



鉄の歴史

私見・鉄の歴史の周辺で-2

古代日本に間接製鉄法があったか

Over the Indirect Steel-making Method in Ancient Japan

新井 宏
Hiroshi Arai

日本金属工業(株) 顧問

1 はじめに

現代製鉄のように、いったん溶銑を作り、それを転炉精錬して鉄とする方法を間接製鉄法とっている。これに対して、鉍石から固相あるいは半溶融状態で鉄を取出す方法を直接製鉄法と称しており、歴史的には世界いずれの地域でも後者が先行した。

間接製鉄法が始まったのは、ヨーロッパでは14世紀頃といわれているが、中国では漢の時代に既に「炒鋼法」と称する間接法が行われていたという。そのため、中国では西欧優位な技術史観への反証としてもはやしているが、技術の詳細は必ずしも明らかではない。

さて、それでは日本においてはどうかであらうか。周知のように、江戸時代の近世たたらは、銑も鉋も作ったので、半間接法とでも言うべきであるが、中世以前の製鉄法に関しては、直接製鉄法とするのが大部分の意見であった。ところが、そこに古代日本においても、間接法が存在したとする学説が登場したのである。佐々木稔氏が仮説を提示し^{1,2)}、赤沼英男氏が一連の論文³⁻⁶⁾でその仮説を実証し、中世文献史家の福田豊彦氏がその結果を高く評価している^{6,7)}「砂鉄脱炭精錬法」である。

この学説は、斬新であるだけに、一般の考古学雑誌^{8,9)}や、本誌¹⁰⁾にも赤沼氏自身によって紹介されており、その成果は製鉄史分野に留まらず、古代から中世の日本社会に関する諸論考にも引用されつつある¹¹⁾。技術論的にも、表立って反論が出された様子もなく、一般的には、この砂鉄脱炭精錬法が認知されたかのような状況がある。

しかし、大胆な仮説であるだけに、とまどいがあり、疑問を感じつつも、反論を控えている向きもあるように思われる。

さて、ひとことで間接製鉄法と言っても、銑を大鍛冶のような方法で半溶融精錬する方法から、溶融プールを作っ

て酸化精錬する方法まで幅広い概念がある。その中にあって砂鉄脱炭精錬法は、部分的とはいえ溶融プールを作って精錬する進んだ段階に属する精錬法である。もし古代あるいは中世の日本において、溶融プールを作って精錬していたとすれば、技術史的にも画期的なことである。中国の炒鋼法でさえも、半溶融状態での精錬に留まっていた可能性があり得るからである。

このような観点から見ると、砂鉄脱炭精錬法が認知を受けるためには、その検証プロセスについても十分納得行くものでなければならない。しかし私見では、そのための検討が十分に行われた様子がないように見受ける。

私事にわたるが、筆者は趣味として永年、古代計量史を研究してきており、その関係の専門書¹²⁾を上梓したこともある。その経験の中で、明治・大正・昭和にわたって繰り広げられた「法隆寺再建・非再建論争」に学ぶことが非常に多かった。それは、建築美術研究者の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たことが、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」を呼び、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繰り広げられた国民的な大論争である。結局は、若草伽藍の発掘により「再建論」に落着いたが、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行われたため、学問の進歩に資するところ極めて大であった。

こんなことを考えながら、筆者も日本における間接製鉄法問題について、私見を述べてみたい。



2 古代製鉄の理解のため

勢いよくほとばしり出る溶銑や溶鋼。そのイメージから

古代の製鉄法を想像すると大分様子が異なる。鉄はかならずしも溶かして作られたとは限らないのである。古代製鉄になじみの薄い読者のため、筆者の視点で若干解説しておきたい。

鉄が溶かされずに作られたのは、小規模炉にあっては、還元性を維持しながら鉄を溶かすほどの高温を得ることが困難であったことによる。すなわち、木炭をCOまでの燃焼に留める場合とCO₂まで燃焼する場合とでは、発熱量に3～4倍もの違いがあり、還元性を優先すると温度が上がらず、還元された鉄(FeO)に接するため低Cで1500℃以上の融点の鉄を溶かすことができなかったのである。

