

博士論文

建築用和釘における非金属介在物及び  
酸化皮膜生成への過飽和酸素の影響  
Effect of over-saturated oxygen in  
Japanese iron nails used for wooden  
structure  
on the production of non-metallic  
inclusions and the growth of protective  
oxide film

東京芸術大学大学院美術研究科文化財保存学専攻

保存科学研究領域（美術工芸材料学）

古主 泰子

FURUNUSHI YASUKO

1312939

題目

木造建築用和釘の構造と製造

論文構成

目次

第1章 木造建築用和釘の文献から見た特徴

[木造建築用和鉄釘の復元－文献に見る和鉄釘－ CAMP-ISIJ Vol.25(2012)-1171]

1. 緒言・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ p.1
  2. 釘とは
  3. 和釘の種類
    - 3.1 和釘の形状
    - 3.2 建築用釘
    - 3.3 瓦釘
    - 3.4 和船の船釘
  4. 鉄素材の製造時代と炭素濃度との関係
    - 4.1 前史における鉄素材の炭素濃度
    - 4.2 製鉄の始まりにおける鉄素材の炭素濃度
    - 4.3 古代（奈良・平安時代）における鉄素材の炭素濃度
    - 4.4 中世（鎌倉以降、室町、安土・桃山時代）における素材の炭素濃度
    - 4.5 近世（江戸時代）における素材の炭素濃度
  5. 和釘の品質
  6. 結言
- 文献

第2章 木造建築用和釘における非金属介在物の役割

[木造建築用和鉄釘の復元－非金属介在物の組成と役割－ CAMP-ISIJ Vol.29(2014)- ]

1. 緒言・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ p.17
2. 実験
  - 2.1 実験方法
  - 2.2 供試材
3. 実験結果
  - 3.1 備中国分寺の釘の非金属介在物の結晶構造

- 3.2 奈良西大寺の釘の非金属介在物の結晶構造
- 3.3 垂沼美神社の釘の非金属介在物の結晶構造
- 3.4 天野山金剛寺の釘の非金属介在物の結晶構造
- 4. 考察
  - 4.1 砂鉄の種類
    - 4.1.1 花崗岩
    - 4.1.2 閃緑岩
    - 4.1.3 中国地方の砂鉄
  - 4.2 たたら製鉄と非金属介在物組成
  - 4.3 非金属介在物の役割
- 5. 結言
- 謝辞
- 文献

### 第3章 木造建築用和釘における酸化皮膜の役割

[備中国分寺和釘の酸化皮膜の調査－ Tetsu-to-Hagane, Vol.91(2005)No.1, 91]

[－ CAMP-ISIJ Vol.12(1999)-253]

[－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]

- 1. 緒言・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・ p.40
- 2. 実験
  - 2.1 実験方法
  - 2.2 供試材
- 3. 実験結果
  - 3.1 備中国分寺の釘の酸化皮膜構造
  - 3.2 奈良西大寺の釘の酸化皮膜構造
  - 3.3 垂沼美神社の釘の酸化皮膜構造
  - 3.4 天野山金剛寺の釘の酸化皮膜構造
- 4. 考察
  - 4.1 酸化皮膜の結晶構造の特徴
  - 4.2 非金属介在物の酸化皮膜形成への影響
  - 4.3 酸化皮膜形成の役割
- 5. 結言
- 謝辞
- 文献

#### 第4章 木造建造物に用いられた和釘中の過飽和溶解酸素

[Over-saturated Oxygen in Japanese Iron Nails of “Wakugi” for Wooden Structure ISIJ International, Vol. 54(2014), No.5, pp. 1074-1079]

[わが国古来の鍛冶の技術論（4）和鉄中の過飽和溶解酸素、金属 vol.84(2014)No.7]

[木造建築用和鉄釘の復元－和鉄釘の酸素の状態－ CAMP-ISIJ Vol.26(2013)-221]

1. 緒言・・ p.61
  2. 実験
    - 2.1 供試材
    - 2.2 実験方法と装置
  3. 実験結果
    - 3.1 和釘の硬さと非金属介在物組成
    - 3.2 和釘中の溶解酸素濃度
  4. 考察
    - 4.1 和釘の冶金学的特長
    - 4.2 和釘の化学組成と過飽和酸素
    - 4.3 製鉄法と和鉄の特長
      - 4.3.1 たたら炉における鋬の製造と過飽和酸素
      - 4.3.2 脱酸工程を伴わない大鍛冶
    - 4.4 鍛接における溶解酸素濃度
    - 4.5 高酸素分圧下におけるたたら製鉄法
    - 4.6 黒錆層の形成に及ぼす過飽和酸素の影響
  5. 結言
- 謝辞
- 文献

#### 第5章 総括

1. 本研究の目的
2. 和釘復元について
3. 保存科学的意義

謝辞

## 第1章

## 序論

## Introduction

## 1. 研究の目的と背景

我が国古来の製鉄法である『たたら製鉄』は、6世紀後半に朝鮮半島から伝えられたとされている。当初は箱形の炉であった。8世紀に入り、朝鮮から再び製鉄法が伝えられ、竪形の炉で銑鉄を製造する方法が伝わった。その後、たたら製鉄法は我が国独自の発展を遂げ、江戸中期には『永代たたら』あるいは『企業たたら』として、完成の域に達した。その主な生産物は銑（ずく）と呼ばれる銑鉄であり、鍋や釜、刃物、銚や釘などの建材が製造された。

和釘は、砂鉄を木炭で還元する『たたら製鉄』と『大鍛冶』の脱炭工程からなる日本古来の製鉄法でつくられた包丁鉄を釘鍛冶工程で鍛錬した後、金床上の平坦な面で、角棒の隣り合う2面を90度に交互に鍛打し、延ばして成形するため、胴部の形状は四角形である。和釘は法隆寺の金堂を初めとして、和が国の古代以来の木造建築物に用いられてきた。錆び難く、鍛接が容易であるという、和鉄の特徴を最大限に活かした実用品である。この和釘の特徴を現代鋼で代替することはできない。そのため再建時には、和釘を回収し再び材料として利用すべきであるとともに、造釘技術は歴史的建造物の伝統的建築技術とともに、後世に伝承する必要がある。

しかし、和釘は日本刀のような美術工芸品ではなく、木材を繋ぎ留める補助的な役割を持つにすぎず、しかも日本古来の建築物は釘を一本使っていない、との風聞があることから、釘への関心は薄い。その上、国宝や重要文化財に指定されている文化財建造物に用いられている和釘は、それ自体が貴重な文化財であることから、それらを入手して破壊分析などが容易に行えず、その報告例も限られ、和釘の特殊性が周知されず、再建時には、いわゆる現代鋼で製造した和釘が使われているのが事実である。

本研究の目的は、錆び難く、鍛接が容易である和鉄の特徴の根本的要因を究明することと、それが生み出されてくる製造工程を解明し、日本古来の製鉄法による造釘技術を後世に伝えることである。

本章では、先行研究で明らかにされてきた、和鉄及び和釘の特徴について、それぞれの時代におけるたたら製鉄法と対比することで再考し、先行研究における炭素濃度から推定した製造法の評価及び問題点を整理することにある。これらの結果をもとに、本研究の構成を述べる。

## 2. 和鉄の製法と特徴

鉄鉱石或いは砂鉄などの原料から鉄製品が作られるまでの工程を下記に示す<sup>1)</sup>。

## ①製錬（Iron Smelting）

原料である酸化鉄を還元して金属鉄を作り出す工程であるが、金属鉄と酸化物などの不純物を完全に分離した鉄製品をつくる技術が未熟であった。考古学的には製錬系鉄塊が鉄製品であり、かすとして製錬滓が排出される。製錬系鉄塊は金属鉄と製錬滓が混ざり合った状態の

ものである。

### ②精錬 (Refining)

金属鉄と製錬滓が混ざりあっている製錬系鉄塊から、この滓などの不純物を除去する工程を製錬と呼ぶ。二次製錬 (Secondary Smelting) に近い。製品は精錬系鉄塊、かすとして精錬鍛冶滓が排出される。

### ③鍛錬鍛冶

二つの工程に分かれる。一つめの工程は精錬系鉄塊を鍛打することにより鉄中の不純物を除去する工程 (Hammering) で、製品は鉄素材、かすとして鍛錬鍛冶滓が排出される。二つめの工程は、鉄素材を鍛打して鉄器をつくる工程 (Shaping) で、かすとして粒状滓や鍛造剥片が排出される。

日本古来の製鉄は、中国より 1500 年、韓国より 500 年ほど遅れた 6 世紀の第 3 四半期に始まったとされている。日本に伝来した当初の方法は小型の正方形の箱形炉を用いた、鉄鉱石を原料とする塊錬鉄法であったとされている。6 世紀後半には、日本独自の方法である砂鉄を用いた製錬が始まり、中・近世にかけて送風設備である鞴と湿気対策である地下構造技術が構築された。これらの発展に伴い、和鉄の特徴を左右する大鍛冶技術が進歩した。これら箱形炉による製鉄法は、律令国家時代に国が管轄して推し進められており、奈良時代 (8 世紀) にはさらに、律令政権によって東日本における竪形炉を用いた製法が推し進められた。箱形炉及び竪型炉は古代～中世の日本列島の鉄生産を支えることになった。二つの技術は互いに関連を持ちながら独自の発展を遂げ、明治中期頃まで我が国の鉄需要の大部分を支えていた。

一方、世界に目を向けると、18 世紀後半、従来の木炭を原料とする製鉄法から、石炭を原料として銑鉄を製錬するパドル法の技術が開発された。このパドル法は Henry Cort (1740～1800 年) の 1784 年の発明である<sup>2)</sup>。木炭の代わりに石炭を使うと、石炭と銑鉄が接触して硫黄が鉄に吸収され、鋼を脆くする問題が発生する。当時鑄鉄の再溶解に利用され始めた石炭だきの反射炉によって、その問題が解決された。この方法では石炭を焚く燃焼室と溶解室が分離しており、石炭と銑鉄が直接接触することは無い。火炎により溶解室を反射熱で高温にし、その熱で冷鉄が溶解され、火炎中の酸素で脱炭される。しかし、炭素を失うにつれて鉄は融点が高くなり、流動性を失うので、攪拌 (paddling) によって脱炭を維持させる必要があった。そのためにこの方法はパドル法と呼ばれた。さらに、1856 年ベッセマー溶鋼技術の開発により、画期的な鋼量産時代に入った。しかしベッセマー転炉時代になると、たたら製鉄の低温還元から、高温製錬となり、鋼の性質が大きく変化した。高温製錬では酸性スラグ中のりん酸までもが還元されて溶鋼中に入ってしまうようになった。そのために、ベッセマー転炉でパドル用の P を含む銑鉄を使用した当初の実用化試験では、使い物にならない鋼材ができてしまったようだ。欧州にある鉄鉱石の 9 割は P 濃度が高いため、これらを活用できないとパドル錬鉄から溶鋼への転換が限られた。そこで P 含有鉄鉱石を活用する研究がなされ、最終的に 1858 年にトーマス転炉法が開発された。さらにその塩基性精錬法が平炉にも適用されて活用が可能となり、全面的な溶鋼生産へ移行した。

このように鉄鋼製造は日本古来の独自の製鉄法が存在したにもかかわらず、たたら製鉄で製造

される鋼の特質が周知されていなかったことや、その生産性から、1896年～1905年（明治30年代）における廉価な舶来鋼材の輸入活発化及び国産洋式製鉄が軌道に乗るに及んで、急速に衰退し、大正末期には完全にたたら火は消えることとなった。第2次世界大戦後の戦後復興期には、酸素吹込みによるLD転炉法が開発された<sup>3)</sup>。空気吹込みのベッセマー転炉とは異なり、LD転炉は、生産速度が平炉の5倍と格段に高く、窒素抜熱量の低減で熱量があり、発熱剤の銑中PやSiが少なくても操業でき、しかも塩基性精錬なので脱Pでき多少のPが溶銑に含まれても許容され、酸素吹込みで鋼中Nが低くでき低Nで優位な塩基性平炉に対抗できる特長がある。LD転炉技術を導入した時期の日本は、幸運にも印度、豪州、ブラジルの0.5%Pの銑石が使えた。LD転炉は、大量の溶銑を必要とし、溶銑が精錬機能を左右するプロセスなので、高品質で廉価な溶銑を多量に安定して使用できるようになると、欧米の塩基性平炉、トーマス転炉を凌駕する競争力を発揮するようになっていった。

## 2.1 和鉄の製法の研究

和鉄の製造工程の研究は、製鉄遺跡・製鉄遺物、文献及び古文書等を基にする歴史的・技術史的研究、或いは製鉄遺跡復元実験・操業技術の再現実験などの実験検証など、それぞれの立場の研究者により多方面から進められてきた。発掘調査において出土した鉄滓がどのような製鉄工程を経て埋蔵されたかを理解するために、考古学分野では、製鉄において生成した鉄滓・銑滓（スラグ）を4種に大別している。①製錬滓、②精錬鍛冶滓（大鍛冶滓）、③鍛錬鍛冶滓（小鍛冶滓）・鍛造剥片・粒状滓及び④炉壁付着物である。

①製錬鍛冶滓は、砂鉄または鉄銑石が炉内で木炭（C）または一酸化炭素（CO）ガスと反応して金属鉄を生成する一方で、高温領域で熔融生成した鉄滓を示す。炉内に放置された鉄滓を炉内滓、炉外に流れ出た鉄滓を流出滓と称している。

②精錬鍛冶滓（大鍛冶滓）は、製錬工程で生成した主に銑鉄を脱炭する工程、即ち大鍛冶炉で生成した鉄滓である。生成状況や形状から椀型鍛冶滓の名称がつけられている。

③精錬鍛冶滓（小鍛冶滓）は、精錬鍛冶工程で生成した金属鉄をさらに加熱・鍛造し、製品を作る工程で生成した鉄滓である。生成状況や形状から椀型鍛冶滓、鍛造剥片、粒状滓の名称がつけられている。

④炉壁付着滓は、炉壁材と鉄滓が熔融反応して生成した鉄滓である。ガラス質滓と称している。

天辰正義は、これら出土鉄滓の化学成分評価による製鉄工程の分類を鉄滓が生成する条件を状態図に基づいて検討し、分類図との関係を明らかにした<sup>4)</sup>。その結果、全鉄（T.Fe）とTiO<sub>2</sub>の関係図及び造滓成分（SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, MgO）とT.Feとの関係からこれらを判別可能とした。

日本古来の製鉄法は、箱形炉及び竪形炉の2種に大別され、現代の復元たたらは箱形炉である。永田和宏は、実際に島根の復元たたら炉において、熱電対や酸素センサーを駆使して各操業工程の技術的解析を行っている<sup>5)~7)</sup>。たたら炉は湿気を防止する大規模な地下構造の上に造られており、長さ約3m、幅約1m、高さ約1.2mの箱形で、粘土で構築され、1操業毎に壊される。長手方向の両炉壁下部にそれぞれ約20本の羽口（ほど穴）が並んでおり、空気が脈動的に吹込まれる。木炭を装入してから炉の温度が上がってから砂鉄と木炭を30分毎に装荷する。68時間続けられ、

最終的に砂鉄約 10 トンと木炭約 10 トンから約 2.5 トンの銑（ずく）や鋳（けら）を生成する。

さらに永田は、小型たたら炉実験により、鋳の生成機構を解明した<sup>8)</sup>。すなわち、羽口上部で一酸化炭素ガスにより砂鉄が還元され、羽口前の約 1350°C の高温領域で木炭と接触して炭素を吸収・溶解し、固液共存状態で互いに溶着し粒になる。溶銑粒は羽口下に生成した熔融スラグ（ノロ）の溜りに落下し懸濁する。粒は互いに溶着して沈降し、温度低下とともに共にオーステナイトが晶出し鋳塊を成長させる。つまり、溶着粒の炭素濃度は生成する場所や反応時間により異なるので、鋳の炭素濃度は不均一になるという結論が示されている。

## 2.2 和鉄の不動態化現象

井垣謙三は法隆寺の昭和の解体修理工事で取り出された古代の釘が、非常に健全でそのまま再使用できるものであることを中学生の頃に知り、朽ち果てぬ上質古代鉄に魅せられ、「和鉄はなぜ錆びにくいのか？」の研究を行った<sup>9)</sup>。そして、電気化学的に錆び難さを 5 段階にランク分けした。和鉄及び和釘の裸の耐食性は、現代鋼にくらべて圧倒的に良好であり、古代の鉄には緻密なマグネタイトの不動態被膜が生成し、この不動態被膜はナノメートル程度と極めて薄い、鉄が溶けてイオンになるのを防ぎ、和鉄に錆び難い特徴をもたらすとした。その上、丁寧な鍛錬を受けた試料が低い不動態維持電流を示す傾向にあるとまとめた。丁寧な鍛錬により、内部に存在する非金属介在物が分断され、微細に分布することが不動態維持電流を低くする効果に寄与するとした。

さらに井垣<sup>9)</sup>は、古代の鋼の錆び難さについて、化学成分値及び非金属介在物組成で整理した。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錬鉄（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を、錆び難さの根拠と結論している。

- ①炭素濃度は 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(SiO<sub>2</sub>)系であり、前者が主である。

また中澤護人は<sup>10)</sup>、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を根拠に高 P 鉄鋼であることを腐食に強い理由と結論している。さらにエッフェル塔の高 P の錬鉄をインドのデリー柱及び 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 世紀の錬鉄の分析値比較した結果、井垣と同様に、すべてが極低炭素鋼であることを示した。

現代鋼においても、C 量が 0.01 % 以下の極低炭素鋼であれば、耐食性が良好であることは、高純度鉄の研究でも実証済みであり、極低炭素鋼であるという特徴はたたら製鉄の独自性とは言えない。金属は工業用材料として有用であるが、その多くは使用環境での腐食という現象が存在する。鉄は金属材料のなかでも非常に優れた性質を持ち、そのうえ生産性も他の金属と比べて安価であり、古代より広く用いられてきたが、腐食しやすいという弱点がある。大気中で鉄が錆びるのは、大気中には酸素と水分があるからであり、それらを遮断することができれば腐食しない。



井垣<sup>9)</sup>の推定のように緻密な被膜が素材表面を覆い、不動態化することが重要である。この遮断効果を持つ不動態皮膜の構造について、井垣はマグネタイトの生成としていることに対して中澤はリン酸塩皮膜の生成としている。

ここで、錆び難さの要因を非金属介在物組成の違いと素材の成分値のそれぞれについて整理しておく。まず、非金属介在物に関して、現代鋼の製造法においては、原料及びコークスからSが不純物として入る。通常の鉄鋼製造工程では、完全脱硫は困難であるので鉄鋼中にはSが必ず存在する。このSは溶融鉄の流動性を不良にして、凝固時の铸縮みやガス放出を多くし、铸物を硬く、しかももろくする。また鋼に対して最も著しい影響は、高温での加工性を害する（400℃近傍での高温割れ）ことであるが、さらに、鍛接性及び溶接性などにも悪影響を与える。そのためMnを加え、SをMnSの形として害を取り除いており、現代鋼には必ずMnSが含まれる。この現代の鋼に含まれる非金属介在物MnSは圧延方向に延びるA系介在物であるが、その先端及び後端部に空洞をつくりだす。そのため、MnSが表面に露出した場合には腐食の起点となり、耐食性を劣化させる。和鉄は、原料を砂鉄と木炭とした低温還元であるので低S、低Mnであり、非金属介在物の組成はFeOを主体とするA系介在物と低融点シリケートである。

### 3. 和鉄の製造時代と炭素濃度の関係

和鉄製品の耐食性は鎌倉時代が最も優れ、その後、時代とともに低下したとされている。そこで、ここでは各時代にどのような包丁鉄を製造し得たか、その品質について、たたら製鉄の発展と照らし合わせ、時代との関連性を考察する。たたら製鉄の発展については諸説があるが、館充<sup>11)</sup>による先行研究、わが国における製鉄技術の歴史—主としてたたらによる砂鉄製錬について—を、引用して考察する。

#### 3.1 前史における素材の炭素濃度

わが国の鉄の歴史は製鉄の開始に先立つ鉄器の導入によって始まるとされている。弥生期に中国製の鍛造・铸造鉄製農耕具が輸入され、やや遅れて鉄製の武器も導入された。その素材は、塊錬鉄（＝海面鉄）、铸铁、可鍛铸铁、铸铁脱炭鋼、妙鋼など古代中国で造られたすべての品種に及ぶが、傾向的には炭素濃度の高いものであった。これらの輸入された鉄製品から、弥生人は鉄に関する知見を得たばかりでなく、弥生後期の鍛錬鍛冶による鉄製品国産化の際には、これらの鉄製品を原材料として用いたと考えられている。また、弥生末期には韓国から輸入された鉄や製錬系鉄塊（未分離の鉄滓を含む製錬鉄塊）などを原料として加熱して、精錬鍛冶を行ったとされている。精錬鍛冶の重要な役割は鉄滓の除去による清浄化と組織の均一化である。精錬鍛冶の最終製品は、低炭素可鍛鉄材—軟鉄であり、炭素濃度は0.1 mass %以下のフェライト組織のものを製造していたと考えられる。

#### 3.2 製鉄の始まりにおける素材の炭素濃度

製鉄の始まりは、福岡県北部、博多で始まったと考えられているが、遺跡から確実とされるのは、古墳時代後期の6世紀半ば、広島県頭部から岡山県にまたがる地域、すなわち古代吉備地方に属する地域である。初期の製錬炉は「浅い土杭状の地下構造の上に設けられた、内径45 cm前後

の円形あるいは隅丸方形気味の平面形を持つ、土製の小型炉」であったとされている。炉温が十分高くなかったため、製品は未分離のスラグを含有する小鉄塊であったとされている。したがって、精錬の目的は前史と同様にスラグの熔融分離と組成の均一化による軟鉄材の製造であった。

なお、箱型低炉による砂鉄製錬法は律令国家の関与のもとにまず急速に現在の岡山及び広島を中心とする西日本各地に広がり、さらにその波は7世紀後半には竪形炉を主体として東北地方南部にも及んだ。一方、8世紀には関東地方や東北地方に板踏鞴を備えた半地下式縦炉による製錬法が導入され、西日本とは異なる発展を示している。

### 3.3 古代（奈良・平安時代）における素材の炭素濃度

古代日本の箱形炉による製鉄の発展の特徴は、炉長の延長による炉の横方向の大型化であるとともに、後世の本床—小舟方式の先駆的形態とみられる防湿構造が出現したことである。ただし、箱形低炉技術の発展には地域差があったことは、忘れてはならないが、これにより炉温が上昇したことが推定される。箱形低炉遺跡の調査は、多くの場合長辺側に鞴台とみられる台座が設けられていたことを示している。そして鍛冶炉用として導入された吹差鞴（以下差鞴）を両長辺側に1台ずつ備える方式、すなわち二つ鞴方式がこのころ採用されたと考えられている。以上のことから、古代末は、製鉄技術の面で画期的な進展があり、鉄の生産量の増加とともに、銑鉄が多くつくられるようになったのではないかと考えられている。つまり奈良時代には、スラグの完全分離と鉄塊の凝集による大塊化、そして溶鉄がその自然発生的副産物として現れた。ただ、銑鉄が生成したとしても、それを鉄塊とともに精錬する段階であったと考えられることから部分的に炭素が高い不均質な鉄塊が製造され始め、それに伴い平均炭素濃度が高くなっていったと考えることができるであろう。

### 3.4 中世（鎌倉以降、室町、安土・桃山時代）における素材の炭素濃度

中世の特徴はこれまで岡山及び広島を中心としていたものから、中国地方において箱形低炉が発達し、銑押しが可能となったと考えられていることである。箱形低炉は炉長を延長する方向でさらに大型化を続け、古代に存在した縦と横の幅がほぼ等しい正方形の小型炉が完全に姿を消したとされている。さらに炉底地下防湿施設を設ける例もこの時代に増えたとされている。炭素濃度の高い鉄製品を製造できる体制が完成した。銑を生成しやすいTi濃度の高い赤目系砂鉄の産出地帯である山陽地域において、15世紀後半ないし、室町後期に比定される石神遺跡（安芸）は、この技術進歩の諸側面をすべて備えた炉跡の典型と言われている。赤目系砂鉄による銑押し及び銑鉄を脱炭精錬して低炭素可鍛鉄（軟鉄）を製造する技術、大鍛冶技術の試みが始まったと推察されている。大鍛冶技術は包丁鉄の品質を左右するものであり、この技術の向上は和鉄の耐食性を向上させた推定する。14世紀入ると、鋳物師が鋳物製品や鍛冶製品の他に熟鉄（鋼を意味する。）などの材料も商ったとされている。この塾鉄は包丁鉄と推定されるが、脱炭精錬法の探求により、銑鉄や高炭素鉄塊を製錬生成物としての鉤すなわち低炭素固体鉄塊とともに精錬鍛冶炉に挿入し脱炭する、1炉構成の大鍛冶がこの時代に開発された。

### 3.5 近世（江戸時代）における素材の炭素濃度

近世に入ると、たたらは我が国独自の発展を遂げ、江戸中期には「永代たたら」あるいは「企

業たたら」として技術的に完成の域に達した。その主生産は銑（ずく）と呼ばれる銑鉄であり、鍋や釜、刃物、蝶番や釘などが製造された。大鍛冶とともに日本式間接製鉄法の構成要素として中国地方に出現し、成長し、そこから全国各地に技術移転された。輸送の便に恵まれた場所に森林を確保して、木炭（大単）を洋梨型断面の土窯で製造し、長期間立地をかえることなく稼働したので永代たたらと呼ばれた。当初は季節を限り断続的に行われていたが、18世紀初めには通年的行われるようになった。炉材が溶剤の役割を兼ね、しかも浸食性の強い高FeOスラグを生成させるので、炉本体の寿命は短く、銑押しでは4日を1代として更新されるため、年間50代の操業を標準とした。1代に4.5トンを製造すべきとされたので、年間の製造は225トン、18世紀に必要なとしたのは1万トンと考えると、最少40基のたたら炉が必要となる。大鍛冶法の設備も左下場、本場の2炉構成となった。作業は1日に45～63貫（169kg～236kg）の原料銑を製錬するもので、炭素濃度が共析鋼程度の左下鉄を作ることを目的とする左下場の工程は本場に比べて非常に早く進行するので、初期には前日に原料銑を一括処理して左下鉄をつくり、翌日にこれを歩鉾などの副原料とともに6回の本場作業によって低炭素濃度の包丁鉄とするのが普通であった。鉾押しの模索は19世紀初頭から始まり、砂鉄は真砂砂鉄に限られた。標準操業では、送風開始より約20時間までを『籠り（こもり）』、以降16時間までを『上り（のぼり）』、以後28時間30分を『下り』に3区分し、各区分で砂鉄に含まれる水分量を調整している。しかも籠り期には赤目に近い性状の籠り砂鉄を使用し、上り、下り期には逐次高い品位の上り・下り砂鉄に変えることが、近代に伝えられている。

#### 4. 建築用和釘の特徴

建造物に用いられた和釘は、包丁鉄から作られ、特に寺院建立の盛んであった律令国家時代及び徳川の江戸時代は建築用の釘が大量に必要な時代である。律令国家時代には、国の管理下で素材が提供され釘が製造された。江戸時代には鉄を大量に生産することが要求された。江戸時代の中頃、幕府の直轄地であった新潟三条に江戸から派遣された出雲崎陣屋代官の大谷清兵衛〔1625年（寛永2年）から1628年（寛永5年）まで三条に在任していた〕が農家の二男三男の労働力を吸収し、職を与える必要性があったことから、和釘（家釘）鍛冶職人を江戸から呼び寄せ、製造を奨励した。当時は江戸の大火で和釘の需要はさらに高まり、生産は繁忙を極めたと言われている。その他の和釘産地としては、伊勢国（現在の三重県）の松坂町、和泉国（現在の大阪府）の堺町、若狭国（現在の福井）の小浜町がある。明治初期になると西洋釘が輸入され、明治維新後の文明開化の風潮が浸透するとともに、1880年の大暴風、1881年の東京の大火により、和釘の生産が追い付かず、洋釘が用いられたのをきっかけに、1887年～1896年（明治20年代）の間に和釘はほとんど需要が無くなり、線材を切断して頭を平らにプレスして成形する洋釘が日本の国内市場を完全に支配するに至った。安田らは、1897年（明治30年）に日本で初めて西洋釘の生産を開始している<sup>12),13)</sup>。線材を原料としているため、胴の太さは頭から先端まで一様であり、先端のみ尖らせた形状を呈し、和釘とはその形状は大きく異なるものとなった。

和釘についての調査は少ない。これは、国宝や重要文化財に指定されている木造建築物に用い

られていた和釘は、それ自体も文化財であることから、入手が容易でないこともその一因である。このような状況下で、1955年、西村秀雄ら<sup>14)</sup>による法隆寺の五重塔及び金堂の釘についての報告、その後1962年の堀川一男ら<sup>15)</sup>による法隆寺金堂6点、平等院鳳凰堂10点（天喜元年：1053年に作られた垂木取付釘）、明通寺（福井県小浜市）三重塔2点（室町時代の文安6年：1450年頃の一層勾欄架木笹金具止めと垂木取付釘）、京都醍醐寺五重塔6点、鳴無神社拝殿（高知県須崎市）<sup>おとなし</sup>4点（寛文3年：1663年の垂木釘）、合計28点の製造時期が607年から1800年にわたる釘の調査、さらに、1989年に荊山の<sup>16)</sup>、室町時代の竹林寺本堂（広島県河内町）の垂木舎桁止釘（永正8年：1511年）、江戸時代の国前寺の庫裏（広島市）の庇化粧垂木止め釘（寛文11年頃：1671年頃）及び現代の巻頭釘（昭和62年：西暦1987年）の冶金学的調査は、和釘の本質を追求するのに、貴重な情報源となる。

#### 4.1 釘とは

釘はその語源によると<sup>12)</sup>、『針状にして一端を尖らせ、他端に頭をつくり、家屋の造営又は器具の制作に際し、之を刺し通して二個以上の材料を綴着（ていちゃく）せしめるもの』とあり、例外としてその両端を尖らせた合釘や、鋸や鋌も古墳時代にはその一種であった。釘に求められる機能としては、材料を刺し通してつなぎ合わせることであり、その素材は竹、藤曼からげなどの植物、獣骨、銅、真鍮、鉄などの金属が、それぞれの用途に用いられた。建築様式が平造りから進歩するにつれて、この材料を綴着する要求の他に、建物を支える高強度材としての強度及び伸び、さらには、錆び難さが求められ、釘といえば、鉄釘を示す言葉へと変化した。

村上英之介<sup>17)</sup>は鉄の生産量及びその使用状況を調査している。美作国（岡山県）の1129年（大治4年）の東大寺返抄案（調鉄、調鋸を含む調・庸の数量とそれらの米換算量、割当戸数などの記録）の検討に基づいて、11世紀初頭における鉄生産量を620t/年と換算した。たたら製鉄開始からこの時期までの鉄の生産量の増加は律令体制の下で、製鉄が全国的に展開されたことによる。釘鍛冶は、美作国などの産鉄国から調鉄として納められた釘地素材を与えられ、その加工賃を得る形で和釘を製造した。新井博<sup>18)</sup>によれば、古代において、鉄釘は極めて大きな重要分野であり、宮殿寺社はもとより、古墳時代の構造船にあっても、少なくとも10トン程度の鉄釘が使用されたと推定しており、寺院建立の盛んであった律令国家では、かなりの割合が鉄釘となっていたと考えられる。600年頃は1200万人だった日本の人口は、1720年には3128万人、ざっと2.6倍に膨れ上がった。また、家康の江戸入府以降の100年間は江戸の建設工事ブームであり、これが鉄需要を喚起した。村上是、近世における主として中国地方の鉄山から大阪市場への鉄鋼の積登高（集荷量）の値と、中国地方の鉄生産の全国生産に占める割合に基づいて、天明初期頃（1780年～1782年）の鉄生産量を10300t/年と推定している<sup>19)</sup>。その内訳は、農業66%、造船16%（その内、釘は11%）、建築20%で、造船と建築の釘に約30%と推定しており、江戸時代には、おおよそ2000tが釘として消費されたことになる。

明治時代の始め文部省から出版された衣食住内家職幼絵解之図（著者：一躍齋国輝（二代目）文部省 1873年）に釘鍛冶の作業場が描かれている（Fig.1）<sup>20)</sup>。釘鍛冶作業は、鍛錬、小割を繰り返す。二人以上の『バンゴシ』または『バンゴヤ』と呼ばれる作業者が包丁鉄を「大割り」

し、それを一人の釘鍛冶職人である大工が「小割り」し、2, 3本の「小割り」を炭火で「ふいご」によって焼き、1本の「小割り」の先端を金床の上で細め、金床の前に立てた「検張」または「立材」と呼ばれる細い鉄棒と三角たがねとの間によって、製造寸法を定め、鉄槌で金床の角に一撃して切り離すという2工程で、1本の和釘を製作した。この時代には既に、かなりの作業効率化がなされてはいるが、一本、一本の手作り作業である。

『東大寺修理所修理記』と称する1058年(康平元年)の東大寺にあった建物12件の工事の記録から、新井<sup>18)</sup>は、寸度別の鉄釘使用実績を整理した。8寸釘は、使用されている2400本の釘の大半(8割)を占めることを確認した。延喜式打合釘の8寸釘の重さは約200gであり、江戸時代の131gと比較するとかなり頑丈な釘である。その作業工程も複雑であったと考える。1970年(昭和41年)の薬師寺回廊再建時には、6トンの釘を必要とした。6トンの約8割を200gの8寸釘とした場合、2万4000本の釘を使うことになり、膨大な量の釘を釘鍛冶は作っていたことがわかる。



鍛冶鉄物は諸国  
より出るといへとも先  
京都より廻るを登り  
といふ東京にて  
製造するを地といふ是は  
鉄を夫々の品に製すには  
俵炭といふ極やわかな炭を細か  
にくだきふいごといふ火おこしの  
具にて火を起こし火の中へ幾度も  
入ては出しかなとこの上にて三人  
又は四人にてあひ槌にて段々きたへ  
何しなによらず造るの図

衣食住内家職幼絵解之図 ( 著者：一躍斎国輝 (二代目) 文部省 1873年)

Fig.1 Workshop of blacksmith making nails.

図1 釘鍛冶工程の絵図

#### 4.2 和釘の種類

和釘は大きくわけて、建築用の鉄釘いわば家釘、瓦鉄釘及び舟釘にわけられる、製法は基本的に同じである。和釘は包丁鉄を鍛錬し、角棒に切断後、金床の平坦部で隣り合う2面を90度に交

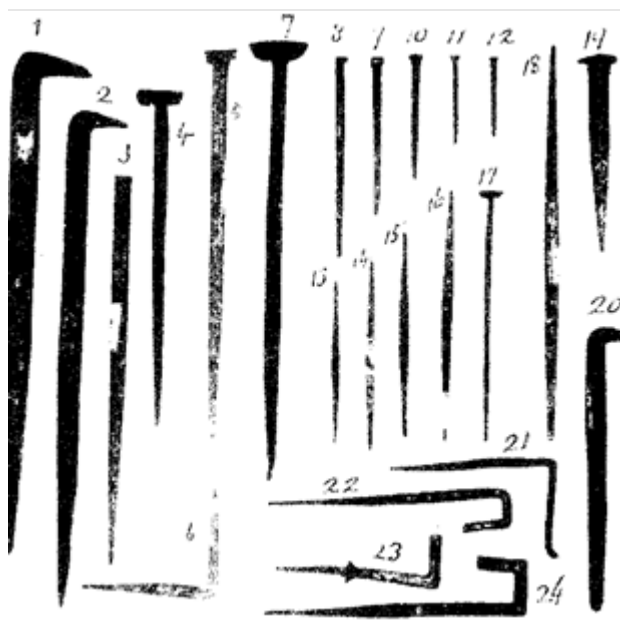
互に鍛打し、延ばして成形するため、和釘の胴部の形状は四角形で、根元は太く先端に向け細くなる形状を示す。線材を材料として機械で作る断面が円形の洋釘とよばれる西洋釘と形状は大きく異なる。

建築用和釘には、頭部が折れている貝折釘 (Fig.2 の 1,2)、又は頭部が巻いている巻頭釘 (Fig.2 の 4,5,7) がある。瓦釘の頭部は円形で、お椀を伏せた形状、頭部の近傍は、角が接触して瓦が割れないように角がとれている (面取り)。舟釘は木造建築用釘と同様、皆折釘及び巻頭釘であったが、つなぎあわせる機能とさらに板を曲げるために、日本独特の扁平の形状の舟釘が誕生した。

#### 4.3 建築用釘

安田善三郎の『釘』<sup>12)</sup>に、さまざまな形状の和釘が掲載されている。(Fig.2) 日本で釘が使われ始めたのは、古墳時代からといわれるが、当時は、銚や鋌のようなものが多かったようである。日本最古の木造建造物である法隆寺において、昭和 23 年の金堂の解体修復時に飛鳥時代のもと思われる釘が発見され、その釘の調査報告<sup>3)~5)</sup>がなされている。

白鷹幸伯<sup>10)</sup>は釘の形状の時代的变化を調査している。その調査結果によれば、Fig.3 に示すよ



1, 2:kaku-kai-ori-kugi 3:kiri-kigi 4,5, 7:maki-kashira-kugi 6,13~16,18:ai-kugi  
8~12:kaku-kugi 17:kawara-kugi 19:sakame-kugi 20:me-kugi  
21~22:hira-ori-kugi 23:ori-kugi 24:nijyu-ori-kugi

安田善三郎著：『釘』（安田工業株 1916年復刻版の挿絵

Fig. 2 Various shapes of nails<sup>12)</sup>.

図2 様々な和釘の図

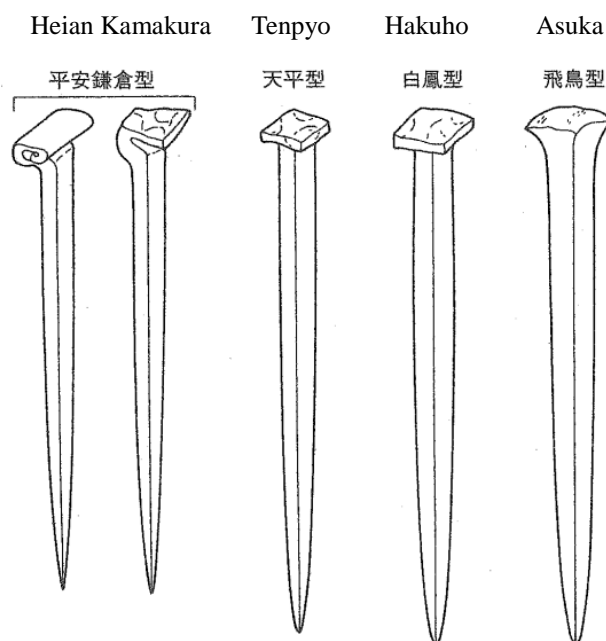


Fig.3 The shape of nail in Asaka, hakuho, Tenpyo and Heian-Kamakura culture <sup>21)</sup>.

(白鷹幸伯著『鉄、千年のいのち』)

図3 飛鳥型、白鳳型、天平型、平安鎌倉型の釘形状 <sup>21)</sup>.

うに、飛鳥型は、軸が太く、頑丈にできている。頭部は錆びても抜けない斜面構成になっていて、鍛冶の技術としては未熟であったと考えられているが、法隆寺の釘は1500年以上の耐久力を示した。解体修理に際しては、打抜の爪を合わせて抜くことができる。その上、飛鳥時代の和釘は、木材に打付けることはなく、あらかじめ鑿で釘道をつくり、楔のように差し込んで使用され、太く大きいものであった。白鳳型は、飛鳥型から工程が進化し、頭部の軸部は太く、最も洗練、完成された形状を示す。頭部は角穴台とよばれるダイスのような穴を通して、頭の部分をつぶして成形した。1000年以上の耐用があり、解体修理のたびに再使用することができる。天平型は、軸部が細い。材料の節約からか、鉄、木材、ともにその傾向があり。頭部の据え込み方法は堅持され、大陸文化の本質が維持されているとしている。

平安鎌倉型は、木材を経済的に使うため細くしたが、釘もそれにしたがって細くなる。簡略な頭部造型法は飛鳥時代からあったが、垂木打ちの釘としてつかわれるようになった。鉄材が節約され、軸部は細く飛鳥の半分くらいになる。平安鎌倉頃から頭部は巻いた状態となり、以後、明治初期まで続くこととなる。当初はこの頭部の形状は頭巻と呼ばれたが、鎌倉時代後半から巻頭と呼ばれるようになり、胴部に比べ幅が広がっていった。この形状が主体となった理由は、釘の製造工程を頭部及び先端のつくり込みの2工程とすることで、効率よく大量に釘をつくる改革でもあったようである。頭部は切断部分を加熱してスプーン状に薄く広げて、素早く巻く。0.3mm位の薄さではあるが、鎌倉期のものは形を保っている。加熱・鍛造を素早くしたことにより、結晶の粗大化を防いだと言われている <sup>21)</sup>。

時代による頭部の形状の変化を文献から整理した結果を Table 1 に示す。木造建築用和釘の頭部の形状は、工程の省略化、頭部をたたいて打ち付けるものへと変化したことにより、鎌倉時代に皆折釘が出現し、江戸時代には茶室の装飾も兼ねた頭の中が太さの2倍以上の巻頭釘が作られるようになった<sup>22)</sup>。

さらに、和釘の形状は、木造建築に携わる者の変化、時代の背景、軒を支える機構的変遷と歩みを同じくして変化する一方で建築用部材によっても変化していったと考えた。法隆寺などの建設当時は檜に限定されていたが、平安時代となると床板・垂木は檜としていたが、構造材は松、中世には、檜 (27 %)、松 (21 %)、杉 (19 %) の針葉樹が好んで用いられるようになった。垂木には、その樹齢が100~200年ほどのものが当初用いられたが、室町後期に建立された和歌山県福勝寺の例では、材種は楠、欅、檜の3種で樹齢84年のものが使用され<sup>23)</sup>が、室町時代には松が主体となっていった。

国宝円覚寺舍利殿は室町前半に建築された旧太平寺仏殿の移建とされている<sup>24)</sup>、台輪、貫、虹梁、垂木はスギ材、巻斗、肘木は檜、桔木、棟木には松材が使用されている、桃山時代頃から寺院においてケヤキが建築の主要材に加わった<sup>25)</sup>。この硬い素材の使用により、釘の高強度化の要求がより高まったと考えられる。一方、軽量化及び節約の面から使用される木材の太さも細くなり、和釘も小型化した。白鷹は<sup>21)</sup>、古代の釘が錆び難い理由の一つは、樹齢が高く太い油の多い檜材に打ち込まれていたことによると、推定している。つまり、垂木が六寸各と太い時代には、垂木が外部からの酸素の侵入を防ぐことができたが、時代とともに、用いられる垂木が細くなり、

Table 1 Classification by head shapes

表1 時代による頭部の形状区分

Wooden structure	Period	Year	Head Shape	Ref.
	Nara		pyramid	21)
Todai-ji		sangatsu-do	square(makituke)	12)
toushoudai-ji			ori-kugi	12)
Horyu-ji	Kon-do	607	kashira-maki	14)
Daigo-ji	Goju-no-To	953	chu-to	15)
Byodo-in	Houou-do	954	tobira-awase	15)
Todai-ji	sangatsu-do	1053	kashira-maki	15)
	Kamakura		ai-kugi	12)
			kaiori-kugi	12)
Horyu-ji	Kon-do	1283	maki-kashira	14)
nishihongan-ji	Goei-do	1603	maki-kashira	14)
Byodo-in	Houou-do	1636	face down the bowl	25)
Horyu-ji	Kon-do	1670		15)
Daigo-ji	Goju-no-To	1696	maki-kashira	14)
	Edo	1764		15)



木材自体に防食の機能を持たなくなり釘の寿命が短くなったとしている。また、修理時には、当初は檜材であったが明治又は大正時には松を使うなど、木材による耐食性の違いについて配慮されていない例もあり<sup>23)</sup>、両者があいまって、時代とともに釘の耐食性が劣化していったといえる。

#### 4.4 瓦釘

西本願寺の御影堂は、寛永13年(1636)年に再建された世界最大級の木造建築物である。平成10年(1998)から10年間をかけて大がかりな修復工事がなされ、特に屋根瓦の葺き替え工事を行うにあたり、使用されていた瓦用鉄釘の材質や特性が調査された。瓦釘の形状は頭部が円形でお椀を伏せたような状態で、軸部は四角錐をなし、頭部に近いところは瓦と接触してわれないように多少角がとれているのが特長である<sup>25)</sup>。長さがおおよそ40cm前後で、中央部が1cm角の大きな瓦釘である(Fig.4)。名古屋城天守閣に使用されていた瓦釘は長さが30cm前後で、中央部が5mm角の細長い瓦釘である<sup>26)</sup>。瓦釘には頭巻の和釘も用いられていた(Fig.5)。

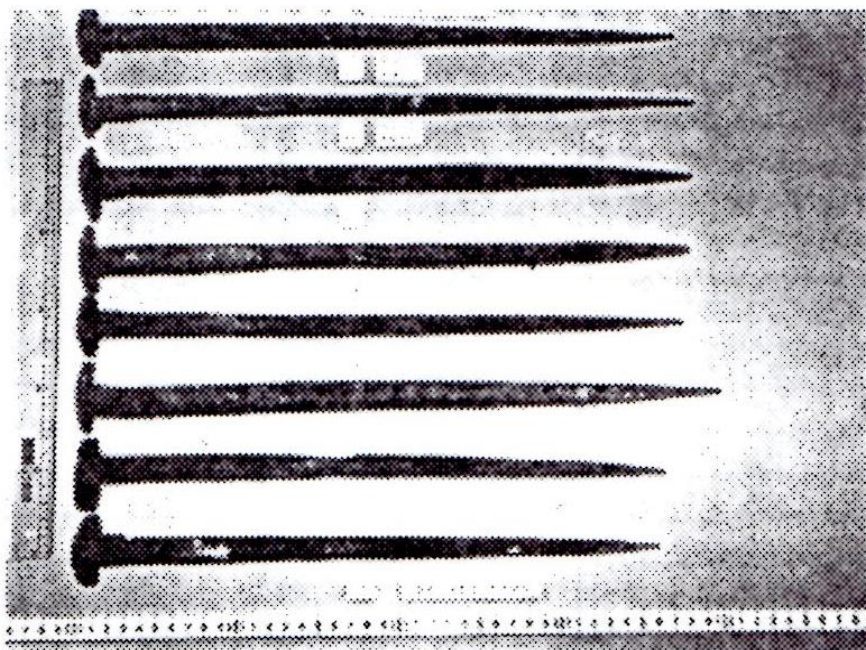


Fig.4 Kawara nails of *Mieidou-Nishi-hongan-ji Temple*<sup>25)</sup>.

図4 西本願寺御影堂の瓦鉄釘<sup>25)</sup>

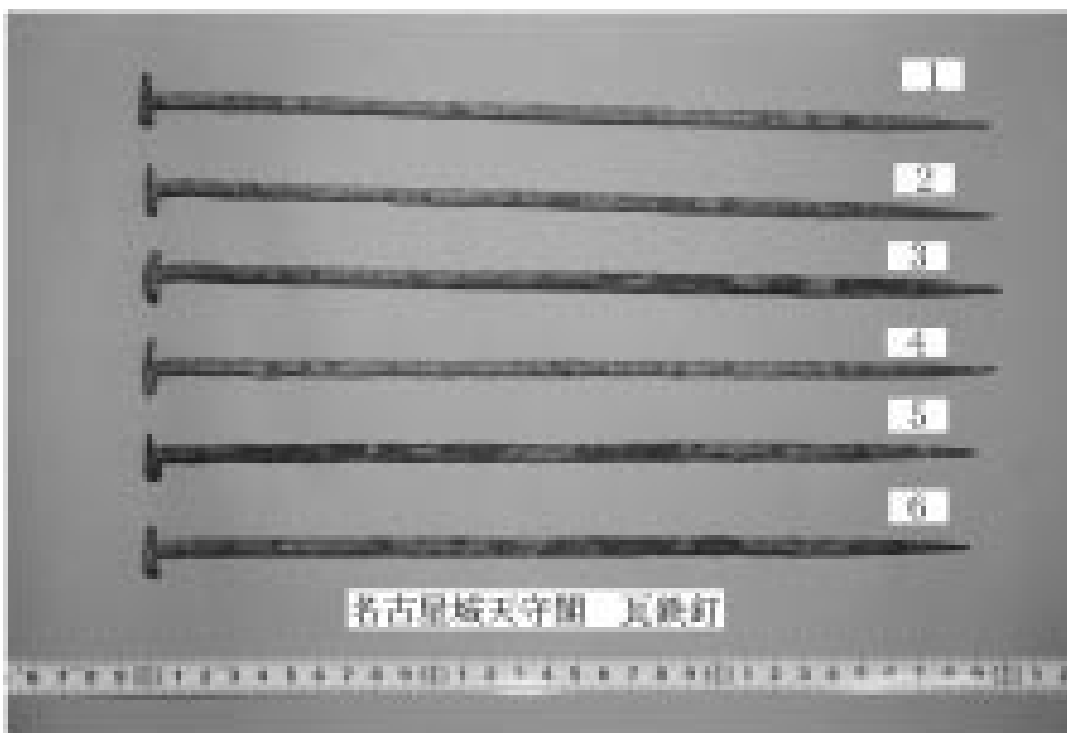


Fig.5 Kawara nails of Nagoya-jyo Castle<sup>26)</sup>.

