

一世紀に作られた青銅-白鑄鉄系合金古銭の微細組織

Microstructures of Tin Bronze - White Cast Iron Based Old Coin Made in the First Century



東京藝術大学
名誉教授

北田 正弘 工学博士

1. はじめに

人類の近代文明は金属器を手にした時から始まったと言われる。自然金、自然銀および自然銅から、やがて銅の製錬技術を知り、銅と錫の合金である青銅に発展した。この青銅の時代を経て、鉄の製錬が可能となった。鉄は製錬過程で炭素を含んだ鋼および鑄鉄になる。これらは鉄と炭素の合金である。その後、18世紀に至るまで合金の開発は停滞していたが、驚くべきことに1世紀初頭、青銅と鑄鉄の合金が作られていた。これは、金属学史上、非常に重要な出来事である。この合金は紀元初期の古代国家・新(Xin: 西暦8-23年)で作られた貨泉と呼ばれる鑄造硬貨の一種である。貨泉の多くは青銅製であるが、この中に永久磁石に感ずるFeが含まれた硬貨があり、基本的にはCu-Fe系合金である。しかし、この系は相互の固溶度が低く、近代になってから非混合型合金として研究されるまで¹⁾、その詳細は不明であった。

ここで述べる硬貨は主にCu, Fe, C, SnおよびPbを含んでいるが、Cu-Sn系を除き、それ以外の2元合金は非混合系で非常に複雑である。したがって、古文化財のみならず金属学的にも非常に興味のある研究対象である。この試料の基本となるCu-Fe系希薄固溶体では時効硬化が知られており²⁾、電子顕微鏡の発展により、その後、それぞれの母相中に微細で整合性のある析出物、これが成長した半整合の析出物などの存在が明らかにされている^{3, 4)}。現在、Cu-Fe合金はこのような強度特性を活かして一部で実用されている⁵⁾。

本報では、上述の多成分を含むCu-Fe系古代硬貨の微細構造を観察した結果を述べる。

2. 試料

用いた硬貨の表側の外観を図1(a)に示す。表面は茶色と緑青色が混じった錆色を呈し、不明瞭であるが右側に貨、左側に泉の字が鑄出されている。分析に供した試料は(a)の矢印の部分で、その断面組織を観察した。

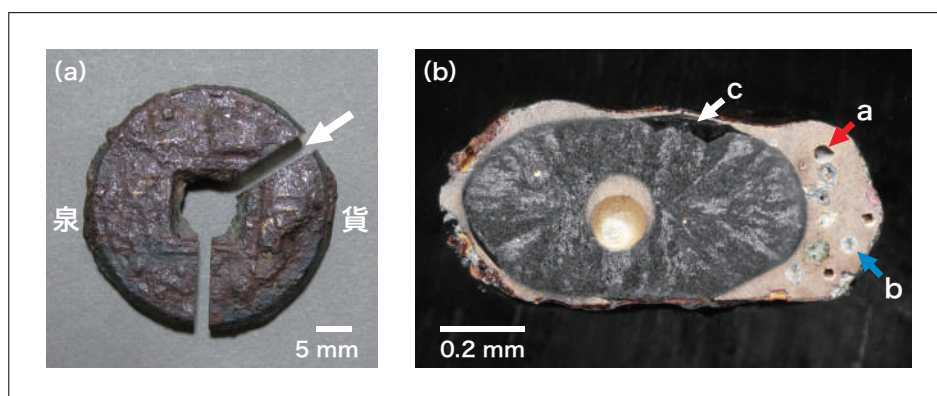


図1 古銭試料「貨泉」の(a)マクロ像と(b)断面腐食像

3. 金属組織

図1(b)に示す腐食後のマクロな断面金属組織を大別すると、外側に銅色の Cu 合金領域、その内側に暗灰色の Fe を主成分とする領域、中心部には引け巣を伴う Cu 合金領域がある。硬貨の表面近傍には Fe を成分とする部分が所々にあり、茶色に錆びた領域がみられる。外側の Cu 合金領域には矢印 a で示すような巣がいくつかあり、矢印 b の Fe 合金とみなされる円形状の粒子もいくつか観察される。矢印 c は Fe 合金と銅合金界面の巣である。中間部の Fe 合金領域は放射状の縞状組織であり、縞の幅は中心部に向かって次第に狭くなっている。この縞状組織は鑄鉄の凝固に伴うものである。

研磨したのち腐食した断面の代表的な光学顕微鏡組織を図2に示す。(a)は Fe-C 合金で、明るく見えるセメンタイト(Fe_3C)と γ 相(高温相で面心立方晶の固溶体)がパーライト(α Fe 地に針状の Fe_3C が分散した組織)に変態した暗い組織からなる白鑄鉄である。鑄鉄では、C と不純物の Si が多い場合に C がグラファイトとして晶出し、破面が鼠色にみえるので鼠鑄鉄とよばれる。C と Si が少ないときにはセメンタイトが晶出しやすく、破面が金属白色を示し、白鑄鉄と呼ばれる。上記の像でパーライトが暗く見えるのは、腐食されているためで、破面のままであれば白くみえる。パーライトは真珠(pearl)あるいは真珠岩(perlite あるいは pearlite)に由来する名で、真珠岩は真珠のような光沢の鉱物である。Fe-C 合金におけるパーライトは破面が真珠のような光沢を示すことから名づけられたという。

一方、図2(b)は青銅と呼ばれる Cu 合金の代表的な組織で、後述の分析とその組織の特徴から、マトリックスは Cu-Sn 固溶体(α Cu)、矢印 δ で示す最も明るい粒子は Cu_3Sn (δ 相)、矢印 Pb で示す暗い粗大粒子は Pb である。エネルギー分散 X 線分光で測定した Cu 合金の平均組成(mass%)は Cu-10.2% Sn-6.0% Pb-1.4% Fe であり、Fe を除けば α Cu は古代に使われた典型的な錫青銅である。分析で得た δ 相の組成は Cu-19.8 mol% Sn であり、Cu/Sn 原子比は 4.05 である。 α Cu 領域は腐食が不均一で明暗がみられ、他の成分の偏析がみられる。

ここで、青銅という呼び名は Cu に高濃度の Sn を添加すると青白い金属光沢(δ 相)を示すことからこう呼ばれたという説と、腐食すると錆びて緑青色になることに由来するという俗説があるが、前者が正しい。ちなみに、Au に約 20% の Ag 添加したものは青金、Al は bluish metal と呼ばれる。

