

# 正倉院における昭和五十四年度金属表面試料腐食の調査

吉 田 虔 太 郎

## 一、まえがき

昭和五三年度にひきつづいて、昭和五四年度の表記調査の結果について報告する。この年度の調査は、昭和五三年一月一七日より、昭和五四年一〇月九日に至る三二六日間にわたっておこなわれた。院内各所に、清浄な表面を持った金属試料を配置し、表面反射率の低下と、表面生成被膜の厚さを測定する。又、電子線回折法により、生成被膜の物質を同定する。被膜の物質名から、院内大気中の有害成分を推定し、反射率の低下および被膜膜厚の増加から、試料配置場所の金属保存状態の優劣を判定する。同様な方法でおこなった昨年度の結果と、本年度の調査結果を比較すれば、本年度の保存状態の優劣が判定できる。

## 二、金属試料の種類、配置場所および測定方法

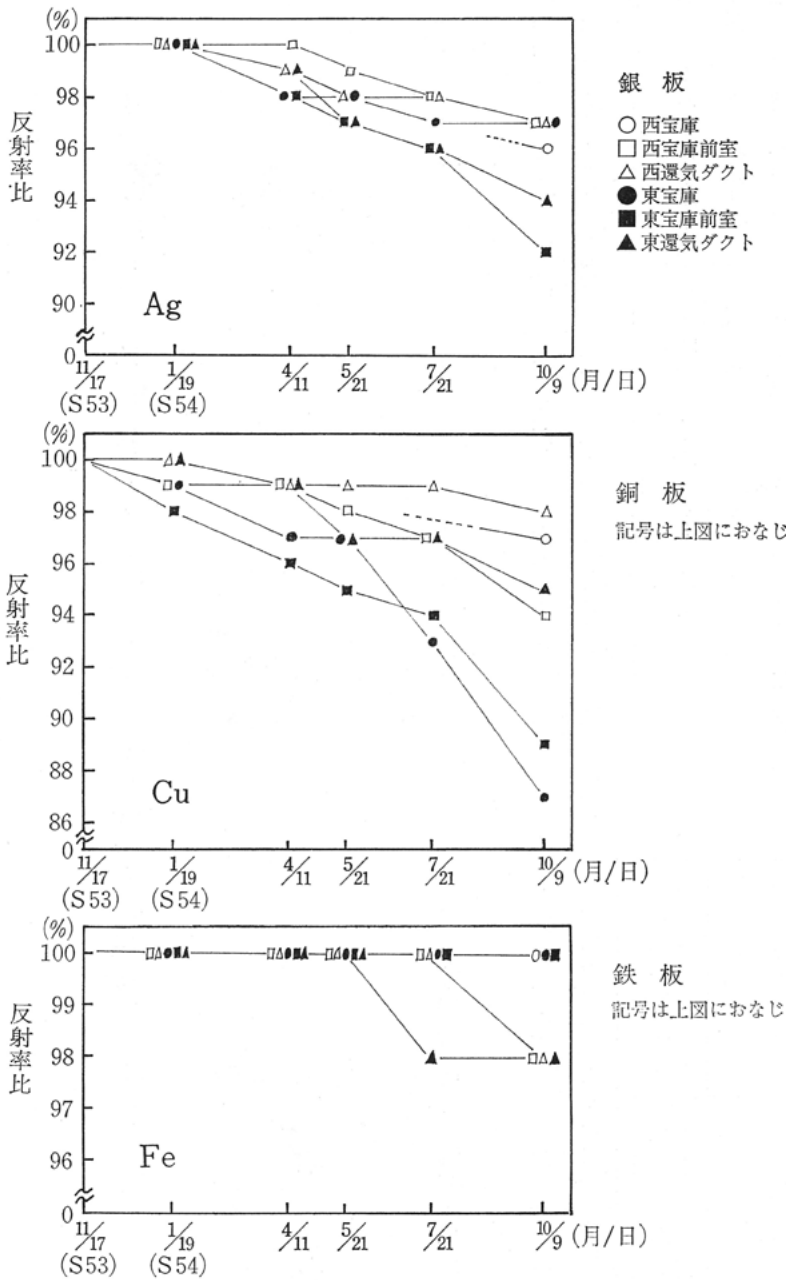
本年度の試料の種類、院内の配置場所と、測定方法の対応を、第一表に示す。東機械室還気ダクト以外の五箇所については、試料の種類、測

