

銅板の人工着色法

社団法人 日本銅センター

—— 目 次 ——

まえがき	2
硫化着色	3
人工緑青	15
付 録	23
銅および銅合金の着色に関する科学技術的研究	

まえがき

銅板は昔から神社佛閣等に使用され、屋根に限らず各種の装飾材料としても愛用されてきた。特にその色の変化は日本建築特有の素材の美しさとその変化を賞でる日本人に絶好な材料として親しまれている。

最近、住宅建築に銅板の使用が増加するにつれ、人工着色の要望がふえ、材料メーカーは着色銅板を研究開発し、施工業者は不慣れな着色を依頼され困惑するケースも見られる。また、銅板以外の材料の上に着色銅板の色調を表現出来る塗料や、プラスチックの上に銅メッキ後着色処理したものなどが出現しているが、これ等はすべて銅板が自然に変化発色した色調の美しさを求める姿に他ならない。

銅板を着色する方法は昔から各種の処理法が研究され文献として残っているものも少なくない。しかし基本的には大きな差はなく、本書に解説した方法は東京芸術大学・小口教授の研究に成るものをもとにして屋根板の着色用に平易に書いたものである。特に屋根板用と限定した理由としては、昔からの金属着色法の多くは刀剣類の装飾品や彫金、工芸品等の表面処理法としてのものが多く見られる。従って、素材を薬液の中で煮込んで出来る安定な着色皮膜とその保護としての後処理剤等が主流となっている。しかしながら本書は住宅用銅板屋根を中心に述べるべきであるので出来上った着色膜はその儘の着色に止めるべきでなく自然の変化に早く合流する為の方策と考えたからである。従って着色の手順や工程を主流とし、薬剤の化学的性質や後処理法などは省略した。

本来、着色技術を文章に頼ることは非常に難しいことなので読者各位の実習体験とその応用を切にお願いしたい。なお参考資料として小口教授の詳細な報告も添付したので更に研究されることをおすゝめする。

硫化着色

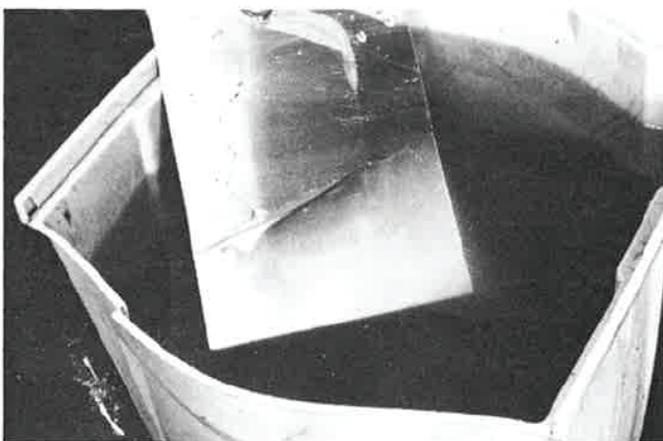


①

硫化着色（湿式）を行なうには次のようなものを用意します。

①硫化加里 ②炭酸水素ナトリウム ③みがき砂 ④ゴムの手袋 ⑤硫化液を入れる容器 ⑥研磨用ブラシ等。（上記写真参照）

〈作業工程〉
前処理



②

水洗い



③

前処理
(脱脂)

銅板の表面には圧延する時に用いた油類が附着しているため、まずこの汚れを落とす必要があります。工程としては着色前の前処理で、汚れを落とすために塩基性界面活性剤の溶液を用います。

この溶液は水1ℓに対し、塩基性界面活性剤を30g程度配合し、70～80℃の湯にしたものを用います。溶液に漬ける時間は長いほどきれいになります。(写真②)

脱脂がすんだら水洗いを行ないます。(写真③)

脱脂研磨



④



⑤

水洗い

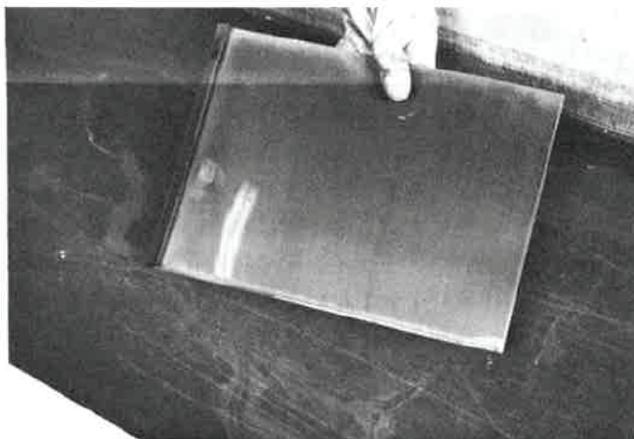


脱脂研磨

塩基性界面活性剤の溶液だけでは油類が十分落ちないので、次にみがき砂を用いて完全な脱脂研磨を行ないます。ここで用いるみがき砂は中性洗剤を含まない普通のみがき砂を使用して下さい。研磨のブラシは市販されている“工業用スコッチブライト”という少しかための研磨布を用いるのが便利です。この工程は脱脂の役割の他に、研磨によって銅板の表面に細かいヘアラインをつけ硫化着色がきれいにできるようにします。この作業が十分でないとき着色時に色むらをおこす原因になります。写真④は、みがき砂で銅板を研磨するところです。写真⑤は、銅板全体に亘りみがき砂で研磨を終えたところです。

それぞれの工程が終了したら必ず水洗いをして銅板をきれいにします。

硫化着色



⑥



⑦

水洗い



硫化着色

ここで着色の作業に入ります。硫化着色を行なうにはまず硫化液を用意します。硫化液は水10ℓに対し、硫化加里 3.5 g程度を混ぜ合わせます。

まず、脱脂研磨の終わった銅板を硫化液の中に漬け、銅板を平らにしながら硫化液が上下に流れ落ちるような作業を行ないます。この作業は、硫化液に銅板を漬けたりあげたり、銅板を空气中に触れさせながら銅板の表面を硫化液が上下に流れたりのぼったりする動作を繰り返し行ないます。

この繰り返し作業によって銅板の表面が酸化され、薄い硫化皮膜をつくりあげていきます。

硫化着色の仕上げをどの程度の色あいにするかについては、色の濃淡を示す色見本があると便利です。数多くの着色を行なう時、色違いや色むらを防ぐために、はじめに色見本を用意する必要があります。着色の際、銅板の一部を硫化液に漬けたり、長く漬ければなしにしておくと色むらや剥離の原因になります。

尚、硫化加里が入手できない時は、610Hap(むとうハップという商品)という名称で市販されている家庭用温泉浴剤を用いることも便利です。

硫化着色では、硫化銅の皮膜の厚さによって赤紫色、紫色、紫黒色、黒色などの色調が得られます。

写真⑥は、硫化着色の作業をはじめのため、硫化液の中に入れる前の状態です。

写真⑦は、硫化着色を行なっているところです。硫化着色が終わったら水洗いをし汚れを落します。

仕上げ研磨



⑧



⑨

水洗い



仕上げ研磨

硫化着色の作業が見本通りに仕上がったら次に炭酸水素ナトリウム（重曹）を用いて最終的な色仕上げを行ないます。

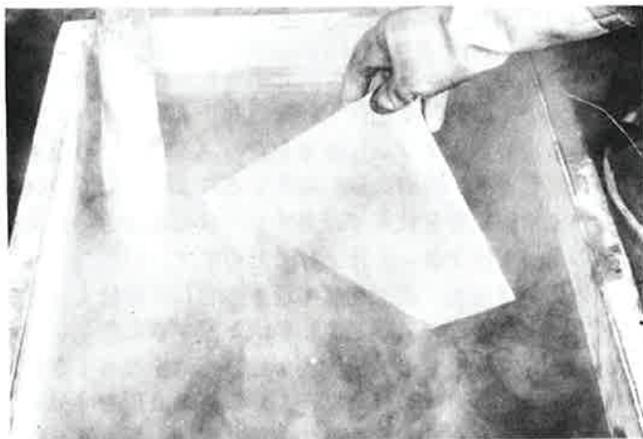
少しかための毛ブラシに重曹をたっぷりつけて着色を終えた銅板の表面を研磨します。研磨は銅板の大きさによって磨く方向を定めて作業を行ないます。重曹を使って研磨するのは硫化着色の色沢を安定させ、硫化銅の薄い皮膜を美しく仕上げるためです。

この作業は着色の濃淡を見本通りの色に十分仕上がっているかどうかを調べる仕上げ研磨の工程です。色沢が濃すぎた時は、たっぷり重曹をつけて研磨を繰り返すと、硫化膜がむけて薄くなってきます。

写真⑧は、重曹をつけたブラシで銅板の表面を半分研磨が終わったところです。ブラシを前方に向けて前後に研磨を繰り返し行ないます。

写真⑨は、銅板全体の仕上げ研磨が終わったところです。研磨が終わったら水洗いを行ない汚れを落します。

湯洗



⑩

乾燥



⑪

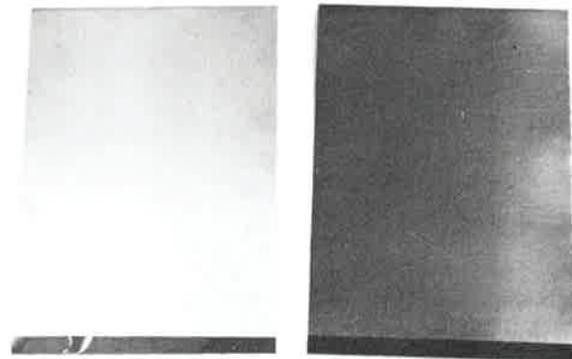
完成

湯洗・乾燥

水洗いした後、80～90℃の湯の中に着色を終えた銅板を漬け簡単に洗い、ただちに乾燥します。乾燥といっても全体にむらなく水切りをすることで、銅板の表面の水分を一度にぬぐい去るにはオガクズ(桐がしい)を用いて湿気を取り去る方法が一番いいようです。

オガクズの中に銅板を入れ、軽くブラシで銅板に付着したオガクズをとり払います。湯のしずくを付けたまま放置したりするとシミが残るので注意が必要です。

写真⑩は、湯の中に銅板を漬け洗うところです。写真⑪は、オガクズの中に銅板を入れ、湿気を取り去るところです。写真⑫は、硫化着色を終えた銅板(右)と着色を行なう前の銅板(左)です。



⑫

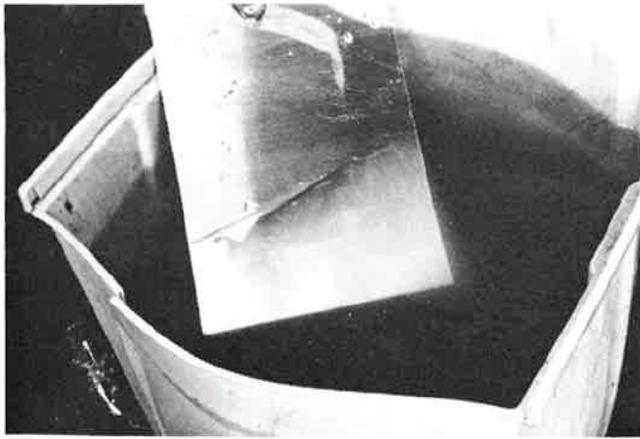
人工緑青



①

人工緑青は、銅板の表面を化学的に処理し緑青色にすることです。方法は特殊な技術（薬品の配合）がいろいろありますが、ここでは東京芸術大学小口教授（小口式）を基本に説明します。着色技術は銅板の表面に薬品の溶液をコンプレッサーで吹きつけたり、少し固めの布でこすったり、また最近では電解着色法などで発色させる方法などが開発されています。写真は小口教授が吹き付けて人工緑青を発色しているところです。

〈作業工程〉
前処理



②

水洗い



③

前処理

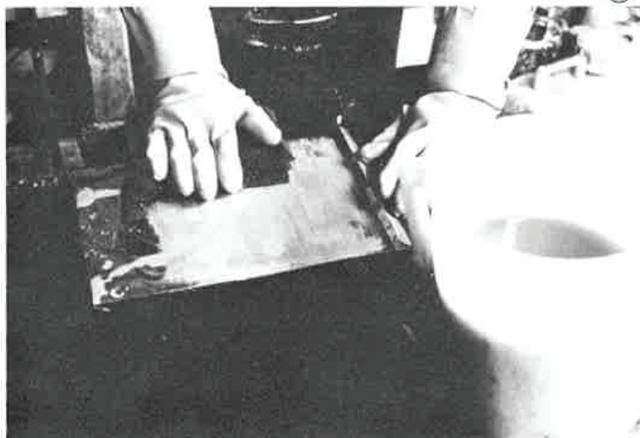
(脱脂)

人工緑青の着色を行なう時も硫化着色の場合と同じように銅板の汚れをとり除く処理をします。溶液は水1ℓに対し、塩基性界面活性剤30g程度を配合したものを uses。作業は硫化着色の時に行なう方法と同じです。脱脂のあとは必ず水洗いを行ないます。(写真②) (写真③)

前処理
(腐食液)



④



⑤

水洗い



下地処理

(腐食液)

人工緑青の着色面をできるだけ荒らしておいた方が緑青皮膜の付着力が強くなるので、下地処理として腐食液（タンパン酢）をつくり、この液を研磨布（工業用スコッチブライト）に浸漬し銅板の表面が薄褐色になる程度に磨きます。

この腐食液（タンパン酢）の組成の割合は次の通りです。

硫酸銅	130 g
酢酸	50 g
食塩	25 g
緑青	10 g
水	1 l

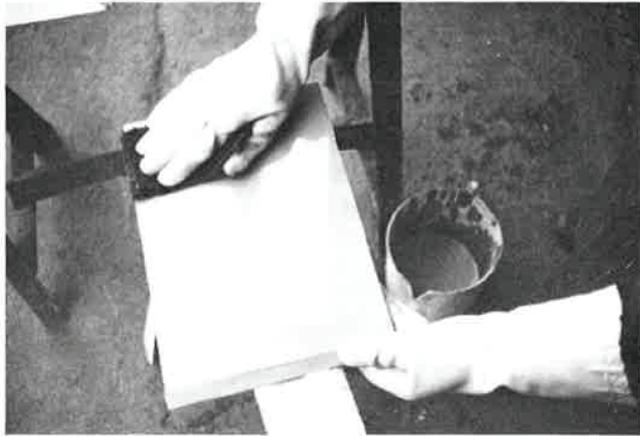
腐食液は上記の薬品を混入して加熱し、全体が完全に溶解したものを冷却し使用します。少し多くつくり大型のポリピンなどに入れて保存しておくと便利です。

写真④は、タンパン酢です。写真⑤は銅板の表面にタンパン酢をつけた研磨布で研磨し、緑青がきれいに発色するような下地処理を行っているところです。タンパン酢処理が終わったら簡単に水洗を行いきれいにします。

着色



⑥



⑦

人工緑青

(着色)

着色液の種類はいろいろありますが、着色の色調が気温や温度等の着色の条件に余り左右されないものとして次のような内容の着色液を用います。

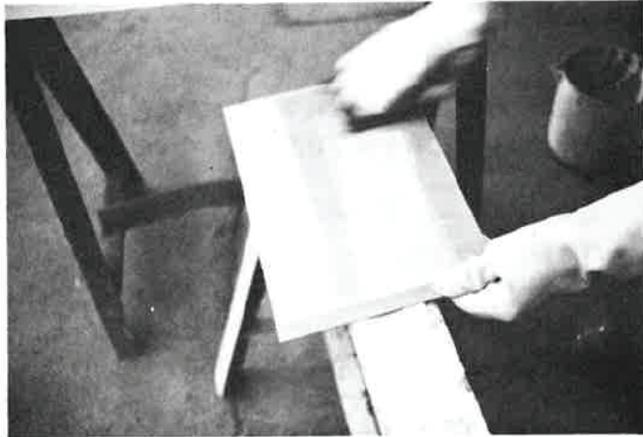
塩酸	60ml
酢酸銅	80g
炭酸銅	20g
亜比酸	10g
塩化アンモン	80g
硝酸銅	20g
水	1ℓ

着色液の調整は、上記の薬品をホウロウ容器に入れて混合し、攪拌しながら沸騰する程度に加熱し溶解させてから冷却して用います。

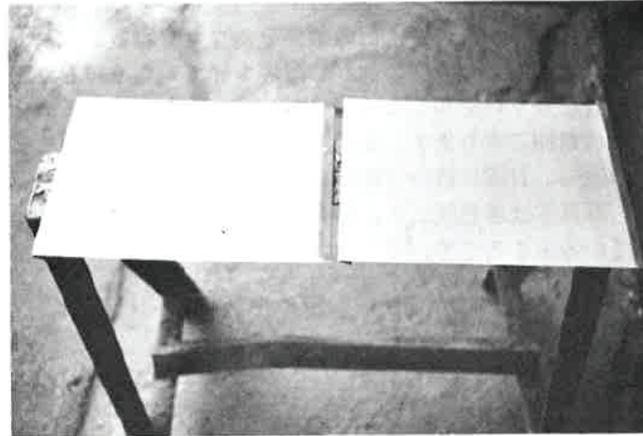
着色液を研磨布にたっぷりつけ、いったん絞って液を落して銅板の表面に数回こすります。表面が乾いたら更に絞った布でまた同じことを繰り返し、日陰に置いて乾かします。

写真⑥は着色液です。写真⑦は、着色液を銅板の表面に研磨布でつけているところです。

乾燥



⑧



⑨

完成

着色の処理を終えた銅板は直射日光を避け、できるだけ日陰に置いて自然乾燥させます。人工緑青は着色を行なう環境の温度・湿度など、また天候が微妙に影響するので注意が必要です。緑青の発色を行なう環境は、湿度が高く余り高温でない方がきれいな色に仕上がります。

写真⑧は、着色液を銅板の表面に研磨布でつけているところです。写真⑨は人工着色を終えた銅板を日陰に置いて自然乾燥させているところです。

付 録

銅および銅合金の着色に関する科学技術的研究

銅および銅合金の着色に関する 科学技術的研究

東京芸術大学美術学部教授 小口 八郎

目 次

1. 緒 言	24
2. 日本における銅着色の歴史	25
3. 日本固有の煮色仕上げ法	28
4. 加熱着色法	48
5. 硫化着色法	54
6. 人工緑青法	57
7. 銅着色の技術的諸問題	60
8. 結 言	62

