

文化財周辺気中の塵埃に関する研究〔Ⅱ〕

走査電子顕微鏡、X線マイクロアナライザーによる 銅板葺屋根の汚染物質の測定

門倉 武夫・鈴木 良延*・西当 修作*

1. はじめに

博物館における塵埃の挙動について、その1例を報告したが¹⁾、塵埃粒子は、屋内外を問わず、我々の生活環境に浮遊し、器物に付着して汚染を作り、他の因子と共に金属を腐蝕し、黴の発生をまねくなど、いろいろな面で文化財を汚損している。

銅板葺屋根の緑青色の鏽は、海岸地帯を除いて主に塩基性硫酸銅で、これに塩基性炭酸銅が少量混ったものであり、この鏽が屋根全面を覆うには50~70年かかる。このようにしてできた鏽は、大気中において比較的安定で防蝕膜の効果がある²⁾。しかし、近年、都心の社寺等の銅板葺屋根が従来の緑青色から茶色に変色してきた。そこで、その原因の究明と影響に関する調査の必要性を痛感した。

昭和49年から50年にかけて、東京国立博物館の表慶館で空調設備の新設、ケースの取替などの改修工事が行われ、屋根の銅板も1部葺替えられた。これを機会にその銅板を入手したので、走査型電子顕微鏡、X線マイクロアナライザーで分析し、銅板の変色原因について所見を得たので報告する。

2. 試 料

表慶館は、明治34年（1901）から7ヶ月の歳月を要し、明治41年に竣工した代表的な明治洋風建築で、昭和53年に国の重要文化財に指定されている。この建物の屋根は、ドーム形をした銅板葺で竣工以来風雨に曝され、10年前までは、全体が美しい緑青色で覆わっていたが、4~5年の間に茶色に変色が目立ってきた。入手した試料は、大きく2種類に分けられた。

試料A：表面は、緑青色をした細い粉状の鏽で覆われ、所々に茶色の斑点がみられた。裏面は、赤茶色を帯びた銅色を呈している。

試料B：表面は、茶色の付着物が緑青色を覆い、所々に水が流れたような黒色の部分がある。この付着物は、爪で触ると下の緑青色の部分を伴って薄片となり剥離する。裏面は、全面煤状の鏽が生成されている。

この2種類の試料について、Fig. 1に示したそれぞれの表面2ヶ所、裏面1ヶ所および断面について比較検討した。

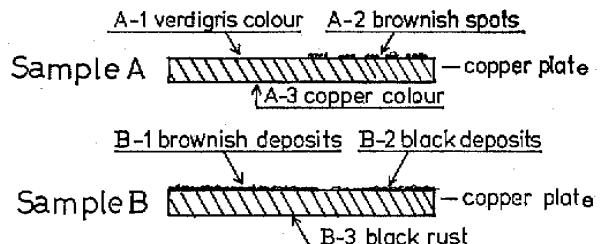


Fig. 1 Measurements were made at 3 points on each sample

3. 2次電子像の観察および定量分析

3-1 装置と条件

装置：日本電子KK，走査型電子顕微鏡 50A型，X線マイクロアナライザー付属，分光結晶，PET，LiF，RAP 使用。

条件：2次電子像観察 $10\text{ kV } 1 \times 10^{-8}\text{mA}$ ，定量分析 $10\text{ kV } 8 \times 10^{-8}\text{mA}$ ，X線像の観察 $10\text{ kV } 8 \times 10^{-8}\text{mA}$