| 試料配置場所    | 反 射 率 |   |   | 膜 厚 |   |   | 電 子 回 折 |   |   |
|-----------|-------|---|---|-----|---|---|---------|---|---|
|           | 銀     | 銅 | 鉄 | 銀   | 銅 |   | 銀       | 銅 |   |
| 西宝庫(中倉一階) | ○     | ○ | ○ | ○   | ○ | ○ | ○       | ○ | ○ |
| 東宝庫(北倉二階) | ○     | ○ | ○ | ○   | ○ | ○ | ○       | ○ | ○ |
| 西宝庫前室     | ○     | ○ | ○ | ○   | ○ | ○ | ○       | ○ | ○ |
| 東宝庫前室     | ○     | ○ | ○ | ○   | ○ | ○ | ○       | ○ | ○ |
| 西機械室還気ダクト | ○     | ○ | ○ | ○   | ○ | ○ | ○       | ○ | ○ |
| 東機械室還気ダクト | ○     | ○ | ○ | ○   | ○ | ○ | ○       | ○ | ○ |

第1表 昭和54年度院内試料配置場所と試料の種類

定方法共に、昨年度と全くおなじである。昭和五二年度から昨年度まで、二年間にわたって調査をおこなった正倉院事務所保存課倉庫は、この二箇年の調査で腐食進行の状況を把握できたとし、本年度は東機械室還気ダクトへ試料を配置した。この場所は、これまで試料を配置して来た、

西機械室還気ダクトに対応する場所である。反射率測定用の試料は、銀、銅、および鉄の三種類で、 $30 \times 40 \times 1.5$  mm<sup>3</sup>の板の片面を注意深く鏡面に研磨してある。光の反射率の測定は、正倉院事務所によって、年間六回おこなわれた。鏡面に仕上げた表面に生成する腐食物の膜厚は、反射率測定用の銀板と銅板について偏光解析法によって測定した。偏光解析装置は、神戸大学工学部の研究室に設置されており、年間四回の測定を同所でおこなった。本年度の三三六日間に生成蓄積された、腐食物の物質同定は、これも神戸大学の研究室にある、電子回折装置を使っておこなった。物質同定用の試