1. 緒 言

電気および熱の伝導性がすぐれているという特性によって、従来、銅は電気および熱に関連した機器を製作する材料として多量に使用されてきたが、近年、目覚ましい発展を遂げつつある Building Industry における金属材料の開発と相俟って、近い将来において建築用銅材料の需要が漸時高まってゆくことが予想される。現に先進国の中には、Building Industry に関係した銅材の使用量が、銅需要の第1位または第2位を占める国が現われはじめていと言われている¹⁾。わが国においても、今後の経済の高度成長、社会開発等に伴う国民生活水準の向上、超高層化による建築材料および施工法の改善等によって、建築銅材料の需要が今後飛躍的に高まる傾向に

あることが推察される。

さて、銅材を今後建築材料または工芸材料として使用してゆく場合、造形技術の開発とともに、表面処理 (Copper surface finishing) に関する従来の技術を改善し、さらに進んで新しい表面処理技術を開発してゆく必要がある。銅および銅合金の変色防止 (防錆) については、すでに日本銅センターの変色防止委員会が中心となって研究が進められ、INCRA (International Copper Research Association) が開発したアクリル系塗料にベンゾトリアゾールを配合したインクラックが、銅および銅合金の変色防止に効果のあることが、曝露試験²⁾の結果明らかとなり、建築用

(注1) 皇居の新宮殿造営に使用された銅材には、表面の保護塗装としてインクラックが使用された。

銅材の内装および外装材の仕上げ塗料として実用に供せられている(注1)。

一方、建築材料として特に装飾金属の効果期待されている内装銅材の表面仕上げには、銅の荘重美を表現する古銅色を基調にした各種の着色が望まれている。また、外装用としての壁面、屋根等には人工緑青の着色も要望されている。

ところで、有史以前より銅を中心材料として発展してきたわが国では、美術工芸の分野ですでに数百年以上前から銅材の人工着色が行なわれ、江戸時代を経て諸外国に類を見ないすぐれた日本固有の銅着色の技術が生み出されている。古代の金属工芸家たちによって作りあげられた日本固有の銅着色法は、現在もなお伝統技術として保存され活用されているが、これらの伝統技術を科学的に検討し技術的な改良を加えることは、今後の銅材の利用面の拡大にとっても大いに役立つものと考えられる。

この報告では、建築用および工芸用銅材料の中で、純銅、黄銅その他塑性加工用に利用されている銅材の着色をとりあげ、日本固有の煮色仕上げ法、加熱着色法、硫化着色法、人工緑青着色法等わが国で行なわれ、かつ研究されている着色技術を中心にして実験研究した結果、および今後期待される着色の実用化に必要な技術的諸問題について概説する。

2. 日本における銅着色の歴史

防錆および美化の目的をもって金属の表面に塗装、鍍金、着色等の表面仕上げ処理をほどこすことは、わが国では非常に古い時代から行なわれてきた。国土の周囲を海にかこまれ、夏季高温多湿のモンスーン風の風土の影響の下に置かれ、かつ火山が多く亜硫酸濃度の高い日本では、金属表面の腐食、変色、錆化

が激しいため、金属の表面仕上げに対する関心はヨーロッパ諸国に比べてずっと高かったものと考えられる。

古代日本における金属表面処理の中で、特に重要な役割りを果たしたのは金鍍金である。わが国の古代文化は、周知のごとく、飛鳥、白鳳、奈良と続く仏教文化中心の時代を通して発展したが、仏教文化の中心をなす仏像の材料は銅(銻銅)であり、その表面処理は宗教的な表現も加わって金鍍金が広く行なわれた。古代の鍍金法は、減金(めっきん)または消し金と呼ばれる技法で、銻銅技術とともに大陸から伝えられたアマルガムメッキの一種である。消し鍍金法は古代日本の美術工芸の分野で尊重され、現在でも金属工芸界で広く利用されている優れた鍍金法である。³⁾

銅の人工着色は、鍍金に比べるとずっと後の時代に当る平安末期または鎌倉時代前期頃から行なわれはじめたと言われる(注2)。現存する銅製の古美術品から判断して、人工着色が行なわれたと明確に断定できるのは室町時代の後期である。当時の著名な金工家で後世の名家後藤家の始祖となった後藤祐乗は、銅に少量の金を配合した赤銅(しゃくどう、烏金)(注3)を用いて三所物(みどころもの)等の作品を作っているが、赤銅は煮込み着色によって青紫黒色になる着色合金であるから、祐乗の時代にはすでに銅の人工着色が行なわれていたことがはっきりとわかるのである。室町時代またはそれ以前の時代に行なわれた銅着色の技術がどのようなものであったかということについては、当時の技術に関する

(注2) 松平定信の編した“集古十種”によれば、源平合戦に名高い那須与一の帯刀は“烏銅作りの太刀”であったという。烏銅は黒味銅または烏金のことで着色合金であり、この時代には銅の着色が行なわれていたことになる。

(注3) しゃくどうは江戸時代頃まで烏金と書かれ、白珠を配合した銅は烏銅と呼ばれた。明治になってから音読みで赤銅と書かれるようになり、この語が標準語となった。

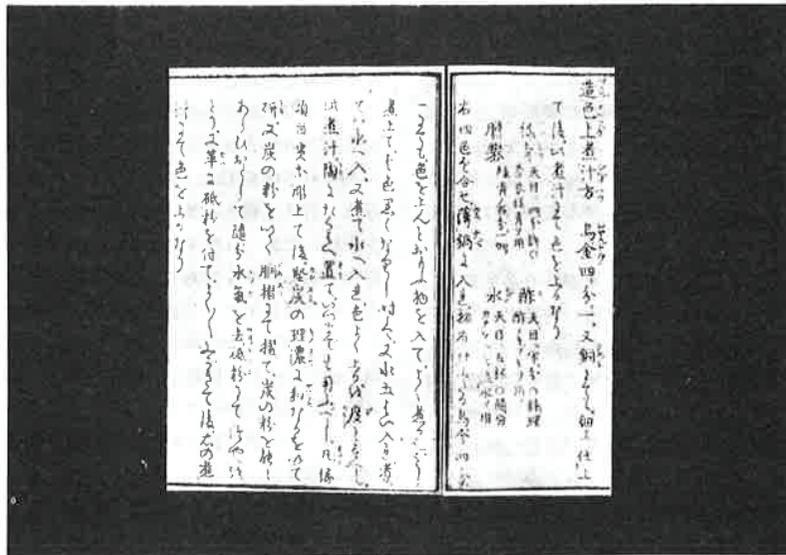


写真 1 色上煮汁の処法 (装剣奇賞巻之五)

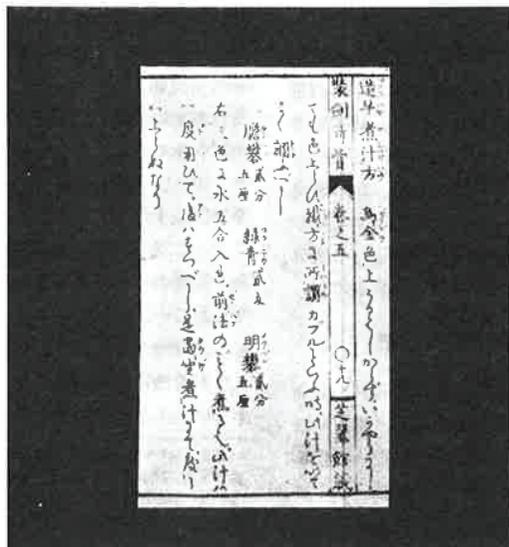


写真 2 早煮汁の処法 (装剣奇賞巻之五)

る古文書、秘伝書等がないのではっきり断定することは困難であるが、古代日本の技術、特に金工技術が一家一派の秘伝として発展し保存されていたことを考えると、銅着色の伝統技術は江戸時代の着色技術と大体似たものであろうと思われる。江戸時代は太平の時代が長く続いたため、刀剣類が武士の装身具的な役割として重視されるようになり、装剣の工芸技法がいろいろと研究されるようになった。銅の着色技術もこの時代に大いに研究され改良されたものと考えられる。装剣技法の中心をなす彫金の技法は、後藤家を宗家としてますます技巧的な発展を遂げたが、江戸時代の中期頃にはこれら彫金の技法は秘伝の域を脱して広く一般化され、技術書の一部が公刊されるに至っている。天明元年(1781)に刊行された“装剣奇賞”7巻は刀剣鑑定用の参考書として書かれたものであるが、巻中には彫金の用具、技術、材料等についての解説も記載されている。銅の着色については、同書巻之五中の“彫家伝方”の項に赤銅四分一等の着色合金の作成法と煮色仕上(にいろしあげ)の着色法(注4)とが述べられている(写真1および2参照)。

写真1および2に示した文書でわかるように、古代日本の銅着色法は銅製品を薬液に入れて煮込んで着色する、いわゆる煮色仕上げである。煮色仕上げに用いる煮汁には写真1に示してある貯蔵用と写真2の当座用とがあるが、貯蔵用のものはおそらく室町時代頃から伝承された古い型の着色法で、当座用のものは江戸時代の改良着色法であると思われる。両者の相異は胆礬(たんばん)の使用量

(注4) 薬剤を水に混和して作った着色液で煮込んで着色することを江戸時代には色上(いろあげ)と言ったが、明治以後は煮色仕上げ(にいろしあげ)略して煮色と呼んでいる。

や配合量の単位にも現われている(注5)。

煮色仕上げ法は、銅イオンを含む酸性溶液で煮込みながら銅表面を酸化着色させる化学着色の一種である。煮汁の調製に使用される薬剤は当時の化学薬品で、緑青(ろくしょう)は銅板または黄銅板(銅粉、黄銅粉、青銅粉も用いる)に食酢をかけて人工的に発生させた銅錆である。酢酸銅、炭酸銅、水酸化銅等の不純な混合物である。当時、奈良地方で作られた“奈良緑青”が銅の着色に適していたので特に品名の指定がなされているのである。胆礬は天然の硫酸銅の古代名称(中国名)で鳥の胆(きも)の青色に似たところから名づけられたと言われている(注6)。天然の硫酸銅は銅山から得られたが、産出量が少く貴重品であった。酢は古代においては金属表面処理上重要な材料で、梅酢と食酢が常用された。梅酢は強酸として研磨脱脂用に、食酢は着色用に使用されたが、これは米等の穀物から作った弱酸である。着色液に使用する水は硬水の多い井戸水を避けてイオンの少い河川の流水(軟水)を指示していることは、なかなか科学的な処置である。このように、江戸時代の着色技術はかなり高度な内容をもっており、これが新しい明治の時代へと引き継がれていったのである。

明治以後における日本の金工技術は、欧米の新しい技術を取り入れて、機械化の普及、化学薬品の利用へと大きな変革を遂げた。銅の着色ではドイツを中心としたヨーロッパの着色技術が導入され、各種の化学薬品による化学着色法が盛んになった。しかし、このよ

(注5) 伝承的な旧法の煮汁では貴重な胆礬を少量にして、その酸性度を食酢で補っており、量も天目碗(径約10.0mm)を規準にした容積で表わしている。江戸の新法では、胆礬量を増し、さらに明礬が加えられ、量目も科学的な重量が用いられている。

(注6) 明治になってから胆礬の代りに音読みをまねて丹礬と書かれるようになり、胆礬は全く失われてしまった。

うな技術の欧米化は新しく勃興した工業の分野だけに限られ、伝統を重んずる美術工芸の分野では、化学薬品の利用は別にして、江戸時代以来の伝統技術が踏襲され保存されてきた。明治以後における工芸技術の中心的な役割を果たしたものが東京美術学校（現東京芸術大学の前身）で、銅着色法についても、同校工芸科において金工技術の一環として研究され改良されてきた。これら銅着色に関する伝統技術の成果は、昭和12年に刊行された“金工製作法”（注7）の中にまとめられている⁴⁾。この“金工製作法”以外にも“日本固有の銅着色法”を記載した文献⁵⁾は多数あるが、その出所は同じで記載事項も大同小異である。



写真3 東京美術学校版，“金工製作法”

（注7）本書は美術学校工芸科彫金部教授清水亀蔵氏の講義録を学生用として謄写版で100部印刷したもので、貴重な資料である。なお、美術学校以外にも、江戸以来金工工芸の盛んな地方（野州佐野、越前高岡等）には、各地方特有の伝統技法が保存されているが、その詳細については未調査のものが多い。

平安時代頃に始まり、江戸時代の金工家によって研究され、明治以後さらに改良が加えられた日本固有の煮色仕上げは、着色の色調、着色錆（酸化皮膜）の構造および強度などからみて、銅の着色法として非常にすぐれており、現代の建築銅材および量産銅工芸品の着色法として科学的に再検討し新しく技術開発を行なってみる価値があると考えられる。

3. 日本固有の煮色仕上げ法

3.1 研究の方法

日本固有の煮色仕上げ法について、煮込み溶液の組成、煮込み法等の着色の実際に必要な資料が揃っているのは、“装剣奇賞——卷之五”に載っている江戸時代の処法と、“金工製作法——第三編着色法”に記載されている明治以後に改良された現代煮色仕上げ法とである。この研究では、上記2種の技術書に述べられている着色法を中心にして、さらに欧米で行なわれている煮込み着色の代表的な処法を加えて着色の実験を行なった。着色の実験は、まず煮色仕上げ着色全般の科学的検討を行なう目的で、銅板試片（6×8cm²）について次の各項の着色実験を行なった。

- ① 煮汁（溶液）の組成と着色の変化
- ② 煮込み時間と煮色の変化
- ③ 表面構造と煮色の変化
- ④ 銅板および銅合金板の種類による着色の変化

上記の各項の実験を通して、煮色仕上げにおける着色の生成の機巧、着色皮膜の構造と強度、着色の色彩学的特質等について物理的・化学的に深く研究する必要があるため、この研究では偏光顕微鏡、電子顕微鏡、色沢計、分光光度計等を利用して研究を進めた。

また、試片板の着色と並行して、東京芸術大学美術学部の彫金研究室および鍛金研究室

に依頼して、伝統的処法（明治式）による工芸銅器および特殊着色銅合金（赤銅および四分一）の着色実験を行ない、着色の実際の効果を検討した。

なお、煮色仕上げ法による着色で実際上最も重要なものは着色前処理である。銅および銅合金の着色前処理については、各種の機械的研磨法や化学的または電解的処理による研磨および脱脂法が行なわれているが、煮色仕上げの前処理法には、日本で伝統的に行なわ

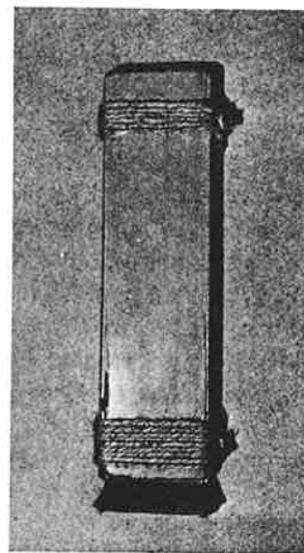


写真4 桐摺刷毛（どうすりばけ）（中央を握って用いる）

れてきた非常に効果的なすぐれた研磨脱脂法があるので、大体、日本的な前処理法を採用した。

日本で伝統的に行なわれている銅着色の前処理は次のごときものである。まず、銅器の表面を砥石（名倉砥石）で粗研磨した後、朴木の枝炭でていねいに研磨して艶を出す。さらに鏡面のように磨き上げる場合には、軟ら

かい桐炭を瓦面ですり下して作った炭粉を桐摺（刷毛）（注8）に着けて研磨する。研磨した銅器の表面は水分等で酸化変色したり、手指が付着したりする危険があるので、研磨終了水洗後、直ちに研磨表面に大根の下し汁を塗布する。こうすると、銅面の酸化変色や手指の付着が防止される（注9）。

以上に略述した日本の伝統的前処理法をほどこすと、実に美しい煮色仕上げが得られるが、実際の作業は高度な熟練を必要とし、さらにまた多大の時間を要する。それで、この実験では鏡面研磨等の高度処理をほどこすとき以外は、クレンザーまたは研磨粉を桐摺刷毛に着けて磨いた後、重曹で脱脂するという前処理を行なった。この処法では比較的粗い仕上げ面しか出来ないが、脱脂が完全で着色ムラがほとんど起こらないので、表面構造（粗度）を問題にしないような着色実験には主にこの処法をほどこして実験した。

次に煮込み法であるが、煮込み溶液は酸性で金属を溶解するので、煮込みの容器の質が問題である。ガラス容器やホーロー容器のなかった古代では、もっぱら銅鍋で煮込みが行なわれていた。鉄鍋は鉄イオンが着色に悪い影響を及ぼすので使われていない。銅器の代りにガラス容器（ピーカー）で煮込みを行なってみたところNa、K、Ca等の金属イオンの影響がなく着色の色調が銅鍋と同じであることがわかったので、試片等の小型の着色の実験はガラス製のピーカーで行なった。

3.2 煮込み溶液の組成と着色法

（注8）桐摺（刷毛）（どうすりばけ）は手指全体で強く握ることができるので、研磨の能率が非常によい。

（注9）大根の下し汁は細胞膜、原形質等が混入した一種のコロイド溶液で、表面張力が小さいので銅表面を覆い、また弱アルカリ性なので表面の酸化を防止する働きがある。

日本固有の煮色仕上げ法に用いる煮込み溶液の組成は、大別すると前述したごとく江戸時代のもつと明治以後の改良型とに分かれるが、それがさらに細かく分かれて十数種に区別されている。

江戸時代の組成は写真1および2に示したごとく2種あるが、これをc・g・s単位に直すと次のようになる。

江戸時代の煮液(A)

A-1(色上煮汁,貯蔵用)(注10)

緑青(奈良緑青)	約 70g (80)
胆礬(硫酸銅)	約 1g (0.8)
食酢(原液)	100ml (100)
水	1l (1000)

(括弧内は容量比を示す)

A-2(早煮汁,当座用)

緑青(奈良緑青)	8.3g
胆礬(硫酸銅)	1.0g
明礬	1.0g
水	1l

明治時代の煮液(M)

