

正倉院における金属表面試料腐食の調査

吉 田 虔 太 郎

一、調査の目的

正倉院内の各所に清浄な表面をもつ金属試料を配置し、その場所の空気に一年間金属表面を接触させる。この接触によって生成した腐食皮膜の物質を同定すると、空気中の有害ガスの種類が推定でき、皮膜の厚さを測定すると、各場所での腐食の進行度が得られる。これら腐食生成物の物質名と皮膜の厚さを決定し、収蔵物保存管理への参考資料とする。

二、調査方法

調査の技術的内容について簡単に述べる。

金属試料として、銀、銅、鉄の三種の金属を用いる。銀は古くから銀器の曇り(Tarnish)といわれる大気による腐食が問題になって来た金属である⁽¹⁾。銅と鉄は、正倉院収蔵物の金属類に銅や鉄あるいはその含有物が多いことを考えて試料とした。

これら三種の金属は、(イ)、板状(30×40×1.5mm³)と、(ロ)、薄膜(厚さ0.1ミクロン程度)の形状で用いる。板状の試料はエメリー研磨をおこなった後、自動研磨装置で仕上研磨をほどこし清浄な鏡面をつくる。薄膜状の試料は銀と銅についてつく²。10⁻⁵mmHgの真空中で純度99.9%の金属を蒸着し、この金属膜を電子顕微鏡試料用のグリッドに貼る。一年間院内の空気に接触させ、これら金属試料の表面に生じた腐食物皮膜を次に述べる方法で調べる。

(イ)、金属板表面の反射率測定

金属板表面の曇り工合を測定する。一定強度の光を金属板表面に入射させ、反射光の強度を測定して入射光強度に対する百分率（反射率という）であらわす。測定は市販の光沢計（村上色彩技術研究所 GM-4 型）を改造して用い、光源はタングステン電球、光の入射角は 60° 、試料表面の反射面積は 15 mm^2 の円形である。この測定は、正倉院事務所永嶋氏によっておこなわれており、測定可能な試料は年間七回の測定をおこなう。

(ロ)、電子回折像と電子顕微鏡像の撮影

銀と銅の薄膜試料を電子顕微鏡で観察する。⁽¹⁾ 電子回折像を撮影し解析すれば、薄膜試料の上下両面に生じている結晶性腐食物の物質名が決定できる。電子回折法はこのような腐食生成物の同定法としては、最も鋭敏で決定的な方法である。電子顕微鏡像では、一万倍程度の高倍率で薄膜試料の腐食形態を観察できる。

(ハ)、偏光解析法による腐食物皮膜の膜厚測定

腐食物に覆われた金属板表面に直線偏光を入射させ、反射光の偏光状態を調べる。⁽²⁾ この偏光状態から腐食物皮膜の厚さと屈折率が求められるが、膜厚を求める方法としては最も精度の高い方法の一つである。試料は反射率測定に使った銀板と銅板を用いる。装置は溝尻光学 DV-36M 型で、水銀燈の波長 $546.1\text{ m}\mu$ の光をつかい入射角 70° の条件で測定をおこなっている。装置の測定量から膜厚を求めるには Drude の式を使っているが、数値計算は計算機のプログラムを組み神戸大学計算センタ

ーでおこなっている。随時撤収できる試料は、皮膜膜厚の経時変化をみるため年間四回の測定をおこなう。

以上、(イ)の測定により金属板表面の曇りを定量的に測定し、(ロ)によって曇りの原因である腐食皮膜の物質名を決定する。(ハ)の測定は(イ)の反射率という間接的な量でなく、直接に皮膜の厚さを測定する。

三、昭和五十二年における調査結果

昭和五十二年度の調査は、五十一年十一月十八日から五十二年十月十二日までの三二九日間についておこなった。

正倉院内の試料の配置場所と試料の種類を第一表に示す。西宝庫中倉一階に置いた試料は、宝庫の開封期間以外には測定をおこなわない。他の五つの場所の試料は、正倉院事務所の諸調査に随伴して、あるいは事務所所長の許可を得て年間に測定をおこなう。西宝庫内、東宝庫内共に

試料配置場所	反 射 率		膜 厚		電 子 回 折	
	銀	銅	銀	銅	銀	銅
西宝庫(中倉一階中央)	○	○	○	○	○	○
西宝庫前室	○	○	○	○	○	○
西機械室還気ダクト	○	○	○	○	○	○
東宝庫北倉二階中央	○	○	○	○	○	○
東宝庫前室	○	○	○	○	○	○
事務所内保存課倉庫	○	○	○	○	○	○

