

備中国分寺和釘の酸化皮膜の調査

古主 泰子*

Investigation of Oxide Film Grown over Japanese Nail Used at Bicchu-kokubun-ji Temple

Yasuko FURUNUSHI

Synopsis : The ancient iron specimens are known to be highly corrosion resistant compared with the nowadays blast furnace iron. In the case of Japanese nail prepared by "Kaji", the surface is covered by the oxide film which has grown at the forging.

In this work, to make how Japanese nail keeps high corrosion resistance clear, the structure characterization of the oxide film grown over the nail used at Bicchu-kokubun-ji temple by electron diffraction method was attempted. The blast furnace iron was also similarly examined for comparison.

The main results obtained as follows

- (1) Japanese nail contained in quantity of non-metallic inclusion, mainly wustite (FeO) and silicate, was covered by dense and minute poly-crystal oxide film which the thickness was about 4 μm ,
- (2) The crystal unit size of the FeO was about 10nm,
- (3) While the FeO grown on the blast furnace iron was mono-crystal and the crystal unit size was about 3 μm

Key words: oxide film, corrosion resistance, Japanese nail, Tatara, Bicchu-kokubun-ji temple

1. 緒言

古代の鋼がなぜ現代鋼に比べて長い期間朽ちることなく使用できるのかについては、化学成分値や非金属介在物組成で説明されている。例えば、井垣氏は出雲「たたら」の包丁鉄、「かま地」、「なみ鉄」と呼ばれる各種素材、明治初期輸入の英国製鍊鉄（パドル鉄）、Iron Bridge Museumより入手したパドル鉄などに認められる以下の共通点から、高純度鋼と共通する鉄地金自体の健全性をその根拠としている。

(1) C濃度は0.01%またはそれ以下と非常に低い。Si, Mnは0.1%程度と低いが、Pは0.1%程度と現代工業鉄に比べて高い。酸素濃度は0.7~1.26%と非常に高い。

(2) 粒状または棒状の非金属介在物が微細に分散したフェライト組織で、非金属介在物はウスタイト(FeO)系とシリケート(SiO₂)系であり、前者が主である。

一方、中沢氏は²⁾エッフェル塔の鍊鉄が高燐であり、このPがCr, Cuとともに耐候性鋼や耐海水鋼に必須な合金元素であることに着目した。そして耐候性鋼と同様の効果、つまり腐食初期において緻密な皮膜が生成し、その後の腐食を防止しているものとしている。

本報では古代の和釘が円形ではなく角形で、鍛錬で生成した皮膜で覆われた状態で使用される点に着目した。そしてこの和鉄に生成する皮膜に、大気中から進入する腐食性

物質のバリヤとなる防食の効果があるのではないかと考えた³⁾。そこで備中国分寺五重塔に用いられていた和釘の皮膜を現代鋼に生成する皮膜構造と比較してみることにした。備中国分寺は岡山県総社市の吉備路風土記の丘にあり、文政4年(1821年)から天保6年(1835年)にかけて再建された総高38.2mの江戸時代後期の代表的な建築様式の五重塔である⁴⁾。この五重塔に用いられていた釘は他の江戸時代中期の釘に認められる内部への腐食の進行がなく、皮膜下には健全な鉄が存在するものであった。

酸化皮膜の断面構造解析には電子線回折を用いた。和釘と現代鋼を比較した結果、和釘には現在の熱延工程で生成する皮膜には認められない結晶子サイズ10nm程度の微細な多結晶FeOが皮膜内層の母材との境界に存在することを確認したので以下に報告する。

2. 実験

2.1 供試材

Table 1に備中国分寺和釘と現代鋼の化学成分値を江戸時代中期の釘と比較して示す。現代鋼にはC濃度がほぼ等しい低炭素鋼を用いた。Fig. 1に和釘の外観を同時に入手した鋸とともに示す。両者はともに暗褐色を呈し、一部白色部が認められるものの錆こぶや黄褐色あるいは赤褐色の剥離状の錆は認められなかった。X線回折によってもFeO、

Table 1 Chemical composition of “Wa-kugi” and blast furnace steel compared with “Edo-kugi”

