

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 29 年 6 月 13 日現在

機関番号：13201

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2015～2016

課題番号：15K12442

研究課題名(和文) 青銅組織を用いた画像解析定量分析法の確立

研究課題名(英文) Development of quantitative analysis using high tin bronze microstructure

研究代表者

長柄 毅一 (Nagae, Takekazu)

富山大学・芸術文化学部・教授

研究者番号：60443420

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)：古代青銅鏡の多くは鉛入り高錫青銅で作られている。主要構成元素である銅、錫、鉛の比率は青銅の硬さ、色、鋳造性に影響を及ぼすことから、正確に定量分析することは重要である。ところが、出土青銅器においては、表面の錆の影響で、蛍光X線分析の定量データは地金のデータとはかけ離れていることが多い。一方、その金属組織は  $\alpha$  相、共析相、鉛相からなり、各々について面積比を求めることができれば、銅、錫、鉛の比率を正確に知ることができる。我々は、出土青銅鏡の表面観察をする過程で、この金属組織を非破壊で取得できることを偶然見出した。そこで、古代青銅鏡から金属組織を取得し、相の解析による定量分析法の確立に取り組んだ。

研究成果の概要(英文)：Many of ancient bronze mirrors were made of leaded high tin bronze. Contents of major three elements, which are copper, tin and lead, greatly affect properties such as hardness, ductility, color and castability. It is therefore important to know the contents of those elements. However, X-ray fluorescence analysis is not practicable due to existence of thick corroded layer on excavated mirrors, while the ratio of components of copper, tin, and lead could be determined if the area ratio of each of  $\alpha$  phase, eutectoid phase and lead phase which compose metallic structure is calculated. In this study, we tried to develop a new method of qualitative analysis of ancient high tin bronze mirrors.

研究分野：文化財科学

キーワード：鉛入り高錫青銅 金属組織  $\alpha$ 相 共析 非破壊分析

### 1. 研究開始当初の背景

古代青銅鏡の化学分析については「東洋古銅器の化学的研究」<sup>1)</sup>が初期の代表的な研究としてあげられる。その後、小松らによる56面の研究例<sup>2)</sup>などもあり、全て資料の一部を採取する湿式(破壊)分析法で、精度のよい分析がされてきた。近年ではこうした破壊分析はほぼ不可能であり、蛍光X線分析法による非破壊分析の報告例<sup>3)</sup>が多い。しかし表面が腐食層に覆われている出土品の場合、銅の優先腐食によってSnが実際より多く検出されるため、表面分析法である蛍光X線分析が有効とはいえない。出土した高錫青銅のいくつかの蛍光X線分析報告では、Snが40%をこえるものもしばしばみられるが、このような比率で複雑な鏡背面をもつ鏡を製作することは不可能であり、地金の成分であるとは言い難い。そのため、新しい非破壊分析手法の開発が待たれている。

### 2. 研究の目的

2013年2月に奈良県黒塚古墳出土三角縁神獣鏡の鏡背面の銀白色部分のマイクロ스코ブ観察を実施した際、ありのままの状態では金属組織を観察できる領域があることを発見した。(図1)このときは、凹凸面からの画像取得のため、焦点があっているのは観察視野の一部分であったが、ピント位置をずらした画像を複数撮影し、これらを平面上に合成する(三次元タイリング)ことで広範囲に焦点のあった組織画像を得ることができた。これから、成分比があらかじめわかっている $\alpha$ 相、 $\delta$ 相、鉛相の面積率を画像処理によって算出すれば、全体の成分比を求めることができるかと期待される。

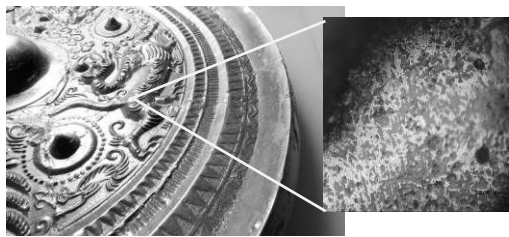


図1 黒塚8号鏡と検出した金属組織

本研究では、鉛入り高錫青銅を対象に、非破壊での成分分析方法を確立することを目的として、出土青銅器からの金属組織の取得と、金属組織画像の画像解析による成分分析方法の確立に取り組んだ。