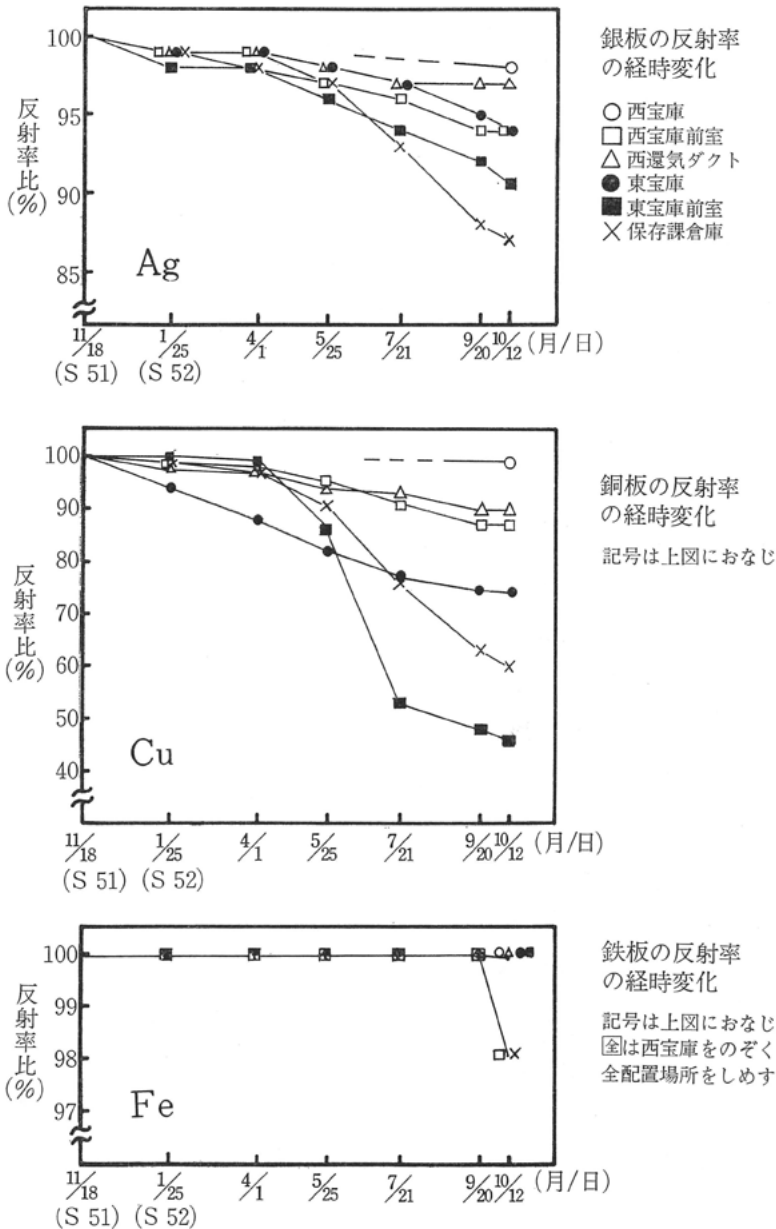
第1表 昭和52年度院内試料配置場所と試料の種類

換気ダクト吹出口の影響を受けない位置に試料を置いた。東西宝庫前室は宝庫内との差異を知るために試料を置き、機械室還気ダクトは宝庫内からの還流空気を浴びる位置に試料を置いてある。保存課倉庫は事務所内にある収蔵品の保管室で、宝庫のような空調設備はそなえていない。この部屋は正倉院事務所の要請により特に本年度調査をおこなった。

三十一、反射率の変化

配置直前の金属板の反射率を百とし、その後の反射率の低下をこの百に対する値であらわし、反射率比と呼ぶことにする。第一表の各場所に置いた各種金属板の反射率比の経時変化を第一図に示す。西宝庫以外の五箇所に置いた試料の、年間七回の測定月日は図の横軸に示してある。銀、銅、鉄を通じて、西宝庫内の試料の反射率の低下が一番す

くない。銀板では西宝庫関係の三箇所の低下がすくなく、保存課倉庫が最も大きい。銅板でも西宝庫関係の低下はすくなく、東宝庫前室が最も低下している。鉄板では配置場所すべてにわたって反射率の低下はわずかである。なお第一図の各金属板のグラフの縦軸の目盛が異なっているこ