	(mass%)														
	C	Si	Mn	P	S	Co	Ni	Cr	Cu	Al	Ca	V	Ti	O	N
Wa-kugi	0.037	0.021	0.007	0.068	0.004	0.017	0.031	0.002	0.014	0.088	0.084	0.008	0.083	0.490	0.016
b f steel	0.038	0.008	0.210	0.002	0.013	-	0.008	0.037	0.006	0.023	-	0.001	0.001	0.002	0.003
Edo-1	0.022	0.003	0.003	0.041	0.004	0.010	0.021	0.001	0.004	0.001	0.002	0.001	0.002	0.004	0.002
Edo-2	0.071	0.029	0.001	0.037	0.003	0.018	0.025	0.001	0.012	0.014	0.023	0.001	0.009	0.120	0.005
Edo-3	0.038	0.064	0.003	0.024	0.004	0.011	0.018	0.001	0.008	0.019	0.021	0.004	0.018	0.350	0.006

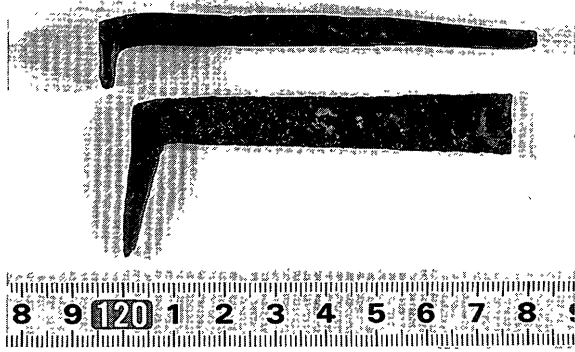


Fig 1. Photograph of “Wa-kugi (upper)” and “Kasuga (lower)”.

α -Fe₂O₃, Fe₃O₄と熱延工程で生成する皮膜組成であり水酸化鉄は検出されなかった⁴⁾。

この和釘の組織は均一なフェライト組織（ピッカース硬さ：115～125）で、Fig 2に示す鉄滓を非金属介在物として多量に含む。この非金属介在物は粒部と周囲の素地部で構成され、粒部にはFeとOを主成分とするウスタイトと、周囲にTiとFeから成るウルボスピネルの析出が認められる。素地部はSiとOを主成分とするケイ酸系ガラス質である。一方、現代鋼にはMnS、アルミナ、シリケート系介在物がわずかに観察される。

江戸時代中期となると、釘は手に入る諸々の素材を原料に作られたために、部位によりC量やP偏析量が異なる。そのため化学成分値はそれらの平均値となる。江戸1は光学顕微鏡では非金属介在物が確認されない清浄鋼で、江戸2, 3には素地部のケイ酸ガラス質部分が排出され、FeO部のみが残留結合したような非金属介在物が存在した。これら江戸時代中期の釘には内部へのさびの進行が認められ400 μ m程度の α -FeOOH, Fe₃O₄, γ -FeOOHからなる鱗片状のさび層が生成していた。

2.2 現代鋼の試料作製手順

和釘はFeO, α -Fe₂O₃, Fe₃O₄からなる酸化皮膜で覆われていることをX線回折により確認した⁴⁾。そこで以下の手順により現代鋼を熱処理し、酸化皮膜を生成させた。

- (1) 板厚6mmのラボ熱延材表面を研削後、板厚0.8mmに冷間圧延。
- (2) 再結晶焼鈍（800°C×20秒）実施後、塩酸酸洗により表面に生成したスケールを除去。
- (3) 直接通電炉で酸化処理（700°C×30sec）を実施。

得られた酸化膜の皮膜組成比はFeO: 78%, Fe₃O₄: 22%, α -Fe₂O₃: 0.4%であった。

2.3 実験方法および装置

鋼中介在物の観察および各部の定量分析には島津製EPMA8705を用いた。酸化膜のTEM観察試料の作製は日立製FIB-2000型集束イオンビーム加工装置(FIB)により行った。観察部位の両側を垂直方面からGaイオンエッチングにより掘込み、目的部位が約100nmの超薄膜となるよう、さらに両側から段階的に掘り込んだ。構造解析には日立製H-700型透過電子顕微鏡（加速電圧200kV）を用いた。

