

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 6 月 25 日現在

機関番号：33302

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24650591

研究課題名(和文) 古代銅鏡における残留磁場および導電率分布に着目した分析手法の提案と有効性の検証

研究課題名(英文) Proposal and experiments of non-destructive analytical method for ancient bronze mirrors with mapping of magnetic fields

研究代表者

河合 淳(Kawai, Jun)

金沢工業大学・先端電子技術応用研究所・教授

研究者番号：10468978

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円、(間接経費) 870,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、青銅鏡に含まれるFeやNiなどの磁性不純物を作る微弱な磁場の強度や分布を計測する手法を提案し、その検証を行った。超伝導量子干渉素子(SQUID)と呼ばれる高感度な磁場センサとXYステージを組み合わせたスキャンシステムを開発し、青銅鏡の磁場計測を試みた結果、直径約82mm、厚さ約8mm(縁高)の青銅鏡の表面で±100nT程度の磁場強度分布が得ることができた。これにより本手法が非破壊的な青銅文化財の分析ツールの一つとして有効なことが確認できたとともに、青銅品以外の考古遺物の残留磁場計測にも有用であることが期待される。

研究成果の概要(英文)：In this study, we have proposed a new method to detect weak magnetic fields due to magnetic impurities such as Fe and Ni in ancient bronze mirrors. We developed a magnetic scanning system in combination with a highly sensitive magnetic measurement system using a superconducting interference device called a SQUID and a XY table. Using the system, we demonstrated scanning of an ancient bronze mirror with 82 mm in diameter and 8 mm in thickness, and we obtained residual magnetic field mapping of about 100 nT at maximum. In this result, we have confirmed that this method is useful as a non-destructive observation for bronze mirrors. We also expect the developed system is promising for evaluation of weak residual fields in some other antiquities.

研究分野：総合領域

科研費の分科・細目：文化財科学

キーワード：青銅鏡 文化財 SQUID 微弱磁場 スキャン

### 1. 研究開始当初の背景

古代銅鏡の主原料は青銅すなわち銅 (Cu) と錫 (Sn) の合金であるが、主成分以外にも Pb や Fe といった様々な不純物が混入している。従来これらの成分を分析する研究が行われており、主成分を始めとする各成分比の違いに着目したもの、特定の成分の割合を比較するもの、または Pb 同位体比の違いに着目する方法など様々である。

分析方法としては原子吸光 / 発光分析や質量分析による方法が使われているが、これらは微量な資料を取って行うため完全には非破壊検査とはいえず、微量な資料の分析結果が全体を代表するのかという問題もある。X線蛍光分析は非破壊的な手法であるが、物質の表面のみに限られ内部まで分析することはできない。

一方、不純物の中でも Fe や Ni (およびそれらの酸化物) などの磁性体に着目すると、それらは磁場を持っている。例えば、過去に分析された銅鏡において Fe は 0.3% 程度、Ni は 0.1% という結果が得られている。この磁性不純物の含有量や分布が銅鏡の製造環境や製錬技術によって左右されるとすれば、それらの不純物を作る磁場の強さや分布を解析することで銅鏡を特徴付けることができると考えられる。また、土器や遺跡の土壌の残留磁場を計測し、地磁気の永年変化と比較することで年代を推定する方法が行われているが、銅鏡の場合にも同様な分析が行える可能性がある。しかも磁場計測は非破壊的に行うことが可能であるため、貴重な文化財を損傷させることはない。しかしながら、銅鏡に含まれる磁性不純物は微量であるため、高感度かつ高い空間分解能で計測可能な磁場センサが必要になる。

