

平成 30 年 6 月 7 日現在

機関番号：12606

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2017

課題番号：15K12441

研究課題名（和文）金属薄膜センサーを用いた文化財展示保存容器製作材料の試験法の開発

研究課題名（英文）Development of accelerated corrosion test method for display or storage materials of cultural heritage using metal thin film sensors

研究代表者

塚田 全彦（Tsukada, Masahiko）

東京藝術大学・大学院美術研究科・准教授

研究者番号：60265204

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,800,000円

研究成果の概要（和文）：博物館・美術館で展示ケースや保存容器などを製作するのに用いる材料の長期的な安全性を短期間に評価する試験方法として、金属薄膜センサーを結露が生じない高湿度環境で用いる方法の有効性を検討した。従来行われている試験条件では相対湿度がほぼ常に100%で維持されて評価に用いる金属箔に結露が頻繁に生じ誤った評価につながる可能性があるのに対し、グリセリン水溶液を用いることで、厳密な相対湿度制御は難しいものの、結露が生じない100%以下の高湿度環境で試験が行えることを示した。また金属薄膜センサーにより腐食の進み具合を客観的にとらえ、材料の安全性を評価できる可能性を示す結果を得た。

研究成果の概要（英文）：As a test method of long-term stability of materials used for display and/or storage of cultural heritage, the application of metal thin film sensors at high relative humidity environment without the risk of condensation for the accelerated corrosion test method was evaluated. While in the conventional test condition relative humidity within a test container was kept at 100% almost always during the entire test period and the condensation was occurred at high frequency on metal coupons used for the test evaluation, the application of aqueous glycerol solution allowed to conduct the accelerated corrosion test at high relative humidity below 100% without the risk of condensation, although a strict control of relative humidity value was not achievable. Also the application of metal thin film sensors showed a possibility to conduct the test which gives an objective data on the extent of corrosion and to evaluate the long-term stability of materials.

研究分野：保存科学

キーワード：保存科学 文化財科学 材料試験 加速腐食試験 金属薄膜センサー

1. 研究開始当初の背景

博物館・美術館で展示ケースや保存容器などの気密性が高く比較的狭い空間に文化財を納める状況では、その材料から放散される化学物質が文化財に悪影響を及ぼす可能性があるため、製作の段階で放散物質の少ない、または害を及ぼす物質を放散しない材料を選択することが重要となる。材料からの放散物質の影響を評価し、材料の選択に役立てる試験方法としてはこれまで主に Oddy により提案された加速腐食試験に基づく手法が広く用いられてきた。この方法は銀、銅、鉛などの金属箔を試験材料とともに密閉容器内で高温、高湿度の条件に 4 週間程度保ち、金属箔に生じる腐食の度合いを目視で評価するという、非常に簡便な方法である。簡便さに加えて、試験を行うために特別な機器や専門知識を必要とせず、また試験材料から放散される物質の影響を総合的に評価できるという利点もある。しかし一方で、4 週間と試験時間が長く、さらに結果の客観性、再現性が低い、などの欠点が指摘されている。また金属箔に結露が生じて誤った結果が生じる場合があるという問題もあり、改善が模索されている。

2. 研究の目的

上記の欠点の多くは、金属箔の代わりに金属薄膜を用いたセンサーを利用することで克服できる可能性が高い。金属の電気抵抗は温度、金属の種類、長さが一定であれば断面積に反比例するため、一定の条件下で金属が腐食すると断面積が変化し電気抵抗が変化する。これを経時的に計測して腐食層の厚み、またはその単位時間当たりの変化量として腐食率を求め環境を評価する方法が、工業用プラントや室内空気の腐食性を評価する方法として ISO や ASTM などの規格にも取り入れられている。この手法を材料評価の加速腐食試験に応用することで、腐食率という客観的なデータにより材料の評価を可能にすることが期待できる。また経時的な計測により、腐食の初期段階でも変化をとらえられるため、試験時間の短縮を可能にすることも期待できる。

また従来の試験では高湿度を得るために蒸留水を用いるが、気中水蒸気が飽和して、若干の温度変化でも結露を生じる原因となっていると考えられる。ASTM の規格に小空間の相対湿度をグリセリン水溶液により制御する方法があり、これを用いることで、結露が生じない高湿度環境下での加速腐食試験を実現できるものと期待できる。

