

金属の伝統的着色について(1)

- 銀の古色仕上げとその色変化 -

加藤 寛・佐野 千絵・斉藤 潮美・内堀 豪*

1. はじめに

日本の工芸品には金属工芸品のほかに、漆芸品や刀装具など飾金具を伴うものが多い。それらの金属製品は、地金の状態のまま放置すると表面に酸化や硫化などの化学反応が起り変色する場合がある。たとえば、銅や真鍮などの表面を露出した状態で長時間放置すると、緑青などの錆が浮き上がる。そのために古くから金鍍金を施すか、あるいは煮色やお歯黒焼きなどの伝統的な色上げ方法で表面処理をする。また、鉄の場合も表面を焼いて安定した黒錆を付けるか、あるいは赤錆に油や漆を塗って防錆をしている。伝統的な金属の着色法は、地金の錆化を人工的に行うことで金属表面の保護と視覚的美観を同時に定着する方法であるといえる。

文化財に使用されている飾金具の中で、銀製の金具もまた表面処理を必要とする素材のひとつである。銀の金具を放置しておくと、表面が黒ずむか濃い紫色の状態に変色する。これは表面を磨く、または荒らした場合でも空気中の硫黄や、臭素、ヨウ素などの作用で変色が起こる。今回、銀を対象に伝統的着色方法の実験を行い、条件の違いによる色の変化を調査する。

2. 銀について

銀は、金と同じく銅族に属しているが、金との類似点は少なく、銅と似た挙動を示す。通常のイオンあるいは化合物中では1価であり、主に錯体として2価、まれに3価の化学状態を取る。銀は化学的には銅より反応性が小さいが、硫黄および硫化水素に対しては例外で、急速に黒化する。生じた黒色の Ag_2S は、すべての銀化合物中、水にもっとも難溶である。銀の硫化は、温度・湿度・光・表面の状態などの影響を受け、相対湿度が60%以上になると急激に硫化皮膜が成長する特徴がある。銀の硫化が進むとき、周囲の部品材料に硫黄分がある場合や硫化物の濃度が高い場合に、銀表面のさまざまな障害の原因になる。

銀は酸素と反応しない。酸化銀(1) Ag_2O は Ag^+ の水溶液に水酸化アルカリを加えると暗褐色の沈殿として得られるが、そこからアルカリイオンを除くのは困難である。アルカリ性の酸化銀は空気中の二酸化炭素を吸収して炭酸銀を生じ、160℃以上で熱分解し、また水素ではたやすく還元されて金属銀に戻る。このように、酸化銀の直接合成は難しい。

今回使用した薬剤について、以下に記す。

塩化金(Ⅲ)

赤色結晶であり、固体および気体では二量体である。水に溶けて加水分解を受け、塩酸中では AuCl_4^- のようなイオンで存在する。これは強力な酸化剤で、容易に $\text{Au}(0)$ まで還元される。工業用純品(原体)は、塩化金、塩化金酸ともに、毒物及び劇物取締法指定令第二条劇物(23無機金塩類)であり、施錠できる場所で管理する。

* 東京芸術大学大学院美術研究科非常勤講師

ヨウ素 I₂

ヨウ素はわずかに金属光沢のある黒紫色固体で、昇華性のあることで知られる。水に対する溶解度はわずかであるが、アルコールには溶けて電荷移動錯体を作り、褐色を示す。ヨウ素はかなり弱い酸化剤であり、酸素はヨウ化物イオンをヨウ素に酸化することができる。ハロゲン分子はすべて有色で、結果として外殻電子はより高い準位に励起されるが、もっとも大きなI原子の場合には励起には大きいエネルギーを必要としないため、気体状のI₂分子は紫色に見える。

硫酸銅(Ⅱ)水和物 CuSO₄・5H₂O

青色を示す。安定な化合物であるが、工業用純品(原体)に対しては毒物及び劇物取締法指定令第二条劇物(72無機銅塩類)の規制があり、施錠できる場所で管理する。また今回使用の銀古美液のように銅として1質量%を超える製剤については、労働安全衛生法(第57条の2、施行令第18条の2別表第9)で名称等を通知すべき有害物と規定されており、少量での個人譲渡であっても、名称、成分およびその含有量などについて、提供する相手方に通知すべきであろう。排水基準については、水質汚濁防止法(施行令第3条生活環境汚染項目、排水基準を定める省令第1条別表第2)、下水道法(施行令第9条の4水質基準物質)ともに、3.0mg/ℓ以下と定められている。

