

愛知県立芸術大学所蔵屋外彫刻の保存処置について

A Conservation Report of Four Outdoor Sculptures in Aichi University of the Arts

II 表面観察と表面腐食生成物（さび）のX線回折測定について

II Surface Observation of the bronzes and X-ray Diffraction result of the specimens extracted from the bronzes

黒 川 弘 毅

（武蔵野美術大学）

KUROKAWA Hirotake

This paper reports the X-ray diffraction result of specimens extracted from the surface of the bronze statues in the examination, and also shows that among the specimens were found some types of basic copper sulphate like Brochantite and Antlerite, possibly formed under the air pollution for years. Recently the effect of wax as protective material for outdoor bronzes has come to be reevaluated higher than acrylic coating like incra-lack, and its self-healing effect and its flexibility following to expanding or contracting of bronze, and more, the perfect covering of the surface, are widely certified after the second half of 1990's in Japan.

（1）表面観察

A・ロダン作《バルザック》複製（1971年設置、屋外暴露経年45年）

像の上向き水平面－斜面では自然のさびが優勢になっている。表面には過去の大気汚染の影響による腐食－金属イオンの溶出による減衰が認められる。（写真1）

このエリアは淡青色のさびがまだ優勢であるが、青みの強いさびが顕著になりつつある。拡大写真から、後者は表面に緻密な被膜を形成していると推定される。（写真2）

像の垂直面－下向き斜面には黒色の塗料が優勢に残留するが、日照と降水の影響による喪失が進行している。条痕状に形成された降水の流水路に沿って、塗料の喪失と金属の減衰がみられる。（写真3）

塗膜は、①褐色の基層、②白味を帯びた層、③黒色の表層の3層からなり、①と②は顕著な分離を示すが、②と③は分離がほとんどみられない。①の塗膜層がなく②③の層だけの箇所があり、後者は設置当初の塗料ではない可能性がある。（写真4）

山本豊市作《愛》（1969年設置、屋外暴露経年47年）

降水の影響を被る像の上向き面－垂直面で自然のさびが優勢になっており、金属イオンの溶出により平滑さが損なわれた箇所が多くみられる。（写真5）

全体的には淡青色のさびが優勢であるが、《バルザック》と同様の青みの強いさびが顕著になり

つつあり、拡大写真から表面に緻密な被膜を形成していると推定される。(写真 6, 7)

像の垂直面→下向き斜面には塗料が残留するが、喪失が急速に進行している。

塗膜は、①褐色に退色している塗膜層、その上に②黒色の塗膜層が観察される。黒色の塗料は大気汚染による金属表面の減衰後に塗布され、設置当初の塗料ではない。

垂直面には型持ち及び筭の象嵌箇所が複数存在し、それらと鬆からは発錆を伴う白みを帯びた析出物がみられ、その周囲から下方にかけて黒みを帯びた斑紋が形成されている。

いずれの像も、発錆箇所と塗料残留箇所とのコントラストおよび条痕の縞模様が外観を著しく損ねているが、安定さびの形成が進行している。

(2) 表面腐食生成物(さび)のX線回折測定

二つの作品について、環境の異なるローカルなエリアから試料 1 点ずつを採取して化合物の同定を行った。屋外暴露環境と経年において二作品はほぼ同様であるため、最小限の試料で最も効果的な判断が下せる方法としてこれを実施したが、それぞれについて試料の採取箇所は対応せず数量は不十分であり、また合金構成元素の定量を欠いている。以下の記述は、他の諸作品での表面観察と表面生成物の分析結果との照合、合金構成元素に関しての経験的類推に基づく。

* 試料採取箇所／採取方法

《バルザック》では、地山の上向き水平面にある青みの強いさびを、スパチュラと粘着テープを用いて採取した。降水の影響を被るエリアの試料であり、その分析によりこのさびが安定した被膜を形成する化合物であるかを知ることが目的である。(写真 8)

《愛》では、両太腿内側最上部から濃緑色を呈するさびを、粘着テープを用いて採取した。この箇所は臀部が庇となって雨や結露による降水の流水路から免れており、そこはこれまでに形成された腐食生成物が雨でウォッシュアウトされずに堆積していると推定されるエリアである。ここで検出された化合物は、過去に生成した腐食生成物であり、上方から移動してこの箇所に堆積したものを含むと考えられる。この試料の分析で作品の表面が過去に被った大気汚染の影響を判断することができる。(写真 9)