前記“金工製作法,第三編着色法”には合金別に各種の煮色仕上げ法が尺貫法によって記されているが、ここには溶液組成を現在の基準単位(c・g・s)に換算した数値で示し着色法の説明文も現代国語に直したものを掲げることとする。

M-1(純銅用)

緑青(京印)	3.2g
硼砂	0.2g
硫酸銅	3.2g
水	1l

この薬液を調製するには、まず緑青を乳鉢に入れてよくすりつぶしてから、徐々に水を

(注10) A-1の薬液調製法は、原書には天目碗を基準にて容量比で示されているが、ここでは容積比から換算して重量比に改めた。なお食酢は市販品を用いることができる(酢酸は不可)。

加えてかき混ぜながら規定の量(1l)まで注入し、この中に他の薬品(硼砂および硫酸銅)を投入してよく混和し、銅鍋に入れて一度沸騰させてから冷却しておく。この薬液で着色しようとする時には、着色しようとする銅器の表面の重曹または灰汁でいいいに洗って脂肪分を除いてから、あらかじめ体温(36~37℃)程度に加熱しておいた薬液の中に、品物をゆるく振動させながら2~3分間浸漬して取り出し、着色面を重曹液で洗い、前と同じように薬液の中に浸漬しておいて、今度は薬液を徐々に加熱して沸騰させて適当な時間煮込んで着色するのである。

M-2(純銅用,別法)

緑青(元京印)	3.2g
硫酸銅	3.2g
水	1l

銅器をよく研磨した後、大根の下し汁で洗ってから、次に水で大根の下し汁を洗い去る。その後上記の混合液の沸騰している中に2~3分間浸漬してから取り出し、再び大根の下し汁でよく洗ってからまた煮汁の中に入れて所期の色調になるまで煮込む(注11)。銅器の場合は希薄溶液で長時間煮込んだほうが良い結果が得られる。なお上記の配合量の代りに、緑青および硫酸銅の量を増して4.2gずつ配合してもよい。

M-3(純銅用,その他の法)

緑青(元京印)	2.1g
硫酸銅	1.6g
焼明礬	0.6g
(または梅酢)	1cc)
水	1l

M-4(真鍮用)

(注11) このようなめんどろな処理をするのは、着色のムラを除去するためである。着色面のごくわずかの温度差も色ムラの原因となるので、初期の皮膜が均質になるまで洗浄を繰り返すのである。

緑青(元京印)	3.2g
硫酸銅	6.4g
水	1l

表面を研磨し清浄に脱脂した真鍮容器を、以上の混合液の沸騰している中に入れて数十分間煮込むと、暗黒色の着色が得られる(この処法は赤銅色法としても用いられる)。

M-5(四分一用)

緑青(元京印)	2.1g
硫酸銅	1.6g
明礬	0.2g
水	1l

この薬液の調製法はすでに述べた諸法と同じで、初めに緑青を溶解(一部溶解)しておき、その後他の薬品を混ぜ、この混合液を一度煮沸しておいてから使用する。この薬液で四分一を着色せんとする場合、もし銀、赤銅、黒四分一等のごとき象嵌(ぞうがん)がしてある場合には、磨き上げた金属面をやわらかい水刷毛に炭粉を着けて軽く摩擦した後、重曹で脂肪気をよく取り去ってから、体温程度に暖めた煮液の中に品物を振動させながら浸漬し、着色面に変色が起こったことを見届けて取り出し、水の中に入れて着色の状態をよく検査し、もし着色ムラがある場合には炭粉でよく摩擦し、また重曹でよく脱脂してから、今度は初めの時よりやや高い温度に暖めた薬液の中に品物を振動させながら入れ、煮液の温度を次第に高めて沸騰するまで加熱する。もしこの間にカブリを生じた時は、少量の食酢を液中に入れるか、または容器に食酢を薄めた割酢を作っておいて着色金属を洗滌するとカブリが取れる。この煮液で四分一を着色する際に、人によっては大根汁を使わないと良い着色ができないと言っているが、実験してみると大根汁がなくとも良い

着色が得られることがわかった(注12)。一般に、四分一は硫酸銅と緑青の量をどのように配合しても着色することができるが、黒四分一は真鍮用の着色液が適当である。

M-6(四分一用,別法1)

硫酸銅	3.2g
食酢	少々
味噌	少々
水	1l

M-7(四分一用,別法2)

緑青(元京印)	4.2g
硫酸銅	1.5g
水	1l

上記2法は烏銅(うどう,赤銅)の着色にも適用することができる。

M-8(赤銅着色用)

緑青(元京印)	2.1g
硫酸銅	1.2g
明礬	0.2g
水	1l

この薬液の調製法および着色法は大体、前述の四分一の場合と同様で、特にむずかしいことはないが、初心者が注意すべき点は、研磨を充分にすることと脱脂を完全に行なうことに心がけなければならない。

M-9(火色着色法)

緑青(元京印)	2.1g
硫酸銅	1.8g
梅干	1個
水	1l

梅干は3度煮立てて皮が破れないようにすること。

M-10~M-13(火銅色付法)

(表1に示す)

(注12) これは“金工製作法”の著者である清水龜藏先生の実験結果を言ったものである。

表 1

種類 原料	M-10	M-11	M-12	M-13
緑青	4.2g	3.2g	3.2g	4.3g
硫酸銅	4.2g	3.2g	7.2g	2.6g
明礬	—	1.8g	—	—
梅干	1個	—	1個	—
水	1l	1l	1l	1l

M-14 (黒味銅着色用)

緑青 (元京印)	2.1g
硫酸銅	1.1g
明礬	1.1g
水	1l

M-15 (真鍮用青銅色着色法)

緑青 (元京印)	18.7g
硫酸銅	2.1g
水	1~2l

以上に示した煮汁の組成を比較してみると、食酢を用いる古代伝法 (A-1) を除いては多少の差はあるが、いずれも緑青と硫酸銅の希薄溶液を主にして、着色の赤味を増すために明礬、梅干 (梅酢) 等が添加されている。また赤銅、四分一、黒味銅等の煮汁の組成は、純銅の煮汁より希薄溶液になっている。

3.3 煮汁の組成と着色の変化

着色仕上げに用いる煮汁の組成には、純銅用だけでも10種以上もあるが、組成の内容をよく検討してみると、非常に類似した組成のものが多い。それでこの実験では、3.2 に示した煮汁の中から比較的異なる組成をもつもの、すなわち純銅用標準着色煮汁としてA-1、A-2、M-1、M-2、M-3の5種と火色 (火銅色) 着色煮汁としてM-9、M-10、M-11の3種を選んで銅試片の着色を行なってみた。

着色時間つまり煮込みの時間については、

真鍮着色用のM-4の場合に数十分間という指示があるだけで、他の場合について所期の色調になるまで煮込めとあるだけである。煮込み時間と色調との関係を実験した結果および金工家が実地に行なっている煮込み時間等を考慮すると、純銅の場合は大体1時間を煮込みの標準時間としても差支えないので、組成による着色の変化を調べる実験では、煮込み時間を1時間と定めて行なった。また、着色前処理には前述のクレンザー研磨を行なった。

純銅用の標準的着色液とされているA-1、A-2、M-1、M-2、M-3着色結果を比較してみると、古代伝法のA-1は赤味が強いが表面にカブリが現われやすい。(このカブリは着色表面に薄い皮膜が出来て干渉色が現われ一種の色ムラを生ずる。) A-2の着色はA-1より赤味は少いがカブリがなく、褐色を帯びた古銅色を示す。M-1の着色は赤味のやや強い赤褐色の色調を示し、M-2の着色は赤味がやや少く褐色を帯びる傾向を示した。M-3の着色は赤味がまさり、A-1またはM-1の場合と似た着色になった (カラー写真No.1参照)。

以上の着色結果を煮汁の組成の違いから検討してみると次のごとくなる。すなわち、煮汁に食酢や明礬を入れると赤味を増す。明礬はアルミニウムその他の金属の硫酸塩であるからその水溶液は酸性を示し、結果的には煮汁の酸性を高めることになる。M-1の着色の場合は礬砂が煮汁中の酸を中和して酸性を弱めることになるが、これが結果的にはCuOの発生を押えCu₂Oを多くするようである。

着色の色調の良し悪しは見る人の主観に関係してくるが、日本の銅着色では伝統的に赤味の強い古銅色を良好な色として賞美する。古銅色の赤味の本体については後に詳しく考

察するが、結局、銅面が酸化する際の亜酸化銅 (Cu₂O) 発生の多少によって決まるのである。

煮汁の酸性度が着色の色調に影響することがわかったので、煮汁の硫酸銅の量をいろいろに変えて着色してみた。この場合は標準液としてM-2に近い組成のもの (緑青および硫酸銅の配合量は各3g/l) を選び、緑青の量を一定 (3g/l) にして硫酸銅の量をそれぞれ1l当り0.3g、1.5g、3.0g、6.0g、9.0g、15.0g配合した煮汁で各1時間煮込んで着色してみた。煮汁の組成と着色実験試片番号との関係は、表2に示すとおりである。

表 2

番号 薬品量	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5	No.6
緑青 (g/l)	3.0	"	"	"	"	"
硫酸銅 (g/l)	0.3	1.5	3.0	6.0	9.0	15.0

着色実験の結果をみると、硫酸銅の量が極端に少ない煮汁で煮込んだNo.1の色は暗褐色になったが、硫酸銅の量が1.5g/l以上の煮汁で煮込んだものは赤味を増した明るい色調となった。しかし硫酸銅の量がある程度以上になると黄褐色の光沢のない色調になる傾向を示した、図1に、それぞれの着色試片についての分光反射率曲線を示した。これらの分光反射率曲線は、島津製作所の島津-ポシェロム比色計の付属装置で測定したものである。着色は全体として大体、赤複色系の分布を示している。しかし、この分光反射率曲線の形からは赤味の多少は判断し難いので、東芝製の色沢計を用いて試片の赤含有率を測定してみた。ここで赤含有率というのは次のような量を示す。すなわち、色沢計の3色フィ

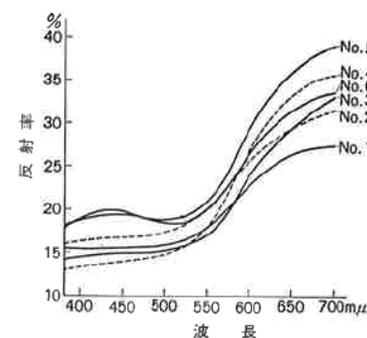


図 1

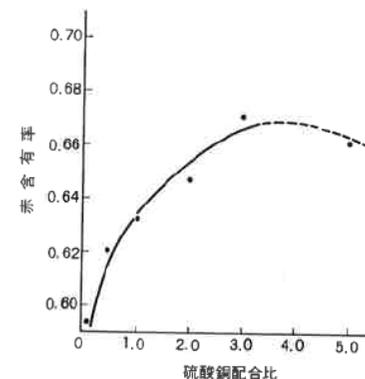


図 2

ルター R (赤), G (緑), B (青) を通した時の反射率を r, g, b とするとき $r/(r+g+b)$ はこの色の赤含有率を示す。ゆえにこの量を求めれば着色の赤味の多少を量的に表わすことができる。

図2に着色試片の赤含有率と硫酸銅配合比 (硫酸銅の量/緑青の量) との関係を示した。図2から硫酸銅の配合の割合が増すと、着色は赤味を増してゆくことがはっきりとわかる。しかし、硫酸銅の配合比が5以上になると赤味が減ってくる。これは、硫酸銅の増加によ

って酸化が促進されるため、 Cu_2O の割合が少くなるためであると考えられる。

次に、硫酸銅の配合比の代りに、煮汁のペーハー (pH) を測定して、pH 赤含有率との関係を見ると図3のごとくになった。この図か

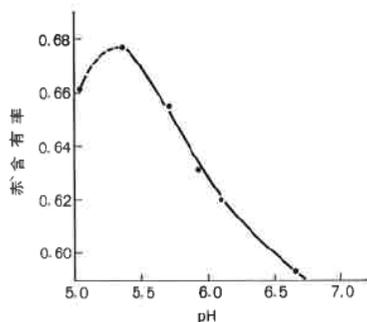


図 3

ら、煮色仕上げ面の赤含有率は pH が 5.4 ぐらいまでは大体、煮汁の pH に逆比例して増すが、pH が 5.4 より小さくなると逆に減る傾向を示している。

ところで、煮汁に欠くことのできない緑青は酢酸銅その他の不純物を含んでいるので、緑青の配合比が着色の色調にどのような影響を与えるかについて調べておく必要がある。この着色試片の番号は表3のように定める。

表 3

番号	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5	No.6
薬品量						
緑青 (g/l)	0.5	1.5	3.0	6.0	9.0	15.0
硫酸銅 (g/l)	3.0	"	"	"	"	"

緑青の配合比を変えて1時間煮込んだ各試片の分光反射率曲線を図4に、緑青の配合比と赤含有率との関係を図5に示す。

この場合の赤含有率と pH との関係は、図

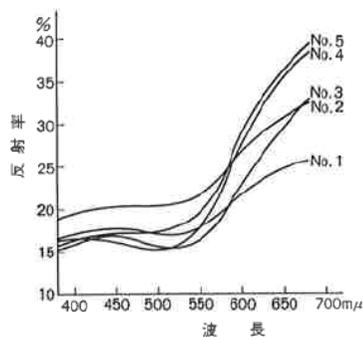


図 4

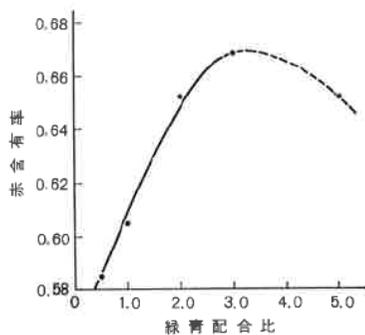


図 5

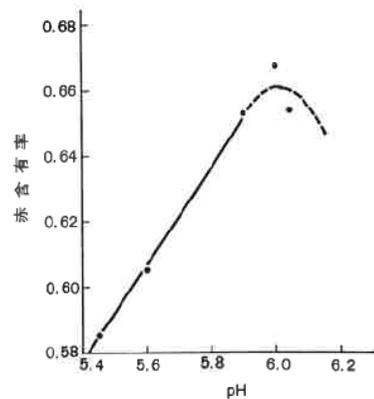


図 6

6 ようになる。pH と赤含有率の関係は硫酸銅を増減した図2に示すものと逆の関係になっており、煮色の赤含有率は pH が 6.0 までは pH に比例して増している。図3および図6に示された事実からみて、煮色皮膜の Cu_2O の多い少いは、煮汁の pH だけに左右されないことがわかる。また、 Cu_2O の発生しやすい pH の条件は pH=5.0~6.0 であることがわかった。

煮汁の硫酸銅配合比および緑青配合比と煮色の赤含有率との関係を調べた結果からみると、煮色仕上げでは緑青、硫酸銅ともに濃度がかなり高い場合 (10 g/l) に赤味が増していることがわかったので、次に、緑青と硫酸銅の配合比を同じ (1:1) にして煮汁の濃度を変えて実験してみた。実験試片の番号と濃度との関係は表4のとおりである。

表 4

番号	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5
薬品量					
緑青 (g/l)	1.0 g	3.0 g	5.0 g	8.0 g	12.0 g
硫酸銅 (g/l)	"	"	"	"	"

表4に示す各濃度で行なった煮色仕上げ面の分光反射率曲線を図7に示す。この図に示されてる分光反射率の曲線の形から、煮汁の濃度が高いものほど、表波長すなわち赤い光を反射する割合が多くなっていることがわかる。前例と同じように濃度と赤含有率との関係を見ると図8のようになった。緑青および硫酸銅の量が多いほど赤味が増してゆくが、それぞれの濃度が 12 g/l 超えると、色が少し暗くなる。これは皮膜の厚みが増したためかもしれない。

さて、日本固有の煮色仕上げによる銅の着色では、前項でふれたごとく、視覚的に赤味

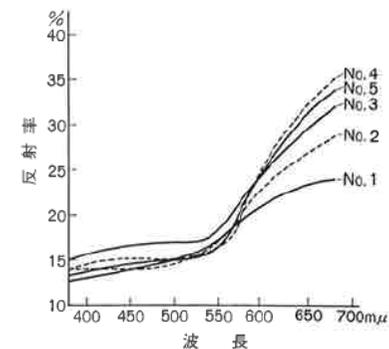


図 7

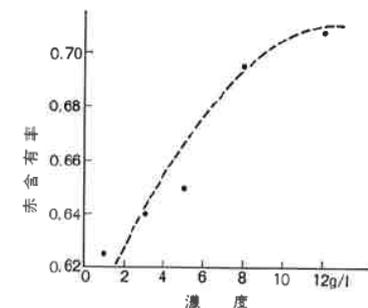


図 8

の多い色調が良好とみなされる伝統がある。そのため煮色仕上げには、特に赤色に仕上げる火色着色法または火銅色付法がある。火色または火銅色と呼ばれるごとく、この色調は着色面の反射光が、単に赤含有率が多いというだけでなく反射光の強度が大きい、つまり視覚的に明るい赤の色調をもつことが必要である。

明るい赤の色調をもつ火色または火銅色を呈する着色は、緑青と硫酸銅の混合液に特殊な酸 (梅酢) または溶解して酸性を呈する物質 (明礬) を添加することによって得られることは、既述の組成の項の M-9~M-13 に示

すとおりである。

“金工製作法”の火色着色法および火銅色着色付法には、梅干と明礬がCu₂O増加の効果剤としてあげてあるが、食酢と梅酢にも効果がある。特に梅酢には著しい効果があり、1~2 ml/l 程度の添加で非常に赤い色調の煮色が得られる。梅酢に比べると食酢の効果は非常に弱く、添加量も梅酢の数十倍を要する。

図9に梅酢を添加した場合の煮色の変化を分光反射率曲線で示す(カラー写真No.2参照)。なお、図9に示した着色板の番号と煮汁の組成を表5に示した。着色試片No.1の煮汁の組成は、ヨーロッパ式の煮汁¹⁾に似た組成で、不純物の多い日本の緑青の代りに、純度の高い塩基性炭酸銅(CuCO₃・Cu(OH)₂)を用いた。銅の場合約1時間くらい煮込むと帯紫褐色の着色が得られる。銅のBrown着色に利用できるものである(注13)。