そのため、古代製鉄では、還元されずに残っている鉄滓の方を溶かして、分離する方向に向かった。ウスタイト(FeO)の融点は1400℃に近いが、SiO₂など造滓成分を含むようになると1200℃程度まで下げることが可能だからである。もっとも、未還元酸化物を溶融除去してしまえば、還元された鉄は吸炭し始め、融点を下げる。もし炉中に存在する白熱木炭に直接触れるようにでもなれば、共晶点の1150℃近くまで急速に融点を下げて、パチンコ玉状に溶融してしまうこともあるであろう。

ただし、これらいったん溶融したC飽和の銑も、まわりにFeOを含む酸化物が豊富に存在するために、あるいは羽口からの送風空気にさらされるために、再び脱炭し、よりCの少ない鋸となって融点を上げ、固まってしまうのが普通である。銑のまま溶融プールを形成して、炉外に出銑するためには、高温を維持し、炉内の還元性を高め、鉄滓中のFeOを低く保つことが必要である。FeOを低く保つには、雰囲気他にCaOやMnOの含有が有効で、それには鉍石の種類や操業方法が絡む。

一方、銑や鋸から鉄に精錬する二次段階の精錬法では、木炭をCO₂まで燃焼させることができるので、高温を得ることは比較的容易になり、火床のような開放炉でも精錬が可能になる。その場合でも、たたら製鉄における大鍛冶のように、半溶融状態で精錬する場合と、小とはいえ溶融プールを作って精錬する砂鉄脱炭精錬法とは大きな相違がある。溶融プールを維持することは、例え木炭を十分に燃焼できても、容易ではなかったはずである。事実、近代ヨーロッパにあっても、長焰を生かした反射炉を使えるまでは、溶融プールを使っただけの精錬には成功しなかったほどである。

したがって、古代あるいは中世日本において、小規模であれ、溶融プールを作って二次精錬していたとすれば、技術史的には画期的なことだったのであり、それだけに仮説の検証には慎重さが必要なのである。

3

砂鉄脱炭精錬法の概要

佐々木稔氏らが、5～7世紀の古墳から出土する鉄器には、漢代に始まった炒鋼法による製品が圧倒的に多いと報告したのが1983年である¹⁾。たまたまその頃、稲荷山鉄剣も炒鋼法によるものと推定され、製鉄史研究者の間に大きな波紋を巻き起こした。その後、佐々木氏は更に論考を進め、1985年「ふたたび古代の炒鋼法について」²⁾において、介在物組成の検討から、日本においても脱炭を目的として砂鉄を鉄浴中に添加する砂鉄脱炭法が行われていた可能性について言及した。

これを受けたのが赤沼英男氏である。氏は1990年「古代から中世における北の鉄の変遷」³⁾において、東北地方出土の鉄器遺物に高Pで含Tiの介在物が多いことを根拠に、これらの状況を直接製鉄法では合理的に説明できないとして、素材の銑鉄の他地域からの移入を含め「砂鉄脱炭法」によるものであると規定した。その後、赤沼氏は「北沢遺跡出土“鉄滓”の金属学的解析」⁴⁾を経て、1995年「いわゆる半地下式堅型炉の性格の再検討」⁵⁾において、氏の「砂鉄脱炭説」を総合的に纏めると共に、一般的には『季刊考古学』に紹介し^{8,9)}、1997年には本誌にもその一部を載せている¹⁰⁾。

その結果、これらの赤沼氏の研究結果は、中世文献史家の福田豊彦氏の高い評価を得て⁷⁾、1997年には赤沼氏と福田氏は共著論文「鉄の生産と流通からみた北方世界」⁶⁾を書くに至り、その論文において一連の学説の集大成が行われている。そもそもの砂鉄脱炭説の提唱者であった佐々木稔氏も、最新論文の「日本刀と大鋸の成立過程」¹³⁾で、赤沼説を強く支持している。

それに対して、赤沼説に対する直接的な反論は未だ見られない。それは最新の赤沼・福田論文において「反論」に言及した記載が無いことから推定できる。ただ直接的ではないが、村上英之助氏が佐々木氏の「炒鋼」説に疑問を呈し、『たたら研究』の誌上で数次にわたり討論を行った経過¹⁴⁾があるが、主な論点が古代ヨーロッパにおける間接法に絡むものであり、赤沼説にふれたものではない。