そこで本研究では、従来の加速腐食試験と、グリセリン水溶液を蒸留水の代わりに用いる方法、ならびに金属薄膜センサーを用いて腐食層の厚みの変化を経時的に計測する方法を比較し、客観的なデータに基づく材料の評価と試験期間の短縮の可能性を検討する。これにより博物館・美術館でより安全な材料

を迅速に選択するための材料試験方法を確立することを目指す。

3. 研究の方法

(1) 試験容器の気密性保持方法の検討および従来の試験条件での試験容器内の温湿度と結露頻度の計測

センサーのケーブルを試験容器蓋のシリコンセプタムに通す方法、およびケーブルを通した箇所をコーキングするかどうかについて、気密性保持の観点から比較した。

また従来の試験条件での試験容器内の温湿度および結露頻度を小型デジタル温湿度センサーおよび結露センサーで計測した。この結露センサーはセンサー表面に水滴がつくと電圧を出力し、水滴が多いほど出力電圧は上昇する。今回は水滴量に対する出力電圧の校正は行わず、出力電圧をそのまま評価に用いた。センサーからの出力の計測・記録にはオープンソース・プラットフォームの Arduino および Processing を用いた。

(2) グリセリン水溶液を用いた試験容器内の湿度制御の検討、および従来の試験方法との比較

ASTM D5032-11 (2011) に従い、従来の試験方法で試験容器内に加える蒸留水を、濃度の異なるグリセリン水溶液に代えて試験を行うとともに、試験容器内の温湿度の計測を行った。グリセリン水溶液の濃度は 37 wt% と 54 wt% の二種類を調製した。アッペ屈折計で計測した 23.5 における屈折率はそれぞれ 1.3798、1.4031 で、上記規格に基づく計算によると 60 の密閉空間では相対湿度はそれぞれ 90%、80% 付近となる。

グリセリン水溶液と、蒸留水を用いたものの三条件で、八種の材料(ベニヤ板、MDF 板、シリコン樹脂コーキング剤 2 種、木工用ボンド、ウール布、エポキシ樹脂パテ、練消しゴム)および供試材料を入れないコントロールの加速腐食試験を行った。試験結果の評価は、従来の目視による金属箔の腐食度合いの 5 段階評価と、X 線回折による腐食生成物の定性分析を行った。

(3) 金属薄膜センサーの作製

研究協力者が作製した銀および銅の薄膜センサー素子を基板に設置、ケーブル結線した後、結線部を絶縁剤でコーティングし、センサーを作製した。センサーの金属薄膜の厚みはいずれも 900 nm とした。

また上記センサー素子の作製のために作製したマスクを用いて、鉛薄膜センサー素子を作製した。鉛薄膜の製膜には当初国内の研究機関の協力を得られる予定であったが、研究開始後にこの機関では鉛を扱うことができないことが判明し、専門の外部業者に委託することとした。鉛薄膜の厚みは 6000 nm とした。

(4) 金属薄膜センサーを用いた試験、および従来の試験方法との比較

(2) で用いたのと同濃度のグリセリン水溶液二種類と、蒸留水を用いた三条件で、四種の材料(ベニヤ板、シリコン樹脂コーキング剤1種、エポキシ樹脂パテ、練消しゴム)および供試材料を入れないコントロールについて、従来の金属箔による試験と、銀、銅、鉛の金属薄膜センサーを用いた試験を行い、比較した。

4. 研究成果

(1) 試験容器の気密性保持方法の検討および従来の試験条件での試験容器内の温湿度と結露頻度の計測

セプタムに注射針であけた穴にケーブルを一本づつ通し、ケーブル通過部を容器外側からシリコン樹脂でコーキングする方法が最も気密性を保持できることが分かった。ケーブルを通さない場合は、従来の方法による試験の前後で、加える蒸留水の約10%程度が失われる。ケーブルを通す方法、コーキングの有無によって、この損失の量は最大で25%程度まで上昇するが、上記の方法でケーブルを通した場合は15%程度に抑えられることが確認できた。

試験容器内の温湿度および結露頻度については、従来の試験方法では加熱直後の早い時点からほぼ常に相対湿度が100%の状態が維持され、結露頻度が高いことが確認された(図1)。特にこの条件での計測に用いた温湿度センサーは結露により故障して使用の継続が不可能となった。