定量分析は、日本電子KK X線マイクロアナライザー用標準品を用い、ビーム径 $3\text{ }\mu$ で各試料面につき20点測定してその平均値を求めた。

断面のX線像の比較は、試料をポリエスチル樹脂に埋込み、研磨したのち観察したFig. 2。

3-2 結 果

a. 2次電子像による表面の比較

試料Aにおける表面の緑青色および茶色の斑点部分の2次電子像をFig. 3, 4に示した。

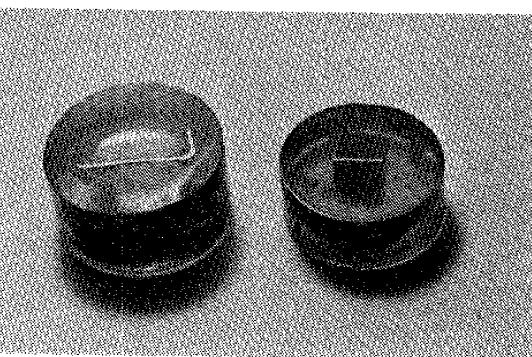


Fig. 2 Samples fixed in polyester resin

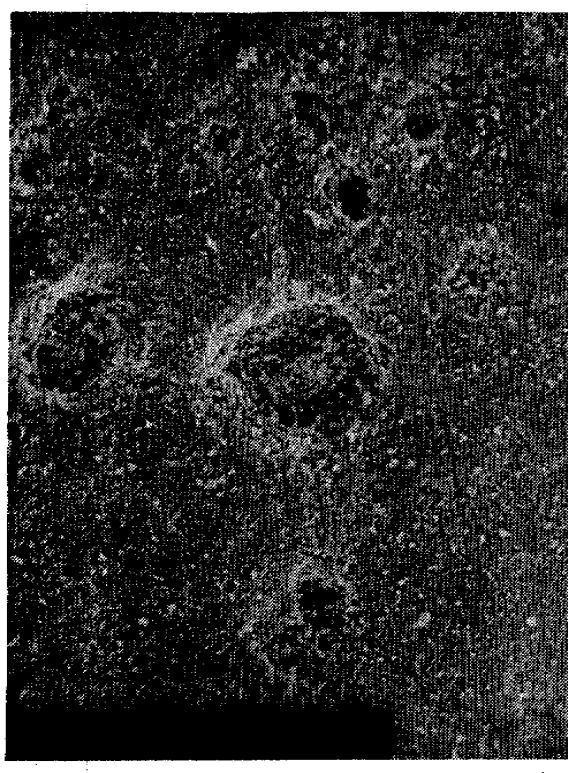
両者共細孔が無数に存在しているが、斑点部分は凹凸が激しい。この細孔の直径は約 $5 \sim 20\text{ }\mu$ であった。

