

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

研究成果の概要（和文）：文化財試料の表面層の微細構造を解析し、その結果に基づいて防食法を検討した。文化財試料は明和五匁銀、文政一朱金、豆板銀ならびに炭素鋼で、Cu 系合金、Ag-Au 合金と Fe が対象である。表面には Cu 等の酸化層が形成しており、これが耐食性向上に効果がある。また、Au や Ag などの貴金属の富化層を形成することも腐食に対する耐性を向上させる効果があることを見出した。

研究成果の概要（英文）：From the surface layer analysis of metal cultural properties, new protection methods is developed. Using metal cultural properties is *meiwa-gomonmegin*, *bunnseishshukinn*, *mameitagin* and steel. These metal cultural properties are Cu-ally, Ag-Au alloy and iron. Oxide layer produced on the surface, and as a result, these cultural properties have a high corrosion resistance. Existence of noble metal such as Ag or Au rich layer has a effective for corrosion.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007 年度	2100000	630000	2730000
2008 年度	2700000	810000	3510000
2009 年度	2400000	720000	3120000
2010 年度	1700000	510000	2210000
年度			
総計	8900000	2670000	11570000

研究分野：保存科学、腐食防食学、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. 研究開始当初の背景

酸性雨やオゾン層破壊あるいは排気ガスなどによる地球環境の悪化に伴い、我々の健康をはじめとして、植物（森林）、建造物、輸送機器、産業機器などは多大の影響を受けている。人類共通の貴重な財産である文化財も例外ではない。特に、屋外に置かれた作品あるいは出土文化財は環境から多大な影響を受け原形を失っているものもあり、危機的な状況である。図1に出土した金属文化財の例を示す。赤外線写真から金属表面が腐食を受けて凹凸になっていることがわかる。貴重な文化財を

劣化から守るには文化財を形作る美術工芸材料の視点に立った検討が必要である。

そのために、申請者らはこれまでに文化財を形成する金属・合金の腐食挙動の検討を行ってきた。このなかで、Cu合金など金属・合金表面に形成される腐食層の生成物の分析を行なった。この結果を基礎にして表面にAuなど貴金属の富化層の形成や不働態層の形成などの防食法を提案した。これらの結果を文化財の保存や修復に適用するには、さらに実用レベルでの検討を行なう必要がある。

2. 研究の目的

金属文化財の表面層の分析し、その結果を解析する。それと並行して、それら文化財を形作るCu, Ag, Feおよびその合金を温度80°C、相対湿度90%に代表される高温高湿度の環境中に放置したときの表面に生成する腐食層の解析を電気化学的手法、電子顕微鏡的手法、インピーダンス測定による手法などにより進める。これらの結果を対比し、さまざまな環境中における腐食・防食のメカニズムについて基礎検討をおこなう。基礎解析結果から防食に効果のあった腐食層や不働態層を形成するなど実用レベルまで高めていく。

本研究では、文化財を構成する金属・合金のさまざまな環境中での腐食・防食のメカニズムを明らかにし、その結果を基にして防食法の実用化技術の基礎を確立することが目標である。

3. 研究の方法

各種金属文化財の表面に形成された腐食層について分析を行い、腐食のメカニズムを探る。それを確認するために模擬試料を作製し各種環境中に放置して表面に形成する腐食層の構造等を解析する。あわせて、伝統技法によりおこなわれた各種表面処理と腐食・防食との関係を機構的な側面から解明する。これら金属材料表面に防食処理を施したときの金属の色彩の変化を調べる。これは文化財の防食処理には文化財の美術工芸品として重要である美的機能を損なわないことが要求されるからである。その手法により防食処理をした金属・合金の防食機構を基礎的な観点から解明し、その結果に基づき実用腐食防食技術へ展開していくのが本提案研究の特色である。