図5 名古屋城天守閣の瓦鉄釘<sup>26)</sup>

#### 4.5 和船の舟釘

和船における舟釘の調査は、長嶋節五<sup>27)</sup>によって、なされている。和船を造船する際の重要な用途は板を接合する技術と曲げる技術である。板を接合する技術は船にとって一番重要な防水技術であり、板を曲げる技術は、船が推進する際の抵抗をより少なくするための技術である。この技術の結集でできた構造船が和船であり、構造船は、鉄釘を用いることで大型化が可能となり、弁財船とか北前船などの大型船を生むまでに発展した。千石船などの大型船の造船時の中心となる敷板は厚さが1尺もあり、釘というより鉄杭と言った方がふさわしいような長さ1尺程もある舟釘が幾本も打ち込まれている。こうした釘を打ち込んだ釘頭の穴は木で栓をするため、大半の釘は直接見えることはない。

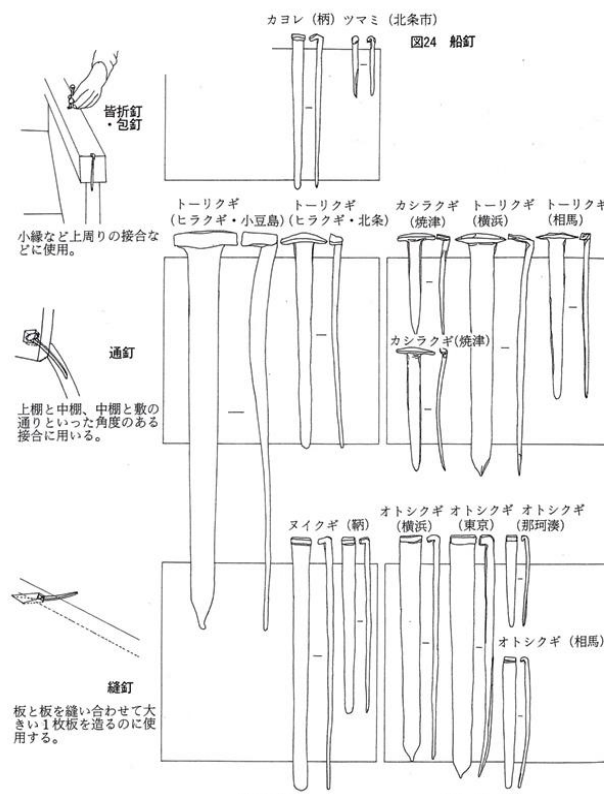


Fig.6 Comparison of the shape of the Funa-kugi and Tuba-nomi. 28)

図6 舟釘と鋸鑿の地域における形状比較 28) (高松：瀬戸内海歴史民俗資料館)

こうした和船も、明治期の西洋化政策により、明治20年以降は500石以上の製造が禁止された。釘は大陸から伝わり断面は口型の正方形のものが大半であり、その形状は皆折釘、巻頭釘と建築用釘と共通する。扁平な和釘は日本で中世以降出現したものである。

和船は東アジアのモンスーン地帯の湿潤な自然風土が育んだその木を得て、風土の鉄、和鉄を扁平な舟釘にしたことにより、それを巧みに使い木の特性を生かした木の文化の結実といえる。構造船の板の接合はチキリ(衿・立鼓)やタタラ(木栓・ダボ)などの堅い木によって接合している。和船は総身釘だらけであって、和船は船大工の扱う舟釘によって木を矯正しその形状を保つ。扁平で柔軟な舟釘は、扁平であることにより接触抵抗を建築用の真四角に近い断面の角釘よりさらに高めて、一度打ち込むと緩みづらく、抜けにくい釘にしている。扁平であることにより捻じれに対し角釘と比べて数段強いわけである。釘はそのまま打ち込んで曲がってしまい、硬ければ木の性質、木目を無視して打ち抜き、部材に割れが生じる。こうした相反する矛盾を解消するのが船大工独特の道具抜き鑿である。鑿で、釘道を空ける。柔らかい釘であるが、簡単に曲がっては困る。釘を作る際に釘頭をつけるが、この時に軸の部分から釘頭を作るが、この曲げ具合が舟釘鍛冶の腕のみせどころとなる。玄翁で叩き込む際に曲がれば腰の入っていない釘として船大工にいわれてしまう。腰の入った釘を打ちだす必要がある。

舟釘は大別すると大板を縫い合わす縫い釘、上から板に打ち込んで止める皆折釘、棚板を斜めに接合する頭付きの通釘の3種である。縫い釘は、航(敷)や棚板など板材をは(矧)ぐ時に用いられる。鑿(つば)鑿で先穴をあけた後、縫い釘を打ち込み、その釘頭を台形の埋木で埋める。通釘は航と加敷、加敷と中棚、中棚と上柵を接合する場合などに用いる。形状は縫い釘と異なり釘頭が広がっており、湾曲しているのが特長である。船の釘は、和釘を船大工が使用するにあたり使う場所によって釘の尾を叩いて釘に反をつける。そのため、農具鍛冶などの刃物を鍛え、焼き入れする鍛冶屋では釘がどうしても硬くなるので、舟釘専門の鍛冶屋が打ったものを買ったというように、舟釘はやわらかいのが特長である。一本、一本手仕事で作るため、その職人ごとに特長があり、地方ごとの特長もある。また、依頼主の注文に応じた形状や寸法で作るものであり、同じ釘でも呼称が地方ごとに違いがある。鑿も地方ごとに形状特長が多少ある(Fig.6)<sup>28)</sup>。

村上<sup>19)</sup>は、天明初期頃(1780年~1782年)の鉄生産量を10300トン/年と推定するとともに、江戸時代の鉄の需要別消費量の内に造船16%(釘1%、碇5%)と推定している。これによれば、造船には約1000トン/年の釘が必要とされたことになる。さらに舟釘においては、家釘とは異なり、江戸時代においても、リサイクルによる古釘を使用することは無かったようである。さらに村上<sup>29)</sup>の調査によれば、能登黒島の船主・森岡屋は、その使用する舟釘の素材を、石見、出雲から取り寄せ、それを地元の鍛冶屋に支給して釘を作らせており、価格の安い釘地金(釘を造ることを前提とした釘地金と呼ばれる包丁鉄が市販されていた。)は一切使わず、一般の包丁鉄のなかから高級品と低級品を選んで適宜舟釘を作らせていたとある。一方、瀬戸内海側では、釘地金が用いられていたようである。

#### 4.6 和釘の炭素濃度と化学組成

和釘の各時代の冶金学的特徴を考察するには、各時代にどのような包丁鉄を製造し得たかの知

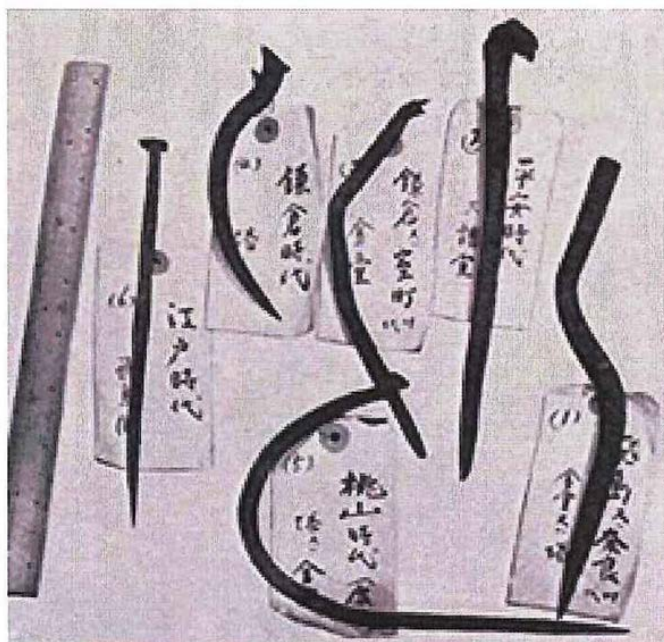
識をもとにする必要があり、既に本章3（和鉄の製造時代と炭素濃度の関係）で整理した。その結果、和鉄の炭素濃度は、その時代の製造方法に起因し、時代をさかのぼるほど、非常に不均質なものであり、低炭素であったことが確認された。和釘の冶金学的特徴を考察するには、各時代にどのような包丁鉄を製造し得たかの知識をもとにする必要がある。大和工業株式会社編、五十年史<sup>13)</sup>には、法隆寺の釘の時代別の断面組織写真がある（Fig.7）。釘の太さが時代とともに細くなる傾向を示している。また、その組織写真（Fig.8）は不鮮明で分かりにくい、江戸時代の結晶粒が粗大化した釘を除けば、時代とともに炭素濃度が高くなっていったことがわかる。これらの写真及び、堀川ら<sup>15)</sup>による組織観察結果を<sup>15)</sup>、たたら製鉄の発展と照らし合わせて考察する。

平等院鳳凰堂の釘は1053年（天喜元年）に造られた極取付釘で、太くて丈夫な感じのものである。炭素濃度が0.5 mass %を超える部分もあるが、全体的には低炭素であり、Ti及びSiが高く、非金属介在物を多く噛みこんでおり、この時代の包丁鉄の、低炭素であり、滓の排出が不十分であった特徴と一致する。釘の炭素濃度が不均質であるのは、当時の包丁鉄の炭素濃度が不均質であったことを反映したものと考える。ビッカース硬さはHV 300を超える部分が何を意味するか不明であるが、非金属介在物のビッカース硬さはHV 400程度であり、これらの影響も考えられる。平安中期の11世紀を挟んで、釘の製造方法が、素材提供から素材鉄現地調達へと変わっていったと考えられており、それぞれの寺院での特徴が現れ始めているのかもしれない。

Table 2に文献に記載されている建築用和釘の化学分析値を時代別に整理し、現代鋼と比較して示す。江戸時代の法隆寺金堂の釘は、Mnが0.23 mass %、Sが0.23 mass %と、現代鋼と共通の特徴を示すが、その他のものは砂鉄を原料とするものとする。炭素濃度は0.02~0.35 mass %であり、包丁鉄を原料とする。

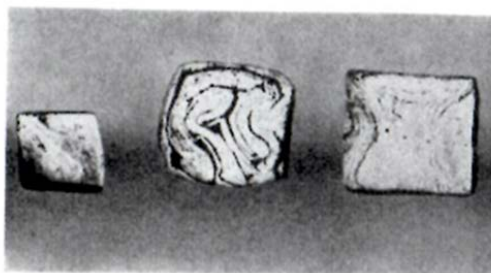
堀川ら<sup>15)</sup>は、西暦607年から1800年にわたる釘の観察の結果から、同じ1本の釘でも部位によって炭素含有率が著しく相違しており、それらが層状の分布を示したことから、成分の異なる数個の粗鉄を鍛着したのであろうと結論している。そして釘中の平均硬さ分布（Fig.9）に示すように同一試料内でも組織のムラがあるので硬さのムラも著しく、同じような組織の場合でも胴部に比べ先端部は高くなると結論づけた。しかし、各時代の製鉄技術を整理して、改めて和釘の組織を再考すると、堀川ら<sup>15)</sup>が調査した建築用和釘は意図的に硬い素材と柔らかい素材を組み合わせたとは考え難く、包丁鉄中の組織が不均質であったことによる。

堀川らが調べた建築用和釘においては、成分のことなる鋼を鍛着したものではなく、包丁鉄そのものの炭素が不均質であったにすぎないと結論づけた。しかし、江戸時代の和釘を調べると、硬い鉄と柔らかい鉄を二層構造にして、堅い材に打ち込める強度と木材に馴染みの良い弾力をあわせ持たせたと推定できる和釘に出会うのは事実である。鈴木<sup>32)</sup>も、重要文化財である粉河寺大門保存修理工事にて組織観察の結果から、炭素が不均質であることから、炭素量が高く硬い鉄と、低く柔らかい鉄を合わせたような状態であり、こうした独特の二層構造により、榑、樺など堅い材に打ち込める強度と木材に馴染みの良い弾力を合わせもつのではないかとの結論を導いている。

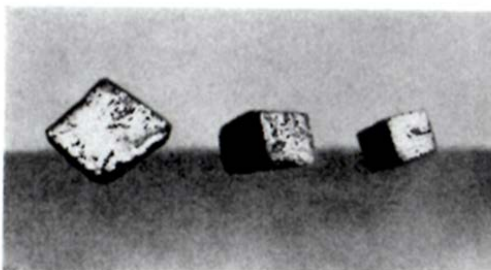


安田善三郎：釘<sup>12)</sup> 昭和初期の解体工事で発見された法隆寺の和釘

マクロ組織



(3) (2) (1)



(4) (5) (6)

Fig.7 The appearance and cross-section shape<sup>12)</sup> of nails used Horyu-ji Temple<sup>13)</sup>.

図7 法隆寺の釘の外観<sup>12)</sup>と断面形状<sup>13)</sup>

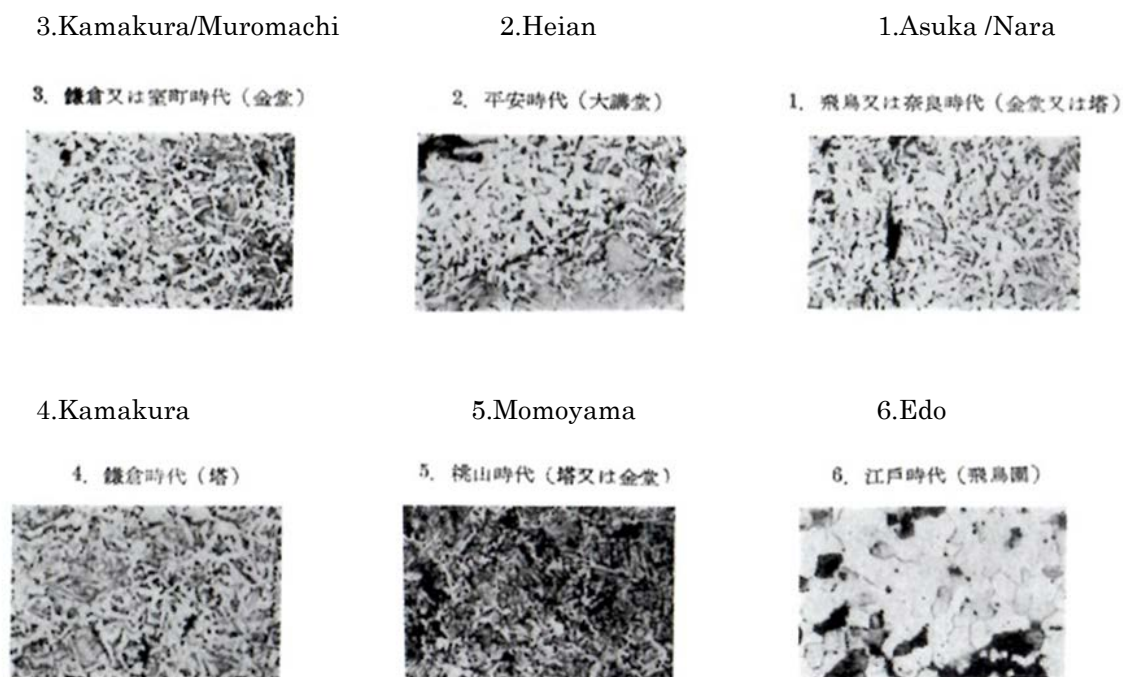


Fig.8 The image of metallurgical microstructure of nails used *Horyu-ji Temple*<sup>13)</sup>

図8 法隆寺の和釘の断面組織観察<sup>13)</sup>

表2 建築用和釘の化学成分値

Table 2. Chemical composition of the Japanese nails (mass%)

Wooden structure	Period	Year	C	Si	Mn	P	S	Ti	O	HV	Ref.
Horyu-ji	Kon-do	Asuka/Nara	607	0.10	0.004	tr.	0.033	0.004	<0.010	0.014	104~169 (15)
Byodo-in	Heian	1053	0.35	0.039	0.01	0.030	0.003	tr.	0.043	109~120	(15)
			0.19	0.098	0.01	0.01	tr.	tr.	0.147	110~171	(15)
			0.20	0.082	tr.	0.014	0.003	0.047	0.220	125~310	(15)
			0.21	0.051	tr.	0.007	0.003	0.047	0.240	120~173	(15)
Horyu-ji	Kon-do	Kamakura	1283	0.09	0.013	tr.	0.027	0.003	0.010	0.076	113~310 (15)
Horyu-ji	Kon-do	Edo	1603	0.25	0.008	0.230	0.018	0.063	<0.010	0.009	142~199 (15)
Byodo-in		Edo	1670	0.30	0.030	tr.	0.030	0.002	0.044	0.190	80~243 (15)
Bicchū-Kokubun-ji		(1821)	0.04	0.021	0.007	0.068	0.004	0.083	0.490	115~125 (30)	
Konko-in(ori)	Edo	1700	0.09	0.003	0.003	0.041	0.005	0.002	0.064		
			0.02	0.033	0.003	0.004	0.004	0.002	0.004		(30)
			0.04	0.064	0.003	0.024	0.004	0.018	0.350		(15)
Senjyu-ji		1729	0.24	0.029	0.005	0.038	0.004	0.001	0.160		
Daigo-ji		1770	0.16	0.006	tr.	0.038	0.001	0.025	0.012	110-263 (15)	
Otsuka-shuzou		1900	0.07	0.005	0.810	0.055	0.028	0.001	0.032		
SLCM(Yakushi-ji)	Modern		0.09	0.01	0.010	0.001	0.002		0.003		(31)
b.f.steel(SPHC)		2000	0.04	<0.008	0.210	0.002	0.013	0.001	0.002		(30)

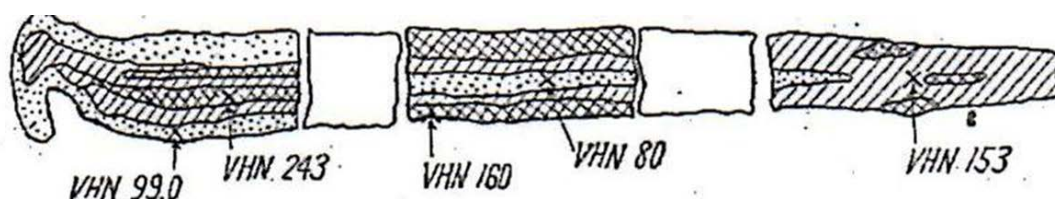


Fig.9 The Distribution of average hardness in nail by Horikawa et al<sup>15)</sup>.

図9 堀川ら<sup>15)</sup>による和釘におけるビッカース硬さ分布

事実著者も、当初専修寺（享保時代：1716年～1736年）の和釘の調査結果から<sup>33)</sup>、そのような結論に至った。専修寺の断面観察結果を Fig.10 に示す。組織の流れから、鑿等で釘幅に切断して釘としたものであり、その組織は、内部に炭素濃度の高い部分が認められる。しかし専修寺（三重県津市）の作られていた当時は、近在の百姓や小鍛冶の農閑期の手仕事として小釘が製作されており、しかも炭は高価で使えず、籾殻などを熱源として、技を気にせず製作されていた時代である。さらに元禄期の後は、農具の端材や手に入る素材を鑿で分断した子割材も使用され、屑鋸、半製錬粗鋼など、手当たり次第に利用されたと伝えられている時代でもあり、釘をつくる人々に、打ち込める強度と木材に馴染みの良い弾力を合わせもつように、硬い材と柔らかい材を意図的に組み合わせることを望むには無理がある。

ただし、そのような素材が必要とされるとすれば、それは包丁鉄として販売されていたのではないだろうか。

荻山<sup>34)</sup>によってなされている、明治時代の中期の包丁鉄の金属学的調査結果が興味深い。この包丁鉄は、広島県君田村（檀田）の茂田砂鉄と三次の粟屋粉鉄を用い岩敷たたら〔安政元年：1854年～明治32年：1899年まで操業の銑押し専門のたたら）で吹き中野谷鍛冶屋（文政11年：1828

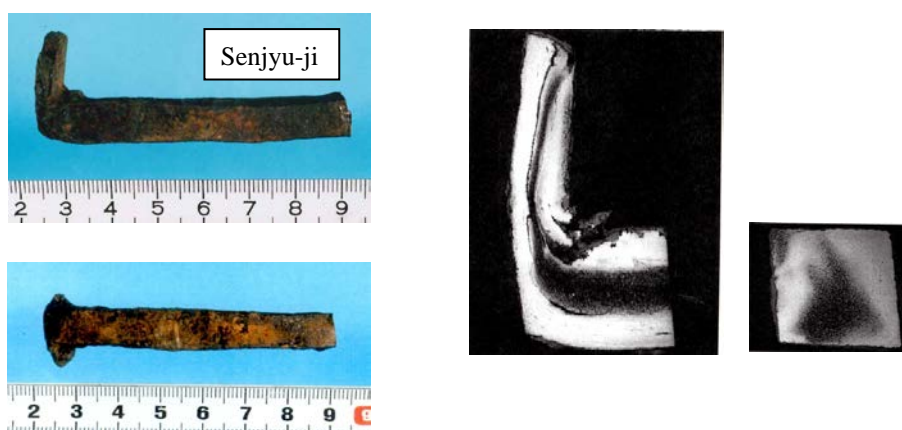


Fig. 10 Overview of the nail of *Senjyu-ji Temple* for wooden structure and cross-section

図10 専修寺の和釘の外観と断面観察結果



年～明治37年：1904年まで操業)で鍛造されたものである。一本の大きさは平均して幅4 cm、厚さ1.5 cm、長さ60 cmで重さ2.5 kgのものであり、この1つの包丁鉄から約25本の釘をつくることのできる計算となる。包丁鉄を横断面全体にわたって調査したものは他になく、包丁鉄について、その組織、硬さ、化学組成及び非金属介在物が調査されている、貴重な報告書である。

組織は、フェライト組織であり、部分的に炭素濃度が0.2～0.4 mass%のパーライト組織部が混在する、一般的な包丁鉄の特徴を示す。著者が注目したものは、中央部に高炭素鋼を配し、両側に鉄(極低炭素鋼)を配す3枚合わせで鍛接したと思える包丁鉄が存在したことである。しかし、炭素を含んだ層の両側は緩やかな勾配をもって炭素濃度が減少している。加熱鍛打時に炭素の拡散によって高炭素部から鉄層(極低炭素鋼)に広がったものと、荊山<sup>34)</sup>は推定しているが、境目に酸化物は存在せず、鍛接されたとは認められない。高炭素部の硬さはマイクロビッカース硬さHV169、フェライト部はHV100程度である。まさにこのような包丁鉄を購入すれば、専修寺の釘が製造できることになる。この包丁鉄の化学組成は、炭素濃度は釘の調査結果(Table 2)同様に炭素濃度は参考値であるが、Pは0.030～0.050 mass%、Sは0.006 mass%、Mnは0.002～0.01 mass%は低く、Tiは0.005～0.015 mass%と原料を砂鉄とするものであり、釘の組成とよく一致する。つまり、筆者を含め、和鉄や和釘の研究に携わった多くが、意図的と考えるほど、大鍛冶では脱炭が不十分な部分が出来、包丁鉄は炭素濃度が不均質なものであったといえる。

以上、日本古来の製鉄法により作られた和鉄から作られる建築用和釘の炭素濃度及び化学組成について、先行調査の知見をもとに整理した。その結果、和釘の炭素濃度は、日本古来の製鉄法『たたら製鉄』と脱炭工程である『大鍛冶』により造られる包丁鉄によることがわかった。

## 5. 本研究の構成

本研究の論点が次の通りである。

まず奈良時代から現代までの建築用和釘について、先行研究による分析値を整理すると、酸素濃度が高いという特徴が示されている。こうした分析値は化学分析により試料全体を分析したもののなので、鉄に溶解している酸素の他、FeOやファイヤライト( $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ )などの非金属介在物中の酸素を含めて測定している。本研究では微小領域の分析装置である電子線マイクロアナライザー(EPMA)を用いて、介在物を含まない1～5  $\mu\text{m}$  径の範囲で鉄相中の溶解酸素濃度を測定することにより、鉄に溶解している酸素濃度を明らかにする。

大鍛冶工程の本場では、1528  $^{\circ}\text{C}$ を超える温度で鉄塊を回転する事により表面を溶融・凝固させ、溶融状態では鉄と溶融FeOが接触して平衡状態近傍にあると考えられている。 $\delta$ -鉄とFeOは酸素濃度0.16 mass%に共晶点を持つ。EPMAによる測定値から、大鍛冶の操業温度を推定する。

さらに非金属介在物及び酸化皮膜を透過電子顕微鏡を用いて詳細に観察する。特に、酸化皮膜の構造解析においては、母材との界面に着目した。

本研究は第1章「序論」と、第2章から第5章の本論、第6章「結論」で構成されている。

第1章「序論」では、和鉄及び建築用和釘の特徴、先行研究における炭素濃度から推定した製

造法の評価と本研究の目的を述べる。

第2章「建築用和釘中の過飽和酸素の存在」では、非金属介在物を含まない鉄相中の酸素濃度をEPMAにより定量し、和鉄の炭素濃度及び酸素濃度を明らかにする。

続いて、第3章「和釘中の過飽和酸素が非金属介在物の生成及び成長に及ぼす影響」と第4章「和釘中の過飽和酸素が酸化皮膜形成に及ぼす影響」では、透過電子顕微鏡による和釘の観察を通じて、釘中の非金属介在物組成及び酸化皮膜構造解析から大鍛冶工程における製造条件及び耐食性との関係を考察する。

第5章「和釘の製造」では、折返し鍛錬の回数を推定し、和釘の製造法を推定する。

第6章「結論」では、以上の研究を総括し、和釘の錆び難く、鍛接が容易であるという、和鉄の特徴を最大限に活かした実用品であること、この特徴は現代鋼では代替できず、復元時に和釘は再利用されるべきであるとともに、和釘の製造技術は歴史的建造物の建築技術と共に、後世に伝承する必要があること等、本論文の保存科学的意義を述べる。

#### 参考文献

- 1) 雀部 実・館 充・寺島恵一編：『近世たたら製鉄の歴史』，丸善，東京，（2003），p6
- 2) 日本鉄鋼協会編：『鉄鋼製造法』製鉄・製鋼（第1分冊），丸善，東京，（1972），p8
- 3) 稲角忠弘：『鉄鋼プロセスにおけるリンの散逸と有効利用技術』合同シンポジウム，日本鉄鋼協会編，東京，（2014），p1
- 4) 天辰正義：Tetsu-to-Hagane, vol.91(2005),No.1, 47
- 5) T.Suzuki and K.Nagata：Tetsu-to-Hagane, vol.85(1999), 905
- 6) T.Suzuki and K.Nagata：Tetsu-to-Hagane, vol.85(1999), 911
- 7) K.Nagata and T.Suzuki：Tetsu-to-Hagane, vol.86(2000), 64
- 8) K.Nagata：Tetsu-to-Hagane, vol.84(1998), 715
- 9) 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
- 10) M.Nakazawa: Boundary, (1990), 11,36
- 11) M.Tate：Tetsu-to-Hagane, vol. 91(2005)No.1, 2
- 12) 安田善三郎:釘，博文館，1916, p2
- 13) 大和工業株式会社編：五十年史，大和工業，（1952），2
- 14) H.Nishimura and N.Aoki: Tetsu-to-Hagane, vol. 41(1955)No.3, 289
- 15) K.Horikawa and Y. Umezawa：Tetsu-to-Hagane, vol. 48(1962)No.1, 44
- 16) N.Kariyama: J.Hist. Iron Steel, 31(1990), 42
- 17) E.Murakami: J.Hist. Iron Steel, 36-37(1996), 44
- 18) 新井博：金属を通して歴史を観る 20. 古代の鉄釘：BOUNFARY 2000.8
- 19) E.Murakami: J.Hist. Iron Steel, 39(1999), 1
- 20) 一躍斎国輝（二代目）作：『衣食住之内家職幼絵解之図』文部省 1873年

- 21)白鷹幸伯：鉄、千年のいちの、草思社、東京、141
- 22)Y.Emoto:Kenchiku-zasshi, 94(1979)No.1145, 35
- 23)T.Otsuka, O.Goto and S.Nimura：日本建築学会技術報告集 第16巻、第33号、775-778  
2010年8月
- 24) K.Chiba, K.Fujita and S.Kurita: 歴史都市防災論文集 Vol.4 (2010年7月)
- 25)平井昭司：『和鉄と和鋼の品質と諸特性を探る』第8回フォーラム講演会,日本鉄鋼協会編, 東京, (2002), 1
- 26)S.Hirai: Bunseki, 10(2002), 587
- 27)長嶋節五：「前近代における鉄の歴史」フォーラム第7回講演会予稿集, 2001, p7
- 28)瀬戸内海の船図及び船大工用具－重要有形民俗文化財報告書－ 高松：瀬戸内海歴史民俗試料館 1994
- 29)E.Murakami: J.Hist. Iron Steel, 41(2001), 40
- 30)Y.Furunushi : Tetsu-to-Hagane, Vol. 91(2005)No.1, 91.
- 31)O. Umezawa: Bulletin of the Iron and Steel Institute of Japan, vol. 6(2001)No.10, 49.
- 32)鈴木徳子：建築史学, 第39号(1992), 76
- 33)Y.FurunushiK and K.Nagata : CAMP-ISIJ, Vol.25(2012), 1171
- 34)N.Kariyama: J.Hist. Iron Steel, 30(1990), 27
- 35) W.E.O'Grady:J.Electrochem.Soc., 127(1980), 555

## 第2章

## 建築用和釘中の過飽和酸素の存在

## Containing over-saturated oxygen in Japanese iron nails used for wooden structure

## 1. 緒言

我国古来の製鉄法は、「たたら製鉄」と「大鍛冶」の脱炭工程からなる。たたら製鉄はわが国で発展した独特の製鉄法であり、砂鉄を木炭の燃焼熱で加熱還元し、銑（ずく）や鋳（けら）を作り出す。大鍛冶工程では、銑や歩鋳（鋳中の品質の悪い部分）から、炭素濃度が 0.1 mass % の軟鉄である低炭素鋼、即ち包丁鉄（割鉄）がつくられる。法隆寺の金堂を初めとして、古代以来から明治の初め頃まで、寺社や神社の木造建築物に用いられた和釘は、この包丁鉄を鍛造して作られていた。包丁鉄は、錆び難く、鍛接が容易<sup>1)</sup>という現代鋼に無い特性を持つ。

錆び難い特性については、井垣謙三<sup>2)</sup>は、ホウ酸系緩衝液中で測定したアノード分極曲線から、不動態維持電流により、耐食性の優劣を五つの領域に分類し、古い時代の刀や釘が非常に小さい不動態維持電流 I 又は II を示し、高耐食性領域に分類されることを電気化学的明らかにした。そして、その理由の一つとして、丁寧に鍛錬された和鉄には、緻密で均一な薄い  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  の酸化被膜、いわゆる「黒錆」が形成される推定した<sup>3)</sup>。しかし、その存在は確認されていない。

一方、W.E.O'Grady<sup>4)</sup>は、金属組織と耐食性の関係を調査し、フェライト相はセメントライトより不動態維持電流が小さく耐食性が優れること、パーライト相では不動態被膜の生成が抑制され、不動態維持電流が上昇することを明らかにしている。このフェライト相の不動態維持電流は、井垣<sup>2)</sup>による小さい不動態維持電流である I の領域と一致する。このことから、緻密で薄い酸化皮膜が容易に生成すること及びフェライト単相組織であることが錆び難いという高耐食性を示す理由と推定できる。著者は、古代の和釘が、長く朽ち落ちることなく使用できる理由の一つとして、和釘が釘鍛造工程で生成した酸化皮膜に覆われていることに着目し、備中国分寺に用いられた和釘の酸化皮膜構造と現代鋼に生成する皮膜構造とを比較した。その結果、第4章で後述するように<sup>5)</sup>、 $\alpha$ -鉄とウスタイト ( $\text{FeO}$ ) の界面の凹凸が大きい現代鋼は、穴も存在し、密着性が劣るが、和釘は  $\alpha$ -鉄と  $\text{FeO}$  の密着性が良好であり、しかも  $\text{FeO}$  皮膜が結晶子サイズ 10nm 程度の微細な多結晶  $\text{FeO}$  であることを確認した。これらは明らかに、初期酸化に違いがある事を示すと推定できた。

鍛接性が容易である理由について、永田和宏ら<sup>6)</sup>は、鍛接時に鍛接面において、昇温により表面が濡れ始めた指標である「沸き花」が観察されることに着目し、鉄の燃焼により、表面温度が局所的に  $1470^\circ\text{C}$  に達することで鉄の表面が熔融することに気付いた。この時、炭素濃度は母相の約 0.92 mass % から約 0.25 mass % になっている。脱炭により蓄積されたエネルギーが臨界を超えると  $\text{CO}$  ガス気泡が突然発生し、強い力で熔融鉄表面を掃く。この時、微細な鉄粒を  $\text{CO}$  ガス気泡中に取り込むため、炎中で酸化・発熱して白色の火花、沸き花が発生する。鍛接面は熔融  $\text{FeO}$  で満たされ、この状態で鍛造すると、ノロ（滓）の膜が切れて清浄な表面が現れ、表面の

溶鋼が界面に拡がって互いに溶着すると説明している。

しかし、黒錆びが形成される理由や接合界面の鉄が燃焼される機構については不明である。永田ら<sup>7)</sup>は現代製鉄法を江戸時代の大鍛冶工程の記録の調査及び復元実験を比較することで、製造法の違いが和鉄に現代鋼になり特徴をもたらしていると推定した。つまり現代製鉄には脱炭工程で侵入する酸素を脱酸する工程がある一方、大鍛冶工程は、脱酸工程を伴わない銑や鋼の脱炭機構であるという違いである。永田ら<sup>7)</sup>は本場工程では和鉄中に溶解している酸素が鉄の酸化反応を促進し、発熱により、鋼を溶解して脱炭する。鋼の温度を上げ脱炭させると、1496℃で $\delta$ -鉄の炭素溶解度 0.1 mass %に達する。この「大鍛冶」の積沸かし・折返し鍛錬による脱炭工程こそが、和鉄中の酸素濃度を過飽和とし、それにより緻密な不動態酸化皮膜が生成されやすくし、これが和鉄に錆び難く、鍛接が容易である特性をもたらしており、この、酸素が過飽和であることが、和釘の特性を発現しているとした。

しかし、これまでの酸素の分析方法は化学分析法によるため、文献等に報告された酸素濃度は非金属介在物量の影響を受けているという問題がある。そこで、非金属介在物の影響を極力抑える分析方法として、微小領域の定量分析法である電子線マイクロアナライザー（以下 EPMA と略記する。）に着目し、母材の溶解酸素濃度を明らかにすることにより、和鉄の特徴の発現機構を実証することとした。

この和鉄の特徴の発現機構を証明するには、古代以来の製造法による試料が必要であり、その試料として和釘に着目した。和釘は大鍛冶工程で脱炭された包丁鉄から作られ、その時代の包丁鉄の性質を引き継ぐ実用品である。研究資料としては、それぞれの時代の技術により作られた和釘を選定する必要があるが、製造年代が明確に確定されている和釘は少ない。これについては別途、永田らにより、年代測定が試みられている。本研究においては、提供者により製造年代が推定されている建築物に用いられていた和釘を研究資料とし、和釘中の酸素濃度を決定し、和鉄の特徴の発現機構を解明することを目的とした。

## 2. 実験

### 2.1 供試材

供試材は Fig.1 に示す、奈良西大寺三門（鎌倉時代のものと推定。奈良県）の巻頭釘 (No.1) と 垂沼美神社（天保6年、A.D.1835、愛媛県）の折釘 (No.2) 用いた。奈良西大寺は、奈良県奈良市西大寺芝町にある。奈良時代に称徳天皇の発願により建立され、平安時代に一時衰退したが、鎌倉時代に興正菩薩叡尊（こうしょうぼさつえいそん）によって復興された。鎌倉時代に三門の存在した記録が確認されないことから、元禄時代まで製造年代を広げる必要があるのかもしれないが、炭素濃度は 0.02 mass % と、極低炭素鋼であり、結晶粒径は 100  $\mu\text{m}$  ~ 10  $\mu\text{m}$  の範囲で変化する不均質なものであることから、ここでは提供者の記録に従うこととする。

一方、垂沼美神社は、愛媛県松山市にある。元禄14年（1701年）に社殿が改造されている。



No.1 奈良西大寺三門の釘及び No.2 垂沼美神社の釘の外観

Fig. 1. Overview of Japanese iron nails.

図1 和釘の外観

たたら製鉄法は、江戸中期、1781～1788年（天明年間）に鋤を粉砕する大銅場が発明された。大銅場では高さ約9mに組んだ櫓の頂上に設置した滑車を通して、約1トン近い重量のある鋤物製の角型の錘を水車動力で天井まで吊り上げ、落下させて鋤を人頭大の塊に粉砕する。この鋤塊を粉砕できる技術の導入は、その後のたたら製鉄の操業を大きく変化させた。すなわち、銑を主要な生産物とした製造方式から、銑と鋤を半々製造する方式へこの時を境として変化した。No.1とNo.2の和釘は、この時代を前後する。

銑を主要な生産物とした時代の試料No.1の奈良西大寺の釘の外表面は平坦で、やや光沢のある黒錆びが、褐色の錆びの下から観察される、断面6mm×5mm、長さ150mmのフェライト組織単相の細い頭巻釘である。一方、銑と鋤を半々製造する時代の試料No.2の阿沼美神社の釘は、製造時に生成した灰色の酸化被膜が塗膜のように覆っていたものの一部がはがれ、内部の赤褐色の錆びが観察される凹凸のある面を呈する、断面8mm×7mm、長さ170mmのフェライト単相の太い折釘である。酸化被膜の厚みはNo.1で最大100μm、No.2は最大400μmとNo.2が厚い。これらの表層の酸化皮膜の結晶構造はX線回折によると両者ともに、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\text{FeO}$ 、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  酸化物及び $\alpha,\gamma\text{-FeOOH}$  水酸化鉄であった。

第4章で後述する、現代鋼との皮膜構造の比較に用いた備中国分寺五重塔（文政4年から天保6年に再建された。）の和釘を比較材として試料No.3とした。この和釘は製造年代が不明であるが、内質が健全で、断面5mm×4.5mm、長さ85mmの結晶粒度100μmの均質なフェライト単相の折釘である。しかも、通常の江戸時代の釘に認められる $\alpha,\gamma\text{-FeOOH}$  水酸化鉄は検出されず、その皮膜構造は $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\text{FeO}$ 及び $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ からなる、酸化被膜の厚みは最大で40μmとNo.1,2に比べ薄い特徴がある。

## 2.2 実験方法と装置

金属材料の酸素の化学分析法は、試料を真空中又は不活性ガス気流中で黒鉛るつぽに試料を投

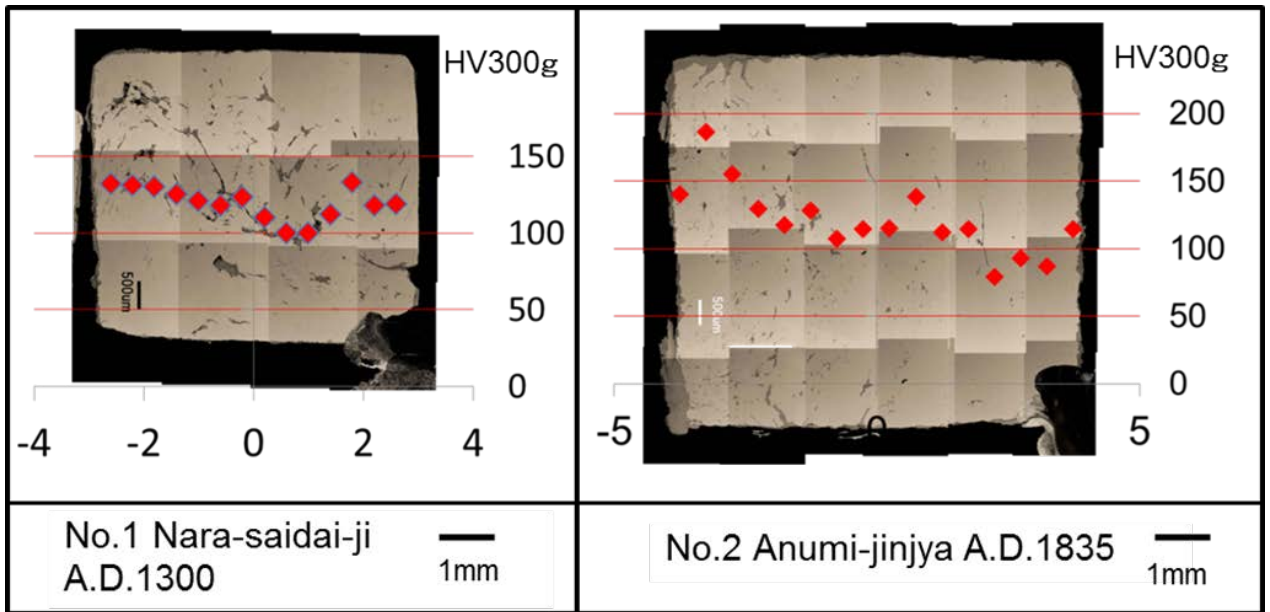
入し、加熱融解し、試料中の酸素を一酸化炭素として抽出して、検出器の強度から測定するのが一般的である。試料は 2000℃以上に加熱して融解されるため、この方法で求めた酸素量は金属中の非金属介在物に含まれる酸素量と金属中に固溶する酸素量との和になる。現代鋼においては、脱酸処理後の固溶酸素濃度は 0.001 mass %以下であるため、その酸素量のほとんどが非金属介在物に含まれる酸素量となるため、鋼中の非金属介在物量の評価に用いられている。和釘も鋼中に製錬滓や鍛錬鍛冶滓等のノロを非金属介在物として含む。そのため、化学分析方法で和釘を分析すると、酸素量は鋼中に内在する非金属介在物の存在量に左右され、母材の固溶酸素濃度を定量することができない。この問題を解決するには、酸化物系非金属介在物の影響を受けない、酸素の定量方法が必要となる。

そこで、鋼中の非金属介在物組成及び固溶する酸素量を分離して定量するために、微小領域の定量分析装置である、LaB<sub>6</sub>電子銃を装備した電子線マイクロアナライザー（EPMA）を用いることとした。標準試料には、SiO<sub>2</sub>、MgO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等の酸化物を用いた。鉄と酸素の定量には電界鉄及びTiO<sub>2</sub>を用いた。母材に固溶する酸素量を測定するには、1~2 μmの微小酸化物の存在を考慮し、あらかじめ0.5 μmステップでの特性X線像により非金属介在物及び酸化物が存在しない分析位置を決定し、1~5 μmのビーム径で定量した。ただし、今回の測定条件においては、約10 nm以下の大きさの介在物が、測定領域に存在していないことを保証することはできない。そこで、分析後、分析位置から薄膜試料を作製し、10 nm程度の酸化物が存在しないことを確認することとした（薄膜試料の製造方法は第3章で後述する。）。鋼中非金属介在物の観察には高分解能走査型電子顕微鏡（JFE スチール(株)スチール研究所開発装置）を、硬さ試験は、ビッカース硬さ試験機（荷重 300 g）を用いた。

### 3. 実験結果

#### 3.1 和釘の硬さと非金属介在物組成

供試材の断面内部を走査電子顕微鏡で観察した結果を、断面中央部を横方向に測定したビッカース硬さの測定値とともに Fig.2 に示す。図中灰色の部分は非金属介在物（酸化物）である。これらは加工の流れに沿って存在し、その量は No.1 に多い。供試材の組織は光学顕微鏡観察によりフェライト単相であることを確認し、その炭素量は 0.1 mass %以下である。これらの試料は、現代鋼の低炭素鋼に用いる 3%ナイトールでは、粒界がエッチングされにくく、結晶方位により、選択的に酸化膜が瞬時に形成された。結晶粒径は部位により変化するため、ビッカース硬さを結晶粒径の場所による変化の指標とした。No.1 のビッカース硬さは HV 100~HV 135 であった。HV 100 の部分の結晶粒径は約 100 μm、HV 135 の部分は約 20 μm であった。試料 No.2 のビッカース硬さは HV 100 を主体とする HV 87~HV 186 であった。HV 150 の部分では、結晶粒径が 10 μm を下回った。比較材 No.3 のビッカース硬さは HV115~HV125 と変化が小さく、約 100 μm 程度の結晶粒径の中に約 20 μm の結晶粒が分散する混相であった<sup>5)</sup>。これらの結果より、和釘中の炭素濃度は不均質であり、場所により変化することを確認した。

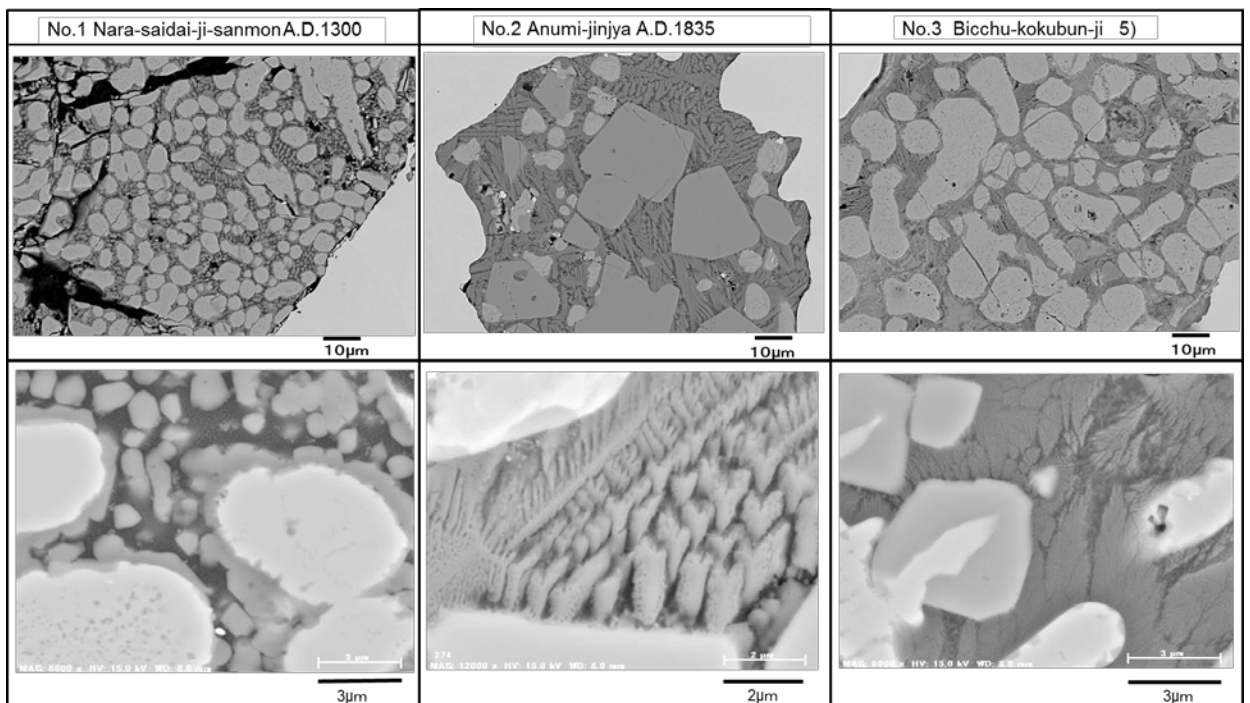


No.1 奈良西大寺

No.2 阿沼美神社の釘

Fig.2 Cross-sections and Vickers hardness of Japanese nails

図2 断面中央部のビッカース硬さ



No.1 西大寺

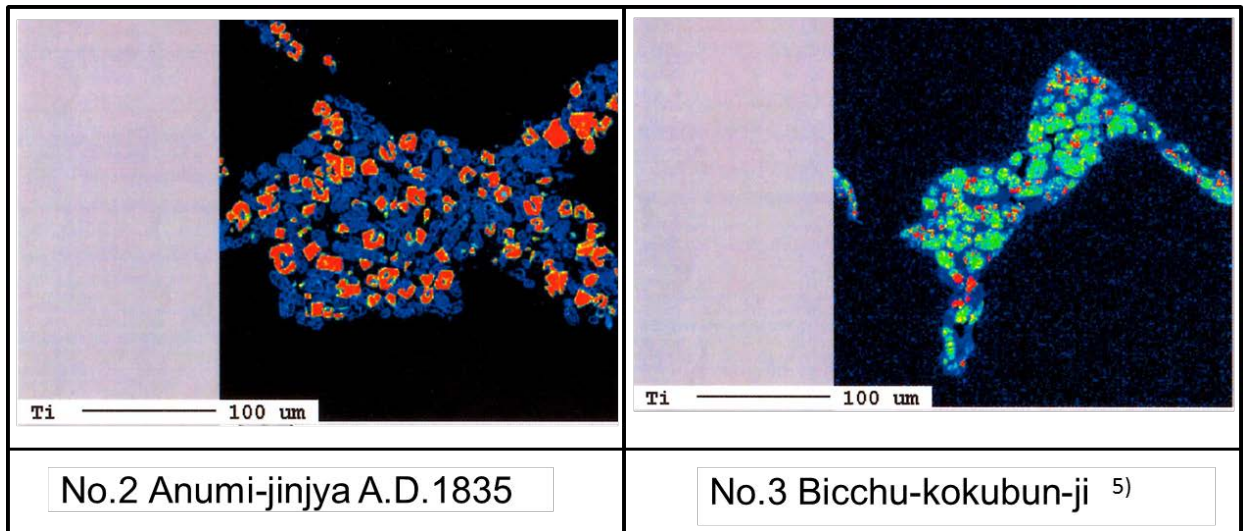
No.2 垂沼美神社

No.3 備中国分寺

Fig.3 High resolution SEM images of microstructure of the inclusions

図3 高分解能 SEM による、非金属介在物の粒部とその周囲の観察像





No.2 垂沼美神社

No.3 備中国分寺

Fig.4 EPMA Ti-images of microstructure of the inclusions

図4 EPMAによる非金属介在物中のTiの分布

Table1. Chemical composition of the non-metallic inclusions in the Japanese nails measured by

表1 非金属介在物の粒部とその周囲の成分のEPMAによる定量結果

EPMA (mass %)

No.1 奈良西大寺

No.2 垂沼美神社

No.3 備中国分寺

	element	grain				texture		
		No.1	No.2	No.3 <sup>5)</sup>		No.1	No.2	No.3 <sup>5)</sup>
				Fe rich	Ti rich			
mass%	Si	0.19	0.07	0.17	1.68	15.73	15.43	16.77
	Mn	0.12	0.31	0.13	0.18	0.25	0.53	0.28
	P	0.004	0.002	0.00	0.00	0.557	2.438	1.310
	S	0.007	0.008	0.006	0.014	0.124	0.139	0.193
	Ti	1.85	15.42	2.18	12.54	0.32	0.45	0.52
	O	27.43	31.83	26.35	33.86	38.51	36.37	40.22
	Fe	70.6	50.4	69.4	49.0	41.8	37.6	33.7
	Al	0.75	2.84	0.59	6.67	3.26	2.45	4.69
	Mg	0.11	0.24	0.38	0.45	0.72	0.78	1.01
	Ca	0.00	0.03	0.00	0.73	2.33	4.76	3.25
	Total	101.1	101.1	99.2	105.2	103.6	101.0	102.0
atomic %	Ti	1.3	9.6	1.5	7.3	0.2	0.2	0.3
	O	56.0	59.6	55.2	58.7	60.8	59.2	61.7
	Fe	41.3	27.0	41.7	24.4	18.9	17.5	14.8
	Si	0.2	0.1	0.2	1.7	14.2	14.3	14.6
	O/Fe	1.4	2.2	1.3	2.4	3.2	3.4	4.2

Table 2. Chemical composition in iron matrix of the Japanese nails measured by

EPMA(mass%)

表 2 EPMA による和釘中の母材の化学組成 ( mass % )

No.1 奈良西大寺 No.2 垂沼美神社 No.3 備中国分寺

element	Surface Part			Inner Part		
	No.1	No.2	No.3 <sup>5)</sup>	No.1	No.2	No.3 <sup>5)</sup>
Si	0.020	0	0.002	0	0	0.002
Mn	0	0	0	0	0	0
P	0.010	0.019	0.049	0.016	0.081	0.047
S	0	0	0.009	0	0	0.008
Ti	0	0.007	0	0	0	0
O	0.18	0.19	0.17	0.18	0.15	0.38
Fe	98.0	98.6	98.5	98.3	98.3	97.6
Al	0	0	0	0	0	0
Mg	0.001	0	0	0	0	0
Ca	0	0	0	0	0	0
Total	98.254	98.835	98.688	98.449	98.564	98.075

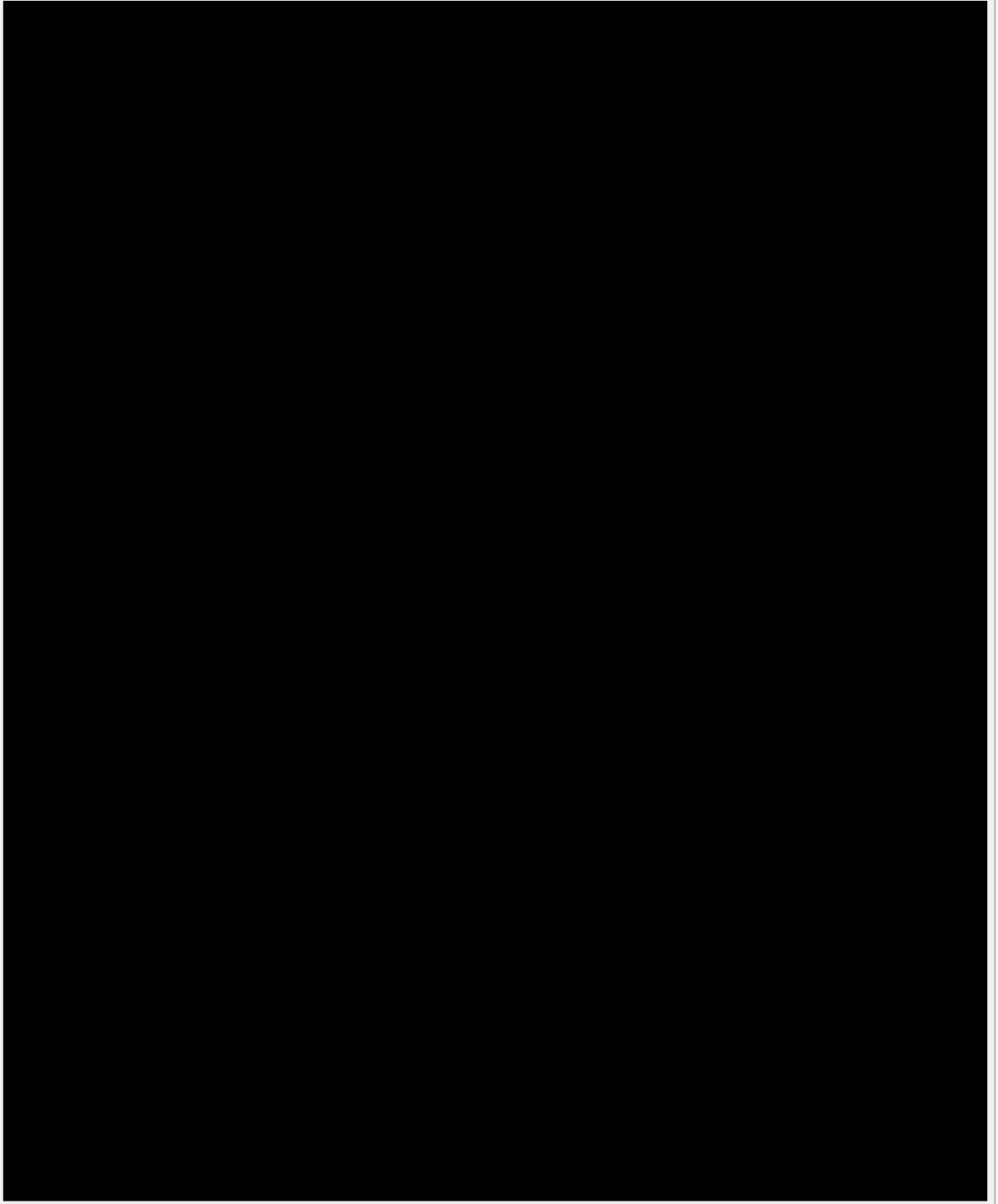
鋼中に存在する非金属介在物の粒部および粒部の周囲部の高分解能走査電子顕微鏡による観察結果を Fig.3 に示す。この非金属介在物は、ノロ（鋳滓）と呼ばれ、ファイヤライト ( $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ ) 組織に近い、Fe リッチな滓である。その形状から、試料 No.1, No.3 の楕円形状の粒はウスタイト ( $\text{FeO}$ )、No.2 の多角形結晶はウルボスピネル ( $2\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$ ) とわかる。No.1, No.3 の試料はウスタイトを主体とし、No.3 の試料には、わずかであるがウルボスピネルが認められた。EPMA による Ti の特性 X 線像を Fig.4 に示す。No.2 の試料は、粒状ウスタイトとウルボスピネルが混在した。No.2 と No.3 の生地部はデンドライト組織が明瞭に観察されたが、その形状は大きく異なり No.3 は羽毛状であった。