* 検出物質

《バルザック》では、銅の硫酸化合物であるプロカンタイト $[\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6]$ 塩基性硫酸銅が非常に強く検出された。また土壌由来の鉱物である石英と方解石が検出された。

表示	化学式	鉱物名	化合物名	ICDD カード No.	相対強度
青	$\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$	Brochantite	Copper Sulfate Hydroxide	00-013-0398	++++
黄緑	SiO_2	α -Quartz	Silicon Oxide	00-046-1045	++++
灰	CaCO_3	Calcite	Calcium Carbonate	00-005-0586	+

《愛》では、銅の硫酸化合物であるアントレライト $[\text{Cu}_3\text{SO}_4(\text{OH})_4]$ 塩基性硫酸銅 が検出された。また鉛の硫酸化合物であるアングレサイト $[\text{PbSO}_4]$ 硫酸鉛 が非常に強く検出された。合金成分に鉛が多く、金属表面において銅よりイオン化しやすい亜鉛や鉛の選択的溶出が進行したと推定される。

表示	化学式	鉱物名	化合物名	ICDD カード No.	相対強度
桃	PbSO_4	Anglesite	Lead Sulfate	00-036-1461	++++
水	$\text{Cu}_3(\text{SO}_4)(\text{OH})_4$	Antlerite	Copper Sulfate Hydroxide	00-007-0407	++

(分析は株式会社アグネ技術センターが担当。測定装置は PANalytical 製 X 線回折装置 X'Pert Pro。測定条件およびチャートは省略。)

(3) 評価

プロカンタイトは銅合金表面で安定した保護被膜を形成するのに対し、アントレライトは不安定な可溶性の腐食生成物である。前者のスタブル pH レンジが 3.5 – 6.5 であるのに対し、後者は 2.8 – 3.5 である。《バルザック》で非常に強く検出されたプロカンタイトは、銅合金表面で安定した保護被膜を形成するさびであり、2003 年（平成 15 年）から強化されたディーゼル車の排ガス規制による大気環境の改善以降に出現したと推定される。《愛》におけるアントレライトの検出は、金属表面が強酸のコンディションに曝されたことを示している。[註¹]

《バルザック》におけるさびの X 線回折測定結果、両作品の目視およびさびの拡大写真による観察から、両作品に現在進行している青みの強いさびの主成分はプロカンタイトと推定され、今後はこれが表面を優勢に被覆して像の外観は良好な古びを呈すると予想される。

〈付論〉

* 屋外ブロンズ作品への環境からの影響と保存の基本方針について

屋外に設置されたブロンズ作品は、本来は、マラカイト（塩基性炭酸銅）とプロカンタイトを成分とする緻密な保護被膜ともなる安定した自然のさびが時間の経過とともに表面に形成されることにより、美しい外観に到達するものである。このさびは西洋では古来より Noble Patina と呼ばれて尊重されてきた。国内では 1960 年代の高度経済成長期以降、激化した大気汚染は安定したさびの形成を阻害し、人々に不快感を与える状態を呈するようになった。銅像や建物の銅屋根は、美しい緑青色が白味の強い条痕を伴う淡青色に醜く変化し、表面は金属が溶出して消耗・減衰した。[註²]

酸性雨は、一般的に使われる狭義の意味では国内で pH5.6 以下の「雨」を指すが、広義では湿

¹ 銅のさびの形態とその制約条件については以下のものを参照。

Copper Patinas Formed In The Atmosphere II, III. Corrosion Science, Vol.27, No.7, pp.721-769, 1987.