4. 研究成果

4.1 明和5匁銀の表面層の微細構造

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Cu₂O、Cu(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0.7~2.6 μ mである。電子線回折から腐食層のマトリックス中はいずれもCu₂O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Cu₂O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、Cu₂O中に分散しているAg粒子と黒色のAg₂Sが考えられる。Cu₂O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。Cu₂O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Cu₂O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Cu(OH)₂・H₂O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Cu₂O腐食層が形成されている。黒色試料の腐食層厚が0.7~2.6 μ 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Cu₂O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。

4.2 文政一朱金の表面の微細構造

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Ag₂S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 α Fe₂O₃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Ag₂Sが存在している。黒灰色の部分は約300nmのAg₂S層の下に約1 μ mの74%Au-Ag合金粒子層、その下に α Fe₂O₃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。 μ EDX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。

4.3 Fe地金上に形成した腐食層の耐食性

Fe地金上に塩化第二鉄を含む腐食液(金属工芸では塗り錆液と呼ぶ)に浸漬させた後に

相対湿度が 70%の環境に試料を保持すると表面に腐食層が形成する。このままでも良いが、さらに菜種油などを塗布した後に加熱する場合もある。塗り錆液に純鉄地金を浸漬すると、鉄と銅のイオン化傾向の差により、表面に Cu 皮膜が生成する。塗り錆液が地金表面で液膜を形成した状態で保持すると鉄化合物が生成する。30°C-70%rh で生成する鉄化合物は、ガンマ型オキシ水酸化鉄(γ -FeOOH)と四酸化三鉄(Fe_3O_4)で、試料表面は赤褐色を呈する。鉄化合物は地金から垂直方向に成長した柱状構造を有する。TEM 観察および電子線回折から、地金近傍には直径約 6nm の四酸化三鉄(Fe_3O_4)粒子が、表面近傍には幅約 8nm で針状に成長したガンマ型オキシ水酸化鉄(γ -FeOOH)が生成する。表面層の表面近傍と地金近傍では酸素の濃度勾配が生じていると考えられ、鉄の酸化状態が異なるために異なる化合物が生成したと推定される。また、この層の地金近傍で Cu が高濃度に存在しており、地金から酸化により生じた Fe イオンが Cu 皮膜中を拡散し、大気中の水や酸素と反応して鉄化合物が生成することを示している。錆付け工程を繰り返すと、さらにアルファ型オキシ水酸化鉄(α -FeOOH)が生成する。表面層中には塗り錆液から混入した塩素(Cl)を含有し、水酸化ナトリウム水溶液への浸漬処理により除去される。これに菜種油を塗布し加熱する(油焼き処理)と、加熱温度により三酸化二鉄(Fe_2O_3)や四酸化三鉄(Fe_3O_4)が生成する。色彩は加熱温度が高いほど a*および b*値は 0 に近くなり赤みおよび黄みが減少し、黒色を呈する。通常の製作で用いられる 250°Cで油焼き処理を行った試料の TEM 観察および電子線回折から、表面層は異なる組織を有する 3つの層からなり、地金に近い 2つの層は四酸化三鉄(Fe_3O_4)、表層部に近い層は三酸化二鉄(Fe_2O_3)と四酸化三鉄(Fe_3O_4)である。

実用材料である炭素鋼を塗り錆液に浸漬し、30°C-70%rh で保持する工程を繰り返すと、ベータ型オキシ水酸化鉄(β -FeOOH)が生成する点が高純度鉄と異なる。しかし、水酸化ナトリウム水溶液への浸漬処理により、アルファ型オキシ水酸化鉄(α -FeOOH)が主化合物に変化する。これに菜種油を塗布し加熱すると、高純度鉄地金と同様に、処理温度により三酸化二鉄(Fe_2O_3)あるいは四酸化三鉄(Fe_3O_4)が生成する。

高純度鉄上に生成した表面層の化学的安定性を電気化学特性の測定により調べた。水酸化ナトリウム水溶液への浸漬処理の効果を実験的手法により検討した結果、浸漬処理を行わない試料では約 0.15V から電流が流れ始め、同時に孔食の発生や溶解による電流の振動が見られる。一方、浸漬処理した試料では、約 1.6V 以上で酸素発生の電流が検

