

# レーザークリーニングによるブロンズ作品の おはぐろ着色皮膜の除去について

## — 実験結果と考察に関する報告 —

時光 新吾・國次 真輔\*・水戸岡 豊\*

倉敷芸術科学大学芸術学部

\*岡山県工業技術センター研究開発部

(2013年10月1日 受理)

### 1. はじめに

一般に、ブロンズ作品は防酸化防錆処理(註1)を伴う何らかの着色が施されており、日本では「緑青(ろくしょう)」(註2)や「おはぐろ」(註3)、「漆」(註4)などの着色が広く普及している。いずれの着色であっても、作品の設置環境や経年により着色皮膜やブロンズ(地金)に酸化や腐食などによる変色や劣化が生じ、メンテナンスが必要となる場合がある。また、経年劣化以外でも既成の着色を他の着色方法により塗り替える必要が生じる場合もある。例えば、屋内に設置してあるおはぐろ着色の作品を、野外へ移設する目的で緑青着色(青銅色)に施工し直すときなどである。これらの場合、まず現状の着色皮膜の除去処理が必要であり、その方法としては、サンダー等で研磨する方法のほか、薬剤処理により着色皮膜を溶かす方法、またガラスやセラミックメディアによるサンドブラスト処理などが考えられる。しかし、いずれの方法もブロンズ(母材)に及ぼすダメージを回避することは困難であり、また、研磨により発生するブロンズの粉塵やブラストメディア、廃液等の回収や廃棄が必要となるため、環境への影響を配慮した処理方法とはいえない。

そこで我々は、レーザークリーニング技術をブロンズ表面の着色皮膜除去処理に応用し、地金へのダメージがほとんどなく、また環境にもやさしい着色塗り替え技術として実用化するための基盤研究に取り組むことにした。レーザークリーニングは、廃液やメディアなどの廃棄物を発生させない環境にやさしい洗浄技術として近年注目を浴びており、工業製品の加工用金型<sup>1)</sup>や食品製造用金型等の洗浄<sup>2)</sup>だけではなく、絵画や木造、石造建造物などの文化財保存修復への適用も試みられている。海外でも日本国内でも、レーザークリーニングによる保存・修復技術は、すでに一部研究機関において実用化されているが(註5)、ブロンズ作品の既存着色除去を目的とした施術事例および先行研究は見あたらない。

岡山県工業技術センターでは、めっきやPVD法(物理蒸着法)などの表面改良技術を保有しており、近年ではレーザーや電子ビームによる金属材料表面の高機能化に関する研究開発を行っている。現時点での実用化の可能性については未知数であるが、このような

先端工業技術をブロンズ作品の着色塗り替え技術として試行することは、倉敷芸術科学大学の教育研究の特色である「芸術と科学の協調」の可能性を模索し追求することと整合性があるものとする。

## 2. 実験の概要

レーザークリーニングによる着色皮膜除去実験は、おはぐろ着色を施した試験片（ブロンズ製テストピース <TP>）およびレリーフ作品を対象に実施し、それぞれについてレーザー照射後のブロンズ表面の状態について分析を実施した。また、比較実験として従来のサンドブラストによる着色皮膜除去実験を実施し、技法の違いによる効果の比較および検討、仮説の検証を行うこととした。

試験片は、おはぐろ着色処理を施した鋳造青銅板（200 mm×200 mm×5 mm）から20 mm角にカットして製作した。なお、青銅板はロストワックス技法（註6）を指定し美術鋳造専門の鋳物工場に発注し製造した。試験片の組成について蛍光X線分析装置（RIGAKU 製 Primus II）を用いて半定量分析を行い表1の結果を得た。

表1 蛍光X線分析による鋳造青銅基材の半定量値（wt%）

	Cu	Sn	Zn	Pb	Fe	Al	Ni	Si	P	S
研磨面	87.30	4.42	4.88	2.94	0.06	0.00	0.33	0.02	0.02	0.02

