

氏名	チェ 崔	ジョン 禎	ウン 恩	
学位の種類	博士（文化財）			
学位記番号	博美第353号			
学位授与年月日	平成23年3月25日			
学位論文等題目	〈論文〉高麗時代に製作された青銅文化財の金属組織学的研究			
論文等審査委員				
（主査）	東京芸術大学	教授	（美術学部）	桐野文良
（副査）	〃	〃	（ 〃 ）	稲葉政満
（ 〃 ）	〃	〃	（ 〃 ）	永田和宏
（ 〃 ）	〃	〃	（ 〃 ）	宮廻正明
（ 〃 ）	〃	准教授	（ 〃 ）	前田宏智
（ 〃 ）	〃	名誉教授		北田正弘

（論文内容の要旨）

## 1. 緒言

朝鮮半島の高麗は10世紀から14世紀まで存立していた、仏教を中心とする国家であり美術工芸品などの製作が盛んであった。高麗時代には、世界で初の金属活字を製作する程の高い金属技術があり、その技術を元に様々な金工品を生み出した。その中で高麗鏡、高麗銅銭および高麗浄瓶は金属工芸分野のみならず宗教、経済分野でも重要な役割を果たした文化財である。本研究の目的は高麗時代に製作された青銅品の金属組織学的視点から分析を行い、古代韓国の青銅の製作技法および材料学的データを探ることである。さらに、高麗青銅品からみられる不純物観察から高麗時代の精錬および金属学的特徴を把握し、これらを保存するための基礎データを得ることを目的とする。

## 2. 研究方法

試料には、高麗鏡3点（北田所蔵）、高麗銅銭4点（崔所蔵）、高麗浄瓶1点（北田所蔵）を用いた。金属組織観察には光学顕微鏡および走査型電子顕微鏡を、組成分析にはエネルギー分散型X線分析機（EDS）を用いた。結晶構造にはX線回折装置を用いた。また、集束イオンビーム加工（FIB）にて薄片を作製し、透過型電子顕微鏡で微細構造を観察した。

## 3. 研究結果

### 3-1. 高麗素紋鏡

用いた試料は鏡背面に文様のない高麗素紋鏡であり、組成はCu-15.2mass%Pb-9.3mass%Sn-0.5mass%Sである。試料の金属組織観察の結果、樹枝状のデンドライト相である $\alpha$  Cu、金属間化合物の $\delta$  Cu<sub>41</sub>Sn<sub>11</sub>相、Cuと非固溶のPbおよびCu-S系粒子の4相からなる。このような金属組織は鑄造で製作された青銅品に見られる。金属組織観察から見られるCu-S系粒子の電子回折図形を分析した結果、単斜晶のCu<sub>2</sub>S（JSPDS33-0490）と一致する。Cu<sub>2</sub>Sは製錬工程で作られる硫化銅の残留物とみなされる。Cu<sub>2</sub>SとPb境界の内部構造を観察するとPbとSがほぼ1：1の極めて微細なPbS結晶が観察される。PbSはCu<sub>2</sub>SとPbの反応によって生成されたと思われる。PbSの内部にはだ円形状のモアレ文様が見られており、ナノ粒子が存在している。

### 3-2. 高麗遊児書像紋鏡

高麗遊児書像鏡は鏡背面に4人の童子が各々楽器を持ち遊ぶ絵が描かれている。組成はCu-10mass%Sn-9.7mass%Pb-0.6mass%Sで、AgおよびSiが痕跡量である。金属組織は $\alpha$  Cu、 $\delta$  Cu<sub>41</sub>Sn<sub>11</sub>相、Pbおよび製錬残留物であるCu<sub>2</sub>Sの4相からなり、高麗素紋鏡と同じく鑄造で作られている。Cu<sub>2</sub>SからはAgが1.1mass%検出された。Agは他の相からは検出されないため、Cu<sub>2</sub>Sと同様に銅鉱石由来であると思われる。また、Cu<sub>2</sub>Sの内部には数マイクロメートルサイズのPb粒子が多数、存在している。Cu<sub>2</sub>SとPbの境界の内部構造を観察すると、微細なPbS結晶がPbを取り巻くように存在する。Cu<sub>2</sub>S内部にPb粒子が析出される理由は不明であるが製作温度や冷却速度など関係すると思われる。

### 3-3. 高麗銭・海東通寶

海東通寶（ヘドントンボ）はCu-6.1mass%Sn-1.4mass%Pb-0.5mass%Sで痕跡量のAsとFeを含む。海東通寶で観察された金属組織は $\alpha$  Cu、PbおよびCu-S系粒子の3相からなる。 $\alpha$  Cuは70~450 $\mu$ mの多角形の再結晶組織をしており、この中に3~10 $\mu$ mの円形に近い形をしたCu<sub>2</sub>Sが無秩序に分散している。多角形状の $\alpha$  Cuの内部には双晶および細かい線状の金属組織が観察されていることから、熱処理をした青銅板を圧印するなどの方法で海東通寶を製作したと思われる。3つの試料から観察されるCu<sub>2</sub>Sが残留する原因としては①還元温度が低く、精錬の中間化合物であるCu<sub>2</sub>Sが十分に還元されていない、②還元時間が短い、③還元ガスの供給の不十分、などが考えられる。