### 3. 研究の方法

#### (1)鉛入り高錫青銅の成分と金属組織の形態の関係の解明

鉛入り高錫青銅の金属組織は、Cu/Sn/Pbの比率によって形態が変化する。まず、Cu-Sn-Pb三元系鑄造試料を複数作製し、高錫青銅の錫含有量の変化に伴う金属組織の形態や構成相の成分の推移についての詳細なデータを取得した。

#### (2)古代青銅鏡の金属組織と成分評価

分析対象とした資料は奈良県立橿原考古学研究所に保管管理されている奈良県天理市の黒塚古墳出土三角縁神獣鏡33面と京都の泉屋博古館所蔵の中国古代青銅鏡である。金属組織からの定量分析が可能なのは、高錫青銅のみである。鉛は含まれても含まれなくてもよい。そのため、まず、蛍光X線分析法により定性分析を行い、主たる構成成分の調査を行った。鉛入り高錫青銅製である場合は、マイクロSCOブを用いて金属組織の観察を行った。ただし、資料はいずれも表面を錆に覆われており、簡単に金属組織がみられるわけではなかったが、粘り強く観察を進めていくと、組織が現出している部分を見つけられることがよくあり、組織データを蓄積していった。得られた金属組織写真を用いて、鉛入り高錫青銅の構成相( $\alpha$ 相、 $\delta$ 相、Pb相)の面積率を求め、定量値の推測を行った。

### 4. 研究成果

#### (1)鉛入り高錫青銅の金属組織

鉛入り高錫青銅の鑄造において、鉛は偏晶反応によって銅には殆ど固溶しない。そのため、基本的な青銅合金としての特性は、Cu/Sn比が大きな影響を及ぼし、金属組織もこのCuとSnによる固溶体や化合物で形成される。図2はCu-Sn二元系合金状態図であり、組成と温度でどのような状態になるのかを示したものである。 $\alpha$ とあるのは、最大15%までのSnが溶け込んだCuのFCC固溶体であり、比較的軟らかく、可塑性がある。 $\delta$ や $\epsilon$ とあるのはCuとSnで構成される金属間化合物であり、硬くとも脆い。 $\delta$ 相はSnを32-33%含む。高錫青銅合金では、常温において、 $\alpha$ 相と $\delta$ 相からなる組織を呈する。

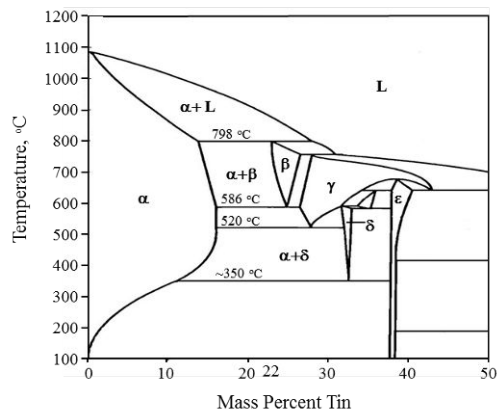
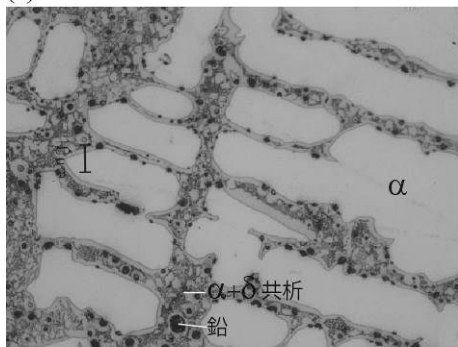


