

東京藝術大学大学院美術研究科文化財保存学専攻

保存科学研究室年報

第 8 号

2008 年(平成 20 年)度

第 8 回 保存科学研究室発表会を開催 (10 月 17 日)

第 8 回の保存科学研究室発表会を 10 月 17 日に開催した。来演として、九州国立博物館の本田光子博物館科学課長(当研究室 OG)に「日本の弥生時代から古墳時代の出土赤色顔料について」について講演していただいた。また、特別講演として藪内佐斗司教授に「せんたくんの意匠とコンセプト」と題した講演をしていただいた。当研究室から 7 名が発表した。内容は鶴天(鶴頭)の材料分析、鉄砲に用いられた鉄鋼材料の分析、伝統技法の鑄つけ法により形成した着色層の構造、高麗鏡の材料、和紙の製造に関する技術革新、唐椀に用いられた染色剤、明和 5 匁銀の腐食層の構造などである。

発表会には文化財関連の研究者や修復技術者を始め、他分野の科学技術研究者の方から一般の方々まで約 80 名の参加をいただき、終始活発な議論が行われた。発表会終了後の懇親会では互いの交流を深めた。尚、本研究発表会は藝大フレンズの助成によりその一部が行われた。ここに深謝する。

現在、第 9 回発表会に向けて準備を進めておりますので、多くの方々の参加をお待ちしています。



講演される本田光子博物館科学課長



講演される藪内佐斗司教授

北田正弘教授が名誉教授に

2009 年 3 月 31 日付けで保存科学研究室の北田正弘教授が定年を迎え、同年 4 月 1 日付けで名誉教授の称号が授与された。北田教授は 1997 年に本研究室に着任されて以来、最先端の科学技術を文化財分野の研究に導入し、これまで見られなかった部分を明らかにするなど多くの新たな知見を見出し研究の発展に貢献された。科学研究費補助金や三菱財団、JFE21 世紀財団をはじめ多くの外部資金を導入し、その研究成果は科学技術白書や日本経済新聞や朝日新聞でも多く取り上げられた。また、北田教授の育てた学生は国内外の大学や美術館・博物館など多くの研究機関の第一線で活躍している。この年報の作成や保存科学研究室発表会の開催など研究成果を広く社会へ公開することにも努められた。研究室内部では早くから安全衛生活動の重要性を唱え、自ら率先垂範となり研究室の環境の改善にも努めてこられた。これまでの北田教授の御指導に感謝するとともに、その広大な理念を受け継ぎ発展させていきたい。北田教授のますますの御健勝と御活躍を祈念しています。



講演される北田正弘教授(現名誉教授)

稲葉政満教授が第 2 回文化財保存修復学会業績賞を受賞

2008 年 5 月 17 日、稲葉政満教授が文化財保存修復学会より第 2 回業績賞を受賞した。この賞は文化財保存や修復の分野で多大な功績をあげた者に授与されるものである。

受賞理由は紙質文化財の先駆的研究と研究者の育成である。

大宰府公民館で行われた表彰式の風景



第 9 回保存科学研究室発表会 (予告)

平成 21 年 10 月 16 日(金)

13:30~17:00

東京藝術大学 美術学部第一会議室

詳細はホームページをご覧ください。

ご講義を賜った先生方(2008年(平成20年)度非常勤講師)

保存科学は幅広い学問領域である特徴を有することから、最先端で研究しておられる多方面の先生にお願いして講義していただいた。今年度の講師の先生とご講義いただいた内容を以下に紹介する。

○河内国平	(刀匠)	「作刀の伝統技法」
○黒田光太郎	(名古屋大学大学院)	「透過型電子顕微鏡技術の最先端と材料科学への応用」
○沢田正昭	(国士舘大学イラク研究所)	「世界遺産の保存と活用」
○杉山真紀子	(東北芸術工科大学)	「文化財と虫害」
○鈴木 稔	(帝京大学 山梨文化財研究所)	「文化財測定学」
○田村 哲	(陶磁博物館)	「陶磁器の保存と修復」
○二宮修治	(東京学芸大学大学院)	「文化財測定学」
○野原チャック	(ハーツ&ハーツ)	「アメリカンキルトの文様の変遷」
○藤代興里	(砥師)	「刀剣における伝統的な砥の技術」
○本田光子	(九州国立博物館)	「九州国立博物館の活動」
○増井一平	(型紙師)	「型紙制作の伝統技法」
○御手洗容子	(物質材料研究機構)	「材料研究の国家戦略」
○安江明夫	(元国立国会図書館)	「保存科学への期待-図書館アーカイブスの現場から-」