このような状況ではあるが、赤沼氏が砂鉄脱炭説の論拠として挙げている項目には、筆者の見るところいくつか疑問がある。以下、個々に見解を述べるが、その前に、赤沼氏が砂鉄脱炭説を唱えるに至った主な金属学的な根拠を、一連の論文³⁻⁶⁾に沿って整理しておきたい。筆者なりの理解で箇条書きに示すと次の通りである。

(1) 高P-含Tiの鉄遺物が中世遺跡から、数多く見つかる。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を0.176%含む銑鉄塊と、Pは0.006~0.034%と低いTiを含む銅塊およびPを0.064%含む鉄滓が出土している。同時に出土した砂鉄のPは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⁴⁾によっているが、一連の報告書で鉄滓と砂鉄の分析値が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。[注記1]を参照されたい]
- (3) 北沢遺跡に限らず、青森県の杣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たが、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。
- (4) 杣沢遺跡などの鉄滓中には、ルチル(TiO_2)に近いものから、チタンの炭窒化物 $Ti(C, N)$ まで存在しており、炉内で溶融銑鉄とスラグ浴が接触する状態が存在していたと推定される。

さて、それでは以上のような各論拠に対して、筆者の意見を逐次述べたい。

4 砂鉄製錬材はPが低い

佐々木稔氏は、1996年に「遺跡が語る古代日本の鉄」という解説記事¹⁵⁾を本誌に載せている。その中で氏は「古代の鉄関連遺跡から出土した砂鉄の含有量(0.0数%以下)から、それを始発原料に銑鉄を経由して間接に、あるいは直接に銅を製造したと仮定した場合に、銅中のP分が0.1%を越すことはない」と筆者は考えている」と述べている。これが正しいければ、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鋳について』¹⁶⁾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」¹⁷⁾によれば、Pが0.022%の砂鉄を用いて、Pが0.114%の鋳を得ている。実験たたらでは、砂鉄中のPが銑や鋳になると3~5倍になっている例があるのである。

また後ほど図1に示すが、日本の砂鉄には、通説通り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。更にいえば、燃料および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%以下の松炭や横炭を選んで使っている。事実、古代や中世に用いられた木炭中のP分析例では、0.01~0.13%にばらついており、平均的には0.06%程度である[注記2]。古代製鉄ではおそらく木炭比が10倍前後と非常に高く、木炭から入ってくるPが製品鉄に濃化したとすれば、それだけでも0.2%は越えてしまう。このような点も考慮する必要がある。

以上によって、銑や鋳に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¹⁵⁾、砂鉄並みなのである。したがって、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議論することには慎重でなければならないのである。

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の関係を直接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、分析例を載せる各種報告書[注記3]から、砂鉄中のP含有量分布と、砂鉄始発の鉄滓中のP含有量の分布を調べて見た。結果を対比して図1に示す。なお、作図にあたっては、砂鉄製錬の鉄滓であるか否かは、鉄滓中の TiO_2 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。

図1から明らかなように、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、鉄滓中のPが砂鉄より数倍高くなっているからといっ

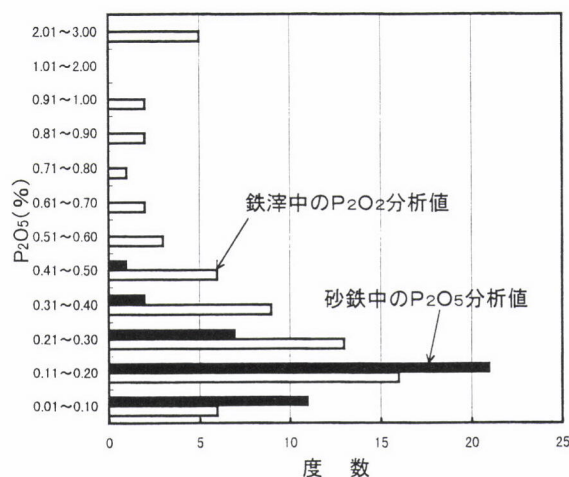


図1 砂鉄中と鉄滓中の P_2O_5 分析値分布

て、それは砂鉄製鉄において通常的に起こっていたことであり、これも砂鉄脱炭説の証拠とはなり得ない。

5 滓・鉄・鉬間のP分配理論

それでは、製鉄中のPの挙動に関して製鉄理論的にはどうなっているであろうか。鉄滓と溶鉄の間に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、古代製鉄を模したFeO-SiO₂系鉄滓に関するP₂O₅の活量について直接的な数値は得られていない。そのため、各種のP₂O₅活量報告値をもとにして、高炉スラグを対象としたTurkdoganの方法¹⁸⁾(『鉄鋼便覧 I 基礎』にも紹介されている)に基づき検討を進める。