Fig. 5, 6は、試料Bの茶色および黒色の付着物の表面で、試料Aにみられる細孔はなく、層状の付着物が観察された。黒色部分は、茶色部に比べ銅板に密着していた。

裏面に関してはA, B両試料共大きな差はみられず、表面に比べて平滑であった。

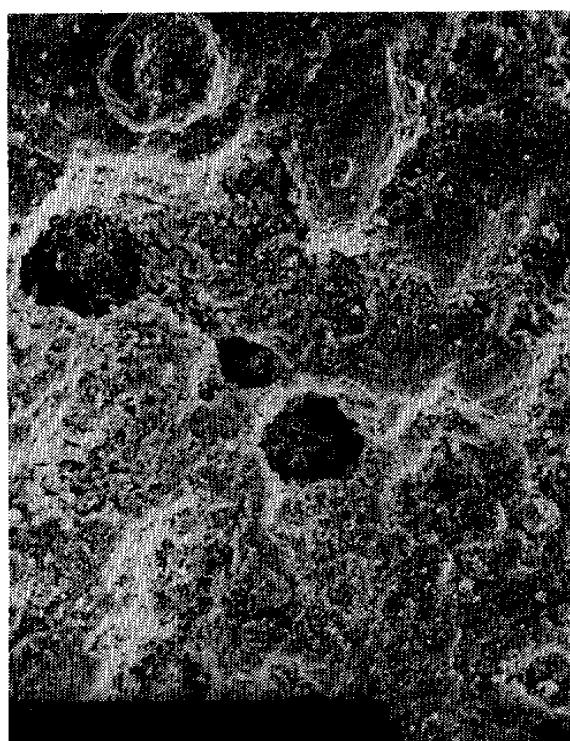
b. 定量分析結果

茶色の付着物は、常に下層の鏽を伴って剝離するため、付着物のみを分離することができな



$\times 1000 \times 3/5$

Fig. 3 Secondary electron image of A-1



$\times 1000 \times 3/5$

Fig. 4 Secondary electron image of A-2



Fig. 5 Secondary electron image of B-1

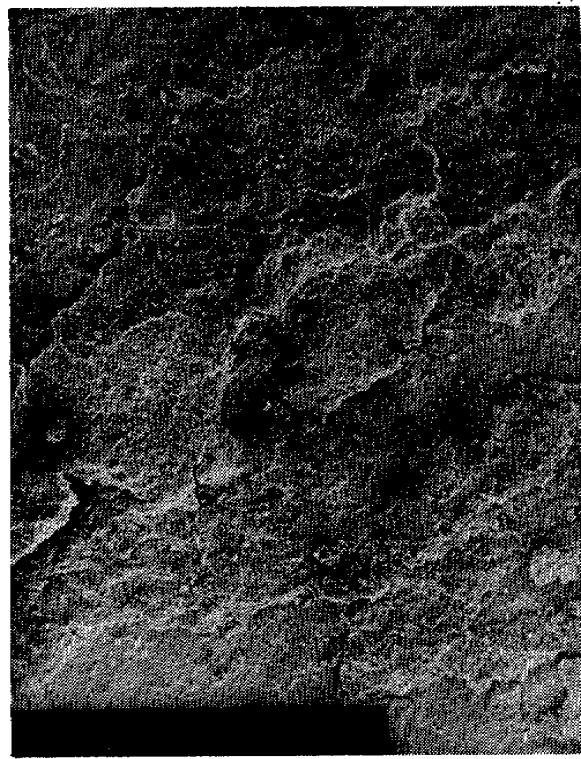


Fig. 6 Secondary electron image of B-2

Table 1 Analytical results obtained by X-ray Microanalyzer (%)

	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ca	Ti	Fe	Cu	Zn	Pb	O
A-1		0.4	0.3	0.4	3.6			○	2.6	36.9	○		29.1
A-2	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
A-3	○	○	○	○	○	○	○			○			○
B-1		2.7	4.3	4.8	0.2		0.4	0.2	15.5	19.0			32.0
B-2	○	3.2	3.7	6.1	0.2		○	0.3	17.5	7.0			33.2
B-3			○		○	○				○			○

○=Qualitative analysis

かったので、X線マイクロアナライザーで定性分析および半定量分析を行った。分析結果をTable 1に示した。定性的には、両試料共ほぼ同様な元素が検出されたが、定量的にみると鉄、銅、リンについて特に差が認められた。その他にイオウ、ケイ素、アルミニウムなどにもわずかに差がみられた。

c. 断面のX線像の観察

定量分析の結果、差が認められた元素について試料断面における元素の分布状態をX線像で観察した。その結果をFig. 8~12に示した。

銅板上の鏽および付着物の厚さは、試料Aは約40μ、試料Bは約110μであった。

両試料で最も大きく異なる元素の分布は、鉄とリンで、試料Aの鉄は、ほぼ均一に分布しているのに対し、Bでは表面に近い部分に集中していた(Fig. 8B)。又、リンに対しても、Bの茶色の付着物中に多く、やや表面に高い濃度が表わされた(Fig. 10B)。他の元素は、特に顕著な差はみられず、濃度が異っている程度であったが、ケイ素の分布状態は塊状をなして不均一に分散していた(Fig. 11)。