図2 Cu-Sn二元系合金状態図

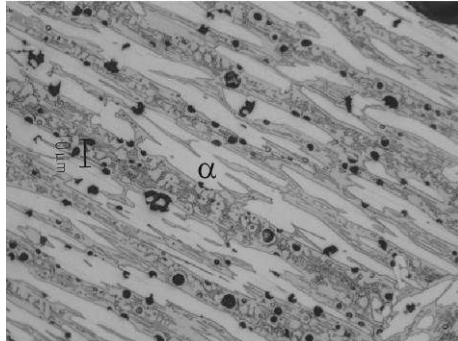
鉛入り高錫青銅の成分と組織形態の関係を明らかにするために、鑄造試料を作製した。Sn量を5%から28%と変え、Pb量は5%で一定とした。図3に作製した鑄造材のうち、Snを20%、23%、25%含む試料について、金属顕微鏡により得られた組織写真を示す。図2からもわかるように、 $\alpha$ 相は、凝固の際に最初に固体となって成長する。その際、鑄

造材ではデンドライト（樹枝状晶）と呼ばれる形態をとる。(a)の Cu-20Sn-5Pb 合金では、 $\alpha$  相のデンドライトが多くの面積を占めている。凝固の際の固液共存温度の幅が広いから、十分に結晶が成長することから、このような太く長いデンドライトとなる。含有する Sn 量が多くなると、固液共存域の温度幅は狭くなり、(b)Cu-23Sn-5Pb の組織にみられるように、デンドライトは細くなっていく。面積率も(a)に比べると減少する。Sn が 25%ともなると、(c)にみられるように、 $\alpha$  相はかなり細く短くなり、したがって、面積率も極めて小さくなる。 $\alpha$  相の樹枝状晶間を埋めているのは、 $\alpha$  相と金属間化合物  $\delta$  相が細かく共存している共析と呼ばれる相であるが、Sn の量が多くなるとこの共析相(eutectoid)は  $\alpha$  相の減少に伴って、増加していく。

(a) Cu-20Sn-5Pb



(b) Cu-23Sn-5Pb



(c) Cu-25Sn-5Pb

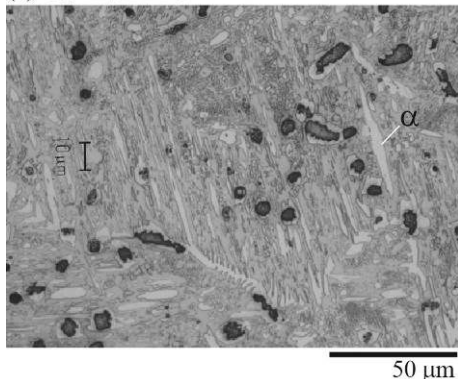


図 3 Cu-xSn-5Pb 鋳造合金の光学顕微鏡組織写真

こうした各相の組成は、SEM-EDX や EPMA などで調査することができる。図 4 に Cu-23.5Sn-3Pb 鋳造合金の EPMA による組成像を示す。電子顕微鏡による組成像では重

い元素が白く写るため、メインの元素が Cu である  $\alpha$  相が黒っぽく、Sn をより多く含む共析相がグレーに、三元素のうち最も重い Pb 相は白くなる。つまり、この合金では光学顕微鏡組織写真と EPMA による組成像の白黒のコントラストが正反対になる。さて、この合金において、各相の定量分析を行うと  $\alpha$  相は 15%程度、 $\delta$  相は 32-33% の Sn を含んでおり、この  $\alpha$  相と  $\delta$  相が共存している共析組織の平均組成はおおよそ Cu-27%Sn であった。また、白い相は Pb である。Pb は Cu 中にほとんど溶け込まず、単独で存在している。このように、これらの  $\alpha$  相、 $\delta$  相、(あるいは共析相) Pb 相はその組成がおおよそわかっているため、画像処理によって、それぞれの面積率を求めると、この合金本体における Cu、Sn、Pb の含有量を推定することが可能である。表 1 に図 4 に示した合金について、組織写真の面積率によって算出した計算値を EPMA による分析値とともに併せて示す。Pb は偏析によって存在がばらつくため、EPMA 分析値との差が認められたが、Sn はかなり高い一致を見せていることがわかる。