おはぐろ着色皮膜のレーザー除去加工は、微細レーザー加工機（ミヤチテクノス製 ML-7112 A）を用いた。レーザー加工の外観図を図1に、レーザー加工条件を表2に示す。走査速度および繰り返し周波数、ピッチ間隔および一度照射した面に繰り返し照射する回数を1, 5, 10回と変化させて、最適な皮膜除去加工条件の検討を行った。レーザー出力は2.5Wであるが、周波数10 kHzにおけるレーザー照射エネルギー密度は2,160 kW/mm<sup>2</sup>となる。

表2 レーザー加工の条件

波長	1,064 nm
焦点距離	130 mm
最小スポット径	50 μm
焦点外し距離	0 mm
照射角度	0°
電流	24 A
繰り返し周波数	1-20 kHz
ビーム走査	ガルバノミラー×方向スキャン
ピッチ間隔	50 μm
走査速度	50-100 mm/s



図1 レーザー加工外観図

次に、レーザー除去加工との比較分析のために、ショットブラスト装置（新日本工機製 e-Braster）を用いて、#100 ガラスビーズを試験片に投射し、おはぐろ着色皮膜の除去処理を行った。ブラスト加工の外観図を図2に示す。



図2 ブラスト加工外観図

それぞれの試験片の着色皮膜除去実験についての結果は、レーザー照射およびブラスト投射後の試験片について外観をマクロ撮影により得た画像等のデータ分析により行うこととした。また、表面形状は非接触3次元形状測定機（Zygo 製 NewView5032）による表面積の計測により評価した。また、レーザー顕微鏡（Olympus 製 OLS3000）による観察も行った。表面組成は、蛍光X線分析装置（RIGAKU 製 Primus II）を用いてFP法による定量分析を行い決定した。さらに、X線マイクロアナライザー（JEOL 製 JXA-8500FS）による走査型電子顕微鏡観察および定性分析と元素マッピングを作成し、着色皮膜除去処理後の試験片について多角的な分析を実施した。

### 3. 実験結果と考察

#### (1) レーザー照射によるおはぐろ着色皮膜の除去

図3に条件を変えてレーザー照射を行った後の、それぞれのおはぐろ被覆試験片のマクロ写真を示す。おはぐろ着色皮膜が茶褐色を呈しているのに対し、レーザー照射を行うことにより下地の金属光沢が現れる。レーザー照射は、波長、焦点距離、スポット径、焦点外し距離、照射角度、電流、ピッチ間隔の条件は固定し、走査速度（50～200 mm/s）および繰り返し周波数（1～20 kHz）、走査回数（1～10回）を変えて実施したが、なかでも走査速度 100 mm/s 繰り返し周波数 5 kHz、走査回数 1回において最も素地ブロンズに近い外観となった。加工条件による外

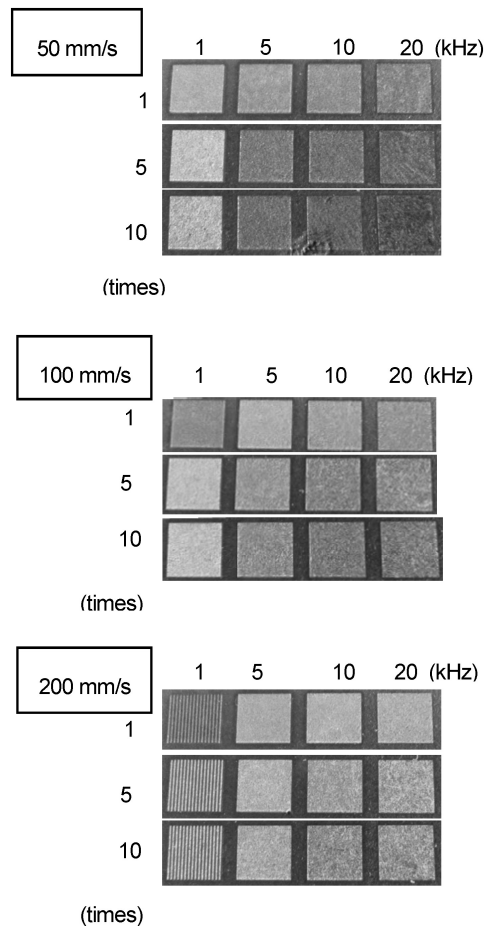


図3 レーザー照射後の試験片表面のマクロ写真

観の変化についてみると、繰り返し周波数の増加すなわち照射エネルギーの増加および走査回数の増加とともに、赤褐色が濃厚となった。これは基材の酸化によるものと考えられる。また、走査速度 200 mm/s の場合、繰り返し周波数 1 kHz では、走査方向に直行した縞状の溝の形成が認められた。これは走査速度に対して繰り返し周波数が遅すぎるために、ビームが照射されない領域が生じて形成されたものと考えられる。