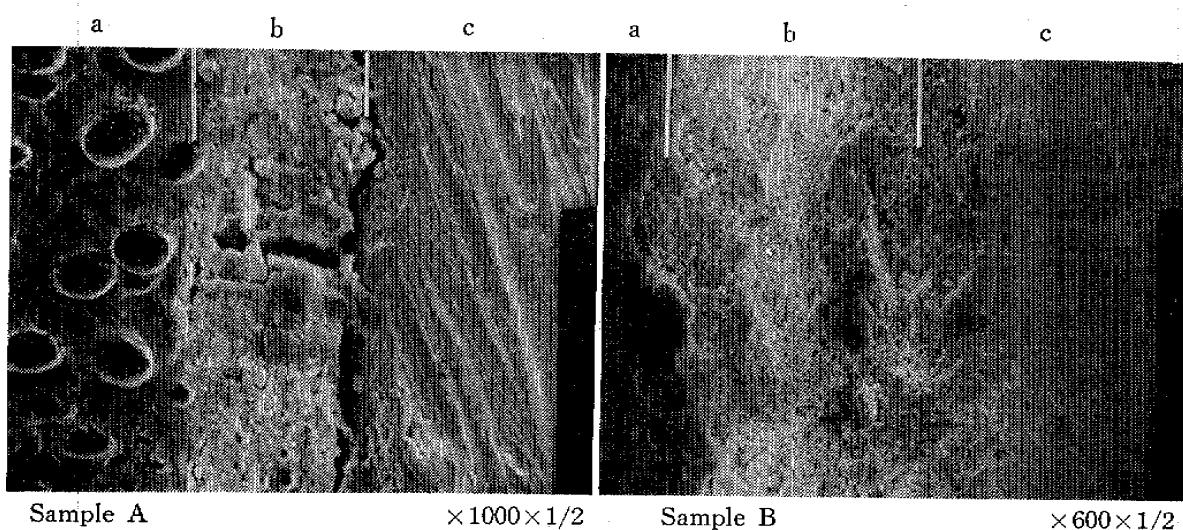


Fig. 7 Cross section for X-ray microprobe images
a : Resin b : Rust c : Copper plate