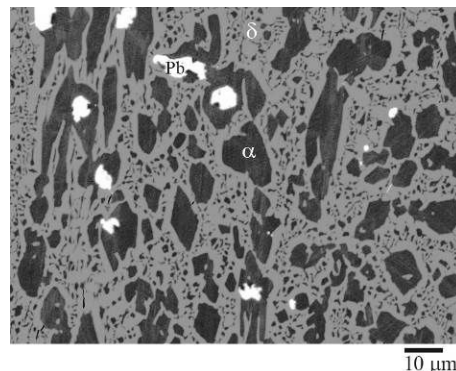


図 4 Cu-3.5Sn-3Pb 鋳造合金の組成像

表 1 鋳造試験片 (Cu-23.5Sn-3Pb) 合金における金属組織定量分析データの検証

	Cu	Sn	Pb
組織からの計算値	75	23	2
EPMA による分析値	74	23	3

## (2)青銅鏡における金属組織

図 3、図 4 では、富山大で鋳造した鉛入り高錫青銅の金属組織を示した。これらの金属組織画像は鋳造試料を前処理によって研磨、エッチングして得たものである。青銅鏡においては、その鏡面側はそもそも、研磨された状態で仕上げられたものであり、これが土中で腐食されることによって自然にエッチング処理されることから、金属組織が現出してもおかしくない。鏡背面であっても、仕上げの状態では、図 1 に示したように、金属組織を得る場合もあるが、鏡面側ではより組織を検出する機会が増えるようである。とくに、図 5 に示すように、マイクロ스코プのレンズが鏡面に映りこむくらいに状態の良い場合においては、簡単に組織を検出できるし、



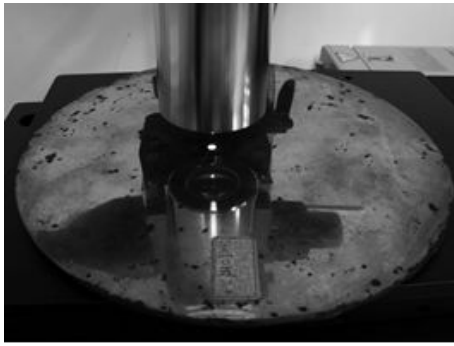


図5 鏡面側の組織観察

そうでない場合であっても、金属組織が得られる場合はしばしばある。以下、このようにして得た金属組織の一部を紹介する。図6は調査対象とした泉屋博古館所蔵の中国古代青銅鏡である。M19は七獣帯鏡(後漢前期)、M69は双鸞仙岳文八花鏡(盛唐)、M96は素文鏡(北宋)、M108は仁寿狻猊鏡(隋)である。



写真撮影: 深井 純氏

M19 七獣帯鏡 M69 双鸞仙岳文八花鏡  
M96 素文鏡 M108 仁寿狻猊鏡

図6 分析対象の古代青銅鏡  
(資料提供: 泉屋博古館)

これらの鏡から採取した金属組織写真を図7に示す。M19七獣帯鏡の組織は $\alpha$ 相のデンドライトと共析相からなる。鉛があったとみられる部分も確認できる。M69双鸞仙岳文八花鏡からも $\alpha$ 相は確認出すが、M19よりも細く短い。その分、共析相が拡大している。M96素文鏡は $\alpha$ 相のデンドライトが発達している。 $\alpha$ 相の領域は4枚中最も大きい。M108仁寿狻猊鏡は上記の鏡とは異なり、 $\alpha$ 相ではなく、 $\delta$ 相のネットワーク(白い帯状の部分)がみられる。その他は共析相であり、黒い部分はほぼ鉛相とみられる。図3の铸造材の組織と比較すると、M19は(a)と(b)の間、M69は(b)と(c)の間、M96は(a)に近く、M108は(c)よりSnが多い組織となっていることがわかる。これらのうちM69について、視野を変えた5枚の組織写真から $\alpha$ 相、共析相の面積率を求め、成分を概算したところ、Snが24~26%にあることがわかった。Pbは腐