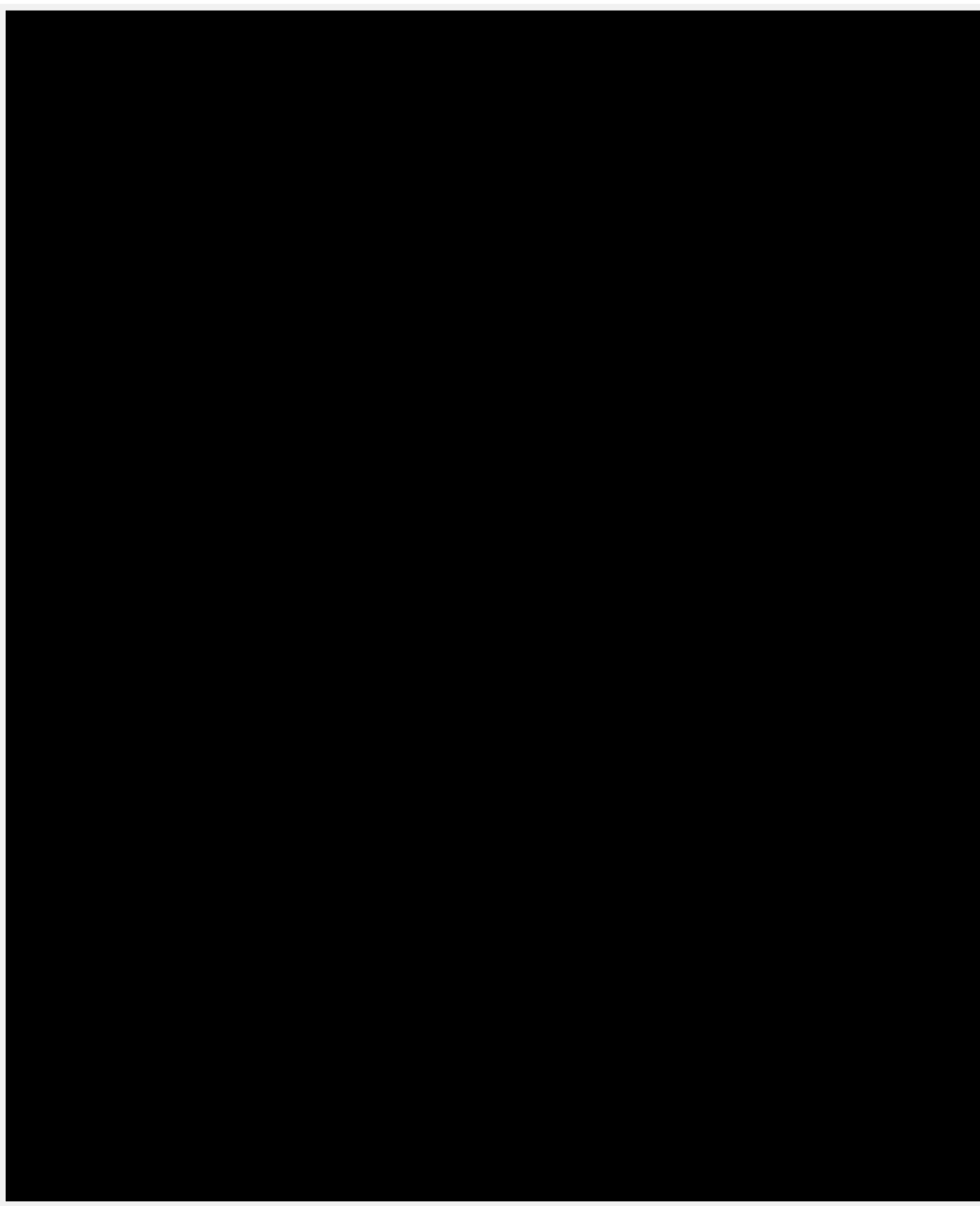
これら非金属介在物の、粒部及び生地部それぞれの成分を EPMA により定量した結果を Table 1 に示す。粒状ウスタイトの部分は、約 95 mass% ( $\text{Fe}+\text{O}$ )、ウルボスピネルの部分は、約 97 mass% ( $\text{Fe}+\text{O}+\text{Ti}$ ) であり、これらがウスタイト及びウルボスピネルであることが EPMA による定量結果からも確認できた。試料 No.3 に認められたウルボスピネルにおいては、No.2 と比較して Al 及び Ca が高い。一方、生地部は、その加熱温度及び冷却速度等の違いによるデンドライト組織の違いは認められるものの、主成分は同じ、ファイヤライト及びシリケート ( $\text{SiO}_2$ ) 系であった。

### 3.2 和釘の酸素濃度

和鉄中に内在する非金属介在物量及び酸化物の巻込量の影響を受けずに、和鉄の母材の化学成分を確認するために、微小領域の定量分析が比較的高精度で実施できる EPMA を用いて、表層直下と中心部の組成を定量した。その結果を Table 2 に示す。酸素及び Si, P, S, Ti, Mg が、わ

ずかに検出された。EPMAによる酸素濃度定量結果は、表層直下で0.17 mass %～0.19 mass %、内部で0.15 mass %～0.38 mass %であった。これより、和釘中の酸素濃度は0.1 mass %オーダーであることを確認した。この値は現代鋼より2桁高い。一方、これらの和釘の金属組織が、フェライト単相であることより、最大固溶炭素濃度は0.02 mass %といえる。No.3の炭素の化学分析値はTable 3に示す0.04 %であるが、この差は、和鉄は炭素濃度が不均質であり、部分的にパーライト組織が存在することを意味している。





## 4. 考察

### 4.1 和釘の冶金学的特長と耐食性との関係

和鉄の最大の特徴はその錆び難さである。ここでは和釘の冶金学的特徴と耐食性の関係について考察する。和釘の冶金学的特徴は、法隆寺の五重塔及び金堂の和釘<sup>8),9)</sup>、堀川一男ら<sup>10)</sup>による、製造時期が西暦 607 年から 1800 年におよぶ和釘 28 本についての調査が代表的である。これらの調査結果は和釘の冶金学的特徴を理解するのに貴重な情報源となる。堀川ら<sup>10)</sup>による古代和釘のビッカース硬さの調査結果によれば、その硬さは HV80～HV250 の範囲であり、HV80 の低い値から HV250 の高い値へ時代とともに変化する傾向を読み取ることができる。これは、和釘の組織がフェライト単相組織からフェライトとパーライト混合組織へと硬さが増す方向に変化していることを示す。供試材の和釘のビッカース硬さは HV 87～HV 186 の範囲であり、堀川ら<sup>10)</sup>の調査結果と比較すると低い側の数値を示している。これは供試材の組織がフェライト主体であることによる。緒言で述べたように W.E.O'Grady<sup>4)</sup>は、金属組織と耐食性の関係を調査し、フェライト相はセメンタイトより不動態維持電流が小さく耐食性が優れること、パーライト相では不動態被膜の生成が抑制され、不動態維持電流が上昇することを明らかにしている。これより、時代の変化によりフェライト単相組織からフェライトとパーライトとの混合組織に変化したことが、耐食性が時代とともに低下した理由と考えられる。ただし、現代鋼と比べれば、江戸時代の和釘であっても、耐食性が高い。

この組織の時代とともに変化した理由としては、和鉄の製造方法の時代変化と、白鷹幸伯<sup>11)</sup>が推定しているように、木造建築に携わる者、時代の背景、木造建築物の軒を支える機構的变化、さらに、室町時代以降には硬い木材である広葉樹が使用されるようになり、和釘への要求が変化したことが考えられる。耐食性が鎌倉時代をピークとして時代とともに低下したという意見に対して、筆者はこの変化は、鎌倉時代の和鉄の製造方法が優れていたというよりはむしろ、和釘の用途の変化と推定する。つまり、二つ以上の材料を刺し通して繋ぎ合わせる本来の釘の語源からくる使用目的から、先端を尖らせて打ち付ける用途が増加し、釘の先端に強度が要求されるようになったことが、和釘の耐食性を低下させたと推定した。

### 4.2 和釘の化学組成と溶解酸素

Table 3 に、これまでに文献に酸素値が報告されている中世からの和釘の化学成分値、筆者が調査してきた各種江戸時代の釘の化学成分値及び現代鋼の化学成分値を整理して示す。ここで Ti を 0.01 mass % 以上含む和釘は、砂鉄を原料とした和鉄からつくられたと考えることができる。江戸時代（1603 年、元禄時代）の法隆寺金堂の和釘は、Mn 濃度が 0.23 mass %、S 濃度が 0.063 mass % と高く、磁鉄鉱または砂鉄以外で製造されたと考えるべきである。炭素濃度分布は不均質であるため分析位置により大きく変化することを考慮しても、平均炭素濃度は 0.02

mass %から 0.35 mass %の範囲であり、包丁鉄を用いて製造していると言える。和釘の化学組成は現代鋼と比較すると、Mn 濃度は 1~2 桁低く、S 濃度も低い。

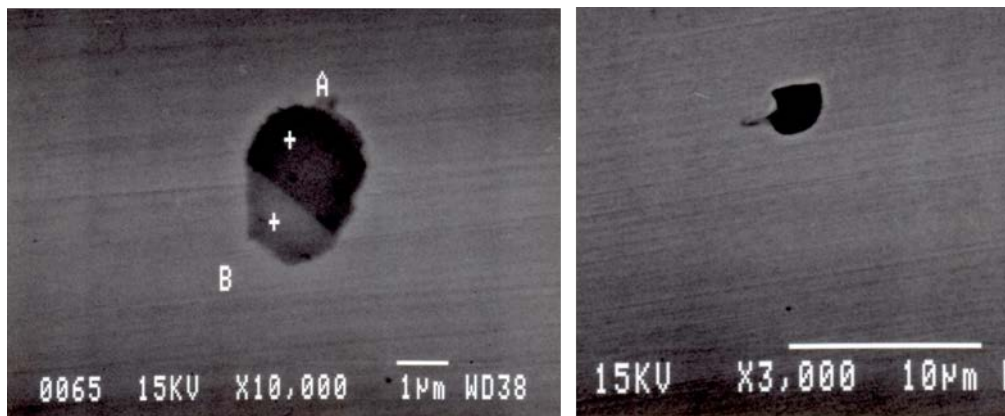
Table3. Chemical composition of the Japanese nails (mass %)

表2 和釘の化学組成

Wooden structure		Period	Year	C	Si	Mn	P	S	O	Ref.	
Horyu-ji	Kon-do	Asuka/Nara	607	0.10	0.004	tr.	0.033	0.004	0.014	10)	
Byodo-in		Heian	1053	0.35	0.039	0.01	0.030	0.003	0.043	10)	
				0.19	0.098	0.01	0.01	tr.	0.147	10)	
				0.28	0.012	tr.	0.020	0.003	0.210	10)	
				0.20	0.082	tr.	0.014	0.003	0.220	10)	
				0.21	0.043	tr.	0.026	0.003	0.230	10)	
				0.21	0.052	tr.	0.007	0.003	0.240	10)	
Horyu-ji	Kon-do	Kamakura	1283	0.09	0.013	tr.	0.027	0.003	0.076	10)	
Byodo-in		Edo	1603	0.25	0.008	0.230	0.018	0.063	0.009	10)	
			1670	0.30	0.030	tr.	0.030	0.002	0.190	10)	
konko-in(ori)		Edo	1700	0.09	0.003	0.003	0.041	0.005	0.064		
				0.02	0.033	0.003	0.004	0.004	0.004	5)	
Senjyu-ji		Edo	1700	0.04	0.064	0.003	0.024	0.004	0.350	5)	
daigo-ji				1729	0.24	0.029	0.005	0.038	0.004	0.160	
Bicchu-kokubun-ji				1770	0.16	0.006	tr.	0.038	0.001	0.012	10)
Otsuka-shuzou				1821	0.04	0.021	0.007	0.068	0.004	0.490	5)
SLCM(Yakushi-ji)				Modern	1900	0.07	0.005	0.810	0.055	0.028	0.032
b.f.steel(SPHC)		2000	0.04			<0.008	0.210	0.002	0.013	0.002	5)

これらの成分値の違いはその製造法により、非金属介在物の組成が異なることによる。永田<sup>13)</sup>の小型たたら炉による鋼製錬機構によれば、たたら炉内温度は羽口前面の壁近傍で約 1350 °C となり、酸素分圧は約  $1 \times 10^{-12}$  atm、羽口上部 450 mm の位置では  $1 \times 10^{-13}$  atm ~  $1 \times 10^{-14}$  atm 程度、また大鍛冶工程では 1500 °C で  $1 \times 10^{-9}$  atm と酸素分圧が高いことにより、鉄以外の成分が還元されにくいことによる。一方、現代鋼は炭素と CO の平衡酸素分圧であり、1500 °C で  $1 \times 10^{-16}$  atm と低い。このために、高炉においては、鉄鉱石中の脈石成分を容易に銑鉄中に取り込むこととなる。

中でも特徴的なのは酸素濃度が 0.012 mass から 0.49 mass % と現代鋼の 0.002 mass % から 0.003 mass % と比べて非常に高いことである。これらの分析値は化学分析により試料全体を分析しているので、鉄に溶解している酸素の他、酸化鉄 (FeO) やファイヤライト ( $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ ) などの非金属介在物中の酸素を含めて測定している。そこで、酸素濃度の定量に際しては、和釘中に存在する非金属介在物中の酸素の影響を除外する必要がある。また、鋼中には Fig.8 に示すような微細な酸化物も存在する。この微細な酸化物は、数  $\mu\text{m}$  サイズの FeO を主体とし、Si, P, Ti 等をわずかに含む。



a)Point A:P-rich FeO

b) P-rich FeO

Point B:Si-rich FeO

Fig.8 SEM images of the fine inclusion

図8 微小介在物のSEM組成像

そこで、母材の溶解酸素濃度を定量するために、著者らは、微小領域の定量分析法としては最もその定量精度が信頼できる微小領域分析装置（EPMA）を用いて、Fig. 8に示すような微小介在物を含まないように、1~5 $\mu\text{m}$ のビーム径で鉄相中の酸素濃度を測定した結果がTable 2である<sup>16,17</sup>。表層近傍と内部の中心部の母材の成分を分析した。さらに、Fig.5~Fig.7に試料No.1の場合の観察結果を示したように、10nm程度の大きさの非金属介在物も特性X線の発生領域に存在しないことも確認した。このことから、EPMAによる求めた酸素濃度は、母相に溶解している酸素量であると言える。つまり和鉄中の溶解酸素濃度は0.153~0.383 mass%と、現代鋼より高いことを確認した。純鉄中の酸素溶解度は、 $\delta$ -鉄0.0084 mass%、 $\gamma$ -鉄で0.003 mass%、 $\alpha$ -鉄はさらに小さい値であり、和釘中の酸素濃度は過飽和になっていることが、確認できた。

日本美術刀剣保存協会が実施している現代のたたら製鉄で製造した鋼（玉鋼1級、炭素濃度約1 mass%）も同様に、上記のEPMAで測定したところ、酸素濃度は0.153 mass%~0.206 mass%であり、やはり過飽和に溶解していた。

#### 4.3. 製鉄法と和鉄の特長

##### 4.3.1 たたら製鉄と非金属介在物組成

試料No.1とNo.3の非金属介在物は粒状ウスタイトを主体とし、No.2は粒状ウスタイトとウルボスピネルが混在するという異なる組成を示した。これは、砂鉄の種類や、製鉄方法による脈石成分の分離状態及び鍛錬工程での履歴温度などの違いによる結果と考えられる。

たたら製鉄では、木炭との接触点から炭素を吸収し、砂鉄の表層あるいは全部が溶解する。このため、和鉄には、ノロ（鉍滓）が非金属介在物として多量に残存する。これら非金属介在物は砂鉄中のマグネタイト、ヘマタイト、ウルボスピネル、イルメナイト及びシリカなどの脈石成分や木や藁の灰分（Ca, P, Naなど）が溶解し、鋼中に非金属介在物として残存したものである。これらの非金属介在物の組成は、砂鉄原料成分と大鍛冶工程での鍛錬に度合によって変化し、丁

寧な鍛錬の繰り返しにより、ウルボスピネル系 ( $2\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$ ) の形態からウスタイト ( $\text{FeO}$ ) 系主体へと変化する。 $\text{FeO}$  は A 系介在物であり、この存在は加工性を向上させる。これは現代鋼の鋼中非金属介在物が錆びの起点となるのと大きく異なる。一方 No.2 の非金属介在物には粒状酸化物とともにウルボスピネルが同程度観察された。銑押しにおいては、赤目砂鉄等 (細粒の磁鉄鉱、赤鉄鉱、珪酸鉄又は多量のチタン鉄鉱を含む) を原料として和銑 (含有炭素 3 %以上) を製造する。銑押しの際に生成する鉄塊は、砂鉄から直接生成する低炭素鉄塊とみられ、古くはこれがたたら製鉄法の主産物であったと考えられている<sup>14)</sup>。No.2 の多角形結晶の粗大化したウルボスピネルと粒状ウスタイトの混在した状況から、炉廷で長く滞留していたと推定され、この低炭素鉄塊から作られたものとする。荊山<sup>15)</sup>は、安政元年～明治 32 年まで銑押し専用の岩敷たたら (広島県) 及び中野谷鍛冶屋で製造された包丁鉄中の非金属介在物がウルボスピネルであることを確認している。No.2 の試料は愛媛県という地域性からも、山陽で採取された砂鉄を原料とする広島鉄山製とすれば説明がつく。生地部はデンドライト状であり、これは鋼中に残存したこれらノロが、釘鍛冶時に一度溶解し、晶出したこと、つまりファイヤライトの ( $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ ) 融点  $1205^\circ\text{C}$  まで上がった証拠となる。また、酸素が過飽和となる操業条件下では、非金属介在物は  $\text{FeO}$  を主体とすることが予想された。

和釘は、木材の年輪を突き貫くことなく、節に沿って曲がることが要求され、これが、母材に内在する非金属介在物の重要な役割の一つと考えられるが、この働きには、非金属介在物の構造が  $\text{FeO}$  である必要があるのかもしれない。今回得られた知見をもとに、和釘中の過飽和酸素が非金属介在物の生成及び成長に及ぼす影響を次章、第 3 章で考察する。

#### 4.3.2 脱炭工程を伴わない大鍛冶

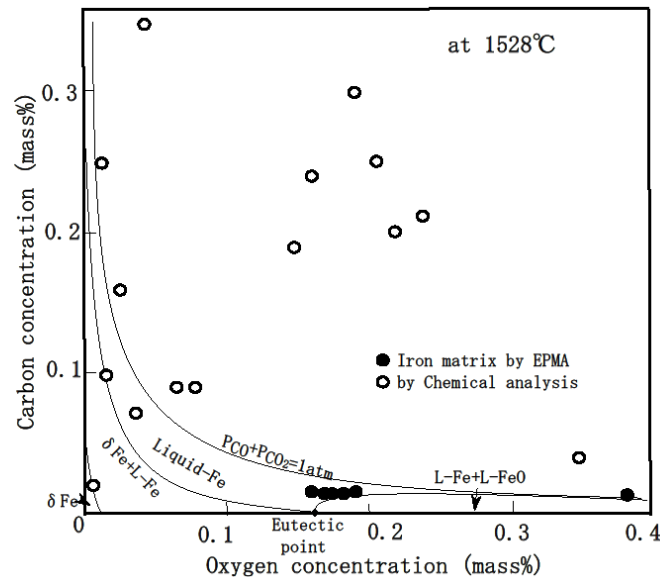
大銅場が開発された後には、たたら製鉄で製造されたズクや鋺中の炭素濃度の低い部分及びノロ噛み部分などは、大鍛冶工程に送られ、脱炭して包丁鉄 (割鉄) にされた。大鍛冶における脱炭工程は、左下と本場の 2 工程からなり<sup>14)</sup>、前者は平均炭素濃度で 3.5 mass % から 0.7 mass % に、歩留まり 100 % で脱炭する。後者はさらに 0.1 mass % にまで歩留まり 60 % ~ 70 % で脱炭する。いずれの工程も羽口前にトンネル状に鋼塊を置き、その上を小炭 (枝等を炭にしたもの) で覆う。

永田ら<sup>7)</sup>は大鍛冶の実験を行い次の結果を得た。左下では炭素濃度 3.5 mass % 程度の銑塊を羽口前にトンネル状に積み、吹き込む空気で小炭を燃焼させて加熱する。銑は溶解し流れ落ち、同時にその表面は溶融  $\text{FeO}$  のノロで覆われる。ノロは銑中の炭素と反応して  $\text{CO}$  ガスの気泡を激しく発生させ、脱炭が進行する。この時、沸き花<sup>6)</sup>も盛んに生成する。炉床に充填した木炭粉に充分水を含ませ、かつ操業中には小炭に水を掛けて温度上昇を抑え、 $1350^\circ\text{C}$  ~  $1400^\circ\text{C}$  の温度で操業した。平均炭素濃度は 0.7 mass % になるが、製造した左下鉄の炭素濃度分布は不均質である。この工程では、歩留まりは 100 % であり、炭素の燃焼熱で加熱されることが分かる。溶融した銑の表面は  $\text{FeO}$  のノロで覆われるがその量は多くない。脱炭はノロとの反応で進行するが、この炭素濃度の銑は  $\text{FeO}$  とは平衡しないので、非平衡状態で激しく反応が起きている。炉床に溜まり凝固した左下鉄は突き棒で順次炉から取り出した。



次に本場では、左下鉄塊を左下工程と同様に積み上げ小炭で覆い、羽口から空気を吹き込んで燃焼させ昇温した。温度が 1400 °C を超える辺りから空気が直接当たっている左下鉄表面が酸化し始め、急速に温度が上昇して 1500 °C を超える温度になる。鉄は溶けて流れ落ち、同時に熔融 FeO のノロが表面を液滴となって流れ落ちる。溶鉄の脱炭は空気中の酸素との反応で起こる。

左



**Fig.9** Carbon and oxygen concentration in Japanese nails with phase diagram of Fe-C-O system at 1528°C

○：化学分析値 (Table.3) ● EPMA による定量値 (Table 2)

1528°Cの Fe-O-C 系状態図に Table2, 3 の和釘の炭素と酸素の分析値を示したものを。

下職は鉄塊を突き棒で回して風をまんべんなく当てて全体を脱炭させる。そして、沸き花の火花の形状を見て炭素濃度を判断し、鉄塊（<sup>おろしがね</sup>卸鉄）を炉から取り出して大工に渡す。大工は藁灰を塗して直ぐに向槌で鍛造し、板にして包丁鉄（割鉄）を製造した。炭素濃度分布は不均質であるが、平均濃度は 0.1mass%であった。歩留まりは 60~70%で鉄が燃焼していることが分かる。

本場の脱炭状況では、熔融鉄と熔融 FeO が接触し平衡状態近傍にある。1528 °Cにおける Fe-O-C 系状態図を Fig.9 示した。δ-鉄と FeO は酸素濃度 0.16 mass % に共晶点を持ち、この温度以上では FeO と平衡する熔融鉄中の酸素濃度は増加する。δ-鉄中の炭素濃度は 0.05 mass % で、平衡する溶鉄中の炭素濃度は 0.3 mass % である。図中には、CO と CO<sub>2</sub> 混合ガスが 1 気圧の場合の溶鉄中の炭素と酸素の平衡濃度曲線を示した。

この図に、Table 2, 3 の和釘の炭素と酸素の分析値を示した。Table 3 の化学分析値は大きくばらついているが、Table 2 の EPMA の分析値は、FeO との平衡近傍の熔融鉄中にあることが分かる。本場では鉄塊に空気を当て、鉄を燃焼させて昇温させる。そして、1528 °C を超える温

度で鉄塊表面を溶融させ、脱炭と同時に FeO と平衡する状態にする。鉄塊を回転させることにより脱炭させた部分は温度が下がって溶融鉄は直ぐに凝固する。したがって、鉄中に溶解した酸素は

## 鉄微粒子発生機構

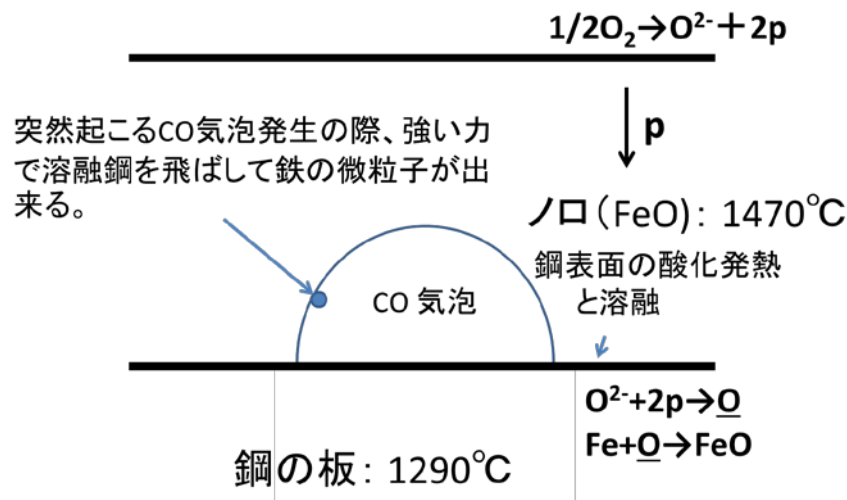


Fig.10 The principle of forge-and welding in Ancient Japanese low-carbon steel<sup>18)</sup>

### 和鉄の鍛接原理

過飽和の状態になる。

#### 4.4 鍛接における溶解酸素濃度

永田ら<sup>6)</sup>は、和鉄の鍛接原理を次のように述べている。(Fig. 10 参照) 鍛冶炉の火床に入れた和鉄の板片同士の界面では周辺の温度が約 1300 °Cになると鉄表面が羽口から吹き込む空気中の酸素で燃焼し始め、界面の温度が急速に上昇する。炭素濃度 0.9 mass %の和鉄片の界面は約 1 mm の層で脱炭され 0.2 mass %になるが、温度が 200 °C近く上昇して界面の和鉄表面は溶けて濡れた状態になる。界面は溶融 FeO で満たされ、CO ガス気泡が発生して鉄の溶融表面を強い力で掃き鉄微粒子を取り込む。これが和鉄板の外に出て空気中の酸素で燃焼して沸き花となる。鍛冶はこの沸き花の発生状態を判断して和鉄を取り出し軽く金槌で打つ。表面が溶けて濡れた状態になっているので和鉄片同士が溶接する。鍛接作業では鉄が燃焼するので減量し、10 回程度折返し鍛錬を行うと重量は約 30%減る。和鉄片界面は溶融 FeO のノロで満たされている。空気中の酸素ガスは、ノロ表面で鉄から電子を供給して酸素イオンとなり溶解する。一方、ノロと和鉄の界面では鉄が電子を放出して Fe<sup>2+</sup>となり酸素イオンと反応して FeO になる。電子の移動度はイオンと比べ大きいので、見かけ上、空気中の酸素により和鉄表面は酸化する。鍛接では、和鉄片界面に鍛接不良の部分ができる。これは和鉄板片が冷却する際、その部分が赤黒くなるので分かる。フクレと呼び、鍛冶はこの部分を鑿で切り込みを入れ、あるいはポンチで穴を開け鍛造

する。この操作ではフレ中のノロを空気と接触させることにより鉄界面を燃焼させ、温度を上げて鍛接している。

この場合、界面の鉄表面は熔融してさらに脱炭して FeO との平衡近傍の組成になり、直ぐに温度が下がって凝固するので酸素濃度は 0.1 から 0.2mass%程度の過飽和状態になる。折り返し鍛錬による鍛接は、和釘で 1～2 回、道具で 4 回、日本刀では 10 回以上行う。鍛接の回数が多くなるほど脱炭が進み、和鉄片中の平均溶解酸素濃度は増加する。

#### 4.5 高酸素分圧下におけるたたら製鉄法<sup>19)</sup>

たたら製鉄では、炉上部の約 1000℃近傍で微粉の磁鉄鉱である砂鉄が還元され始める。金属粉は木炭に乗って 1154℃を超える領域で炭素を吸収し、表面あるいは全部が液体になる。その下の 1200℃近傍付近で砂鉄中に混在する珪石粉 (SiO<sub>2</sub>) が未還元 of 砂鉄と反応してファイヤライト組成近傍のノロ (熔融スラグ) を生成する。表面が液体で囲まれた鉄粒は互いに凝集しより大きな粒となって炉内を降下する。羽口前は木炭の燃焼により約 1400℃になっており、羽口から緑色のフィルター (プラスチックやセロファン) を介して観察すると、鉄粒は燃焼している木炭より明るく光り炉底に降下する。(Fig. 10 参照)すなわち、鉄表面で鉄が酸化燃焼し 1528℃を超える温度になる。熔融した鉄粒表面は脱炭し、熔融 FeO で覆われると同時に酸素を 0.16 mass %以上溶解する。粒鉄は羽口下のノロ溜めの中でさらに凝集し、温度が低下する。1528℃以下で表面の脱炭した熔融鉄からδ-鉄を晶出させ、1496℃以下でオーステナイトを析出させて鉬塊に成長する。液相の炭素濃度は上がり銑すくとなって鉬の下部に流れる。粒鉄はノロと反応して COガス気泡を発生するので、炉下部のノロ出し口から沸き花が見られる。

このように還元した鉄は炭素を吸収して溶け、羽口前で表面が酸化脱炭し FeO で覆われるため、酸素濃度が 0.16 mass%以上になり、温度が低下すると凝固して酸素濃度が過飽和になる。さらに温度が下がり 1496℃以下になるとオーステナイトが晶出する。したがって、鉬中の酸素濃度は過飽和の状態になる。



Fig 7 Observation from tuyere window wearing the green filter.

Melting of surface of the iron by absorption of carbon.

緑のフィルターを介した羽口からの観察

炭素を吸って、鉄の表面が融解。

## 4.6 黒錆層の形成に及ぼす過飽和酸素の影響

一般に、水滴が鉄表面に付着すると、空気から水滴に溶解した酸素が空気-水滴鉄の3相界面近傍で電子を取ってOH<sup>-</sup>イオンを生成し、一方、水滴の中心部で鉄が電子を放出してFe<sup>2+</sup>イオンとして溶解する。さらにFe<sup>2+</sup>の一部は酸素によりFe<sup>3+</sup>に酸化される。これらのイオンは水酸化鉄として沈殿し、脱水や縮合を経て様々な錆の化合物を生成する。Fe(OH)<sub>2</sub>、Fe(OH)<sub>3</sub>、FeO、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、α-FeOOH、β-FeOOH、γ-FeOOH、δ-FeOOH、α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、無定形錆などである。大気環境で生成する錆は、地鉄表面に黒色のFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>層の黒錆が生成し、その上にα-FeOOHを主成分とする赤錆が覆っている。Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>層は緻密な結晶で、地鉄に密着し防食効果が高いが、赤錆は粗く保護性に乏しい。

一方、水滴中に塩素イオンCl<sup>-</sup>が存在すると塩化物が形成され、これが加水分解して局所的にH<sup>+</sup>イオン濃度を高めるため、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>皮膜の形成が阻害される。このため、局所的な腐食が進行して孔食が多数発生し、穴が深くなると同時に次第に周囲に広がってゆく。現代の鋼は、湿気環境下では斑点状に赤錆が生成し、次第に広がって全面が赤錆で覆われる。一方、同じ条件下で和鉄は瞬時に青みがかかった黒錆の薄膜で覆われ、この薄膜が一旦生成するとその後の腐食速度は低下し、高い耐食性を示す。遺跡から出土する鉄剣などは赤錆で覆われているが、中心部には鉄が残っている場合が多い<sup>20)</sup>。

和鉄は、鉄中に溶解している酸素濃度が過飽和になっているので、560°C以下では熱力学的に安定なα-鉄（フェライト）とFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>（マグネタイト）に分解する。しかし酸素原子は鉄原子より大きいので結晶格子間に溶解して拡散速度は小さい。また、バルク中でFeO相を形成するには臨界半径を超える必要がある。したがって、鍛造する温度の800°C程度ではFeO相は形成されない。

一方、表面では表面より外に原子が無いので溶解した酸素原子は負に帯電する可能性がある。渡邊ら<sup>20)</sup>は、鉄イオン原子欠陥の多いFe<sub>1-x</sub>O単結晶の表面をトンネル型走査顕微鏡（STM）で表面を観察し、酸素イオンが鉄イオン原子欠陥2個を囲むメッシュ状に並んでいることを報告している。鉄中に過飽和に溶解した酸素原子の状態はこれに近い可能性がある。この場合、空気中の酸素ガスは、表面の溶解酸素原子を介して鉄原子から電子を受け取り酸化鉄を生成する。溶解酸素原子自身も酸化鉄を造る。従って、和鉄は酸化し易い、すなわち燃焼しやすい事が分る。さらに室温では表面にFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>薄膜を短時間で生成させ耐食性を示す事がわかる。

このように、酸素濃度が過飽和になっている和鉄表面には560°C以上ではFeO層が生成し易く、560°C以下ではFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>薄膜が瞬時に形成される。和鉄は酸化し易い状態にあるとも言える。

## 5. 結言

庖丁鉄から作られた和釘の調査から、和鉄の最大の特徴は酸素が過飽和であることを明らかとした。この過飽和酸素であることが、和鉄に錆び難く、鍛接が容易であるという特性をもたらす。たたら製鉄では、鋼の脱酸工程が無く、全ての工程で鉄を酸化して温度を上げて、表面を 1528 °C を超える温度で溶解する。そして、生成したノロすなわち熔融FeOと共存させ 0.16 mass %以上の酸素を溶解し、直ぐに温度を下げて凝固させる。したがって、和鉄中には酸素が過飽和に存在し、表面は熱力学的に安定なFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>の黒錆層で覆われる。黒錆層の破壊があっても過飽和酸素による自己修復作用がある。一方、1857年のベッセマーの転炉の発明以来の現代製鉄法では、溶鋼の凝固時に発生するCOガス気泡の発生、すなわちリミングアクションを防ぐため、SiやAlの脱酸剤を溶鋼に投入し、酸化物として酸素をほとんど除去している。したがって、鋼の腐食に必要な酸素は水滴に溶けている酸素である。このため腐食初期には斑点状に赤錆が発生し、塩素イオンなどの存在で孔食が発生する。ベッセマーの発明以前は錬鉄がパドリング法で造られており、脱酸工程がない。パリのエッフェル塔の鋼材はこの方法で造られており、耐食性があると言われている。我が国には幕末から明治時代にかけて輸入された「洋鋼」あるいは「洋鉄」である。これらの錬鉄も、和鉄と共通の特長があるのかもしれない。

#### 文献

- 1.O.Umezawa:Bull. Iron Steel Inst. Jpn., Vol. 6(2001)No.10, 49
2. K. Igki : Kobunkazai-no-Kagaku, 29(1984), 18
3. K. Sugimoto, S. Matsuda, M. Isshiki, T. Ejima and K. Igaki : Journal of the Japan Institute of Metals, 46(1982),155
- 4.W.E.O'Grady:J.Electrochem.Soc., 127(1980), 555
5. Y.Furunushi : Tetsu-to-Hagane, Vol. 91(2005)No.1, 91.
- 6.K.Nagata, T. Watanabe and N. Kugiya : Tetsu-to-Hagane, 97(2011) No. 12, 637
- 7.K.Nagata and T. Watanabe : ISIJ Intern., 54(2014) No.5, 1059
8. H.Nishimura and N.Aoki: Tetsu-to-Hagane, vol. 41(1955)No.3, 289
- 9.大和工業株式会社編：五十年史，大和工業，(1952),2.
- 10.K.Horikawa and Y. Umezawa : Tetsu-to-Hagane, vol. 48(1962)No.1, 44
- 11.白鷹幸伯：鉄、千年のいのちの，草思社，東京，141
- 12.鈴木徳子：建築史学，第39号(1992)，76
13. K.Nagata : Tetsu-to-Hagane,vol.84(1998)No.10,27.
- 14.俵國一著 館 充監修:復刻・解説版『古来の砂鉄製錬法』たたら吹製鉄法，慶友社発行，(2007),157
15. N.Kariyama: J.Hist. Iron Steel, 30(1990), 27
16. Y.Furunushi and K.Nagata : CAMP-ISIJ, 26(2013)-221
17. Y.Furunushi and K.Nagata : ISIJ Intern., 54(2014) No.5, 1074
18. K.Nagata and Y.Furunushi : Met. Technol, (Jpn.),vol.84(2014)No.7, 579

19. K.Nagata : Met. Technol, (Jpn.),vol.76(2006)No.4, 460
20. T.Murata, M.Sasaki and I Taguchi : Tetsu-to-Hagane, vol 69(1983)No.16,20

## 第3章

## 和釘中の過飽和酸素が非金属介在物の生成及び成長に及ぼす影響

Effect of over-saturated oxygen in Japanese iron nails use for wooden structure  
on the production and growth of non-metallic inclusions

## 1. 緒言

第2章までの結果から、錆び難い和釘とは、母材の炭素濃度は不均質であるが平均 0.1mass % (炭素濃範囲 0.01~0.3 mass%) でありとともに<sup>1)</sup>、特に母材の酸素濃度が約 0.1 mass %と過飽和酸素<sup>2)</sup>であることが最大の特徴であることを明らかにした。

大鍛冶工程の後工程である本場の脱炭工程では、鉄の酸化・燃焼熱で 1528℃近傍まで昇温し、鉄塊表面が融解・脱炭する。この場合、熔融鉄と熔融ウスタイト (FeO) が接触して平衡状態近傍の状態を維持するのが望ましく、熔融鉄に酸素が 0.16 mass %以上溶解する。熔融鉄は直ぐに温度が下がり、酸素が固溶する。この状態で脱炭すれば、母材の炭素濃度が 0.1 mass%程度、母材の酸素濃度過飽和である鉄塊を作り出すことができ、その場合の非金属介在物組成は FeO が主体となる。つまり FeO を主体とする非金属介在物が残存する和釘は、大鍛冶での作業条件が熔融鉄と熔融 FeO が平衡する条件であったと言える。第2章 Table 2 で、最も酸素濃度が高い値を示した備中国分寺の和釘中の FeO は、奈良西大寺のウスタイトより大きく成長していたことも理解できる。このように第2章で明らかとした、和釘中の溶解酸素が過飽和であるという事実から、包丁鉄の優劣が非金属介在物の組成から判断できるというヒントを得た。つまり、十分に鍛錬を受けた和釘は、酸素を過飽和に含むとともにウスタイトを主体とするが、あまり鍛錬を受けていない場合は、非金属介在物の組成が異なることを意味する。

非金属介在物の組成および役割は現代鋼とたたら和鉄では異なる。現代鋼の製造法においては、原料及びコークスから硫黄が不純物として入る。通常の鉄鋼製造工程では、完全脱硫は困難であるので、鉄鋼中には必ず存在することになる。硫黄が鋼に与える害のうち、最も著しいのは、高温での加工性を害する (400 °C近傍での高温割れ) ことであり、そのため現代製鉄においては Mn を加えて、硫黄を MnS の形にしてこの害を取り除いており、MnS が非金属介在物として鋼中に存在する。現代の高炉鋼においては、非金属介在物は、腐食の起点及び強度の劣化の原因となるため、排除すべきものである。一方、丁寧に鍛錬された和鉄の非金属介在物の組成はウスタイトを主体する、Si, Na, K, Ca, P, Al 等から成るケイ酸塩系ガラス質から成る。井垣<sup>3)</sup>もこれらをフェライト単相組織に P, Si 濃度として 0.1 mass %程度、非金属介在物として含むことで高耐食性を示すとしており、非金属介在物はある程度存在する必要があると考えている。さらに井垣<sup>4)</sup>は熔融した非金属介在物が表面に生成する酸化鉄と結合してスラグとなって除去されることで、薄くて緻密な酸化皮膜の生成を助ける効果があるとしているが、この点は過飽和酸素であることと合わせて考えると、すでに表面は薄くて緻密な酸化皮膜に覆われているはずであり、内部から排出される非金属介在物にはそのような効果は無いと考える。永田ら<sup>5)</sup>は、鍛接時に鍛接面にお

いて、表面が濡れ始めた指標である「わき花」が観察されることに着目し、鉄の燃焼により、表面温度が局所的に 1470 °C に達するとしている。釘鍛造時或いは釘を形作る鍛打時に非金属介在物の一部が加熱により融解し、加工によって生じた空洞を融液で満たしながら表層から流れ出て排出されるとともに、その隙間の温度を上昇させ鍛接を容易にする効果は期待できる。緻密な酸化皮膜の生成は、非金属介在物とは次の章で考察することとし、ここでは、過飽和酸素であることが、非金属介在物の生成及び成長に及ぼす影響を目的とする。

筆者は和釘にはある程度の量の非金属介在物が存在すべきと考える。非金属介在物の役割を次のように仮定してみた。耐食性の良好な和釘の組織はフェライト単相であり、この場合、硬さはビッカース硬さに換算すると 100HV 前後と非常に柔らかい。この柔らかい素材の中に、ビッカース硬さ 400HV~500HV の非金属介在物が加工の流れに存在する複合材料である和釘であるからこそ、木材の節を避けて年輪に沿って突き刺さることができるというものである。事実、第1章 Fig.7 の法隆寺の金堂の釘のように、曲がった状態で見つかる和釘が多い。さらに、非金属介在物が、実際に釘を形作る鍛打の際に、その一部が融解して流動性を持つことで、加工の歪を緩和するというものである。

## 2. 実験

### 2.1 実験方法

通常、和釘の非金属介在物の観察は断面試料を作製して鏡面研磨後、光学顕微鏡観察による形態観察から、ウスタイト ( $\text{FeO}$ )、マグネタイト ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )、ウルボスピネル ( $2\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$ )、ファイヤライト等の存在を確認する場合や、それらの観察結果を走査電子顕微鏡 (Scanning Electron Microscope ; SEM)、電子線マイクロアナライザー (Electron Probe Micro Analyzer ; EPMA) による、元素マッピング及び定量分析結果から、さらには X 線回折による構造解析情報から決定づける。しかし、これらの観察から決定できる結晶構造は、主に結晶化している面積の広い部分に限る。釘鍛造時に融解している部分は鋼中に微細に分布することにより耐食性の向上或いは炭素の拡散の抑止効果があると予想されているが<sup>3)</sup>、これらにどのような形態の微小非金属介在物が存在しているかを調査した例は無い。これは、これらの存在を確認するには高倍率での観察が必要とされるが、通常の SEM 或いは EPMA による測定方法では電子線の広がりの影響により、周囲に多量に存在する Fe、Si 及び O の影響を受け、成分の同定が困難であるとともに観察の分解能が不足する。電子線の広がりを抑止するには、試料の薄膜化が必要となる。



## 2.2 供試材

供試材には Fig.1 に示す、第2章で用いた備中国分寺五重塔（文政4年から天保6年に再建された。）に用いられていた（古鉄の可能性もあり、製造時期も不明）、表層にゲーサイトなどの水酸化鉄が存在しない試料（No.1）<sup>9)</sup>と、奈良西大寺三門（鎌倉時代、A.D.1300、奈良県）巻頭釘（試料 No.2）及び重沼美神社（天保6年、A.D.1835、愛媛県）折釘（試料 No.3）<sup>2)</sup>、に加えて、新たに天野山金剛寺金堂の軒周り（慶長9年、A.D.1604年）巻頭釘（試料 No.4）を用いた。天野山金剛寺は大阪府の南、河内長野市に所在する真言宗御室派の寺院で、市街地の南西方約5キロメートルの天野街道沿いに伽藍を開く。寺院によれば奈良時代に僧行基によって開創され、平安末期に阿観が再興拡充したと伝えられる。今回の平成大修理は、重要文化財に指定されている金堂、多宝塔、鐘楼3棟の保存修理を行い、金堂は半解体修理（柱や大きな梁を残した状態まで解体して修復）を行う方針で、修復事業の期間は2009年（平成21年11月）から、2017年（平成29年9月）までを予定している。

## 3. 実験結果

### 3.1 非金属介在物の断面観察像

これら4種のSEMによる断面観察像を Fig.2 に示す。鋼中の灰色の部分が非金属介在物であり、酸化皮膜の薄い No.1 及び No.2 の試料においては、加工の流れにそって多くの非金属介在物が観察される。酸化被膜が No.1 及び No.2 に比較すると厚い No.3 及び No.4 においては、観察される非金属介在物の量は少ない特徴がある。

### 3.2 非金属介在物の元素分布

非金属介在物の EPMA による元素マッピングを Fig.3～Fig.6 に、及び SEM による粒部の拡大写真 Fig.7 に示す。No.1 及び No.2 の試料はウスタイトを主体とし、No.3 の試料は四角形のウルボスピネルと小粒のウスタイトの混在であることがわかる。No.1 には僅かにウルボスピネルも認められ、No.2 には、ウスタイトの他に、小さな粒が存在する。一方、No.4 の試料は形状からファイヤライトと推定されるが、加工により砕けたような不規則な形状を示すものがある。非金属介在物の生地部に着目した結果を Fig.8 に示す。No.1 及び No.3 の生地部は釘鍛造の際に熔融して再結晶したことを示すデンドライト組織であり、No.2 及び No.4 の生地部は、ガラス質で再結晶組織が観察されない。粒部及び生地部の EPMA による定量結果を Table 1 に示す。



Sample	
No.1	Bicchu-kokubun-ji
No.2	Nara-saidai-ji
No.3	Anumi-jinjya
No.4	Amanosan-kongo-ji

Fig. 1. Overview of Japanese iron nails.

用いた和釘の外観

- No.1 備中国分寺      No.2 奈良西大寺  
 No.3 垂沼美神社      No.4 天野山金剛寺

SEMおよびEPMAによる定量結果及び形状観察から明らかにした非金属介在物の構造形態は以下の通りである。

- ①試料 No.1 (備中国分寺の釘) は、ファイヤライトの融点 1205°C以上でウスタイトの融点 1360°C以下で鍛造され、包丁鉄の段階で、長径 20~40 μm、短径 10 μmのウスタイトが生成していたものであり、一部アルミナを含むウルボスピネルから構成される。生地部は再結晶したデンドライト組織であり、組成はファイヤライトに近い。
- ②試料 No.2 (奈良西大寺の釘) は、ファイヤライト ( $\text{Fe}_2\text{SiO}_4$ ) の融点 1205°C以下で鍛造され、包丁鉄の段階で長径 10 μm、短径 3~5 μm のウスタイト及び 1 μm 径のファイヤライトと推定できる組成の粒で構成される。鍛錬時に融解していた生地部はガラス質で Si-Fe-Al-Ca-O から成る。
- ③試料 No.3 (阿沼美神社の釘) は、ファイヤライトの融点 1205°C以上で鍛造され、包丁鉄の段階で、角型の 10~30 μm 径のウルボスピネルと 5~10 μm 径の粒状ウスタイトで構成される。生地部は再結晶したデンドライト組織で、組成はファイヤライトに近い。
- ④試料 No.4 (金剛寺の釘) は、ファイヤライトの融点 1205°C以下で鍛造され、棒状のファイヤライト系組成で構成される。生地部はガラス質で Al 及び Ca を含むケイ酸塩系酸化物である。鍛造時に融解していたガラス質部には、500 μm 径以下のウルボスピネル組成の角型の粒が観察された。

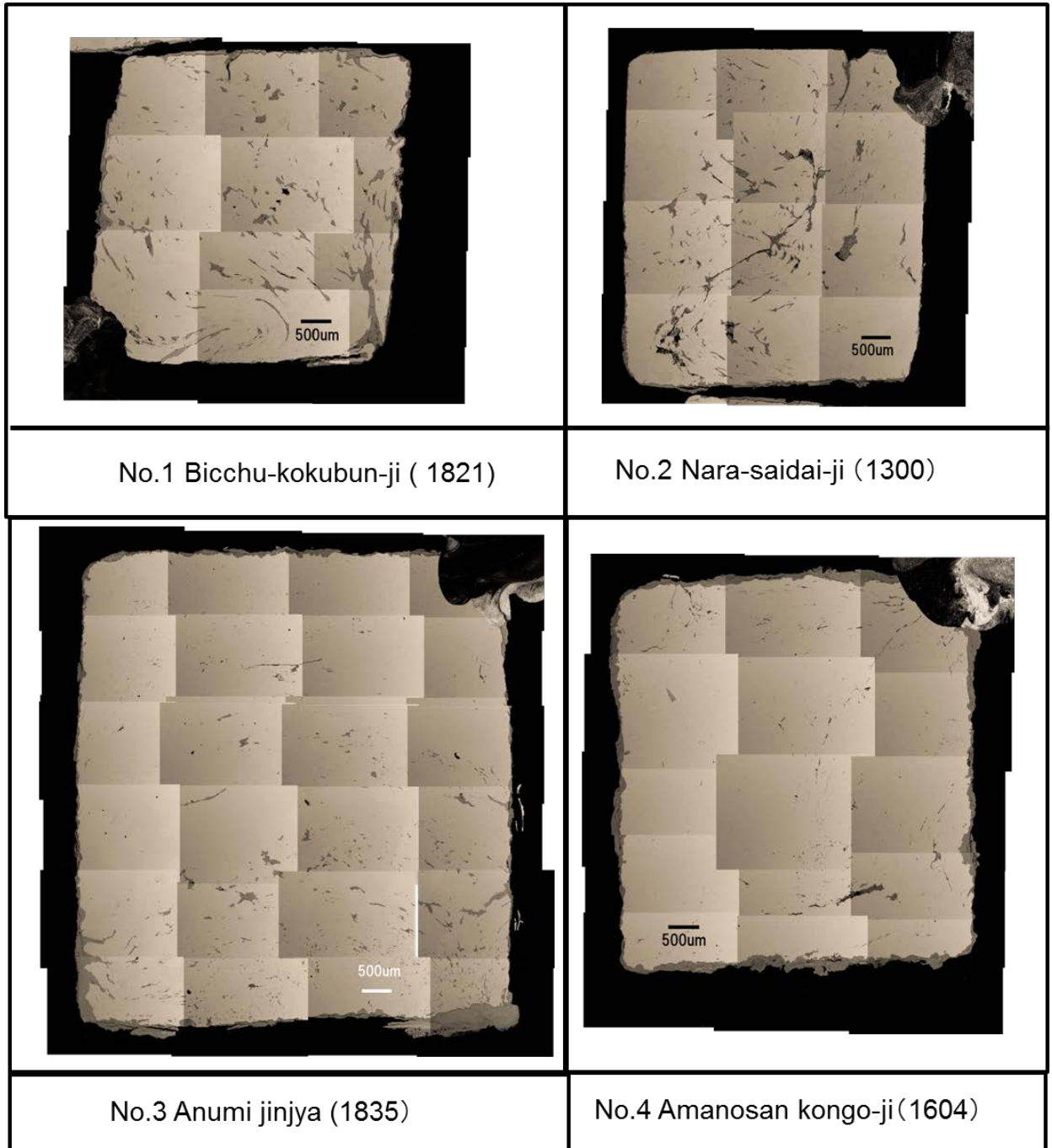


Fig.2 Cross-section of nails.

