

鍛冶による瓦用鉄釘の加炭および脱炭

加藤 将彦*・平井 昭司*

Carburizing and Decarburizing of Iron Nails for Roofing Tiles by Smithing

Masahiko KATO and Shoji HIRAI

Synopsis : Purpose of this study for the possibility of development from mild steel or soft iron to steel, to smith using iron nails for roofing tiles with low concentration of the carbon as source material.

It analyzed to the change of carbon concentration and the structural change of a metal structure in iron made in each process of the smith. The smith similar to making the Japanese sword after the iron nail had been made detailed like the plate.

The analysis used the furnace-combustion infrared absorption method for the determinate of the carbon, and used an optical microscopy and the EPMA analysis for the analysis of a metal structure.

As a result, that was rose up to about 2.6% of the carbon in the mass of iron after carburizing from about 0.1–0.3% of the carbon in iron nail of source material. At the same time, graphite flakes extracted in metal structure, that it was the gray cast iron. The concentration of the carbon decreased to about 0.6% in the iron material after smithed, and then graphite flakes were lost.

It was confirmed to be able to adjust the concentration of the carbon, which develop from iron with low concentration of the carbon to steel.

Key words: iron nails for roofing tiles; smithing; carburizing; decarburizing; EPMA analysis.

1. はじめに

1・1 背景

1636年に建立された京都・西本願寺御影堂は、国の重要文化財に指定されており、1994年12月には本願寺境内地がユネスコの世界文化遺産に登録された。建立以来、約370年の間に大小数回の修復が行われてきたが、老朽化が激しく、1998年から2008年にかけての平成大修復が現在行われている。

今回の修復では、1810年に行われた大修復以来、御影堂を覆っている約11万5千枚全ての屋根瓦の葺き替えも行われ、屋根瓦を留めていた瓦用鉄釘も全て抜き取られた。Fig. 1に瓦用鉄釘の外観を示す。文化的価値から後世に残

すため、状態の良いものは防錆化し再利用するが、再利用できないものの一部は材質や特性を自然科学的方法で調査するために提供された。分析の結果、これらの瓦用鉄釘は奥出雲産の砂鉄を原料とした鉄鋼であることが判明している¹⁾。

古来より奥出雲地方からの砂鉄を原料とした鉄材を用いて良質な刀剣が製作されていることを考えると、解体修理に伴って提供された西本願寺御影堂の瓦用鉄釘も加工することによって同等な刀剣類になると思われる。しかしながら、この鉄釘の状態では炭素濃度があまりにも低過ぎて、このままでは刀剣類へと加工することができない。そのため、本研究では、この鉄釘を始発物質として浸炭を行う鍛冶と鉄材作りの鍛造を行い、炭素濃度及び金属組織を調整することにより、軟鋼あるいは軟鉄から鋼への展開の可能性を探ることを目的とした。各工程における炭素濃度の挙動と金属組織の観察を行い、調整法と金属組織の関係を調査する。

2. 実験

2・1 瓦用鉄釘

使用した瓦用鉄釘は、Fig. 1に示すように5本の鉄釘である。各瓦用鉄釘の形状は、長さ約30~40 cm、重さ約

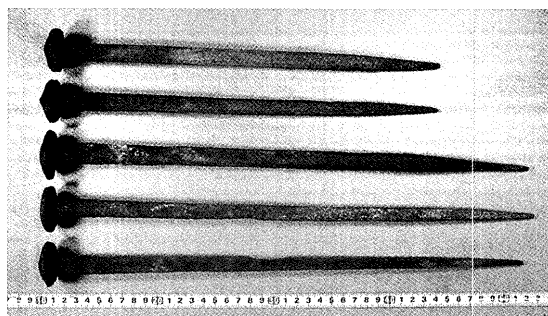


Fig. 1. Iron nails for roofing tiles of Nishi-Honganji.