食された $\alpha$ 相や鑄巣などの区別がつけにくく、この方法で定量評価することはかなり難しい。そこで、蛍光X線のデータを利用して鉛の定量評価をすることを検討した。

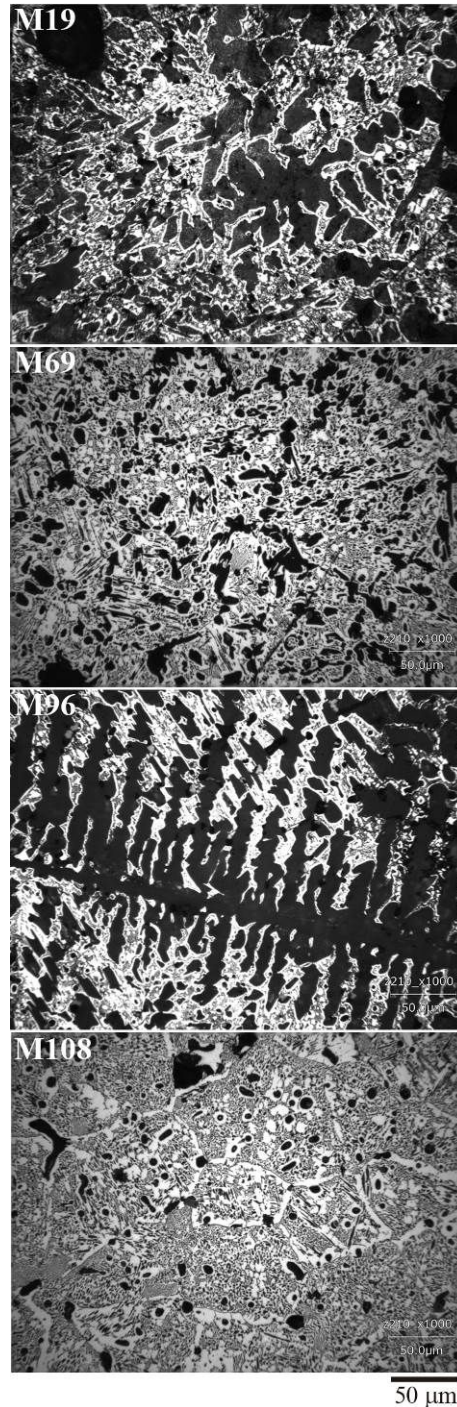


図7 鏡面側の組織観察

### (3) 蛍光X線データによる補正

図8は奈良県立橿原考古学研究所で管理されている黒塚28号鏡の鏡面から直接観察し、取得した金属組織像である。初晶 $\alpha$ 相と共析分解してできた $\alpha+\delta$ 共析相が見られる、典型的なCu-Sn-Pb系高錫青銅の組織といえる。この組織をもとに画像処理によって $\alpha$ 相の抽

出を行った  $\alpha$  相の面積率は 44.4% であり、共析相は 55.6% であった。Pb 相と考えられる部分も  $\alpha$  相、共析相部分に認められるが、Pb 相と判定するための明確な根拠に乏しいため、それぞれ  $\alpha$  相、共析相の一部として計算した。Pb 量の推定に当たっては、本研究では蛍光 X 線分析のデータを用いた。沢田の報告<sup>3)</sup>によると、青銅鏡は、その錆の状態の如何を問わず、同一面における Sn と Pb の含有量がほぼ比例的な関係を持っていると見なすことができるとしている。我々は、まずこのことが黒塚鏡においても成立するのかわを確認するために、図 9 に示す位置で蛍光 X 線分析を行った。同一面においても、様々な腐食状況が観察されたが、あらゆる錆の状態をできるだけ網羅するよう、広範囲にわたって位置決めをしている。(n=17) 得られた分析データから Sn 含有量に対する Pb 含有量をプロットしたところ、図 10 を得た。これから、相関係数が 0.85 となり、かなり高い相関があることが確認できた。

