

明初期に鑄造された洪武大砲の金属組織学的調査

鄭 巍 巍^{1,*} 庄子哲雄¹ 糸藤春喜² 張 建華³

¹東北大学未来科学技術共同研究センター

²東北大学大学院工学研究科 ACS センター

³中国山西省芸術博物館

J. Japan Inst. Met. Mater. Vol. 80, No. 3 (2016), pp. 176–185

© 2016 The Japan Institute of Metals and Materials

Metallographic Study of *Hongwu* Cannon Casted in the Early Ming Dynasty

Weiwei Zheng^{1,*}, Tetsuo Shoji¹, Haruki Itofuji² and Jianhua Zhang³

¹Frontier Research Initiative, New Industry Creation Hatchery Center, Tohoku University, Sendai 980–8577

²ACS Center, Graduate School of Engineering, Tohoku University, Sendai 980–8577

³Shangxi Province Art Museum, Taiyuan 030001, China

The purpose of this study is to analyze the microstructure and chemical composition of the oldest heavy section cast iron cannon in China, which was manufactured at the early Ming dynasty in the year of 1377 with the inscription of *Hongwu*. It is worthwhile to study any characteristic casting processes and advancement of the heavy section casting technology during the Ming dynasty because the cannon technology could be developed based upon the leading technology of that age. This cannon has been preserved and displayed at Shanxi Province Art Museum. Some microstructural analysis was performed on site by use of portable grinding and polishing tools for the metallurgical examination. In addition, more detailed metallurgical examination by EDX, XPS, high temperature optical microscope (OM) and DSC analysis was performed on a small sample taken from the cannon. Chemical analysis was also performed on the grinding chips and powder collected during the metallurgical surface preparation. A thermodynamic phase diagram was calculated by CALPHAD method for the material with the same chemical composition as measured. After the detailed metallurgical examination and chemical composition analysis, it turned out that the cannon has a chemical composition range of minor elements as: C: 1.36–1.8 mass%, S: 0.58–0.78 mass%, P: 0.61–0.81 mass%, Si: 0.45–0.61 mass%, and shows a uniform hypereutectoid microstructure. Taking into account the evidence of no microstructural gradient from a surface to inside which is not common in ancient decarburized cast iron, the cannon is highly likely to be made by a cast steel rather than by a cast iron.

Non-metallic inclusions are observed both by OM and by a scanning electron microscope (SEM) on the sample. A high temperature optical microscope with an *in-situ* heating capability was used to directly observe any phases with a lower melting temperature. Also DSC analysis was performed on the sample to examine any phase change at some specific temperature. Based upon these observations and analysis, it was concluded that the *Hongwu* cannon was made by cast steel with a hypereutectoid microstructure. This microstructure contained a eutectic phase in pro-eutectoid cementite, which suggests a formation of steady Fe–Fe₃C–Fe₃P with a low melting temperature of 1227 K. This finding strongly suggests that, instead of cast iron technology, cast steel technology had already existed and was put in use for heavy-section cannon production during early Ming Dynasty in China. [doi:10.2320/jinstmet.J2015060]

(Received September 4, 2015; Accepted November 12, 2015; Published January 15, 2016)

Keywords: *Hongwu*, Ming dynasty, cast cannon, chemical composition, hypereutectoid microstructure, decarburized cast iron, cast steel

1. 緒 言

1377年に鑄造された洪武大砲は、中国に現存する最古の在銘鑄造大砲として知られ、現存する4門の中の1門は山西芸術博物館に展示されている。洪武大砲は、明代初期において国の軍事組織管轄下で製造された当時としては大型厚肉の大砲である。しかしながら、この洪武大砲に関する研究は、大砲の紹介や製造された明の背景および一部の構造調査のみに留まっており¹⁻⁴⁾、現在まで大砲に関する金属組織学的調査は限られている⁵⁻⁷⁾。

武器としての大砲においては、農具等に比して材料の靱性や強度についてより高い性能が要求されることは言うまでもなく、大砲の鑄造には、当時最高の鉄鋼精錬ならびに鑄造技術が反映されていると考えられる。したがって、中国最古の在銘鑄造大砲の金属組織学的調査研究は、明代におけるこれらの技術水準に関する多くの知見を得ることが期待される。

本研究では、明代における大砲製造に反映されている鑄鉄製造技術水準を調べる目的で、洪武大砲の金属組織的調査を行った。調査は、化学組成、鑄造組織観察、ならびに複数の機器分析により元素マッピング、元素の化学状態を調査し、組織との対応より組織の同定を行い、高温顕微鏡ならびに熱分析装置により確認を行った。その結果、洪武大砲は当時一般的であった鑄鉄ではなく、過共析組織を有する鑄鋼である

* 東北大学研究生 (Research Student, Tohoku University)

可能性が高いことを示すと共に、低融点組織の存在を見出したので、その結果について報告する。

2. 洪武大砲の概要ならびに金属学的調査手法

2.1 洪武大砲の外形構造と特徴

本研究の対象である洪武大砲は、現在山西省芸術博物館に展示されている。その外観を Fig. 1(a)に示す。概略寸法は内径 210 mm, 外径 330 mm, 長さ 1000 mm であり、砲身が太く、短い。いわゆる臼砲に属する火器である。洪武大砲の砲身中段には、鑄出された「大明洪武十年丁巳季月吉日平陽衛」⁸⁾の銘文があり、明洪武十年(1377年)平陽衛(現山西省臨汾市)にて製造されたことを示している。Fig. 1(b)は、その銘文である。

Fig. 1(a)に示される外観を見ると、鑄肌には多くの凹凸があり、鑄造時に砂型表面での熔融鉄の流動性が必ずしも高くなく、またガスの発生も多かったことが推察される。一方、表面は茶褐色のさびに覆われているが、約 650 年前の鑄肌とは思えない程錆の進行が見られない。外観の鑄バリから、鑄型は長手方向に三段に分かれ、砲身の周方向に対して三分割されていたと推定される。砲尻(薬室)部は、鑄バリが縦に 4 本見られ、周方向に 4 分割されている。後述する湯口位置や鑄バリの情報を総合すると、洪武大砲は、一体として鑄造された可能性が高い。薬室上側中央には点火口(火門)が設けられており、周辺には鑄かけが見られる。砲身内部よりその部分を観察すると、段付き矩形の成型品が挿入され鑄ぐるみされている構造を有していることが分かる。また砲身中央部の両側に移動用と思われる 2 本の砲耳が鑄かけにより接合され、砲耳の上部中央に楕円形の破断面を観察することができたが、この部分は、湯口部に相当したと推定され、鑄型より取り出したのちに、凝固した湯道の一部を高温時に打折除去した跡と思われる。鑄込みは当時多く見られた大型の梵鐘とは異なった手法を用いたように想定される。すなわち、砲口を上薬室を下にして先述のように長手方向中央よ

りやや下部より対称の位置の 2 ヶ所の湯口より注湯し、砲口部上面が凝固自由表面であった可能性が高い。そのため、砲口上面の鑄肌は特に荒れている。

2.2 洪武大砲の金属学的調査手法とその手順

始めに大型鑄造品における各部位における金属組織的類似性あるいは相違性を明らかにするために、大砲の凝固自由表面と考えられる砲口部の 1 ヶ所(Location 1)と、薬室点火口部材の鑄ぐるみのために行われたと思われる鑄かけ部の 1 ヶ所(Location 2)を金属組織調査対象とした。また Location 3 において、鑄造時に形成された小突起部より、小片試料を採取した。それぞれの位置を Fig. 1(a)に示す。金属組織学的調査は、下記六つの手法により行った。