平成19年12月3日受付 平成20年4月2日受理 (Received on Dec. 3, 2007; Accepted on Apr. 2, 2008)

* 武蔵工業大学 (Musashi Institute of Technology, 1-28-1 Tamazutsumi Setagaya-ku Tokyo 158-8557)

Table 1. Analytical results for iron nails for roofing tiles.

	element	ppm
*	C	40~4100
*	S	30~70
**	P	180~1000
**	Si	100~1400
	Na	1.6~110
	Al	23~680
	Ti	<25~59
	V	0.53~30
	Cr	4.0~51
	Mn	1.0~79
	Fe	≒ 100%
	Co	63~290
	Ni	38~320
	Cu	27~100
	Ga	10~44
	As	6.4~40
	Mo	8.9~32
	Sb	0.78~3.9
	La	0.1~0.74
	W	0.82~9.4
	Au	0.0048~0.11

*:Furnace-combustion infrared analysis

**:ICP-AES

No mark :INAA

350~550 g, 頭部は円形でお椀を伏せたような状態で, 先端部は四角錐を成している。頭部に近い辺りでは瓦と接しても割れないように多少角が取れており, 中央部分で約1 cm角をしている。表面は, 先端部の木部に突き刺さっていた部分では, 多少錆びていたが褐色の比較的滑らかな状態であり, 中央部から頭部にかけては粘土と接していた部分あるいは雨ざらしになっていた部分であり, 先端部よりはざらざらした錆びの状態であった。いずれの鉄釘も表面に薄く錆びが発生しているが, 内部は健全な金属状態になっている。

Table 1にこれまでに分析された瓦用鉄釘の分析結果を示す。*印は燃焼赤外線吸収法(Furnace-combustion infrared analysis), **印はICP発光分光分析法(ICP-AES), 無印は中性子放射化分析法(INAA)による分析結果を示している。江戸時代に製造された御影堂の瓦用鉄釘のC濃度は, 燃焼赤外線吸収法により分析すると, 軟鉄あるいは軟鋼に分類されるほど低い。また, 中性子放射化分析を行うと, Fe濃度が約100%であり, 不純物元素の含有量が少なく, 良質な材質の鉄鋼であることが分かる¹⁾。さらに, 中性子放射化分析のAsとSbの定量結果からのAsとSb濃度比^{2,3)}が, どの鉄釘でも奥出雲地方の砂鉄を原料とした鉄鋼と同様な約10の値を示すことから, 奥出雲地方の砂鉄を原料とした鉄鋼であることも判明した¹⁾。

2・2 鍛冶

2004年7月17日に千葉県市川市の山下浩郎刀匠の鍛冶場にて, 瓦用鉄釘5本を使用して鍛冶を行った。まず, 鉄釘3本(Iron nail 1~3)をそれぞれ表面の錆びを落として圧延し, 細かく切断して, Fig. 2に示すように板状の鉄片を作製した。3本の鉄釘から切断された鉄片の重量は全部で約920 gである。これらの鉄片を板状に細かくした各鉄片の形状は, 約1 cm×約2 cm×約1 mmである。数回に分け

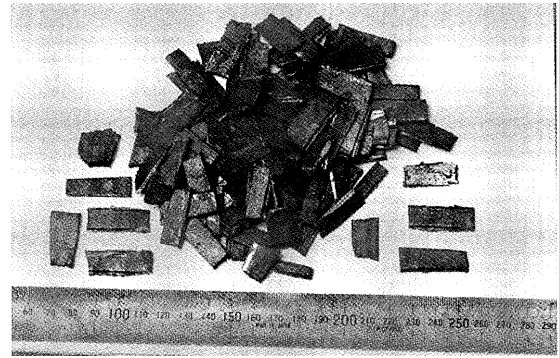


Fig. 2. Plates of iron nail before carburizing.

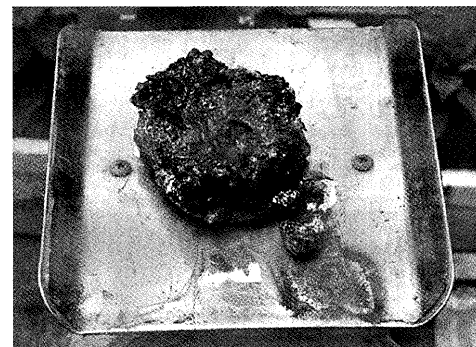


Fig. 3. Mass of iron after carburizing.