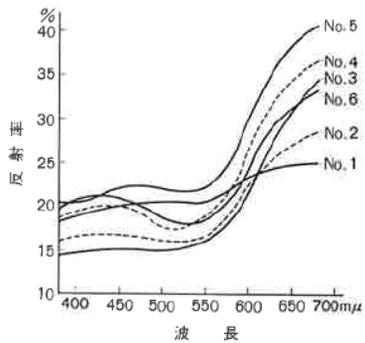


図 9

図9で明らかなように、煮色に赤味を増す梅酢の効果は著しく、梅酢なしで褐色であったものが1~5 ml/l 程度の添加で非常に赤い

(注13) ヨーロッパ式煮汁は硫酸銅と酢酸銅との混合液で、煮色は黒褐色を呈する。

色調(火色または火銅色)に変わる。梅酢の添加量と赤色含有率との関係を図10に示す。梅酢の効果的な添加量は1~5 ml/lで、それ以上に加えると色調が暗くなる。

表 5

番号 薬品量	No.1	No.2	No.3	No.4	No.5	No.6
炭酸銅 (g/l)	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
硫酸銅 (g/l)	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
梅 酢 (ml)	0	0.5	1.25	2.5	5.0	10.0

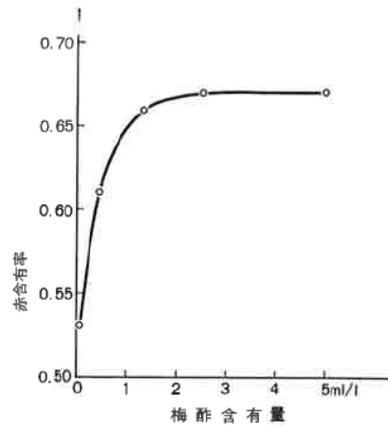


図 10

3.4 煮込み時間と煮色の变化

煮汁の組成の違いによる煮色の变化を調べた実験では、煮込み時間は従来の金工家の経験等を参照して一応1時間と定めた。しかし人によっては煮込めば煮込むなど良好な煮色が得られると言う。また実際に数時以上も煮込む場合もあるので、煮込み時間についても検討しておく必要がある。

煮汁としてM-2の組成(注14)のものを選り、混酸の研磨液(キリンス液)で表面を化学研磨した後、重曹で処理した着色試片について、煮込み時間を変えて実験した煮色の分光反射率曲線を図11に示す。図11で煮込み時間はそれぞれNo.1が30分間、No.2が1時間、No.3が2時間、No.4が4時間である。各試片の煮色の色調を比較してみると、30分間の煮込みでは色調は明るいが深みがない。

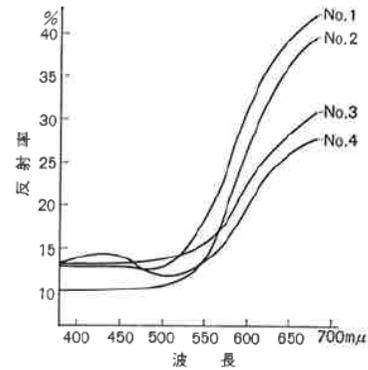


図 11

これはおそらく煮込みによる酸化皮膜が薄すぎるためと考えられる。1時間煮込んだものは、煮色の赤味が増しかつ色調に深みが出てくる。煮込み時間が2時間以上になると色調はますます深く暗くなるが、4時間以上煮込んでも特に著しい変化はみとめられない。

図11に示した各種試片について、視感反射率(肉眼の感光度分布に合わせたフィルターを使用)を測定して煮込み時間との関係をみると図12のごとくなる。

銅板に対する着色面の全反射率の比は色調の相対的に明るさに関係しているが、2時間以上煮込んでも明度はあまり変化していないことを示している。赤含有率と煮込み時間との関係を調べてみると、煮込み時間が増すにつれて赤含有率も増してゆく傾向があるが、視覚的には明暗(反射率)のほうが大きく影響する。

着色前処理として炭研ぎをほどこし、さらに炭粉で研磨した後、バフ研磨(鏡面研磨)を行ない、重曹で脱脂して大根の下し汁で洗ったものの煮色について、東芝製の色沢計で拡散反射率を測定し、煮込み時間との関係を

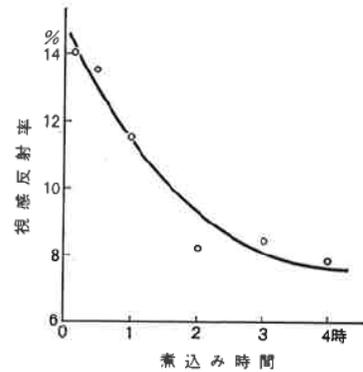


図 12

(注14) M-2 は一般に煮汁の標準とみなされている。

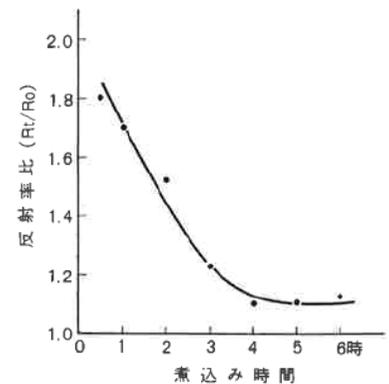


図 13

広い範囲にわたって調べてみた。着色前処理同様に鏡面研磨した銅板面の反射率を R_0 とし、煮込み時間を t とする着色面の反射率を R_t とするとき反射率比 R_t/R_0 と t との関係を図13に示す。図13に示されている内容は図12に示されているものと同じ意味を持っており、煮込み時間によって煮色の色調がどのように変るか（濃くなるか）を示している。いずれの場合にも煮込み時間が増すと煮色の明るさは濃くなるが、2～3時間以内での明度の変化が著しく、それ以上煮込んでも視覚的に大きな差は生じなくなる(注15)。色調については個人的な好みもあって一律には結論できないが、一般的に言って、従来言われているように1～2時間の煮込みでよいのではないと思われる。

3.5 表面構造と色調の変化

煮色仕上げの色調は前処理、特に煮色面の表面構造に関係した研磨法によって影響を受けることが、煮色仕上げの経験豊富な金工技術家によって確かめられている。この研究で行なった既述の着色実験においても、表面構造によって煮色の色調が微妙に異なってくるのがわかったので、表面構造と色調との関係を明確にする意味で2～3の実験を行なった。

標準煮汁の組成としてM-2のものをとり、3種類の研磨剤を用いて表面の粗さが異なる研磨面を作り、同時（1時間）に煮込んだ着色面の分光反射率曲線を図14に示す。曲線No.1は100番のサンドペーパーで研磨したものの、No.2は280番、No.3は400番、No.4はクレンザー研磨、No.5はウィノ

(注15) 感覚的な明るさというのは R_t に比例するのではなく、一般的に言って $\log R_t$ にだいたい比例する。したがって、図13の3時間以上の場合は、視覚的にはほとんど同じ明るさを与える。

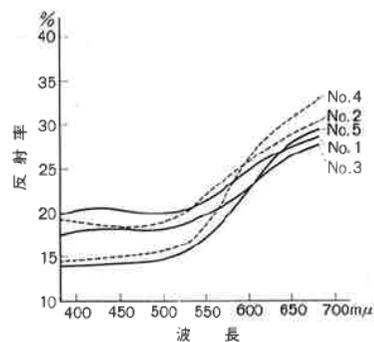


図14

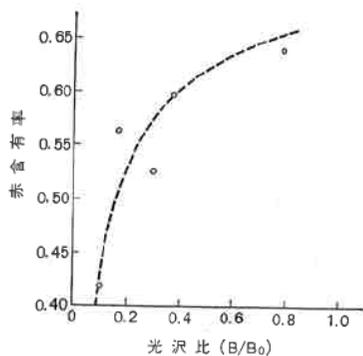


図15

ール研磨による前処理をほどこしたものである。図14に示されている各着色面の反射率曲線を比較検討してみると、粗く仕上げた面ほど反射率が大きくなっており、明るい色調を呈しているように見えるが、これは分光反射強度が拡散反射光（乱反射光）で測る結果である。実際肉眼でみる場合には鏡面反射光も同時に働くので、粗面研磨のものは暗い色調に見える(注16)。

図14に示した例について、赤含有率と光沢度の関係をみると図15のごとくなる。図15で

(注16) 物体の表面が平滑な場合には鏡面反射が強く感じられるが、凹凸面では鏡面反射が打ち消されて暗く見える。

はウィノール研磨面の光沢度を B_0 とし、それに対する光沢比 B/B_0 で示してある。光沢度が大きい、すなわち研磨した面の煮色は赤味が増している。着色前に金槌で表面を打って糙打ち構造面を作って煮色仕上げを行なう場合には、表面構造の影響が現われて煮色は少し暗くなり落ち着いた色調となる。

着色前の表面構造が着色の色調に影響することは煮色仕上げの特徴で、煮色仕上げを利用するうえで注意すべきことである。

3.6 銅および銅合金の種類による煮色の变化

煮色仕上げ法は銅と共に加飾合金である赤銅、四分一、黒味銅等の着色法として発達してきたものである。赤銅および四分一は金または銀を配合する高級銅合金で、その需要も特殊な用途に限られているので、この研究では建築材料として常用されている9/1丹銅（くいちたんど）、7/3黄銅および4/6黄銅を加えて煮色仕上げの実験を行なった。9/1丹銅はZnを約10%含みアメリカでcommercial bronzeと呼ばれる切削性の良い建築材料で、わが国ではJISのH3241で規定されている。4/6黄銅は約40%のZnを含むごくありふれた工業用材である。

銅合金の着色と共に銅板の種類による煮色の变化を調べてみた。煮色の色調は煮汁の性質、煮込み時間、表面処理等の影響を受けるので、純銅板でも製造方法、製造メーカー等の違いが煮色の色調に微妙に影響するかもしれないからである。以上に述べた諸実験の結果について順次説明することにする。

I) 銅板の種類による煮色の違い: 銅は溶解法によってタフピッチ銅、脱酸銅および無酸素銅の3種に分類されているが、建築材料および一般の成形材料として利用されている

のは脱酸銅である。脱酸銅は電気銅を反射炉で溶解する場合、最初に空気を吹送って銅中の不純物を酸化させて除去し、次に磷を加えて酸化した銅を脱酸還元して精錬するという工程を経て作られる。このような脱酸銅の製造法は伸銅メーカーによって異なることはないと考えられるが、銅板を製造する工程で伸展加工率、焼鈍の温度および時間等の違いがあると、仕上り銅板の結晶構造が異なってくるので煮色の色調に影響を受けるかもしれないのである。また、無酸素銅や電気銅の場合には、煮色の色調は脱酸銅とは当然違ってくることが考えられるのである。以上のような理由から、この研究では脱酸銅板については古河電工、住友電工、神戸製鋼の3メーカーの銅板と古河電工の無酸素銅板および電気銅箔について煮色仕上げを行ない比較してみた。

脱酸銅板の煮色は煮汁の組成、煮込み時間等の着色条件が等しい場合には、銅板のメーカーによる差はあまり認められなかった。実験に用いた銅板の結晶構造、不純物の種類と量等がメーカーによってほとんど差がないからであろう。

図16に古河電工製の脱酸銅と無酸素銅をクレンザー研磨し、M-2の煮汁で同時に1時間煮込んだ煮色面の分光反射率曲線を示す。

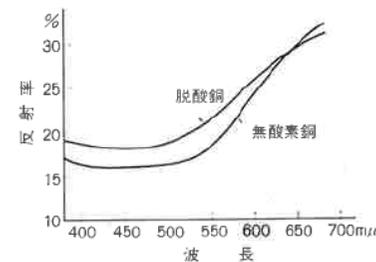


図16

赤含有率を求めてみると脱酸銅板の場合には0.60で無酸素銅のほうは0.65となる。肉眼の観察でも無酸素銅の煮色のほうが赤味が勝っている。無酸素銅は非常に軟かい銅板で手加工等に適するが、価格が高いため一般材料としては煮色に関する限り実用的でない。

電解銅の煮色仕上げは古河電工製の電解箔(厚み0.075mm)を用いて、標準煮液M-2で1時間煮込んだ。着色の結果は無酸素銅の場合と非常に似た色調のものが得られた。煮色仕上げに関する限り、電解箔の着色は有望である。

次に脱酸銅でロール加工板、焼鈍板、樋目板について煮色仕上げを行ない比較してみた。ロール加工板では結晶粒子がつぶれて流れ、繊維構造となっており、樋目板のほうは結晶が少しゆがみ滑り面が発生している程度の加工板である。焼鈍板はロール加工後約700℃で10分間加熱して再結晶させたもので結晶粒子は、比較的大粒に生長している板である。着色実験の結果は樋目板が少し暗い色になった程度であり差はなかった。ロール加工板と焼鈍板ではほとんど色調の差がなかった。これは、着色前処理の研磨を同じように行なった結果であり、煮色仕上げの酸化機巧は、着色面の表面構造に支配されることを示すものである。樋目板の場合は金錠による複雑な打撃跡が研磨後も残っていたものと思われる(打ち放し状態で脱脂して煮込んだ樋目板は必ず色が黒くなる)。

II) 黄銅の煮色仕上げ: 成形材料その他一般的な用途に用いられる黄銅材は機械加工に適した4/6黄銅である。4/6黄銅は耐食性が良いので現在では生地の色沢を活かした研磨仕上げで利用される場合が多いが、古い時代にはどぎつい光沢をもつ生地の色沢を嫌って、古色を着けるいわゆる古味(ふるび)着色が研究

されそのひとつの方法として黄銅の煮色仕上げが行なわれた。古代の黄銅の化学組成についての資料が乏しいのではっきり断定することはできないが、手打ち成形が容易だった点からみて大体、現代の7/3黄銅と似た組成であったのではないと思われる(注17)。しかし現在は7/3黄銅の用途は狭く、したがって生産量も少く、一般人の入手も比較的困難であるので、本研究では4/6黄銅と建築材として多量に使用されている9/1丹銅(ブロンズ板)を主にして煮色仕上げを行ない、7/3黄銅は少数例の比較にとどめた。

煮汁として純銅煮込み用のM-2液を用いて4/6黄銅板を煮込んでみると、初めの間は酸化が進行せず干渉色を現わす程度の皮膜しか形成されない。30分間ぐらい煮込むと表面に脱亜鉛現象が起こり、赤褐色のマダラな錆が生じ、煮色仕上げの稠密な酸化皮膜は生成しない。これは脱亜鉛現象によって亜鉛イオンが溶液内に溶出するためであろう。真鍮用として指定されているM-4の煮汁を用いても4/6黄銅の煮色仕上げは好結果が得られなかった。

9/1丹銅の場合には、純銅用M-2の煮汁で煮込んでも脱亜鉛現象はなく良好な煮色仕上げが得られる。ただし煮色の色調は、純銅板に比べると黒味の勝った褐色の色調となる。クレンザーで研磨しM-2の煮汁で30分間煮込んだ9/1丹銅板の煮色の分光反射率曲線を図17(No.1)に示す。なお9/1丹銅板の煮色の色調も、梅酢の影響を受けやすく、煮汁に2~3ml/l添加するだけでかなり赤味を増す。図17のNo.2は、M-2液に梅酢を2ml/l入れた場合の例である。

(注17) 江戸時代の銅合金にタンバコというのがある。これは現代のトンバック(9/1丹銅)を指すものと思われるが、その配合は銅と真鍮を等量ずつとなっている。これは当時の真鍮が7/3真鍮であったことを示している。

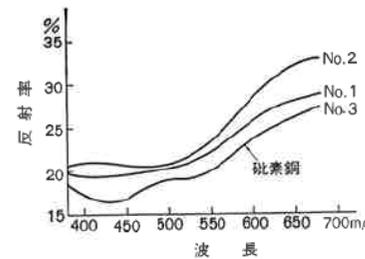


図 17

赤含有率はNo.1は0.50でNo.2は0.60である。したがって、9/1丹銅板では煮色仕上げによって、黒褐色から赤褐色にわたる着色が可能である。図17には砒素銅(砒素の含有量不明)の煮色仕上げの例も併記した。砒素銅の煮色効果は黒味銅(砒素含有量約0.5%)と大体同じである。

7/3黄銅については、詳しくは実験しなかったが、煮汁による着色は大体可能であるが、酸性の強い煮汁では脱亜鉛現象を起こす場合もある。7/3黄銅の色調は標準煮汁のM-2液では黄褐色となる(黄銅の煮色仕上げは2-1黄銅まで可能である)。しかし7/3黄銅は9/1丹銅と異なり、梅酢を入れると脱亜鉛現象を起こしやすい。なお、黄銅の煮色仕上げで注意すべきことは、純銅と一緒に煮込まないことである。黄銅のほうは悪い影響は受けないが、純銅の煮色が赤味を失って黒味の強い色調となる傾向があるので、注意を要する。

III) 赤銅および四分一煮色仕上げ: 赤銅はすでに述べたごとく銅色に変化をつける目的で平安後期頃に発明された裝飾用着色合金で、江戸時代までは烏銅(にぐるめ、黒味銅)に金を2~7%配合したものであるが、この実験では明治時代の組成に基いた赤色を用い、さらに金の配合量を増したCu-Au合金(紫金)を加えて煮色仕上げをした。

(カラー写真No.3参照)。

赤銅の煮汁は前記のM-8で、煮込み法は研磨脱脂後、約60℃の煮汁に入れ着色の具合を見て取り出して水洗し、着色ムラのある場合は炭粒と重曹で研磨脱脂して再度煮色に漬ける。このような方法を2~3度繰り返した後に煮込むという大変めんどうな仕上げ法である。