### 3-4. 高麗銭の表面腐食層の微細構造

海東通寶の表面には黒色、緑色の腐食層に覆われている。黒色および緑色腐食部分を観察した結果、不純物や介在物が集まりやすい $\alpha$  Cuの結晶粒界に沿って内部まで腐食が進んでいることが確認された。さらに、腐食層中のCu<sub>2</sub>Sは腐食されずに残っている。黒色および緑色腐食部分はピーク強度に差は見られるが、Cu<sub>2</sub>O、CuO、SnO<sub>2</sub>とCu(OH)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>が検出された。錆び層の断面を切り取り、TEMで観察した結果、3層からなっている。地金の上には黒色のCuO、赤色のCu<sub>2</sub>Oおよび透明のSnO<sub>2</sub>が混合して存在し、ブロンズ病の原因になるClが検出される。その上に見られる層の内部には約10nmの円形に近い水酸化炭酸銅(Cu<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>)粒子が多数観察される。最表面の腐食層には水酸化炭酸銅(Cu<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>)とSnO<sub>2</sub>粒子が分散している。試料表面から見られる緑色は水酸化炭酸銅(Cu<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>)の色である。

## 4. 結 言

高麗時代に製作された青銅品の金属組織、不純物および腐食挙動を明らかにした。特に用いた試料の全てからSが検出され、金属組織ではCu<sub>2</sub>S粒子として観察される。これは銅精錬の中間生成物が残留したものと考えられる。Cu<sub>2</sub>S粒子は高麗青銅の特有のものとして見られ、時代および生産地域同定の手がかりになると共に、高麗時代の製錬または青銅製作技術の研究に大きな役割を果たすと考えられる。これらの結果はすでに3報の論文として学会誌に掲載され、国際学会での講演を行った。

(博士論文審査結果の要旨)

申請論文は、韓国において金属工芸技法が成熟する高麗時代に製作された青銅鏡2面および高麗貨幣の海東通寶を研究試料として用い、金属組織学的視点から偏光顕微鏡、走査型電子顕微鏡や透過型電子顕微鏡を駆使して詳細に調べた結果を保存科学的視点からまとめたものである。金属組織学的視点からの研究により製作技法や製造に用いられた原料などを推定し、表面層の研究から腐食層の構造と色彩や先の組織学的研究と合わせて腐食に及ぼす不純物元素の影響について詳細に調べている。

青銅鏡は貴族向けと庶民向けの2種類ならびに高麗王朝が鑄銭司を設置して製作した貨幣について電

子顕微鏡技術を駆使して金属組織学的視点から調べた。その結果、CuやPb、Cu-Sn金属間化合物などの相とあわせてCu<sub>2</sub>S相が検出された。高分解能透過型電子顕微鏡によりこのCu<sub>2</sub>S相の周囲の微細構造を調べることで、この化合物はCuの製錬にあたり生成した中間生成物と推定できることを明らかにした。このことは原料として硫化銅系鉱物が用いられたことを示唆するものであり、これにより当時の製錬技術水準が推定できる。同様の視点から高麗を始め中国やわが国の青銅器の金属組織学的研究の重要性を示している。また、青銅器はその表面を覆う緑青の腐食層の構造を電子顕微鏡的に調べ、腐食の機構を推定した。これとあわせて、Sn濃度を変化させたCu-Sn合金を製造して加速腐食試験を行い、推定された機構が妥当であることを明らかにしている。以上の成果は、青銅文化財の製造ならびに保存に関する材料学的な基礎的な知見を与えるとともに、新たな研究方法をも示しており、その応用範囲も広い。また、本研究の結果は非破壊分析結果との対比する場合の基礎となるデータであり、今後の文化財分野における美術工芸材料学的研究の基礎となる。

本研究により得られた成果は、高麗青銅器に限るものではなく青銅器全般にわたり、用いられた原料や銅製錬技術水準の推定、さらには青銅器の製造技術の推定を行なうことができることを示し、保存科学的な基礎研究と評価できる。本研究の成果は審査付きの学会投稿論文として3報がすでに公開され1報が執筆中であること、ならびに学会講演も口頭発表8件ならびにポスター発表6件（1件は大英博物館での国際会議、1件は招待講演を含む）を行い保存科学研究領域における課程博士の修了の内規を満たしている。以上のことから、本申請論文は博士（文化財）の学位を授与するのに十分な内容および水準であると判断できる。

以上