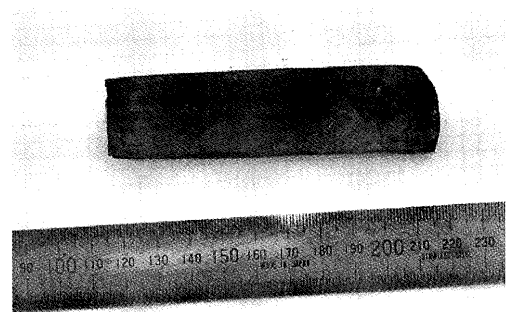


Fig. 4. Iron material after smithing.

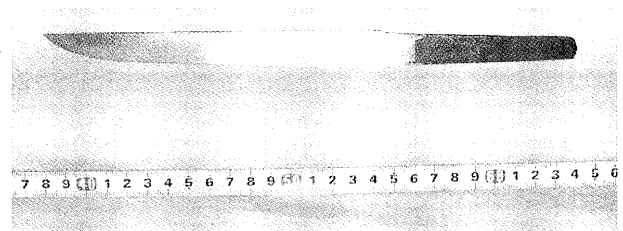


Fig. 5. Made knife.

て鍛冶炉中の木炭(松炭)床に投入し, 還元雰囲気の中で溶解させた。その結果, Fig. 3に示すような浸炭したと思われる鉄塊約800 gが生成した。この鉄塊に, 粘土汁を付けて再び炉中に入れ溶解し, 繰り返し鍛錬(折り返し7回)を行って Fig. 4に示す板状の鉄材(約2.5 cm×約10 cm×約1 cm)約220 gを鍛造した。後日, この鍛造した鉄材より Fig. 5に示す刀子を作製した。同様にして, 残りの鉄釘2

本(860 g)についても溶解・鍛造を行った。

3. 分析試料

各作業工程における鉄中のC濃度及び金属組織を調査するため、始発原料物質として用いた鉄片、溶解後の鉄塊及び鍛造後の鉄材から一部分を採取し、分析試料とした。自動切断機及び手動ダイヤモンドカッターを用いて、各試料より約0.1 gのものを3点ずつ切片採取して燃焼赤外線吸収法に用いる分析試料とした。その際、表面の汚れ及び錆は削り落とし、金属部分のみを採取した。また、光学顕微鏡による金属組織の観察及びEPMA分析に用いる試料には、直径1インチの埋め込み用リングに収まる大きさに採取したものを分析試料として採取した。

4. 分析法

4.1 燃焼赤外線吸収法

炭素及び硫黄の定量には炭素・硫黄分析装置：EMIA-510（堀場製作所製）を使用した。Table 2に分析条件を示す。一般に本法では分析対象の鉄鋼試料中の炭素又は硫黄濃度とほぼ類似した濃度の認証鉄鋼標準物質を用いて校正を行い、炭素及び硫黄濃度を定量するが、文化財資料のように多くの試料を採取できない場合には、校正後にあらゆる濃度範囲を測定できる方法を適用しなければならない。そのため、0.5 g以下の微量試料（認証鉄鋼標準物質）で、どのような分析結果が出力されるかを予め調査し、測定値と認証値とを比較する濃度補正曲線⁴⁾を作成し、炭素及び硫黄濃度を算出した。使用した認証鉄鋼標準物質はTable 3に示す6種類の日本鉄鋼認証標準物質（JSS: Japanese Iron and steel Certified Reference Materials）であり、分析には各種類0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5 gを使用した。また、機器の校正には、炭素についてはJSS057-6 (C: 0.52 mass%), 硫黄についてはJSS242-10 (S: 0.030 mass%)を、それぞれ0.1 gずつ使用した。測定の際の助燃剤は、堀場製作所製

Table 2. Experimental conditions of a carbon-sulfur analyzer.

Heater temperature	Measuring time		Waiting time
	Carbon	Sulfur	
1450°C	60s	70s	3s

Table 3. JSS standard samples.