赤銅の煮色は江戸時代の烏金または烏銅の語義からわかるごとく、青黒色または紫黒色を示す。一般に、金の含有量が少く砒素の量が多い赤銅は青味が少なく、金量が多いものほど青味が増し、さらに金量が増すと紫色となる。図18に金含有量の異なる赤銅板の煮色の分光反射率を示す。No.1は金を30%配合した紫金の煮色で、No.2は金を20%配合した赤銅、No.3は金を10%、No.4は金を5.0%、No.5は金を3.5%、No.6は金を2.5%それぞれ配合した赤銅の場合である。どの赤銅の煮色も短い波長の青い光を比較的多く反射している。肉眼で見るとNo.1の紫金は紫色で、No.3の赤銅が最も青く見える。赤銅の煮色皮膜は純銅の場合と違って青黒色~紫色を示すので、CuOの割合が多いと考えられる。京都のDenzo Uno(宇野伝蔵)¹⁾教授によると、赤銅の色はCu₂O層による干渉色(Interference glimmerings)に基くものとされている。しかし、この問題は赤銅皮膜の構造についてもっと詳しく調べないと決定的なことは言われない。

四分一は、銅に20~60%の銀を配合した合金である。これは煮色仕上げによって純金のきらびやかな光沢を打ち消して銀面に曇りを生じさせる効果があり、厭銀(ろうぎん、またはおぼろぎん)の名がある。銀合金の着色効果が重んじられたのは、鎌倉時代に盛んになった禅宗の影響によるものと考えられる。

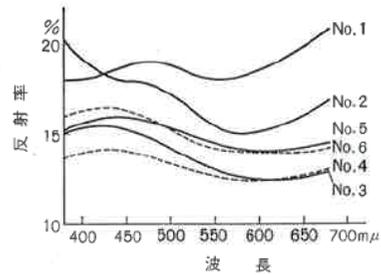


図 18

四分一の煮込み法は赤銅の場合と同様に手数のかかるものであるが、着色の色調は純銅や赤銅と異なり、9/1 丹銅に似た淡い黒褐色である。なお、四分一の煮色は銀の配合量によって著しく左右され、55~60%の銀の含有する白四分一（しろしぶいち）は煮込んでもわずかに着色して薄い曇りを生ずる程度であり、銀の量が 30% 程度少ない並四分一（なみしぶいち）は、かなり濃い褐色に着色する。白四分一と並四分一の間にある上四分一（うえしぶいち）（銀量40%）の煮色は両者の中間色を示す。

以上に述べた赤銅と四分一は、銅合金の中でも高級合金に属し一般材料としては使用できないが、建築の特殊内装等の高級銅材として利用する価値がある。

3.7 煮色皮膜の生成、構造および性質

煮色仕上げの方法および色調を中心とした煮色の現象論的観察については、3.3~3.6 にわたって概説したが、ここでは煮色皮膜の生成、構造、性質等について科学的な検討を加え、煮色膜皮膜の本質を探ってみた。

I) 煮色の反応

まず煮色皮膜の生成条件であるが、これは銅表面の緩慢な酸化によるものと考えられ、皮膜本体は酸化銅であるが、酸銅第1銅

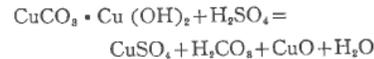
(Cu_2O 赤色) か酸化第2銅 (CuO 黒色) かによって皮膜の色調が著しく異ってくる。

ところで、煮汁中の化学反応は次のようなものが考えられる。

* 硫酸銅の作用



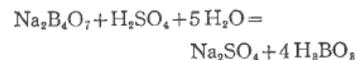
* 緑青中の炭酸銅の作用



以上の化学反応からみると、煮込み中の銅表面には Cu_2O と CuO が共に発生する可能性があるが、実際に硫酸銅と炭酸銅を配合した煮汁で煮込んでみると、煮色は黒褐色となり（前出図9参照）、煮色皮膜は主に CuO によって形成される。これは硫酸銅と酢酸銅を配合した煮汁の場合でも同様である（黒紫色）。

したがって、日本固有の煮色仕上げに不可欠の緑青の成分（不純物）の中には、硫酸の作用を弱める物質が含まれているように考えられる。この物質が何であるかは簡単に結論することはできないが、煮汁に食酢または梅酢を入れると Cu_2O の発生が多くなることから、日本緑青にもそれらに類似した物質が含まれているものと考えられる（注18）。

赤色の赤味を増すために標準煮汁に硼砂、明礬、梅酢、食酢などが添加されることはすでに述べたが、これらの物質も、おそらく銅の酸化を促進して CuO を発生させる H_2SO_4 の働きを抑制するように作用するのである。たとえば硼砂の場合には、



煮込み中に煮汁の中で実際に起こっている

（注18）日本緑青を造るときに食酢を用いるので、食酢中の不純物が作用するのかもしれない。

反応は、緑青中に含まれている正体不明な不純物の作用も加わって、非常に複雑であるように思われる。一般に銅塩の煮汁を用いた煮込み着色では、 Cu_2O の皮膜が出来ると言われているが、⁸⁾ 皮膜の色調からみて疑問であり、日本特有の緑青を用いる煮色仕上げの皮膜は Cu_2O と CuO の両者から形成されているものと考えられる。しかし煮色皮膜の化学組成、結晶構造等を明らかにすることは、煮汁の化学反応の検討からだけでは不可能である。また、煮汁中の反応する金属イオンも皮膜の組成や構造に強い影響を与える。Cu-Zn合金の煮色が黒褐色となり、Cu-Au合金の煮色は青黒色となるのも、異種の金属イオンの影響である。

II) 煮色皮膜の生長：煮色皮膜の生成の過程、構造、色調の変化等を深く調べる目的で、皮膜形成の初期を含めて煮色時間をいろいろに変えて実験した。標準煮汁 M-2 の場合を例にとると、煮込み時間と酸化皮膜の色調の関係は次のようになる。

研磨脱脂した銅板を沸騰煮汁中に2~3秒間浸漬すると銅板面は橙色となり、10~30秒間の浸漬では灰色を帯びた紅紫色または青色となる。約2~5分間煮込むと黄金色、さらに約10分間くらい経過すると黄褐色となり、それ以上の煮込みでは次第に赤味を増し、1時間程度で栗皮色の煮色となる。

以上のような煮色皮膜の色調の変化は、煮汁による銅面の酸化の機巧について重要な示唆を与える。すなわち、煮汁中で銅面に起こる酸化は比較的緩慢な酸化であり、銅表面には稠密な酸化皮膜が形成される。この皮膜は銅表面に平滑に密着しているが薄膜特有の干渉色を現わす。しかし、煮色薄膜の干渉色は、空中の酸化薄膜のように鮮明な色ではない。これは、煮汁中の酸化が室中の緩慢な

酸化よりも急激なため皮膜の厚みが一様でないことによるものと思われる。

煮込み時間が10分間以上になり、煮色皮膜の厚さが増して干渉色が現われなくなると煮色特有の色調が現われてくるが、日本の金属工芸で古来好まれている栗皮色 (reddish brown) にするには1時間以上、長い時には数時間煮込まなければならない。1時間ないし数時間煮込んだ仕上がり煮色の皮膜の厚さを知ることは、皮膜の構造や性質を知るうえに必要なことであるが、煮色皮膜の厚さの測定はかなり困難である。この実験では、鏡面研磨した銅板をM-2液で30分ないし6時間煮込み、煮色皮膜の断面を直接、顕微鏡で観察測定してみた。

煮色皮膜はかなり薄いために、光学顕微鏡による皮膜の厚さの測定はかなりむづかしいが煮色板をポリエステル樹脂で固定して皮膜の断面を研ぎ出させると、だいたいの厚みを測定することができる。

酸化皮膜の厚みを測定する方法としては、顕微鏡による直接測定以外にも、皮膜の電気抵抗の測定等種々あるが、ここでは酸液による皮膜の溶解時間と煮込み時間との関係を調

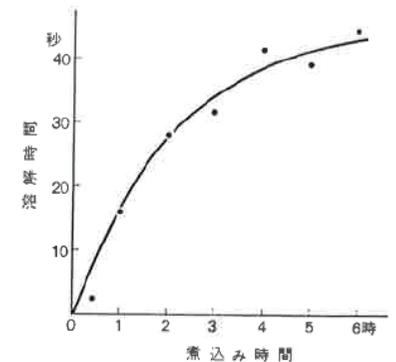


図 19

べてみた。5%のHCl溶液をスポイトに取り、その1滴を静かに煮色皮膜面に置いたとき、液滴下の皮膜が完全に溶解する時間（平均）と煮込み時間との関係を図19に示す。煮込み時間が長くなるほど溶解時間が長くなり、長く煮込むほど酸化皮膜が厚くなるが、煮込み時間が3時間以上になると、皮膜の厚みはほぼ一定に保たれて酸化がそれ以上あまり進行しないことを示している。このような皮膜の生長過程は顕微鏡による直接測定からも大体知ることができるが、薄い皮膜の場合は誤差が大きく厚みを正確に求めることは困難である。そこで、煮込みが3時間以上の皮膜の厚さを規準にとり、図20に示す溶解時間の変化量と皮膜の厚みの変化量とが正比例するものと仮定して薄い皮膜の厚さを算出し、煮込み時間との関係で示すと図20のごとくなった。以上の結果からみると、煮色の酸化皮膜は厚い場合でも5~6 μ で、普通に行なわれている1時間程度の煮込みでは、皮膜の厚さは2 μ 程度にすぎないものと推定される。

Ⅲ) 煮色皮膜の構造：酸化皮膜の構造を調

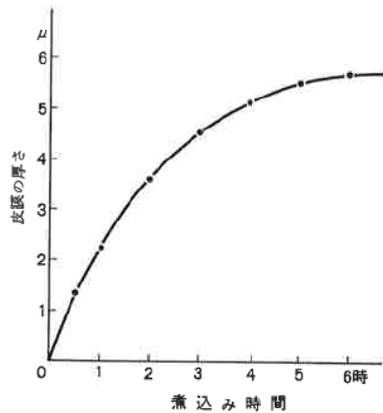


図 20

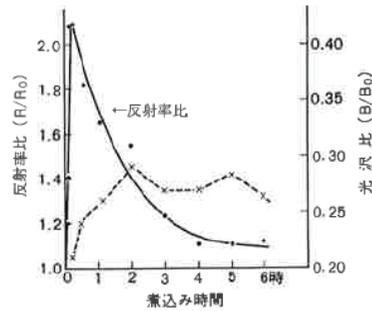


図 21

べるには、皮膜の光学的性質、電気的性質等から推論する間接的な研究法と、光学顕微鏡、電子顕微鏡、X線回折装置等を用いて皮膜の構造を直接調べる方法とがあるが、ここでは煮色の皮膜が薄くかつ銅板から剥離し難い等の点から、皮膜の光学的性質である反射率の測定、偏光顕微鏡による皮膜の性質の検討、電子顕微鏡による皮膜の表面構造の観察を行なった。図21は鏡面研磨した銅面をM-2の煮汁でそれぞれ1分間、2分間、5分間、10分間、30分間、1時間、2時間、3時間、4時間、5時間、および6時間煮込んだ煮色表面の反射率と煮込み時間との関係を示したものである。この反射率は煮色面に45°の方向から白色光線を当てて、面に対して垂直の方向から反射光の強度を測る、いわゆる拡散反射率であるから、反射面がなめらかなほど反射率は小となる。図21には煮込みしていない鏡面研磨の反射強度を1として、それに対する比で表わしてある。なお21図には光沢比と煮込み時間との関係も合わせ記した。これら図21の関係は煮色皮膜の形成について興味に富んだ示唆を与える。すなわち、煮汁の中に銅板を入れると数分間後に表面が著しく凹凸となり反射率が2倍以上に増加し、逆に光沢度が $\frac{1}{2}$ くらいまで低下する。これは銅

面が煮汁によって腐食されるためである。この腐食による表面の粗化は数分間後が最大で、その後は煮色面は次第に平滑になる。図21で煮込み時間が10分以上になると、煮込み時間が増すに従って反射率が低下し光沢度が増しているが、これは、煮汁に浸漬後、数分間すると酸化皮膜が腐食面を覆って腐食の進行を止め、その後は酸化皮膜が腐食による凹凸をならしながら厚く発達するためであると考えられる(注19)。このような煮色表面の凹凸の状況は、光沢比からはっきりと知ることができる。煮込み時間と光沢比との関係(点線)から、1時間以上煮込んだ煮色表面は大体等しい光沢度を示し、同じような平滑さになっていることを示している。煮色表面の構造を詳しく観察するために、A-1、A-2およびM-2の各煮汁の場合の煮色表面の電子顕微鏡写真を撮った電子顕微鏡はレプリカ法によるもので、煮込み時間別の表面の状態を写真5~16に示した。煮汁の種類によって多少の差があるようにも思われるが、皮膜表面の構造は大体同じである。煮汁に浸漬後10分間経過した表面は、各煮汁の場合ともに腐食による凹凸が目立っているが、1時間以上煮込んだ表面の状態はどの煮色の場合も平滑となり、非常に細かい結晶粒の間に比較的に大きい結晶が現われてくる。細かい結晶粒はCuOで、大きい結晶粒はCu₂Oの結晶粒で、偏光顕微鏡で偏光面を回転して観察するとCu₂O粒子は真赤に見え、その存在がはっきりとわかる。

写真17にM-2の組成に梅酢を2ml/lの割合で入れた煮汁で1時間煮込んだ煮色表面

(注19) 煮色面から反射して来る光は表面反射光(白色光)と、皮膜内に入り銅面から反射して出て来る光(色光)とあるが、拡散反射では表面反射光は弱く、反射率は主に皮膜を通った光によるので、皮膜が厚くなるほど吸収が増し反射率は低下する。



写真5 A-1液1分間煮込みの表面(×15,000)



写真6 A-1液10分間煮込みの表面(×15,000)



写真7 A-1液1時間煮込みの表面(×15,000)

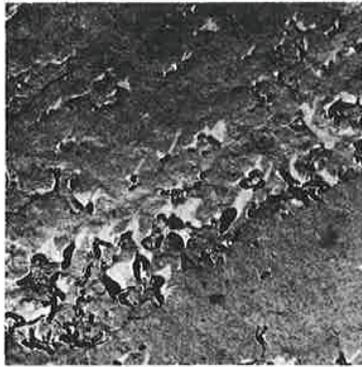


写真8 A-1液3時間煮込みの表面(×15,000)

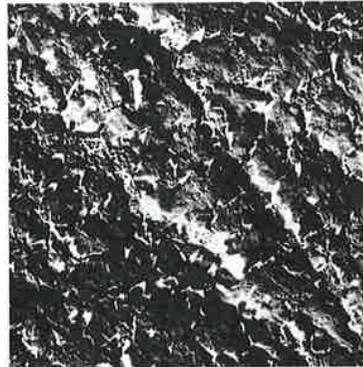


写真11 A-2液1時間煮込みの表面(×15,000)

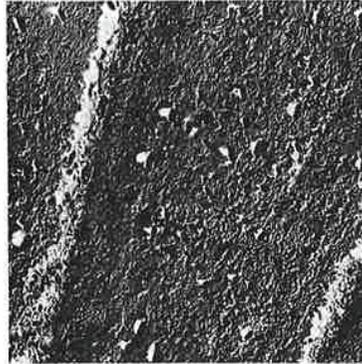


写真9 A-2液1分間煮込みの表面(×15,000)

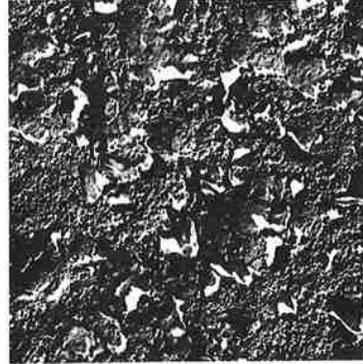


写真12 A-2液3時間煮込みの表面(×15,000)
Cu₂Oの結晶粒が見える。

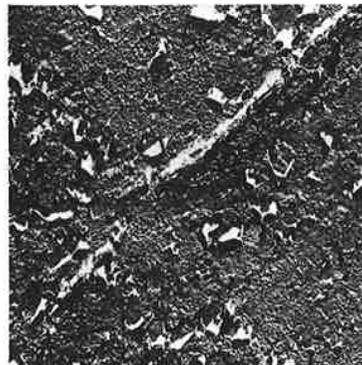


写真10 A-2液10分間煮込みの表面(×15,000)
(糸痕は前処理研磨のあと)

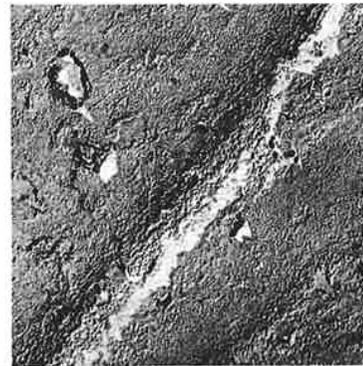


写真13 M-2液1分間煮込みの表面(×15,000)

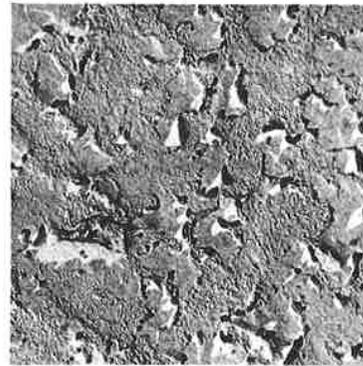


写真14 M-2液10分間煮込みの表面(×15,000)



写真17 梅酢入りM-2液1時間煮込みの表面(×15,000) Cu₂O結晶が重なり合っている。

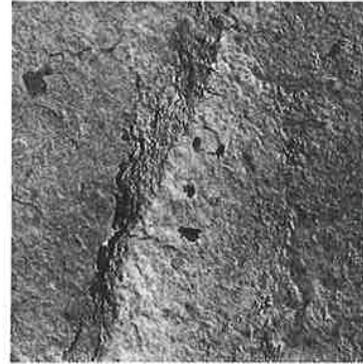


写真15 M-2液1時間煮込みの表面(×15,000)