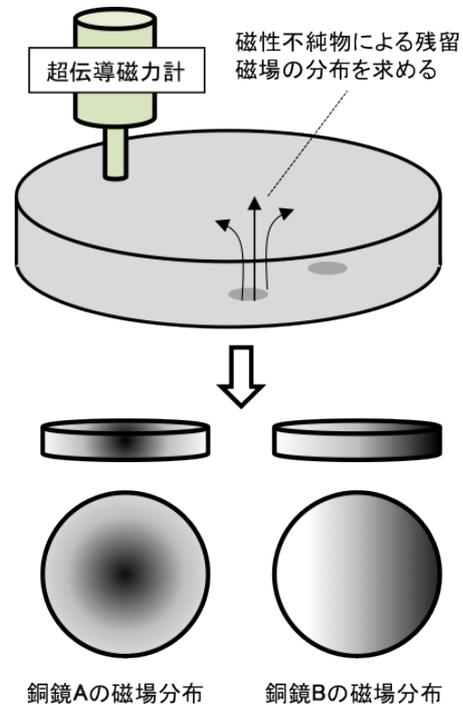
### 2. 研究の目的

本研究の目的は、青銅鏡における微弱な磁場を非接触・非侵襲で高感度に計測する技術を提案し、考古学における分析手法の一つとしての有効性を検証することを目的とするものである。青銅鏡の磁場レベルは非常に微弱であると予想されるが、SQUID (超伝導量子干渉素子) センサと呼ばれる高感度な磁場センサを用いた超伝導磁力計システムを応用し、青銅鏡表面での磁場分布を可視化することで知見を得ようというものである。青銅鏡の磁場レベルは非常に微弱であると予想されるが、本研究者は SQUID の開発・応用に従事しており、そこで得られた知見から青銅鏡の磁場計測は可能であると考え、本研究を提案した。図 1 に本研究のイメージを示す。

### 3. 研究の方法

#### (1) 原理

磁力計には様々な種類があるが、前述のように超伝導磁力計は SQUID センサを用いた磁力計であり SQUID 磁力計とも呼ばれ (以後 SQUID 磁力計と表記)、現在の磁力計の中では



考古学的な情報が得られないか？

図 1 本研究のイメージ

最も感度が高い。その感度は  $fT$  ( $10^{-15} T$ ) のオーダーであり、計測可能な周波数帯域は直流 (DC) ~ 数 kHz と広く、ms の時間分解能での計測が可能である。SQUID センサには、液体ヘリウム温度 ( $-269$ ) で動作する低温 SQUID と、液体窒素温度 ( $-196$ ) で動作する高温 SQUID があるが、本研究ではより感度の高い低温 SQUID を用いている。

SQUID センサにおいて磁場を検出する部分は検出コイルと呼ばれるが、一般的にこのサイズを数  $10 \mu m$  から数  $10 mm$  に設計・作製できるので、同等サイズの空間分解能での計測が可能となる。ただし、SQUID 磁力計はその動作原理により静磁場の絶対値を計測することはできない。

SQUID センサには大きく分けてマグネトメータとグラジオメータの 2 種類がある。前者は検出コイルに入る磁場を直接検出するものであり、信号もノイズも同じ割合で検出する。一方後者は、検出コイルを差動にすることによって信号源から遠い磁場 (一般的にはノイズ) をキャンセルし、信号源の磁場を優先的に検出することができる。ただし、その値は二つの差動コイルにそれぞれ入る磁場の差分値となる。

SQUID センサを超伝導に保持するためには特殊な液体ヘリウム容器 (クライオスタット) が必要となり、また高感度な磁場計測を行うためには、しかるべき磁場遮蔽が必要となる。

#### (2) 開発したシステム

図 2 に本研究で使用した SQUID センサを示

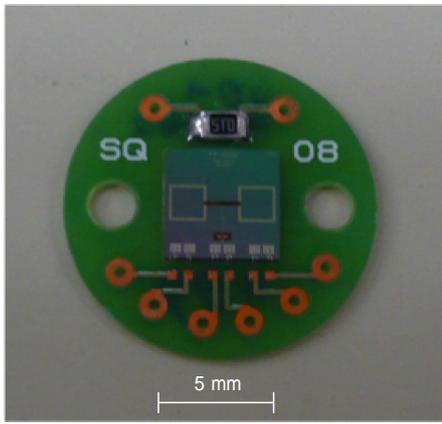


図2 使用した SQUID センサ

す。SQUID センサは 5mm×5mm (厚さ 0.5mm) のシリコン基板の上に薄膜で作製されており (図 2 の中心部), 15mm のプリント基板上に実装されている。今回は銅鏡の残留磁場の分布パターンを計測することを主眼にしており, またスキャン計測に用いる XY ステージの駆動ノイズや他の外来性のノイズの影響を減らすため, SQUID センサとしてはノイズに強いグラジオメータを採用した。図 2 の SQUID センサ内に見える 2 つの正方形が検出コイルであり互いに逆相に巻かれている。検出コイルのサイズは 1.5mm×1.5mm で, 両コイルの中心間の距離 (ベースライン) は 3mm である。この二つのコイルそれぞれに鎖交する磁場の差分が検出される。SQUID センサの上に実装されている抵抗は, SQUID が磁束トラップした際に SQUID センサを局所的に暖めて超伝導状態を壊し, トラップ磁束を取り去るためのヒータの役割をしている。尚, この SQUID センサの磁場分解能は白色雑音領域で約 10fT/ Hz/mm である。