炭酸水素ナトリウムについては、食品添加物としての使用規制のみである。

3. 銀の古色(黒色)仕上げについて

銀製品の着色は、古美(ふるび)とよばれ製作直後の真新しい銀の表面に古色をつける方法である。古色仕上げは、真新しい作品を文化財として見せるフェイクとしても使用されてきたが、本来は、銀の表面を人工的に着色し、安定した状態を作ることを目的としている。古美には金古美と銀古美の2種類の方法がある。これらの分類は使用する薬品によって表面上に色斑を作らないために創意工夫されてきた経緯があり、厳密には作者の経験的な判断で行われているために、微妙な点で違いがある。

今回の実験では、経験的な差異をできるだけ作らないことを目的に、一般的に行われている3つの着色法を行い色調の変化を調査する。実験用の試料は、30mm×50mm×厚さ0.5mmの銀板の表面を磨き上げたものと、鑿であらしたものを準備した。さらに、銀の地金は100%・95%の純度の試料を用意し、古美による変色の変化を追うこととした。

3-1. 色上げ法の実際

(1) 金古美

金古美は、銀の表面に紫系もしくは黒色に仕上げるときに用いる着色方法で、次の工程で行う。使用する薬剤中には酸化剤があるため、刷毛塗りなどの際にはゴム手袋を着用すると、皮膚の変色を避けることができる。なお、塩化金には塩化金二水和物(AuCl₃・2H₂O)と塩化金酸四水和物(HAuCl₄・4H₂O)とがあり、前者を使用すると濃い黒色が、また後者は褐色を得ることができる。

< 前処理 >

脱脂のため、試料に重曹(炭酸水素ナトリウム)と水をつけながら銀表面の脱脂・汚れの除去を行い、水で洗浄する。

< 薬液の準備 >

イ 塩化金 1gを500mℓのエタノール(一級、純度99.5%、和光純薬株)に溶解する。これ

を金古美液と呼ぶ。実際には、塩化金のアンプルを割ってエタノールの瓶に投入し、少し攪拌すれば簡単に溶解する。

口 ヨウ素（特級，ヨウ素含量99.8%，和光純薬株）5gを100mℓのメタノールで溶解する。これをヨウ素液と呼ぶ。

<色上げ工程>

イ 金古美液を脱脂した銀板に刷毛塗りする。

口 ヨウ素液を塗った後、日光に当てて感光させる。すぐに反応して黒く変色をはじめめる。

ハ 変色した表面を重曹で軽くこすり、水洗しながら、色斑を整える。

<注> この方法以外に金古美液とヨウ素をあらかじめ混合しておいてから塗る方法もある。

(2) 銀古美

今回の実験では、銀古美液の作り方として知られるもののうち、胆礬酢（たんぱんす = 酢胆礬ともいう）を使う方法を探った。胆礬酢は、食用酢・塩・硫酸銅を混ぜ合わせたものである。銀古美は、金古美に比較して茶褐色から紫がかった桃色に仕上げることができる。

<前処理>

脱脂のため、試料に重曹（炭酸水素ナトリウム）と水をつけながら銀表面の脱脂・汚れの除去を行い、水で洗浄する。

<薬液の準備>

食用酢500mℓに食塩30gと硫酸銅30gを溶解する。これを胆礬酢と呼ぶ。現代の方法としては、市販されている食用酢のさまざまなものが色調のわずかに異なる色上げを得るために用いられているが、今回は工業的に生産されているミツカン酢を用いた。

<色上げ工程>

イ 銀板をドライヤーなどで40～50℃に温める。温度が低いと反応が遅い。

口 温めた銀板を胆礬酢に漬ける。浸漬時間は、随時、銀板を取り出して反応の進み方を目視で確認しながら調整する。

ハ 変色した表面を重曹で軽くこすり、水洗しながら、色斑を整える。

銅の下水道への排水基準は3.0mg/ℓ以下であり、廃液に注意する。今回2cm×5cmの銀板に塗られた硫酸銅水溶液を1枚あたり0.1mℓと見積もると約2.4mgのCuを含み、この色調整時点では1枚あたり1リットル以上の水を流すことが必要となる。少量の水をボールにためて、その中で色上げ試料を一度水洗し、この第一次洗浄水は回収に出すことが望ましい。