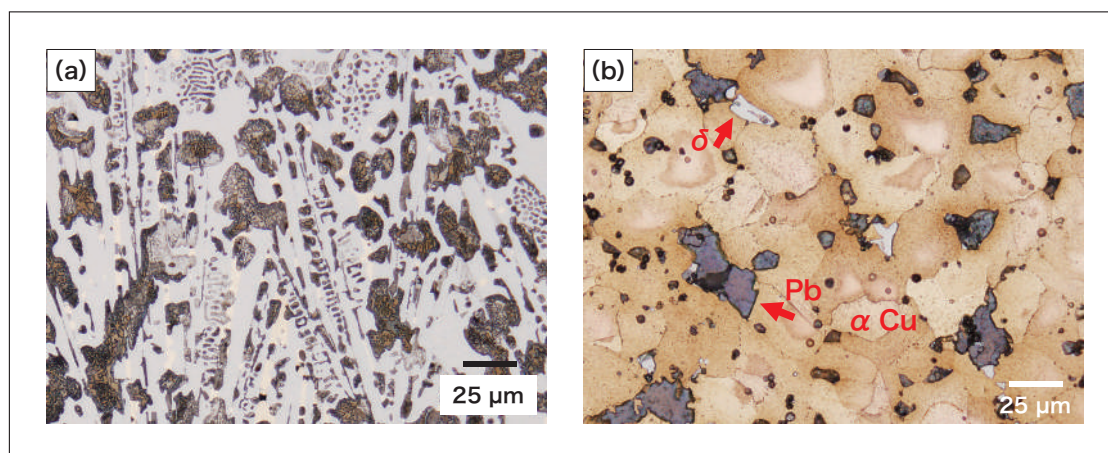


図2 代表的な光学顕微鏡像、(a) 鑄鉄および (b) 青銅領域

図3は図2(b)領域の元素分布像である。Cu はマトリックスにほぼ均一に分布しており、暗い領域には δ 相および Pb 粒子がある。Sn の分布は不均一で偏析がみられ、図2(b)の腐食像と一致する。Fe の分布像では、数 μm 程度の Fe 濃度の高い領域が点在している。この Cu 合金は上記のように Cu-Sn-Pb-Fe-C 系であるが、固溶度が高いのは Cu-Sn 系(Sn の固溶度は約 14 mass%)だけで、他の 2 元系は互いに固溶度が極めて低い⁶⁾。Pb は α Cu の凝固温度よりかなり低いので、粗大な Pb 粒子は低温まで保持されてから凝固したものである。粗大な Pb 粒子からは約 4.5 mass% の Cu が検出され、後述のように Pb 中に Cu 粒子が存在する。

上記のように組織は大別して 2 種であり、合金系は Fe-C(白鑄鉄)と Cu-Sn(錫青銅)の擬 2 元系である。この系の基本となる Cu-Fe 系は 2 液相になって重力偏析し、最初に融点の高い Fe が初晶として凝固すると Cu が絞り出される現象や Cu 上に Fe が浮くという報告もあり、均一な合金になりにくい⁷⁾。均一に凝固した Cu に富む合金では Fe のデンドライトに Cu マトリックスとなる¹⁾。本試料は Cu-Fe 系とは異なり錫青銅(α Cu)と白鑄鉄の系で、Cu-Fe- Fe_3C の擬 3 元系における Cu- Fe_3C 系側に近い組成の凝固過程を経るが、Cu- Fe_3C 擬 2 元系は高温で 2 液相になるといわれ⁸⁾、この試料では、融点の高い白鑄鉄が Cu 合金を外側に絞り出して内部で凝固したものである。

白鑄鉄の縞状組織は断面の外周に近いところから中心部に向かって逆放射状に幅が狭くなっている。この幅の減少する向きが鑄鉄の温度の低下に伴う成長の向きで、鑄鉄はこれに沿って中心部に向かって固溶できない余分な Cu を絞りだしつつ凝固している。

古銭の周囲の一部には Fe の錆があるので表面近傍にも白鑄鉄の一部が存在しているが、錆びる前は青銅貨のようにみえる。原料価格の低い鑄鉄貨を使用するのは北宋(Northern Song: 960-1127)時代あるいは西夏(XiXia: 1038-1227)時代に補助貨あるいは青銅の節約目的などに作られたのが始まりといわれている⁹⁾。本銭も価値の高い青銅の節約あるいは見かけの増量と考えられる。

白鑄鉄領域のピーカース硬さは679, Cu 合金領域は112(荷重0.3 kg)であった。白鑄鉄のピーカース硬さは500-600であり¹⁰⁾, 上記の硬さは若干高めで、後述の α Fe 中の Cu の析出硬化による。Cu 合金領域の値は焼鈍された Cu-10 mass% Sn 合金の硬さである約110¹¹⁾と同様である。