(敬称略 五十音順)

集中講義の風景



安江明夫先生

図書館・アーカイブスの現場における保存科学の重要性について講義して頂きました。資料保存の現場での問題点に関して話を聞くことができ、とても参考になりました。



増井一平先生

幅広い経験をもとに型染用の型紙の作り方について実習を交えて講義して頂きました。その繊細さにみな圧倒されました。また、型紙を作る実習を通して、その難しさを体験しました。



藤代興里先生

刀剣の砥の技法の基本から実演を交えて御講義いただいた。最後は実習を行わせていただき、砥ぐ難しさを実感するとともに、その奥深さに驚嘆しました。



野原チャック先生

実物のキルトを前にキルトの歴史から、その見方、文様の特徴から取扱い方まで幅広く講義していただいた。キルトの見方、扱い方など基本的なことから、文化財としての活用について学んだ。

集中講義では実物資料を交えた講義から、実演・実習などを交えて行っていただき、なかなか得にくい経験をさせていただいている。講義いただいた先生方にこころより御礼申し上げます。

入試日程のお知らせ

大学院美術研究科 文化財保存学専攻(保存科学研究分野)

願書受付(郵送のみ)

修士課程：2009年8月19日～22日(終了)

修士課程(外国人留学生入試)：2009年12月4日～9日

博士課程：2009年12月4日～9日

入試日程

修士課程：2009年9月17日～19日(終了)

修士課程(外国人留学生入試)：2010年2月10日～11日

博士課程：2010年2月10日

詳細は学生募集要項参照、或いは教務係へ

教務係 TEL：050-5525-2121

研究室の構成(2009年(平成21年)10月現在)

教員および客員研究員

稲葉 政満	教授	文化財測定学
永田 和宏	教授	美術工芸材料学
アンドラス・モルゴス	招聘教授	文化財測定学
桐野 文良	准教授	美術工芸材料学
高林 弘実	非常勤講師	材料学
秋山 純子	教育研究助手	測定学
蔵品 真理	教育研究助手	材料学
瀬田 愛子	教育研究助手	材料学
小高 敬寛*	教育研究助手	考古科学

* : 発掘調査団

学生研究テーマ

藤澤 明	D 3	鉄の着色技法
田中 真奈子	D 2	古式銃の材料科学
貴田 啓子	D 2	浮世絵版画の材料と劣化
杉岡 奈穂子	D 2	染色品に用いられた材料
崔 禎恩	D 2	高麗青銅の材料科学
釘屋 奈都子	M 2	鎧に用いられた金属
甲斐 由香里	M 2	墨の滲み
實井 加那子	M 2	金属の彩色法と保存性
田口 智子	M 1	Ag合金の材料化学
謝 謹誠	M 1	竹紙の保存性
李 壘	M 1	紙の促進劣化と自然劣化

2008年(平成20年)度外部資金導入状況

- ◎文部科学省科学研究費補助金
 - 金属文化財の腐食機構解析に基づく新防食法の開発
 - 和紙製造法の技術革新
 - 室町から江戸時代に渡来した染色文化財の材料科学的研究
- ◎受託研究等
 - ベンガラ系塗装材の耐光性試験(平等院)

2008年(平成20年)度大学院修了者

- 修士： 權 吉善 : 油彩画における亜鉛華地塗りと彩色層との層間剥離機構の検討
 古田嶋智子 : 江戸時代後期の浮世絵版画に用いられた彩色材料と紅花の褪色挙動
 佐藤 円香 : 水によるクリーニング工程が文化財紙の紙質に与える影響
 中村 麻里 : 竹紙の保存性-日本産紙と中国産紙の比較-

