

研究会

ミューオンによる非破壊分析の可能性

2018年11月12日-11月13日

大阪大学・豊中キャンパス・H701

考古・文化財資料の科学分析の現状と課題 -青銅器を中心に-

国立大学法人富山大学

芸術文化学部

長柄 毅一

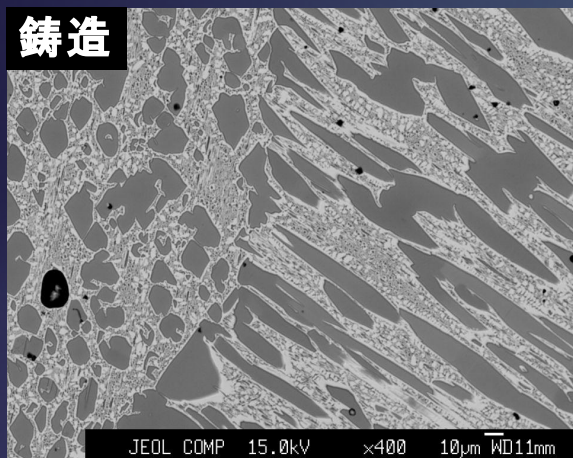


高錫青銅

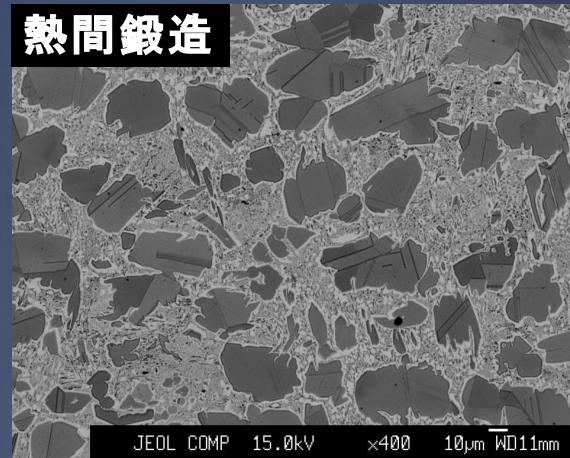
- 広義の高錫青銅 （錫含有量 10%を超えるもの）
錫含有量が10%を超えると、室温での塑性加工が困難になる。⇒ これを高錫青銅と称する。
- 熱処理型高錫青銅 （錫含有量 15～25%）
錫含有量が15%を超えるものは熱間で加工がされる。
また、**焼き入れ**により、靱性が向上する。
- 超高錫青銅 （錫含有量 30%以上）
鏡用青銅、speculum metal

熱処理型高錫青銅甕 製造過程における金属組織変化

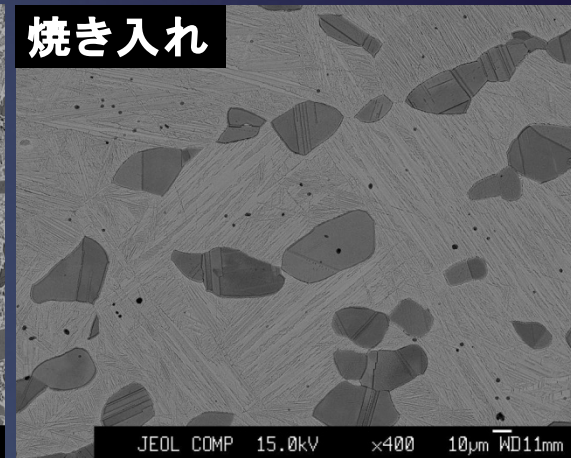
casting



hot-chamber die casting



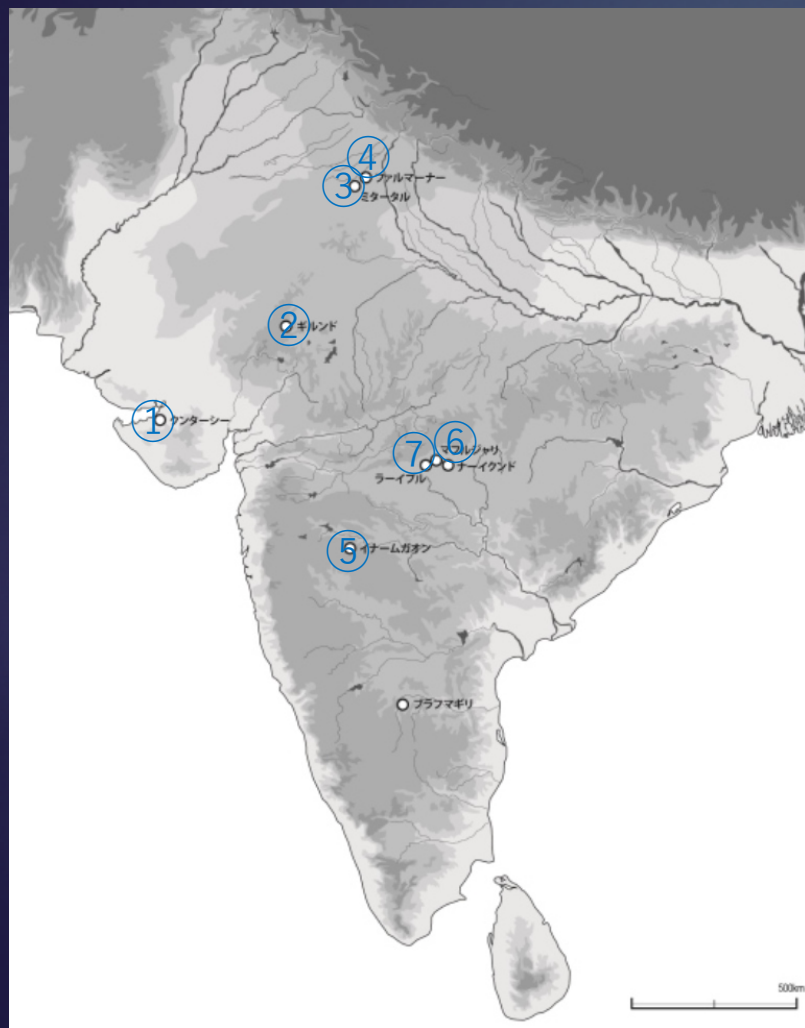
heat treatment



古代アジアにおける高錫青銅器の発生と伝播

熱処理型高錫青銅の製作技術はどこでどのように発生し、
日本へ伝わったのか？

インダス文明に始まる 南アジアの青銅器を調査



	遺跡名	略号	年代 BC
①	クンターシ	KTS	2500-2000
②	ギルンド	GLD	3000-2000
③	ミタータル	MTL	2200-1800
④	ファルマーナ	FRN	2600-1900
⑤	イナムガオン	INM	1700-700
⑥	マフルジャリ	MHR	8 th -6 th
⑦	ラーイプル	RPR	8 th -4 th