第一図 金属板表面反射率の経時変化

とに注意されたい。

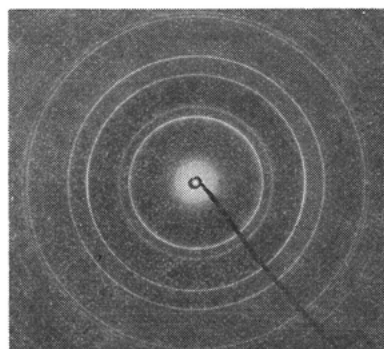
一年間の金属板表面の曇り工合を配置場所間で比較するために、第一図の最終測定日すなわち十月十二日の測定値を棒グラフにして第二図に示す。百パーセントに近い位置に各グラフの頭が揃うことが保管管理上望ましい。

三二、電子回折像の解析結果

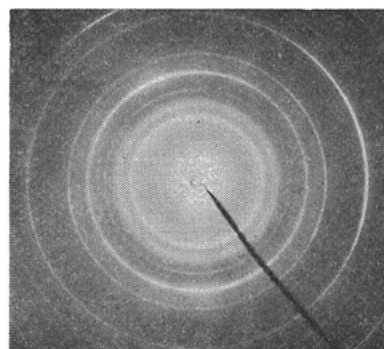
電子回折像は、一年間金属薄膜試料を院内の各所に配置した後、撮影する。回折像の例として西宝庫内と東宝庫前室に置いた銀薄膜の回折像を第三図に示す。第二図および後述の第五図からわかるように、前者は腐食の進行が最もすくなく、後者は著るしく腐食されている試料である。第三図西宝庫の写真で中心から二本ずつ組になっている鋭く明るい回折環は、試料の銀結晶からのものである。東宝庫前室の回折像をこれに比較すると、前者にはかすかにしかみえない腐食物の回折環が像の中心近くに沢山あらわれていることがわかる。これら回折環の半径から腐食物結晶に固有の面間隔結晶面間隔を求め、銀のあらゆる化合物について報告されている面間隔

の数値表と照合する。

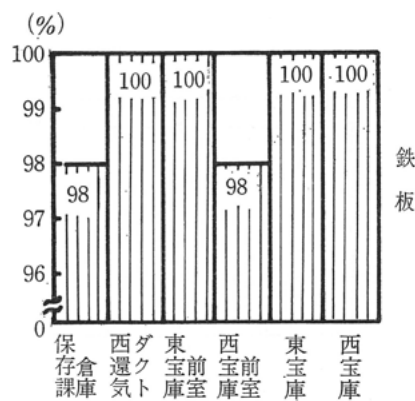
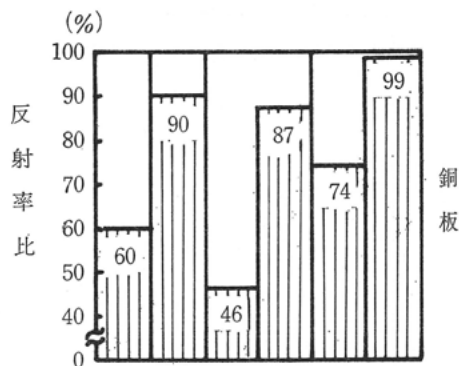
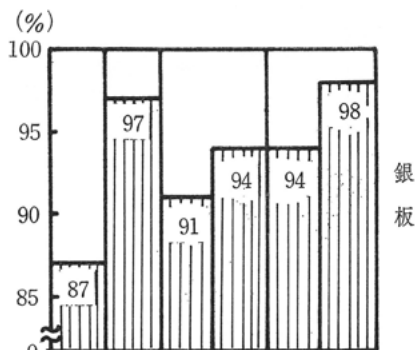
以上の手続から決定した銀試料の腐食生成物は、すべての配置場所



西宝庫(中倉1階)