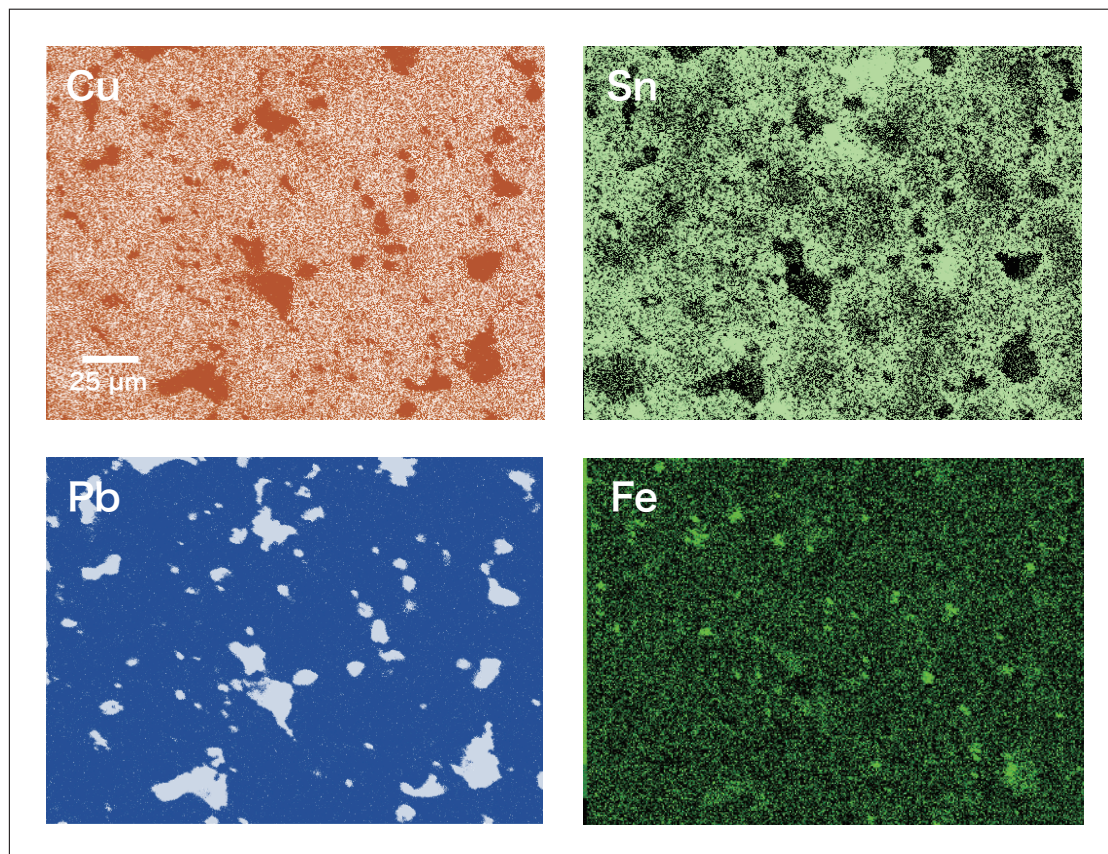


図3 図2 (b) で示した領域の元素分布像

4. 白鑄鉄領域の微細構造

白鑄鉄領域の代表的な走査電子顕微鏡像とエネルギー分散X線分光像を図4に示す。走査電子顕微鏡像の A で示す地はセメンタイトである。また、B の暗い層状の組織は γ Fe が変態したパーライトであり、 α Fe と針状のセメンタイト(Fe_3C)からなる。セメンタイト領域 A のエネルギー分散X線分光像では、白鑄鉄の主成分である Fe および C が検出される。これに対して、B で示したパーライト領域では、Fe および C のほかに Cu が検出された。Cu 濃度は分析したパーライト領域によってばらついているが平均で約4.5 mass% である。Fe-Cu 系状態図¹²⁾に示される Fe に対する Cu の最大固溶度は γ Fe で約8.5 mass% (1094°C), α Fe で1.4-3.0 mass% (800-850°C)^{13,14)}であるが、室温の固溶度は非常に低く、正確な固溶限は明らかでない。パーライト中に Cu が存在するのは、変態する前の高温で晶出した γ Fe に固溶していた Cu がパーライトの α Fe に引き継がれたものである。 γ Fe は面心立方晶で Cu の結晶型と同じであり、 γ 相への Cu の固溶度は高いが、Cu は変態後のセメンタイトに固溶しないので、 α Fe 中に偏析する。鑄鋼および鑄鉄では、Cu の微量添加で α Fe の強度が高くなると報告されているおり¹⁵⁾, これは Cu 微粒子による析出硬化である。