## (2) レーザー加工後の試験片の表面状態および面積の変化

図 4 は、レーザー未照射の試験片と、電流 24 A、走査速度 100 mm/s、ピッチ間隔 50  $\mu\text{m}$  の条件の下で、レーザー 1 回照射時における繰り返し周波数 1 kHz および 10 kHz、20 kHz の表面形状を、レーザー顕微鏡により観察した状態を示している。未照射の表面では、おはぐろ皮膜による凹部と凸部のコントラストが明瞭に観察された。繰り返し周波数 1 kHz の場合、走査方向に対して凸部が筋状となっており、おはぐろ皮膜が除去できていないことが確認できる。一方、10 kHz および 20 kHz の場合、おはぐろ皮膜は全面において除去された。

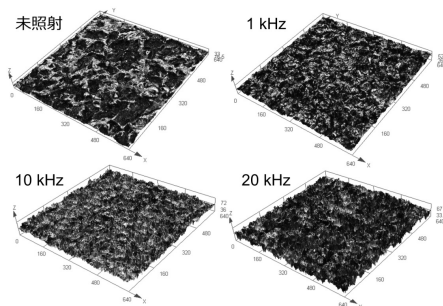


図 4 1 回照射時後のレーザー顕微鏡観察図

次に、繰り返し周波数および走査速度を変化させたときの表面積の変化を図 5 に示す。表面積は粗さ計で実測し、粗さのない平坦な基板面積で規格化した値とした。未加工の表面積が 1.13 であるのに対し、繰り返し周波数の増加とともにレーザー照射後の試験片の表面積は増加する傾向を示している。また、加工速度の速い方が表面積の増加が抑制されることも確認できる。図 6 は、電流 24 A、走査速度 100 mm/s、繰り返し周波数