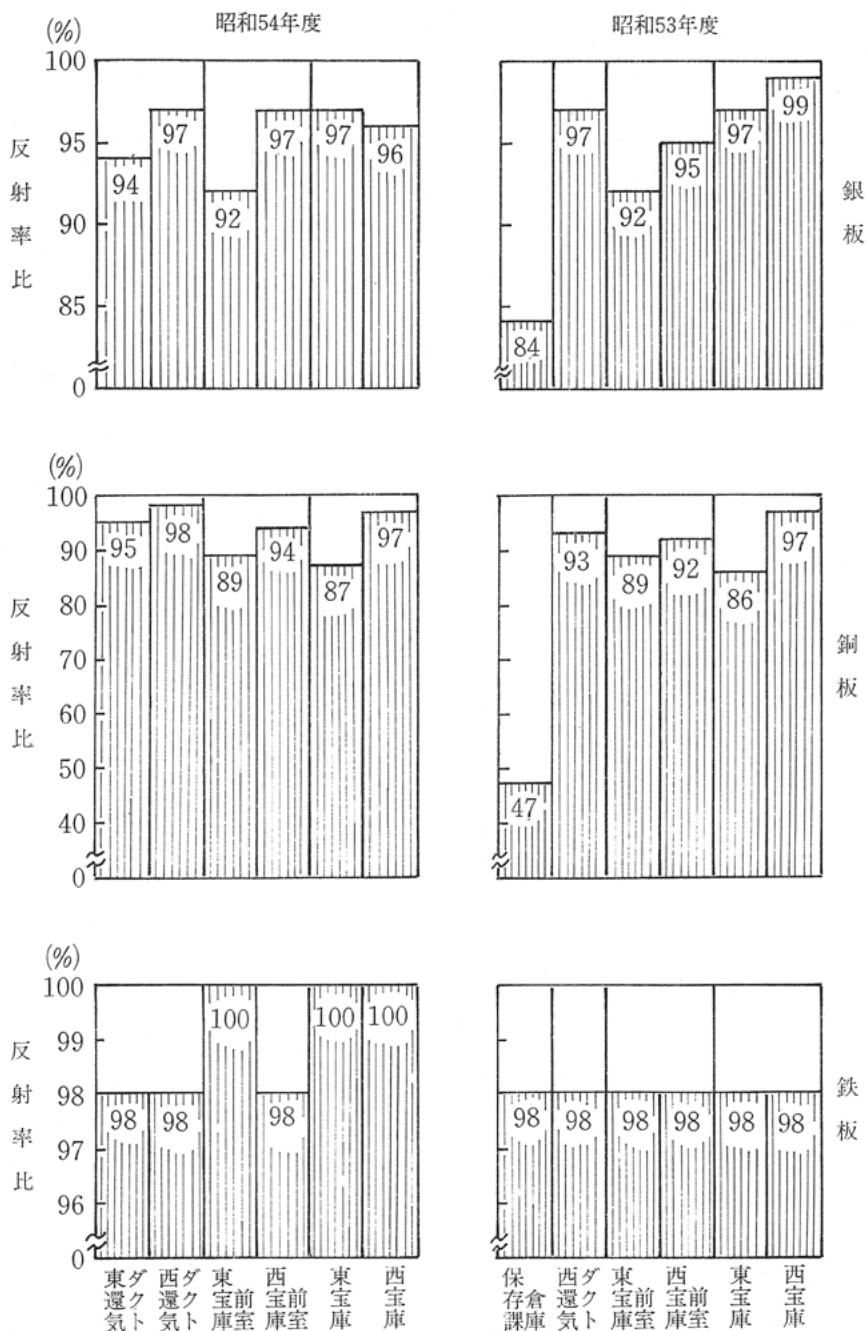


第1図 金属板表面反射率の経時変化

料を生成する腐食物の膜厚は、反射率測定用の銀板と銅板について偏光解析法によって測定した。偏光解析装置は、神戸大学工学部の研究室に設置されており、年間四回の測定を同所でおこなった。本年度の三三六日間に生成蓄積された、腐食物の物質同定は、これも神戸大学の研究室にある、電子回折装置を使っておこなった。物質同定用の試