<注> このほか銀古美液には、梅酢に硫酸銅少量をまぜたもの、水に食塩と硫酸銅を同量混ぜたものなどがあり、似たような着色を得られる。

(3) 610(ムトー)ハップ

銀を硫化させて着色する方法がムトーハップ（六一〇ハップTM 武藤錠製薬株）である。硫黄温泉などに銀の指輪をしたまま入浴すると銀が黒く変色するのと同じ原理である。ムトーハップは、家庭用硫黄温泉の元として調合したものであるが、風呂釜が硫化して壊れるために現在では使用例が少ない。

<前処理>

脱脂のため、試料に重曹（炭酸水素ナトリウム）と水をつけながら銀表面の脱脂・汚れの除去を行い、水で洗浄する。

< 薬液の準備 >

3 ~ 4 ℓ の湯 (約50 ℃) に 5 m ℓ のムトールハップを溶かす。濃度が高すぎると、着色に斑が
できやすい。

< 色上げ工程 >

銀板に薬液を刷毛やブラシで擦りながら着色する。湯温は40 ~ 50 ℃にするが、これより温度
が低い場合は着色が不十分になる。湯温が高い場合は黒色系の着色になり、低い場合は青みを
帯びる。

変色した表面を重曹で軽くこすり、水洗しながら、色斑を整える。

3 - 2 . 古色の定着

調整の終わった古色は、硫化皮膜が薄いためそのまま放置しておくとも反応が進んでさらに
黒くなる可能性があり、表面を保護する必要がある。伝統的に保護に使う材料は、蜜蝋やイボ
タ蝋など天然のものであるが、そのほかザボンエナメルやクリヤーラッカーなどの合成した塗
料なども使われている。

蜜蝋の場合は、着色した表面をドライヤーで加熱し、蜜蝋を直接表面にあてて斑なく塗る。
イボタ蝋の場合は、蝋をガーゼに入れて表面をたたくようにして塗る。そのほかの素材は、溶
剤で希釈しながら刷毛で直接表面を塗る。これらの方法で定着した古色は、直接空気に触れな

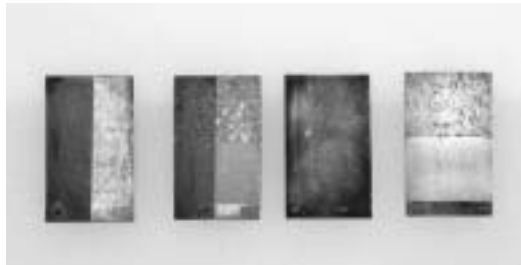


写真1 A.B.K.L (色上げに用いた液体の種類：金古美・二水)



写真2 C.D.M.N (色上げに用いた液体の種類：金古美・酸四)

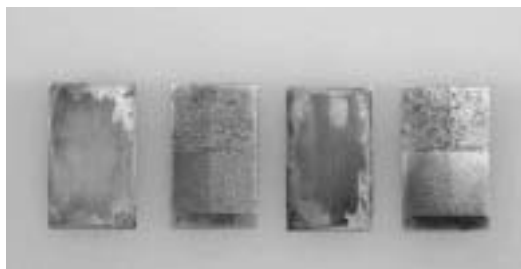


写真3 E.F.O.P (色上げに用いた液体の種類：銀古美)



写真4 I.J (色上げに用いた液体の種類：ヨウ素のみ)



写真5 G.H.Q.R (色上げに用いた液体の種類：610)



写真6 S.T.10 (色上げを行わないサンプル)

いように表面処理を行うと、長時間変色せずに保護することができる。

今回の実験で作成した色上げ試料は下表のとおりである(写真1~11, カラーは口絵参照)。

表1 製作試料一覧

試験片の種類・表面加工方法					色上げに用いた液体の種類					試験片表面色上げ後の表面処理方法・表面処理箇所						
	純銀 あらし	純銀 磨き	S970 あらし	S970 磨き	金古美 (二水)	金古美 (酸四)	ヨウ素 のみ	銀古美	610	備考	蜜蝋	クリヤ (スプレ)	ザル (刷毛)	ザル (スプレ)	イボタ蝋	備考
A										1		左				4
B										1		左				4
C														左		4
D														左		4
E												左				4
F												左				4
G										2		左				5
H											左					
I												左				
J												左				
K											左		右			
L											左		右			
M														左		
N														左		
O										3				左		
P														左		
Q														左		
R										3				左		
S																5
T																5