(1) 金属組織観察の前処理として実施され、大砲表面の研削時に採取された研削粉についての化学成分分析。

(2) 携帯型デジタル金属顕微鏡による現地での大砲表面の金属組織学的調査。

(3) 採取小片についての金属顕微鏡ならびに走査型電子顕微鏡による金属組織学的調査。

(4) 上記組織観察部についての EDX ならびに XPS による元素マッピングと各成分の化学的状態の評価。

(5) 高温光学顕微鏡による昇温過程での低融点組織形成の直接観察と熱分析装置による相変化の確認。

(6) Thermo-Calc による相平衡状態図に関する評価。

2.2.1 化学成分分析のための試料採取と分析法

化学成分分析は、後述する携帯型光学顕微鏡による表面組織観察の前処理のための研削時に採取された粉末について行われた。具体的には、回転式研削機 (Emax Evolution, Nakanishi) と Minitor Co., Ltd の超硬砥石を用いて調査対象部の表面層を研削し、この際の研削粉をビニール袋で覆ったマグネットより磁氣的に捕集し、注意深くビニール袋を反転させて試料を採取・保管した。分析に際して、表面に付着している研磨剤や表面付着物を除去するために、アセトンなら

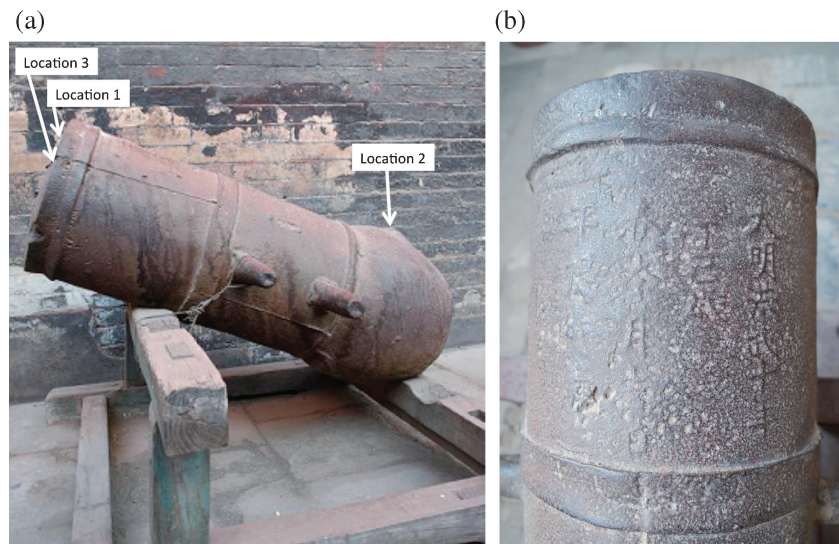


Fig. 1 (a) Appearance of cannon cast in Hongwu 10th year (1377) and (b) the inscription.

びに蒸留水にて超音波洗浄を行い、十分に乾燥した後に、以下の化学成分分析用に供した。化学成分の C, S の分析は、それぞれ JIS G1211・3, JIS G1215・4 燃焼・赤外線吸収法に準拠し、堀場製作所 EMIA-320V 装置を用いて実施した。Si, P, Mn, Mo 等の諸元素は、JIS G1258・1 ICP 発光分光分析法に準拠し、島津製作所の IPS-7510 装置を用いて実施した。

また捕集された研削粉末の質量より、研削、研磨面を円と近似して、その研磨深さ、すなわち、組織観察面の表面からの深さを推定した。推定研磨深さは、それぞれ調査位置 Location 1 と Location 2 で、それぞれ 0.7 mm および 1.1 mm であり、表面の錆肌を荒れならびに酸化物を除去した金属面を観察した。

2.2.2 金属組織学的調査法

上記で得られた研削面に対して、同じ回転式研削機にて 120 番より 2000 番までの水研磨紙を用いて鏡面度を向上させ、金属組織学的調査のための最終仕上げ研磨は、1/2 μm ダイヤモンドペーストとした。このようにして得られた鏡面は 4% ナイタル液を十分に含ませた脱脂綿にて拭きながら、軽く腐食し、組織を現出させ、携帯型デジタル顕微鏡 (SCALAR 社製 DG-3x 倍率 25~200 倍) にて金属組織を観察し、附設の記録装置 (CF: Compact Flash Memory Card) に観察倍率とともに記録した。組織を写真撮影後、調査対象部位が水平に近い場合には、携帯型ショア硬度計 (Hard Scope, Imai Testing Machine MFG Co. Ltd. Japan) にて硬度測定を行った。10 点を測定し、その平均値を評価した。また Location 3 において採取された小片については、標準型の卓上マイクロ・ビッカース硬度計により顕微鏡下で特定の微小領域について硬度測定を行い、その両者の比較を行った。

2.3 採取小片についての詳細金属組織調査と機器分析による化学成分分布調査

砲口 Location 1 近傍の突起部 (Location 3) より採取した小片試料については、実体顕微鏡ならびに光学顕微鏡による組織観察を行った。合わせて、走査型電子顕微鏡 (SEM), エネルギー分散型 X 線分析 (EDX) ならび X 線光電子分光分析法 (XPS) による詳細組織観察と局所的化学成分分析と化学的状態解析を行った。使用した SEM 装置は、HITACHI 製大電流ショットキーエミッション型 SU-70 であり、EDX 分析は、附置の EDAX 社製エネルギー分散型 X 線分析装置 Genesis APEX2 を用いた。分析条件は、ビーム加速電圧 20 kV で、分析は付属のソフトウェア Genesis Imaging / Mapping Version 6.41J を用いた。また XPS 装置は、Ulvac-phi Quantum 2000 を使用し、X 線照射径 100 μm とし、試料表面清浄のために、0.5 kV Ar イオンビームを 1 分間照射後に分析に供した。また標準型の卓上マイクロ・ビッカース硬度計により顕微鏡下で特定の微小領域について硬度測定を行い、現地における結果と比較した。

2.4 高温光学顕微鏡による加熱昇温下での組織観察と熱分析装置 (DSC) による相変化の評価

高温光学顕微鏡下での組織観察における昇温速度は、2 段階で行い、それぞれ温度 (T) が、室温~1273 K までは 100 K/min で、1273~1573 K は、10 K/min である。加熱方法は、集光加熱であり温度の測定は、坩堝の温度を計測している。試料温度は、実験の写真中の坩堝の温度よりは、若干低い温度であると思われる。また、観察環境は酸化を最小限にするために Ar+2% H₂ の環境で実施された。合わせて、組織の変化、特に相変化をその場で計測できる方法として DSC 熱分析法による評価を行い、直接観察の結果と合わせて低融点組織の存在の有無を検討した。分析は、高温熱分析装置 DSC (Netsch DSC 404C) であり、参照物質はプラנקである。熱流量 (w) は、質量が異なる試料間の発熱および吸熱の比較を容易にするために質量で規格化した。したがって単位は、mW/mg である。

2.5 Thermo-Calc による相平衡計算

CALPHAD 法に基づく熱力学平衡計算および状態図計算を行うための統合型熱力学計算システム、Thermo-Calc により相平衡図を計算し、観察あるいは分析結果の解釈に供した。熱力学データベースは、Thermotech 社製 TTFE6 を用いた。

3. 調査結果

3.1 化学成分分析ならびに現地硬さ測定

化学成分分析ならびに現地にて実施した硬度測定結果について述べる。各位置から得られた研削粉の成分分析結果を Table 1 に示す。Location 1 における炭素量は 1.71 mass% であり、一方、点火口部材の鋳くるみ部の鋳かけ部 (Location 2) は、表面がほぼ同じ 1.80 mass% であり、研削後期に少し内部より採取された試料は若干低めの 1.36 mass% を示している。ケイ素の含有量はそれぞれの試料で変動があるが、0.45~0.61 mass% 程度である。マンガンは、0.03 mass% であり、硫黄の量に比して少なく MnS の形成は困難であったと判断され、組織観察結果で確認できなかったことと整合する。また現位置で表面がほぼ水平な Location 2 について、携帯型ショア硬度計による硬度測定を行った。測定は、10 点計測の平均値として HS42 であった。この数値をビッカース硬度に換算すれば HV300 となり、一般的なパーライト組織の硬さと整合性のある結果とな

Table 1 Chemical composite of *Hongwu* cannon.