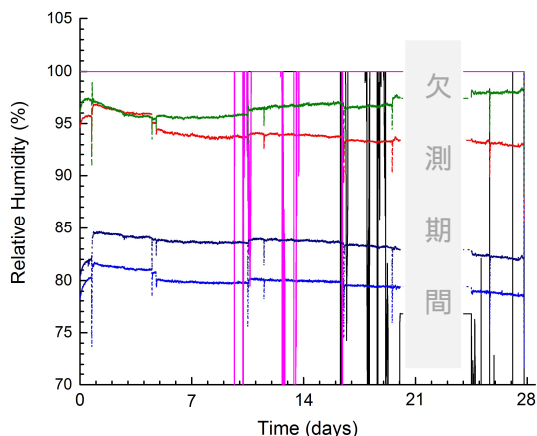


図1 試験容器内の相対湿度(実線:蒸留水、破線:37 wt%グリセリン水溶液、点線:54 wt%グリセリン水溶液で、それぞれ2つの別の試験容器の結果)

(2) グリセリン水溶液を用いた試験容器内の湿度制御の検討、および従来の試験方法との比較

グリセリン水溶液を用いた条件では80~90%程度の高相対湿度を維持することができ、結露もほぼ生じないことが確認できた(図1)。しかし一方で、同じ濃度のグリセリ

ン水溶液を用いても試験容器内の相対湿度に最大7%程度の差が生じる場合があった。試験容器内の空気は攪拌することは困難であり、またグリセリン水溶液の濃度に不均一性が生じる可能性も一因と推測され、試験容器内の厳密な相対湿度の制御は難しいことが分かった。さらに試験材料が吸水性を持つ場合、試験開始当初は材料による吸湿により、設定した相対湿度よりも大幅に低い状態が生じ、材料の吸湿が飽和した後に徐々に相対湿度が上昇する場合も確認され、試験方法の改良により試験期間を短縮できたとしても一概に短縮しては正しい評価ができない可能性があることが確認された。

また試験結果の評価について、目視による腐食度合いの評価では、同じ材料の試験は金属片の腐食度合いは相対湿度条件によらず概ね同様の傾向を示したが、相対湿度が80%程度の条件では金属片の腐食度合いが低い傾向が見られた。しかし鉛に関してはグリセリン水溶液を用いた2条件の方が、蒸留水を用いたものよりも腐食度合いが高いことが確認された。さらに鉛の腐食生成物の外観が蒸留水を用いた従来の条件とグリセリン水溶液を用いた2条件では異なって見える場合があった。腐食生成物をX線回折により定性分析したところ、腐食生成物による回折ピークが検出できた場合には、各条件とも概ね同様のパターンが得られたが、腐食度合いが低い金属片ではピークが検出できない場合があり、十分に評価できなかつた。これらについて、試験数を増やす、また腐食生成物の微量分析を行うなど、さらに検討する必要がある。

(3) 金属薄膜センサーの作製

センサー素子への結線にはライトアングルタイプピンヘッダーのピンを薄膜の両端に含銀ペーストで接続し、ケーブルはピンにはんだ付けした。ピンと薄膜の接続部の腐食を防ぐためのコーティング剤に関して、60%高湿度の条件に耐えうる材料を検討し、溶剤ベースの熱可塑性液状コーティング剤を用いた。(図2)

鉛薄膜センサー素子は外部業者に委託してスパッタリングにより作製したが、鉛を扱える機関・業者は非常に限られ、コストも高額であることが判明した。また素子ごとにダイシングする作業は今回物質・材料研究機構の微細加工プラットフォームの研究支援を受け行うことができたが、この際も鉛の扱いに関して支障があることが分かった。鉛センサーの作製には多くの問題点があり、代替金属の利用も含め、さらに検討を要する。