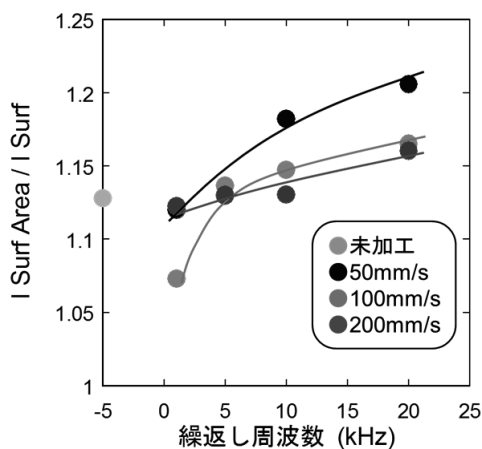


図 5 1 回照射時における繰り返し周波数の違いによる試験片の表面積の変化

24 A、走査速度 100 mm/s、繰り返し周波数

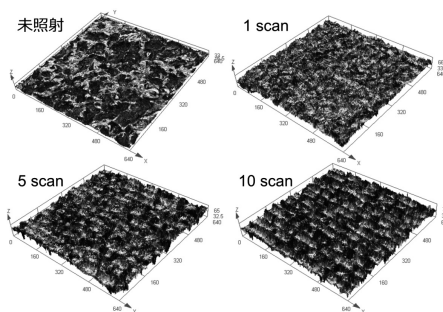


図 6 繰り返し照射後のレーザー顕微鏡観察図

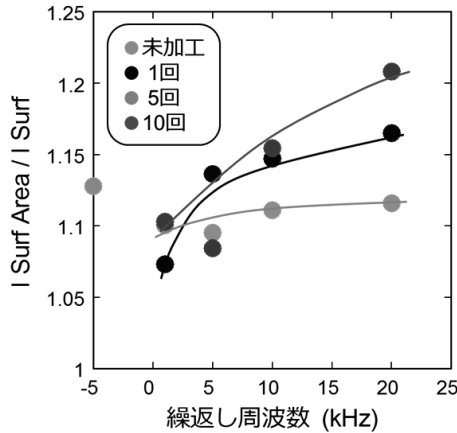


図7 繰返し周波数による表面積変化

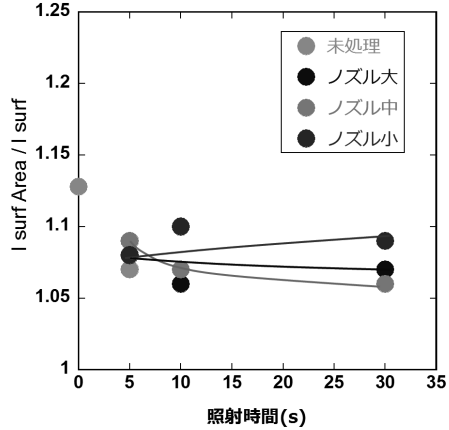


図8 ガラスビーズ投射時間に対する表面積の変化

10 kHz, ピッチ間隔 50  $\mu\text{m}$  における照射回数のレーザー顕微鏡観察結果である。1回の照射で均一な表面となっているのに対し、5回の照射では、走査方向に沿って平行な溝の形成が見られた。10回の照射ではその溝形状凹凸がより鮮明となっていることがわかる。図7は、繰返し周波数と照射回数の条件設定の違いによる、試験片の表面積の変化を示している。いずれの照射回数においても繰返し周波数の増加とともに表面の粗さが大きくなる傾向が見られたが、10、20kHzの繰返し周波数において、照射回数5回の方が1回および10回より表面積が小さくなった。

### (3) レーザー照射とブラスト投射による試験片表面の粗さの変化

レーザー照射による着色皮膜除去との比較実験として、従来のサンドブラスト投射による着色皮膜除去についても実施した。なお、ブラスト材は#100 ガラスビーズを使用した。投射時間に対する表面積変化を図8に示す。投射ノズルの径は小さいほど単位面積あたりの投射量が大きくなり、除去能力が大きくなると考えられる。いずれのノズル径においても5秒以上の投射で外観上は黒褐色のおはぐろ皮膜は除去されており、またおはぐろ皮膜の表面積値は1.13よりも小さい。これは、レーザー照射により着色皮膜を除去した場合の方が、サンドブラスト処理を施した場合に比較して粗面化することを示しており、レーザークリーニングによる地金へのダメージがほとんどないであろうという想定に反する結果を表している。この事実は重大な意味を持ち、我々は、その原因を明らかにしなければならないという新たな課題と直面することとなった。

### (4) レーザー加工による化学組成の変化

表3は、おはぐろ着色処理を施した試験片へのレーザーおよびブラスト加工前後の化学



表3 蛍光X線分析による半定量値

	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	Se	Mo	Sn	Pb
未処理表酸化			0.35	3.29	0.03	0.05	0.08					0.06	0.31	86.5	3.17			4.72	1.43
未処理			0.22	3.17	0.02	0.05		0.01				0.07	0.27	83.4	4.01			5.27	3.47
未処理研磨				0.02	0.02	0.02						0.06	0.33	87.3	4.88			4.42	2.94
おはぐろ		0.11	0.14	1.88	0.11	0.36	0.16	0.11	0.09		0.04	2.26	0.32	85.6	3.77	0.37	0.03	3.92	0.68
ブラスト(倉芸科大)	0.00		3.41	0.36	0.02	0.04						0.18	0.32	87.2	4.08			3.73	0.66
未処理 B30s	1.06	0.22	1.76	1.09	0.02	0.03			0.39	0.13		0.12	0.27	84.6	4.65			4.52	1.18
ノズル中 5s	1.78	0.20	1.95	1.28	0.03	0.05	0.08	0.02	0.31	0.10		0.50	0.29	85.4	3.32	0.10		3.56	1.07
ノズル中 10s	3.38	0.25	2.74	1.35	0.02	0.03			0.63	0.13		0.24	0.28	83.1	3.64	0.05		3.61	0.54
ノズル中 30s	3.35	0.29	2.23	1.29	0.02	0.03		0.02	0.62	0.13		0.13	0.29	83.0	3.74			4.39	0.54
ノズル小 5sec	2.95	0.33	2.35	1.44	0.03	0.03	0.04	0.03	0.50	0.11		0.28	0.30	83.8	3.60	0.04		3.40	0.83
ノズル小 10sec	3.96	0.24	1.93	1.00	0.04	0.04	0.03		0.58	0.12		0.23	0.27	82.6	3.66	0.04		4.40	0.88
ノズル小 30sec	2.11	0.23	1.79	1.14	0.02	0.02		0.02	0.43	0.11		0.15	0.28	85.3	4.00			3.37	1.04