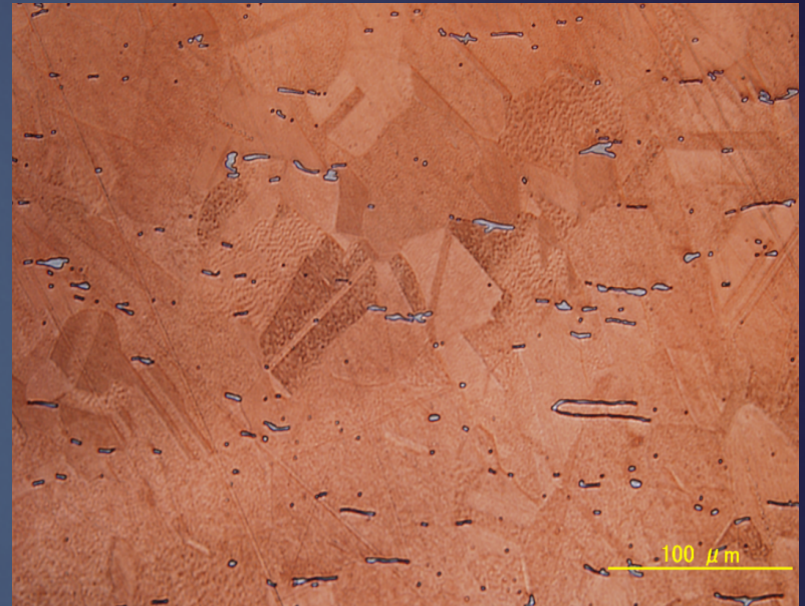
出土品の現地調査



Deccan college, Pune, India

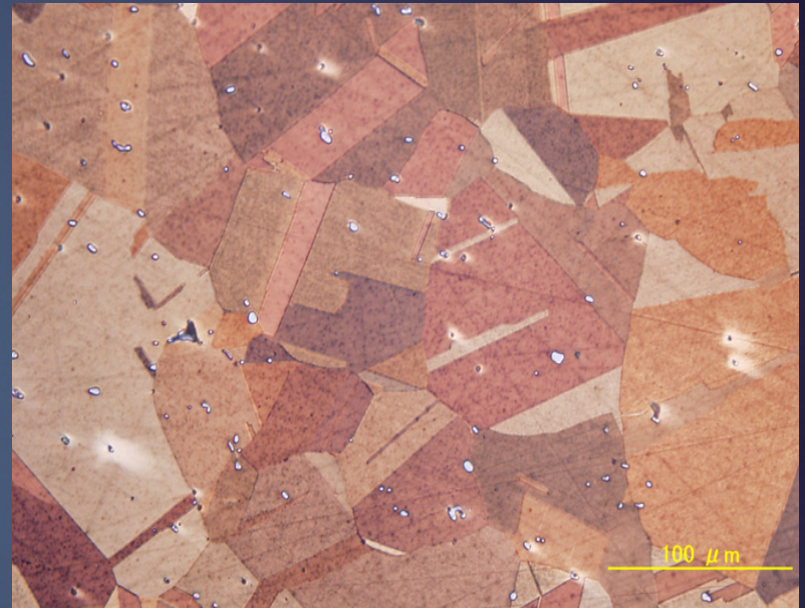


KTS : Axe [2500-2000 BC]



Composition, mass %						
S	Fe	Cu	As	Sn	Pb	others
0.3	0.1	98	1.7	0	0	-

KTS : bangle [2500-2000 BC]



Composition, mass %						
S	Fe	Cu	As	Sn	Pb	others
0.1	0.1	89	1.9	8.7	0	-

MHR : BOWLS [8th - 6th BC]

No.1



No.2



No.3



No.4



No.5



No.6



No.7



No.8



No.9

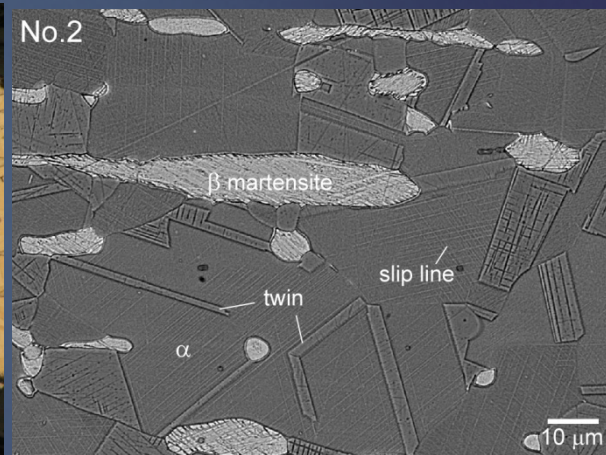
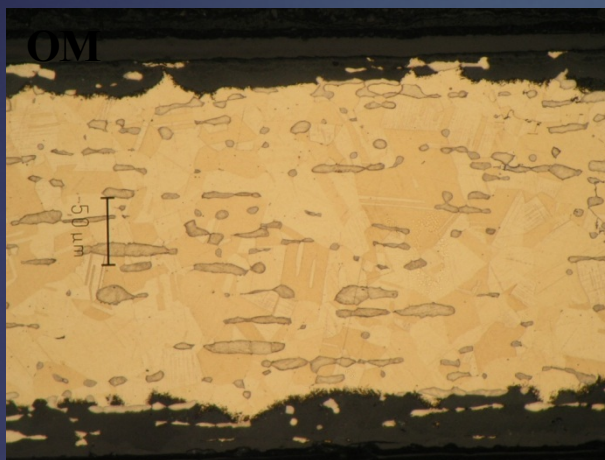


成分分析の結果

(SEM-EDXによる)

試料番号	種別	成分 wt%					
		S	Fe	Cu	As	Sn	Pb
No.1	owl	0.4	0.3	88.6	1.4	9.3	0.0
No.2	owl	0.0	0.3	84.2	0.0	15.5	0.0
No.3	owl	0.2	0.3	88.8	1.1	9.6	0.0
No.4	owl	0.3	0.2	90.6	3.0	5.8	0.0
No.5	owl	0.4	0.2	91.5	2.0	6.0	0.0
No.6	dish	0.7	0.6	87.3	0.0	11.3	0.0
No.7	owl	0.7	0.5	91.2	0.0	7.7	0.0
No.8	owl	0.6	0.2	89.6	0.0	9.7	0.0
No.9	owl	0.1	0.3	91.9	0.0	7.7	0.0
No.10	owl	0.2	1.0	92.2	0.0	6.7	0.0
No.11	owl	0.2	0.8	91.3	0.0	7.7	0.0
No.12	owl	0.6	0.1	91.4	0.0	7.9	0.0
No.13	owl	0.2	0.0	89.6	0.8	8.7	0.7
No.14	owl	0.0	0.0	84.2	0.0	15.8	0.0
No.15	owl	1.2	0.3	89.7	0.0	8.8	0.0
No.16	owl	0.2	0.8	91.3	0.0	7.7	0.0
No.17	owl	0.4	0.1	90.0	0.0	9.5	0.0
No.18	owl	1.1	0.5	90.3	0.0	8.2	0.0
No.19	owl	0.0	0.0	82.0	0.0	18.0	0.0