走査電子顕微鏡による和釘の断面観察

No.1 備中国分寺 No.2 奈良西大寺

No.3 垂沼美神社 No.4 天野山金剛寺

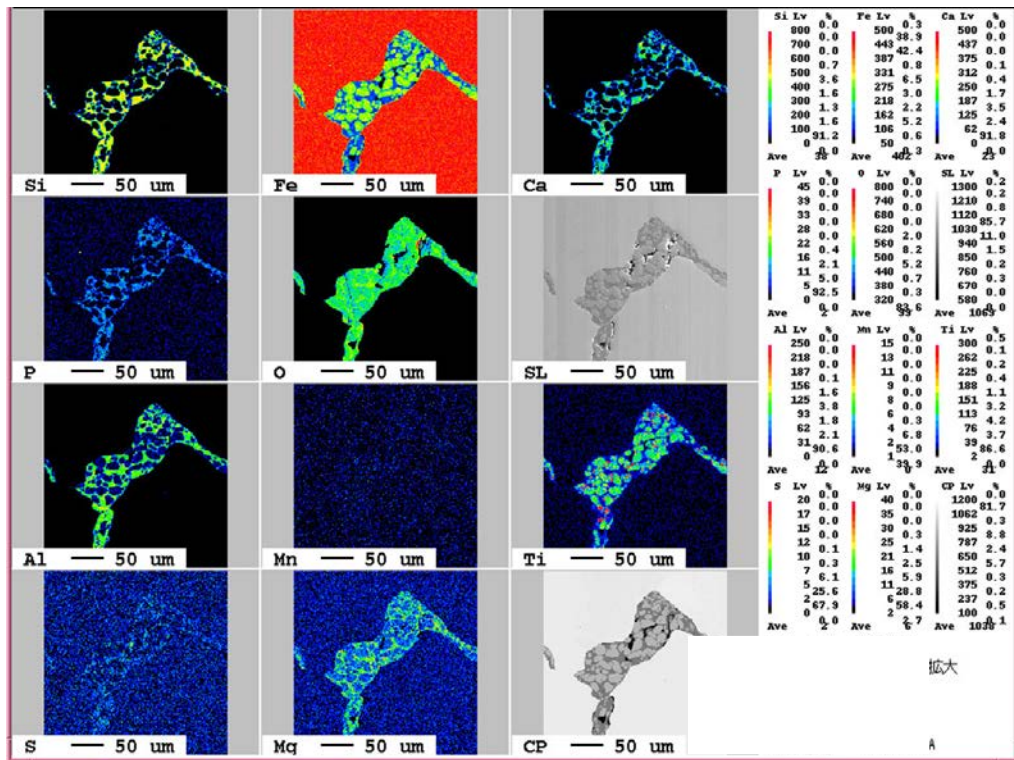


Fig.3 Distribution Elements image by EPMA of the *Bicchu-kokubun-ji* (Nonmetallic inclusion)

EPMAによる備中国分寺和釘中の非金属介在物の元素分布

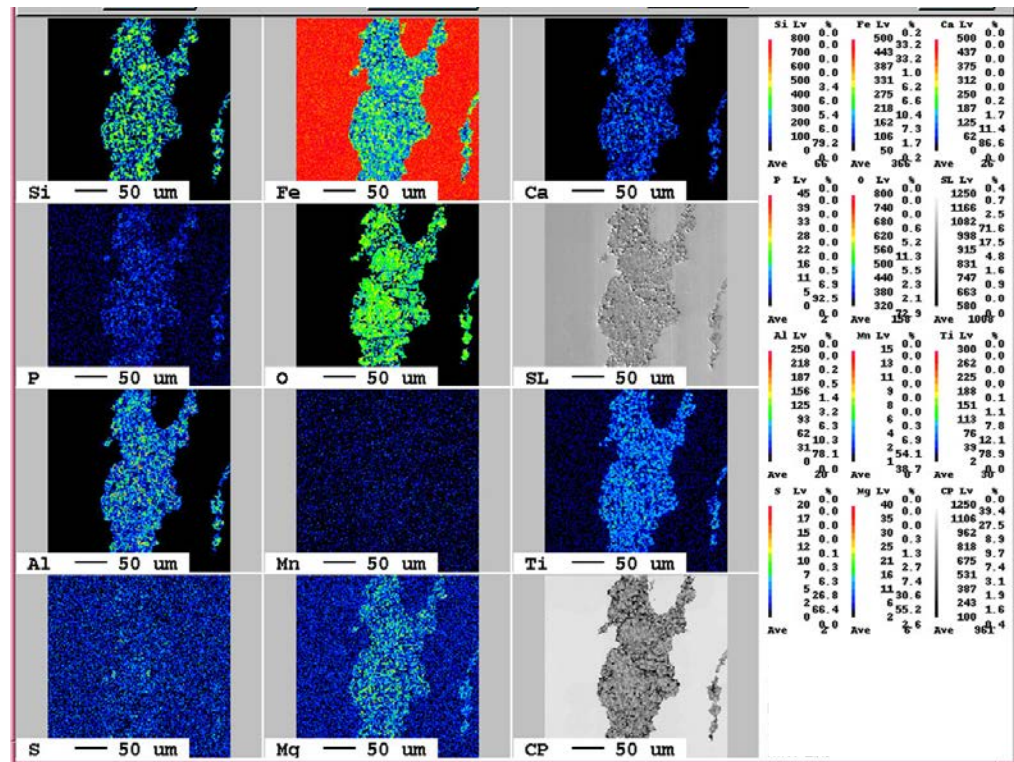


Fig.4 Distribution Elements image by EPMA of the *Nara-saidai-ji* (Nonmetallic inclusion)

EPMAによる奈良西大寺和釘中の非金属介在物の元素分布

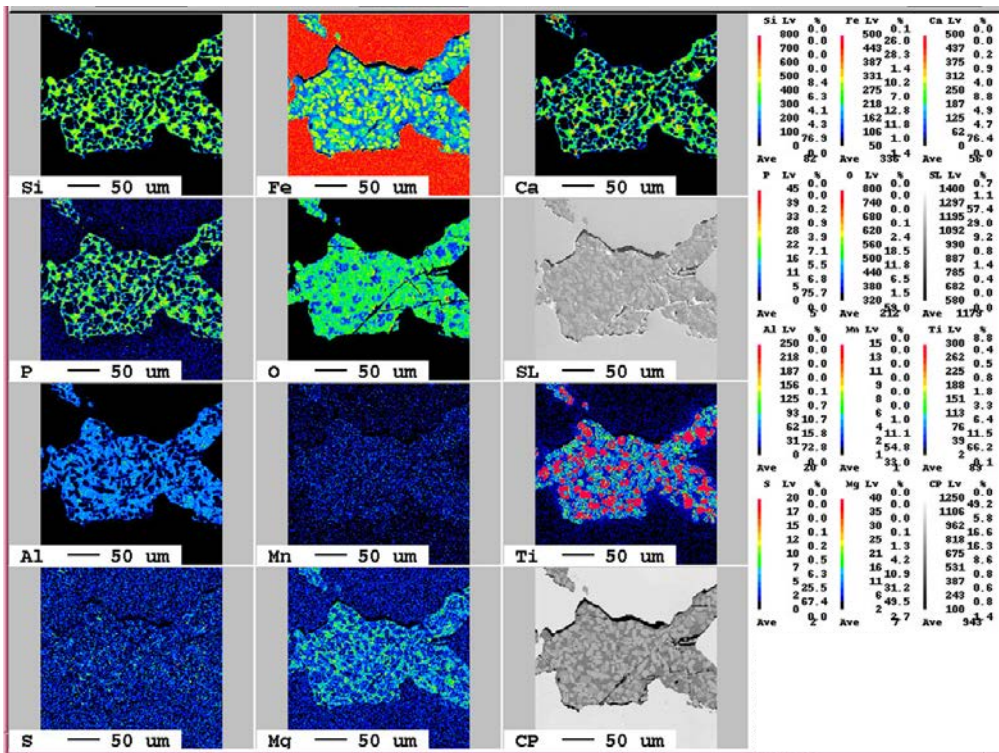


Fig.5 Distribution Elements image by EPMA of the Anumi-jinjya (Nonmetallic inclusion)

EPMA による 垂沼美神社和釘中の非金属介在物の元素分布

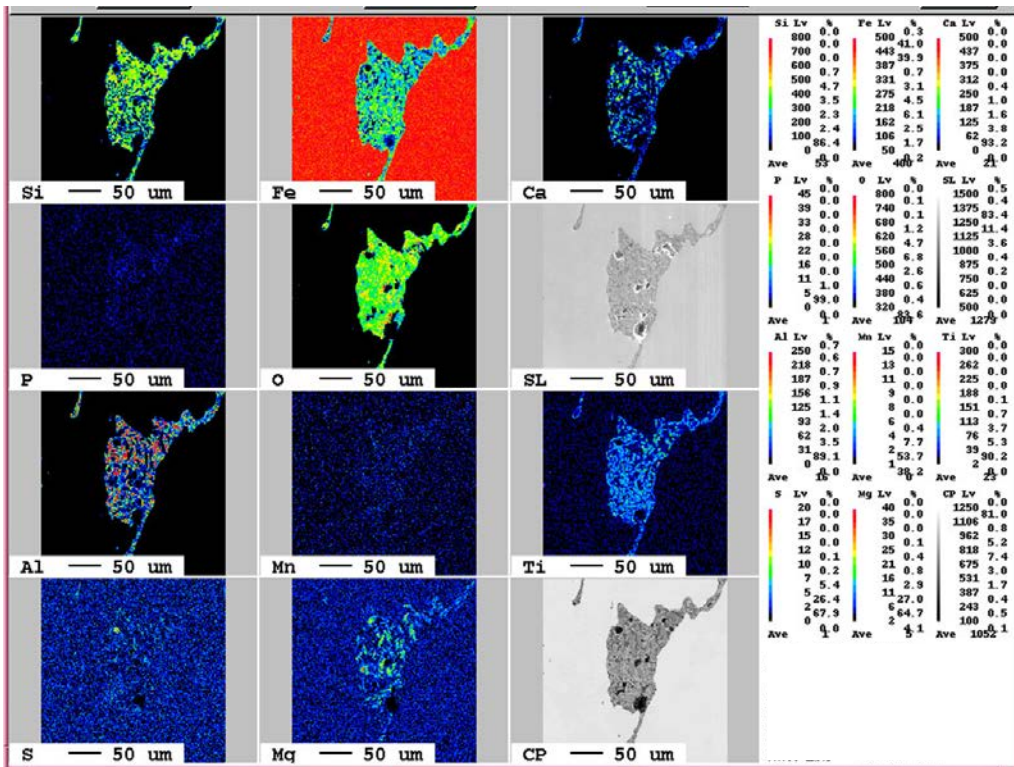


Fig.6 Distribution Elements image by EPMA of the Amonosan-kongo-ji (Nonmetallic inclusion)

EPMA による 天野山金剛寺和釘中の非金属介在物の元素分布

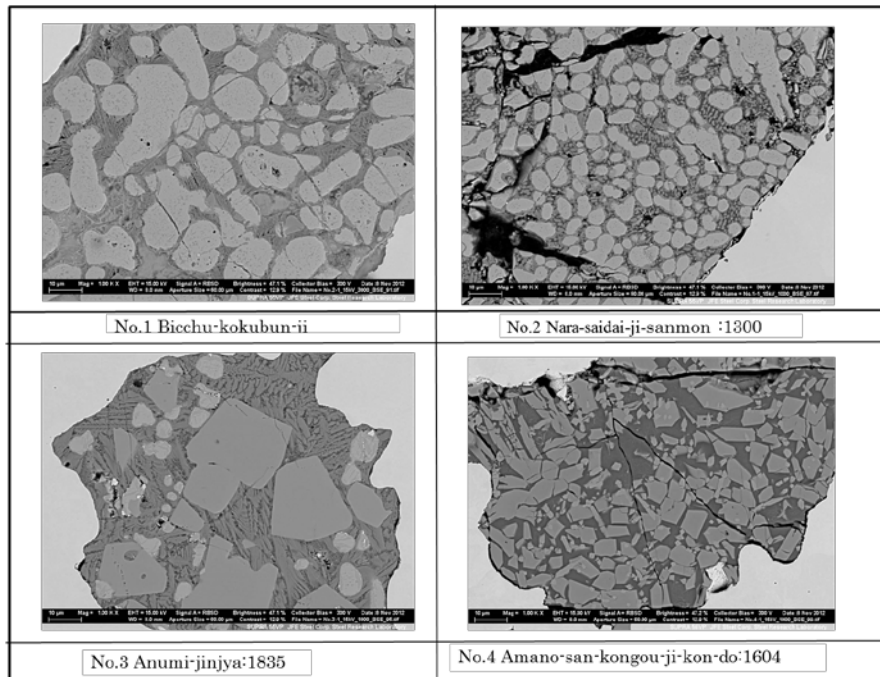


Fig.7 SEM images of microstructure of the grain.

No.1 備中国分寺 (上) No.3 垂沼美神社 (下)      No.2 奈良西大寺 (上) No.4 天野山金剛寺 (下)  
走査電子顕微鏡による非金属介在物の粒部の形状の比較

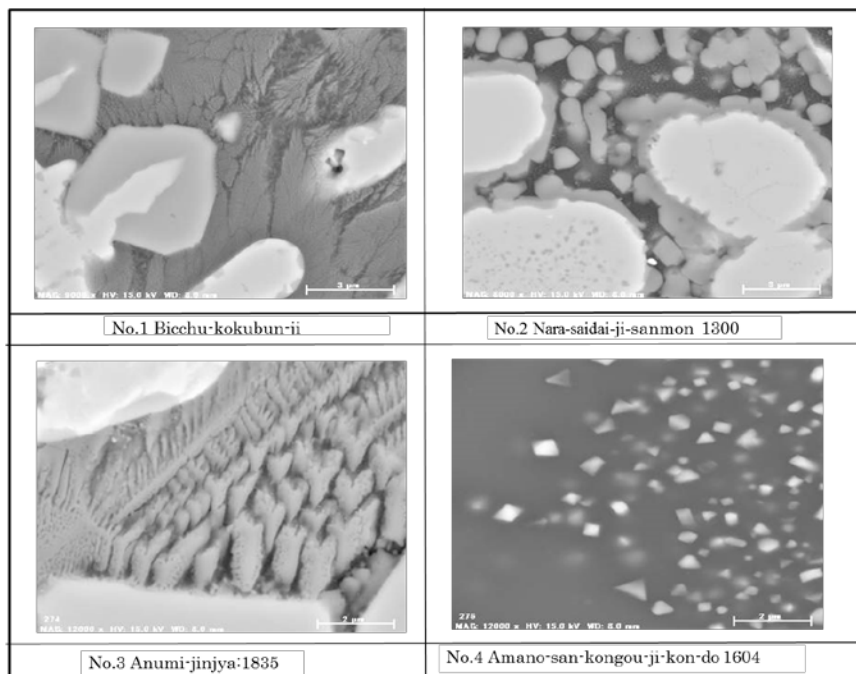


Fig.8 SEM images of microstructure of the texture.

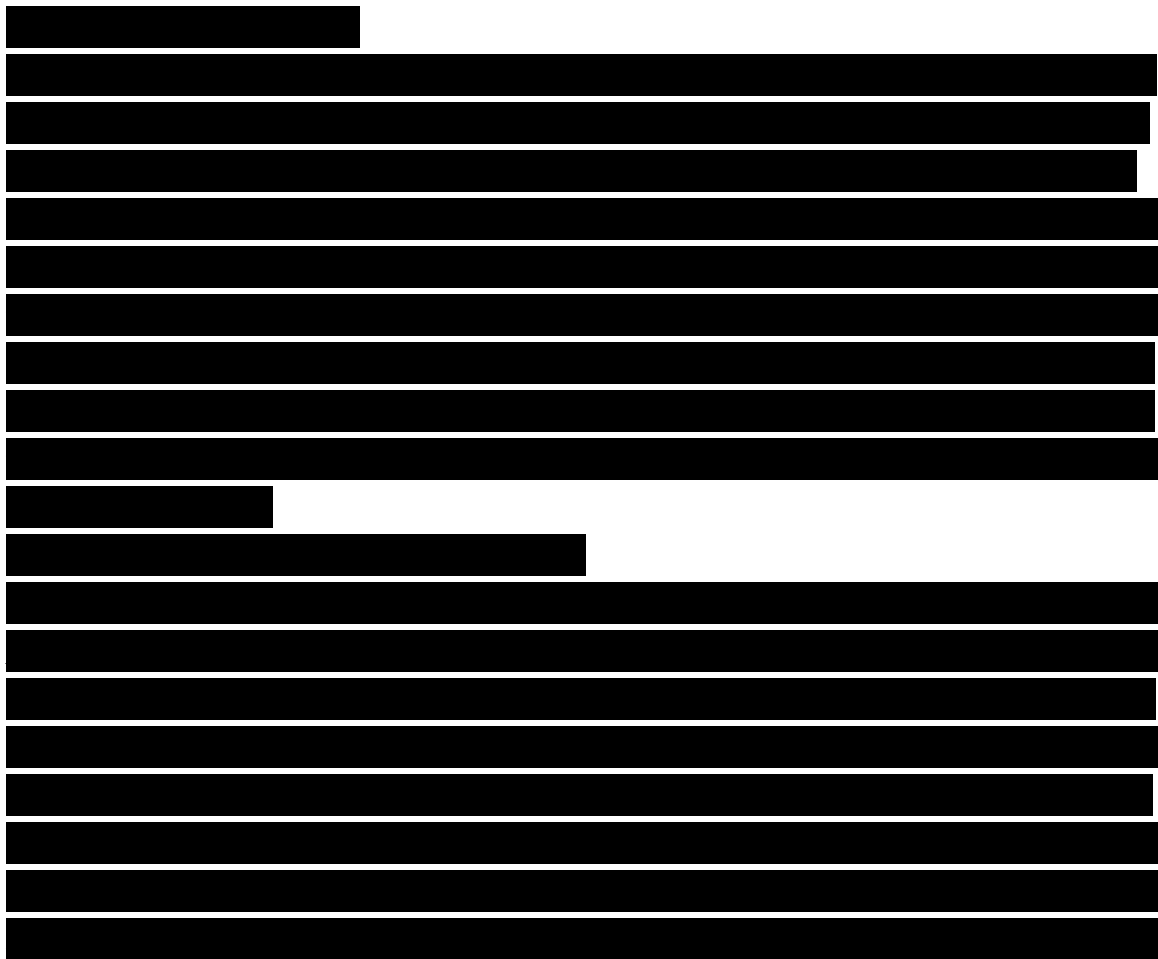
No.1 備中国分寺 (上) No.3 垂沼美神社 (下)      No.2 奈良西大寺 (上) No.4 天野山金剛寺 (下)  
走査電子顕微鏡による非金属介在物の生地部の形状の比較

**Table1.** Chemical composition of the non-metallic inclusions in the Japanese nails measured by EPMA(mass %)

EPMA による粒部と生地部の定量結果の比較

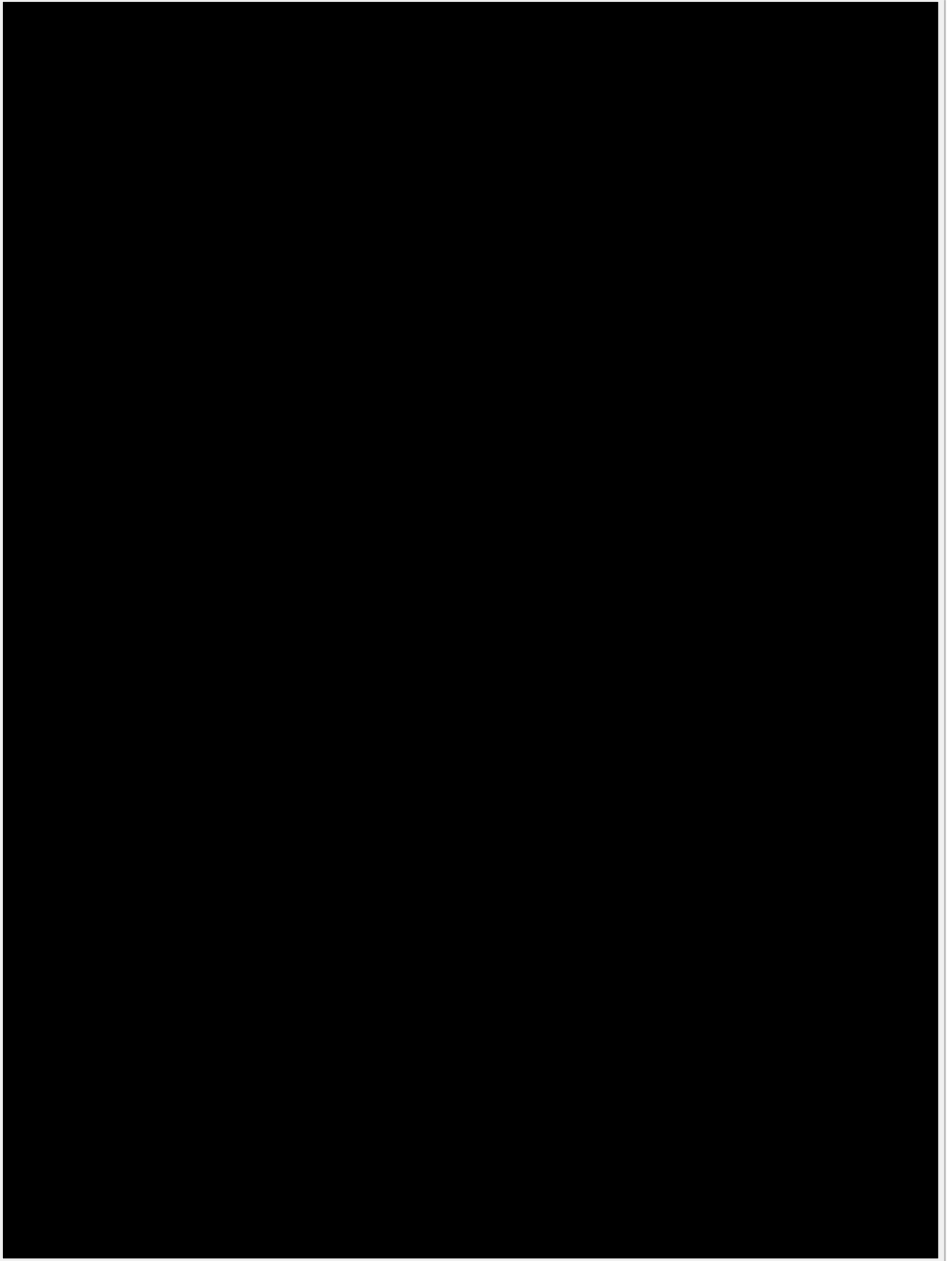
No.1 備中国分寺 No.2 奈良西大寺 No.3 垂沼美神社 No.4 天野山金剛寺

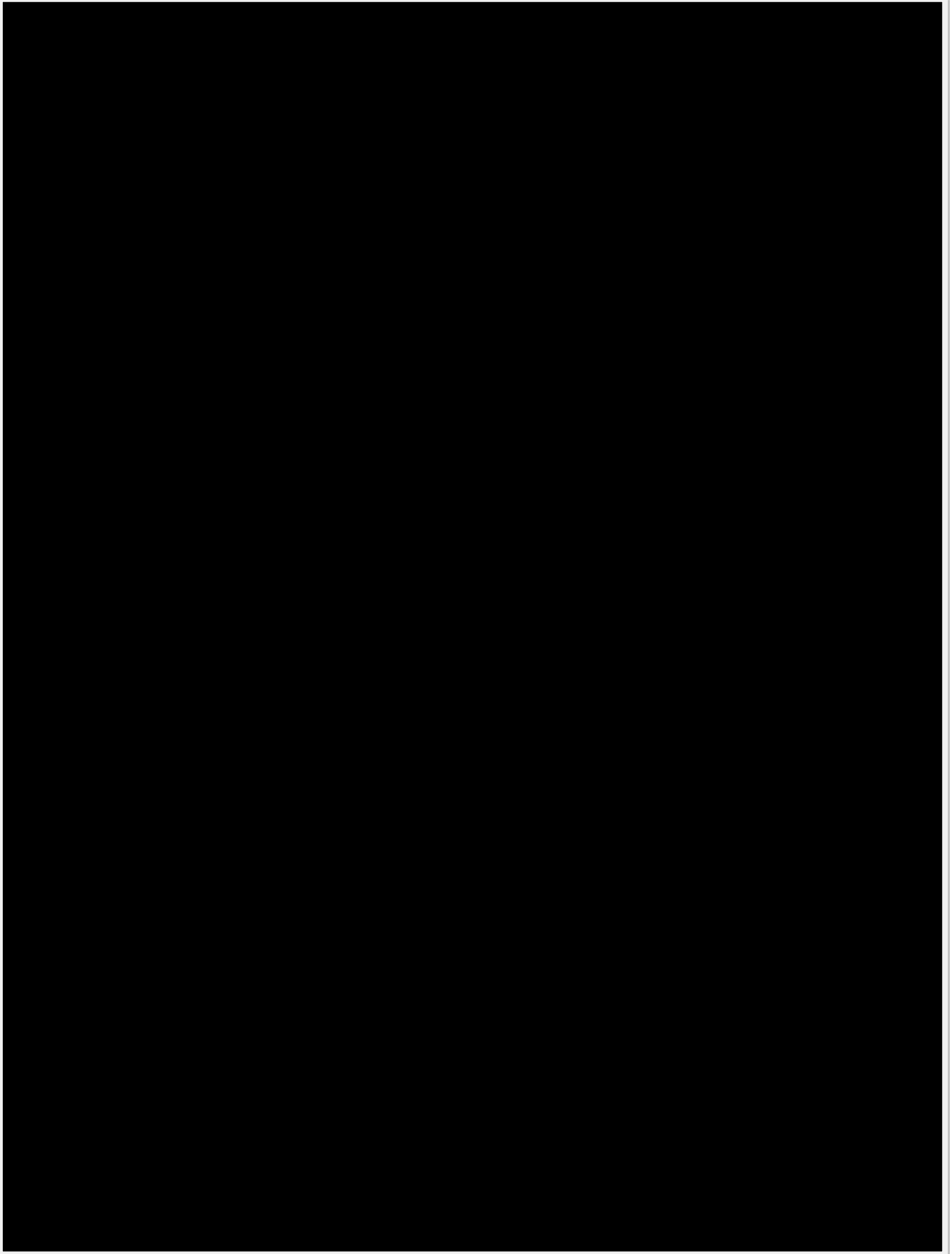
	element	grain						texture			
		No.1		No.2	No.3	No.4		No.1 <sup>5)</sup>	No.2	No.3	No.4
		Fe rich	Ti rich			Fe rich	Si rich				
mass%	Si	0.170	1.682	0.187	0.071	0.376	14.863	16.77	15.732	15.430	19.516
	Mn	0.134	0.184	0.115	0.310	0.121	0.519	0.282	0.251	0.534	0.140
	P	0.000	0.000	0.004	0.002	0.000	0.100	1.31	0.557	2.438	0.429
	S	0.006	0.014	0.007	0.008	0.006	0.010	0.193	0.124	0.139	0.333
	Ti	2.180	12.536	1.845	15.416	2.019	0.213	0.524	0.317	0.449	0.492
	O	26.347	33.861	27.426	31.828	26.835	35.913	40.224	38.505	36.371	42.793
	Fe	69.392	49.036	70.635	50.377	69.407	50.291	33.697	41.780	37.603	19.025
	Al	0.591	6.674	0.751	2.843	0.917	0.271	4.694	3.259	2.445	10.648
	Mg	0.378	0.449	0.113	0.239	0.007	0.580	1.011	0.718	0.782	0.026
	Ca	0.000	0.731	0.000	0.030	0.057	0.554	3.251	2.332	4.759	6.147
	Total	99.198	105.167	101.083	101.124	99.745	103.314	101.956	103.575	100.950	99.549
atomic %	Ti	1.5	7.3	1.3	9.6	1.4	0.1	0.3	0.2	0.2	0.2
	O	55.2	58.7	56.0	59.6	55.7	60.0	61.7	60.8	59.2	62.3
	Fe	41.7	24.4	41.3	27.0	41.2	24.1	14.8	18.9	17.5	7.9
	Si	0.2	1.7	0.2	0.1	0.4	14.2	14.6	14.2	14.3	16.2
	Al	0.7	6.9	0.9	3.2	1.1	2.4	4.3	3.1	2.4	9.2
	O/Fe	1.3	2.4	1.4	2.2	1.3	2.5	4.2	3.2	3.4	7.9

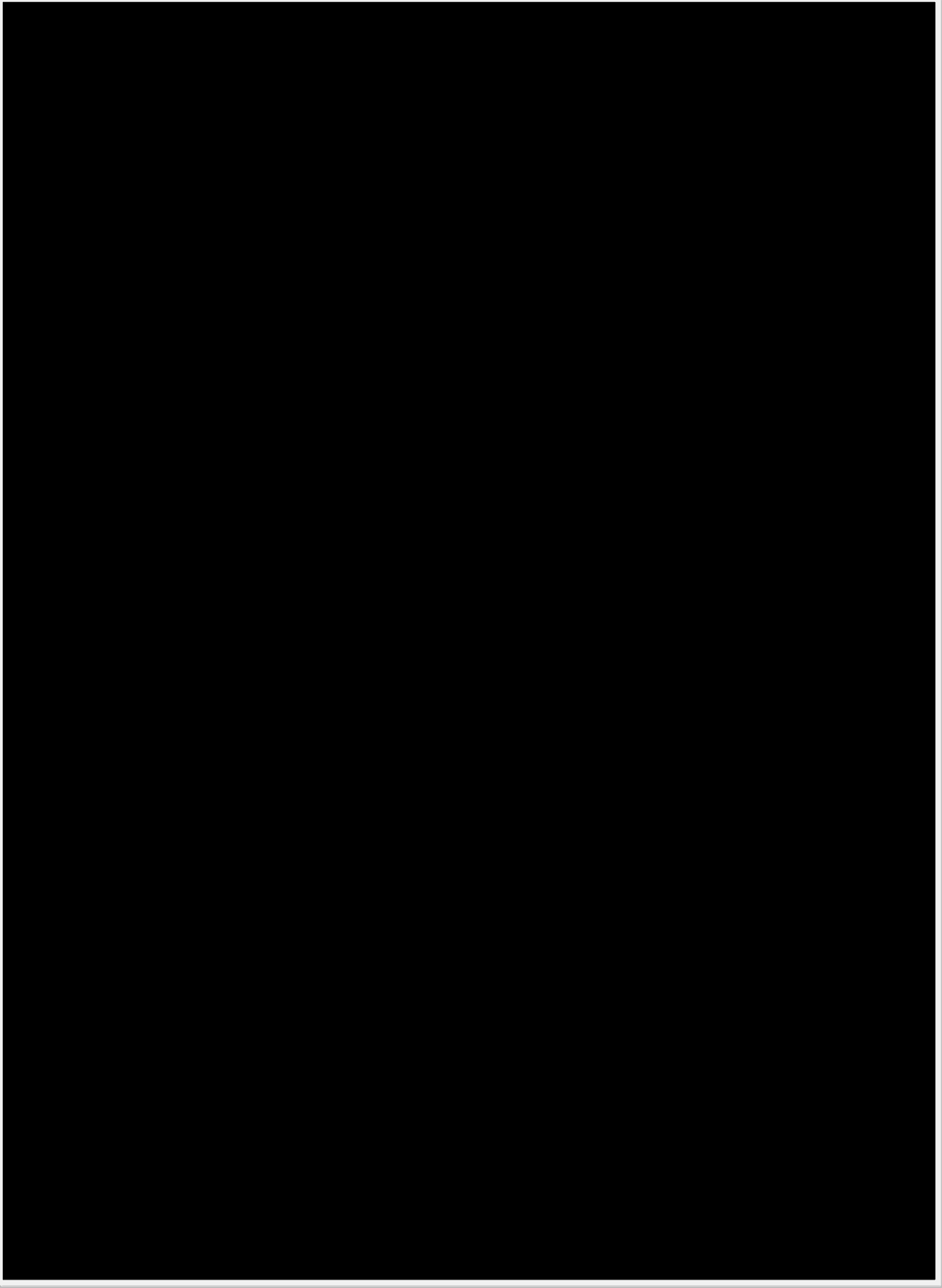


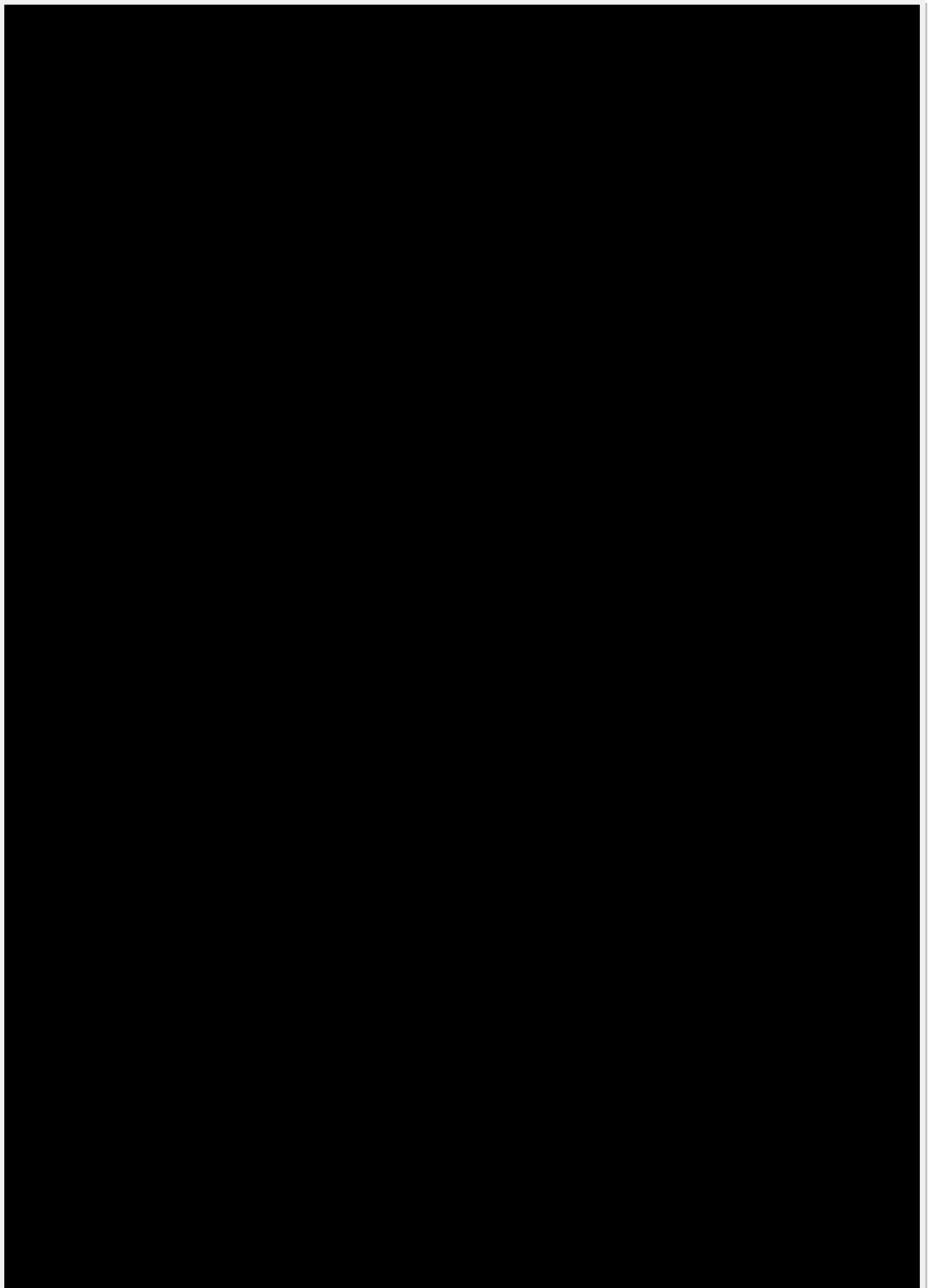


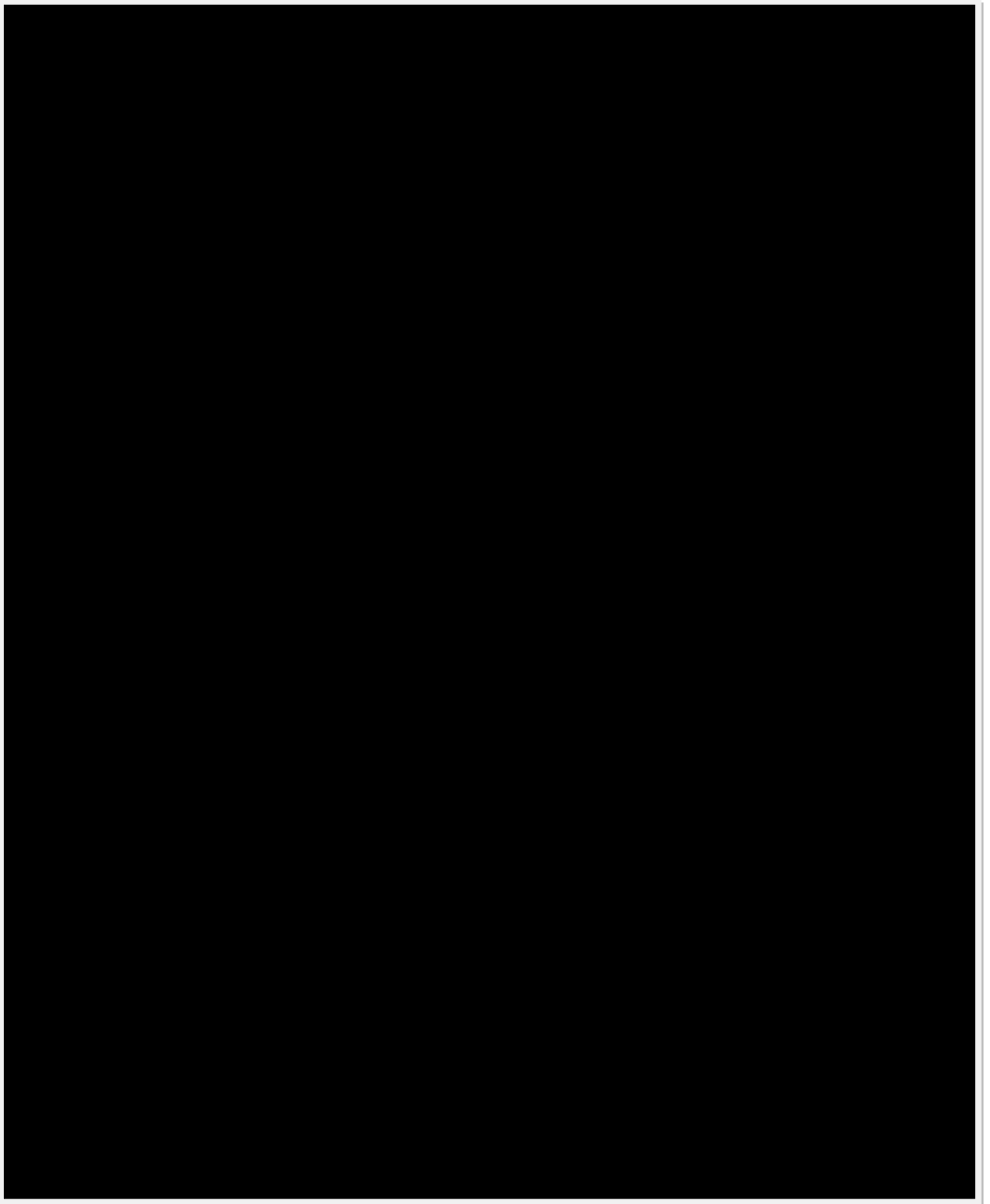
[REDACTED]

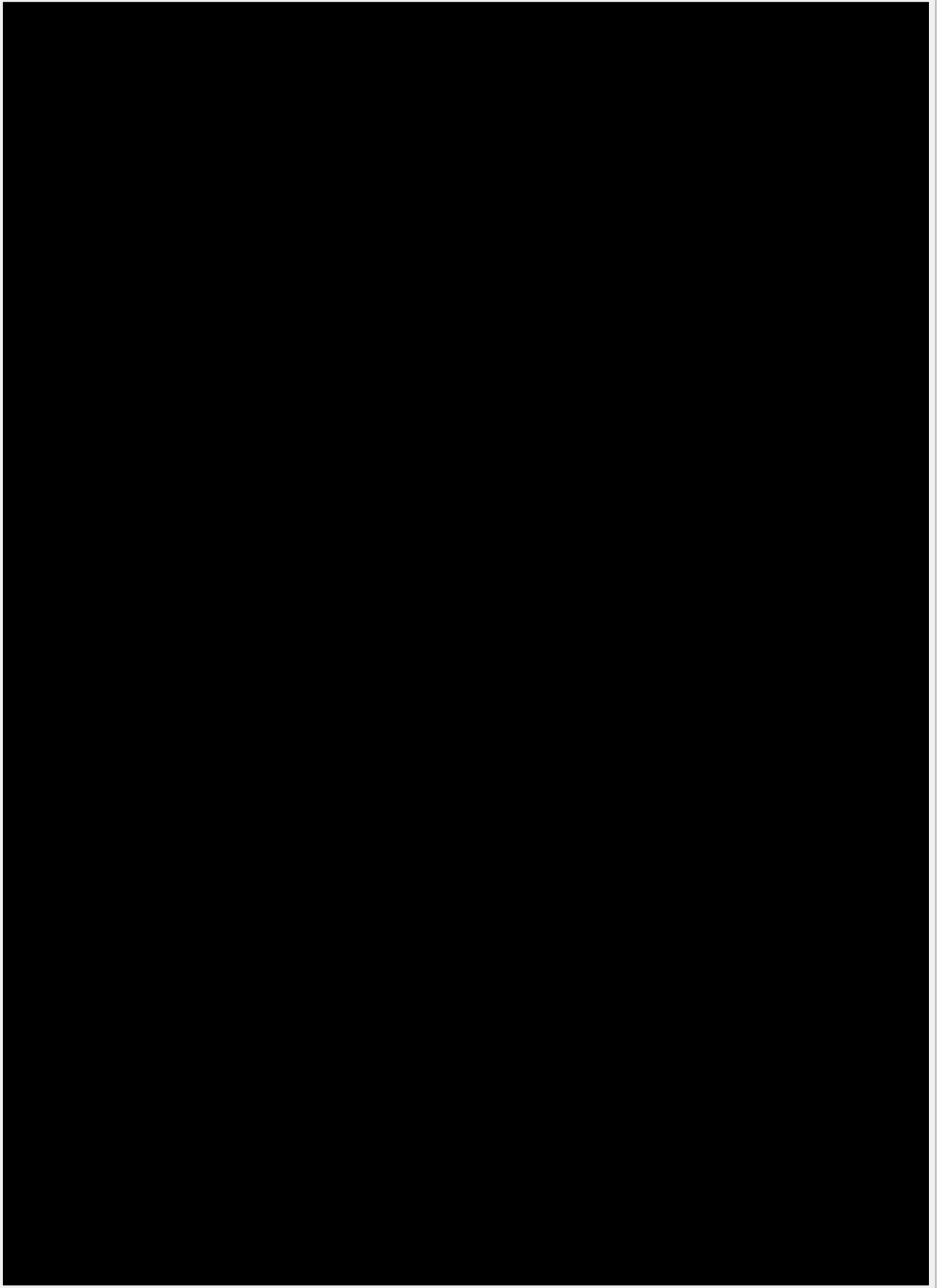


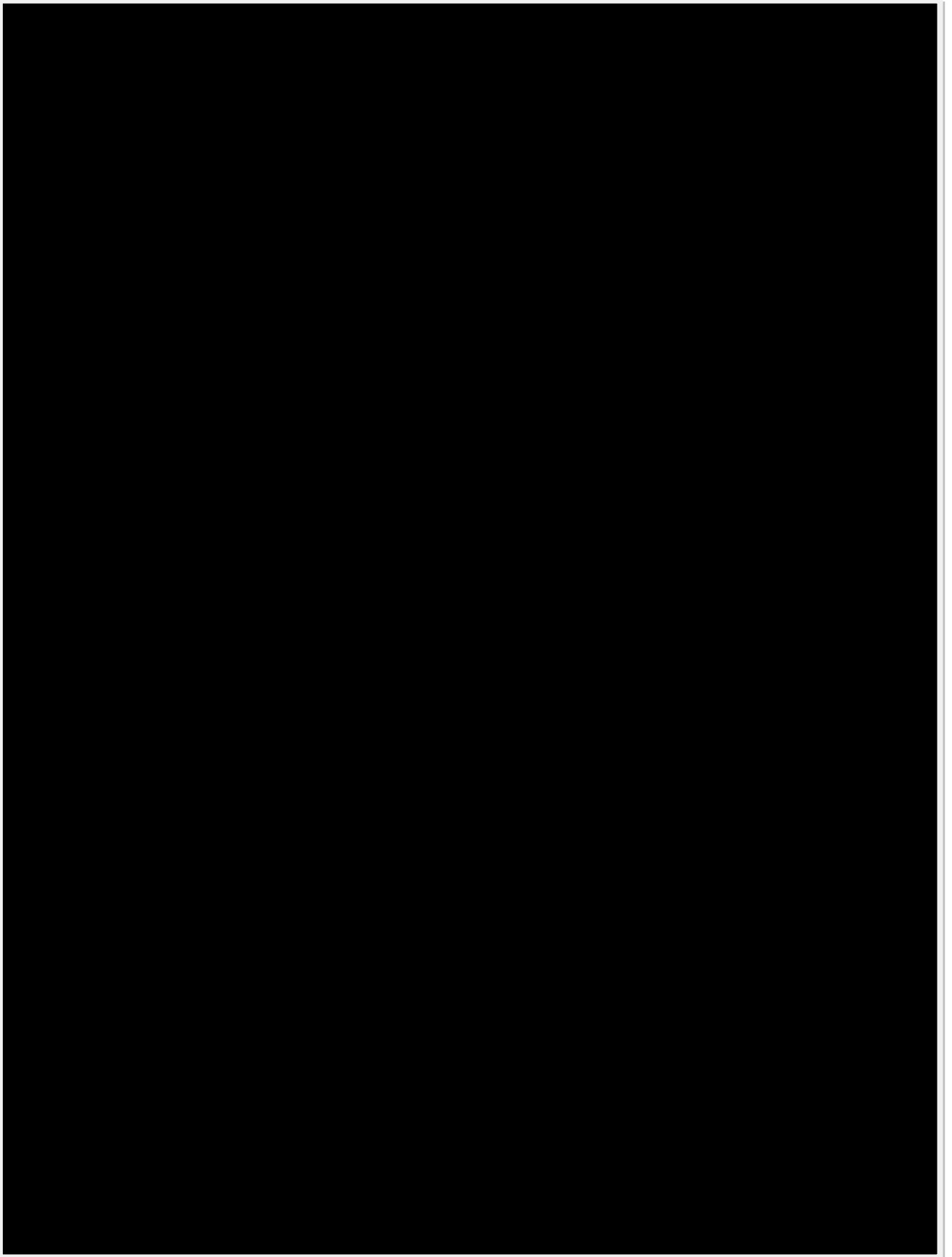




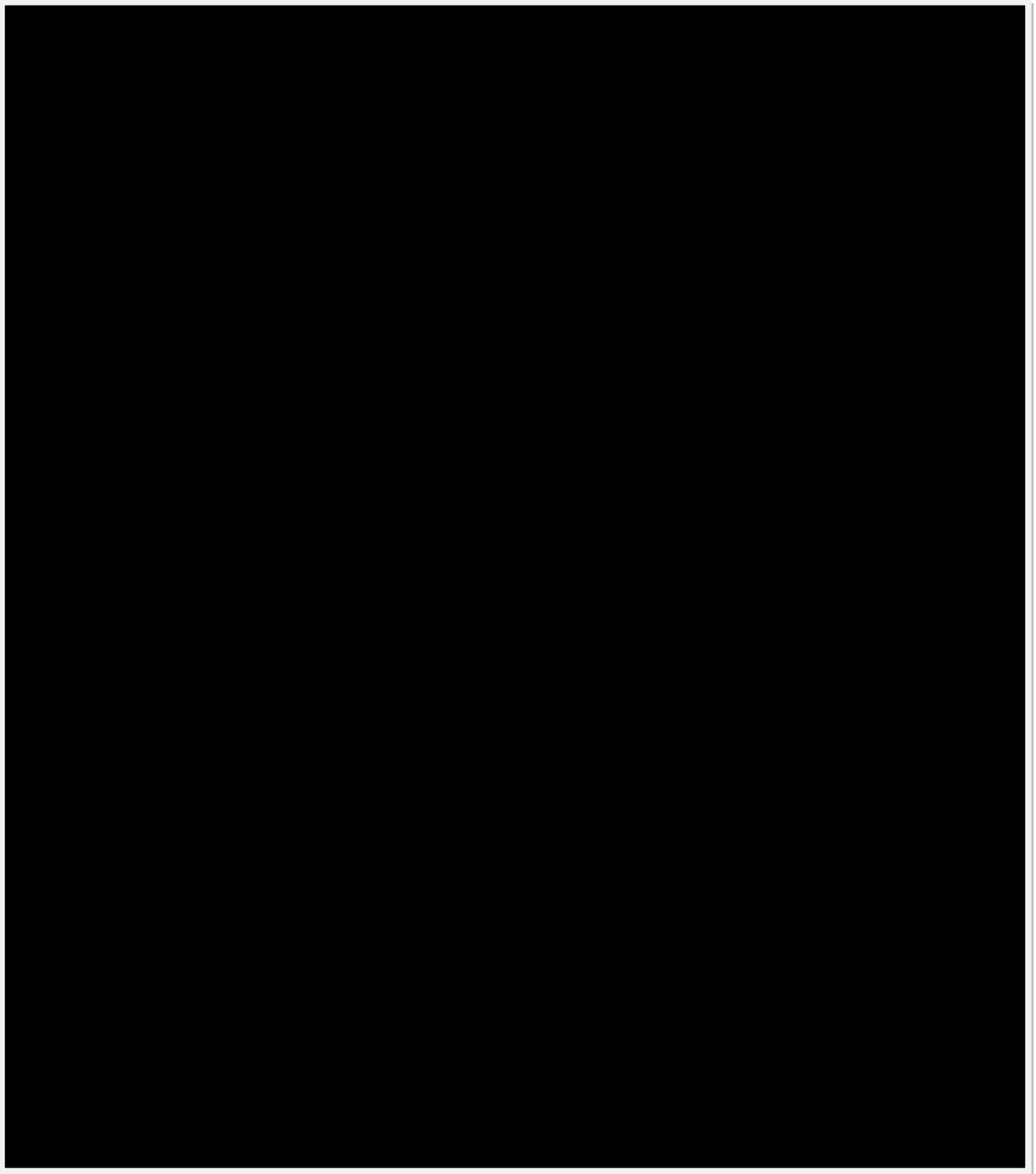




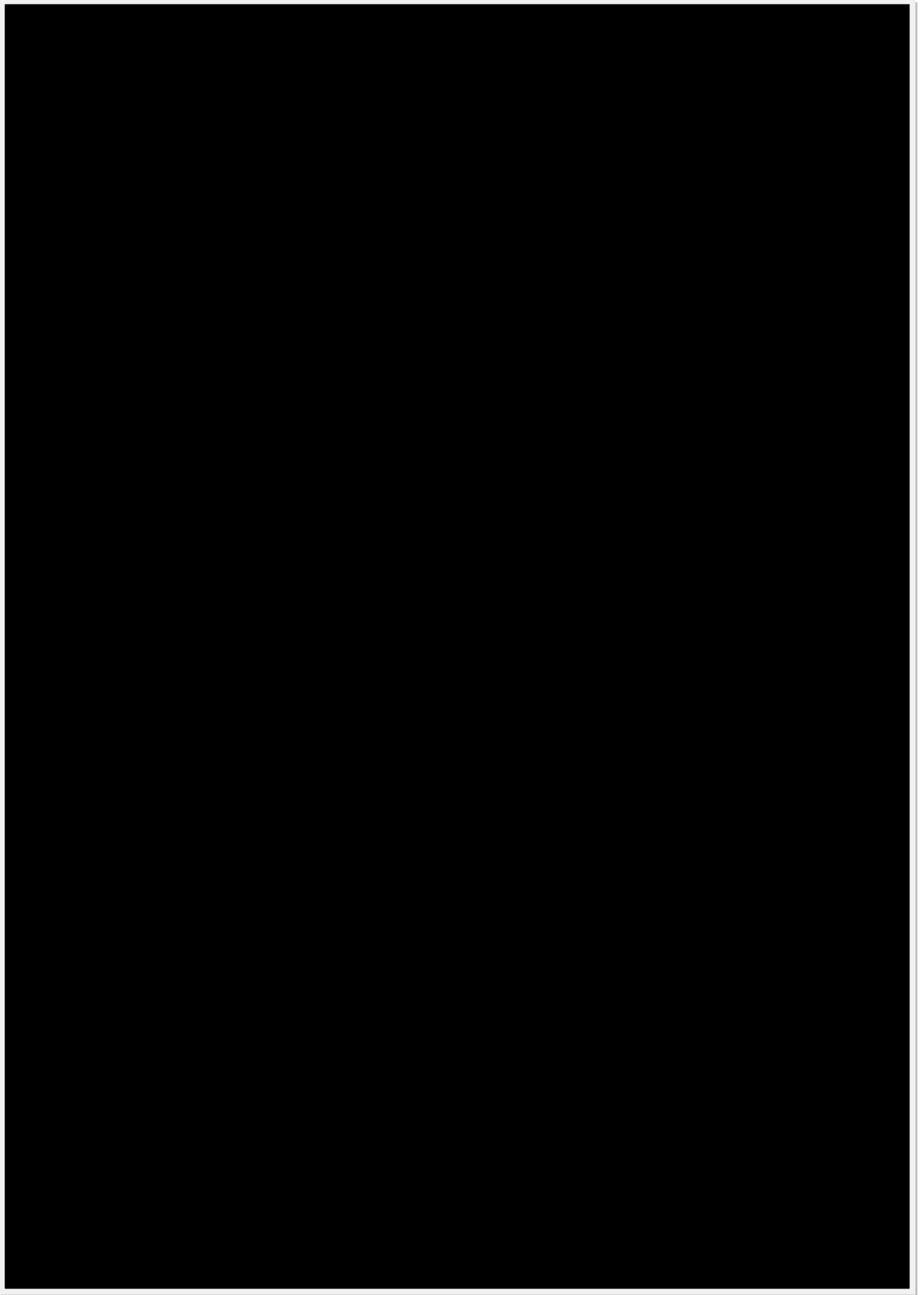


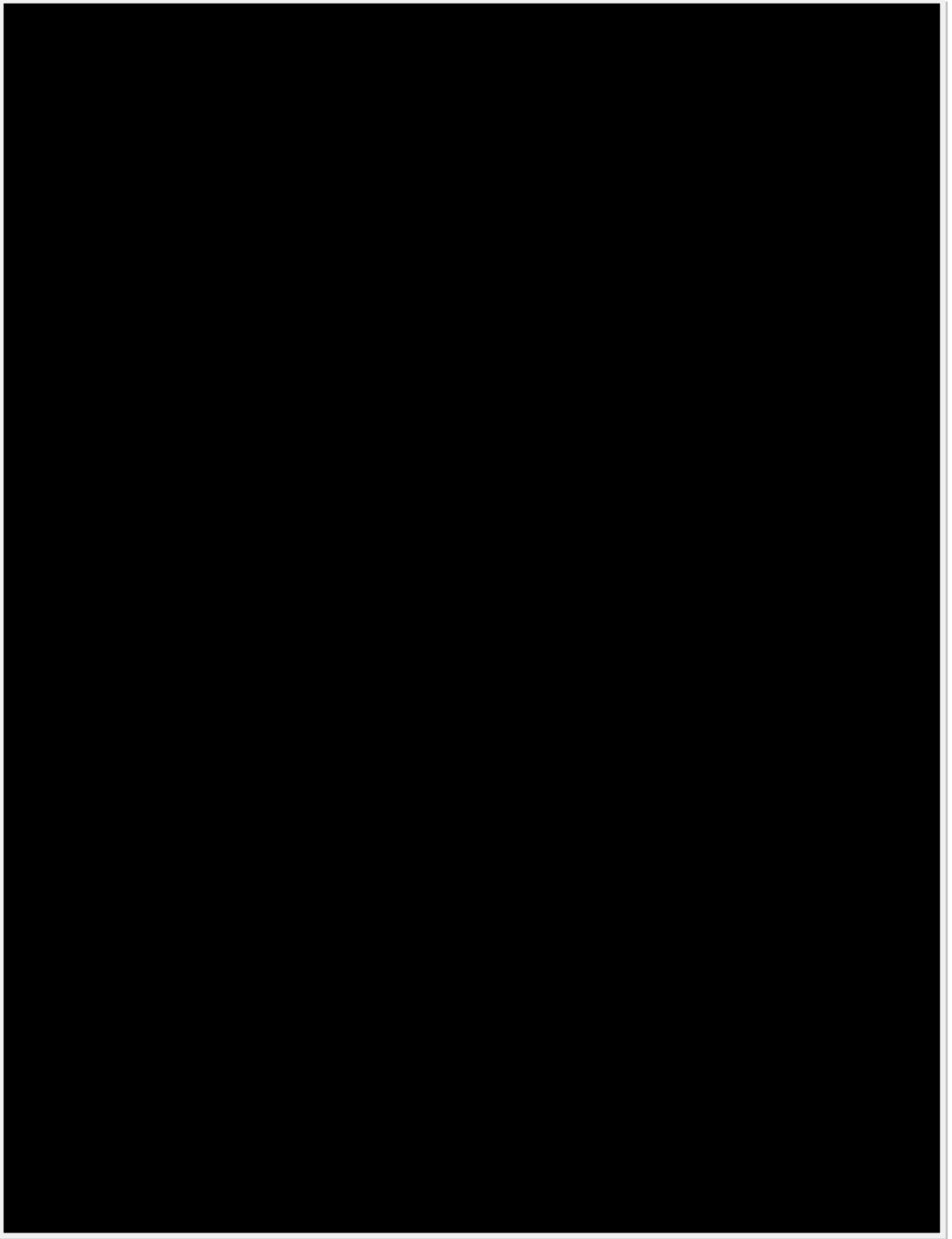


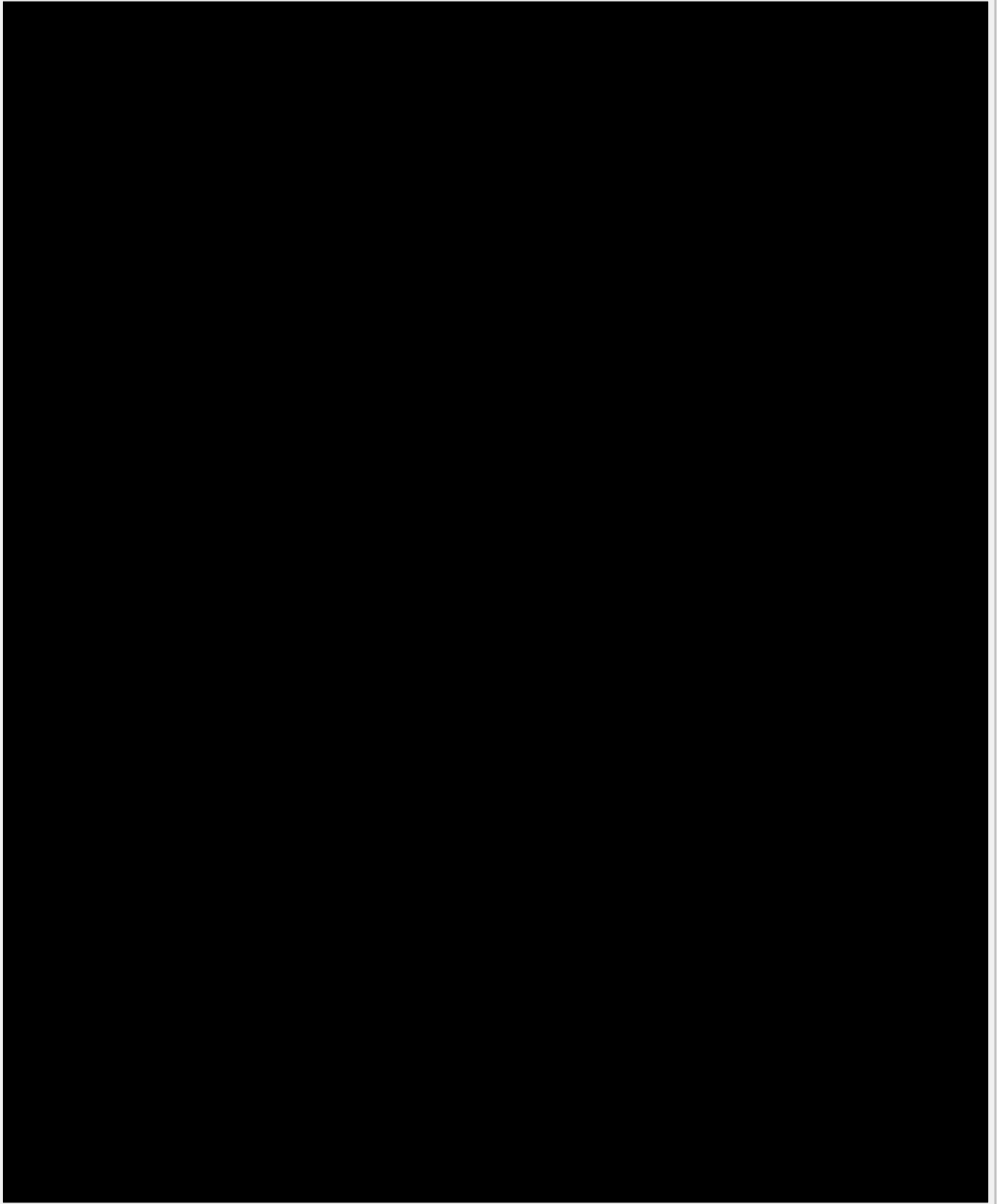




[REDACTED]







