



九州シンクロトロン光研究センター 県有ビームライン利用報告書

課題番号：2012140P

BL番号：07

(様式第5号)

江戸幕府の軍艦開陽丸で使われた真鍮製品の シンクロトロン蛍光 X 線分析

Synchrotron X-ray Fluorescence Analysis of Brass Used in Kaiyo-maru, A Warship of the Edo Shogunate

田端正明¹・福山雅貴²

Masaaki Tabata¹・Masaki Fukuyama²

佐賀大学工学部¹・佐賀大学大学院理工学研究科²

¹ Faculty of Science and Engineering, Saga University

² Graduate School of Science and Engineering, Saga University

1. 概要 (注：結論を含めて下さい)

世界遺産、2015年登録、三重津海軍所跡(佐賀市川副町・諸富町)から多数の金属製品が出土した。それらは、佐賀藩所有の蒸気船「電流丸」の修理や日本国内初の蒸気船「凌風丸」の建造に使われたと推定される。しかし、出土した金属製品は、船の修理や建造の際に再利用されたために完全な形のものはいくつか、小さな破片がほとんどである。したがって、遺物の外形から金属破片の本来の姿、用途を知ることが難しい。そのために、幕末期に電流丸と同じく、オランダで建造され、1868年に北海道江差沖で沈没した開陽丸の海底遺物と三重津海軍所跡で出土した遺物の組成をシンクロトロン蛍光 X 線分析法で明らかにした。両遺物の組成を比較し、三重津海軍所跡からの出土品の用途解明と幕末期の日本とオランダ(西欧)との金属製品の製造技術の違いを明らかにした。

(English)

A lot of metal products were excavated at Mietsu Naval Facility site (a World Heritage in 2015), in Kawazoe-machi and Morotomi-machi, Saga, Japan. They have been estimated to be used for the repair of a steamship, Warship, "Denryu-maru" belonging to Saga Domain and for construction of "Rhofu-maru" that is the first steamship for a commercial steamship made in Japan. However, the shape of excavated relics is incomplete and debris. Because the metal products were reused for repair and construction of other steamships. To clarify the use of excavated metal products, the chemical composition of metal relics of Kaiyo-maru was compared with that of relics found at Mietsu Naval Facility site. Kaiyo-maru was constructed in the Netherlands like Denryu-maru, but Kaiyo-maru sunk off in the coast of Esashi, Hokkaido, 1868. By comparing the difference in chemical composition between the brass products of Kaiyo-maru and those excavated at Mistu Naval Facility site, we discussed manufacturing technology of brass products between Japan and the Netherlands in the late Edo period.

2. 背景と目的

三重津海軍所跡(佐賀市川副町・諸富町)は安政5年(1858年)に佐賀藩が設置した藩船運用施設であり、そこではオランダから購入した蒸気船「電流丸」の修理や日本国内初の蒸気船「凌風丸」が建造された。佐賀市教育委員会が実施した同地の発掘調査の結果(平成21～24年度)、日本最古の木枠構造乾式ドックであることが確認され、釘や鋸、座金等の金属製品のほか、痕跡の金属が付着した埴塙、羽口、鋳型、炉壁など多量の金属生産関連遺物が出土した。その跡地は平成27年7月6日、

「明治日本の産業革命遺産 製鉄、製鋼、造船、石炭産業」の構成資産の一つとして世界文化遺産に登録された。

三重津海軍所跡から出土した金属製品は、船の修理や建造の際に再利用されたため完全な形のものには数少なく、小さな破片がほとんどである。したがって、遺物の外形から金属破片の本来の姿、用途を知ることが難しい。そのために、金属片の組成成分の分析から出土遺物の材料を明らかにするために、シンクロトロン光を用いた蛍光X線分析に取り組んできた。しかし、遺物の材質の解明だけでは正確な遺物の用途解明は不可能であることが明らかになってきた。それを解決するには、形状や用途が明らかな幕末期の他の蒸気船の遺物の分析結果との比較・検証が必要であると考えた。そのために、幕末期に佐賀藩所有の電流丸と同じく、オランダで建造された開陽丸の銅製品の遺物を北海道江差教育員会から借りた。そして、本研究の目的は、その遺物の組成をシンクロトロン蛍光X線分析法で決定し、分析結果に基づいて、三重津海軍所跡から出土した銅製品（破片）の用途と幕末期の真鍮製品製造技術における日本とオランダ（西欧）との違いについて考察することである。