銅錠No.2の金属組織



50 μm



これまで、300点を超える文化財の金属組織観察、成分分析を行ってきた。

いずれも、出土資料より分析用サンプルを抽出し、調査を進めてきた。

指定文化財などを対象にこうした調査は不可能

かつては・・・

これまで、日本においても、様々な手法で成分分析が行われてきた。

発表年	分析者	分析点数	分析方法	備考
1918	近重	16面	湿式法	
1937	小松、山内	56面	湿式法	
1962	田辺	41面	湿式法、分光分析	
1981	沢田	157面	蛍光X線分析	
1992※	山崎	24面	湿式法、発光分光	樺井大塚山古墳 三角縁神獣鏡
1999	成瀬	37面	蛍光X線分析	
2011	村上	25面	EPMA	樺井大塚山古墳等 三角縁神獣鏡

※分析は1953-64に実施

文化財の分析法として適するのは・・・

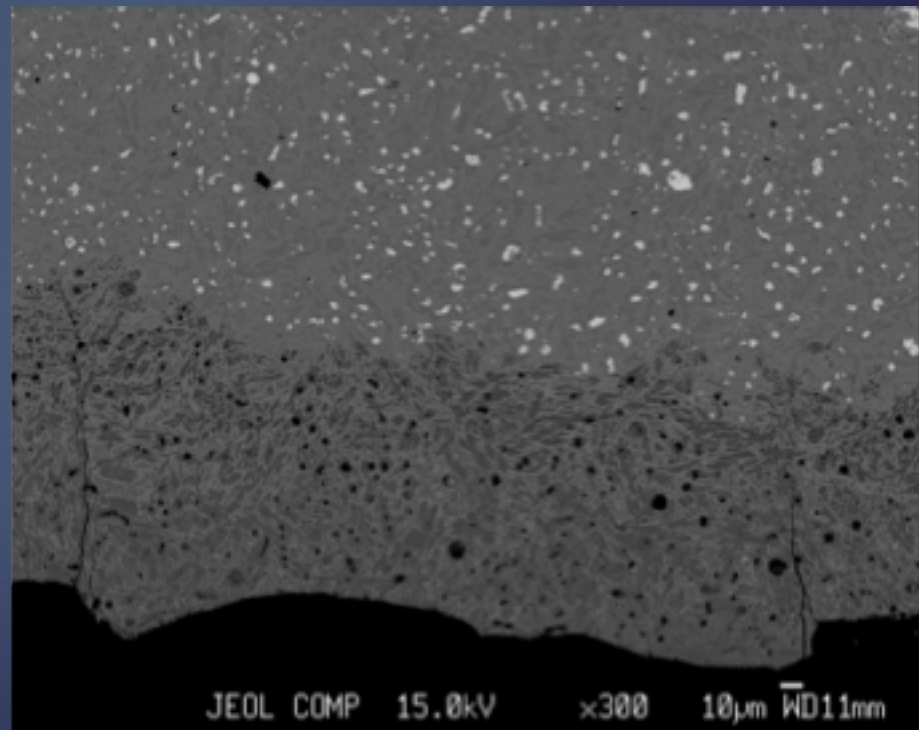
- ▶ 近年では、青銅鏡をはじめとする考古金属遺物の分析は、専ら、非破壊で分析が行える蛍光X線分析（XRF）法が採られるようになった。
- ▶ しかし、出土青銅器の殆どは、表面を酸化皮膜に覆われており、表面分析法のXRFでは、正確な分析値を求めることが不可能である。