2008年(平成20年)度の主な学外発表

《学術論文》

- ・北田正弘：古墳から出土した古代刀(直刀)の微細構造と機械的性質、東京藝術大学美術学部紀要、**46**, pp. 5-32 (2009).
- ・北田正弘、渡邊憲司、桐野文良：江戸時代中期の板絵「三十六歌仙藤原清正扁額」にみられる顔料層の剥離とその機構、東京藝術大学美術学部紀要、**46**, pp. 123-146 (2009).
- ・稲葉政満、加藤雅人：ライデン博物館所蔵シーボルト和紙コレクションの紙質調査、東京藝術大学美術学部紀要、**46**, pp. 33-122 (2009).
- ・桐野文良、杉岡奈穂子、稲葉政満：平等院鳳凰堂の修復に用いるベンガラ系塗料の耐光性に関する研究 I -ベンガラ系塗料の光劣化の基礎研究- 鳳翔学叢、**4**, pp. 93-118 (2008).
- ・杉岡 奈穂子、北田 正弘：江戸時代後期に輸入された唐棧布に使用された黄色の金属化合物染料、日本金属学会誌、**72**, pp. 863-867 (2008).
- ・杉岡 奈穂子、北田 正弘：江戸時代後期に輸入された唐棧布(とうざんふ)繊維中の黄色染色剤・ $PbCrO_4$ の微細構造 日本金属学会誌、**73**, pp. 238-243 (2009).
- ・小高敬寛：「西方」のサマツラ土器—その地域性とハラフ土器の成立をめぐって— オリエンツ、**51**(2)、pp. 1-26 (2009).

《学会発表》

第30回文化財保存修復学会研究発表大会(大宰府, 2008, 文化財保存修復学会)

- 桐野文良、北田正弘：明和5匁銀の表面に形成された腐食層の構造
 佐々木美由美、稲葉政満：経年図書の劣化 -同一頁内における有機酸量と物性の関係-
 貴田啓子、北田正弘：江戸後期の浮世絵顔料プルシャンブルーとその劣化
 星恵理子、北田正弘：緑青焼け部分の緑色顔料と接触紙繊維の透過型電子顕微鏡分析
 崔 禎恩、北田正弘：高麗鏡の金属組織から見られる不純物および光学的性質
 杉岡奈穂子、北田正弘：江戸時代後期の唐棧に使用された黄色金属化合物染料

新入生の紹介



入学記念：教員と新入生

(後列左から、蔵品,秋山,稲葉,モルゴス,小高(教員),前列左から、桐野,瀬田(教員),謝,李,田口(学生))

新任教員



教授 永田和宏



教育研究助手
瀬田愛子

招聘教授



招聘教授 アンドラス・モルゴス

退任教員(定年)

- 北田正弘(教授)

退任教員(任期満了)

- 于 宗仁(客員研究員)
- 中條広一郎(教育研究助手)

The 2008 Korea/Japan Joint Research Meeting on Conservation & Restoration of Paper (Seoul 2008)

佐藤円香、江前敏晴、稲葉政満：紙文化財修復法の妥当性評価 -水によるクリーニング工程の考察-

マテリアルライフ学会第 18 回研究発表会 (東京,2008)

佐々木芙由美、稲葉政満 「経年圖書の劣化 -自然劣化紙における有機酸量と物性の比較-

143 回日本金属学会-秋季大会-(熊本, 2008, 日本金属学会)

北田正弘：鎌倉時代中期の名刀「包永(かねなが)」の非金属介在物の微細構造
北田正弘：江戸時代に舶来した鶴天(かくてん)(鶴頭:かくとう)の微細組織と物質の同定
桐野文良、北田正弘：明和 5 匁銀の腐食層の構造
藤澤 明、北田正弘、桐野文良：伝統的な着色処理により形成された鉄の着色層の構造
杉岡奈穂子、北田正弘：金属化合物・PbCrO₄ 染色における Pb および Cr の木綿繊維への拡散挙動
崔 禎恩、北田正弘、山本和弘：高麗鏡表面の初期腐食挙動
田中真奈子、北田正弘：江戸時代に製造された古式銃(火縄銃)の非金属介在物
田中真奈子、北田正弘：江戸時代に製造された古式銃の尾栓について

第 144 回日本金属学会-春季大会-(東京, 2009, 日本金属学会)