## 4. 考察

### 4.1 砂鉄の化学成分

たたら製鉄が日本に伝わった初期には磁鉄鉱原料による鉄鉱石製錬が行われていたが、その後は砂鉄を原料とした砂鉄製錬が主体となった。この砂鉄は火成岩中の酸化物鉱物の一種であるチタン磁鉄鉱あるいはフェロチタン鉄鉱が岩石の風化に伴って分離し、集積したもので、化学成分や形状が異なる山砂鉄、浜砂鉄、川砂鉄、湖岸砂鉄などに分類される。たたら製鉄では、木炭との接触点から炭素を吸収し、砂鉄の表層あるいは全部が溶解する。鋼中には、ノロ（鉱滓）が非金属介在物として多量に残存する。和釘中に残存する非金属介在物の組成や構造は、原料砂鉄の種類、大鍛冶での鍛錬の程度を初めとする精錬履歴、さらには釘鍛造時の温度及び時間により変化する。そこで各工程における結晶構造の特徴を理解することにより、非金属介在物組成の分析から、用いられた砂鉄原料の特徴及び鍛冶工程における鍛錬の程度の類推が可能となる。砂鉄原鉱は、主に2種に大別される。

花崗岩は火成岩の一種である深成岩に属し、世界中に広く分布している。主要な成分は長石、黒雲母、石英で、シリカの含有量が高いのが特徴である。アルカリ長石の多い側では「石英閃長岩」「閃長岩」、斜長石の多い側では「石英モンズナイト」「モンズナイト」と呼ばれる。この花崗岩は長石、黒雲母、石英のほかに、褐簾石、燐灰石、チタン鉄鉱、磁鉄鉱、黄鉄鉱、ジルコンを含有する。日本では、阿武隈山地や中国山地で広く見られる。

閃緑岩は深成岩の一種で、普通角閃石と斜長石のほか、普通輝石、透輝石、カリ長石、黒雲母、チタン鉄鉱、磁鉄鉱、石英、チタン石から成る。日本で見られる閃緑岩は、石英閃緑岩または花崗閃緑岩と呼ばれるものが多い。花崗閃緑岩と花崗岩は外見がよく似ているために見分けが付きにくい。シリカの含有量が55～60%未満のものは、花崗閃緑岩、65%以上のものが花崗岩となる。

### 4.2 中国地方の砂鉄の特徴

中国地方において、たたら製鉄に用いる砂鉄は中国地方の中央山脈を挟んで太平洋側と日本海側に広く分布している。これら砂鉄は花崗岩（山陰側）及び花崗閃緑岩（山陽側）が雨水によって風化し分離・堆積したものである。山陰側に雨が多いため、その風化度は山陰側が進んでいる。山陰地方の砂鉄については、中村による詳細な研究がある<sup>6)</sup>。山陰地方とは、古来長門、石見、出雲、伯備及び因幡の5か国を総称し、現在の、山口県の日本海側、島根県、鳥取県がこれに当たる。砂鉄は島根県東部、鳥取県西部、鳥取県海岸部に分布し、集中産出地域は鳥上鉱山群、日野鉱山群である。たたら製鉄で用いる真砂（まさ）、赤目（あこめ）砂鉄は、風化残留鉱床にあり、酸性岩類である花崗岩を母岩とする砂鉄を真砂（まさ）、塩基性岩類である花崗閃緑岩を母岩とする砂鉄を赤目（あこめ）と呼ぶ。赤目はチタン分が多いという特徴がある。鳥上鉱山群、日野鉱山群は真砂砂鉄、雑家、猪子山は赤目砂鉄であり、山陰と山陽で明確に分けられていたものではなく、山陰地方においても、両者が産出する。

Table 4<sup>7)</sup>に山陰砂鉄原鉱の化学成分値を、Table 5<sup>7)</sup>に砂鉄の化学成分値を示す。赤目はチタン分が多いため、そのままでは鉄品位を55%より上げることができない。

Table 4 Chemical compositions of iron sand ore of the Sanin region<sup>6)</sup>

山陰における砂鉄原鉱の化学成分値 (mass %) mass %

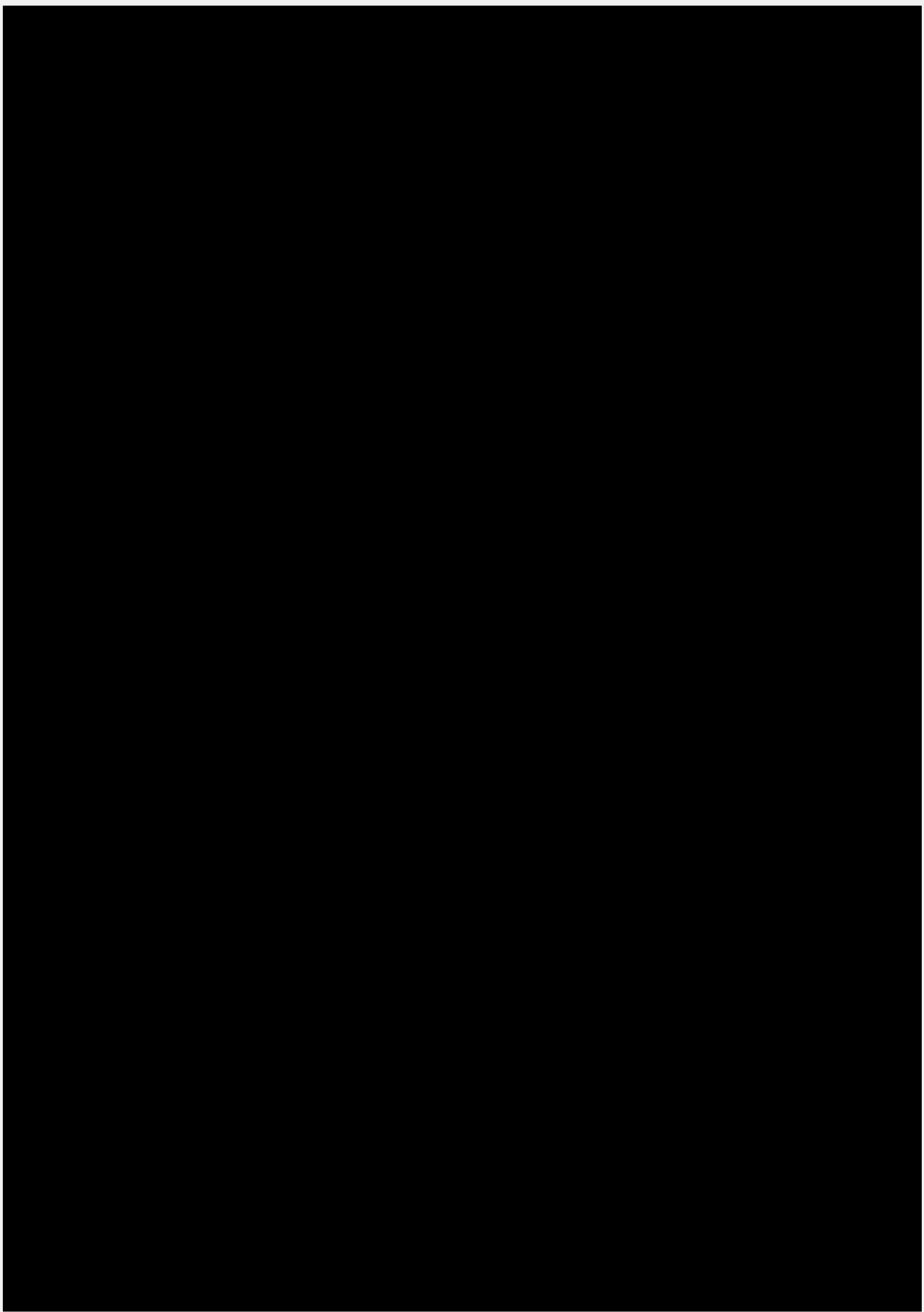
Kind of Host rock	T.Fe	TiO <sub>2</sub>	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	MnO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	P	S
Biotite granite	2.68	0.46	1.15	2.56	69.36	---	15.73	3.04	0.87	0.095	0.022
Semi-granite	0.89	---	0.29	0.95	69.44	---	13.01	0.5	0.55	0.016	0.022
Diorite	7.15	0.93	2.3	7.67	44.28	0.30	19.41	8.19	4.69	0.153	0.052
Masa ore (nakakura)	2.34	0.34	0.52	2.90	47.40	0.09	42.56	2.14	3.04	0.015	0.015
Masa ore (shoro)	6.03	0.19	0.65	1.05	73.00	0.22	16.49	1.00	0.56	0.043	0.005
Akome ore (Kozo dani)	9.38	0.17	1.36	11.91	45.64	1.15	30.58	0.88	2.33	0.031	0.017
Akome ore (Zakke) Clay layer	6.38	0.70	1.05	7.54	41.10	0.04	40.56	3.24	4.56	0.012	0.018

Table 5 Chemical compositions of iron sand of the Sanin region<sup>7)</sup>

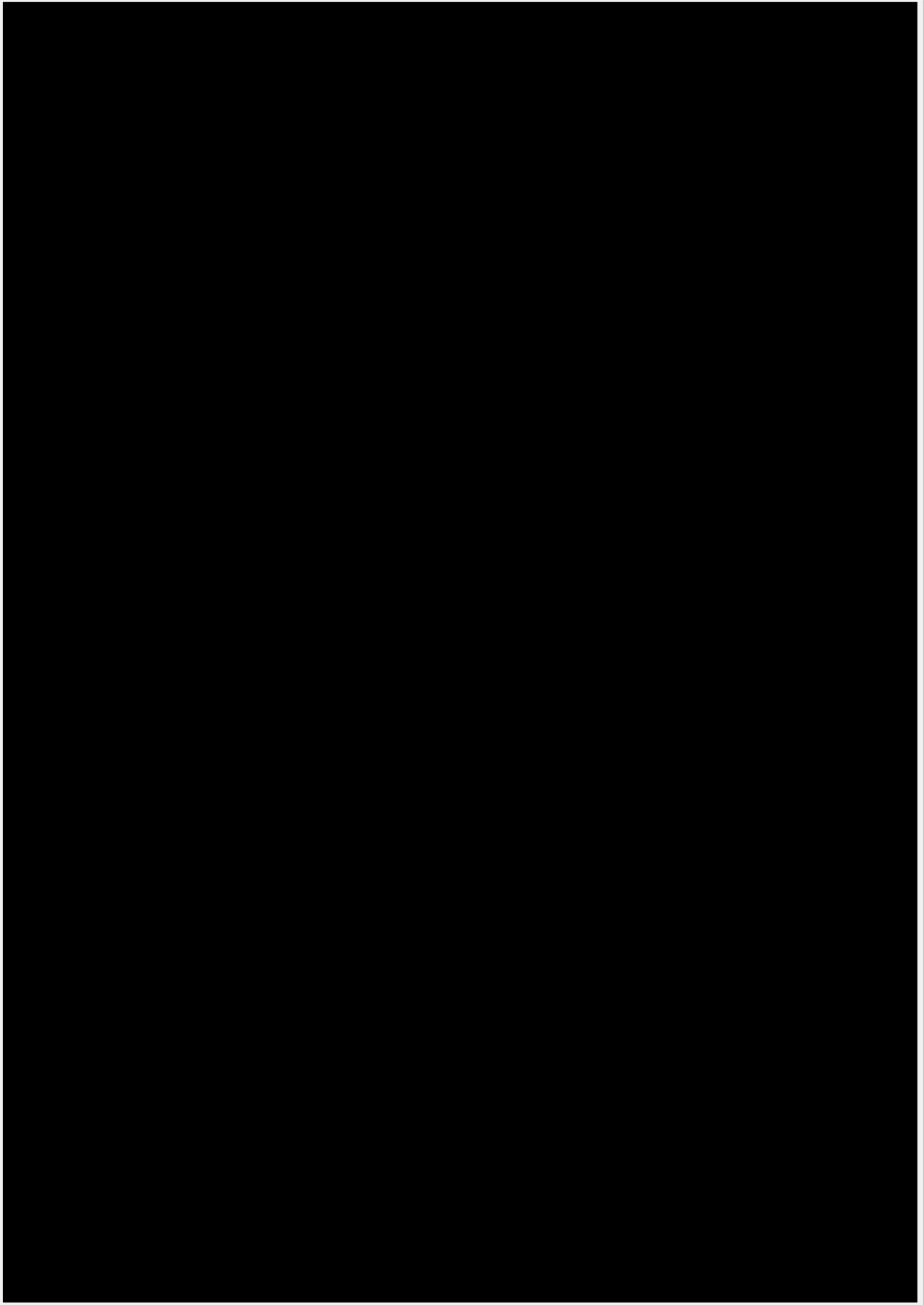
山陰における砂鉄 (真砂、赤目、浜、川砂鉄) の化学成分値(mass %)

Kind		T.Fe	TiO <sub>2</sub>	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	MnO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	P	S	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Masa	nakakura	59.00	1.27	24.72	64.45	8.40	0.05	2.34	2.24	1.54	0.064	0.009	0.258
	shoro	60.24	1.03	24.12	62.08	8.20	0.28	1.28	1.12	1.58	0.064	0.054	
	Hnai dani	59.98	1.54	20.98	62.45	10.02	0.19	1.62	0.22	1.27	0.06	0.023	0.24
Akome	Kouzo dani	52.07	5.32	19.55	52.71	14.5	0.34	4.98	2.68	0.94	0.095	0.026	0.369
	Zakke	50.56	6.00	18.48	51.08	14.9	0.05	3.38	1.6	1.74	0.026	0.036	
Beach	Kaike	54.44	13.40	21.00	54.80	8.00	0.02	1.12	1.15	1.12	0.09	0.033	
	Gotsu	59.00	6.98	24.72	56.87	4.90	0.03	0.37	2.36	0.37	0.121	0.032	0.295
River	Hii	62.55	5.23	22.13	64.84	2.24	---	1.10	0.5	1.1	0.061	0.014	
	Hino	55.40	5.79	20.69	56.21	6.28	0.48	1.39	0.83	1.39	0.1	0.047	

近代たたら製鉄においては、銑鉄を生産する銑押し法と鋼を生産する鋳押し法とを区別しており、現代の島根の復元たたらは鋳押し法である。鋳押し法は、近代（江戸時代）19世紀の初頭から始まり、砂鉄は真砂砂鉄に限られた。銑押し法では主として赤目砂鉄が用いられる。古代及び中世におけるたたら製鉄ではどちらか一方の方法で製造するというものではなく、どちらかを主体とするが、両者の方法で製造されていた。用いた砂鉄の特徴によって、どちらが主体となるかが決まるとして、稲角らは砂鉄の原料特性を粒度及び磁性の強弱で分類して詳細に調査している<sup>8)</sup>。砂鉄は比重分離で採取されるが、過半数が非磁性物で構成される。真砂は強磁性物割合が赤目より多く、赤目は逆に非磁性物が多くTiO<sub>2</sub>の固溶が多いのが特徴である。これは即ち赤目の母岩である閃緑岩の特徴であり、Table 4に示す砂鉄原鉱の化学成分値に示すように、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>、FeOが多いという特徴と一致する。砂鉄を粒度・磁性の強弱にわけて調査することは、より明確に母岩の特徴を表すことができるようである。しかし、Table 5に示す真砂の成分値から考えると、真砂と赤目の違いは、風化の程度の違いであり、真砂が赤目より風化が進んだため、非磁性物がすでに分離し、そのため真砂に固溶するTiO<sub>2</sub>が少ないとも考えられる。これは稲角ら<sup>8)</sup>による調査において、真砂の微粒子に非磁性物が多いことと一致する。いずれにしても、近代たたら製鉄においては、操業の総責任者である村下は、それぞれの砂鉄の品質に熟知した上で使い分け、混合、焙煎、磁選を施していたと考えられる。ただし、鋳押しを主体とする壱形炉による操業においては、赤目砂鉄が必須であったようであるが、最近の調査では、砂鉄のみでなく、鉄鉱石も適度に用いたのではないかとの知見もでており、砂鉄か鉄鉱石を砕いて用いたかの区別も難しくなっている。







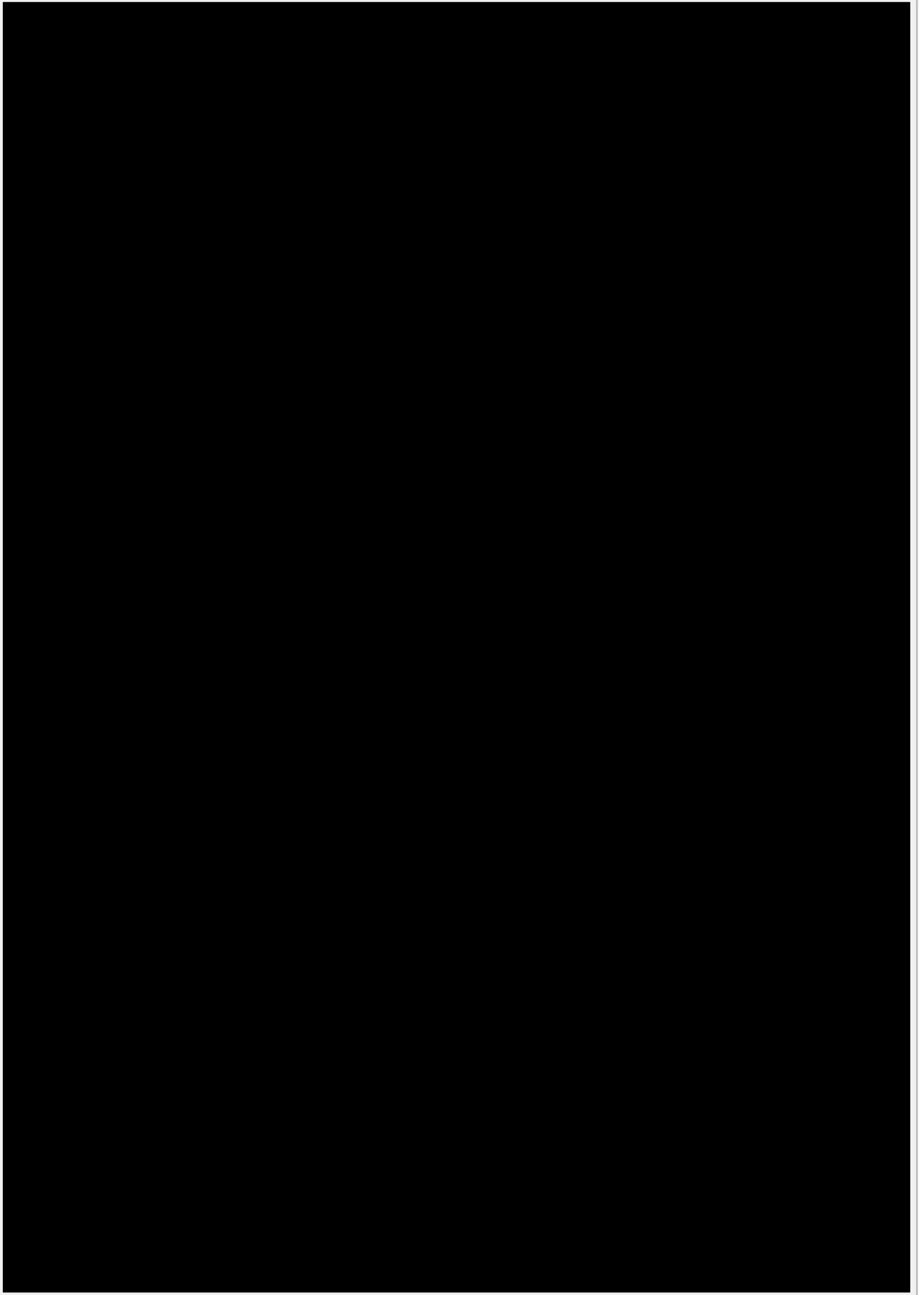


Fig.29 に、椀形鍛冶滓の結晶構造を Fig. 30 に示す。砂鉄精錬の場合、製錬滓はウルボスピネルとファイヤライトを主体とするが、椀形鍛冶滓では、ウスタイトとファイヤライト主体となることがわかる。今回の調査では、試料 No.1 と No.2 は椀型鍛冶滓と類似した粒状ウスタイトを、No.3 は製錬滓に類似のウルボスピネルを主体とし、No.4 はシリケートを主体とした。このことから、No.1 と No.2 は大鍛冶工程により十分に脱炭されたものと言える。TEM 観察により No.1 の試料には、FeS の粒状微小介在物が存在することを初めて確認した。この FeS について考える。北田は<sup>9)</sup>釜石の鉄鉱石を砕いてたたら製鉄を実施した場合に、非晶質のガラス質部に 150nm の FeS の粒を確認している。一方、No.1 の和釘の観察された FeS は、50nm 程度と小さいものである。岡山県総社市の吉備路風土記の丘にあり、古墳時代には鉄鉱石による製鉄がなされていた地域であるので、砂鉄ではなく鉄鉱石を用いて製造した可能性を考えてみた。しかし、この地区は江戸時代には鉄鉱石による製鉄を実施していないという事実から、もし鉄鉱石により造られたとすると、古墳時代に製造された釘が古鉄として再利用されたことになる。しかし古墳時代に製造された釘が江戸時代の復元時に混在するとは考え難い。結論としては、硫黄は木炭中にも存在し、鉄中にも固溶する。スラグ中に FeS が微量存在しても不思議ではないのであろうと考えた。No.3 の非金属介在物には粒状酸化物も存在するが、ウルボスピネルを主体とする。銑押しにおいては、赤目砂鉄等（細粒の磁鉄鉱、赤鉄鉱、珪酸鉄又は多量のチタン鉄鉱を含む）を原料として和銑（含有炭素3%以上）を製造する製錬法であり、銑押しの際に生成する鉄塊は、砂鉄から直接生成する低炭素鉄塊とみられ、古くはこれがたたら製鉄法の主産物であったと考えられている<sup>10)</sup>。No.3 の多角形結晶の粗大化したウルボスピネルと粒状ウスタイトの混在した状況から、炉廷で長く滞留していたと推定され、製錬滓が残存する、この低炭素鉄塊を原料とする包丁鉄から作られたものと考えられ、丁寧な鍛錬はなされていないと言える。荊山<sup>11)</sup>は、安政元年～明治32年まで銑押し専用の岩敷たたら（広島県）及び中野谷鍛冶屋で製造された包丁鉄の非金属介在物がウルボスピネルであることを確認している。No.3 の試料は愛媛県という地域性からも、山陽で採取された砂鉄を原料とする広島鉄山製とすれば説明がつく。

ここで、生地部のファイヤライトに着目すると、このファイヤライトがデンドライト状である場合は、釘鍛冶時に一度溶解し、晶出したことを示す。つまりファイヤライト ( $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ ) 融点 1205 °C まで上がった証拠となる。No.4 の試料には、ウスタイトやウルボスピネルと言った、特徴的な非金属介在物が存在せず、ファイヤライトとシリケートの組成となっている。この試料は非金属介在物も少なく、スラグの分離技術が向上したか、または、再利用材のために、繰り返される鍛錬により、粒状酸化物が排出されてしまったものとする。

#### 4.4 非金属介在物の役割

和鉄は大量の非金属介在物を内材するにもかかわらず、高耐食性を示す。これは現代鋼の、鋼中非金属介在物が錆びの起点となるためこれらを極力少なくするのと、大きく異なる点である。ここでは和鉄中の非金属介在物は錆びの起点とはならないことである。むしろある程度の存在が要求される。その働きについて考察する。たたら製鉄では、木炭との接触点から炭素を吸収し、砂鉄の表層あるいは全部が溶解する。このため、和鉄には、ノロ（鉍滓）が非金属介在物として

多量に残存する。これら非金属介在物は砂鉄中のマグネタイト、イルメナイト及びシリカなどの脈石成分や木の灰分(Ca,P,Na など)が溶解し、鋼中の非金属介在物として残存したものである。これらの非金属介在物の組成は、砂鉄原料成分と大鍛冶工程での鍛錬に度合によって変化し、丁寧な鍛錬の繰り返しにより、ウルボスピネル系 ( $2\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$ ) は排出され、ウスタイト ( $\text{FeO}$ ) が主体になるとともに、成長する。この  $\text{FeO}$  は A 系介在物であり、加工性に優れる。さらに注目すべきは、釘鍛造時あるいは鍛打時の温度で融解した非金属介在物は、加工の亀裂を通じて外界へ放出されるとともに、 $\text{FeO}$  は酸素を透過させて、界面の温度を局所的に上げ、鍛造により、隙間を密着させる。この母材の加工の流にそって内在した非金属介在物は密着性が良好であるばかりでなく、室温では、ビッカース硬さ 100HV から 200HV 程度の柔らかい母材の中にならせん状にビッカース硬さ 400HV から 500HV 程度の、それより硬い非金属介在物が分布することとなり、一種の芯の役割を果たし強度をあげている。木材に釘を打ちつける際に、年輪を避けて突き刺さることができる、この和釘の柔軟性は、このように非金属介在物を内在することによる効果とも言える。非金属介在物の少ない釘は、硬く、年輪を割ってしまう。つまり現代鋼のように非金属介在物を極力減らす努力は必要なく、逆に効果的に用いていたと言える。そのため、ある程度の非金属介在物が存在する必要がある、鍛錬温度も、ファイヤライトが融解する温度以上であることが望ましい。

## 5. 結言

和釘中に残存する非金属介在物の役割について調査した結果、非金属介在物の一部が鍛造時に溶解し、加工により生じた空壁を融解したケイ酸塩系ガラス及びファイヤライトにより塞ぐとともに外界へ流出して、表面での鉄の燃焼を助け、打撃により密着し、外界からの酸素の侵入口塞ぐ。一部は藁灰と反応して被膜の一部となる。この被膜との効果については次章で詳しく考察したい。また、ファイヤライトが軟化はするが融解しない場合においても、加工による歪を緩和するとともに、鍛造温度がファイヤライトの融点近傍で行われたことを示した。和釘の鍛錬温度が低くシリケートしか溶解しない場合、または、もともと非金属介在物が少ない場合は、融解分が少ないためにこの効果が発揮されず、非金属介在物と母材間或いは母材と被膜との界面に空隙が残存し、表面からその部分を侵入口として腐食する。備中国分寺の和釘は再建時に配布された釘のため、その製造年代は明らかではないが、内在する非金属介在物の量も多く、過飽和酸素であり、さらに鍛造時に温度も高いことから十分にこの効果が発揮されたと推定され、このような釘を復元する必要がある。

## 文献

1. Y.Furunushi, K.Nagata : ISIJ Intern., 54(2014)No.5, 1074
2. Y.Furunushi, K.Nagata : CAMP-ISIJ, 26(2013)-221
3. 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

- 4.K.Igaki:Bull, Iron Steel Inst. Jpn., 1(1996), 343
- 5.K.Nagata, T.Watanabe and N.Kugiya : Tetsu-to-Hagane, Vol. 97(2011)No.12, 637.
6. Y.Furunushi : Tetsu-to-Hagane, Vol. 91(2005)No.1, 91.
- 7.N.Nakamura : Tetsu-to-Hagane, Vol. 11(1955), 225
- 8.H.Tanii, T.Inazumi, K Terashima : ISIJ Intern., 54(2014)No.5, 1044
- 9.Masahiro Kitada : 『Beauty of Arts-from Material Science-』 , Uchida Rokakuho Publishing Co., Ltd. Tokyo, (2013),p122
- 10.M.Tate : Tetsu-to-Hagane, Vol. 91(2005)No.1, 2
- 11.N.Kariyama:J.Hist. Iron Steel, 30(1990), 27

## 第4章

## 和釘中の過飽和酸素が酸化皮膜形成に及ぼす影響

Effect of over-saturated oxygen in Japanese iron nails  
used for wooden structure  
on the growth of protective oxide film

## 1. 緒言

古代の和釘が、長く朽ち落ちることなく使用できる理由の一つとして、釘鍛冶工程で和釘の表面に生成する薄い緻密な酸化被膜に着目し、「備中国分寺和釘の酸化皮膜の調査」において、備中国分寺和釘には、母材素地との界面に密着性の良好な結晶子サイズ 10nm の微細な多結晶ウスタイト (FeO) が存在することを透過電子顕微鏡観察により確認した<sup>1)</sup>。この微結晶 FeO の存在が外界からの酸素の侵入を防ぐとともに、その後の腐食速度を低下させていると結論づけた。この実験に供したこの備中国分寺の和釘はその製造年代は不明であるが、再建時に製造されたとしても約 200 年前のものであるが、和釘の表面には、通常錆びとして存在する結晶性の  $\alpha, \gamma$ -FeOOH が薄膜 X 線回折及びラマン分光法を用いても観察されないものであった。

その後の研究から、この観察された被膜構造は、大澤による鍛造剥片の層構造<sup>2)</sup>と類似しており、この特殊な構造の酸化皮膜は釘鍛造時に生成したものであると確信した。鍛造剥片とは、和鉄素材を大気中で加熱、鍛打したとき、表面酸化皮膜が剥離、飛散したものを指す。俗に鉄肌 (金肌) やスケールと呼ばれた。鍛冶工程の進行により、色調は黒褐色から青味を帯びた銀色光沢へと変化する。粒状滓の後続派生物で、鍛打作業の実証と、鍛冶作業がどの段階を知る上で重要な遺物となる。この鍛造剥片の酸化膜相は、外層は微厚のヘマタイト、中間層マグネタイト、大部分は内相ウスタイトの3層から構成される。まさに、備中国分寺の釘で観察した被膜構造と一致する。鍛打作業前半段階では内層ウスタイトが粒状化を呈し、鍛打仕上げ時には非晶質化するとされている。一方、和釘には製錬時の滓または鍛錬鍛冶滓等のいわゆるノロが非金属介在物として内在する特徴がある。この一部は、釘鍛造による温度上昇により融解して表面から飛び散る。表面の鉄は融解してワラ灰や泥と反応して表面を覆い酸化を防止するが、非金属介在物の一部取り込まれ、表面に生成する酸化被膜中に非金属介在物の成分が観察される場合もあるが、これも和釘製造工程の釘鍛打作業により生成すると考えられる。

表面に流出した融解非金属介在物が、加熱により生成する酸化鉄と結合することでスラグとなって除去され、薄くて緻密な酸化皮膜が生成すると、井垣<sup>3)4)</sup>は予想しているが、この点は疑問が生じた。第2章で述べたように、和釘は酸素が過飽和である<sup>5)</sup>。このことを考慮すると、釘の表面は母材内部の非金属介在物の一部が融解する温度に達する前に、容易に緻密な被膜、即ちマグネタイトに覆われるはずである。このことを総合的に考えると、結晶子サイズ 10nm の微細な多結晶 FeO を母材との界面としたが、さらにその内側に、マグネタイトの被膜が存在することとなる。つまり母材の最界面には緻密なマグネタイトが存在し母材の表面を覆い、その外層を鍛造時に生成した鍛造剥片に類似した微結晶 FeO が存在する層構造となる。このような被膜が存在することは、その後の腐食生

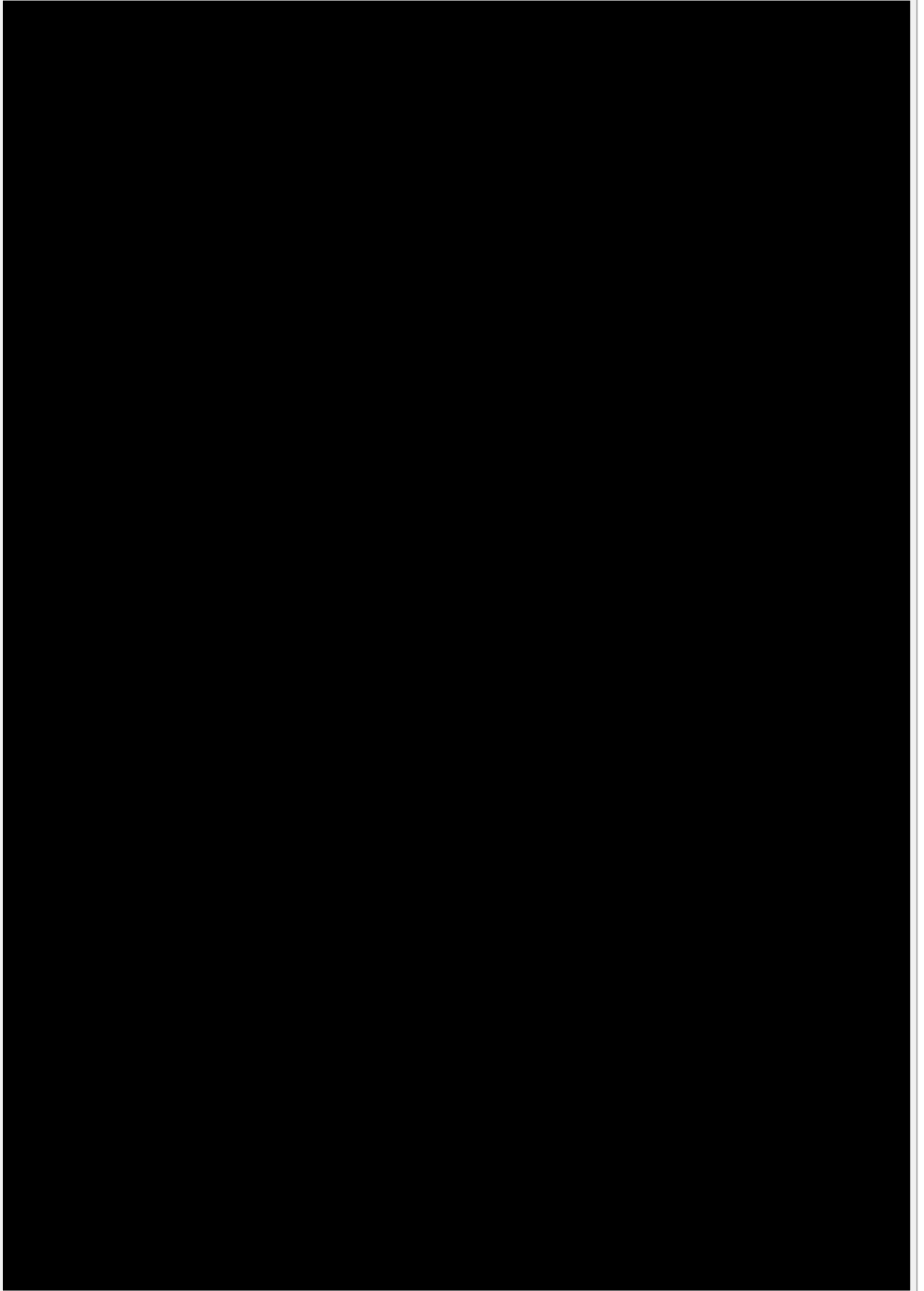
成物の発生を抑止することが期待できる。緻密な酸化皮膜の覆われた母材は安定であり、外部との反応が無いと推定される。さらに微結晶 FeO が剥離せず、残存するには流失した非金属介在物が二つの層のバインダー的役割を担う必要があると考えた。

## 2. 実験

### 2.1 皮膜構造比較のための実験方法

#### 2.2.1 備中国分寺の和釘<sup>1)</sup>

備中国分寺五重塔（文政4年から天保6年に再建された。）に用いられた折釘（No.1）は、江戸時代の釘の表面に容易に観察される、ゲーサイト（ $\alpha, \gamma$ -FeOOH）等が、薄膜X線回折及びラマン散乱分光法を用いても、確認されない特殊な釘である。これまでの調査の中で、このような特徴を持つものは、この試料のみである。X線回折による表層からの観察で、被膜構造は、現代鋼の熱延材と同様にFeO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>から成ることを確認している。備中国分寺は岡山県総社市の吉備路風土記の丘にあり、5世紀前半の国内第4位の前方後円の造山古墳、第9位の作山古墳が近くにある。





證旭和尚の並々ならぬ尽力によって、文政4年（1821年）に着工され、工事の中断もあったと思われるが、天保6年（1835年）に入仏式が行われたとする古文書もあり、約14年を経て塔の大部分の建築が完成した様である。五重塔は総高38.2mの大規模な塔で、木造本瓦葺で青銅製の相輪を建てている。三層までは檜材、四、五層は松材が主体であり、芯柱は床下の礎石の上に立ち、塔の中央を総輪までに達する古式を採用している。この塔は屋根ののびがなく、横の幅に比べて高さの方が著しく高いため、不安定な感じがするが、これは江戸時代後期五重塔の代表的な建築様式である。平成24年10月保存修理工事が着手されたが、平成3年9月の台風19号の強風で足場が倒壊したため、同10月から全面解体、4年4月から痛んだ木材を補修しながら組立を行い、5年3月に上棟式が行われた。備中国分寺の和釘は、この五重塔補修工事の際に売却されたものである。

### 2.2.2 現代鋼

備中国分寺の和釘に生成した酸化皮膜の構造を、現代鋼に生成する皮膜構造と比較するために現代鋼を熱処理し、酸化皮膜を生成させた。用いた現代鋼はC濃度が0.038 mass%のもので、備中国分寺和釘のC濃度0.037 mass%と一致させた。Table 1 に備中国分寺和釘と現代鋼の化学組成を示す。

Table 1 Chemical composition of “Bicchu-kokubun-ji” and blast furnace steel

備中国分寺和釘と現代鋼の化学組成

	(mass%)														
	C	Si	Mn	P	S	Co	Ni	Cr	Cu	Al	Ca	V	Ti	O	N
Bicchu-kokubun-ji	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

現代鋼は以下の手順で熱処理を実施した。

- 1) 板厚 6 mm 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) 管状炉で酸化処理(700°C×30sec)を実施。

得られた酸化膜の皮膜組成比は FeO:78%, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>:22%, α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:0.4%であった。

### 2.3 界面観察のための実験方法

電子線の広がりを抑えた薄膜試料により、酸化皮膜と母材の界面を詳細に観察するために、あらかじめ EPMA により断面観察を実施した試料を用いて、母材側から約 10 μm 長さで酸化皮膜を横断するように、収束イオンビーム (Focused Ion Beam ; FIB) 装置、JEM-9310FIB を用いてサンプリングすることにより、ダメージレスくさび型薄膜試料を作製し、日本電子製 JEM-2100F 又は JIM-3000F 電界放出型透過電子顕微鏡を用いて、透過電子顕微鏡 (TEM) 像、走査透過電子顕微鏡 (Scanning transmission of electron microscopy; STEM) 像、エネルギー分散 X 線分光 (EDS) 及び制限視野電子線回折 (DP) 観察を実施した。

### 2.4 界面観察のための供試材

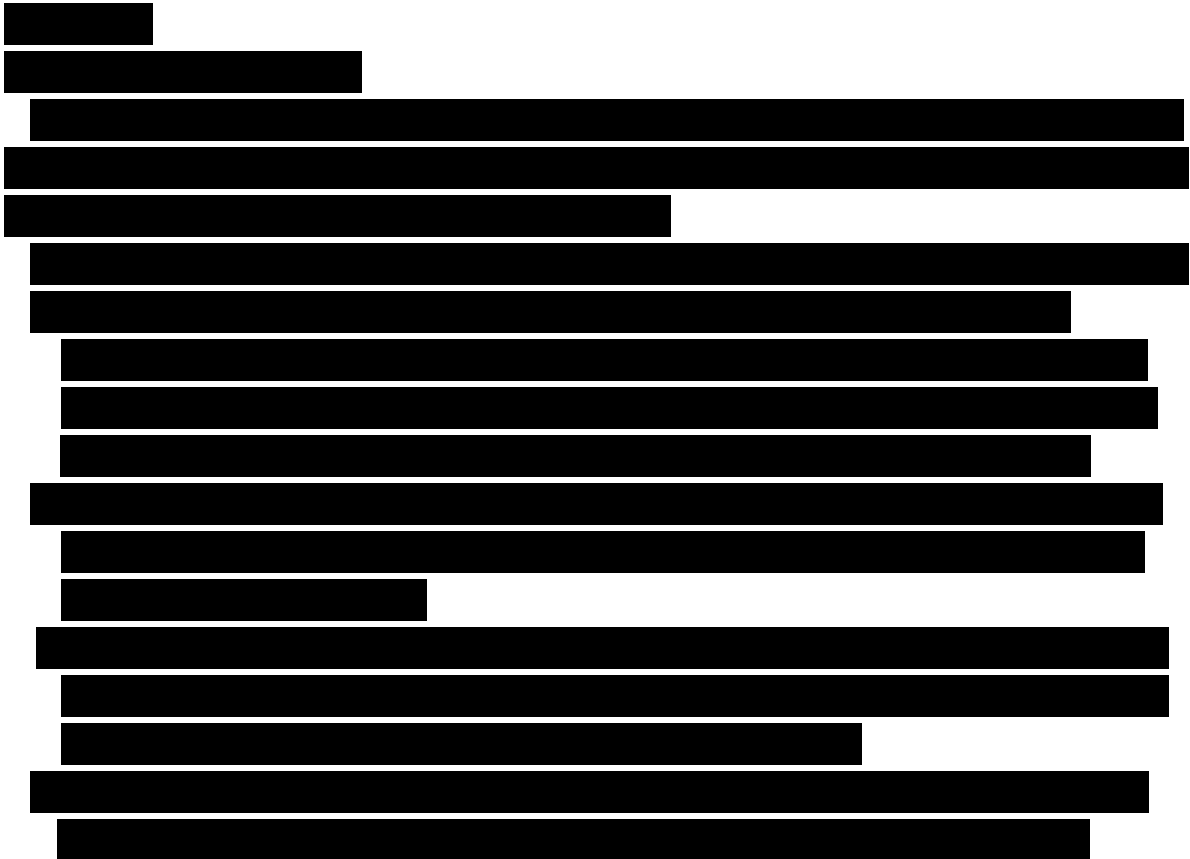
供試材には第3章の Fig.1 で示したものをを用いた。

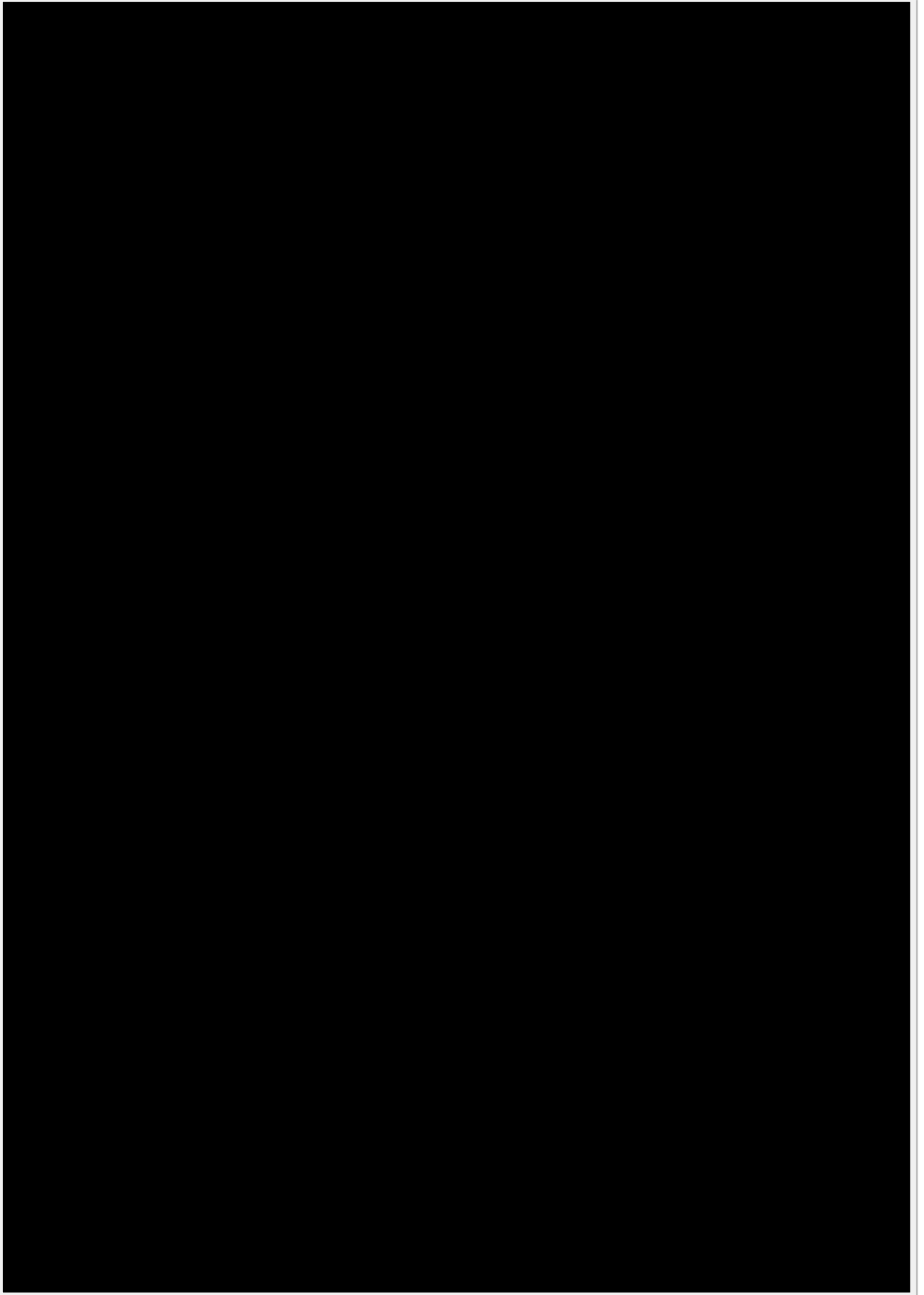
既報の<sup>9)</sup>奈良西大寺三門（鎌倉時代、1300年、奈良県）巻頭釘（試料 No.2）及び亜沼美神社（天