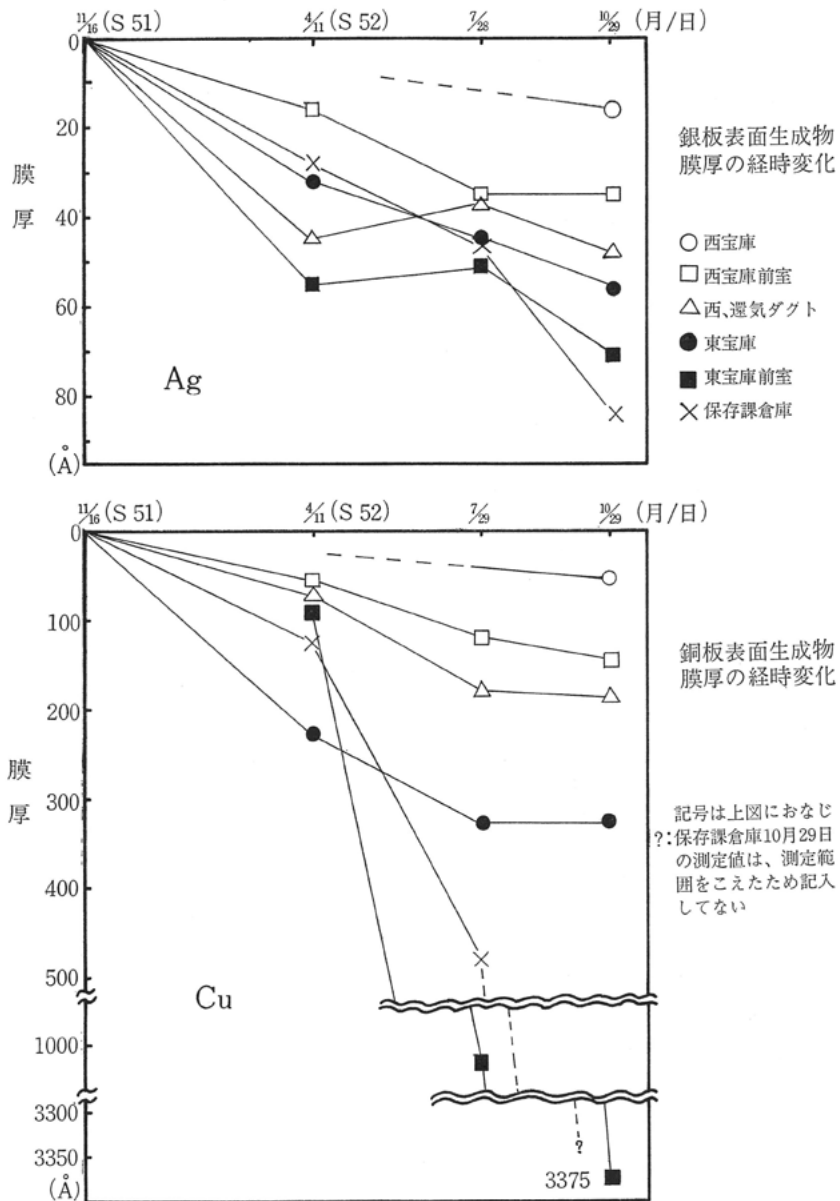
第三図 東宝庫前室
1年間院内に配置した
銀薄膜の電子回折像



第二図 昭和52年度の最終反射率比

わかって硫化銀 (Ag_2S , Argentite) であることがわかった。硫化銀の低温相 (Ag_2S , Acanthite) のらしい回折環が東宝庫前室の像に一本、西宝庫の像に二本かすかに認められるが、この物質の化学式も Ag_2S であるので保存管理上は硫化銀と同じ考えで対処してよい。銀を硫化させる大気中の有害成分は亜硫酸ガスと推定される。

銅薄膜試料の回折像の同様な解析によって銅金属に生成する腐食物はすべての配置場所にわたって亜酸化銅 (Cu_2O) であることがわかった。この場合、大気中の酸素により銅が腐食されることになるが、次に述べる



第四図 金属板表面生成物膜厚の経時変化

る第五図が示すように、亜酸化銅の厚さは試料の配置場所によって著しく異なる。これは銅の酸化速度を支配する第三の因子があって、これが配置場所によって異なるためであろう。現在大気中の湿度がその因子であろうと考えている。

三―三、腐食物皮膜の厚さの測定結果

偏光解析法で測定されるものは、銀板表面の硫化銀、銅板表面の亜酸化銅の厚さである。腐食物が一様な膜状に金属板表面を覆っていない場合でも、偏光解析の結果はその平均値を与えるとしてよい。西宝庫内以外は年間四回測定をおこなった。測定結果を第四図に示す。グラフの縦軸の単位、 $1\text{\AA}$ (オングストローム)は長さの単位で 10^{-8}cm に等しい。