北田正弘：漆工芸の螺鈿(らでん)に使われる青貝の構造
北田正弘、釘屋奈都子：江戸時代の鎧に使われた鋼の金属組織観察
桐野文良、北田正弘：文政一朱金の表面層の微細構造
藤澤 明、北田正弘、桐野文良：伝統的技法で形成した着色層に及ぼす温度と湿度の影響
田中真奈子、北田正弘：江戸時代に製造された洋式銃の金属組織
田中真奈子、北田正弘：幕末に製造された火縄銃銃口部の金属組織
杉岡奈穂子、北田正弘：江戸後期の渡来唐棧布に用いられた黄色染色剤 PbCrO₄ の木綿繊維中における微細構造
崔 禎恩、北田正弘：高麗鏡に存在する Cu-S 系不純物粒子の微細構造
貴田啓子、稲葉政満、北田正弘：浮世絵顔料フェロシアン化鉄の劣化と和紙中への鉄イオンの拡散
權 吉善、桐野文良、北田正弘：亜鉛華地塗り層を用いた油彩画に起こる彩色層の剥離機構の解明

文部科学省科学研究費補助金特定領域研究「日本の技術革新-経験蓄積と知識基盤化-」第 4 回フォーラム(東京,2008)

稲葉政満、加藤雅人：手漉き和紙製造用省力化装置

The International Conference on Interpreting the Late Neolithic of Upper Mesopotamia(Leiden University, 2009)

ODAKA, Takahiro : Dark-faced Burnished Wares in the pottery assemblage of the Neolithic north Levant

日本西アジア考古学会第 13 回大会 (東京,2008)

小高敬寛：西方のサマッラ土器とその性質-アレppo国立博物館所蔵資料を通じて-

日本オリエント学会第 50 回大会(茨城, 2008)

小高敬寛：シリア、テル・アイン・エル・ケルク遺跡東トレンチの調査
小高敬寛：西アジア新石器時代における暗色磨研土器の地域性

第16回西アジア発掘調査報告会 (日本西アジア考古学会、東京,2009)

常木晃、小高敬寛、長谷川敦章、村上尚子：新石器時代の巨大集落-シリア、テル・エル・ケルク遺跡の2008年度調査-

《講義 演》

稲葉政満 「和紙製造の機械化へのイノベーション」和紙文化研究会 月例会、(東京、2008.1)
稲葉政満 「歴史史料の保存のための環境管理」 外務省外交史料館 (東京、2008.3)
稲葉政満 「大量脱酸性処理について」 国立国会図書館資料保存課 (東京、2008.6)
桐野文良 「空気環境中での文化財の劣化とその評価」 一水会((社)空気清浄協会)、(東京 2008.8)
稲葉政満 「紙と布」 文化財保存修復専門家養成実践セミナー(NPO 文化財保存支援機構)、(東京、2008.8)
桐野文良 「金属材料学の基礎、文化財保存修復専門家養成実践セミナー」(NPO 文化財保存支援機構)、(東京、2008.8)
稲葉政満 「和紙のひみつ」(京都造形大学) (東京、2008.8)
稲葉政満 「図書館・文書館の環境管理と IPM」(日本家屋害虫学会)、(東京、2008.9)
小高敬寛 「オリエント考古学入門 (計 12 回)」「古代オリエント博物館自由学校」(古代オリエント博物館 2008)
小高敬寛 「メソポタミア文明の起源を探った女性考古学者たち」(平成 20 年度武蔵野市寄付講座
『古の世界を掘り起こした人々-情熱と陰の力(その2)』)(東京、2008)

《言 事》

稲葉政満：アジア古籍のための環境管理 アジア古籍保全講演会記録集、pp25-45、東京大学東洋文化研究所(2008)。

稲葉政満：近代行政文書の保存科学 京都府行政文書を中心とした近代行政文書についての史料学的研究

科研報告書 pp. 215-226(2008)。

稲葉政満：歴史的文書のための保存・管理(研究会) 外交史料館報、22、pp. 33-51 (2008)。

桐野文良：技術解説 空気環境中での文化財の劣化とその評価、空気清浄、46、pp. 331-338 (2008)。

桐野文良(分担執筆)：電池の技術と歴史、新電気、11月号 pp. 4-27 (2008)。

【編集後記】

今年度、北田教授が退任され大きな穴が保存科学にあいた。これまでの伝統を継承、発展させると同時に、永田教授を迎え新たな気持ちで次年度以降、新生保存科学を作っていきたい。多くの方々のご支援、御鞭撻をお願いいたします。(F. K)