3. 結果および考察

3.1 Pおよび酸素が高い素材の特徴

古代の鋼が高耐食性を示す条件の一つにPおよびOの化学成分値が高いことがある。そこでこれら元素が鋼中のどの部分に存在するかを確認するために、電子線マイクロアナライザー（以下EPMAと記す）を用いて微小部分分析を実施した。Table 2に和釘に存在する非金属介在物の粒部・素地部および母材部のEPMAによる定量結果をトータルの化学成分値と比較して示す。Fe, O以外の元素について詳細に見ると、Ti, Vは粒部のウスタイト部に、Si, K, Ca, P, Alは素地のケイ酸系ガラス質部に主に存在し、母材部にはほとんどふくまれないことがわかった。各素材の介在物の特徴と、これらの結果をもとに化学成分値を見てみると、化学成分値におけるこれら非金属介在物中に存在する元素の値は内在する介在物の量により変化するものであることがわかる。言い換えれば、これらの値が高いということは、内在する介在物量が多いことになる。これより高耐食性の特徴を示す素材とはフェライト単相組織に鉄滓を非金属介在物として含むことでO濃度が高く、しかもP濃度が0.1%オーダーとなるようケイ酸系ガラス質を含むものであると言える。

中沢氏は²⁾エッフェル塔の高隣練鉄の分析値を、インドのデリー柱および19世紀初頭に米国ヴァージニア州に建てられたホールに使用された古釘、さらに瀬戸内海で沈んだいろは丸のものとされる19世紀の練鉄のものと比較し、耐食性を狙って計画的に意識的にPが0.3～0.4%となるように鉄滓を含有させ使用したかもしれないと推察されており、今回の結論を裏づける。高耐食性のためには鋼中に非

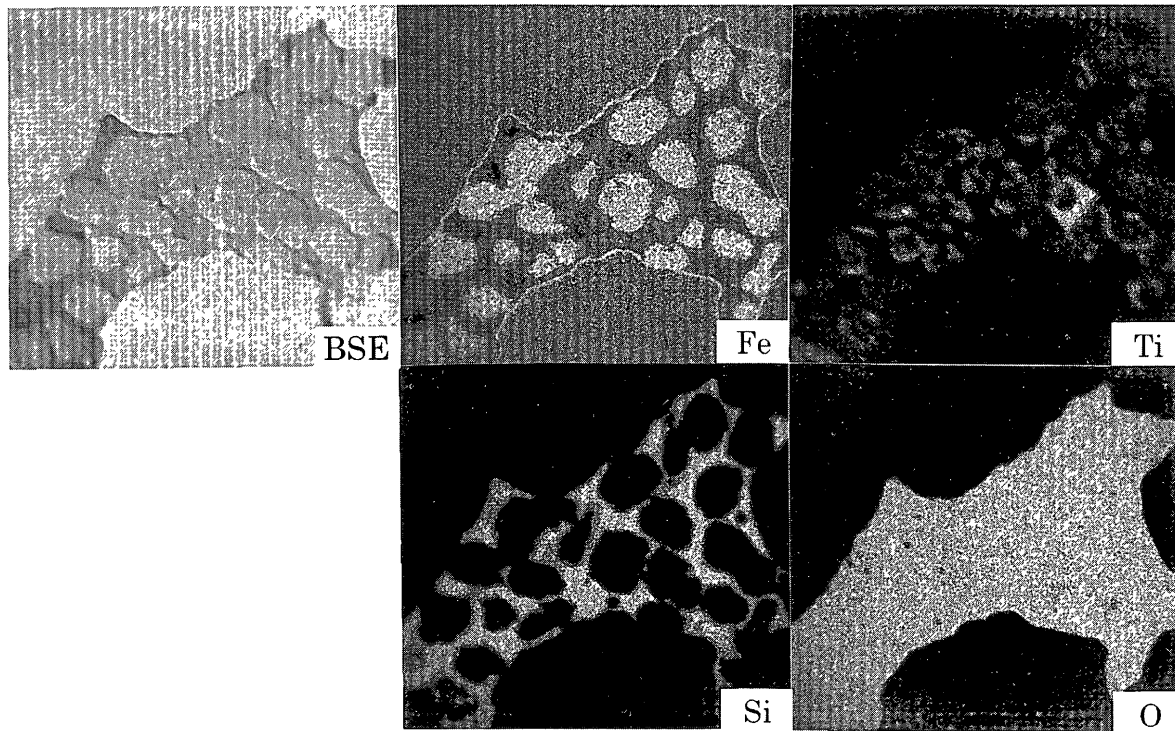


Fig. 2 EPMA image of inclusion exist in Wa-kugi.