青銅鏡腐食層断面

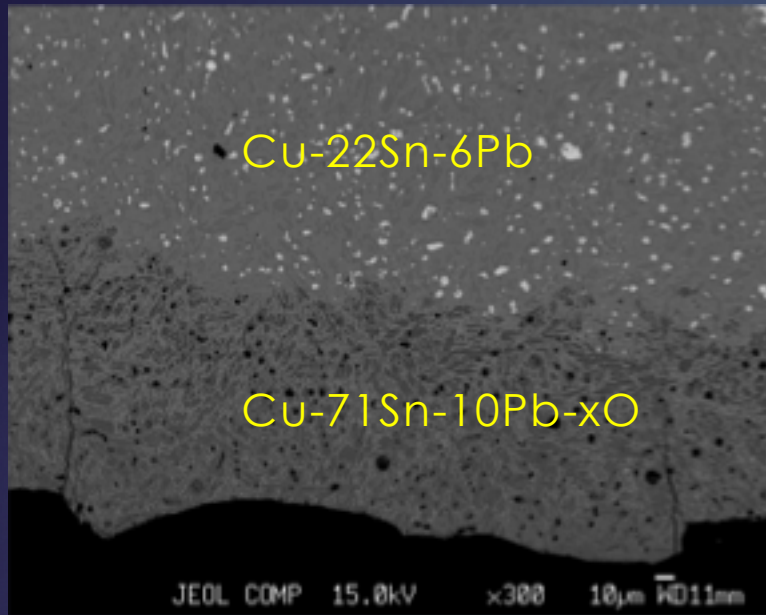
分析のため、許可を得て青銅鏡を切断し、断面の観察を行った。



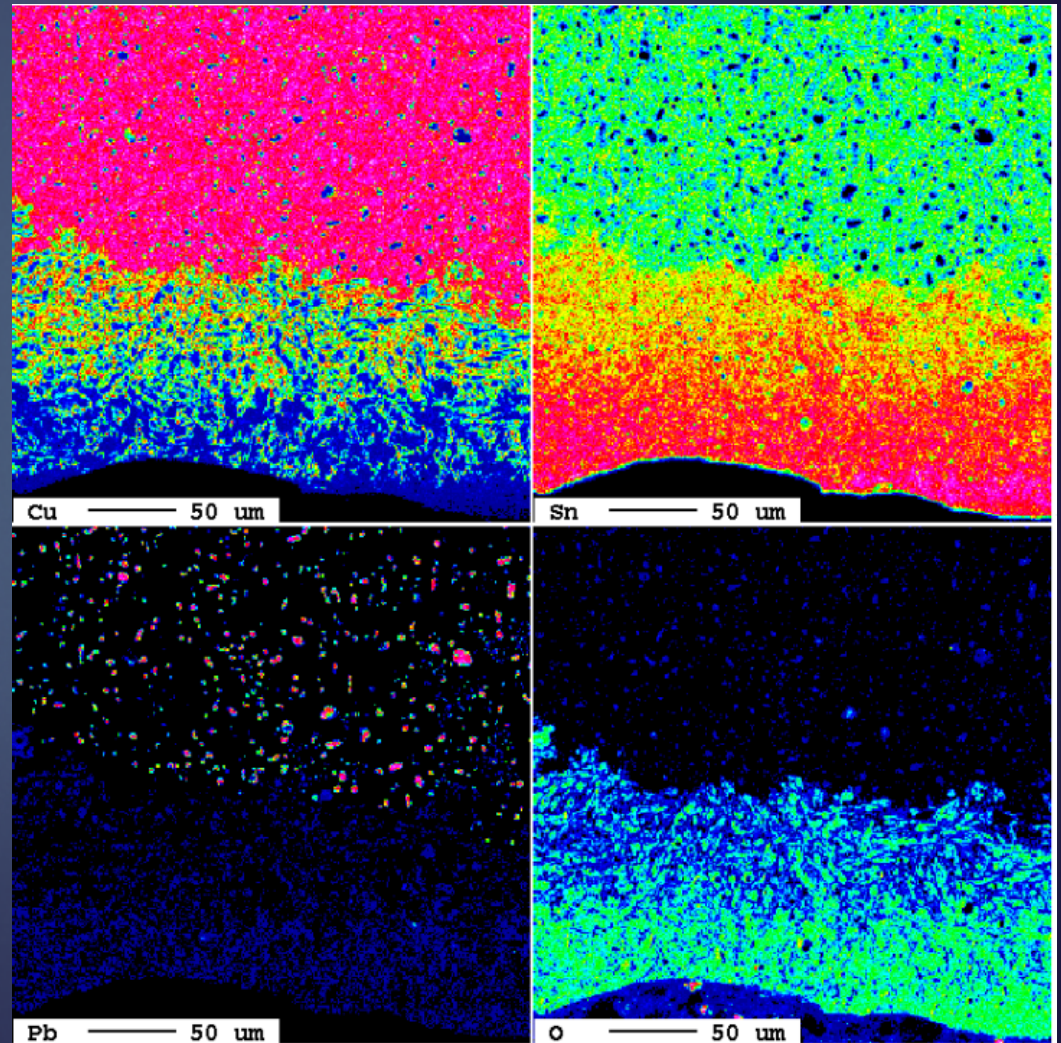
小禽文鏡_後漢後期_AD2C



腐食層における元素分布



腐食層には鉛は殆んど見られない。
錫の酸化物相が残り、銅は流出



青銅鏡のXRFによる分析例

mirrors	Chemical composition, mass %							
	S	Fe	Cu	As	Sn	Sb	Pb	Ag
1号鏡	tr.	0.1	56	0.2	40	0.3	3	tr.
2号鏡	0.1	0.5	55	0.3	38	0.2	6	tr.
3号鏡	tr.	0.3	54	0.3	41	0.3	4	tr.
4号鏡	tr.	2.3	62	0.1	33	0.3	3	tr.
5号鏡	0.1	0.7	57	0.3	37	0.4	4	tr.
6号鏡	0.1	0.8	48	0.5	40	0.5	10	0.1
7号鏡	tr.	1.4	61	0.4	31	0.3	5	tr.
8号鏡	0.1	0.2	50	0.4	41	0.3	8	tr.
9号鏡	0.1	0.4	56	0.3	36	0.3	7	0.1
10号鏡	0.1	22	57	0.3	36	0.3	7	tr.

日本文化財科学会第31回大会2013発表資料より

非破壊法による出土青銅鏡の組織観察と成分分析 長柄、奥山、菅谷、宮原、三船

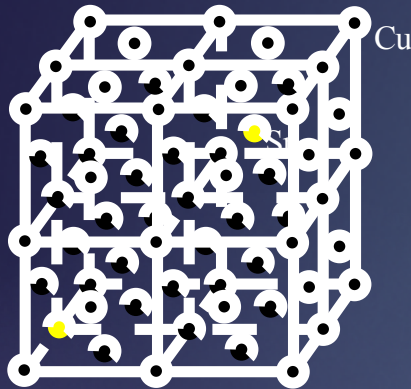
出土青銅鏡の組織観察

青銅鏡から直接観察可能



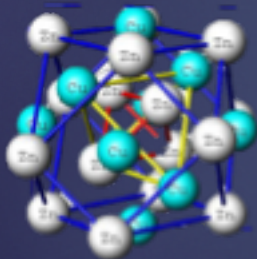
檀原考古学研究所との共同研究として撮影

青銅鏡の金属組織 (鉛入り高錫青銅)