料は、真空蒸着法で製作した、厚さ80nm(1nm=10<sup>-9</sup>m)程度の、銀と銅の薄膜である。

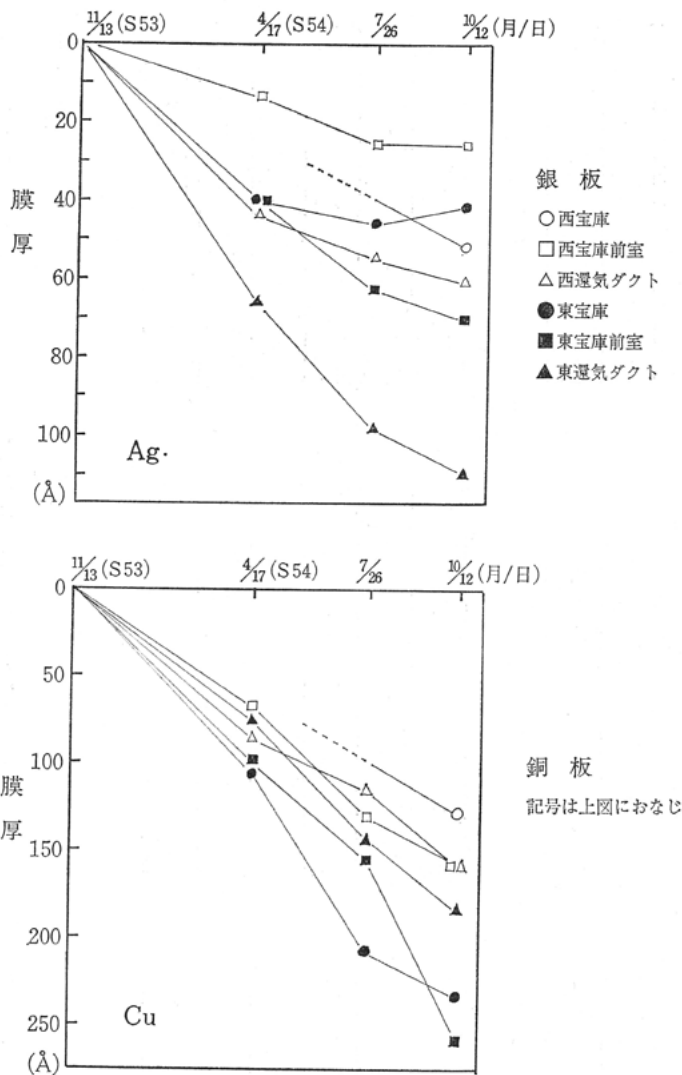
### 三、反射率の低下



第2図 昭和54年度最終反射率比(付、昭和53年度の結果)

昭和五三年一月一七日、院内各所へ配置直前に測定した各試料の反射率の値を百とおき、その後の反射率の低下を百に対する比率であらわして、反射率比と呼ぶ。第一図に、この反射率比の経時変化を示す。

銀板の結果を見ると、西宝庫前室の反射率の低下が最も少く、最終的には、西還気ダクト、東宝庫が、西宝庫の上に位置し



第3図 金属板表面腐食生成物の膜厚の経時変化

ている。東宝庫前室の曲線は、最も低い位置をはしっている。銅板では、西還気ダクト、次に西宝庫の値が高い位置を占めている。東宝庫の値は、五月から急激に低下している。鉄板では、すべての配置場所が、例年のように、百から九八パーセントの高い値をたどっている。

第一図の一〇月九日の測定値、すなわち本年度一年間に生じた最終的な反射率の低下を、棒グラフにして第二図に示す。同図には、昨年度の

同様なグラフをも、比較のために示してある。銀板のグラフを見ると、昨年は非常に高い値を示した西宝庫が、本年はわずかではあるが、低くなったことが注意を引く。西宝庫前室の値のみが、本年度は良くなって居り、他の三箇所はすべて、昨年度と等しい。あらたに調査に加えた東還気ダクトも、東宝庫前室よりは高い値を示している。銅板の結果をみると、昨年よりは良くなっている場所(東宝庫内、西宝庫前室、西還気ダクト)と、昨年と同じ数値を示す場所(西宝庫、東宝庫前室)があるのみで、特に反射率が低下した場所は、見当たらない。東還気ダクトも、良い値を示している。