Turkdoganの考え方は、溶鉄中のPとOの活量とスラグ中のP₂O₅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P₂O₅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、溶鉄中の[P]と鉄滓中の[P₂O₅活量]の関係式を導出した結果は、次の通りである。なお導出過程は[注記4]に示す。

$$\text{Log}(\%P) = 0.5\text{Log}(\%P_2O_5) - 2.5\text{Log}(\alpha_{FeO}) + (16.962 - 0.56F - 21,142/T) + \text{Log}(\gamma_P)$$

ここにFはスラグの組成で決まるファクターで、各組成をモル比で示すと

$$F = 22N_{CaO} + 15N_{MgO} + 12N_{FeO} - 2N_{SiO_2}$$

である。また、 γ_P はC飽和の溶鉄中の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]に示す。

今、 $N_{CaO}=0.05$ 、 $N_{MgO}=0.01$ 、 $N_{FeO}=0.50$ 、 $N_{SiO_2}=0.40$ とすると、 $F=6.5$ となる。またその場合の鉄滓中のFeOの活量(α_{FeO})は約0.5であるから、鉄滓中の%P₂O₅に平衡する鉄鉄中の%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活量を一部推定で求めたところもあるので、絶対値には信を置けないが、それでも実例と対比して大きな違和感がない。

おおまかに言えば、鉄滓と溶鉄間の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℃以上では溶鉄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鉄鉄を経ずに、固相あるいは半溶融状態で鉄や鉬を作ることがむしろ一般的であった。その場合の固相の鉄は温度的には γ (オーステナイト)鉄である。当然のことながら、 γ 鉄は溶融状態の鉄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。結果を表1に併記しているので様子が分かるであろうが、鉄鉄に比べて、3分の1程度しかPを固溶しない。

表1 鉄滓中のP₂O₅(%)と溶鉄および γ 鉄中のP(%)

鉄滓 P ₂ O ₅ %	区 分	温度(℃)と平衡P濃度(%)				
		1150	1200	1250	1300	1350
0.03 %	鉄	0.003	0.009	0.030	0.087	0.242
	γ	0.002	0.005	0.011	0.027	0.059
0.10 %	鉄	0.005	0.017	0.054	0.160	0.443
	γ	0.003	0.008	0.021	0.049	0.108
0.30 %	鉄	0.008	0.029	0.093	0.277	0.766
	γ	0.006	0.015	0.036	0.085	0.188
1.00 %	鉄	0.015	0.053	0.170	0.505	1.399
	γ	0.010	0.027	0.066	0.154	0.342

もちろん、鉬には、鉄鉄を経てできる場合もあるだろう。その場合は、溶鉄に含まれていたPを引継ぐことになるが、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、鉬中のP分を著しく下げるに違いない。すなわち、低温製鉄になればなるほど、二重の意味で低P化が推進されるのである。

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、意味を為さないことがあることに留意しなければならぬ。例え原料中のPが高くとも、低温で製鉄している限り、溶鉄側や 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。

なお、 γ 鉄(鉬)と鉄の間にPがどのように配分されるか、古代出土の鉄遺物のP分布を、そのC量別に調べてみた。資料としては、[注記3]に東潮氏の収録資料¹⁹⁾を加えた。結果を図2に示すが、Cが2.5%以上のグループすなわち鉄とCが2.5%以下の鉬の場合を比較すると、明らかに前者のPが高く、熱力学的な計算結果を裏付けている。