東京藝術大学大学院美術研究科
文化財保存学専攻
保存科学教室年報
第 8 号

発行：2009 年 10 月 01 日 発行責任者：稲葉政満
発行所：東京藝術大学大学院美術研究科文化財保存学専攻 保存科学研究分野
〒110-8714 東京都台東区上野公園 12-8
TEL：050-5525-2285 FAX：03-5685-7780
HP：http://www.geidai.ac.jp/labs/hozon/Laboratory/Conservation%20science.html

第8回 保存科学研究室研究発表会内容梗概
2008年(平成20年)10月17日(金) 於：東京藝術大学 美術学部 大会議室

《プログラム》

【研究発表】

13:00~13:15	開会の挨拶および研究室紹介	教授 北田正弘
13:15~14:00	特別講演 「せんとくんの意匠とコンセプト」 保存修復彫刻研究室	教授 籾内佐斗司
14:00~14:25	「江戸時代に舶来した鶴天(鶴頭)の微細組織と物質の同定」	教授 北田正弘
14:25~14:40	「江戸時代に製造された火縄銃の金属組織」	博士1年 田中真奈子
14:40~14:55	「伝統的な着色処理により形成された鉄の着色層の構造」	博士2年 藤澤 明
14:55~15:10	休憩	
15:10~15:55	招待講演「日本の弥生時代から古墳時代の出土赤色顔料について」	九州国立博物館 博物館科学課長 本田光子
15:55~16:10	「手漉き和紙製造法の省力化」	教授 稲葉政満
16:10~16:25	「唐棧に用いられた染色剤 PbCrO ₄ の木綿繊維中における Pb と Cr の挙動」	博士1年 杉岡奈穂子
16:25~16:40	「高麗鏡の初期表面腐食挙動」	博士1年 崔 禎恩
16:40~16:55	「明和5匁銀の表面腐食層の微細構造」	准教授 桐野文良
16:55~17:00	閉会の挨拶	教授 稲葉政満

【懇親会】

17:00~18:00 懇親会 美術学部 小会議室

《講演の概要》

【特別講演】 せんとくんの意匠とコンセプト 保存修復彫刻研究室 教授 籾内佐斗司

江戸時代に舶来した鶴天(鶴頭)の微細組織と物質の同定

かくてん かくとう

大学院美術研究科 北田正弘

【緒言】 鶴天は飾り玉(珠)の一種で、室町時代から江戸時代に外国から輸入された。色は赤あるいは朱色で俗に唐に棲む鶴の頭骨製と言われている。これは簪(かんざし)の飾り、緒締(おじめ)などに使われた。日本刀の拵えなどについて述べた「装剣奇賞」巻之七(天明元年版)では鳳天(ほうてん)として載っているが、その由来や物質等については全く不明である。これを物質面から明らかにするため、結晶性、成分などを調べた。

【方法】 江戸時代に舶来した試料(発表者所蔵)を用いた。直径が約20mmの球で、中央に約3mmの人工的な孔があり、他に自然孔がある。試料の断面の観察、X線回折、TEM、EDXによる成分分析、硬さを測定した。

【結果】 (1)断面のマクロ組織は3種の相からなり、これらが複雑に入り組んでいる。(2)3相のマクロビッカース硬度はそれぞれ約350、110および50である。(3)主な成分はCa、PおよびOであり、微量成分としてNa、Mg、Fe、SiおよびFが検出された。(4)X線回折によれば、3相は何れも六方晶のりん酸カルシウム(アパタイト)で、最も硬い相の格子定数は $a_0=0.937$ 、 $c=0.688$ nmである。(5)アパタイト標準を用い分析値から求めた組成は $\text{Ca}(\text{Na}, \text{Mg})_5(\text{PO}_4)_3\text{O}_3$ に近いが、硬い相では $\text{Ca}(\text{Na}, \text{Mg})_{5.1}(\text{P}_{1.1}\text{O}_4)\text{O}_3$ 、柔らかい相では $\text{Ca}(\text{Na}, \text{Mg})_{4.3}(\text{P}_{0.88}\text{O}_4)\text{O}_3$ で、CaおよびPの量が異なる。TEMでは複雑な成長紋様が観察され、明瞭な格子像と僅かな非晶質相が存在する。総合すると鶴天は生体由来アパタイトである。色は人工着色であることが、染色実験で確かめられた。