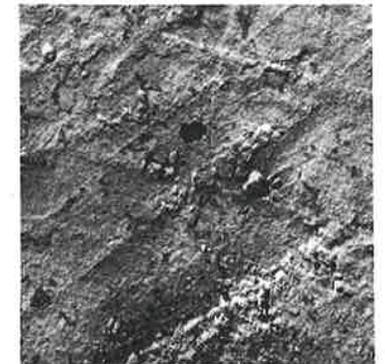


写真18 赤銅の煮色表面(×15,000)
糸痕は前処理研磨のあと。

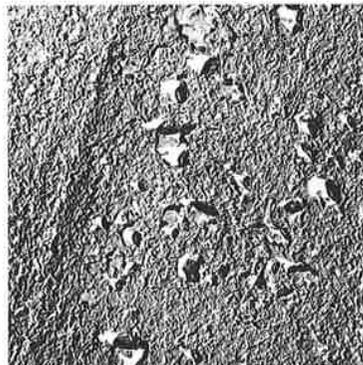


写真16 M-2液3時間煮込みの表面(×15,000)
Cu₂Oの結晶粒が見える。

の電子顕微鏡的構造を示した。表面は Cu₂O 結晶粒子が凸凹に重なり合った構造をしている。梅酢の働きによって煮色皮膜には Cu₂O の結晶粒子が多くなるが、表面の平滑性は失われる。事実、肉眼で見ても梅酢入りの煮色の表面は艶がないことがわかるのである。

写真18に金含有量2.5%の赤銅の煮色表面の電子顕微鏡的構造を示す。赤銅の煮色皮膜の構造は、金の含有量にはあまり関係なく平滑である。皮膜の表面には生成した Cu₂O の結晶粒子はあまり見られない。

煮色皮膜の光学的性質、偏光顕微鏡によるCu₂O結晶の観察、電子顕微鏡による煮色表面の構造観察、および煮色の色沢等の測定結果に基いて、煮色皮膜の概要を述べると次のようになる。すなわち、日本固有の煮色仕上げ法による煮色皮膜は、CuOとCu₂Oの種類の酸化銅から成り立っているが、両者は皮膜間に一様に混在しているのではなく、銅の素地に密着してCu₂Oの層が形成され、その上にCuOの層が形成される。このような銅の酸化は空气中で起こる緩慢な酸化と大体同じ機巧で行なわれるものとみることができると、Mott, Cabreraの研究⁹⁾によると、空气中の低温加熱による酸化は銅内部からの銅イオンの移動によって起こり、Cu₂Oは銅素地に密着して発生する。煮色皮膜が銅素地に強く密着しているのは、Cu₂O層を強く密着させているからである。

煮色皮膜におけるCu₂OとCuOとの量的な割合は、煮汁の組成、合金の種類等によって異なる。明礬、梅酢、食酢等を入れた煮汁による酸化では、Cu₂Oの割合が多くなり皮膜は赤味の勝った色調となる。着色素地に亜鉛を含む黄銅面の酸化はCuOの多い皮膜となる。また、金が配合されている赤銅では、皮膜上層のCuOの黒色に干渉色の青色が組み合って美しい青黒色を呈すると考えられる。

煮色皮膜には上述のごとく、煮汁の組成、煮込み時間、合金の種類等の条件によって皮膜の結晶構造、皮膜の厚さ、表面構造、色沢等を異にするさまざまなものが出るが、いずれの皮膜もCu₂O層を伸だちとして銅素地と強固に結合しており、付着力が大きい。布等に対する耐摩耗性も強いが、酸、アルカリ、塩分等の水溶液には侵されやすいので、透明樹脂による保護塗装が必要である。長期間の曝露試験をしていないので断定することはで

きないが、アクリル樹脂塗料(インクラック等)が保護塗膜としてすぐれているようである。

4. 加熱着色法

銅の加熱着色には各種の方法があるが、日本では高温酸化によって銅器の表面に酸化第1銅(Cu₂O)の錆層を形成させる方法が行なわれてきた。着色の色調によって緋銅、朱銅および紫銅と呼ばれているが、いずれも高温の火力によって発生するものであるから、一括して火銅色と総称されている。火銅色着色は主に青銅器の着色に応用されているが、銅器の着色にも一部利用されている。

この研究では、日本で行なわれてきた高温酸化による銅の火銅色着色法および実用的に有望な低温酸化^(注20)による銅着色法について述べる。

4.1 低温加熱による酸化着色

この着色は銅器を空气中で150°—200°Cの比較的低温度で加熱し、銅の表面に極薄の酸化膜を形成させて着色するもので、Corrosion Colorsと呼ばれてヨーロッパ諸国で研究されている⁹⁾。Corrosion Colorの色は銅表面に形成される酸化第1銅(Cu₂O)薄膜による光の干渉色で、銅表面の酸化の進行に伴って次の5段階に分かれて発色するとされている。

- 1st: Yellowish brown orange, reddish brown orange, pinkish red, violet, steel white, brass yellow, dark yellow
- 2nd: Orange, pinkish red, bluish green.
- 3rd: Flesh red, pale bluish green.
- 4th: Grayish red, grayish lilac.
- 5th: Dull gray.

低温酸化による干渉色は、銅表面の研磨脱

(注20) 高温加熱と低温加熱の区別は一応300°Cを境として、300°C以下の加熱を低温加熱とした。低温加熱では銅素地の焼鈍効果はほとんどない。

脂を完全にし、かつ温度が酸化表面に均等に分布するように加熱すれば比較的簡単に得られる。今度の実験では600Wの電熱器の上にアスベスト板を敷き、その上に銅板をのせて加熱した。加熱温度の調節にはスライダックを用い、酸化表面の温度は鋭敏な熱電対温度計で測定した。

表6に酸化温度198°—200°C^(注21)の時の酸化時間と酸化面に現われた第1段階の色調との関係を示す。また図22にこれら干渉色の分光反射率曲線を示した。

表 6

時間(分)	3.0	4.0	5.0	6.5	10.0	15.0
色	黄橙	橙赤	赤紫	紫	鋼灰色	黄金色

銅の酸化薄膜(Cu₂O)の厚さと干渉色の色調との関係については、CampbellとThomas¹⁰⁾が研究し、表7のような結果を得ている。

表 7

Color	Thickness (Å)
Light brown	190
Light reddish brown	230
Red	260
Purple	340
Violet	485
Bluish—violet	520
Grayish—blue	

Campbell & Thomasの表から、銅の酸化薄膜の厚さを知ることができる。表6に示した干渉色について厚さを求め、酸化時間との

(注21) 電源の変動および加熱表面のまわりの気流の変化などによって2°C程度の変化がある。

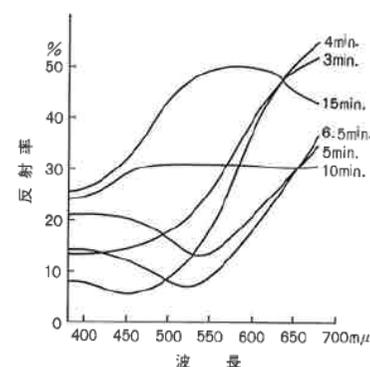


図 22

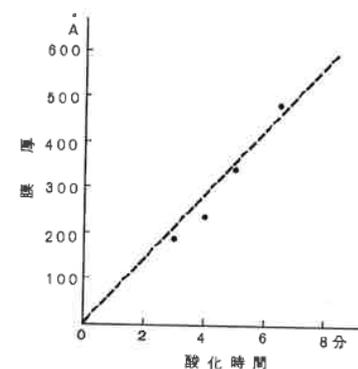


図 23

関係をみると図23のごとくになった。このようなごく薄い酸化皮膜では、酸化皮膜の生長は大体、時間に正比例していると思われる。

なお、銅の加熱酸化については、熱処理によるスケールの損失を防ぐうえから、これまでに詳しい研究がたくさんなされている。銅の酸化皮膜の生長(酸化速度)については、酸化温度、酸素濃度等の関係が詳しく実測されている¹¹⁾。また、銅の酸化皮膜の組成についての研究も多数あるが、比較的低温の場合の酸化薄膜については、240°Cで形成させ

た酸化皮膜を電解法で調べた Cruzan と Miley の研究¹⁴⁾がある。これによると、酸化皮膜の厚さが400Å以下のときは皮膜の組成は全部Cu₂Oから成るが、400~800Åの厚みになると部分的にCuOが発生し、800Å以上の厚みに生長した皮膜では表面がCuO層に覆われる。しかし、このCuO層の厚さは150Åを超えない。

銅の酸化皮膜に関する上述の研究から、低温加熱による酸化着色の皮膜はCu₂OとCuOから成る非常に薄い層から形成されていることがわかる。酸化銅の薄膜は銅素地との密着が良く、また布地の強い摩擦にも耐える性質をもっているが、膜厚が非常に薄いので、水分、塩分その他に対する耐食性は劣っている。したがって、干渉色による着色を実用に供する場合には、着色面をアクリル樹脂等による透明塗料で被覆する必要がある。

低温加熱による薄膜着色の表面をアクリル系の透明塗料（インクラック）で約20μの厚さに被覆してみると、他の着色法では得られない鮮やかなpinkやpurpleの色が消失して赤褐色に変色する。これはアクリルの塗膜が短い波長の光を吸収するために、塗膜を透過した光の波長分布が赤褐色の分布と同じようになるからである。紫~青の干渉色はアクリル塗料で消失するが、橙赤色、銅白色、黄銅色等は保存される。

低温加熱による薄膜着色は、色調は鮮明であるが実用性には問題が多いので、酸化時間を30~60分間に延長して厚い酸化皮膜を形成させ、その場合の皮膜の色調、性質等を調べてみた。

加熱温度200~250℃で前処理をした清浄銅板を10~30分間空気中で加熱すると、すでに述べた煮汁着色に似た赤褐色~紫黒色の酸化皮膜が得られる。酸化皮膜の色調は、加

熱温度と加熱時間で異ってくるのはもちろんであるが、前処理の研磨状態すなわち酸化面の表面構造によって、酸化膜の組成および構造が非常に異ってくることは注目すべき現象である。たとえば、同一条件で酸化させても、粗い研磨面ではCuOが多くなって褐色を示し、銅素地との密着性が乏しい皮膜が得られるが、平滑に鏡面研磨した面にはCu₂O層が発達して赤褐色を呈し、銅素地と強固に密着した皮膜が得られる（カラー写真No. 4参照）。

低温長時間加熱(200~250℃, 10~30分間)で鏡面研磨面に形成する酸化皮膜は、色調、密着性等の性質が煮色仕上げによる煮色皮膜と酷似しており、この着色法は実用化を考慮してみる価値がある。

4.2 高温加熱による酸化着色

日本では銅は赤金(あかがね, reddish metal)と呼ばれているためか、銅が赤く着色することが望まれてきたようである。そのために、煮色仕上げ法においても特に火銅色着色法が研究されたのである。しかし、本当に真赤な銅の着色を実現するには、ほとんど全部がCu₂Oから成る皮膜を形成させなければならない。

銅の表面にCu₂O層を形成させる最も簡単な方法は、銅を空気中で高温で加熱することである。日本で従来行なわれてきた緋銅、朱銅、紫銅の着色法も高温加熱法であるが、銅面にCu₂O層を作り出すのに2つの手段がとられてきた。その1つは、主に青銅器(鋳造品)の着色に用いられる方法で、銅器を溶解しない範囲内で赤熱して表面に銅の酸化物を形成させ、それを空気中で放冷する。すると、銅器の表面には素地に密着して赤色のCu₂O層その外側に黒色Cu₂Oの層が形成される。外

側を被覆しているCu₂O層をていねいに研磨して除き、赤色に仕上げる(Cu₂O層の一部を意識的に残し、赤~黒のマダラに仕上げる場合もあり斑朱銅と呼ばれている)。

他の方法は、純銅の着色に利用されるもので、銅器を900℃以上に加熱して銅表面に酸化膜を形成させ、これを水中に投入して急冷する。すると銅表面に真赤なCu₂O層が形成される。水中に投入する前に銅器の温度が低下して(400~500℃)銅面をCuO層が覆っている場合でも、水中に投入するとCuOが還元されてCu₂Oとなる。高温加熱~水中急冷法による緋銅(朱銅)着色法も比較的簡単な着色法であるが、実用上最も大きな難点は高温加熱によって銅素地が焼鈍され軟化することと、急冷の際に変形を起こすことである。

加熱温度をできるだけ下げることと、水中急冷を避けること、温度の低下に伴うCuOの発生を如何にして防止するかという点から、緋銅着色法の改良が研究され、高温時における銅面の酸化を抑制する目的で酸化遅緩剤の使用が行なわれるようになった。酸化遅緩剤として普通に用いられているのは硼砂である。硼砂の飽和水溶液を銅面に塗布して加熱すると、空中放冷でも美しい紅色の皮膜が得られる。

以上に述べた高温加熱による緋銅着色法は、日本では明治の中頃に研究され、明治30年頃には朱銅色の銅器を輸出していたのである。なお、高温加熱による緋銅(朱銅)着色法については、鋳金家の内藤春治氏(東京芸術大学名誉教授)が東京美術学校時代に詳しく実験研究¹⁵⁾を行なっている。この研究によると、色調が鮮明で銅素地との密着の良い緋銅(朱銅)は、表面に酸化遅緩剤を塗布していない場合は、900℃以上の高温で急激に

加熱して水中で急冷して得られる。加熱は急激、短時間のほうが良く、1063℃で酸化面が冴える(酸化面でCuとCu₂Oの溶体が生ずる)とき、取り出して急冷すると鮮明な紅色の緋銅着色が得られる。これより加熱時間が長かったり、加熱温度が高いと色調が暗くなり朱銅または紫銅となる。また、銅素地に酸化遅緩剤である硼砂を塗布した場合には、800℃前後で急激に加熱した後に空中で放冷すると鮮明な緋銅着色が出来る。この場合にも、800℃より加熱温度が高くなったり加熱時間が長くなると、着色の色調は暗色を増した朱銅、さらに暗い紫銅となる(カラー写真No. 5参照)。

4.3 緋銅、朱銅および紫銅の皮膜の色調と構造

緋銅、朱銅の着色に関する内藤春治氏の研究は、高温加熱による銅の酸化過程を知ろうえても貴重な資料となるものであるが、幸いにも同氏の行なった緋銅、朱銅および紫銅の着色標本が現在、多数保存されているので、これらの着色標本について、色彩の特長、酸化皮膜の構造等を調べてみた。

図24に緋銅、朱銅および紫銅と称されている高温酸化皮膜の分光反射率曲線を示す。これまでわが国の金属工芸の分野では、鮮紅色(緋色)の酸化皮膜を緋銅、緋銅より明度の低い赤色(古代朱色)のものを朱銅、朱銅よりもさらに暗色で肉眼で紫色に見える皮膜を紫銅と、それぞれ区別して呼んでいる。しかし、実際に高温酸化の着色をしてみると、酸化皮膜の色調はそれぞれに違っており、また明暗の度も連続的で緋銅、朱銅、紫銅の区別を厳密につけることは不可能である。このことは図23に示した分光反射率曲線の状態にも現われており、分光反射率曲線の形からは色

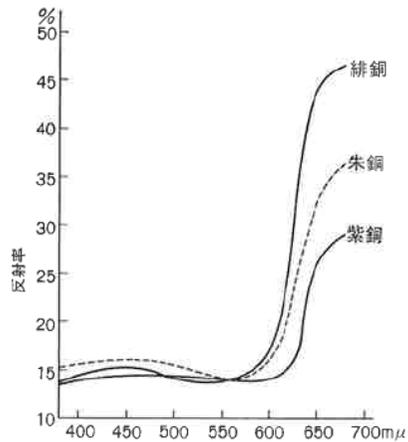


図 24

調をはっきりと区別することができない。しかし概括的にみて、長い波長の光を強く反射する皮膜ほど赤の彩度がまさり、また明度も高くなるので赤の色調は鮮明になる傾向を示している。

銅の高温酸化皮膜の色調の違いを生じる原因としては、1) Cu_2O 中の CuO (黒色) の混在率が違っている、2) Cu_2O 層の厚さが違っている、の2つが考えられる。1) および2)を確認するために緋銅、朱銅、紫銅と呼ばれている各種の色調の高温酸化皮膜について、金属顕微鏡型の偏光顕微鏡を用いて皮膜の構造を調べ、膜厚を測定してみた。

偏光顕微鏡の偏光子を回転させながら酸化銅の皮膜を観察すると、 Cu_2O の結晶は真赤な粒子に、 CuO の結晶は黒い粒子に区別されて見え、対物レンズを上下に微動させると皮膜の表面から内部の結晶状態まではっきりと調べることができる。写真19に紫銅表面の顕微鏡構造、写真20に同一個所の偏光顕微鏡写真を示す。偏光顕微鏡によって観察したと

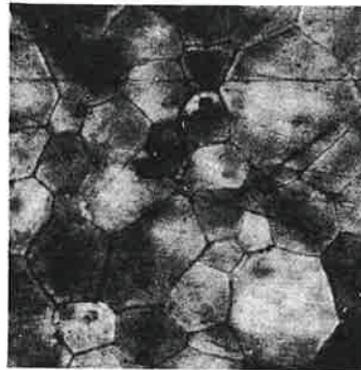


写真19 偏光顕微鏡でみた紫銅 (Cu_2O) 結晶の表面 ($\times 100$)

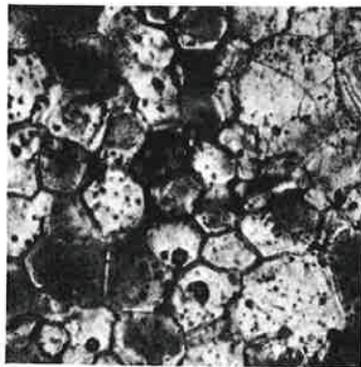


写真20 偏光顕微鏡でみた紫銅 (Cu_2O) の結晶内部 ($\times 100$)
写真19と同一個所、黒い粒子は CuO

ころによると、銅の高温酸化皮膜の構造は次のようになっている。1) 色調が鮮明な皮膜ほど Cu_2O の結晶粒子が多く、また Cu_2O の結晶粒子が微細となっている。緋銅と言われる皮膜の Cu_2O 粒子の大きさ(直径)は大体 2μ 以下で、朱銅の結晶粒子の大きさは $10\sim 20\mu$ 、暗色の紫銅では 30μ 以上のものが多い。2) 色調が鮮明な皮膜ほど膜厚が薄い。緋銅の膜厚は 10μ 以下、朱銅の場合 $15\sim$

30μ 、紫銅では 40μ 以上となっている場合が多い。3) 黒色の CuO の混在率は皮膜の厚さにはあまり関係ない。以上のような検鏡の結果によると、緋銅、朱銅、および紫銅の結晶構造には根本的な違いがなく、主に膜厚の差によって色調の違いが現われることがわかる。