Table 2 Analytical result of each portion by EPMA compared to total composition by chemical analysis in “Wa-kugi”

element	Quantitative analysis by EPMA			By Chemical analysis method
	Inclusion		Base	
	grain	texture	-metal	
Ti	2.58	0.50	<0.01	0.083
V	0.26	0.01	<0.01	0.008
Fe	71.68	36.86	100.79	99.014
Si	0.13	12.49	<0.01	0.021
Mn	0.14	0.25	<0.01	0.007
K	0.01	2.35	<0.01	-
Ca	0.02	3.52	<0.01	0.084
Mg	0.38	0.93	<0.01	0.016
P	<0.01	0.66	<0.01	0.068
Al	0.67	4.88	<0.01	0.088
O	26.03	36.38	1.04	0.490
Total	101.90	98.83	101.83	99.879

金属介在物として鉄滓を残存させなければならない。

また和釘中には光学顕微鏡で観察できるこれら非金属介在物の他に、電子顕微鏡を用いると、素地部のケイ酸ガラス質が微粒子化したような介在物も確認される。井垣氏によれば⁹⁾、丁寧な鍛錬を受けた試料が低い不働態維持電流を示す傾向にあるということであるので、このケイ酸系ガラス質を鋼中に微細に分散させる効果が鍛錬という操作にはあるのかもしれない。だとすれば古代の釘は角型の形状にする過程で自然にその操作が行われ、素材の耐食性が向上していたことが予想される。

3.2 和釘にみる滓の酸化皮膜形成への影響

Fig. 3に輪切り方向の和釘の断面写真を示す。素材の折りの流れに沿って非金属介在物が観察される。鋼中の介在

物は、図の右斜め下方に押し出され、その排出口には厚い酸化皮膜が認められるが、全体的には皮膜は薄く、江戸時代中期の釘に認められるさびの内部への進行は観察されない。

たたら製の和鉄は、滓を内在しているため鍛接温度に過熱されると内在する滓が溶融して表面を濡らすためフラックス無しで鍛接されるという⁹⁾。これらのことから鋼中に鉄滓、主として重要なのはSi, K, Ca, P, Al, Oを含むケイ酸系ガラス質であるが、これらが残存することで溶融して鉄の表面を覆い酸化鉄の発生を防ぐ効果が期待できる。さらに、酸化鉄と結合してスラグとなって除去されることにより、薄くて緻密な酸化膜が生成されることが予想された。フェライト単相中に鉄滓を内在させ、釘を形造る鍛錬により滓のガラス質が微細に分散して鋼自体の耐食性が向上するとともに緻密な皮膜が生成し、その緻密な皮膜で釘全体を包み込むとすれば、和釘は和鉄の特性を最大限に活かすことのできる造形物ということになる。1000年の月日に耐えぬいても不思議ではないのかもしれない。