Samples	Concentration (%)	
	Carbon	Sulfur
* JSS057-6	0.52	0.0057
* JSS242-10	—	0.030
JSS030-7	0.196	0.0076
JSS102-6	4.73	0.0177
JSS174-7	0.042	—
JSS243-4	—	0.346

*: calibration samples

EMIA/EMGA用粒状スズとC, S定量用助燃剤タングステン粉(WJ1-12)の混合助燃剤であり、試料重量に対してスズを等量、タングステンを2倍量使用した。

4.2 光学顕微鏡法

各鍛冶工程における鉄試料中の金属組織の構造を調査するため、光学顕微鏡を用いて金属組織の観察を行った。各試料よりダイヤモンドカッターを使用して採取した試料を直径1インチの大きさの埋め込み用リングに入れ、エポキシ系樹脂で埋め込み、硬化させた後に研磨を行った。研磨後、3%ナイトル液（硝酸：エタノール=3:100）によりエッチングを行い、金属組織の現出を確認し、顕微鏡観察を行った。観察はNikon EPIPHOT 300を使用し、倍率100倍で行った。

4.3 EPMA（電子プローブマイクロアナライザ）分析

微小領域における元素分布を調査するため、電子プローブマイクロアナライザー：JXA-8200（（株）日本電子製）を使用してEPMA分析を行った。顕微鏡観察をした試料の表面を再び研磨し、EPMA分析用試料とした。その後、非導電体による帯電の影響を防ぐため、分析面にAuの蒸着を行い、加速電圧：15 kV、照射電流： 1.1×10^{-7} A、ビーム径：1 μ mの条件で、計11元素(C, O, Mg, Al, Si, P, S, K, Ca, Ti, Fe)のマッピングを行った。マッピングの条件は測定視野：400×400 μ m、画素サイズ：1 μ m、画素数：16万ピクセル、計数時間：10 ms/1ピクセルである。マッピング像の明るさは、測定視野内で最も高い強度(count)を最高値とし、0 (count)を最低値として示している。

5. 結果及び考察

5.1 燃焼赤外線吸収法による測定結果

燃焼赤外線吸収法によるC濃度の定量結果をFig. 6に、S濃度の定量結果をFig. 7に示す。Fig. 6より始発原料物質である3本の鉄釘中ではC濃度が約0.1%以下～約0.3%程度であったが、溶解後の鉄塊では約2.6%まで上昇していた。このことは、鍛冶炉中の木炭の燃焼に由来する炭素還元雰囲気から鉄中に多く取り込まれたためと思われる。その後、

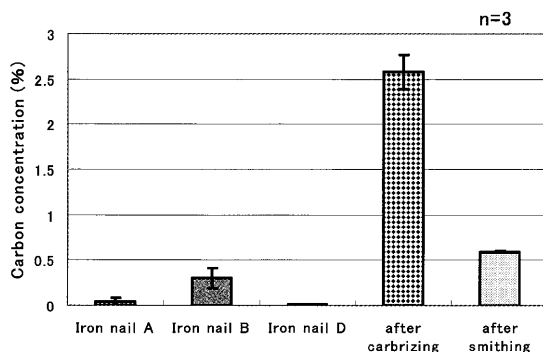


Fig. 6. Analytical result for carbon concentration.

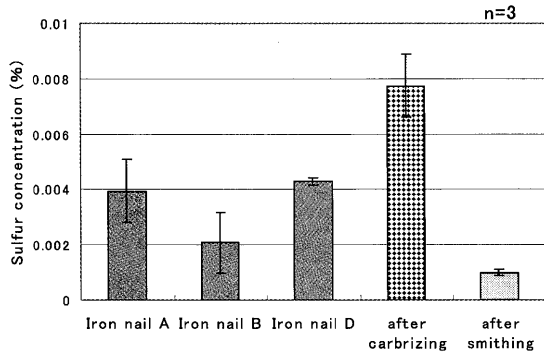


Fig. 7. Analytical result for sulfur concentration.

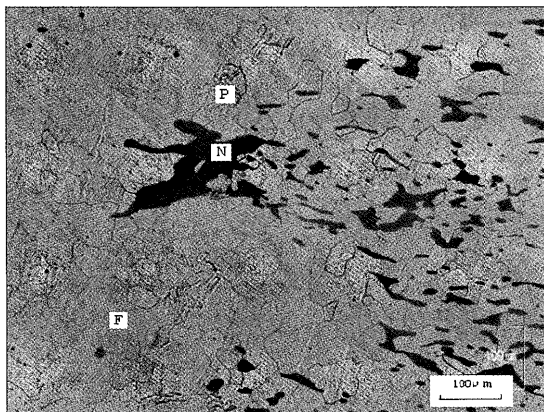


Fig. 8. Metal structure of iron nail: Originating material (F: ferrite, P: pearlite, N: non-metal inclusion) ($\times 100$).