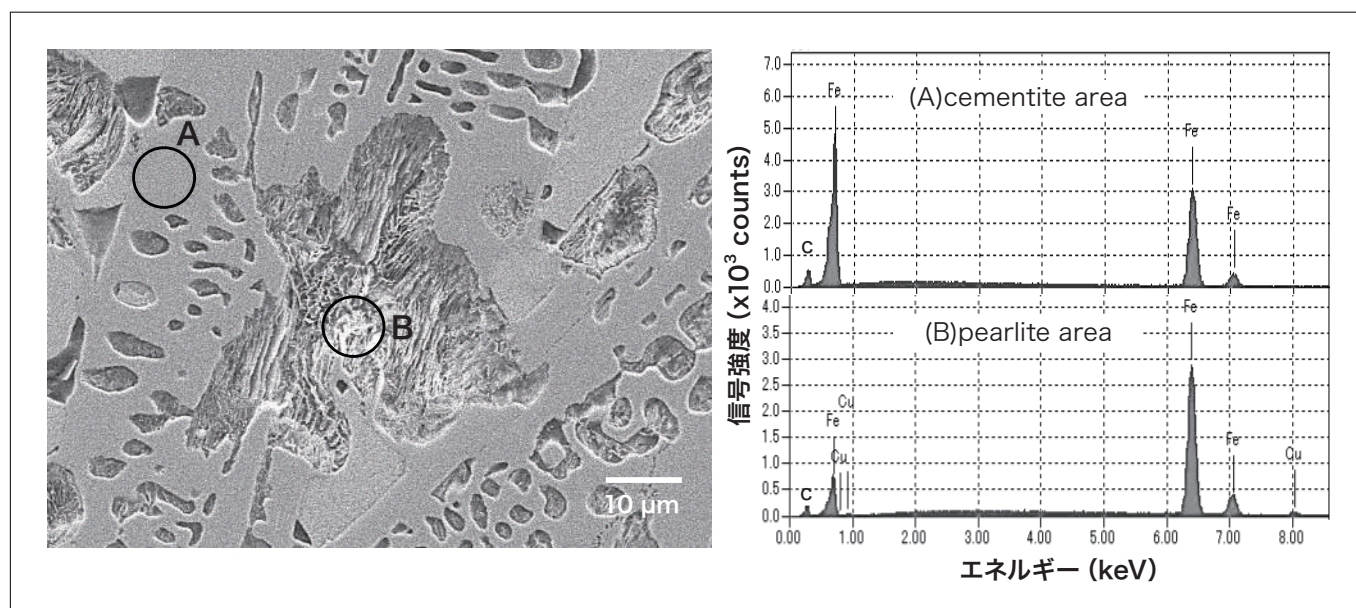


図4 白鑄鉄領域の走査電子顕微鏡像とエネルギー分散X線分光像

図5はパーライト領域の透過電子顕微鏡像とセメンタイト(A)および α Fe(B)で示した領域のエネルギー分散X線分光像である。 α Fe 領域には微細な粒子状の像が観察される。セメンタイトではFeおよびCのほか、Siが検出された。また、 α Fe にはCuおよび微量のSiが検出された。Siは鉄鉱石に付随する不純物である。 α Fe 中のCu分析値は約3 mass%で、固溶限が非常に低いので、Cu微粒子として析出している。Cu微粒子の寸法は10-30 nmで、図6(a)のように、方向性をもって配列しているが、微粒子の周囲にひずみによるコントラストはみられない。体心立方晶の α Feと面心立方晶のCu微粒子の間には結晶格子の整合性がないので、微粒子は面心立方晶のCuである。セメンタイトの周辺では若干大きいCu粒子が観察され、セメンタイト表面に微粒子が優先析出している。(b)のCuの分布像では、観察領域全体に斑点状のCuが検出され、セメンタイト周囲の偏析とみられる粒子像とCuの分布が一致する。 α Fe 領域とセメンタイトの電子回折像を図6(a)に挿入した。 α Fe 領域の電子回折像において明瞭な斑点は α Fe によるもので、その他に不鮮明な斑点がみられ、Cu粒子からの回折像と思われる。 α Fe 中のCu微粒子は γ Fe から α Fe に引き継がれたCuが固溶度の低下で析出したものである。Cuを数mass%含むFe-Cu合金を500-550℃以上で等温時効した場合、最初に体心立方晶のCuが出現し、整合ひずみコントラストが観察される^{16,17)}。時効時間が長くなると面心立方晶のCuになり、粒子の周囲のひずみコントラストが観察されなくなる。本試料は鑄造されたもので冷却中の析出であるが、微粒子の周囲にひずみコントラストが観察されないため、Cu粒子は面心立方晶のCuである。

