

東京藝術大学大学院 美術研究科 文化財保存学専攻

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 | 藪内佐斗司 |
| 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(中央棟1F 大会議室斜め前)

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

藝大フレンズ助成事業

講演の概要

【特別講演】

せんとかんの意匠とコンセプト

保存修復彫刻研究室 教授 藪内佐斗司

江戸時代に舶来した鶴天(鶴頭)の微細組織と物質の同定

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、硬さなどを測定した。

【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相のマイ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 $a_0=0.937$ 、 $c=0.688\text{nm}$ 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 $\text{Ca}(\text{Na}, \text{Mg})_{5.1}(\text{P}_{1.1}\text{O}_4)_3\text{O}_3$ 、柔らかい相では $\text{Ca}(\text{Na}, \text{Mg})_{4.3}(\text{P}_{0.88}\text{O}_4)_3\text{O}_3$ 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、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200~1200 μm 、小さい領域で30~400 μm 、微小な領域で10~60 μm 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、本試料は饅飴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び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 $^{\circ}\text{C}$ とし、相対湿度を40%RH~95%RHまで変えると、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6.5 μm 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つけられていることを示唆している。

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する。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綿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変わる。(3) $Pb(CH_3COO)_2$ 水溶液(室温)に綿糸を浸した場合、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で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 ($Cu > 99.91\text{mass}\%$) を用いた。劣化条件としては自然劣化(屋内)および強制劣化 ($60^\circ C - 80\%RH$) 全体で 3 ヶ月間試験を行った。腐食評価として、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 $Cu: 57\text{mass}\%$, $Ag: 43\text{mass}\%$) 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。

*本誌の製作費は藝大フレンズからの助成による。ここに深謝する。

東京藝術大学大学院美術研究科
文化財保存学専攻

**第8回保存科学研究室
研究発表会内容梗概**

発行：2008年10月17日 発行人：北田正弘
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
保存科学研究室

〒110-8714 東京都台東区上野公園 12-8
TEL：050-5525-2285 FAX：050-5525-2505

HP：[http://www.geidai.ac.jp/labs/hozon/Laboratory/Conservation% 20science.html](http://www.geidai.ac.jp/labs/hozon/Laboratory/Conservation%20science.html)