試験片の種類・表面加工方法					色上げに用いた液体の種類					試験片表面色上げ後の表面処理方法・表面処理箇所						
	純銀 あらし	純銀 磨き	S970 あらし	S970 磨き	金古美 (二水)	金古美 (酸四)	ヨウ素 のみ	銀古美	610	備考	蜜蝋	クリヤ (スプレ)	ザル (刷毛)	ザル (スプレ)	イボタ蝋	備考
1											左		右			
2											左		右			
3												左				
4												左				
5											左		右			
6											左		右			
7																6
8										7		左				
9												左				
10																5
11										8						
12																6
13															左	
14															左	
15																6
16										9						6
17										9	左		右			
18											左		右			
19										10		左				
20												左				

- 1 3回程薄く塗布を重ねた
- 2 薄く塗布した後に重曹使用
- 3 濃く塗布した後重曹使用せず
- 4 マスキングテープを使用した箇所の一部が剥落
- 5 予備
- 6 全面色止め
- 7 610ハップ、金古美液(二水)、ヨウ素の順で塗布
- 8 重曹使用后、液を2回塗布
- 9 610ハップを希釈する湯の温度を約70度に設定(通常は約40度で使用)すると、色づきはよいが硫化皮膜は剥がれやすい
- 10 金古美(二水)のみ塗布、ヨウ素は塗布せず



写真7 1.2.11.12.19 (色上げに用いた液体の種類: 金古美・二水)

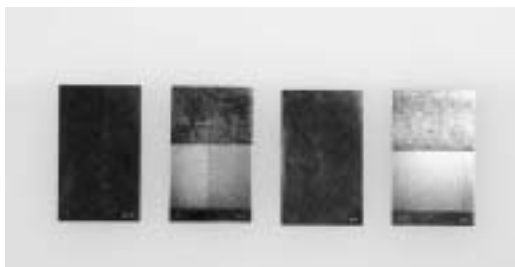


写真8 3.4.13.14 (色上げに用いた液体の種類: 金古美・酸四)



写真9 5.6.9.15.16 (色上げに用いた液体の種類: 銀古美)



写真10 7.8.17.18 (色上げに用いた液体の種類: 610)



写真11 20 (色上げに用いた液体の種類: ヨウ素のみ)



写真12 実験風景

3 - 3 . 製作した色上げ試料の分析結果

製作した銀板試料を、蛍光X線分析装置SEA5230Cで分析した。分析条件は以下のとおりである(励起電圧45kV, 測定時間90秒, 励起電流 自動, 照射径1.8mm, 大気下で測定)。

金古美で着色した試料には、酸化皮膜を作成するために使用した薬剤由来の金、ヨウ素のいずれも検出されなかった。多くの金属がハロゲン属に対して $F > Cl > Br > I$ の順に反応性が高くなるのに対して、1価の銅・銀はその反応性が逆になりヨウ素に対して強く反応し、ハロゲン化銀の水に対する不溶性は $Cl < Br < I$ の順序で増大することが知られているが、ヨウ素が表面皮膜に残留していないことから反応過程でヨウ素が-1価の状態になっていないものと推測される。強い酸化剤である塩化金には単独でも十分に銀を酸化する力があるはずであるが、弱い酸化剤であるヨウ素を共存させる工程には、液中の分散しているヨウ素を核に均一に反応を促進させるなど、斑を減らすための工夫があるものと推測される。

4．おわりに

本稿は、平成15年8月8日に東京文化財研究所第二アトリエで行った銀の色上げについての演習をもとに執筆した。講義と実習は、東京藝術大学大学院美術研究科非常勤講師の内堀豪，彫金作家の渡辺寛規の両氏によって行われ，実習参加者は25名であった。文化財における伝統的修復材料の調査研究として行われたこの演習では，銀以外の銅・黄銅・青銅・四分一などの金属の色上げなども調査の対象にしていきたいと考えている。今回の調査研究に協力いただいた渡辺氏に，また分析については保存科学部 吉田直人氏に協力いただいた。紙面を借りて御礼申し上げる次第である。

キーワード：銀 (silver)；色上げ (coloring finish)；金属装飾 (decoration of metal surface)；伝統技法 (traditional method)；防錆 (anticorrosion)

Coloring Finish of Metal Surface Following Some Traditional Methods

- Coloring of Silver and Its Effect -

Hiroshi KATO , Chie SANO , Tomomi SAITO and Go UCHIBORI*

“ Coloring finish ” is the term used to refer to the technique of making a fine layer of oxidation on a metal surface . This report is a record of the workshop organized by the Technical Standard Section of the Department of Restoration Techniques and held on 8th August , 2003 at the Institute .