次に図24に示した例も含めて、高温酸化皮膜の膜厚を、煮色皮膜の場合と同じように顕微鏡で測定し、色調の明るさの要素となる視感反射率と膜厚との関係を見ると、図25のごとくなる。なお図25の反射率は、いちばん明るい緋銅を 1.00 とし、それに対する比で表わ

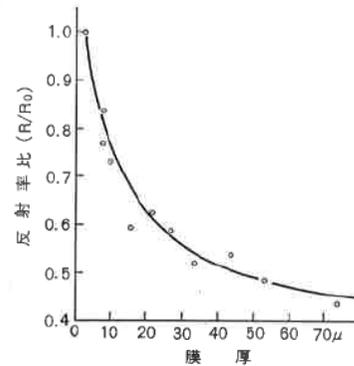


図 25

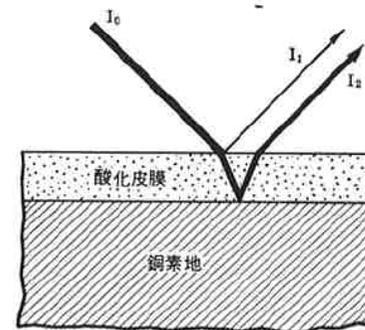


図 26

してある。この図から皮膜の明るさは膜厚によって左右されることがはっきりとわかる。酸化皮膜、特に Cu_2O 層の明るさは、一般の物体色と同じように、入射光(白色光)が皮膜を透過する際に吸収される量によって決定される。皮膜による発色機巧の模型を図26に示したが、ここでは I_0 は入射光の強さ、 I_1 は表面反射光の強さ、 I_2 は皮膜を透過して出来た色光の強さで、 I_2 は皮膜に吸収された部分である。 $I_0 = I_1 + I_2 + I_3$ で $I_0 > I_1 + I_2$ 、また拡散反射(乱反射)の場合は $I_1 < I_2$ であるから、皮膜の色の明るさは I_2 によって決定される。皮膜がもし赤色フィルターのよう単一構造板であると仮定すると、皮膜の厚さを x とし、 $I_2 = I_0 e^{-kx}$ (k は吸収係数) の形の吸収方程式によって表わすことができる。この場合 I_2/I_0 が反射率である。したがって、 $\log R = -kx$ となる。図25に示した反射率は I_2/I_0 ではなく、いちばん明るい緋銅面に対する相対値であるが R に正比例する量であるから、これらの値の対数値を求めて膜厚との関係を探ってみると図27のごとくなる。両者は大体直線的な関係をしており、高温酸化皮膜の構造が比較的簡単であることを示している。ただし、この直線的な関係は、緋銅の部分と朱銅および紫銅の部分とは k

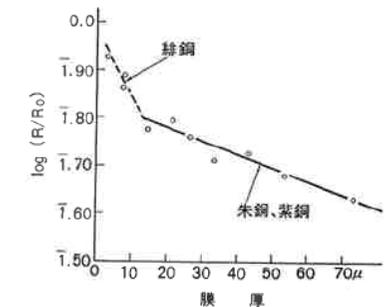


図 27

の値を異にする。これは Cu_2O 結晶の粒子構造に基くものである。すなわち、緋銅の皮膜は Cu_2O の微細な粒子が多数重なり合った構造であるが、朱銅および紫銅のような厚い皮膜では、 Cu_2O の結晶も大きく生長して、結晶粒があまり重なり合わず結晶粒の単層または2重に重なる程度の単純な構造を有している。このような Cu_2O の結晶の粒子構造の違いは、加熱温度と加熱時間によるものと思われる。温度を高くして加熱時間を短くすると Cu_2O の微結晶が多数発生した状態のままの皮膜が得られ、加熱時間を増すと Cu_2O の結晶粒が大きく生長するのである。

次上述べた銅の高温加熱による酸化着色は、色調が非常に鮮明な緋色や朱色を呈するので、美術工芸的な着色として注目されるが、高温処理のため銅素地が焼鈍され機械的強度が極度に低下するので一般品に応用することは困難であり、他の酸化法が研究されている（著者が開発しつつある低温加熱着色法もそのひとつである）。

5. 硫化着色法

日本では銅の硫化は古くは赤銅、四分一等に古味をつけるため（古手法）^(注22)に行なわれたもので、硫化が着色として本格的にとりあげられるようになったのは明治以後のことである。したがって、硫化着色には日本固有の方法は発達せず、材料的に多少の差はあるが、大体ヨーロッパ式の方法が広まっている。

日本においては、硫化着色法は着色物の対象によって、はっきりと2つに分かれている。製品が比較的小さくかつ形状が複雑で規格性の乏しい美術工芸の分野では、硫化加里

(K_2S) を中心とした湿式（浸漬、塗布）の硫化着色が行なわれ、大形の規格品の多い建築の方面では五硫化アンチモン (Sb_2S_5) による乾式（粉末ブラッシング）の硫化着色が行なわれている。これら2つの方法にはそれぞれの得失があり、着色の経済性とも関連している。

5.1 湿式による硫化着色

美術工芸の分野では、銅の硫化着色には硫化加里溶液が用いられている。明治時代には温泉の湯花（硫黄、硫化加里、硫化ソーダ、泥等の混合物）を用いたらしいが、現在は家庭用の温泉剤として市販されている硫化加里の濃溶液（約10%のカルシウム添加）が使用されている。610 Hap（むとうハップ）その他の商品名で数種売り出されているが、いずれも硫化加里を主成分とするもので硫化着色に適している。

硫化加里溶液で銅器を硫化着色する場合には、610 Hap 液を使用する場合で言うと、原液では濃すぎるので目的に応じて10倍以上に希釈して常温で使用するのが便利である。着色の技術としては、単なる浸漬は避けてブラッシングで仕上げるべきである。この場合、胴摺刷毛を用いると美しく仕上げるができる。また、細い真鍮ブラシで仕上げても良好な結果が得られる。このようなブラッシング処理は、硫化皮膜を銅素地に強固に付着させ色ムラのない均等の色調を得るうえに必要なである。ブラッシングの際の硫化を促進する方法として、重曹の併用が効果がある。重曹を硫化加里溶液に入れると硫黄を分離して黄白色の沈殿を生ずるので、溶液中には入れないでブラッシングのとき重曹を刷毛にまぶして用いる（着色液の中に重曹を混入すると硫黄が分離沈殿して着色能力を低下させるので注意を要

する）。

硫化加里溶液による硫化は溶液の濃度によって著しく影響される。610 Hap 等の家庭温泉剤では、黒色に仕上げる場合は原液を5～10倍に希釈して用いるのが適当で、黒色よりも明るい紫黒色、赤紫色、赤橙色、黄橙色等の色に仕上げる場合には、原液を20倍以上100倍ぐらいまで希釈して用いるとよい（カラー写真No. 5参照）。また、非常に希薄な溶液（ K_2S の濃度で1～2 g/l 以下）では適当に加熱した着色流の中でブラッシングするか、動揺させながら浸漬する。

硫化加里の希薄溶液を用いて、銅面に極く薄い硫化皮膜を形成させると（ブラッシング法でも浸漬法でもよい）、酸化薄膜と同じような干渉色が得られる。図28に硫化加里溶液のブラッシングによる硫化着色標本の分光反射率曲線を示す。橙赤色は干渉色である。

硫化加里溶液によって生じる硫化銅は Cu_2S と CuS の2層から成ると考えられるが (Cu_2S は銅素地に密着し、 CuS はその外側を被覆)、酸化皮膜の場合のような詳しい研究がないので確かなことはよくわかっていない。しかし、ブラッシングによる硫化銅の皮膜の外観は酸化銅の皮膜によく似ており、非常に平滑で稠密な構造をもっている。写真21にブラッシングによる硫化着色表面（黒色）電子顕微鏡写

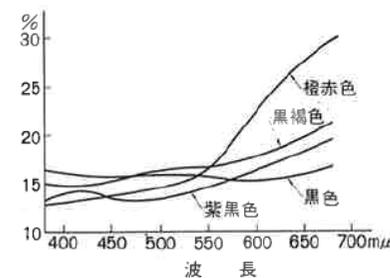


図 28

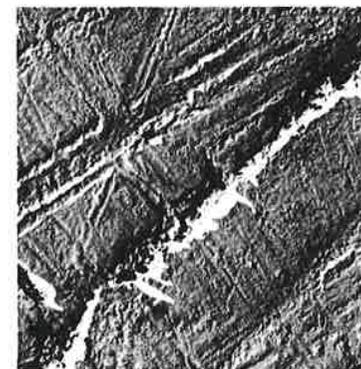


写真21 610 Hap 液による硫化着色表面 (15,000) 乗扱は研磨のきず

真を示す。表面の条痕が多いのはブラッシングによる刷毛目である。

銅は硫黄に対して非常に敏感であり硫化しやすいので、硫化着色の後処理は入念でなければならぬ。硫化面をブラシでよく水洗いした後に清浄な布でふき取る。そのままに長く放置すると皮膜にカブリや色ムラが生じやすいので透明塗料で塗装する必要がある。

硫化加里溶液は純銅品の硫化には適しているが、建築材料として需要の多い9/1丹銅および4/6黄銅の硫化には不適當であるので、建築金物の着色には後述の乾式硫化法が採用されている。

湿式による硫化着色法には、硫化加里溶液以外に、次亜硫酸ソーダと酢酸鉛の混合溶液中で加熱硫化する方法、硫化バリウム溶液中で加熱硫化する方法等、数種類の方法がある。これらの中で、小型の製品の着色として面白いのは次亜硫酸ソーダと酢酸鉛の混合液（次亜硫酸ソーダ 20～250 g/l、酢酸鉛 18～40 g/l）による硫化である。この硫化法は以前ドイツで Dr. Gross¹⁴⁾ によって研究されたもので、鮮かな青色の着色が出来る。Dr. Gross によると、着色液の組成は次亜硫酸ソ

(注22) 硫酸銅、硫黄粉、および焼塩を酢で混和して銅器の表面に塗布した後洗滌する。銅面は硫化して黒色と呈する。これが古手法である。

ーダ 240g, 酢酸鉛 25g, 重亜硫酸カリウム 30g, 水 1l で, 着色温度は 20℃ ぐらいが良いとされているが, この着色液は配合比をかなり変えても同じように着色できる. この実験では次亜硫酸ソーダ 65g, 酢酸鉛 18g, 水 1l の配合比で, 液温を約 60℃ に保って浸漬した. 数分間の間に黄橙色, 橙赤色, 紫青色, 濃青色, 淡青色, 灰白色 (Nickel tints) 等の鮮明な着色ができる. 最近 Hold と Wurd¹⁶⁾ は多種類の酸を添加することによって着色液の改良をはかり, 着色の多様性を生み出した. これらの着色の色は, 溶液中に生じた硫化鉛 (PbS) が銅表面に薄膜となって付着し, その薄膜によって生じた干渉色であると言われている. この着色は銅の着色よりはむしろ硫化鉛の付着であるから, 9/1 丹銅, 4/6 黄銅も銅と同じように着色される.

次亜硫酸ソーダと酢酸鉛の混合液による着色は, 空気中の低温加熱着色よりもすぐれた発色をなし, また他の方法では得られない青色着色ができ, 保護塗料をほどくとも酸化着色の場合のように変化しない. しかし残念なことに, この硫化鉛の皮膜は時間の経過と共に (3 カ月~6 カ月) 変色し, 汚い褐色となる (耐光性が弱い) ので実際の着色に利用するには問題がある.

5.2 乾式による硫化着色

日本で 5 硫化アンチモンによる硫化着色 (硫化いぶしと呼ばれている) が大規模に行なわれるようになったのは第 2 次大戦後, それも今から十数年前頃より銅材が建築材として多量に使用されるようになってからのことである. したがって, この硫化いぶし法はヨーロッパ諸国の技術を導入したものである.

5 硫化アンチモン (Sb_2S_3) を用いる硫化いぶしには, 細かく分類すると次のような方

法がある.

1) 5 硫化アンチモン 3 部と酸化鉄 (紅殻) 1 部の混合粉末にアンモニア水または硫化アンモニウム ($(NH_4)_2S$) を加えて練って泥状にしたものを銅製品の表面に塗布し, 乾燥した後一晩経ってから軟かい刷毛でブラッシングして調色する. この方法はドイツで行なわれている¹⁶⁾.

2) 5 硫化アンチモンと硫黄細末とを等量ずつ混合し, アルコールでよく練って泥状にし, これを軟かい刷毛で銅製品の表面に均等に塗布し, 乾燥後ブラッシングして調色する. 仕上げ色の濃淡に応じて, ブラッシングの時に硫化促進剤 (初めに塗布した 5 硫化アンチモンと硫黄細末の混合粉末にグラファイト細末を加えたもの) を用いる¹⁷⁾.

3) 5 硫化アンチモンを水 (アルコールを加える場合もある) でよく練って泥状にしたものを銅製品の表面に均等に塗布し, 乾燥後ブラッシングによって調色する. 調色に用いる硫化促進剤としては, 5 硫化アンチモンに適量のグラファイト細末を配合したものを用いる.

以上の 1), 2) および 3) の硫化いぶし法は, 根本的には同じであるが, 技術的にはそれぞれに熟練を要する. 薬剤の使用法では 3) がいちばん簡単なもので, わが国の建築金物の硫化いぶしには, 主にこの方法が用いられているようである.

ところで, 西ドイツ等では 5 硫化アンチモンによる乾式の硫化いぶし法は, 仕上げに要する作業工程の数が多くコスト高になる (人件費が高くなるため) ので, ほとんど利用されていないと言われている¹⁸⁾. しかし, わが国では欧米諸国とは異なる理由によって人件費の高い乾式の硫化いぶし法が行なわれているのである. その理由というのは, わが国

の建築工業の未熟さによるもので, 建築金物の輸送取り付け, および保守維持の過程で人為的な事故による着色面の破損, 汚染, 変色等が起り, 最終段階 (納期) で着色の再調整が必要となることである. 取り付け後の建築現場で再調整の可能なものは乾式の方法以外にないのである. なお, 5 硫化アンチモンによる硫化いぶし法は, 作業者の健康管理のうえで特に問題になるようなことがないことと, 建築材料として重視されている 9/1 丹銅 4/6 黄銅および青銅の着色に適していること

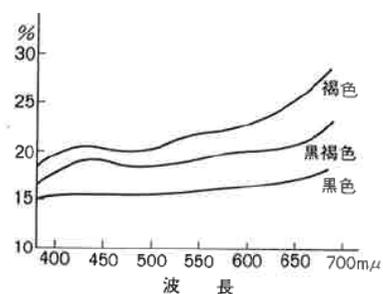


図 29

も, この方法が盛んに利用されている大きな理由である.

5 硫化アンチモンによる硫化いぶしは, 建築用材のような大型製品の着色には非常に有効な着色法であるが, 色調の種類が黒褐色系の淡, 中, 濃の 3 種類程度しかないことが欠点である. 図 29 に 3) の方法による硫化いぶしの淡色, 中間色, および濃色の着色標本の分光反射率曲線を示した.

写真 22 に硫化いぶし面の電子顕微鏡写真を示す. 硫化いぶしによる硫化銅の皮膜も平滑で稠密な構造をもっていることがわかる. なお, 硫化いぶしの表面には, 着色仕上げ後に清浄な布でふき取った後も 5 硫化アンチモン

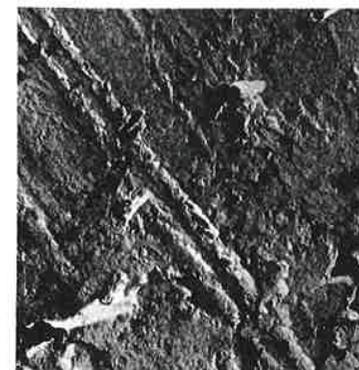


写真 22 5 硫化アンチモンによる硫化いぶし表面 (×15,000)

の粒子やグラファイト粉末が残留していることを示している. これは硫化いぶしの後処理について重要な示唆を与える. すなわち, 5 硫化アンチモンの粉の残留は硫化面に黒点の発生をもたらす危険があり, またグラファイトの付着は後処理として行なう着色面の保護塗装の塗膜の付着力を著しく低下させる原因となるからである.

6. 人工緑青法

日本における人工緑青の需要は, ごく最近までは美術工芸の分野に限られていた. 建築方面の需要も小規模のものが多く, 着色技法は美術工芸的な手工芸の技法に準じて処理されていたにすぎない.

このような状況下のわが国で, 人工緑青の方法および技術のうえで画期的な出来事が起こった. それは 1964 年以来, 建設が進められている皇居の新宮殿造営に当り, 宮殿の屋根に使用する銅屋根延べ 60,000m² におよぶ膨大な面積に対して人工緑青の施工が計画され実行されたのである.