3.3 酸化膜の透過電子顕微鏡による構造解析

和釘に生成した保護皮膜の観察結果は以下のとおりである (Fig. 4, 5 参照)。

(1) 酸化膜を地鉄側から第1層、第2層、第3層と表示すると、それぞれ膜厚は1, 2, 1.5 μm 程度とほぼ同程度であった。

(2) 第1層と第3層の明視野像、暗視野像は非常によく似ており、電子回折パターンは両者ともブロードなリング状であった。リング半径から面間隔を判定すると多結晶

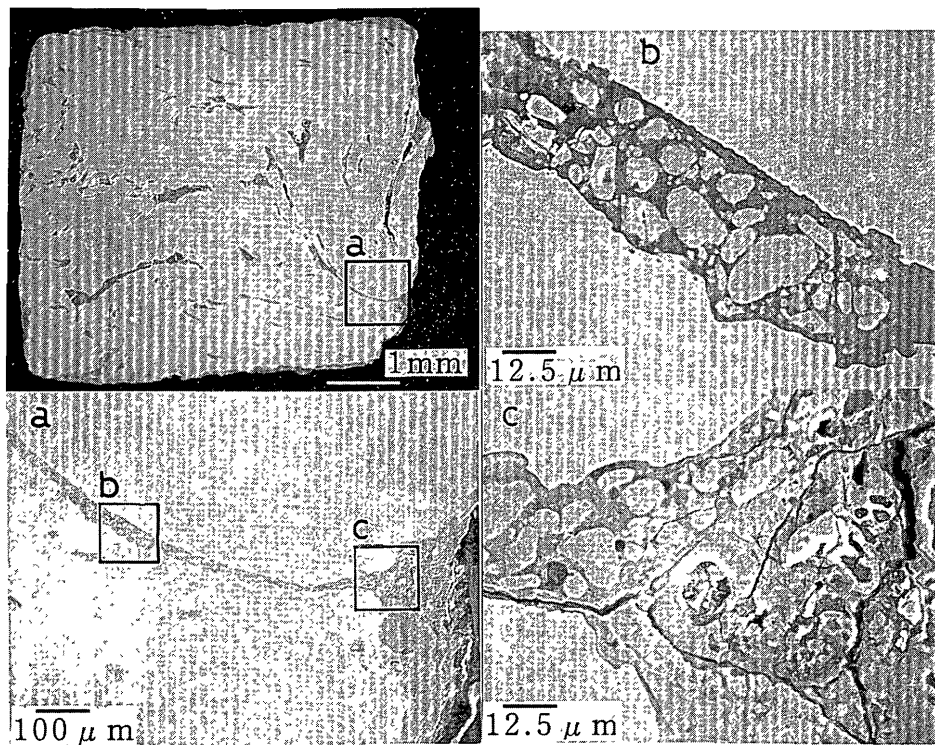
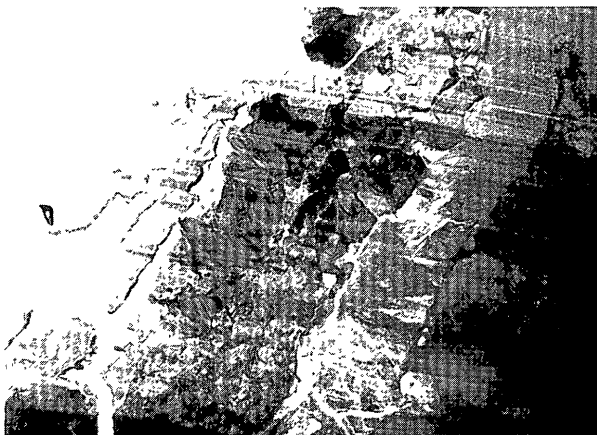
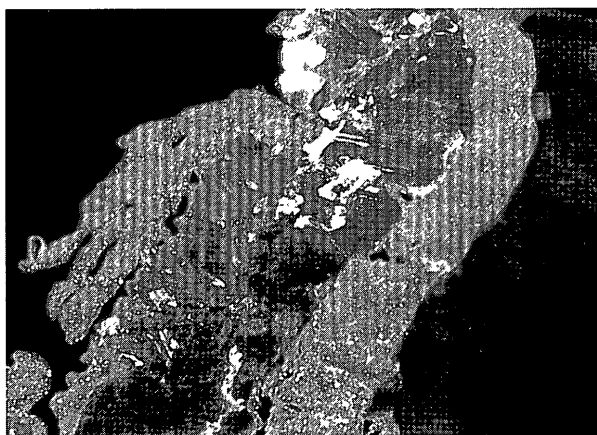


Fig. 3. SEM images of the cross sectional flow of non-metallic inclusion in "Wa-kugi".



a. Bright field image

0.5 μm



b. Dark field image

0.5 μm

Fig. 4. TEM images of the scale oxidized over the "Wa-kugi" at the forging

FeOに一致した。FeOの結晶子サイズは、両者とも10nm程度の微粒子で構成されており、第1層のFeOは緻密であるに対して、第3層のFeOは多孔質であった。

(3) 第2層の酸化膜は Fe_3O_4 と $\alpha-Fe_2O_3$ の混合組織であった。ただし $\alpha-Fe_2O_3$ は第2層の表面側に位置するが、連続した層構造ではなかった。第1層、第3層のような微結晶も点在した。第2層の酸化膜の結晶子サイズは最大で1 μm であった。