3. 実験内容（試料、実験方法、解析方法の説明）

レーザー光を用いてX線の照射位置に試料の位置を合わせた（図1）。蛍光強度に応じて検出器と測定試料との距離を調整した。出土した遺物は形状がはっきりしないものが多いので、測定点を変えながら測定した。測定試料を表1に、その一部を図2に示す。試料に含有されているK（カリウム）～Sn（錫）までの元素を測定した。分析試料は固体であり、不揮発性であり、腐食性はない。試料ごとに含有元素の種類と濃度は異なるので微量元素を含めてできるだけ多くの元素を測定した。得られた蛍光スペクトルから含有元素を決定し、各元素の積分蛍光強度をOrigin-Pro 2020解析ソフトを用いて算出した。同様の手法で標準真鍮に含まれる濃度既知の各元素の積分強度を検量として、試料中の金属濃度を求めた。

表1 測定試料一覧

No.	資料名	個数	No.	資料名	個数
1	撃鉄	1	15	魚形装飾品	1
2	照準器	1	16	唐草装飾品	1
3	雷管	1	17	(使途不明装飾品)	1
4	雷管ケース	1	18	ライオン型ドアノッカー	1
5	容器の蓋	1	19	ルーペ	1
6	バルブ部品	1	20	鍵	1
7	バルブ部品	1	21	真鍮ネジ釘	3
8	バルブ部品	1	22	真鍮釘(角)	3
9	バルブ部品	1	23	真鍮釘(丸)	3
10	歯車	1	24	蝶番	1
11	(使途不明品)	1	25	クサビ	1
12	(使途不明品)	1	26	メジャーカップ	1
13	(使途不明品)	1	27	(使途不明品)	1
14	ホース先	1			



図1. 測定法

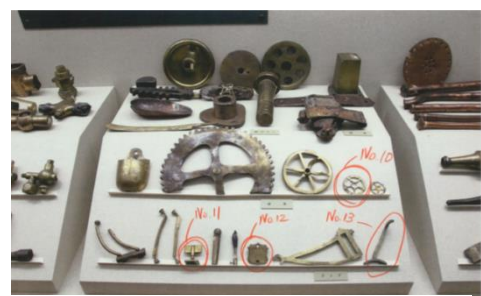


図2. 測定試料一例

4. 実験結果と考察

4.1 開陽丸の真鍮製品組成

真鍮の主成分は銅（Cu）と亜鉛（Zn）であるが、それと関係の深い元素、鉛（Pb）、錫（Sn）の他微量元素、鉄（Fe）、ヒ素（As）の含有量について考察した。図3には開陽丸の真鍮製品の鉛と錫の含有量を示す。但し、No.155とNo.154は三重津海軍所出土品で使途不明の真鍮製品である。