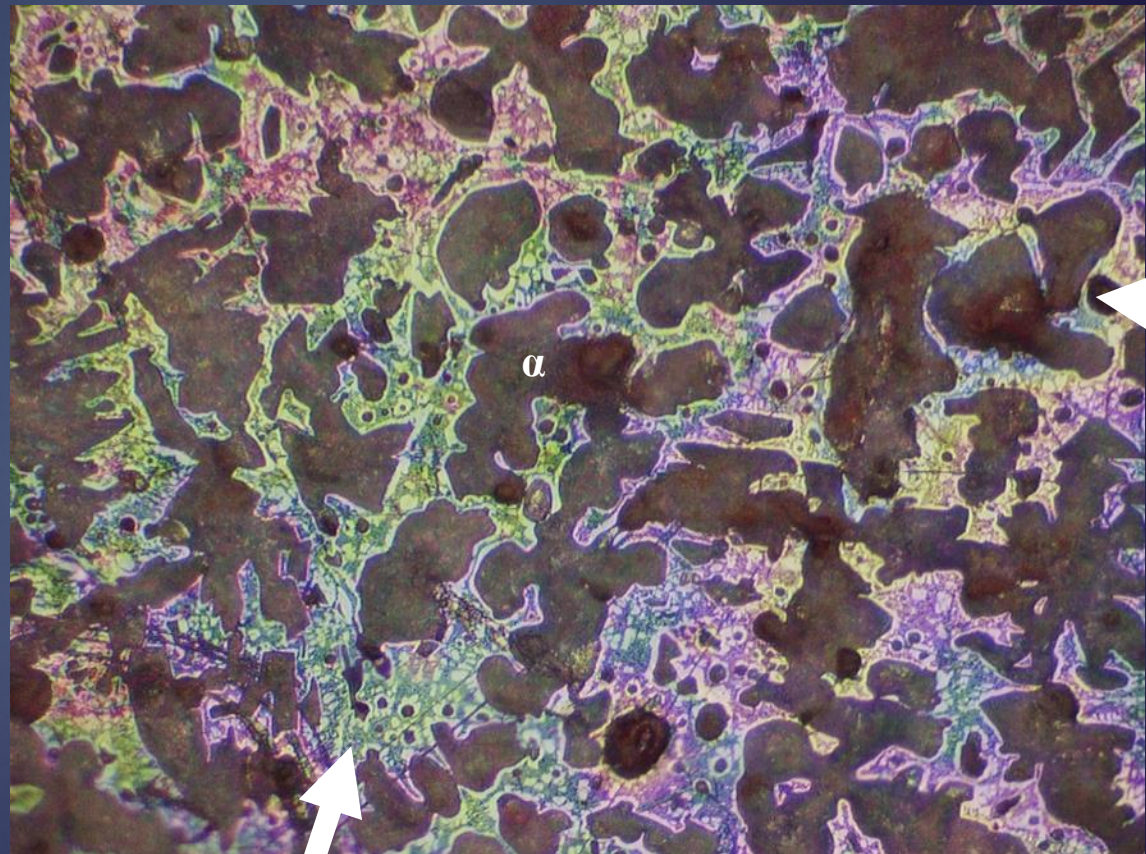
α -phase

Maximum tin content: 16%



δ -phase

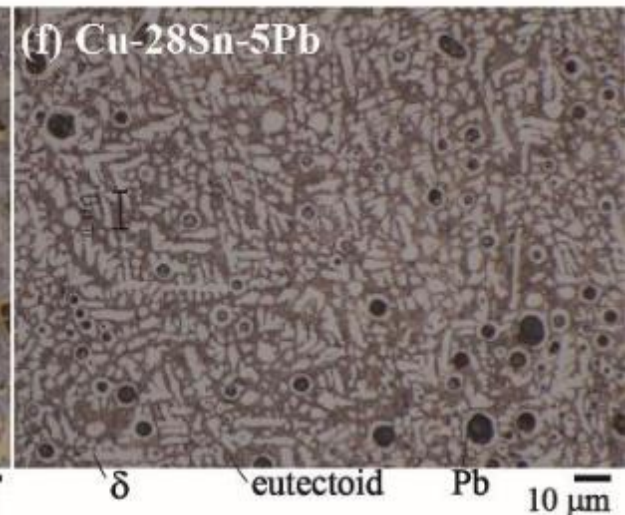
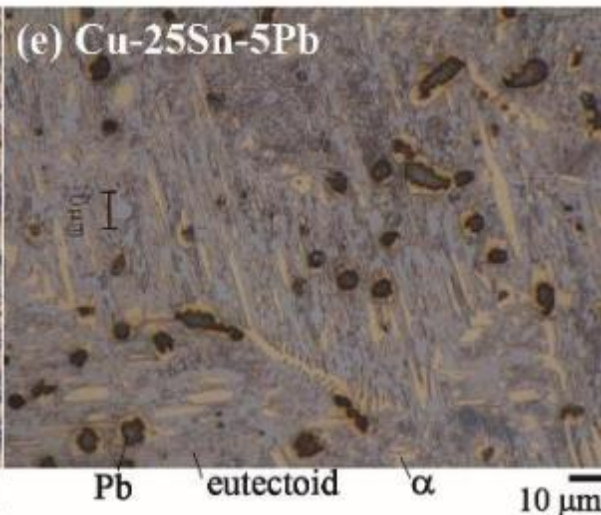
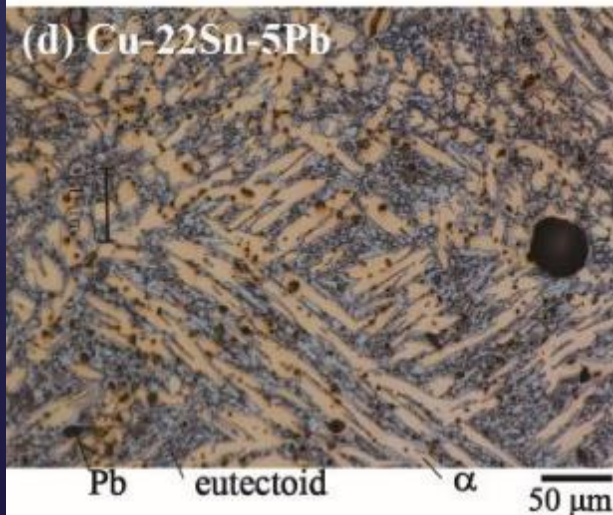
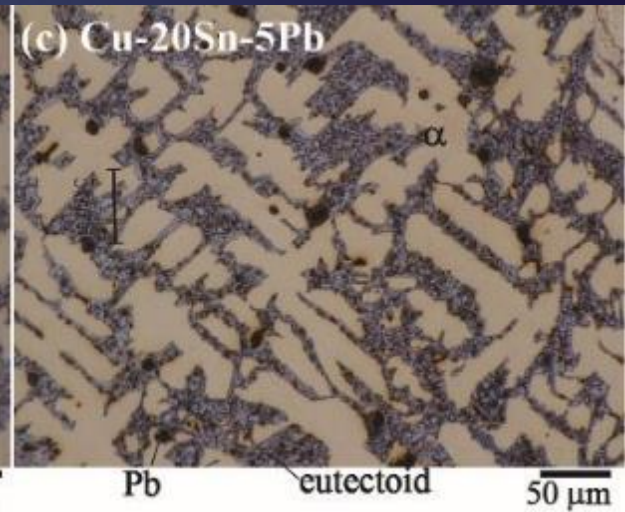
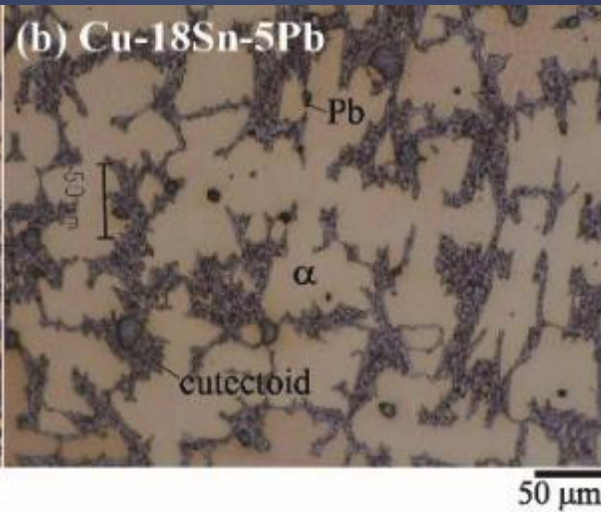
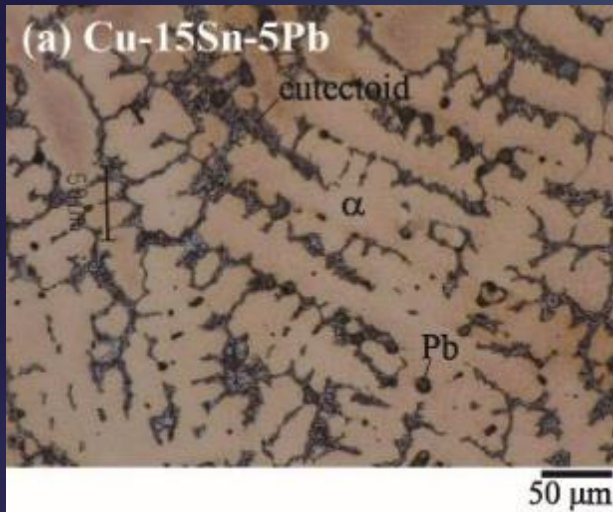
tin content: 32–33%