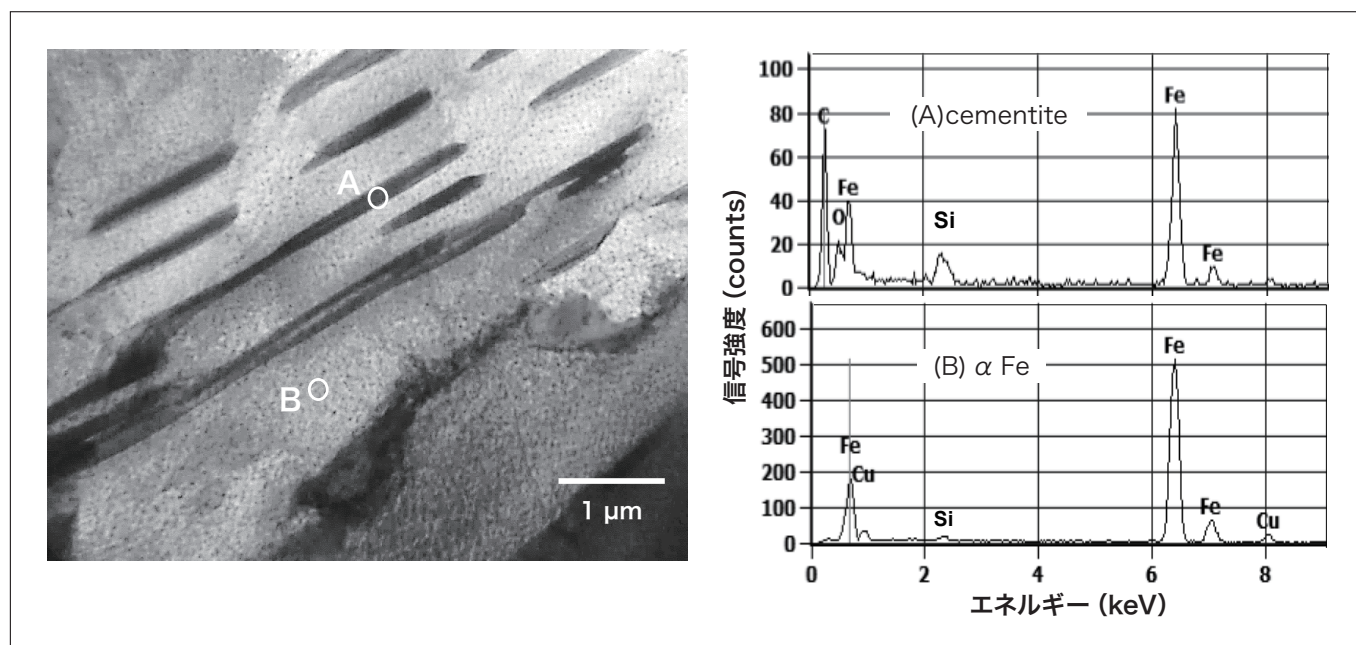


図5 白鑄鉄のパーライト領域の透過電子顕微鏡像とエネルギー分散X線分光像

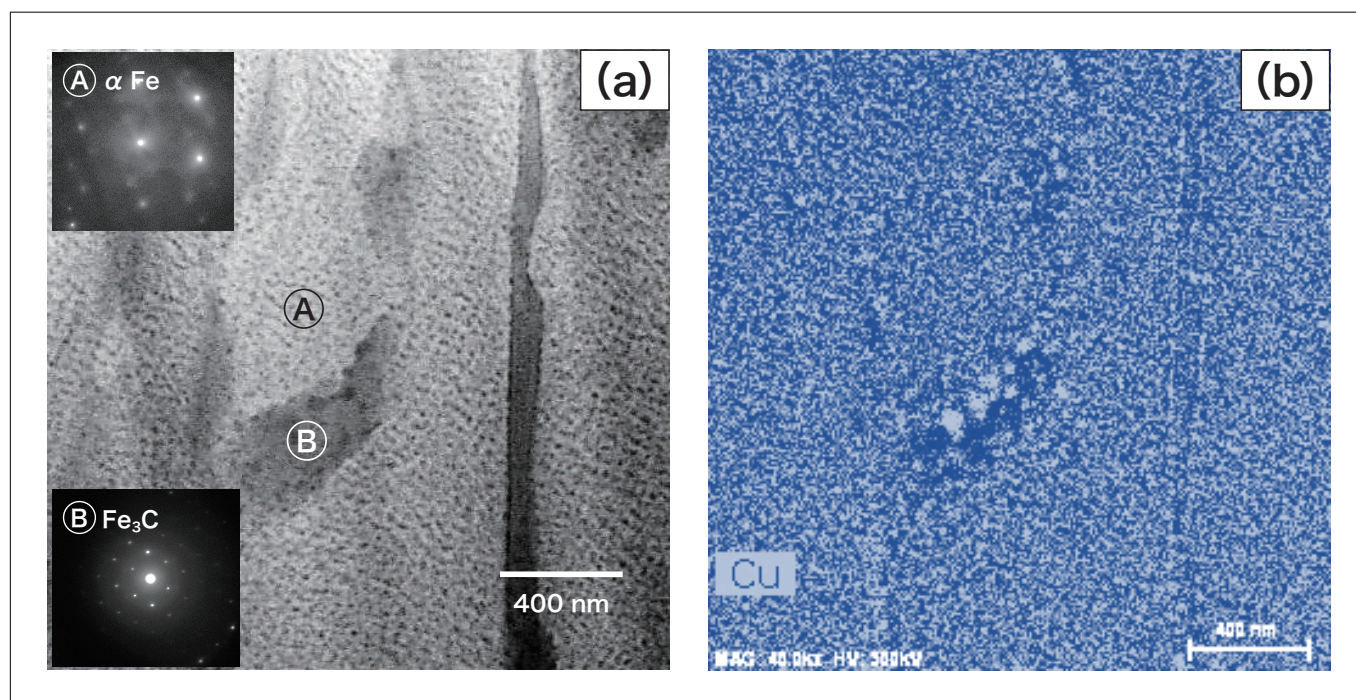


図6 パーライト領域の (a) 透過電子顕微鏡像と電子回折像 , および (b) Cu の分布像

5. 青銅中のFe微粒子

図7に示す青銅 (α Cu) 領域の透過電子顕微鏡像では, 左右の α Cu 結晶の中に粒子状の微細なコントラストが観察される。中央の結晶にコントラストがみられないのは, 回折条件によるものである。このコントラストはマトリックスと整合性のある微結晶のひずみに起因する。また, 矢印で示すように相対的に大きな析出物がみられ, これは図3の Fe 分布像で観察される Fe 粒子と同様な比較的大きなものである。図8は析出物が存在する領域の高角度環状暗視野 (HAADF) 像と Cu および Fe の元素分布像である。大きさが 50-80 nm の微小粒子が観察され, 微小粒子部では Cu が少なく Fe が多い。したがって, 微粒子は Fe である。Fe 粒子の周囲にはひずみ領域があり, Fe 粒子にからむように転位も観察される。

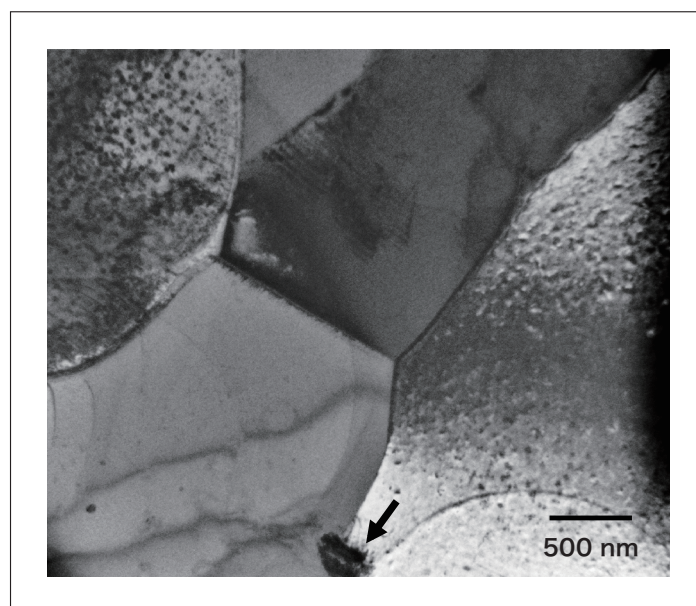


図7 α Cu の透過電子顕微鏡像

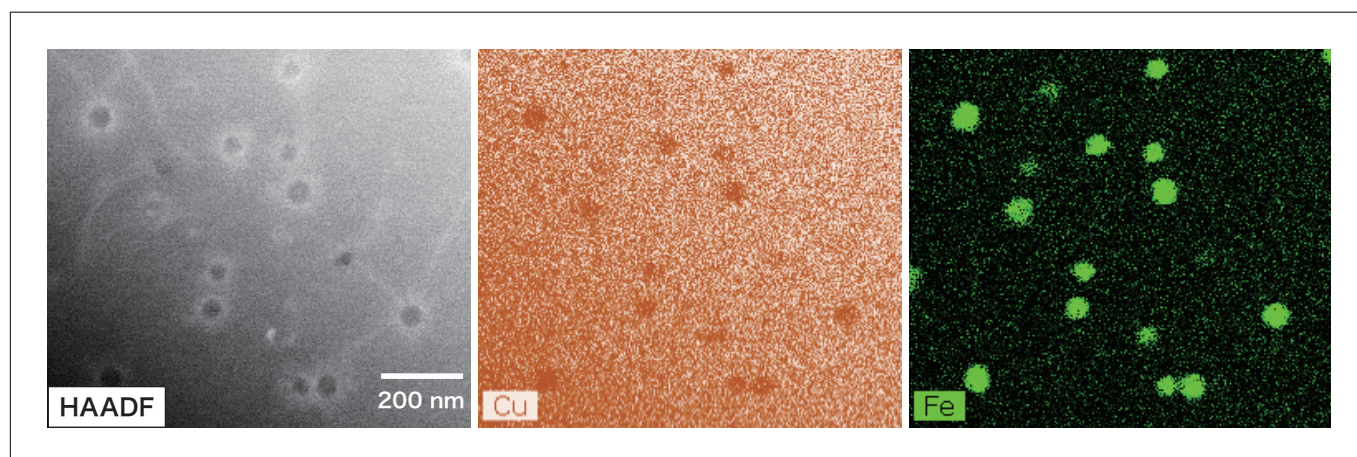


図8 α Cu の高角度環状暗視野 (HAADF) 像と元素分布像

図9(a)に示す α Cu の高倍率 TEM 像では、微粒子の内部に平行な縞がみられ、周囲にはひずみコントラストが存在する。これが図7で述べたコントラストの由来である。微粒子内の縞の方向は同じであり、 α Cuマトリックスと析出物は特定の結晶学的関係にある。(b)の高倍率像のように Fe 粒子は六角形で、周囲のひずみコントラストは対称である。Fe 結晶と α Cuマトリックスの結晶格子には整合性があり、この Fe は面心立方晶である。Fe 粒子の大きさが60 nm 以上になると半整合になるといわれている⁴⁾。粒子内部の平行な縞は Fe の双晶の可能性もあるが、(c)で示す粒子内部の結晶格子像では、双晶の特徴である対称な格子像は見られず、複数の結晶格子が観察される。したがって、粒子内部の縞は Fe と Cu の結晶格子像からなるモアレ像である。等温時効した Cu-Fe 合金の Cu 中に同様な面心立方晶の Fe として観察されている^{3,4,18)}。