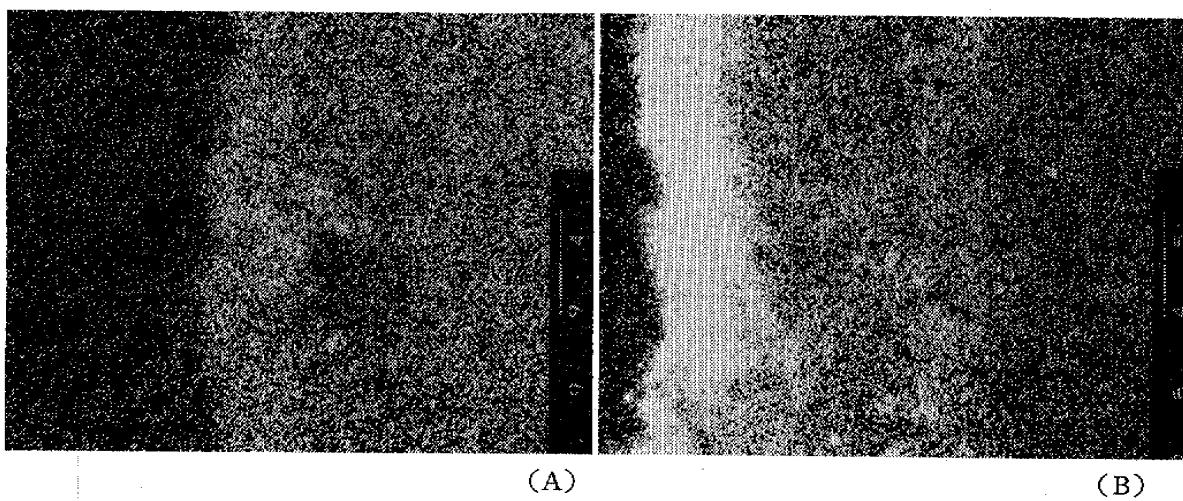


Fig. 8 X-ray image of Iron

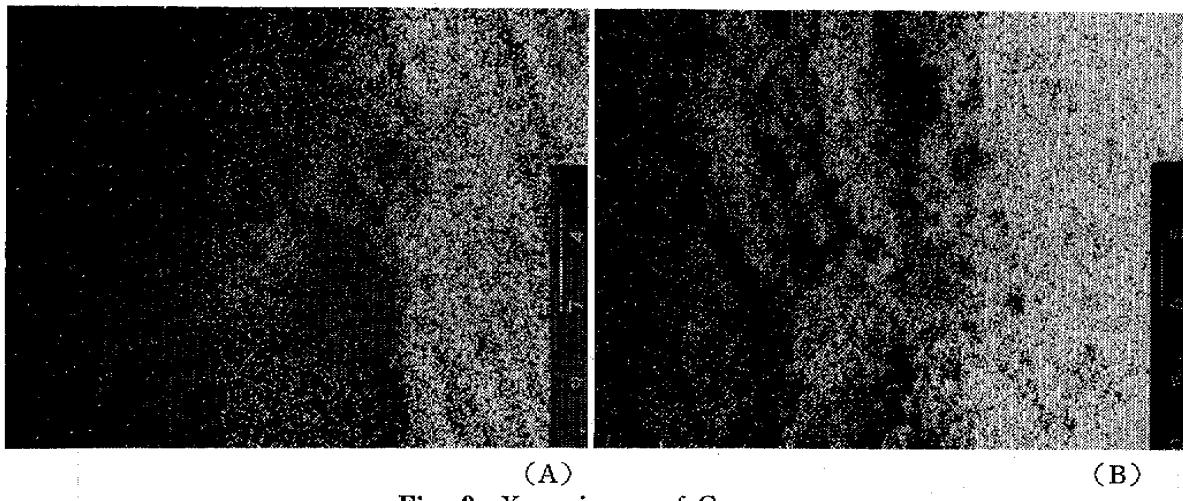


Fig. 9 X-ray image of Copper

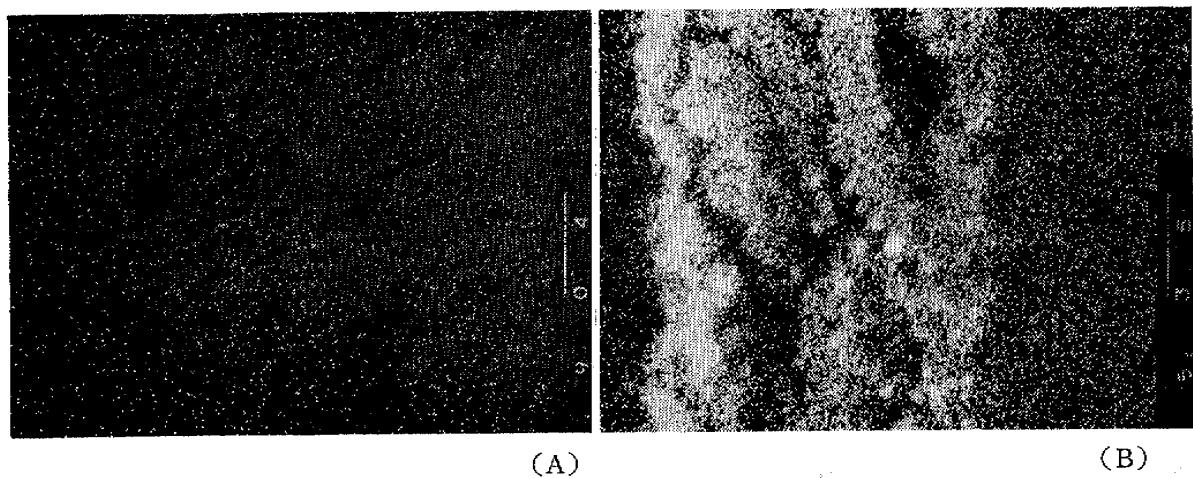


Fig. 10 X-ray image of Phosphorus

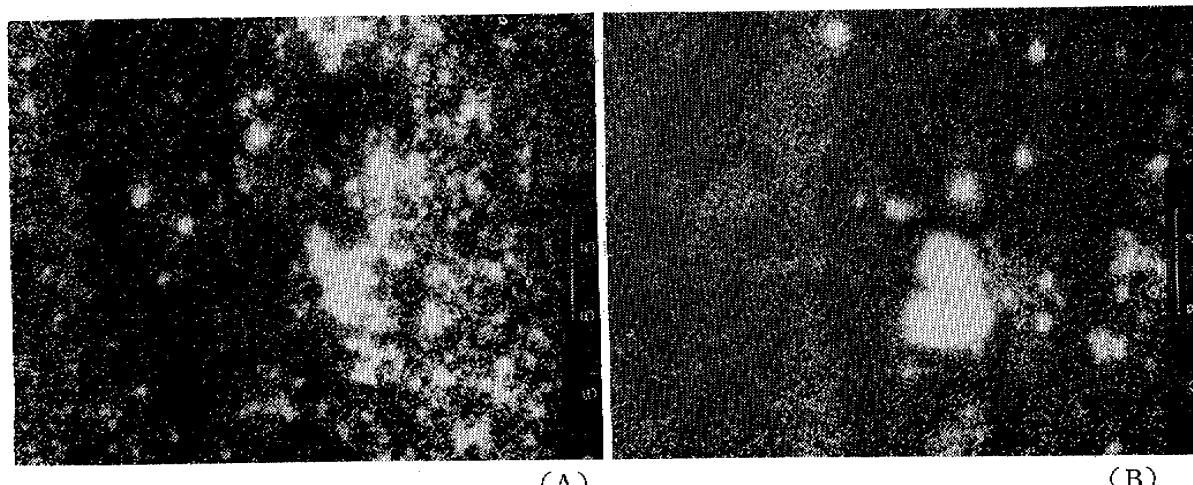


Fig. 11 X-ray image of Silicon

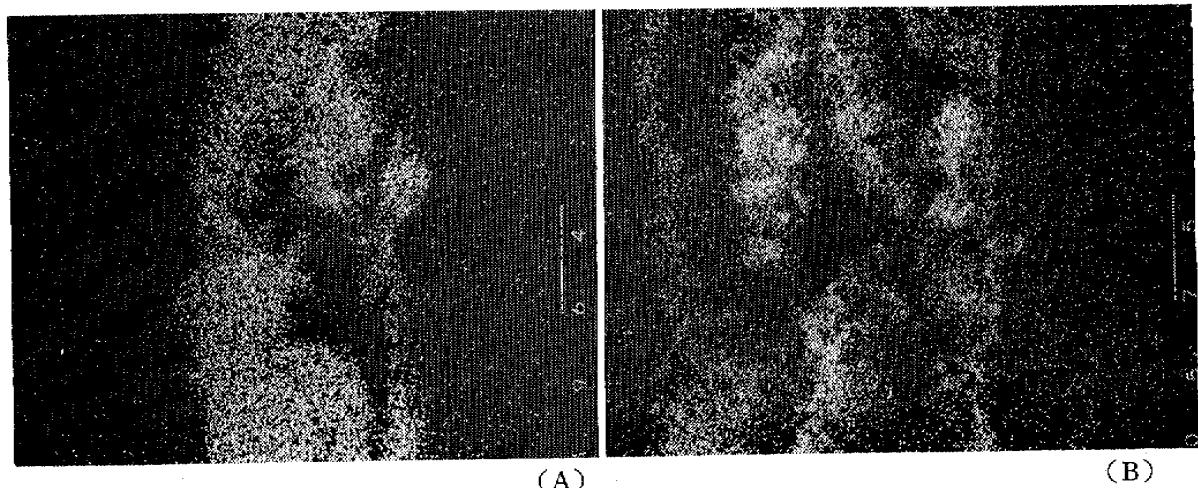


Fig. 12 X-ray image of Sulfur

4. 考 察

銅板上の緑青色と茶色に変色した部分の2次電子像の観察およびX線マイクロアナライザーによる分析結果から次の所見が得られた。

緑青色部分は、厚さ約 40μ で表面に直径 $5\sim20\mu$ の細孔が無数に存在し、銅、イオウ、鉄が多く、アルミニウム、リン、ケイ素、チタンが少量含まれていた。これは通常の緑青錆と考えられる。

茶色の変色物質は、緑青錆の表面に付着したもので、銅板から表面まで約 110μ で、その表面部分 $20\sim30\mu$ のところに特に鉄、リンが集中していた。

以上の結果から、変色の原因は鉄の沈着と断定した。また、リンが何らかの作用をおよぼしているようにもみられるが、他の地区でも同様な現象がみられるので、なお検討を要する。

鉄、リンの径路としては大気中の塵埃が考えられるが、鉄は主に鉄道の車輪や線路、自動車のエンジンなどの摩耗によって生じた微粒子の飛来であろう。リンについては、公園地区であるため、ハトの糞あるいは有機リン系殺虫剤などがその由来と思われる。上野公園緑地事務所においてリン系殺虫剤を年2回程度散布していることを確認しているが、公園内の塵埃の組成、挙動について現在測定中である。

茶色の付着物、即ち、鉄錆は、容易に剥離し、この時、下層の錆を伴なうため、従来から考えられていた表面の保護作用も低下することが予想される。屋外のブロンズ像表面に対しても同様なことが考えられるので充分注意して観察する必要がある。