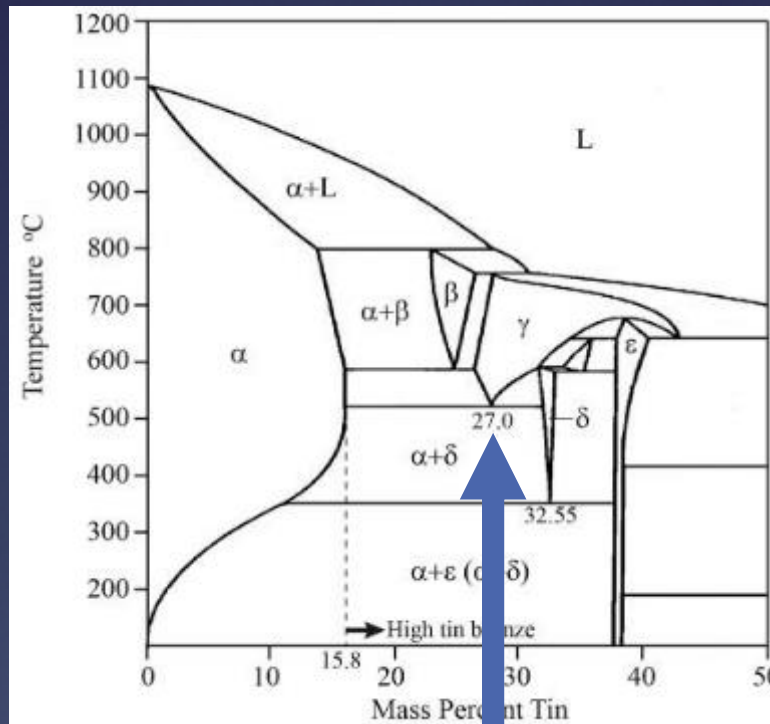
$\alpha + \delta$ eutectoid

100 μm

Cu-xSn-5Pb 鑄造合金の組織

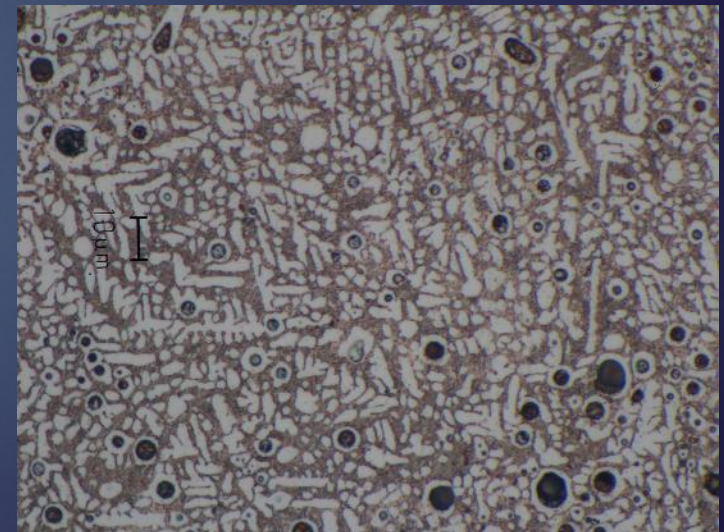
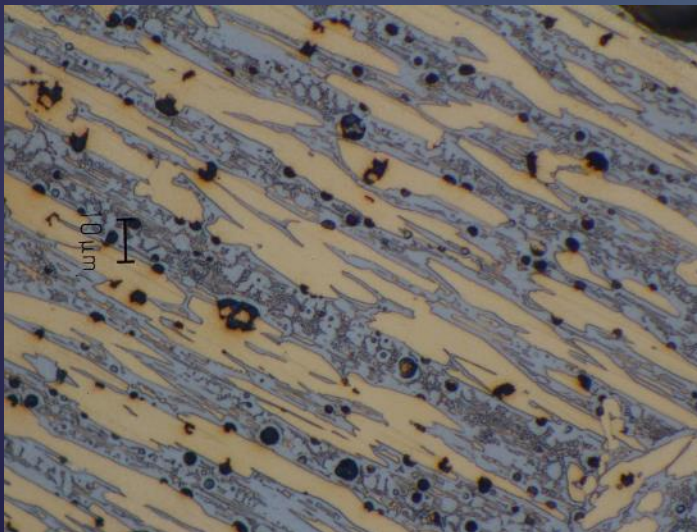