金属組織の面積比をもとに、蛍光 X 線データから得られた Pb/Sn 比を組み合わせて補正した黒塚 28 号鏡の主要三元素 Cu、Sn、Pb の比率はそれぞれ、75%、20%、5% となった。

以上のことから、出土した古代の青銅製品について、金属組織が取得できることがあり、その組織から成分を推定できる場合があることを明らかにした。蛍光 X 線分析も併用すれば、鉛の定量値も推定可能と考えられるが、現在のところ、腐食面における Pb/Sn 比が相関することのメカニズムが解明できていないので、今後の研究課題としたい。

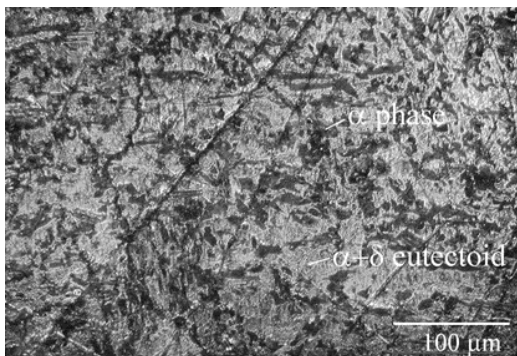


図 8 黒塚 28 号鏡の金属組織

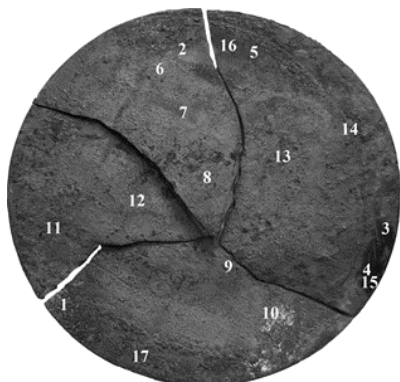


図 9 黒塚 28 号鏡鏡面における蛍光 X 線分析位置

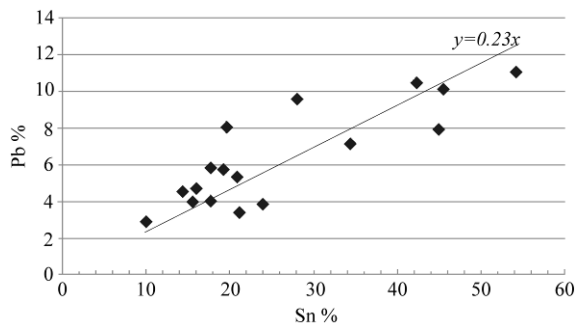


図 10 蛍光 X 線分析データによる Sn/Pb 比

#### 【参考文献】

- 1) 近重眞澄 1918「東洋古銅器の化学的研究」『史林』第 3 巻 第 2 号 pp.1-35.
- 2) 小松 茂・山内淑人 1937「古鏡の化学的研究」『東方学報』8 巻 pp.11-31.
- 3) 沢田正昭 1981「古鏡の化学」『日本の美術 古鏡』第 178 号 pp.88-94.

#### 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 2 件)

- 長柄毅一、野原悠暉、廣川 守、飯塚義之、三船温尚、古代高錫青銅器における金属組織と非破壊分析、アジア鑄造技術史学会台湾大会、2017 年 8 月 25-27 日
- 長柄毅一、廣川 守、野原悠暉、中国古代青銅鏡の金属組織観察と成分分析、アジア鑄造技術史学会岡山大会 2016 年 9 月 3-4 日

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

長柄 毅一 (NAGAE TAKEKAZU)  
富山大学・芸術文化学部・教授  
研究者番号：60443420

##### (2) 連携研究者

三船 温尚 (MIFUNE HARUHISA)  
富山大学・芸術文化学部・教授  
研究者番号：20181969

##### (3) 連携研究者

宮原 晋一 (MIYAHARA SHINICHI)  
奈良県立橿原考古学研究所・調査部・部長  
研究者番号：90250373

##### (4) 連携研究者

奥山 誠義 (OKUYAMA MASAYOSHI)  
奈良県立橿原考古学研究所・企画課・主任  
研究員  
研究者番号：90421916