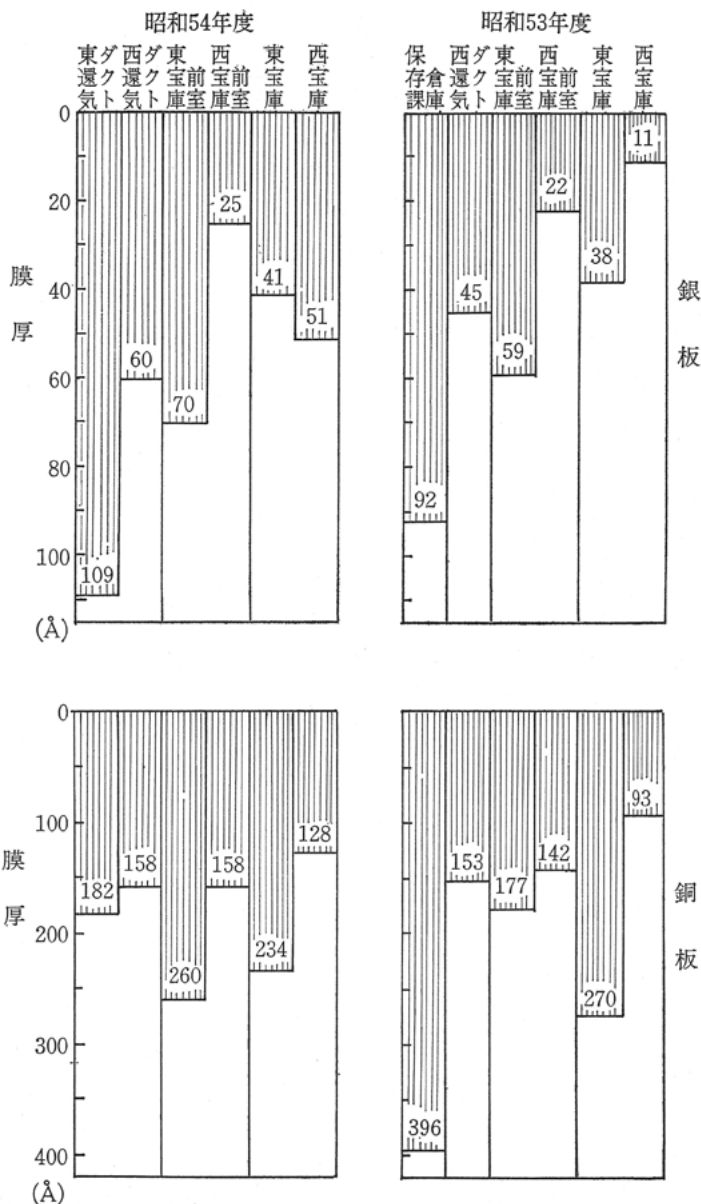
例年のことであるが、順位としては、東宝庫の銅板の反射率低下が最も大きいことが注意を引く。鉄板は、毎年反射率低下は少い。第二図の鉄板のグラフを見ると、本年は、昨年より良い状態であったことがわかる。

#### 四、腐食生成物の膜厚

反射率低下の原因である、金属板表面に生じた、腐食物被膜の厚さの測定結果

を、第三図に示す。グラフの縦軸の単位は、 $1\text{\AA}=10^{-8}\text{cm}=10\text{nm}$ である。銀板のグラフを見ると、西宝庫前室の膜厚増加が、最も少く、東還気ダクトが最も大きい。本年は、東宝庫の膜厚増加は比較的少く、西宝庫の上へ出ている。これは、第一図の反射率比の結果と一致する。又、第三図の銀板の配置場所すべての曲線は、膜厚が七月頃から増加の速度をゆるめ、一定値に飽和する傾向を示す。銅板のグラフを見ると、銅表

同図にも、比較のために、昨年度の同様な測定結果を示してある。銀板のグラフを見ると、西宝庫の値が、東宝庫や西宝庫前室のそれよりも、大きいことに気がつく。これは、第一図と第二図で、反射率の低下が大きかった結果と一致する。東還気ダクトの数値は、非常に大きい。昨年の結果と比較すると、対応する場所の膜厚は、いずれも本年度の方がわずかに大きい。これは、第二図反射率の結果と相反する結果であるが、



第4図 昭和54年度金属板表面生成物の最終膜厚(付、昭和53年度の結果)