Sample		C	Si	P	S	Mn	Mo	N	Fe
Upper of cannon (Location 1)	Surface	1.71	0.45	0.612	0.033	0.03	0.04	0.01	R
	Inner	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA	NA
Bottom of cannon (Location 2)	Surface	1.80	0.61	0.816	0.032	0.03	0.10	0.11	R
	Inner	1.36	0.57	0.684	0.034	0.03	0.09	NA	R

R: Residue Unit: mass%

っている。

3.2 砲口と薬室鑄かけ部の現位置金属組織観察

砲口部 (Location 1) と薬室鑄かけ部 (Location 2) における金属組織の観察結果を、それぞれ Fig. 2(a) と (b) に示す。双方の組織写真は、着色している下地母相組織と白色の網目状の組織を示しており、網目のサイズは異なるものの、基本的には同様な組織である。具体的には、着色している母地部分はパーライトで、白い網目の部分は初析セメンタイトとみられる。初析セメンタイトの網目寸法は、旧オーステナイト粒径によるが、平均初析セメンタイト網目寸法は、Location 1 および 2 において、それぞれ $143\ \mu\text{m}$ ならびに $44\ \mu\text{m}$ であり、異なることは明瞭である。薬室点火口鑄くるみ部の鑄かけ部は、炭素量が若干少なく、また砲身部に比して溶けた金

属量から考えても冷却速度が速かったことが容易に想定され、その結果としてこのような粒径の相違に現れたものと思われる。先に述べた本大砲の炭素量 ($<2.1\ \text{mass}\%$) から考えて当然のことではあるが、ここで改めて記すべき点は、鑄鉄固有の黒鉛の析出はどちらの組織にも見られていないことである。網目状白色組織がセメンタイトであることの確認を以下に示す。

3.3 採取小片試料についての詳細組織観察と化学成分分布調査

中国古代鑄鉄の熱処理技術を遡ると、鑄鉄脱炭鋼⁹⁻¹¹⁾ という材質があることは知られている。これらは、凝固後の鉄鉄を酸素雰囲気下で熱処理し、脱炭により表面層を鑄鉄組成から鉄鋼組成に変質させて得られる鉄鋼材料である。今回、現

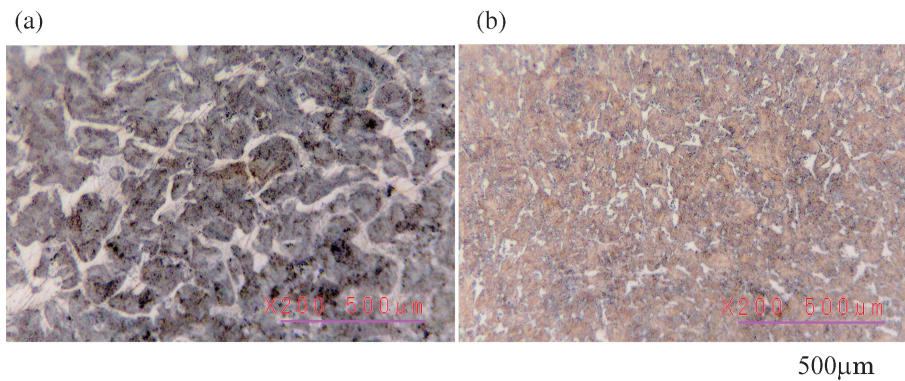


Fig. 2 Microstructure observed at (a) Location 1 and (b) Location 2.

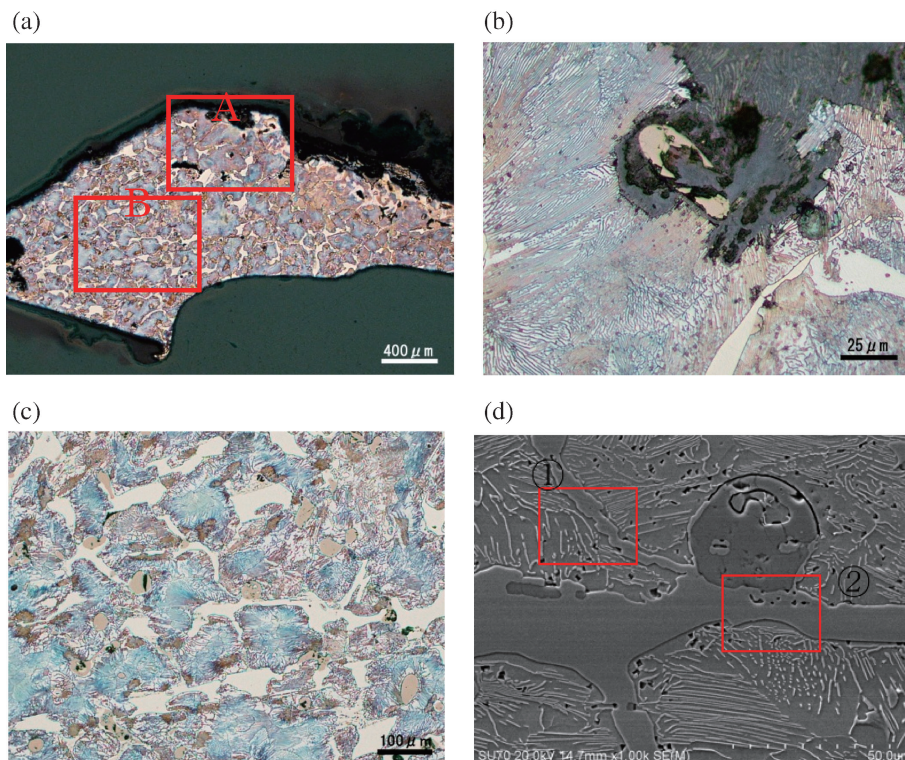


Fig. 3 (a) Microstructures observed at regions A and B, (b) enlarge microstructure observed at the region A, (c) enlarge microstructure observed at the region B and (d) microstructure showing a typical cementite, pearlite and spherical inclusion observed at the central region in Fig. 3 (c) (Detailed EDX analysis at the red box regions ① and ② will be shown later).