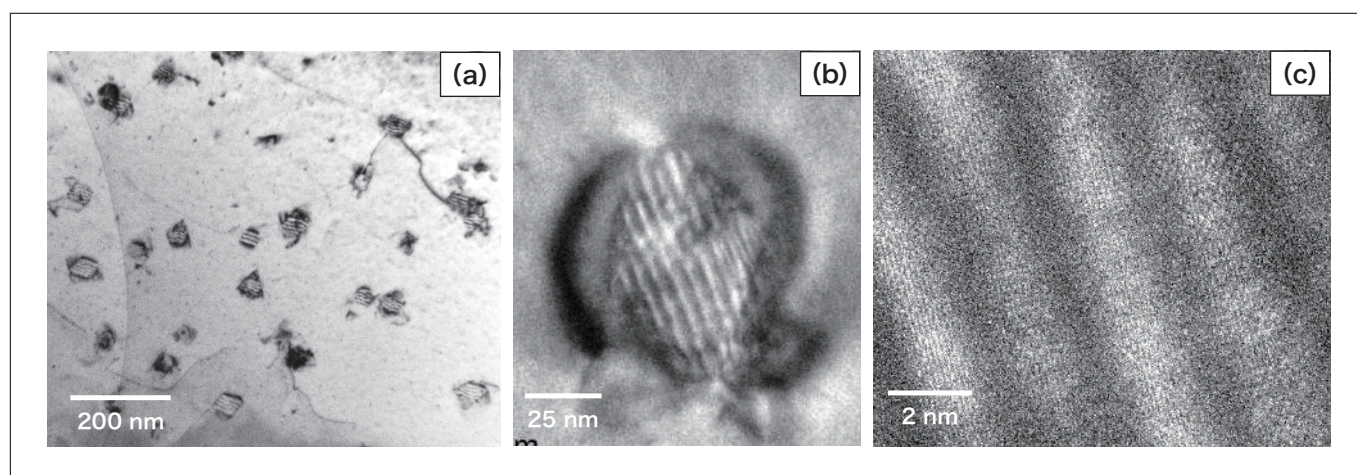


図9 α Cu 中の Fe 析出物の透過電子顕微鏡像

上記の面心立方晶の Fe 微粒子よりも寸法が小さく、ひずみコントラストが鏡面对称の球状の面心立方晶の Fe も観察されている^{3,4,19)}。図10は本試料において、鏡面对称のひずみコントラストと比較的大きな Fe 粒子が共存する領域の透過電子顕微鏡像である。鏡面对称のコントラストは球状の面心立方晶の Fe とみなされる。一方、球状の面心立方晶の Fe と共存する粗大な Fe 粒子は同時に析出したものではなく、粗大な Fe 粒子は凝固過程の初期に分離したものと考えられる。粗大な Fe 粒子の周囲には転位が粒子にからむように発生しているのが観察される。 α Cu と Fe の熱膨張係数は異なるので、冷却中にひずみが発生し、これを緩和するために、Fe 粒子と α Cu の界面付近から転位が発生している。

α Cu は Cu-Sn 固溶体であるが、Cu-Fe 系と同様に固溶していた Fe が析出する。これまでの研究は等温時効により析出した Fe 微粒子を観察しているが、本試料は融体から凝固後の冷却される過程での現象である。そのため、等温時効と異なり、場所によって冷却条件や組成のばらつきがあるので、複数の異なる析出現象が異なる場所でほぼ同時に起こっている。

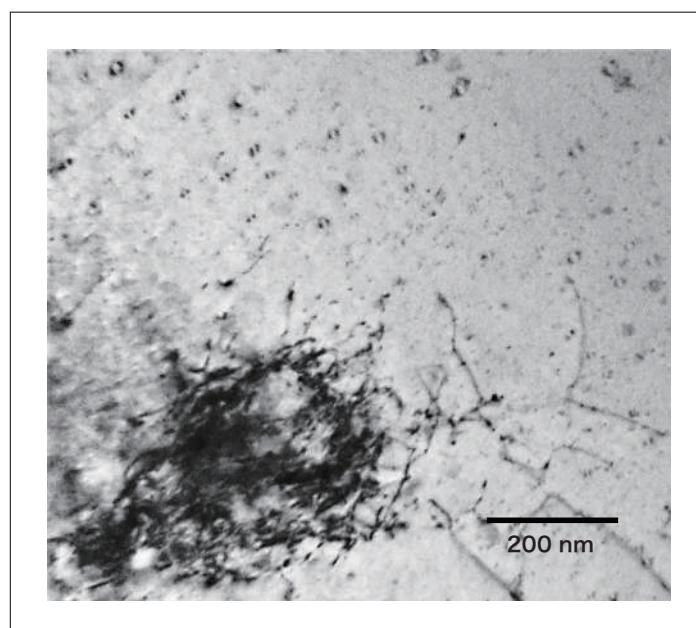


図10 鏡面对称ひずみを示す α Cu中のFe微粒子と転位を伴う粗大なFe粒子

6. α Cu中のPb微粒子

図2(b)のように、 α Cu中には比較的大きなPb粒子が存在する。これとは別にPb粒子から離れた場所の α Cu領域には、図11(a)の高角度環状暗視野(HAADF)像のように、Fe微粒子(図8)とはコントラストの異なる大きさが10-50 nmの微粒子が存在する。これは(b)の元素分布像から明らかなようにPbである。(c)はPb微粒子の結晶格子像で、この解析からもPbと確認された。Pb微粒子が存在する領域ではFe微粒子は観察されない。 α Cu中において、PbとFe微粒子が異なる場所に存在するのは、Cuに対して固溶度が低いPbとFeが共存できないためと考えられる。

前述のように、CuとPbは非混合系であり、Pbの融点は古銭に含まれる金属の中で327.4℃で最も低く、通常であればPbはこの温度まで液体となっている。 α Cuから排出されたPbの多くは凝集して比較的大きくなるが、凝集せずに α Cu中に過飽和で分散して存在していたPb原子が微結晶として析出したものと推定される。