面生成物の膜厚は、年度内の期間では、時間に比例して増加している。西宝庫関係の三箇所は、東宝庫関係の三箇所よりも、膜厚増加の速度は小さい。東宝庫銅板上の腐食物の膜厚は、四月から急に増加している。これも、第一図銅板の反射率比にみられた、東宝庫の傾向によく一致している。

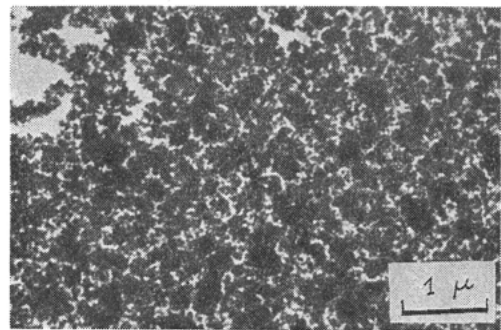
第三図の最終膜厚、すなわち、本年の三二六日間に生成蓄積した腐食物の膜厚を、棒グラフにして第四図に示す。

保存管理上は、より直接的な値である、第四図の方を、重視すべきであろう。銅板のグラフでは、東宝庫と東宝庫前室の値が大きいことが注意を引く。銀板とは異なり、西宝庫の値は、一番小さい。昨年の結果と比較すると、東宝庫の値が、やや小さくなった。他のすべての場所では、銅表面生成物の膜厚は、わずかではあるが、本年の方が厚くなっている。

## 五、腐食生成物の物質決定

以上に述べた、銀金属表面と銅金属表面の腐食物の物質名を、電子線回折法で決定した。電子線回折図形解析結果の詳細は省略するが、いずれの試料配置場所についても、銀表面の腐食生成物は、硫化銀 ( $\text{Ag}_2\text{S}$ , Argentite) であることがわかった。院内大気に含まれる亜硫酸ガス ( $\text{SO}_2$ ) が、銀を腐食すると推定される。なお、西宝庫前室に配置した試料に、silver sulfonitride ( $\text{AgNSO}_2$ ) のものらしい回折線が一本認められたが、これは同化合物の弱い回折線であり、この化合物が生成していると断定するには、証拠が不十分である。銅表面の腐食生成物は、いずれの場所でも、亜酸化銅 ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) である。大気中の酸素が、銅を腐食することになるが、第二図と第四図の結果は、亜酸化銅の生成量が、試料配置場所によって異なることを示している。これは、大気中に、銅の酸化速度を左右する因子があり、これが配置場所によって異なるためであると結論される。この因子として、大気中の湿度を考えている。第五図に、腐

食された銀薄膜の一例として、東還気ダクトに配置した試料の電子顕微鏡写真を示す。第四図でわかるように、東還気ダクトは、銀の腐食進行が、最も大きかった場所である。写真中に見られる黒い固まりが、生成した硫化銀である。銀膜自身は、腐食されて穴があき(白い部分)、左上の部分は、分散寸前の状態になっている。



第5図 326日間東機械室還気ダクトに置いた銀薄膜

## 六、調査結果の考察とまとめ

銀表面の腐食生成物は硫化銀で、銅の腐食生成物は亜酸化銅である。前者は、大気中の亜硫酸ガスによって生じ、後者の生成速度には、大気中の湿度が関係していると推定される。