位置の洪武大砲表面で観察された金属組織がこのような熱処理技術によって得られたものか否かを調査するためには、表面から内部に向けての脱炭による組織的勾配の有無を知ることが不可欠であり、その目的で、砲口 Location 1 近傍より微小片試料を採取した。Fig. 3(a)は、光学顕微鏡による小片断面の金属組織図である。Fig. 3(b)は、Fig. 3(a)のA部の拡大組織図である。右上の凹にある黒い部分は、ノロあるいは酸化スケールと判断される。同様のものが同A部の内部にも見える。この部分の主組織は白い帯状の部分と、着色したパーライト結晶粒組織である。Fig. 3(c)は、Fig. 3(a)のB部の詳細金属組織観察であり、同様に白い帯状あるいは部分的には塊状の組織と着色されたの粒組織、そして一部に球形粒状の黄色介在物が観察される。Fig. 3(d)は、組織の詳細を調べるために Fig. 3(c)の中央の一部をさらに拡大した走査型電子顕微鏡組織図であり、図中には、後ほどEDXにより詳細な元素分析を行った場所2ヶ所を示す。①は、初析セメンタイトの帯状組織と層状パーライト組織、②は、パーライト内に初析セメンタイトに隣接して形成された球形介在物を含む組織である。初析セメンタイトであることの確認のために微小ビッカース硬度計(荷重 50 g)を用いて、同

組織のみの硬度を測定した。結果は、白色帯状組織の硬度はビッカース硬度で HV1156 であり、同時に測定した母相のパーライト組織の硬度、HV313 に比して極めて高い値を示す。この値は、一般的にセメンタイトの硬度として報告されている値に相当する硬度を示し、この帯状組織がセメンタイトであることを支持している。しかしながら、詳細に観察すると、その内部には、濃淡の異なる析出相が確認されており、セメンタイト相以外の相の存在が示唆される。

3.4 EDX ならびに XPS による析出物等の成分分析

Fig. 3(c)に示した組織について、それぞれの組織の詳細を探るべくEDXにより組成分析を行った。その結果を Fig. 4(a)および(b)に示す。比較的低倍率の観察結果であり、Fig. 4(a)は、観察領域内の主要元素を示しており、主成分のFeに加えて、C, Si, P, Sのピークが観察される。Fig. 4(b)は、これらの元素の分布を組織との関連で2次元マッピングしたものである。リンと硫黄の偏在が明瞭であるが、それぞれは、異なる組織に偏在している。前者は初析セメンタイトと思われる白色帯状組織の一部に含まれているが、硫黄は、比較的円形の黄色介在物と対応しており、鉄との共存も

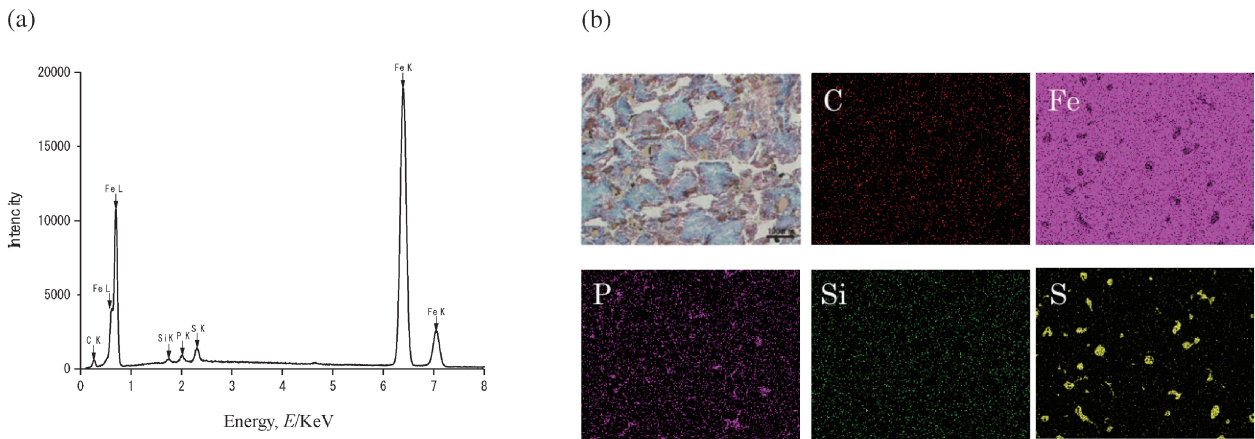


Fig. 4 (a) Result of EDX analysis at the region of Fig. 3(c), and (b) results of mapping analysis by EDX in the region of Fig. 3 (c).

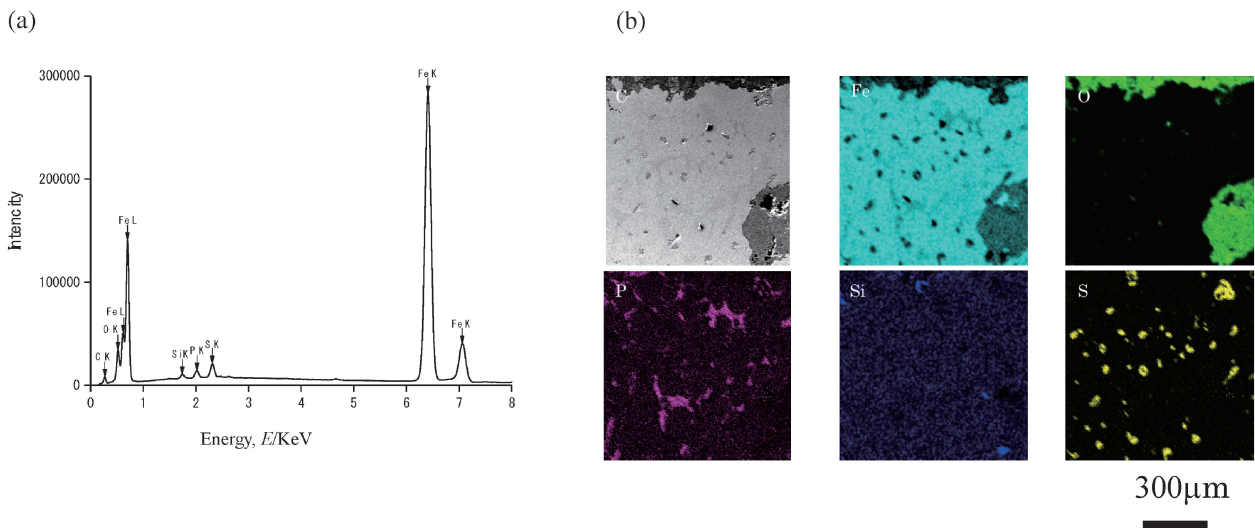


Fig. 5 (a) Another Result of EDX analysis and (b) results of mapping analysis by EDX at the near surface region with oxides in the region A in Fig. 3(a).