組成の変化を調べるために、蛍光X線分析を行った結果を示している。おはぐろ着色皮膜には、基材ブロンズにほとんど含まれないFeを2.26%含まれていることが確認できる。レーザー加工した試験片からは、Feがほとんど検出されていないことから、おはぐろ皮膜が除去されていることが確認できる。Siについてみると、研磨面材ではほとんど検出されないものの、おはぐろ処理皮膜および未処理基材には1.88%も検出されている。また、ブラスト加工した試料からもSiは1%以上検出されている。含有されたSiについてその存在状態を確認するために、X線マイクロアナライザーによる表面観察を行った。図9にブラスト処理後の試験片表面の元素マッピングを示す。この図からSiが局所的に分散しておりOの分布と重なっていることがわかる。ここの部分を電子顕微鏡にて拡大する(図10)と、半球状の異物が基材に埋め込まれており、これはブラストメディアであるガラスビーズ(SiO<sub>2</sub>が主成分)がブロンズ基材に埋包されたものと考えられる。このSiの分布はおはぐろ着色を施した全ての試験片からも同様に観察された。ガラスビーズがブロンズ基板に混入した原因は、 casting 過程において、 casting から取り出されたばかりのブ

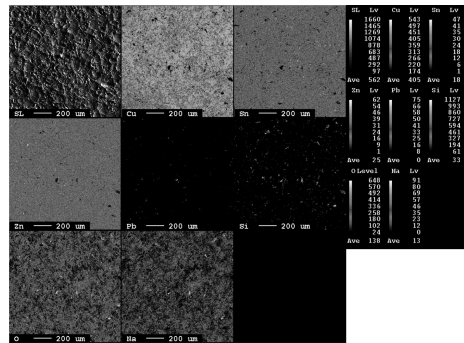


図9 ブラスト処理後の試験片表面の元素マッピング

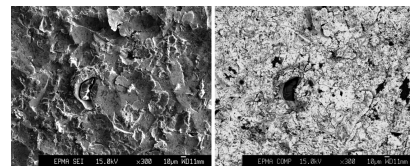


図10 ブラスト処理後の試験片表面の電子顕微鏡観察像

左:二次電子像、右:組成像

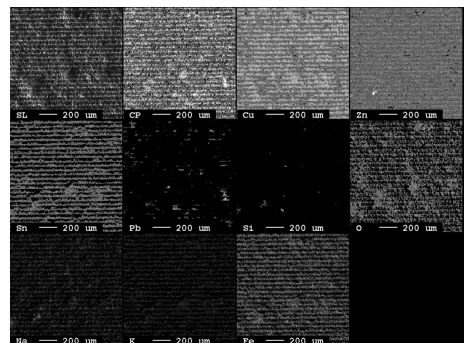


図11 レーザー処理後の試験片表面の元素マッピング

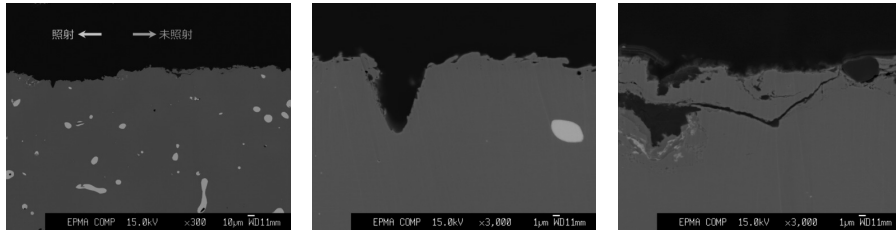


図 12 レーザー照射領域の断面の反射電子像

中央：照射部拡大図、右：未照射部拡大図

ロンズの表面に付着している酸化物を除去するために、サンドブラスト投射によるクリーニングが行われたためではないかと考えられる。これに対し、図 11 に示すレーザー加工した試料の元素マッピングでは、Si の分散がほとんど見られない。このことは、レーザー照射によりブラストメディアであるガラスビーズが除去された可能性があることを示唆している。