反射率比と膜厚を測定した、第二図と第四図の結果を整理して、本年度の一年間の保存状態の優劣の順位をつければ、第二表を得る。

銀については、毎年最上位を占めていた西宝庫中倉一階が、反射率では二位、膜厚では三位に落ちている。西宝庫前室は、それぞれ一位と高

| 銅  |           |     |    |           |       | 銀  |           |     |    |           |       | 反射率 | 腐食生成物の膜厚 |
|----|-----------|-----|----|-----------|-------|----|-----------|-----|----|-----------|-------|-----|----------|
| 順位 | 配置場所      | 反射率 | 順位 | 配置場所      | 膜厚    | 順位 | 配置場所      | 反射率 | 順位 | 配置場所      | 膜厚    |     |          |
| 1  | 西機械室還気ダクト | 98% | 1  | 西宝庫(中倉一階) | 128 Å | 1  | 東宝庫(北倉二階) | 97% | 1  | 西宝庫前室     | 25 Å  | 反射率 | 膜厚       |
| 2  | 西宝庫(中倉一階) | 97% | 2  | 西機械室還気ダクト | 158 Å | 2  | 西宝庫(中倉一階) | 96% | 2  | 東宝庫(北倉二階) | 41 Å  |     |          |
| 3  | 東機械室還気ダクト | 95% | 3  | 西宝庫前室     | 158 Å | 3  | 西機械室還気ダクト | 94% | 3  | 東宝庫(北倉二階) | 60 Å  | 反射率 | 膜厚       |
| 4  | 西宝庫前室     | 94% | 4  | 東機械室還気ダクト | 182 Å | 4  | 東宝庫前室     | 92% | 4  | 西宝庫(中倉一階) | 51 Å  |     |          |
| 5  | 東宝庫前室     | 89% | 5  | 東宝庫(北倉二階) | 234 Å | 5  | 東機械室還気ダクト | 94% | 5  | 東宝庫前室     | 70 Å  | 反射率 | 膜厚       |
| 6  | 東宝庫(北倉二階) | 87% | 6  | 東宝庫前室     | 260 Å | 6  | 東機械室還気ダクト | 92% | 6  | 東宝庫前室     | 109 Å |     |          |

第2表 昭和54年度、金属表面試料保存状態の優劣

い順位にあるが、東宝庫北倉二階も、一位、二位と高い順位にあらがっている。東宝庫前室の順位は悪い。西機械室還気ダクトは、反射率、膜厚共に中位を占めているが、東機械室還気ダクトは悪い。

銅については、西宝庫中倉一階は、二位(反射率)および一位(膜厚)と、上位を占めており、西宝庫前室も、二位(膜厚)と上位を占めている。東宝庫北倉二階および東宝庫前室は、反射率では六、五位、膜厚では四、五位の下位を占めている。この二箇所にした銅試料の順位は毎年悪く、

何らかの対策が必要であろう。

以上、各試料配置場所の順位を調べてみると、銀試料の順位が、昨年度<sup>(1)</sup>や一昨年度<sup>(2)</sup>のものと異っている。西宝庫中倉一階の銀試料は、毎年最上位を占めているのが、通例であった。この順位の乱れの原因として、昭和五三年一二月に、西宝庫の空調系統において、外気取入口に備えてある活性炭を更新したことがあげられるのではなからうか。活性炭更新の影響が、銀試料の保存順位の乱れとなって、現れたのであろう。今後、この新しい活性炭が、西宝庫系の空調運転に順化して、各配置場所の順位が、以前のような好ましいものに変化するよう、見守る必要がある。本年度の調査結果のうち、特記すべき事項をあげれば、以下のとおりである。

一、例年にくらべ、西宝庫の状態が悪くなっている。特に銀について、この傾向が大きい。原因としては、西宝庫空調設備の外気取入口にある活性炭を、昭和五三年一二月に更新したことがあげられるのではなからうか。今後、この影響の推移を、見守って行く必要がある。

一、東宝庫の銅の状態は、もっと良くなることが望ましい。

一、東機械室還気ダクトでは、銅の状態は良いが、銀はあまり良くない。

以上

おわりに、本調査に御協力頂いている、正倉院事務所所長はじめ、所員の方々に感謝いたします。なお、反射率の測定は、同所永嶋技官によっておこなわれたことを記す。

参考文献

- (1) 吉田虔太郎、正倉院年報第二号（昭和五五年三月）四九頁。
  - (2) 吉田虔太郎、正倉院年報第一号（昭和五四年三月）三九頁。
- （神戸大学助教授）