この SQUID センサを液体ヘリウム容器であるクライオスタットの底面に並行に設置し, 銅鏡表面に発生する磁場の垂直成分の差分 ( $B_z/x$ ) を計測するようにした。(検出

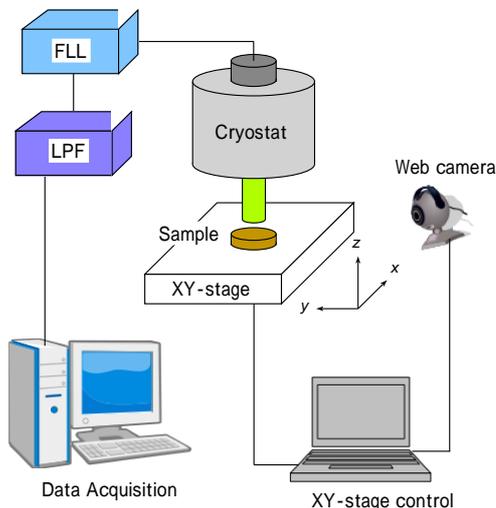


図3 システム構成

コイルのベースラインの方向を x 方向と設定)クライオスタットの液体ヘリウム容量は 9L で, SQUID センサを約 8 時間超伝導状態に保つことができる。このクライオスタットの直下に XY ステージを配置し, サンプルのスキャン計測が行えるようにした。ただし, XY ステージの駆動モータのノイズの影響をなるべく低減するため, XY ステージに別途樹脂製のサンプル保持用テーブルを組み付け, モータからの距離を離す工夫を行っている。XY ステージのスキャン範囲は ±24mm であるが, それより広い範囲をスキャンする場合はサンプル保持テーブルを 24mm ステップで動かすことで対応した。スキャン方向は, x 方向が 3mm ステップで, y 方向 (SQUID のベースラインに直角な方向) には速度 3mm/sec で連続的に行った。XY ステージの駆動にはステップモータを用いており, 位値決め精度は 10 μm 以下である。尚, 計測時のサンプル表面から SQUID センサまでの距離は約 4mm とした。

SQUID センサの駆動には FLL (Flux Locked Loop) と呼ばれる電子回路を用い, 出力される信号はさらにアンプによって増幅される。また, 今回は残留磁場 (直流磁場) を計測することを目的としているため, アンプの後段に接続したローパスフィルタ (LPF) によって計測周波数帯域を DC~6Hz に制限した。

FLL の制御および計測信号の収録はパーソナルコンピュータによって行い, 収録のダイナミックレンジは 16 ビットで, サンプリング周波数は 30Hz とした。これら FLL, アンプ, フィルタおよびパーソナルコンピュータは磁気遮蔽室の外に設置してある。尚, このシステムで計測できる最大の磁場は ±300nT である。

計測は実験室環境のノイズや地磁気の影響



図4 システムの外観

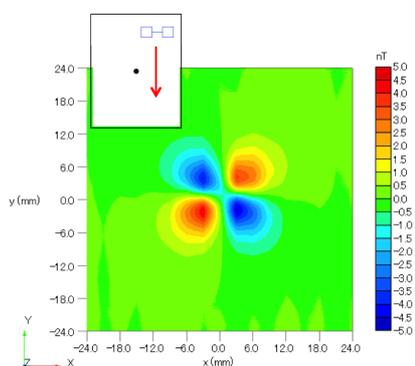
響を防ぐために、SQUID センサを入れたクライオスタットと XY ステージを磁気遮蔽室に設置して行った。磁気遮蔽室の遮蔽率は 1Hz で約 1/100 で、z 方向の残留磁場は約 24nT である。

システム全体の構成を図 3 に、また磁気遮蔽室内に設置したクライオスタットと XY ステージの外観を図 4 に示した。尚、スキャンの様子は XY ステージ近傍に設置した web カメラによって磁気遮蔽室の外でもモニターできるようにした。