現代鋼に生成した酸化膜の構造解析結果は以下のとおりである (Fig 6, 7参照)。

(1) $\alpha-Fe$ と酸化膜の界面は、凹凸が大きく、薄膜状態で割れて孔になっていた。

(2) 酸化膜の表層に厚さ1~1.5 μm の Fe_3O_4 が、 $\alpha-Fe$ 側に3 μm 程度のFeOが存在した。

(3) Fe_3O_4 の結晶粒径はサブミクロンであるのに対して、FeOは厚さ方向には単結晶で、最大3 μm であった。

(4) 部分的に $\alpha-Fe$ と Fe_3O_4 が隣接していた。

(5) $\alpha-Fe_2O_3$ の存在は確認できなかったが、おそらく酸化膜の最表面に存在する層状組織 (厚さ0.05 μm) がこれに対応していると考えられた。

3.4 皮膜構造の比較

金属をその酸化物が安定して存在するような雰囲気、たとえば空气中で加熱すると表面が酸化して皮膜が生成する。鋼板を熱間圧延すると比較的薄いスケールである黒皮で覆われた状態となる。570°C以上の温度で生成する皮膜は大部分がFeOからなり、その上に Fe_3O_4 、 $\alpha-Fe_2O_3$ が存在

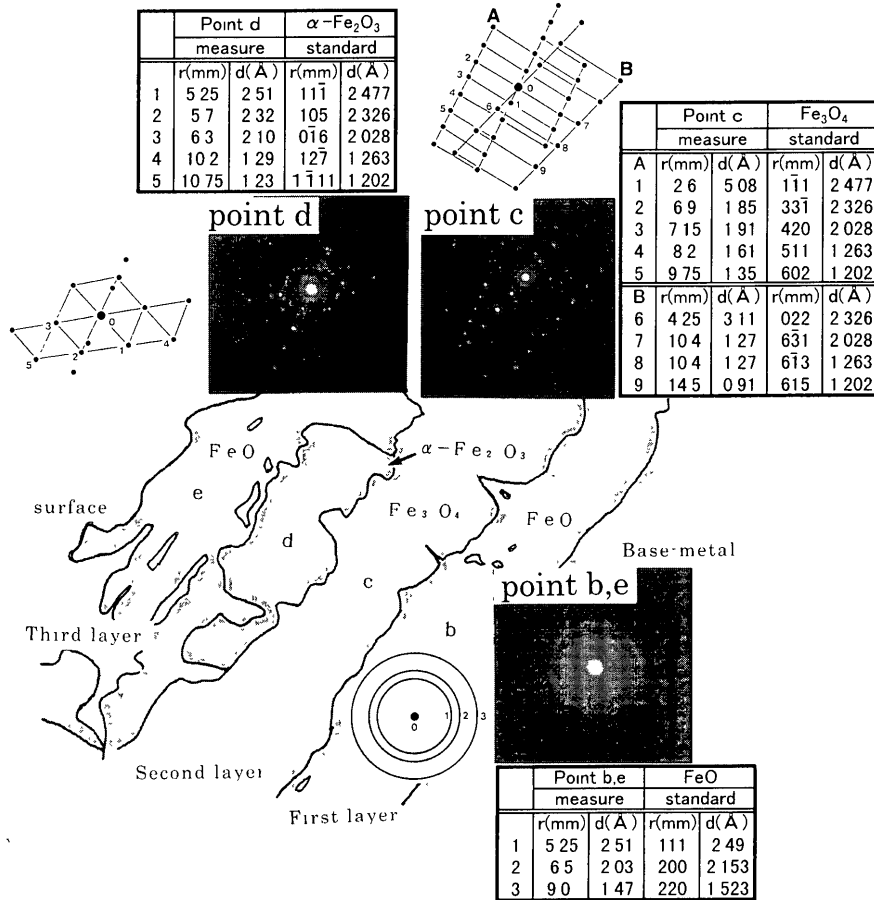


Fig 5. Sketch of oxide structure decided by diffraction patterns: Wa-kugi.