出されるだけである。水酸化ナトリウム水溶液への浸漬処理により表面層が化学的に安定化することがわかる。60°C-90%rh 環境中へ試料を保持すると、水酸化ナトリウム水溶液へ浸漬を行わない試料では、色彩が大きく変化し表面層の剥離が生じる。これは残存している Cl が表面層の腐食を加速させていると考えられる。一方、浸漬処理を行った試料では、色彩の変化は少なく剥離は生じない。また、油焼き処理を行うと酸素発生の電流の上昇が抑制される。これは、油が抵抗として作用するためだと考えられる。実用材料である炭素鋼を地金として用いても、表面層の生成により地金は化学的に安定化する。

以上の検討から、高純度鉄および炭素鋼を地金として用い、金属工芸で行われる化学試薬を用いた錆付け法により生成する化合物とその色彩および表面層の化学的安定性を検討し、生成する鉄化合物の種類や生成量と色彩との関係を明らかにした。本研究で用いた手法および着眼点は、鉄系材料をはじめ銅や銅合金、銀や銀合金など幅広い美術工芸用の金属材料に適用される表面処理技法の材料学的な研究にも応用できる。

4.4 Ag-Cu 合金上に形成した Ag 富化層

江戸時代貨幣の豆板銀の表面層の微細構造を解析したところ Ag 含有率の低い安政豆板銀では地金の Ag-Cu 合金の上が Ag 富化層、その上に Cu_2O 層が形成している。この Ag 富化層は表面を白色化するために色揚げ処理により形成されたと推定される。Ag 富化層が形成すると、耐食性が向上することを電気化学特性の測定により確かめた。また、最表面の Cu_2O 層は Ag 富化層に含まれる Cu が空気中の酸素と反応して形成したものと考えられる。この層の存在は地金の耐食性を強固なものにしていると考えられる。そのため、Ag-Cu 合金表面を高温酸化して形成した酸化層には耐食性を向上させる効果があることを見出した。

さらに、伝統技法に従い色揚げ処理の再現を試みた。その結果、Ag 富化層は形成するものの、その密度が文化財試料より低い。しかし、耐食性向上の効果は観測され、今後、密度を向上させ、より堅牢な表面層を形成する手法を開発し、保護膜としての機能を向上させていくことが課題である。

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 7 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 (2009) pp331-338.
- 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).
- 5) 桐野文良; 文化財の保存における技術士の役割 IPEJ Journal 23 (No. 1) (2011) pp20-23.
- 6) 稲葉政満、桐野文良、釘屋奈都子、實井香那子、甲斐由香里; 平等院鳳凰堂ベンガラ系塗料の耐光性に関する研究 II -新たなベンガラ系塗料の耐光性試験と鐘楼での屋外暴露試験- 鳳翔学叢 6 (2010) pp153-170.
- 7) 稲葉政満、桐野文良、橋本麻里、鈴木伸哉; ペイント塗装した平等院南門の部材への再塗装法の検討 鳳翔学叢 7 (2011) pp210-234.

[学会発表] (計 16 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).
- 5) 桐野文良、北田正弘、古田嶋智子; 江戸時代後期に製作された浮世絵版画に用いられた材料と光劣化 第 146 回日本金属学会-春季大会- (2010).

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

名称 :
 発明者 :
 権利者 :
 種類 :
 番号 :
 出願年月日 :
 国内外の別 :

○取得状況 (計 0 件)

名称 :
 発明者 :
 権利者 :
 種類 :
 番号 :
 取得年月日 :
 国内外の別 :

[その他]
 ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

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

(2) 研究分担者

北田 正弘 (KITADA MASAHIRO)
 東京藝術大学大学院美術研究科名誉教授
 研究者番号 : 70293032

(3) 連携研究者

()

研究者番号 :