江戸時代に製造された火縄銃の金属組織

大学院美術研究科 ○田中真奈子、北田正弘

【緒言】 わが国の火縄銃は室町時代後期に輸入され、その後、江戸時代末まで国内で生産された。使われた鋼は輸入鋼が多いといわれているが、その根拠となるデータは少ない。一方、製造技術については江戸時代の史料と若干の調査研究がある。しかし、火縄銃の全体像を明らかにするほどのデータはなく、使われている鋼材料の金属組織、組成および機械的性質についても不明な点が多い。本研究は、火縄銃の金属組織学的な基礎知見を得ることが目的である。

【実験方法】 江戸時代に製造された火縄銃(銃身長101.5cm、口径13mm、北田所蔵)から、銃身に垂直な断面および平行な断面試料を切り取り、金属組織、非金属介在物等について調べた。炭素量の測定(東工大・永田研究室)、光学顕微鏡およびSEMによる観察、EDXによる非金属介在物の組成分析、ビッカース硬度計による硬さの測定を行った。

【結果】 銃身中央部における炭素量は0.01mass%の極低炭素鋼(α鉄)である。長手方向に垂直な断面、平行な断面そして表面近傍を観察した結果、結晶粒径は非常にばらついており、大きい領域で200~1200μm、小さい領域で30~400μm、微小な領域で10~60μmである。銃身の中央部から切り取った長手方向に垂直な断面の研磨組織では、非金属介在物が同心円状に配列している。ただし、一部に乱れた部分がある。表面近傍および長手方向に平行な断面の研磨組織では、介在物が長軸にほぼ平行に分布している。以上の点から、本試料は鑑銃張の筒であると考えられる。非金属介在物粒子に含まれる元素はFe、Si、Al、Ca、K、Mg、P、NaおよびTiである。砂鉄特有のTiが検出されたので、本試料(火縄銃銃身)は砂鉄を原料として作られた可能性が高い。

伝統的な着色処理により形成された鉄の着色層の構造

大学院美術研究科 ○藤澤 明、北田正弘、桐野文良

【目的】 わが国の伝統的な鉄の着色技法の1つに錆び付け法がある。これは鉄の表面に腐食層を形成させ着色する方法である。鉄製文化財の保存や修復、金工品の製作に応用するため、着色層の構造を解明することは重要である。本研究の目的は、金属工芸で用いられる伝統的な錆付け法における着色機構および着色層の構造を明らかにすることである。

【実験方法】 公称純度99.99mass%の鉄板を鏡面研磨し試料とした。腐食促進液は FeCl_3 、 CuSO_4 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONO}$ 、 HNO_3 、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ の混合水溶液である。腐食促進液中に地金を1s浸漬した後に、恒温恒湿槽中に2h保持して着色層を形成し、光学顕微鏡およびSEMにて観察した。組成分析にはEDXおよびWDXを用い、結晶構造はX線回折法で調べた。

【結果】 腐食促進液に浸漬した試料の表面には還元析出反応によりCu皮膜が形成され、これと同時に鉄板からFeが溶出する。試料を恒温恒湿槽中に保持すると試験片表面にはFe化合物が生成し、湿度に依存してその色は黄褐色~赤褐色に変化する。保持温度を30℃とし、相対湿度を40%RH~95%RHの範囲では、相対湿度の増加にともない着色層の厚さは厚くなるが、70%RH以上の相対湿度では飽和し腐食層厚みは6.5μmとなる。着色層の断面SEM観察では、地金表面から柱状に成長したコラムナ構造が観察された。着色層には腐食促進液に由来するCuが含まれ、主に地金近傍に存在する。錆び付け液中での浸漬によって表面に形成されたCu皮膜中をFeイオンが表面に向かって拡散し、大気中の酸素や水と反応することにより着色層が形成される。X線回折によると40%RHで形成される着色層は非晶質もしくは微結晶、70%RHでは $\gamma\text{-FeOOH} + \text{Fe}_3\text{O}_4$ 、95%RHでは $\alpha\text{-FeOOH} + \gamma\text{-FeOOH} + \text{Fe}_3\text{O}_4$ であった。