酸化雰囲気での鍛造過程により、折り返し7回を経た鉄材中ではC濃度が約0.6%まで下がっていた。すなわち、ここでは脱炭が起こっており、鍛造の過程で鉄中に取り込まれた炭素が酸化雰囲気の中で再度燃焼したためと思われる。また、測定値のばらつきから、鉄釘中では炭素の分布状況が不均一なものであることが考えられるが、鍛造後の鉄材では測定値のばらつきが小さく収まっていた。このことから、始め不均一だったC濃度が鍛造の過程で均一になっていくと思われる。

また、Fig. 7に示すように、砂鉄を原料とした試料であるため、鉄釘中のS濃度は約0.004%と低かった。浸炭作業を経た鍛造後では更にS濃度が低下し、約0.001%となっていた。この結果から、鍛造過程で更に不純物成分が取り除かれたことが窺える。刀子の鍛造では更に折り返し鍛錬を行うため、更にS濃度は低下することが予想される。

5・2 光学顕微鏡及びEPMA分析による金属組織の観察結果

5・2・1 始発原料物質：鉄釘

Fig. 8に始発原料物質である鉄釘の光学顕微鏡像を示す。試料内部ではフェライトとごく僅かにパーライトの析出が見られ、多くの細かい非金属介在物も存在している。パー

ライトの存在は少なく、フェライトの分布がほとんどであることから、C濃度が非常に低い。Fig. 9に鉄釘内部のEPMAマッピング像を示す。金属部分にはFeの信号が集中しており、非金属介在物部分ではFeの強度は低く、O, Al, Si, Ca, Tiが集中して分布している。Tiは砂鉄を原料とした製鉄の際の特有な不純物成分である。少量のFeとTi, Oが分布していることから、砂鉄中の含有化合物であるチタン鉄鉱 (Ilmenite: FeTiO_3 あるいはUlvospinel: Fe_2TiO_4) となっている可能性が考えられる。また、O, Al, Si, Caは滓成分であり、元素の分布状況から SiO_2 や少量のFeの存在から鉄滓中の主な含有化合物であるファイヤライト (Fayalite: Fe_2SiO_4) も存在していることが推測される。鉄釘作成時の製錬及び鍛造過程で除去しきれずに原料の砂鉄より残留しているものと推察できる。

5・2・2 溶解後：鉄塊

Fig.10に溶解後の鉄塊の光学顕微鏡像を示す。フェライト及び僅かなパーライトの素地に線状の組織が無数に析出している。Fig.11にEPMA解析像を示す。左側部分に見られるCの強度分布は埋め込み剤の樹脂である。全体にFeが強い強度で現れているが、線状の組織部分にはFeは存在していない。ここではCの強度が強く現れていることが分かり、形状からネズミ鋳鉄特有の片状黒鉛組織である。このことから、溶解後の鉄塊中では、溶解過程における雰囲気からの炭素が鉄中に吸炭して片状黒鉛となり、急激なC濃度上昇の要因となることが分かった。始発原料物質の鉄釘中に見られたTiやAl, Si, Caを主成分とする介在物は観察されなかった。

5・2・3 鍛造後：鉄材

Fig.12に鍛造後の鉄材の光学顕微鏡像を示す。ここでは溶解後の鉄塊中に見られた片状黒鉛組織が見られず、僅かに非金属介在物の存在が確認できる。Fig.13にEPMAマッピング像を示す。Feがほぼ全体に強い強度で現れており、ここでもCの分布は見られない。これらの結果から、溶解後の鉄塊から片状黒鉛がなくなり、C濃度が低下している。また、非金属介在物部分ではO, Al, Siの分布が見られた。Feの分布する部分には見られないOが非金属介在物部分には存在し、AlやSiと結合して Al_2O_3 や SiO_2 の化合物となって存在していることが考えられる。これらの元素の存在は、鍛造時に用いた粘土汁に由来し、僅かに金属組織中に滓成分として残存しているものと推察できる。これらの不純物成分は、刀子に加工する際には更に鍛錬を行ったため、さらに除去されていることが予想される。