状態図と組織



Cu-22Sn-5Pb

Cu-28Sn-5Pb

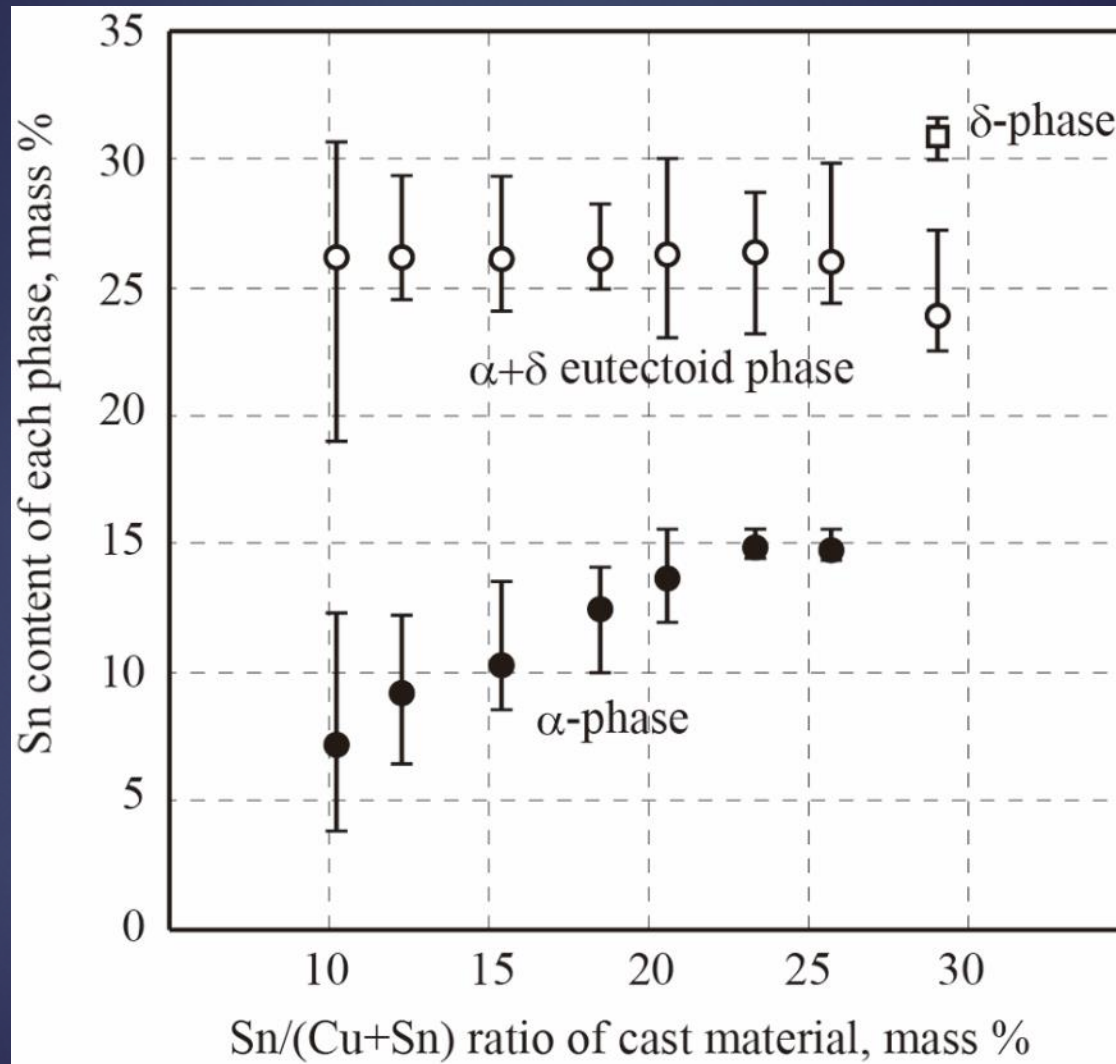


亜共析 過共析

構成相： α 、 $\alpha+\delta$ 共析、lead

構成相、 δ 、 $\alpha+\delta$ 共析、lead

各構成相の成分



主要三元素の定量値概算 亜共析組成の場合

$$\text{▶ } M_f(\alpha) = \frac{V_f(\alpha)\rho(\alpha)\times 100}{V_f(\alpha)\rho(\alpha)+V_f(E)\rho(E)+V_f(Pb)\rho(Pb)} \quad \dots\textcircled{1}$$

$$\text{▶ } M_f(E) = \frac{V_f(E)\rho(E)\times 100}{V_f(\alpha)\rho(\alpha)+V_f(E)\rho(E)+V_f(Pb)\rho(Pb)} \quad \dots\textcircled{2}$$

$$\text{▶ } M_f(Pb) = \frac{V_f(Pb)\rho(Pb)\times 100}{V_f(\alpha)\rho(\alpha)+V_f(E)\rho(E)+V_f(Pb)\rho(Pb)} \quad \dots\textcircled{3}$$

▶ x_α : α 相中Sn濃度、 x_e : 共析中Sn濃度とすると、

$$\text{▶ } M_f(Cu) = \frac{100-x_\alpha}{100} M_f(\alpha) + \frac{100-x_e}{100} M_f(E) \quad \dots\textcircled{4}$$

$$\text{▶ } M_f(Sn) = \frac{x_\alpha}{100} M_f(\alpha) + \frac{x_e}{100} M_f(E) \quad \dots\textcircled{5}$$

主要三元素の定量値概算 過共析組成の場合

$$\text{▶ } M_f(\delta) = \frac{V_f(\delta)\rho(\delta)\times 100}{V_f(\delta)\rho(\delta)+V_f(E)\rho(E)+V_f(Pb)\rho(Pb)} \quad \dots\textcircled{6}$$

$$\text{▶ } M_f(E) = \frac{V_f(E)\rho(E)\times 100}{V_f(\delta)\rho(\delta)+V_f(E)\rho(E)+V_f(Pb)\rho(Pb)} \quad \dots\textcircled{7}$$

$$\text{▶ } M_f(Pb) = \frac{V_f(Pb)\rho(Pb)\times 100}{V_f(\delta)\rho(\delta)+V_f(E)\rho(E)+V_f(Pb)\rho(Pb)} \quad \dots\textcircled{8}$$

▶ x_δ : δ 相中Sn濃度、 x_e : 共析中Sn濃度とすると、

$$\text{▶ } M_f(Cu) = \frac{100-x_\delta}{100} M_f(\delta) + \frac{100-x_e}{100} M_f(E) \quad \dots\textcircled{9}$$

$$\text{▶ } M_f(Sn) = \frac{x_\delta}{100} M_f(\delta) + \frac{x_e}{100} M_f(E) \quad \dots\textcircled{10}$$

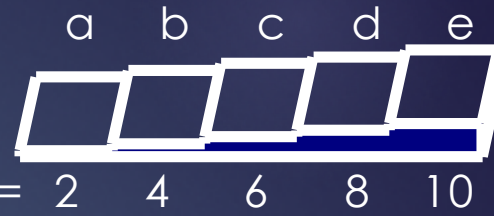
Cu-xSn-5Pb鑄造合金の組織から 概算した定量値

x_{α} : 15 mass%、 x_e : 27 mass%、 x_{δ} : 32.5 mass%として計算

Sample	Method*	Area fraction of each phase, %				Cu mass %	Sn mass %	Pb mass %
		α	δ	eutectoid	lead			
Cu-15Sn-5Pb	M	74.3	-	23.4	2.3	79.6	17.4	3.0
	C	-	-	-	-	(80.3)	(14.7)	(5.0)
Cu-18Sn-5Pb	M	64.9	-	31.2	3.9	77.0	18.0	5.0
	C	-	-	-	-	(77.5)	(17.6)	(4.9)
Cu-20Sn-5Pb	M	50.1	-	47.5	2.4	76.6	20.3	3.1
	C	-	-	-	-	(75.5)	(19.6)	(4.9)
Cu-22Sn-5Pb	M	35.0	-	62.3	2.7	74.6	22.0	3.5
	C	-	-	-	-	(72.9)	(22.2)	(4.9)
Cu-25Sn-5Pb	M	13.9	-	81.4	4.7	70.2	23.8	6.0
	C	-	-	-	-	(70.6)	(24.5)	(4.9)
Cu-28Sn-5Pb	M	-	39.4	56.7	4.0	67.1	27.8	5.1
	C	-	-	-	-	(67.2)	(27.5)	(5.3)

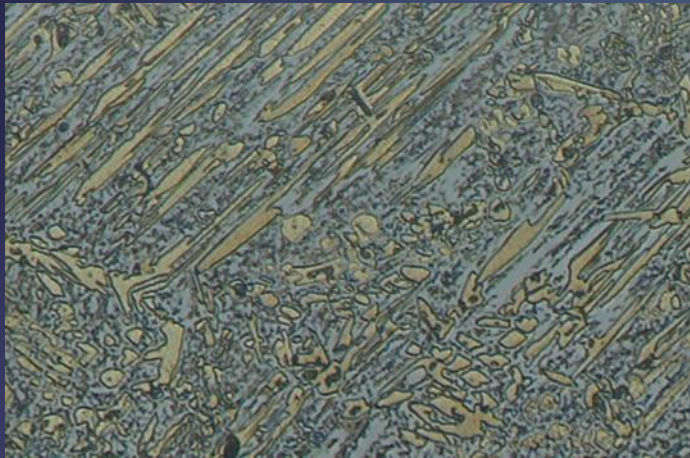
*M: calculated value from Microstructure C: Chemical analysis (ICP)

冷却速度の影響

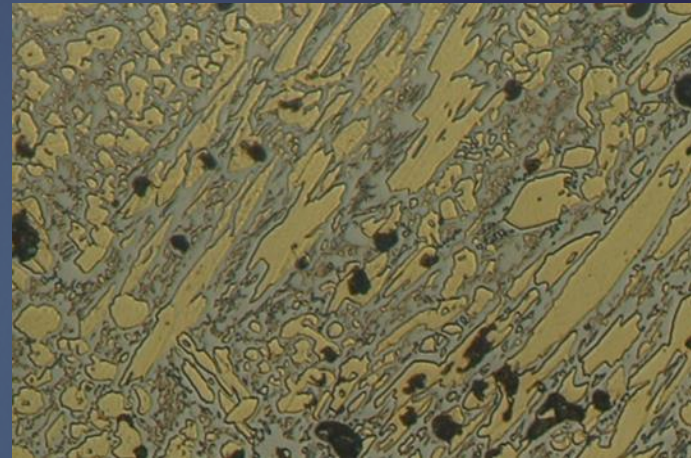


階段状試料 (Cu-23.5Sn-3Pb を鋳造)