確認できることから、硫化鉄(FeS)として晶出したものと考えられる。Fig. 5(a)および(b)に、異なる場所における結果を示す。Fig. 5(a)は、観察部全体の主要元素を示しており、表面における酸化物、ならびにスラグ巻き込み部の酸素を除けば、基本的にはFig. 4(a)と同等、Fe, C, Si, P, Sである。一方、Fig. 5(b)は、各元素の分布を示しているが、Fig. 4(b)に比して、リンおよび硫黄の偏在が顕著である。右下の塊状のものは、スラグ巻き込みであり、酸素の存在が明瞭である。Fig. 4(b)と同様に、リンは不定形帯状初析セメンタイト内の一部に分布している。硫黄は丸みを帯びた塊状介在物と一致しており、先と同様に硫化鉄 FeS と判断される。またケイ素も不定形で一部酸素の存在と一致していることより、SiO₂ が存在している可能性も否めない。次にFig. 3(d)に示した組織の①および②部について、さらに詳細に成分の偏析と組織の対応を分析した。結果をFig. 6に示す。Fig. 6(a)は、Fig. 3(d)に示す①のEDX分析結果を示したもので、帯状初析セメンタイト組織内に多くの層状のリン偏在が見られ、共晶形成組織と極めて類似している。この部分には、鉄、炭素の存在も確認されていることより、凝固が進行して炭素濃度が高まった残留溶融鉄部に不純物のリンが濃縮し、Fe-Fe₃C-Fe₃Pの3元系共晶(ステダイト)が形成された可能性が示唆される。一方、ケイ素は、全体に分布しているが、初析セメンタイトの周辺の層状パーライト素地のフェライト内に濃縮が見られる。Fig. 6(b)は、Fig. 3(d)に示す②のEDX分析結果を示しており、①と同様に、初析セメンタイトの一部に析出が見られ、その部分にリンの偏析が見られる。この析出相は、形態は不規則であるが、層状に近く、Fe₃P相と考えられ、先と同様に、共晶ステダイトと見ることができる。このステダイト組織をより詳細に調べる目的で、ステダイトと思われる典型的な組織について、さらに詳細なEDX分析を行った。結果をFig. 7に示す。Fig. 7(a)に、後方散乱電子像による微細析出組織の詳細観察を行い、Fig. 7(b)に同組織の元素の2次元マッピング結果を示す。中央の組織の主成分はリンであり、その内部に鉄、硫黄が分布しており、また一部に酸素とケイ素が散在している。Fig. 7(a)には、これらの結果に基づいて推定された各相を示す。EDXより推定された相は、Fe₃C, Fe₃P, FeS, FeSiお

よびSiO₂である。これらの形態によれば、3元系共晶、2成分系共晶あるいは一部は包晶により形成された可能性を示している。

EDXによる成分分析結果と組織の関係をさらに検討するために、XPS分析を行った。Fig. 8(a)は、観察部位を示しており、上の丸印部に硫黄が、下の丸印部にリンの偏析がそ

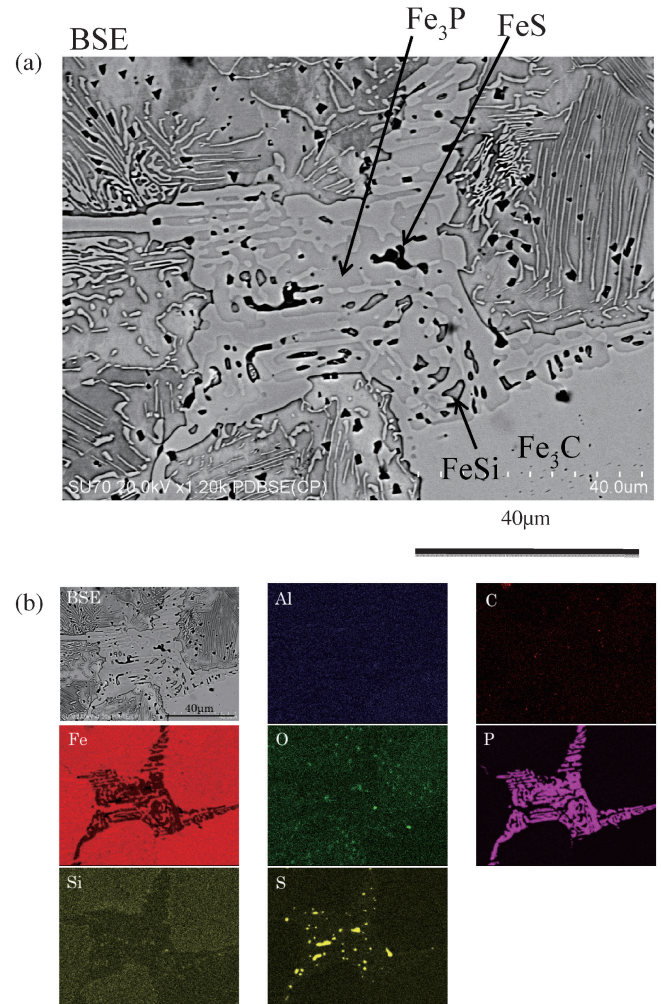


Fig. 7 (a) BSE image of complex microstructure in pro-eutectoid cementite with estimated phases and (b) EDX analysis of phases observed in pro-eutectoid cementite.

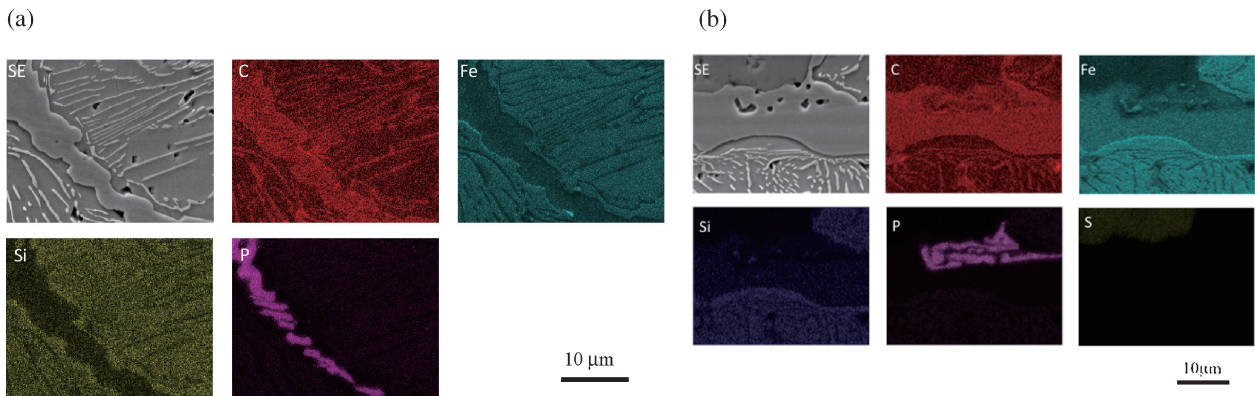


Fig. 6 (a) SEM image of microstructure and mapping for EDX element analysis showing P segregation suggesting a formation of Steadite at the region ① in Fig. 3(d), and (b) SEM image of microstructure and mapping for EDX element analysis showing P segregation suggesting a formation of Steadite and S inclusion at the region ② in Fig. 3(d).