6. 結論

C濃度が低い本願寺御影堂の瓦用鉄釘を始発原料物質として鍛冶を行い、軟鋼あるいは軟鉄から鋼への展開の可能性を探ることを目的とした。鍛冶の各工程で作製された鉄

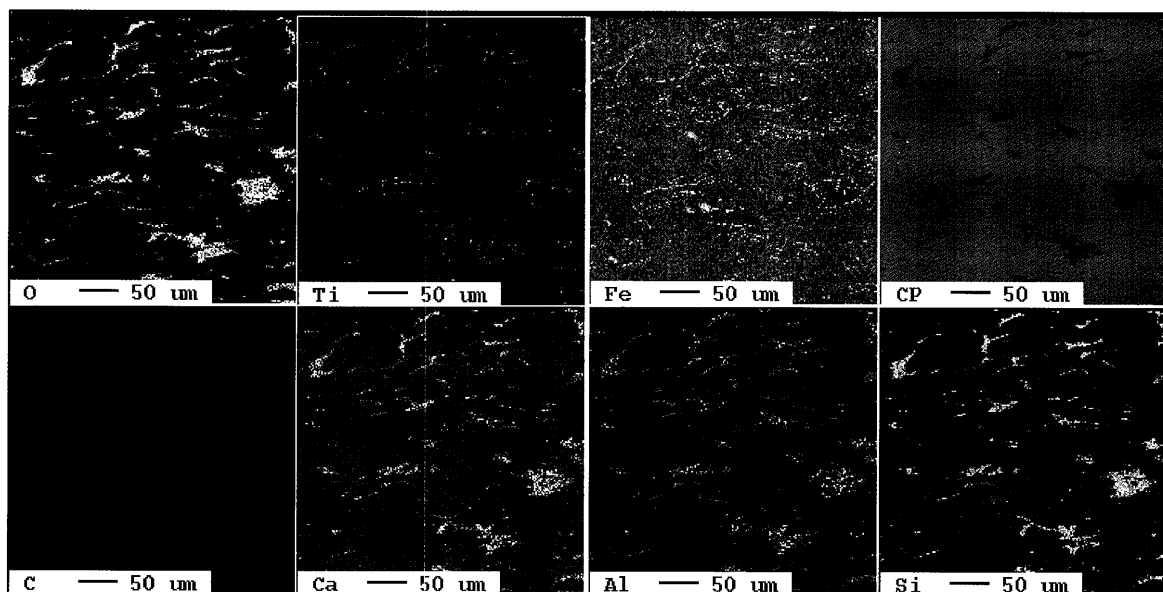


Fig. 9. EPMA mapping images of iron nail: Before carburizing (originating material).

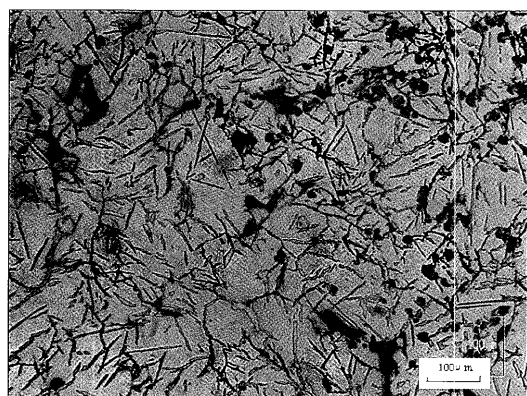


Fig. 10. Metal structure of mass of iron: After carburizing (×100).

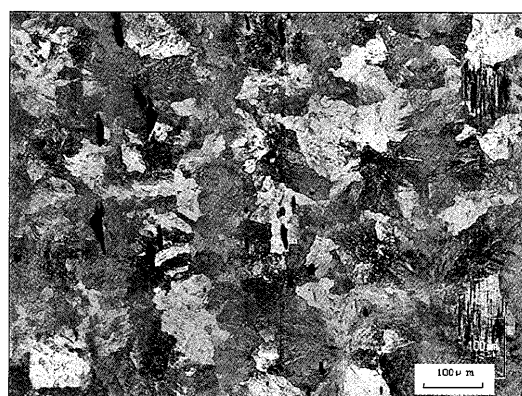


Fig. 12. Metal structure of iron material: After smithing (×100).