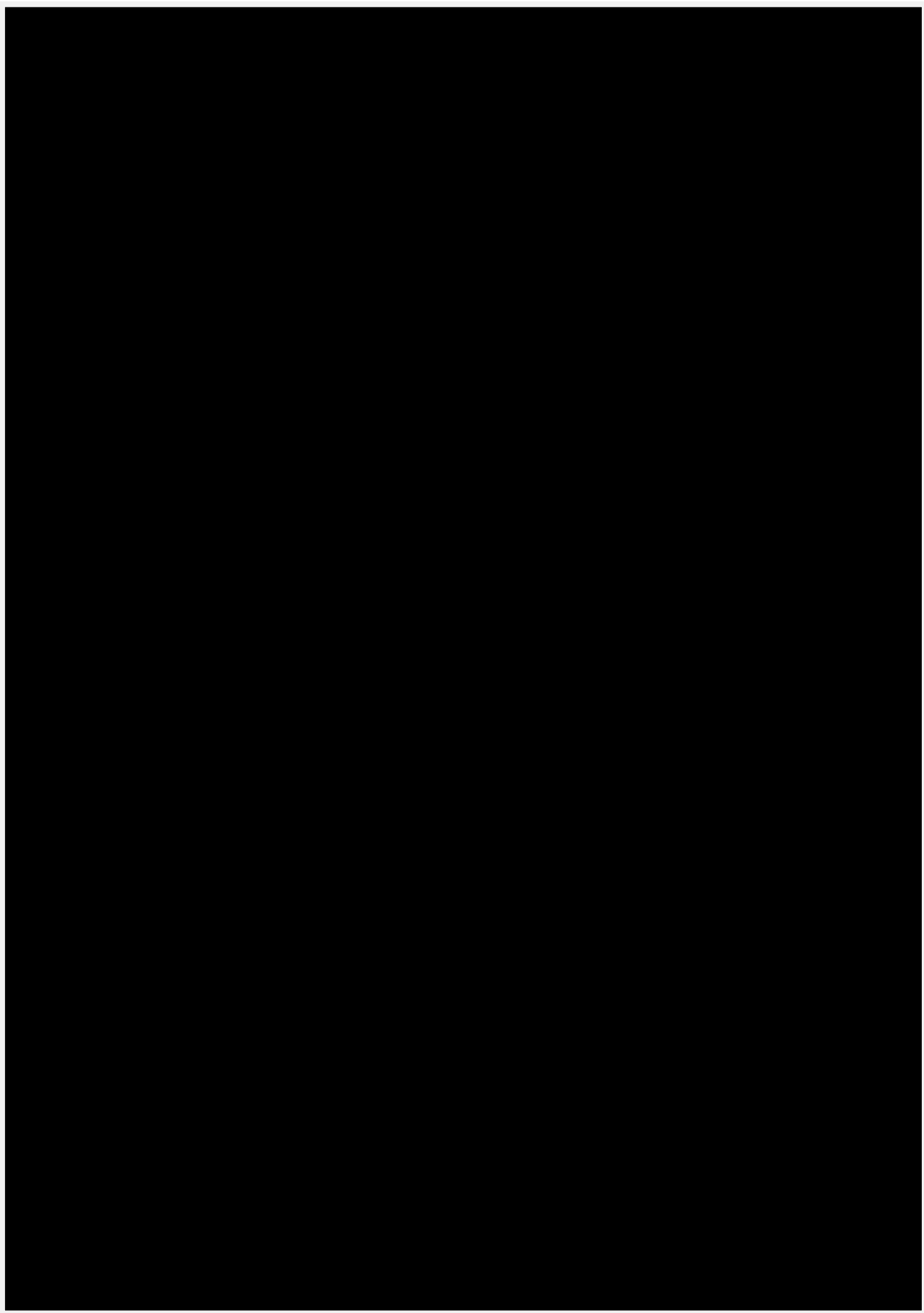
保6年、1835年、愛媛県)折釘(試料 No.3)及び天野山金剛寺金堂の軒周り(慶長9年、1604年)巻頭釘(試料 No.4)の釘は、母材の残存する非金属介在物量が順に少なくなる、それぞれ製造年代の明らかな釘である。井垣<sup>4)</sup>によると、和鉄の耐食性は鎌倉時代のものが最も優れており、慶長を境に急激に悪化しているとの説があり、これらの和釘を選出した。事実 No.3 の和釘の特に酸化皮膜が厚く生成している部分は、第2章 Fig.2 で示したように、ビッカース硬さが 150HV と高い部分であるが、埋込み試料において、この部分のみ錆びが発生した。

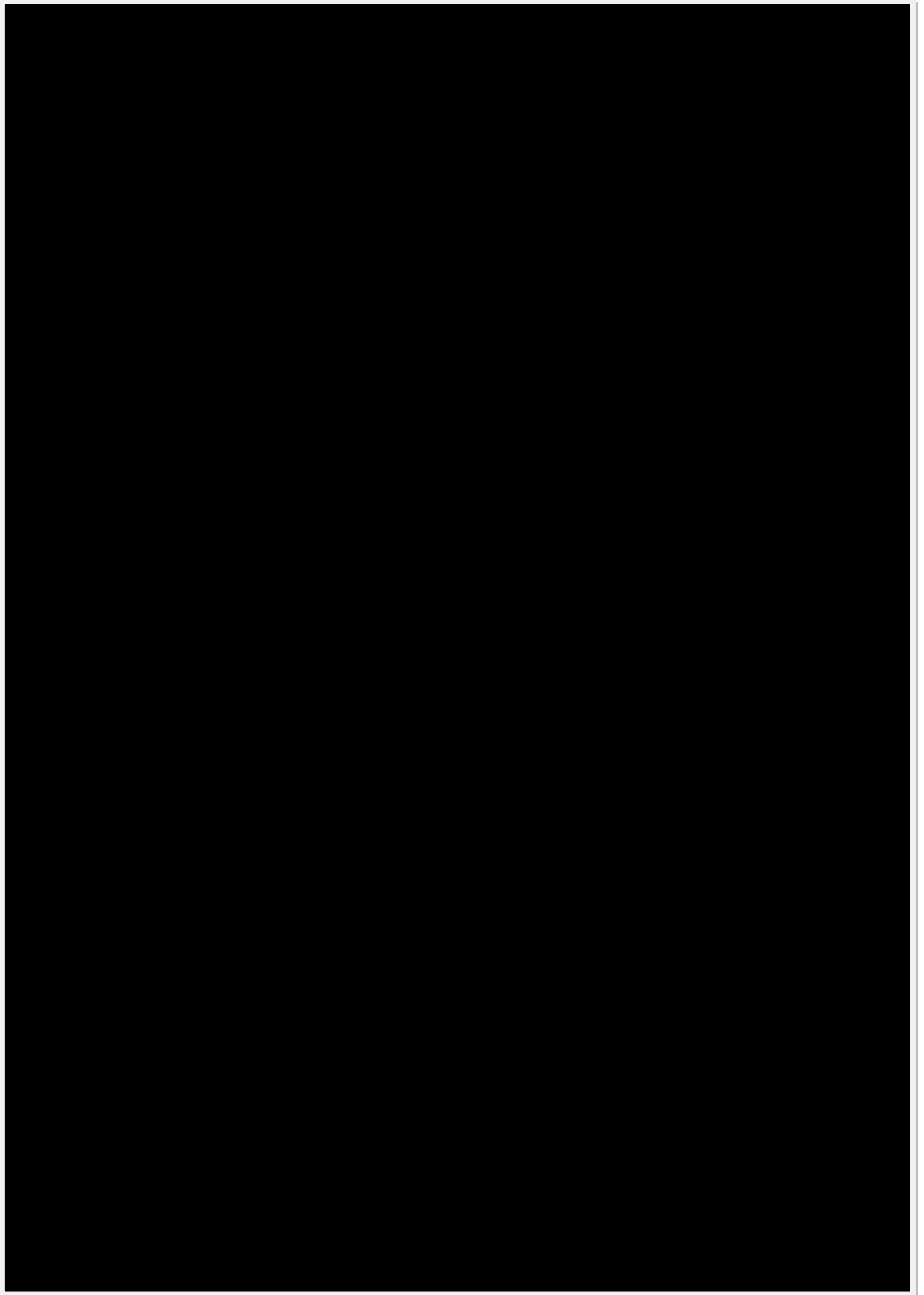
No.2 及び No.3 の試料は、X線回折による表面からの観察で、 $\alpha$ -FeOOH、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、 $\gamma$ -FeOOH の腐食生成物が表層 10 $\mu$ m に存在することを確認した。これら4種の SEM による断面観察結果は第3章 Fig.2 に示す。鋼中の灰色の部分は、非金属介在物である。No.1 及び No.2 の試料においては、加工の流れにそって多くの非金属介在物が観察され、表層で非金属介在物と合流する酸化皮膜の厚みは薄く、No.3 及び No.4 においては、表層で合流する非金属介在物の量は少なく、酸化皮膜の厚みは厚い。

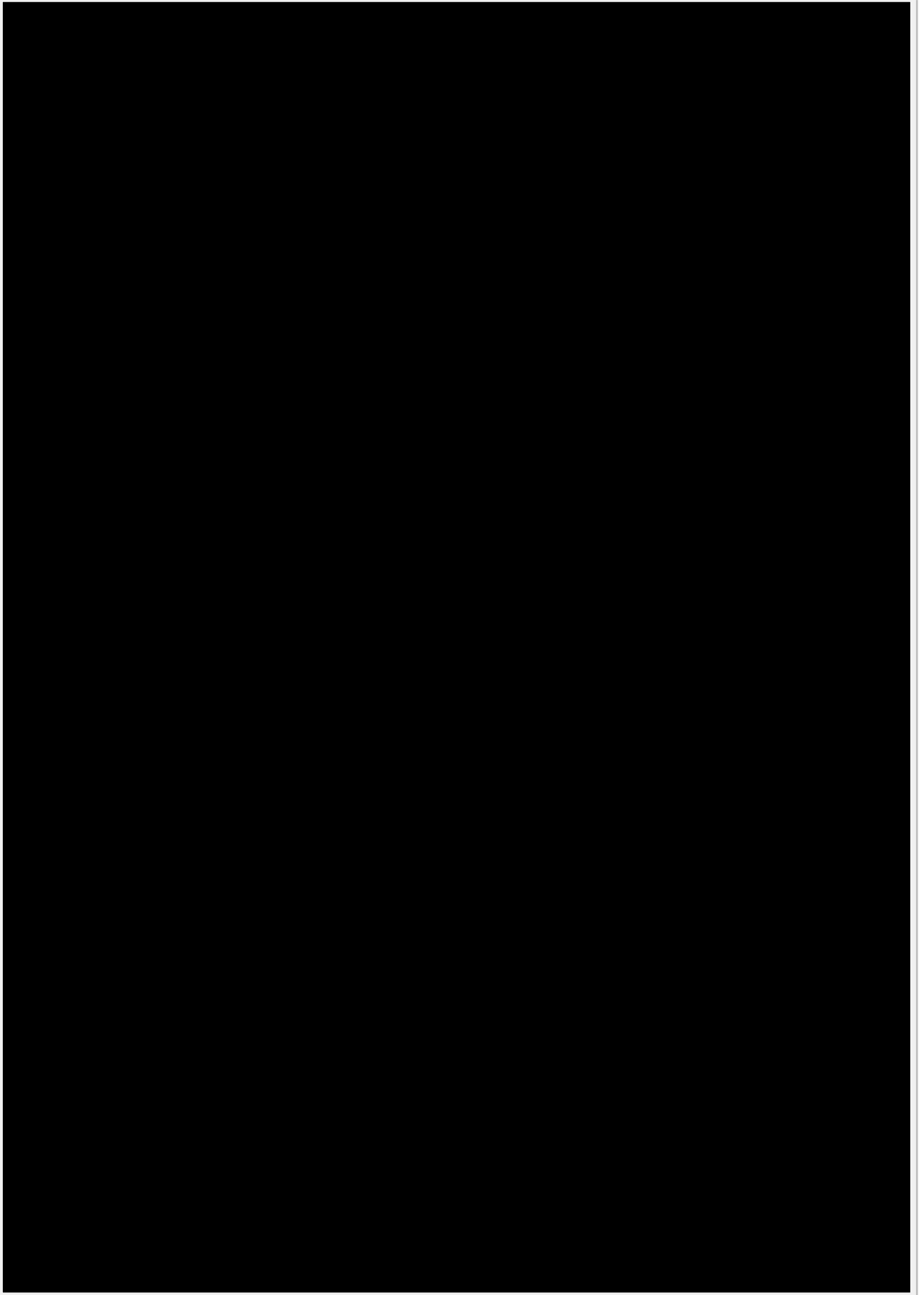
酸化皮膜の厚みは、No.1 及び No.2 と比較すると厚いという特徴がある。

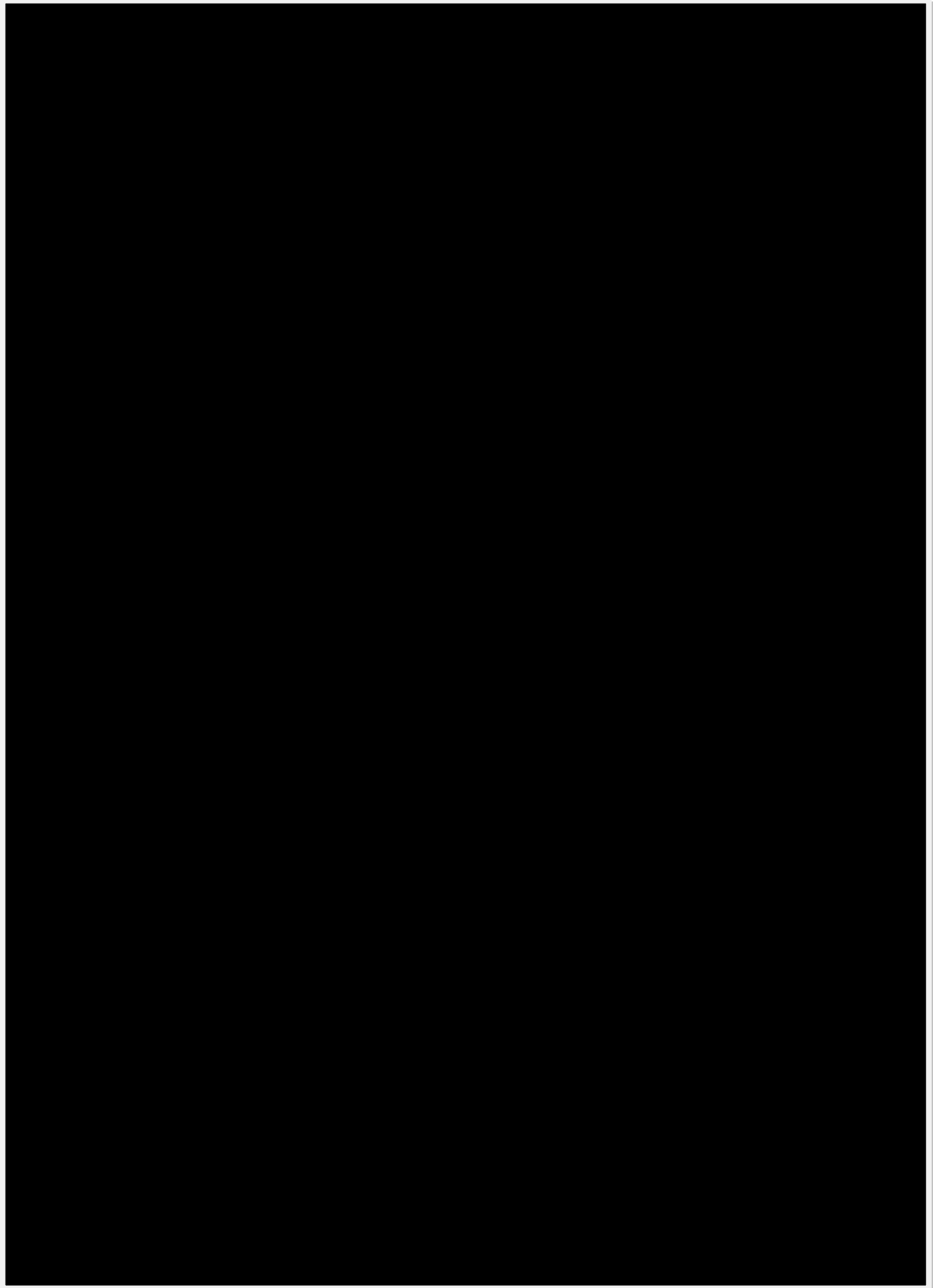












## 3.2 酸化膜の透過電子顕微鏡による構造解析

備中国分寺和釘に生成した皮膜の構造観察結果は以下のとおりである (Fig.7)。

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 $\mu\text{m}$ 程度とほぼ同程度であった (スケッチにおいて a:母材は右下側であり、b:第1層、c,d:第2相、e:第3層の順となる)。

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 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  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  と  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  の混合組織であった。ただし  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  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  $\mu\text{m}$  であった。

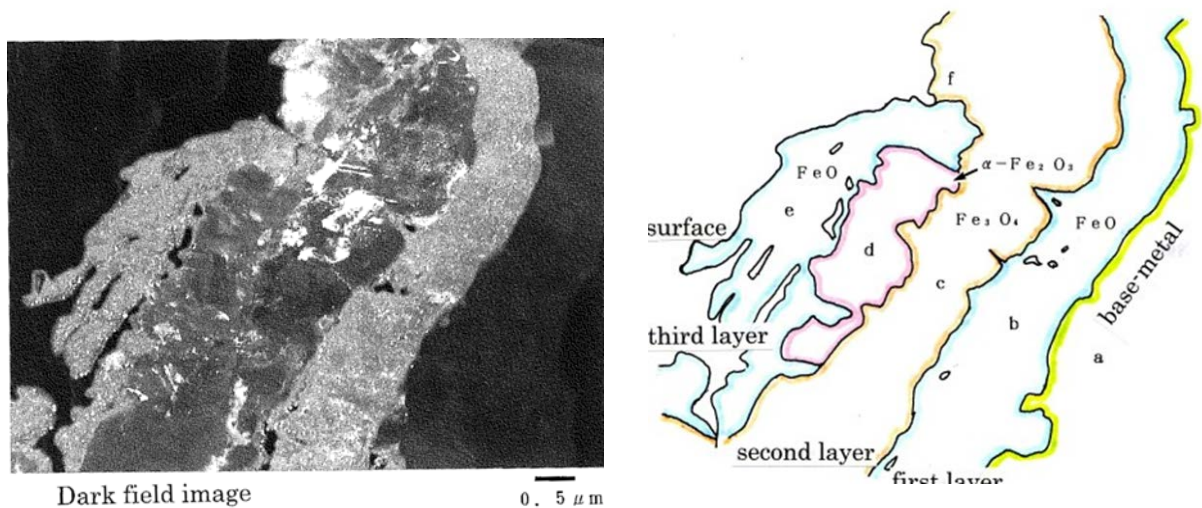


Fig 7 TEM image and sketch of oxide film over the nail.

a : 母材 b : 第1層 (FeO) c : 第2層 ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$  と  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  の混相) e : 第3層 (FeO)

備中国分寺和釘の酸化皮膜の暗視野像と皮膜構造のスケッチ



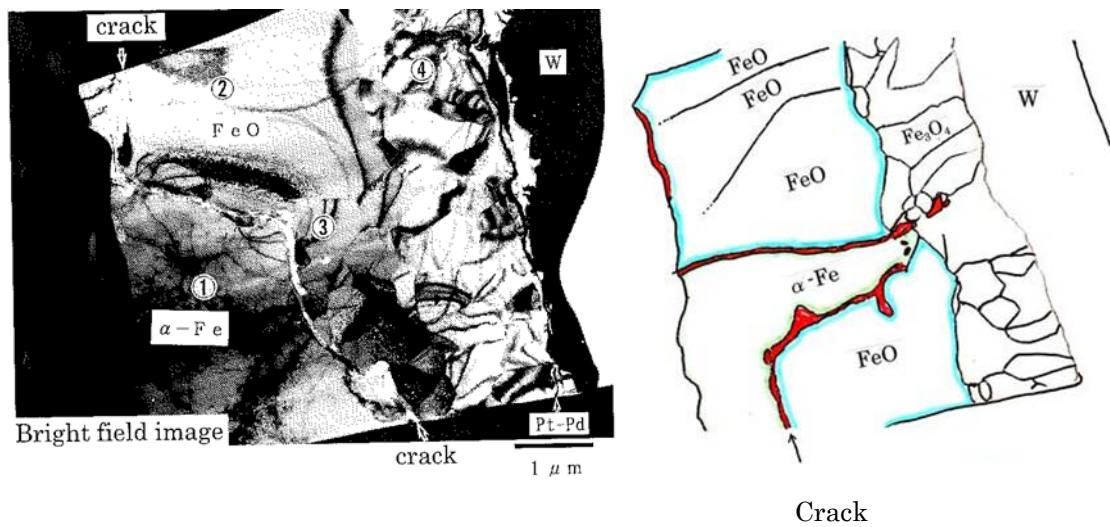


Fig 8 TEM image and sketch of oxide film over blast furnace steel.

母材：左下、第1層：FeO、第2層：Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> W：皮膜を守るための保護膜

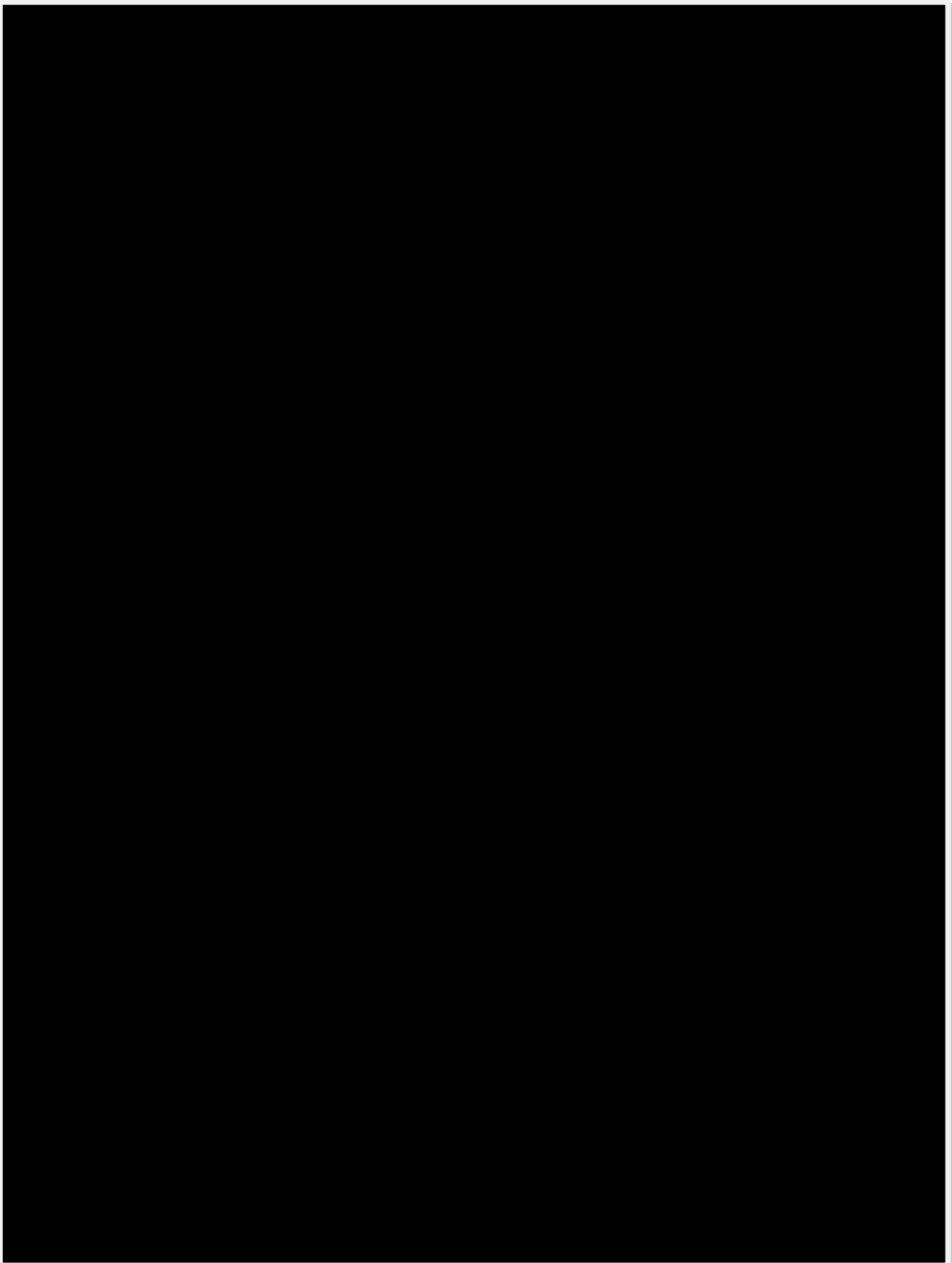
現代鋼の酸化皮膜の明視野像と皮膜構造のスケッチ

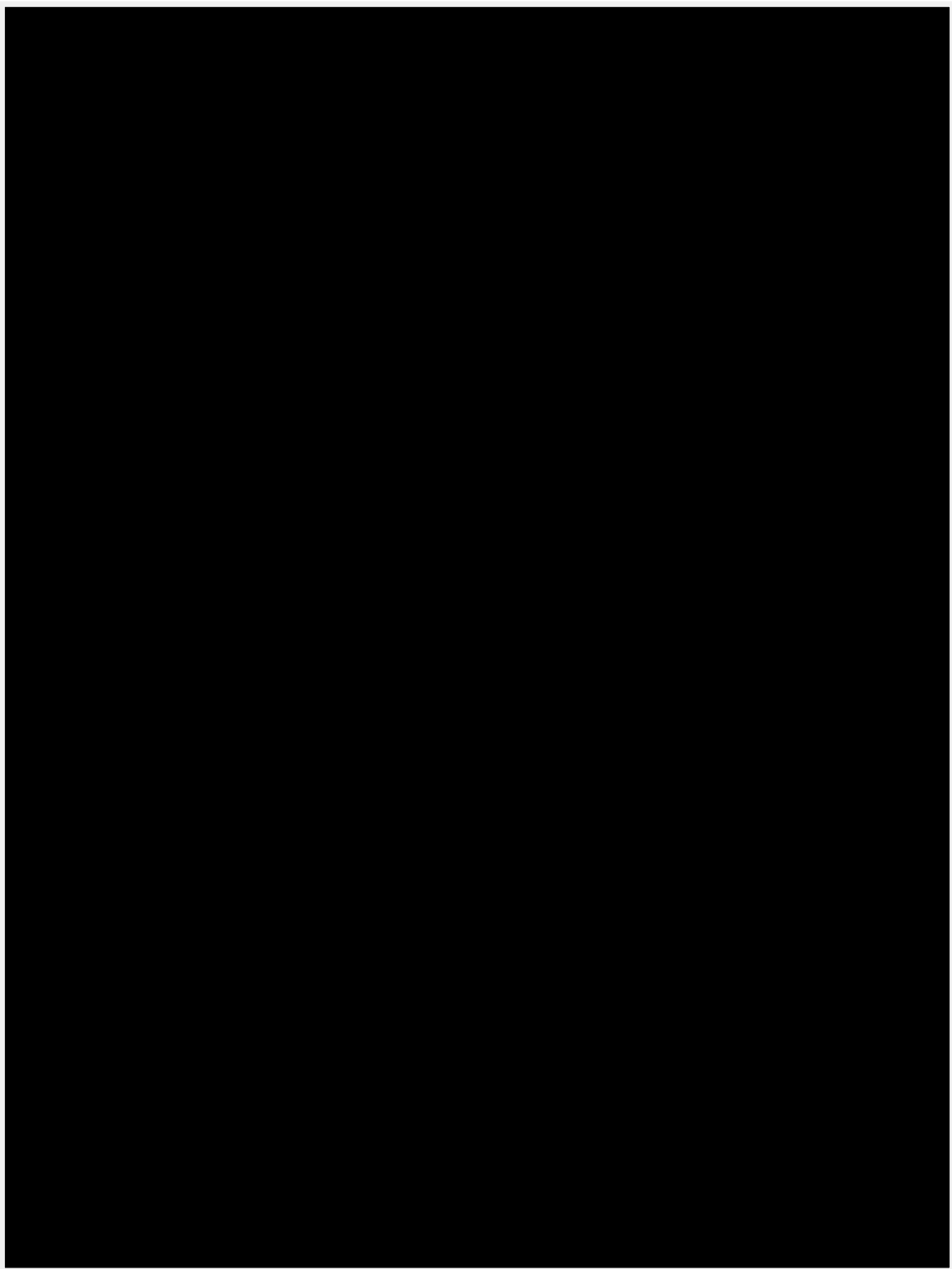
現代鋼に生成した酸化膜の構造解析結果は以下のとおりである (Fig.8)。

- 1) α-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<sub>3</sub>O<sub>4</sub> が、α-Fe 側に 3 μm 程度の FeO が存在した (Fig.4 では母材は左下側。W は表面にコーティングした保護被膜の成分であるタングステン)
- 3) Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 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 α-Fe と Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> が隣接していた。
- 5) α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 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。

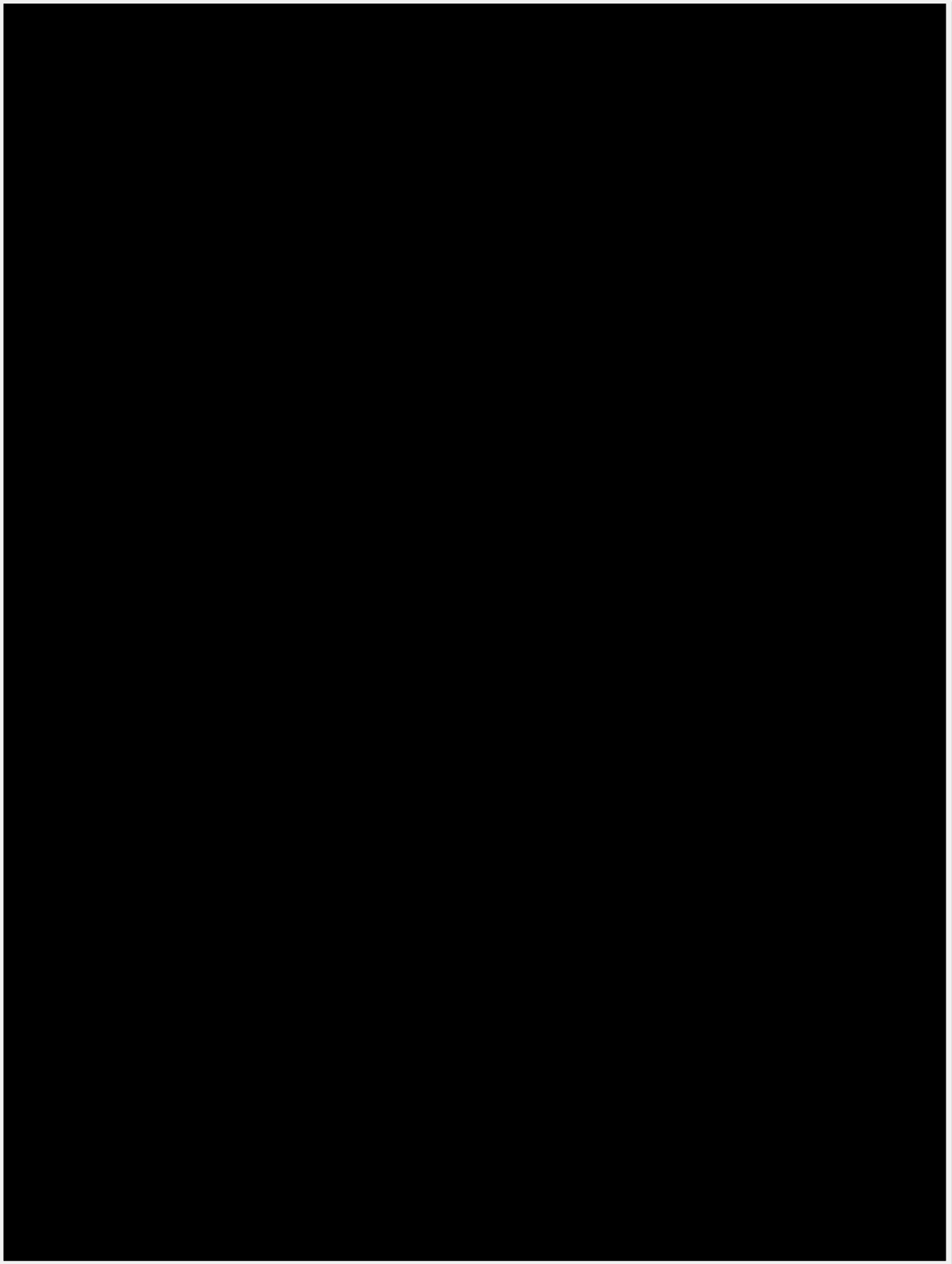
3

[Redacted text block]

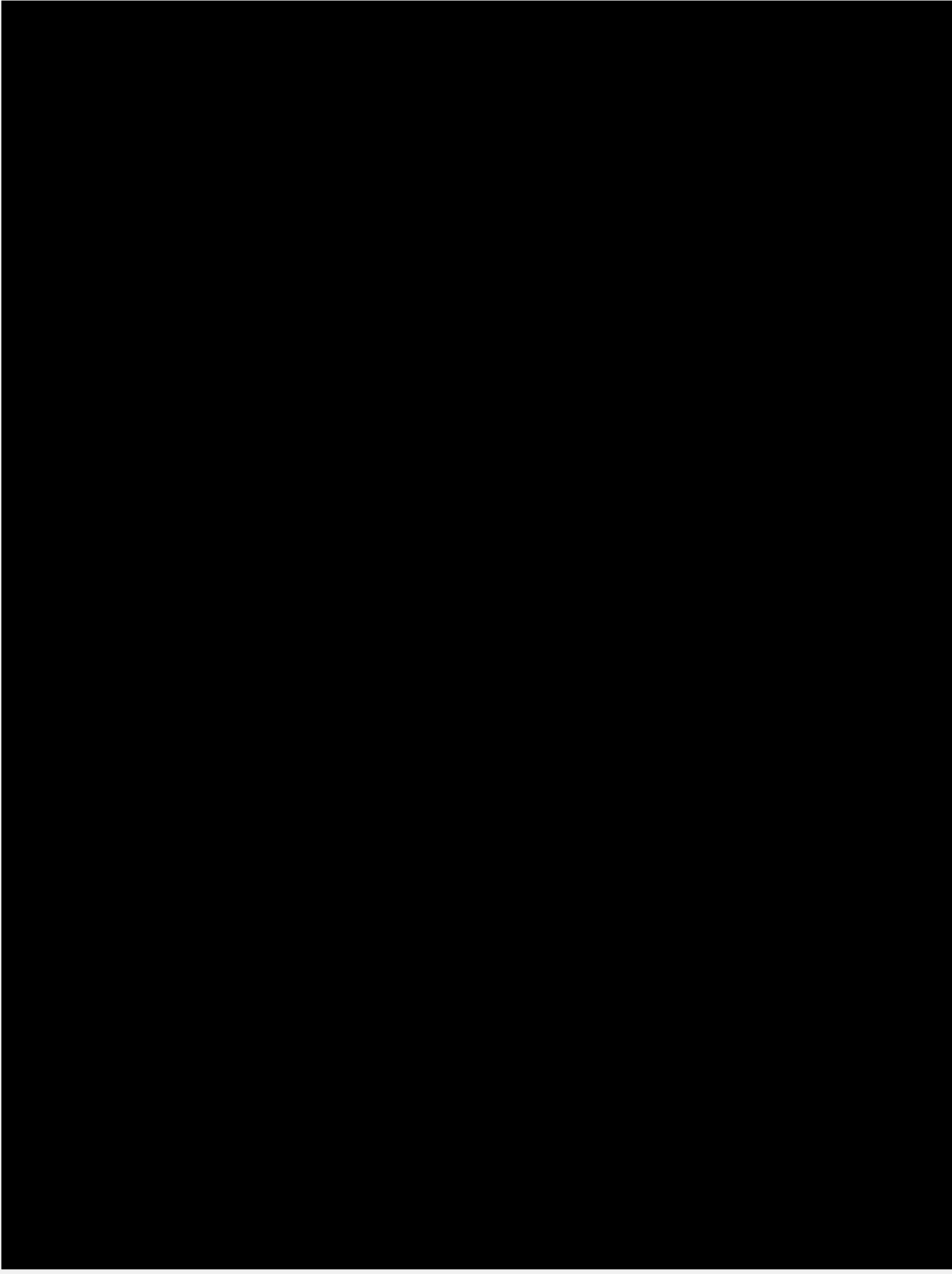


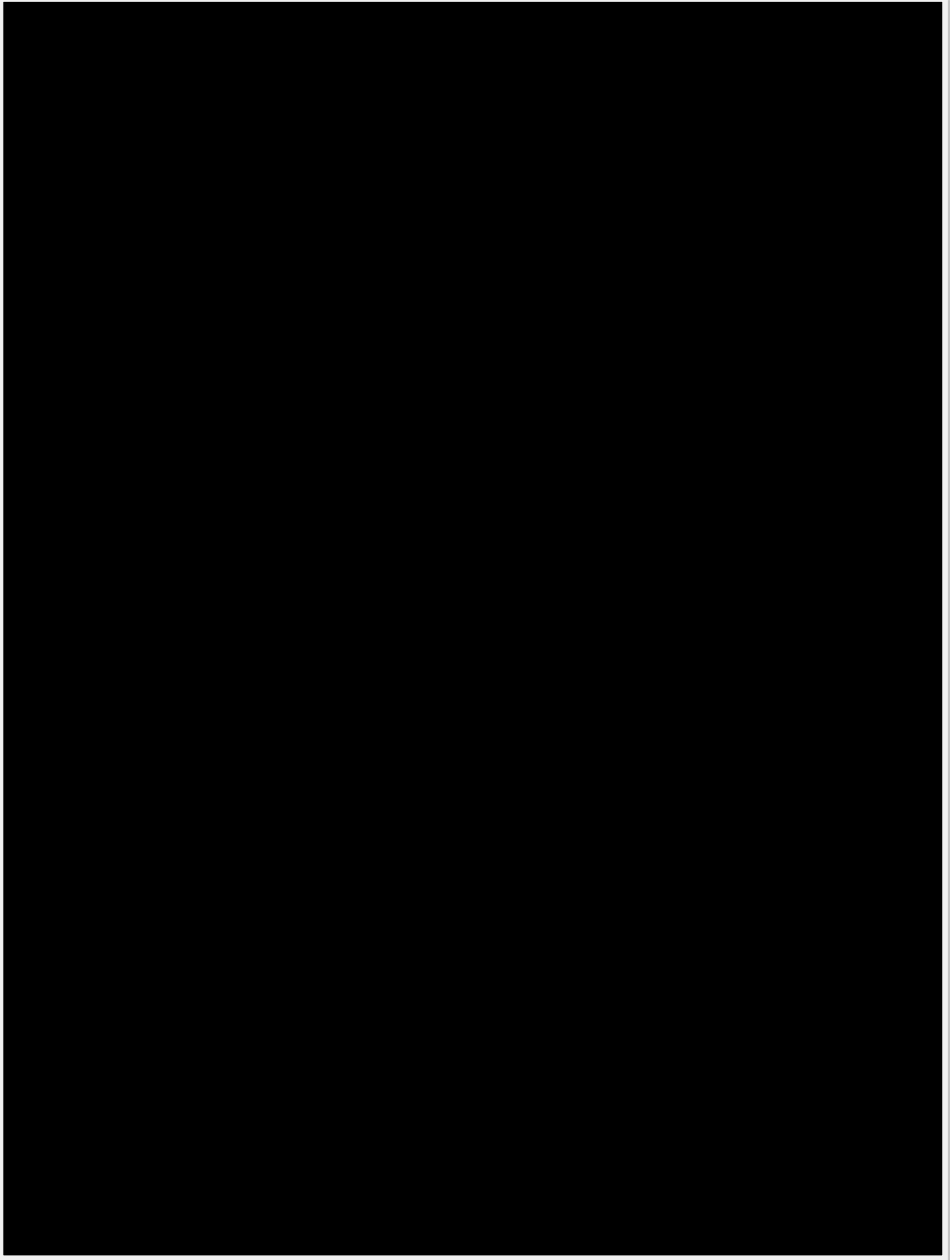


[REDACTED]