次に、レーザー加工後の試料断面方向の観察を行うためにクロスセクションポリッシャ (CP) による加工を行い、電子顕微鏡による断面の観察を行った。図 12 に反射電子像の写真を示す。レーザー照射部は、未照射部に対して数  $\mu\text{m}$  から数十  $\mu\text{m}$  程度にわたって基材の表面が除去されていることがわかる。さらに未照射部について拡大し、元素マッピングの結果を図 13 に示す。未照射部の表面は非常に粗面化しており、表面から 10  $\mu\text{m}$  の領域において亀裂や母材とは異なる組成の物質の存在が認められた。最表面の約 1  $\mu\text{m}$  領域において、Fe および K, C の濃化が見られ、おはぐろ着色皮膜の存在が確認される。おはぐろ着色皮膜と母材の間には 4  $\mu\text{m}$  程度の Si, O を含む粒子が明確に観察されたことから、おはぐろ着色処理前にブラストメディアであるガラスビーズが存在していることが判明した。一方、図 12 に示すようにレーザー照射部の CP 加工後の断面反射電子像では、おはぐろ皮膜は観察されておらず、数ミクロンの凹みが観察された。このことから、レーザー照射によっておはぐろ皮膜およびブラストメディアが同時に除去されたものと考えら

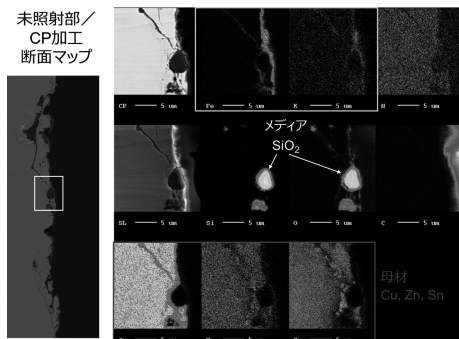


図 13 レーザー未照射部の CP 加工後の断面反射電子像

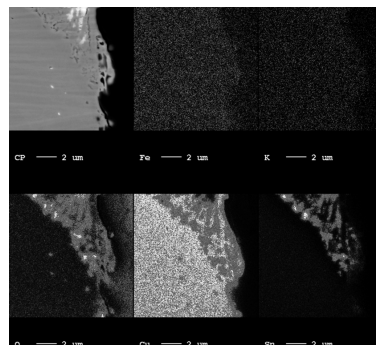


図 14 レーザー照射部の CP 加工後の断面反射電子像

れる。レーザー照射後の元素マッピングを図 14 に示す。反射電子像においてコントラストの異なる領域からは、Sn と O が同じ分布を示した。これは、レーザー照射により空気中の酸素と母材が含有する Sn とが選択的に酸化したためと考えられる。なお、図 4 で示したように、レーザーを照射した試験片が、未処理の試験片の表面積よりも粗面化したのは、数ミクロン径で包埋していたプラストメディアが除去されたことと、スズの酸化による体積膨張が主因であると考えられる。

#### (5) レリーフ作品のレーザークリーニング

今回の実験では、レーザークリーニングによるブロンズ表面の着色皮膜除去処理の実用化を意識した発展的な取り組みとして、おはぐろ着色処理を施した薄肉レリーフ作品 (150 mm × 150 mm × 5 mm) を対象にレーザーによるおはぐろ処理皮膜の除去実験を行った。レーザー加工の条件は、繰り返し周波数 5kHz、ピッチ間隔 50 μm、走査速度 100 mm/s とし、右上部 100 mm × 100 mm の領