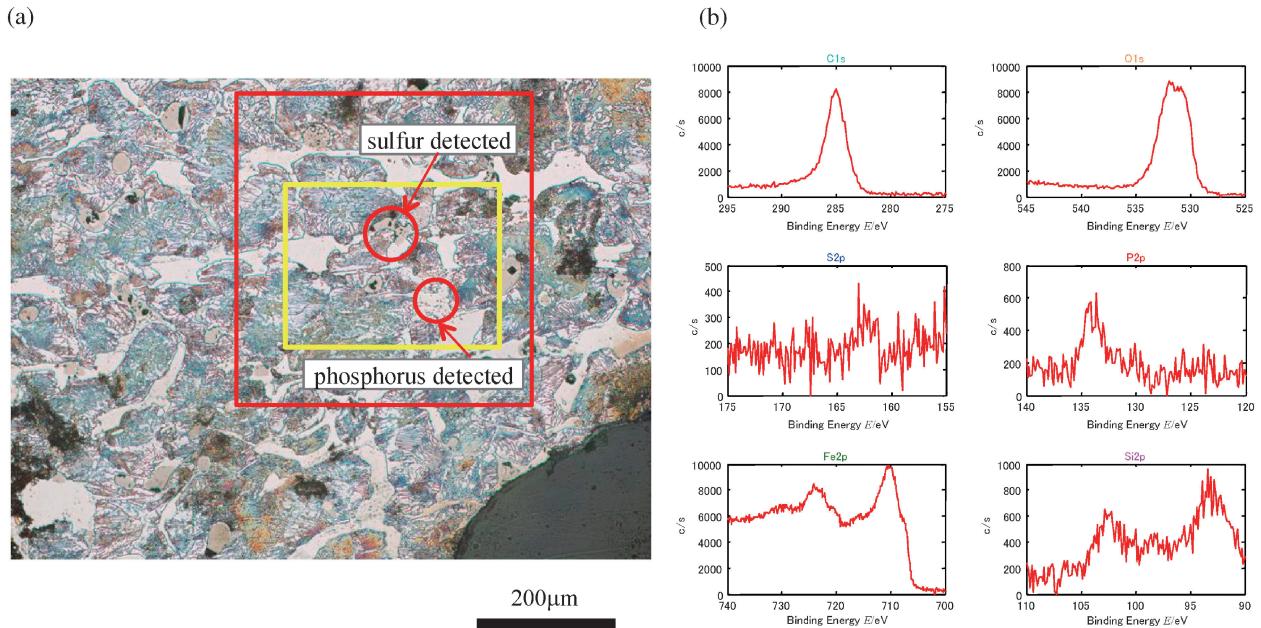


Fig. 8 (a) Location of XPS analysis of the regions with high S and with high P detected and (b) XPS results for the region in Fig. 8 (a) with C, O, S, P, Fe and Si.

れぞれ確認されている。赤色四角の範囲は、走査 X 線視野で、黄色四角は、分析範囲である。光電子分光分析結果を Fig. 8(b)に示す。Fig. 8(b)に示す各エネルギーのピーク値に合わせて、対応する化合物を推定した。C1s については、284 eV に肩状段差があり、Fe₃C に対応すると考えられ、O1s については 530 eV から 532 eV にピークが見られ、Fe 酸化物、Si 酸化物が示唆される。S2p の 162 eV から 163 eV のピークは硫化物を示唆しており、167.5 eV 近傍のピークは硫酸化合物で、EDX の結果ならびに Fe2p の結果を踏まえると、それぞれ FeS を主として一部 FeSO₄ が想定される。P2p は単体(129 eV)より高い結合エネルギー状態にあり、他元素との化合状態にあることが確認できる。129.4 eV の小さなピークは Fe₃P に対応する。133.7 eV 近傍のピークは、FePO₄ に対応すると推測できる。また Fe2p の 707 eV の肩部は金属 Fe、710 eV は酸化物・炭化物に対応すると推測される¹²⁻¹⁴。ケイ素については 103 eV に SiO₂ の存在が示唆されるが、FeSi に相当するピークは認められない。EDX の結果に示される Fe, Si, および O の共存は、711 eV のピークが Fe/SiO₂ の可能性を示唆する。このように凝固過程の温度の低下とともに、初析セメントの一部に、P や Si の濃縮が生じ、低融点の共晶組成を形成して、Fig. 8 (b)に示すような、複雑な晶出や析出を生じながら凝固した可能性が示唆され、その主な成分が Fe₃C と Fe₃P であることより、共晶いわゆるステダイト (Steadite) の形成が大きな役割を果たしたものと思われる。低融点共晶、ステダイトの存在をさらに確かなものにする目的で、高温顕微鏡下での組織の直接観察と熱分析による相変化の動的分析を以下に示す。

3.5 高温顕微鏡下での昇温融解試験ならびに DSC 熱分析による相変化の計測

3.4 において示唆された低融点共晶形成を確認するため、

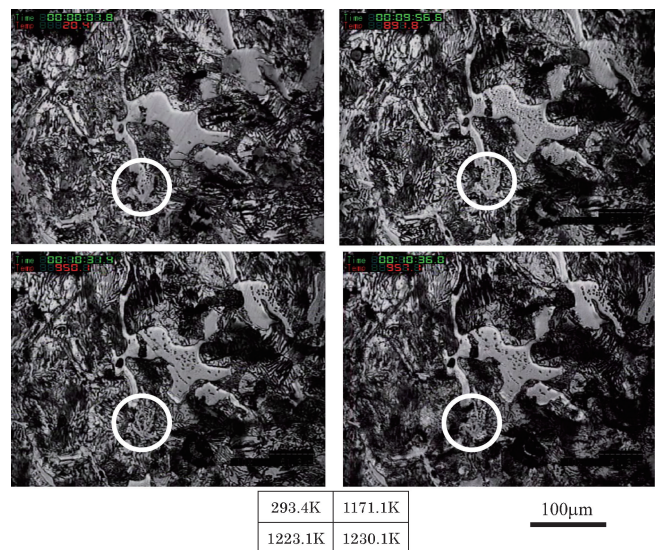


Fig. 9 Observed microstructural phase transformation under high temperature optical microscope.

採取小片の一部について、加熱昇温装置付き高温顕微鏡下での昇温融解試験を実施した。その結果を Fig. 9 に示す。室温から 1300 K までの昇温過程を動画として記録し、その中でステダイトと思われる組織に注目し、その昇温過程での変化を追った。Fig. 9 に示す 4 枚の写真は、昇温開始時(293.4 K)ならびに昇温過程での、それぞれ 1171.1 K、1223.1 K ならびに 1230.1 K で記録された組織を示している。1171.1 K において、初析セメントの内部にはより低温から認められる析出が進んでおり、初析セメント晶出時に、非平衡的に不純物を取り込まれ、今回の昇温時に析出し始めたものと思われる。1223.1 K から 1230.1 K でステダイトと思われる組織が消失するとともに溶融相が周辺に一気に拡大してい

ることが確認できる(円内の一部の黒色に変化した部分)．低融点共晶ステダイトの存在を支持する結果である．この低融点共晶の存在をさらに検証するために、採取小片の一部を熱分析装置で相変化等に伴う吸熱・発熱反応をを調査した．得られた結果を Fig. 10 に示す．縦軸は、規格化した DSC 熱流量であり、横軸は無次元温度 T/K である．昇温ならびに降温速度は同じであり、5 K/min と 20 K/min としたが、結果は同様であるので、Fig. 10 には 5 K/min の結果のみを示す．高温顕微鏡との対応を見るために、昇温過程の変化に着目すると、1008 K と 1238 K に吸熱反応が生じていることが明らかであるが、その間では 1140 K をピークとして幅広く発熱反応と見られる変化が計測されている、高温顕微鏡の観察結果を合わせ考えれば、この温度範囲で複数の析出反応が想定され、その反応を反映しているものと考えられるが具体的な析出相については不明である．1008 K の吸熱反応は

α 相の γ 相への変態によるものと考えられる．一方、1238 K 近傍には、特に変態が生じる反応は考え難く、本研究により洪武大砲に見出されている低融点共晶ステダイトの融解による吸熱反応と考えられる．比較のために実施した純鉄には現れていないピークである．すなわち、低融点共晶ステダイトの存在が DSC によっても支持されている．また、降温過程におけるデータにおいても、1182 K、1172 K そして 1132 K において明瞭な発熱反応がみられ、凝固反応がいくつかの温度において生じていることを示しており融点の異なる相の存在が示唆される．

以上の分析結果で示したように、洪武大砲においては、少なくとも高温顕微鏡の観察結果ならびに降温過程の DSC の結果に基づけば、低融点ステダイトの形成が鑄鋼の融点を 1230 K 程度にまで下げることができた最も大きな要因であり、さらに降温過程のデータを踏まえれば、1182 K あるいはそれ以下にまで低下させたことも示唆されている．

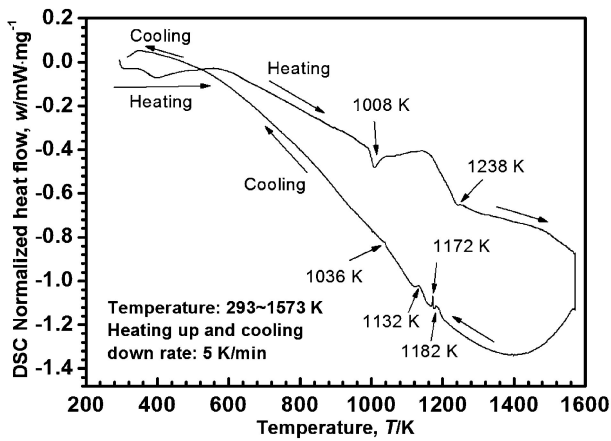


Fig. 10 DSC analysis on the sample of the Hongwu cannon showing several phase transformation and local melting and suggesting a formation of Steadite with a low melting point.