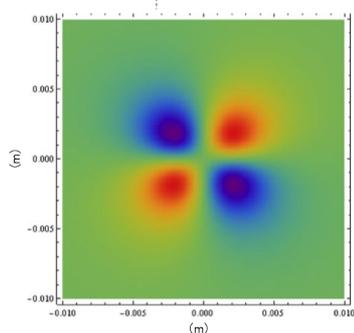
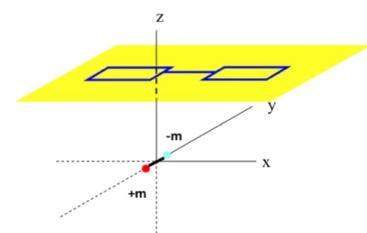
#### 4. 研究成果

##### (1) 検出される磁場パターンの検証

SQUID センサで計測される磁場パターンを検証するために、一般的なコピー機で A4 サイズの紙に印刷された 1mm の黒ドット（コピー機のトナーには磁性体が入っている）が作る磁場パターンを計測し、ドットを磁場双極子と仮定して計算した結果との比較を行った。図 5(a) に計測した磁場パターンを示す。A4 サイズの紙の長手方向が y 方向になるようにコピードットを XY ステージの中心に置き、 $\pm 24\text{mm}$  の範囲でスキャン計測した。図中、赤色のパターン（右上、左下）は磁力線



(a)



(b)

図 5 検出した磁場パターン (a) と計算結果 (b) の比較

が紙面から出る方向 (+) を示し、青色のパターン（左上、右下）はその逆方向 (-) を示す。最大で  $\pm 5\text{nT}$  程度の点対称なパターンが計測されており、ドットはこれらのパターンの中心に位置している。一方、図 5(b) はコピードットを磁場ダイポールと仮定し、その向きが y 方向 (A4 サイズの長手方向) として計算を行った結果である。(磁場の強さは任意) 計測結果とパターンが一致していることから、コピードットは A4 紙面の長手方向に磁化していることがわかる。この結果から、本システムが正しく磁場のパターンを計測できることが確認できた。

##### (2) 青銅鏡模擬サンプルの計測

銅鏡の模擬サンプルとして市販の青銅 (BC6) を直径 100mm、厚さ 10mm の円板に加工し、本システムを用いて磁場の計測を行った。BC6 は JIS 規格で Ni および Fe の成分比がそれぞれ 1% 以下、0.3% 以下と規定されている。青銅の密度を  $8.7\text{g/cm}^3$  とすると、Ni は最大で 6.8g 程度、Fe は同 2g 程度混入していると推測される。サンプルの表面は、加工時の工具による不純物が混入している可能性があるため、表面を非磁性の砥粒で研磨した後に計測を行った。

図 6 にサンプル全面をスキャンした結果を示す。検出された磁場の大きさは  $-100 \sim 100\text{nT}$  と非常に大きく、特に図中右上の端付近に強い磁性がある。尚、この部分はスキャン時に最大計測磁場の値を越えていたためパターンが描けていない。実際にはもっと大きいとはずである。表面を顕微鏡で観察した結果、工具の破片や微粒子など可視的なレベルでの不純物は確認できなかったため、材料内部に混入している磁性体不純物から発生している磁場を計測していると考えられる。また、中心部に (+) と (-) の特徴的なパターンが確認されるが、加工時の中心決めの際に関する原因があるのではないかと推測している。

##### (3) 青銅鏡のスキャン

これまでの結果を踏まえ、実際に銅鏡の磁場を計測した。素性のわかっている文化財と

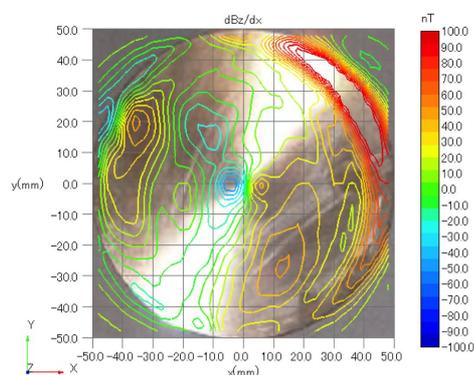


図 6 青銅鏡模擬サンプルの計測結果



図7 計測した青銅鏡（直径 82mm）

しての銅鏡を計測することはできなかったため、骨董品として販売されていた銅鏡を用いた。図7に計測した青銅鏡の写真を示す。本研究には真贋の判断はできないが、購入先によれば中国銅鏡ということである。ただし、年代や発掘場所は不明である。サイズは直径約82mmで縁高は8mm、重さは175gであった。裏面には鈕および模様による凹凸があるので、平らな表面から計測を行った。また、砂の粒子などが付いている恐れがあったので純水とエタノールで超音波洗浄を行った後に計測した。