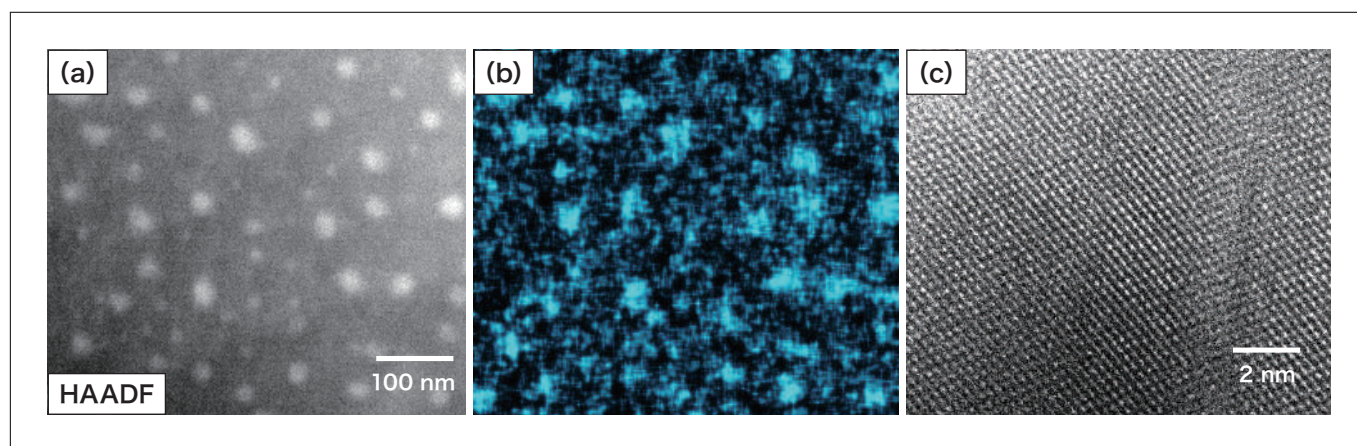


図11 α Cu中のPb粒子の(a)高角度環状暗視野像(HAADF)、(b)Pbの元素分布像および(c)Pb粒子の結晶格子像

7. 粗大なPb中のCu微粒子

前述のように、 α Cu中の粗大なPb粒子中にはCuが含まれている。図12は粗大なPb粒子と α Cuの境界近傍の暗視野走査透過電子顕微鏡像とPbおよびCuの分布像である。左側のPb粒子中には、大きさが100-200 nmの多角形状の微粒子が分散しており、PbとCuの分布像から、Pb中の多角形状粒子はCuである。Pb-Cu系状態図では²⁰⁾、327-954℃の範囲でPb(液体) + Cu(固体)領域があり、Pb側の液相線以下になるとCuが晶出する。したがって、Pb-Cu液相から晶出したCu結晶である。Cu粒子は自形を示し、Pb液相中で自由成長したものである。

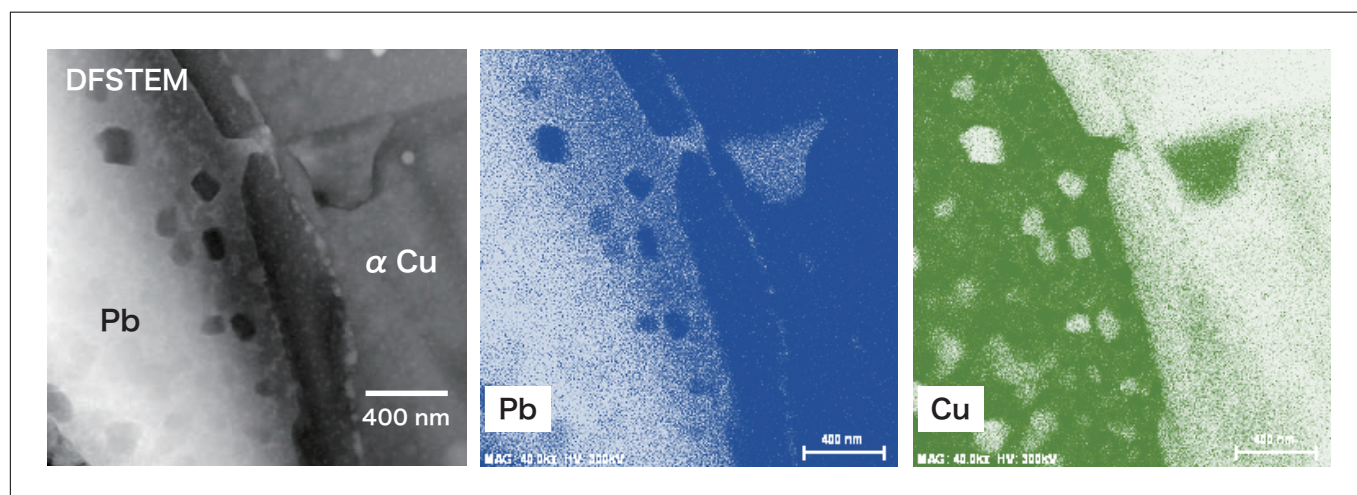


図12 粗大な Pb 粒子の暗視野走査透過電子顕微鏡 (DFSTEM) 像と Pb および Cu の分布像

8. δ 相中の Pb 微粒子

δ (Cu_4Sn) 相の透過電子顕微鏡像と内部粒子のエネルギー分散 X 線分光像を図13に示す。透過電子顕微鏡像には領域 A の電子回折像を挿入した。 δ 相マトリックス中には大きさが 10-20 nm の微細な粒子像と、これより大きな矢印 B で示す 50-100 nm の円形粒子像がある。領域 A の電子回折像のリング状斑点は Pb 微粒子によるものである。領域 A の組成 (mass%) は Cu-28.2% (19.0 mol%) Sn-10.7% (4.1 mol%) Pb で、マトリックスは δ 相 (Cu_4Sn) であり、Pb 濃度は δ 相に析出している Pb 微粒子の濃度である。Pb 粒子の周囲にはマトリックスとの整合性を示すようなひずみコントラストは観察されない。また、大きな Pb 粒子の周囲にも微細な粒子がある。一般に、微細な粒子が大きな粒子に成長する場合には、周囲の微細な粒子は大きな粒子に吸収されるので、大きな粒子の近くに微細な粒子は存在しない。したがって、これらは異なる条件下で析出したもので、大きな粒子が先に析出していたと推定される。