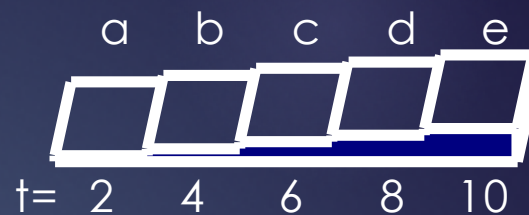
(a) 13.3 °C/sec



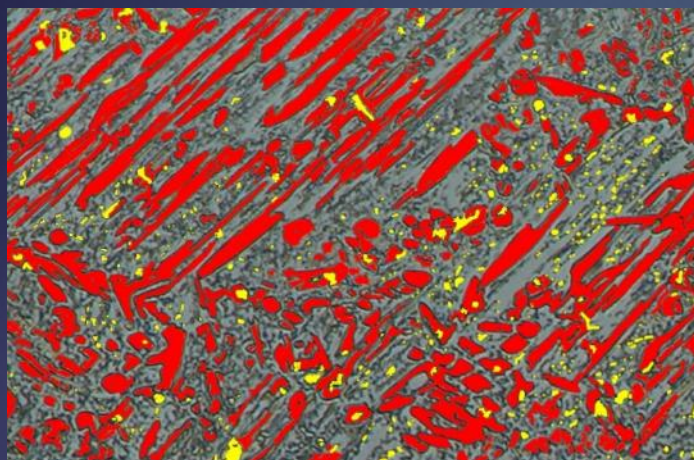
(e) 1.1 °C/sec



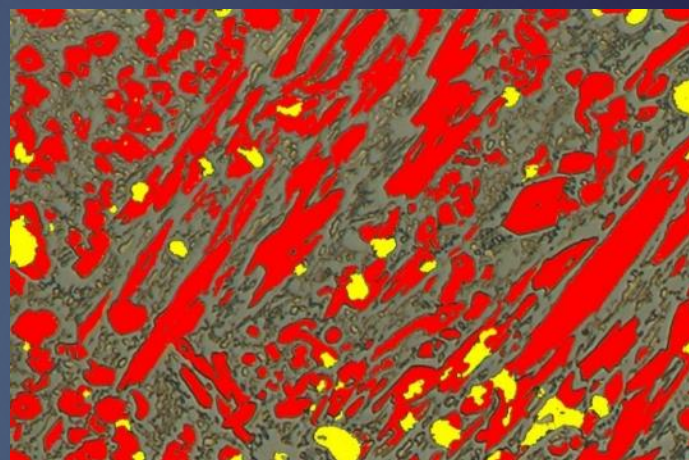
冷却速度の影響



(a) 13.3 °C/sec



(e) 1.1 °C/sec

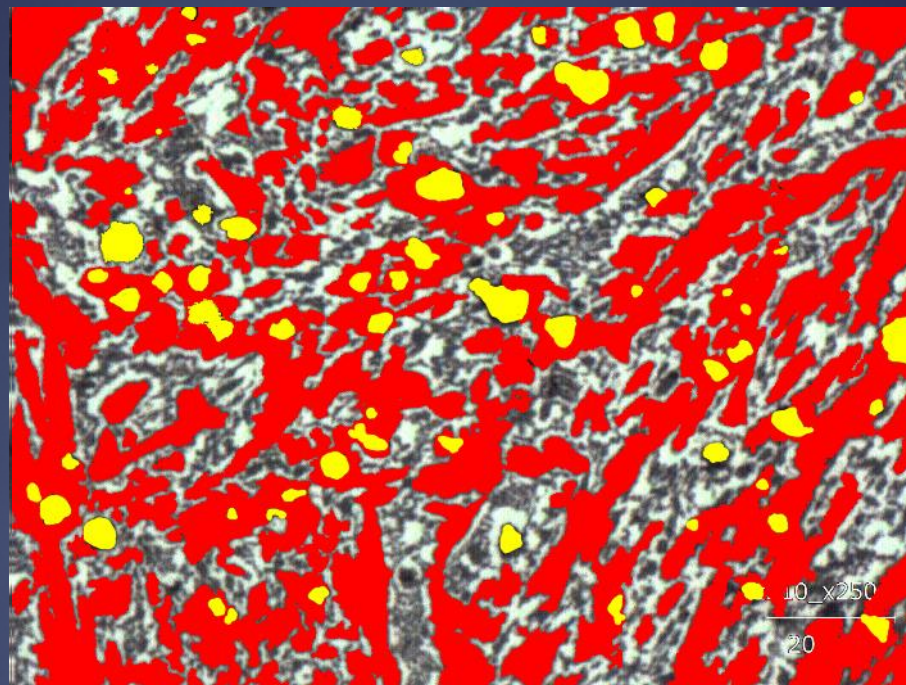


位置	冷却速度	面積率 (%)			組成 (%)		
		α 相	共析	鉛	Cu	Sn	Pb
a	13.3	22.8	74.9	2.3	73.5	23.5	3.0
d	1.8	25.4	72.6	2.0	74.1	23.3	2.6
e	1.1	30.6	66.1	3.3	73.5	22.3	4.2
EPMAによる分析値 (n=30)					74.0	23.2	2.8

青銅鏡における検証



盤龍鏡
A.D.2c.



組織 定量	面積率 (%)			組成 (%)		
	α 相	共析	鉛	Cu	Sn	Pb
	44	52	4	74.5	20.5	5.0
EPMAによる分析値				74.0	21.2	4.8

金属組織定量分析法のまとめ

- ▶ 蛍光X線分析では、定性分析はできても、銅の優先腐食によりSnが極めて多い定量値となってしまう。
- ▶ 出土青銅鏡の鏡面はもともと、研磨されており、これが土中腐食によって自然にエッチングされることで、状態によっては直接、金属組織を取得できる場合がある。
- ▶ 鉛入り高錫青銅合金では、 α 相、 $\alpha+\delta$ 共析相、鉛相が存在し、これらの面積率を求めることで、主要三元素（Cu, Sn, Pb）の定量値を見積もることができる。
- ▶ 冷却速度は定量結果に影響は及ぼすものの、蛍光X線の定量値に比べるとはるかに地金の定量値を反映したものとなっており、それほど問題ではないと考える。

課題

- ▶ 蛍光X線分析は表面分析法であり、出土青銅器の分析方法としては適切でない。表面を鍍金されたものも正確な分析データの取得は難しい。
- ▶ 青銅鏡については、直接、金属組織を取得できる場合があり、主要元素の定量値を見積もることが可能である。
- ▶ ただし、高錫青銅に限定された方法であり、様々な合金種に対応できる方法の開発が待たれている。