【招待講演】 日本の弥生時代から古墳時代の出土赤色顔料について

九州国立博物館 博物館科学課長 本田光子

古代の墓の中に赤い色が認められる現象は汎世界的な葬送の風習であるともいわれる。日本の古代の埋葬施設や遺骸でも赤い色が施された例は大変多く、旧石器時代から古墳時代までの墓で、赤色の粉末が出土する。

この赤色の粉末は染料ではなく、顔料である。山崎一雄博士と安田博幸博士はこれらの出土赤色顔料について多くの化学分析をおこない、2種類の赤色顔料、朱とベンガラであることを報告している。さらに両氏はそれらの赤色顔料が使い分けられていることを示唆していた。

ここでは、日本の弥生時代から古墳時代の墳墓出土赤色顔料約 5,000 点の採取試料について光学顕微鏡の観察と X 線分析の結果を報告した。現在までの調査例をもとに当該期の赤色顔料の使われ方を概観し、代表的な例を紹介する。弥生時代、古墳時代の墓の場合は基本的に埋葬施設そのものにはベンガラを塗ったり撒いたりし、遺骸には直接朱を施していたという「朱とベンガラの使い分け」が想定できる。

手漉き和紙製造法の省力化

大学院美術研究科 稲葉政満

和紙の手漉きは繊維懸濁液を簀ですくい取る抄紙法で行われるが、大型の漉簀を用いた作業では掬い取るために力が必要である。また、作業効率を上げてコストを下げる要求、紙漉職人の不足の問題もあった。そこで、繊維懸濁液を漉簀に流し込んで漉く堯紙法による方法が開発された。繊維懸濁液を流すので一般に流動式と呼ばれる。そこで行われた省力化のための技術革新について考察する。

唐棧に用いられた染色剤 $PbCrO_4$ の木綿繊維中における Pb と Cr の挙動

大学院美術研究科 ○杉岡奈穂子、北田正弘

【目的】 これまでの研究で、江戸後期に渡来した木綿の縞織物である唐棧布の黄色系と橙色系に用いられている染色剤について検討し、19 世紀になって開発された金属化合物染料であるクロムイエローおよびクロムレッドと呼ばれる化合物 $PbCrO_4$ と Pb_2CrO_5 が染料として用いられていることを明らかにした。本研究では、染色法による色彩の差、繊維表面の結晶および $PbCrO_4$ 生成の有無、Pb および Cr の拡散挙動から繊維内部の状態を明らかにすることが目的である。

【実験方法】 試料には、渡来唐棧の繊維径(約 $20\mu m$)に近い綿糸を用いた。 $Pb(CH_3COO)_2$ と K_2CrO_4 水溶液を用い、時間を変えて色の変化を調べた。次に、染色布の表面を SEM で観察し、X 線回折で $PbCrO_4$ の結晶構造を確認した。また、Pb および Cr の拡散挙動を、繊維断面の EDX により測定した。

【結果】 (1) 染色の時間を変えることによって色濃度に差が生ずる。(2) 染色時間を変えて酢酸鉛と重クロム酸カリウムで処理した試料の X 線回折から、 $PbCrO_4$ の生成が確認された。短時間では $PbCrO_4$ の結晶系は斜方晶が支配的であるが、処理時間が増すと単斜晶になる。(3) $Pb(CH_3COO)_2$ 水溶液(室温)に綿糸を浸した場合は、Pb 原子は繊維中心部まで拡散していた。一方、 K_2CrO_4 水溶液に浸した場合も Cr が繊維中心部まで拡散していた。(4) 両水溶液で処理した試料では、Pb および Cr 原子が中心部まで拡散していた。(5) 木綿繊維の中心部まで Pb を十分に拡散させた試料を K_2CrO_4 水溶液で短時間処理した試料は黄色に変色し、この試料の繊維断面を EDX で分析したところ、Cr が繊維の途中まで到達していた。繊維内の Cr 濃度は表面から徐々に低下しており、表面からの拡散距離は処理時間が長くなるとともに増加する。Pb と Cr が共存する領域では、 $PbCrO_4$ が生成していると考えられる。