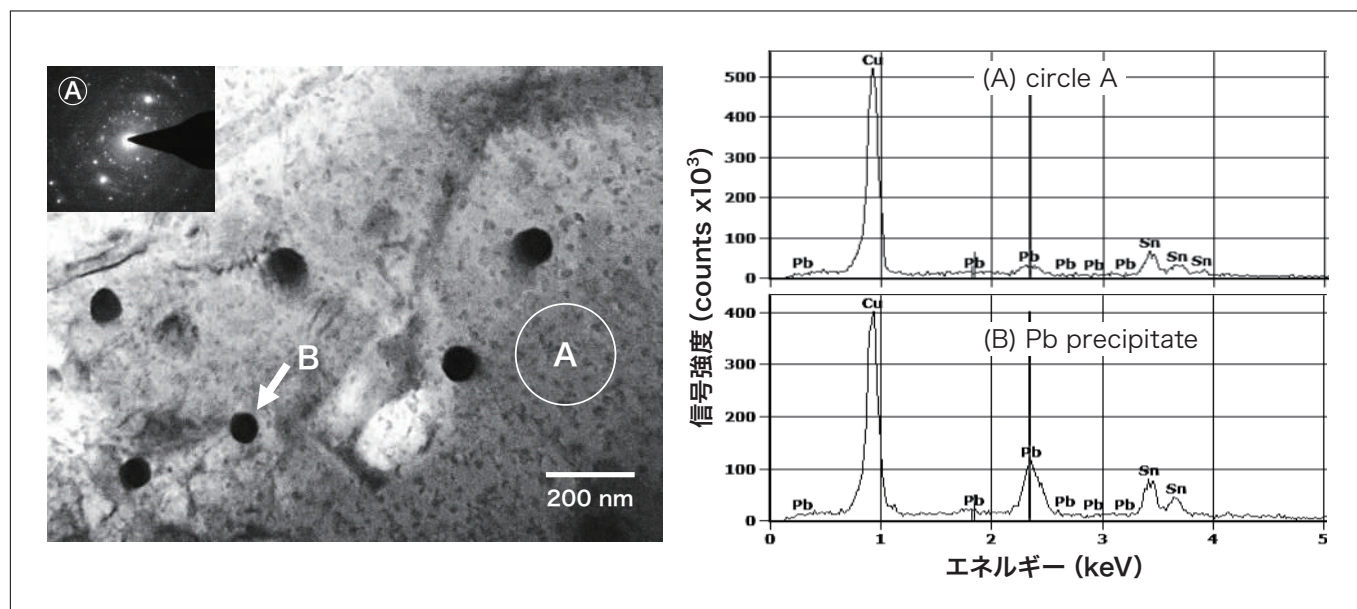


図13 δ 相 (Cu_4Sn) の透過電子顕微鏡像と A 部の電子回折像および A 部と暗い粒子 B のエネルギー分散 X 線分光像

9. まとめ

1世紀初期に作られたCu-Feを主成分とする古銭は外側に錫青銅、内側に白鑄鉄、中心部に錫青銅がある。白鑄鉄の α Fe中にはCu微粒子が分散している。錫青銅中には Cu_4Sn (δ 相)、粗大なPbおよびFe粒子が析出している。また、 α Cu中には微細なFe粒子とPb粒子が析出している。粗大なPb粒子中には多角形Cu微粒子が存在し、 δ 相中にはPb粒子が存在する。このように、この古銭は非常に複雑な微細構造を示す。古文化財の原料、熱処理過程などは不明点が多く、しかも、本試料は非固溶の多成分系合金であり、冷却中の相変態であるため未解明の部分も多いが、金属学の歴史の中で非常に重要な事例である。

終わりに、試料を提供して下さった西藤清秀博士、電子顕微鏡観察に協力して戴いた坂上真理氏ならびに高橋平七郎博士に深謝する。

参考文献

- 1) J. L. Gregg and B. N. Daniloff, *The Alloys of Iron and Copper*, McGRAW-HILL, New York (1934).
- 2) D. Hanson and G. W. Ford, *J. Inst. Metals*, **32**, 335-365 (1924).
- 3) G. Mima and S. Saji, *J. Japan Inst. Met. Mater.*, **30**, 1037-1041 (1966).
- 4) K. Matsuura, M. Kitamura and K. Watanabe, *J. Japan Inst. Met. Mater.*, **41**, 1285-1289 (1977).
- 5) Y. Ariga, K. Kajiwaru, N. Hara, Y. Miwa, *Materia Japan*, **45**, 51-52(2006).
- 6) M. Hansen, *Constitution of Binary Alloys*, McGRAW-HILL, New York, 348, 353, 354, 377, 581, 610, 634, 719 (1958).
- 7) T. Morinaga, *Copper and Copper Alloys*, Kyoritsu Publ., 115-116 (1954).
- 8) M. Hamasumi and G. Ohira, *J. Japan Inst. Met. Mater.*, **5**, 245-258 (1941).
- 9) T. Miyake, *J. Japn. Archaeological Assoc.*, No.20, 93-110 (2005).
- 10) H. Souma, N. Ishikawa, and S. Hiyama, *Bulletin of Indus. Tech. Ctr. of Tochigi Pref.*, No.13, 84-87 (2016).
- 11) M. Shimokawa and A. Tsuji, *Nat. Inst. of Tech., Nara*, No.20, 1-6 (2010).
- 12) M. Hansen, *Constitution of Binary Alloys*, McGRAW-HILL, New York, 580-582 (1958).
- 13) S. Smith and E. W. Palmer, *Trans. AIME*, **105**, 133-164 (1933).
- 14) J. T. Norton, *Trans. AIME*, **116**, 386-394 (1935).
- 15) A. de Sy, *Modern Casting*, No.6, 321-323 (1956).
- 16) N. Sano, Y. Maehara, *J. Japn. Inst. Metals*, **60**, 261-268 (1996).
- 17) R. Onodera and N. Mizui, *Iron and Steel*, **79**, 671-677 (1993).
- 18) K. Kita and R. Monzen, *J. Japn. Inst. Metals*, **65**, 223-228 (2001).
- 19) K. E. Easterling and H. M. Meek-Oja, *Acta Met.*, **15**, 1133-1135 (1967).
- 20) M. Hansen, *Constitution of Binary Alloys*, McGRAW-HILL, New York, 609-612 (1958).