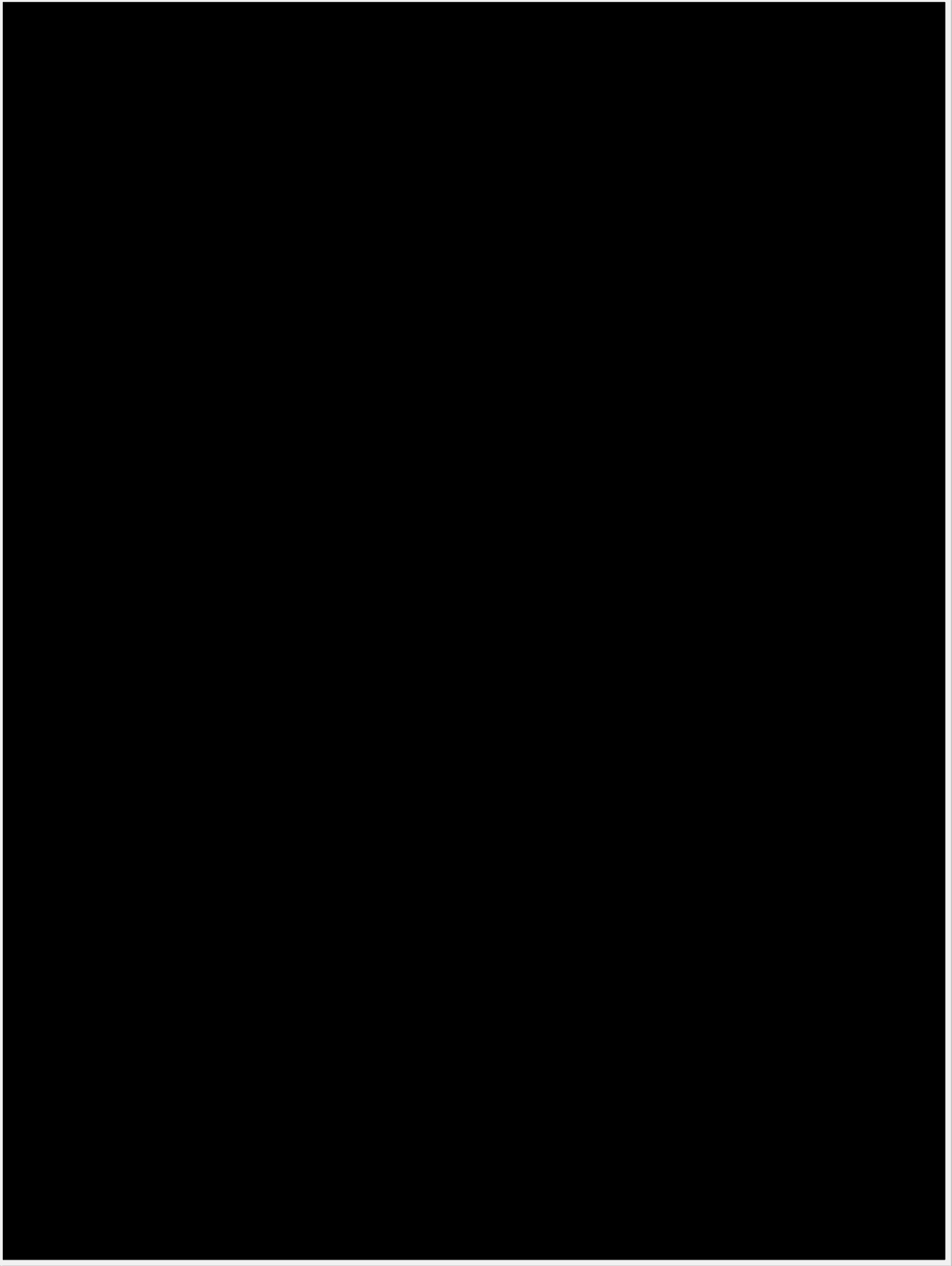


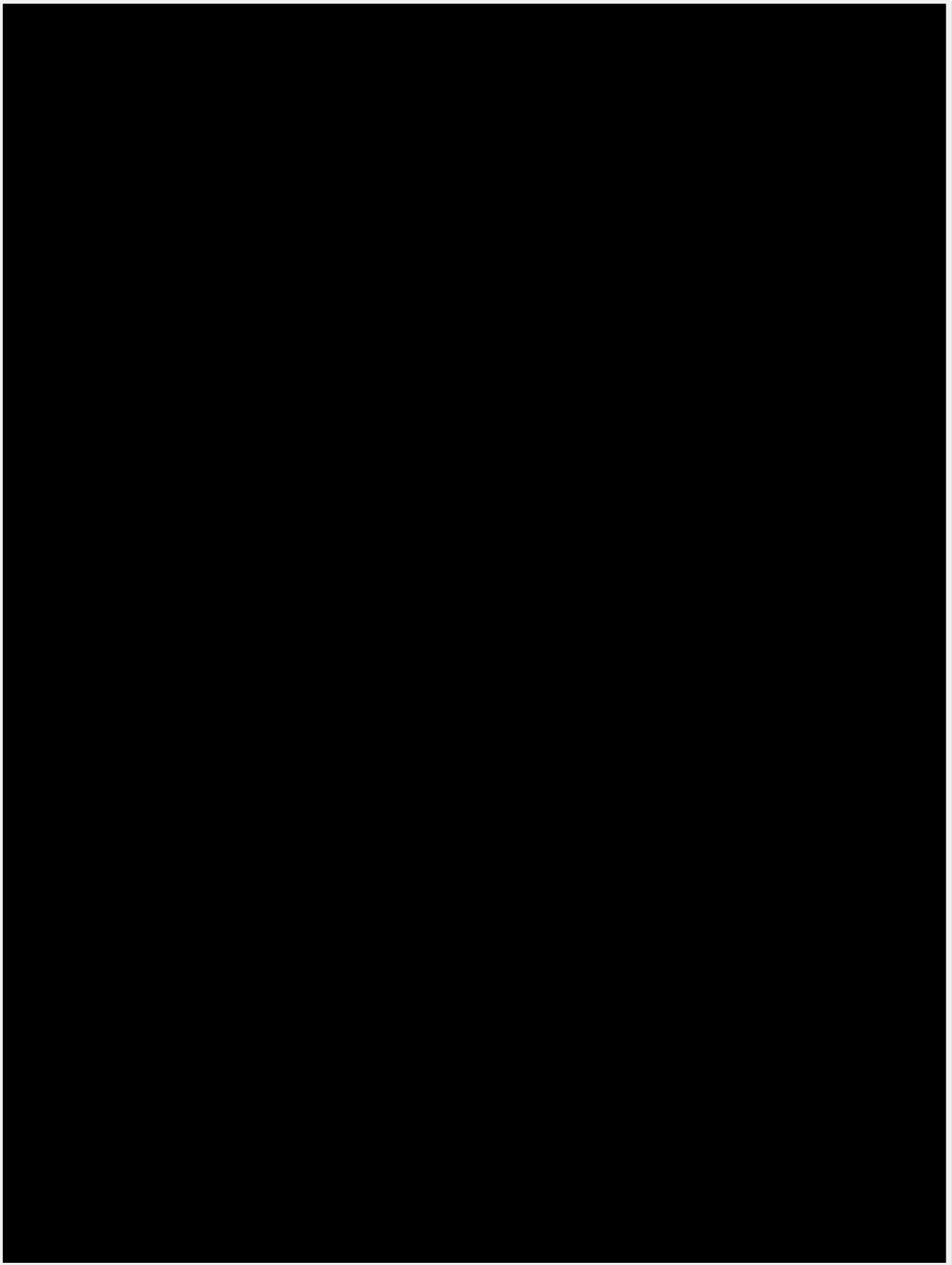
A/B, EDS elemental maps

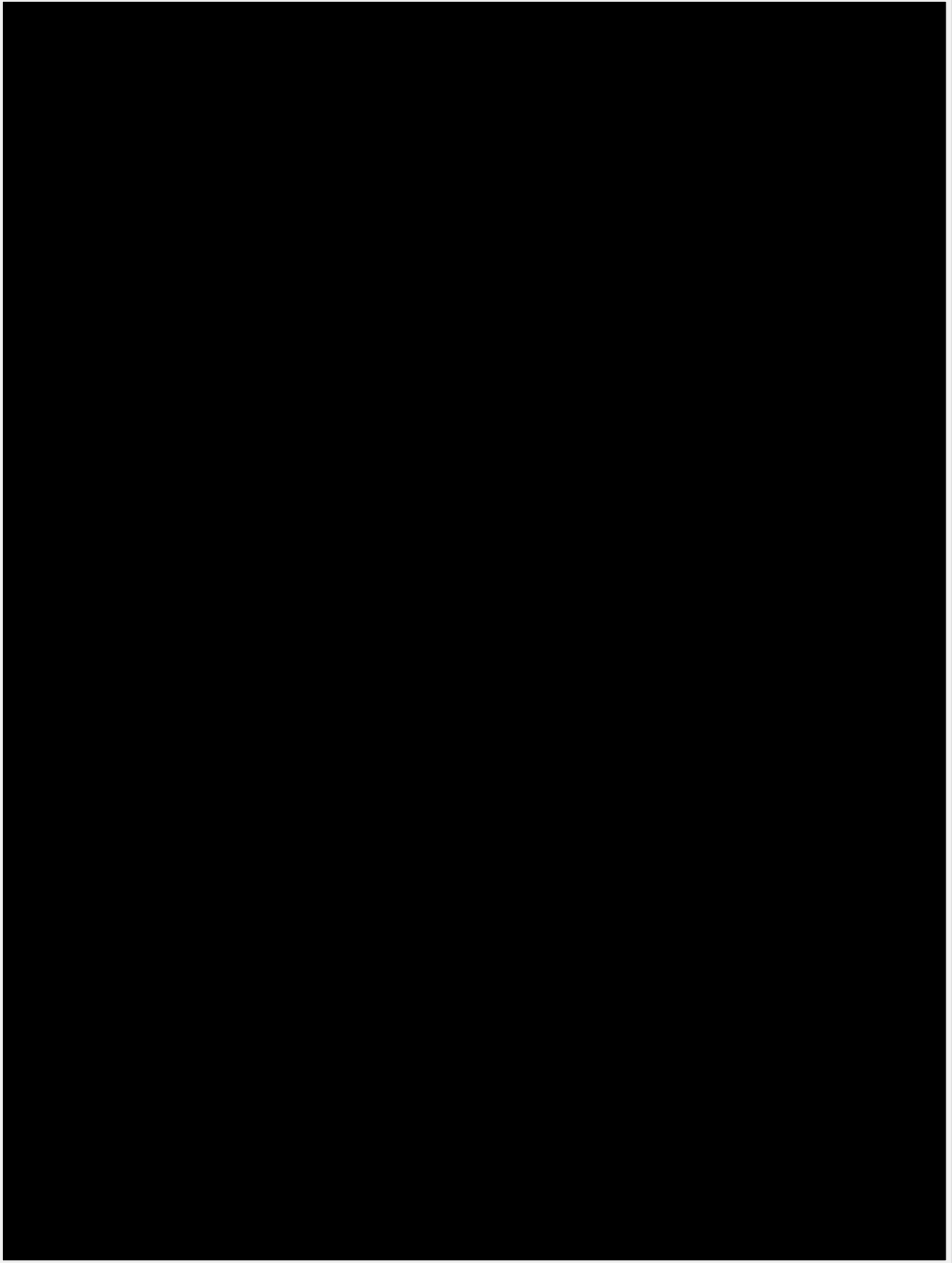


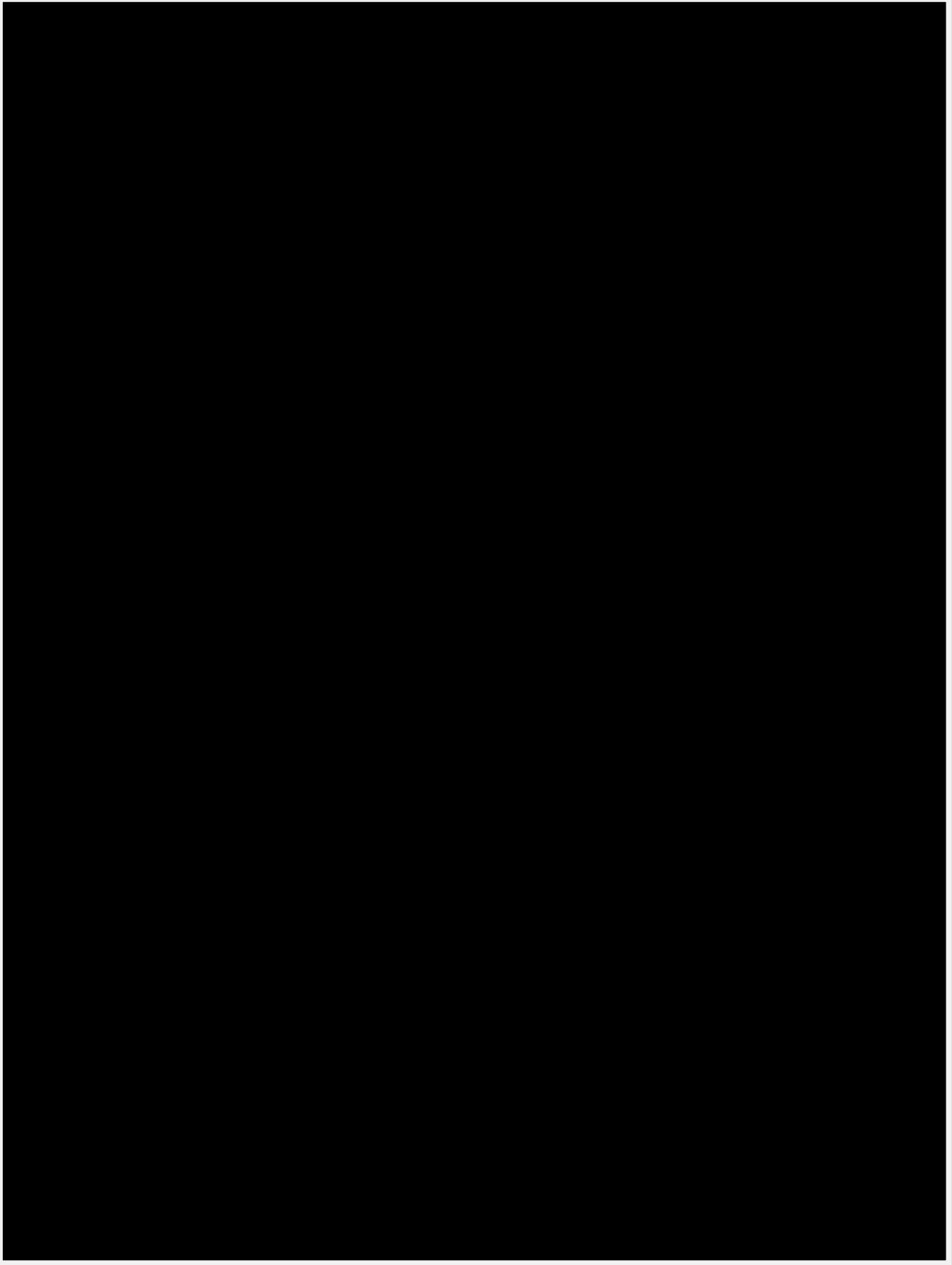


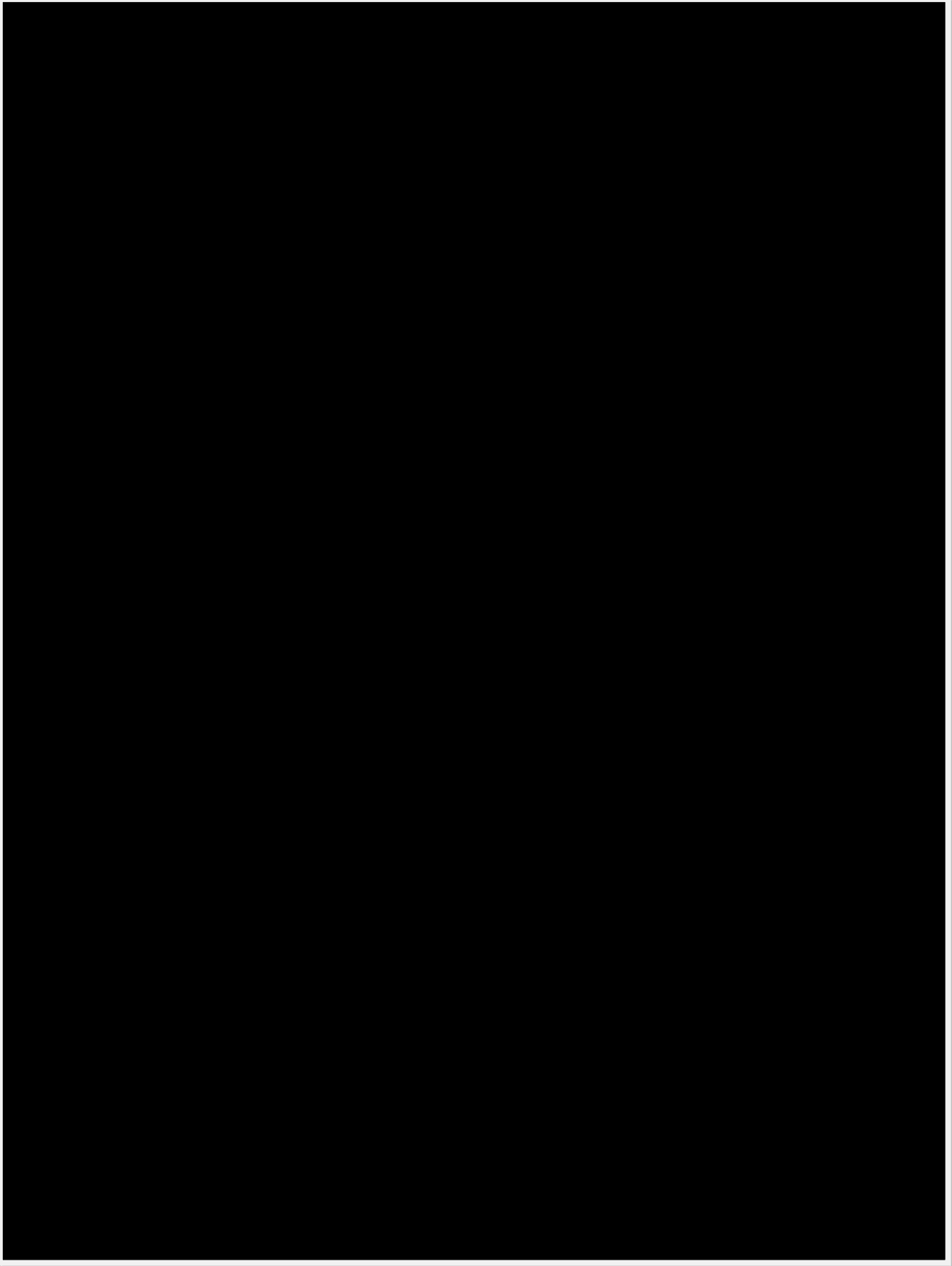


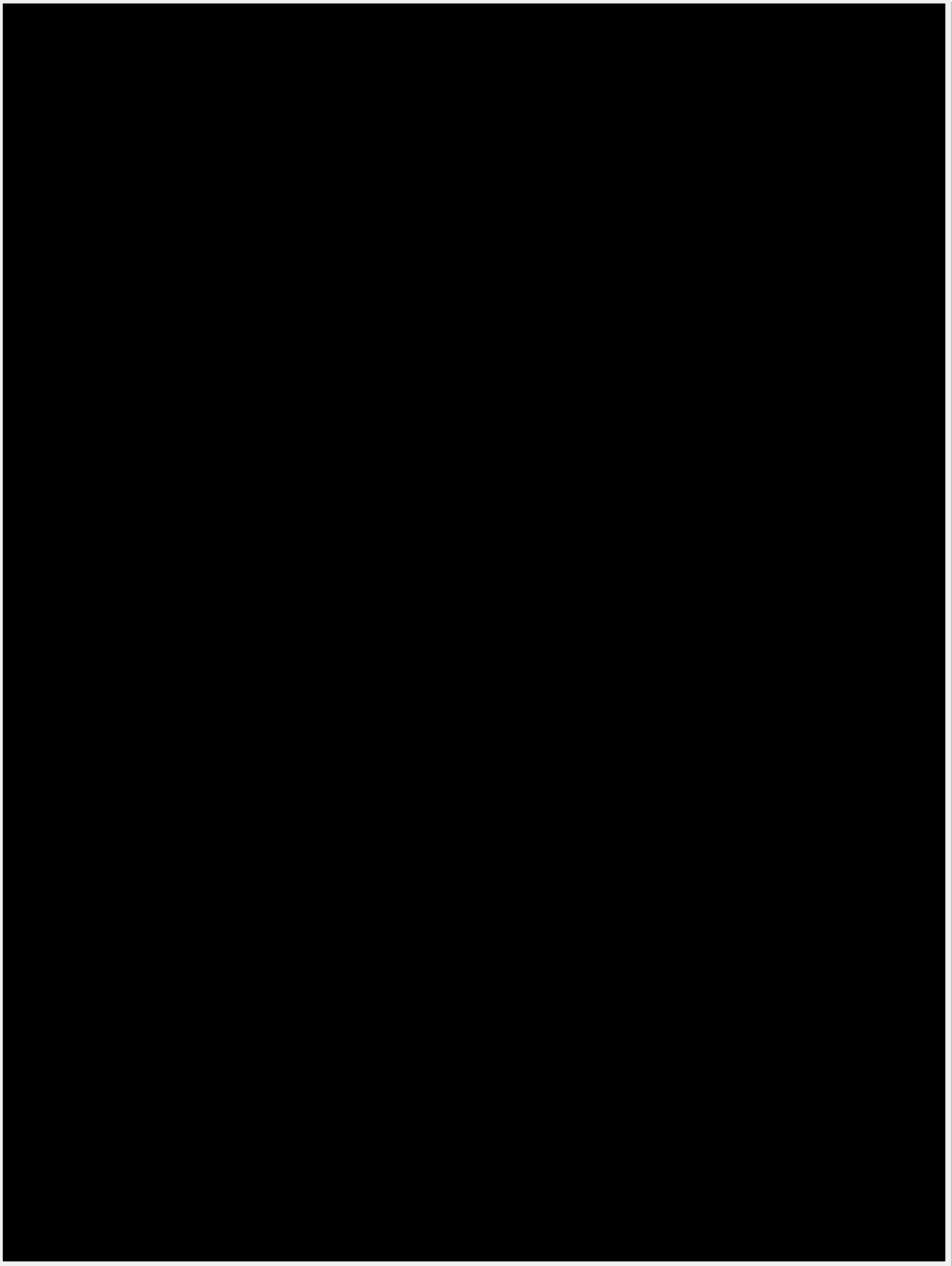












[REDACTED]

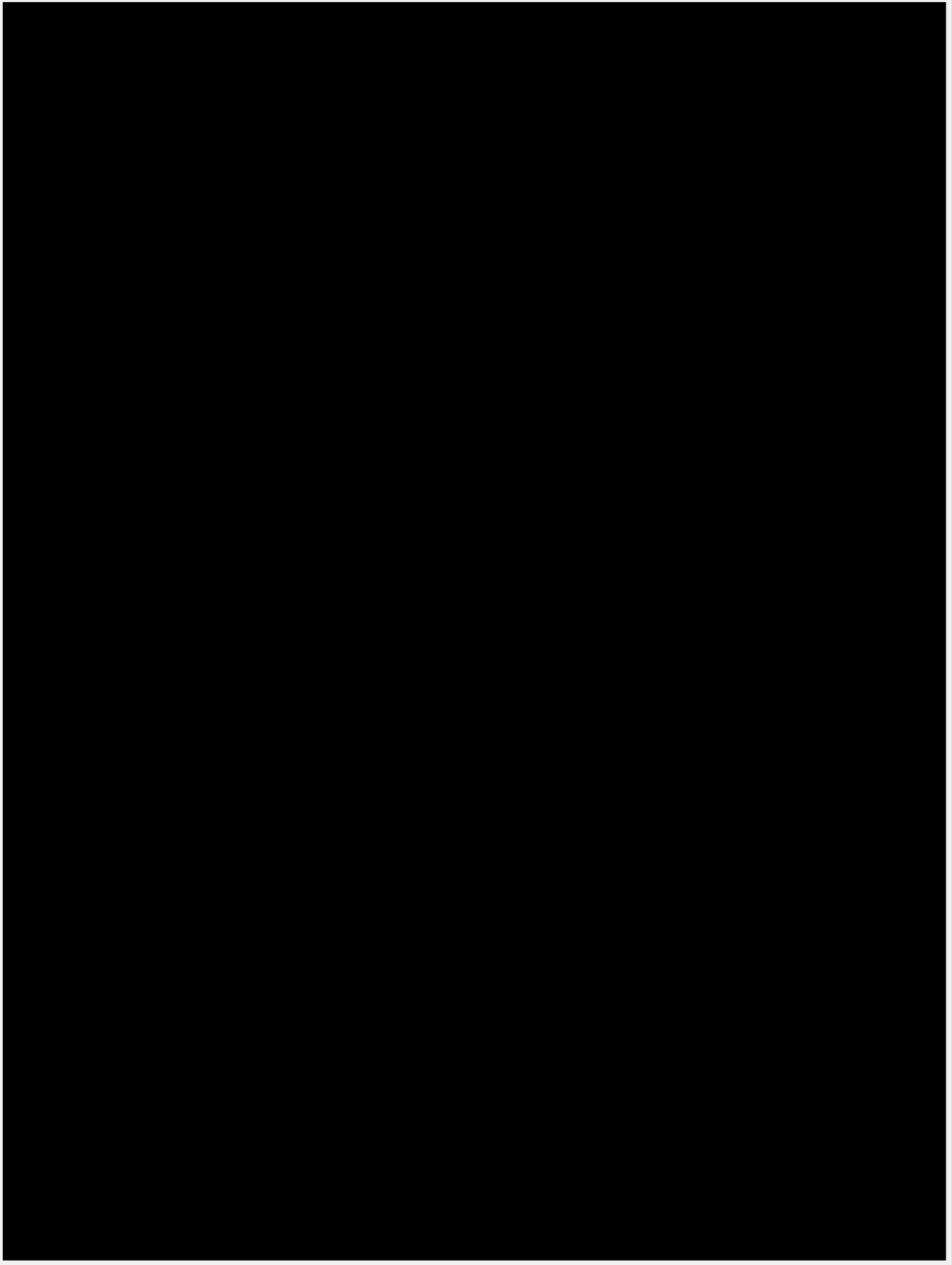
[REDACTED]

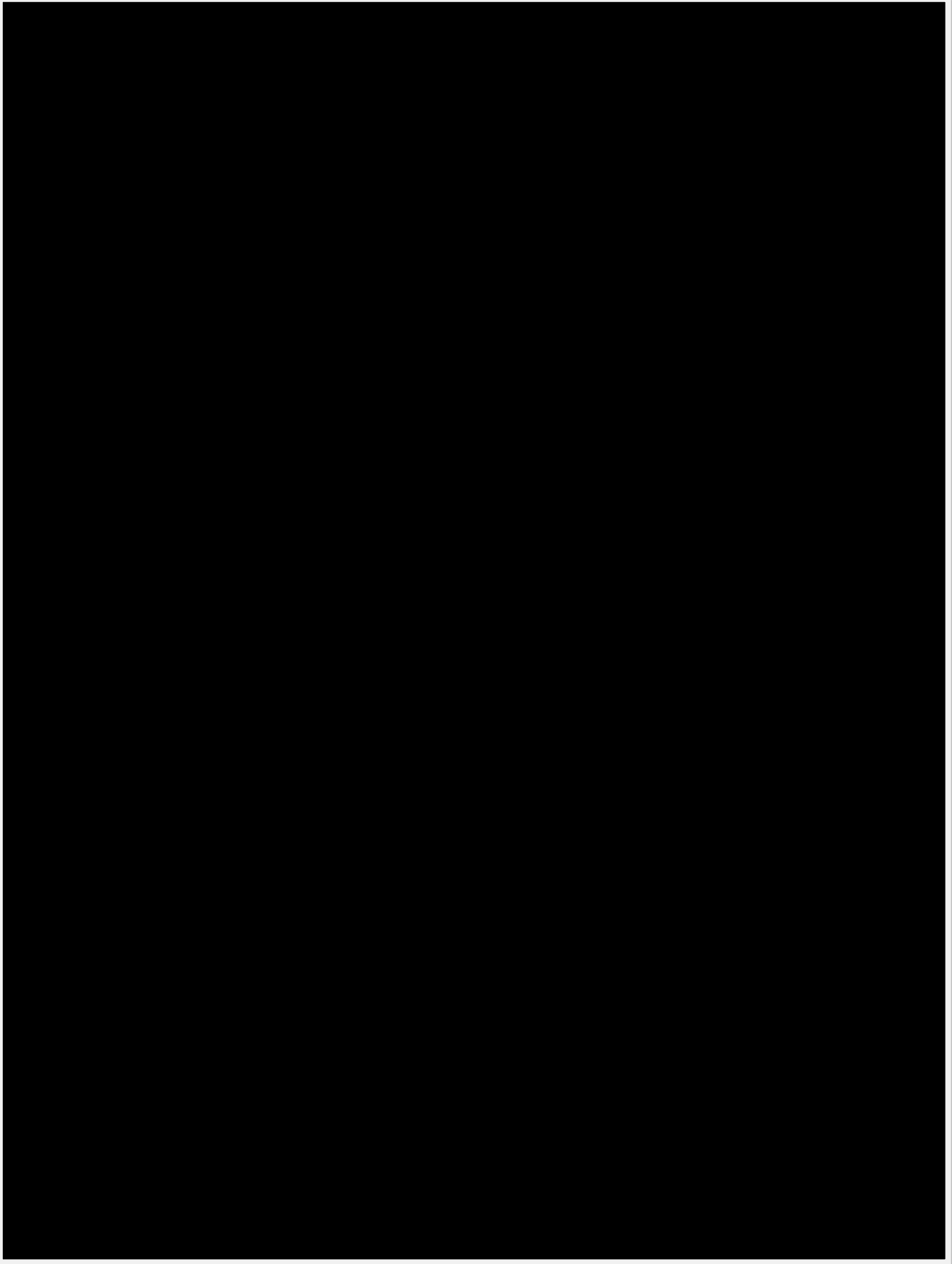
[REDACTED]

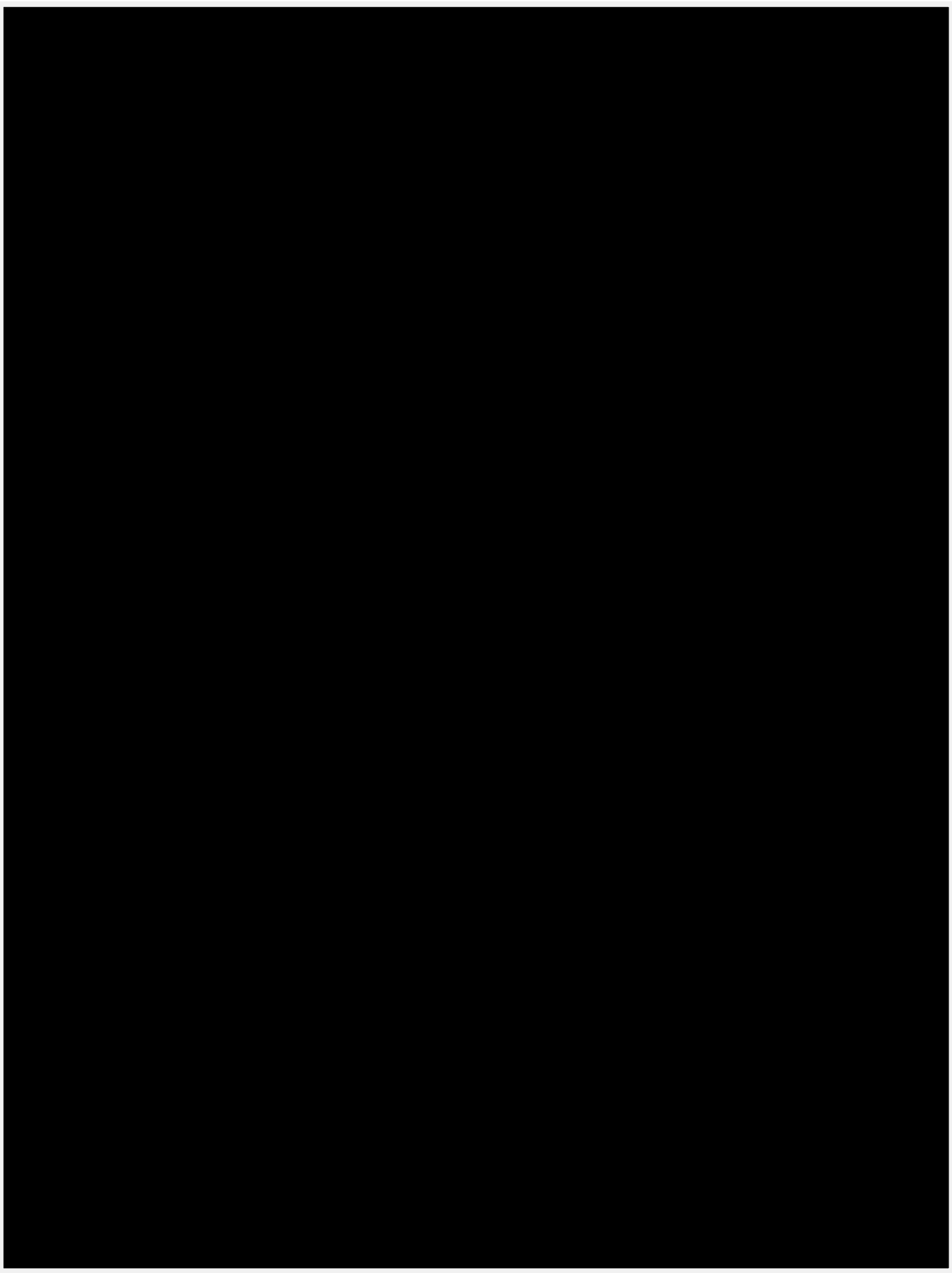
皮

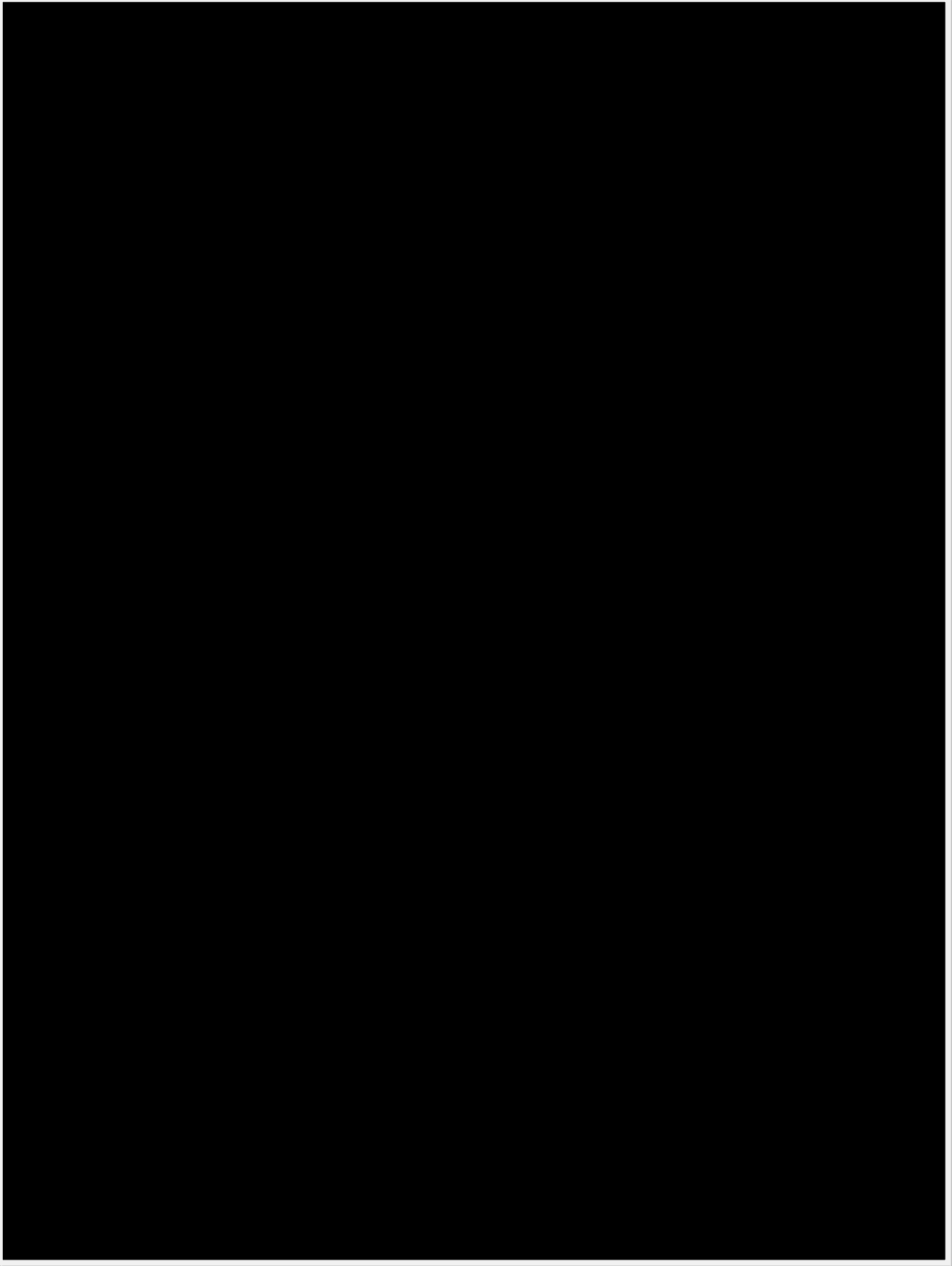
[REDACTED]

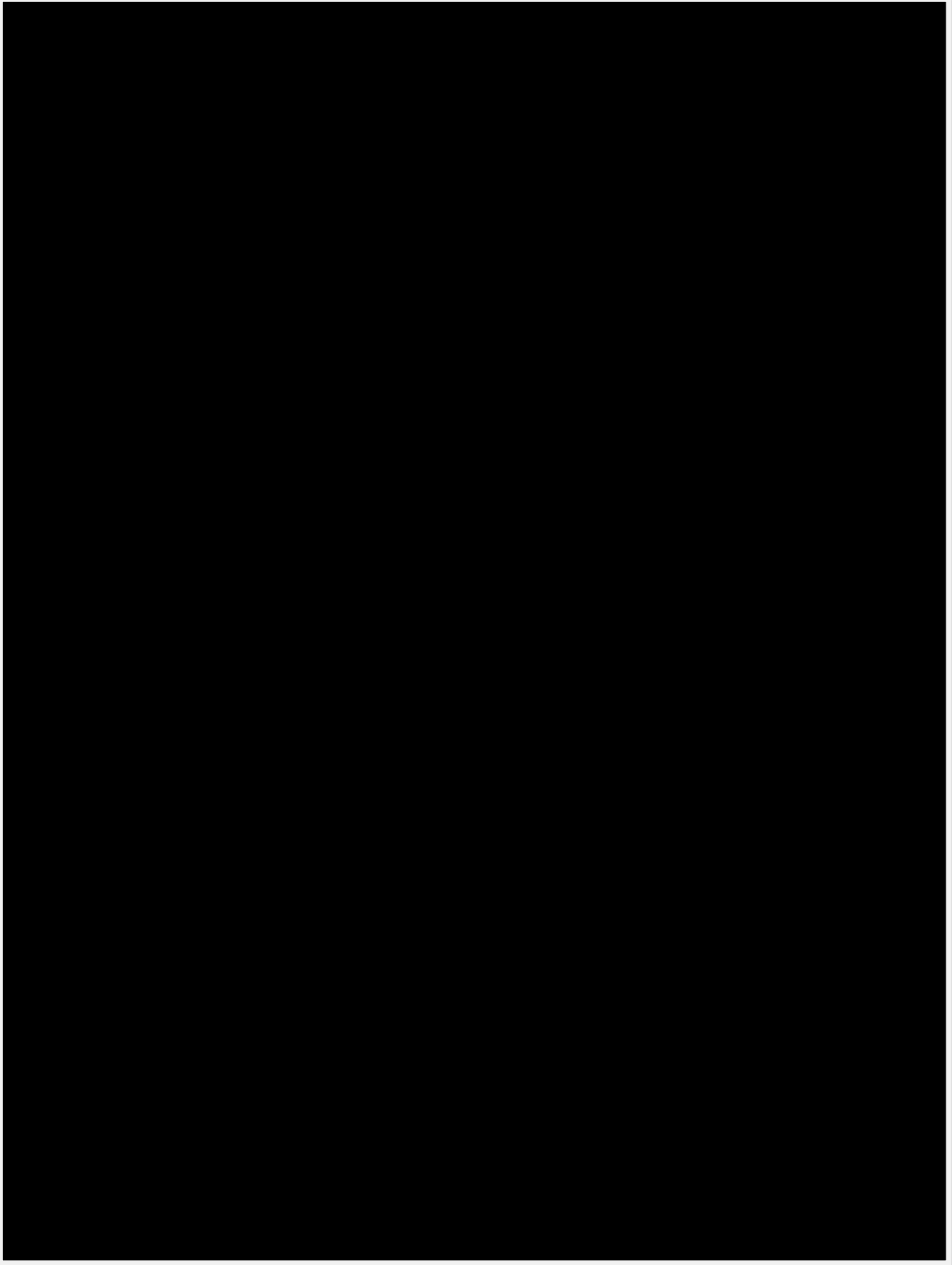


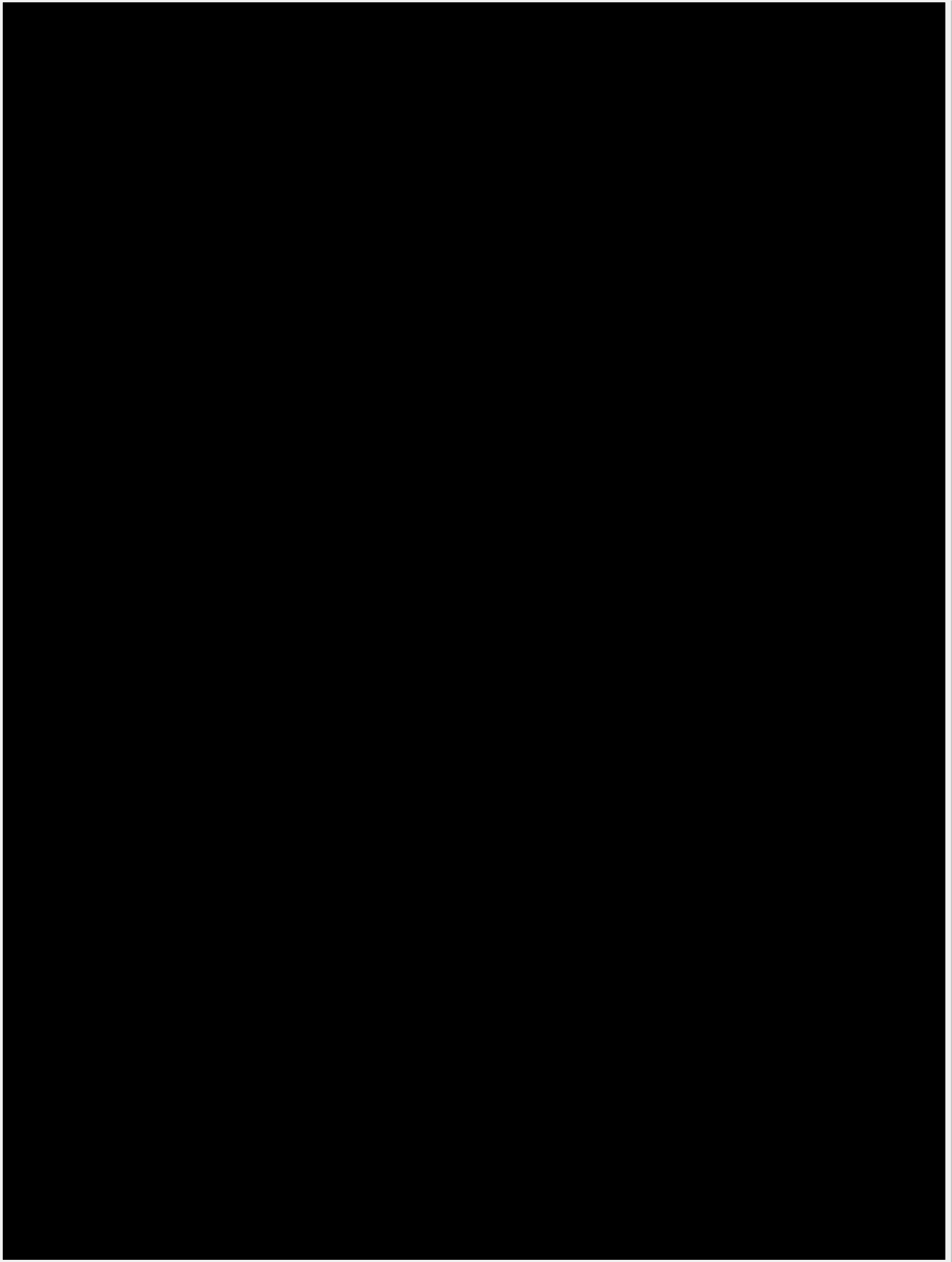


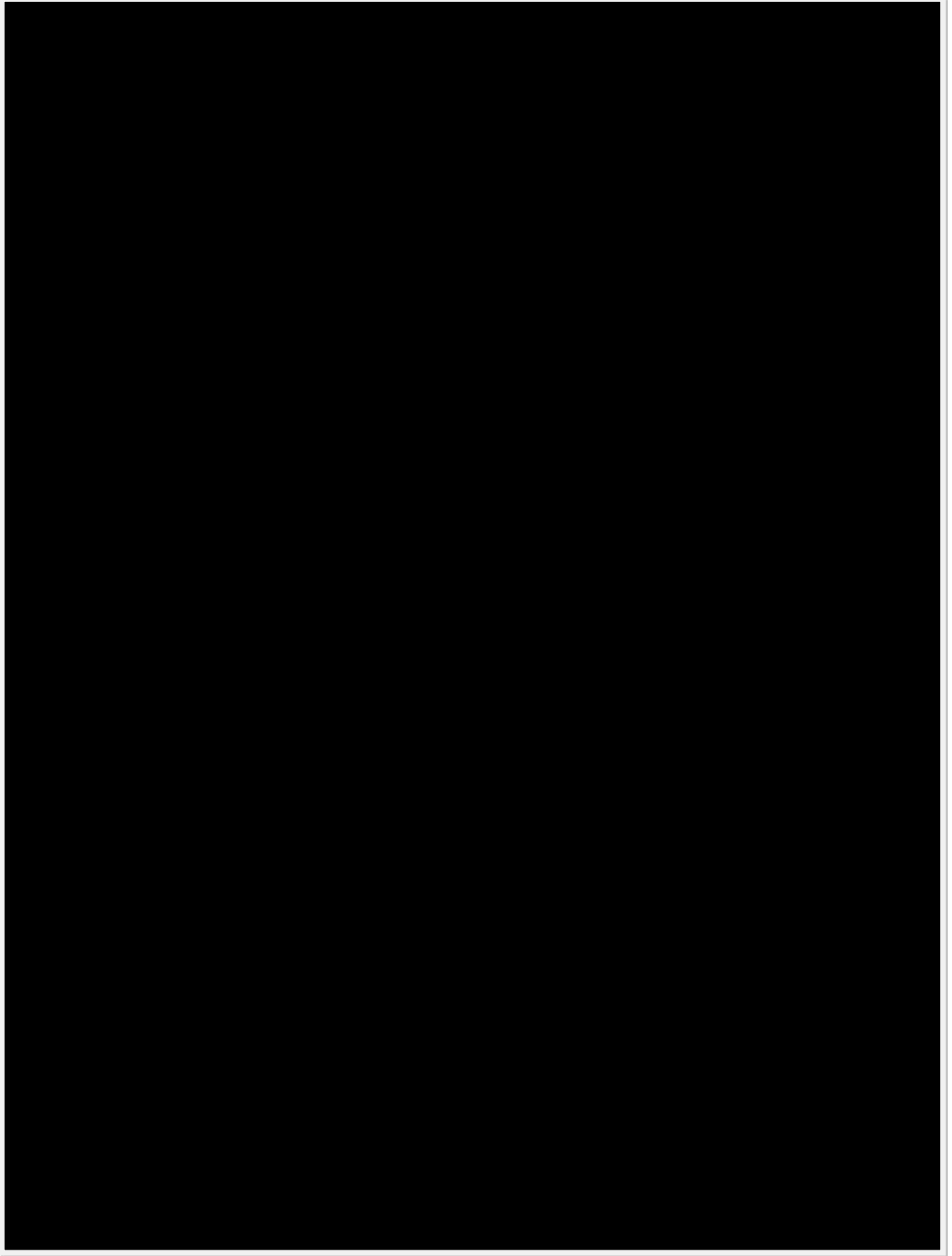


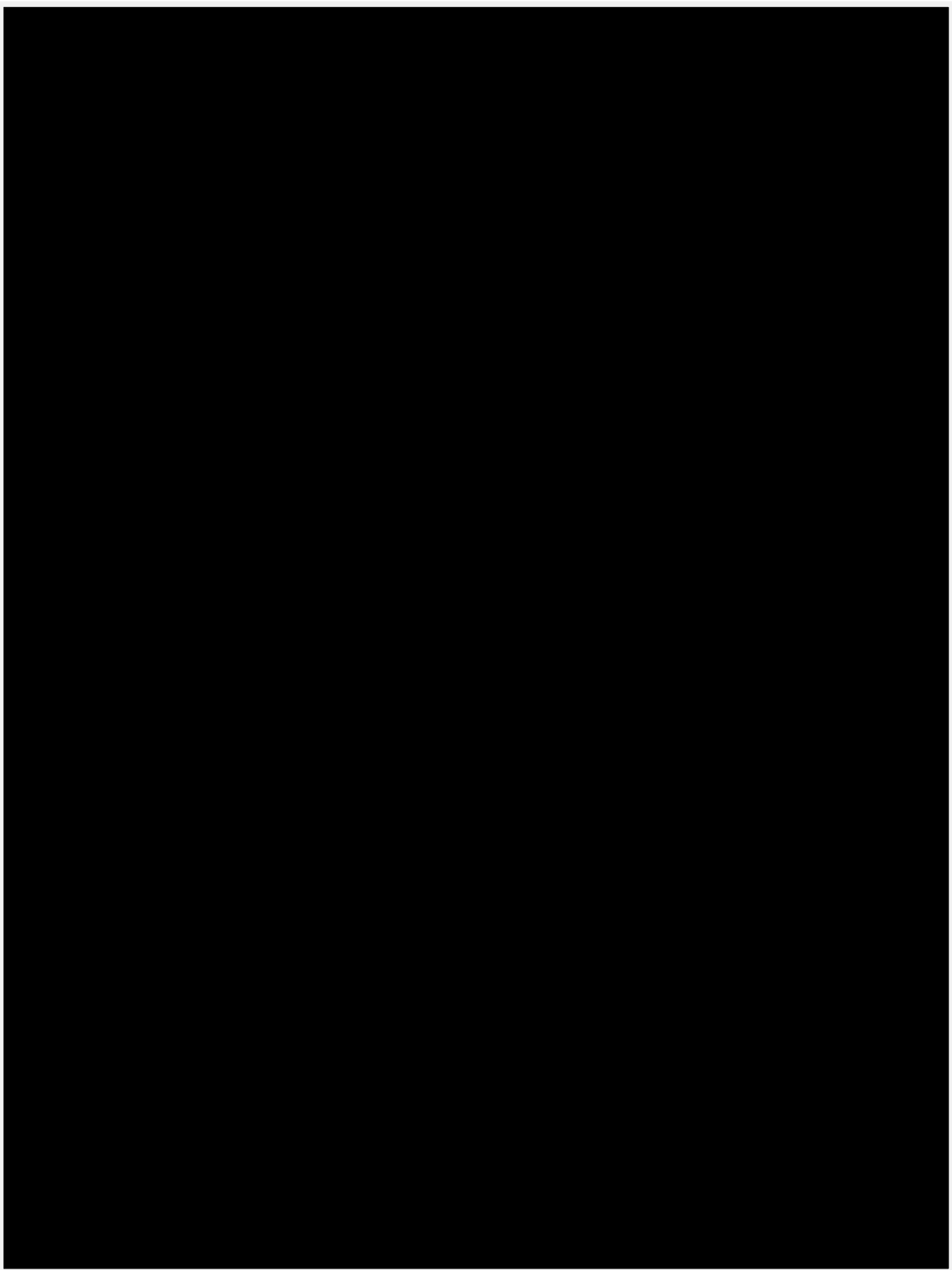




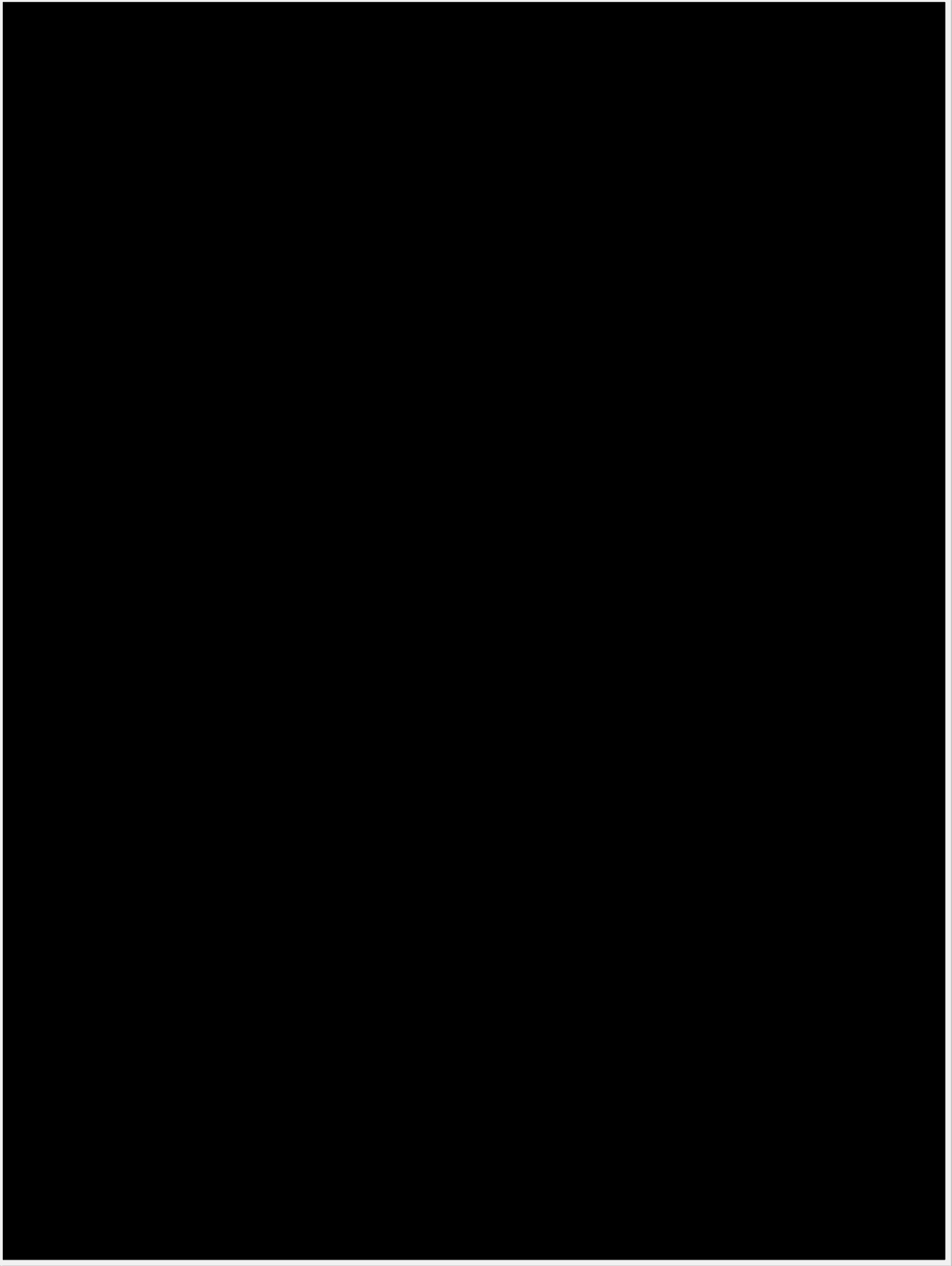


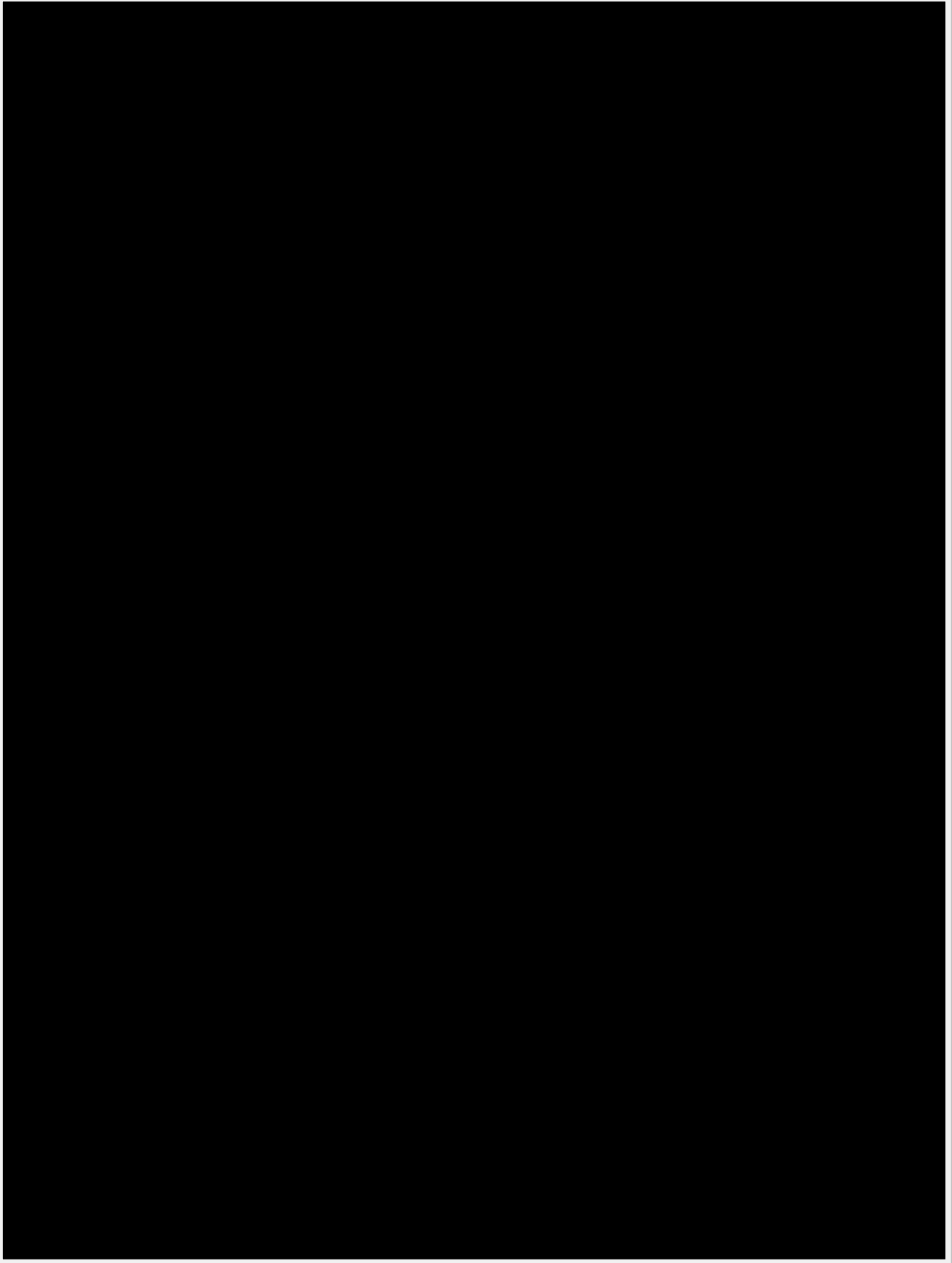












## 4. 考察

一般に、水滴が鉄表面に付着すると、空気から水滴に溶解した酸素が空気-水滴-鉄の3相界面近傍で電子を取ってOH<sup>-</sup>イオンを生成し、一方、水滴の中心部で鉄が電子を放出してFe<sup>2+</sup>イオンとして溶解する。さらにFe<sup>2+</sup>の一部は酸素によりFe<sup>3+</sup>に酸化される。これらのイオンは水酸化鉄として沈殿し、脱水や縮合を経て様々な錆の化合物を生成する。Fe(OH)<sub>2</sub>、Fe(OH)<sub>3</sub>、FeO、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、 $\alpha$ -FeOOH、 $\beta$ -FeOOH、 $\gamma$ -FeOOH、 $\delta$ -FeOOH、 $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、 $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、無定形錆などである。大気環境で生成する錆は、地鉄表面に黒色のFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>層の黒錆が生成し、その上に $\alpha$ -FeOOHを主成分とする赤錆が覆っている。Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>層は緻密な結晶で、地鉄に密着し防食効果が高いが、赤錆は粗く保護性に乏しい。一方、水滴中に塩素イオンCl<sup>-</sup>が存在すると塩化物が形成され、これが加水分解して局所的にH<sup>+</sup>イオン濃度を高めるため、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>皮膜の形成が阻害される。このため、局所的な腐食が進行して孔食が多数発生し、穴が深くなると同時に次第に周囲に広がってゆく。

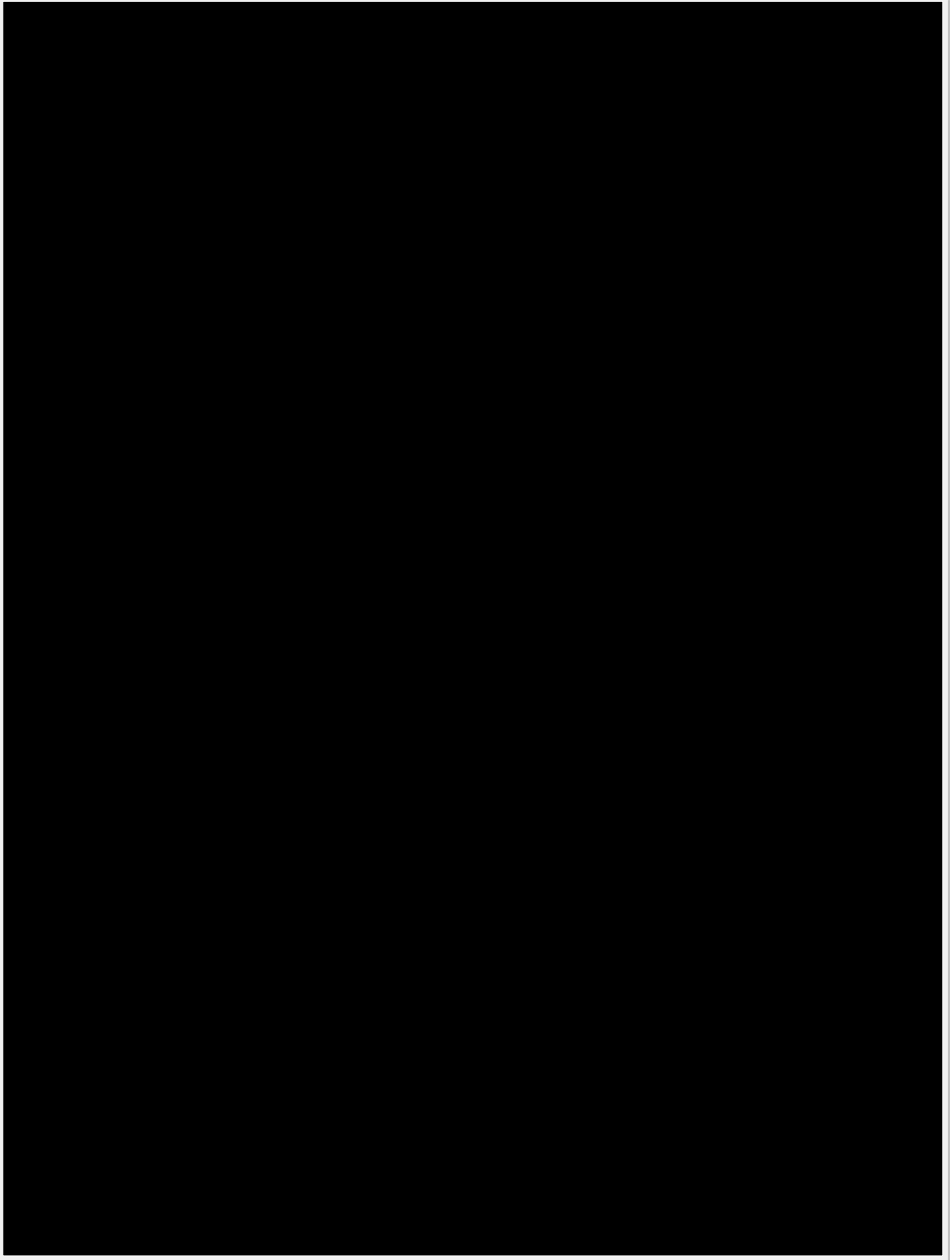
現代の鋼は、湿気環境下では斑点状に赤錆が生成し、次第に広がって全面が赤錆で覆われる。一方、同じ条件下で和鉄は瞬時に青みがかかった黒錆の薄膜で覆われ、特にこのFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>の薄膜が非晶質化することで、一旦生成するとその後の酸化は容易に進行せず、耐食性を示す。事実遺跡から出土する鉄剣などは赤錆で覆われているが、中心部には金属鉄が残っている場合が多い<sup>6)7)</sup>。また、さび層のある鋼の腐食反応について岡田らは<sup>8)</sup>、下層に生成される非晶質さび層が、鉄の溶出反応である陽極活性点をつぶすとともに、酸素の還元反応による、主にFeOOHからFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>への還元を抑制するとしており、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>の非晶質化が重要な鍵と考える。

## 4.1 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、たとえば空気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の内層はFeOからなり、その上にFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、 $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が存在する<sup>9)</sup>。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でおよそ95:4:1と言われている<sup>10)</sup>。

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FeOが3  $\mu$ m、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>が1~1.5  $\mu$ m、 $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が0.05  $\mu$ m厚であった。この時生成したFeOは電子線回折パターンから単結晶であることを確認した。 $\alpha$ -Feとの境界には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、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>及び $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>から成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10 nm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Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>と $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の混合組織で、現代鋼では薄くてその存在が確認できない $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>もはっきりと観察された。しかも結晶子サイズは最大で1  $\mu$ mと細かな結晶であった。この皮膜の構造は鍛造剥片の皮膜構造と一致する。和釘には釘鍛造工程があることで、緻密な酸化皮膜が生成し、この生成する皮膜に覆われた和釘は、外界との反応が抑



[Redacted text block]

[Redacted text block]

[Redacted text block]

[Redacted text block]

文献

1. Y.Furunushi : *Tetsu-to-Hagane*, Vol. 91(2005)No.1, 91.
- 2.大澤正巳 : 「三重津海軍跡出土・鍛冶関連異物の金属学的調査」, 幕末佐賀藩 三重津海軍所跡Ⅲ－20 区の調査－佐賀市重要産業遺跡関係調査報告書第 5 集, 佐賀市教育委員発行, (2014)－V 章 出土遺物の科学分析と考察, P186
3. K. Igaki : *Kobunkazai-no-Kagaku*, 28(1984), 18
- 4.K.Igaki:*Bull, Iron Steel Inst. Jpn.*, 1(1996), 343
5. Y.Furunushi, K.Nagata : *ISIJ Intern.*, 54(2014)No.5, 1074
6. M.Sasaki : *Tetsu-to-Hagane*, Vol. 68(1982)No.1, 178
7. M.Sasaki : *Tetsu-to-Hagane*, Vol. 69(1983)No.16, 146
8. H.Okada, Y.Hosoi and H,Naito : *Tetsu-to-Hagane*, Vol. 56(1970)No.5, 11
9. K. Hauff: *Oxidation of Metals*, Plenum Press N.Y., (1965), 274
10. M.H.Davies, M.T.Simnad and C.E.Birchnall: *J.Metals*, 3(1951), 889
11. T.Watanabe, K.Kitamura, T.Yamashita and K.Nagata: *Steel Research int*, 81(2010)10, 1.