高麗鏡の初期表面腐食挙動

大学院美術研究科 ○崔禎恩、北田正弘 産業技術総合研究所 山本和弘

【緒言】 前報の高麗鏡は、 αCu 、 $\delta Cu_{41}Sn_{11}$ 、Pb、 Cu_2S の 4 つの組織を持つ鉛青銅合金であり、表面は鍍で覆われている。このような金属文化財の劣化することにより生じる鍍についての検討も重要である。したがって実際の高麗鏡を試料に用い、初期表面腐食挙動を明らかにすることを目的とする。

【実験方法】 試料は高麗素文鏡(北田正弘所蔵)を用い、その比較試料として Cu 板(Cu>99.91mass%)を用いた。劣化条件と自然劣化(屋内)および強制劣化($60^\circ C$ —80%RH)とし、全体で 3 ヶ月間試験を行った。腐食評価法として、分光反射率、X 線回折、X 線光電子分光(XPS)を用いた。

【結果】 自然劣化の分光反射率は時間と共に減少したが、吸収端に変化は見られない。強制劣化の結果、吸収端は約 1 ヶ月(672h)で見られなくなる。金属間化合物であるため鍍にくい $\delta Cu_{41}Sn_{11}$ が含まれる高麗鏡に対して、Cu 板の方が劣化率が高い。X 線回折分析結果、自然劣化強制劣化共に PbO のピークが検出された。XPS 分析の結果、高麗鏡の極表面には PbO、 Cu_2O 、CuO、SnO が検出された。CuO および SnO は Cu と Sn が共晶して出来た αCu の酸化物である。Ar スパッタリングを行い深さ方向で XPS 分析を行った結果、金属組織内部に単独で存在する Pb の酸化が一番深くまで進み、Sn、Cu の順で腐食が進んでいる。

明和 5 匁銀の表面腐食層の微細構造

大学院美術研究科 ○桐野文良、北田正弘

【目的】 江戸時代に定量貨幣として製造された明和 5 匁銀(公称組成 Cu:57mass%, Ag:43mass%)の表面色は黒色のものが多いが、淡緑色のものも現存する。本研究の目的は、明和 5 匁銀の表面腐食層を分析し、その構造を明らかにし金属文化財の保存に必要な基礎データを得ることである。

【実験方法】 表面腐食層を光学顕微鏡、SEM および TEM で観察した。結晶構造は X 線回折および電子線回折、組成は EDX で測定した。電気化学特性の測定により腐食機構を調べた。

【結果・考察】 本合金は共晶系で地金は αAg と αCu よりなる。黒色試料はマクロな領域の X 線回折によれば地金の他に腐食生成物として Cu_2O 、 $Cu(OH)_2$ および $AgCl$ が検出された。淡緑色試料では腐食生成物として Cu_2O と微量の Cu-S 系化合物が検出され、 $Cu(OH)_2 \cdot H_2O$ や $AgCl$ は検出されない。微視的に観察すると、黒色試料では αCu が優先的に腐食された部分が多く、淡緑色試料では全面が均一に腐食された部分が多い。断面 TEM 観察から、黒色試料では腐食層の厚さは $0.7 \sim 2.6\mu m$ で、電子線回折から腐食層のマトリックスは Cu_2O で、この中に、20 nm の Ag 等の金属粒子が分散している。これは、 αCu において Ag より酸化されやすい Cu が選択的に酸化されて Cu_2O になり、Ag は金属粒子としてマトリックス中に残留したものである。黒色を呈する一因としては、 Cu_2O 中に分散している Ag 粒子が入射光を乱反射し、黒色の Ag_2S は光を吸収して黒化の原因になると思われる。淡緑色試料では表面には αAg 相が存在しており、その最表面に約数 10nm の Cu_2O 腐食層が形成されている。電気化学特性の測定において、Ag は不動態化し腐食が抑制され、Cu は優先的に酸化される。