銀銅共に西宝庫内、西宝庫前室の腐食の進行速度はちいさい。東宝庫前室と保存課倉庫の銅は四月末から急激に腐食が進んでいる。保存課倉庫の銅表面の腐食物の厚さは現

行の測定法の限界を越えるので、最終値は?印で示してある。

腐食進行度を配置場所間で比較するために、最終膜厚を棒グラフにして第五図に示した。この場合は各棒グラフの頭が零に近い位置に揃うこと

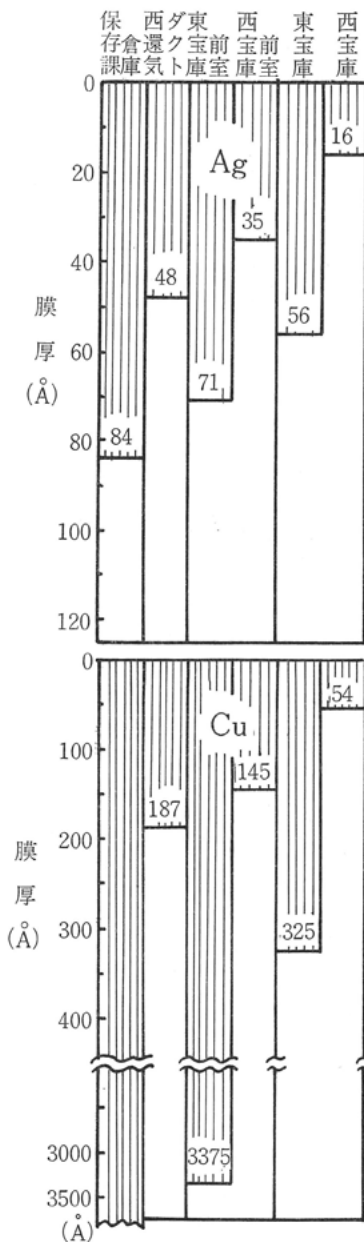
が望ましい。

四、結果の考察

銀の腐食生成物は硫化銀であり、銅の腐食物は亜酸化銅であることがわかった。第二図の反射率比は金属面の曇りという形で一年間に蓄積されたこれら腐食物の量をあらわし、第五図はより直接的に腐食物皮膜の厚さを与える。反射率の低下のすくない順に第二図を、腐食物の厚さの薄い順に第五図を整理すると第二表を得る。この順位はこの一年間の試料金属の保存状態の良否をあらわすと考えてよい。二つの測定法で順位が異なる場合は、より直接的な膜厚の順位を重視すべきであろう。

第二表から、東宝庫内の順位が銀、銅共に西宝庫前室の上位に位置す

第五図 昭和五十二年金属板表面生成物の最終膜厚



銅						銀						反 射 率	
6	5	4	3	2	1	6	5	4	3	2	1		
東宝庫前室	保存課倉庫	東宝庫（北倉二階）	西宝庫前室	西機械室還気ダクト	西宝庫（中倉一階）	保存課倉庫	東宝庫前室	西宝庫前室	東宝庫（北倉二階）	西機械室還気ダクト	西宝庫（中倉一階）	配 置 場 所	率反 比射
46	60	74	87	90	99 %	87	91	94	94	97	98 %		
6	5	4	3	2	1	6	5	4	3	2	1	順位	腐食生成物の膜厚
保存課倉庫	東宝庫前室	東宝庫（北倉二階）	西機械室還気ダクト	西宝庫前室	西宝庫（中倉一階）	保存課倉庫	東宝庫前室	東宝庫（北倉二階）	西機械室還気ダクト	西宝庫前室	西宝庫（中倉一階）	配 置 場 所	
3500以上	3375	325	187	145	54 Å	84	71	56	48	35	16 Å	膜厚	

第2表 昭和52年度試料配置場所の保存状態の優劣

ることが望まれる。本年度調査結果のうち強調すべき点は次の二点である。

- 一、西宝庫内、西宝庫前室共に本年度の保存状態は非常に良い。
- 二、保存課倉庫内での銀、銅金属試料の腐食進行は非常に早い。特に銅器あるいは銅合金製品を保管する場合は十分注意を払う必要がある。

おわりに本調査に御協力を頂いている正倉院事務所、所長はじめ所員

の方々に感謝の意を表します。

なお、反射率は同所永嶋技官の測定であることを記します。

参考文献

- (1) H.F. Bennett, R.I. Peck, D.K. Burge and J.M. Bennett: Journal of Applied Physics, Vol. 40 (1969) 3351.
- (2) K. Yoshida, K. Kishimi and S. Nagata: Memoirs of the Faculty of Engineering, Kobe Univ. No. 21 (1975) 131.
- (3) X-Ray Powder Data File, pub. by the Amer. Soc. Testing Materials (1916 Race Street, Philadelphia 3, Pa. 1960).

(神戸大学助教授)