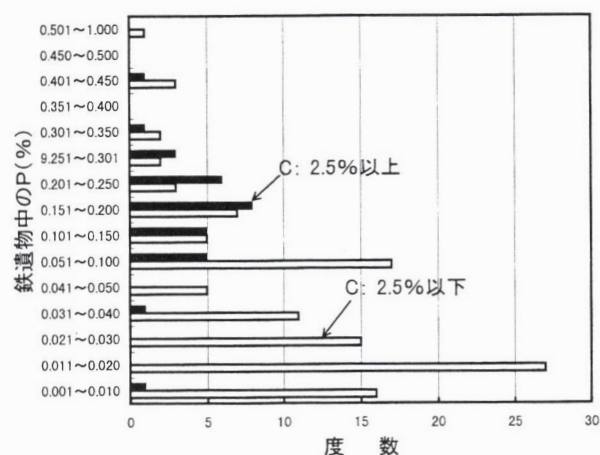


図2 鉄遺物中の鉄と鉄によるPの差

6 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見よう。赤沼氏が、北沢遺跡の考察で、原料銑鉄中のPが砂鉄脱炭によって、ほとんど全て鉄滓中に移行するという質量バランスを考えているからである。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いるわけである。

しかし我々は、酸性転炉では脱Pができなかった歴史を良く知っている。高CaO滓を使用した塩基性転炉でさえ、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。

また、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しても、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100kgの銑鉄から1kgすなわち1%分のCを脱炭するとして、簡単な計算をして見よう。1%のCの脱炭に要する理論 Fe_3O_4 量は約3kgで、その反応の吸熱は11,700kJである。これによって温度は約100°C下がる。更に、添加された Fe_3O_4 分を加熱するのに4,000kJ程度を要する。実際的には鉄滓に行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°Cの温度低下がある。更にCが1%下がることで融点が約100°C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°C分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、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°Cまるまる必要とすることもないが、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。砂鉄脱炭説の成立するためには、その具体像がどうしても必要であろう。

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、このようなことが起こるためには CO_2 分圧を数%以下に維持しなければならず、起こり難いように思われる。し

かし、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 TiO_2 や Ti(C, N) ができ得るのは、熱力学の教えるところである。しかし、反応速度を考慮したり、かなりの量の FeO が鉄滓中に残存していることを考慮すると、おそらくその反応機構は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大きな異論はない。

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、その銑に含Tiスラグが接触すれば状況は同じことである。

また、この場合の溶銑は還元鉄が白熱木炭に接触してきたパチンコ玉状の銑鉄であったかも知れない。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。

7 おわりに

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関して、その検証過程について、冶金学的な面からの再検討を行った。その結果は、赤沼氏が砂鉄脱炭法の証左として用いた事実が、必ずしも十分な根拠とはなっていないことを明らかにしたと思う。

もちろんこのことが直ちに仮説としての砂鉄脱炭仮説を全面否定するものではない。とは言いながら、現在段階では、砂鉄脱炭説の実証からもほど遠く、それが定説的な形で歴史分野の論文に引用され続けることは避けなければならぬまい。

それは、赤沼説が銑鉄素材の流通や移入を前提としており、その銑鉄は中国から輸入されたものであろうという形で、歴史学分野にフィードバックされている¹¹⁾からである。このような議論は、古代・中世の社会の理解に極めて大きな影響を与えることであり、その基礎事実に対して、もっと精度を上げた議論をして行くのが、鉄鋼技術の分野にある我々の責務であろう。

なお、本稿はタイトルを「古代日本に間接製鉄法があったか」としている。赤沼氏の論考には、中世資料も含まれているので、「古代および中世日本」とすべきであるが、冗長なので「古代」で代表させた。また本稿は、砂鉄脱炭精錬法に対して否定的なだけで、古代における大鍛冶的な間接法まで全面否定するものではないのは、改めていうまでもない。

[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、網掛けイタリック体の数値は金属分としての表示。一見して金属%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。どれを正とするかで、論旨さえ変わる可能性がある。

[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%)などの紹介がある。

[注記3] 資料収録論文としては、文献1)、2)、5)、9)、10)、15)の他に以下を参考にした。もちろん重複記載分は除いている。

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、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, (1985)、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滓」『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, (1984)、岡田廣吉「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」『ふえらむ』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、つぎのようにして求めた。(J/mole)

$$\begin{aligned} P_2 + 2.5O_2 &= P_2O_5 & \Delta G &= -1,546,600 + 515.9T \\ 5FeO &= 5Fe + 2.5O_2 & \Delta G &= 1,296,845 - 312.46T \\ 2P &= P_2 & \Delta G &= 244,340 + 38.5T \\ \therefore 2P + 5FeO &= P_2O_5 + 5Fe & \Delta G &= -5,415 + 241.96T \\ \text{Log } \alpha_P &= 0.5 \text{Log } \alpha_{P_2O_5} - 2.5 \text{Log } \alpha_{FeO} + (6.35 - 142/T) \end{aligned}$$