著者らは 1964 年に宮内庁より宮殿の銅屋根

に施工するための人工緑青法に関する基礎的研究の依頼を受け、これまで日本が試みられなかった大規模な人工緑青法の開発について研究した。その研究についてはすでに報告したが、¹⁹⁾ 宮殿造営工事共同企業体では基礎研究に基いてさらに独自の研究を進め、世界でも類例をみない大規模の人工緑青の施工法を開発し(注23)、1967年7月に宮殿の銅屋根工事の全部を完了した。宮殿の銅屋根の人工緑青の加工は、銅板成型、表面前処理(粗面加工)、薬液噴霧着色、保護塗装(クリアラッカー)、屋根取付けの順序で行なわれ、施工期間はかなりの月日を要したが、出来上がりの色調は全体としてよく揃い、天然の緑青よりも鮮明で美しい緑青色に仕上がっている(カラー写真No.10参照)。

宮殿造営を機として、最近民間の建築にも人工緑青に対する興味と合せて需要も高まっているので、人工緑青に関する知見を述べておくことにする。

6.1 塗布方式

鍛金、打出し、絞り等の美術成型品の古代緑青仕上げには、次のような着色剤が使われ効果をあげている。この着色剤は金属着色法

酢酸銅	30g
硝酸銅	10g
明礬	5g
塩化アンモニウム	3g
昇汞	3g
水	1l

に関する多くの著書²⁰⁾に出ているものである。この着色操作は太陽光線の直射の下で行なうのが最もよいとされている。銅製品の着色面に日光の直射を当てながら、研磨脱脂し

(注23) 宮殿銅屋根の人工緑青の着色法および施工法に関する科学技術的内容については、後日宮内庁を通して宮殿造営工事共同企業体から発表されるものと思われる。

た着色液を含ませた綿または布で表面を軽く押し付けるように付着させる。着色は初めは銅面が酸化して黒くなるが、着色液を繰り返し付着していると緑青色が現われ、趣きのある美しい緑青仕上げを行なうことができる。この着色の色調その他、出来上がりの良否を決める条件は着色温度と日射である。太陽光線の直射の下で行なうと、着色面は太陽の輻射熱で加熱され夏季で60~80℃、冬季でも20~30℃に昇温する。着色経験によれば、東京地方では年間を通して着色可能であるが、春、秋の季節が最も良い着色ができる。太陽光線は緑青錆の発生を促進する働きがあり、曇り日の着色では緑青錆の発生が少く黒色となる。室内で銅器を日射程度に加熱しても良い緑青錆は得られない。緑青錆の発生に及ぼす太陽光線の働きについてはよくわからないが、紫外線の効果によることがわかっている。室内で行なう場合は紫外線を出す人工太陽灯の下で操作すれば良い結果が得られるはずである。なお、この着色剤にはわずかではあるが水銀が含まれており、着色の際に一部蒸発する危険があるので、マスク等の保安道具を用いるべきである。

小規模の人工緑青を手仕上げによって行なうのに適した着色剤は、非常に多種類発表されているが、色調に対する好みは国によりまた個人によって異なるので、着色法は適宜に取捨選択すべきである。建築物の外壁、屋外装飾等の緑青仕上げにおいても、美術工芸品と同じように、日本では落着いた色調の緑青——黒地に緑青色を掃いたような暗色——が比較的に好まれている。

次に、小型銅製品の緑青着色に応用できる薬剤の組成を掲げておく。これらの薬剤は、銅面に繰り返し何回も塗布して(綿、布等を用いて少なめに付着させる)放置し、色調が

一定になるのを待って保護用のクリア塗装をするのである。内藤春治氏の研究によると、色調が落着くまでには3~5日の経過が必要とされている。

* 青色(深青色)用

塩化アンモニウム	1g
食塩	6g
酒石酸	3g
硝酸銅溶液(比重1.1)	8ml

* 黒青色用

塩化アンモニウム	10g
酒石酸	10g
硝酸銅	80g
酢酸(10%溶液)	1l

* 濃緑色(暗青色)

炭酸アンモニウム	15g
食塩	5g
酢酸銅	6g

以上を酢酸(10%溶液)100mlに溶解し、これに5gの酒石酸を加える。

* 濃緑色(暗緑色)用

炭酸銅30gを酢酸(50%)100mlに溶解して、これに次の薬を加える。	
塩化アンモニウム	100g
食塩	10g
酒石酸	10g

* 緑色(深緑色)用

硫酸銅	10g
塩化アンモニウム	4g
食塩	6g
酒石酸	2g
水	75ml

INCRA Patine

インクラ・パチネは、INCRAの開発した塗装方式による人工緑青で、銅板に付着する接着媒剤(Medium)と緑青錆を発生する銅

塩の混合液に塩酸を加えて、銅の表面に塗装して緑青色を発色させるものである。著者は日本銅センターの依頼によって1965年以来インクラ・パチネの耐候試験を行なってきたので、その概要を記しておくことにする。

1966年以前のインクラ・パチネは、日本の気候風土において耐候性がほとんどないことがわかった。塗装直後、降雨があると塗膜は流失することはもちろんであるが、塗装後5~10日経過した後も降雨があると、塗膜に細かいクラックを生じて剥離する。これは塗膜と銅素地の膨張収縮の相異(濡れた皮膜が乾くときの収縮と銅素地の太陽熱による膨張との食い違い)によって生ずるものと考えられるが、わが国のように降雨が多い、しかも温暖な地域においてはインクラ・パチネは皮膜の材質からみて不適當である。

INCRAではパチネの耐候性(耐降雨性)の弱点を改善するために、保護塗料の併用を採用した。この改良パチネについては、著者は1966年11月より1967年8月に至る期間に屋外曝露試験を行ない、皮膜の耐候性、色調変化等を観察した。改良パチネでは、着色塗料の組成は前と同じであるが、着色塗装後10時間して、緑青塗膜を強化保護するためにクリアラッカーの塗装を行なう。実験の結果によ

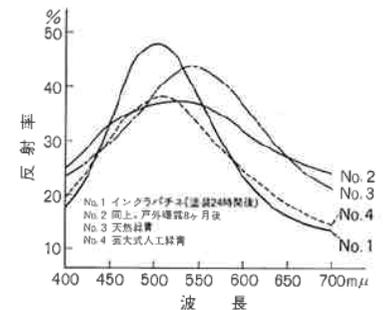


図 30

ると、着色塗装後24時間で鮮やかな深緑青色となり、日光に曝露しない限りこの色調が持続される。戸外に曝露すると鮮やかな緑青色が急速に変化して明るい緑色に変わる。図30に改良インクラ・パチネの分光反射率曲線の経時変化を示す。なお、天然緑青および芸大式人工緑青の分光反射率曲線を比較のため示した。

一方、改良インクラ・パチネの皮膜の形体は次のように変化した。戸外に曝露後数10日間は比較的晴天のため無事に経過したが、2月12日の降雪後の融雪による濡れ-乾燥を通して、皮膜の一部に剝離現象が起こった。しかし保護ラッカーが有効に働いて、剝離はごく少い個所にとどまった。その後、日本特有の梅雨期を經過し、皮膜の剝離箇所は増加したが、8月現在パチネの付着状態は大体良好である。しかし、インクラ・パチネに後々まで塗装的な色沢が残っており、天然緑青的な視覚効果に乏しいので、自然的な風趣を好む日本人には敬遠されるのではないかと思われる。

6.2 噴霧方式

銅屋根、建物の外装パネルその他、面積の大きいものの人工緑青の施工は、銅面取付け後の着色も考慮に入れて、噴霧法によって行なうのが能率的である。噴霧方式による緑青着色法は各国で盛んに研究されているが、耐候性、色調等からみて実用に耐えるものはごくわずかである。

著者らの開発した噴霧法による緑青着色法は、Kushner 氏の組成²¹⁾と同じものを希釈したもので、銅素地付着力、耐候性、色調ともに大体満足すべきものである。しかし、着色剤の中に人体に有毒な亜砒酸および水銀化合物を含んでおり、着色操作時の作業者の健康

の保安と、着色錆の有毒性（降雨の際に有毒物質を流下させる）に多少の難点がある。皇居の宮殿造営に当っては猛毒物質である亜砒酸を含まない着色剤が工夫された。なお、著者らによって現在無毒の緑青剤が研究されているので、近い将来に新しい噴霧用の緑青着色剤が開発されることが期待されている。

噴霧方式による緑青剤として、各方面で期待されているものにアメリカの CABRA (Copper and Brass Research Association) によって開発されたものがある²²⁾。その組成は次のとおりである。

硫化アンモニウム	90~105g
硫酸銅	3.0 3.5g
アンモニア（比重 0.88）	1.0~1.7 ml
水	1l

この着色剤は、比較的毒性がないことが有利である。着色実験の結果は、色調は淡青色で銅屋根の緑青仕上げとして使用できるが、素地密着性および耐候性については不明である。CABRA 方式の着色剤は今後改良すれば、色調、耐候性等にすぐれたものが得られるものと考えられる。

7. 銅着色の技術的諸問題

わが国の銅の人工着色の歴史は世界でいちばん古く、古い時代からすぐれた着色の方法および技術を生み出したが、明治以後になって銅の一般的な使用が少くなると着色は科学技術分野から全く顧みられなくなり、わずかに金属工芸の分野で、主に伝統技術的な面から改良が加えられてきたにすぎない。銅の着色に最も関係の深い建築工業の分野においても、経済的基盤の弱かったわが国では建築材としての銅の需要は少く、銅着色の技術が問題となったのはごく最近のことである。したがって、銅着色に関するわが国の技術的水

準は非常に低く、薬品その他の材料的な改良は別にして、原始的な手加工に頼っている状況である。一方、美術工芸の分野では、戦後の日本ブーム等の風潮を受けて、彫金レリーフ、青銅花器、置物等の製造が盛んになったが、高級美術品以外の一般製品においては、銅着色は安易な樹脂塗装によるものが多く、この方面でも銅着色のすぐれた技術が失われようとしている。このようなわが国の状況の下で、銅着色の新しい技術を開発することは非常に困難なことであるが、これまでの研究の結果に基づいて、大量生産方式を考慮した場合の技術的な問題点を検討してみよう。

7.1 煮色仕上げ法の問題点

煮色仕上げ法で、作業の能率向上の点から最も重要な問題は前処理の研磨と脱脂である。古代の炭研ぎの機械化は、平板の場合には自動研磨ベルト (Auto-sander) の改良によって可能である。銅容器のごとく表面形状の複雑な品物の研磨は電解研磨または化学研磨方式が適していると思われる。この場合には研磨液によってごく薄い酸化膜が形成されるので、それに対する対策を必要とする。いずれにしても、煮色仕上げの前処理は鏡面研磨することが望ましく、肉眼では見分けのつかないほどの薄い酸化皮膜を形成させない処置が必要である。脱脂には酸化皮膜の除去を兼ねてアルカリ洗浄（メタ・珪酸ナトリウム、炭酸ナトリウム、磷酸ナトリウム、苛性ソーダ等）を行なうことが必要であるが、最近発達した超音波洗浄は、表面形状の複雑な器物の脱脂に適している。

煮色仕上げ法の煮液の組成については、着色の均質化という点で問題がある。着色の色調は硫酸銅および緑青の配合比、添加物、溶液濃度、煮込み時間等によって複雑に変化す

るが、標準着色の場合は着色の場合は着色の均質化には等配合比でかつ溶液濃度の高いもの（各 10g/l 程度）が良く、色調制御の目安として pH を測り、pH の値が大体 5.8 程度になるように煮液を調整することが望ましい。煮色の色種を豊富にするためには、緑青の代りに塩基性炭酸銅または酢酸銅を使用し、微量の梅酢を添加し、火銅色を含めた各色の煮液を規格化することも必要である。

煮色仕上げ法は花器、水さし、電気スタンド、装飾金具、置物等の比較的小型の銅製品の着色仕上げ（古銅色仕上げ）に適しているが、装飾用室内パネル、スクリーン、扉等の着色も可能である。この場合には大型煮込み容器を考案する必要がある。ビンホールがなければホロー製の容器を使用しても差支えない。なお、煮色仕上げの利用に当っては、着色面の保護のためにインクララックの塗装が必要である。

7.2 加熱着色の実用化

加熱着色法は非常に古くからある銅着色法であるが、特殊な例を除いてはほとんど実用化されていない。加熱着色の問題点は、低温酸化の干渉着色では皮膜が薄く耐久性がないこと、保護塗装を行なうと望ましい色調が消失することである。高温酸化の場合は、焼鈍のために材質が軟化することが最大の難点であり、均質な着色を得ることも困難である。

低温酸化および高温酸化のいろいろな難点を考慮して、著者は低温における長時間酸化に着目し、煮色仕上げに匹敵する良好な酸化着色を得る方法を見出した。加熱温度は銅の再結晶温度より低いので、素地が軟化する恐れはない。温度の制御によって色調も黒紫色から火銅色まで変化させることができる。加熱酸化の技術的な問題は、加熱温度の調整で

あるが、これは現在各方面で使用されている自動温度調整装置付きの電気炉を使用すればよいので、この着色の実用化には見込みがある。

7.3 硫化着色の問題点と改善策

硫化物の溶液による湿式硫化着色は、わが国では小型銅器の着色に適していると考えられる。中でも純銅、黄銅、およびその他の銅合金の着色に適した次亜硫酸ソーダと酢酸鉛の混合溶液による多色着色法は、広範な利用面が考えられるが、着色皮膜の変色、褪色の問題が解決されない限り実用的価値はあまりない。一般に銅の硫化皮膜は日光、湿気、汚染大気等の影響を受けやすく、短期間に著しく変色する欠点があるので、干渉色等の鮮明な着色は、酸化着色等の他の方法によって開発したほうが得策かも知れない。

5 硫化アンチモンによる乾式硫化着色——硫化いぶし——と日本の建築工業との特殊事情に基く諸問題については、すでに 5-2 項で述べたとおりで、日本の現状においては、乾式の硫化着色法を改善することが望ましい。現在行なわれている硫化いぶしの問題点は、次の 2 点である。

1) 乾式の硫化いぶしは色調の変化に乏しい。着色技術の点からみて、褐色(淡色)、黒褐色(中間色)、黒色(濃色)の 3 通り程度しか調色できない。

2) 硫化皮膜の耐候性が悪い。特に外気、日光に曝露されている外装壁面等では変色や汚点が生じやすい。

1)の改善策としては、5 硫化アンチモンに添加する硫化促進剤(または抑制剤)の酸化鉄(紅殻)やグラファイト細末の配合量を変化させるか、別の適当な添加剤を見出すことが必要である。

2)の根本的な解決策はない。硫化皮膜は不安定で漸時黒化する性質があるためである。次善の策として、硫化皮膜の黒化をできるだけ緩慢にかつ一様にするためには、着色後は五硫化アンチモン粒子その他の調色剤を完全に取り除くことが大切である。5 硫化アンチモンの粒子が着色面に残存していると、粒子のまわりの硫化が進み黒い汚点を生ずることになる。グラファイトの粒子(薄板状)が残留していると保護塗膜の密着性をそこなう原因となる。また砂粒等が残留すると保護塗膜のピンホールや割れ目を作る原因となる。外気、特に工場や自動車の排気ガスを含む大気、水蒸気や日光の紫外線から保護する意味で、保護用の透明塗料の質を重視しなければならないし、塗装法もピンホールのない完全被覆の塗装法を確立する必要がある。

硫化着色だけに限らず、銅着色全般を通じて、着色保護塗料の質と塗装法について新しい開発が必要である。インクララックは着色に対して万全であると言えない。

8. 結 言

本報告では、現在日本で行なわれている銅および銅合金の着色のうち純銅、黄銅、その他塑性加工用銅材の着色法を実験研究し、それについて科学的な考察を加え、技術的な検討を行なった。

ここでとりあげた着色法は、銅着色法に関する膨大な文献資料に比べれば、ごく限られたものにすぎないが、日本固有の銅着色法を含め銅着色について科学的に検討したことは有意義であると思う。今後は、欧米諸国で新しく開発されている着色法についても研究を進めたいと考えている。

本研究は日本銅センターの委託によって行なったものであり、本研究の推進に尽力を載

いた日本銅センターに対して厚く感謝する次第である。また、本研究の遂行に当って、日本固有の煮色仕上げ法に関する共同研究を担当され有益な助言を戴いた東京芸術大学工芸科彫金研究室の山脇洋二教授、田中勇講師、その他の研究員諸氏および鍛金研究室の三井安蘇夫教授、山下恒夫講師ほか研究室員諸氏に対、また本研究全般について着色実験、資料の作成等に助力された東京芸術大学保存科学研究室の新山栄、畔柳孝子、および村上はるみの諸氏に感謝する次第である。

文 献

- 1) 和田忠朝：銅と建築、日本銅センター(1966)
- 2) 松下静夫：銅合金の変色防止技術に関する研究、銅と技術 Vol. 2, No. 4 (1966)
- 3) 小口八郎：古代の表面処理技術、金属 2-1 (1964)
- 4) 清水亀蔵：金工製作法、第 3 編着色法 昭和 12 年 (1936)
- 5) 鹿取一男：青木康造、防蝕及着色・塗装三省堂版 (1939), 73 頁
材料研究会編、金属着色法、工業材料便覧 (1942)
政田辰三郎：金属の着色、金属学大系(誠文堂新光社、1940) p. 312.
- 6) H. Krause; *Metal Coloring and Finishing*, p. 107 (1938)
- 7) Denzo Uno; *Korrosion* J. Metalsch. 1929, Volume 6.
H. Krause; *Ibid.* p. 177
- 8) N.F. Mott; *Trans. Farad. Soc.*, 35 (1939) 1175, 36
N. Cabrera and N.F. Mott; *Rep. Progress, Physics*, 12 (1948—49), 163.
- 9) H. Krause; *Ibid.* p. 74
- 10) W.E. Campbell and U.R. Thomas, *Trans. Electrochem. Soc.* 76 (1939), 306
- 11) 相山正孝、金属材料の加熱と酸化(昭和 30 年 1955) 135-140
- 12) C.G. Cruzan and H.A. Miley; *J. Appl. Physics* 11 (1940), 631
- 13) 内藤春治：緋銅の生成に就て、嫩葉第 2 号(昭和 12 年、1937) 13 頁
- 14) G. Gross; *Chemiker Zig*, March 6, 1953, No. 19
銅・銅合金の表面仕上げ、銅と技術、Vol. 3, No. 1 (1967), 25
- 15) M.C.N. Holt and A.M. Wrad; *F.-Electrodepos. Tech. Soc.* 24 (1949), 33
- 16) K. Eichhorn; *Chemische Färbungen von Kupfer und Kupferlegierungen* (1962), 52
- 17) 鹿取一男ほか：前出、70 頁
村上透：金属着色法 (1940) 39 頁
- 18) K. Eichhorn; *Ibid.*, p. 53
- 19) 小口八郎ほか：噴霧法による銅屋根の化学的着色法、東京芸術大学美術学部紀要第 1 号 (1965) 79
H. Oguchi and Others; *Chemical Coloring of Copper Roofs by Spraying*, J.C.D.A. Rep. No. 1 (1965)
- 20) 村上透：前出 32 頁
鹿取一男ほか：前出 69 頁
- 21) J.B. Kushner; *Products Finishing* (U.S.A.), May (1940)
- 22) C.A.B.R.A.; *The Maintenance, Cleaning, Finishing and Coloring of Copper and Alloys*, New York, 1953
銅と技術、前出、30 頁

銅板の人工着色法

編集・銅板・条開発委員会

発行・社団法人日本銅センター

東京都台東区上野 1-10-10 (うさぎやビル)

〒110-0005 電話 03 (3836) 8821

印刷・日本印刷株式会社