4. 考 察

以上の分析結果をまとめると、洪武大砲は炭素量や組織から見ると過共析鋼組織を有していることが明らかになった．また、低融点ステダイトの形成が流動性を高めることで、当時鑄鋼を可能とした主要因と考えられる．以下の考察では、統合型熱力学計算によって、低融点ステダイトの存在の合理性をさらに検証する．また、先行研究において解明されている鑄鉄脱炭鋼と比較し、当時の鑄鋼技術の水準の歴史的な位置づけについて材料工学的視点からの考察を進める．

4.1 低融点共晶ステダイトの形成について

考察にあたっては、統合型熱力学計算システム、Thermo-Calc を用い、本対象である洪武大砲の基本成分系

Fe-1.71C-0.45Si-0.61P-0.58S (mass%)

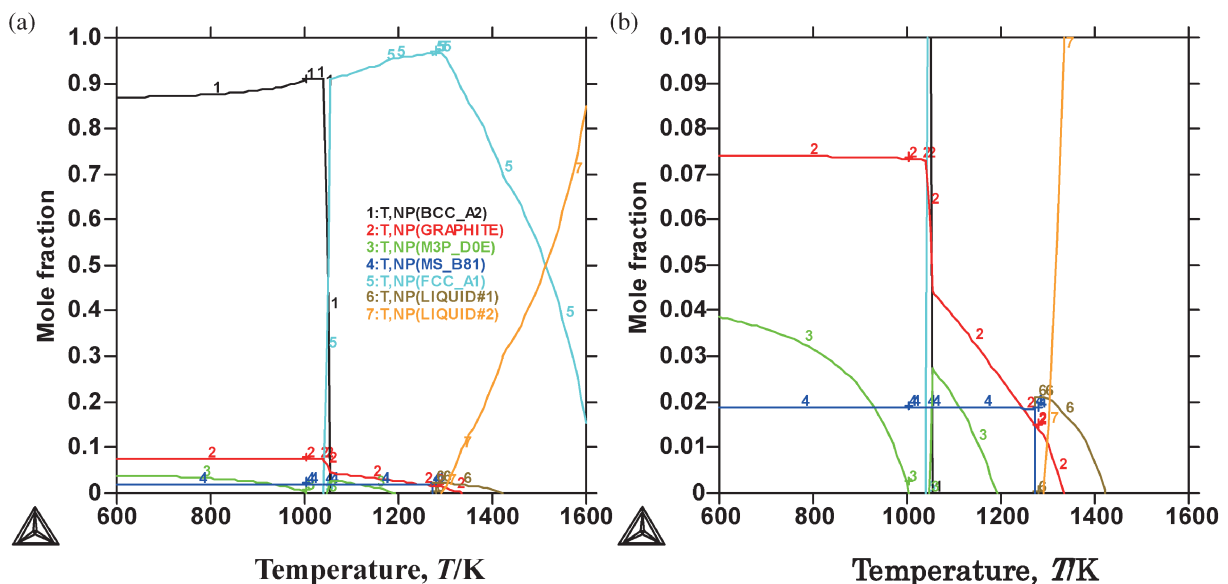


Fig. 11 Phase diagram of the steels of concerns. (a) Full vertical scale and (b) 10 times enlarged vertical scale.

である Fe-1.71C-0.45Si-0.61P-0.58S (mass%) の相平衡状態図を作成した。対象としている成分系が必ずしも一般的ではないため、一部データベースが不十分と思われることもあるが、全体としてこのような成分系の熱力学平衡状態図を示していると考えられる。計算結果を Fig. 11 (a) および (b) に示す。(a) は、状態図を各温度における各相のモル分率を示している。各相としては、1 から 7 に示すように、bcc の α 相、炭素(実際にはセメントナイト), Fe_3P , FeS , fcc の γ 相、それに 2 種の液相 (LIQUID # 1 と LIQUID # 2) である。多くの相変化が、モル分率の小さなところで生じているので、縦軸を 10 倍拡大したのが (b) である。高温均一融液状態 (LIQUID # 2) より緩冷することを考える。1600 K 超の温度より緩冷するときの相形成は、初めに液相からオーステナイト相が晶出し、温度の降下とともにオーステナイト晶出相が増え、1520 K で液相と晶出相の割合が、ほぼ 50% になる。ここで、各相における化学組成を調べてみると、温度が 1473 K から 1423 K 程度に低下すると、晶出オーステナイト内の不純物の量は徐々に増える。一方、液相 (LIQUID # 2) 内の炭素とリンの濃度は徐々に増えるが、同時に、ケイ素と硫黄の濃度も増加している。温度がさらに低下すると、平衡状態図上には、新たに液相 (LIQUID # 1) が形成され始める。すなわち、液相内に 2 種の異なる組成を有する液相が存在することになる。すなわち、

LIQUID # 2 \rightarrow オーステナイト相 + LIQUID # 1

の反応が進んでいることを示している。いわゆる偏晶反応である。1325 K における、この LIQUID # 1 の組成を調べてみると、鉄と硫黄が、それぞれ約 70 mass% と約 30 mass% であり、約 1260 K 以下での FeS の晶出につながる。セメントナイトの晶出も少し高い温度で生じており、初晶セメントナイトと考えられる。温度がさらに低下すると約 1200 K からは、 Fe_3P の析出が生ずることが分かる。実際には、局所的な成分系を考えれば、 Fe_3P は同時に形成されている Fe_3C と $\text{Fe-Fe}_3\text{C-Fe}_3\text{P}$ の 3 元系共晶、ステダイトとして存在し、その融点は 1200~1220 K 程度であり、高温顕微鏡で観察した結果とほぼ整合する。

リンならびに硫黄は、ともに鑄鉄溶湯の表面張力への影響を通じて鑄鉄の流動性に大きな影響を及ぼすことが知られている。本試料のリンならびに硫黄の含有量は、それぞれ 0.61~0.81 mass% および 0.58~0.78 mass% の範囲であり、Pohl および Scheil の文献によれば、表面張力の低下による流動性の向上に有効¹⁵⁾であったことが推定される。また溶湯の凝固開始温度 (LT) は、その化学組成 (mass%) の関数として下記実験式が提示されている¹⁶⁾。絶対温度として表示すれば、

$$LT(K) = 1599 - 107C - 26.6Si - 61.4P + 9.7Mn + 7.6S \\ + 0.5Ni - 21.7Cr + 273$$