図 15 薄肉レリーフへのレーザー照射の様子

域に対して照射を実施した。レーザー照射中の様子を図 15 に示す。レーザー照射中は、平坦部においては定常的な反射を伴いながらおはぐろの皮膜が除去されていく様子が観察されたものの、複雑形状 (回り込んだ) 領域では時折強い発光が見られた。図 16 はレーザー照射後の外観図である。レーザーが照射された部分はブロンズの地金の色となっており、おはぐろ皮膜が除去されていることが確認できる。除去後の表面には金属光沢はなく、試験片で見られたように粗面化しており、部分的にクレータ状の微細な孔も観察された。図 17 に拡大写真を示す。左側の写真の髪の毛の部分に大きな凹みが観察され、その内部に 2 つの円状異物が存在した。おはぐろ処理前に存在していたものと考えられる。図 17 の右側の写真は斜めから撮影したものであるが、手や鼻の側面部におはぐろ着色皮膜の残存が認められた。今回のレーザー照射は垂直方向のみからの照射



図 16 レーザー照射後のレリーフ外観図

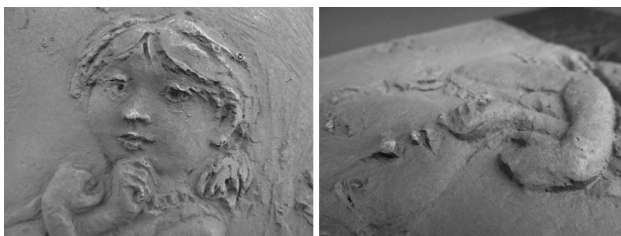


図 17 レーザー照射したレリーフの拡大写真



であるため、回り込んだ形状部分のおはぐろ着色被膜は除去されなかったと考えられる。

#### 4. まとめと今後の課題

今回の実験では、おはぐろ着色を施したブロンズ製の試験片や薄肉レリーフ作品を対象に、ブロンズ表面の着色皮膜除去処理におけるレーザークリーニング技術適用の有効性の検証を試みた。その結果、レーザー照射の条件を最適化することにより、試験片基材のおはぐろ着色皮膜を完全に除去することが可能であることが確認できた。また、レーザー照射時に、ブロンズの鑄造過程において試験片基材に残留したサンドブラストメディアが着色皮膜と一緒に除去されるため、ブロンズ表面が粗面化することがわかったが、レーザー処理後の着色処理の改良により密着性や質感を向上させることができる可能性もある。既述の通り、ガラスビーズがブロンズ基板に混入した原因は、鑄物工場でのブロンズ鑄造過程において、鑄型から取り出されたばかりのブロンズに対して、表面に付着している酸化物を除去するために、サンドブラスト投射によるクリーニングが行われたためと考えられる。あるいは、鑄造前のワックス原型の製作時に使用するシリコンゴムが鑄型に混入した可能性も考えられる。原因がいずれであっても、ブロンズ基材にあらかじめサンドブラストメディアが混入していることが、加工後のブロンズ表面の粗面化を引き起こしているため、実験に使用するブロンズ基材の品質改善が今後の課題であることは明らかである。そのため一つの試行として、鑄型から取り出されたばかりのブロンズ表面の酸化物等の除去処理に、レーザークリーニング技術の適用が有効ではないかと考えられるため、今後の研究の中で実験と検証に取り組んでいきたいと考えている。



図 18 バックパック型のレーザー照射システム

また、今回実用化を意識した発展的な取り組みとして実施した、薄肉レリーフ作品へのレーザークリーニングの適用においては、平坦な形状部分は着色皮膜が均一に除去されたものの、回り込んだ形状部分（側面部）では除去できなかった。レーザーは、非加工物へ焦点が合致していなければ十分な機能が発揮されない。複雑な形状を有するレリーフや丸物彫刻において本技術を適用する場合、非加工物とレーザーの焦点を合致させるために、



図 19 ブロンズ作品へのレーザー照射の様子

非加工物またはレーザー照射部を可動させ、さらに焦点距離の保持が可能となるシステムが必要不可欠である。例えば、モバイル仕様（充電式）のレーザー照射システムは持ち運びに適しており、またレーザー照射部を可動させながら入り組んだ形状部分のレーザークリーニングが可能である。（図 18, 19）

