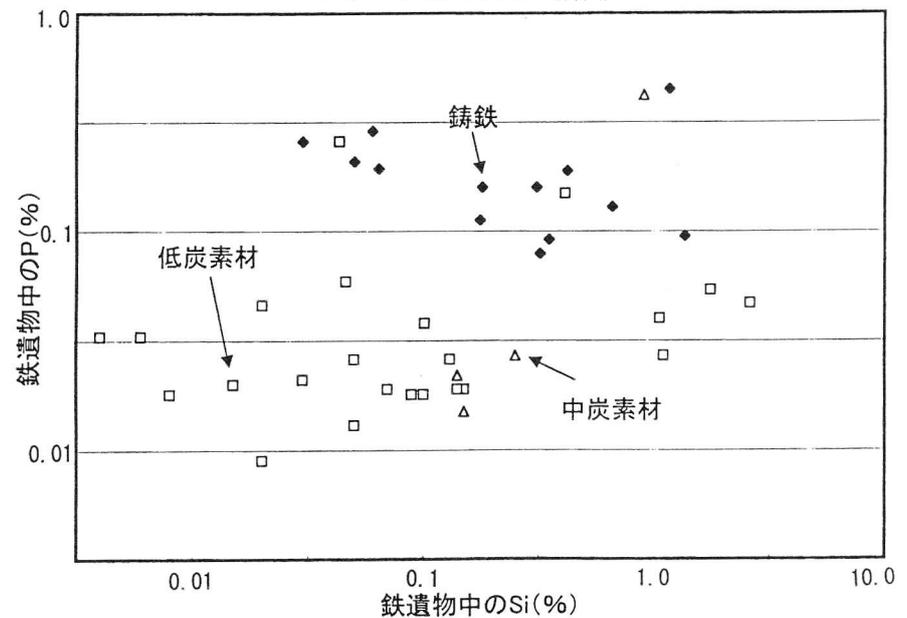
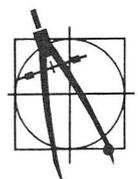


図5 炭素量別のSi-P散佈図(日本)



ができるであろう。しかし我々が知っているパドル法の鍊鉄は通常 0.2~0.3%の P を含んでおり、決して 0.1%以下の P ではない。したがって「炒鋼法」の定義を多少変えてみても、銑に含まれている 0.1%以上の P を 1 桁下げるのは極めて困難であったと考える。大鍛冶による脱Pにしても同様であろう。

やはり炒鋼法は疑問だ

そうならば消去法で、鉄遺物中の低中炭素材は、最初から直接製鉄的な鋳によって作られた可能性が高くなる。少なくとも、直接製鉄的な鉄が存在していたと考える方が素直な理解であろう。かくして今回もまた「炒鋼法」に対して否定的な見解を述べることになったが、これはPの解析からの結論であり、より正確な議論のためには、やはり正しい Si 分析値を集めて検討すべきだと思っている。

その場合の分析方法としては、SEMのEDX法など手軽なマイクロ分析がかえって威力を発揮するのではないかと思っている。それは、多量に存在する噛み込みスラグの影響から逃れることができるばかりでなく、噛み込みスラグの組成とマトリックスの組成の関係を熱力学的に考察するのに便利だからである。それから従来あまり注目されていない鉄滓中に存在する鉄粒の分析にも威力を発揮するであろう。これらの分析が強化されれば、鉄の考古学の実力が飛躍的に増大すると信じている。

そろそろ終りにしよう。今回は、過去の学説を直接批判するようなことにはならなかったが、結局、鉄遺物の成分分析について文句をつけるような形になってしまった。何をやっても、批判的な人と見られるのはアプローチの方法が悪いためであろうか。

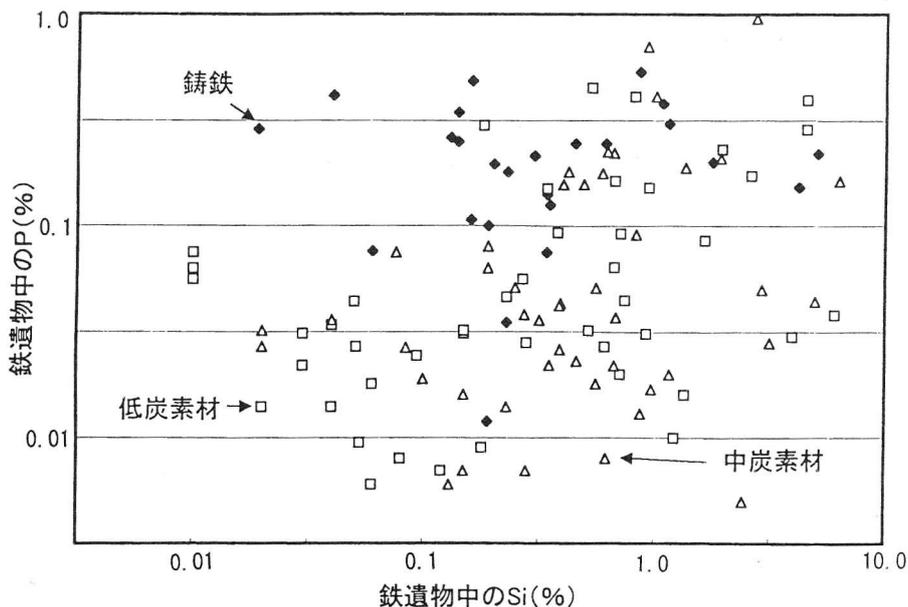


図4 炭素量別のSi-P散布図(韓国)

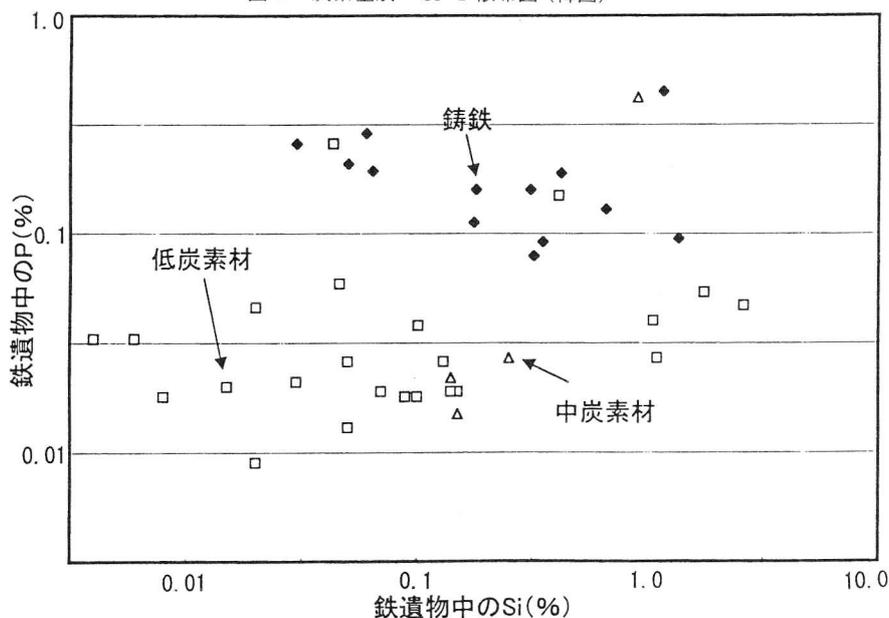


図5 炭素量別のSi-P散布図(日本)