ここで、鉄滓中の P_2O_5 活量係数を $\gamma_{P_2O_5}$ とすると、Turkdoganが求めた結果は次のようになっている。

$$\text{Log } \gamma_{P_2O_5} = -1.12F - 42,000/T + 23.58$$

ただし、 $F = 22N_{CaO} + 15N_{MgO} + 12N_{FeO} - 2N_{SiO_2}$ である。

$$\therefore \alpha_{P_2O_5} = \gamma_{P_2O_5} \quad N_{P_2O_5} = \gamma_{P_2O_5} [\%P_2O_5] / 200$$

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)に良く合っているので、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 γ_P については、Frobergら(Metall. Trans., 1B, 1970)が1600°Cで $\text{Ln } \gamma_P = 1.80$ と求めた結果を利用して、正則溶液モデルに基づき $\text{Log } \gamma_P = 1465/T$ と求めた。

また、 γ 鉄中の γ_P 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、

$$\text{Log } (\gamma_P) = 0.4343(16.598 + 2.403T/100000 - 9537/T - 12505/T^2 - 0.9836 \text{Ln}(T))$$

とした。以上を整理すると、

$$\begin{aligned} \text{Log } (\%P) &= 0.5 \text{Log } (\%P_2O_5) - 2.5 \text{Log } (\alpha_{FeO}) \\ &\quad + (16.962 - 0.56F - 21,142/T) - \text{Log } (\gamma_P) \end{aligned}$$

となる。

表2 北沢遺跡出土品のP関連分析値

分析資料名	文献	T. Fe	P ₂ O ₅	TiO ₂	SiO ₂
鉄滓 GK H22	4)	46.26	0.064	13.9	42.05
	5)	20.65	0.027	9.15	53.01
	6)	20.65	0.117	5.49	53.01
銑鉄塊 GK H25	4)	15.53	0.008	5.25	35.49
鉄滓 GK H25	5)	29.58	0.233	20.60	26.71
鉄滓 GK H25	6)	29.58	0.014	12.35	26.71
排滓場の砂鉄	4)	61.93	0.017	7.05	1.97
	5)	61.93	0.078	11.76	1.97
	5)	54.65	0.142	8.60	8.7
	6)	61.93	0.039	7.05	1.97

引用文献

- 1) 佐々木稔：古代における炒鋼法とその製品，日本製鉄史論集，(1983)，615.
- 2) 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)，40.
- 3) 赤沼英男：古代から中世における北の鉄の変遷，北の鉄文化，(1990)，74.
- 4) 赤沼英男：北沢遺跡出土“鉄滓”の金属学的解析，北沢遺跡群，新潟県豊浦町教育委員会編，(1992)，1.
- 5) 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)，11.
- 6) 赤沼英男，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，72(1997)，1.

- 7) 福田豊彦：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(1993)，23.
- 8) 赤沼英男：遺物の解析結果からみた半地下式竪型炉の性格，*季刊考古学*，57(1996)，41.
- 9) 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)，53.
- 10) 赤沼英男：“みちのく”の地から中世の鉄をみる，*ふえらむ*，2(1997)，44.
- 11) 例えば，中島圭一：日本の中世貨幣と国家，越境する貨幣，*歴史学研究会編*，(1999)，109.
- 12) 新井 宏：まぼろしの古代尺，*吉川弘文館*，(1992)
- 13) 佐々木稔：日本刀と大鎧の成立過程，*歴史学研究*，730(1999)，35.
- 14) 村上英之助：佐々木氏の「炒鋼」説を疑う，*たたら研究*，31(1990)，60以降数回.
- 15) 佐々木稔：遺跡が語る古代日本の鉄，*ふえらむ*，1(1996)，264.
- 16) たたら製鉄の復元とその鋸について，*日本鉄鋼協会特別報告書*，(1971)
- 17) 加藤 誠，天野武弘：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*，(1983)，513.
- 18) E. T. Turkdogan and J. Pearson：JISI，175(1953)，393.
- 19) 東 潮：鉄挺の基礎研究，*考古学論攷*，12(1987)，128.

(2000年5月2日受付)