レーザークリーニングによる着色皮膜の除去は、おはぐろ着色の場合のみならず、緑青やその他の着色皮膜にも適用が可能と考えられる。また、屋内と野外を問わずブロンズ作品（モニュメント等）を対象としたメンテナンス事業への適用も期待できるので、今後さらに研究を進める中で実用化の道を切り開いていきたいと考えている。

## 附記

本稿は、平成 24 年度倉敷芸術科学大学共同研究助成金の交付を受けて取り組んだ「芸術と科学の協調」の具体的な研究の成果である。

## 註

- (1) 防酸化防錆処理としては、着色後にラッカーやアクリル樹脂系塗料（クリア）をコーティングする方法、漆に岩絵具を混ぜて着色する方法、蜜パラフィンワックスを含む自動車用ワックスを用いてコーティングする方法などがある。
- (2) 緑青は銅が酸化されることにより発生する錆で、それ自体に地金の防食効果がある。ブロンズ作品の着色では、腐食液として塩化アンモニウムの水溶液などを使用する。
- (3) おはぐろ溶液は、鉄（錆）にタンニン（茶葉）やアルコール（日本酒）を混ぜて煮て作られるが、詳細な成分や調合方法はブロンズ鑄造所によって異なる。おはぐろ着色は、ブロンズの表面におはぐろ溶液を焼き付けて行う。
- (4) 漆の焼き付け着色は高い防食・防湿効果があり、日本の気候風土に合っているとされている。基本は黒色であるが、岩絵の具を混ぜて色味にバリエーションを付けることも可能である。
- (5) 文化財保存修復への適用例としては、貝塚に付着した黒カビや土埃などの汚れを、貝層を崩壊させる危険のないレーザーを照射して除去する事例などがある。
- (6) ロストワックス技法による鑄造のことを、一般に蠟型鑄造という。古代ギリシャ時代の紀元前 5 世紀中頃には、現在とほぼ同じ製造方法が完成されている。

## 【参考文献】

- 1) 小原 実, 荒井恒憲, 緑川勝美, 『レーザー応用工学』, コロナ社, 1998
- 2) 青木繁夫, 『レーザー加工学会誌 Vol.17-No.4』, 2010, p.171-174

# Removal of ‘Ohaguro’ color coating on bronze sculptures by laser cleaning technology — Consideration on the experimental results —

Shingo TOKIMITSU, Shinsuke KUNITSUGU\*, Yutaka MITOOKA\*

*College of the arts,*

*Kurashiki University of Science and the Arts,*

*2640 Nishinoura, Tsurajima-cho, Kurashiki-shi, Okayama 712-8505, Japan*

*\*Industrial Technology Center of Okayama Prefecture*

*5301 Haga, Kitaku, Okayama-City, 701-1296, Japan*

*(Received October 1, 2013)*

Bronze sculptures in general, are covered with some kind of color coating film which serves as an oxidation/corrosion inhibitor. In Japan, Ohaguro (tooth blackening dye), Rokusho (patina) and Urushi (Japanese lacquer) are in common use for this treatment, but any of them are subject to deterioration or discoloration due to oxidation and corrosion as time passes by or depending on the sculpture's installed environment, which calls for a maintenance.

There are also times when a bronze sculpture originally installed indoors has to be relocated outdoors, and the current coloring needs to be changed to better suit the outdoor installation even though there is no sign of corrosion or deterioration on the applied coloring film or in the ground metal.

In such cases, the original coloring needs to be removed first in order to give a different type of color coating. Common methods for coating removal include grinding by a sander, chemical treatments to dissolve the color coating film or sandblasting with glass or ceramics media.

However, besides it is difficult to avoid damaging the base metal (bronze), these methods are against the recent trend of being eco-friendly as they require collection of the blasting media or disposal of the waste solution,

Therefore, we initiated a basic research to apply laser cleaning technology to a colorant removal treatment for bronze works in an effort to achieve a practical use of it as an environmental conscious method to change colorings without damaging the ground metals.