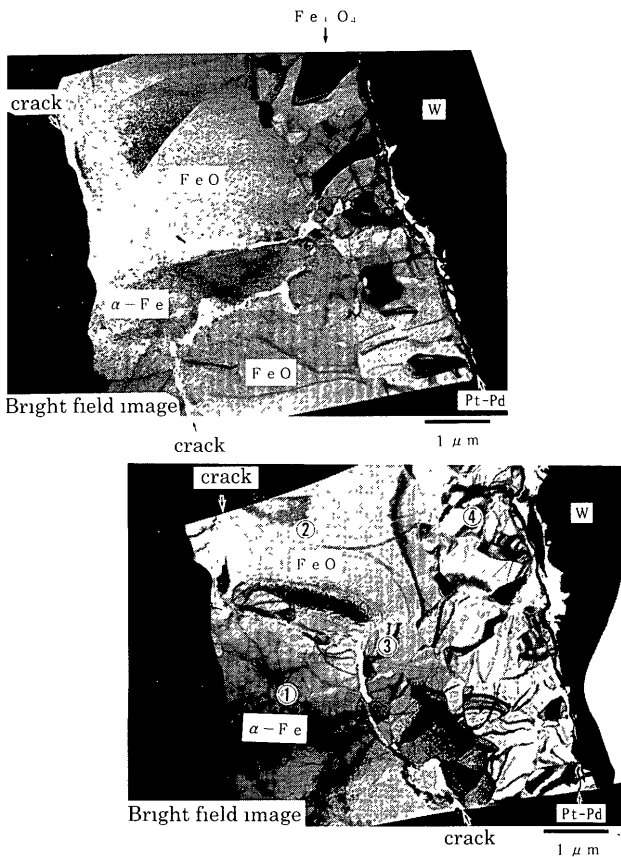


Fig 6 TEM images of the scale oxidized blast furnace steel.

する⁶⁾。これらの相対的厚さは、加熱温度や冷却速度でFeO量の残存量が変化するため、あくまで参考値であるが、1000°Cでおおよそ95:4 1とされている⁷⁾。

今回の実験条件で現代鋼に生成した酸化膜厚は、それぞれ3μm, 1~1.5μm, 0.05μmであった。この時生成したFeOは単結晶であり、α-Feとの境界でクラックの伝播が観察され、素地との密着性が悪く素材を被覆する保護性皮膜としての効果は期待できないものであった。事実熱間圧延工程では、この剥離しやすいスケールが鋼板に噛み込む表面トラブルが発生する。

ところが、和釘の酸化皮膜は予想を遥かに越えた特殊な構造および厚み比を示した。三層構造であることや構成する結晶構造がFeO, Fe₃O₄, α-Fe₂O₃からなる点は同様であるが、地鉄側および最表面側の両者に多結晶のFeOが存在した。そして、その結晶子サイズは10nm程度の微粒子であり、素地との密着性も良好であった。第2層の酸化膜はFe₃O₄とα-Fe₂O₃の混合組織で、現代鋼では認められない厚く成長したα-Fe₂O₃も観察された。しかも結晶子サイズは最大で1μmと細かな結晶であった。

釘を形造る簡単な鍛錬工程での叩くという操作と、ケイ酸系ガラスの存在が、生成する酸化皮膜の結晶子サイズにどのような影響を与えるかは、今回の調査では言及できない。しかしこの結晶子サイズが細かいこと、さらにはFeO