開陽丸遺物

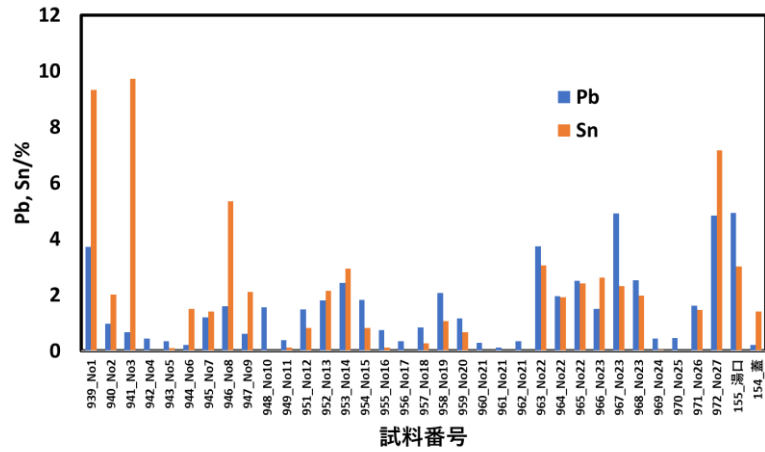


図 3. 試料中の鉛と錫の濃度

図 3 から次の組成の違いがあることが分かる。①鉛と錫の含有量が少ない真鍮、②錫と鉛を含み、錫が特に多い真鍮、③錫を少し含むが、錫と鉛の含有量に大きな差異がない真鍮である。真鍮の特性は、銅と亜鉛の含有割合に依存するが、数パーセントの微量の錫と鉛の含有によって真鍮の特性は大きく変化する。錫が多くなると真鍮は硬くなる。鉛の含有は銅の融点を下げるので、亜鉛を含む真鍮の製造は容易となる。表 1 と図 3 を比較すると、開陽丸の真鍮製品は使用目的に応じて真鍮の組成を変えていることが分かる。グループ①、錫が少ない真鍮製品は、No. 4, 5, 10, 11, 16, 17, 18, 21(960~962), 24, 25 である。これらは雷管ケースや歯車、装飾品あるいは真鍮ネジ釘のように、硬さを必要としない製品である。グループ②、錫が多い真鍮製品は、No. 1, 3, 8, 27 である。これらは、撃鉄、雷管、バルブ製品、用途不明であるが中心に鉄製の軸がありその周りは回転体である真鍮製品、などである。いずれも硬さを必要とする真鍮製品である。グループ③、少し硬い真鍮製品は、No. 6, 7, 9, 12, 13, 14, 15, 19, 20, 22, 23, 26 である。真鍮ネジ釘 (No.21) に比べて角釘 (No.22) と丸釘 (No. 23) は錫を多く含み、硬い木材を打ち付けるために使ったと推定される。ネジ釘のほかネジのある用途不明品 (No. 11) も錫の含有量が少ない。ネジを切るの製品には軟らかい真鍮素材が使われている。

4. 2 三重津海軍所跡出土真鍮製品との比較

三重津海軍所からは真鍮製品が出土した。しかし、いずれも形からは用途が不明の遺物である。図 3 に示した No. 155 と 154 は、いずれも錫の含有量が多い (特に No. 155) ののである程度の硬さを必要とした遺物である。湯口 (No. 155) は溶解した金属を鋳型に流し、不要部を切り取った遺物であるので、硬い真鍮製品を製造した後の残りである。No. 154 は金属製の蓋であり、固定するための丸い小さな穴が 9 個周りに付いているので、機関部か動力部の蓋と考えられる。三重津海軍所跡から出土した釘は、船の喫水線の銅板を固定するための純銅製の釘だけであり、真鍮製の釘は見つかっていない。錫を含む硬い釘も、更に、ネジ釘も見つかっていない。幕末期は、まだネジを切る技術が発達していなかったと考えられる。錫や鉛を含む真鍮の板は出土しているので、錫や鉛を混入して真鍮を製造する技術は幕末期にはあったと推定される。

真鍮製品の主成分である銅と亜鉛の含有量を測定試料についてプロットした (図 4)。亜鉛と銅の合金では亜鉛の割合が増すごとに硬度を増すが、同時に脆さも増すため、亜鉛 45%以上では実用に耐えない。今日、最も一般的な黄銅は、銅 65%、亜鉛 35%のものである。しかし、図 4a から分かるように三重津海軍所跡からの出土品には、亜鉛の含有量が開陽丸の遺物より少ない真鍮製品が多い。日本は幕末まで金属亜鉛を製造する技術はなかったため、中国やインドから真鍮のインゴットを輸入していた。更に、金属亜鉛は銅の融点で蒸発するので、金属亜鉛と金属銅を混合・加熱し、真鍮を作るのは難しい。そのために、国内で真鍮製品は真鍮を購入して鍛造加工する場合が多く、輸入亜鉛インゴットと国産銅から高濃度の亜鉛を含む真鍮製品は明治半ば過ぎからである。したがって、図 4a に示すように幕末期の三重津海軍所跡出土の真鍮製品には開陽丸の真鍮製品よりも亜鉛の含有量が少ない製品が多い。図 4a は真鍮製品の用途や種類区別せずに測定した開陽丸と三重津海軍所跡の真鍮出土遺物を測定した結果である。図 4b は、開陽丸の機関部や工具に使われたと考えられる真鍮製品を多く測定した結果である。やはり図 4a と同じく開陽丸の遺物には高濃度の亜鉛を含む製品が多い。従って、三重津では 30%程度の亜鉛を含む真鍮製造技術は十分に発達していなかったと思われる。だ

が、三重津海軍所跡及び開陽丸遺物には、錫を多量に含む製品がある（図 4b、破線円で囲んだ製品、No.155, 1, 3, 8, 14, 27）。開陽丸では、これらはバルブのように硬い製品に使われていたので、三重津での湯口(No. 155)は錫を含む硬い真鍮製品の製造における遺物と考えられる。錫を含む真鍮製品の製造は古来からの青銅製品技術として国内にあったからである。