この式で示されるように、凝固開始温度低下には、各組成中炭素、ケイ素およびリンが最も大きな重みをもっている。リンは流動性を高めるばかりでなく、凝固開始温度も低下させる。しかし、硫黄は、わずかながら凝固開始温度を上昇させる。具体的には、Table 1 に示してある、炭素 1.8 mass% の化学組成について LT を計算すると、1619 K となり、

ThermoCalc 計算結果とほぼ一致する。

以上のことより、本試料中のリンならびにケイ素は、試料の凝固開始温度を低下させ、また低融点共晶を形成することにより注湯時に十分な流動性を与えていたことで、厚肉の洪武大砲の鑄込みに成功したこと推察される。これまで述べてきたように、洪武大砲の鑄造には低融点共晶の形成にリンが大きな役割を果たしたことが示唆される。以下、リンの起源について討論する。

4.2 ステダイトのリンの添加について

以上の分析結果で示したように、低融点ステダイトの形成にリンが不可欠であることを示した。Location 1 と Location 2 の成分の分析結果によると、リン含有量はそれぞれ 0.61 mass% ならびに 0.81 mass% である。一般に、リンは鉄鉱石に由来することも考えられるが、その量は生産される鉄鉱石に依存する。例として、山西の錬鉄で有名な地域、晋城における三つの鉄鉱石のリン含有量は、それぞれ 0.18 mass%、0.12 mass% および 0.2 mass% であり¹⁷⁾、洪武大砲のリン含有量より明らかに低い。したがって、低リン鉄鉱石により生産された鉄鉄あるいは錬鉄を用いて鑄造を行う場合には、リンを添加することが必要となる。リンの起源については、製錬中に動物の骨を加えることにより鉄を溶かすことが古文献に記載されている。宋の詩人蘇軾は、文集「東坡先生物類相感志」において、次のような文章を残している：「羊の骨：鑄鉄が溶けないため、中へ羊の骨の灰を混ぜると、溶けるようになる。」(「羊頭骨：鑄鐵不消，以羊頭骨灰致之，乃消融」)¹⁸⁾。製錬中に動物の骨を加えることによってリンが増え、その結果として融点の低いステダイトが形成されたことによるものと思われる。

以上示してきた化学成分、金属組織、高温顕微鏡、熱分析そして熱力学計算による状態図の結果を踏まえれば、洪武大砲は過共析組織を有する鑄鋼であると結論付けることができよう。経験の積み重ねによるものと思われるが、明初における大型肉厚の鑄鋼鑄造の可能性を金属組織学的な視点から明らかにし、低融点共晶相の存在、すなわち 3 元共晶ステダイト $\text{Fe-Fe}_3\text{C-Fe}_3\text{P}$ の形成を明らかにした。

5. 結 論

明洪武十年(1377年)に鑄造された洪武大砲の外観ならびに化学成分および金属組織調査を行い、以下の結論を得た。

(1) 砲口の外表面の炭素量は 1.71 mass%、砲尻の外表面炭素量は 1.80~1.36 mass% であり、いずれも過共析鋼成分を有している。

(2) 硫黄含有量は 0.58~0.78 mass% の範囲で高く、製錬に石炭を燃料として使用したことが示唆される。リンの含有量は 0.61~0.81 mass% であるが、マンガンの含有量は 0.03 mass%、ケイ素は 0.45~0.61 mass% と低い数値を示している。

(3) 金属組織は、主に初析セメントナイトとパーライトであり、初析セメントナイト内に低融点共晶ステダイト(推定融点 1230 K)が散在する比較的均質な過共析鋼組織である。すな

わち、本調査対象の洪武大砲は、鑄鉄が熱処理によって生成された部分的な鋼、いわゆる表面脱炭処理によって得られた脱炭鑄鉄鋼とは異なり、鑄鋼として製造されたものと考えられる。経験的にリンの添加による低融点共晶ステタイトの形成は、鑄鋼の流動性を高め、大型鑄鋼大砲の製造を可能とした重要な要因であったと考えられる。

本研究を進めるにあたり、試料のご提供にご協力を頂いた山西省芸術博物館副館長の王平氏、ならびに化学組成分析と組織観察および組織要因の分析にご指導、ご協力頂いた東北大学工学研究科安斎浩一教授、同板村正行准教授、東北大学未来科学技術共同研究センター橋本篤氏、また ThermoCalc 計算と熱分析については、それぞれ北海道科学大学工学部堀内寿晃教授と東北大学未来科学技術共同研究センター徐健助教および鐘祥玉博士、ならびに研究遂行上貴重な意見を下さったケンブリッジ大学ニードム研究所所長の梅建軍教授、北京大学考古文博学院の陳建立准教授に衷心より感謝の意を表します。

文 献

- 1) T. T. Read: *GR* **24**(1934) 544.
- 2) L. G. Goodrich: *ISIS* **35**(1944) 211.
- 3) G. Sarton: *ISIS*. **35**(1944) 177.
- 4) J. Needham: *Chemical and Chemical Technology. Part 7: Military Technology: The Gunpowder Epic*, Science and Civilization in China Vol. 5, (Cambridge University Press, London, 1986) p. 303.
- 5) Y. Cheng, S. Li and X. Fan: *Beijing yan qing xian da Zhuang ke xiang chu tu yuan dai tie zu yan jiu*, Zhengguo ye jin shi lun wen ji. Vol. 5, (Beijing, 2012) pp. 355-369.
- 6) H. Liu and S. Sun: *Tsing Hua Journal of Chinese Study* **38** (2008) 563-598.
- 7) W. Zheng, T. Shoji, H. Itofuji and J. Zhang: *The Society for the History of Asian Casting Technology* **7**(2015) 33-48.
- 8) Z. Hu: *Shan xi wen wu*. **1**(1982) 57.
- 9) Decarburized cast iron steel: Carbon content of iron works made by cast iron can be reduced by decarburization to produce iron works similar to those made by cast steel. Therefore it was referred to as decarburized cast iron steel in ancient China. The microstructure of the surface of this kind of iron works is ferrite, due to low carbon content, to form ferrite in the phase diagram; while inside is consisted mainly of pearlite and cementite, only very tiny graphite formation are being observed. According to Yang Kuan's investigation on the unearthed article from Han to Ming, there are more plate shaped iron works of decarburized cast iron steel, the thickness of the works is no more than 10 mm, in general.
- 10) K. Yang: *Zhongguo gu dai ye tie ji shu fa zhan shi*, (Shanghai renmin chubenshe, Shanghai, 2004) pp. 229-233.
- 11) D. B. Wanger: *Cast Iron in China and Europe*, <http://donwagner.dk/cice/cice.html#mozTocId763844>, (sited 2015-10-23).
- 12) NIST XPS Database, Distributed by the Measurement Services Division of the National Institute of Standards and Technology (NIST) Material Measurement Laboratory (MML), <http://srdata.nist.gov/xps/>, (cited 2014-02-06).
- 13) MultiPak 9.4.0.7 Database, Ulvac-phi Inc., (cited 2014-02-06).
- 14) *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, Physical Electronics Inc., (cited 2014-02-06).
- 15) D. Pohl and E. Scheil: *Giesserei* **43**(1956) 833-839.
- 16) L. F. Porter: *Trans. AFS* **60**(1952) 725.
- 17) B. Fan: *Shan xi jin cheng gan guo lian tie diao cha ba gao*, (Ke ji shi wen ji, Shanghai, 1985) p. 144.
- 18) Z. Shi: *Dong po xian sheng wu lei xiang gan zhi*, Vol. 9, (Qi lu shu she, Ji'nan, 1995) p. 61.