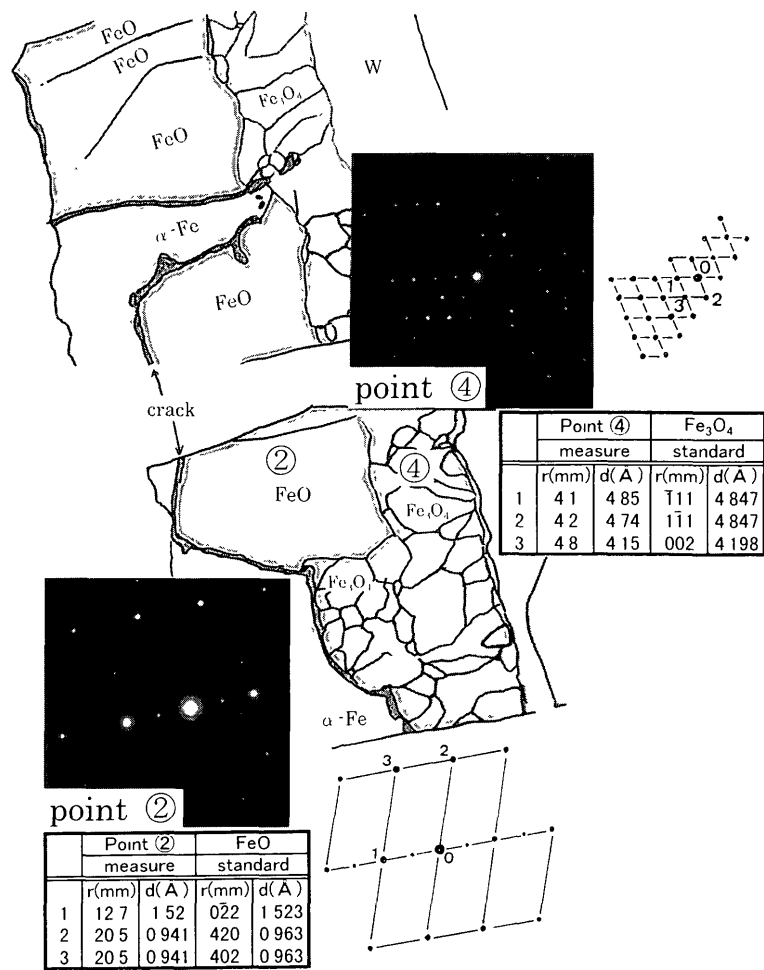


Fig 7. Sketch of oxide structure decided by diffraction patterns b.f. steel

が二層構造となり、最表層側にも観察されてことは、鍛錬という操作、この微細なFeOの生成に何らかの関与をしていることを期待させる。

4. まとめ

古代の釘がなぜ長く朽ちることなく使用できるかの疑問に対して、素材の介在物量と素材を包み込む酸化皮膜の構造に着目した。その結果、素材には鉄滓が残存する必要がある、特にP濃度で0.1%オーダーのケイ酸系ガラス質が存在することが重要であることを確認した。また電子線回折による構造解析の結果、滓を含む利釘に生成する皮膜には結晶子サイズ10nm程度の微細な多結晶FeOが存在し、しかも界面側および最表層側の2層構造となっていることを確認した。さらにこの皮膜は通常の熱間圧延で生成する単結晶FeOとは異なり密着性が良好であり、保護皮膜としての効果が期待されるものであった。

滓を適量含む古代の釘の製造工程での鍛錬でのたたき出し作業は、フェライト中に、滓のガラス質分を微細に均一に分散させて鋼自体の耐食性を向上させるばかりでなく、

素地との密着性の良好な微細な保護皮膜を形成させる効果があると推定した。しかしこの効果は適量の滓が存在して初めて発揮されるものであり、鋼を何度も再利用するに従い失われるものではないかと思われた。

今後は、滓を適量含む和鉄において、鍛錬工程で生成する皮膜の結晶子サイズの変化についてさらに調査を進めていきたいと考える。

またこのような古代の釘を調査される場合、酸化皮膜の結晶子サイズにも関心を持って調査していただけることを期待する。

文 献

- 1) 井垣謙三：『前近代における鉄の歴史』フォーラム 第3回技術史グループ講演会、日本鉄鋼協会編、東京、(1998)、11.
- 2) M Nakazawa *Boundary*, No 11 (1990), 36
- 3) Y Furunushi, S Watahiki, A Inose and C Fujinaga *CAMP-ISIJ*, 12 (1999), 253
- 4) 古主泰子：『鉄の歴史—その技術と文化—』フォーラム 第8回講演会、日本鉄鋼協会編、東京、(2002)、7.
- 5) K Igaki *Bull Iron Steel Inst Jpn*, 1 (1996), 343
- 6) K Hauff *Oxidation of Metals*, Plenum Press, New York, (1965), 274
- 7) M H Davies, M T Simnad and C E Birchnall *J Metals*, 3 (1951), 889