

平成 22 年 4 月 14 日現在

研究種目：基盤研究 B

研究期間：2007～2010

課題番号：19300297

研究課題名（和文） 金属文化財の腐食機構解析に基づく新防食法の開発

研究課題名（英文） Development of a new protection methods based on a analysis of the corrosion mechanisms for metal cultural properties

研究代表者

桐野 文良 (KIRINO FUMIYOSHI)

東京芸術大学大学院美術研究科・教授

研究者番号：10334484

研究代表者の専門分野：保存科学、腐食・防食、材料化学

科研費の分科・細目：文化財科学

キーワード：金属文化財、腐食・防食、微細構造、富化層、表面処理、伝統金工技法

1. 研究計画の概要

本研究では現代に伝わる金属文化財の腐食状況を分析し、腐食機構の解析結果をもとに新防食法を開発することが目的である。本研究の成果は文化財の保存はもとより、現在の工業技術への応用も目指す。具体的には、Ag-Cu 系合金、Au-Ag 合金、Cu-Sn 合金や鉄鋼材料などを用いた金属文化財を研究用試料として取り上げ、表面の腐食層の分析を行い、腐食機構を解明する。これと並行して、試料として取り上げた合金材料を文化財の保存を想定した環境に保持した時の腐食を検討する。これらの結果をもとに、素材表面の表面処理や富化層の形成による耐食性の変化を調べるなど防食効果を明らかにする。

2. 研究の進捗状況

表面の色が黒色と淡緑色の 2 種類の明和 5 匁銀の表面腐食層の微細構造を調べた。地金の Cu-Ag 系は共晶系で、樹枝状の α Cu と α Ag の各相からなる。黒色の試料はマクロな領域の X 線回折によれば地金の α Cu と α Ag の他に腐食生成物として Cu_2O 、 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ および AgCl が検出された。微視的に観察すると、全面が均一に腐食した部分と α Cu が優先的に腐食された部分よりなる。優先腐食領域の EDX では、O が腐食領域全面から検出され、S および Cl は地金の α Ag に対応する領域で検出された。断面 TEM 観察によれば、腐食層の厚さは $0.7\sim 2.6\mu\text{m}$ である。電子線回折から腐食層のマトリックスはいずれも Cu_2O で、マトリックス中に Ag 等の金属粒子が分散している。これは、 α Cu において Ag より酸化されやすい Cu が選択的に酸化されて Cu_2O になり、Ag は金属粒子として

マトリックス中に残留したものである。Ag 粒子の密度は場所によって異なる。黒色を呈する一因としては、 Cu_2O 中に分散している Ag 粒子と黒色の Ag_2S が考えられる。 Cu_2O 中の Ag 粒子は入射光を乱反射し、また、光を吸収して黒化の原因になると思われる。 Cu_2O 粒子サイズは地金近傍で約 150nm であり、表面近傍で約 5nm である。これに対して、淡緑色の試料では、(1)淡緑色試料のマクロな領域の X 線回折によれば地金の α Cu と α Ag の他に腐食生成物として Cu_2O と微量の Cu-S 系化合物が検出され、黒色試料で検出¹⁾された $\text{Cu}(\text{OH})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ や AgCl は検出されない。(2)光学顕微鏡観察では、広い領域で全面が均一に腐食された部分と α Cu が優先的に腐食された部分とが混在している。(3)断面 TEM 観察および電子線回折によれば、この試料の表面には α Ag 相が存在しており、その最表面に約 10nm の Cu_2O 腐食層が形成されている。黒色試料の腐食層厚が $0.7\sim 2.6\mu\text{m}$ である¹⁾のに比べて薄い。この層は α Ag 中の Cu が選択的に腐食されて形成したものと考えられる。(4)大気と直接接触していない表面近傍の α Cu 相の一部の腐食により生成した Cu_2O のマトリックス中に Ag 微粒子が分散している部分も見られた。(5)試料と同じ組成の Ag-Cu 合金の電気化学特性の測定において、Ag は不働態化し腐食が抑制され、Cu は優先的に酸化される。試料の表面色が異なるのは表面に存在している金属層に依存しているためである。

文政一朱金は Au を 12.5% 含む Au-Ag 合金である。本合金は全率固溶系で、マクロな領域の X 線回折によれば地金の Au および Ag の他に Ag_2S ならびに AgCl が検出された。

試料表面は色彩から 3 つの領域に分けられ、黄土色の部分の主成分は Au が 54%、Ag が 42%で、黒灰色の部分は Au,Ag の他に S と Cl が検出され、赤褐色の部分の主成分は Fe である。赤褐色の部分は分光反射率の測定から $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ である。断面 STEM 観察によれば、黄土色の部分は 200~300nm の 74%Au-Ag 粒子が凝集し、その粒子間に Ag_2S が存在している。黒灰色の部分は約 300nm の Ag_2S 層の下に約 $1\mu\text{m}$ の 74%Au-Ag 合金粒子層、その下に $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ 層、200~300nm および 80~90nm の Au-Ag 合金粒子層が混在した層が形成されている。 μEDX 分析からこの部分から Cu が検出された。この Fe や Cu は黄金色を得るための色揚げのための処理材に起因していると考えられる。

3. 現在までの達成度

おおむね順調に進行している

理由：代表的な合金の金属文化財の表面に形成した腐食層の解析を行い、その機構について考察してきた。さらに、表面処理との関係を検討し、腐食に及ぼす影響を考え、この結果を基に防食処理の効果を検討できると考えている。現在、各種表面処理した試料の作製を終了し、保存環境を変化させて加速腐食試験を実施中である。

4. 今後の研究の推進方策

鉄鋼材料への色付け技法の鍍付け処理について検討を進め、表面に形成した鍍付け処理層の微細構造を調べている。さらに、構造や熱処理と耐食性との関係へと展開していく予定である。さらに、Ag-Cu 合金については色揚げ処理と防食効果の関係を実験的に検討していく。2010 年度はこれまでの結果を総括し、いくつかの新防食法を提案し、その効果を実験的に実証していく。さらに、保存環境として塩素イオンを含む環境での耐食性を評価し、課題と解決策を検討していく。最後に、4 年間の成果をまとめ報告書として発信していく。

5. 代表的な研究成果

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 4 件)

- 1) 桐野文良、杉岡奈穂子、稲葉政満; 平等院鳳凰堂の修復に用いるベンガラ系塗料の耐光性に関する研究 I -ベンガラ系塗料の光劣化の基礎検討- 鳳翔学叢 4 (2008) pp93-118
- 2) 桐野文良; 技術解説 空気環境中での文化財の劣化とその評価 空気清浄 46 pp331-338 (2009)
- 3) 桐野文良; 紹介 自然科学の眼で見た文化

財 クレーン 48 37 (2009)

- 4) 桐野文良、北田正弘; 明和 5 匁銀の表面の微細構造 アジア鑄造技術史学会(2009)

[学会発表] (計 11 件)

- 1) 桐野文良、北田正弘; 明和 5 匁銀の表面腐食層の構造 第 142 回日本金属学会-春季大会(2008. 03)
- 2) 桐野文良、北田正弘; 明和 5 匁銀の表面に形成された腐食層の構造 第 30 回文化財保存修復学会大会(2008)
- 3) 桐野文良、北田正弘; 文政一朱金の表面層の微細構造 第 144 回日本金属学会-春季大会(2009)
- 4) 桐野文良、北田正弘; 文政一朱金の表面近傍の層構造 第 31 回文化財保存修復学会研究発表要旨集(2009)

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

- 出願状況 (計 0 件)
- 取得状況 (計 0 件)

[その他]