(4) 金属薄膜センサーを用いた試験、および従来の試験方法の比較

相対湿度100%となる従来の試験条件ではどの金属でも金属箔に腐食が生じた材料の試験では、薄膜センサーでも電気抵抗の上昇

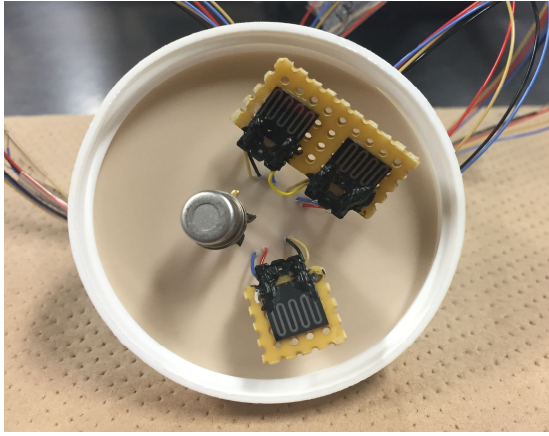


図 2．試験容器蓋の内側に設置した金属薄膜センサー（上側が銀および銅、下側が鉛）および小型デジタル温湿度センサー

が概ね認められ、腐食層の厚みの変化を経時的に計測することができた。しかし相対湿度が 100% 以下の場合には、特に銀および銅の薄膜センサーの電気抵抗が上昇しない場合が認められた。これらのセンサーの薄膜表面を観察すると色が変化した部分も認められたため、若干の腐食が表面に生じていると考えられるが、本試験方法で腐食による電気抵抗変化を感知するセンサーとしては感度が不十分であると考えられる。膜厚をより薄くすれば感度の上昇が期待できるため、さらに検討が必要である。また薄膜センサーの電気抵抗が上昇する場合にノイズ状に段階的に上昇していく場合も認められた。(図 3)

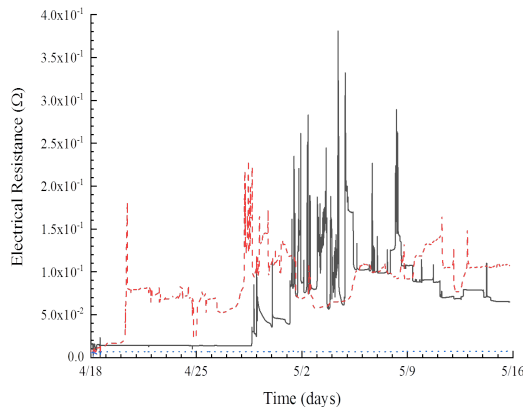


図 3．エポキシ樹脂パテの加速腐食試験での銅薄膜センサーの電気抵抗変化（実線：蒸留水、破線：37 wt% グリセリン水溶液、点線：54 wt% グリセリン水溶液）

鉛の薄膜センサーではベニヤ板を試験した場合に、試験開始後数日以内に薄膜全体がほぼ腐食した。この際、相対湿度が低いほど時間を要したため、加速腐食試験のセンサーとしては機能すると思われるが、感度が高すぎ、他の金属の薄膜センサーによる評価と同時に用いる上では問題がある。膜厚を厚く

して感度を抑え、他のセンサーとのバランスをとる必要があると考えられる。また、試験材料を入れないコントロールの条件でも腐食が生じ、数日で薄膜全体が腐食する場合も認められた。金属箔を用いる従来の試験方法でも、コントロールで鉛片に腐食生成物の結晶が生じることはあるが、その量は通常少量であり、金属箔の深部まで腐食することはない。この結果も鉛薄膜の膜厚が薄いことによる影響が考えられ、膜厚を厚くする必要があると考えられる。どの条件でも金属薄膜センサーの性能評価のためにはさらに試験数を増やして検討する必要がある。

以上のように、多くの改善を要する点は確認されたが、基本的にはグリセリン水溶液を用いて結露が生じない高湿度の状態を維持し、金属薄膜を用いたセンサーにより腐食試験を行うことにより、客観的なデータに基づく材料の評価が可能であると考えられる結果を得ることができた。今後、改善を加えて、より安全な材料を迅速に選択するための材料試験方法として確立することを目指したい。

5．主な発表論文等

（研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線）

〔学会発表〕(計 1 件)

1. 塚田全彦, 加速腐食試験 (Oddy テスト) 容器内の結露防止法の検討, 文化財保存修復学会第 39 回大会, 2017 年 7 月 1 日, 金沢

6．研究組織

(1) 研究代表者

塚田 全彦 (TSUKADA, Masahiko)
東京藝術大学・大学院美術研究科・准教授
研究者番号：60265204

(2) 研究分担者

桐野 文良 (KIRINO, Fumiyoshi)
東京藝術大学・大学院美術研究科・教授
研究者番号：10334484

(3) 連携研究者

()

研究者番号：

(4) 研究協力者

Levente Klein (KLEIN, Levente)
Research Scientist, IBM Research Center

Alejandro Schrott (SCHROTT, Alejandro)
Research Scientist, IBM Research Center