SQUIDとサンプルまでの距離4mmで計測した場合には、この銅鏡から検出される磁場強度が思った以上に大きく、システムの計測最大磁場300nTを超えてしまった。そこでSQUIDとサンプルまでの距離を15mmに離して計測した。計測された磁場分布を図8に示す。15mm離れた場所で計測しても±100nTの磁場分布が得られていることがわかる。ここで得られた磁場の分布から考古学的な議論することは難しいが、現代の青銅材料と同様に、青銅鏡には残留磁場が存在し、その計測が可能なが確認できた。

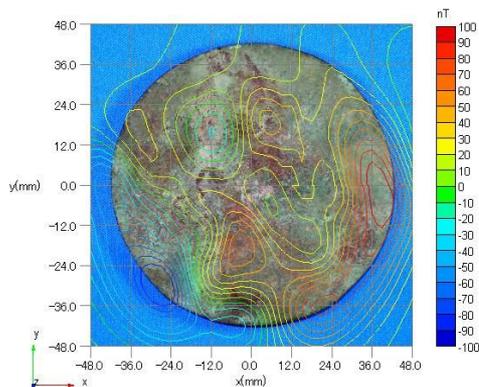


図8 青銅鏡のスキャン結果

#### (4) まとめと今後の展望

考古遺物の一つである青銅鏡の磁場分布を計測することを目的として、SQUID 磁力計（グラジオメータ）とXY ステージを組み合わせたシステムを開発した。このシステムを用いて青銅鏡を計測したところ、表面から15mm離れた空間で100nT以上の磁場強度を持つ分布が得られた。今回計測した銅鏡は文化

財として素性がわかっているものではないが、実際に文化財として保存されている銅鏡の残留磁場がどうなっているのか興味のあるところである。

他方、今回の実験手法は基本的には磁場による非破壊検査であるので、銅鏡に限らず土器片や木片など他の考古遺物にも応用できると期待される。考古学研究のツールの一つとして、これまで感度が足りずに計測できなかった残留磁場の計測に応用できる可能性を示すことができたと考えている。

本研究期間においては、世界的な液体ヘリウムの供給制限が起り、当初予定していた計測数を増やすことができなかったが、今後に向けては冷凍機との併用なども検討する必要がある。本研究の成果を元に、マグネトメータによる計測や、交流磁場をかけることによって発生する渦電流の磁場分布の計測など、引き続き装置と計測手法の改良・開発を進める予定である。

#### 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）

〔雑誌論文〕（計1件）

河合 淳, 河端美樹, 足立善昭, 上原 弦, 「高感度超伝導磁力計の文化財分析への応用 銅鏡の磁場計測の試み」, 日本情報考古学会講演論文集 Vol. 11, pp. 29-36 (2013) 査読無し

〔学会発表〕（計3件）

河合 淳, 河端美樹, 足立善昭, 上原 弦, 「LTS-SQUID Gradiometer による銅サンプルの残留磁場計測」, 第60回応用物理学会春季学術講演会 (2013年3月, 神奈川工科大学)

河合 淳, 河端美樹, 足立善昭, 上原 弦, 「SQUID 非破壊検査の文化財分析への応用 - 銅鏡の磁場計測 - 」, 第74回応用物理学会秋季学術講演会 (2013年9月, 同志社大学)

河合 淳, 河端美樹, 足立善昭, 上原 弦, 「高感度超伝導磁力計の文化財分析への応用 銅鏡の磁場計測の試み」, 日本情報考古学会第31回大会 (2013年9月, 鹿児島国際大学)

河合 淳, 「SQUID 非破壊検査の文化財分析への試み」(招待講演), 学振146委員会センシングシステム分科会第6回研究会 (2014年1月, 機会振興会館)

#### 6. 研究組織

(1) 研究代表者

河合 淳 (KAWAI, Jun)

金沢工業大学・先端電子技術応用研究所・教授

研究者番号: 10468978