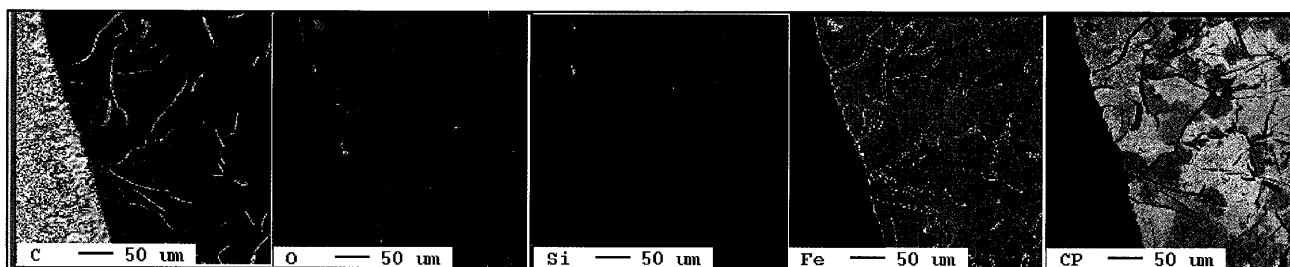


Fig. 11. EPMA mapping images of mass of iron: After carburizing.

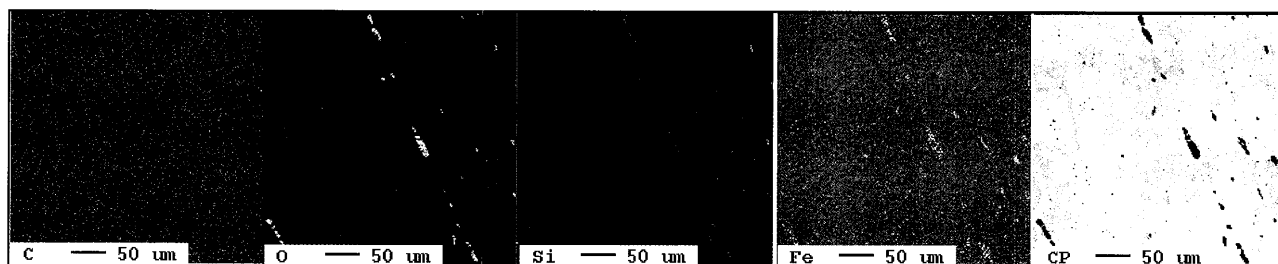


Fig. 13. EPMA mapping images of iron material: After smithing.

材中のC濃度の変動及び金属組織の構造変化に注目して分析・調査を進めた。

燃烧赤外線吸収法によるC濃度の定量結果より、原料の鉄釘中では約0.1%以下～約0.3%、であったC濃度が、溶解後の鉄塊では約2.6%まで上昇し、鍛造後の鉄材では約0.6%まで低下した。鍛冶過程において還元雰囲気からの炭素が鉄中に吸炭したことによるC濃度の上昇と、鍛造時の脱炭によりC濃度の低下が起きていた。

光学顕微鏡法及びEPMA法による微小領域における元素分布分析から、浸炭後のC濃度上昇に伴ってねずみ鑄鉄特有の片状黒鉛が析出し、鍛造時の脱炭によるC濃度低下に伴って片状黒鉛はなくなっていた。この点から、片状黒鉛の存在が鍛冶過程のC濃度の変化に最も寄与する様子が見られた。

以上の実験より、本願寺御影堂の瓦用鉄釘のようなC濃

度が低い鉄材であっても、鍛冶によりC濃度を高める浸炭工程を行い、さらに鍛造により高濃度化したC濃度を下げる脱炭工程を行うことにより、鉄中のC濃度が調節できることが確認された。

本実験を行うにあたって、瓦用鉄釘の圧延・切断から、鍛冶工程、刀子の作製までの一連の作業に多大なご協力を頂いた山下浩郎刀匠に、この場をお借りして深く御礼申し上げます。

文 献

- 1) 平井昭司：第28回 文化財の保存及び修復に関する国際研究集会 文化財の非破壊調査法—X線分析の最前線—，独立行政法人文化財研究所 東京文化財研究所，(2004)，20.
- 2) S. Hirai: *Bull. Natl. Mus. Jpn. Hist.*, **59** (1994), 314.
- 3) Y.Okada and S.Hirai: *Bull. Iron Steel Inst. Jpn.*, **5** (2007), 282.
- 4) M.Kato and S.Hirai: *Tetsu-to-Hagané*, **93** (2007), 182.