ここで記載した腐食生成物のスタブル pH レンジは同書 pp.760 (Table 5. Minelal stabilities in solutions of different pH) に基づく。

大気汚染物質の環境濃度の推移は、独立行政法人環境再生機構の以下のサイトを参照。

https://www.erca.go.jp/yobou/taiki/taisaku/02_02.htm

² これは 10 年程まで自動車によく見られた“ミズアカ”、すなわち汚染物質が塗装表面に沈着してポリマーに触媒劣化が生じ、結露水の流路に沿って化学的に結合して研磨剤を用いなければ拭拭できない黒い条痕を形成したのも同様の現象である。

性沈着と乾性沈着を含む。湿性沈着では、大気汚染物質は大気中の水蒸気に取り込まれて移動し、水溶液中反応で硫酸・硝酸の水溶液となり、雨・雪・霧・結露となって遠隔地に沈着する。これに対し、乾性沈着では、ガスやエアロゾル（微粒子）で大気中に放出されたものが直接、あるいは気相反応で生じた硫酸・硝酸として、汚染源に近接した場所で沈着する。大気汚染物質は 50 ～ 60% が乾性で沈着すると考えられている。多くの屋外ブロンズの表面腐蝕生成物の分析から、ブロンズ像に影響を与えているのは湿性沈着では雨より霧、そしてより深刻には乾性沈着と結露の結合作用によることが推定される。雨は表面を全体的に濡らせて酸性物質をウォッシュアウトする。これに対し、結露による少量の水は乾性で沈着した酸性物質を溶解して一定の流路を条痕状に形成し、酸性の腐蝕物質を強酸として金属と反応させるとともに局所的に濃縮する働きをする。ブロンズ像に見られる縞模様はこのように形成される。[註³]

国内では、2003 年(平成 15 年)頃からディーゼル車の排ガス規制がさらに強化された。これ以降、大気中への硫黄や窒素の排出量が劇的に改善され、ブロンズ表面におけるさびの形成状態には大きな変化がみられる。

作業の基本方針は、①屋外環境で被った作品の変化は、大気汚染による金属表面の腐食も含めて、その歴史性を示す作品のオリジナリティーの一部として尊重すべきであり、復元的介入は避ける。②保護剤のワックスを塗布して既存の着色の喪失を緩やかにし、調和のとれた古びの色調に時間をかけて導く。③ワックスにより発錆箇所と塗料残留箇所とのコントラストを目立たなくし外観の向上を図る。

*保護剤について

1980 年代まで、リバーシビリティーが高いとされたアクリル樹脂系のインクラックが国際的スタンダードともいべき屋外ブロンズ彫刻の保護剤であった。[註⁴]

1990 年代後半頃から次のようなワックスの利点が認識されインクラックは用いられなくなった。ワックスの被膜はセルフヒーリング機能（自己治癒機能：傷つけられて一部が損なわれても周囲からワックスが移動してその箇所を再被覆する）を持つこと。水や環境中の酸性物質への遮蔽性は、いかなる樹脂を成分とするラッカーよりも優れること。表面に弾性膜を形成してブロンズの膨張収縮に完全に追随し、バリアーとしての遮断性が確保されること。完全なリバーシビリティーを有すること。塗布作業での熟練を必要とせず、インクラックよりも扱いやすいこと。光沢の調整が自在で、部分的な艶のコントラストによる演出が可能であり、作品ごとの差異を実現できること、などである。

³ 屋外のブロンズ像の外観の悪化については以下のものを参照。

「バリの鋳造所によるブロンズ彫刻の屋外での変化と表面生成物」黒川弘毅、多摩美術大学紀要 第 12 号、1997 年。「屋外に設置された明治期ブロンズ彫刻の表面状態と腐蝕生成物」黒川弘毅、多摩美術大学紀要 第 14 号、1999 年。

⁴ Inralac-A Report on three year of commercial experience, Incra Reports, Technical Bulletin NO.3. 銅センターニュース第 32 号 1966 年 11 月。



写真1 《バルザック》頭頂

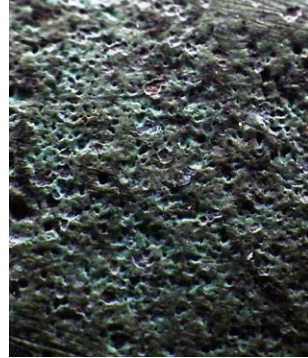


写真2 《バルザック》頭頂さび拡大



写真3 条痕接写



写真4 塗膜拡大



写真5《愛》左足



写真6《愛》母像額 接写



写真7《愛》母像額さび拡大.



写真8



写真9