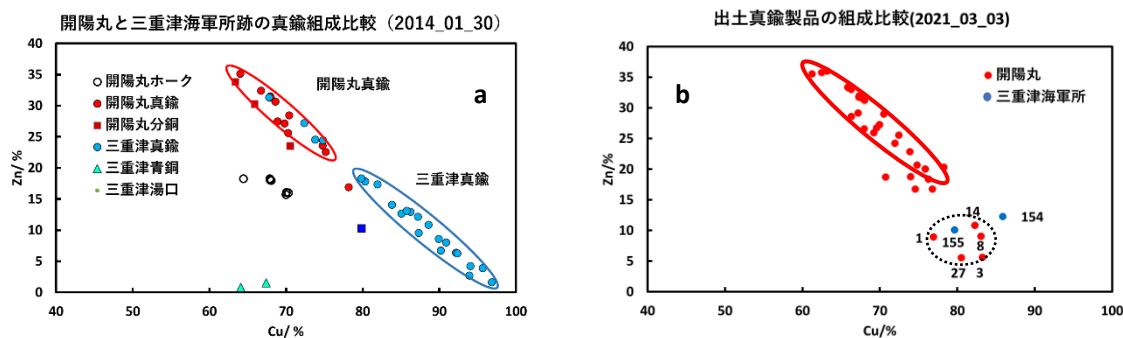


図 4. 開陽丸遺物の銅と亜鉛の組成、a, b は測定試料と測定時期が異なる。

5. 今後の課題

三重津海軍所跡からは銅、亜鉛、鉛、錫が、さらには真鍮が付着したルツボが出土しているので、三重津海軍所で銅製品をルツボで溶かして製造していたと考えられる。これらの付着物と出土遺物の化学組成を比較することで、幕末期の真鍮製造技術を更に詳細に知ることが出来ると考えられる。

6. 参考文献

- [1] Masaaki TABATA : Comparison of Chemical Composition of Relics of Kaiyo maru Found at Esashi,Hokkaido with those Found in Dry Dock of the Mietsu Naval Facility Site, Saga, Japan, Proceedings of the 9th International Symposium on History of Indigenous Knowledge (ISHIK 2019) 17 - 22 August 2019 Hohhot, China, pp. 103-116.
- [2] 原祐一、小泉好延、伊藤博之、寺島孝一（1999）「東京大学本郷構内遺跡（旧加賀藩邸）から出土したキセルの材質分析」、日本文化財科学会第 16 回大会研究発表要旨、日本文化財科学会、pp.118-119.
- [3] 原祐一（2000）「近世の金属遺物」『加賀殿探訪』.
- [4] 中島久信（2006）「歴史 - 亜鉛（1） -、日本の亜鉛需給状況の歴史と変遷」、金属資源レポート、pp.145-154.

7. 論文発表・特許（注：本課題に関連するこれまでの代表的な成果）

- [1] 田端正明：三重津海軍所跡出土品の蛍光 X 線分析、佐賀市教育委員会編、幕末佐賀藩三重津海軍所跡、佐賀市重要産業遺跡関係調査報告書第 1 集、pp. 183-185、2012.
- [2] 田端正明：発掘遺物のシンクロトロン蛍光 X 線分析—銅製品、坩堝、炉壁—、佐賀市教育委員会編、幕末佐賀藩三重津海軍所跡、佐賀市重要産業遺跡関係調査報告書第 5 集、pp. 218-223、2015.
- [3] 田端正明：佐賀反射炉跡出土遺物の分析、幕末佐賀藩の科学技術（上）、pp. 39-42、2016、岩田書院.
- [4] 田端正明：佐賀藩三重津海軍所跡出土品の化学分析、—銅製品、坩堝、炉壁—、幕末佐賀藩の科学技術（下）、pp. 289-302、2016、岩田書院.
- [5] Masaaki TABATA : Comparison of Chemical Composition of Relics of Kaiyo maru Found at Esashi,Hokkaido with those Found in Dry Dock of the Mietsu Naval Facility Site, Saga, Japan, Proceedings of the 9th International Symposium on History of Indigenous Knowledge (ISHIK 2019) 17 - 22 August 2019 Hohhot, China, pp. 103-116.

8. キーワード（注：試料及び実験方法を特定する用語を 2-3）

シンクロトロン蛍光 X 線分析、開陽丸、遺物

9. 研究成果公開について（注：※2に記載した研究成果の公開について①と②のうち該当しない方を消してください。また、論文（査読付）発表と研究センターへの報告、または研究成果公報への原稿提出時期を記入してください。提出期限は利用年度終了後2年以内です。例えば2018年度実施課題であれば、2020年度末（2021年3月31日）となります。）

長期タイプ課題は、ご利用の最終期の利用報告書にご記入ください。

- | | |
|----------------|---------------------------|
| ① 論文（査読付）発表の報告 | （報告時期： 2022 年 3 月） |
| ② 研究成果公報の原稿提出 | （提出時期： 年 月） |