文 献

- 1) 門倉：文化財周辺気中の塵埃に関する研究（1）奈良国立博物館における収蔵庫、陳列室、ケース内塵埃の調査 保存科学 第14号 p. 17~25 (1975)
- 2) 江本、門倉：大気汚染の文化財に対する影響 大気汚染 Vol. 1, No. 3 p. 1~8 (1965)

Studies on Air Dusts around Cultural Property [II]
—Examination of Deposits on Copper Plated Roofs with
Scanning Microscope and X-ray Microanalyzer—

Takeo KADOKURA, Yoshinobu SUZUKI and Syusaku NISHIATE

In recent years, the verdigris color of copper plated roofs in Japanese urban areas has changed to a brownish color. The authors investigated the cause of this color change using a scanning electron microscope and an X-ray microanalyzer.

The authors compared a verdigris colored copper plate (Sample A) and a brown colored copper plate (Sample B) taken from the roof of the Hyokeikan, a building in the Tokyo National Museum which was built in 1901. Secondary electron images revealed the following features.

Sample A: the verdigris surface of the plate shows innumerable indentations, 5–20 μ in width, clustered closely together.

Sample B: brown tarnish deposits cover the verdigris surface of the copper plate like a thin film. This film easily flakes off together with the underlying layer of copper rust.

The results of X-ray microanalyzer tests on the surfaces of Sample A and B are shown in table 1.

Cross sectional X-ray microprobe images of the test samples revealed that rust thickness was about 40 μ on Sample A and about 110 μ on Sample B. As for the distribution of elements in the rust, Sample B was characterized by high concentrations of iron and phosphorus.

From the above measurements the authors concluded that the cause of the color change was due to the adherence of layers of iron to the verdigris surface. These layers of iron were probably formed when iron particles produced by the wearing of railroad tracks and motor vehicle engines combined with wind blown dust containing pigeon dung or organic insecticides and then settled on the verdigris copper plate.