## 第5章

## 和釘の製造方法

## Manufacturing of Japanese iron nails used for wooden structure

## 1. 緒言

和釘は、寺院建立の盛んであった律令国家時代から大量に用いられてきた。しかも、法隆寺の修復にあたって、1000年昔に製造された白鳳時代の釘がほとんど錆びておらず、曲がりさえ直せば再利用可能な状態であったことは、現代の釘のみ知る人々を驚かせた。一つの木造建築物建造物には、おおよそ数千本の和釘が使われていると推定されている。そのため、和釘の製造においては、刀剣のように一本ずつ多数の工程を経て丁寧に製造することは出来ず、大量生産が要求されたはずであり、その製造工程は時代とともに簡略化されてきたものと推定される。事実、和釘においては時代とともに頭部の形状の変化が顕著であり、頭部を平坦にたたき出して巻くだけの、巻頭釘が江戸時代には主流となり、頭部のたたき出し、巻き、先端を尖らせる、の3工程で釘を製造する製造工程が確立され、現代に引き継がれてきたものと推定する。

第1章『序論』で述べたように、我が国古来の製鉄法である『たたら製鉄』は、6世紀後半に朝鮮半島から伝えられ、日本独自の発展をした。鉄製の釘は古墳時代の木棺の組合せ部に早くもその使用が認められる。しかし、これらの釘は日本で作られたものかは不明であり、その形状も鋳に似たものであり、木棺とともに国内に入ってきたと考えるのが妥当であろう。日本古来の製鉄法である、たたら製鉄で作られた包丁鉄を用いた釘づくりは、律令国家時代に本格化したと考えるべきである。

寺島慶一は、『木簡及び古代史資料からみた鉄釘づくり<sup>1)</sup>』において、木簡及び古代史資料から、和釘の造釘プロセスについて述べている。木簡とは、発掘調査で出土した、文字が書かれた木片である。木簡には、文書木簡、記録木簡、付札木簡、荷札木簡などがある。これらの木簡に記載された言葉から寺島により著された『木簡から見た鉄釘の諸相』は、当時の釘の製造工程を知る上で重要な研究である。寺島によれば、飛鳥・藤原木簡は、当地に宮が営まれた7～8世紀初頭の木簡を中心とする。この木簡から知らされる飛鳥池工場の製品は鉄製品が大部分を占め、特に目立つのが釘製品である。木簡には和釘の頭部の形状を示す「切釘」「菱釘」、釘の相対的大きさを示す「小切釘」「大釘」、釘の寸法を示す「釘三寸」、釘の強度を示す「難釘」「堅釘」、更には釘の用途に関する「内工釘五十」（うちのたくみのくぎ）がある（「内」とあるのは天皇の供物に関することと寺島は推定している。）などの文字の記載、釘の注文主や供給先を記したのものも出土している。さらに、釘の様（タメシ：製品見本）である釘形の木製品が出土している点に注目したい。製造する建築物の用途によって、非常に具体的に釘の仕様が指示され、これらを工業的に製造する技術がすでに律令時代に構築されていたことは、驚くべき事実である。

さらに、これらの木簡から、寺島は、和釘の造釘工程を次のように整理している。①釘の「様」に付札を結わいて鉄工房に送付⇒②「様」を見本として、釘を製作するように指示⇒③釘が完

成した後、付札の裏面に釘を製作するに要した鉄の重量（斤・両）を追記した上で⇒④〇〇本（隻）の釘を紐で束ねて付札をつける。

律令国家時代においては、和釘の製造は国が支配しており、包丁鉄を供給できる地域が存在し、造釘が計画的に行われていたことが、これより明らかであるとともに、用途に応じた様々な釘の製造を可能とする組織体系が確立されていたことを知ることができる。釘は再利用されていたと考えるが、寺島は、平城京の鉄釘木簡の記録から、建てなおしの際の取り壊し作業中に柱・貫かなどからはずした古釘6隻（本）を再利用して造釘したことを明らかにしている。

また、宮都の造営工事に際しての、工房での釘づくりの素材鉄の供給について、原料である包丁鉄の供給元については、律令制下の「調」に着目し、「鉄」、「鍛」を租税として中央政府が收取し、使用価値にしたがって、各官司に分配、支出していることを念頭に、調鉄・調鍛出土木簡及び文献により、これらの供給元を明らかにしている。それによると、8世紀においては備中、備前（岡山県）、備後（広島県）において鉄及び鍛が作られて租税として納められており、備前を除く備中、備後においては、10世紀後半ま続いた。10世紀後半には新たに、美作（岡山）、出雲（島根）、伯耆（鳥取）においても、鉄及び鍛が作られた。美作においては、それまでは鉄のみの製造であった。これらの地域が西日本における主な鉄の生産地であり、租税として鉄及び鍛が収められ、これらの生産地の包丁鉄を用いて造釘が行われていた流通面が、寺島により明らかとなった。

本章では、前章で明らかとした和鉄の特徴を有する和釘の製造プロセスを後世に伝えることを目的とした。実際に使用されていた釘の冶金学的調査から明らかとなる事実をもとに、和釘の製法を整理した。

## 2. 和鉄の製造方法

和鉄の酸素が過飽和且つ炭素濃度が不均質である特徴は、現代の高炉製法による酸素が 10 ppm 以下と低く、炭素濃度が均質な鋼と根本的に異なる点であり、和釘を復元するには、現代鋼を素材として、その形状を模倣しても和釘とはならない。素材はまったく異なる鋼であり、錆難く、鍛接が容易、高温加工性が良いなどの特異な性質を発現する<sup>2)</sup>和釘を製造するためには、古代の製鉄法により、包丁鉄を復元する必要がある。つまり、たたら製鉄と脱炭工程である大鍛冶工程において、遵守すべき操業技術を規定しておく必要がある。ここでは、和釘を復元するための仕様を明確にするために、絵図をもとに作業工程を整理する。

### 2.1 製鉄法<sup>3)</sup>

「たたら」製鉄の絵図を Fig.1 に示す。絵図では、高さ約 1m、長さ約 2m の箱形炉を用いてたたら製鉄操業を行っている。絵図では、左上の村下（操業の技術主任、総作業長）が砂鉄を、右上の人物が炭を装入している姿が描かれている。左上の村下により、操業は管理される。砂鉄と木炭を交互に層状に投入し、送風は炉の両側に 2 台ずつ配置されている差し鞆（絵図ではそれぞれの側に 2 台ずつ配置されている。岡山の新見の庄での復元たたらにおいても、同様の配置で送風しており、これが一般的であったと思われる。）により行う。左下には、流れ銚が観





(金屋子神 製鉄・鍛冶木版着色掛図 島根・広瀬町 金屋子神社) 4)

Fig.1 Illustration of “Tatara” iron making process

図1 たたら製鉄の絵図

察される。和釘に用いる鉄はこのような箱形炉を用いた、たたら製鉄法にて製造する。

第1章 3.5 で述べた永代たたらにおいては、箱形炉の高さは約 1.2m である。直径約 0.1 mm の微粉の難還元性の磁鉄鉱である砂鉄を用いる。木炭は松などを用いる。30 分間隔で表村下と裏村下の二人の村下が担当区域を 2 分して、原料である砂鉄と木炭を挿入する。約 72 時間で砂鉄 12 トンと木炭 12 トンから銚と鋤をそれぞれ 1.5 トンずつ製造する。箱形炉の羽口上 30~40 cm の部分の温度は約 1000 °C とし、砂鉄を直接あるいは CO ガスによる間接還元で鉄粒とする。砂鉄は木炭との接触により 1154 °C の鉄-炭素共晶点以上の温度領域で炭素を吸収しながら、表面あるいは全体が溶解し、炉底に流れ落ちる。未還元の砂鉄は羽口上約 20 cm 近傍で砂鉄中の脈石成分である珪砂粉や炉壁（珪砂主成分）と反応してウスタイト (FeO)、ファイヤライト ( $2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$ ) あるいはシリカ ( $\text{SiO}_2$ ) と平衡する組成の溶融ノロ（滓）を生成し、これも炉下部に流れ落ちる。羽口前の温度は 1350 °C~1400 °C に管理し、酸素分圧が  $10^{-12}\text{atm}$  程度となるように送風をコントロールする。この酸素分圧においては、酸化鉄のみがようやく還元される。そのため砂鉄中の脈石成分はすべてノロとして排出され、鋼の組成は純粋な鉄と炭素との二元系となる。この鉄と炭素の純粋な 2 元系の鋼を製造する製法こそが、たたら製鉄法であり、現代製鉄法と大きく異なる点である。

羽口前において溶融鉄粒表面は空気中で酸化され、瞬時に FeO に覆われるとともに酸化鉄生成反応熱により、表面はさらに昇温される。溶鉄粒は炉下部に溜まった溶融ノロ中に、流れ落ちて溶融ノロに包み込まれることにより、炉底での再酸化が防止されるとともに、溶融ノロ中で互いに凝集して鋤を生成する場合や、さらに流れ銚として炉外に流出する。この時の溶鉄粒の炭素の濃度は、0.1mm 程度の砂鉄粒がそれぞれ異なる反応をするため 1.0~1.5 mass% と不均

質となる。溶鉄粒表面は常に熔融  $\text{FeO}$  と接触して表面が脱炭されることにより、 $\text{CO}$  ガス気泡を生成し、表面は  $\text{Fe/FeO}$  の平衡近傍の状態となる。この時、表面が脱炭されて  $1528\text{ }^\circ\text{C}$  以上になり酸素を  $0.16\text{ mass \%}$  吸収することができるために、鉄は過飽和酸素の状態となることができる。

## 2.2 大鍛冶における包丁鉄の製造<sup>3)</sup>

永田<sup>5)</sup>によると、大鍛冶の技術は継承されておらず、現在は文献と映像でのみ知ることができる状況である。俵國一<sup>6)</sup>は、1899年(明治31年)から1900年(明治32年)にかけて山陰地方の出雲(島根県)と伯耆(鳥取県)のたたら製鉄操業を記録し、その中で鳥取県日野郡都合山の大鍛冶技術を紹介している。榊藤夫<sup>7)</sup>は明治末期のたたら製鉄技術の記述の中で大鍛冶を、また、田部清蔵は「語り部」<sup>8)</sup>で杉谷大鍛冶屋大工渡部平助の技術を紹介している。映像としては、昭和初期に撮影された記録映画<sup>9)</sup>がある。

大鍛冶工程の絵図を Fig.2 に示す。大鍛冶工程ではたたら製鉄で製造された銚と鉞中の炭素濃度の低い部分及びノロ噛みの部分などを脱炭して、包丁鉄をつくる。大鍛冶は、左下工程及び本場工程から成る。本場においては、左下場で製造された下げ鉄と炭素濃度1%程度の歩鉞を混ぜて、脱炭作業を行う。絵図では中央下に座っている鍛冶の長である大工の指示で金床の上に差し轆で送風・加熱した塊を取り出し、大工の誘導で右側に立っている4人の作業職人である手子が槌打ちを行い、鍛錬して不純物である非金属介在物を絞りだしながら脱炭作業を行う。



(金屋子神 製鉄・鍛冶木版着色掛図 島根・広瀬町 金屋子神社)<sup>4)</sup>

Fig.2 Illustration of “Okaji” decarburized process

図2 大鍛冶工程の絵図

加熱と鍛錬を何度も繰り返しながら、包丁鉄（割鉄）を製造する。包丁鉄のサイズは大よそ幅 10 cm×長さ 50 cm×厚み 2 cm 程度である。包丁鉄及び和鉄の一例を Fig.3 に示す。和釘はこのように鍛錬して製造された炭素濃度の低い包丁鉄をさらに鍛錬して作られる。そのため、和釘の特徴は、包丁鉄に左右され、十分に鍛錬されたものを素材とする和釘は、耐食性が良好な和釘となる。



Fig.3 “Hocho-tetsu”(upper) and “Wari-tetsu”(lower)<sup>10)</sup>

図3 包丁鉄（上段）と割鉄（下段）<sup>10)</sup>

大鍛冶の具体的な工程を、記録映画<sup>9)</sup>からの抜粋で示す。下げの準備である工程1及び工程2では、ほど（火窪）の羽口前に銑を（Fig.4）トンネル状に積む。鉄塊の積み方を Fig.5 に示す。



Fig.4 Process 1 Construction of steel blocks like tunnel<sup>6,9)</sup>

図4 工程1 羽口前にトンネル状に銑塊を積む（下げの準備）<sup>6,9)</sup>



方み積塊鐵面前口羽 圖六十六第

Fig.5 Process 2 Stack up iron lumps<sup>6)</sup>

図5 工程2 鉄塊の積み方<sup>6)</sup>

工程 3 では、トンネル状に積み上げた鉄塊の上に小炭を掛け(Fig.6)、これを燃焼させることにより鉄塊を加熱する。工程 4 では、積み上げた鉄塊の下部から羽口を通して吹き込んだ空気中の酸素ガスで表面が溶解するとともに脱炭する (Fig.7)。



Fig.6 Process 3 Covered with charcoals<sup>9)</sup>

図 6 工程 3 小炭をかける<sup>9)</sup>



Fig.7 Process 4 Dissolution and decarburising<sup>9)</sup>

図 7 工程 4 溶解と脱炭<sup>9)</sup>

左下工程においては、溶解した銑鉄は炉床に溜まり覆っている FeO からなる熔融ノロとの反応で脱炭が進行し、平均炭素濃度は 3.5 mass% から 0.7mass% に、歩留り 100% で脱炭する。作業温度は左下工程で 1350 °C から 1400 °C である。炭素濃度が低くなり晶出した鉄塊を底突きで小分けにして炉床から取り出し直ちに鍛造 (Fig.8)、切り分け及び鋼板づくりをする (Fig.9)。



Fig.8 Process 5 Oroshigane forged immediately<sup>9)</sup>.

図8 工程5 直ちに鍛造する<sup>9)</sup>



Fig.9 Process 6 Cut into pieces and plate making<sup>9)</sup>.

図9 工程6 切り分けと鋼板づくり<sup>9)</sup>

このように作り出された下げ鉄の炭素濃度分布は俵<sup>6)</sup>により調査されている。左下鉄の炭素濃度分布を Fig.10 に示す。図中の数字は炭素濃度であり、単位は mass% である。斜線部は穴を示す。上段の出雲国（島根県）内谷大鍛冶屋所産の左下鉄の炭素濃度範囲は 0.05~1.2 mass%、下段白耆国（鳥取県）都合山大鍛冶屋所産の左下鉄の炭素濃度範囲は 0.05~1.3 mass% と、ほぼ同程度、炭素濃度が不均質であることが確認されている。



第六十九図 出雲国内谷大鍛冶屋所産下げ鉄  
(炭素量分布見取り図) (大きさ五センチメートル)



第六十八図 伯耆国都合山大鍛冶屋所産下げ鉄  
(炭素量分布見取り図)  
(大きさ五センチメートル)

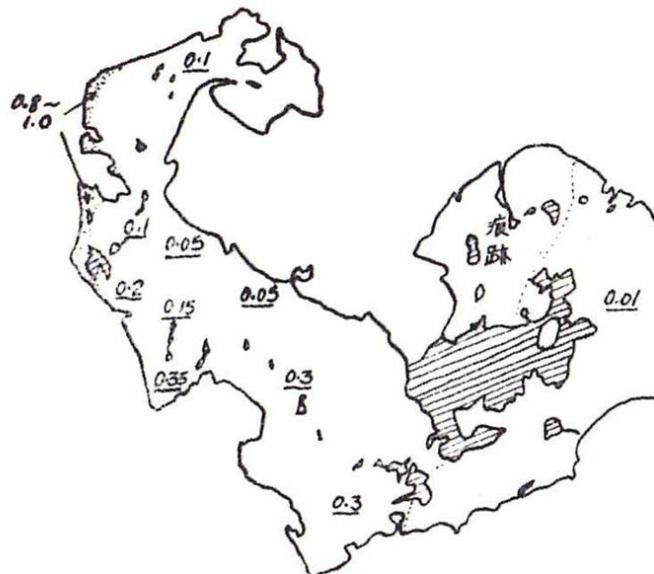
(斜線部は穴、数字は炭素濃度：mass%)

Fig.10 Disgribution of Carbon concentration of “Sage-iron”

図 10 左下鉄の炭素濃度分布<sup>4)</sup>

次の本場工程は、左下鉄を同様に加熱して、空気中の酸素ガスによる鉄の酸化反応熱で昇温し、1528℃のFe-O共晶点近傍で脱炭し、最終的に、平均の炭素濃度と酸素濃度がそれぞれ0.1 mass%の鋼を製造する工程である。注文者の要求により、その脱炭の程度は調製されるが、和鉄の錆び難く、鍛接が容易である特徴は、この本場工程で生み出される、つまり、この本場工程の技術によって左右される。本場工程では木炭粉の炉床への含水と、燃焼中の小炭への散水で、温度が上がり過ぎるのを制御する。底突きで鋼塊を回転させ、纏めて取出し、鍛造して板状に成形する。

表<sup>6)</sup>による石見国坂の鍛冶屋所産卸し鉄の炭素濃度分布を Fig.11 に示す。図中の数字は炭素濃度、斜線部は穴である。左下場工程における炭素濃度範囲は0.05~1.2 mass%であったが、本場工程での脱炭により、炭素濃度範囲は0.01~0.3 mass%と、炭素濃度は低い側に移行し、フェライト単相組織とパーライトが混在する不均質組織となる。この本場工程における炭素濃度範囲は第1章序論 Table2 建築用和釘の化学成分値で示した炭素濃度範囲0.02~0.35 mass%と一致する。このことから、和釘が本場工程で造られた包丁鉄を原料としていることがわかる。本場工程で繰り返し鍛錬を受けた鋼は、フェライト単相又はパーライト組織中に鍛錬過程で生成したFeO系非金属介在物として内在する包丁鉄となる。



第七十一図 石見国坂の鍛冶屋所産卸し鉄  
(炭素量分布見取り図)

(大きさ九センチメートル)

(斜線部は穴、数字は炭素含有量)

Fig.11 Distribution of Carbon concentration of "Oroshi-gane"<sup>6)</sup>

図 11 卸し鉄の炭素濃度分布<sup>6)</sup>



### 3. 釘鍛冶作業

釘鍛冶は、酸素濃度が約 0.1 mass %、炭素濃度が平均 0.1 mass % (炭素濃範囲 0.01~0.3 mass%) 程度の化学成分値の母材に FeO 系非金属介在物を内在する包丁鉄を用いて和釘を製造する工程である。和釘を製造するための前段階である板状の塊を製造する釘鍛冶工程と、和釘の形を整える火造り、即ち、造釘工程から成る。

江戸時代の釘鍛冶作業の様子は、第1章序論で述べた明治時代の始め文部省から出版された衣食住内家職幼絵解之図 [著者：一躍斎国輝 (二代目) 文部省, 1873 年に釘鍛冶の作業場が描かれている (第1章 Fig.1).] から読みとることができる。包丁鉄を差し轆による送風にて加熱した後、金床の上に取り出し、左下の釘鍛冶職人である大工の誘導で3~4人の作業職人である手子が槌打ちを行なう。釘鍛冶作業では、加熱、鍛錬、小割作業を繰り返し、釘の寸法に応じた板幅、板厚の鋼板を製造し、これを鑿で切断し、角棒を造りだす。金床の横には、数本の釘のような棒が並んでいるのが見て取れる。

続く造釘工程においては、2、3本の角棒を炭火で「ふいご」によって焼き、金床の平坦部で角棒の隣合う2面を交互に鍛打して延ばしながら先端を細め、金床の前に立てた「検張」または「立材」と呼ばれる細い鉄棒と三角たがねとの間隔によって、製造寸法を定め、鉄槌で金床の角に一撃して切り離し、頭部を整形し、先端を整え、1本の和釘を製作する。この1本の釘を製造するのに要した時間については、江戸時代後期の幕府用具足師春日永年の著した「延喜式 四十九工事解」巻2 (1806年・文化3『群書類従第6』所収) を参考に、造釘プロセスについて考察した寺島<sup>1)</sup>の研究がある。それによると六寸釘を64隻(本)作製するのに5日間を要し、素材鉄を小割して折返し鍛錬を行う釘鍛冶作業に2.5日、続く造釘工程に2.5日充てていること、また、折返し鍛錬が実施されていたことを明らかにしている。1本の釘を製造するのに要した時間は、作業時間を8時間として計算すると5日間で40時間となり、1本の釘を製造するのに約40分程度要したと推定できる。造釘に限れば約20分程度となる。寺島の調査によると、この時間の中には、粗造りした釘の寸法調整のための磨き作業が含まれている。

寺島の研究によれば、釘鍛冶工程で折返し鍛錬を実施していたとされるが、その回数は言及されていない。刀の場合は折返し鍛錬を10回程度実施していることが明らかになっている。和釘の場合は、釘鍛冶作業において、どの程度の折返し鍛錬を実施していたかについて、筆者は、実際に木造建築物に用いられていた釘の断面観察から推定することとした。鋼中に残存する非金属介在物は時代とともに減少する傾向にはあるものの、ほとんどの和釘には、非金属介在物が存在し、細く長く伸びた流れが認められる。これは、第3章「和釘中の過飽和酸素が非金属介在物の生成及び成長に及ぼす影響」で明らかにしたように、造釘工程において、非金属介在物の非金属介在物の一部が融解し、加工でできた空壁にそって毛細管現象のように流れることによるものである。備中国分寺の和釘を輪切り方向と長手方向に切断して観察した結果を Fig.12 に示す。左の輪切りした試料においては曲線状の非金属介在物の流れが、右の長手方向には、直線状に非金属介在物が観察される。両者を比較すると、白線で示したように、板厚の中心を対称軸として1/4厚及び3/4厚の位置に非

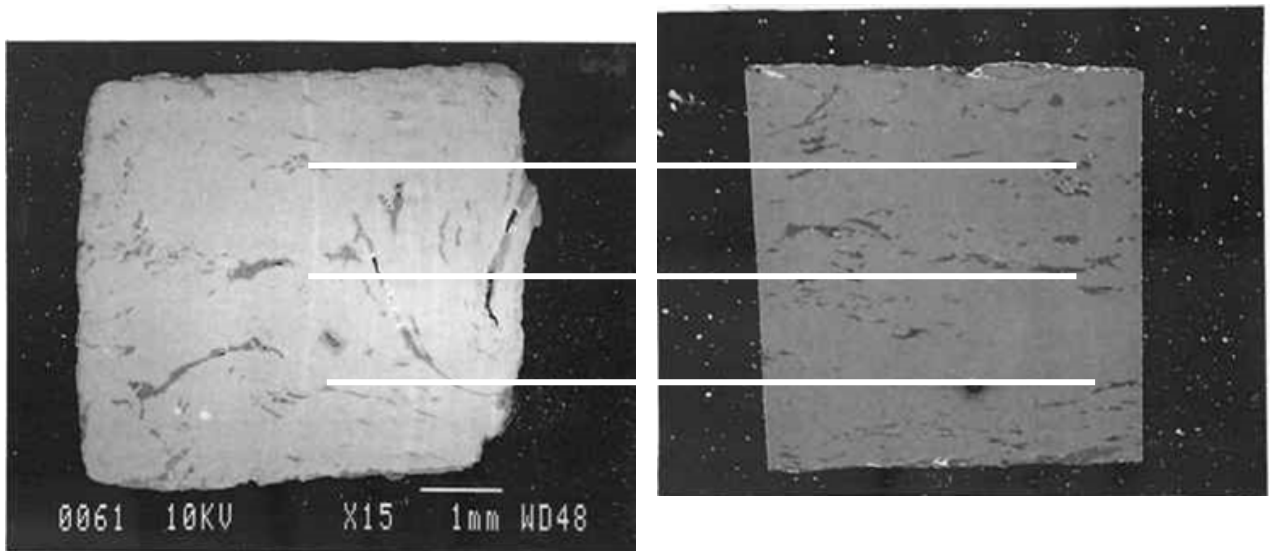


Fig.12 The flow of the inclusions of Cross-sectional (left) and longitudinal(right) direction

図 12 備中国分寺和釘中の非金属介在物の流れ（左図 輪切り方向 右図 長手方向）

金属介在物が認められる。

折返し鍛錬を1回実施した場合には、板厚の1/2厚に介在物が観察される。さらに折返し鍛錬を実施すると板厚1/2厚を対称軸としての1/4厚、3/4厚の位置に1回目の折返し鍛錬時の非金属介在物が観察されることとなる。このことから備中国分寺の和釘は少なくとも2回の折返し鍛錬がなされていることが、介在物の観察結果からわかる。

平塚らは<sup>11)</sup>は、頭部の形状から、室町時代に製造されたと推定した春日大社回廊の解体修理時に得られた和釘を用いて、その製法の推定を試みている。平塚らによる和釘の輪切り方向の非金属介在物の流れをFig.13に示す。和釘の断面のおおよそ1/4視野を示している。備中国分寺の和釘と同様に、非金属介在物が曲線を描いて流れている様子が観察される。主要な元素分布をFig.14に示す。FeO以外にAl、Si、Tiが検出されており、鍛造時に生成した非金属介在物であることがわかる。春日大社の釘は、備中国分寺の釘に比べこれら非金属介在物の間隔が狭い。介在物の存在位置を矢印で示した。青矢印部が1回目の鍛錬、黄色矢印部が2回目の鍛錬であり、赤矢印の3回目の鍛錬時に生成した非金属介在物を対称軸として存在している。以上のことから、和釘の場合の折返し鍛錬の回数は、2又は3回程度であったと言える。

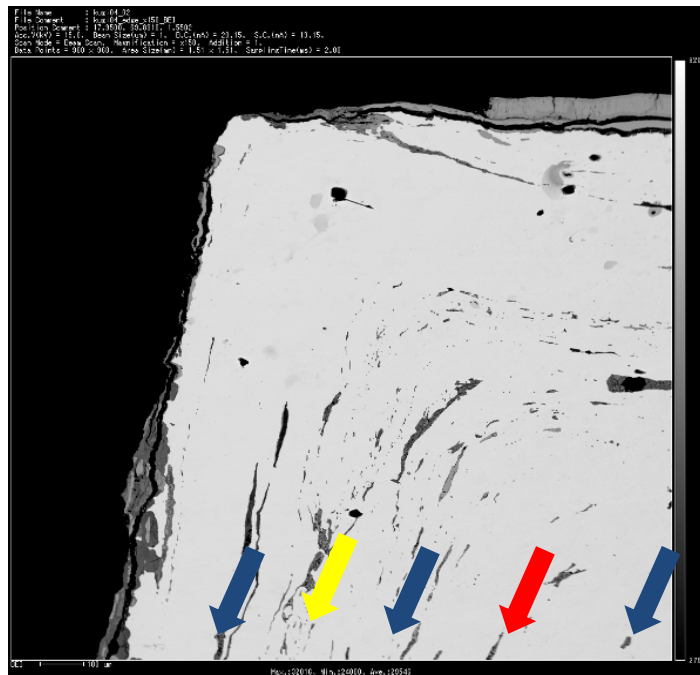


Fig.13 The flow of the inclusions in the nail of Kasuga-taisha<sup>11)</sup>

図 13 春日大社回廊の和釘中の非金属介在物の流れ<sup>11)</sup>

Al	BEI	Fe
O	Si	Ti

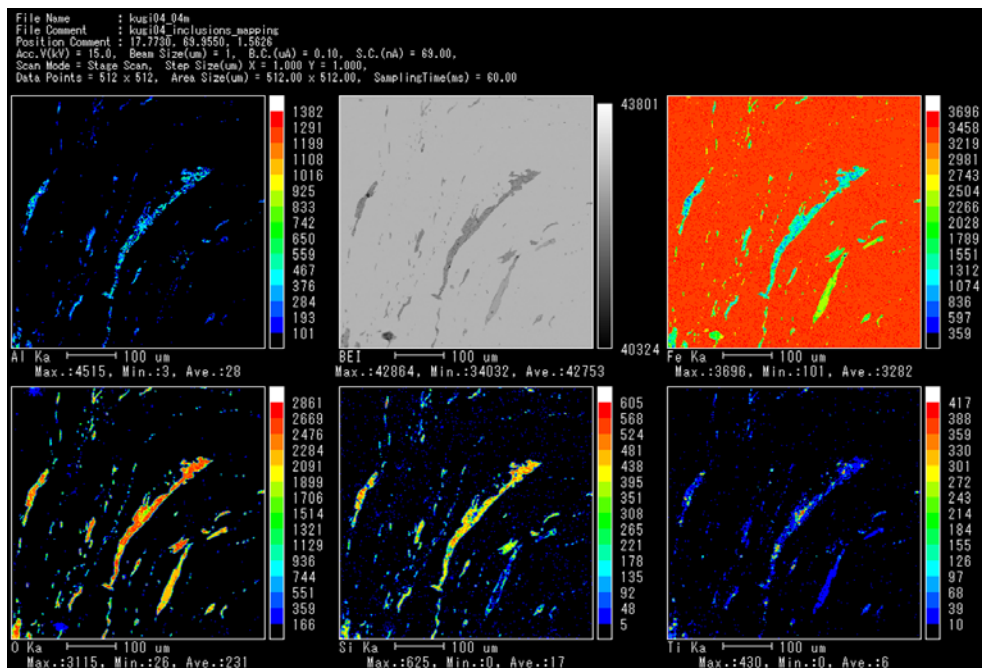


Fig.14 Elemental maps of the inclusions in the nail of Kasuga-taisha

図 14 SEM による非金属介在物の分布の観察結果

次に、造釘工程における頭部の造り出しについて考察する。頭部の造り出しは、第1章で述べたように、時代とともに簡略化してきた。これは、釘の需要に応えるため、大量生産が要求されたことによる。第1章序論で述べたように、巻頭釘が江戸時代には主流となった。新潟県三条で現代鋼による和釘の製造をされ



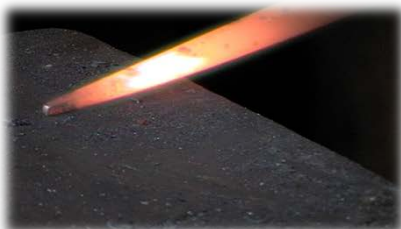
①巻頭釘の頭部を造るため、金床(かなとこ)の手前の角を利用して金槌で叩き、薄く広げていきます。



②広げた頭部の端を金床の奥の角を利用し、頭を巻き込み易いように少しだけ曲げます。



③・④和釘を裏返し、少し曲がった端に金槌を斜めに当てすくいあげるように巻き込んでいきます。通常ここまで一気に仕上げます。



⑤最後に和釘の先端を尖らせる為に頭部とは反対側を熱し仕上げて行きます。

Fig.15 Process of “Maki-gashira”

図 15 巻頭釘の製造工程

ている内山氏の頭部の製造方法を Fig.15 に示す。頭と先端を製造する 2 工程法である。江戸時代においても、現代の巻頭釘と同様な工程であったと考えられる。頭部の形状を巻頭とするために、金床の手前の角を利用して金槌で叩き、頭部をスプーン状に広げる。これを一気に巻き上げる。頭部は非常に肉厚が薄いので、ここで時間を要すると結晶粒が粗大化し、脆くなるので、この工程を迅速にすることがポイントとなる。

#### 4. 考察

##### 4.1 現代鋼による復元釘の問題点について

金床の平坦部で角棒の隣合う 2 面を交互に鍛打して延ばしながら、おおよそ 20 分かけて形づくる和釘と、線材を用いて製造する西洋釘とは、その組織の違いから性質は異なる。和釘は熱間加工による再結晶組織であるが、西洋釘は冷間加工である引き抜き加工後の熱処理工程は無いため、その組織は長手方向に伸びた歪を持つ繊維状組織で、断面と長手で観察した場合、その結晶粒は大きく異なる。また、その製造方法の違いから形状は、和釘の断面は四角形であるとともに先端に向けて徐々に細くなる傾向を示すが、西洋釘は頭から先端まで同じ直径の円柱状で、円柱の先端をとがらせ、頭を平坦につぶして製造する。表面の耐食性を比較すると、和釘は錆び難い上に、表面が酸化皮膜で覆われているが、西洋釘の表面は肌荒れ状態であり、そこを起点とし、或いは、露出した介在物を起点として錆びる問題がある。腐食を防止するために亜鉛メッキなどの表面処理などを施す場合や、塗料で覆うなど、対策を必要とする。このため西洋釘は、木材に打ち込まれると水分と酸素により錆びが生成し、体積が膨張する。これにより木材を傷めるばかりでなく、最後には自分自身が強度を失い、脆くなり崩れ去って、接合の機能を果たさなくなる。

しかし、現代の人々は、西洋釘の特徴を釘の性質のものであると認識しているために、酸化皮膜に覆われている釘は、内部も腐食が進んでいるものと理解するとともに、すぐに錆びて赤褐色を呈し、朽ちるとい現象が起きても、それを問題視しない。法隆寺の釘の錆び難さを知る機会がなければ、和釘の本来の特徴は知られることがなかったであろう。

和釘が錆び難く、鍛接が容易である和鉄、即ち包丁鉄により造られおり、現代鋼では実現し得ない特徴を有することに気づき、研究した井垣であるが、薬師寺の大改修には、包丁鉄を使用することを主張していない。高純度であることを和釘の特徴として、旧日本鋼管製 SLCM 材を原料に用いた。つまり和釘の錆び難い特徴を高純度鉄が代替できること、錆びの起点となる MnS 系非金属介在物量を制御することで錆び難さを発現できるとしている。この現代鋼である SLCM 材は、井垣が和鉄の耐食性を 5 段階にランク分けした I の領域にあり、最も小さい不動態維持電流値を示したことを、代替可能と判断した、一つの根拠としている。しかしこれは、第 2 章の緒言で述べたように、フェライト単相組織であれば、I の領域の不動態電流値を示す。つまり、この不動態維持電流値による区分は主に、結晶組織構造の違いを反映しているにすぎず、和釘の特徴の一部分を見ているにすぎない。和釘の最大の特徴は過飽和酸素であることによるものであり、現代鋼においては脱酸工程があることから、過飽和酸素である和鉄の復元は出来ない。

つまり、現代鋼の SLCM 材は、第 3 章 Table.3 に示したように酸素濃度は 0.0030 と低く、過

飽和ではない。常温で容易にマグネタイト皮膜を生成する能力は無い。井垣の復元は、その金属組織は再現したが、非金属介在物由来の P、Si、Mn、Ti 及び O が、古代の釘に比べて低値であり化学成分は再現していない。しかもそのほとんどは折返し鍛錬もされていないことから、そのために、使用環境が良好であれば、高純度鉄としての耐食性を示すが、一旦腐食が進行した場合は赤錆びに覆われ、膨張して朽ちるものであり、和釘と同様な働きを期待することはできない。つまり、百年持つものであるかは疑問である。

#### 4.2 たたら製鉄による復元釘の製造について

前章で述べた和釘の特徴を発現するための和釘の製造法は、過飽和酸素鋼の製造法であり、酸素を過飽和とするためには、表面の鉄を燃やしながら、溶解鉄と熔融 FeO が平衡する温度で操業することが必要となる。特に大鍛冶工程では、溶解鉄と熔融 FeO が平衡する条件下で炭素を脱炭させることがポイントとなる。和釘は刀と異なり、実用品であるので、作業を単純化して大量生産できる工程が必要となる。釘を形づくるための板材は、折返し鍛錬を 2 回ないしは 3 回実施する。その後、介在物や空隙が弧を描くよう曲線を描いて分布していることから、和釘の四角い断面と先端が尖った形状を効率的に得るために、板状に延ばした鉄塊から鑿で角棒を切出し、それを金床と金槌を用いて 90 度交互に回しながら伸ばし、先端を尖らせたと考えられる。これは現代の鍛冶屋においても見られる手法である。

#### 5. 結言

現代鋼を用いてはいるが、和釘の火造り工程は現代の鍛冶屋に巻頭釘の製法として伝授されている。この和釘の火造り工程に用いる素材を、たたら製鉄で製造した過飽和酸素鋼を用いることが和釘の復元につながる。日本古来の和鉄に関心を持った多くの研究者による研究成果と実際に用いられていた和釘を調査することから、和釘の製法を明らかにした。大鍛冶工程技術はいまだに復元されていないが、永田の研究により明らかにされつつある。

#### 参考文献

1. 寺島慶一：『鉄の技術と歴史』研究フォーラム第 19 回公開研究発表会，日本鉄鋼協会編，東京，(2014)，69
2. Yasuko Furunushi and Kazuhiro Nagata: Abstract of BUMA8,D-13,2013,Nara,Japan.
3. K.Nagsata and Y.Furunushi : CAMP-ISIJ Vol.27(2014)-786
4. 絵図にあらわされた製鉄・鍛冶の神像：金屋子神話民族館,1994
5. K.Nagata : Met.Technol(Jpn.) Vol.76(2006)No.11, p99
6. 俵国一、明治時代に於ける古来の砂鐵製鍊法, p107-123、丸善、昭和 8 年。
7. 榊藤夫：砂鐵及びその精鍊法,第 3 編第 2 章鍊鐵製造法, p83,山海堂,昭和 19 年。
8. 田部清蔵：語り部,自費出版,平成 9 年。

9. 無形文化財和鋼製作技術、映像、島根県教育委員会、作成年不詳（昭和初期）
10. 高橋一郎：奥出雲横田とたたら－奥出雲文庫 3－，植田軽印刷所，平成 2 年
11. S.Hiratsuka, K.Nagata and T.Watanabe:CAMP-ISIJ Vol.25(2012)-852

## 第6章 結論 Conclusion

### 1. 本研究の目的

和釘は、砂鉄を木炭で還元する『たたら製鉄』と『大鍛冶』の脱炭工程からなる日本古来の製鉄法でつくられた包丁鉄を鍛錬後、金床の平坦部で角棒の隣り合う2面を90度に交互に鍛打して延ばし成形するため、胴部の形状は四角形である。和釘は日本古来の法隆寺の金堂を初めとする重要木造建築物に用いられている。

和釘の最大の特徴は、その錆び難さであり、和鉄の特徴を最大限に活かした実用品であるといえる。この特徴は現代鋼では代替できず、建築物の保存修復の際には、和釘は再利用されるべきであるとともに、製造法は建築技術と共に、後世に伝承する必要がある。

しかし、和釘は日本刀のような美術工芸品ではなく、実用品であること、日本古来の建築物は釘を一本使っていない、との風聞があることから、実際には大量の釘がその強度を維持するために用いられているにも関わらず、関心は薄い。また、重要木造建築に用いられていた和釘は貴重な文化財であり、入手して調査することが困難なため、その報告も限られる。

この最大の特徴である錆び難さについて、井垣はホウ酸系緩衝液中で測定したアノード分極曲線から、和鉄が非常に小さい不動態維持電流を示し、高い耐食性を持つ事を示した。そして、和鉄の表面に形成されるマグネタイト ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) の酸化皮膜である「黒錆」の形成が腐食の進行を抑制しているとした。しかし、その存在は確認されていない。筆者も古代の和釘は鍛錬工程で生成した皮膜に覆われていることに着目し、備中国分寺に用いられた和釘の皮膜構造を現代鋼に生成する皮膜構造と比較した。その結果、現代鋼の $\alpha$ -鉄とウスタイト ( $\text{FeO}$ ) の界面は凹凸が大きく、穴も存在し、密着性が劣るが、和釘の $\alpha$ -鉄と  $\text{FeO}$  の密着性は良好であり、しかも結晶サイズ 10nm 程度の微細な多結晶  $\text{FeO}$  で覆われていることを確認した。これらは明らかに、初期酸化に違いがある事を示している。

本研究の目的は、錆び難く、鍛接が容易である和鉄の特徴が、何によるものか、そして、それは和釘の製造工程のどこで生み出されているかを、明らかにすることである。

### 2. 本研究の結果

奈良時代から現代までの建築用和釘の化学成分の文献値をまとめると、酸素濃度が高い特徴を示す。これらの分析値は化学分析により試料全体を分析しているのだから、鉄に溶解している酸素の他、 $\text{FeO}$  やファイヤライト ( $2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$ ) などの非金属介在物中の酸素を含めて測定している。そこで、本研究では微小領域分析装置 (EPMA) を用いて、介在物を含まない  $1\sim 5\mu\text{m}$  径の範囲で鉄相中の溶解酸素濃度を測定した。鉄相中の酸素濃度は  $0.15\sim 0.38 \text{ mass } \%$  であった。純鉄中の酸素溶解度は、 $\delta$ -鉄で  $0.0084 \text{ mass } \%$ 、 $\gamma$ -鉄で  $0.003$



mass %、 $\alpha$ -鉄はさらに小さい値であり、和釘中の酸素濃度は過飽和になっていることを明らかにした。

大鍛冶工程の本場では、1528°Cを超える温度で鉄塊を回転する事により表面を溶融・凝固させ、溶融状態では鉄と溶融 FeO が接触して平衡状態近傍にある。 $\delta$ -鉄と FeO は酸素濃度 0.16 mass %に共晶点を持つ。EPMA による測定値は、この平衡近傍にあり、酸素が室温で過飽和である事を示している。最も酸素濃度が高い備中国分寺の和釘中では FeO の非金属介在物が大きく成長していたことは、過飽和酸素濃度の影響である。

さらに非金属介在物及び酸化皮膜生成への過飽和酸素濃度の影響を、透過電子顕微鏡を用いて詳細に観察した。特に、酸化皮膜の生成においては、過飽和酸素の鉄が室温で  $\alpha$ -鉄と Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>に分解するので、母材との最界面には Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>が存在すべきであることに着目した。

本論文は第1章「序論」と、第2章から第4章及び第5章「和釘の製造」と第6章「総論」で構成する。

第1章「序論」では、和鉄及び建築用和釘の特徴、西村らによる法隆寺の五重塔及び金堂の釘についての報告（1955年）、堀川らによる法隆寺金堂6点、平等院鳳凰堂10点（天喜元年：西暦1053年に作られた極取付釘）、明通寺三重塔2点（室町時代の文安6年：西暦1450年頃の一層勾欄架木笹金具止めと極取付釘）、京都醍醐寺五重塔6点、<sup>おとなし</sup>鳴無神社拝殿4点（寛文3年：西暦1663年の極釘）、合計28点の西暦607年から1800年にわたる釘の調査結果（1962年）、さらに、荊山による室町時代の竹林寺本堂の垂木舎桁止釘（永世8年：西暦1511年）、江戸時代の国前寺の庫裏の庇化粧垂木止め釘及び現代の巻頭釘（昭和62年：西暦1987年）の冶金学的調査結果（1982年）等の先行研究における炭素濃度から推定した製造法の評価と本研究の目的を述べた。

第2章「建築用和釘中の過飽和酸素の存在」では、母相のフェライト素地の酸素濃度に着目した。化学分析方法による酸素定量値は、非金属介在物の残存量に左右されるため、非金属介在物を含まない鉄相中の酸素濃度を微小領域の定量分析装置、電子線マイクロアナライザーを用いて測定し、和鉄とは炭素濃度が不均質で、溶解酸素は過飽和であることを明らかにした。

続いて第3章「和釘中の過飽和酸素が非金属介在物の生成及び成長に及ぼす影響」と第4章「和釘中の過飽和酸素が酸化皮膜形成に及ぼす影響」第4章では透過電子顕微鏡により、和釘を詳細に観察し、過飽和酸素が非金属介在物及び酸化皮膜生成に及ぼす影響を明らかにした。

では、溶解酸素が過飽和となる操業条件下では非金属介在物は FeO を主体とすることに着目し、釘中の非金属介在物組成から和鉄の製造条件を明らかにした。鉄は過飽和酸素により、その反応熱で鋼材表面の温度を上昇させ融解する。したがって鍛造により、母材との密着性を良好にしている。また、加熱加工時にファイヤライト非金属介在物の一部が溶融していることから、これが加工による歪を緩和すると同時に、釘鍛造温度がファイヤライトの融点近傍で行われた事を示した。

では、和釘の母材との界面に約  $1\mu\text{m}$  の厚さの  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  が存在することを、電子顕微鏡を用いて実証した。これは過飽和酸素を溶解する鉄が常温で緻密な  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  を界面に分解生成するもので、この密着性は過飽和酸素によることを明らかにした。さらに、鍛錬時に外層に生成した微結晶の  $\text{FeO}$  皮膜が保護被膜として釘全体を包み込むことで外界の酸素との接触を遮断し、その後の腐食を抑制することで耐食性が向上するとした。

第5章「和釘の製造」では、包丁鉄を原料に、折返し鍛錬が1~2回行われた後、棒鋼を平らな金床上で延ばして和釘を製造した事を明らかにした。

第6章「結論」では、以上の研究を総括し、和釘の錆び難く、鍛接が容易であるという、和鉄の特徴を最大限に活かした実用品であることを示した。この特徴は現代鋼では代替できず、復元時に和釘は再利用されるべきであるとともに、和釘の製造技術は歴史的建造物の建築技術と共に、後世に伝承する必要がある、本論文の保存科学的意義を述べた。

### 3. 本研究の保存科学的意義

現代の釘は引き抜き加工したままの頭から先端まで同じ径の円柱状の線材を用いて、その先端をとがらせ、頭を平坦につぶした形状のものである。引き抜き加工より、表面は肌荒れた状態であり、そこを起点としてすぐに錆びる。錆が膨張することで、木材を傷め、最後には強度を失い、脆くなり崩れ去っていくものである。現代の人々が認識する釘は、すぐに錆びて赤褐色を呈し、朽ちるものである。一方、研究の対象とした建築用和釘は錆び難く、表面は使用環境により腐食しても内部は健全である特徴を持つ。

法隆寺の釘を始め、和鉄が錆び難く、鍛接が容易であるという、現代鋼では実現し得ない特徴を持つことを明らかとした井垣であるが、薬師寺の大改修には、旧日本鋼管製 SLCM 材を用いている。つまり高純度鉄が高耐食性を示す経験及び起点となる MnS 系非金属介在物量を制御した現代鋼を用いて和釘を復元したわけである。この現代鋼は、和鉄の耐食性を5段階にランク分けした I の領域の最も小さい不動態維持電流を示したことを一つの根拠としているが、フェライト単相組織であれば I の領域の不動態維持電流を示す。つまり、この不動態維持電流値による区分は主に、結晶組織構造の違いを反映しているものであり、和釘の特徴の一部を評価しているにすぎないことが、先行研究を評価した本論文の研究から明らかである。

つまり、現代鋼の SLCM 材は、その金属組織は再現しているが、和釘の特徴のすべてを満足しているものではない。非金属介在物由来の P、Si、Mn、Ti 及び O が、古代の釘に比べて低値である。一旦腐食が進行した場合は赤錆びに覆われ、古代の釘と同様な働きを期待することはできない。つまり、和鉄中の非金属介在物の働きや、母材の成分から、百年持つものであるか疑問である。和釘が錆び難いことは知っていても、和鉄と現代鉄の根本的違いを解明し、現代鋼で復元することに懸念を表明する研究者は出現していない。その上、和釘は再利用されるべきのものであると主張しても、解体時の回収の手間、あるいは原材料の入手が困難なことから、現代製鉄法による釘に頼らざるを得ない事実もある

日本は、最古の法隆寺金堂、五重塔をはじめとして、世界中で最も多くの木造建造物を有し、7世紀の終わり頃から、これらの遺構は代々受け継がれ保存されてきたものであり、これらの世界的遺産をさらに後世に伝えていくことは、我々に課せられた使命、保存科学の意義そのものである。そこで使われている和釘は、実際には、和鉄の特長を最大限に活かした実用品であること、しかも修復時に再利用できるものである。

本研究では和釘の特徴を金属組織、非金属介在物及び酸化皮膜構造に分けて、科学的に詳細に究明し、目に見える形とした。和鉄の最大の特徴である錆び難さの発現機構を明らかにしたことは、重要木造建築物を保存修復する際に、どのような和釘を選択すべきかの選択基準となり、さらに製造法を保存・復元へと繋げることは、文化財の保存科学として重要な研究領域となり、今後の文化財の保存に関する科学的な研究として、その方向性を提示するものである。

## 謝辞

本研究にあたり、ご指導賜りました東京藝術大学及び東京工業大学永田和宏名誉教授に深く感謝の意を表します。本研究を進める過程でご指導、ご鞭撻をいただきました東京藝術大学大学院美術研究科文化財保存学専攻 桐野文良教授に感謝申し上げます。同時に、本論文をまとめるにあたり東京藝術大学大学院美術研究科文化財保存学専攻 稲葉政満教授、木島隆康教授、文化庁文化財部参事官付主任文化財調査官、上野勝久先生にご指導をいただきました。

また、本研究を進めるにあたり、断面試料作製、EPMAによる酸素濃度の定量分析、高分解能走査型顕微鏡及び電子線マイクロアナライザーによる観察にご協力いただいたJFEスチール(株)スチール研究所山下孝子博士にお礼申し上げます。薄膜試料作製及びTEM観察は物質・材料研究機構(NIMS)の微細構造解析プラットフォームテーマとして、設備技術代行申請にて実施するにあたり、中核機能部門 電子顕微鏡ステーションをご紹介いただきました国際ナノアーキテクトニクス研究拠点 三留正則博士、テーマを受理していただきました電子顕微鏡ステーション長 竹口正樹博士及び所属の皆様、特にFIB試料作製では中山佳子さま、TEM観察では伊坂紀子さま並びに長谷川明さまにご協力いただきました。

最後に研究を遂行するにあたり、ご協力、ご指導いただいた東京藝術大学大学院保存科学研究室の皆様に深く感謝申し上げます。